

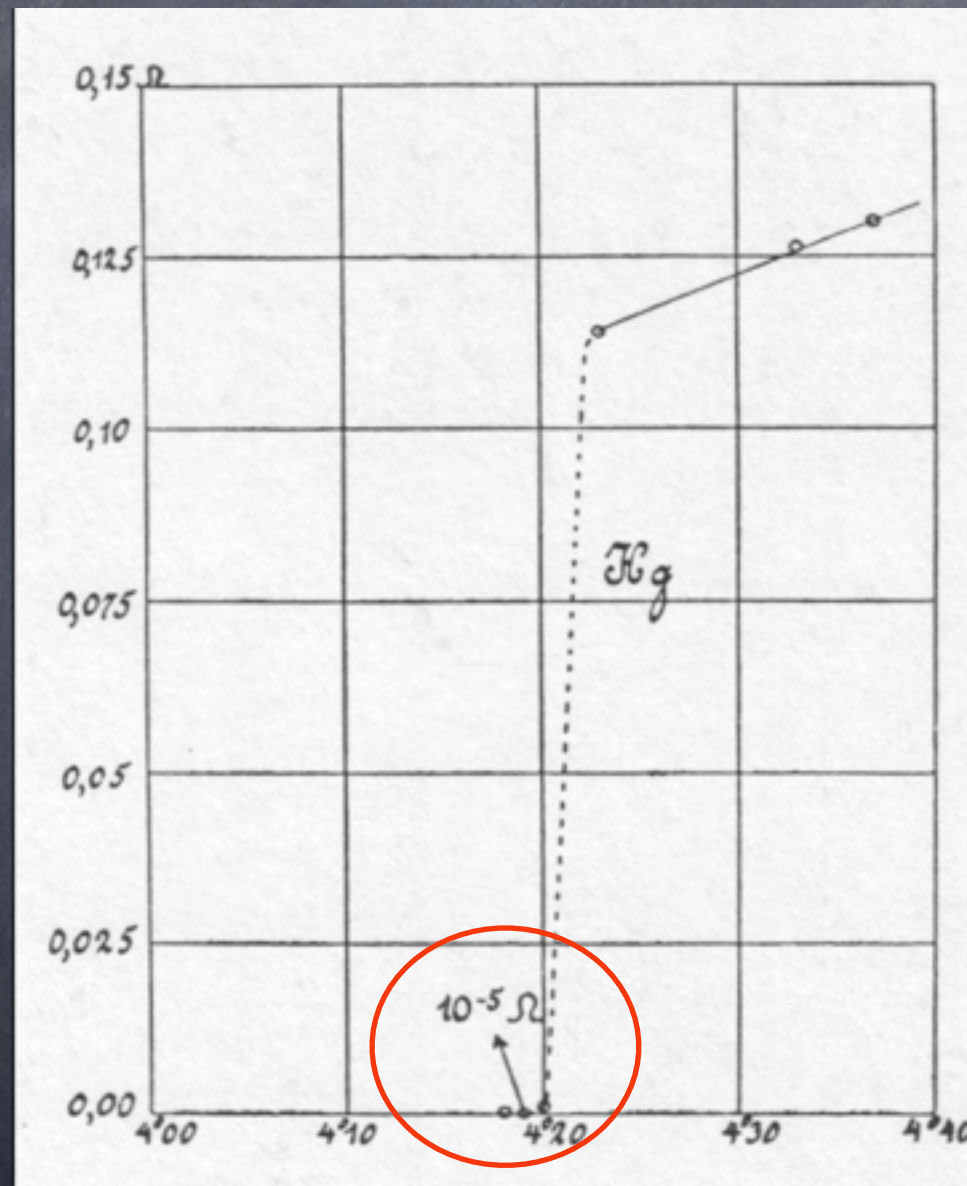
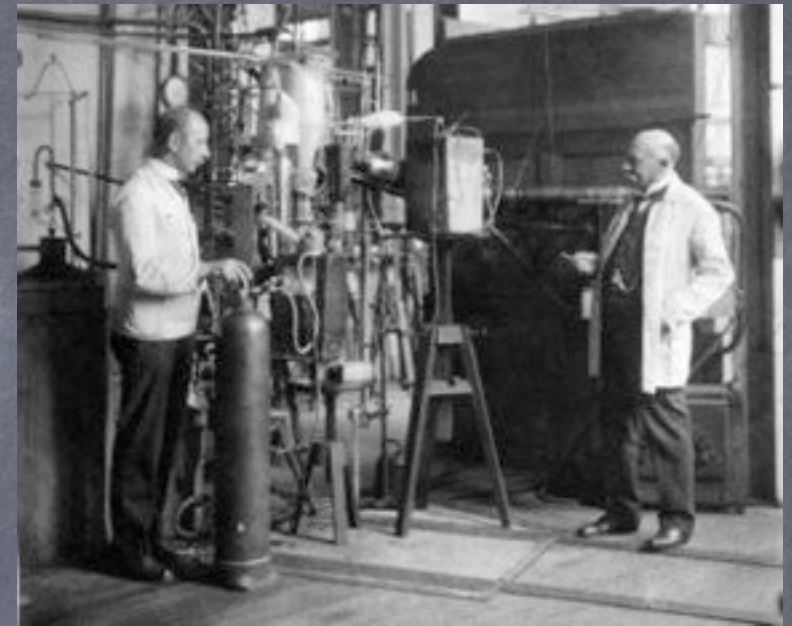
# Les nouveaux supraconducteurs à base de Fer<sup>\*</sup>

\* une "revue" non exhaustive, centrée sur les activités du groupe



## UN PEU D'HISTOIRE...

**Heike Kamerlingh-Onnes** (1853-1926) :  
liquéfaction de l'hélium en **1908** (Prix Nobel 1913)



Leyden, le 8 avril **1911**  
Découverte de la supraconductivité  
du **mercure** pour  $T_c \sim 4,2\text{K}$   
(limite expérimentale 4,17K !)

par **H. Kamerlingh-Onnes** assisté de  
G. Flim et C. Dorsman pour la cryogénie  
et son étudiant G. Holst pour la mesure

$$\mathbf{R = 0}$$

$R \sim 10000\times$  plus faible que à 4,3K  
File & Mills (1963)  $\rho_{\text{NbZr}} < 10^{-23} \Omega\text{cm}$



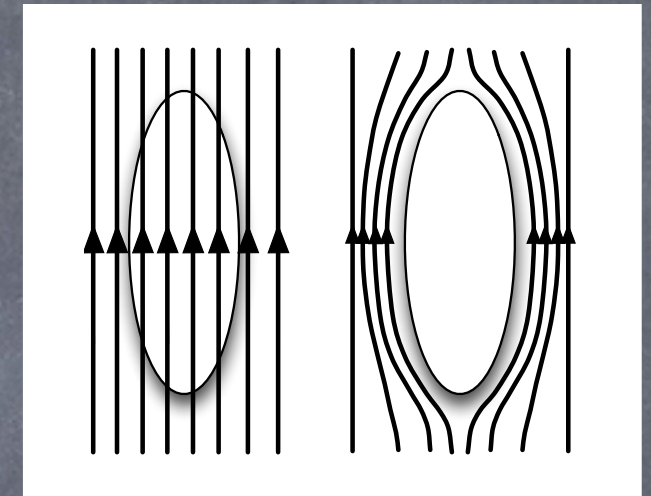
1900

**1933** : **Walther Meissner** (1882-1974) et **Robert Ochsenfeld** (1901-1933)

mettent en évidence **l'expulsion**  
totale du champ magnétique

$$\mathbf{B}=\mathbf{0}$$

sous certaines conditions...



$T > T_c$

$T < T_c$

1950

**1934** : **Fritz** (1900-1954) et **Heintz** (1907-1970) **London**

réponse électromagnétique (équations de Maxwell +  $R=0$  et  $B \rightarrow 0$ )

$$\rightarrow r \vec{\text{rot}} \vec{v} + q \vec{B} / m = \vec{0}$$

prédit l'existence d'une longueur de pénétration

$$\rightarrow \Delta \vec{B} + \vec{B} / \lambda^2 = 0$$

$$(\Delta \vec{J} + \vec{J} / \lambda^2 = 0)$$

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 n q^2}$$

2000



1900

**1950** : **Vitaly Ginzburg** (1918-2009, prix Nobel 2003) et **Lev Landau** (1908-1968)

théorie des **transitions de phases** : basée sur l'existence d'un paramètre d'ordre **complexe**

(phase  $\rightarrow$  effet **Josephson, Brian** (1940,-) prix Nobel 1973  $\rightarrow$  SQUID)

dont les variations spatiales sont définies par une seconde échelle de longueur : la **longueur de cohérence** ( $\xi$ )

1950

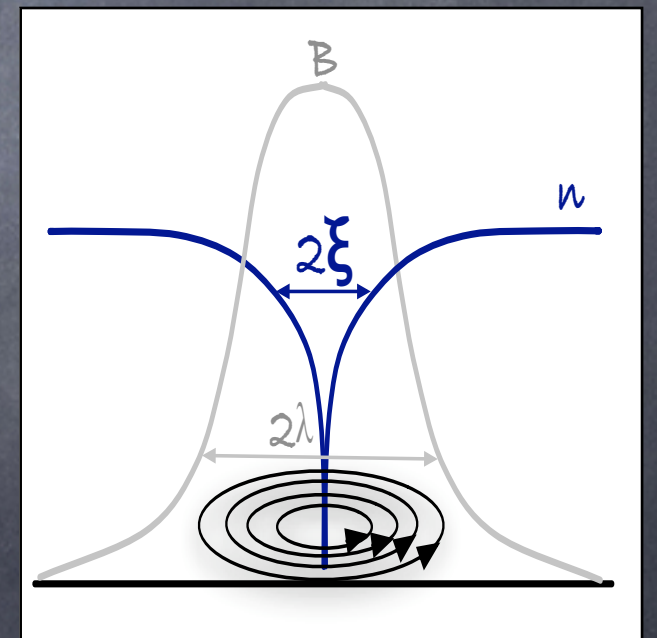
**Aleksei Abrikosov**, (1928-) prix Nobel 2003

existence de **VORTEX** pour  $\lambda > \xi$  (1957)

supraconducteurs de type II

(type I pour  $\lambda < \xi$ )

2000





hormis les éléments simples (de type I, sauf Nb) tous les composés supraconducteurs sont de type II

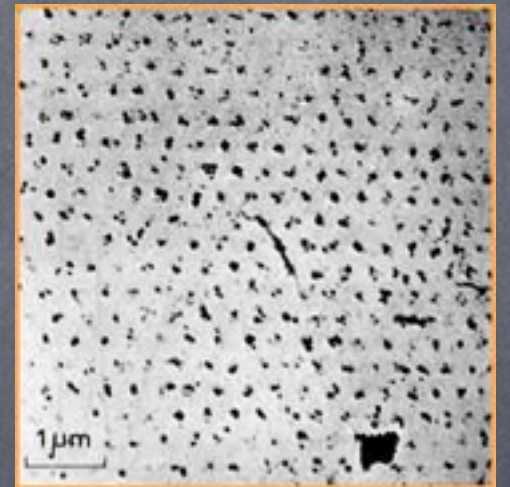
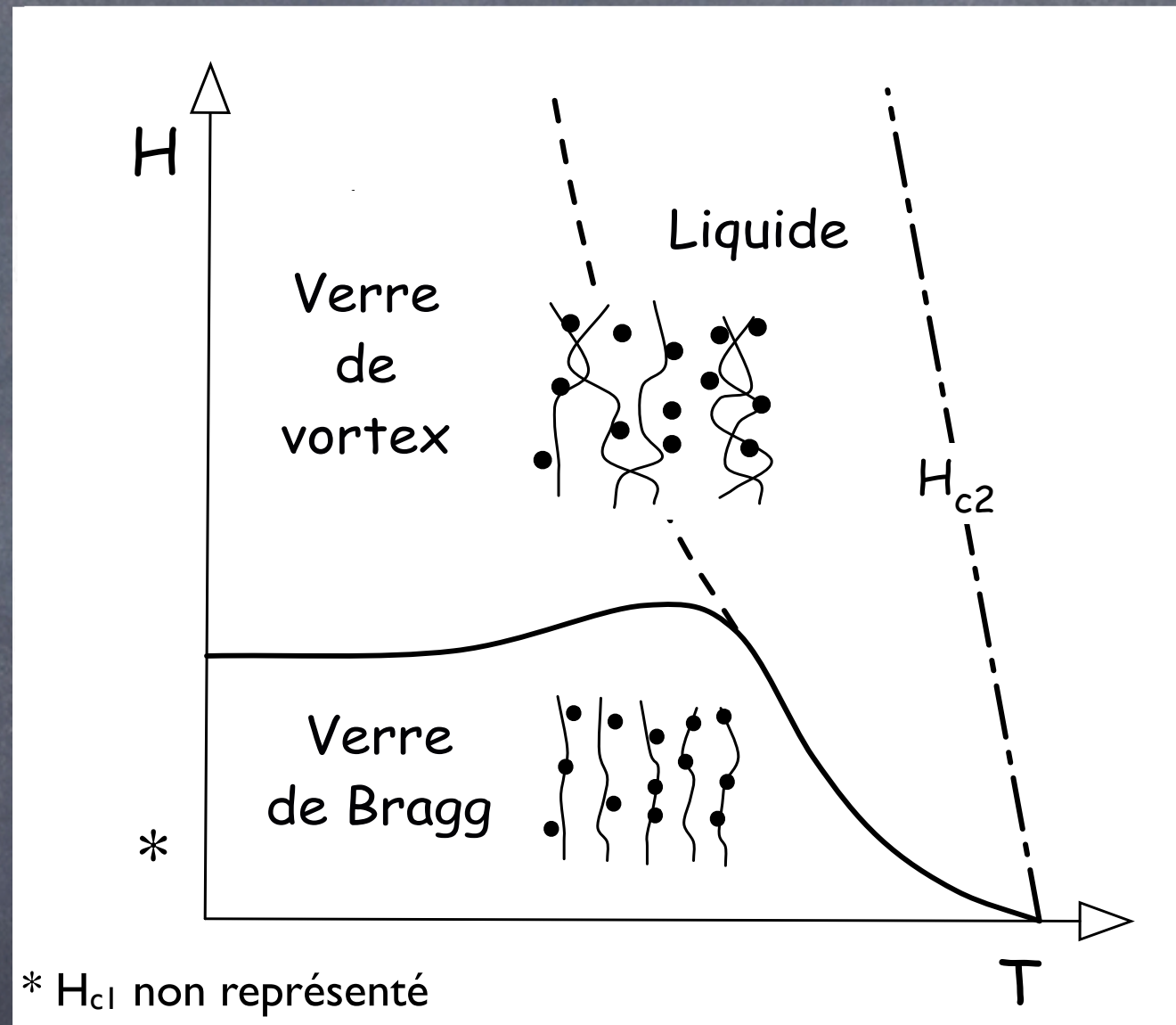
→ existence d'un état **MIXTE**

$$H_{c2}^{orb} = \Phi_0 / 2\mu_0\pi\xi^2$$

~ qq Tesla

$$\xi \sim \text{qq } 10 \text{ \AA}$$

$$(g\mu_B H_{c2}^{para} \sim \Delta)$$



première  
visualisation directe  
(décoration Bitter)  
dans PbIn en 1967  
par U.Essman et  
H.Trauble

$$H_{c1} = \Phi_0 / 4\mu_0\pi\lambda^2 (\ln\kappa + 0.5) \sim \text{qq } 10 \text{ mT}$$

$$\lambda \sim \text{qq } 100 \text{ \AA}$$



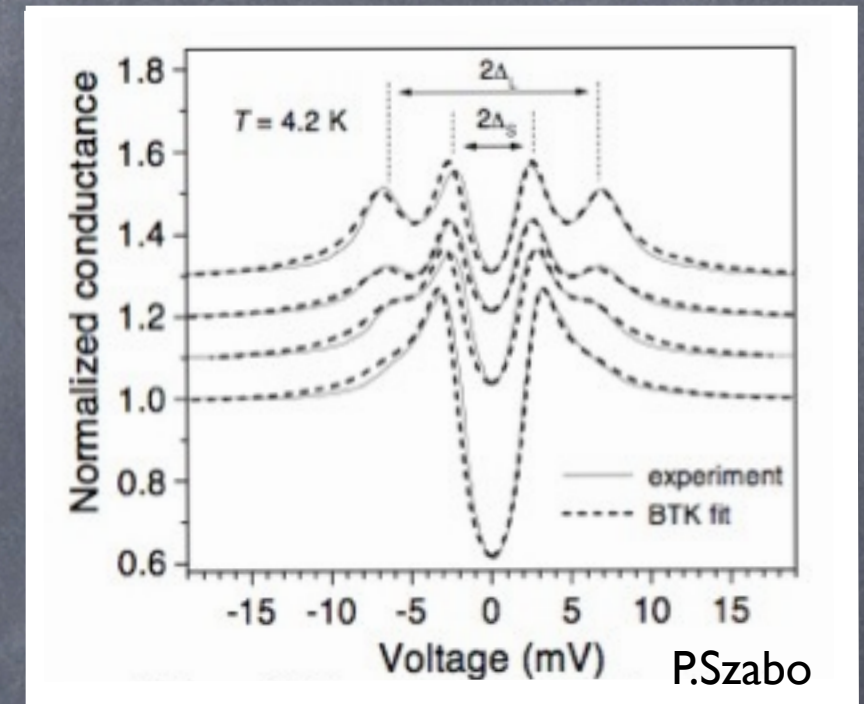
1900

**1957** : théorie **microscopique**: **John Bardeen** (1908-1991), **Leon Cooper** (1930-) et **Robert Schrieffer** (1931-) (prix nobel 1972) :

**condensat de paires** se formant sous l'effet du potentiel électrostatique rendu attractif par la présence des **phonons**

→ **gap** ( $\Delta$ ) dans le spectre des excitations des quasiparticules

voir plusieurs ! **MgB<sub>2</sub>** : 2001



\* d'une jonction N/S

1950

$$\rightarrow T_c \sim \omega_D \exp(-1/\lambda_{e-ph})$$

échelle d'énergie du «liant»

coefficient de couplage

$$2\Delta/k_B T_c = 3.52$$

2000

→  $\xi$  = distance moyenne entre électrons d'une paire

$$\xi = \hbar v_F / \pi \Delta$$



1900

1950

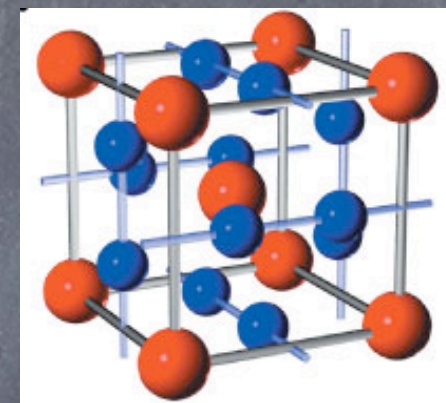
2000

# Années 60 & 70

Recherche de nouveaux composés : intermétalliques

«A15» : **A<sub>3</sub>B** [cubique]

23K : Nb<sub>3</sub>Ge (1971)



1971: Phases de **Chevrel** : MMo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> avec X=S,Se,Te,... M=Sn,Pb,...

Premiers composés **ternaires** supraconducteurs

→ 15K dans PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Mais hormis la découverte de certains composés **exotiques**

[**dichalcogénures** : coexistence ODC/supraconductivité (2H-NbSe<sub>2</sub> - 1975),

**fermions lourds** (CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> - 1978), supraconducteurs **organiques** (1979)]

**le sujet semblait clos....**



Bernt Mathias 1976

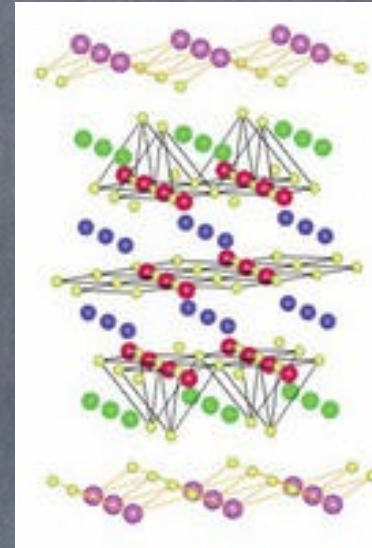
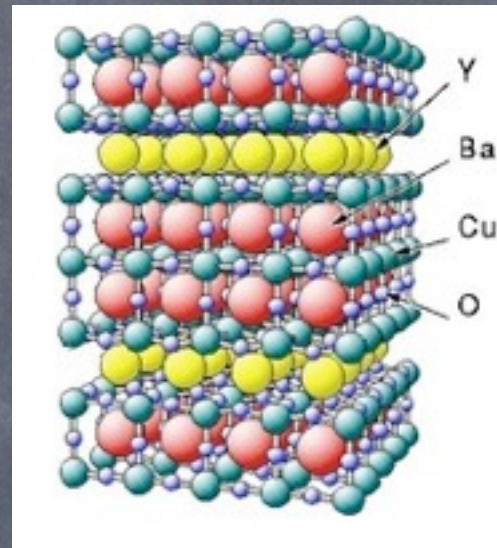
6 règles **élémentaires** pour une recherche fructueuse  
de nouveaux supraconducteurs

- high symmetry is good, cubic symmetry is best
- high density of electronic states is good
- stay away from oxygen
- stay away from magnetism
- stay away from insulators
- stay away from theorists



mais toutes ces indications (de bon sens...) se sont avérées être fausses !  
(sauf peut-être la dernière...)

**1986** : Oxydes de Cu  
Berdnortz et Muller  
(prix Nobel 1987)



$\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.3}$   
 **$T_c = 138\text{K}$**

**A noter également en 2001 :  $\text{MgB}_2$  : 40K,**  
mais aussi les autres **systèmes covalents**

en cage [ $\text{K}_3\text{C}_{60}$  (30K), Clathrates de Si (8K)] ou pas [C:B (10K), Si:B(1K)]  
avec des prédictions très *optimistes* :  $\text{Li}_x\text{BC} : T_c \sim 150\text{K}$  s'il existait....

**2008 : Les pnictides :  $\text{Sm}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$  : 55K**



# Plan de l'exposé

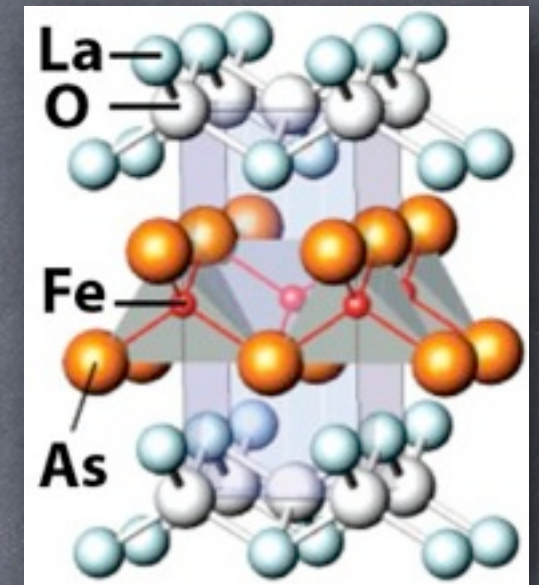
---

- Les différentes structures cristallographiques
- Compétition supraconductivité - magnétisme
- Symétrie du (des) gap(s)
- Champs critiques supérieurs
- Piégeage & fluage des vortex
- Longueur de pénétration : brisure des paires



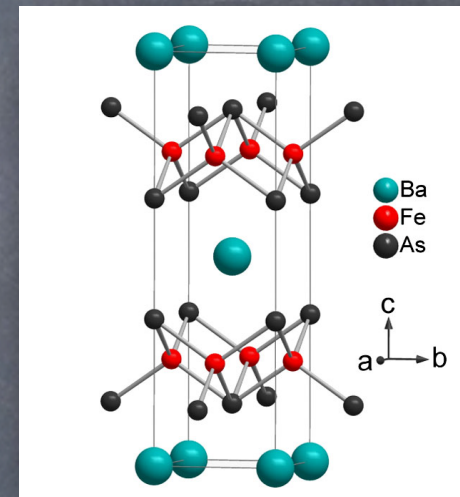
Phase - I I I I (Kamihara et al., Takahashi et al.)

$\text{La}(\text{O},\text{F})\text{FeAs} \sim 26\text{K}$  à  $\text{Gd}(\text{O},\text{F})\text{FeAs} \sim 54\text{K}$



Phase - I 2 2 (Rotter et al.)

- $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2 \sim 36\text{K}$
- $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ni}/\text{Co})_2\text{As}_2 \sim 24\text{K}$
- $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2 \sim 30\text{K}$



substitution isovalente (pas de dopage électronique)

Phase - I I I (Tapp et al.)  $\text{Li}_{1-y}\text{FeAs} \sim 18\text{K}$

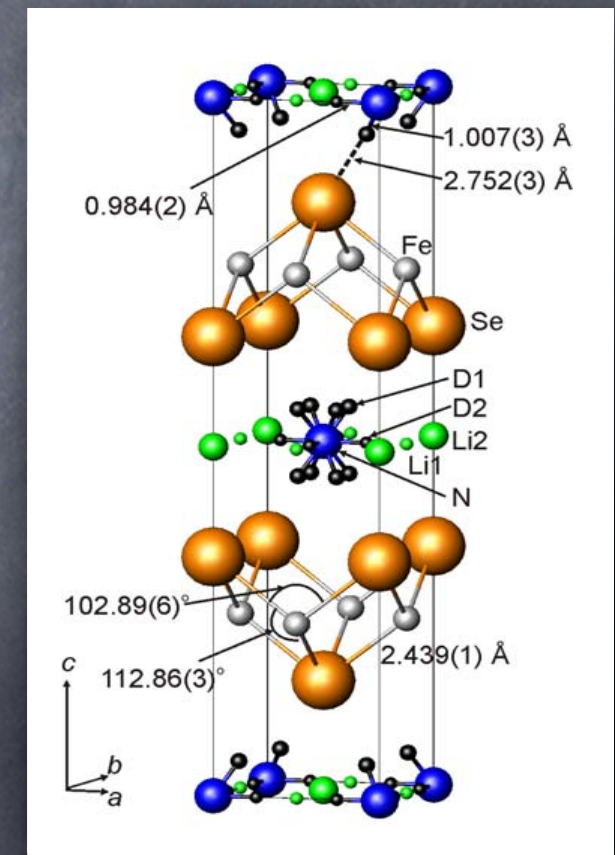
Phase - I I :  $\text{Fe}_{1+\varepsilon}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$

pas de As mais un chalcogène

pas de bloc réservoir

$15\text{K}$  ( $x \sim 0.5$ ) à pression ambiante (Sales et al.)

et  $\sim 35\text{K}$  at  $7\text{GPa}$  ( $x=1$ ) (Margadonna et al.)



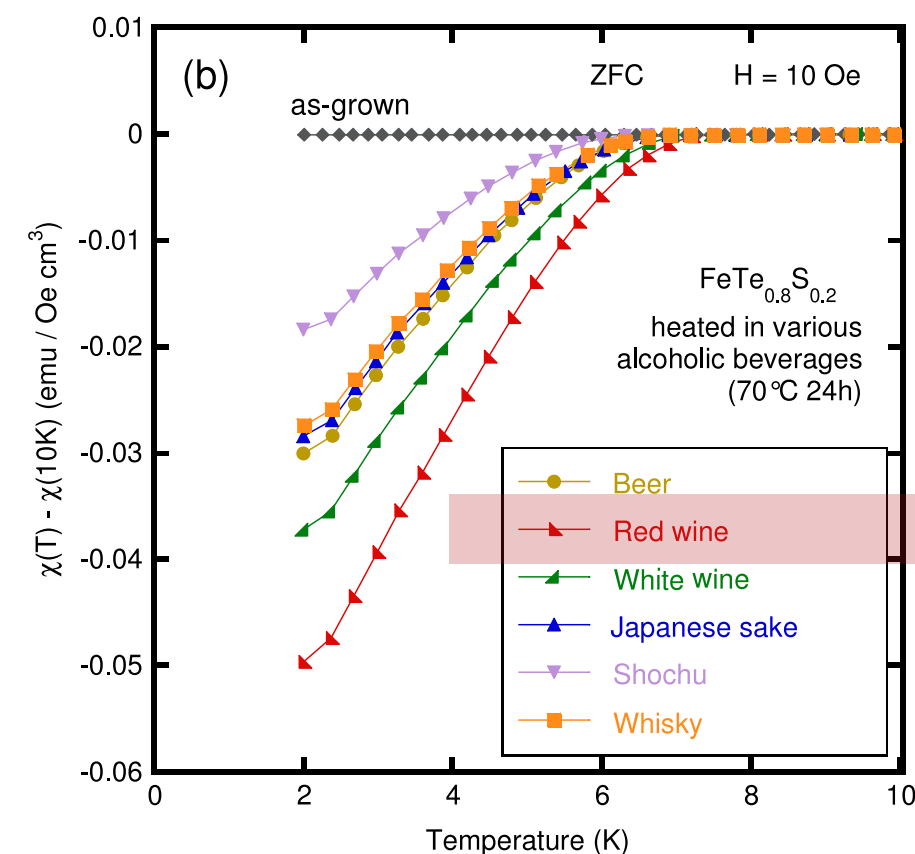
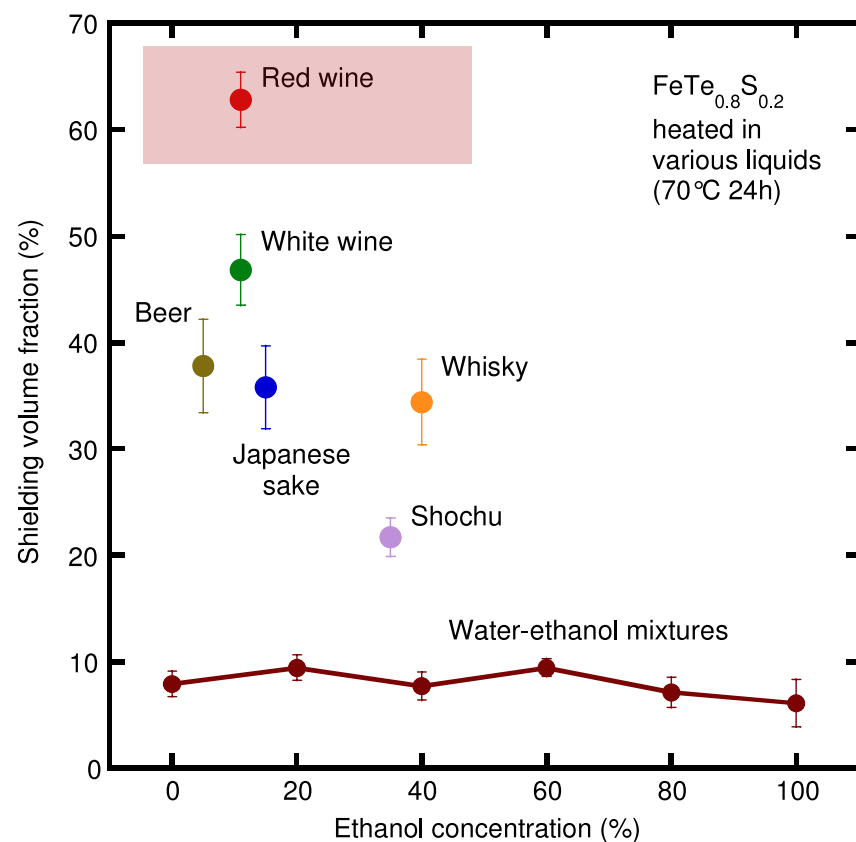
A noter  $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (Burrard-Lucas et al.)  $\sim 43\text{K}$



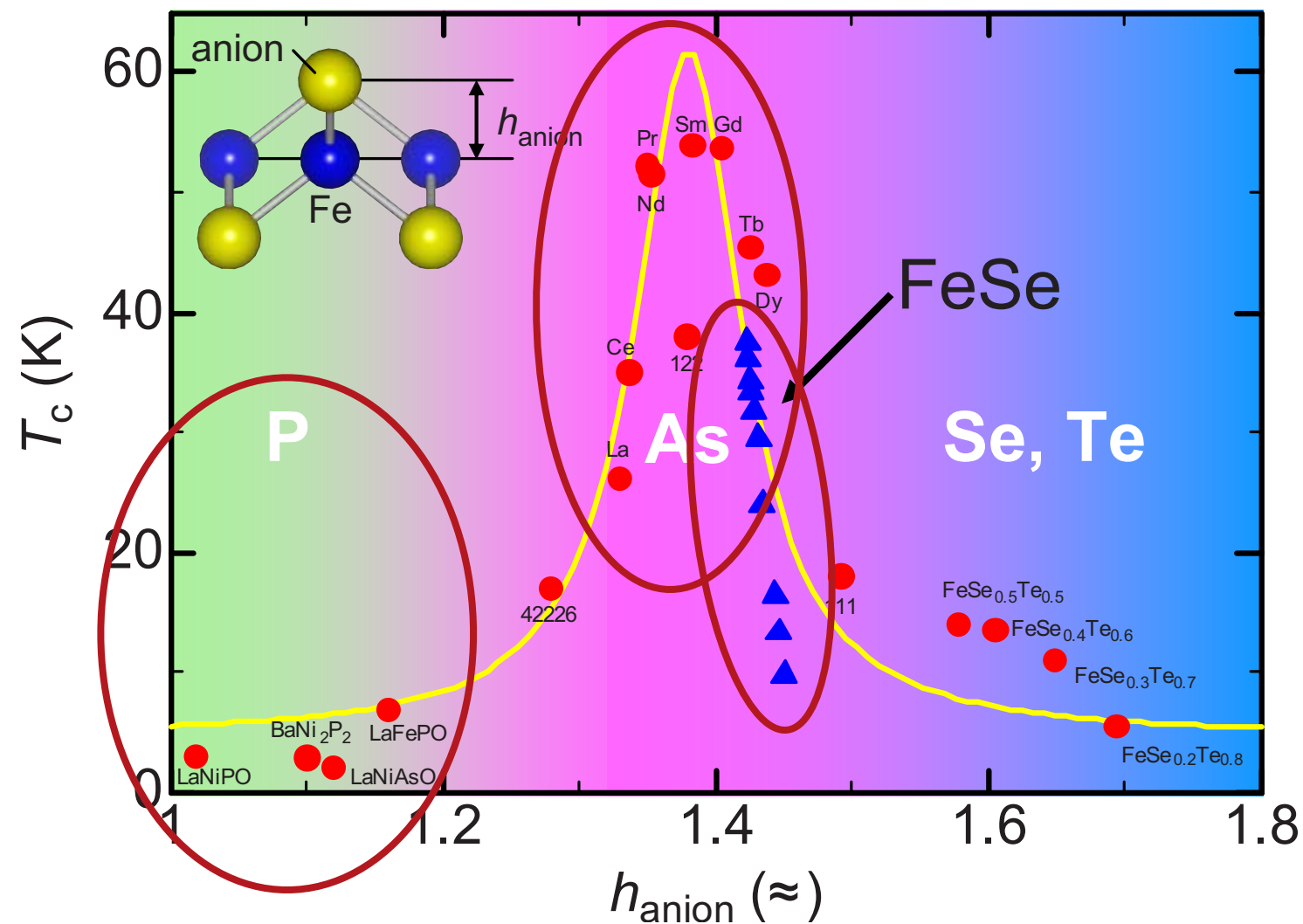
# Alcoholic beverages induce superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$

K Deguchi<sup>1,2,3</sup>, Y Mizuguchi<sup>2,3</sup>, Y Kawasaki<sup>1,2,3</sup>, T Ozaki<sup>1,3</sup>,  
S Tsuda<sup>1,3</sup>, T Yamaguchi<sup>1,3</sup> and Y Takano<sup>1,2,3</sup>

We found that hot alcoholic beverages were effective in inducing superconductivity in  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ . Heating the  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  compound in various alcoholic beverages enhances the superconducting properties compared to a pure water–ethanol mixture as a control. Heating with red wine for 24 h leads to the largest shielding volume fraction of 62.4% and the highest zero resistivity temperature of 7.8 K. Some components present in alcoholic beverages, other than water and ethanol, have the ability to induce superconductivity in the  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$







et **topologie** du  
**tétraèdre**  
**Fe(Se/As/P)**  
importante

Taille de la lanthanide dans  
les IIII (FeAs)  
 **$T_c$  max** pour Sm  
**tétraèdre "parfait"**

Influence de la pression  
(ici FeSe-II)

A noter les dopés P (122)  
qui ont des propriétés différentes des autres  
(symétrie du gap différente ?)



# Pourquoi s'intéresser aux supraconducteurs à base de Fer ?

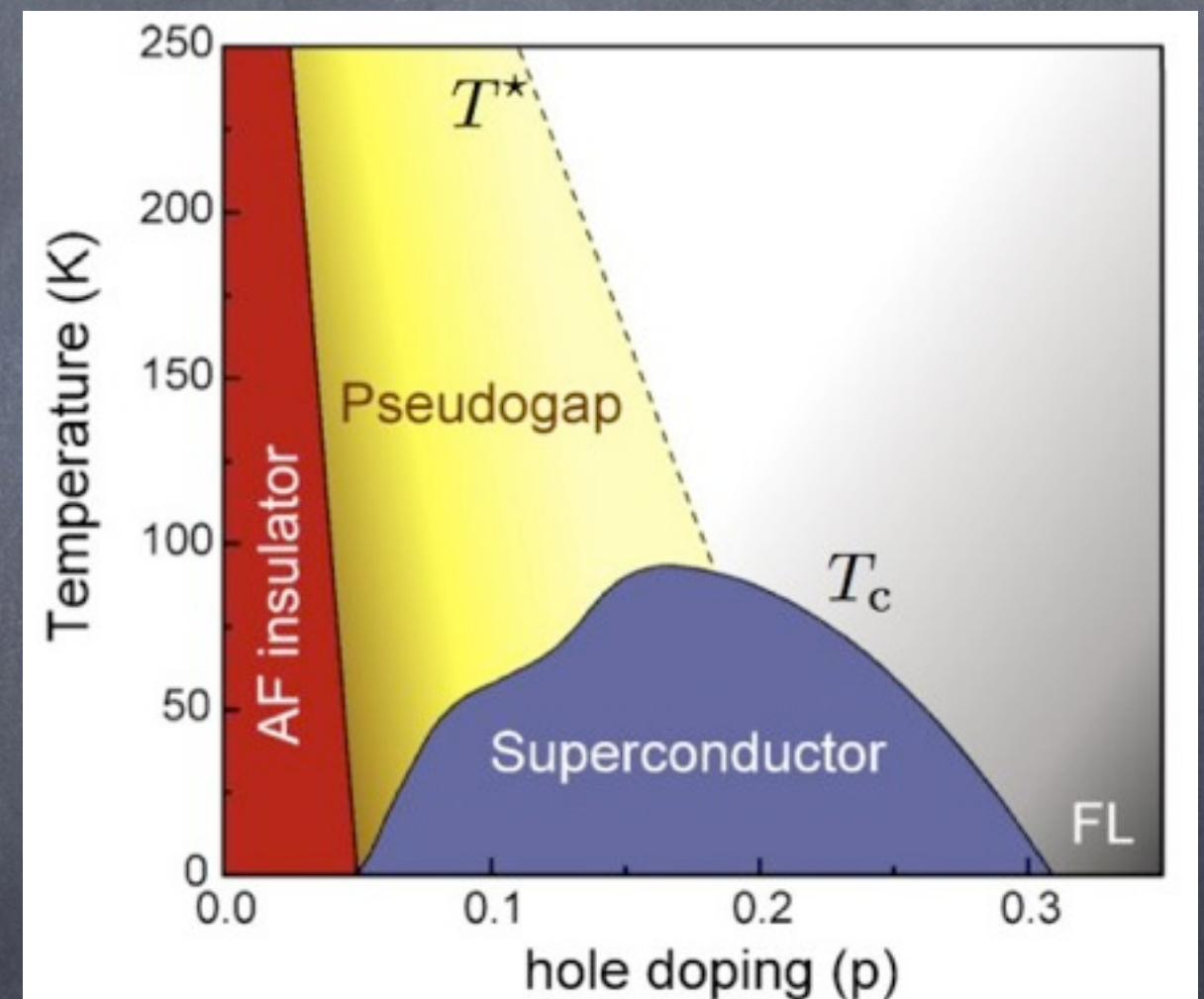
- un nouveau composé aux propriétés inconnues
- la compétition entre supraconductivité et magnétisme

## comme les cuprates ?

(pourraient alors aider à mieux comprendre ces composés dont le mécanisme reste à ce jour incompris)

## ou un mécanisme originale

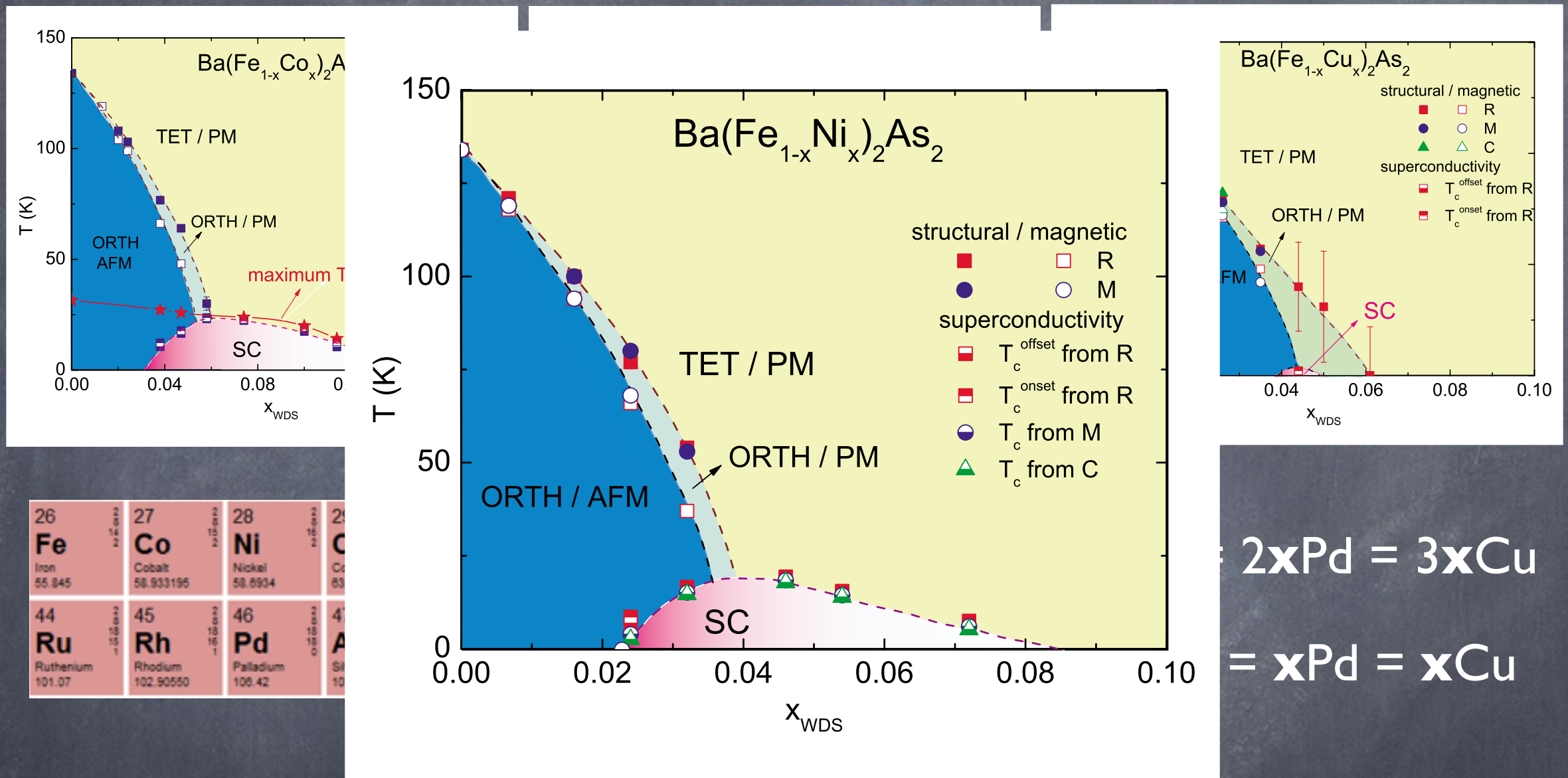
et une nouvelle voie vers des supraconducteurs à haute température critique ?





## un diagramme de phase "générique".... (en tout cas pour les 122)

Thaler et al.



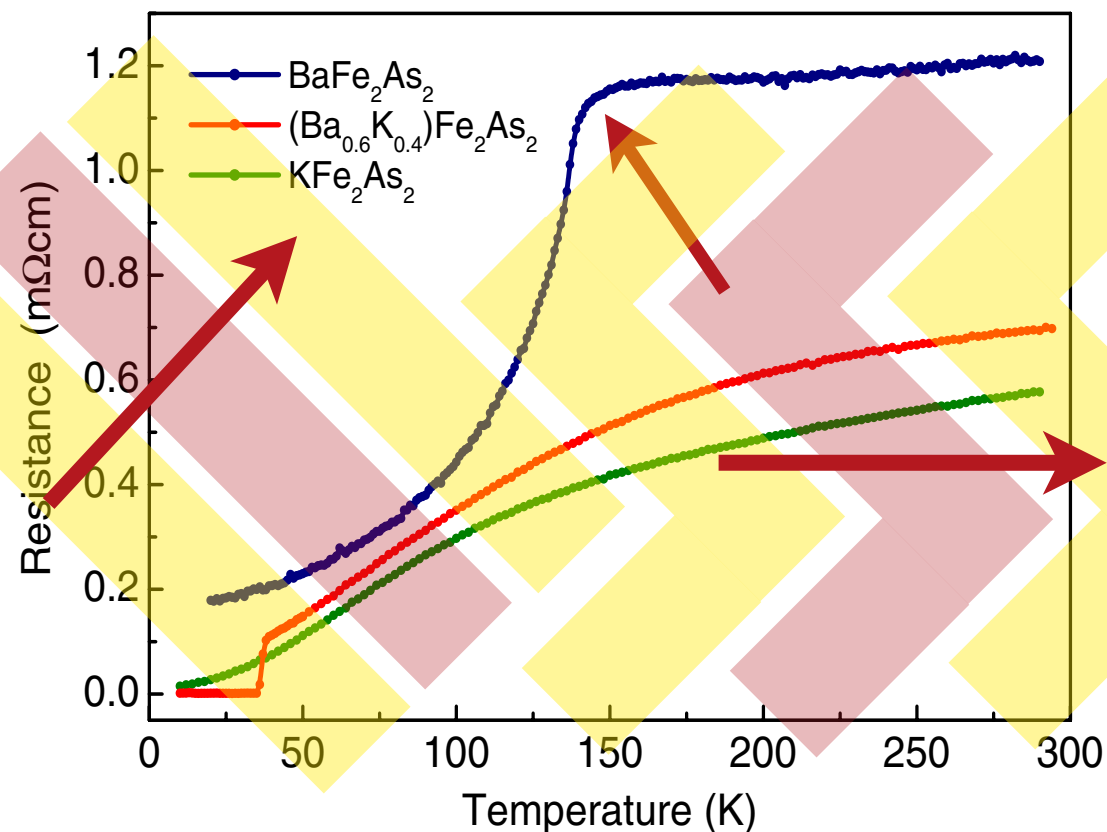
La supraconductivité également être induite  
par substitution **isotopique Fe/Ru**

Moment de Ru < Moment de Fe

$$2x\text{Pd} = 3x\text{Cu}$$

$$= x\text{Pd} = x\text{Cu}$$





## “instabilité” AF

pour les faibles dopages

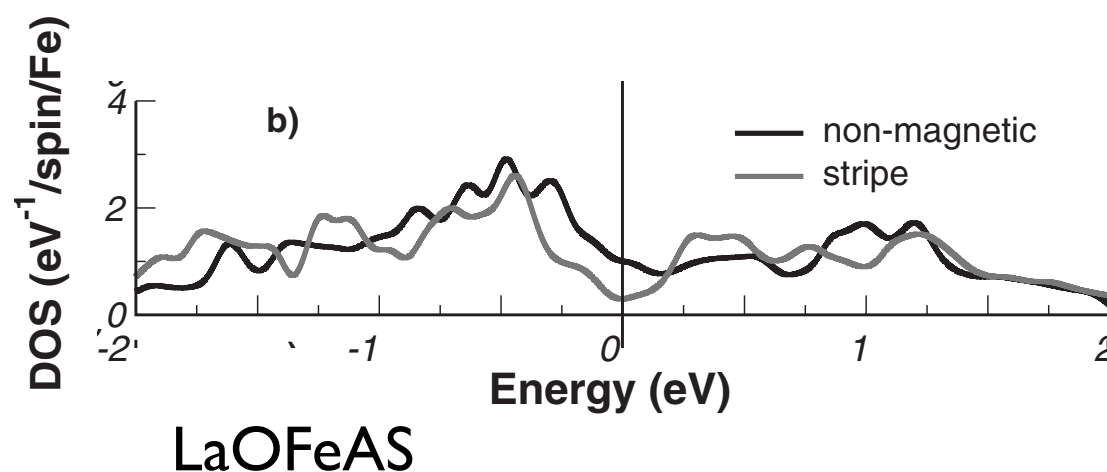
## Onde de Densité de Spin

["associée" à une transition structurale orthorhombique- tetragonal]

Cette structure en "stripes" n'est (probablement) pas due à une interaction de type super-échange entre spin localisés

(second voisin, et même 3<sup>ème</sup> voisin pour la structure zig-zag)

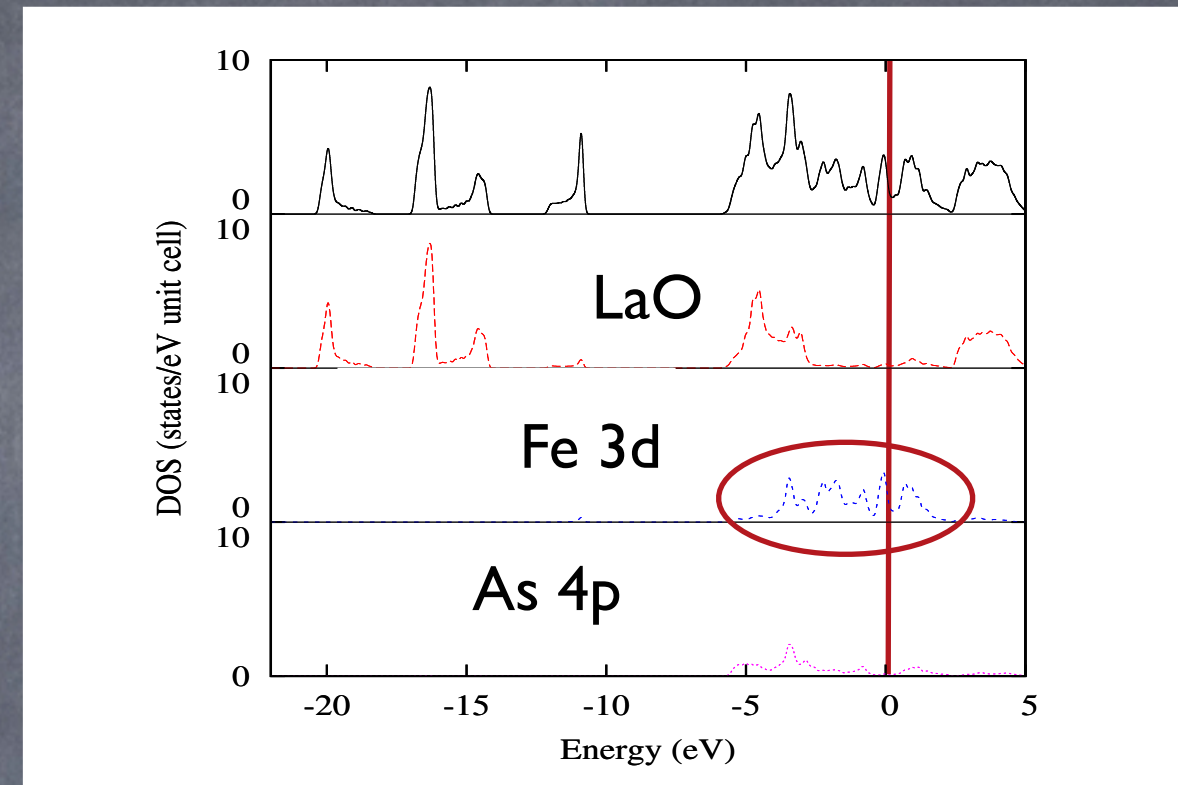
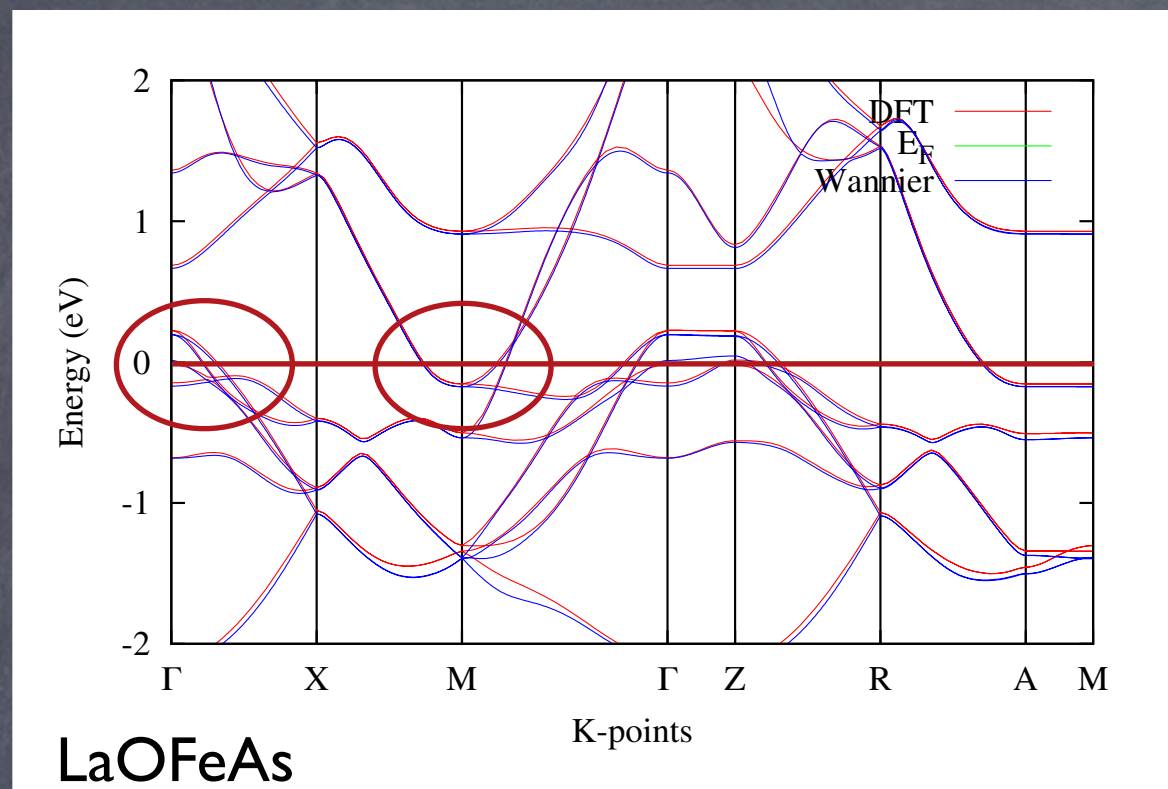
mais à une stabilisation énergétique de la structure magnétique des électrons de conduction (type "Stoner") (proche d'un état ferromagnétique)



Johannes et al.

(structure "zig-zag" plus stable dans le cas de FeTe)

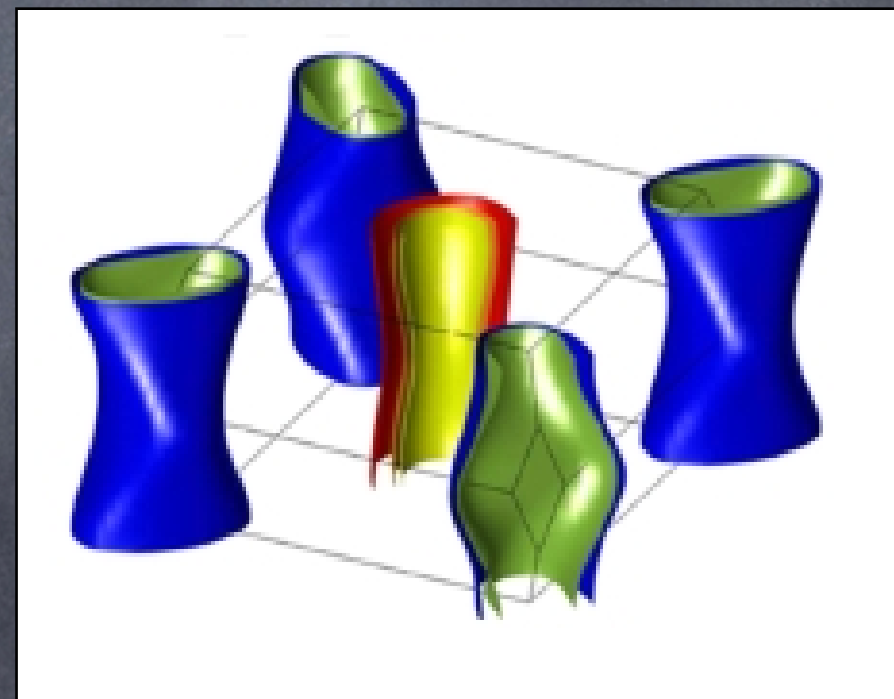




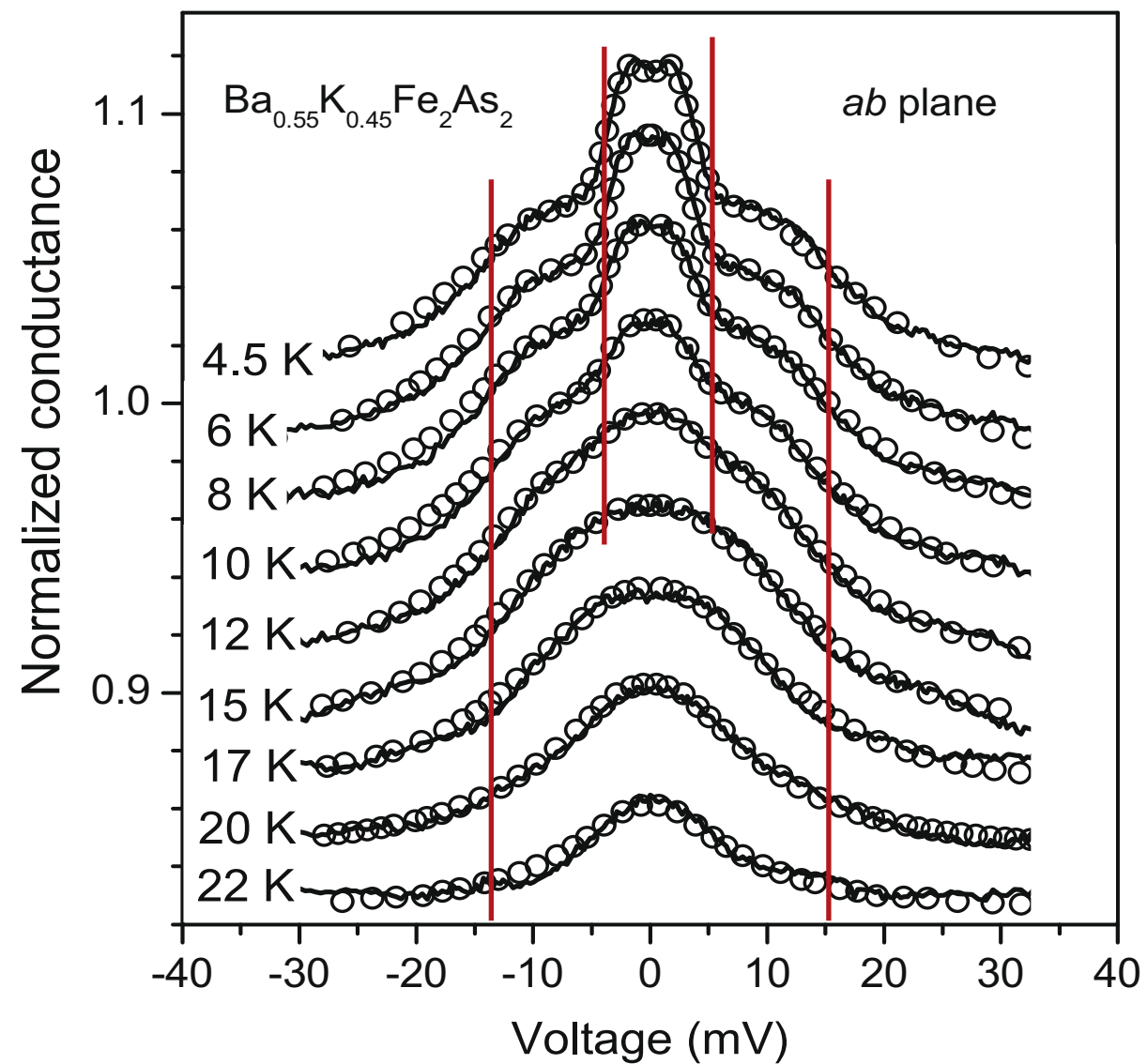
poches **d'électrons** (M) et **de trous** ( $\Gamma$ )



Supraconductivité  
Multigap ?

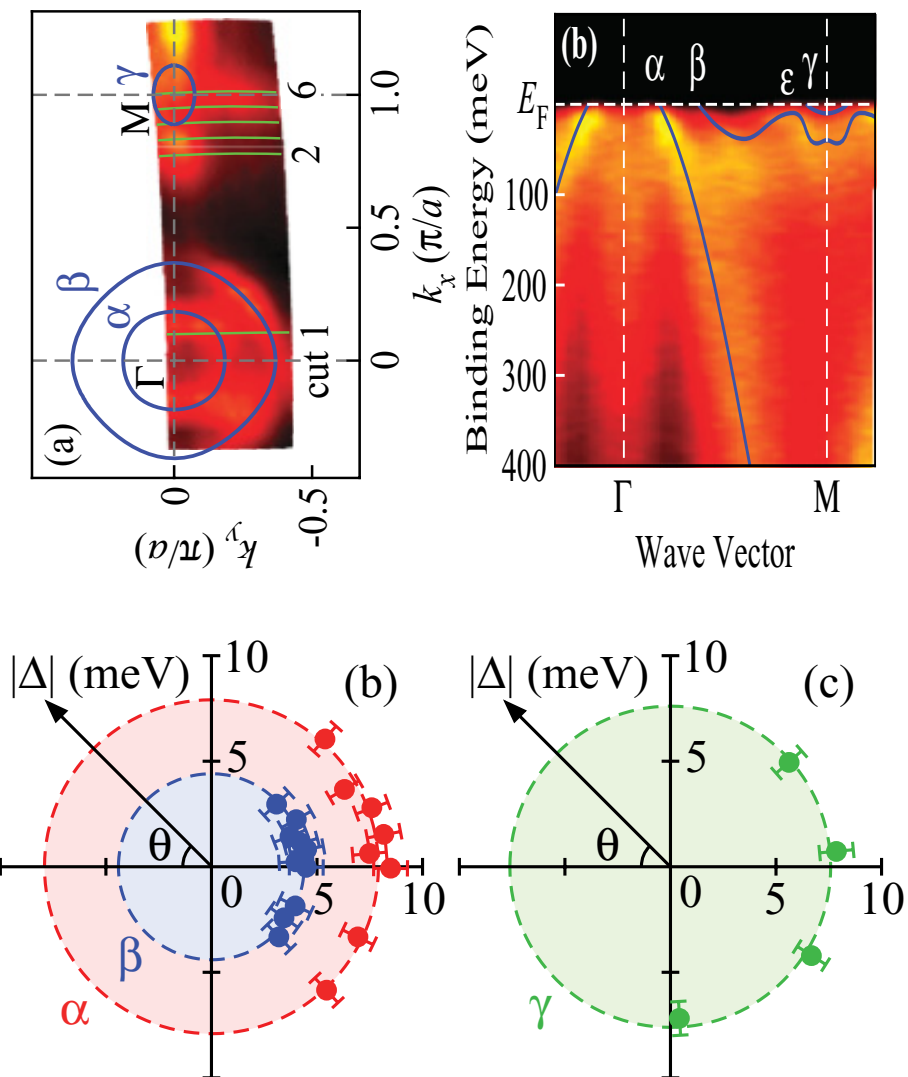




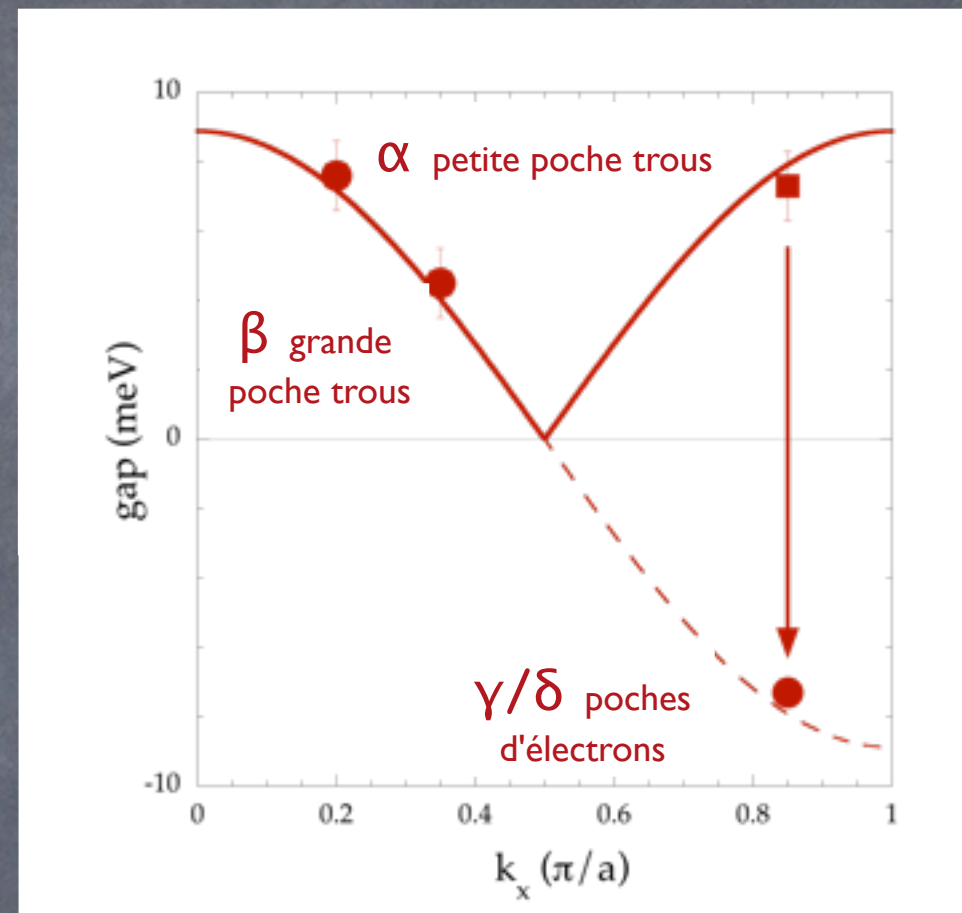
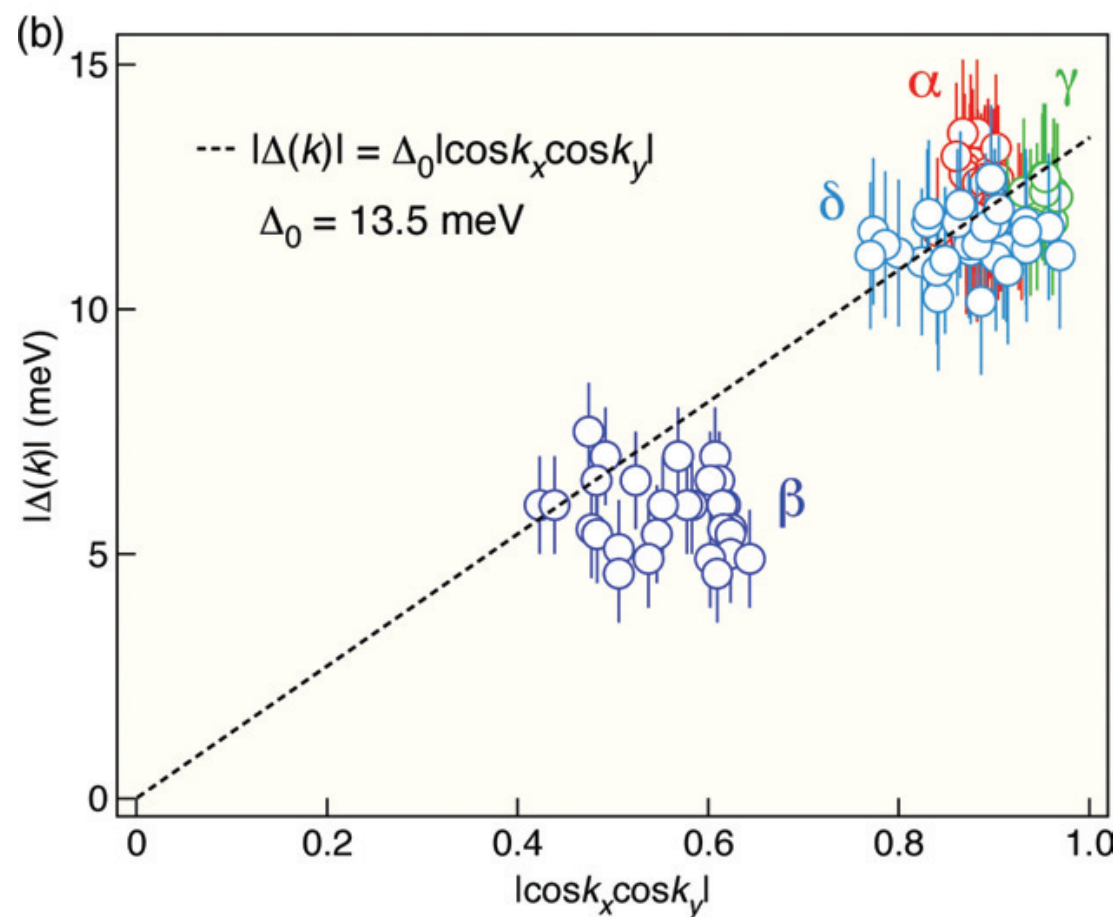


Szabo et al.

confirmée par  
spectroscopie de pointe







2 valeurs de gaps mais (contrairement à  $\text{MgB}_2$ )  
une **seule échelle d'énergie**

$$\Delta_{2D} = \Delta_0 \cos(k_x) \cos(k_y)$$

symétrie  $s_{x^2y^2} = s_{\pm}$

**changement de signe de  $\Delta$  entre les poches d'électrons et de trous (?)**

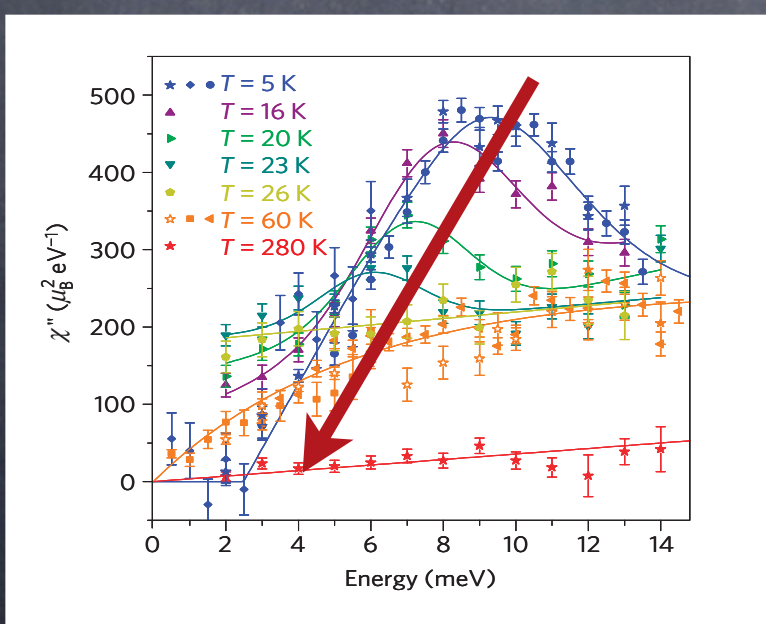
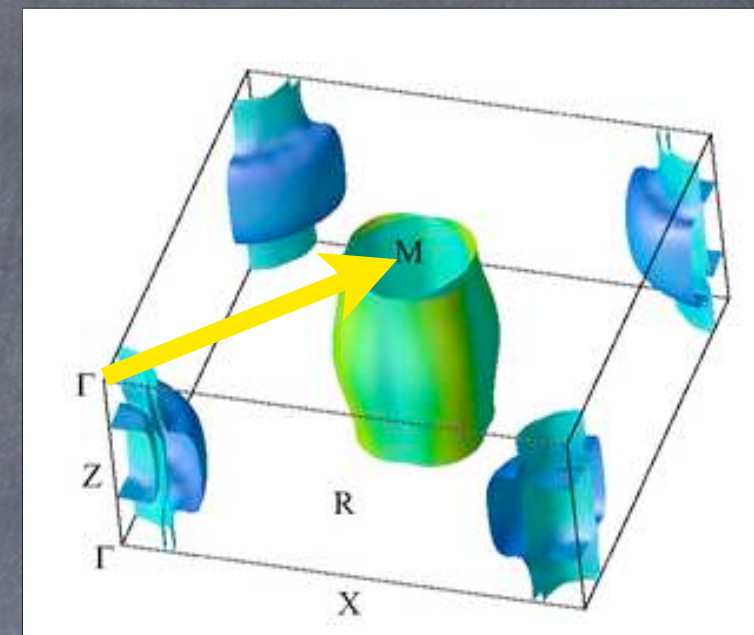


Même si la structure magnétique n'est pas la même dans tous les composés parents [pnictides **vs** Fe(Se,Te)] **TOUS** présentent une **résonance** dans le spectre des excitations de spin à  **$Q=(1/2,1/2)$**

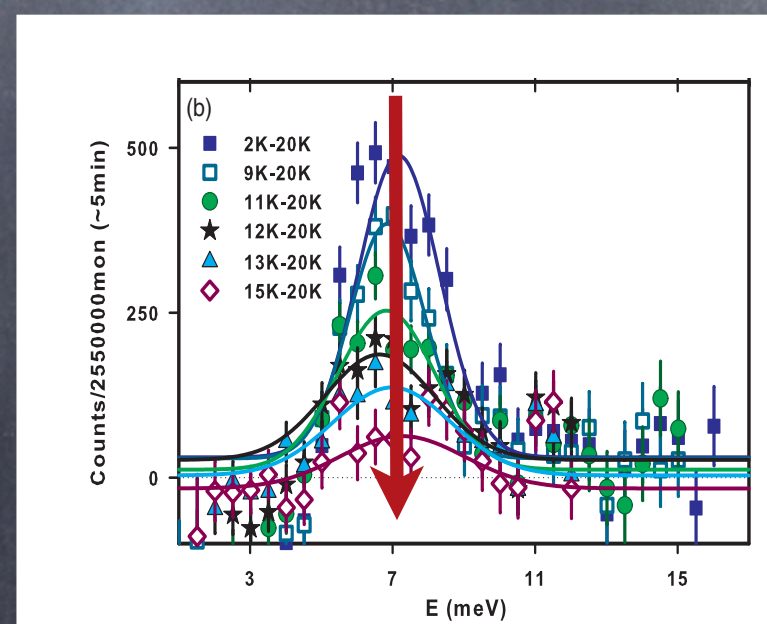
$$E_r(0) \sim 4-5 k_B T_c \text{ (Lumsden et al.)}$$

et ce vecteurs "couplent" également les différentes poches de la SF

les **fluctuations magnétiques** pourraient servir de liant dans le modèle s+/-  
constante de couplage **électron-phonon trop faible** pour expliquer les fortes valeurs de  $T_c$   
( $\sim 0.2$  vs  $\sim 1.0$  dans  $MgB_2$ )



Co-I22, Inosov et al.



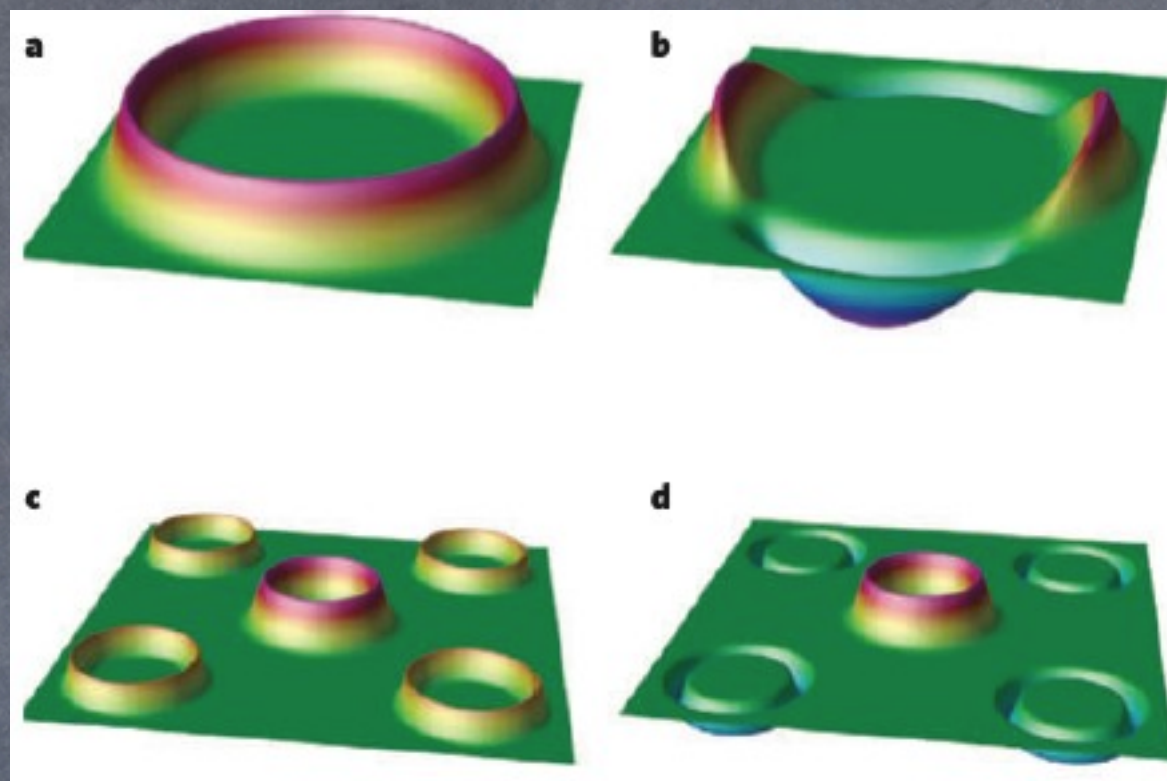
Fe(Se,Te), Harriger et al.

MAIS  $E_r(T)$  suit  
l'évolution du gap  
dans les pnictide et  
 $E_r$  **indépendant** de  
 $T$  dans Fe(Se,Te) ?



Supraconducteur  
«traditionnel»  
un paramètre  
d'ordre (gap) isotrope

$\text{MgB}_2$   
**deux** paramètre  
d'ordre (gap)  
couplés, isotropes  
et de même signe,  
associés à deux  
nappes distinctes  
de la SF



Cuprates  
un paramètre  
d'ordre (gap) changeant  
de signe sur **la** SF

**Pnictides**  
un paramètre  
d'ordre (gap)  
**changeant**  
**de signe entre**  
**les différentes**  
**nappes**  
**de la SF**

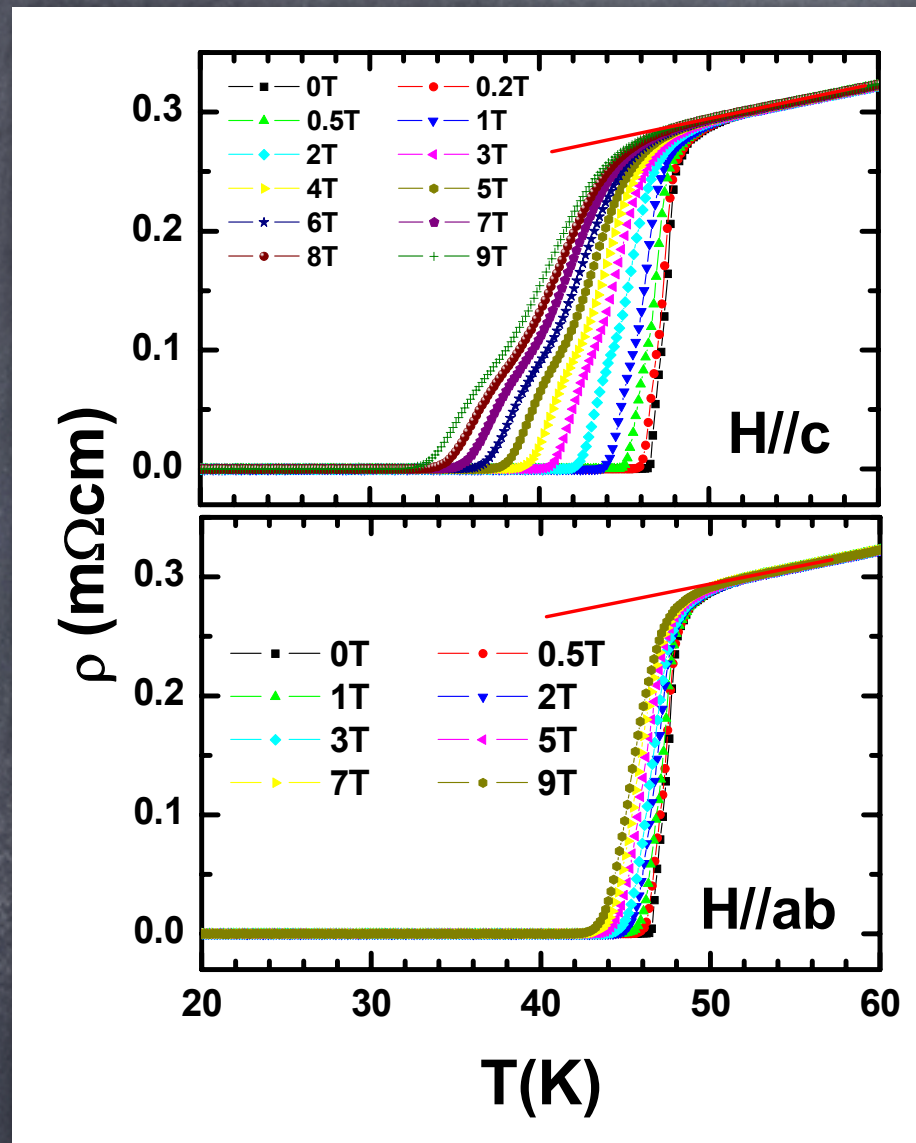
grande sensibilité aux défauts  
(violation du "théorème d'Anderson")

forte diminution de la  $T_c$  liée aux diffusions par des impuretés **non**  
**magnétiques** (+ effet de "brisure de paires")

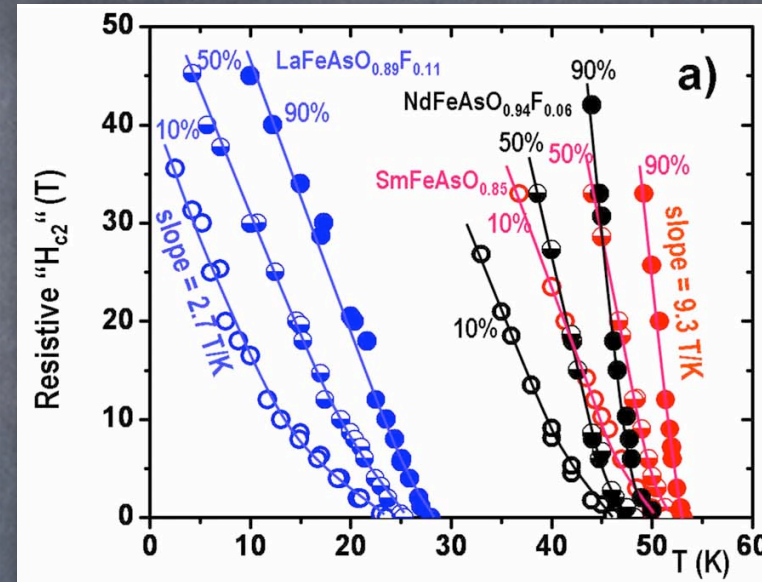
[nous reviendrons sur ce point]



# Très fortes valeurs du champ critique supérieur



Nd(O,F)FeAs - Jia et al.



Jaroszynski et al.

$$\frac{dH_{c2}}{dT} : \\ \sim 1 \text{ T/K à } > 10 \text{ T/K} \\ (H//c)$$

Général à tous les composés 1111 & 122

$$MgB_2 : \sim 0.2 \text{ T/K}$$

anisotropie plutôt faible

$\sim 4-7$  pour les 1111 to  $\sim 2$  pour les 122

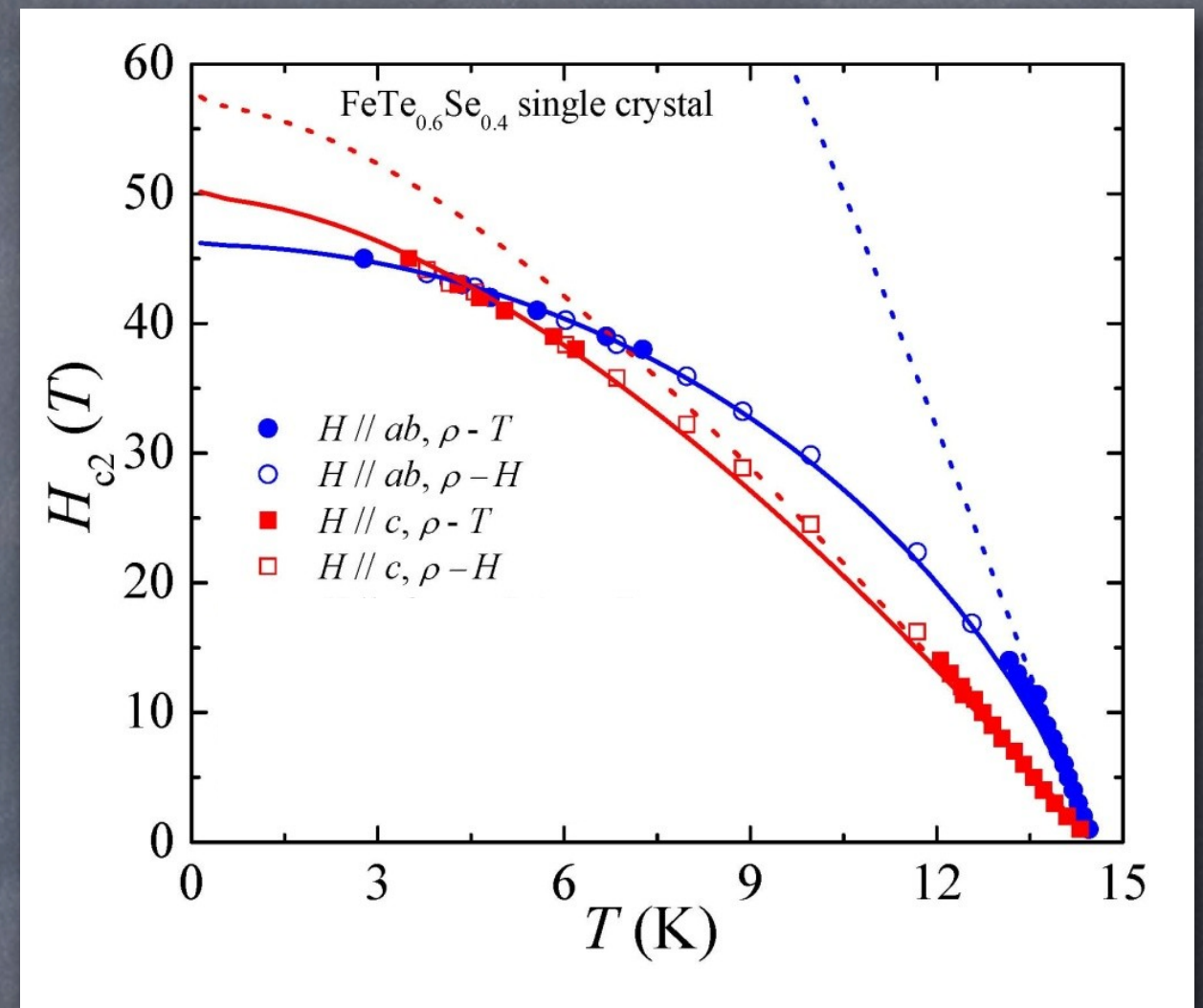
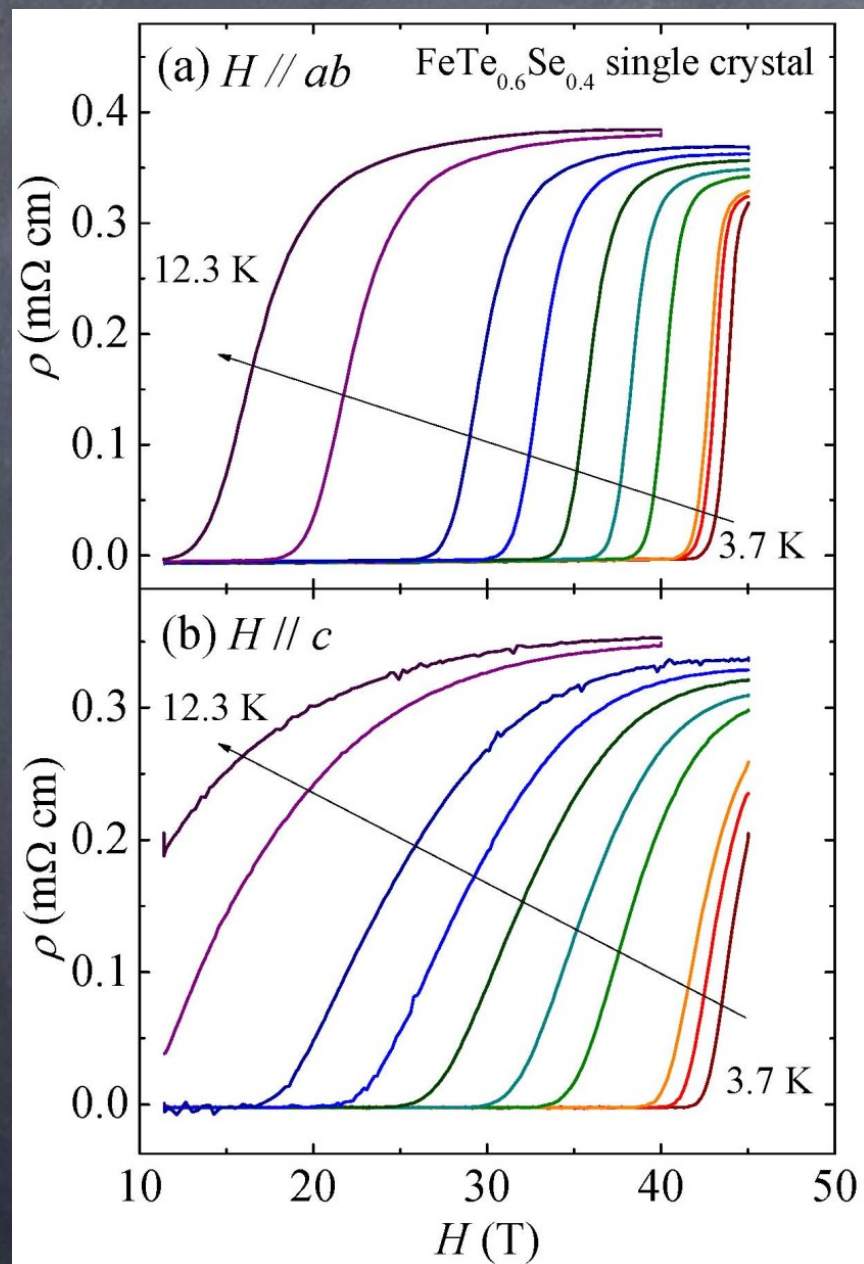
$$H_{c2}(0) : 50 \text{ T } (//c) \text{ à } \mathbf{300 \text{ T}} (//ab)$$

et même plus....



# le cas particulier de Fe(Se,Te) (phase I I)

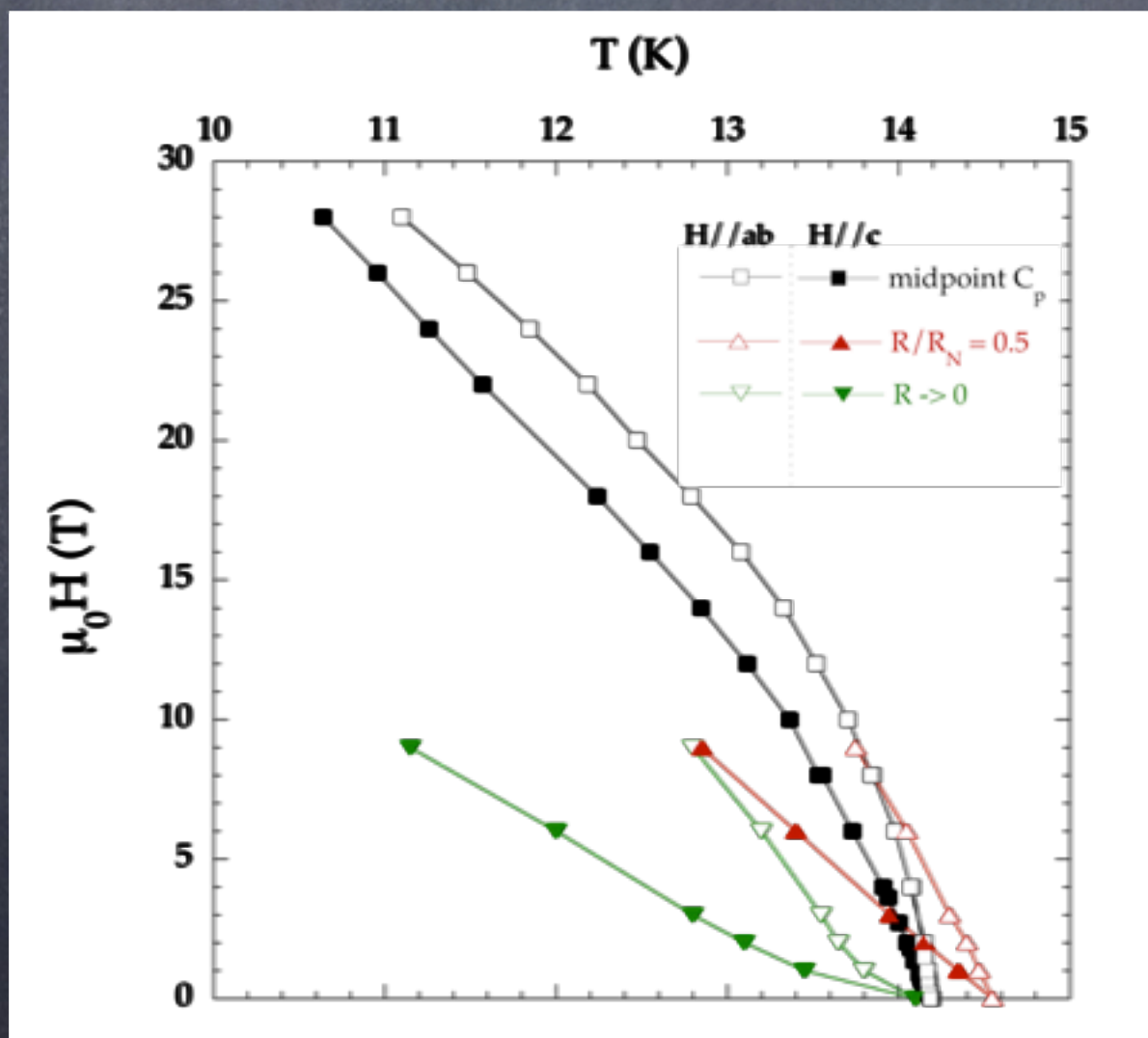
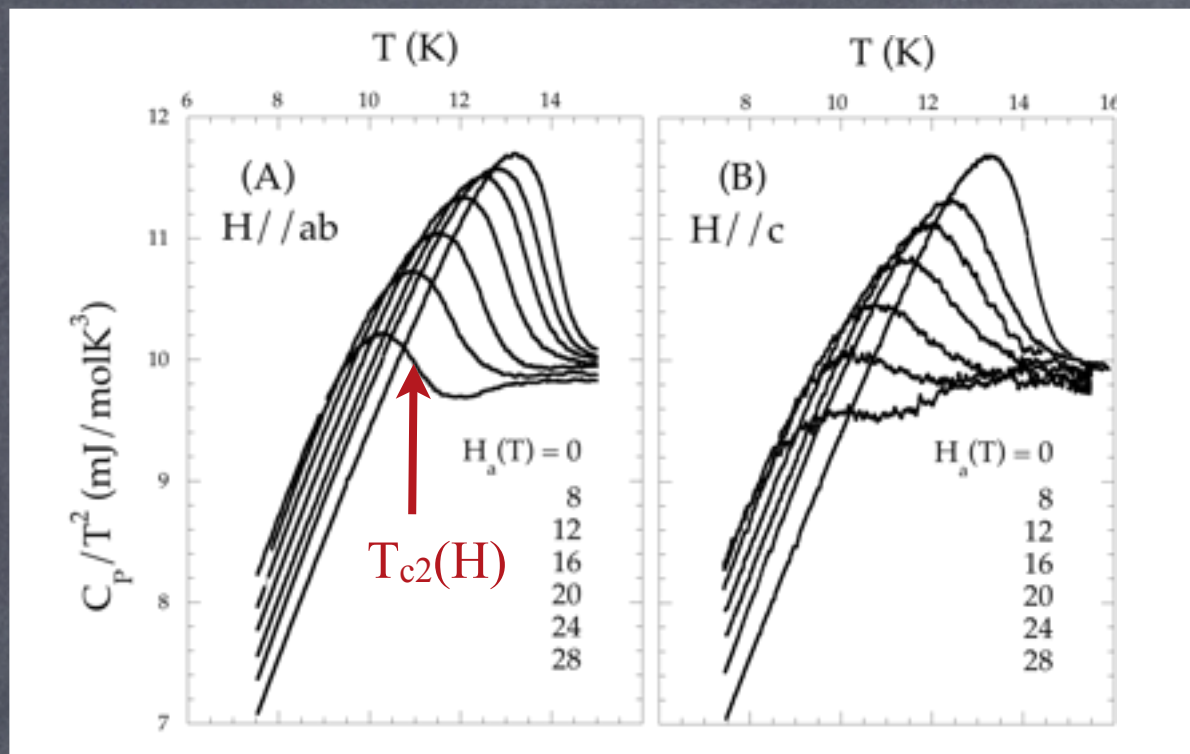
croisement  
possible des lignes  
"H<sub>c2</sub>"?



Khim et al. see also Lei et al., Braithwaite et al.

"..." = mesures de transport  
: NON thermodynamiques





## Chaleur spécifique

C. Marcenat - A. Demuer

forte courbure "vers le bas"

$$dH_{c2}/dT \sim 40 \text{ T/K for } H//ab$$

pas visible en transport

Fit Ginzburg-Landau incluant les effets orbitaux ( $H_o$ ) et paramagnétiques (Pauli,  $H_p$ )

$$(H/H_p)^2 + (H/H_o) = 1 - T/T_c$$

	$H//c$	$H//ab$
$H_o$ (T)	170	650
$H_p$ (T)	75	65

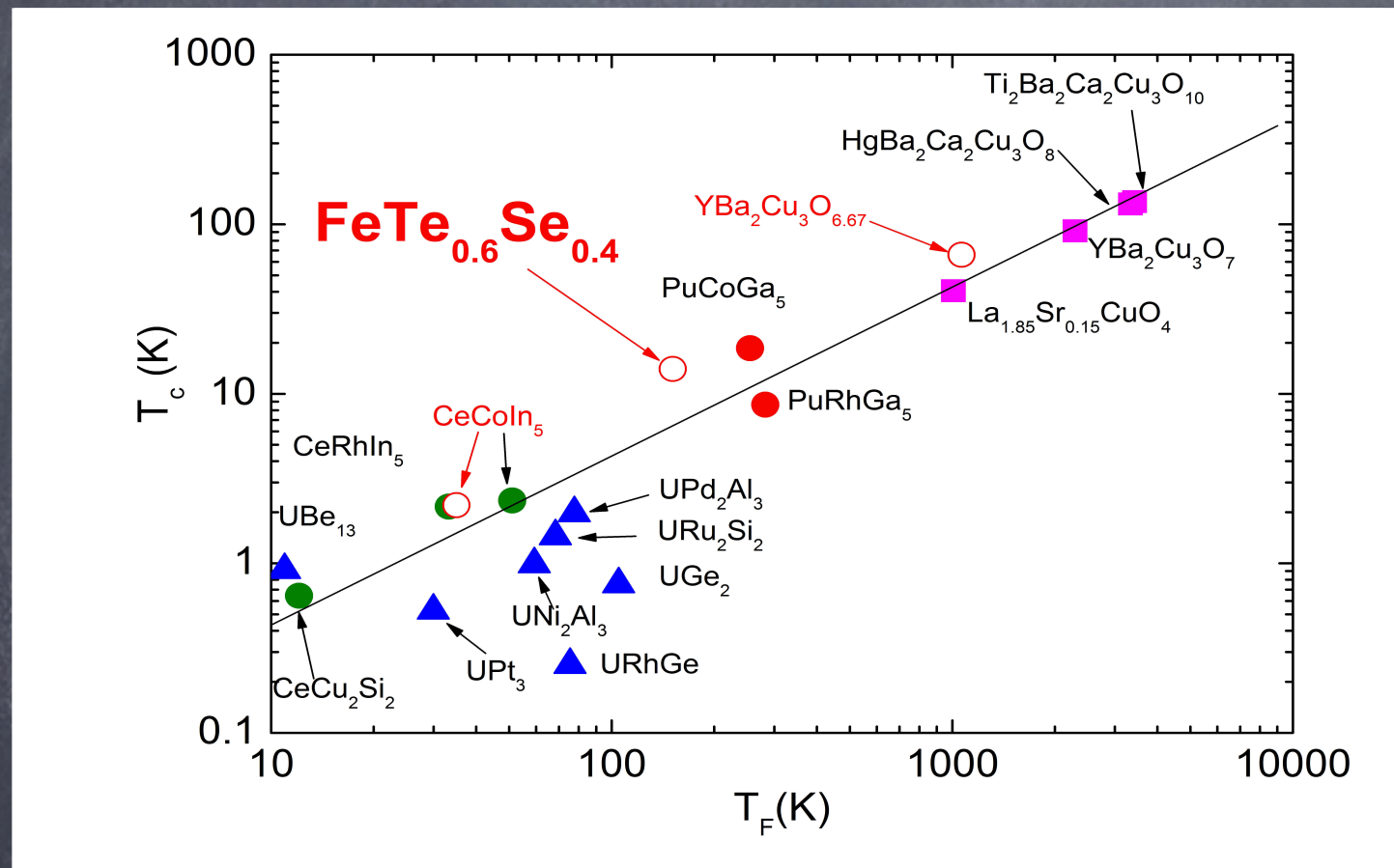


$$\xi_c = \xi_{ab} \times H_o^c / H_o^{ab} \sim 4 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$\xi_{ab} = \Phi_0 / (2\pi [0.7 \times \mu_0 H_o]) = 15 \pm 1 \text{ \AA} \quad \text{très faible vitesse de Fermi}$$

$$v_{F,ab} = \pi \Delta \xi_{ab} / \hbar \sim 1.8 \pm 0.4 \times 10^4 \text{ m/s}$$

en accord avec les mesures d'ARPES



Tamai et al., Nakayama et al.- voir aussi Aichhorn et al.

Forte renormalisation des bandes  
 $m^*/m_b \sim 15-20$   
 [par rapport aux calculs DMFT]

**FORTES CORRELATIONS**

voir aussi Pourret et al.  
**forte valeur** du  
 coefficient de Seebeck

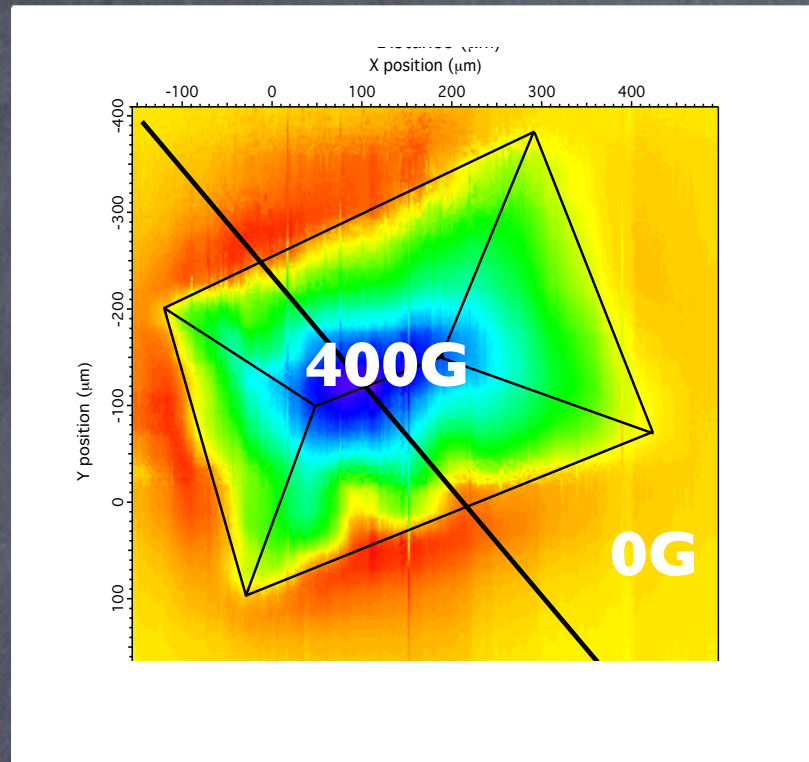
$$\frac{S}{T} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B}{e} \frac{1}{T_F} = 2.8 \mu V / K^2$$

faible valeur de la temperature de Fermi  $\sim 200 \text{ K}$

$$\rightarrow \mathbf{v_F = 1.2 \cdot 10^4 \text{ m/s}} \quad (\text{en utilisant } \gamma = 23 \text{ m/molK}^2)$$



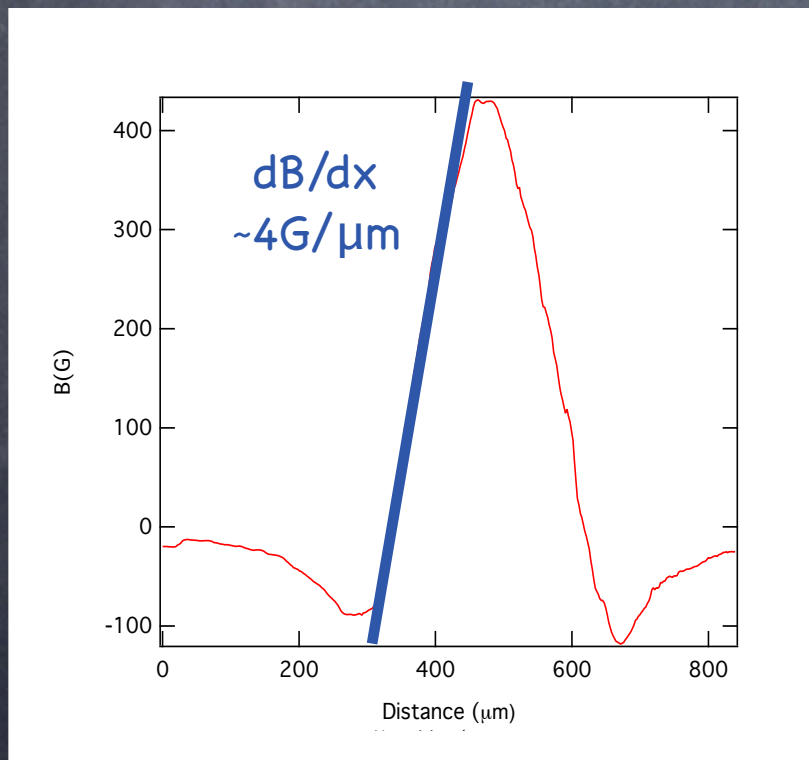
# Piégeage et fluage des vortex



Lorsqu'on augmente le champ magnétique extérieur, celui-ci est totalement écranté (sur une longueur  $\lambda$ ) et  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$  au centre

H.Cercellier, H.Grasland microscopie à sonde de Hall  
Ba(Ni,Fe)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> - 4.2K

Après une excursion en champ ( $H_a \gg H_{cl}$ )  
une grande partie des vortex restent  
**piégés** même pour  $H=0$



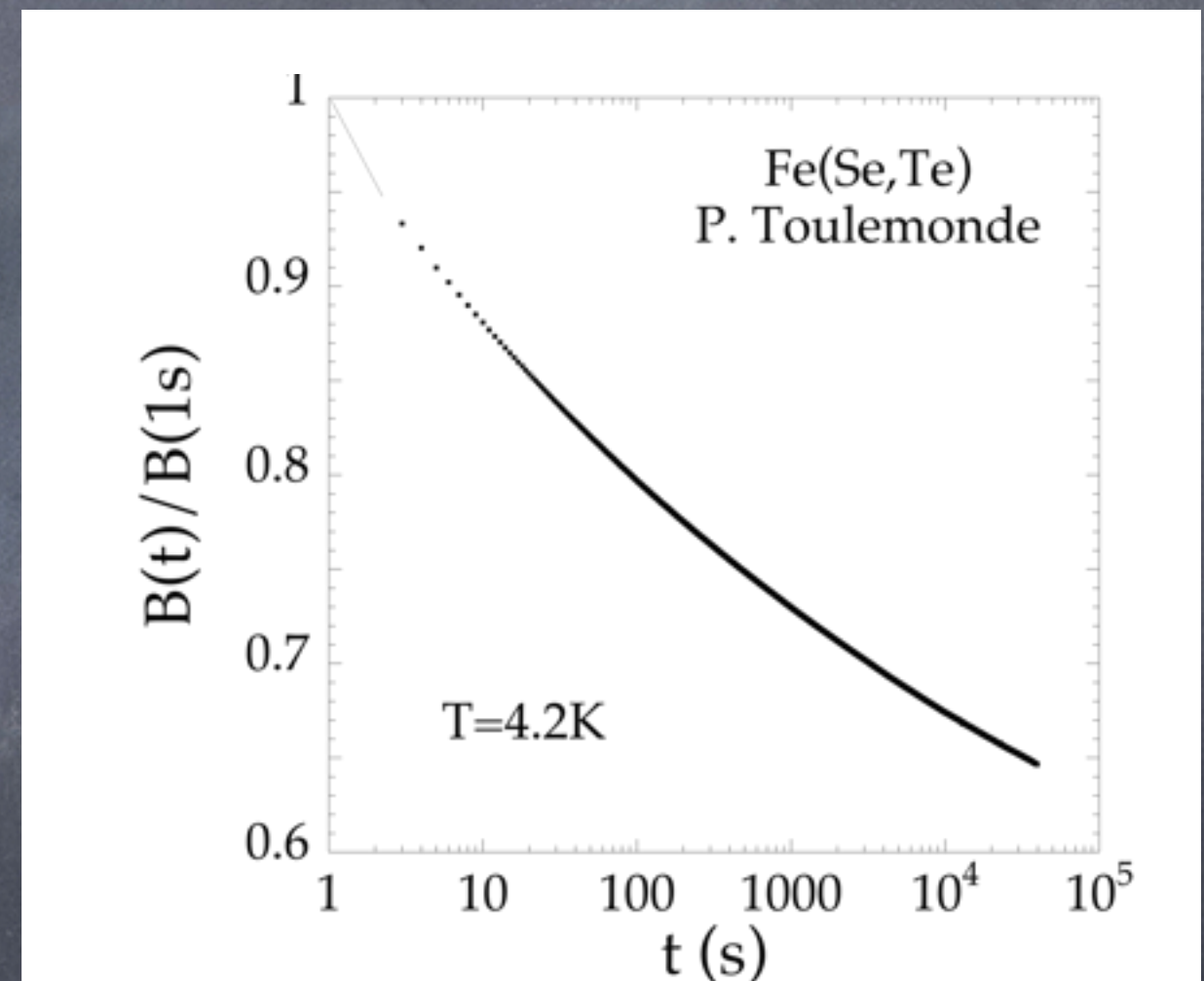
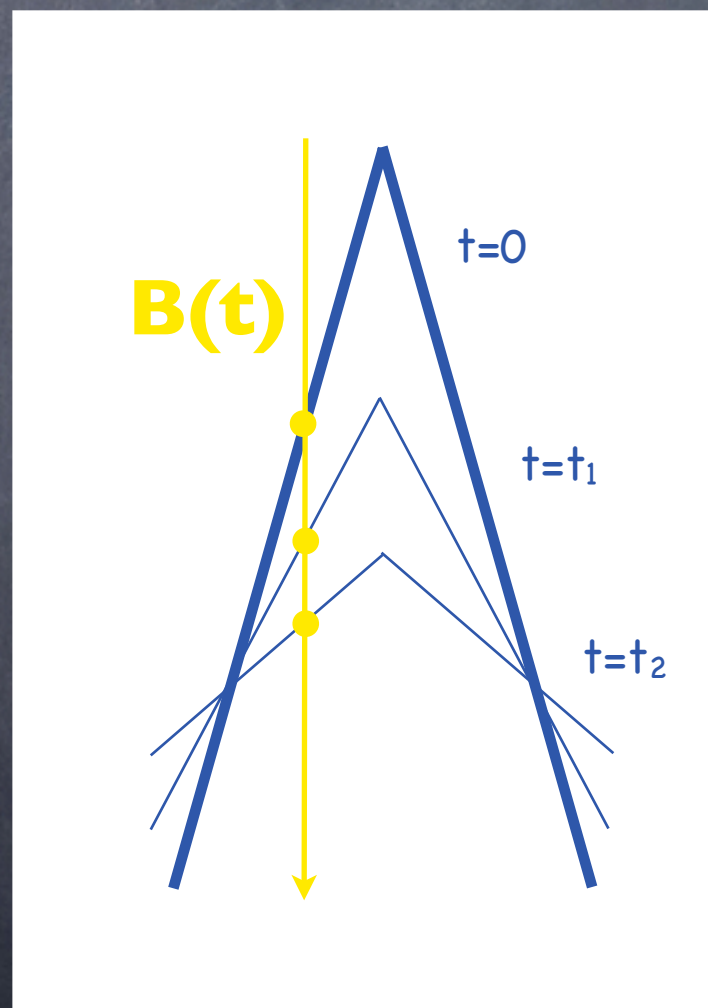
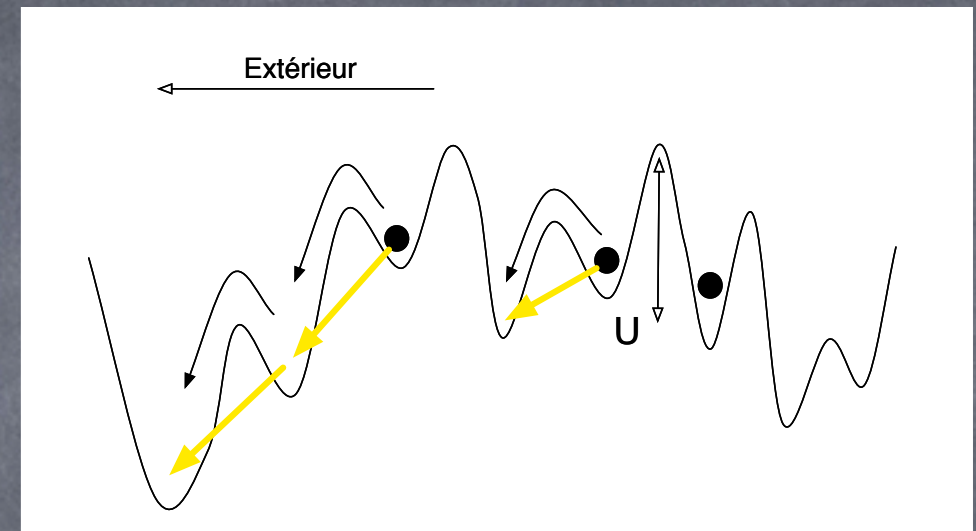
Courant critique important  $\sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup>  
(bas champ et basse température)

MAIS ce "tas de sable" n'est **pas** un état  
d'équilibre (on devrait avoir  $B=0$ ) donc  
les vortex cherchent à sortir



néanmoins pour cela ils doivent franchir les barrières de piégeage soit par activation thermique

soit par effet tunnel  
(d'un objet mesoscopique !)



→  $B(t)$



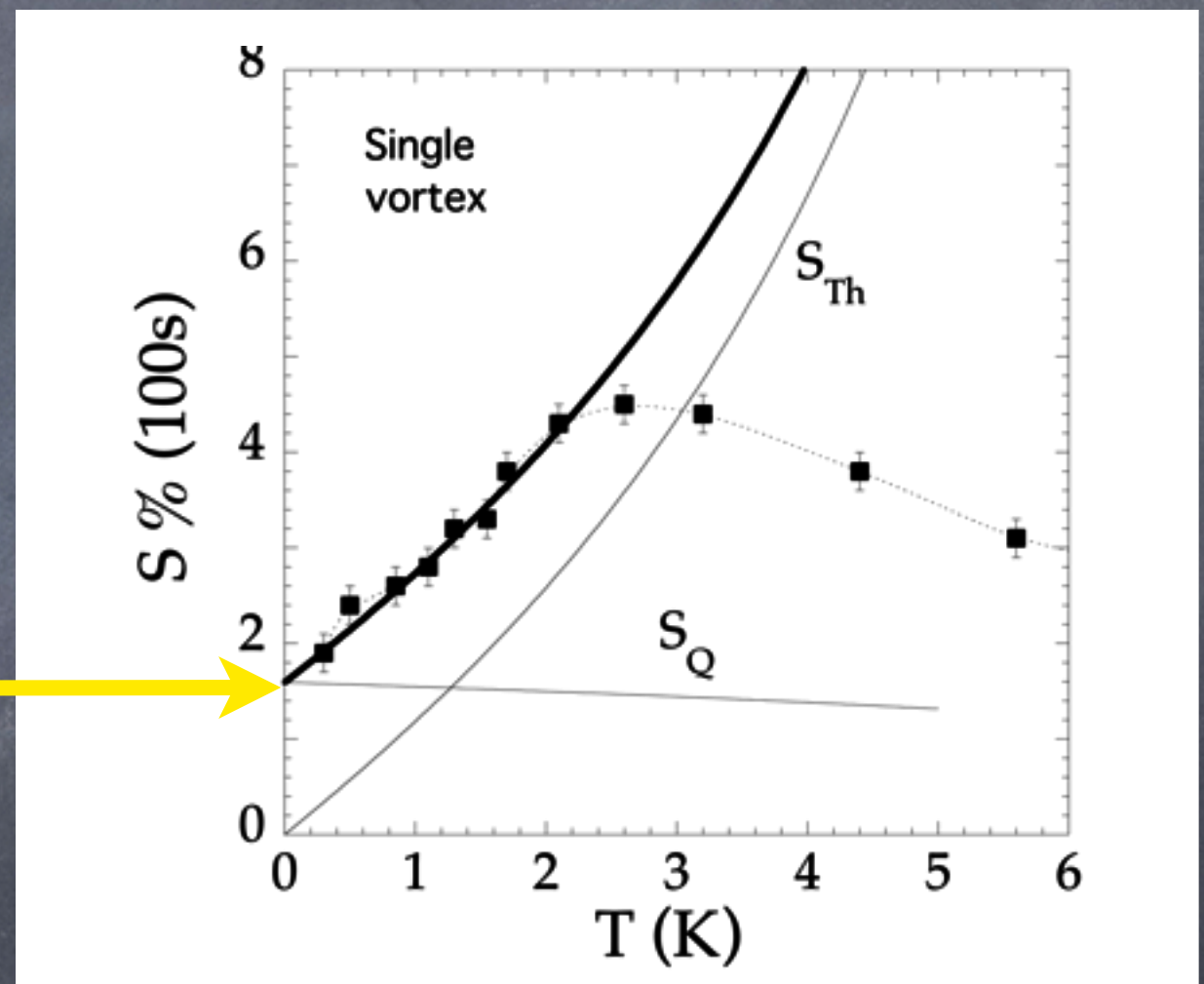
taux de relaxation  $S = -\partial \ln(B) / \partial \ln(t)$

$$S_{thermique} \sim k_B T / U \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (\rightarrow c^{te} \sim \text{qq \% haute } T)$$

$$S_{quantique} = \hbar / A_Q \propto [\rho_n / \xi] \times [J_c / J_0]^{1/2}$$

**Fe(Se,Te) :**  
 fort  $\rho_n$  (mΩcm)  
faible  $\xi$  (~ 10Å)  
 $J_c/J_0$  élevé (~ 1/1000)

**S reste fini pour**  
 **$T \rightarrow 0$**   
 (cryostat He3 : 0.28K  
 P. Brosse-Marron)

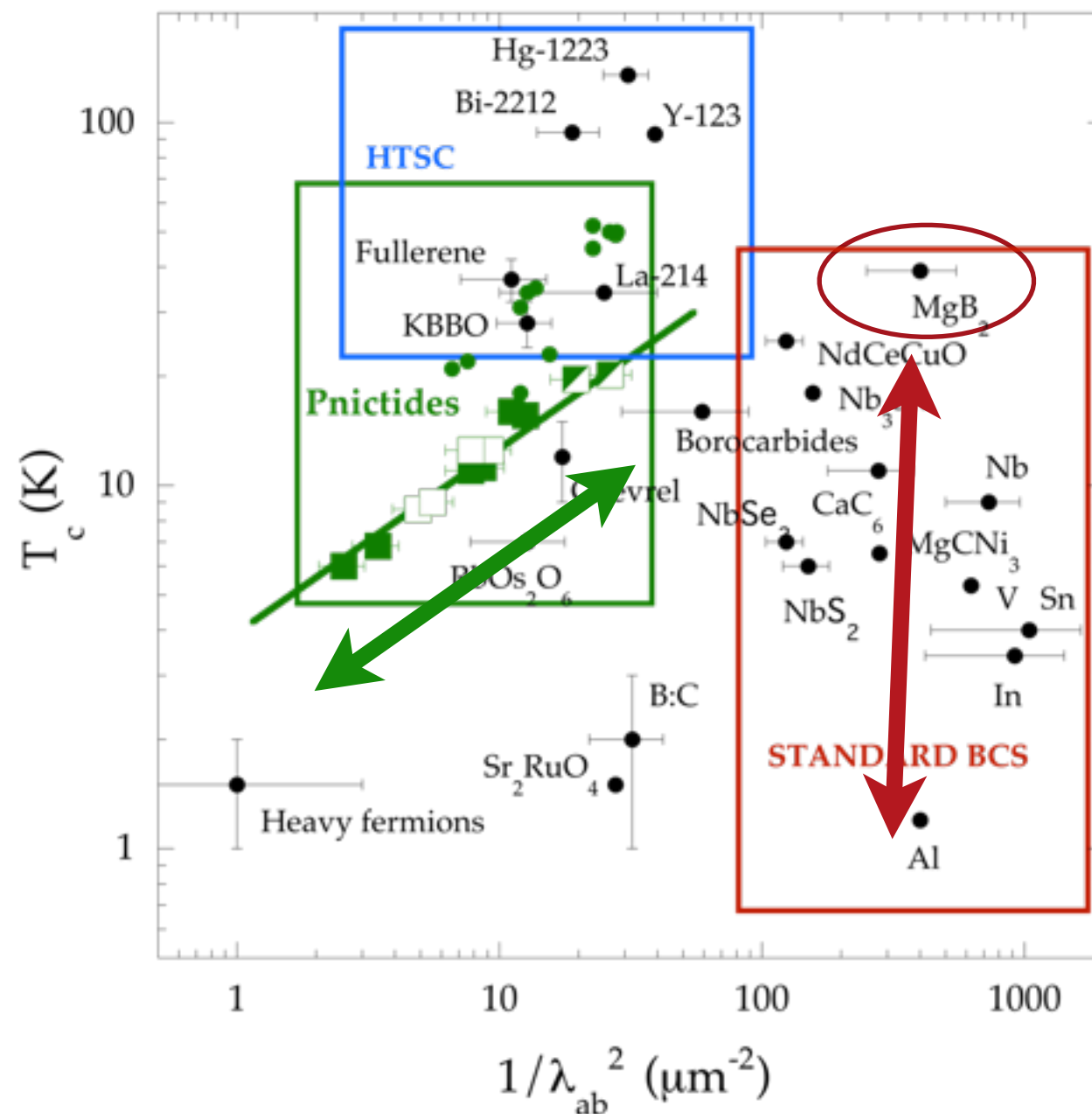


T.Klein et al.

**Relaxation quantique**  
**importante**



Très faible densité superfluide ( $\sim 1/\lambda^2$ ) :



comme observé  
précédemment  
dans les **cuprates**

$\sim 100\times$  plus faible que dans  
**MgB<sub>2</sub>** de  $T_c$  equivalente

Forte dépendance  
de  $\lambda$  avec  $T_c$   
effet de  
**Brisure de paires**



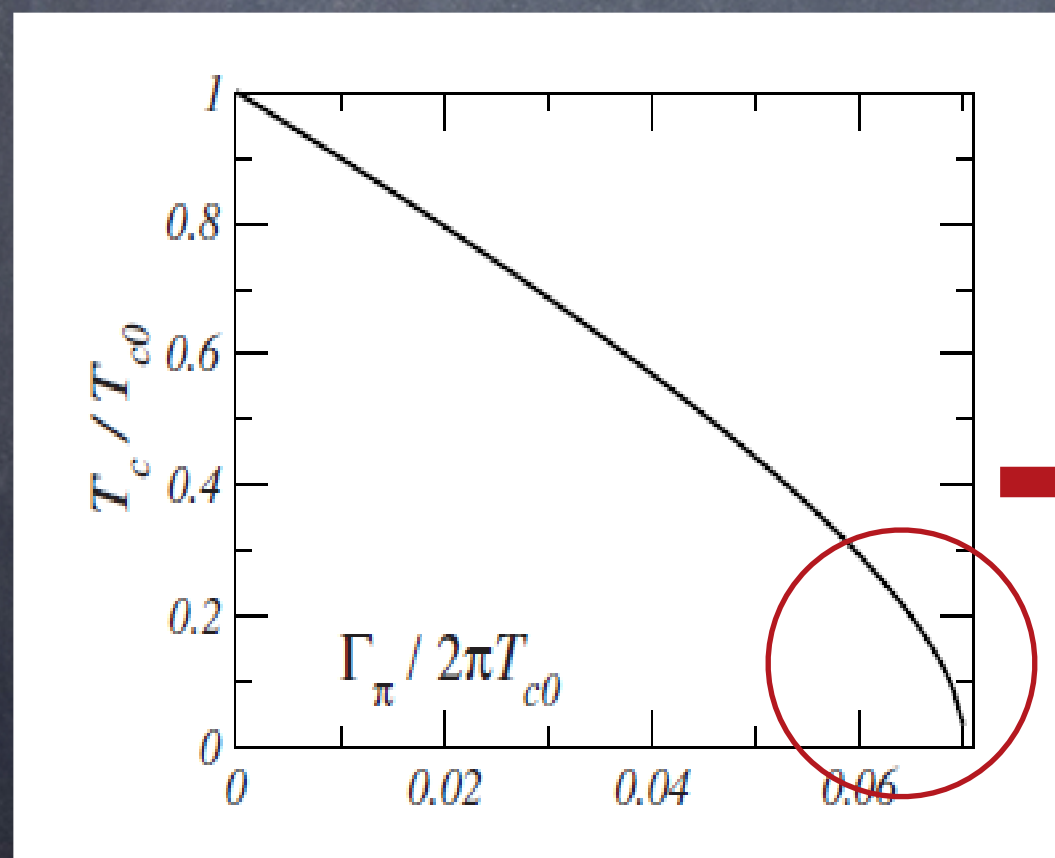
Supraconducteur conventionnel :  $\lambda(T) = \lambda(0) + \Delta\lambda(T)$

~~$$\leftrightarrow n \propto \exp(-\Delta/k_B T)$$~~

mais les composés de symétrie s+/- sont très sensibles à **toutes** les diffusions (et pas seulement les diffusions par des impuretés magnétiques)

→ très forte diminution de  $T_c$

→ une partie du condensat détruite même pour  $T=0$



et si  $\langle \Omega \rangle = 0$

(ou éventuellement  $\langle \Omega \rangle \ll \Omega_{\max}$ )

→  $1/\lambda^2 = 1/\lambda(0)^2 (1 - T^2/T_c^2)$

avec :  $\lambda(0) = \lambda_0 \times [1/T_c]$

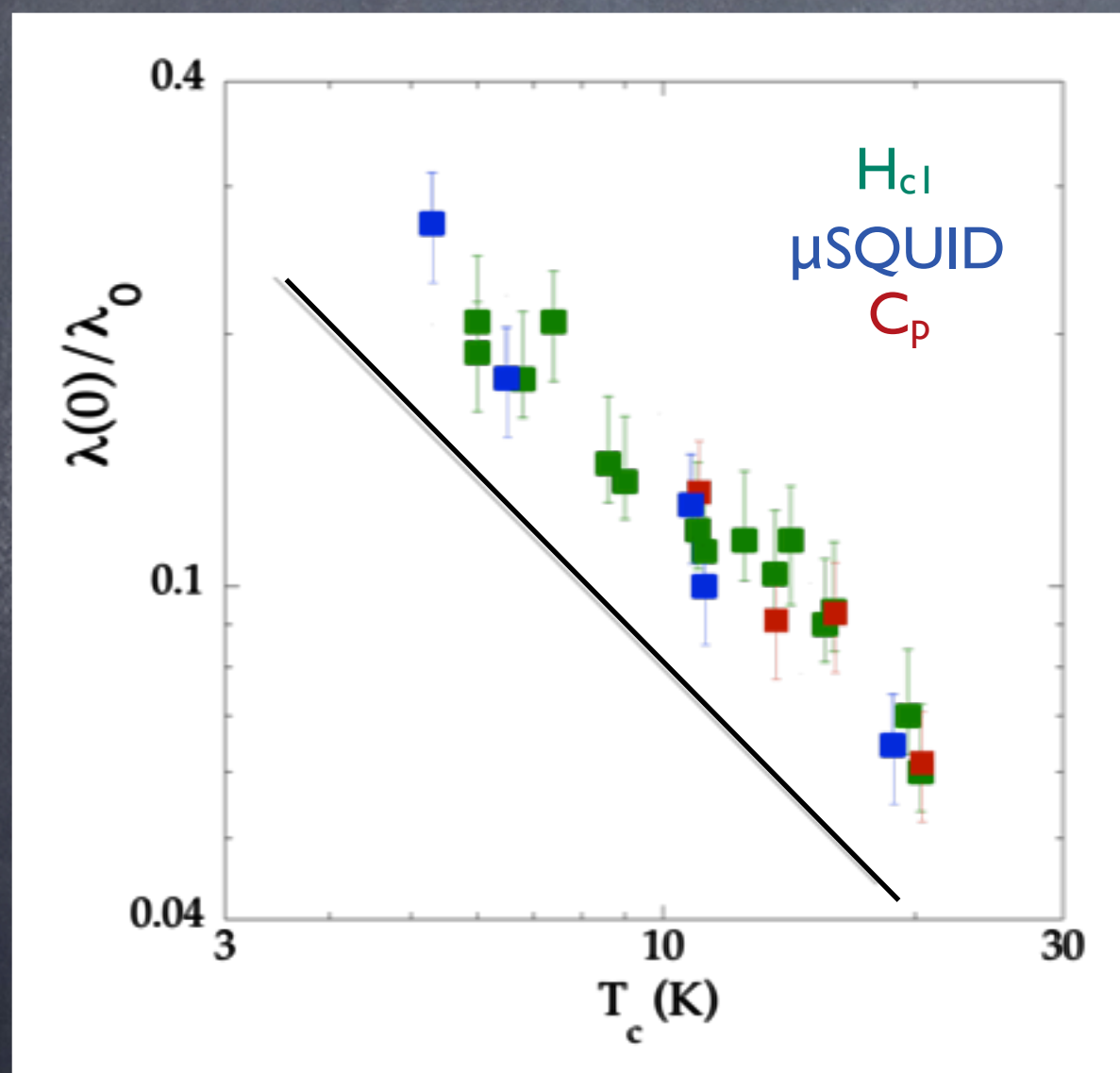


mesures «directes» :  $H_{c1}$  ou  $\mu$ SQUID

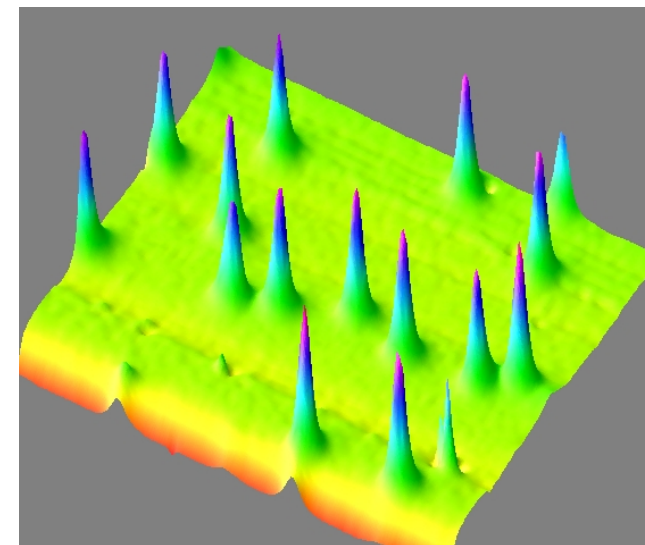
ou indirectes : chaleur spécifique

(C.Marcenat - A. Demuer)

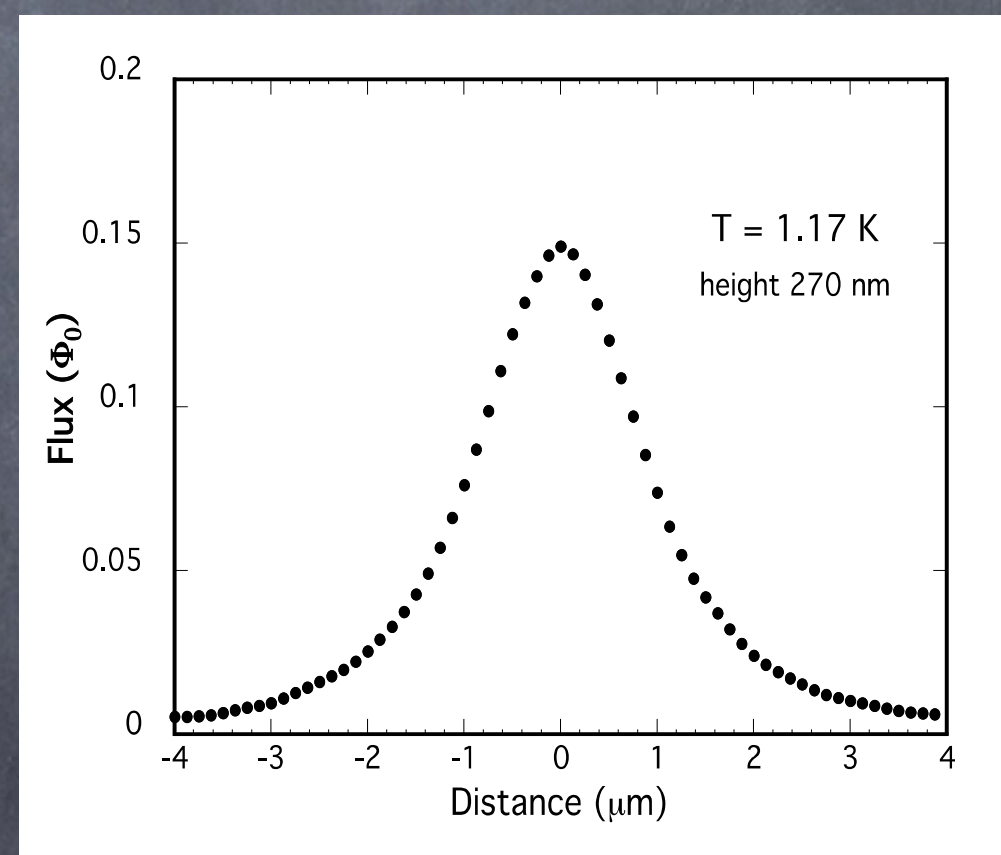
$\Delta C_p/T_c$  n'est pas constant mais varie en  $T_c$  (ou  $T_c^2$ )



P.Rodière et al. - **Ba(Fe,Ni)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>** - Z.S.Wang



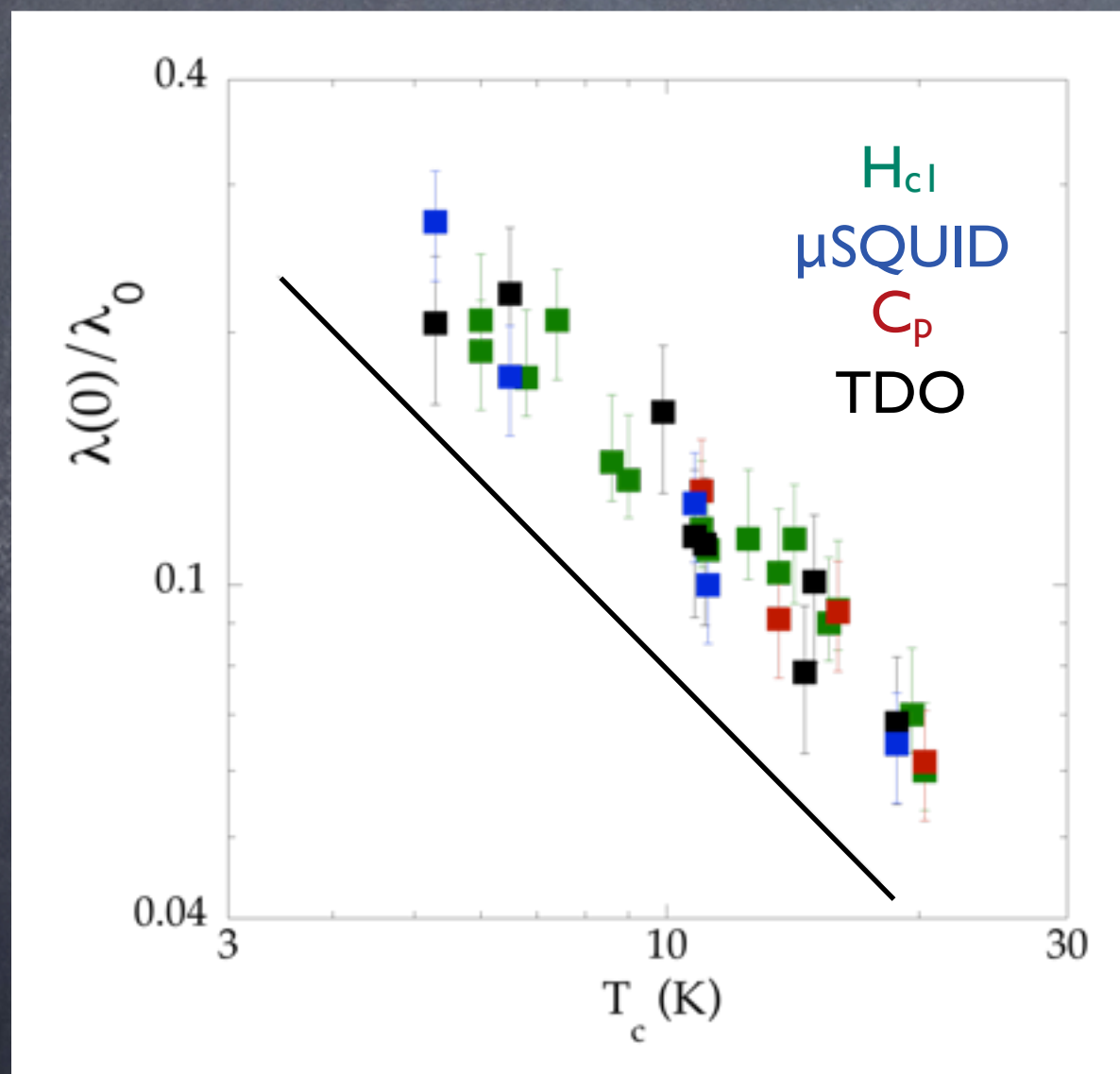
K.Hasselbach - Z.S.Wang



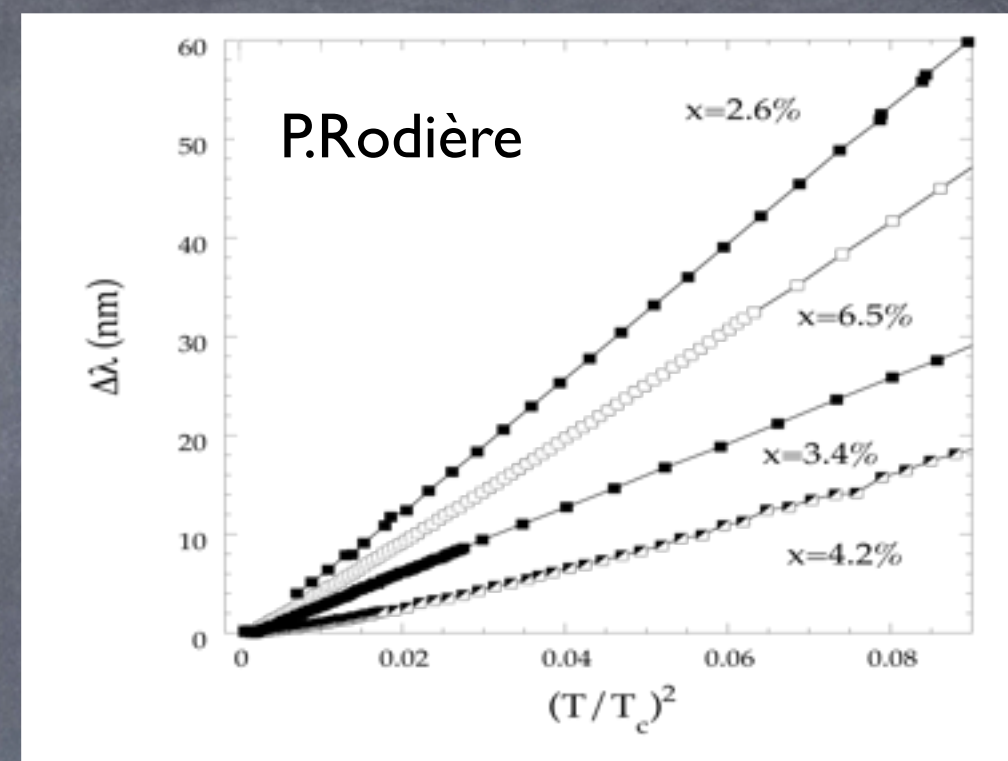


mesures «directes» :  $H_{c1}$  ou  $\mu$ SQUID  
ou indirectes : chaleur spécifique

$$\text{et : } \Delta\lambda(T) = [\lambda(0)/2] \times (T/T_c)^2$$



P.Rodière et al. - **Ba(Fe,Ni)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>** - Z.S.Wang



	$\lambda_0$ (nm)
$H_{c1}$	2900 (500)
$\mu$ SQUID	4400 (800)
$C_p$	4000 (600)
TDO	5600 (1000)

Une explication alternative :  
**fluctuations quantiques**

$$\lambda(0) \propto 1/T_c^{(z+1)/4}$$

avec  $z=2$  (exposant dynamique)



## Pnictides :

(mauvais) METAL

supraconductivité multi-bande

Fe en coordination tétraédrique

Onde de Densité de Spin

Résonnance excitations de spin

Densité superfluide réduite

effets de brisure de paires importants

Fort  $H_{c2}$  (anisotropie modérée)

Mécanisme non conventionnel

médié par les fluctuations de spin (?)

s-wave avec changement de signe

entre les différents feuillets de la SF

(noeuds dans le gap pour les dopés P ?)

## Cuprates :

ISOLANT de Mott

(répulsion de Coulomb importante)

Cu en coordination planaire

Antiferromagnétique

Résonnance excitation de spin

Densité superfluide réduite

effets de brisure de paires importants

Fort  $H_{c2}$  (forte anisotropie BSCCO)

Mécanisme non conventionnel

médié par ???

Gap de symétrie d



# Bernt Mathias 1976

## 6 règles élémentaires pour une recherche fructueuse de nouveaux supraconducteurs

- layered structures are good, cubic symmetry is best
- high density of electronic states is good
- transition metals are good
- magnetism is essential
- stay away from insulators
- stay away from theorists  
but electronic structure calculations are important  
(FS should match the structure of spin excitations)

