

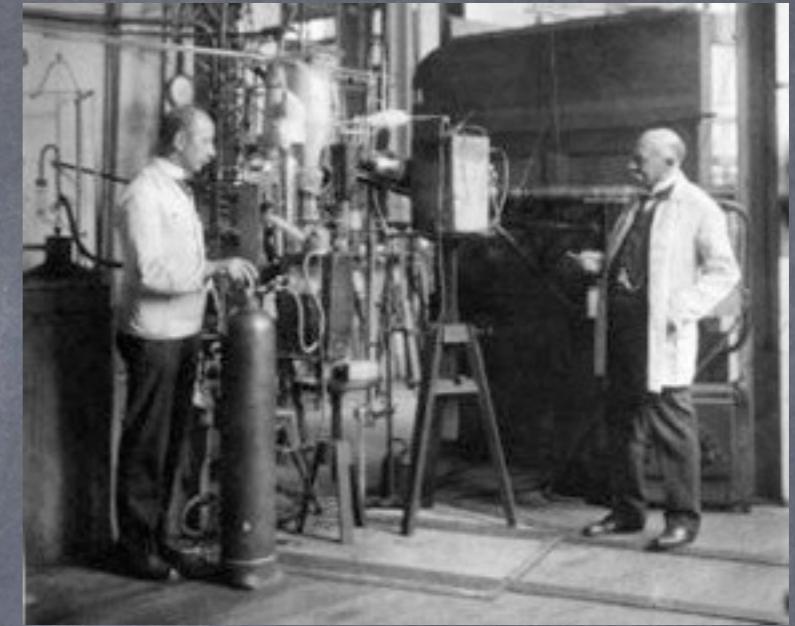
# Les nouveaux supraconducteurs à base de Fer\*

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

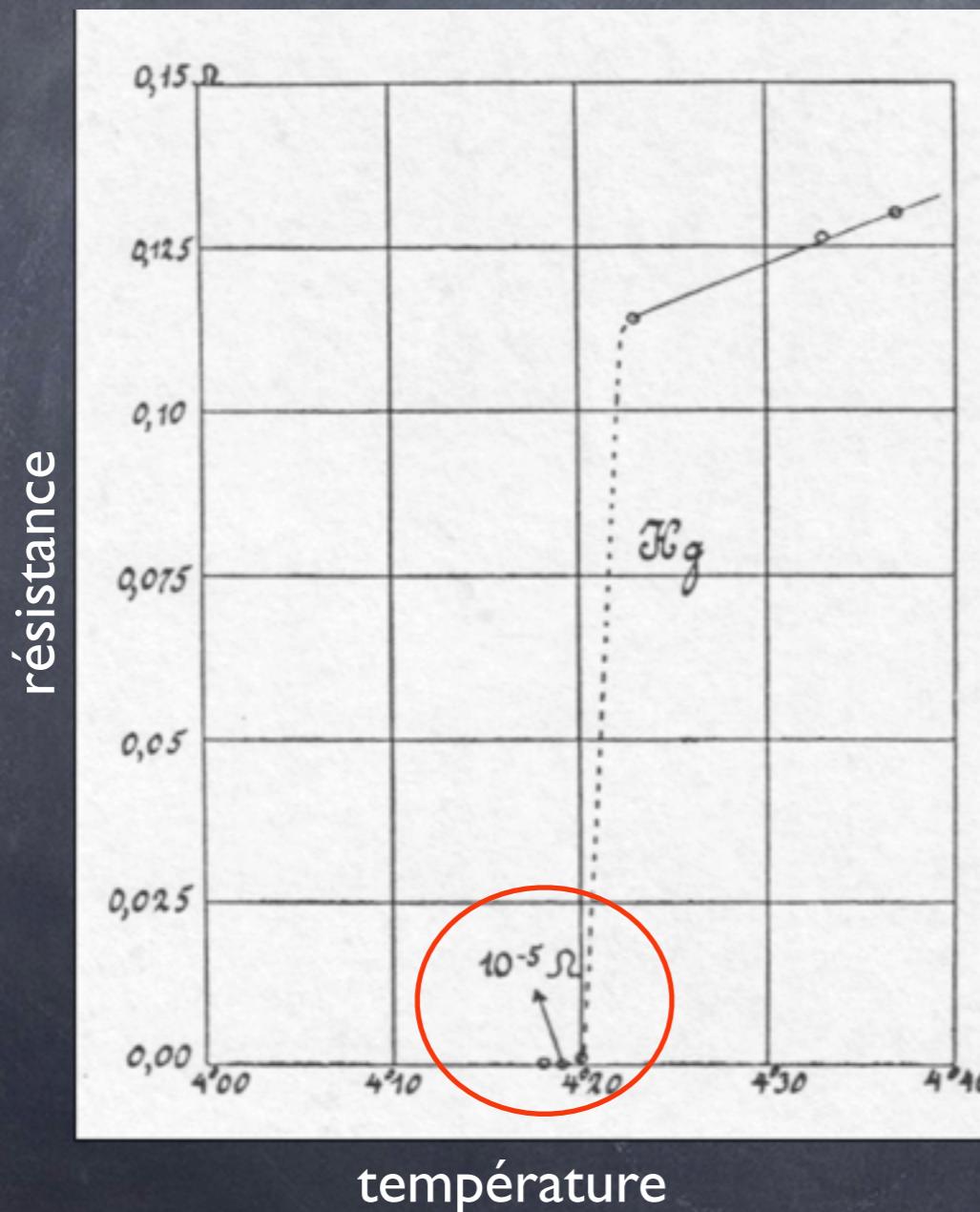
# UN PEU D'HISTOIRE...

1900

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



1950



2000

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

**R = 0**  
 $R \sim 10000x$  plus faible que à 4.3K  
File & Mills (1963)  $\rho_{NbZr} < 10^{-23} \Omega\text{cm}$

1900

1950

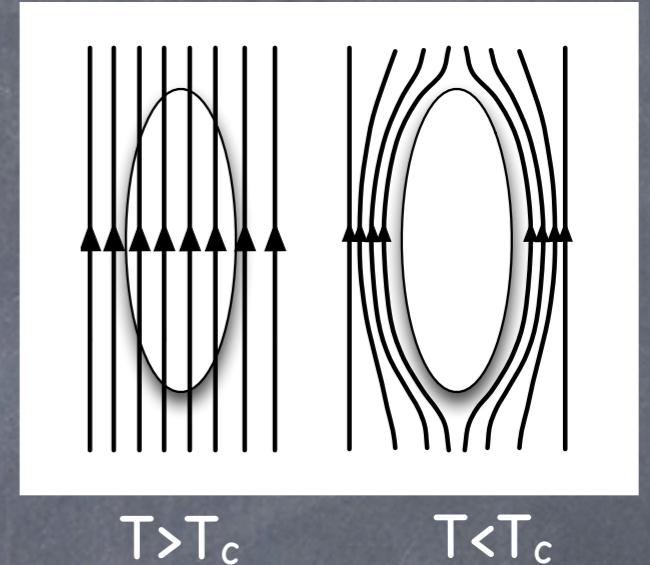
2000

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

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

$$\mathbf{B} = 0$$

sous certaines conditions...



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

réponse électromagnétique (équations de Maxwell + R=0 et B → 0)

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

prédit l'existence d'une **longueur de pénétration**

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

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

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

1900

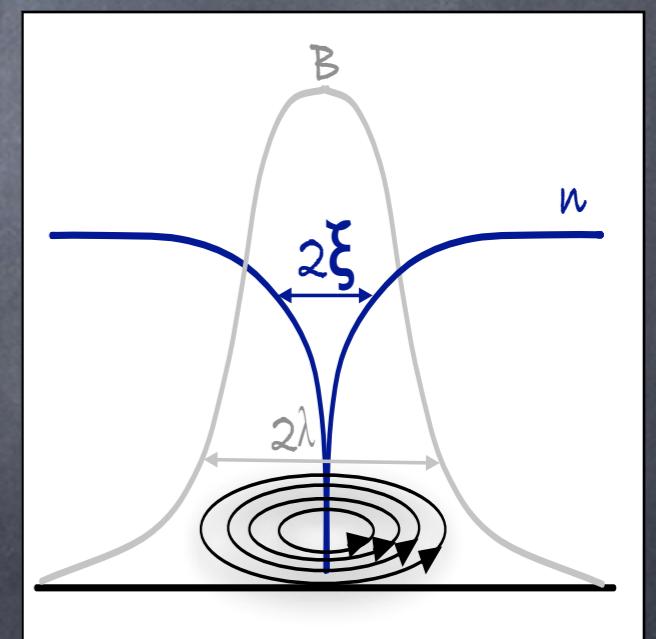
1950

2000

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 → effet Josephson, Brian (1940,-) prix Nobel 1973 → SQUID)

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

Alekseï Abrikosov, (1928-) prix Nobel 2003  
existence de **VORTEX pour  $\lambda > \xi$**  (1957)  
supraconducteurs de type II  
(type I pour  $\lambda < \xi$ )



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

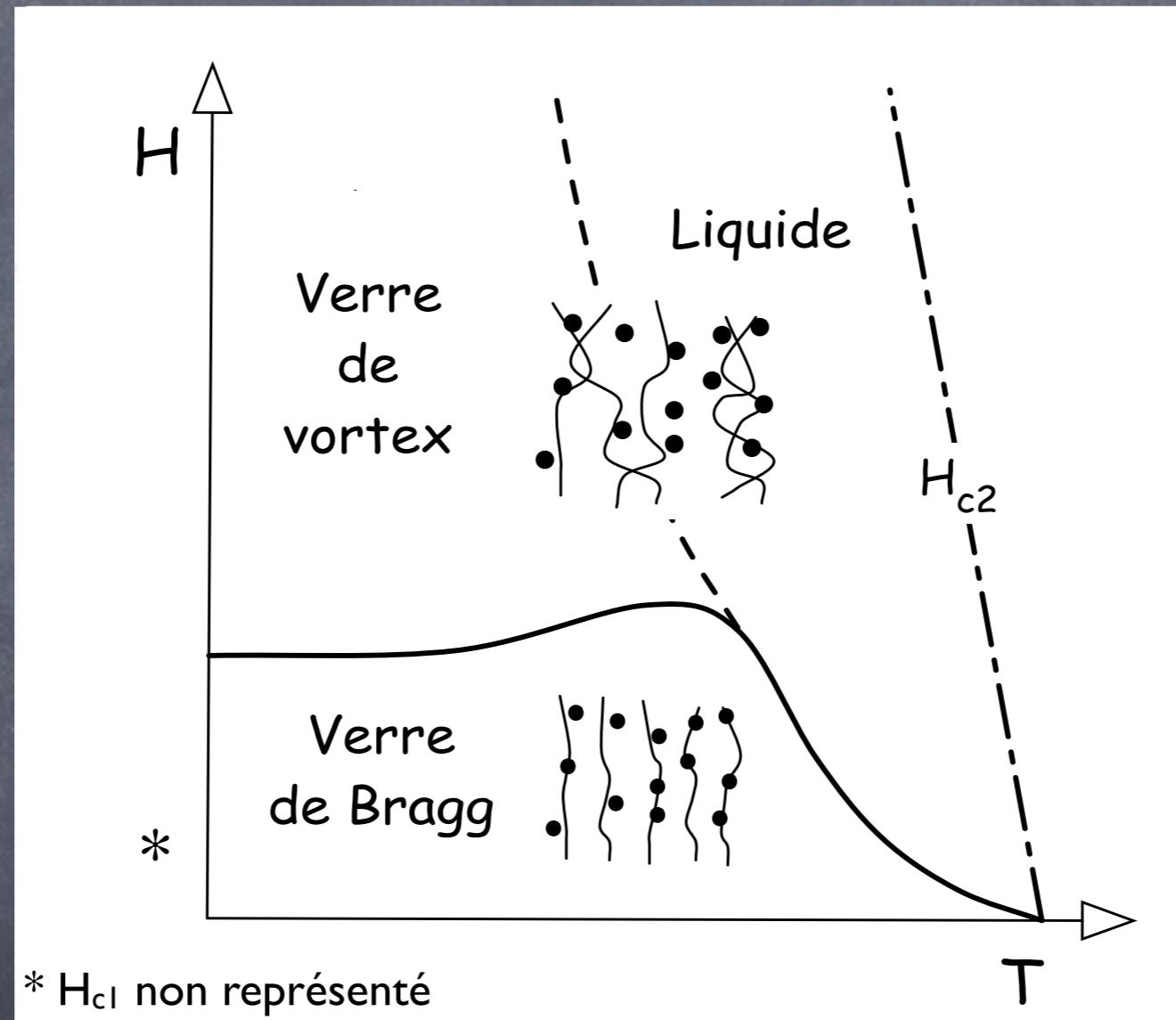
→ existence d'un état **MIXTE**

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

~ qq Tesla

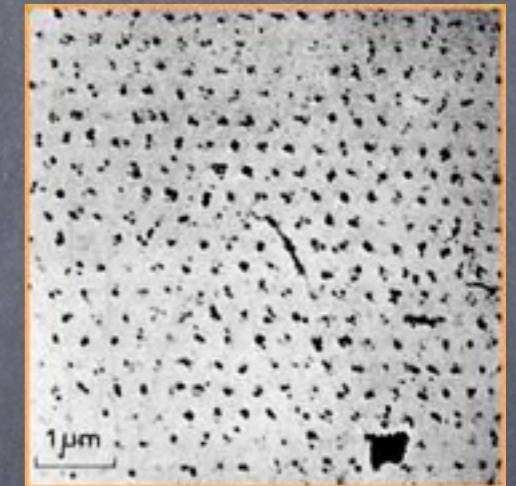
$$\xi \sim \text{qq } 10 \text{ \AA}$$

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



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

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



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

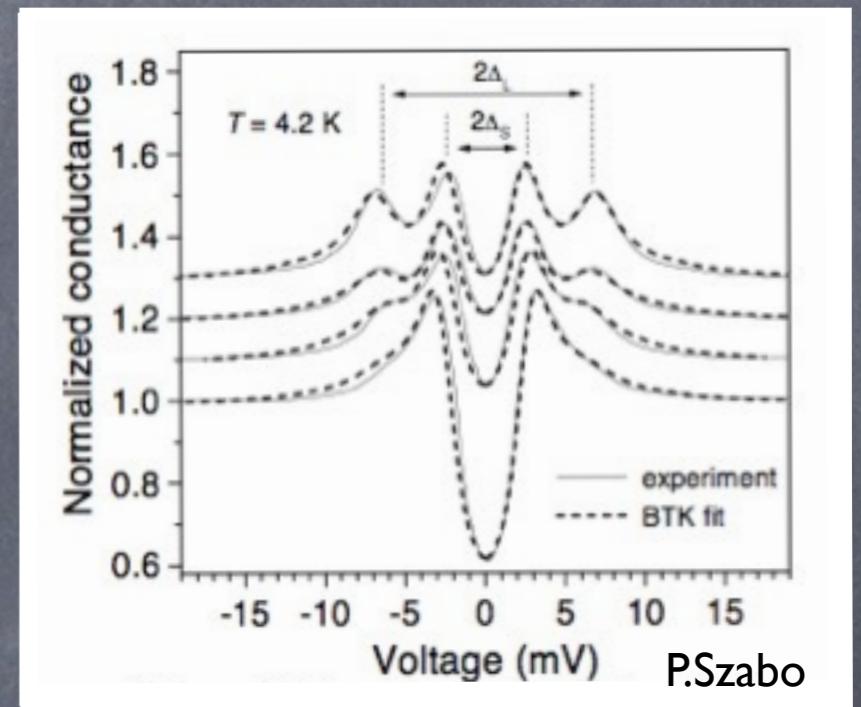
1900

1950

2000

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**

## voir plusieurs ! MgB<sub>2</sub> : 200 !



\* d'une jonction N/S

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

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

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

1900

1950

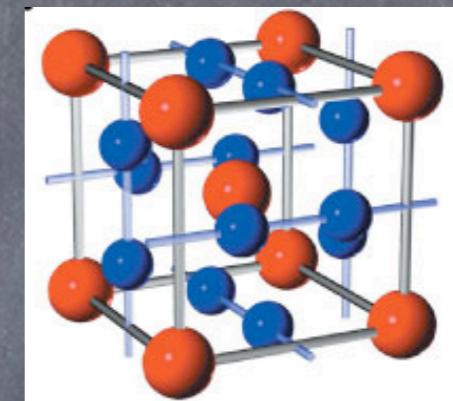
2000

## 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...**

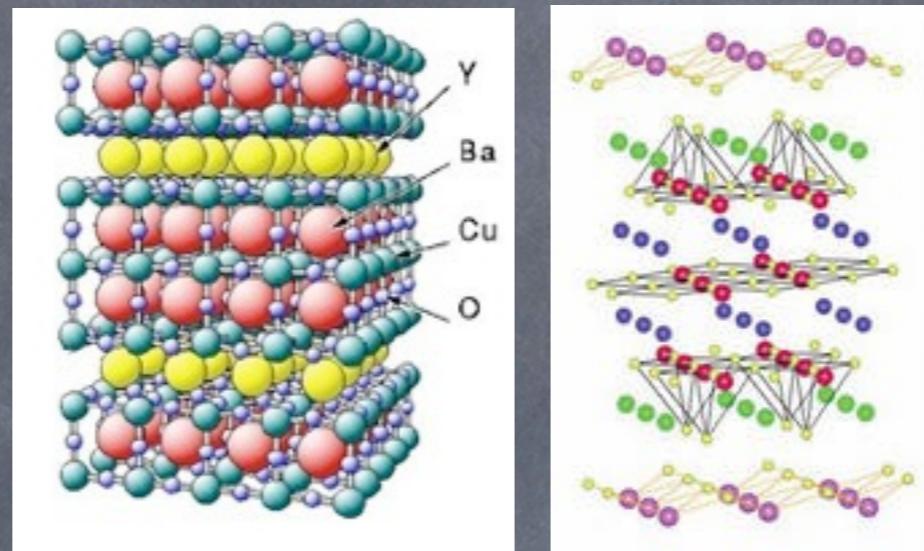
Bernt Mathias 1976

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)



$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.3}$   
 $T_c = 138K$

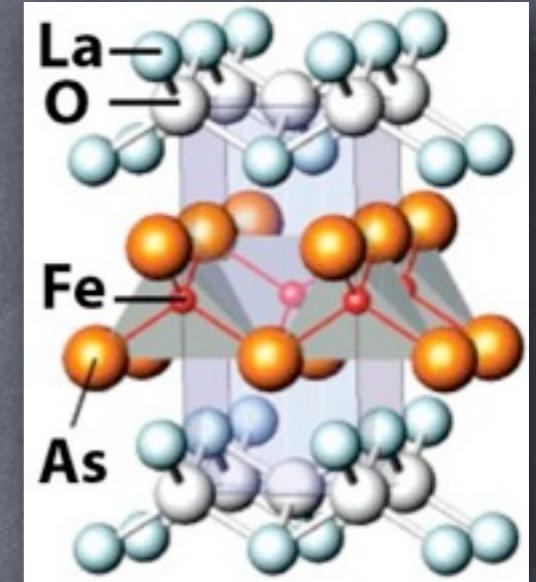
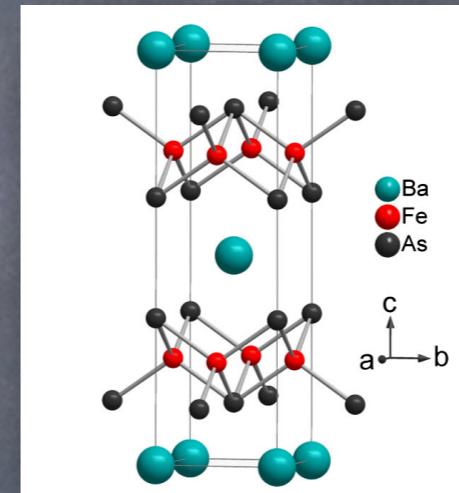
**A noter également en 2001 :  $MgB_2$  : 40K,  
mais aussi les autres **systèmes covalents**  
en cage [ $K_3C_{60}$  (30K), Clathrates de Si (8K)] ou pas [ $C:B$  (10K),  $Si:B$ (1K)]  
avec des prédictions très *optimistes* :  $Li_xBC : T_c \sim 150K$  s'il existait....**

**2008 : Les pnictides :  $Sm(O,F)FeAs : 55K$**

- ⦿ 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 -**1111** (Kamihara et al., Takahashi et al.)

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



Phase -**122** (Rotter et al.)

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

substitution isovalente (pas de dopage électronique)

Phase -**111** (Tapp et al.)  $\text{Li}_{1-y}\text{FeAs} \sim 18\text{K}$

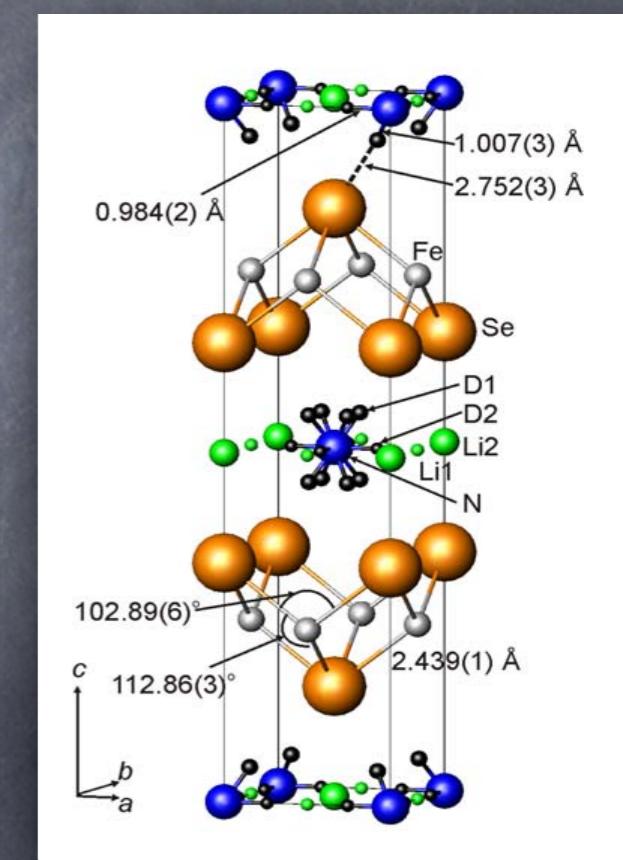
Phase -**11** :  $\text{Fe}_{1+\varepsilon}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$

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.)

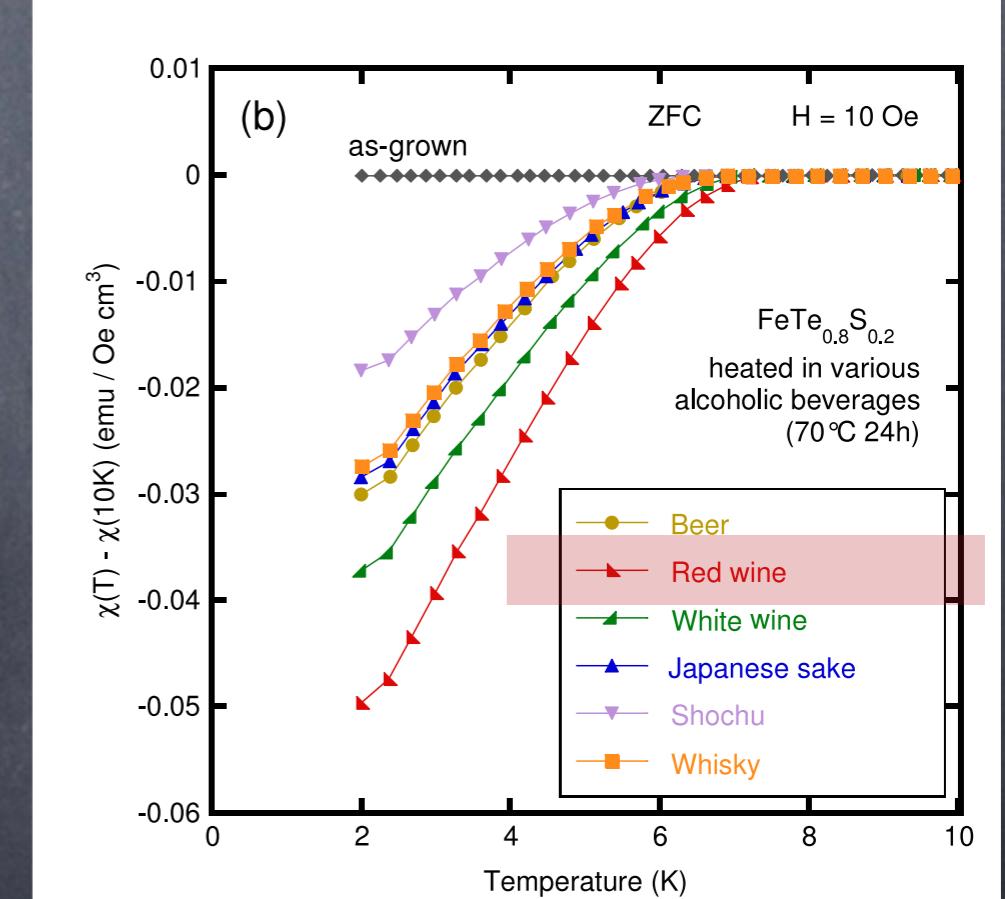
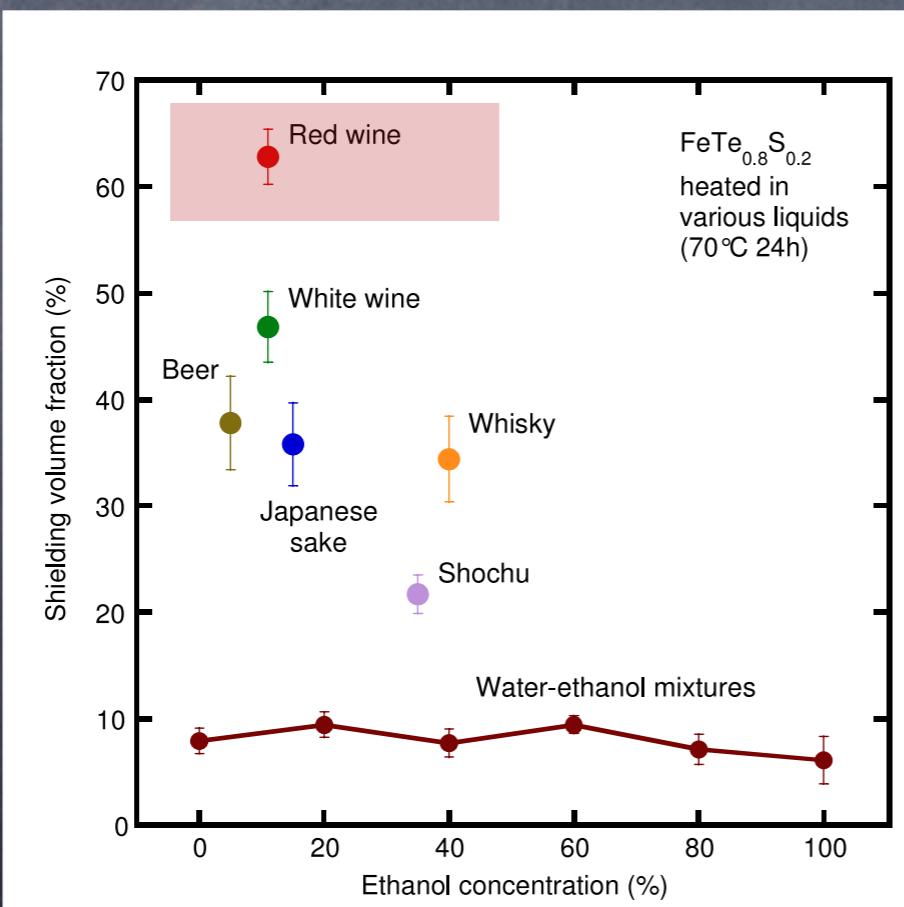


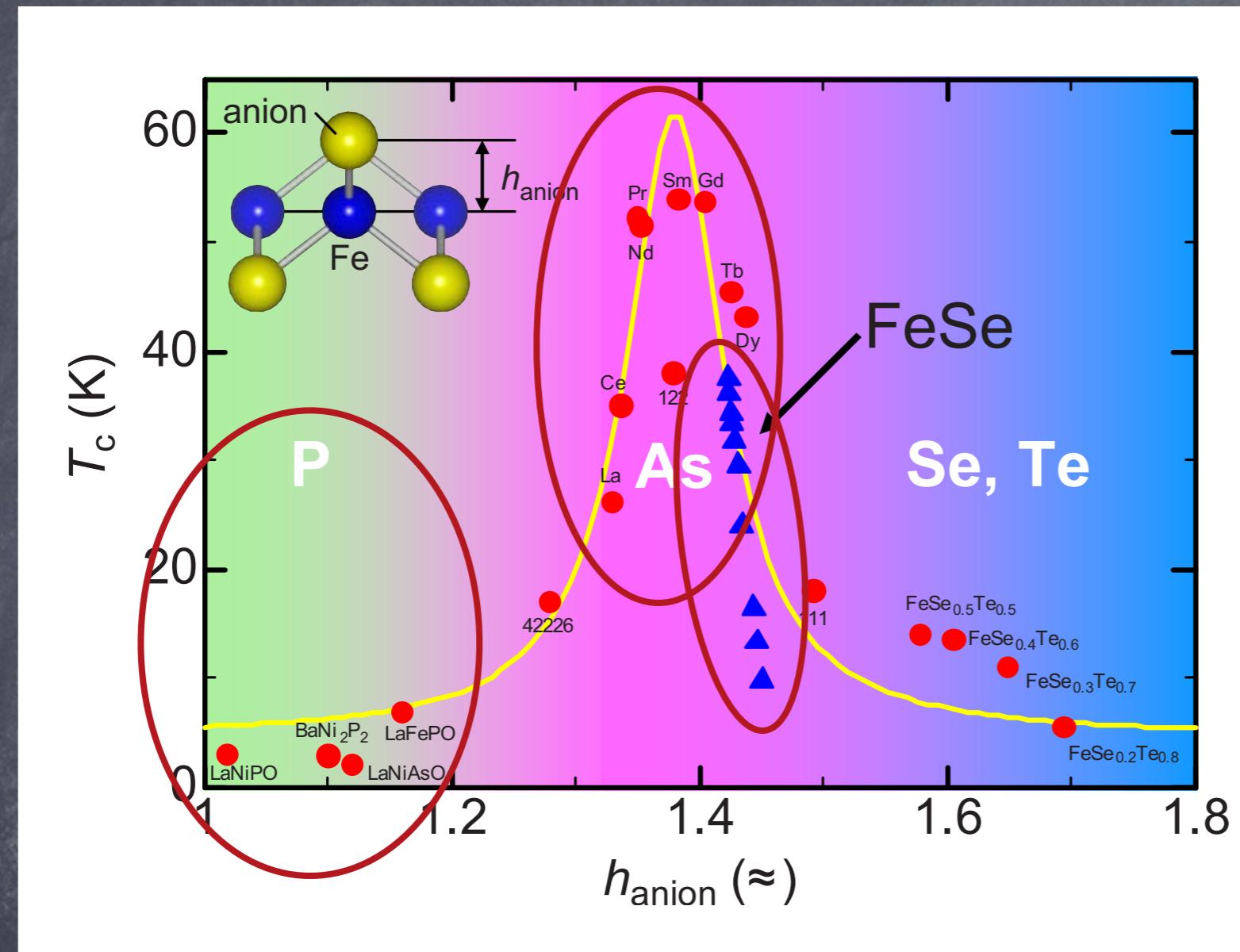
A noter  $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (Burrard-Lucas et al.)  $\sim 43\text{K}$

# 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  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$





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

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

Taille de la lanthanide dans  
les **1111** (FeAs)  
 **$T_c$  max** pour Sm  
**tétraèdre "parfait"**

Influence de la pression  
(ici FeSe-**11**)

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

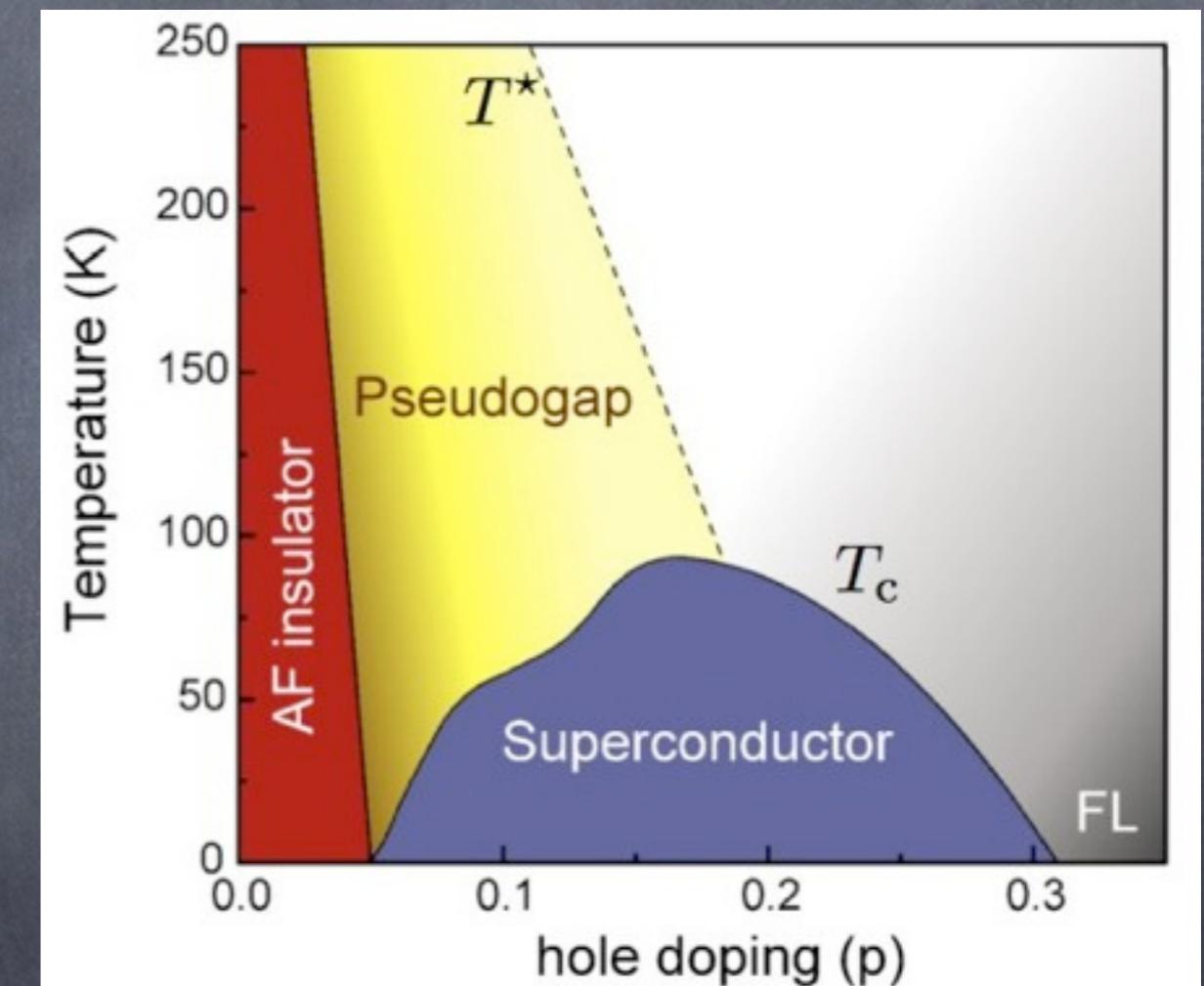
- un nouveau composé aux propriétés inconnues
- la compétition entre supraconductivité et magnétisme

**comme les cuprates ?**

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

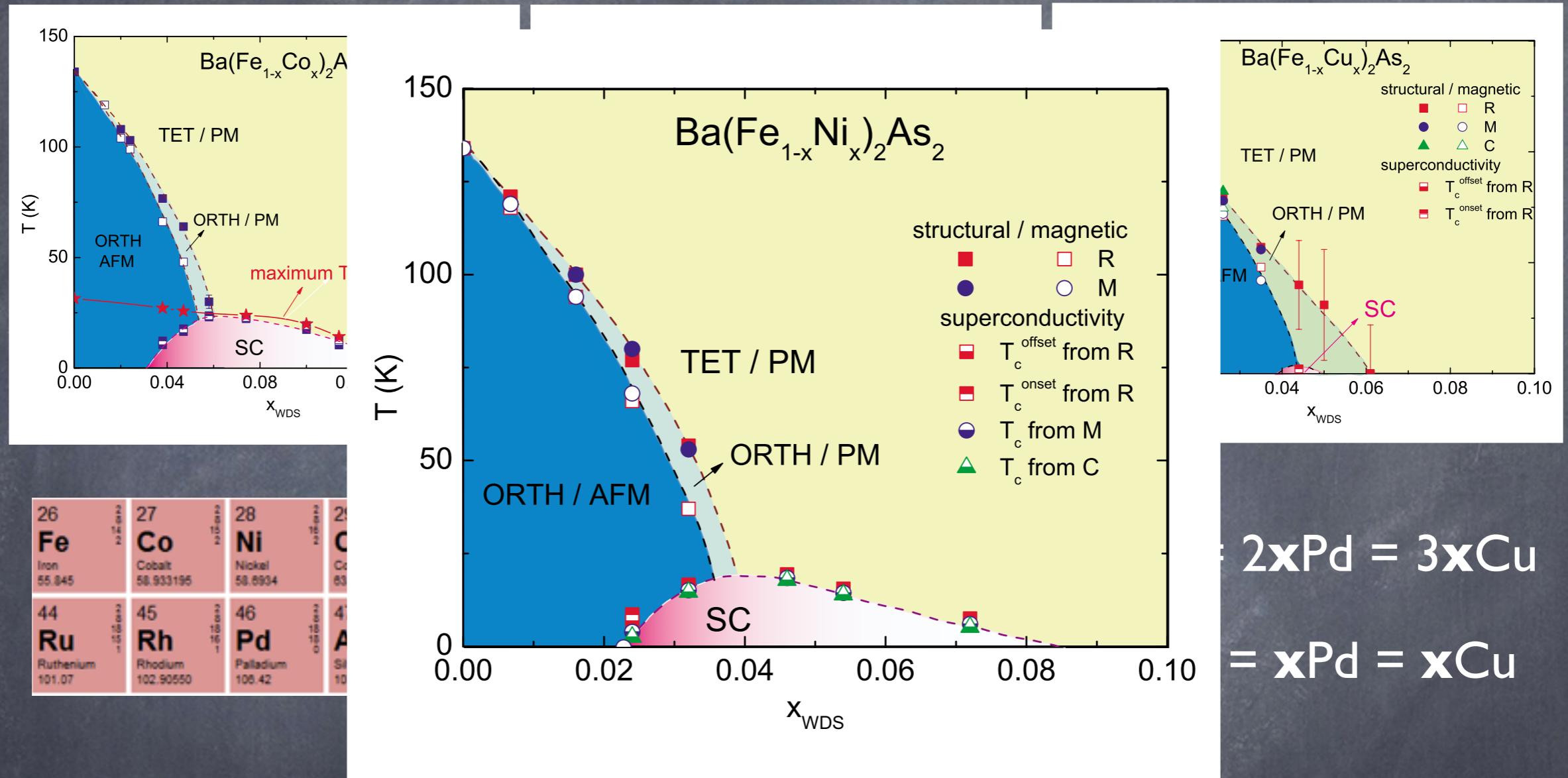
**ou un mécanisme originale**

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



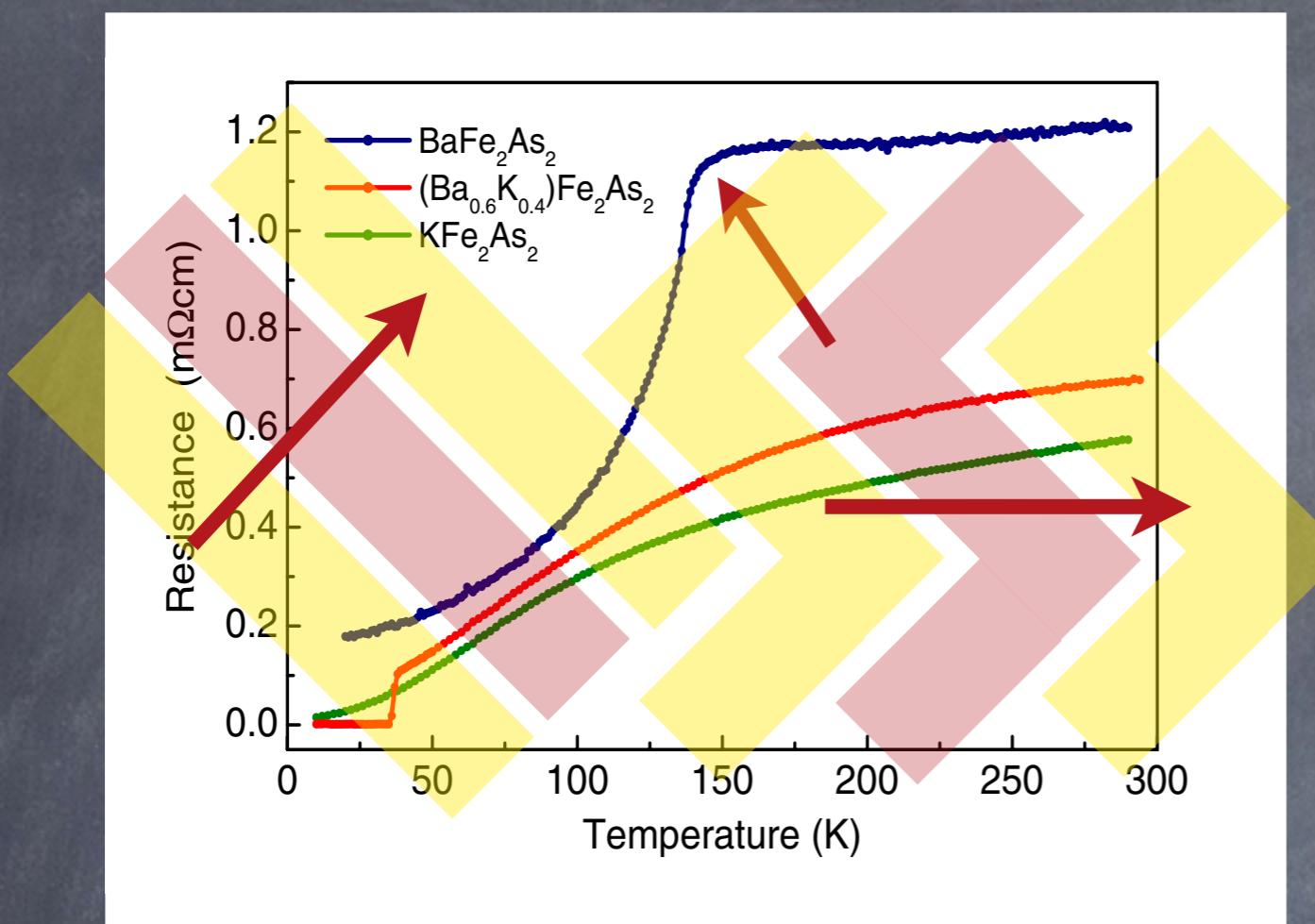
# un diagramme de phase "générique".... (en tout cas pour les 122)

Thaler et al.



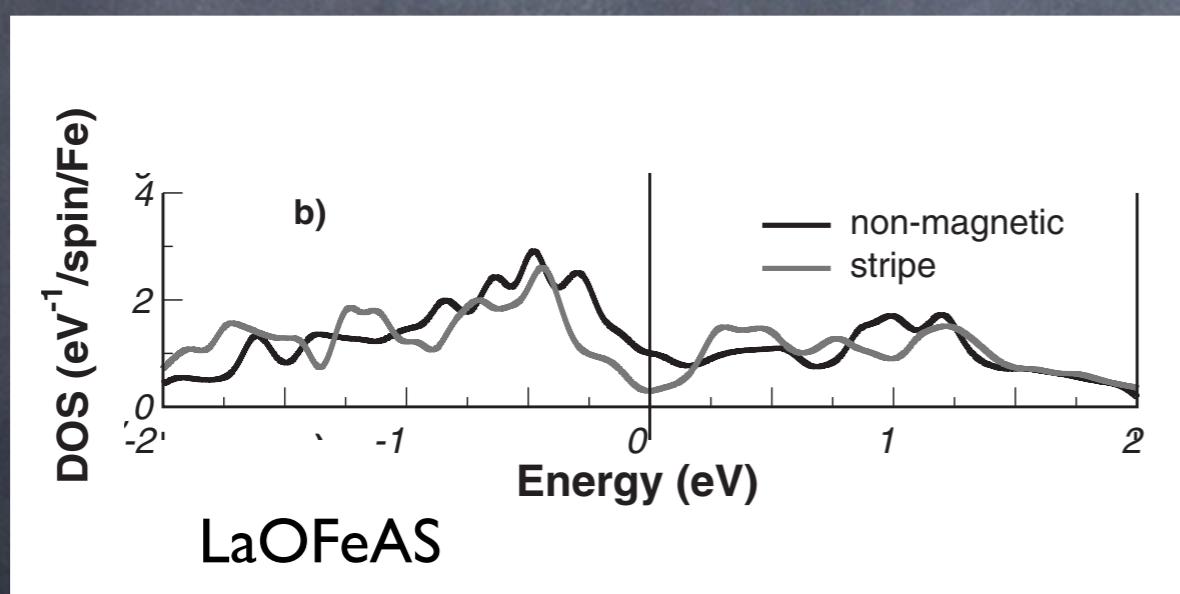
La supraconductivité également être induite  
par substitution **isotopique Fe/Ru**

Moment de Ru < Moment de Fe



**“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>eme</sup>  
voisin pour la structure zig-zag)

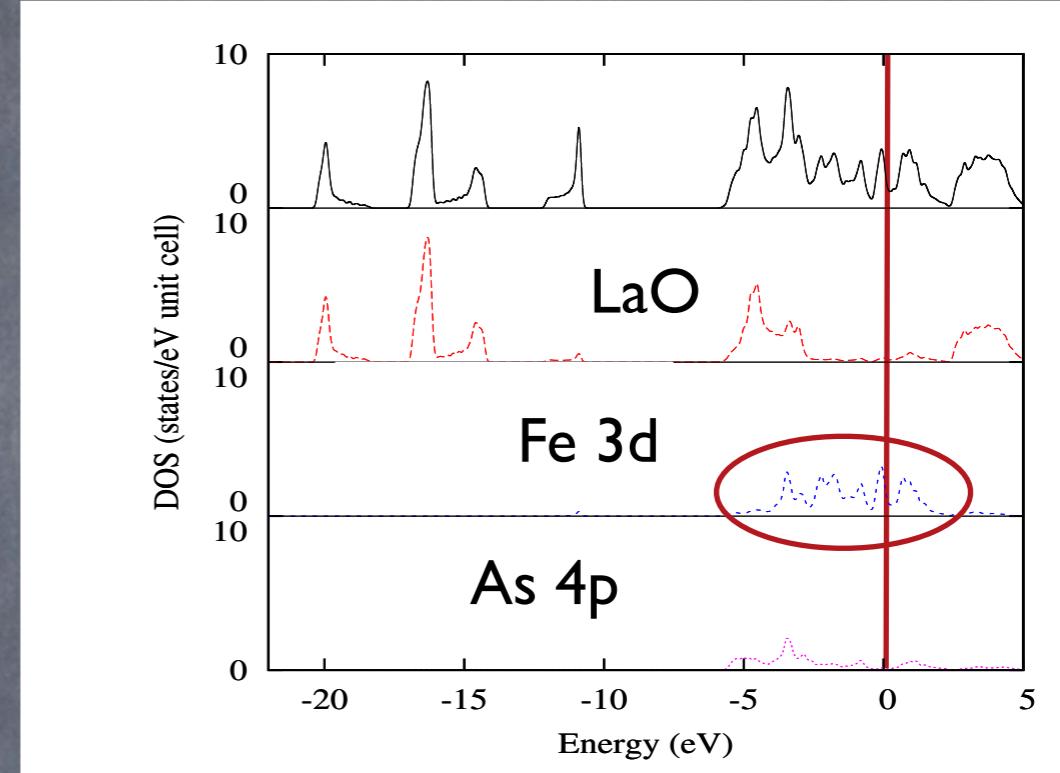
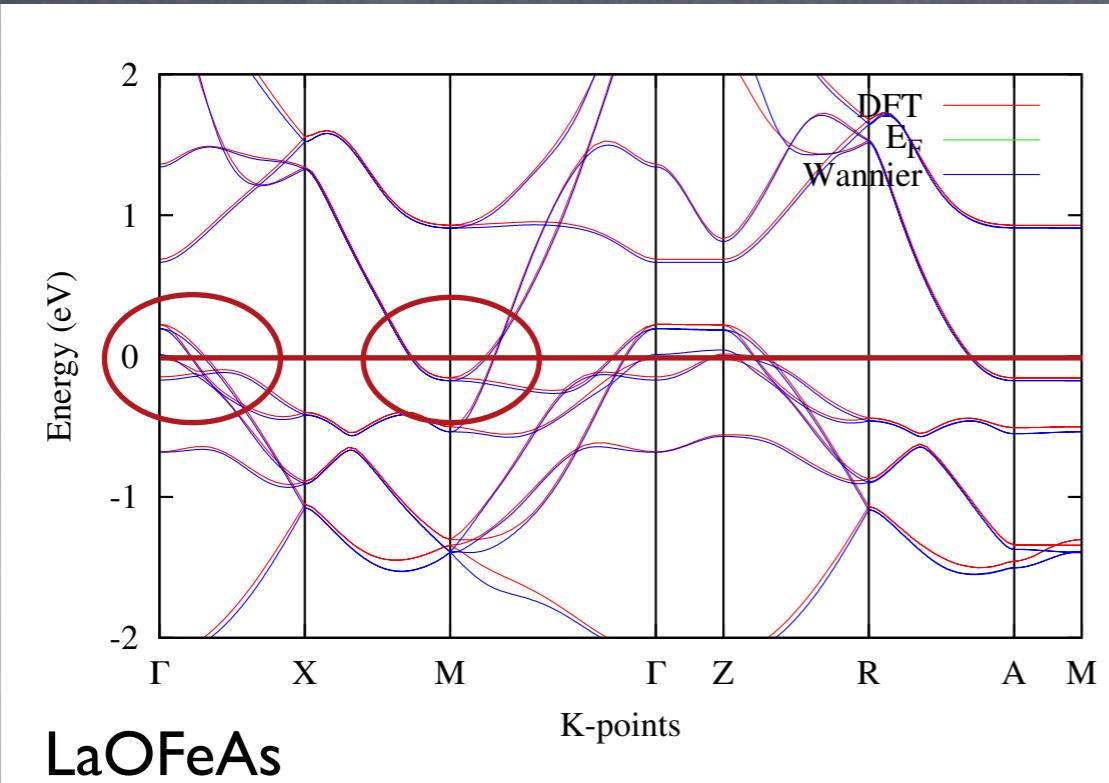


Johannes et al.

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

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

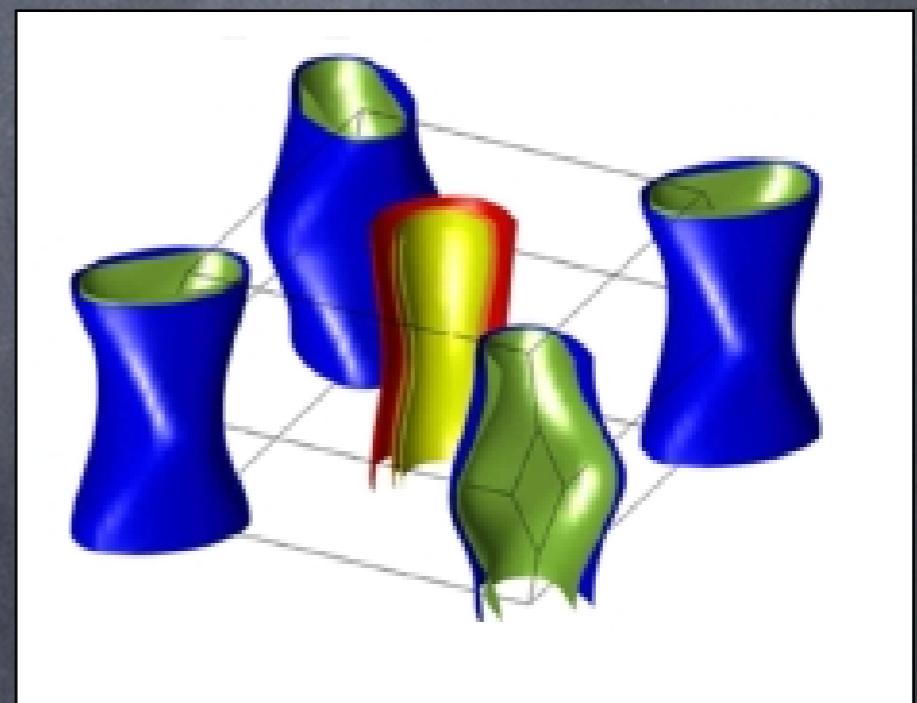
# symétrie du (des) gap(s)



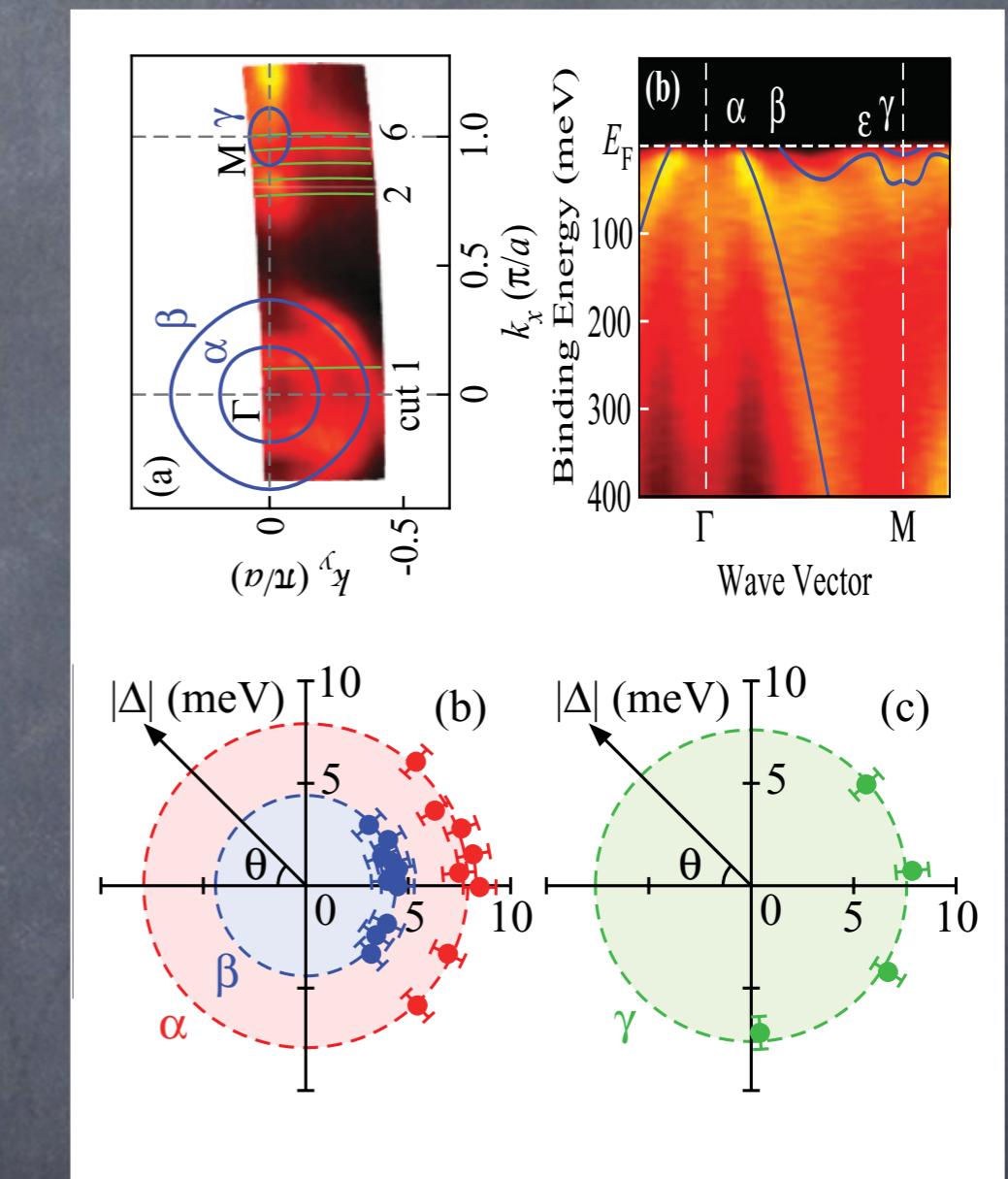
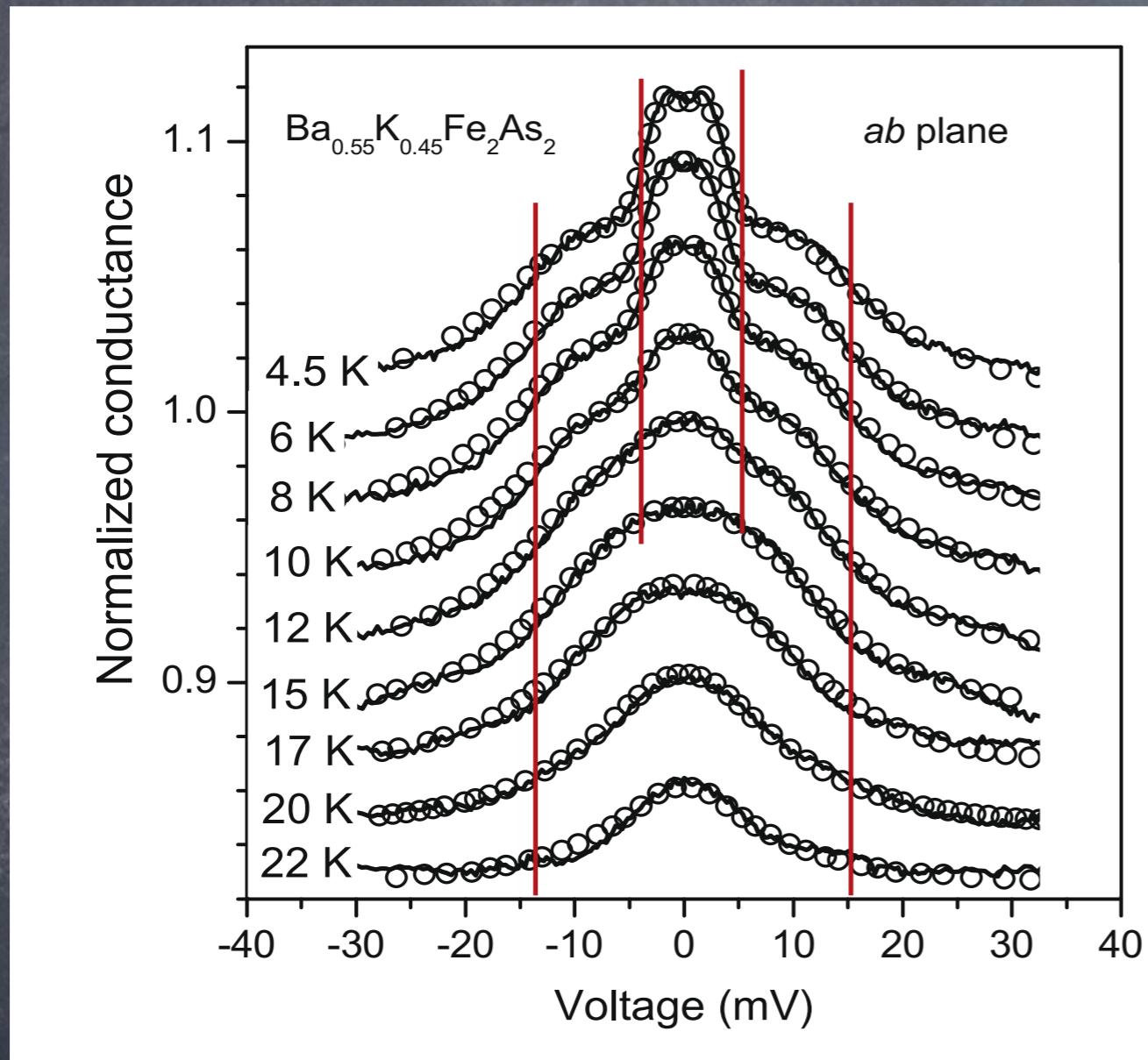
poches **d'électrons** (M) et **de trous** ( $\Gamma$ )



Supraconductivité  
Multigap ?

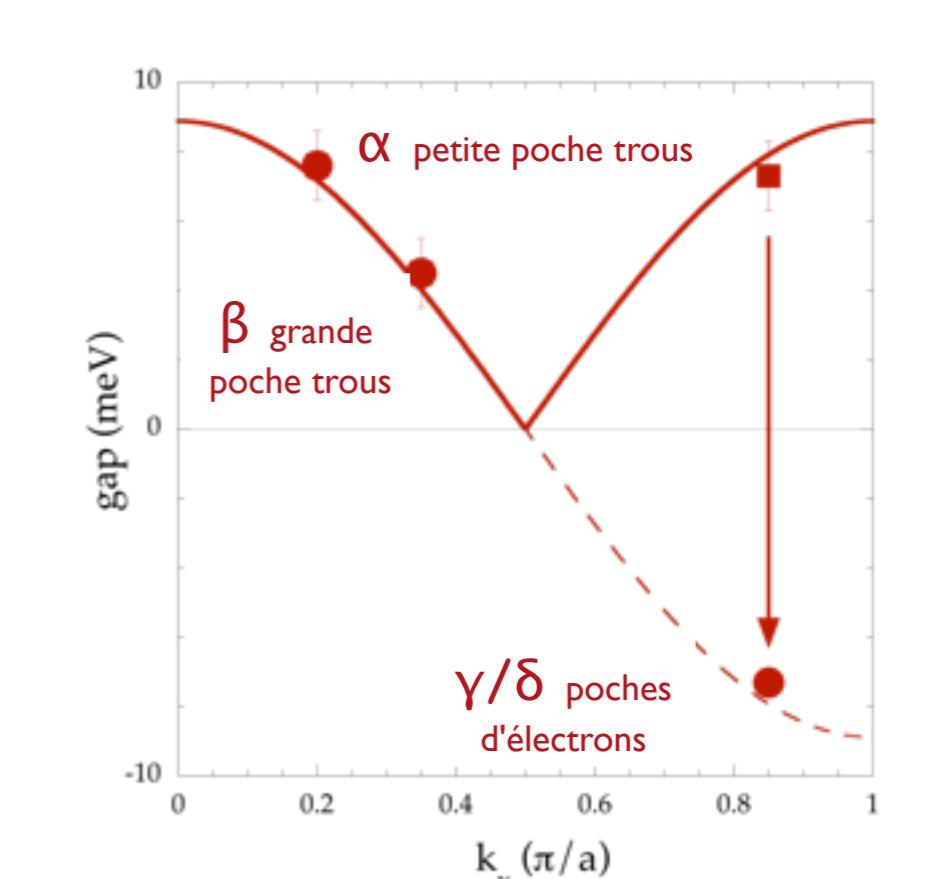
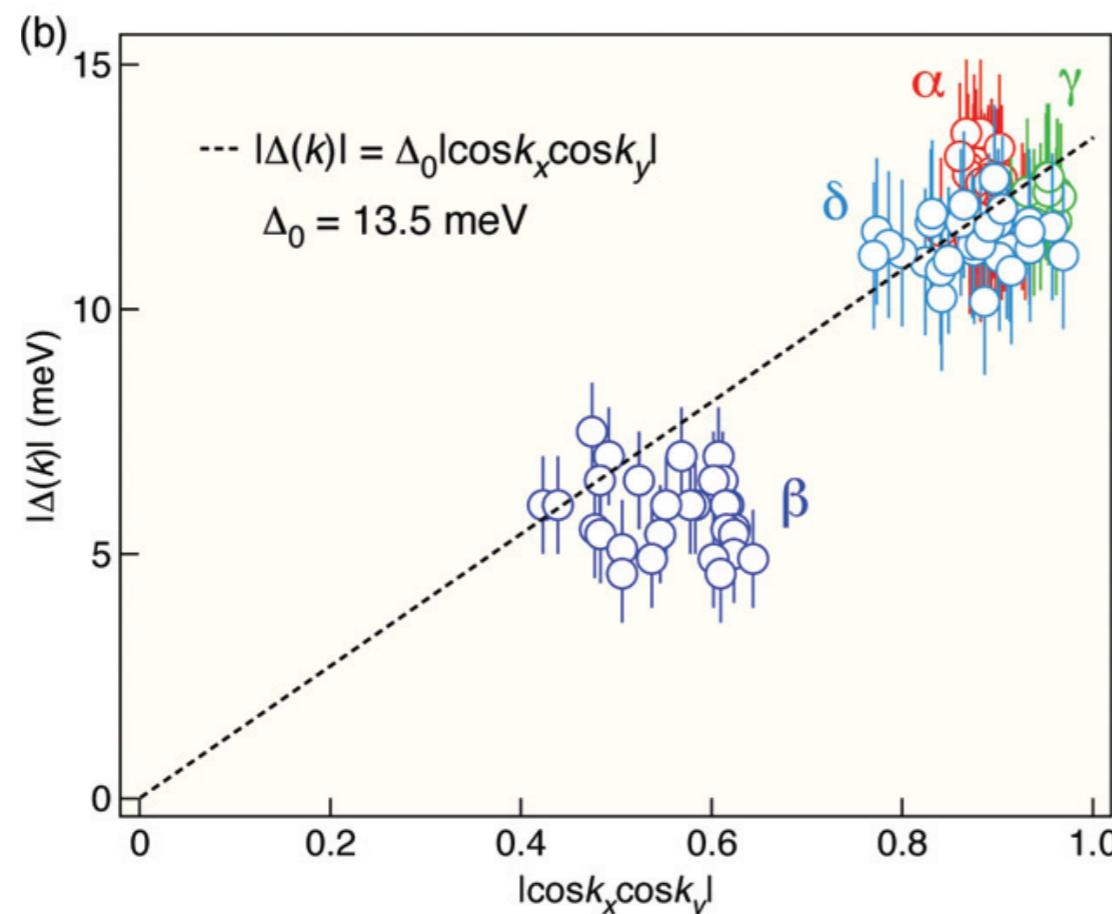


symétrie du (des) gap(s)



Szabo et al.

confirmée par  
spectroscopie de pointe



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

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

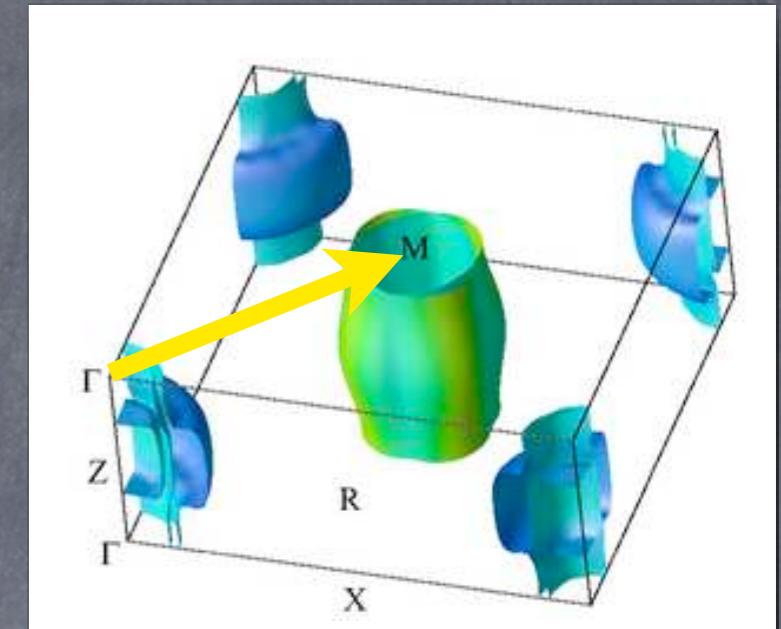
symétrie  $s_{x^2y^2} = s_{\pm}$

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

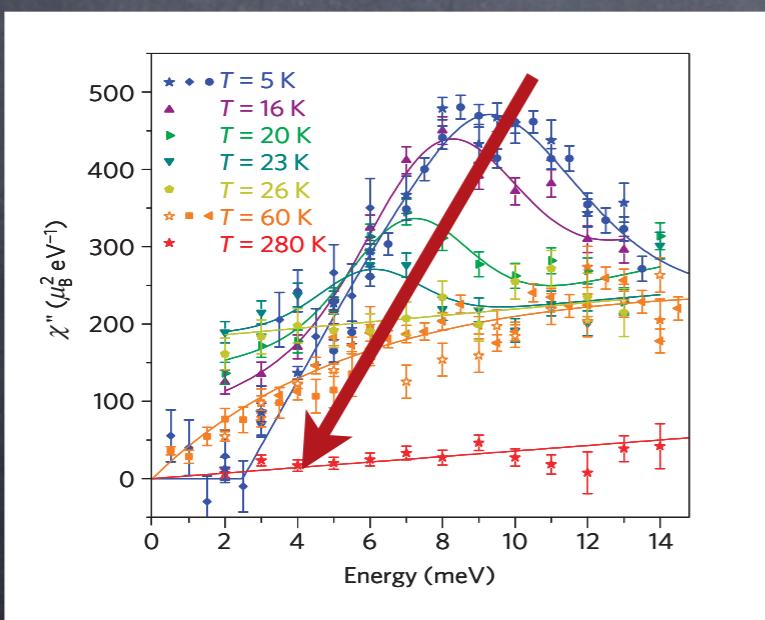
# symétrie du (des) gap(s)

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

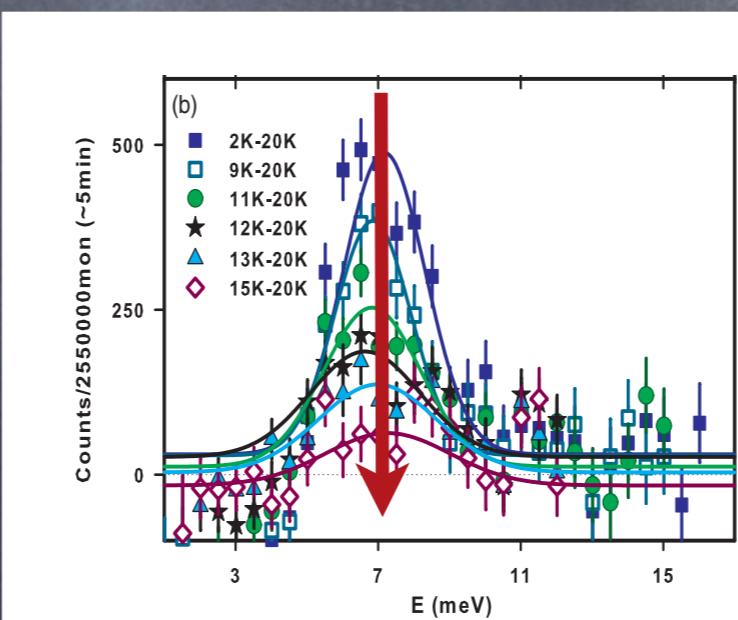
$$E_r(0) \sim 4\text{-}5 \text{ } k_B T_c \text{ (Lumsden et al.)}$$



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  $\text{MgB}_2$ )



Co-122, Inosov et al.

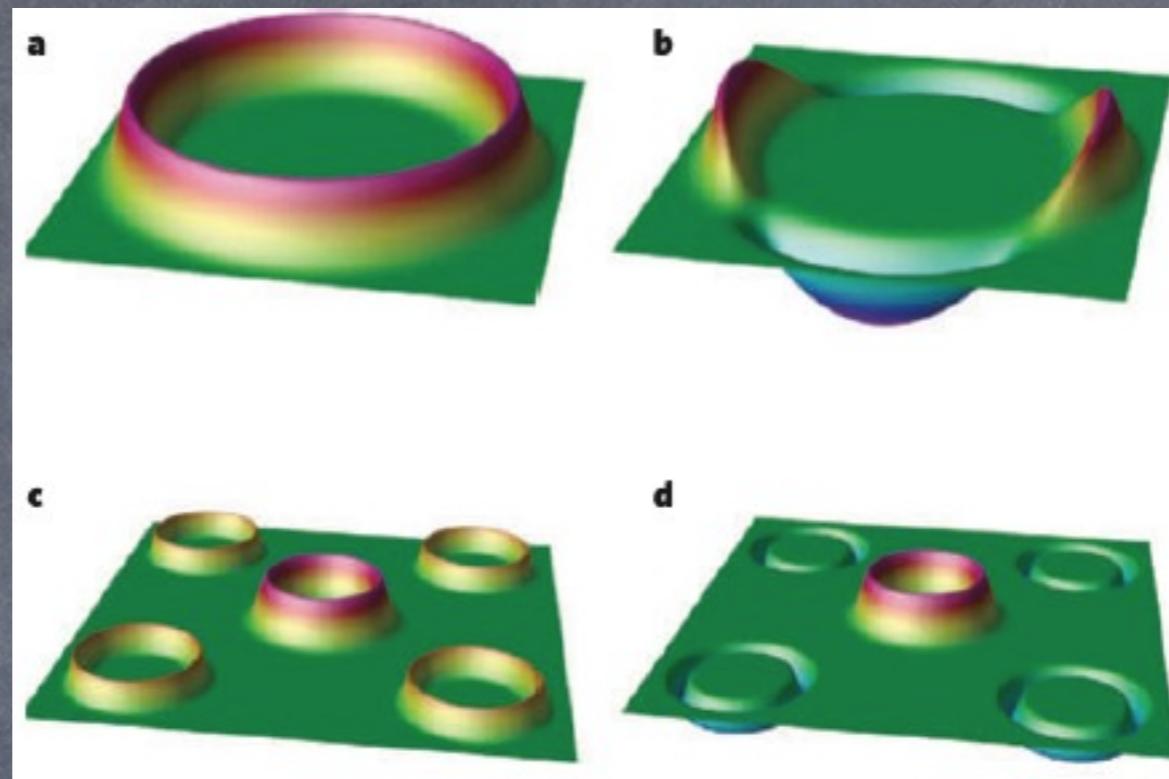


Fe(Se,Te), Harriger et al.

MAIS  $E_r(T)$  suit l'évolution du gap dans les pnictide et  $E_r$  **independant** de T dans  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$  ?

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

**MgB<sub>2</sub>**  
**deux** paramètre  
d'ordre (gap)  
couplés, isotropes  
et de même signe,  
associés à deux  
nappes distinctes  
de la SF



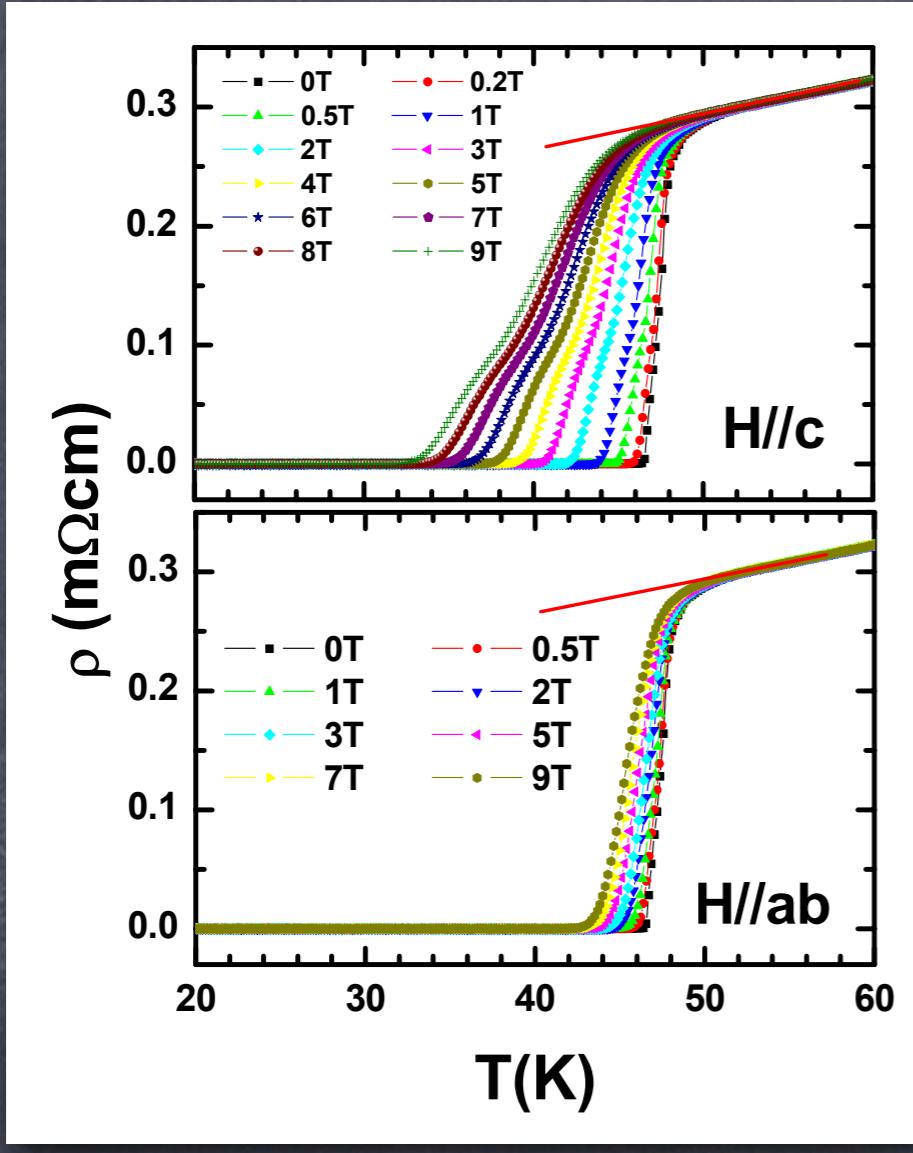
Cuprates  
un paramètre  
d'ordre (gap) changant  
de signe sur **la SF**

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

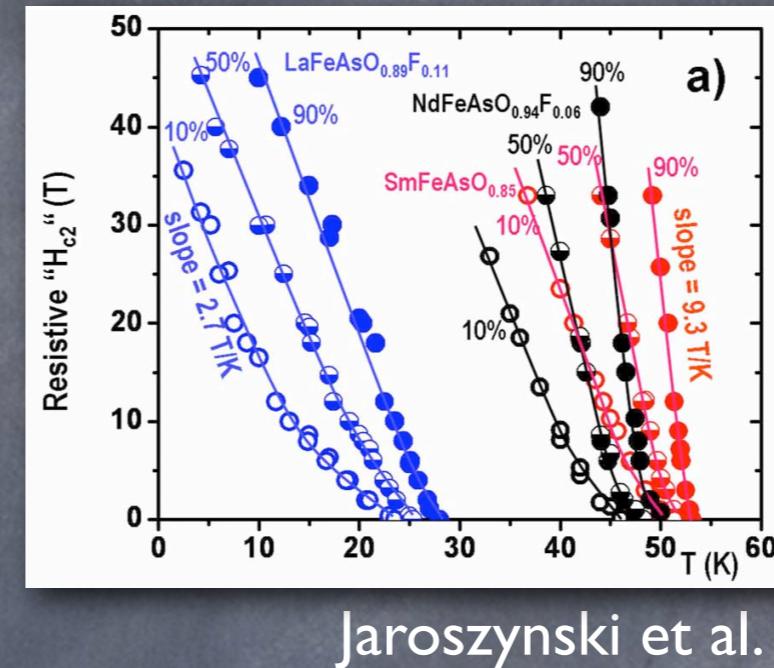
grande sensibilité aux défauts  
(violation du "théorème d'Anderson")  
forte diminution de la  $T_c$  liée aux diffusions par des impuretés **non**  
**magnétiques** (+ effet de "brisure de paires")  
[nous reviendrons sur ce point]

# Très fortes valeurs du champ critique supérieur

champ critique supérieur



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



Jaroszynski et al.

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

Général à tous les composés 1111 & 122

$\text{MgB}_2$  :  $\sim 0.2 \text{ T/K}$

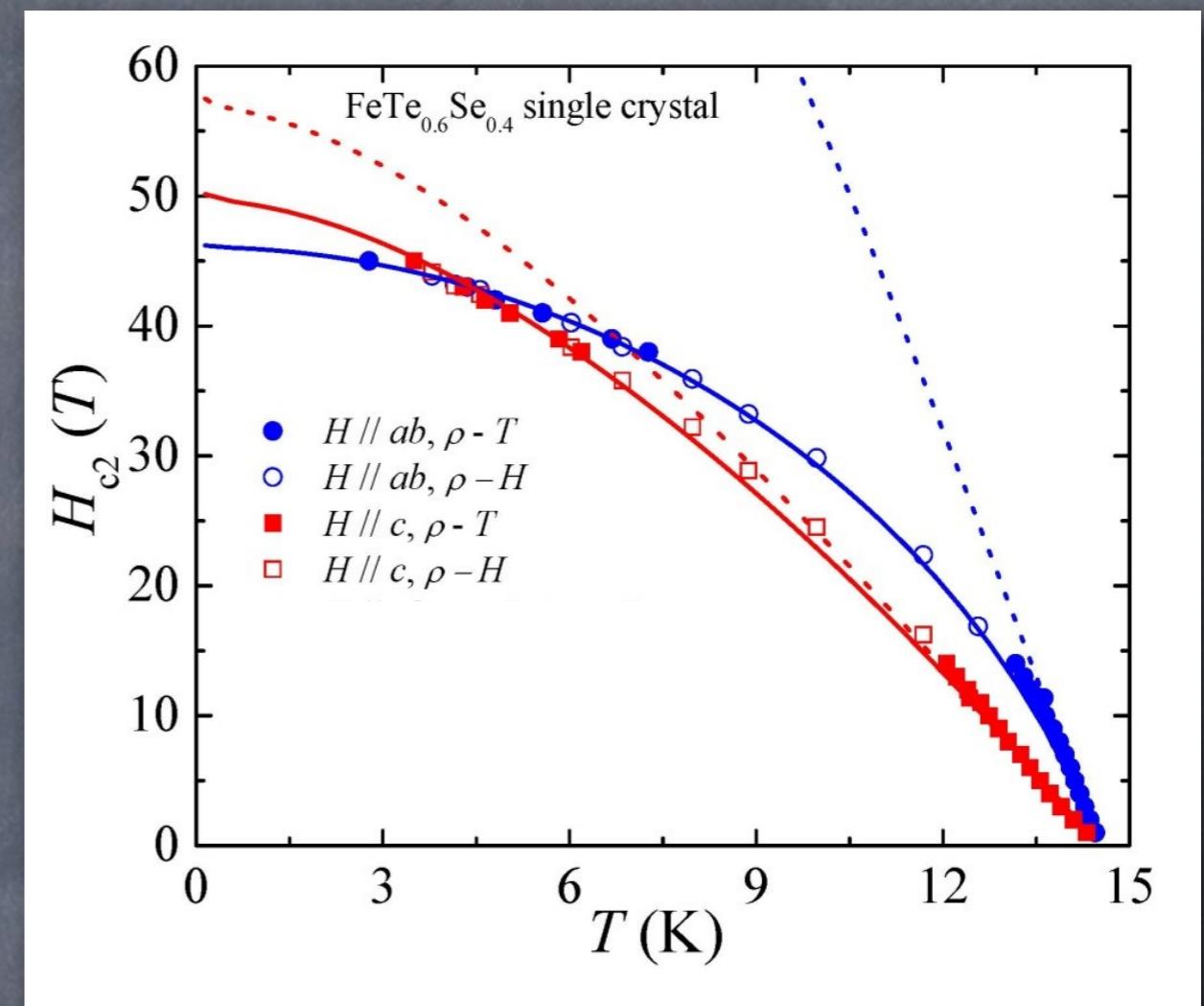
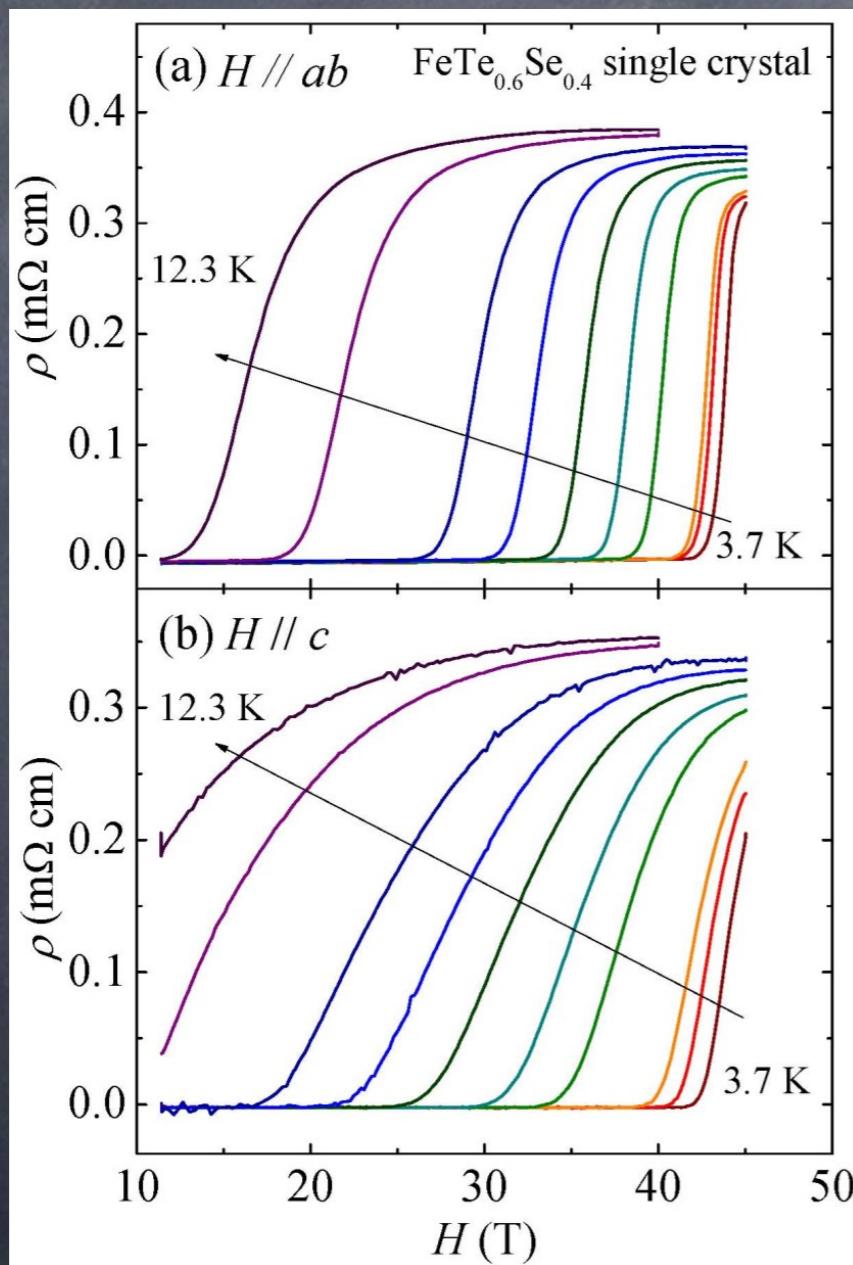
anisotropie plutôt faible  
 $\sim 4\text{-}7$  pour les 1111 to  $\sim 2$  pour les 122

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

et même plus....

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

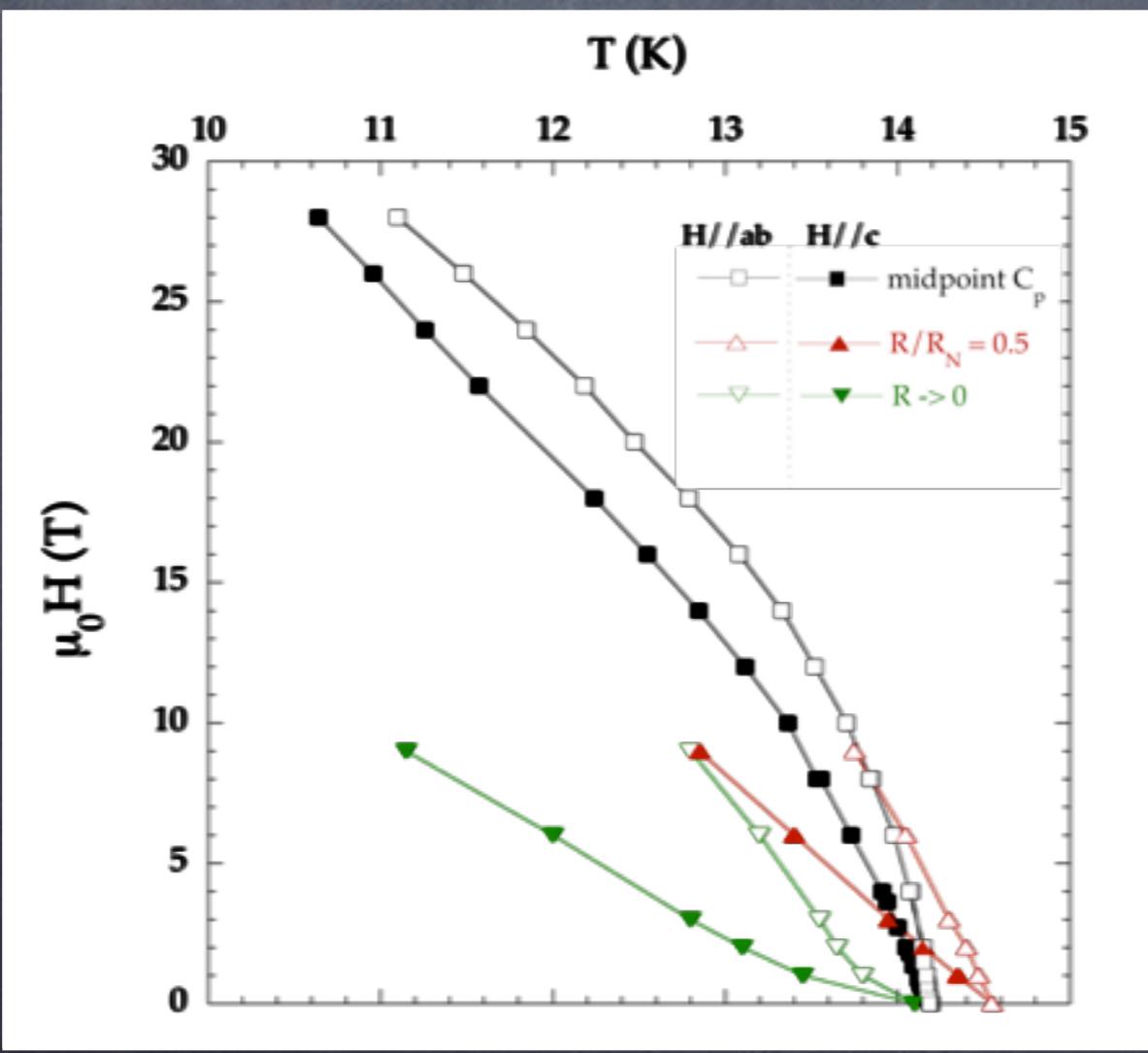
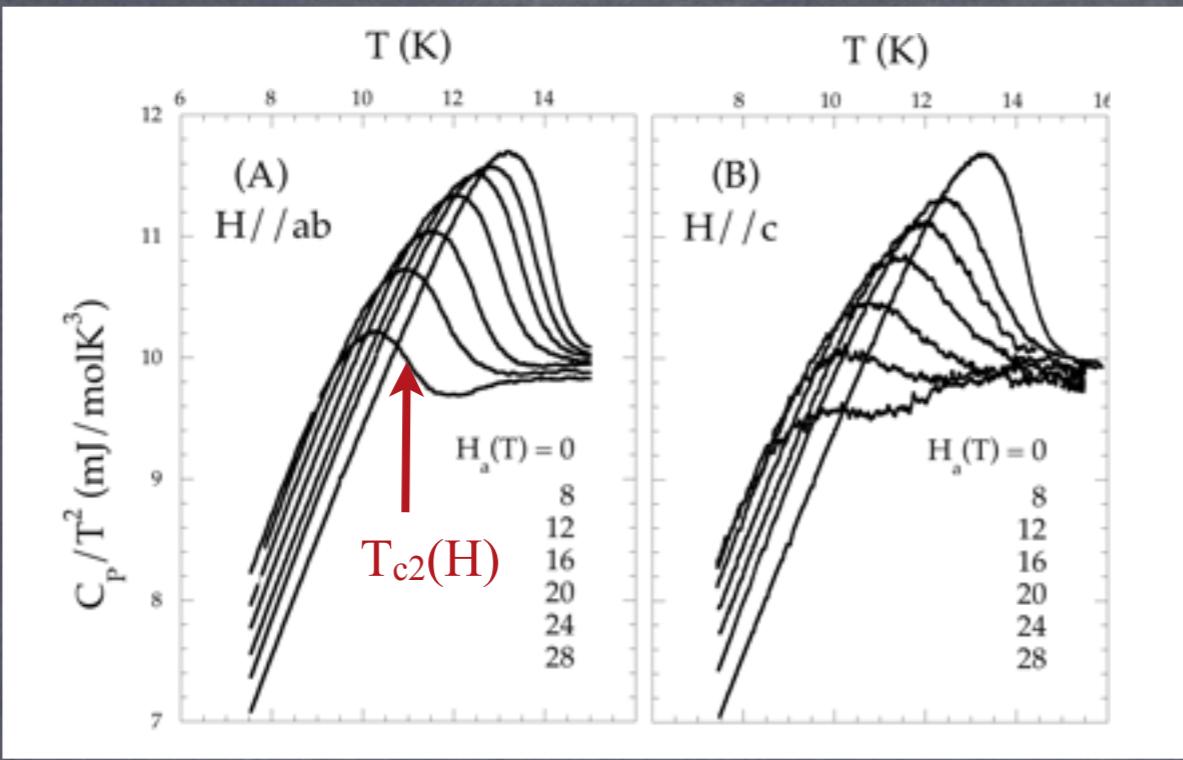
croisement  
possible des lignes  
"H<sub>c2</sub>"?



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

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

# champ critique supérieur



## Chaleur spécifique

C. Marcenat - A. Demuer

forte courbure "vers le bas"

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

pas visible en transport

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

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

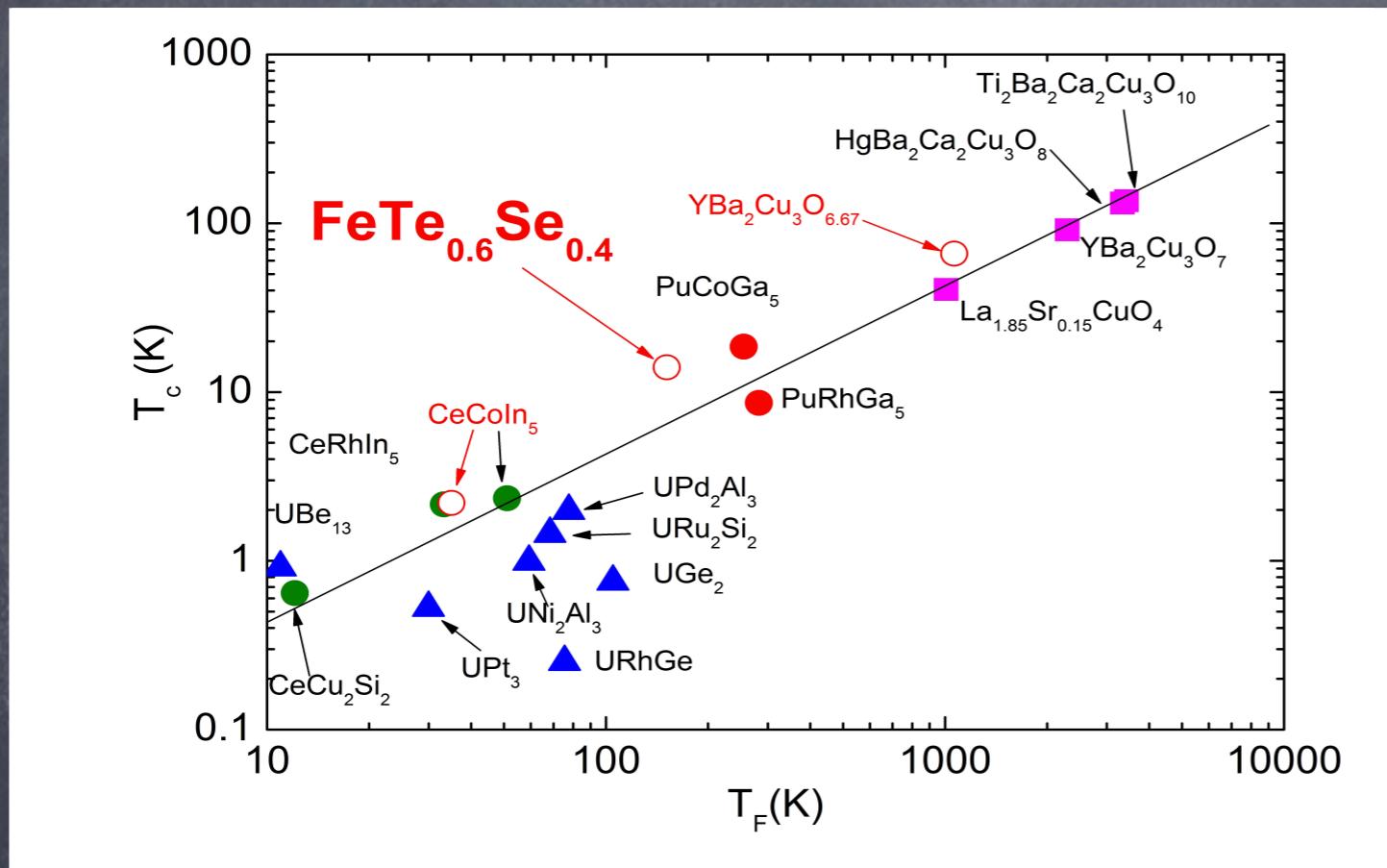
	$H \parallel c$	$H \parallel ab$
$H_o$ (T)	170	650
$H_p$ (T)	75	65

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

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

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

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

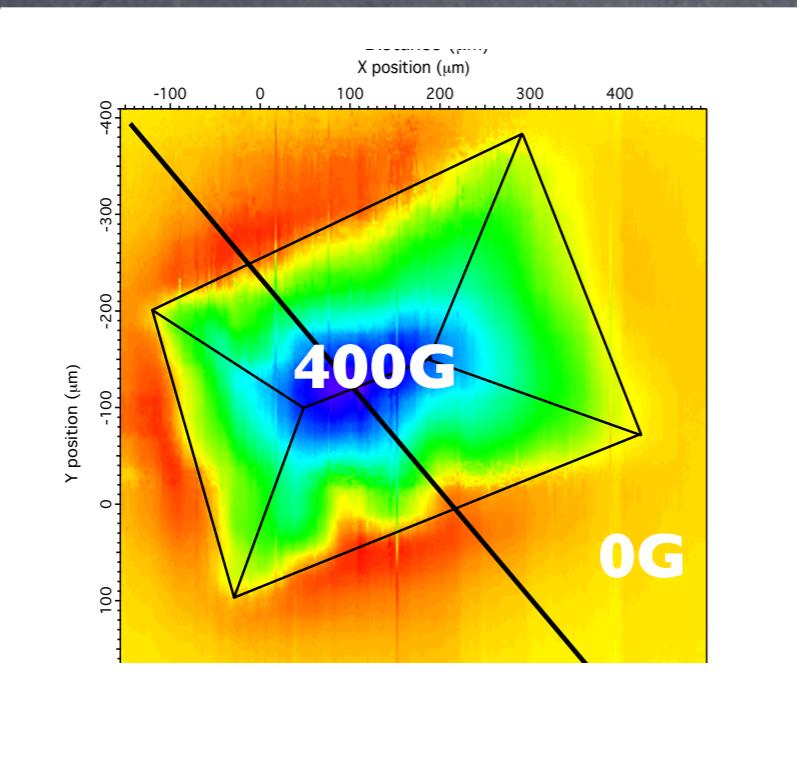
voir aussi Pourret et al.  
**forte valeur** du  
coefficient de Seebeck

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

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

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

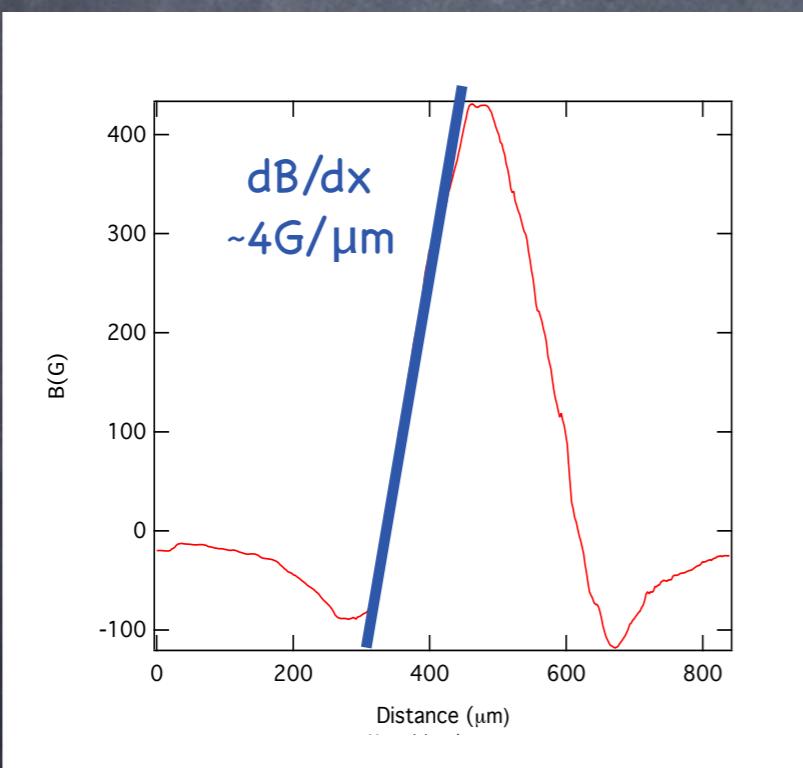
# Piégeage et fluage des vortex



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  
 $\text{Ba}(\text{Ni,Fe})_2\text{As}_2$  - 4.2K

Après une excursion en champ ( $H_a \gg H_{c1}$ )  
une grande partie des vortex restent  
**piégés** même pour  $H=0$

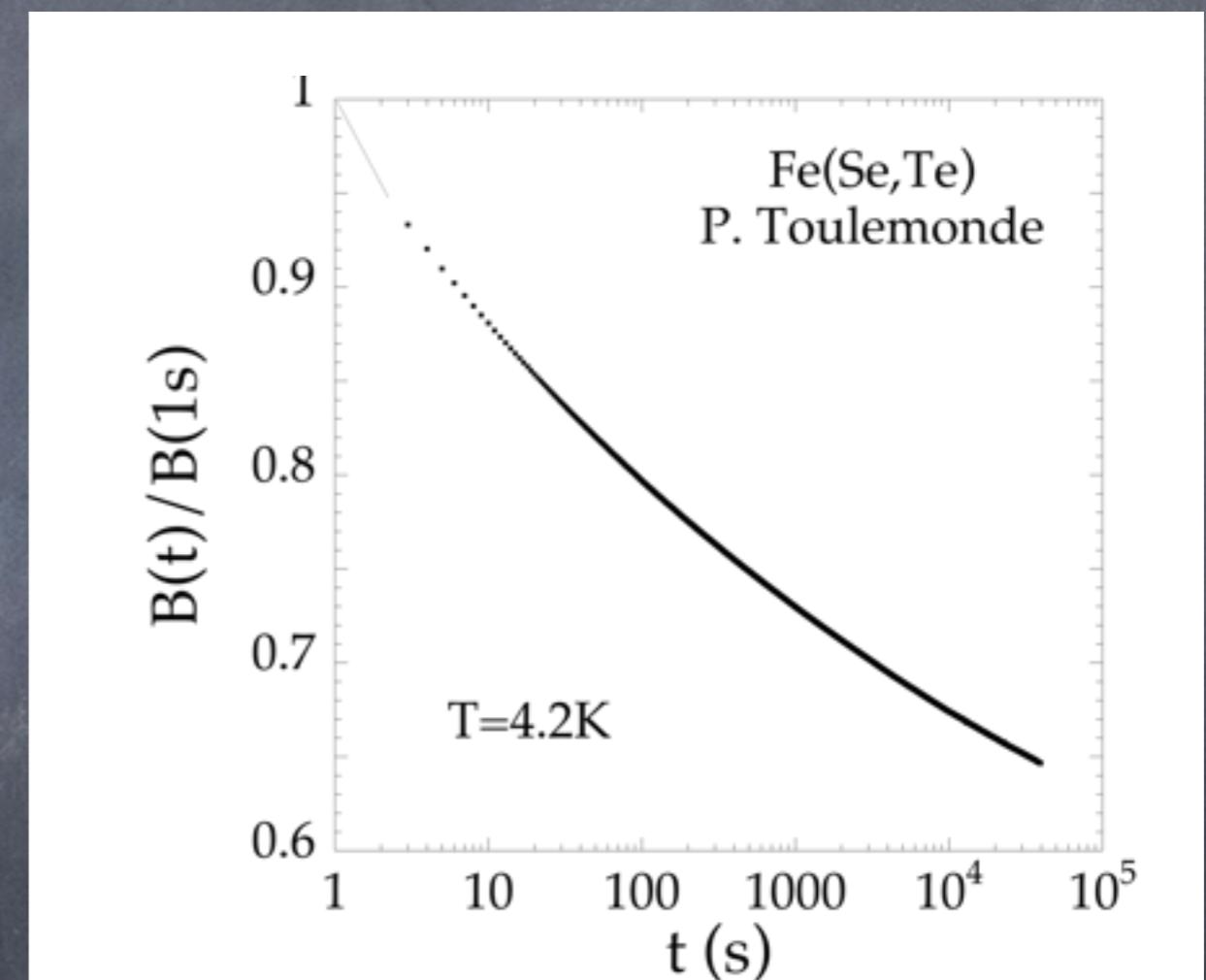
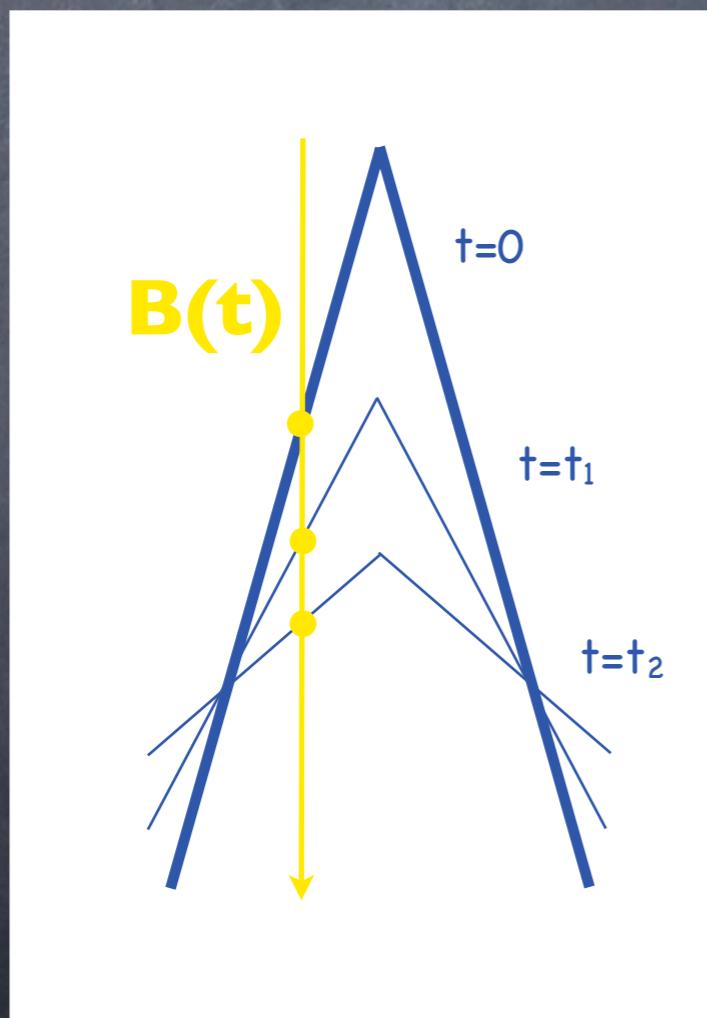


Courant critique important  $\sim q q 10^5 \text{ A/cm}^2$   
(bas champ et basse température)

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 piegeage soit par **activation thermique**

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



$\rightarrow B(t)$

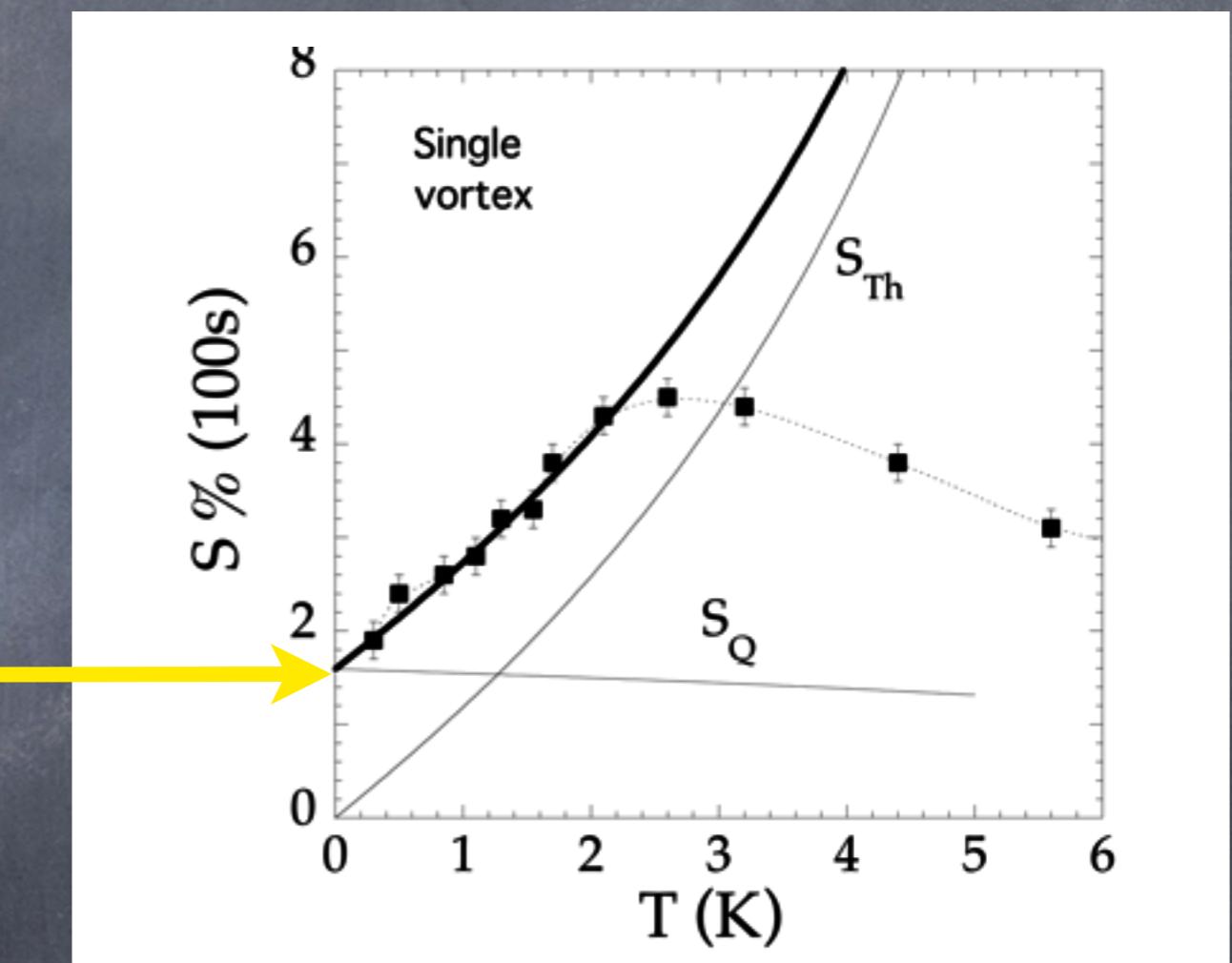
$$\text{taux de relaxation } S = -\partial \ln(B)/\partial \ln(t)$$

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

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

**Fe(Se,Te) :**  
fort  $\rho_n$  (m $\Omega$ cm)  
**faible  $\xi$**  ( $\sim 10\text{\AA}$ )  
 $J_c/J_0$  élevé ( $\sim 1/1000$ )

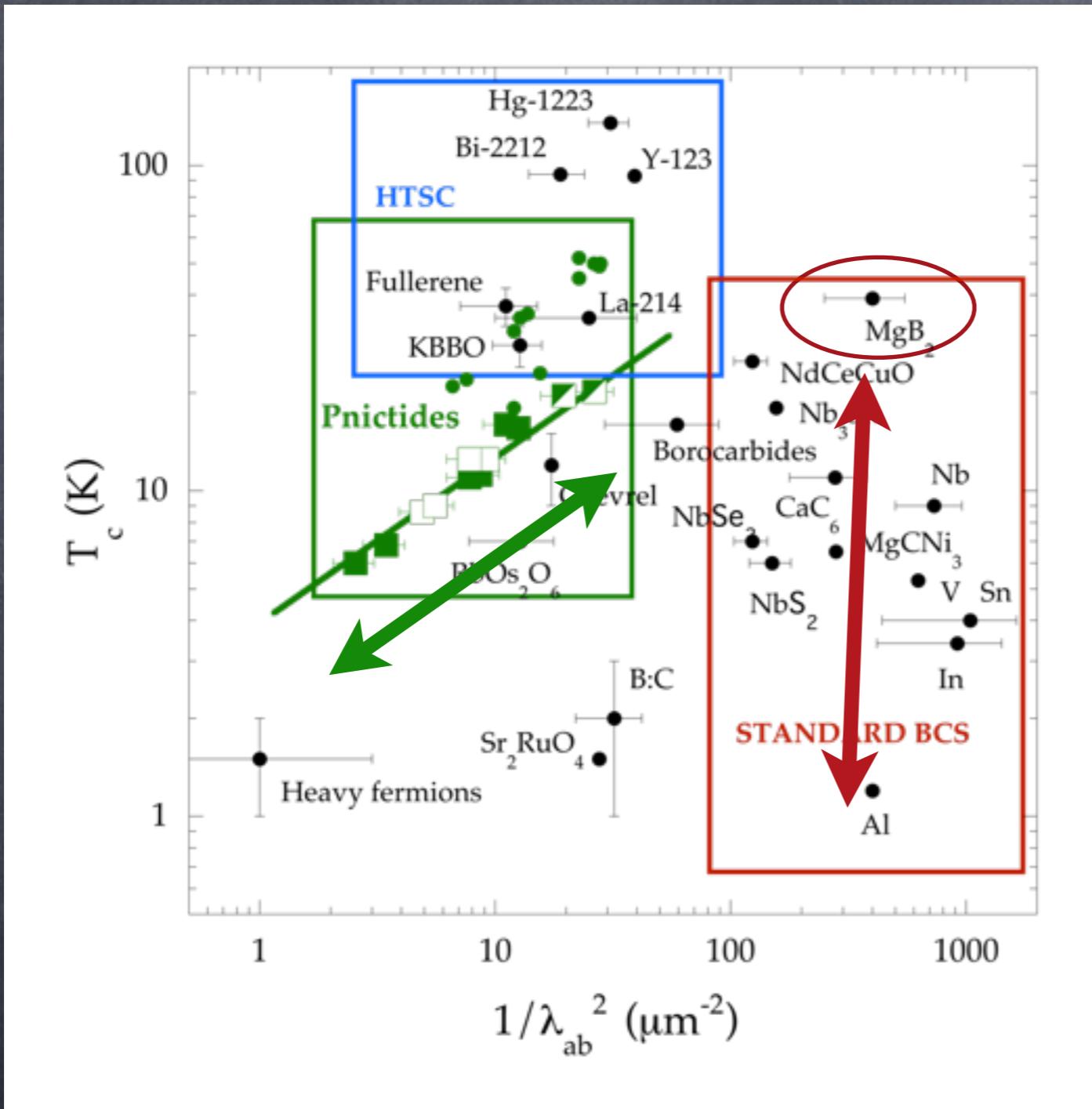
**S reste fini pour**  
 $T \rightarrow 0$   
(cryostat He3 : 0.28K  
P. Brosse-Marron)



**Relaxation **quantique** importante**

T.Klein et al.

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

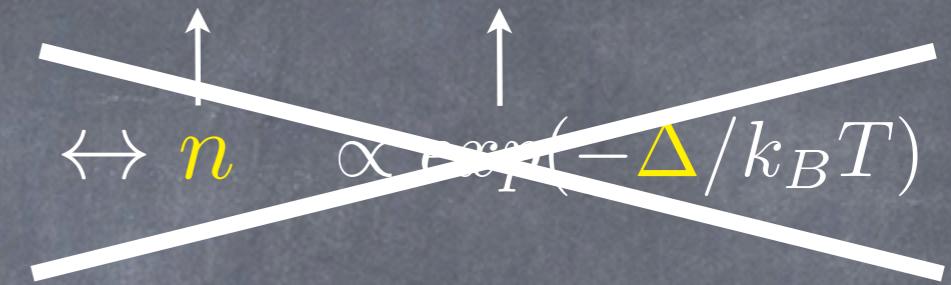


comme observé  
précédemment  
dans les **cuprates**

~ 100x plus faible que dans  
**MgB<sub>2</sub>** de  $T_c$  équivalente

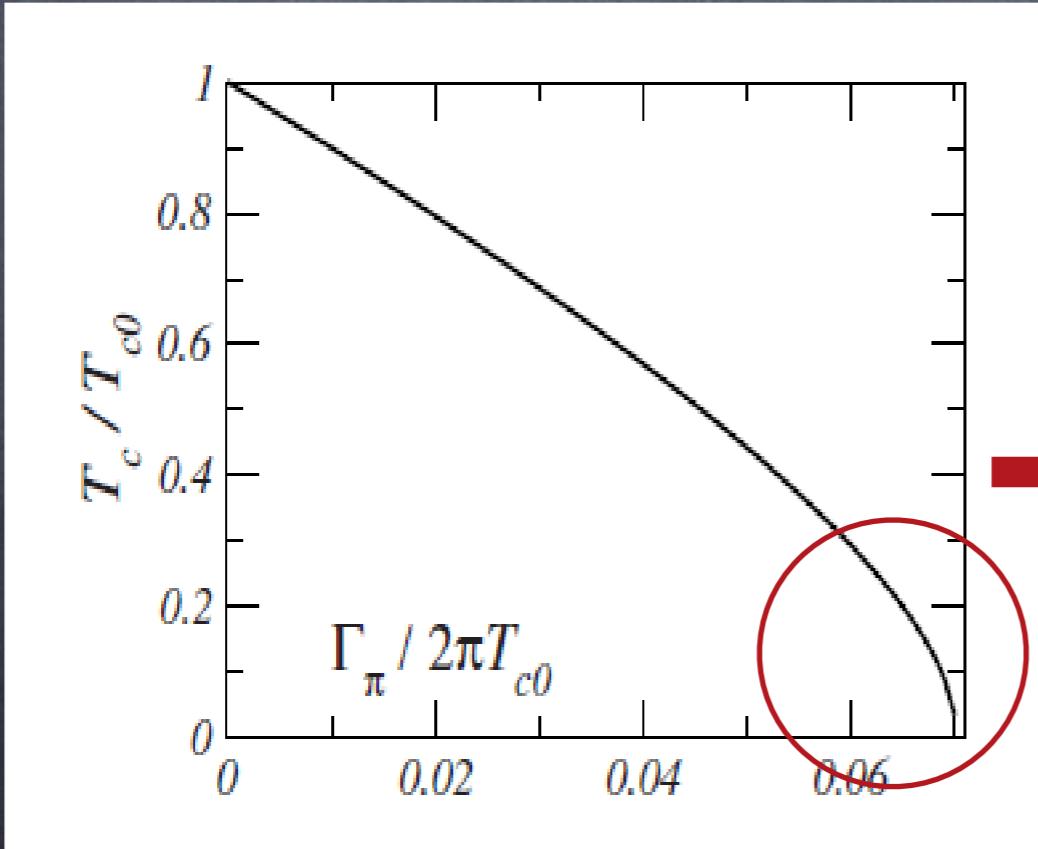
Forte dépendance  
de  $\lambda$  avec  $T_c$   
effet de  
**Brisure de paires**

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



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  $\langle \Omega \rangle \ll \Omega_{\max}$ )

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

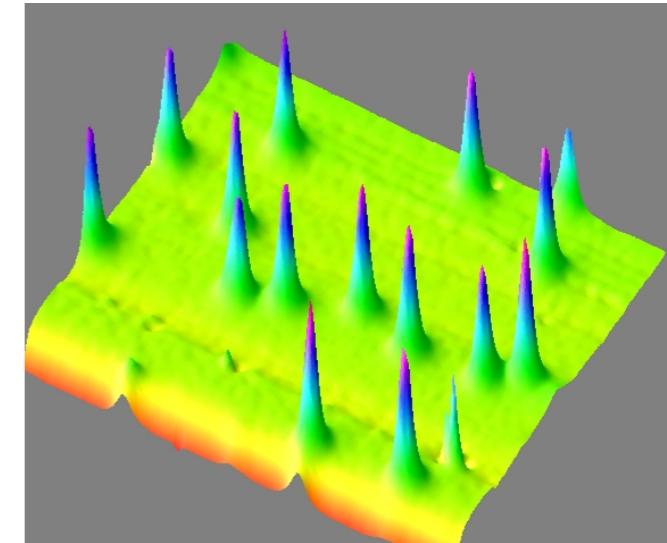
avec : 
$$\lambda(0) = \lambda_0 \times [1/T_c]$$

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

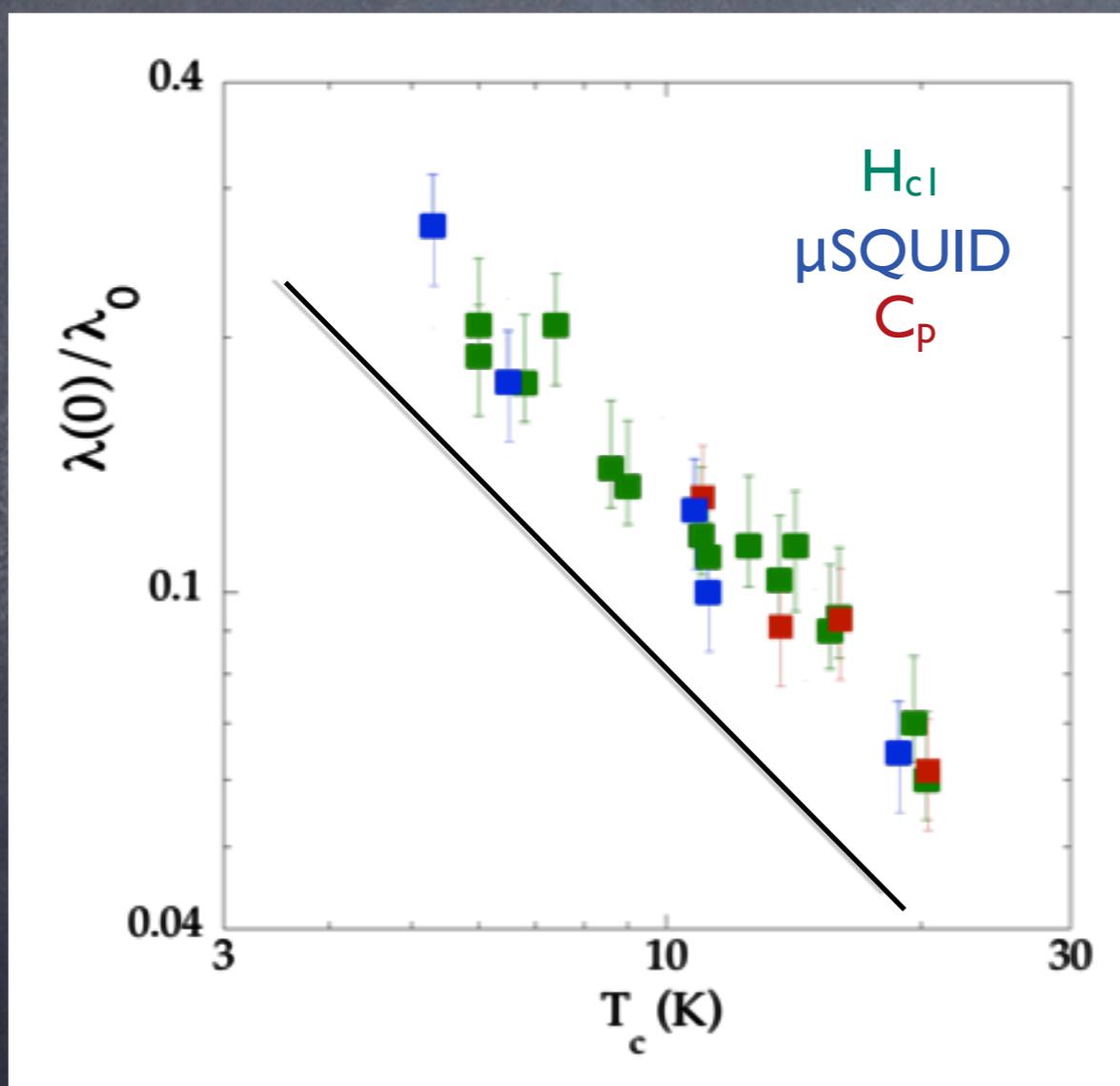
ou indirectes : chaleur spécifique

(C.Marcenat - A. Demuer)

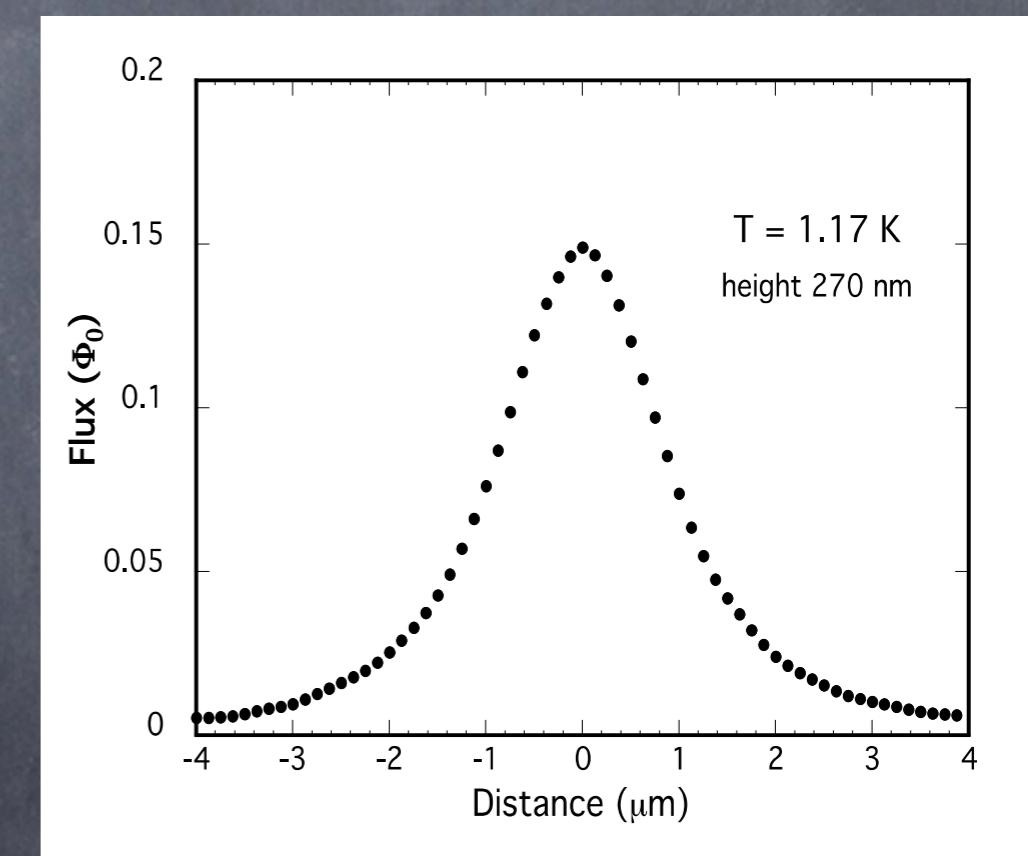
$\Delta C_p/T_c$  n'est pas constant mais varie en  $T_c$  (ou  $T_c^2$ )



K.Hasselbach - Z.S.Wang

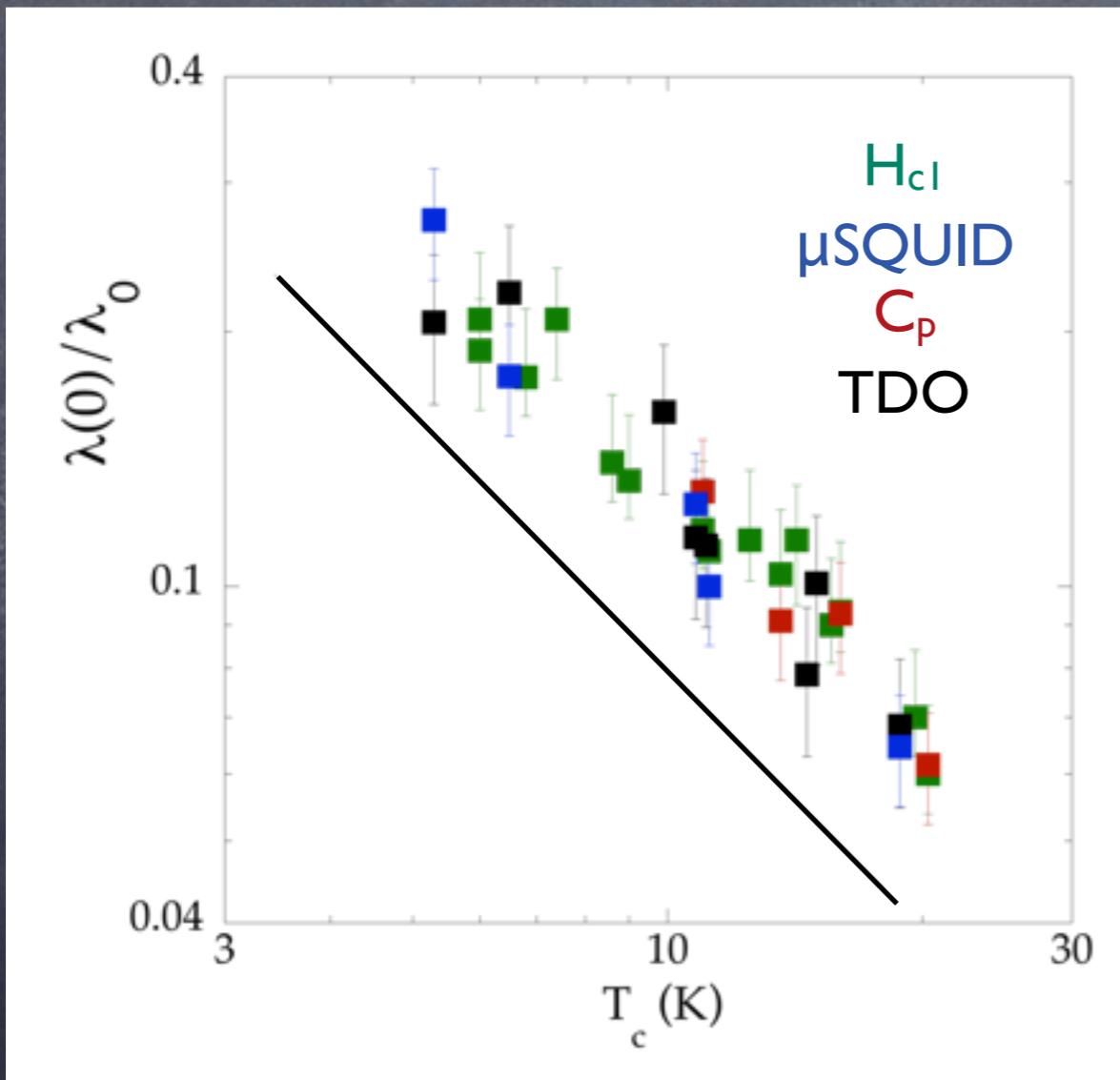


P.Rodière et al. - **Ba(Fe,Ni)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>** - Z.S.Wang

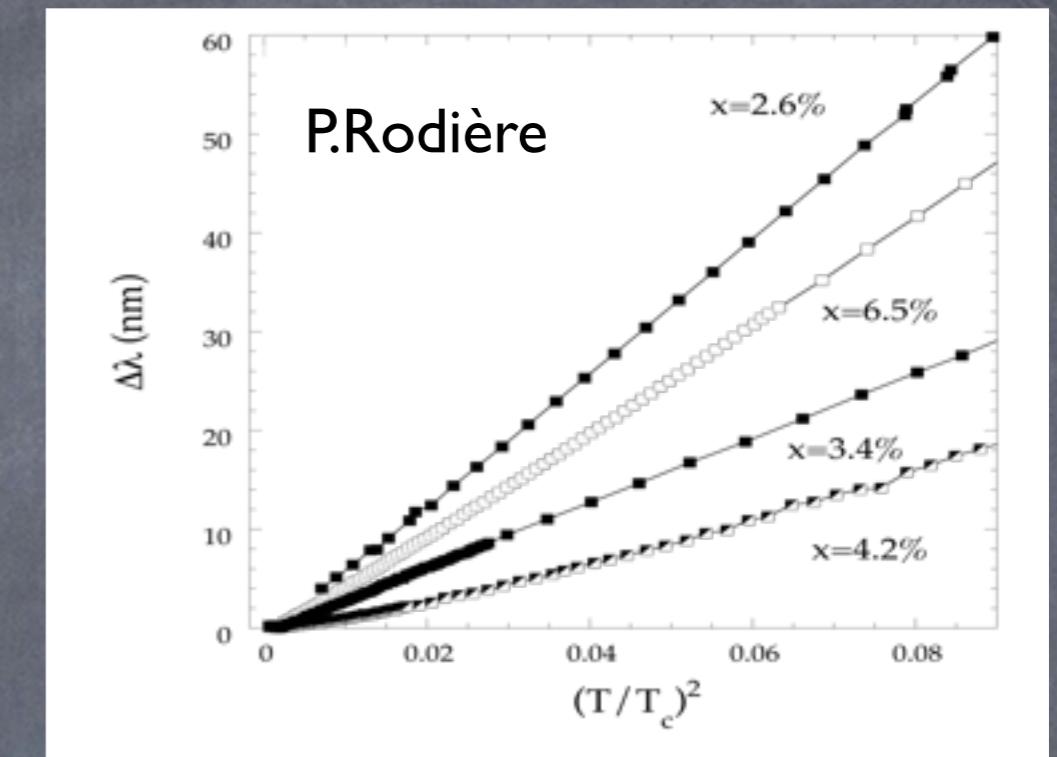


mesures «directes» :  $H_{c1}$  ou  $\mu$ SQUID  
ou indirectes : chaleur spécifique

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

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

- layered structures are good symmetry is best
- big electron density should not be too high
- transition metals are good
- magnetism is essential
- stay away from insulators
- insulators can be good starting materials
- stay away from theorists  
but electronic structure calculations are important  
(FS should match the structure of spin excitations)

