



**HAL**  
open science

## MgB<sub>2</sub>: le supraconducteur à 2 gaps

L. Lyard

► **To cite this version:**

L. Lyard. MgB<sub>2</sub>: le supraconducteur à 2 gaps. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00166057

**HAL Id: tel-00166057**

**<https://theses.hal.science/tel-00166057>**

Submitted on 31 Jul 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 12 octobre 2005 par :

**Laurence LYARD**

pour obtenir le grade de

**Docteur de  
l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1  
Discipline : Physique**

**MgB<sub>2</sub> : LE SUPRACONDUCTEUR à 2 GAPS**

Composition du Jury :	T. Giamarchi	Président
	M. Konczykowski	Rapporteur
	P. Samuely	Rapporteur
	F. Bouquet	Examineur
	T. Klein	Directeur
	C. Marcenat	co-Directeur

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Études des Propriétés  
Électroniques des Solides - CNRS - Grenoble

Quand fond la neige, où va le blanc ?

W. Shakespeare

# Remerciements

En achevant la rédaction de ce manuscrit, j'appose le point final d'un travail qui ne doit pas son aboutissement à une seule personne.

Mais il m'est impossible d'établir une liste exhaustive de ceux qui m'ont apporté leur contribution.

Ni même d'attribuer à chacun un rôle bien défini sans en réduire l'importance.

Devant cette difficulté, je préfère donc adresser ces non-conventionnels mais néanmoins sincères remerciements à tous ceux qui m'ont accueilli, ceux qui m'ont lu et relu, ceux qui m'ont posé des questions, ceux à qui j'ai posé des questions, ceux qui ont toujours pris le temps d'y répondre, ceux qui m'ont appris à planter un clou ou à jongler avec les échantillons, ceux qui m'ont accordé leur confiance, ceux qui m'ont donné confiance, ceux qui n'aiment pas les chemins obscurs, ceux qui m'ont soutenu, ou plutôt supporter -au sens large du terme- lors de la soutenance, lors de la rédaction, durant ces trois années ou durant les 27 dernières.

Merci à tous, merci à ceux que les battements d'ailes de papillon fascinent...



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1 Eléments de Supraconductivité</b>	<b>11</b>
1.1 Rappels historiques . . . . .	11
1.2 L'origine de la supraconductivité . . . . .	14
1.2.1 Les supraconducteurs conventionnels . . . . .	14
1.2.2 Les supraconducteurs à haute température critique . . . . .	16
1.2.3 Supraconducteurs exotiques . . . . .	17
1.3 Types de supraconducteurs . . . . .	17
1.3.1 Les supraconducteurs de type I . . . . .	19
1.3.2 Les supraconducteurs de type II . . . . .	19
1.4 Eléments de physique des vortex . . . . .	21
<b>2 Présentation du Composé</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction . . . . .	29
2.2 Structure cristallographique . . . . .	29
2.3 Température critique . . . . .	30
2.4 Structure électronique . . . . .	32
2.4.1 Etats électroniques . . . . .	32
2.4.2 Structure de bandes . . . . .	33
2.4.3 Surface de Fermi . . . . .	39
2.5 Couplage interbande . . . . .	43
2.6 Synthèse des échantillons . . . . .	45
2.6.1 Echantillons vierges . . . . .	45
2.6.2 Echantillons irradiés aux électrons . . . . .	47
2.6.3 Echantillons dopés à l'aluminium . . . . .	48
<b>3 Etude Thermodynamique de la Transition Supraconductrice</b>	<b>51</b>
3.1 Introduction . . . . .	51

3.2	La problématique de $H_{c2}$ . . . . .	51
3.3	Technique expérimentale : mesures de chaleur spécifique . . . . .	54
3.3.1	Principes généraux . . . . .	54
3.3.2	Dispositif expérimental . . . . .	56
3.4	Diagramme de phases et Anisotropie . . . . .	59
3.4.1	Anomalie de chaleur spécifique . . . . .	59
3.4.2	Diagramme de phases $H - T$ et Anisotropie . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Mécanisme de Pénétration du Flux Magnétique</b>	<b>69</b>
4.1	Introduction . . . . .	69
4.2	Le tout aussi problématique $H_{c1}$ . . . . .	69
4.3	Mécanisme d'entrée des vortex dans l'échantillon . . . . .	71
4.3.1	Approche classique : l'ellipse . . . . .	71
4.3.2	Approche réaliste : les barrières géométriques . . . . .	73
4.4	Champ de première pénétration $H_p$ . . . . .	84
4.4.1	Mesures magnétiques : généralités . . . . .	85
4.4.2	Dispositifs expérimentaux . . . . .	86
4.4.3	Cycle d'aimantation . . . . .	88
4.4.4	Mesures d'induction . . . . .	90
4.4.5	Mesures de chaleur spécifique . . . . .	96
4.5	Diagramme de phases et Anisotropie . . . . .	98
4.5.1	Mesures à basses températures . . . . .	98
4.5.2	Dépendance en température et anisotropie. . . . .	100
<b>5</b>	<b>Longueur de Cohérence et Profondeur de Pénétration</b>	<b>107</b>
5.1	Introduction . . . . .	107
5.1.1	Anisotropie . . . . .	108
5.1.2	Spectroscopie de pointe . . . . .	108
5.1.3	Spectroscopie tunnel à balayage . . . . .	112
5.1.4	Chaleur spécifique . . . . .	113
5.1.5	Aimantation . . . . .	116
5.1.6	Neutrons . . . . .	119
5.2	Comportement exotique des paramètres fondamentaux $\xi$ et $\lambda$ . . . . .	121
5.2.1	A partir de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique . . . . .	122
5.2.2	A partir de mesures d'aimantation seules . . . . .	125
5.2.3	$\xi(H)$ et $\lambda(H)$ appliquées aux autres mesures . . . . .	126
5.3	Anisotropie de $\xi$ et $\lambda$ . . . . .	132
<b>6</b>	<b>Dopage et Irradiation : Perspectives</b>	<b>141</b>
6.1	Introduction . . . . .	141
6.2	Irradiations aux électrons . . . . .	142

6.2.1	Echantillons vierges . . . . .	142
6.2.2	Echantillons irradiés . . . . .	145
6.3	Dopage à l'aluminium . . . . .	156
6.3.1	Le champ critique supérieur $H_{c2}$ . . . . .	156
6.3.2	Le champ critique inférieur $H_{c1}$ . . . . .	160
<b>Conclusion générale</b>		<b>165</b>
<b>Annexe A : Sondes de Hall</b>		<b>167</b>
1.1	Mesures d'aimantation . . . . .	167
1.1.1	Dépendance avec le champ des coefficients de Hall . . . . .	167
1.1.2	Effet Hall quantique . . . . .	170
1.1.3	“Champ de fuite” . . . . .	170
1.1.4	Résolution de la mesure . . . . .	172
1.2	Profils magnétiques . . . . .	173
<b>Annexe B : Susceptibilité Alternative</b>		<b>175</b>
1.3	Principe . . . . .	175
1.4	Dispositif expérimental . . . . .	177
1.5	Détermination du courant critique . . . . .	179
<b>Annexe C : Autre contribution</b>		<b>185</b>



# Introduction générale

En janvier 1957, c'est-à-dire onze mois avant la parution de la théorie BCS, un article publié dans la revue de la société américaine de chimie<sup>1</sup> présentait l'évolution de la chaleur spécifique de  $\text{MgB}_2$  sur une gamme de température variant de 18 à 300 K. Cette publication, qui s'inscrit dans une " anodine " étude des propriétés calorifiques du Diborure de Magnésium, aurait pu bouleverser toute l'histoire de la supraconductivité. En effet, depuis le premier composé supraconducteur découvert en 1911 et malgré les nombreuses investigations réalisées dans ce sens, les températures critiques atteintes en 1957 n'excèdent guère 10 K. L'enthousiasme s'essouffle et l'intérêt se détourne de ces supraconducteurs conventionnels. Aussi la mise en évidence d'un matériau supraconducteur à 40 K, qui plus est conventionnel, aurait-elle pu leur redonner un formidable élan et considérablement modifier l'orientation des perspectives. Toutes les conjectures sont possibles : la communauté se serait-elle tournée vers les oxydes ? Et si ce fut le cas, la découverte de la supraconductivité de  $\text{BaLaCuO}$  à " seulement " 30 K aurait-elle provoqué la course aux records de température critique qu'elle a provoquée ? Bednorz et Müller auraient-ils obtenu leur prix Nobel ? Et surtout, quelle thèse seriez-vous en train de lire ? Outre une belle illustration de l'effet papillon<sup>2</sup>, cette découverte manquée met en évidence à la fois l'évolution des techniques de mesures mais aussi le conditionnement de la pensée des expérimentateurs. Les chimistes ayant réalisé ces mesures ne s'attendaient pas à observer de la supraconductivité et encore moins à 40 K. Et même s'ils l'avaient cherchée, la faible quantité de points (espacés en température d'au moins 2 K) et le bruit de la mesure ainsi que le lissage opéré sur la courbe (attribué aux impuretés) n'auraient pas permis d'identifier la moindre signature d'une transition de phases.  $\text{MgB}_2$ , qui a donc frôlé la célébrité, est aussitôt retombé dans l'anonymat. Si bien que dans les années 60, lorsqu'une recherche systématique de supraconductivité des borures fut menée,  $\text{MgB}_2$  fut oublié !

Alors, lorsqu'en janvier 2001, une équipe japonaise annonce que le Diborure de Magnésium est supraconducteur à 40 K, la surprise est à la taille de ces années d'oubli et  $\text{MgB}_2$  génère un nombre considérable de travaux.

---

<sup>1</sup>R.M. Swift et D. White *JACS*, **57**, 3641 (1957)

<sup>2</sup>Au sens déterministe du terme

C'est dans ce contexte mouvementé qu'a débuté cette thèse. L'importante effervescence qui entourait la découverte de  $\text{MgB}_2$  avait conduit à une grande disparité des diagrammes de phases.  $\text{MgB}_2$  a cette particularité d'avoir une température relativement élevée (de l'ordre de 40 K), qui le rapproche des supraconducteurs à haute température critique, et une composition chimique semblable aux supraconducteurs conventionnels. L'interprétation des résultats dépendait alors de la " culture " supraconductrice de l'expérimentateur (i.e. s'il était issu des supraconducteurs conventionnels ou à haute température critique). De plus, les premières mesures avaient été effectuées sur des polycristaux (plus faciles à synthétiser). Les résultats concernant la ligne de transition  $H_{c2}(T)$ , qui sépare l'état mixte de l'état normal, étaient très controversés. La seule manière de trancher la question était d'apporter une réponse thermodynamique sur des échantillons monocristallins. C'est donc à l'aide d'une expérience de chaleur spécifique alternative développée au Laboratoire de CryoPhysique du CEA par F. Bouquet, A. Carrington et C. Marcenat que j'ai mesuré le champ critique  $H_{c2}$ . Cette technique s'est avérée particulièrement adaptée aux échantillons de très petite taille ( $\sim 200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) dont nous disposions. Ces échantillons monocristallins étaient issus d'une collaboration avec le Pr. Sung Ink Lee de l'Université de Pohang (Corée du Sud). La dépendance détaillée de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique et de la température a nécessité une calibration fine réalisée avec un échantillon de silicium ultrapur. En complément des mesures de chaleur spécifique *ac*, j'ai effectué des mesures de susceptibilité alternative. Enfin, en additionnant à cela des mesures de transport réalisées par l'équipe de Pr. P. Samuely de l'Académie des sciences de Slovaquie, nous avons pu obtenir le diagramme de phases complet de  $H_{c2}$  dans les deux directions et en déduire la dépendance en température de son anisotropie  $\Gamma_{H_{c2}}$ .

Nous nous sommes ensuite intéressés à la ligne de transition qui sépare l'état Meissner de l'état mixte  $H_{c1}(T)$ . Tout comme pour  $H_{c2}$ , aucun consensus n'avait abouti concernant le diagramme de phases de  $H_{c1}$ . Avant que ma thèse ne débute, T. Klein avait développé au Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides des mesures de magnétométrie à sonde de Hall. Les sondes, obtenues dans le cadre d'une collaboration avec M. Konczykowski du Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique, étaient composées d'une seule croix de Hall chacune. La possibilité d'obtenir des réseaux de croix de Hall m'a permis d'accéder à la distribution spatiale de l'induction dans l'échantillon en développant une canne de mesure et le programme appropriés. J'ai ainsi pu mesurer une série d'échantillons de rapport de dimensions très différents afin de mettre en évidence l'existence de barrières géométriques lors de l'entrée des vortex. La collection d'échantillons a pu être agrandie par la synthèse de nouveaux monocristaux par J. Marcus du LEPES. En tenant compte de l'existence des barrières géométriques, j'ai déterminé la ligne de transition du champ critique inférieur  $H_{c1}(T)$  et mis en évidence la dépendance en température de son anisotropie  $\Gamma_{H_{c1}}(T)$ . Nous verrons que celle-ci est différente  $\Gamma_{H_{c2}}(T)$ .

La dépendance avec la température des anisotropies des deux champs critiques et le fait que  $\Gamma_{H_{c1}} \neq \Gamma_{H_{c2}}$  sont des propriétés particulières à  $\text{MgB}_2$ . Elles sont l'expression de la présence de deux gaps supraconducteurs. On trouve de nombreuses autres expressions de ces deux gaps dans la littérature. Les mesures de diffraction de neutrons, de spectroscopie tunnel, d'aimantation et de chaleur spécifique entre autre, semblaient présenter des comportements différents à bas et haut champs qui ne suivent pas les modèles classiques. Nous avons montré que ces modèles peuvent bien être utilisés avec  $\text{MgB}_2$  mais en supposant que la longueur de cohérence,  $\xi$  et la profondeur de pénétration,  $\lambda$  dépendent continûment du champ magnétique. Les dépendances  $\xi(H)$  et  $\lambda(H)$  ont été respectivement déterminées par des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation. En tenant compte de ces dépendances, nous avons pu interpréter de nombreux résultats expérimentaux.

Enfin, les propriétés particulières de  $\text{MgB}_2$  étant liés à la présence de 2 bandes faiblement couplées, nous avons étudié l'influence du changement de la force de couplage (i.e. le taux de diffusions inter-bandes) et de la pureté des bandes (i.e. le taux de diffusions intra-bandes). Ces modifications peuvent être réalisées en incorporant des défauts dans le composé. En plus de modifier l'état supraconducteur, l'inclusion de défauts dans un composé peut induire un changement de l'ancrage du flux. Aussi avons-nous mesuré des échantillons irradiés aux électrons et des échantillons dopés à l'aluminium. L'irradiation a été réalisée par M. Konczykowski et les échantillons dopés à l'aluminium ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ ) proviennent de notre source coréenne. D'autres types d'irradiation comme l'irradiation aux neutrons (équivalent à un dopage chimique en carbone) ou aux ions lourds, par exemple avaient déjà été effectués dans  $\text{MgB}_2$ . Mais l'irradiation aux électrons n'avait pas encore été tentée. Afin d'en étudier les conséquences, j'ai donc effectué des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative sur des échantillons irradiés à différentes doses (0.1, 1 et 2.6 C). Ces mesures n'ont pas mis en évidence de changements significatifs de la pureté des bandes ni du couplage. En revanche, elles ont montré l'apparition de l'effet papillon, augmentation brutale du courant critique, qui suggère une transition ordre désordre du réseau de vortex. Concernant le dopage à l'aluminium, ces effets sur la ligne de transition  $H_{c2}(T)$  étaient encore controversés. Quant à la ligne  $H_{c1}(T)$ , elle était carrément inexistante. Afin de les étudier, nous disposons d'échantillons dopés à 10 et 20%. Comme nous l'avons déjà vu, la méthode expérimentale la plus fiable pour l'étude du champ critique  $H_{c2}$  est la chaleur spécifique. J'ai donc effectué ce type de mesures sur les échantillons dopés à 10%. Par manque de temps, je n'ai effectué que des mesures de susceptibilité sur les échantillons dopés à 20%. Pour déterminer  $H_{c1}$ , j'ai mesuré le champ de première pénétration  $H_p$  sur les deux échantillons dopés. J'ai ainsi pu déduire  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$  ainsi que les anisotropies associées  $\Gamma_{H_{c1}}(T)$  et  $\Gamma_{H_{c2}}(T)$  pour les différents taux de dopage. Ces résultats m'ont permis de montrer que le principal effet du dopage à l'aluminium était la modification de la structure électronique.



# Chapitre 1

## Eléments de Supraconductivité

### 1.1 Rappels historiques

L'histoire de la supraconductivité débute en 1911 à Leiden en Hollande. C'est là que H.K. Onnes, assisté par son étudiant G. Holst mesure la résistivité du mercure à basse température [1] et constate son annulation juste au-dessus de 4.2 K. L'annulation stricte de la résistance est la première et la plus spectaculaire manifestation de la supraconductivité. Il faudra attendre 1933 pour que W. Meissner [2] mette en évidence la seconde propriété caractéristique de la supraconductivité : le diamagnétisme parfait. En présence d'un champ magnétique, des supercourants sont générés à l'intérieur d'un matériau supraconducteur. Ces courants dits d'écrantage créent dans le volume du matériau, une aimantation qui s'oppose exactement au champ extérieur. Les lignes de flux sont ainsi expulsées : c'est l'effet Meissner.

Si la chute de la résistivité demeure la propriété la plus spectaculaire de la supraconductivité, le diamagnétisme parfait en est lui la manifestation la plus profonde. Il permet en effet de distinguer un supraconducteur d'un conducteur parfait, qui n'écrante que les variations de champ magnétique. L'état supraconducteur est un véritable état thermodynamique dont la description microscopique demeure fort délicate [3].

C'est avec les frères London [4], en 1934, qu'apparaissent les premières lois de comportement des électrons dans les supraconducteurs. Ces équations donnent une description phénoménologique de l'expulsion du champ magnétique. Leur application montre qu'il existe une zone de transition au voisinage de la surface de l'échantillon dans laquelle le champ magnétique passe de sa valeur  $B_0$  à l'extérieur de l'échantillon à une valeur

nulle au sein de l'échantillon (voir figure 1.1). Cette épaisseur dite de London, notée  $\lambda_L$ , constitue une des longueurs caractéristiques des problèmes de supraconductivité.

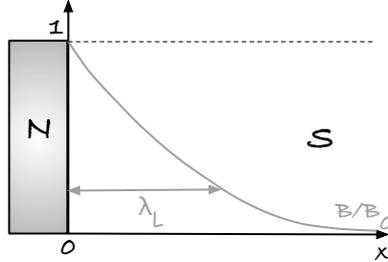


Figure 1.1: Profondeur de pénétration  $\lambda_L$  du champ magnétique dans un matériau supraconducteur. La partie grisée correspond à un état normal. L'induction magnétique est écrantée sur une distance caractéristique  $\lambda_L$ .

Cette théorie est toutefois incomplète puisqu'elle ne règle pas la problématique liée à l'annulation de la résistivité. L'approche intuitive de Landau [5] va mener à une description phénoménologique de la supraconductivité en 1950. Celle-ci est fondée sur l'étude des transitions de phases du second ordre qui sont caractérisées par un paramètre d'ordre nul en phase désordonnée et non nul et croissant lorsque la température diminue en phase ordonnée.

La théorie phénoménologique<sup>1</sup> de Ginzburg-Landau [6] consiste à utiliser les techniques de description des transitions de phases du second ordre à la transition supraconductrice en affectant comme paramètre d'ordre la fonction d'onde des paires supraconductrices<sup>2</sup>  $\psi$ . En calculant l'énergie libre de la phase normale et celle de la phase supraconductrice, Ginzburg et Landau proposèrent deux équations très riches permettant de décrire l'état supraconducteur :

$$\alpha\psi + \beta\psi |\psi|^2 + \frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{i}\nabla - qA)^2\psi = 0 \quad (1.1)$$

<sup>1</sup>En tant que telle, cette théorie est fondée sur l'intuition. Elle n'a pas de justification microscopique a priori (BCS est venu la justifier a posteriori dans le cadre de la supraconductivité). Elle rend compte des phénomènes expérimentaux. Les équations qui la composent sont non linéaires et leur résolution nécessite des simplifications à justifier. Cette théorie n'en demeure pas moins riche et puissante aussi bien dans l'étude de la transition de phases normal-supraconducteur que pour les effets électrodynamiques, thermodynamiques et quantiques de la phase supraconductrice.

<sup>2</sup>On parle ici de paires supraconductrices bien que cette notion n'ait été introduite qu'en 1957 par Cooper.

$$j = \frac{i\hbar q}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{q^2 A}{m} |\psi|^2 \quad (1.2)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions de la température continues et dérivables autour de la température de transition.  $m$  et  $q$  sont respectivement la masse et la charge de la paire de Cooper,  $A$  est le potentiel vecteur associé à l'induction  $\vec{B}$  et  $\text{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j}$

Ces équations rendent compte de l'effet Meissner et permettent d'introduire la longueur caractéristique appelée longueur de cohérence, notée  $\xi$  qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur (voir figure 1.2). Dans les équations précédentes, c'est  $\alpha$  qui contient  $\xi$ . C'est du rapport de ces longueurs, noté  $\kappa$ , que dépend le comportement supraconducteur de type I ou de type II.

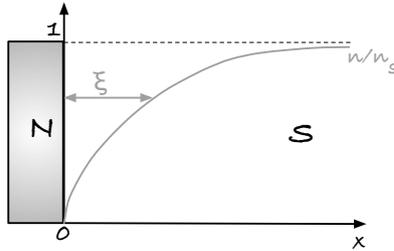


Figure 1.2: *Longueur de cohérence  $\xi$  d'un matériau supraconducteur. Le paramètre  $n_s$  correspond à la densité superfluide i.e. la densité de paires de Cooper (abordée dans le paragraphe suivant).  $\xi$  est donc la longueur caractéristique pour laquelle l'état supraconducteur est atteint.*

Nous reviendrons un peu plus tard dans ce chapitre sur la signification de ces deux paramètres ainsi que sur la classification en type I et II.

Si, en 1955, la supraconductivité était riche de résultats expérimentaux et forte de deux théories phénoménologiques successives, aucune explication microscopique du phénomène n'était apparue. La maturation de la théorie permettant de répondre à cette attente se déroula en trois étapes. Il s'agit de la théorie BCS, fort complexe dont nous allons ici ne donner que l'idée.

## 1.2 L'origine de la supraconductivité

### 1.2.1 Les supraconducteurs conventionnels

La théorie BCS donne une explication microscopique du mécanisme d'origine de la supraconductivité. Elle concerne les supraconducteurs connus jusqu'alors, qu'on appelle supraconducteurs conventionnels. Avant d'être élaborée, elle a nécessité diverses étapes. Le rôle des phonons (vibrations de réseau) fut tout d'abord reconnu dans l'intervention des mécanismes de supraconductivité au travers de l'effet isotopique<sup>3</sup> et de calculs d'interaction effectués par H. Fröhlich [7]. Cette mise en évidence fut essentielle pour considérer l'existence d'un potentiel attractif pour les électrons.

Puis une description du comportement électronique fut proposée par Cooper qui montra que deux électrons situés dans une bande de largeur  $\hbar\omega_D$  au dessus du niveau de Fermi et en interaction attractive forment une paire. L'énergie d'une paire est en effet inférieure à la somme des énergies des électrons non appariés. C'est ce qui est représenté figure 1.3.

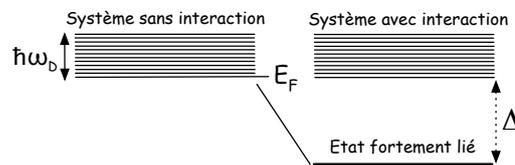


Figure 1.3: Niveau fortement lié émerge d'un quasi continuum de niveaux d'énergie après une perturbation de l'état fondamental.

L'énergie de liaison d'une paire  $\Delta$  dépend de l'énergie d'excitation ( $\hbar\omega_D$  pour les phonons.)

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp - \frac{2}{Vg(E_f)} \quad (1.3)$$

où  $V$  est le potentiel d'interaction attractive et  $g(E_f)$  la densité d'états au niveau de Fermi.

Par ailleurs, Cooper a montré que les électrons d'une même paire présentent des vecteurs d'onde opposés. C'est un appariement dans l'espace réciproque et non dans

<sup>3</sup>La température de transition  $T_c$  est sensible à l'isotope et en particulier à la masse atomique ce qui change notamment la fréquence de vibration des atomes.

l'espace réel. Les électrons d'une même paire ne sont pas voisins mais sont séparés d'une distance égale en moyenne à la longueur de cohérence. Une telle paire s'appelle paire de Cooper.

Grâce à ces notions J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer décrivent le comportement collectif des paires de Cooper qui étant donné la distance qui sépare les constituants d'une même paire s'enchevêtrent. Ils développèrent pour cela des techniques du problème à  $n$  corps [8].

Les résultats du modèle microscopique BCS sont multiples. Celui-ci rend en effet compte :

- du gap supraconducteur  $\Delta$ ,
- de la longueur de cohérence  $\xi$  et de l'extension d'une paire,
- du champ critique  $H_c$ ,
- de la relation entre  $H_c$  et les longueurs caractéristiques  $\lambda$  et  $\xi$ ,
- de la température critique,
- de la relation entre température critique et champ critique,
- de la densité de courant de désappariement,
- de la discontinuité de chaleur spécifique à  $T_c$ .

Il peut également être relié au modèle de Ginzburg Landau. Dans la théorie de Ginzburg Landau, le paramètre d'ordre correspond à la fonction d'onde des paires supraconductrices  $\psi$ , qui intervient dans l'expression du développement de l'énergie libre.  $|\psi|^2$  est la densité  $n_s$  de charges supraconductrices. A  $T_c$ ,  $\psi$  et  $n_s$  chutent à 0. Dans le modèle microscopique, la quantité qui chute à 0 est le gap  $\Delta$ . On peut donc tout à fait utiliser  $\Delta$  dans le développement de l'énergie libre. Gor'kov a montré que les deux développements étaient équivalents et que  $|\psi| \propto \Delta$ .

Le cas du composé que nous avons étudié apparaît ici très problématique. En effet, comme nous le verrons au chapitre suivant, les mesures de spectroscopie ont mis en évidence 2 gaps distincts  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  couplés. Se pose alors la question du paramètre d'ordre à adopter : faut-il considérer un seul  $\psi$  tenant compte des deux gaps ou doit-on différencier deux paramètres d'ordre  $\psi_1$  et  $\psi_2$  ?

La famille des supraconducteurs conventionnels est grande. La liste que nous donnons n'est bien sûr, pas exhaustive. Elle est composée de certains corps purs que nous présentons dans le tableau de la figure 1.4 mais également d'alliages dont les éléments constituants ne sont parfois pas supraconducteur individuellement.

Elle comprend aussi des composés intermétalliques<sup>4</sup> (comme les alliages A15, les phases de laves ou les phases de Chevrel) et certains composés organiques (comme

---

<sup>4</sup>Les composés intermétalliques se différencient des simples alliages par leur caractère chimiquement ordonné.



### 1.2.3 Supraconducteurs exotiques

Les supraconducteurs conventionnels et les SHTC constituent l'essentiel des supraconducteurs. Il existe toutefois d'autres supraconducteurs plus exotiques.

Les composés dits à fermions lourds sont généralement des alliages comprenant un élément lanthanide (Ce) ou un uranium (Np, U) dont la surface de Fermi se trouve située au milieu de la bande très étroite du niveau  $f$  fortement hybridée avec la bande d'électrons de conduction. Il s'ensuit une très forte densité d'états au niveau de Fermi et une masse effective très élevée des porteurs de charge. Leur température critique n'excède pas 10 K. La supraconductivité y est associée à des excitations magnétiques.

## 1.3 Types de supraconducteurs

En plus d'être limités par la température, les supraconducteurs connaissent également une limite en champ. La supraconductivité peut alors disparaître selon deux scénarii différents qui conduisent à un classement des matériaux en supraconducteurs de type I et de type II. L'appartenance à l'un ou l'autre des types va être déterminée par la valeur du paramètre issu de la théorie de Ginzburg Landau  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ .

Un matériau supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique en champ nul. Du fait de l'appariement des électrons en paires de Cooper, la phase supraconductrice a acquis une enthalpie libre volumique inférieure à celle de la phase normale de  $g_c = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$ . Cette enthalpie est appelée enthalpie libre de condensation. Néanmoins, le paramètre d'ordre ne varie pas brutalement à l'interface entre le milieu normal et le supraconducteur. Il atteint sa valeur dans la phase supraconductrice sur une distance  $\xi$  et  $g_c$  devient  $-\frac{\mu_0 H_c^2}{2}(1 - \exp(-(\frac{u}{\xi})^2))$ .

En présence d'un champ magnétique  $H$ , des supercourants formés par les paires de Cooper circulent pour ne pas laisser les lignes de champ pénétrer dans le matériau : c'est l'état Meissner. Mais cet écrantage n'est pas sans coût énergétique. Il génère en effet, une aimantation à l'intérieur du matériau, égale à  $-H$  et dont l'enthalpie libre associée est  $\frac{\mu_0 H^2}{2}$ . La théorie de London prédit par ailleurs que dans la zone de circulation des supercourants (d'extension  $\lambda_L$ , la profondeur de pénétration), l'aimantation passe de 0 à l'interface à  $-H$ . Dans cette zone, l'enthalpie libre d'origine magnétique ne conduit plus à un accroissement uniforme de l'enthalpie libre totale mais est égale à  $-\frac{\mu_0 H^2}{2} \exp(-\frac{u}{\lambda_L})$  où  $u$  est la distance par rapport au bord de l'échantillon. L'enthalpie libre dans l'état Meissner s'écrit :

$$g_s(H) = g_n(0) - \frac{\mu_0 H_c^2}{2}(1 - \exp(-(\frac{u}{\xi})^2)) + \frac{\mu_0 H^2}{2}(1 - \exp(-\frac{u}{\lambda_L})) \quad (1.4)$$

Le profil d'enthalpie libre volumique totale est présenté en figure 1.5 pour deux valeurs de  $\kappa$ . Sans champ magnétique, le niveau d'enthalpie est abaissé de  $\frac{\mu_0 H_c^2}{2} (1 - \exp(-(\frac{u}{\xi})^2))$ . L'application d'un champ magnétique relève ce niveau de  $\frac{\mu_0 H^2}{2} (1 - \exp(-\frac{u}{\lambda_L}))$ .

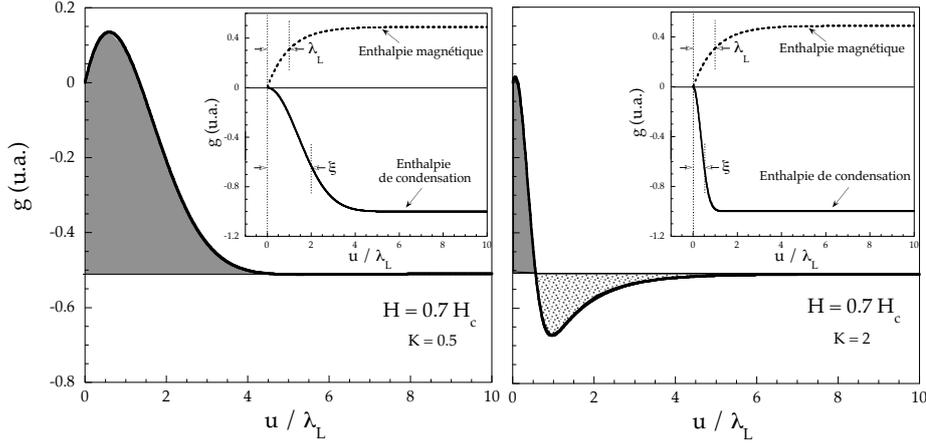


Figure 1.5: Profil d'enthalpie libre volumique totale dans l'état Meissner en présence d'un champ magnétique  $H = 0.7 H_c$ . En insert, on a distingué chacune des contributions : l'enthalpie de condensation des électrons en paires qui abaisse le niveau de  $\frac{\mu_0 H_c^2}{2} (1 - \exp(-(\frac{u}{\xi})^2))$  et l'enthalpie magnétique qui l'augmente de  $\frac{\mu_0 H^2}{2} (1 - \exp(-\frac{u}{\lambda_L}))$ .

Pour les petites valeurs de  $\kappa$ , la contribution totale de l'interface est toujours positive et le matériau n'a pas intérêt à créer d'interface. C'est le cas représenté figure 1.5 avec  $\kappa = 0.5$ . La surface teintée en noire représente le coût énergétique lié à la création de l'interface.

Pour les fortes valeurs de  $\kappa$ , il existe un champ pour lequel la contribution totale de l'interface devient négative. Ce cas correspond à la situation où  $\kappa = 2$  sur la figure 1.5 lorsque l'aire tachetée de points devient supérieure à celle hachurée en rouge. Dans ce cas, le matériau a intérêt à créer de l'interface.

En présence d'un champ magnétique, selon la valeur de  $\kappa$ , le système a donc deux alternatives :

- pour les faibles valeurs de  $\kappa$ , il transite dans son intégralité vers l'état normal pour  $H = H_c$ . Dans ce cas le matériau est dit de type I.
- pour les fortes valeurs de  $\kappa$ , il laisse pénétrer quelques lignes de champ, zones normales dans sa matrice supraconductrice afin d'augmenter les interfaces normal-supra. Dans ce cas, il est de type II. Les lignes de champ en question sont appelées des vortex. Nous leur consacrerons le paragraphe suivant. L'état intermédiaire dans lequel ces vortex

peuvent exister dans le supraconducteur est appelé état mixte ou phase de Shubnikov. On peut montrer que la limite entre les faibles et les fortes valeurs de  $\kappa$  est  $1/\sqrt{2}$ .

### 1.3.1 Les supraconducteurs de type I

Si  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ , le supraconducteur est de type I et son diagramme de phases  $H - T$  est de la forme de celui représenté en figure 1.6. La ligne  $H_c(T)$  sépare l'état normal de l'état Meissner.

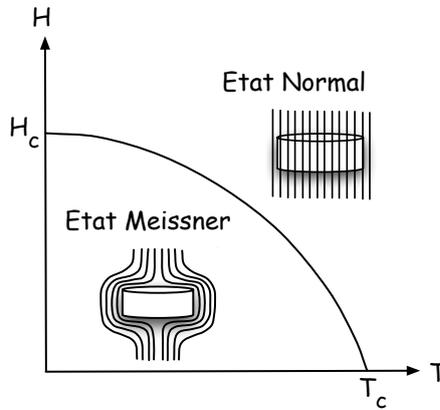


Figure 1.6: *Diagramme de phases  $H - T$  d'un supraconducteur de type I. La ligne  $H_c(T)$  sépare l'état normal de l'état Meissner.*

La transition en champ est thermodynamiquement du premier ordre et s'effectue avec une chaleur latente de transformation et un saut d'aimantation. On a de plus l'expression du champ critique à température nulle de destruction de la supraconductivité dans un matériau de type I :

$$H_c(0) = \frac{\phi_0}{\mu_0 2\sqrt{2}\pi\lambda\xi} \quad (1.5)$$

### 1.3.2 Les supraconducteurs de type II

Pour  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ , le supraconducteur est de type II. Au delà d'un champ  $H_{c1}$ , il devient favorable de créer une région normale dans le supraconducteur, l'énergie perdue par le

volume non supraconducteur étant compensée par l'énergie de paroi. Cette génération de surfaces se fait via des boucles de courants qui définissent en leur centre une région normale, convoyant un quantum de flux magnétique  $\phi_0$  qui traverse l'échantillon de part en part. C'est cet objet qu'on appelle vortex. Son existence a été prédite par Abrikosov en 1957 [9]. En augmentant le champ magnétique, on augmente le nombre de vortex et donc la quantité d'interface normal-supra.

Au delà d'un champ  $H_{c2}$ , tout le volume est rempli et transite vers l'état normal. Le diagramme de phases correspondant est celui de la figure 1.7.

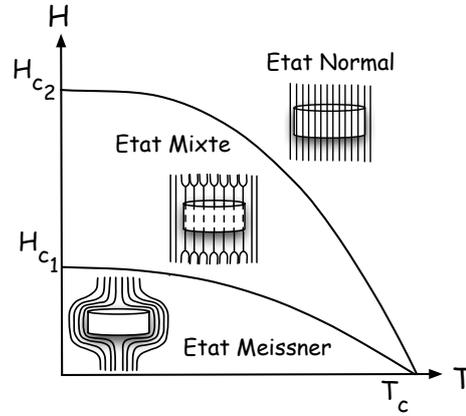


Figure 1.7: *Diagramme de phases  $H - T$  d'un supraconducteur de type II. La ligne  $H_{c1}(T)$  sépare l'état Meissner de l'état mixte. La ligne  $H_{c2}(T)$  sépare l'état mixte de l'état normal.*

La transition qui a lieu à  $T_c$ , en champ nul est une transition thermodynamique du second ordre. Elle se caractérise par un saut de chaleur spécifique.

Deux lignes de transition apparaissent sur le diagramme :  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$ . La transition définie par la ligne  $H_{c1}(T)$ , comme la ligne  $H_c(T)$  des supraconducteurs de type I est thermodynamiquement du premier ordre. Elle s'effectue avec une chaleur latente de transformation et un saut d'aimantation. Ce dernier est toutefois moins important que le saut de  $H_c(T)$  des types I car la proportion de volume qui transite se limite aux vortex et non plus au volume entier. La transition définie par la ligne  $H_{c2}(T)$  est thermodynamique du second ordre. Elle s'effectue avec un saut de chaleur spécifique et un changement de pente de l'aimantation. Le calcul des champs critiques à température nulle s'est effectué à partir de la première équation de Ginzburg-Landau :

$$H_{c1}(0) = \frac{H_c}{\sqrt{2}\kappa} \ln \kappa = \frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln \kappa \quad (1.6)$$

et, pour le champ critique  $H_{c2}$ , le paramètre d'ordre devient proche de 0. L'équation peut se linéariser et aboutir à une équation du type Schrodinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla - \frac{iqA}{\hbar})^2\psi = \frac{\hbar^2}{2m\xi^2(T)}\psi \quad (1.7)$$

Le champ critique  $H_{c2}$  apparaît alors comme le champ pour lequel cette équation admet une solution non nulle en utilisant les conditions de quantification du volume :

$$H_{c2}(0) = H_c\sqrt{2}\kappa = \frac{\phi_0}{\mu_0 2\pi\xi^2} \quad (1.8)$$

Si les conditions de quantification s'appliquent à la surface, il apparaît un troisième champ critique  $H_{c3}$ , relatif à une supraconductivité de surface<sup>6</sup>. Ce champ existe aussi bien pour les supraconducteurs de type I que de type II. Dans les cas des supraconducteurs de type II, Saint-James et de Gennes [10] ont montré que la nucléation d'une phase supraconductrice était plus facile en surface d'échantillon qu'en volume. En parlant des champs élevés, une supraconductivité de surface d'extension  $\xi$  apparaît à un champ  $H_{c3}$  estimé à :

$$H_{c3}(0) = 1.695H_{c2}(0) \quad (1.9)$$

Cette supraconductivité se manifeste par une résistance nulle (si l'intensité du courant est suffisamment faible) mais elle ne permet pas d'écranter le champ extérieur sur tout le volume. Elle n'est donc pas visible dans les mesures thermodynamiques de chaleur spécifique sensibles au volume ni dans les mesures magnétiques.

## 1.4 Éléments de physique des vortex

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il est favorable énergétiquement à un supraconducteur de type II de se laisser pénétrer par des lignes de flux : les vortex. Ce sont des zones normales où le champ magnétique peut pénétrer et est écranter par des supercourants à l'instar de l'écrantage qui se produit à l'interface avec l'extérieur. Le flux porté par le vortex est quantifié et égal à  $\phi_0 = \frac{h}{2e} \simeq 2^{-15} \text{ T.m}^2$ . La taille du cœur de vortex est de l'ordre de  $\xi$  la longueur de cohérence [11]. La figure 1.8 représente ces deux grandeurs.

La position adoptée par ces entités magnétiques que sont les vortex n'est pas fortuite. A l'équilibre thermodynamique et en absence de défauts, Abrikosov a en effet

---

<sup>6</sup>Il s'agit ici des surfaces parallèles au champ magnétique

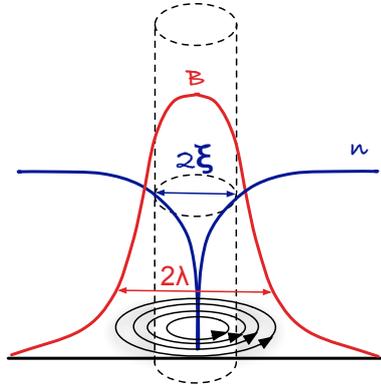


Figure 1.8: Schéma représentatif d'un vortex. Au cœur du vortex, la densité superfluide  $n$  s'effondre mais l'induction est maximale.  $\xi$ , la longueur de cohérence correspond à la taille des cœurs de vortex.  $\lambda$ , la profondeur de pénétration de l'induction magnétique portée par le vortex.

montré que l'état de plus basse énergie est obtenu lorsque ces vortex s'ordonnent en réseau. Le pas de ce réseau triangulaire est égal à  $1.07a_0$ , où  $a_0$  dépend du champ magnétique appliqué :

$$a_0 \approx \sqrt{\frac{\phi_0}{B}} \quad (1.10)$$

Ce concept de réseau parfait est un concept purement théorique. Il nécessite, en effet, un cristal idéal i.e. sans défaut que l'on ne rencontre jamais dans la nature. Or les vortex, qui sont des systèmes élastiques, sont sensibles aux fluctuations thermiques (non négligeables dans les SHTC ni dans  $\text{MgB}_2$ ) mais aussi aux défauts (chimiques ou structuraux)<sup>7</sup>. L'influence des défauts sur le réseau de vortex et plus généralement sur tout système de dimension inférieure ou égale à 4 a été montrée par Larkin-Ovchinnikov. L'influence des fluctuations (aussi bien thermiques que quantiques) et des défauts se généralise à l'ensemble des systèmes élastiques qu'ils soient classiques ou quantiques. Citons à titre d'exemple les parois de domaines magnétiques, les lignes de contact, les interfaces intervenant dans les croissances par épitaxie pour les systèmes classiques de type interface, les bulles magnétiques, les ondes de densité de charge, les réseaux de vortex pour les systèmes classiques cristallins et les cristaux de Wigner pour les systèmes quantiques. L'organisation et la structure de ces systèmes élastiques vont être déterminées par la compétition énergétique opposant :

<sup>7</sup>Les défauts dont il est question ici sont des défauts nombreux et "peu piégeants" (de type piégeage collectif). A l'opposé, un autre type de défauts forts et peu nombreux conduira à un diagramme de phases différent (avec une phase ordonnée nommée verre de Bose)

- une énergie favorisant l'ordre, l'énergie élastique,
- et deux énergies favorisant le désordre : les fluctuations (thermiques ou quantiques) et l'énergie de piégeage.

La conséquence de cette compétition va aboutir pour les systèmes "cristallins" soit à une phase quasi-ordonnée, le verre de Bragg soit à une phase désordonnée : un liquide ou un verre. Le diagramme de phases correspondant pour les vortex (diagramme  $H$ - $T$ ) est présenté figure 1.9.

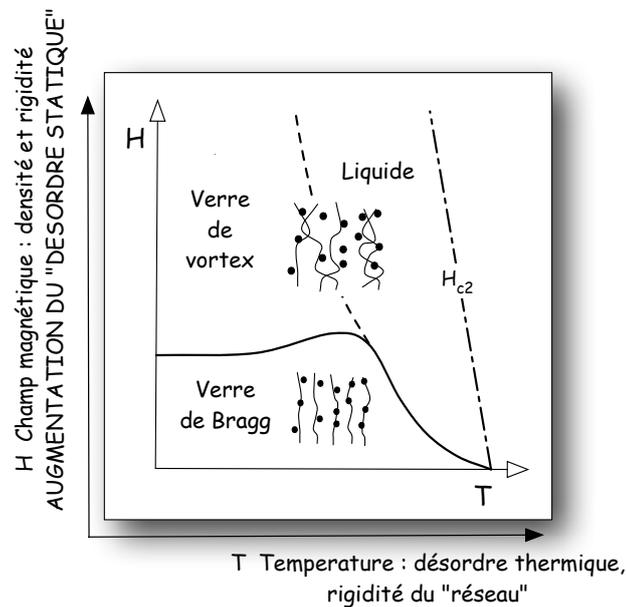


Figure 1.9: *Diagramme de phases limité à l'état mixte d'un supraconducteur de type II. Deux états apparaissent : un état ordonné constitué par le verre de Bragg et un état désordonné, constitué par le verre de vortex et le liquide. En trait plein, sont représentées les transitions ordre désordre du premier ordre. En trait pointillé fin, la "transition" verre de vortex - liquide dont l'existence est encore en question. En trait alterné enfin, la transition supraconductrice  $H_{c2}(T)$ .*

Ce diagramme montre que l'augmentation du taux de défauts et/ou l'agitation thermique génère des transitions de phases ordre-désordre. En effet, l'axe des ordonnées correspond au champ magnétique. Or, comme nous l'avons vu précédemment, en augmentant le champ magnétique extérieur, on augmente le nombre de vortex. Dans la théorie des systèmes élastiques désordonnés, une augmentation de la densité de vortex est équivalente à une augmentation du désordre [12]. L'axe des ordonnées correspond

donc au désordre statique, présent dans le matériau. Celui des abscisses représente la température, c'est à dire l'agitation ou le désordre thermique.

Si tous les systèmes élastiques vont présenter ce même type de diagramme de phases (en remplaçant le champ par une autre variable caractéristique du désordre), le réseau de vortex demeure un excellent candidat macroscopique pour l'étude de ces différentes phases. En effet, le paramètre du réseau est facilement contrôlable en faisant varier le champ magnétique. De plus, le système est plongé dans un environnement cristallin dont le paramètre de maille, bien plus petit que celui du réseau de vortex, peut être soumis à divers perturbations (comme des irradiations créant des défauts).

La transition qui sépare le verre de Bragg du verre de vortex et du liquide (en trait plein sur le diagramme) est une transition de phase du premier ordre. La transition  $H_{c2}(T)$  est, dans notre cas, du second ordre<sup>8</sup>. En revanche, le passage du verre de vortex au liquide demeure méconnu et controversé. Plus encore, c'est la phase désordonnée elle même qui est mal caractérisée : le verre de vortex et le liquide pourraient être deux phases stables à part entière ou une seule phase dont les propriétés dynamiques dépendent de la température. La phase vitreuse désordonnée est mieux piégée que la phase ordonnée. Naïvement, on peut dire que les vortex se sont distordus plus facilement pour se laisser piéger par les défauts cristallins.

Comme nous l'avons déjà mentionné, en présence d'un faible taux de désordre, Gi-amarchi et Le Doussal [5] ont montré que le système de vortex ne s'organisait plus en réseau parfait mais en une structure particulière : le verre de Bragg. Curieuse appellation pour une découverte à laquelle monsieur Bragg n'a pas directement contribué mais qui s'avère finalement justifiée par la présence de pics qui divergent comme les pics de Bragg sur la figure de diffraction. Le verre de Bragg possède des propriétés dynamiques vitreuses, avec un ordre topologique quasi-parfait (pas de dislocations du système élastique).

Afin d'examiner les propriétés caractéristiques du verre de Bragg, considérons un réseau de vortex de pas  $a_0$ . Il est représenté en traits pointillés sur la figure 1.10. En présence d'un faible taux de désordre, le système élastique se déforme et les vortex s'écartent faiblement de leur position d'équilibre. La position d'un vortex par rapport à un vortex pris comme origine est notée  $r$ . La position le long d'une ligne de flux est, elle, notée  $z$ . A une altitude  $z$  donnée, le déplacement relatif du vortex par rapport à sa position d'équilibre est noté  $u(r)$ .

L'une des grandeurs physiques caractérisant le déplacement qui soit à la fois estimable par les théories et mesurable par les expérimentateurs est la fonction de

---

<sup>8</sup>Si la transition  $H_{c2}$  est bien définie dans  $MgB_2$ , elle reste encore controversée dans beaucoup de composés comme les SHTC ou  $(K,Ba)BiO_3$ .

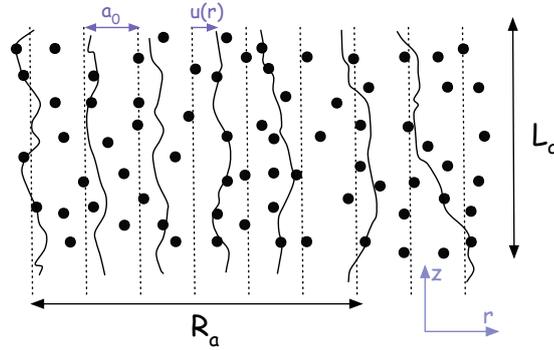


Figure 1.10: Déplacement des vortex par rapport à leur position d'équilibre du réseau parfait. Le premier vortex est pris comme origine. L'abscisse d'un vortex est donnée par la variable  $r$ . La position le long d'une ligne est déterminée par la variable  $z$ .  $u(r)$  correspond au déplacement du vortex par rapport à sa position d'équilibre à un  $z$  donné.

corrélation des déplacements relatifs des vortex :

$$B(r) = \overline{\langle [u(r) - u(0)]^2 \rangle} \quad (1.11)$$

où  $\langle \rangle$  est la moyenne sur les fluctuations thermiques et  $\overline{***}$  est la moyenne sur le désordre (sur les différentes configurations possibles). Cette fonction de corrélation  $B(r)$  indique comment évoluent les déplacements entre deux points du système distants de  $r$ .

Si  $B(r) = 0$ , le système est parfaitement ordonné.

Si  $B(r)$  croît rapidement, l'ordre est complètement détruit.

En présence de faible désordre, cette fonction de corrélation présente trois régimes délimités par deux longueurs caractéristiques comme le montre la figure 1.11 (tirée de Giamrachi et Batacharya [12]).

- pour  $0 < r < R_c$ , c'est le régime de Larkin où  $B(r)$  croît très rapidement :  $B(r) \propto r^{4-d}$ , avec  $d$  la dimension du système.  $R_c$ , la longueur caractéristique correspondant à l'échelle à partir de laquelle apparaît le piégeage. Elle est donnée par la condition  $u(R_c) \approx r_p \approx \xi$  (où  $r_p$  est le rayon d'action du piège) qui indique la limite du déplacement pour que la particule reste dans le puit de potentiel du piège.

- pour  $R_c < r < R_a$ , le régime dit de variété aléatoire où  $B(r) \propto r^{2\eta}$  avec  $\eta$  dépendant du régime de piégeage.  $R_a$ , la longueur caractéristique correspondant à  $u(R_a) = a_0$ .

- pour  $R_a < r$ , le déplacement croît de manière beaucoup plus lente et  $B(r) = A_d \log r$ . Dans ce régime, les vortex n'ont pas intérêt à effectuer des déplacements supérieurs à quelques pas du réseau pour atteindre une zone de piégeage favorable. Ils laissent leurs

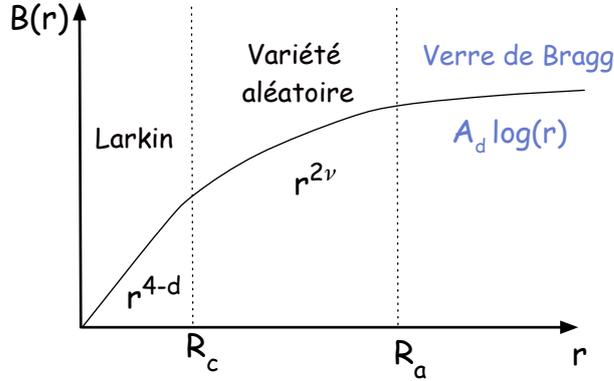


Figure 1.11: Dépendance avec la distance de la fonction de corrélation de déplacement relatif  $B(r)$ . Les longueurs caractéristiques  $R_c$  et  $R_a$  délimitent 3 régimes. En dessous de  $R_c$ , se trouve le régime de Larkin où  $B(r)$  croît très rapidement de manière algébrique. Entre  $R_c$  et  $R_a$ , le régime de variété aléatoire voit  $B(r)$  croître également de manière algébrique plus lente. Enfin, au dessus de  $R_a$ ,  $B(r)$  devient logarithmique.

voisins les plus proches le faire, c'est ce qui est énergétiquement plus favorable. Les déplacements n'ont donc pas besoin d'augmenter au dessus de  $a_0$ . Le coefficient  $A_d$ , calculé par Giamrachi et Le Doussal en utilisant la méthode variationnelle a été estimé à une valeur proche de 1.

Klein et al. [14] ont mis en évidence l'existence du verre de Bragg dans le système  $(K,Ba)BiO_3$  en effectuant des mesures de neutrons. Ces mesures fournissent la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de position :  $C(r) \sim e^{-K^2 B(r)/2}$ . Au delà de  $R_a$ , cette fonction de corrélation ne décroît plus de manière exponentielle mais en loi de puissance ce qui est caractéristique du verre de Bragg. Dans la plupart des composés,  $R_a$  est très grand, il dépasse la taille des échantillons et est donc impossible à observer. Les échantillons de  $(K, Ba)BiO_3$ ,  $R_a$  garde une valeur observable (entre  $\sim 50a_0$  à 0.5 T et  $\sim 20a_0$  à 1.5 T).

Pour terminer, abordons succinctement la transition ordre désordre du réseau de vortex. Elle sera détaillée au chapitre VI. Elle peut s'effectuer sous l'effet de la température ou du champ. Le critère relevant pour la déterminer est celui de Lindemann [6] :  $\langle u^2 \rangle = c_L^2 a_0^2$  avec  $c_L$ , le coefficient de Lindemann variant de 0.1 à 0.2 et  $\langle u^2 \rangle$  la moyenne quadratique des déplacements dus au désordre et/ou à la température :  $\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{dis} + \langle u^2 \rangle_{th}$ . Ce critère est en fait une expression de la balance énergétique (entre l'énergie élastique, l'énergie de piégeage et l'énergie thermique) qui existe à la transition. Il sera un peu plus développé au chapitre VI.

# Bibliographie

- [1] H.K. Onnes, Commun. Phys. Lab., **12**,120 (1911);  
“The resistance of pure mercury at helium temperatures”, Comm. Leiden. April 28, (1911);  
“The disappearance of the resistivity of mercury”, Comm. Leiden, May 27 (1911);  
“On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears”, Comm. Leiden, November 25 (1911);  
“The imitation of an ampere molecular current or a permanent magnet by means of a supraconductor”, Comm. Leiden, (1911);
- [2] W. Meissner et R. Oschenfeld, Naturwiss., **21**, 787 (1933);
- [3] P. Mangin, Supraconductivité, un condensat de physique, (2005) en cours d'édition;
- [4] F. London et H. London, Proc. R. Soc. London, **A149**, 71 (1935);
- [5] L.D.Landau et E.M. Lifshitz, Statistical Physics Part 1, vol. 5 of Course of Theoretical Physics, Pergamon, 3rd Ed. (1994);
- [6] V.L. Ginzburg et L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **20**, 1064 (1950);
- [7] H. Fröhlich, Phys. Rev., **79**, 845 (1950);  
H. Fröhlich, Proc. Phys. Soc. (London), **64**, 129 (1951);
- [8] J. Bardeen, L.N. Cooper, et J.R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957);
- [9] A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP, **5**, 1174 (1957);
- [10] D. Saint-James et P. de Gennes, Phys. Lett. **7**, 306 (1963);
- [11] V.G. Kogan et N.V. Zhelezina, Phys. Rev. B, **71**, 134505 (2005);
- [12] T. Giamarchi et S. Bhattacharya, “High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy”, p. 314, ed. C. Berthier et al., Springer-Verlag (2002);

- [13] T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. Lett., **72**, 1530 (1994);  
T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. B, **52**, 1242 (1995);
- [14] T. Klein et al., Nature, **413**, 404 (2001);
- [15] J. Kierfeld et V. Vinokur, Phys. Rev. B, **69**, 024501 (2004);

# Chapitre 2

## Présentation du Composé

### 2.1 Introduction

En janvier 2001, un article, paru dans la revue *Nature* et signé par une équipe japonaise, annonce que la supraconductivité a été mise en évidence dans le diborure de magnésium,  $\text{MgB}_2$  [1]. Du fait de la température critique annoncée relativement élevée, cette nouvelle suscite un vif émoi au sein de la communauté scientifique. En effet, avec ses 40 K,  $\text{MgB}_2$  pourrait appartenir à la famille des supraconducteurs à haute température critique (SHTC), mais sa composition chimique, dépourvue de cuivre et d'oxygène, l'apparente plus aux supraconducteurs conventionnels. Semblant, de plus, être un excellent candidat pour les applications technologiques,  $\text{MgB}_2$  génère de nombreuses études (tant fondamentales qu'appliquées) visant à comprendre les propriétés de cet étrange matériau. Notre travail s'est donc inscrit dans ce contexte. Avant de l'exposer, nous allons présenter plus en détail celui qui s'est brusquement retrouvé en pleine lumière.

### 2.2 Structure cristallographique

$\text{MgB}_2$  est un métal possédant une structure cristallographique hexagonale de type  $\text{AlB}_2$  (figure 2.1). Elle correspond à une alternance de couches successives organisées comme suit :

- une couche de bore où les atomes s'organisent suivant un réseau en nid d'abeilles,
- une couche de magnésium, à mi-chemin entre deux couches de bore où les atomes

s'organisent en une matrice triangulaire (cette matrice est en fait la localisation de la projection des centres des hexagones formés par les atomes de bore).

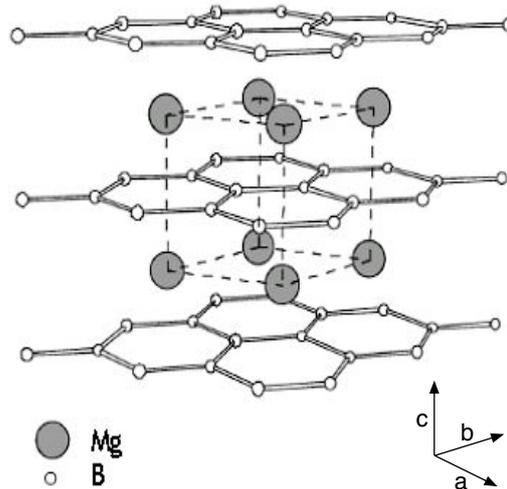


Figure 2.1: Représentation de la structure cristallographique de  $MgB_2$  [2]. Il s'agit d'une alternance de couches de magnésium (gros symboles) et de couches de bore (petits symboles).

Cette structure est très proche de celle du graphite (qui est supraconducteur à 5 K lorsqu'il est dopé par intercalage). En effet, le carbone du graphite a la même structure en couche que le bore de  $MgB_2$ . Mais l'analogie entre les deux composés ne s'arrête pas là. Elle s'étend aux propriétés électroniques comme nous allons le voir par la suite.

Les paramètres de maille déterminés expérimentalement sont :  $a = b = 3.08 \text{ \AA}$  et  $c = 3.52 \text{ \AA}$ . Les rayons atomiques du magnésium et du bore sont respectivement de 2.00 u.a. et 1.65 u.a.

La zone de Brillouin relative à une structure hexagonale est détaillée figure 2.2.

## 2.3 Température critique

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction,  $MgB_2$  a d'abord attiré l'attention par sa température critique relativement élevée, d'environ 39 K pour un composé de

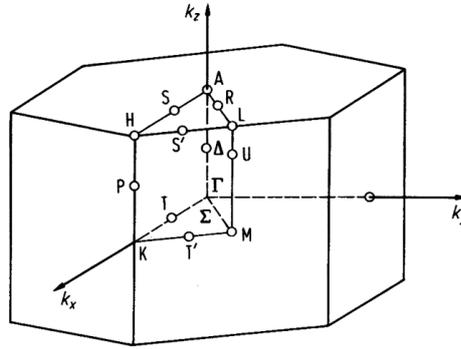


Figure 2.2: Zone de Brillouin d'un réseau hexagonal [3].

cette composition chimique. La place de  $\text{MgB}_2$  dans un digramme représentant la température critique en fonction du coefficient de la contribution électronique de la chaleur spécifique  $\gamma$  (qui est relié au nombre de porteurs) est bien particulière. En effet, comme le montre la figure 2.3, sa  $T_c$  le place au niveau des SHTC alors que le nombre de porteurs correspond à celui de supraconducteurs conventionnels de type éléments purs.

Afin de tenter de comprendre la nature du mécanisme responsable de l'appariement, des mesures d'effets isotopiques ont été réalisées [5]. La théorie BCS qui s'applique aux supraconducteurs conventionnels (voir chapitre I) prévoit :

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha} \quad (2.1)$$

où  $M$  est la masse de l'élément et  $\alpha$ , le coefficient isotope, doit être égale à 0.5 si on suppose le coefficient de couplage indépendant de  $M$ . Les mesures effectuées sur  $\text{MgB}_2$  en utilisant les isotopes du bore  $^{11}\text{B}$  et  $^{10}\text{B}$  ont mis en évidence un décalage de la température critique de près de 1 K. Cette valeur correspond à un exposant  $\alpha = 0.26 \pm 0.03$  (en considérant  $M = M_B$ ). Cet exposant, bien que différent du 0.5 attendu théoriquement concorde avec un mécanisme de couplage électron - phonon de type BCS. On verra plus loin les causes de la différence.  $\text{MgB}_2$  appartient donc bien à la famille des supraconducteurs conventionnels. Mais la question de savoir comment ce composé peut avoir une température critique aussi élevée avec un mécanisme d'appariement "classique" reste toujours en suspens. Si les faibles masses entrant en jeu dans  $\text{MgB}_2$  augmentent la fréquence des phonons ( $\omega_{ph} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ ) et permettent partiellement d'expliquer une  $T_c$  relativement élevée, il est nécessaire de prendre en compte d'autres facteurs issus de la structure électronique et des phonons pour donner une réponse satisfaisante à cette question.

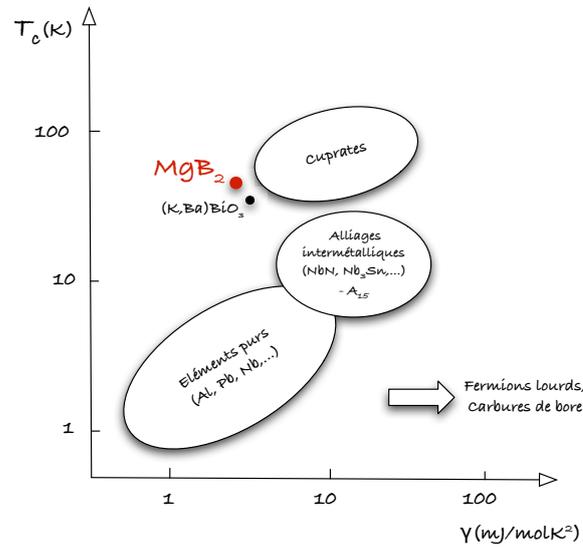


Figure 2.3: Dépendance de la température critique avec le coefficient de la contribution électronique de la chaleur spécifique (qui est directement relié à la densité de porteurs) [4].  $MgB_2$  possède une  $T_c$  du même ordre que celle des SHTC mais une structure électronique proche des supraconducteurs conventionnels.

## 2.4 Structure électronique

### 2.4.1 Etats électroniques

La vraie grande particularité de  $MgB_2$  réside dans plusieurs bandes de dimensionnalité différente intervenant dans le mécanisme de la supraconductivité. La supraconductivité multibande avait été prédite il y a 40 ans par Suhl, Matthias et Walker [6] pour des composés tels que les métaux de transition présentant des bandes  $s$  et  $d$ . Toutefois aucun matériau possédant une telle propriété n'avait été clairement identifié. D'autres composés sont à l'étude comme notamment  $Nb_3Sn$  qui possèdent une structure de bandes composée d'une vingtaine d'entités susceptibles de jouer un rôle dans la supraconductivité mais les températures en jeu sont beaucoup moins accessibles que celles intervenant dans  $MgB_2$ .

Les états électroniques situés au niveau de Fermi proviennent principalement de bandes nommées  $\sigma$  et  $\pi$  [7]. Ces bandes sont issues des orbitales atomiques  $p$  et  $sp^2$  du bore qui vont s'hybrider pour former les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  comme représenté sur la figure 2.4. Les orbitales atomiques  $sp^2$  sont localisées dans les plans (ab) et sont séparées par

des angles de  $120^\circ$ . Le recouvrement de deux orbitales  $sp^2$  (qui forme l'orbitale  $\sigma$ ) reste confiné dans le plan alors que celui des orbitales  $p$  (qui forme l'orbitale  $\pi$ ) ne l'est pas.

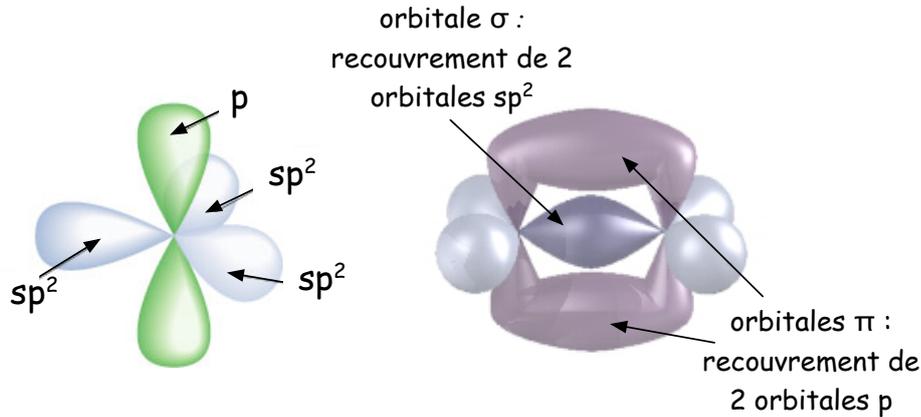


Figure 2.4: A gauche : orbitales atomiques  $p$  (le long de  $z$ ) et  $sp^2$ . Les orbitales  $sp^2$  sont déjà des orbitales issues d'une hybridation entre  $s$  et  $p$ . Elles sont localisées dans le plan et forment des angles de  $120^\circ$ . A droite : le recouvrement des orbitales  $p$  et  $sp^2$  forment les orbitales  $\pi$  et  $\sigma$ .

Ces deux bandes vont conduire à deux gaps supraconducteurs bien distincts. Les orbitales sont décrites figure 2.5.

Les états électroniques de la bande  $\sigma$  proviennent des orbitales  $p_{x,y}$  du bore. Ils sont confinés dans les plans de bore (schémas (b) et (c) de la figure 2.5) donnant à la bande  $\sigma$  son caractère presque bi-dimensionnel. Ceux de la bande  $\pi$  sont eux issus des orbitales  $p_z$  du bore et ne sont pas confinés dans les plans (schéma (d)), d'où le caractère 3D de cette bande.

Comme nous le verrons plus tard, le mode vibratoire principalement responsable de l'appariement est le mode  $E_{2g}$ . Il est représenté sur le schéma (e) de la figure 2.5. Les vibrations de ce mode sont, comme les orbitales de la bande  $\sigma$ , confinées dans les plans de bore. Les états de cette bande vont s'y coupler fortement.

## 2.4.2 Structure de bandes

La structure de bandes de  $MgB_2$  est représentée sur le schéma (a) de la figure 2.6 [8]. Elle est comparée à celle d'un système fictif  $\diamond^{2+}B_2$  (b) (où  $\diamond$  symbolise une absence de particule) ainsi qu'à celle du graphite (c).

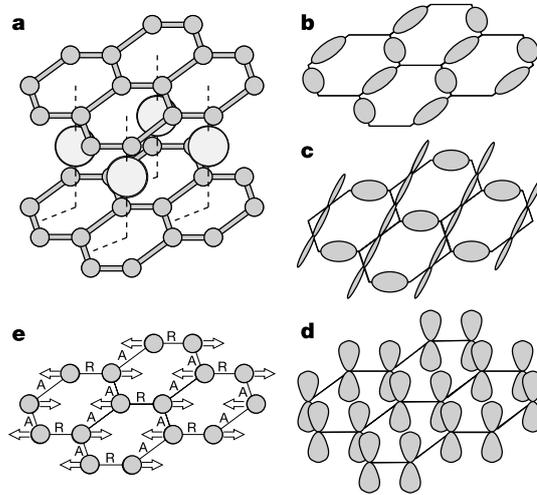


Figure 2.5: *Structure cristalline de  $MgB_2$ , états électroniques au niveau de Fermi et modes vibratoires des atomes de bore. (a) Structure cristalline de  $MgB_2$  (détailée précédemment). (b) (c) liaisons de la bande  $\sigma$  dérivées des orbitales  $p_{x,y}$  du bore. (d) liaisons de la bande  $\pi$  issues des orbitales  $p_z$ . (e) Mode vibratoire des atomes de bore. Les atomes de bore se déplacent dans la direction des flèches. Ils créent ainsi entre eux des liaisons raccourcies, notées A, qui deviennent attractives pour les électrons et des liaisons allongées, notées R, qui deviennent répulsives. Les états de la bande  $\sigma$  (b,c) se couplent fortement au mode vibratoire car ils sont principalement localisés soit sur les liaisons attractives, soit sur les liaisons répulsives du mode. Les états  $\pi$  (d) ne se couplent pas à ce mode.*

Pour chacun des trois “composés”, on peut identifier deux positionnements distincts de bandes : Les grands symboles représentent les relations de dispersion de  $\sigma$  et les petits symboles celles de  $\pi$ . Concentrons tout d’abord notre attention sur  $MgB_2$  (a) et sur le graphite (c). La différence la plus frappante entre ces deux composés se situe dans la position des bandes  $\sigma$ . Si ces bandes sont complètement remplies et fournissent de fortes liaisons covalentes dans le graphite, elles ne sont pas pleines et ont un caractère métallique dans  $MgB_2$  (avec une concentration en trous de 0.067 par atome de bore). Cette différence d’occupations de la bande  $\sigma$  entre le diborure de magnésium et le graphite peut partiellement expliquer la valeur plus importante du paramètre de maille dans le plan de  $MgB_2$ . En effet, la perte d’électrons intervenant dans les liaisons covalentes dans les plans de bore diminue la force de cohésion qui lie les atomes dans ces plans. Les atomes vont donc “s’écarter” les uns des autres et le paramètre de maille dans les plans de bore va augmenter. Ceci n’a pas lieu dans le graphite : le paramètre de maille dans le plan n’est pas modifié. De plus, la bande  $\pi$  est

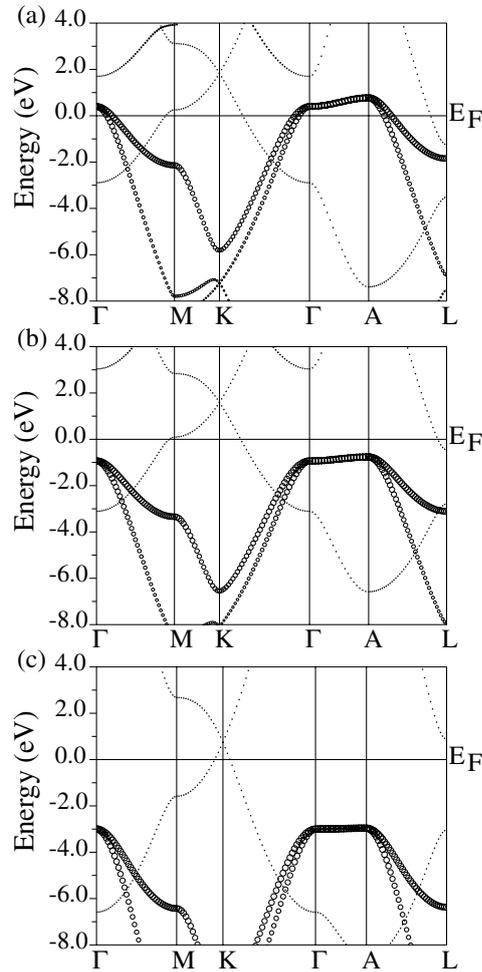


Figure 2.6: *Structure de bandes le long des lignes principales de symétrie hexagonale des zones de Brillouin (a) pour  $MgB_2$ , (b) pour un système fictif  $\diamond^{2+}B_2$  et (c) pour le graphite. Les états  $\sigma$  sont représentés par les grands symboles, ceux de la bande  $\pi$ , par les petits. Leurs énergies décroissent graduellement entre (a) et (c); et il n'y a que dans  $MgB_2$  qu'il sont partiellement inoccupés. Le point  $A = (0, 0, \pi/c)$  est perpendiculaire au plan  $(k_x, k_y)$ .*

elle aussi décalée dans  $MgB_2$ . Afin de comprendre l'origine de ces décalages, les auteurs ont fait intervenir un composé fictif  $\diamond^{2+}B_2$  (b) dans lequel les ions de magnésium ont été retirés tout en conservant les deux électrons associés. Dans ce composé, les bandes  $\sigma$  ont une position intermédiaire entre les bandes  $\sigma$  de  $MgB_2$  et celles du graphite. Toutefois, tout comme dans le graphite, elle est entièrement remplie. Ce décalage est le résultat de l'absence du potentiel attractif exercé par les ions de magnésium dans

MgB<sub>2</sub>, qui est ressenti bien plus fortement par les électrons de la bande  $\pi$  que ceux, confinés dans le plan de  $\sigma$ . Ce potentiel attracteur de Mg<sup>2+</sup> entre deux couches de B<sub>2</sub> abaisse les bandes  $\pi$ . Il en résulte un transfert de charge de  $\sigma$  vers  $\pi$  qui conduit à un dopage en trous des bandes  $\sigma$ . Outre la faiblesse de la masse du bore, ce dopage constitue le premier “autre” facteur contribuant à la valeur élevée de la température critique.

Un deuxième facteur est relié à la dimensionnalité des bandes. Les bandes  $\sigma$  (composées de bandes de trous lourds et de trous légers) sont en effet fortement bi-dimensionnelles. En négligeant la faible dispersion le long de l’axe  $\Gamma - K$ , la densité d’états des trous-2D est constante<sup>1</sup>. Grâce à cette propriété, la densité d’états garde une valeur significative malgré une faible concentration en trous.

Enfin, le troisième facteur intervenant dans la compréhension de la température critique concerne le couplage électron-phonon (EPC). Les modes vibratoires ont été étudiés par de nombreux groupes [8, 9, 10] afin de déterminer celui qui se couple avec les électrons. Les relations de dispersion des phonons sont données figure 2.7 ainsi que la densité d’états calculée. Cette dernière est en bon accord avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons que nous ne présenterons pas ici.

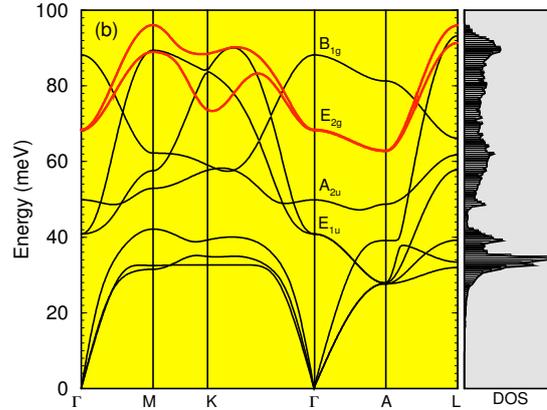


Figure 2.7: Courbes de dispersion de tous les phonons et densité d’états correspondante (courbe verticale). Au centre de la zone ( $\Gamma$ ), les symétries des modes sont indiquées. Le mode tracé en rouge est celui qui intervient dans le couplage EP.

La détermination du mode intervenant dans le couplage EP s’est faite en calculant et comparant le potentiel de déformations des modes optiques B<sub>1g</sub>, E<sub>2g</sub>, A<sub>2u</sub> et E<sub>1u</sub> [18].

<sup>1</sup>La dispersion selon  $k_z$  produit dans MgB<sub>2</sub> une réduction de l’ordre de 10% de la contribution de la bande  $\sigma$  à la densité d’état au niveau de Fermi.

Ce potentiel de déformation traduit le fait qu'un phonon fortement couplé aux états de la surface de Fermi produira un grand décalage de  $\epsilon_k$  (i.e. des bandes) pour les états près du niveau de Fermi. Les modes  $B_{1g}$  et  $A_{2u}$  correspondent à des vibrations selon l'axe  $c$ . Pour le mode  $B_{1g}$ , les atomes de bore se déplacent dans des directions opposées tandis que  $Mg$  est stationnaire. Pour le mode  $A_{2u}$ ,  $Mg$  et  $B$  se déplacent dans des directions opposées. Les modes  $E_{2g}$  et  $E_{1u}$  correspondent à des déplacements dans le plan  $ab$ . Pour le mode  $E_{1u}$ , les plans de  $Mg$  et de  $B$  vibrent dans des directions opposées le long de  $a$  ou de  $b$ . Pour le mode  $E_{2g}$ , les ions de  $B$  vibrent les uns par rapport aux autres dans des directions opposées et  $Mg$  est stationnaire. Les calculs montrent ainsi que si les modes  $B_{1g}$ ,  $A_{2u}$  et  $E_{1u}$  affectent peu les bandes, le mode  $E_{2g}$ , lui, produit un décalage significatif de la bande  $\sigma$ . La bande  $\pi$  subit elle aussi un décalage mais son amplitude est plus faible. La figure 2.8 présente le calcul de la structure de bandes en tenant compte du potentiel de déformation du mode  $E_{2g}$  pour deux positions extrêmes du bore.

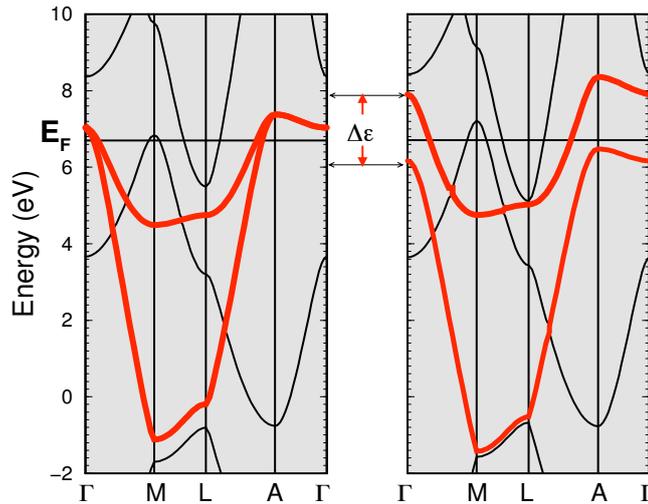


Figure 2.8: Structures de bandes calculées avec potentiel de déformation du mode  $E_{2g}$  pour deux positions extrêmes du bore.

Le mode  $E_{2g}$  est un mode anharmonique<sup>2</sup> [10]. Cette anharmonicité induit un couplage EP non linéaire et apparaît dans le calcul de la constante de couplage  $\lambda$  [12]. Le calcul de la constante de couplage doit tenir compte de la présence de toutes les

<sup>2</sup>Un mode anharmonique est un mode pour lequel le développement de l'énergie  $E$  associée au déplacement  $u$  des atomes possèdent des termes d'ordre supérieur à 2 non négligeables. Dans le cas du mode  $E_{2g}$ ,  $E(u) = A_2 u^2 + A_4 u^4$

bandes<sup>3</sup>. C'est un calcul matriciel qui s'effectue à partir des potentiels de déformations anharmoniques du mode  $E_{2g}$  couplés aux électrons [13, 7]. La matrice obtenue est de la forme :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{\pi\pi} & \lambda_{\pi\sigma} \\ \lambda_{\sigma\pi} & \lambda_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

L'évaluation du couplage peut se faire au moyen de deux méthodes expérimentales:

- les mesures de de Haas van Alphen permettent de remonter à chacun des éléments de la matrice. J.R.Cooper et al. [14] ont ainsi déterminé les deux valeurs associées à  $\sigma$  de 1.29 et 1.08 (ces deux valeurs correspondent aux deux parties constitutives de la bande) et celle associée à  $\pi$  de 0.4.

- les mesures de chaleur spécifique fournissent une valeur "isotrope" moyenne de  $\lambda$  qui correspond à :

$$\lambda = \frac{N_{\sigma}(\lambda_{\sigma\sigma} + \lambda_{\sigma\pi}) + N_{\pi}(\lambda_{\pi\pi} + \lambda_{\pi\sigma})}{N} \quad (2.3)$$

où  $N_{\pi}$  et  $N_{\sigma}$  sont les densités d'états des bandes  $\pi$  et  $\sigma$  respectivement.  $N = N_{\pi} + N_{\sigma}$ . Ces mesures de chaleur spécifique ont fourni la valeur moyenne de 0.6 [7].

On peut alors déterminer la température critique à partir de  $\lambda$  en utilisant la formule de Mac Millan [16]. Mais il se pose alors question du choix du  $\lambda$ . La réponse dépend du taux de diffusions interbandes présentes dans le matériau :

- Si celui-ci est élevé, il faut choisir la valeur moyenne.

- S'il est faible, il faut alors diagonaliser la matrice ci-dessus. La constante de couplage correspond à la plus grande des valeurs propres obtenues. En pratique, les évaluations théoriques montrent que les termes interbandes  $\lambda_{\pi\sigma}$  et  $\lambda_{\sigma\pi}$  [17] sont faibles et ne vont que faiblement intervenir dans les valeurs propres. Ces dernières sont en effet très proches des valeurs des coefficients  $\lambda_{\pi\pi}$  et  $\lambda_{\sigma\sigma}$  (qui est la valeur maximale). Les calculs théoriques donnent dans ce cas, une constante de couplage finalement proche de 1 pour Mazin et al. [17] et de 0.7 pour Choi et al. [7].

Les valeurs de la constante de couplage ( $\lambda \leq 1$ ) se situent dans la gamme de validité de la formule de Mac Millan :

$$T_c = \frac{\langle \omega_{log} \rangle}{1.2} \cdot \exp - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \quad (2.4)$$

où  $\langle \omega_{log} \rangle$  est la moyenne logarithmique de la fréquence des phonons et  $\mu^*$  est le pseudopotential de Coulomb qui caractérise l'écrantage réalisé par les autres électrons de la mer de Fermi sur ceux qui interviennent dans le couplage EP. Utilisant cette formule, Yildirim et al. nous donne les estimations de la température critique lorsqu'on effectue une substitution isotopique : pour le  $^{10}\text{B}$ ,  $\lambda = 0.907$  et  $T_c = 39.4$  K et pour le  $^{11}\text{B}$ ,  $\lambda$

<sup>3</sup>Les deux parties qui constituent chaque bande  $\pi$  et  $\sigma$  sont rassemblées.

$= 0.922$  et  $T_c = 38.6 \text{ K}^4$ . On peut maintenant calculer le coefficient d'effet isotopique :  $\alpha = 0.21$ . Il est en très bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons exposés au paragraphe précédent. L'écart à la valeur théorique de 0.5 attendue pour un couplage BCS s'explique donc par la variation de la force de couplage  $\lambda$  avec la masse de l'élément.

A partir de la structure de bandes, on peut établir la surface de Fermi du composé.

### 2.4.3 Surface de Fermi

La surface de Fermi est présentée figure 2.9. Elle est constituée de 4 nappes distinctes :  
 - 2 feuilles  $\sigma$  quasi-cylindriques, provenant des orbitales  $p_{x,y}$  du bore. Ces deux bandes sont divisées en 8 parties autour des 4 lignes verticales  $\Gamma - \Gamma$ .  
 - 2 nappes  $\pi$ , issues des orbitales  $p_z$  du bore, qui forment un réseau tubulaire autour des lignes  $K - M$  et  $H - L$ .

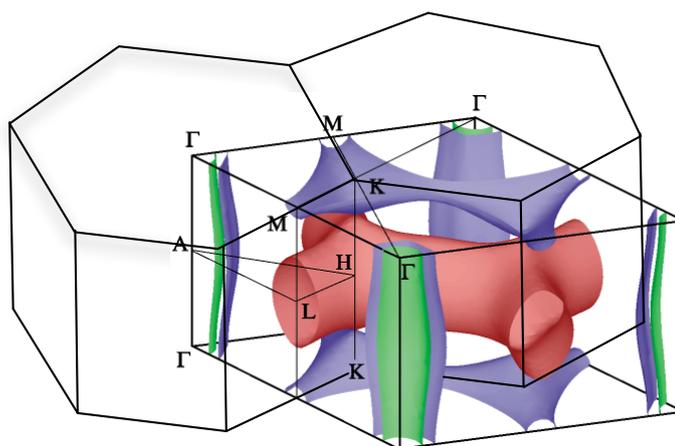


Figure 2.9: *Surface de Fermi de  $MgB_2$  à 4.2K représentée dans sa zone de Brillouin. Elle est constituée de 4 nappes distinctes (voir texte).*

La figure 2.10 présente les énergies des gaps supraconducteurs. L'énergie du gap supraconducteur associé à la bande quasi-cylindrique  $\sigma$  la plus étroite est de  $7.2 \pm 0.1 \text{ meV}$  (pic de couleur rouge). Celle de la bande  $\sigma$  la plus large, en orange, varie de 6.4 à 6.8 meV avec un maximum près de  $\Gamma$  et un minimum près de  $A$ . Sur la bande  $\pi$ , représentée en vert et bleu, l'énergie du gap varie de 1.2 à 3.7 meV. La densité d'états à

<sup>4</sup>le coefficient d'écrantage utilisé est  $\mu^* = 0.15$

l'énergie de Fermi est de  $0.69 \text{ états.eV}^{-1}.\text{maille}^{-1}$ . 44% de celle-ci provient de la bande  $\sigma$  et les 56% restants de la bande  $\pi$ .

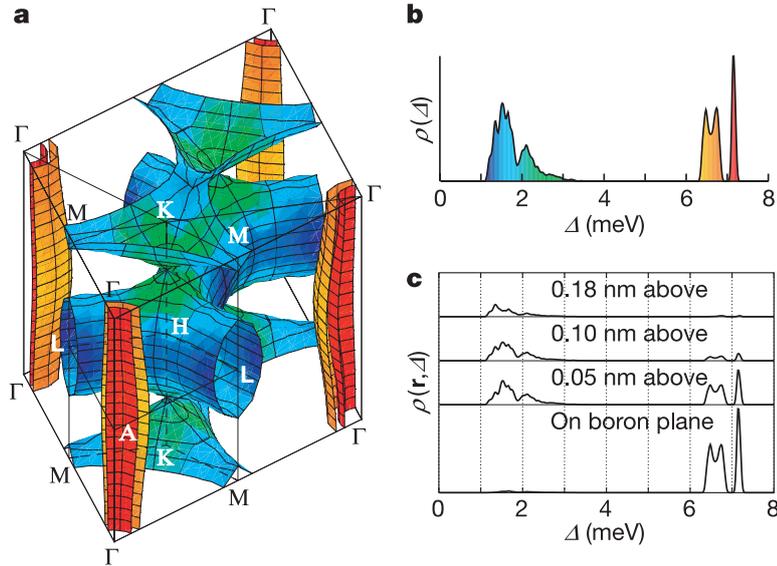


Figure 2.10: *Gap supraconducteur dans MgB<sub>2</sub>. (a) Surface de Fermi de MgB<sub>2</sub> à 4.2 K. Elle est constituée de 4 bandes distinctes (voir texte). (b) Distribution des énergies associées aux différents gaps supraconducteur à 4.2 K : en rouge, le gap de la bande  $\sigma$  la plus étroite; en orange, celui de la bande  $\sigma$  la plus large; en vert et bleu, celui de la bande  $\pi$ . (c) Distribution locale de l'énergie du gap dans un plan de bore et à 0.05, 0.10 et 0.18 nm au-dessus de ce plan.*

La distribution locale des gaps sur les plans de bore et au-dessus (c) de la figure 2.10 (tirée de [2]) indique que le grand gap est confiné dans les plans de bore. Le petit gap est, lui, visible en dehors de ces plans.

De plus, le petit gap (dont l'énergie est d'environ 2 meV) sera détectable suivant l'axe  $c$ , contrairement au grand gap. Plus généralement, la structure de Fermi met en évidence le fait que les deux bandes  $\pi$  et  $\sigma$  n'ont pas la même symétrie (3D pour  $\pi$ , 2D pour  $\sigma$ ). Cette différence de symétrie va intervenir de manière défavorable dans le couplage des bandes. Elle va également intervenir dans le paramètre d'anisotropie du composé. En effet, la bande  $\pi$  qui a une forme de réseau tubulaire, est tridimensionnelle. Ses vitesses de Fermi quadratiques moyennes (qui reflètent la courbure de la surface de Fermi) calculées suivant les directions principales de cette bande ont des valeurs voisines (voir tableau [2]). La bande  $\sigma$  en revanche est bidimensionnelle et anisotrope.

Tableau 2.1: Vitesses de Fermi quadratiques moyennes calculées pour les deux bandes et dans les deux directions (selon l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$ )

Bande	$\langle v_c^2 \rangle \times 10^{14} \text{ cm}^2/\text{s}^2$	$\langle v_{ab}^2 \rangle \times 10^{14} \text{ cm}^2/\text{s}^2$
$\pi$	42.2	33.2
$\sigma$	0.5	23

Elle possède une forme de cylindre présentant une légère dispersion qui conduit à des vitesses de Fermi quadratiques moyennes bien différentes selon les deux directions.

La faible valeur de la vitesse de Fermi de la bande  $\sigma$  suivant l'axe  $c$  va influencer l'anisotropie du composé comme on le verra aux chapitres IV et V.

La présence des gaps supraconducteurs a été mise en évidence par des mesures de spectroscopie à contact de pointe [19]. La figure 2.11 représente les spectres de conductance à 4.2 K en champ nul.

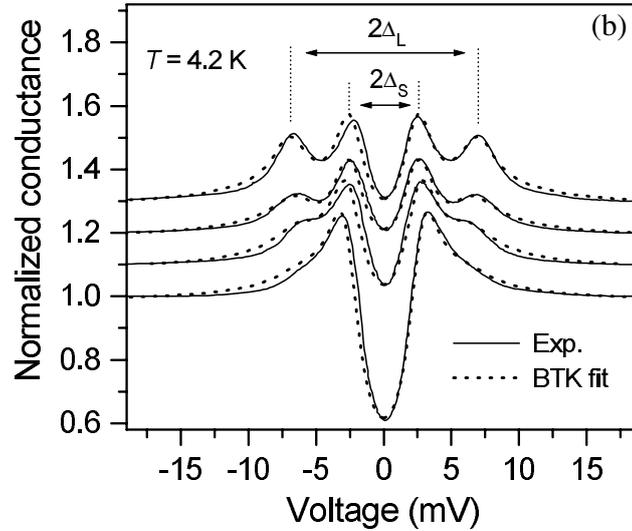


Figure 2.11: Spectre de conductance normalisée en fonction de la tension à 4.2 K tiré de [19]. Les courbes ont été décalées par soucis de clarté. La ligne pointillée correspond à la courbe ajustable BTK qui permet de reproduire les spectres de conductance en fonction de la tension (détaillés au paragraphe 1 du chapitre V).

Les courbes sont décalées verticalement par soucis de clarté. Elles ont été établies sur le même polycristal mais en des points différents c'est-à-dire sur des cristallites

d'orientation différente. Ceci peut expliquer le fait que le grand gap ne soit pas visible de manière équivalente sur les 4 courbes. En effet, à cause du caractère quasi-bidimensionnel de la bande  $\sigma$ , celle-ci n'a qu'une très faible contribution suivant l'axe  $c$ . Un ajustement de type *BTK* [5] permet d'évaluer le petit gap à  $2.8 \pm 0.1$  meV et le grand gap  $6.8 \pm 0.3$  meV. La mise en évidence et l'évaluation des 2 gaps ont également été réalisées par F. Bouquet et al. grâce à des mesures de chaleur spécifique à basse température [7]. Nous avons également réalisé de telles mesures que nous présentons sur la figure 2.12. La contribution électronique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur renormalisée à la contribution dans l'état normal est tracée en fonction de la température réduite. Elle est comparée à la courbe BCS pour un gap correspondant à la température critique. La présence des 2 gaps se traduit par un excès de chaleur spécifique à basse température (près de  $T_c / 5$ ). Cet excès est compensé par un manque près de  $T_c$  comme le veut la règle thermodynamique des transitions de phases du second ordre (l'aire sous la courbe  $C / T$  versus  $T$  est une entropie).

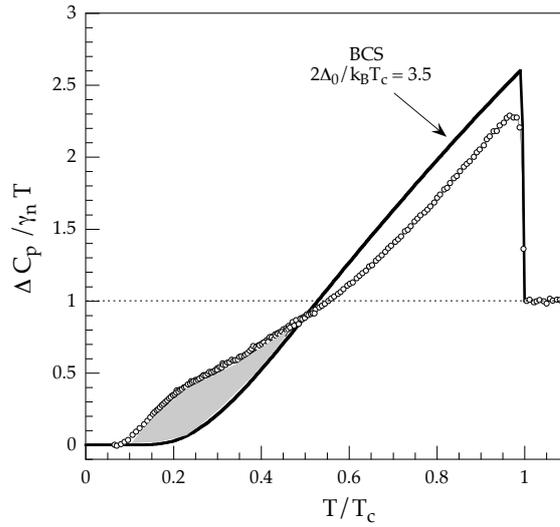


Figure 2.12: Contribution électronique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur renormalisée à la contribution dans l'état normal  $\gamma_n$  en fonction de la température réduite. L'aire hachurée correspond à l'excès de chaleur spécifique à basse température par rapport au modèle BCS à un gap.

La dépendance des gaps en fonction de la température a été calculée et mesurée par spectroscopie tunnel. Les mesures, présentées figure 2.13 sont en bon accord avec les prédictions théoriques.

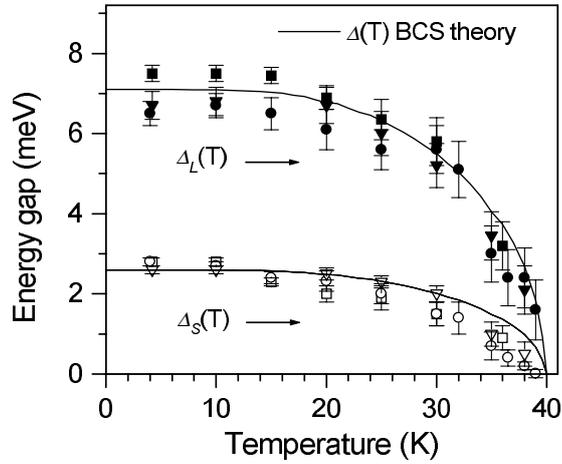


Figure 2.13: *Dépendance en température des deux gaps supraconducteur en champ nul. Les symboles pleins correspondent au grand gap, les symboles vides au petit. Les lignes représentent les prédictions en utilisant le modèle BCS.*

Cette figure permet de montrer que les deux gaps se referment à la même température. Ceci est permis par le couplage existant entre eux et que nous allons détailler.

## 2.5 Couplage interbande

Les deux bandes  $\pi$  et  $\sigma$  ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Il existe un couplage qui tire son origine dans la présence de diffuseurs dans le matériau. Ces diffuseurs sont principalement des impuretés ou des défauts cristallins. Typiquement, dans  $\text{MgB}_2$ , on trouve des lacunes de magnésium, des impuretés en substitution sur  $Mg$  (qui se produisent facilement), des substitutions sur le bore par des atomes comme  $N$  ou  $C$  (qui ont lieu plus difficilement). En général, ils tendent à moyenniser les valeurs distinctes des gaps vers  $3.6k_B T_c$ . Mais dans notre cas, ces diffuseurs ne sont pas efficaces car les bandes  $\sigma$  et  $\pi$  n'ont pas la même symétrie. Ceci signifie que les diffusions interbandes (i.e. entre les deux bandes) sont plus faibles que les diffusions intrabandes (i.e. à l'intérieur de chaque bande) mais elles permettent néanmoins un couplage non négligeable entre les deux bandes [20].

S'ils étaient parfaitement découplés, les deux gaps ne se refermeraient pas à la même température ni au même champ. Une des conséquences du couplage réside donc dans l'existence de la supraconductivité dans la bande  $\pi$  sur toute la gamme de champs et

Tableau 2.2: Valeur des profondeurs de pénétration dans la direction de l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$  en fonction de la pureté des bandes à 4.2 K. La limite sale commence pour une valeur de  $\frac{1}{2\tau\pi}$  de l'ordre de 1000 meV

Direction	$\lambda_L$ propre (nm)	$\lambda_L$ sale (nm)
ab	39.2	105.7
c	39.7	316.5

de températures. Ce couplage permet également d'avoir  $\frac{\Delta\pi}{k_B T_c} < 3.5$  valeur MgB<sub>2</sub> pour la  $T_c$  donnée.

Concernant les diffusions intrabandes, les bandes  $\pi$  et  $\sigma$  ne sont pas équivalentes. En effet, les défauts responsables des diffusions vont principalement se loger dans les plans de magnésium. Or les états électroniques de la bande  $\sigma$  (2D) ne se superposent que faiblement avec les états de ces plans (voir paragraphe précédent). La bande  $\sigma$  sera donc moins affectée que la bande  $\pi$  par les impuretés et autres défauts du cristal. En résumé, en appelant  $\Gamma_{n,n'}$  le taux de diffusions de la bande  $n$  vers la bande  $n'$ , Mazin a estimé que, pour des défauts de type lacune de magnésium :

$$\Gamma_{\pi,\pi} > \Gamma_{\sigma,\sigma} \gg \Gamma_{\pi,\sigma} \quad (2.5)$$

La présence des diffusions intrabandes ne modifie pas la température critique ni les valeurs des gaps [17]. En revanche, elle influence fortement la densité superfluide  $n_s$  et donc la profondeur de pénétration  $\lambda_L$  (avec  $\frac{n_s}{m^*} \propto \frac{1}{\lambda_L^2}$ ) et l'anisotropie de cette dernière. Golubov [20] a donné une estimation de la valeur de ces paramètres en fonction du taux d'impuretés présentes dans le matériau. Si ce taux est faible, le matériau est dit en limite propre. A l'opposé, un fort taux d'impuretés place le matériau en limite sale<sup>5</sup>. Il faut noter que dans son calcul, lorsque l'auteur parle de limite sale, c'est principalement la bande  $\pi$  qui est en cause. La bande  $\sigma$  demeure toujours dans la limite propre. En limite sale, on introduit des diffuseurs dans la bande  $\pi$  qui font diminuer la densité superfluide  $n_s$ .  $\lambda_L$  augmente ainsi que son anisotropie via la masse effective.

Les dépendances avec la température de  $n_s$  et  $\lambda_L$  vont elles aussi dépendre de la pureté des bandes ainsi que leur anisotropie. La figure 2.14 présente la dépendance de cette anisotropie de  $\lambda_L$ <sup>6</sup> en fonction du taux de pureté de la bande  $\pi$ .

On peut également regarder l'effet de la pureté des bandes sur la longueur de cohérence  $\xi$ . Il s'agit ici de  $\xi$  déterminée à partir de  $H_{c2}$ . Cette longueur dépend de

<sup>5</sup>le critère qui permet de savoir dans quelle limite on se trouve consiste à comparer  $l$ , le libre parcours moyen et  $\xi$ , la longueur de cohérence.  $l > \xi$  correspond à la limite propre.

<sup>6</sup>On parle ici de la profondeur de pénétration en champ nul.

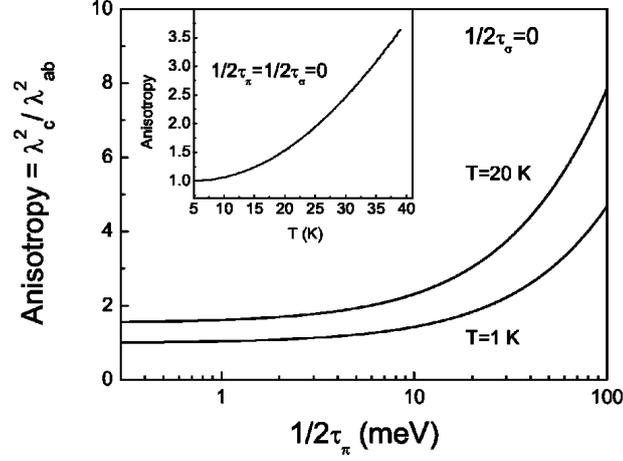


Figure 2.14: *Dépendance de l'anisotropie de la profondeur de pénétration en fonction du taux de diffusions dans la bande  $\pi$ . En insert, la dépendance de cette même anisotropie avec la température dans la limite propre.*

2 paramètres :  $v_f$  et  $\Delta_\sigma$  selon  $\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$ . Ces 2 paramètres ne sont pas affectés par les diffusions intrabandes mais en limite sale,  $H_{c2}$  n'est pas relié à  $\xi$  mais à  $\xi_{eff} = \sqrt{\xi l}$ . Nous verrons qu'à haut champ, l'anisotropie du composé est principalement donnée par les paramètres  $v_f$  et  $\Delta_\sigma$  de la bande  $\sigma$ . Toutefois en favorisant les diffusions interbandes, la bande  $\pi$  peut jouer un rôle de plus en plus important.

## 2.6 Synthèse des échantillons

### 2.6.1 Echantillons vierges

Les échantillons que nous avons utilisés lors de ma thèse, sont des échantillons monocristallins issus de deux sources différentes. La première source est celle du Pr. S.I. Lee de l'Université de Science et Technologie de Pohang en Corée du sud. La technique employée est une technique de très hautes pressions. Les éléments de synthèse sont placés entre des enclumes (en carbure de tungstène) et entourés d'une ceinture (qui va donner le nom de "belt" à la technique). Cette ceinture empêche l'éjection latérale de matière comprimée [22].

La seconde source est une source du laboratoire. Les cristaux ont été synthétisés par Jacques Marcus et Philippe Plaindoux en utilisant une méthode basée sur le principe de

minéralisation à haute température. Des poudres de bore et de magnésium sont placées dans un creuset de fer scellé. Le magnésium présente un léger excès par rapport aux proportions stœchiométriques. Le tout est chauffé à 1150°C pendant 3 jours. Les deux méthodes permettent l'obtention d'échantillons monocristallins de très bonne qualité. En effet, ils sont tout d'abord bien homogènes c'est-à-dire que les largeurs de transition sont faibles comme on peut le voir sur la figure 2.15. L'amplitude d'excitations a été choisi de manière à se trouver dans le régime linéaire (en dessous du champ  $h_1$  de l'annexe B). Dans ce régime, la susceptibilité ne dépend plus de l'amplitude. Elle peut en revanche dépendre de la fréquence. Nous n'avons pas effectué de test en fréquence. Nous nous sommes placés à la fréquence usuelle.

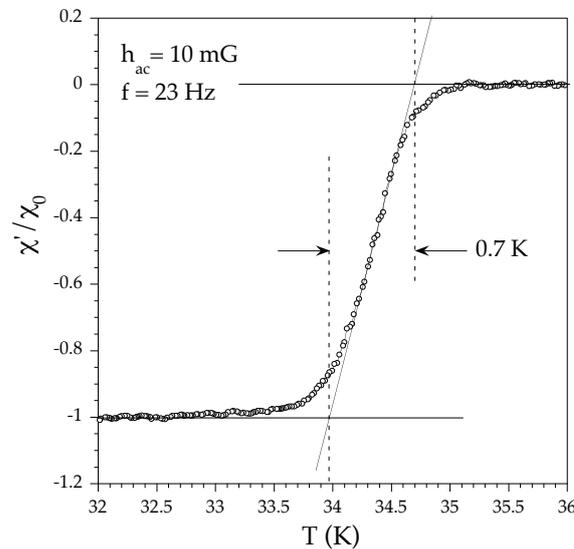


Figure 2.15: Dépendance avec le température de la susceptibilité alternative en champ nul. L'amplitude de l'excitation est de 10 mG et la fréquence 23 Hz. La transition supraconductrice est bien définie avec  $\Delta T_c \sim 0.7 \text{ K}$ . La courbe présentée a été effectuée sur un échantillon coréen mais on obtient des courbes similaires sur les échantillons synthétisés au LEPES

Ils présentent peu de défauts de volume : les valeurs des courants critiques mesurés sont faibles (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  à 0.1 T.). Leurs surfaces observables sur la figure 2.16 sont bien plates et avec une très faible rugosité.

Les échantillons provenant de la source coréenne ont des températures critiques très voisines de 36 K. Les échantillons synthétisés au LEPES ont eux aussi tous la même  $T_c$  mais celle-ci est un peu plus basse (environ 34 K).

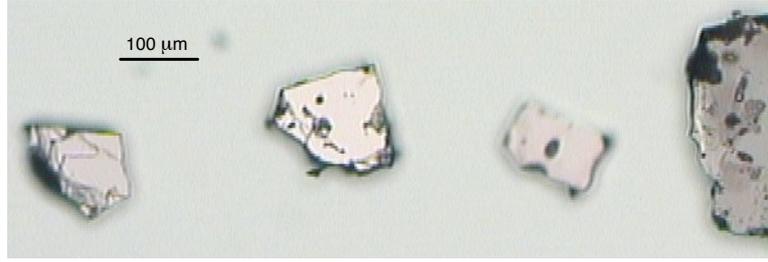


Figure 2.16: *Echantillons vierges provenant de la source coréenne.*

Les formes géométriques des échantillons dont nous disposons sont très variées : de l'hexagone au parallélépipède rectangle. Les tailles présentent également une grande disparité : entre 2 et 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, entre 10 et 200  $\mu\text{m}$  de largeur entre 20 et 500  $\mu\text{m}$  de longueur; pour les dimensions précises, voir tableau du chapitre IV.

## 2.6.2 Echantillons irradiés aux électrons

L'irradiation des échantillons a été effectuée par Marcin Konczykowski au Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau. Les échantillons, disposés entre deux feuilles de mica, sont placés dans un cryostat à hydrogène liquide couplé avec un accélérateur Van de Graaf. L'irradiation effectuée à basse température (20 K) par des électrons de 2.5 MeV produit une distribution aléatoire de paires de Frenkel. En effet, le flux d'électrons pénètre dans le matériau et déplace certains atomes de leur position d'équilibre du réseau cristallin. Ces atomes vont se loger sur les sites interstitiels laissant ainsi à leur position initiale une lacune. L'ensemble lacune-atome sur interstice forme une paire de Frenkel. Lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, on s'attend à ce qu'il se forme de petits agrégats de défauts [24, 25].

Les effets possibles de ces irradiations ont été étudiés dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [27, 28]. Ils sont multiples : ils peuvent modifier les propriétés dynamiques, liées au piégeage des vortex mais ils peuvent également modifier les diffusions inter- et intra-bandes.

Tout d'abord, compte tenu de l'énergie du faisceau envoyé, les surfaces latérales peuvent être endommagées. En effet, au moment du réchauffage de l'échantillon jusqu'à la température ambiante, les défauts peuvent migrer du volume vers les surfaces [26]. La détérioration des surfaces latérales occasionnée peut engendrer la destruction des barrières de Bean Livingston. Ces barrières, qui sont détaillées au chapitre IV, nécessitent en effet des surfaces latérales bien propres. L'irradiation va également permettre d'augmenter de manière homogène et uniforme le nombre de défauts présents dans le volume. Cela va avoir pour conséquence de favoriser le piégeage des vortex, d'augmenter

le courant critique et/ou de faire éventuellement apparaître une transition de phases du réseau de vortex de type ordre désordre.

Du point de vue des propriétés de la supraconductivité, il est difficile d'évaluer les effets de l'irradiation. Les défauts créés sont autant de centres de diffusions qui vont intervenir à l'intérieur des bandes (diffuseurs intrabande), ou entre les bandes (diffuseurs interbandes). Si les premiers vont modifier la pureté des bandes, les seconds vont intervenir sur leur couplage. Les mesures que nous avons effectuées sur nos échantillons irradiés n'ont pas mis en évidence de diminution notable de  $T_c$  ni d'augmentation de  $H_{c2}$  ce qui suggère que les centres de diffusions n'ont pas été énormément modifiés.

### 2.6.3 Echantillons dopés à l'aluminium

Dans la cadre de cette thèse, nous avons étudié des échantillons monocristallins dopés à l'aluminium. Ils proviennent de la source coréenne et ont été synthétisés en utilisant la même méthode que celle employée pour les échantillons vierges. Les atomes d'aluminium entrent dans la structure cristalline en remplaçant certains atomes de magnésium :  $Mg_xAl_{1-x}B_2$ . Cette substitution a diverses conséquences. Elle modifie le couplage électron phonon, la densité de porteurs, et donc la température critique.

D'autres types de dopage peuvent exister comme le dopage au carbone. Dans ce cas, les atomes de carbone vont se substituer aux atomes de bore pour former :  $MgB_{2-x}C_x$ . Cette substitution aura pour conséquence une modification de la pureté de la bande  $\sigma$  essentiellement. Celle-ci va entrer en limite sale ce qui va augmenter le champ critique supérieur. Nous n'avons pas étudié ce type de substitution.

# Bibliographie

- [1] J. Nagamatsu et al., *Nature*, **410**, 63 (2001)
- [2] Site web “Applied Superconductivity Center” de l’Université de Madison : [www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.htm](http://www.asc.wisc.edu/mgb2/mgb2.htm)
- [3] C. Kittel, *Physique de l’état solide*, Dunod
- [4] Lydia Baril, thèse de Doctorat, Université d’Orsay, Paris (1996).
- [5] S.L. Bud’ko et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1877 (2001)
- [6] H. Suhl, B.T. Matthias et L.R. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 552–554 (1959)
- [7] H.J. Choi et al., *Nature*, **418**, 759 (2002)
- [8] J.M. An et W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4366 (2001)
- [9] A.Y. Liu, I.I. Mazin, et J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 087005 (2001)
- [10] T. Yildirim et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 37001 (2001)
- [11] J. Kortus et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
- [12] M.C. Payne, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992)
- [13] J. Kortus et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
- [14] J.R. Cooper et al., *Physica C*, **385**, 75-84 (2003)
- [15] F. Bouquet et al., *Physica C*, **385**, 192-204 (2003)
- [16] W.L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968)
- [17] I. I. Mazin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 107002 (2002)
- [18] V.G. Kogan et S.L. Bud’ko, *Physica C*, **385**, 131-142 (2003)

- [19] P. Szabó et al., Phys. Rev. Lett., **87**, 137005 (2001)
- [20] G.E. Blonder, M. Tinkham et T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B, **25**, 4515 (1982)
- [21] A.A. Golubov et al., Phys. Rev. B, **66**, 054524 (2002)
- [22] C.U. Jung et al., Appl. Phys. Lett., **78**, 4157 (2001)
- [23] M.H. Jung et al., Chem. Phys. Lett., **343**, 447 (2001)
- [24] J.K. Gregory et al., Phys. Rev. B, **64**, 134517 (2001)
- [25] A.E. Koshelev et V.M. Vinokur, Phys. Rev. B, **64**, 134518 (2001)
- [26] M. Konczykowski et al., Phys. Rev. B, **43**, 13707 (1991)
- [27] H. Vichery et al., Physica C, **159** , 697-706 (1989)
- [28] H. Vichery et al., Physica C, **162**, 749 (1989)

# Chapitre 3

## Etude Thermodynamique de la Transition Supraconductrice

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter notre étude de la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur lors du passage de la ligne  $H_{c2}(T)$  (figure 3.1). Cette étude s'est effectuée sur des échantillons vierges monocristallins de  $\text{MgB}_2$  que nous venons de décrire. Nous montrerons comment les mesures de chaleur spécifique ont permis de clarifier les résultats préexistants et d'établir avec précision cette ligne. Enfin, nous discuterons de la dépendance inhabituelle de l'anisotropie avec la température.

### 3.2 La problématique de $H_{c2}$

Ce travail a débuté en septembre 2002, un an et demi environ après la mise en évidence de la supraconductivité du composé  $\text{MgB}_2$ . Cette découverte avait suscité un grand intérêt comme en témoigne le nombre de publications existant alors. Les études concernant le champ critique supérieur  $H_{c2}$  et son anisotropie présentaient toutefois une grande disparité selon le type de matériaux sur lequel elles avaient été réalisées (films minces, polycristaux, monocristaux). Aussi les mesures effectuées sur les polycristaux pouvaient elles fournir un paramètre d'anisotropie  $\Gamma_{H_{c2}}$  compris entre 1.1 et 3 [1] ou entre 6 et 9 [2, 3]. Dans les monocristaux, seules des mesures de transport avaient été effectuées et conduisaient à des valeurs de 2.6 [4], 2.7 [5] et 3 [1, 7]. Des mesures magnétiques dans des cristallites orientées ont donné  $\Gamma_{H_{c2}} \approx 1.6$  [8]. Il était donc nécessaire de clarifier la situation sur des monocristaux de grande qualité.

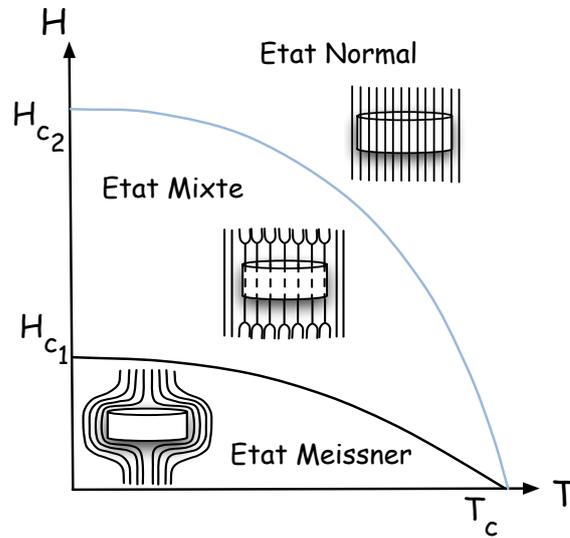


Figure 3.1: Diagramme de phases  $H-T$ . La ligne plus claire correspond à la transition  $H_{c2}(T)$  entre l'état mixte et l'état normal.

La méthode d'évaluation du champ critique  $H_{c2}$  était également en grande partie responsable de la disparité des résultats. En effet, la plupart des diagrammes de phases  $H-T$  avait été obtenus à partir de mesures de résistivité. Comme le montre la figure 3.2, le choix du "bon" critère pour déterminer le champ critique était problématique et conduisait à diverses lignes  $H_{c2}(T)$ .

Dans l'insert de la figure 3.2 sont présentées des courbes de résistivité en fonction du champ mesurées sur des monocristaux. On observe une transition très large dans les polycristaux, due au mélange des deux directions, mais également dans les monocristaux où deux champs remarquables apparaissent. L'un correspondant au champ pour lequel la résistance quitte sa valeur dans l'état normal (noté  $H_2$ ) et l'autre correspondant au champ où la résistance tombe à zéro (noté  $H_1$ ). Dans les supraconducteurs conventionnels, le champ critique correspond au champ  $H_1$  tandis que dans les supraconducteurs à haute température critique (SHTC),  $H_{c2}$  est plus proche de  $H_2$ . La nature à l'époque encore controversée de  $MgB_2$  conduisait donc à des analyses différentes et il était nécessaire de trouver un critère "universel" thermodynamique. Deux grandeurs thermodynamiques peuvent être utilisées : l'aimantation réversible  $M_{rev}$ <sup>1</sup> qui est la dérivée de la densité d'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) par rapport au

<sup>1</sup>les mesures d'aimantation comportent deux contributions :  
- l'aimantation réversible correspondant aux courants d'écrantage des bords et des vortex,

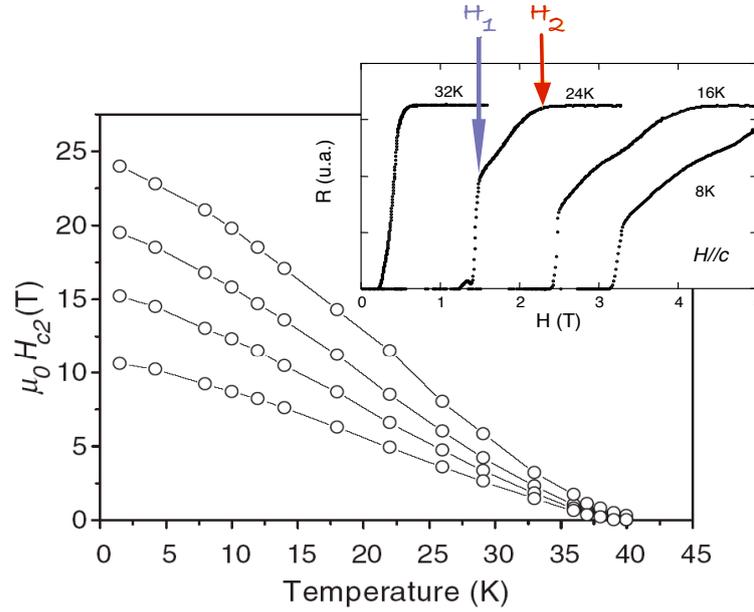


Figure 3.2: Lignes  $H_{c2}(T)$  du diagramme de phases obtenues à partir de mesures de résistivité sur des polycristaux. Le critère adopté pour déterminer  $H_{c2}$  à partir de ces mesures est respectivement  $R = R_n$ ,  $R = 0.9R_n$ ,  $R = 0.5R_n$ ,  $R = 0.05R_n$  (où  $R_n$  est la résistance à l'état normal). En insert, mesures de magnétorésistance à différentes températures obtenues sur des monocristaux.

champ, et la chaleur spécifique ( $C$ ) qui est la dérivée de l'entropie ( $S$ ) par rapport à la température c'est-à-dire la dérivée seconde de la densité d'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) par rapport à la température. La relation entre ces quantités est donnée par les équations classiques de la thermodynamique :

$$M_{rev} = -\frac{\partial G}{\partial B} \quad (3.1)$$

$$\frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (3.2)$$

La transition supraconductrice, dans les supraconducteurs de type II, est une transition du second ordre. Dans un modèle de champ moyen, ce type de transition se traduit par un saut de chaleur spécifique et un changement de pente de l'aimantation. Nous avons décidé d'effectuer des mesures de chaleur spécifique, dont l'anomalie semblait

---

- l'aimantation irréversible provenant des différents phénomènes d'irréversibilité comme la répartition inhomogène des vortex dans l'échantillon ou les barrières de surface à l'entrée des vortex.

plus aisée à détecter. Mais d'autres groupes, comme celui d'Argonne, se sont aventurés avec succès, dans la mesure de l'aimantation [9].

### 3.3 Technique expérimentale : mesures de chaleur spécifique

Rappelons tout d'abord que la chaleur spécifique,  $C$ , est définie comme la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température d'un degré. La grande force de la chaleur spécifique tient au fait qu'elle concerne le volume de l'échantillon. Contrairement à d'autres techniques comme la résistivité, elle est insensible à l'éventuelle existence d'une phase minoritaire en surface. On va voir, dans la suite, que cette propriété a été déterminante pour étudier proprement la transition de phase état normal supraconducteur  $H_{c2}(T)$ .

#### 3.3.1 Principes généraux

Nos mesures de chaleur spécifique ont été effectuées à la fois au Laboratoire de Cryophysique (CEA/DRFMC/SPSMS) et au Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS/LEPES) en collaboration avec René Brusetti. Parmi la diversité des techniques de mesures de chaleur spécifique qui existent, nous avons choisi la méthode alternative. Contrairement à d'autres techniques, comme la mesure adiabatique, la technique alternative présente en effet l'avantage de combiner grande sensibilité <sup>2</sup> et mesure d'échantillons de petite taille, jusqu'à une masse de l'ordre de quelques centaines de nano grammes (ce qui correspond à la taille de nos échantillons). Elle permet également de travailler à basse température (de 2 à 300 K) et sous champ magnétique (nous avons travaillé jusqu'à 16 T). Elle ne permet cependant pas d'effectuer de mesure totalement quantitative de la chaleur spécifique. Le principe de cette technique est simple : il consiste à étudier l'évolution de la température d'un échantillon en réponse à un chauffage alternatif. Nous présentons une version simplifiée de la description donnée dans la référence [10]. Le montage est présenté schématiquement ci-dessous (figure 3.3), et a été développé par Frédéric Bouquet dans sa thèse [11].

L'échantillon est faiblement couplé à un bain par une conduction thermique  $K$ . Il reçoit une puissance sinusoïdale  $P = P_0(1 + \cos \omega t)$ . En réponse à cette excitation, la température de l'échantillon oscille avec une amplitude en partie déterminée par sa

---

<sup>2</sup>La sensibilité peut être définie comme la capacité à détecter une variation relative de la quantité mesurée. Une bonne estimation de la sensibilité est donnée par le rapport signal sur bruit

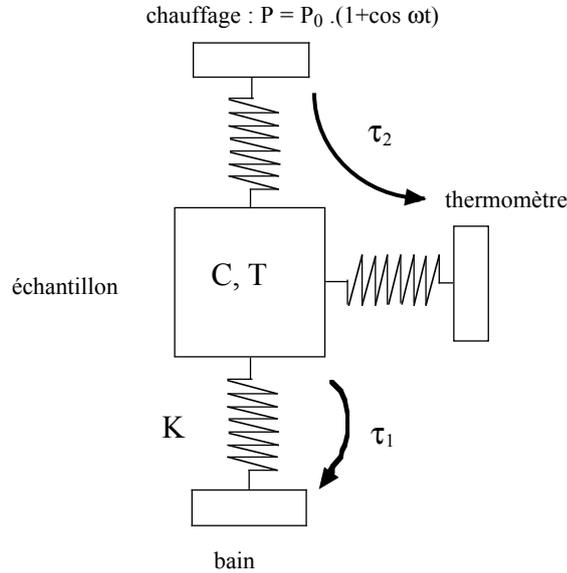


Figure 3.3: *Principe de la mesure alternative tiré de la thèse de F. Bouquet [11].*  $\tau_1 = C/K$  est le temps de relaxation entre l'échantillon et le bain thermique.  $\tau_2$  caractérise le temps de mise en équilibre interne de l'échantillon ainsi que les différents couplages thermiques entre l'échantillon et le chauffage ou le thermomètre.

chaleur spécifique  $C$ . De façon générale, on peut écrire :

$$T = T_{bain} + T_{dc} + T_{ac} \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.3)$$

où

$$T_{dc} = P_0/K \quad (3.4)$$

représente l'échauffement moyen de l'échantillon et

$$T_{ac} = \frac{P_0}{C\omega} \left( 1 + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

est l'amplitude des oscillations de température. Dans l'équation précédente,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les temps caractéristiques de couplage thermique dans le montage, représentés dans

la figure 3.3.  $\tau_1 = C/K$  est le temps de relaxation entre l'échantillon et le bain thermique.  $\tau_2$  caractérise quant à lui le temps de mise en équilibre interne de l'échantillon ainsi que les différents couplages thermiques entre l'échantillon et le chauffage ou le thermomètre.

Si  $\omega \gg \tau_2^{-1}$ , l'excitation est trop rapide pour le montage. Lorsque  $\omega \ll \tau_2^{-1}$ , on peut négliger ce terme dans l'équation 3.5 et la réécrire en notation complexe comme suit :

$$\bar{T}_{ac} = \frac{P_0}{K + iC\omega} \quad (3.6)$$

A basse fréquence, lorsque  $\omega \ll \tau_1^{-1}$ , la totalité de l'énergie fournie par le chauffage est transmise au bain par la fuite thermique et l'amplitude des oscillations de température ne dépend pas de la chaleur spécifique de l'échantillon :  $T_{ac} = T_{dc} = P_0/K$ . Pour être dans des conditions idéales, il faut travailler à une fréquence  $\omega$  comprise entre  $\tau_1^{-1}$  et  $\tau_2^{-1}$ . La partie alternative de la puissance est alors trop rapide pour le temps de relaxation  $\tau_1$ . Cette puissance va servir uniquement aux variations de température de l'échantillon. Dans cette gamme de fréquences, on peut considérer que les échanges thermiques sont quasi-adiabatiques.  $T_{ac}$  est alors inversement proportionnel à  $C\omega$ . La mesure de  $T_{ac}$  permet donc d'obtenir la valeur de la chaleur spécifique.

Il est important d'avoir à l'esprit que les équations précédentes ont été établies en considérant que l'équilibre thermodynamique était constamment atteint et qu'on ne s'intéresse qu'à la partie oscillant à la fréquence  $\omega$  du signal alternatif. Cette technique mesure donc la capacité d'un échantillon à échanger de manière réversible de l'énergie thermique à une fréquence donnée. Elle mesure le nombre de vortex et non pas leur répartition. Il faut également noter que ces équations ont été établies dans l'hypothèse d'un bon collage, d'un bon chauffage de l'échantillon et en négligeant la conductivité thermique de l'échantillon qui pourraient induire des gradients de température.

### 3.3.2 Dispositif expérimental

Pour mesurer la chaleur spécifique par la méthode alternative, il faut donc un chauffage, un thermomètre et une fuite thermique. Le dispositif expérimental a été développé au Laboratoire de CryoPhysique du CEA/Grenoble principalement par A. Carrington afin de mesurer des échantillons de petite taille.

Les échantillons que nous avons mesurés ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu m$ . Il est important de limiter au maximum les addendas. Pour cela, l'échantillon est directement collé sur un thermocouple et on utilise une source lumineuse comme chauffage. Le thermocouple sert à la fois de support de l'échantillon, de thermomètre et de fuite thermique. C'est un thermocouple chromel - constantan (dont la sensibilité est bien adapté à nos mesures) soudé en croix. L'énergie lumineuse

est fournie par une diode électroluminescente et est convoyée par fibre optique. Elle permet d'exciter thermiquement l'échantillon sans contact. En contrepartie, on ne connaît pas la puissance  $P_0$  reçue par l'échantillon et on ne peut donc pas avoir une mesure absolue de la chaleur spécifique. Elle reste cependant constante tout au long de la mesure, grâce à une régulation de la température de la diode, qui permet d'éviter les variations de puissance émise.

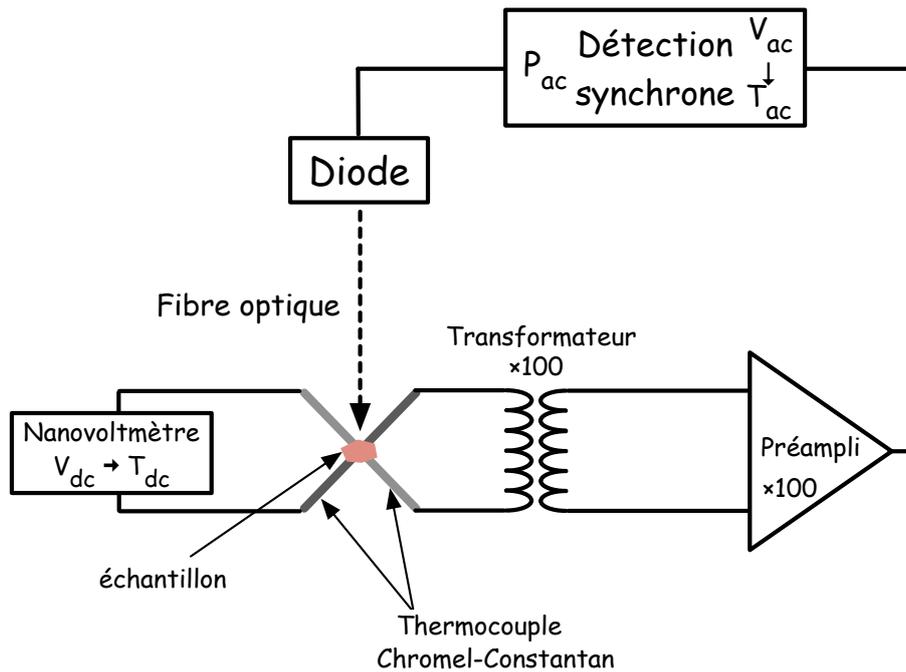


Figure 3.4: Schéma simplifié du dispositif expérimental. La détection synchrone fournit une puissance alternative  $P_{ac}$  pour alimenter la diode. Elle mesure également la partie alternative du signal de sortie détecté par le thermocouple. Le nanovoltmètre mesure la partie continue de ce signal.

La mesure du signal est classique : la partie continue du signal est mesurée par un nanovoltmètre et donne la température moyenne de l'échantillon. La partie alternative est d'abord amplifiée par un transformateur bas bruit (gain 100), puis par un préamplificateur (gain 100 également) et est ensuite mesurée par une détection synchrone, qui extrait la composante à la fréquence d'excitation  $\omega$ . La figure 3.4 représente le schéma simplifié du dispositif. La sensibilité typique que permet d'atteindre ce dispositif est de l'ordre de  $10^{-4}$  de la chaleur spécifique totale.

Le dispositif expérimental développé au LCP est adapté à un cryostat dont la bobine produit un champ magnétique vertical. Il ne nous permet donc pas de mesurer la chaleur spécifique en appliquant le champ magnétique autrement que dans une direction parallèle à l'axe  $c$  de l'échantillon. Cependant, nous avons pu adapter la canne de mesure de manière à mesurer l'échantillon dans la configuration où le champ magnétique est perpendiculaire à cet axe, en fixant le porte-échantillon différemment sur la canne. Les fibres optiques sont courbées dans leur partie finale, car elles doivent éclairer l'échantillon selon un axe horizontal<sup>3</sup>.

Pour faire varier continûment l'angle entre l'axe  $c$  de l'échantillon et le champ magnétique, la solution la plus simple a été d'adapter une canne de mesure de chaleur spécifique de manière à pouvoir l'utiliser dans une bobine *split-coil* qui génère un champ magnétique horizontal. Cependant, l'ouverture d'une telle bobine est réduite à 35 mm, moitié moins que celle de la bobine à champ vertical. Le système de chauffage par diode et fibre optique est alors inutilisable car il n'est plus possible de courber les fibres dans un encombrement de 35 mm sans les casser. Nous avons utilisé un porte échantillon basé sur une variante de la technique de mesure exposée précédemment. Le montage qui a été développé en collaboration avec René Brusetti ne sera par présenté ici.

La mesure de température s'effectue avec un thermocouple chromel-constantan. Le choix du thermocouple (par rapport à des thermomètres résistifs classiques par exemple) s'avère bien adapté à des échantillons de petite taille (donc de petit  $C$ ) comme les nôtres. Mais si le rapport signal sur bruit est amélioré par la technique alternative, les signaux à mesurer sont très faibles et très sensibles à l'environnement.

Les fils de chromel et de constantan ont une épaisseur de 12 ou 25  $\mu\text{m}$  et sont aplatis avant d'être soudés en croix à l'aide d'un appareil à soudure par décharge. Ils possèdent une résistance d'une dizaine d'ohms environ. Le pouvoir thermoélectrique  $s$  du thermocouple, qui permet de traduire la tension en température ( $V = sT$ ) varie en fonction de la température et du champ magnétique. Pour effectuer des mesures de 10 à 40 K et jusqu'à 16 T, il est important de corriger les variations du pouvoir thermoélectrique afin de conserver toute la sensibilité de l'expérience.

Le calibrage en fonction du champ du thermocouple avait été effectué dans le cadre de la thèse de Sylvain Blanchard [12]. Son principe consiste à mesurer un échantillon d'argent pur dont la chaleur spécifique est connue pour être indépendante du champ magnétique. À température constante, la variation en fonction du champ magnétique du signal alternatif mesuré correspond donc à la variation du pouvoir thermoélectrique du thermocouple. Malheureusement, la probable présence d'impuretés magnétiques dans les étalons d'argent a rendu caduque ce calibrage et nous avons dû le refaire en utilisant cette fois du silicium.

---

<sup>3</sup>les dimensions d'un échantillon sont de l'ordre de  $200 \times 100 \mu\text{m}^2$  pour une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ . La lumière de chauffage doit quant à elle éclairer l'échantillon sur sa plus grande surface.

## 3.4 Diagramme de phases et Anisotropie

### 3.4.1 Anomalie de chaleur spécifique

La chaleur spécifique mesurée comporte les contributions des phonons, des électrons et d'éventuelles impuretés magnétiques. Afin d'en extraire la seule composante électronique, on soustrait à la courbe mesurée à un champ  $H$ , une courbe mesurée à un champ  $H_n > H_{c2}$  (i.e. dans l'état normal). Suivant l'axe  $c$ ,  $H_{c2} \approx 3$  T, l'état normal est accessible avec nos bobines supraconductrices. Dans le plan  $ab$ ,  $H_{c2} \approx 16$  T. Atteindre l'état normal dans cette direction nécessite donc un dispositif particulier. On peut toutefois utiliser l'état normal de l'autre direction comme ligne de base. Les deux courbes brutes sont présentées figure 3.5.

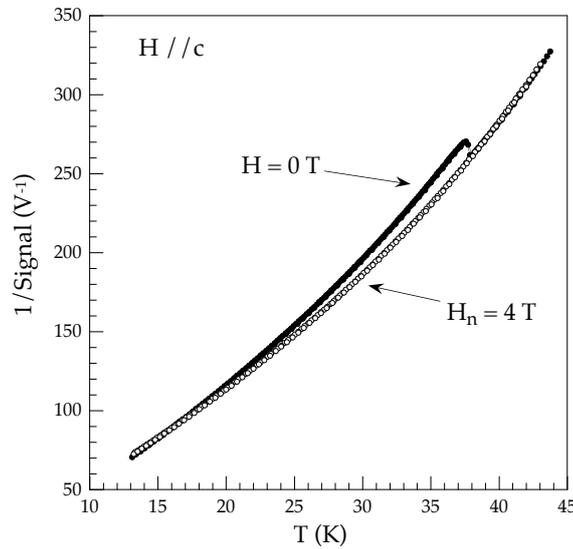


Figure 3.5: Dépendance de l'inverse du module du signal (relié à la chaleur spécifique) en fonction de la température. Les symboles creux correspondent à un champ appliqué de 4 T parallèlement à l'axe  $c$  : l'échantillon est dans l'état normal et la courbe sert de ligne de base pour supprimer la contribution des phonons. Les symboles pleins représentent une courbe en champ nul.

En supprimant ainsi les autres contributions, on peut déterminer la dépendance en température de la chaleur spécifique pour un échantillon vierge de  $\text{MgB}_2$  à différents champs magnétiques orientés suivant l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$ . La figure 3.6 présente ces courbes où les champs maximum utilisés sont respectivement 2 T et 7 T. Les mesures ne sont pas quantitatives et sont présentées en unités arbitraires.

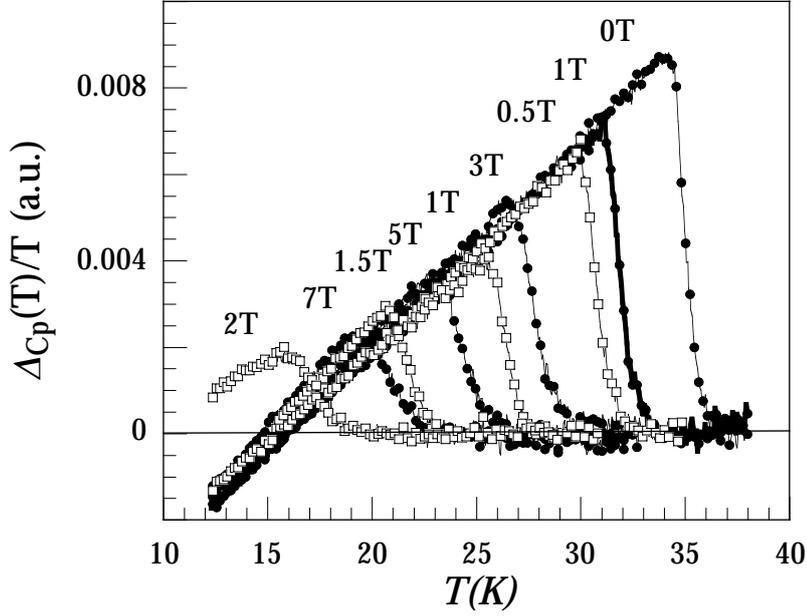


Figure 3.6: Dépendance en température de l'anomalie de chaleur spécifique ( $\Delta C_p = C_p(H, T) - C_p(7T, T)$ ) dans un échantillon vierge de  $MgB_2$ , pour différents champs magnétiques. Les symboles vides ont été obtenus pour  $H//c$ , les symboles pleins pour  $H//ab$ .

La très bonne qualité des cristaux permet d'obtenir des anomalies étroites dont la largeur est de l'ordre de 1 K en champ nul. La température critique est de 36.5 K. L'amplitude de la transition en champ nul représente environ 3% du signal total. Cette valeur est 5 à 6 fois plus petite que celle obtenue dans les meilleurs polycristaux. Ceci peut s'expliquer par la petite taille de nos échantillons monocristallins ( $\sim$  quelques 100 ng) qui génère un faible signal laissant une part importante aux addenda.

Lorsque le champ magnétique augmente, l'anomalie reste très bien définie (faible élargissement de moins de 2 K) ce qui nous permet de suivre en détail son évolution et de construire avec précision le diagramme de phases. Dans les polycristaux, un fort élargissement de l'anomalie avait été observé et attribué aux fluctuations thermiques ainsi qu'à l'anisotropie [13, 14]. Nos mesures semblent donc réfuter cette dernière hypothèse et indiquent que l'arrangement aléatoire des grains anisotropes dans les polycristaux est seul responsable de l'élargissement.

L'amplitude de l'anomalie de chaleur spécifique décroît rapidement lorsque le champ

magnétique augmente. Un tel comportement avait déjà été observé dans les supraconducteurs à haute température critique [15, 16] et est habituellement attribué à la présence de fluctuations thermiques fortement dépendantes du champ magnétique. Mais cette explication n'est pas valable pour  $\text{MgB}_2$  dans lequel les fluctuations thermiques sont plus faibles<sup>4</sup>. En revanche, la valeur de l'amplitude du saut est reliée à celle du coefficient de Sommerfeld. En effet, la loi de conservation de l'entropie donne que les aires hachurées A et B sur la figure 3.7, doivent être égales. La diminution de l'amplitude de l'anomalie suggère donc une augmentation rapide et non linéaire de la chaleur spécifique à basse température, c'est-à-dire une augmentation rapide du coefficient de Sommerfeld. La loi de conservation de l'entropie nous donne pour  $H \sim 0.5H_{c2}$ ,  $\gamma \sim 0.9\gamma_n$ , où  $\gamma_n$  est directement relié à la densité d'électrons normaux.

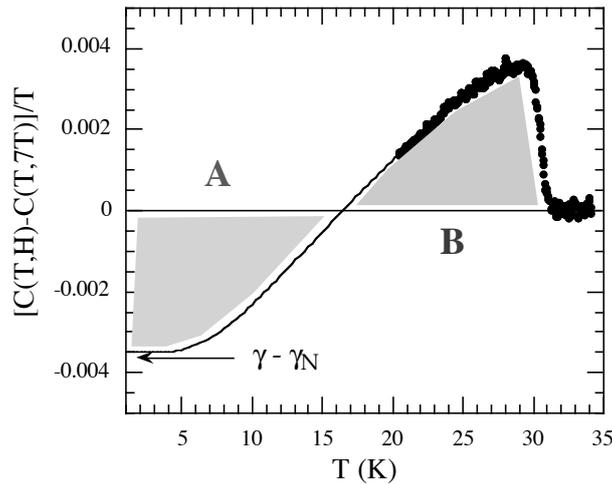


Figure 3.7: Conservation de l'entropie sur les courbes de chaleur spécifique. Les aires hachurées A et B doivent être égales. La variation de la position de  $\gamma$  avec le champ magnétique est donc reliée à l'amplitude du saut à  $T_c$ .

La dépendance de  $\gamma$  avec le champ a été entièrement mesurée à basse température. Elle sera présentée au chapitre V. On peut néanmoins préciser que son augmentation rapide est reliée à la présence des 2 gaps.

<sup>4</sup>Ces fluctuations sont quantifiées par le nombre de Ginzburg :  $Gi = \frac{1}{2} \left( \frac{k_B T_c \Gamma}{\mu_0 H_c^2(0) \xi^3(0)} \right)^2$  qui est de l'ordre de  $10^{-5}$  dans  $\text{MgB}_2$

La détermination du point de transition état normal supraconducteur peut se faire à l'aide de plusieurs critères dans les courbes de chaleur spécifique. On peut choisir le pied de la transition (moment où l'on quitte l'état normal), le point d'inflexion (situé au milieu de la transition) et le sommet de la transition (point où  $C$  est maximal sur nos courbes renormalisées). Nous avons opté pour le point d'inflexion mais les transitions étant étroites, le choix du critère ne modifie pas le comportement de la ligne  $H_{c2}(T)$ . En comparant les valeurs obtenues avec celles mesurées en résistivité, nous avons pu faire correspondre  $H_{c2}$  au champ caractéristique  $H_1$  que nous avons présenté au début de ce chapitre. Reste alors la question du champ  $H_2$ . Il fut identifié par Welp et al [17] au champ caractéristique de la supraconductivité de surface  $H_{c3}$ . Nos mesures de chaleur spécifique, uniquement sensibles au volume de l'échantillon n'ont pas détecté d'anomalie à ce champ contrairement aux mesures de résistivité, particulièrement sensibles aux effets de surfaces.

### 3.4.2 Diagramme de phases $H - T$ et Anisotropie

En complément des mesures de résistivité à haut champ effectuées par nos collaborateurs slovaques et de chaleur spécifique, nous avons effectué des mesures de susceptibilité alternative. Ces dernières mesures, qui présentent un effet particulier appelé effet de pic seront abordées au chapitre VI. On peut toutefois préciser que la transition est relevée au point où commence le comportement diamagnétique de l'échantillon comme présenté figure 3.8.

A l'aide de ces différentes méthodes, nous avons donc pu déterminer les lignes de transition de phase  $H_{c2}(T)$  complètes de  $MgB_2$  dans les deux directions. Elles sont présentées en figure 3.9.

Comme attendu pour un supraconducteur de type II,  $H_{c2//c}$  varie linéairement près de  $T_c$  et sature à basse température ( $\mu_0 H_{c2//c} \sim 3.5$  T). Mais la dépendance de  $H_{c2//ab}$  avec la température présente une courbure positive près de  $T_c$  qui se transforme en courbure négative près de 20 K et sature à plus au champ  $\sim 17$  T. Un tel comportement a également été observé dans les cuprates, les carbures de Bore, NbSe<sub>2</sub> et (K,Ba)BiO<sub>3</sub>. Concernant les cuprates, de nombreux modèles théoriques ont tenté d'expliquer cette courbure par une séparation spin-charge [18] ou bien par un très fort couplage électron-phonon [19]. Dans (K,Ba)BiO<sub>3</sub>, cette courbure est liée à des effets de fluctuations thermiques [20].

Mais la courbure positive dans MgB<sub>2</sub> trouve son origine à la présence de deux gaps faiblement couplés [19]. Une conséquence directe de cette courbure est la dépendance anormale avec la température de l'anisotropie  $\Gamma = H_{c2//ab}/H_{c2//c}$ . En général, dans les supraconducteurs de type II, cette anisotropie est indépendante du champ et très peu

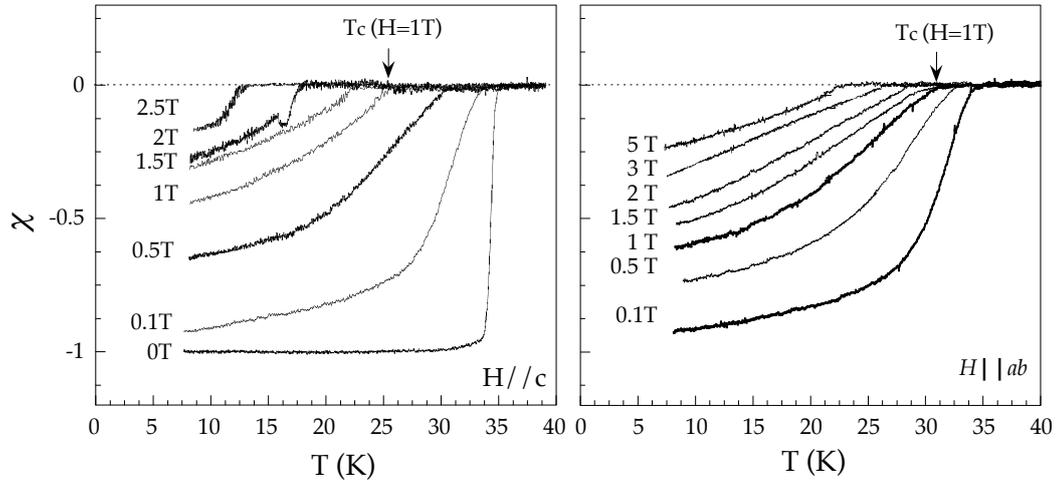


Figure 3.8: Susceptibilité alternative versus température à différents champs magnétiques appliqués dans les deux directions principales. L'amplitude de l'excitation est d'environ 3G et sa fréquence de 23Hz. Le critère utilisé pour déterminer la ligne  $H_{c2}(T)$  est le début du comportement diamagnétique (point où  $\chi \neq 0$ ).

dépendante de la température (au maximum 20%). La figure 3.10 montre que, dans le cas de  $MgB_2$ , l'anisotropie varie entre 5, à basse température et 2, à haute température.

Cette dépendance de l'anisotropie avec la température a également été mise en évidence par d'autres groupes. Des mesures de magnétométrie effectuées par Angst et al. [22] et Zehetmayer et al. [23] ainsi que des mesures de conductivité thermique réalisées par Sologubenko et al. [24] ont donné des champs critiques coïncidant avec les nôtres qui, rappelons-le, ont été déduits à partir des mesures thermodynamiques de chaleur spécifique. La coïncidence de ces résultats est très intéressante. En effet, on a observé dans de nombreux supraconducteurs à haute température critique, que les fluctuations élargissaient les transitions de l'état normal à l'état supraconducteur. Ainsi, l'existence d'une ligne de fusion du réseau de vortex vient perturber la détermination de la ligne  $H_{c2}(T)$ . Par exemple, dans les mesures de résistivité, le champ que nous avons repéré  $H_1$  correspond au champ de fusion,  $H_{c2}$  se situe alors près de  $H_2$ . Dans le cas de  $MgB_2$ , on ne s'attendait pas à ce que les fluctuations jouent un rôle significatif. C'est ce qui a été confirmé par nos mesures de chaleur spécifique.

Dahm et al. [19] ont proposé un modèle qui permet de comprendre la dépendance anormale de l'anisotropie avec la température et la courbure positive de  $H_{c2//ab}$  près de  $T_c$ . Ce modèle est basé sur deux propriétés originales de  $MgB_2$ . La première est

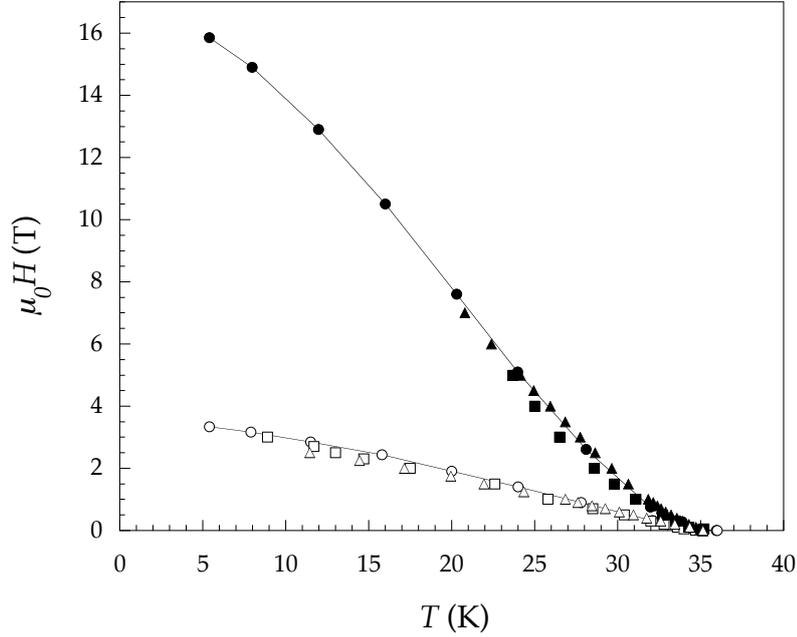


Figure 3.9: Diagramme de phases  $H_{c2}(T)$  pour  $H//c$  (symboles vides) et  $H//ab$  (symboles pleins). Les cercles représentent les mesures de résistivité, les triangles, celles de susceptibilité et les carrés, les mesures de chaleur spécifique

la présence de deux gaps supraconducteurs couplés : un petit gap issu de la bande  $\pi$ , tridimensionnelle et quasi isotrope et un grand gap issu de la bande  $\sigma$ , bidimensionnelle (quasi cylindrique) et anisotrope. La seconde réside dans le fait que la surface de Fermi a une topologie complexe. Les bandes intervenant dans la supraconductivité ont des vitesses de Fermi dont les composantes suivant l'axe  $c$  sont différentes. Elles sont données dans le chapitre II. Or le paramètre d'anisotropie de  $H_{c2}$  dépend à la fois du couplage interbande<sup>5</sup> et des vitesses de Fermi des deux bandes dans les deux directions. Comme le couplage varie en fonction du champ et de la température, l'expression de l'anisotropie varie également en fonction de la position dans le diagramme de phase  $H$ - $T$ .

Ainsi, à basse température et haut champ, le couplage est très faible, la bande  $\sigma$

<sup>5</sup>Ce sont les diffuseurs (impuretés) présents dans le matériau qui sont responsables aussi bien de ce couplage que des diffusions intrabandes. Toutefois, du fait de la différence de symétrie des deux bandes, les diffusions interbandes sont bien plus faibles que celles qui ont lieu à l'intérieur des bandes elles mêmes.

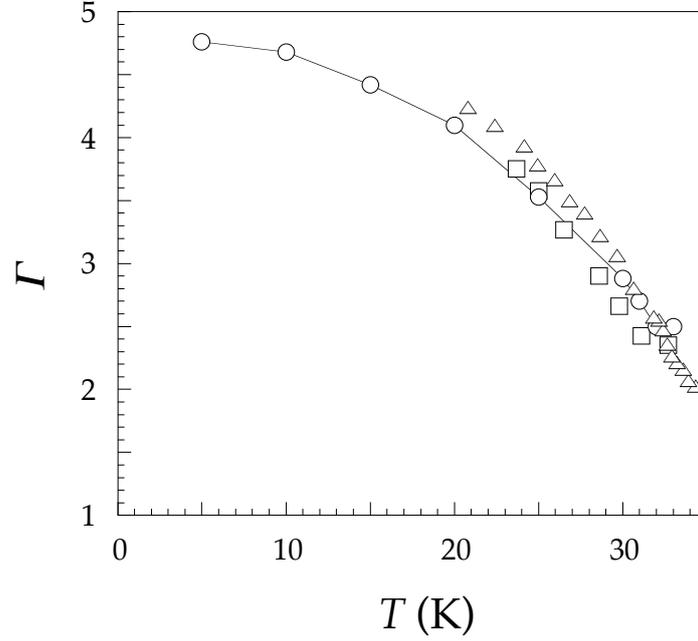


Figure 3.10: *Dépendance en température de l'anisotropie du champ critique supérieur  $\Gamma(T)$ . Les cercles représentent les mesures de transport, les triangles celles de susceptibilité et les carrés celles de chaleur spécifique.*

domine. L'anisotropie s'écrit alors :

$$\Gamma(0) = 1/\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{\langle v_{\sigma,ab}^2 \rangle}{\langle v_{\sigma,c}^2 \rangle}} \quad (3.7)$$

Et elle vaut  $\sim 5$ .

Près de  $T_c$ , le couplage augmente et l'expression de l'anisotropie devient :

$$\Gamma(T_c) = 1/\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{(1-\nu)\langle v_{\sigma,ab}^2 \rangle + \nu\langle v_{\pi,ab}^2 \rangle}{(1-\nu)\langle v_{\sigma,c}^2 \rangle + \nu\langle v_{\pi,c}^2 \rangle}} \quad (3.8)$$

où  $\nu$  est le paramètre de couplage. Celui-ci reste faible mais comme  $v_{\pi,c}$  est grande devant  $v_{\sigma,c}$ , la bande  $\pi$  peut contribuer à la diminution de l'anisotropie et celle-ci tombe à  $\sim 2$ .

La dépendance en température de l'anisotropie de  $H_{c2}$  apparaît donc comme une intersection entre un régime basse température dominé par la bande anisotrope  $\sigma$  et

un régime haute température où se mélangent les deux bandes. Ce modèle théorique est en très bon accord avec nos mesures. On retrouve en effet bien les valeurs extrêmes prédites et même le comportement général de l'anisotropie avec la température en ajustant le paramètre de couplage ainsi que le paramètre de distorsion suivant l'axe  $c$  de la bande  $\pi$  (i.e. paramètre de courbure du quasi-cylindre qui modélise la bande  $\pi$  suivant son axe de révolution).

# Bibliographie

- [1] C. Buzea et T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, R 115 (2001).
- [2] F. Simon et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 047002 (2001)
- [3] S.L. Bud'ko, V.G. Kogan et P.C. Canfield, *Phys. Rev. B*, **64**, 180506 (2001)
- [4] M. Xu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2779 (2001)
- [5] S. Lee et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 2255 (2001)
- [6] K. H. P. Kim et al., *Phys. Rev. B*, **65**, 100510 (R) (2001)
- [7] A. K. Pradhan et al., *Phys. Rev. B*, **64**, 212509 (2001)
- [8] O. F. de Lima et al., *Phys. Rev. B*, **64**, 144517 (2001)
- [9] U. Welp et al., *Phys. Rev. B*, **67**, 012505 (2003)
- [10] P.F. Sullivan et G. Seidel, *Phys. Rev.*, **173**, 679 (1968).
- [11] Frédéric Bouquet, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [12] Sylvain Blanchard, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [13] F. Bouquet et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 047001 (2001)
- [14] Tuson Park et al., *Phys. Rev. B*, **66**, 134515 (2002)
- [15] A. Junod, A. Erb et C. Renner, *Physica (Amsterdam)*, **317C-318C**, 333 (1999)
- [16] C. Marcenat et al., "Coherence in High Temperature Superconductors", World Scientific, Singapore (1996) ;  
A. Carrington et al., *Phys. Rev. B*, **55**, R8674 (1997)
- [17] A. Rydh et al., *Phys. Rev. B*, **68**, 172502 (2003)

- [18] R.G. Dias et J.M.Wheatley, Phys.Rev. B, **50**, R13887 (1994)
- [19] F. Marsiglio et J.P. Carbotte, Phys. Rev. B, **36**, 3633 (1987)
- [20] T. Klein et al., Phys. Rev. Lett., **92**, 037005 (2004)
- [21] T. Dahm et N. Schopohl, Phys. Rev. Lett., **91**, 017001 (2003)
- [22] M. Angst et al., Phys. Rev. Lett., **88**, 167004 (2002)
- [23] M. Zehetmayer et al., Phys. Rev. B, **66**, 052505 (2002)
- [24] A.V. Sologubenko et al., Phys. Rev. B, **65**, 180505 (2002)

# Chapitre 4

## Mécanisme de Pénétration du Flux Magnétique

### 4.1 Introduction

Le champ critique inférieur  $H_{c1}$  est défini comme le champ thermodynamique correspondant au passage de l'état Meissner, où le champ est expulsé, à l'état mixte, où des lignes de flux appelées vortex peuvent pénétrer (figure 4.1).

L'entrée des vortex dans le matériau est perturbée par différents mécanismes comme les barrières de Bean Livingston ou les barrières géométriques, qui rendent la détermination de  $H_{c1}$  délicate. Dans ce chapitre, après avoir détaillé ces mécanismes, nous présenterons les mesures réalisées avec des sondes de Hall qui ont permis de les mettre en évidence. Puis nous proposerons la dépendance en fonction de la température du champ critique inférieur et de son anisotropie.

### 4.2 Le tout aussi problématique $H_{c1}$

A l'instar du champ critique supérieur  $H_{c2}$ , il existait une grande disparité dans les résultats concernant le champ critique inférieur  $H_{c1}$  dans MgB<sub>2</sub>. On trouvait en effet dans la littérature des valeurs de  $H_{c1//c}(0)$  (selon l'axe c et à basse température) variant de 0.05 T [1] à 0.25 T [2] et des anisotropies  $\Gamma_{H_{c1}} = \frac{H_{c1//c}(0)}{H_{c1//ab}(0)}$  comprises entre 1 et 2.

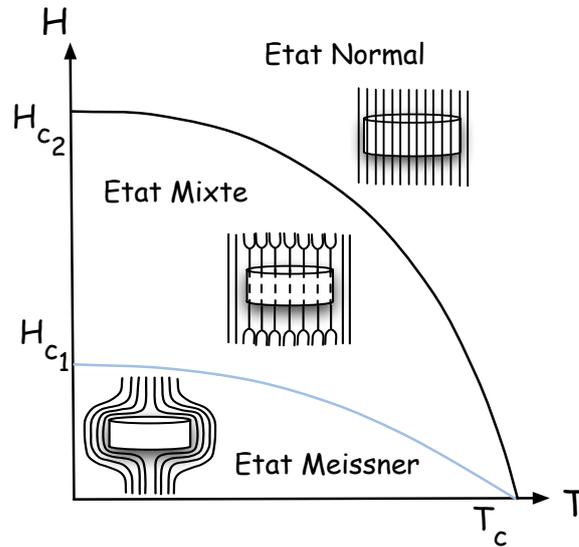


Figure 4.1: Diagramme de phases  $H$ - $T$ . La ligne de couleur claire correspond à la transition  $H_{c1}(T)$  entre l'état Meissner et l'état mixte.

La responsabilité de ce flou expérimental incombait à deux difficultés majeures dans la détermination du champ critique inférieur.

La première réside dans le fait que, quelque soit la technique expérimentale employée, on ne mesure pas  $H_{c1}$  directement mais  $H_p$ , le champ de première pénétration. Il s'agit du champ pour lequel on détecte que le premier vortex a entièrement pénétré dans l'échantillon. La déduction de  $H_{c1}$  à partir de  $H_p$  n'est pas triviale. Elle se confronte à trois problèmes. Le premier réside dans le fait que le champ  $H$  à l'intérieur de l'échantillon n'est pas le même que le champ appliqué  $H_a$ . Ces deux champs sont en effet reliés par :

$$H = H_a + H_d \quad (4.1)$$

où  $H_d$  est le champ "démagnétisant"<sup>1</sup>. Ce champ est relié à  $H$  par des coefficients géométriques propres à l'échantillon. Le second problème est un effet dû à la géométrie de l'échantillon. En effet, la condition de pénétration du premier vortex dans l'échantillon est :  $H=H_{c1}$ . Si l'échantillon a une forme elliptique, cette condition est remplie en même temps en tout point de la surface de l'échantillon. Mais dans le cas où l'échantillon a une forme différente, la condition n'est pas remplie partout en même temps. En effet, le champ s'accumule au bord de l'échantillon mais l'accumulation est maximale près des coins. A cet endroit, la condition  $H=H_{c1}$  sera donc remplie en

<sup>1</sup>Cette terminologie provient du magnétisme mais il serait plus juste de qualifier ce champ de magnétisant. En effet, dans le cas des supraconducteurs,  $H_d$  est positif et  $H$  est supérieur à  $H_a$

premier lieu et des lignes de flux pourront pénétrer dans l'échantillon. Cet effet dû à la géométrie de l'échantillon va donc compliquer considérablement la relation entre  $H_{c1}$  et  $H_p$ . Comme on le verra plus tard, on l'appelle effet des barrières géométriques. Enfin, la présence éventuelle d'un autre type de barrières, les barrières de Bean Livingston, peut encore modifier la déduction de  $H_{c1}$ . Ne pas tenir compte de ces différents effets peut conduire à de grossières erreurs. Il est donc nécessaire de bien connaître la géométrie de l'échantillon ainsi que le mécanisme d'entrée des vortex pour déterminer le champ critique inférieur.

La deuxième grande difficulté réside dans la technique de mesure de  $H_p$ . La méthode la plus répandue est la mesure globale de la courbe de première aimantation. Comme son nom l'indique, elle est sensible à l'ensemble du volume de l'échantillon. Ainsi, on peut noter que la présence de lignes de flux dans les coins de l'échantillon avant la pénétration du premier vortex provoque un écart à l'état Meissner (où  $M = -H$  avec  $M$  l'aimantation de l'échantillon) qui augmente avec le champ. La détermination de la pénétration du premier vortex devient alors très délicate.

Une autre difficulté dans la détermination de  $H_p$  survient dans les mesures locales en présence de piégeage volumique. Dans ce cas, le vortex peut entrer dans l'échantillon et être immédiatement piégé par les défauts du volume. La sonde locale, si elle n'est pas située au lieu du piégeage ne détectera pas l'entrée du vortex. La mesure du champ de première pénétration demeure donc très délicate. On verra dans ce chapitre comment on peut contourner les différentes difficultés et constater que notre composé  $MgB_2$  s'est avéré être un excellent candidat pour cette mesure.

### 4.3 Mécanisme d'entrée des vortex dans l'échantillon

Afin de se persuader de l'importance des coins de l'échantillon lors de la pénétration des vortex, nous allons comparer deux situations : le cas où l'échantillon ne comporte pas de coin (barreau infini à section ellipsoïdale) et celui où il en possède (barreau infini à section rectangulaire). Ce choix de comparaison est arbitraire et nous aurions tout aussi bien pu choisir de comparer un disque et l'ellipsoïde de révolution qui lui est associée. Les mécanismes mis en jeu demeureraient inchangés. Seuls certains coefficients (que nous mentionnerons) seraient modifiés.

#### 4.3.1 Approche classique : l'ellipse

L'échantillon est donc un barreau de section ellipsoïdale. On le plonge dans un champ magnétique orienté perpendiculairement au plan formé par la longueur infinie et le grand axe de l'ellipse (figure 4.2), noté  $H_a$ .

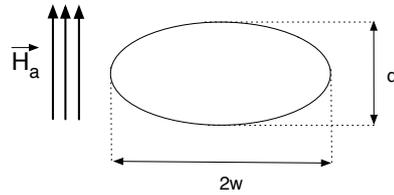


Figure 4.2: Schéma représentatif d'un échantillon à section elliptique plongé (de grand axe  $2w$  et de petit axe  $d$ ) dans un champ magnétique appliqué suivant le petit axe.

Du fait de l'expulsion du champ magnétique dans l'état Meissner, les lignes de flux sont détournées de leur "droit chemin". Elles contournent l'échantillon et s'accumulent le long de ses bords. Le champ magnétique y est ainsi plus intense comme le montre la figure 4.3. Lorsque le champ magnétique cumulé aux bords, noté  $H_e$ , atteint la valeur du champ critique inférieur  $H_{c1}$ , le premier vortex peut entrer dans l'échantillon (figure 4.5). A cause de la géométrie elliptique, la condition  $H_e=H_{c1}$  est remplie en tout point du bord de l'échantillon (figure 4.4). C'est là la particularité de l'ellipsoïde.

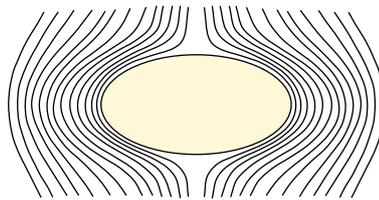


Figure 4.3: Le champ appliqué ne pénètre pas dans l'échantillon. Les lignes de flux sont déviées. Elles s'accumulent sur les bords où le champ est supérieur au champ appliqué et inférieur au champ critique :  $H_a < H_e < H_{c1}$ .

Si l'échantillon ne présente pas de piégeage volumique, le vortex se dirige directement au centre de l'échantillon. Sinon, il est piégé par les défauts avant de pouvoir atteindre le centre. Une fois que le premier vortex a ouvert la voie, les autres peuvent pénétrer progressivement dans l'échantillon.

Lorsque la condition  $H_e=H_{c1}$  est remplie aux bords et que le premier vortex est entré, l'expérimentateur mesure le champ appliqué  $H_a$  qui est égal au champ de première pénétration  $H_p$  et :

$$H = H_a + H_d \quad (4.2)$$

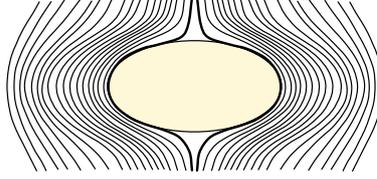


Figure 4.4: La condition  $H_e=H_{c1}$  est remplie en **tout** point de la surface de l'échantillon. Le premier vortex peut pénétrer dans l'échantillon.

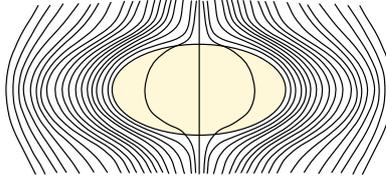


Figure 4.5: Le premier vortex entre dans l'échantillon. En absence de piégeage de volume, il se dirige au centre.

$$H_d = -N.M \quad (4.3)$$

$$M = -H = -H_e = -H_{c1} \quad (4.4)$$

d'où

$$H_{c1} = \frac{H_p}{1-N} \quad (4.5)$$

avec  $N$  "coefficient démagnétisant" qui dépend de la géométrie de l'ellipse.

Pour un faible rapport petit axe (noté  $d$ ) sur grand axe (noté  $2w$ ), on a :

$$H_p \equiv H_{c1} \cdot \frac{d}{2w} \quad (4.6)$$

### 4.3.2 Approche réaliste : les barrières géométriques

La configuration est la même que précédemment mais cette fois, l'échantillon est un barreau infini de section rectangulaire (figure 4.6). La description faite ici est une simplification des modèles proposés par Brandt [19] ainsi que par Zeldov et al. [4].

Tout comme précédemment, dans l'état Meissner (si on peut encore le qualifier comme tel du fait de la présence de lignes de champ dans les coins), le corps de

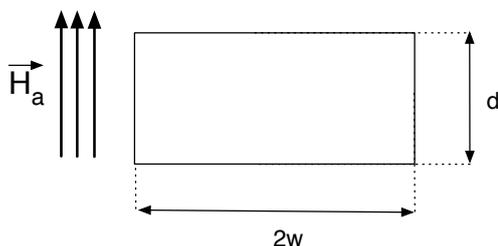


Figure 4.6: Schéma représentatif d'un échantillon à section rectangulaire (de largeur  $2w$  et d'épaisseur  $d$ ) plongé dans un champ magnétique appliqué suivant l'épaisseur.

l'échantillon expulse les lignes de champ qui se concentrent sur les bords. Mais contrairement au cas de l'ellipse, la forme rectangulaire de l'échantillon rend l'accumulation plus importante près des coins. Ainsi, la condition  $H_e = H_{c1}$  n'est pas remplie en même temps en tout point des bords de l'échantillon et des lignes de flux peuvent pénétrer par les coins comme le montre la figure 4.7. Plus on augmente le champ extérieur, plus le point du bord où la condition  $H_e = H_{c1}$  est remplie se déplace vers le milieu des faces. Lorsque cette condition est atteinte au milieu (figure 4.8), le premier vortex peut entrer (figure 4.9). Dans ce cas, le champ appliqué  $H_a$ , mesuré par l'expérimentateur est égal au champ de première pénétration  $H_p$ .

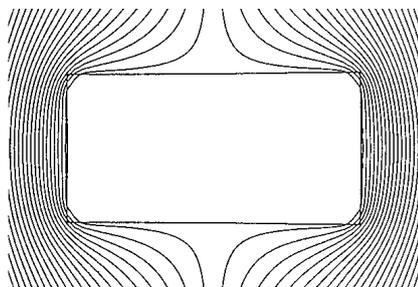


Figure 4.7: Les lignes de champ sont expulsées par le volume de l'échantillon. Elles sont déviées et s'accumulent sur les bords. Du fait de la géométrie rectangulaire, l'accumulation n'est pas homogène. En tout point de la surface, le champ est plus élevé que le champ appliqué :  $H_a < H_e$  mais près des coins, certains points ont déjà atteint la condition  $H_e = H_{c1}$  et des morceaux de vortex ont pénétré.

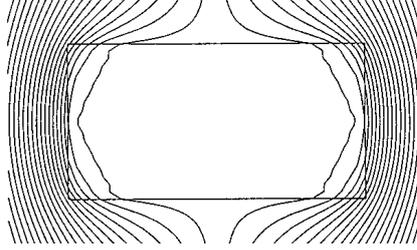


Figure 4.8: A mesure que le champ augmente, le point où la condition  $H_e = H_{c1}$  se décale vers le centre de la surface. Le schéma représente le moment où la condition vient d'être remplie au dernier point de l'échantillon. On a alors  $H_a = H_p$ .

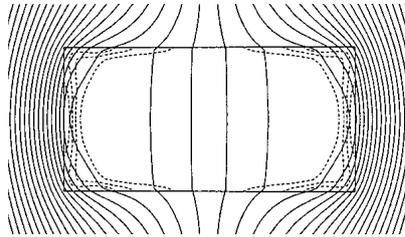


Figure 4.9: Les premiers vortex entrent dans l'échantillon. En absence de piégeage de volume, ils se dirigent au centre.

Les calculs de Brandt donnent la correction démagnétisante pour un barreau de section rectangulaire :

$$H_{c1} = \frac{H_p}{\tanh \sqrt{\alpha \frac{d}{2w}}} \quad (4.7)$$

avec  $\alpha = 0.36$  pour le barreau infini à section rectangulaire et  $\alpha = 0.67$  pour le disque.

Pour un faible rapport  $\frac{d}{2w}$ ,

$$H_p \equiv H_{c1} \sqrt{\frac{d}{2w}} \quad (4.8)$$

$H_p$  devrait donc varier comme la racine carré du rapport  $\frac{d}{2w}$  pour un rectangle et comme  $\frac{d}{2w}$  pour une ellipse.

Le calcul de  $H_p$  dans l'hypothèse où le rapport  $\frac{d}{2w}$  est faible a été réalisé par Zeldov et al. [4]. Dans cet article, les auteurs ont considéré une énergie associée au vortex. Cette énergie, exprimée par unité de longueur et valable "pas trop près" des bords, a deux composantes :

- une composante appelée énergie de ligne ( $\epsilon_0$ ), qui traduit la perte de l'énergie de

condensation et l'énergie magnétique portée par le vortex en considérant que celui-ci est sans interaction avec l'environnement.

- une composante provenant des courants d'écrantage qui exercent une force de Lorentz sur le vortex. Ce courant dépendant de la position [5], l'énergie associée dépend elle aussi de la position. L'énergie totale est donc :

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 + \frac{\phi_0}{c} \int_x^w J_y(t) dt \quad (4.9)$$

où  $x$  est la position par rapport au centre. Lorsque le champ appliqué est nul,  $\epsilon(x) = \epsilon_0$  pas trop près des bords. Au bord,  $\epsilon(x) = 0$ . Ceci constitue la composante de départ de la barrière à franchir. En appliquant un champ magnétique, des bouts de vortex entrent par les coins. La composante liée aux courants d'écrantage entre en jeu et tend à abaisser la barrière. De plus, comme ces lignes sont courbées, l'énergie de vortex associée augmente graduellement le long de la ligne. La figure 4.10 représente l'énergie de vortex en fonction de la position suivant la largeur pour différentes valeurs de champ appliqué et pour un échantillon en forme de barreau infini à section rectangulaire.

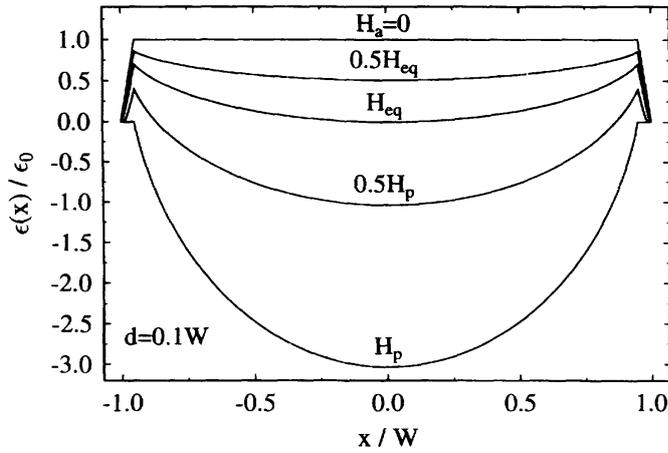


Figure 4.10: Potentiel associé au vortex en fonction de la position suivant la largeur pour différentes valeurs de champ appliqué. L'échantillon a une forme de barreau infini à section rectangulaire dont le rapport  $\frac{d}{w}$  est faible (0.1). A  $H_a = 0$ , le potentiel aux bords de l'échantillon est considéré comme linéaire par simplicité.

Le premier vortex entre entièrement dans l'échantillon lorsque la condition  $H_e = H_{c1}$  est remplie en tout point de la surface de l'échantillon. Pour l'ellipse, cette condition est remplie partout en même temps et le champ obtenu est :  $H_{eq} = H_{c1} \frac{d}{2w}$ . Pour le barreau,

à cause du potentiel de barrière, la pénétration complète a lieu à plus fort champ :  $H_p = H_{c1} \sqrt{\frac{d}{2w}}$ . Sur la figure 4.10, il s'agit du champ pour lequel l'énergie liée aux courants d'écrantage parvient à compenser la barrière initialement élevée par  $\epsilon_0$ . On remarque également sur cette figure que le champ de pénétration correspondant à une ellipse ( $H_{eq}$ ) de même rapport  $\frac{d}{2w}$  ne suffit pas pour abaisser cette barrière c'est à dire pour faire entrer le premier vortex complet. Grâce à ces considérations énergétiques, on comprend également l'appellation de "barrières géométriques" puisque la pénétration des vortex est retardée par la présence d'une barrière de potentiel d'origine purement géométrique.

Afin de vérifier l'existence de ces barrières géométriques, nous avons mesuré le champ de première pénétration pour des échantillons parallélépipédiques présentant des rapports de dimensions différents. La méthode expérimentale et le critère utilisé pour déterminer  $H_p$  seront développés plus tard. Les résultats sont présentés figure 4.11. Ils mettent clairement en évidence la dépendance en racine carré attendue et confirment l'existence de barrières géométriques.

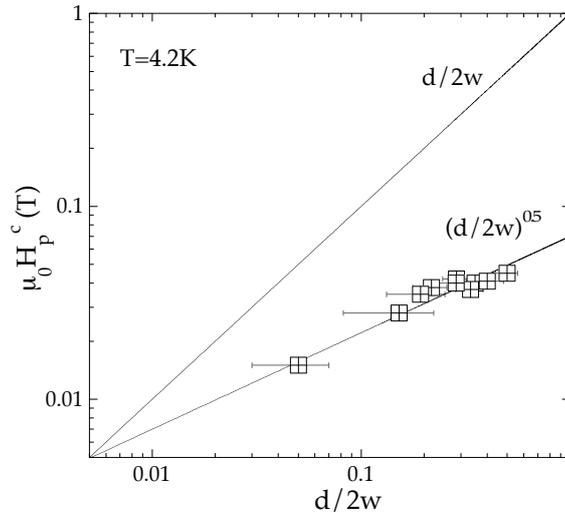


Figure 4.11: Dépendance de  $H_p$  avec le rapport des dimensions  $d/2w$ . Les points correspondent aux différents échantillons répertoriés dans le tableau. Les deux lignes représentent les dépendances attendues avec les barrières géométriques ( $\sim \sqrt{d/2w}$ ) et sans ( $\sim d/2w$ ).

Cette courbe permet également d'exclure un autre type de barrières : les barrières de Bean Livingston (BL) [6, 7, 8]. Ouvrons une grande parenthèse afin d'en détailler

Tableau 4.1:  $d$ ,  $2w$  et  $l$  sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur des échantillons. Le champ de première pénétration  $H_p$  a été défini comme le champ au dessus duquel l'induction locale au centre de l'échantillon devient non nulle. La température critique  $T_c$  a été déduite des mesures de susceptibilité alternative (onset de diamagnétique).

Echantillon	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$2w$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$H_p$ (G)	$T_c$ (K)
1	10	200	250	150	36.4
2	2	13	19	270	34.4
3	5	30	40	350	34.4
4	50	230	250	380	37.5
5	40	140	230	420	36.2
6	30	90	230	370	36.2
7	70	200	470	400	36.2
8	20	50	120	410	35.1
9	50	100	170	450	36.2

le mécanisme. Lorsqu'un vortex pénètre dans l'échantillon, il subit deux forces antagonistes :

- Une force attractive qui découle de la condition aux limites qu'aucun courant normal à la surface<sup>2</sup> ne peut circuler (le courant ne peut sortir de l'échantillon). Cette condition revient à créer un vortex virtuel, image du vortex réel par une symétrie "axiale", d'axe la surface (cf. figure 4.12). Les courants d'écrantage de ce vortex image, situé en dehors de la surface, tournent en sens inverse de ceux du vortex réel. Ainsi, la force exercée est attractive.

- La seconde force qui s'exerce sur le vortex est celle du champ magnétique qui pénètre dans le supraconducteur. Comme les courants d'écrantage liés à ce champ sont de même sens que ceux des vortex, cette force est répulsive (cf. 4.13).

Lors de son entrée dans l'échantillon, le vortex subit donc ces deux forces. Tant que la force attractive gagne, le vortex reste piégé près de la surface. Une fois qu'il a passé la barrière, le vortex est rejeté au centre par les courants d'écrantage du supraconducteur. Contrairement aux barrières géométriques, les barrières de BL sont très sensibles à la qualité des surfaces. Celles-ci doivent en effet être lisses sur une distance comparable à  $\lambda$ , la profondeur de pénétration du champ. Comme  $\lambda$  varie en fonction de

<sup>2</sup>Il s'agit ici des surfaces latérales, "parallèles" aux vortex.

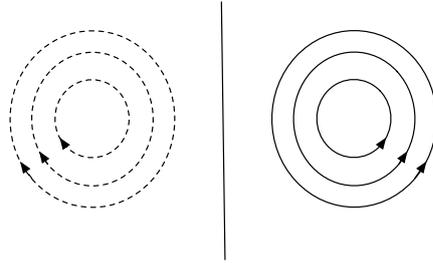


Figure 4.12: *Barrières de Bean Livingston : le vortex entrant (en trait plein) subit de la part de la surface une force attractive modélisable par un vortex image situé en dehors de l'échantillon (en trait pointillé).*

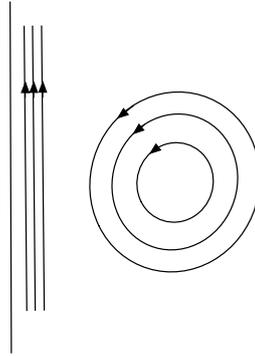


Figure 4.13: *Barrières de Bean Livingston : le vortex entrant subit une force répulsive (qui le pousse vers le centre) exercée par les courants d'écrantage.*

la température, l'efficacité de ces barrières varie elle aussi avec la température. Ainsi, près de  $T_c$ ,  $\lambda$  est plus grande que la taille des irrégularités de surface et les barrières de BL sont pleinement efficaces. A basse température en revanche,  $\lambda$  est comparable à ces irrégularités et les barrières perdent de leur efficacité. Ce comportement fut notamment observé par Konczykowski et al. [9]. En présence de barrières de BL,  $H_p$  n'est pas relié à  $H_{c1}$  comme pour les barrières géométriques mais à  $H_c$ , le champ thermodynamique critique (que nous avons détaillé au chapitre I). Si les barrières de BL étaient les seules barrières à intervenir dans l'entrée des vortex, la dépendance de  $H_p$  avec le rapport des dimensions serait :

$$H_p \equiv H_c \cdot \frac{d}{2w} \quad (4.10)$$

Cette dépendance est donc la même que celle du cas classique de l'ellipse traité auparavant. La figure 4.11 semble donc indiquer la présence de barrières géométriques dans

l'échantillon. Un autre argument vient confirmer l'absence de barrières de BL : l'allure des courbes d'aimantation. En effet, en présence de barrières de BL, la branche descendante de l'aimantation est presque nulle [10]. Or nos mesures d'aimantation (que nous présentons figure 4.14) à basse température et près de  $T_c$  ne présentent pas un comportement de ce genre. Nous pouvons donc conclure que dans nos échantillons, les barrières géométriques interviennent dans le mécanisme d'entrée des vortex de manière prépondérante.

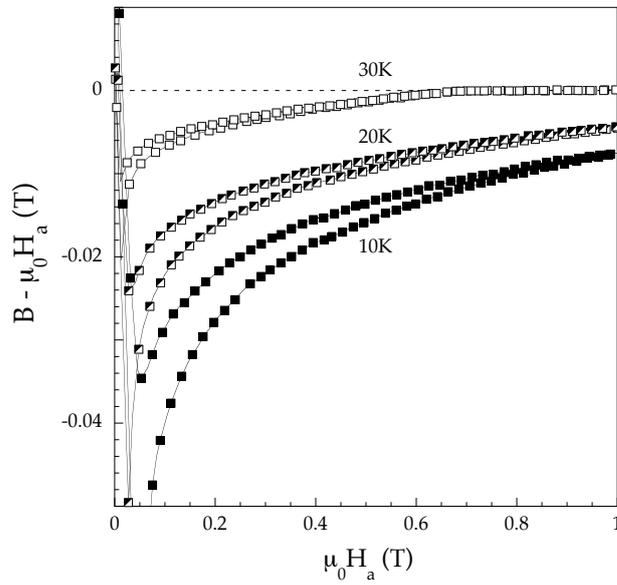


Figure 4.14:  $B - \mu_0 H_a$  en fonction de  $\mu_0 H_a$  à 10, 20 et 30 K. Les branches descendantes des différents cycles ne sont pas nulles, signature de l'absence des barrières de BL à basse et haute températures.

Revenons maintenant aux barrières géométriques. Comme nous l'avons vu précédemment, les coins provoquent un retard à l'entrée des vortex dans l'échantillon. Le champ de première pénétration mesuré pour un échantillon à section elliptique sera donc plus faible que celui d'un échantillon de section rectangulaire :  $H_p^{ellipse} < H_p^{rect}$ . La figure 4.15 présente les valeurs de  $H_p$  renormalisé à  $H_{c1}$  en fonction du rapport de dimensions  $d/2w$  pour ces deux configurations. Elle met en évidence le fait qu'aux grandes valeurs de  $d/2w$ , l'écart entre  $H_p^{ellipse}$  et  $H_p^{rect}$  est négligeable mais il devient significatif en dessous de  $d/2w = 0.5$ , précisément là où se situe la majorité de nos échantillons.

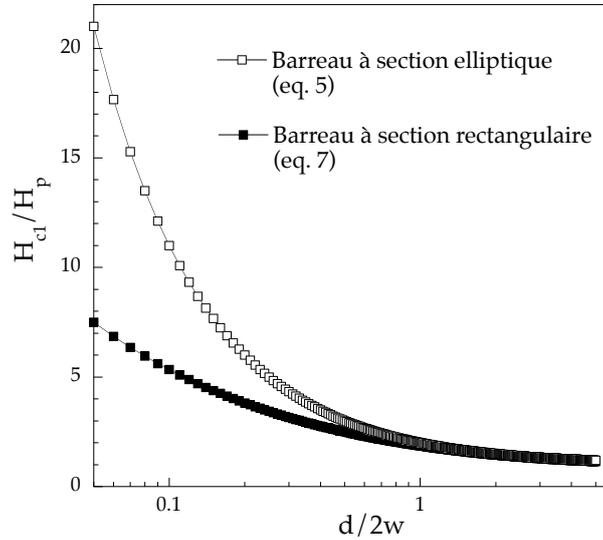


Figure 4.15:  $H_{c1}/H_p$  en fonction du rapport des dimensions  $d/2w$  pour deux géométries d'échantillon : barreau infini à section elliptique et barreau infini à section rectangulaire.

Déduire  $H_{c1}$  pour un échantillon à section rectangulaire à partir de la formule elliptique peut donc conduire à une surestimation. La figure 4.16 tirée d'un article de Brandt [11] illustre cette remarque. Elle présente des courbes de première aimantation calculées pour des échantillons de forme différente : en traits pleins, des disques et cylindres, en traits pointillés, des ellipsoïdes de révolution de même coefficient "démagnétisant" c'est à dire de pentes à l'origine identiques. Pour les modèles en forme de disque et de cylindre, le critère  $M = -H_{c1}$  n'est plus valable pour déduire  $H_{c1}$  à partir de  $H_p$ . Dans le cas de l'ellipse, l'équation 4.5 a été obtenue à partir des équations 4.2, 4.3 et 4.4. Pour les autres géométries, l'équation 4.4 n'est plus valable. En d'autres termes, avec cette géométrie, on ne peut plus rien déduire de l'axe des ordonnées de la figure 4.16.

Il est donc primordial de tenir compte de la géométrie de l'échantillon afin de déduire correctement la valeur de  $H_{c1}$ .

Terminons ce paragraphe par une longue remarque : dans les scénarii détaillant la pénétration des vortex, nous avons considéré qu'une fois entré, le vortex se dirigeait directement au centre de l'échantillon (chassé par les courants d'écrantage du matériau et par l'entrée de nouveaux vortex). Ceci sous entend qu'il n'existe pas de piégeage de volume ou que celui-ci est négligeable. C'est ce que nous avons vérifié grâce à

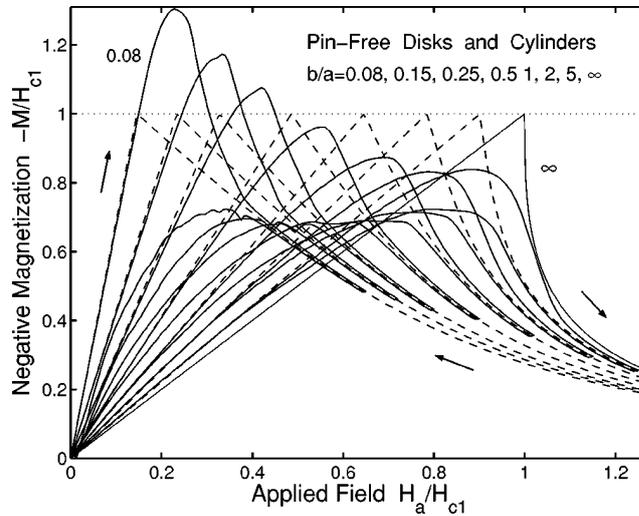


Figure 4.16: Courbes calculées de l'aimantation renormalisée à  $H_{c1}$  en fonction du champ appliqué également renormalisé à  $H_{c1}$ . Les échantillons sont considérées sans défaut piégeant. Différentes géométries et rapport de dimension sont comparés : en trait plein, les formes de disque et de cylindre (qui font intervenir les barrières géométriques); en trait pointillé, les formes elliptiques correspondant aux mêmes coefficients "démagnétisants". Courbes issues de Brandt [11] avec la relation :  $b/a = d/2w$ .

des mesures de profils de l'induction magnétique à l'intérieur de l'échantillon. Nous les développerons au paragraphe suivant mais nous pouvons d'ores et déjà en donner le principe. En l'absence de défauts, les vortex ayant pénétré dans l'échantillon se déplaceraient directement au centre. Le flux magnétique y serait alors maximum et on aurait un profil en "dôme" à l'exemple de celui présenté sur la figure 4.17, inspirée de Zeldov et al. [12, 4, 13].

En présence de défauts <sup>3</sup>, les vortex n'atteignent pas le centre aussi rapidement. En effet, les défauts du cristal constituent des zones où la supraconductivité est affaiblie au milieu d'une matrice supraconductrice. En se plaçant sur eux, les vortex "économisent" l'énergie nécessaire pour briser les paires. Ces défauts agissent donc comme des centres de piégeage et le flux magnétique est maximum près des bord. Ce modèle de piégeage est appelé modèle de Bean [14]. Le profil de l'induction magnétique dans ce cas est proposé figure 4.18.

<sup>3</sup>il peut s'agir de défauts de différente nature : défauts ponctuels (impuretés chimiques localisées sur différents sites), macles, etc...

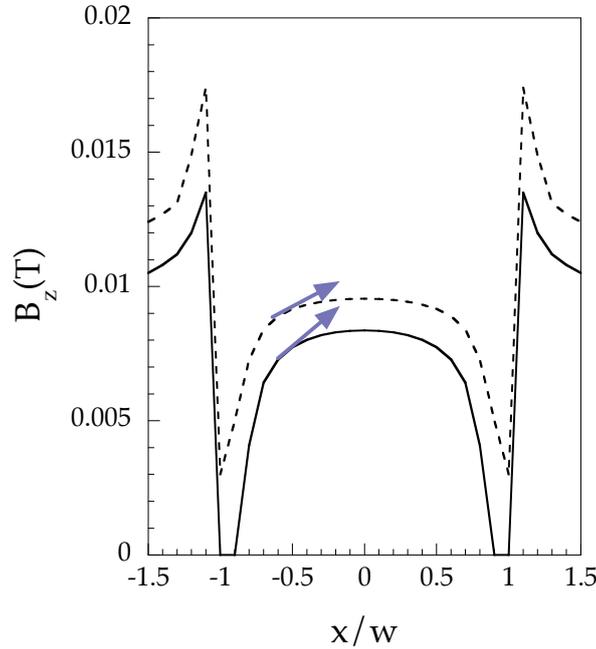


Figure 4.17: Profil magnétique en dôme, signature de la présence de barrières géométriques. La position a été renormalisée à  $w$ , la demi largeur de l'échantillon. Ici,  $d/2w \sim 0.3$ . La courbe en trait plein correspond au champ montant, celle en trait pointillé, au champ descendant. Les flèches représentent les pentes des profils.

Dans ce modèle, la répartition des vortex dont la densité est plus forte sur la périphérie qu'au centre crée un gradient de flux magnétique. Ce gradient est relié à la densité de courant par l'équation de Laplace :

$$\text{rot}(B) = \mu_0 J \quad (4.11)$$

En considérant un barreau infini selon (Oy), c'est à dire où  $J$  n'a de composante que selon cet axe, on trouve :

$$\text{rot}_y(B) = \frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial x} = \mu_0 J_y \quad (4.12)$$

Le rotationnel de  $B$  dans cette direction est donc composé de deux termes : l'un traduisant la courbure des lignes de flux  $\frac{\partial B_x}{\partial z}$  et l'autre la répartition des vortex le long de l'axe  $x$  :  $\frac{\partial B_z}{\partial x}$ . Dans le modèle de Bean (i.e.  $J=J_c$ ),  $\text{rot}_y(B) = \mu_0 J_c = \text{constante}$ . Le profil présenté en figure 4.18 ne représente que la composante  $B_z$  de l'induction. Sa pente n'est pas parfaitement linéaire à cause de l'absence du terme  $\frac{\partial B_x}{\partial z}$ .

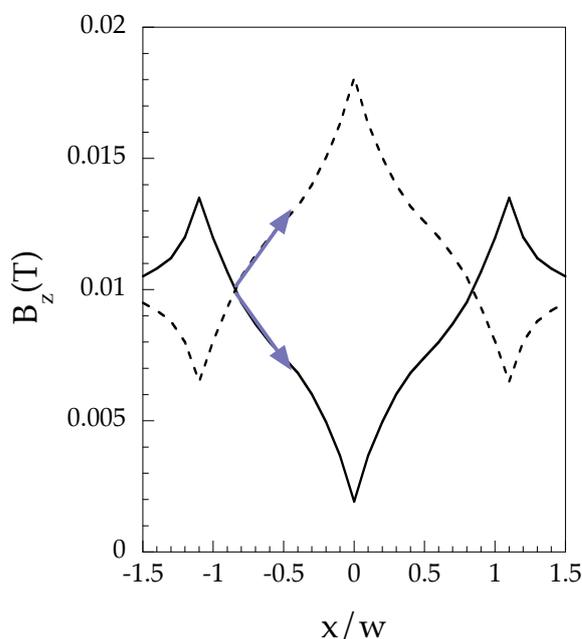


Figure 4.18: Profil magnétique dans le modèle de Bean. La position a été renormalisée à  $w$ , la demi largeur de l'échantillon. Ici,  $d/2w \sim 0.3$ . Les flèches représentent les pentes des profils.

Le piégeage volumique est, comme les barrières géométriques, une source d'irréversibilité dans les courbes d'aimantation. Brandt [19] a calculé différentes courbes d'aimantation pour différents courants critiques<sup>4</sup> (figure 4.19).

Pour un courant critique nul, le cycle d'aimantation présente une hystérésis asymétrique due aux barrières géométriques. En présence de courant critique, l'hystérésis s'élargit de manière quasi-symétrique et "noie" celle associée aux barrières géométriques.

#### 4.4 Champ de première pénétration $H_p$

La ligne  $H_{c1}(T)$  est une ligne de transition thermodynamique qui se traduit par une discontinuité de l'aimantation ou une anomalie de chaleur spécifique [1]. Toutefois à cause de l'existence de barrières géométriques et de piégeage volumique, la transition

<sup>4</sup>On peut parler de courant critique dans la mesure où le piégeage volumique est suffisamment grand.

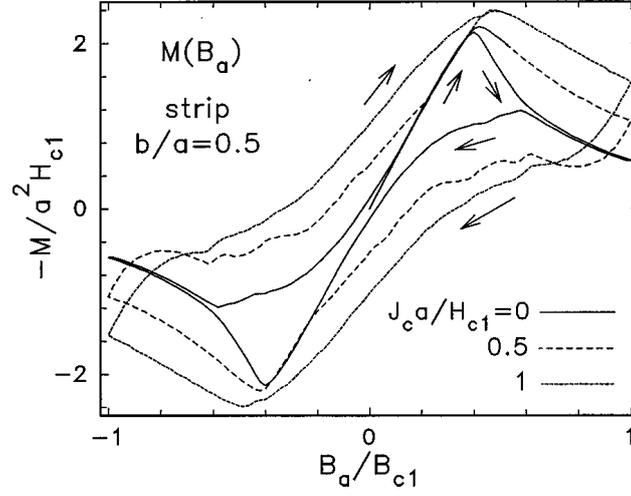


Figure 4.19: Cycles d'aimantation calculés pour différentes valeurs de courant critique. L'échantillon modélisé a une forme de rectangle dont le rapport des dimensions est  $b/a=d/2w=0.5$  (courbes extraite de [19]).

n'est pas aussi clairement identifiable que l'on pourrait espérer. Le critère utilisé pour déterminer  $H_p$  dans les mesures d'aimantation est une valeur de signal correspondant à quelques vortex (signal significatif par rapport au bruit). Nous allons voir, en passant en revue les différentes méthodes, quels sont les problèmes liés à chacune d'elles et comment les contourner.

#### 4.4.1 Mesures magnétiques : généralités

De manière générale, une mesure magnétique détecte le moment magnétique dipolaire  $\vec{m}$  tel que :

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \int \vec{r} \wedge \vec{J}(r) \cdot d^3r \quad (4.13)$$

où  $\vec{J}(r)$  est la densité de courant circulant dans le matériau. L'aimantation  $\vec{M}$  est définie comme le moment dipolaire par unité de volume :  $\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V}$ . Dans la suite du manuscrit, nous abandonnerons la notation vectorielle.

Dans le cas d'un supraconducteur, l'aimantation tire son origine de deux mécanismes et se compose ainsi de deux termes. D'une part un terme réversible  $M_{rev}$ , issu d'un mécanisme thermodynamique correspondant aux courants d'écrantage situés aux bords de l'échantillon et autour des vortex. D'autre part, un terme irréversible  $M_{irrev}$ , correspondant à une distribution non homogène du flux magnétique à l'intérieur de

l'échantillon<sup>5</sup>. Le grand enjeu des mesures magnétiques est donc de redonner à chaque composante sa juste valeur.

D'autre part, il est nécessaire de faire la distinction entre l'aimantation  $M$  que nous venons d'évoquer et l'induction magnétique  $B$ . Ces deux quantités sont liées par la relation :

$$B = \mu_0 \cdot (M + H) \quad (4.14)$$

où  $H$ , le champ à l'intérieur de l'échantillon est la somme du champ appliqué  $H_a$  et du champ "démagnétisant"  $H_d$  :  $\mu_0 H = \mu_0 (H_a + H_d)$ . L'évaluation de ces deux quantités ( $M$  et  $B$ ) dépend de la méthode utilisée. En effet, suivant que les mesures magnétiques sont sensibles à tout le volume de l'échantillon (mesures globales) ou qu'elles se font à la surface d'une partie de l'échantillon (mesures locales), elles ne vont pas donner la même information. Dans le cas des mesures globales, le moment magnétique est détecté ce qui permet de remonter à l'aimantation moyenne  $M$  de tout le volume de l'échantillon. Les mesures locales, elles, ne fournissent pas  $M$  directement mais l'induction magnétique  $B$  en surface d'une partie de l'échantillon. Elles ne permettent pas non plus de déterminer le champ démagnétisant (qui est proportionnel à  $M$ ). La courbe que nous qualifions abusivement d'aimantation est la dépendance de  $B - \mu_0 H_a = \mu_0 (M + H_d)$  (aimantation aux corrections démagnétisantes près) en fonction de  $\mu_0 H_a = \mu_0 (H - H_d)$  (champ dans l'échantillon aux corrections démagnétisantes près).

## 4.4.2 Dispositifs expérimentaux

### Principe

Le principe consiste à mesurer, à l'aide de différentes sondes de Hall, d'une part l'induction magnétique dans l'échantillon et d'autre part le champ à l'extérieur de celui-ci. Dans le cas des mesures d'aimantation, une seule sonde est recouverte par l'échantillon. Pour les profils magnétiques, plusieurs sondes sont recouvertes.

Ces sondes de Hall sont placées sur un porte échantillon lui même fixé au bout d'une canne de mesure. Sur ce porte-échantillon figurent également un thermomètre (sonde Cernox, très peu sensible au champ magnétique) et un chauffage (fil de constantan de résistance 50  $\Omega$  enroulé autour du porte échantillon). L'ensemble sonde-chauffage-thermomètre est placé au fond d'un tube Dewar, qui sert d'anti cryostat c'est à dire d'isolation thermique par rapport à l'hélium. Le tout est plongé dans un cryostat à hélium équipé d'une bobine supraconductrice pouvant délivrer un champ de 4 T. Ce système permet de faire varier la température au fond du Dewar de 4.2 K jusqu'à la

---

<sup>5</sup>La répartition non homogène du flux peut être due au piégeage volumique ou aux diverses barrières (géométriques et/ou de BL dont nous avons parlé précédemment). On parle alors de mécanisme à l'origine de l'irréversibilité.

température ambiante, tout en maintenant une bonne stabilité de l'ordre de 0.05 K. La bobine utilisée est de type *splitcoil* i.e. le champ magnétique qu'elle génère est horizontal. On peut donc faire varier l'angle entre le champ magnétique et l'échantillon. En contrepartie, un tel système possède une ouverture de trou de champ de 35 mm, limitant l'encombrement des mesures.

### Sondes de Hall

Les sondes de Hall utilisées nous ont été fournies par M. Konczykowski du Laboratoire de Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique et Vincent Mosser du groupe de recherche de Schlumberger. Elles sont constituées d'un gaz bidimensionnel d'électrons réalisé à partir d'une hétérostructure GaAs/AlGaAs. Leur surface active est de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  pour les sondes doubles (utilisées pour les courbes d'aimantation) et varie entre  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  et  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  pour les réseaux de sondes de Hall (voir figure 4.20). L'espacement entre deux sondes d'un réseau est de  $20 \mu\text{m}$ . Cette faible surface permet, en ce qui concerne les réseaux, à l'échantillon de recouvrir entre 4 et 7 sondes et d'avoir ainsi un profil significatif.

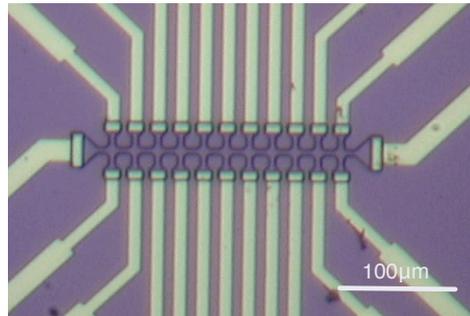


Figure 4.20: Photo d'un réseau de 11 sondes de Hall. La surface active de chacune des sondes est de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  et les sondes sont espacées de  $15 \mu\text{m}$ .

Ces sondes ont une caractéristique linéaire<sup>6</sup> en champ et une grande sensibilité (de l'ordre de  $700 \Omega \cdot \text{T}^{-1}$ ) et sont peu dépendantes de la température en dessous de 120 K. En mesure dc, le courant injecté est de  $50 \mu\text{A}$ . En utilisant un nanovoltmètre on peut détecter jusqu'à 0.1 Gauss ce qui nous permet de déterminer le signal relatif à l'entrée d'un vortex (de l'ordre de 0.2 Gauss pour une sonde de surface active de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). Une présentation plus détaillée des performances de ces sondes est présentée en annexe A.

<sup>6</sup>Il existe en réalité un écart à la linéarité que nous développons en annexe A.

Enfin, afin de s'affranchir des composantes paires en champ (comme un offset ou une magnéto-résistance) on peut réaliser, à chaque mesure, une inversion courant-tension. Ceci consiste à permuter les bornes d'injection du courant avec celles de mesures de la tension et à calculer la moyenne des tensions obtenues. Il est cependant nécessaire de s'assurer pour cela que le temps additionnel dû à ces opérations ne perturbe pas la mesure (dans le cas de phénomène de relaxation par exemple).

### 4.4.3 Cycle d'aimantation

Cette méthode consiste à mesurer l'aimantation (ou l'induction) d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué. Avant de réaliser le cycle, on refroidit l'échantillon. On lui applique ensuite un champ magnétique d'amplitude supérieure à  $H_{c1}$  et de sens opposé au champ appliqué en début de cycle. Puis on redescend le champ à 0. Cette opération permet de débiter le cycle au niveau du point ( $H = 0$ ,  $M = -H_{rem}$ ).

Les deux branches du cycle d'aimantation sont nommées  $M_{up}$  et  $M_{down}$  (on pourrait présenter les mêmes équations avec  $B_{up}$  et  $B_{down}$ ) et correspondent respectivement aux champs montant et descendant. Dans l'hypothèse d'un piégeage volumique prédominant, le modèle de Bean permet de déduire les parties réversible et irréversible de l'aimantation :

$$M_{rev} = \frac{M_{up} + M_{down}}{2} \quad (4.15)$$

$$M_{irrev} = \frac{M_{up} - M_{down}}{2} \quad (4.16)$$

La courbe représentant la partie réversible est composée de trois régions principales :

- l'état Meissner où  $M = -H$  (i.e.  $B = 0$ ),
- l'état mixte où les vortex pénètrent dans l'échantillon, augmentant ainsi son aimantation,
- l'état normal, où le champ dans l'échantillon est le même qu'à l'extérieur :  $M = 0$ ,  $B = \mu_0 H_a$ .

A partir de ce terme, il est possible de déduire  $H_p$  en utilisant comme critère le point où l'on quitte l'état Meissner.

C'est ce que nous avons tenté de faire à partir de nos mesures locales effectuées avec des sondes de Hall. Le dispositif expérimental sera détaillé au paragraphe suivant. Une description des caractéristiques des sondes de Hall ainsi que de la méthode de dépouillement est présentée en annexe A. La figure 4.21 représente les courbes  $B - \mu_0 \cdot H_a$

en fonction de  $H_a$  ainsi obtenues à 10, 20 et 30 K pour un champ appliqué parallèle à l'axe cristallographique  $c$ .

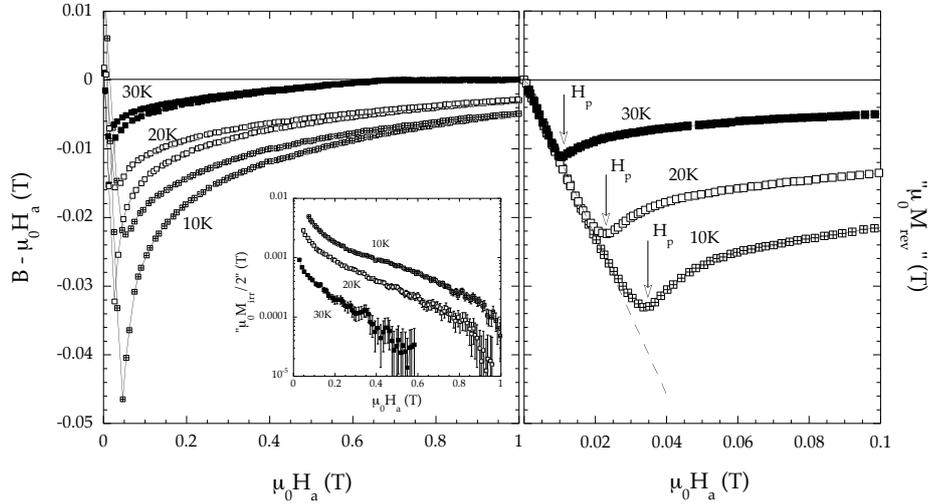


Figure 4.21: Pour toutes les figures, le champ est appliqué suivant l'axe  $c$ . Figure de gauche : Cycle complet d'aimantation à 10, 20 et 30 K. En insert, partie irréversible du cycle déduite avec le modèle de Bean (demi différence des branches montante et descendante). Figure de droite : Partie réversible du cycle déduite avec le modèle de Bean (demi somme des branches montante et descendante).

La première constatation qu'on peut faire est que la largeur du cycle, qui correspond à l'irréversibilité est faible. Elle conduit à une demi largeur d'irréversibilité (renormalisée par la taille caractéristique de l'échantillon) de l'ordre de  $10^3$  A.cm $^{-2}$  à 0.1 T (assez loin de la gamme de champ où les barrières géométriques sont efficaces) qui indique un piégeage volumique faible et donc des échantillons de bonne qualité cristalline (peu de défauts).

La construction de la courbe  $M_{rev}$  à l'aide de la formule de Bean nécessite que l'irréversibilité ne provient pas des barrières géométriques ou de BL. Or nous avons mis en évidence la présence de barrières géométriques dans nos échantillons. Mais l'irréversibilité étant faible, nous nous sommes permis de construire ces courbes et d'en déduire le champ de première pénétration  $H_p$ . Nous l'avons ensuite comparé au champ déduit d'autres méthodes magnétiques que nous allons développer dans la suite de ce paragraphe. Ces méthodes ne nécessitent pas de faire une telle reconstruction. Nous pouvons toutefois mentionner que l'erreur commise en déduisant  $H_p$  à partir des cycles d'aimantation est inférieure à l'incertitude sur le pointage de ce champ avec les méthodes développées ci-dessous.

#### 4.4.4 Mesures d'induction

##### Courbe de première induction

Le principe de cette méthode consiste à refroidir un échantillon en champ nul puis à mesurer l'aimantation  $M$  ou l'induction  $B$  de cet échantillon en fonction du champ magnétique appliqué  $H_a$ . Le refroidissement en champ nul permet de n'avoir aucun vortex à l'intérieur de l'échantillon au départ de la mesure. La méthode utilisée pour détecter le signal magnétique (aimantation ou induction), peut être soit globale soit locale. Outre le fait que ces deux méthodes ne mesurent pas la même grandeur, elles peuvent aussi présenter des différences en fonction du type de piégeage existant dans l'échantillon (barrières géométriques ou de piégeage volumique ici).

Imaginons que notre échantillon soit de forme elliptique et qu'il ne présente aucun défaut. Dans ce cas, aucune ligne de flux ne peut le pénétrer tant que le champ l'entourant n'est pas égal à  $H_{c1}$ . C'est l'état Meissner,  $B = 0$  et  $M = -H$  (où  $H$  est lié à  $H_a$  avec des corrections démagnétisantes). Dès que la condition est remplie, le premier vortex entre entièrement et se dirige au centre de l'échantillon :  $B \neq 0$  et  $M$  augmente. On peut alors déterminer  $H_p$  au point où l'on quitte l'état Meissner. Mesure globale et mesure locale sont alors équivalentes.

Si l'échantillon est de forme rectangulaire (ce qui est très souvent le cas), les coins autorisent l'entrée de lignes de flux dès le début de l'application du champ magnétique. Dans ce cas, l'aimantation globale dévie de l'état Meissner bien avant d'avoir atteint  $H_p$  et la détermination de celui-ci devient délicate avec une mesure globale. Ceci est illustré par la figure 4.16 présentée précédemment qui représente des courbes de première aimantation calculées par Brandt pour des échantillons de forme différente.

La mesure locale, si elle est faite loin des bords, n'est pas sensible à cet effet. Elle va en revanche, être perturbée par la présence de piégeage volumique. En effet, une fois que le vortex est entré dans l'échantillon, il est retenu près des bords par les centres de piégeage et n'est pas détecté par la sonde locale. Il faut attendre que d'autres vortex pénètrent dans l'échantillon et poussent le premier pour avoir un signal et s'écarter de l'état Meissner. Déterminer  $H_p$  dans cette configuration conduirait à une large surestimation de celui-ci<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup>La mesure globale est elle aussi sensible à la présence de piégeage volumique. Celui-ci semble en effet prolonger l'état Meissner et peut conduire à une surestimation (cf figure 4.19).

**“Induction” rémanente**

Cette technique est équivalente à celle de première aimantation. Elle utilise le piégeage des vortex par les défauts du volume. Elle existe sous la version globale et locale. La version globale est plus précise que la courbe de première aimantation pour déterminer  $H_p$ . En effet, le critère ne consiste plus à estimer l'écart à la droite de l'état Meissner mais à 0. La version locale reste également un peu plus précise car elle s'affranchit de l'effet du “champ de fuite” (détaillé en annexe A). Son principe est le suivant : Un échantillon est refroidi en champ nul c'est à dire qu'il ne contient initialement aucun vortex. On lui applique un champ magnétique qu'on coupe immédiatement. On mesure alors l'induction magnétique rémanente au sein de l'échantillon à l'aide d'une sonde de Hall placée au centre de l'échantillon (ou l'aimantation rémanente dans les mesures globales). On réitère ensuite cette procédure en augmentant légèrement le champ appliqué. Tant que le champ appliqué est suffisamment faible, l'échantillon n'a pas quitté l'état Meissner et le signal est nul. Une fois que le champ appliqué atteint  $H_p$ , le premier vortex peut entrer entièrement (la condition  $H_e=H_{c1}$  est remplie au dernier point de l'échantillon) et se faire piéger par les défauts du volume. Il reste alors piégé lorsque le champ appliqué est remis à 0. Le signal de la sonde de Hall n'est plus nul et le champ appliqué correspondant à  $B \neq 0$  est  $H_p$ .

Le signal correspondant à un vortex pour une sonde de surface active de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  est de l'ordre de 0.2 Gauss. Il est représenté sur la figure 4.26 par le trait plein. Nous sommes donc capables avec cette méthode de détecter l'entrée d'un vortex. Le critère utilisé ici pour déterminer  $H_p$  est l'écart de  $B$  à 0. On trouve alors  $H_p \approx 370$  Gauss à 4.2 K. On aurait également pu prendre, étant donné la raideur de la pente  $B(H)$  près de  $H_p$  l'intersection de celle ci avec la droite  $B=0$ . La valeur déduite pour  $H_p$  est alors de 410 Gauss. L'incertitude dans la détermination de  $H_p$  est donc de l'ordre de 10%.

La figure 4.22 présente les courbes représentant la partie “réversible” du cycle d'aimantation, la courbe de première induction et celle d'induction rémanente. Comme on peut le voir, toutes les méthodes conduisent à  $H_p$  de l'ordre de 370 Gauss à 4.2 K dans l'échantillon #6.

Ces mesures locales peuvent présenter un inconvénient majeur. Si le piégeage volumique est trop fort, les premiers vortex peuvent entrer dans l'échantillon sans en atteindre le centre. Il faut attendre qu'ils soient poussés par les autres vortex entrant pour détecter un signal avec la sonde de Hall. Ceci provoque alors une surestimation de  $H_p$ . Afin de s'assurer que ce n'est pas le cas, nous avons effectué des mesures en différents points de l'échantillon c'est-à-dire que nous avons effectué un profil d'induction magnétique.

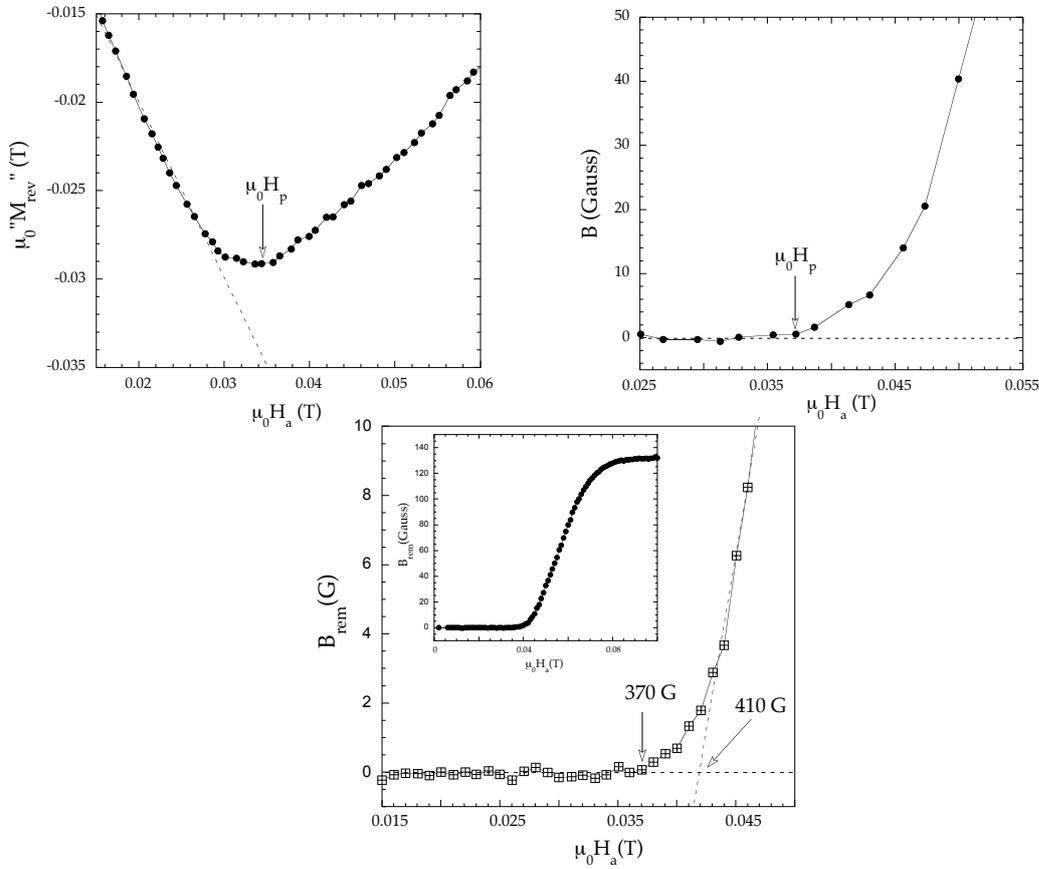


Figure 4.22: Détermination du champ de première pénétration : comparaison de trois méthodes. Les mesures ont été effectuées à 4.2 K dans l'échantillon #6. En haut à gauche : Partie réversible du cycle d'aimantation. La ligne pointillée symbolise l'état Meissner. En haut à droite : mesure de première induction i.e.  $B$  en fonction de  $\mu_0 H_a$ . En bas : mesure d'induction rémanente i.e.  $B_{rem}$  en fonction de  $\mu_0 H_a$ . En insert : courbe complète.

### Profils d'induction magnétique

Cette fois, l'échantillon est disposé suivant sa largeur sur un réseau de 11 sondes de Hall que nous détaillerons au paragraphe suivant. En fonction de sa taille, il couvre entre 4 et 7 sondes sauf l'échantillon #4 qui est beaucoup plus gros et dépasse du réseau. L'échantillon est refroidi en champ nul et un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan des sondes (voir figure 4.23). Nous mesurons alors l'induction magnétique en différents points de cet échantillon en fonction du champ appliqué.

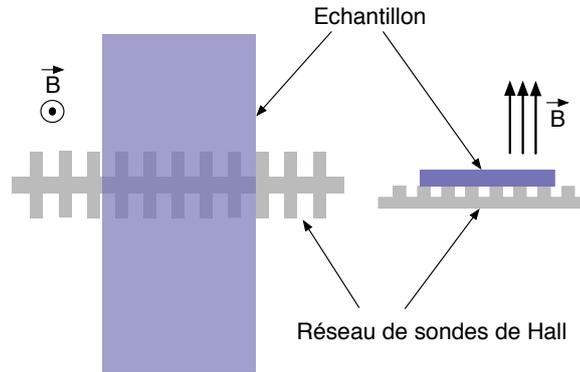


Figure 4.23: Schéma représentatif du dispositif de réseau de sondes de Hall de face et de profil. L' échantillon est posé sur le réseau de sondes de Hall avec un léger film de graisse à vide. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au sonde.

Nous pouvons ainsi déterminer  $H_p$  comme le champ appliqué pour lequel on quitte l'état Meissner et on détecte du flux au coeur de l'échantillon. Comme nous l'avons déjà développé auparavant, en fonction de l'origine de l'irréversibilité, les profils obtenus sont différents :

- en présence de barrières géométriques ou de barrières de Bean Livingston, le profil présente un maximum au centre avec une forme de dôme.
- en présence de piégeage volumique, on obtient un profil de Bean, en V.

La partie gauche de la figure 4.24 représente des profils d'induction pour différents champs montants et descendants. En champ montant, à 0.01 T, aucun vortex complet n'a pénétré,  $B=0$  au centre. A 0.06 T, en revanche, on a dépassé  $H_p$  : des vortex sont présents au centre et le profil obtenu est un profil en dôme, ce qui prouve à nouveau la présence de barrières géométriques. A 0.09 T, les vortex continuent à peupler l'échantillon. les pentes du profil en dôme diminue. En champ descendant, les barrières géométriques n'existent plus. Si elles étaient seules responsables de l'irréversibilité, alors  $B \rightarrow 0$ , lorsque  $H_a \rightarrow 0$ . Ce n'est pas le cas ici : nos profils présentent un maximum au centre indiquant un piégeage des vortex par le volume. C'est le profil caractéristique du modèle de Bean.

Sur la partie droite de la figure 4.24 sont présentées les pentes (ou gradient) des profils  $dB/dx$  calculées entre les sondes 4 et 6. La position relative de ces pentes en champ montant et descendant dépend de la nature de l'irréversibilité. En effet, dans le modèle de Bean (piégeage volumique),  $dB/dx$  est directement relié au courant critique et le gradient de l'induction en champ montant  $dB/dx_{up}$  est l'opposé de celui en champ descendant  $dB/dx_{down}$  :  $dB/dx_{up} = -dB/dx_{down}$  (qui est négatif pour  $x < 0$  i.e. sur la

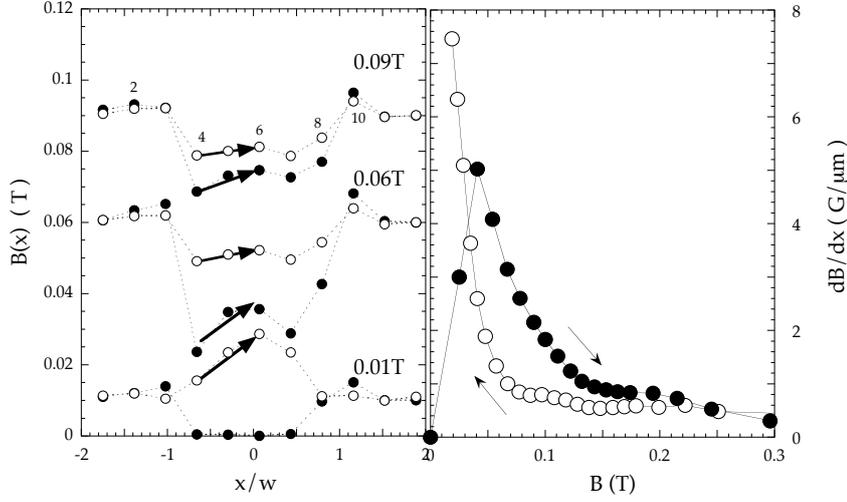


Figure 4.24: *A gauche : profils d'induction magnétique en champ montant (symboles pleins) et en champ descendant (après avoir appliqué un champ  $p$  maximum de 1 T, symboles creux) effectués dans l'échantillon #6 du tableau à 4.2K. A droite : gradient de l'induction magnétique en fonction de l'induction magnétique calculé entre la sonde 4 et la sonde 6 pour les champs montants (symboles pleins) et les champs descendants (symboles creux).*

partie gauche de l'échantillon). En revanche, dans le cas des barrières géométriques ou des barrières de Bean Livingston,  $dB/dx > 0$  (pour  $x < 0$ ) pour les champs montant et descendant et  $dB/dx_{up} > dB/dx_{down} > 0$  [13]. Ceci correspond bien à ce que nous observons pour  $B \geq 0.05$  T. La différence entre  $dB/dx_{up}$  et  $dB/dx_{down}$  devient négligeable près de 0.15 T. Ceci est cohérent avec le fait qu'en présence de barrières géométriques seules, l'irréversibilité devrait disparaître à  $\approx 1.5\sqrt{w/d}\mu_0 H_p \approx 2\mu_0 H_p \approx 0.1$  T.

La figure 4.25 illustre le même type de mesures de profils effectuées sur l'échantillon #4 du tableau. L'échantillon a été déplacé en différentes positions (notées A, B, C et D sur le schéma associé). Les profils correspondants présentent un très bon recouvrement. On remarque également en position C une pénétration plus importante du flux. Elle s'explique par la présence d'un coin "rentrant" de l'échantillon où les lignes de champ se concentrent encore plus qu'au niveau d'un coin normal. La condition d'entrée d'un vortex y est donc remplie encore plus tôt.

La figure 4.26 présente les courbes  $B-H$  en différents points pour l'échantillon #6 et confirme que la valeur de  $H_p$  est indépendante de la position de la sonde. Le critère pour déduire  $H_p$  est le champ appliqué pour lequel  $B \neq 0$ . On trouve de l'ordre de 370 Gauss à 4.2 K. Ceci est en accord avec l'hypothèse de la présence d'un

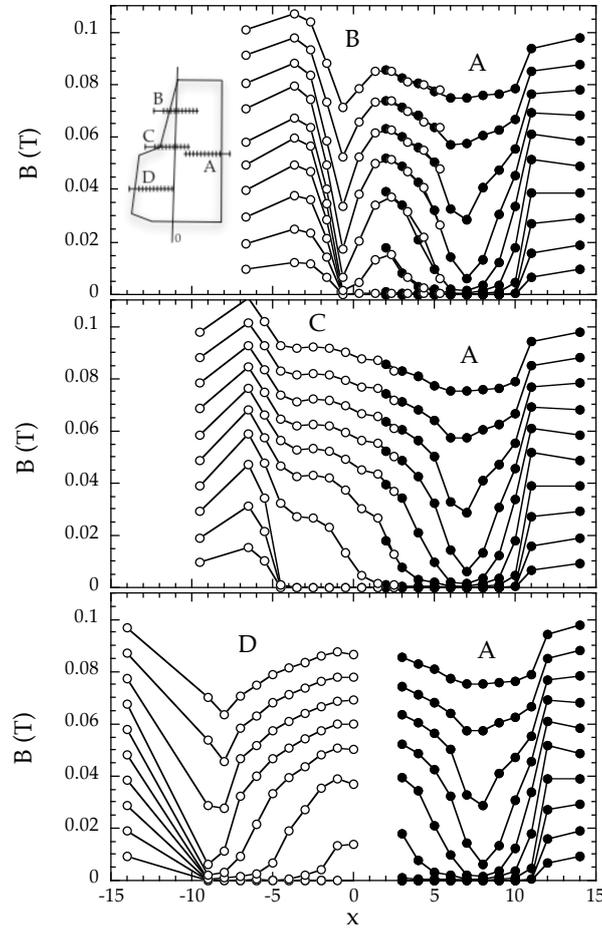


Figure 4.25: Profils d'induction magnétique pour différents champs dans l'échantillon #4 à 4.2 K. Ces profils ont été établis en 4 positions différentes représentées sur le schéma de la première figure.

faible piégeage volumique déduit de la partie irréversible de l'aimantation présentée au paragraphe précédent.

Une dernière méthode a enfin été utilisée pour mesurer  $H_p$  : la chaleur spécifique.

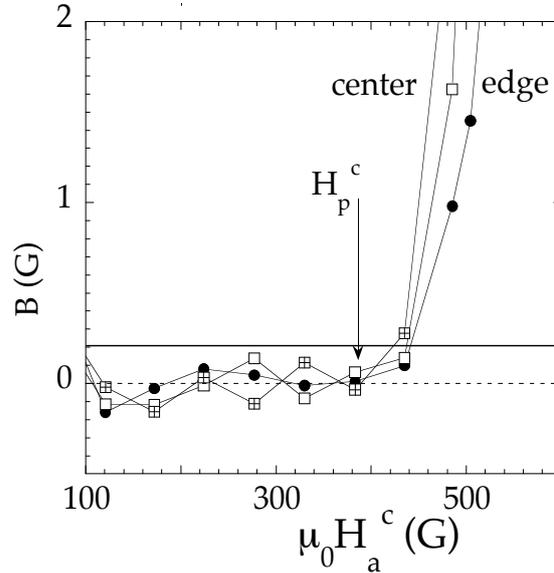


Figure 4.26: Induction magnétique en fonction du champ appliqué en différents points de l'échantillon à 4.2 K. La détermination du champ de première pénétration ne dépend pas de la position. Le trait plein correspond au signal d'un vortex.

#### 4.4.5 Mesures de chaleur spécifique

Le principe de la mesure a déjà été détaillée au chapitre précédent. L'échantillon est toujours refroidi en champ nul. C'est la dépendance en champ de la chaleur spécifique qui est mesurée à température constante. La transition décrite par la ligne  $H_{c1}(T)$  est une transition du 1<sup>er</sup> ordre. Elle se traduit en principe par un pic de chaleur spécifique (observé dans du niobium [1]). Dans notre cas, le signal relatif à l'entrée des vortex est bien trop faible par rapport au signal total pour constater un pic et on ne mesure que la réponse du système à une fréquence particulière. L'entrée des vortex se traduit donc par une augmentation progressive de la chaleur spécifique depuis une valeur constante dans l'état Meissner. Les courbes de la figure 4.27 représentent la dépendance en fonction du champ appliqué (parallèlement à l'axe c ou selon de plan ab) de  $(C_p(H) - C_p(0))/C_p(0)$ .  $C_p(H)$  est la chaleur spécifique mesurée sous champ et  $C_p(0)$ , la chaleur spécifique à l'origine i.e. en champ nul. Tant que le champ de première pénétration  $H_p$  n'a pas été atteint, la chaleur spécifique demeure quasiment constante (aux certitudes de calibration du thermocouple près). Une fois qu'on a dépassé  $H_p$ , les vortex pénètrent en grand nombre dans l'échantillon et  $C_p(H)$  augmente rapidement. On peut donc évaluer  $H_p$  à 6 K :  $\mu_0 H_p^c = 0.038$  T et  $\mu_0 H_p^{ab} = 0.10$  T. Lorsqu'on redescend le champ, les vortex sont expulsés "linéairement" de l'échantillon. Certains d'entre eux restent

néanmoins piégés par les défauts du volume lorsque le champ appliqué est revenu à 0 et induisent un signal non nul de chaleur spécifique. Il est toutefois important de noter que la mesure de chaleur spécifique est loin d'être aussi sensible à l'entrée d'un vortex que les mesures magnétiques de rémanence. Elle ne permet en effet pas de détecter un signal inférieur à celui correspondant à l'entrée de quelques  $10^3$  vortex, pour un échantillon de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  de surface. Cette valeur n'est cependant pas à comparer avec la détection d'un vortex dans les mesures de magnétométrie dont la surface utile n'est que de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . En effet, les quelques  $10^3$  vortex présents dans la totalité de l'échantillon correspondent à moins de 10 vortex sur la surface de la sonde. Le signal correspondant surestime légèrement la valeur de  $H_p$ . Toutefois, l'erreur commise est de l'ordre de 50 Gauss c'est à dire une erreur relative de 10%. Elle n'est pas trop importante car la courbe  $B(H_a)$  est très raide près de  $H_p$ .

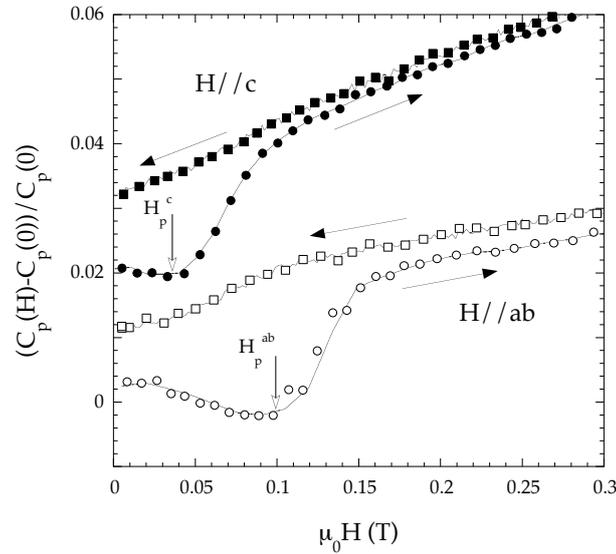


Figure 4.27: Dépendance de la chaleur spécifique avec le champ magnétique appliqué selon l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$  à 6 K. La courbe effectuée pour un champ appliqué selon l'axe  $c$  a été décalée par souci de clarté. Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon #4. Le champ de première pénétration est évalué sur les courbes de champ montant avec le critère arbitraire du début de l'augmentation de chaleur spécifique.

Les valeurs du champ  $H_p$  ont été déduites à partir des cycles d'aimantation, des courbes d'aimantation rémanente, des profils magnétiques et des mesures de chaleur spécifique. Ces 4 méthodes ont conduit à des résultats similaires. Nous avons donc pu établir la dépendance  $H_p(T)$  pour un champ appliqué suivant l'axe  $c$  et dans le plan

ab. Nous avons également identifié les mécanismes à l'origine de l'irréversibilité dans MgB<sub>2</sub>. Grâce à cela et à la connaissance de la géométrie des échantillons, nous avons donc pu déduire la dépendance en température de  $H_{c1}$  dans les deux directions ainsi que son anisotropie. C'est ce que nous allons discuter dans la fin de ce chapitre.

## 4.5 Diagramme de phases et Anisotropie

### 4.5.1 Mesures à basses températures

Dans la situation où le champ magnétique est suivant l'axe  $c$ , la déduction de  $H_{c1//c}$  à partir des mesures de  $H_{p//c}$  s'est faite en utilisant les corrections démagnétisantes calculées par Brandt [19] :

$$H_{c1} = \frac{H_p}{\tanh \sqrt{\alpha \cdot \frac{d}{2w}}} \quad (4.17)$$

avec  $\alpha = 0.36$  pour des échantillons longs à section rectangulaire et  $\alpha = 0.67$  pour des échantillons en forme de disque. La figure 4.28 compare les valeurs de  $H_p$  mesurées pour les différents échantillons avec les dépendances de  $H_p$  en fonction de  $d/2w$  attendues pour différentes géométries.  $H_p$  versus  $d/2w$  est représentée en trait plein pour un barreau de section rectangulaire et un disque en présence de barrières géométriques uniquement et pour  $H_{c1}=0.11$  T. En traits pointillés, les dépendances de  $H_p$  versus  $d/2w$  pour un barreau de section elliptique sans barrière géométrique sont données pour différentes valeurs de  $H_{c1}$ .

Si on ne tenait pas compte de la géométrie de l'échantillon et qu'on déduisait  $H_{c1}$  à partir de la formule elliptique, on pourrait commettre des erreurs très importantes. Par exemple, pour l'échantillon #1 ou celui de Caplin et al., on obtiendrait  $H_{c1} \sim 0.25$  T au lieu de 0.11 T commettant ainsi surestimation d'un facteur au moins 2.

De cette courbe, on peut donc déduire qu'à 4.2 K,  $H_{c1//c}=0.11 \pm 0.01$  T.

Afin de déduire  $H_{c1//ab}$ , nous avons mesuré la dépendance de  $H_p$  avec l'angle ( $\theta$ ) entre  $H_a$  et l'axe  $c$ . C'est la composante perpendiculaire de l'induction magnétique  $B(x)$  qui est mesurée et le signal de Hall décroît rapidement pour des valeurs croissantes de  $\theta$ . Nous avons toutefois pu déterminer  $H_{p//ab}$  car le plan  $ab$  de l'échantillon faisait un angle d'environ 3° avec le plan de la sonde. Les résultats sont présentés figure 4.29 et comparés avec la dépendance  $H_p(\theta)$  calculée pour un barreau infini à section elliptique équivalent :

$$H_p = \frac{H_{c1}}{\sqrt{\left[\frac{\cos(\theta)}{1-N_c}\right]^2 + \left[\frac{\sin(\theta)}{1-N_b}\right]^2}} \quad (4.18)$$

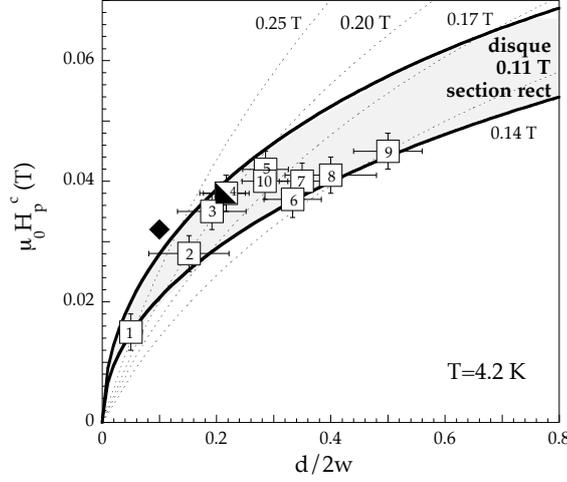


Figure 4.28:  $H_p$  versus  $d/2w$  pour les différents échantillons présentés dans le tableau à 4.2 K. Les traits pleins représentent les dépendances prévues pour des échantillons de forme rectangulaire et de disque en présence de barrières géométriques uniquement et en prenant  $H_{c1}=0.11$  T. Le symbole à moitié rempli correspond à un échantillon mesuré à la fois en aimantation et en chaleur spécifique. Le losange correspond à un échantillon mesuré par Caplin et al. [2].

Pour limiter le nombre de paramètres ajustables, on a supposé que le barreau était infini selon l'axe  $a$  et donc que  $N_a = 0$  et  $N_b = 1 - N_c$  (voir le schéma de la figure 4.29). On trouve alors  $N_c=0.78$  et  $\mu_0 H_{c1//ab} = \frac{H_p}{N_c} \sim 0.12 \pm 0.01$  T. L'erreur de 0.01 T provient des imprécisions de mesure sur  $H_p$  et du fait que le barreau n'était pas infini. Si la forme de l'échantillon était plus proche de celle d'un disque, on aurait :  $N_a = N_b = \frac{1-N_c}{2}$ . Si on choisit cette géométrie, on arrive à une valeur tout à fait comparable de  $H_{c1}$ .

On avait estimé  $\mu_0 H_{c1//c} \sim 0.11 \pm 0.01$  T. Considérer le matériau comme isotrope à 4.2 K est compatible avec les marges d'erreur. De plus, on remarque que les valeurs trouvées près du plan  $ab$  sont en bon accord avec la formule. En négligeant tout effet démagnétisant dans le plan  $ab$ , on peut considérer que  $H_{c1//ab} = H_{p//ab}$  pour tout  $T$  en commettant une erreur de moins de 10%. On peut remarquer sur la figure l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir de 4.18 lorsque le champ est appliqué suivant l'axe  $c$ . Cet écart est dû à la présence de barrières géométriques.

Cette étude nous a donc permis de donner, pour la première fois, une valeur précise de  $H_{c1}$  dans  $MgB_2$  :

$$H_{c1} = 0.11 \pm 0.01 T \quad (4.19)$$

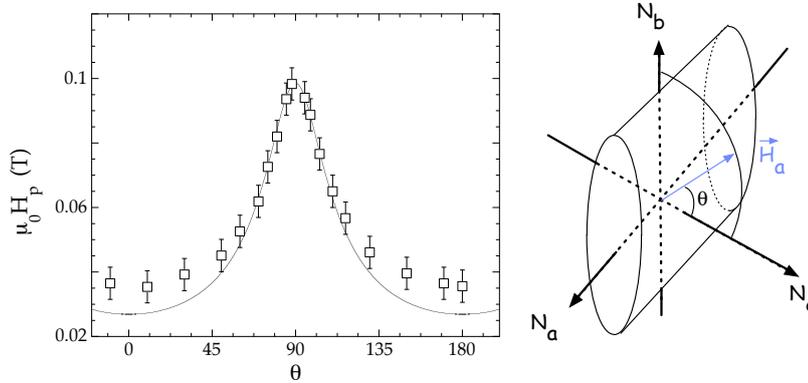


Figure 4.29:  $H_p$  versus  $\theta$  à 4.2 K pour l'échantillon #6 présenté dans le tableau. La ligne correspond à la dépendance calculée en absence de barrières géométriques (barreau à section elliptique).

et est isotrope.

#### 4.5.2 Dépendance en température et anisotropie.

Le diagramme de phases complet  $H_{c1}(T)$  a été obtenu à partir des courbes d'aimantation réversible obtenues, avec la formule de Bean, par des mesures de cycle complet. Les deux directions ont pu être mesurées en plaçant l'échantillon horizontalement ( $H_a//c$ ) et verticalement ( $H_a//ab$ ) par rapport au plan de la sonde comme on peut le visualiser sur la figure 4.30.

Comme nous l'avons déjà mentionné, cette méthode n'est pas appropriée en présence de barrières géométriques. Mais, du fait de la faible irréversibilité, les résultats ainsi obtenus sont cohérents avec ceux déduits des mesures de rémanence. On obtient donc le diagramme de phases de la figure 4.31.

Contrairement à  $H_{c2}$ , les valeurs de  $H_{c1}$  dans les deux directions sont très similaires. Toutefois, si  $H_{c1//ab}$  présente une dépendance en température quasi linéaire, celle de  $H_{c1//c}$  possède une courbure négative à haute température. Un tel comportement a déjà été observé dans des films minces ou des polycristaux [16]. Il peut être expliqué grâce à la théorie de Ginzburg Landau pour les supraconducteurs à deux gaps [17].

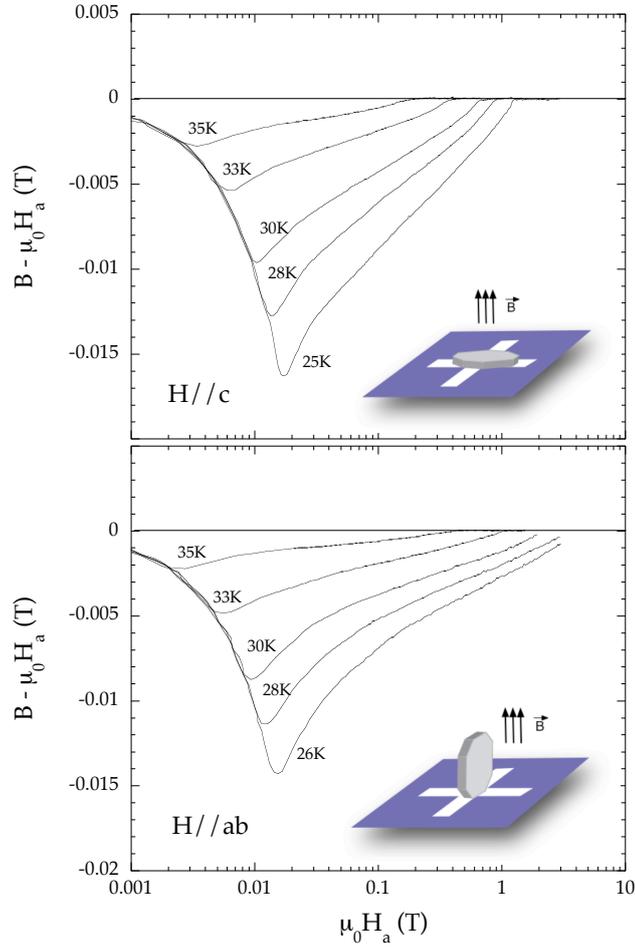


Figure 4.30: *Partie réversible déduite des cycles d'aimantation à partir du modèle de Bean (demi somme des branches montante et descendante). Les mesures ont été effectuées à diverses températures et dans les deux directions (parallèle à  $c$ , en haut et dans le plan  $ab$  en bas). En insert de chacune des figures, un schéma représentant la disposition de l'échantillon sur la sonde.*

Cette courbure particulière est directement liée à la dépendance en température de l'anisotropie  $\Gamma_{H_{c1}} = \frac{H_{c1//c}}{H_{c1//ab}}$  que nous présentons figure 4.32.

A basse température,  $H_{c1//c} \sim H_{c1//ab}$  et  $\Gamma_{H_{c1}} \sim 1$ . Mais, la courbure négative de  $H_{c1//c}$  conduit, à haute température, à une augmentation de l'anisotropie qui tend vers 2 près de  $T_c$ , rejoignant ainsi l'anisotropie de  $H_{c2}$ . Nous donnerons une explication plus détaillée de ce comportement de l'anisotropie au chapitre suivant mais on peut d'ores et

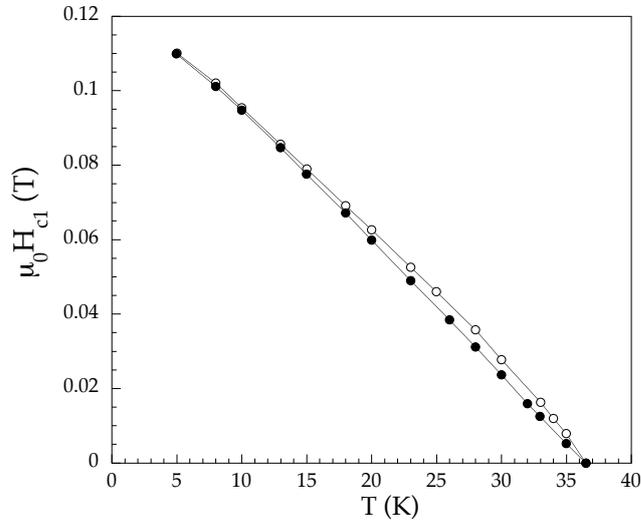


Figure 4.31: Lignes de transition  $H_{c1}(T)$  suivant  $c$  (symboles creux) et dans le plan  $ab$  (symboles pleins).

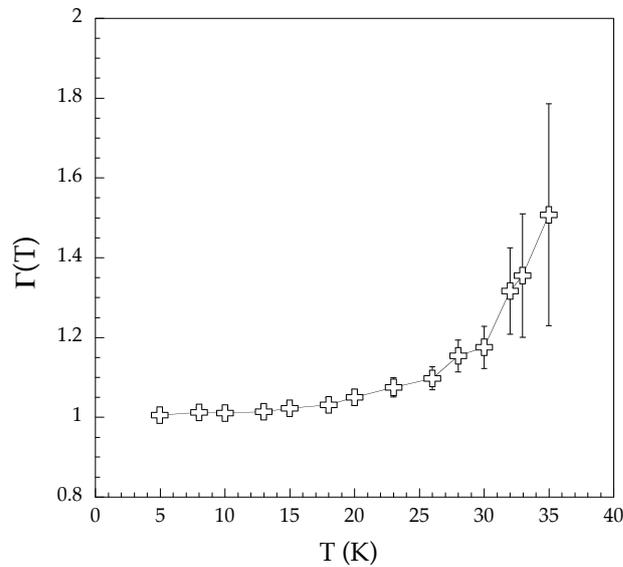


Figure 4.32: Anisotropie du champ critique inférieur  $\Gamma_{H_{c1}} = \frac{H_{c1//c}}{H_{c1//ab}}$  en fonction de la température.

déjà affirmer qu'il tient son origine de la présence de deux gaps. En effet, tout comme pour l'anisotropie du champ critique  $H_{c2}$ , la dépendance non conventionnelle avec la

température de  $\Gamma_{H_{c1}}$  provient de l'intervention différente des 2 gaps en fonction de la position où l'on se trouve sur le diagramme de phases  $H$ - $T$ . On reste toutefois dans le cas de  $H_{c1}$  en limite bas champ. A basse température, le calcul de l'anisotropie sur la surface de Fermi en limite propre conduit à  $\Gamma_{H_{c1}} \sim 1$  (voir chapitre II). A température plus élevée, la bande  $\sigma$ , anisotrope joue un rôle plus important et augmente la valeur de l'anisotropie.

Les résultats que nous avons obtenus ici sont bien différents de ceux qu'on pouvait trouver dans la littérature. Caplin et al. [2] proposait en effet une anisotropie de  $H_{c1}$  constante ( $\sim 2$ ) et égale à l'anisotropie de  $H_{c2}$ . Kim et al. [1] obtenait bien une anisotropie à basse température de l'ordre de 1 mais avec  $H_{c1} \sim 0.05$  T. Le premier résultat obtenu par Caplin et al. s'explique par une mauvaise considération des effets géométriques qui s'avère dramatique pour des échantillons minces comme nous l'avons montré dans ce chapitre. Enfin, la méthode de mesure de Kim et al. demeure peut être inappropriée pour des échantillons présentant des coins. En effet, le critère de déduction de  $H_p$  est le champ pour lequel on s'écarte de l'état Meissner dans la courbe de première aimantation. Or la présence de ligne de flux dans les coins de l'échantillon provoque une déviation de l'état Meissner et rend ce critère caduque.

Les anisotropies des deux champs critiques sont regroupées figure 4.33.

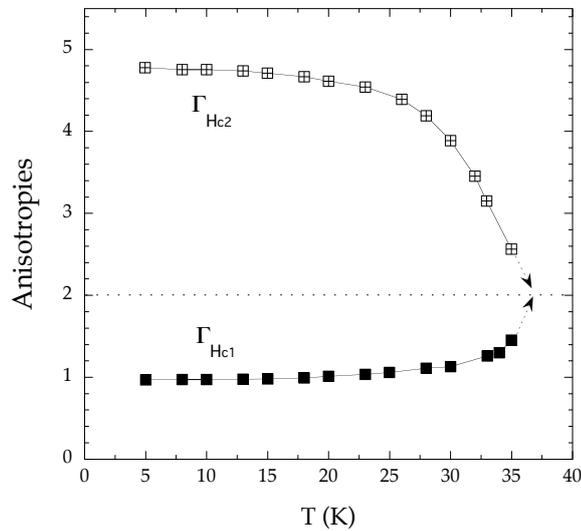


Figure 4.33: *Dépendance des anisotropies des champs critiques en fonction de la température.*

Dans les supraconducteurs conventionnels à un seul gap, ces deux anisotropies sont

identiques (ce qui revient à dire qu'elles sont indépendantes du champ) et très peu dépendantes de la température. L'ambitieux objectif du chapitre suivant sera donc de comprendre d'où peut provenir un tel comportement.

# Bibliographie

- [1] H.J. Kim et al., Phys. Rev. B, **69**, 184514 (2004)
- [2] G.K. Perkins et al., Supercond. Sci. Technol., **15**, 1156 (2002);  
A.D. Caplin et al., Supercond. Sci. Technol., **16**, 176 (2003)
- [3] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **59**, 3369 (1999)
- [4] E. Zeldov et al., Phys. Rev. Lett., **73**, 1428 (1994).
- [5] J.R. Clem et al., J. Low Temp. Phys., **12**, 449 (1973)
- [6] C.P. Bean et J.D. Livingston, Phys. Rev. Lett., **12** 14 (1964).
- [7] P. G. de Gennes, “Superconductivity of Metals and Alloys”, W.A. Benjamin Inc.,  
New York (1966)
- [8] N. Morozov et al., Physica C, **291**, 113-131 (1997)
- [9] M. Konczykowski et al., Phys. Rev. B, **43**,13707–13710 (1991)
- [10] M. Konczykowski et al., Phys. Rev. B, **43**, 13707-13710 (1991)
- [11] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **60**, 11939 (1999)
- [12] E. Zeldov et al., Nature, **373**, 375 (1995)
- [13] E. Zeldov et al., Europhys. Lett., **30**, 367 (1995)
- [14] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett., **8** 250 (1962).
- [15] R.D. Parks, “Superconductivity” (1969)
- [16] C.Buzea et al., Supercond. Sci. Technol., **14** R115 (2001)

[17] I.N.Askerzade et al., Supercond. Sci. Techno., **15** L17 (2002).

“The isotropic Ginzburg-Landau theory only allows for a linear temperature dependence of  $H_{c1}$  close to  $T_c$ ” (A.A.Abrikosov, “Fundamentals of the theory of metals”, North-Holland, Amsterdam (1988))

# Chapitre 5

## Longueur de Cohérence et Profondeur de Pénétration

### 5.1 Introduction

La longueur de cohérence,  $\xi$ , et la profondeur de pénétration,  $\lambda$  sont les deux paramètres fondamentaux de la supraconductivité.

Dans les supraconducteurs conventionnels, la théorie de Ginzburg Landau prévoit que ces deux paramètres doivent être indépendants du champ magnétique et doivent augmenter avec la température. Elles estiment également que leurs anisotropies doivent être égales et très peu dépendantes du champ magnétique et de la température. Ces prédictions ont cependant déjà été mises à mal expérimentalement. En effet, il a été observé une très faible dépendance de  $\xi$  avec le champ dans certains composés comme  $\text{NbSe}_2$  [1]. Aussi se demande-t-on ce qu'il en est dans notre composé  $\text{MgB}_2$ ? Des mesures de spectroscopie de pointe, de microscopie à effet tunnel, de chaleur spécifique, d'aimantation et de neutrons présentent des comportements inattendus en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. Ces comportements "pathologiques" mettent ainsi en évidence le fait que la seule connaissance des lignes de transition  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$  ne suffisent plus pour décrire les paramètres fondamentaux de la supraconductivité de  $\text{MgB}_2$ .

Afin de s'en convaincre, nous allons examiner plus précisément les comportements extra-ordinaires (au sens propre du terme) observés dans différentes mesures et nous allons les comparer aux comportements usuellement observés. La liste des mesures présentant les dites "pathologies" n'est, bien sûr, pas exhaustive.

### 5.1.1 Anisotropie

Dans un supraconducteur conventionnel, les anisotropies de  $\lambda$  et  $\xi$  sont égales et très peu dépendantes de la température. Elles sont reliées aux anisotropies de  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . On peut alors ne définir qu'une anisotropie  $\Gamma$  indépendante du champ et de la température.

$$\Gamma = \Gamma_\lambda = \Gamma_\xi \quad (5.1)$$

De plus, comme le verrons à la fin :

$$\Gamma_\lambda \approx \Gamma_{H_{c1}} \quad (5.2)$$

et

$$\Gamma_\xi = \Gamma_{H_{c2}} \quad (5.3)$$

d'où, dans la plupart des supraconducteurs conventionnels à un gap :

$$\Gamma_{H_{c1}} \approx \Gamma_\lambda = \Gamma = \Gamma_\xi = \Gamma_{H_{c2}} \quad (5.4)$$

Les résultats exposés au chapitre précédent mettent à mal cette dernière relation. En effet les mesures de chaleur spécifique, d'aimantation, de susceptibilité alternative et de transport ont permis d'établir les anisotropies de  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , de montrer qu'elles diffèrent et qu'elles dépendent de la température.

Cette constatation rejoint l'interrogation de V.G. Kogan [2] : “ Quel est le paramètre d'anisotropie de  $\text{MgB}_2$  ? ”

Mais si l'auteur ajoute qu'il “ n'existe pas de réponse unique et qu'il est nécessaire de préciser la quantité étudiée ( $H_{c2}$  ou  $\lambda$ , par exemple) pour poser la question correctement ”, nous allons proposer, à l'issu de ce chapitre, une définition unique du paramètre caractéristique de l'anisotropie de  $\text{MgB}_2$ .

### 5.1.2 Spectroscopie de pointe

Les mesures de spectroscopie de pointe [3, 4] effectuées sur des polycristaux de  $\text{MgB}_2$  ont mis en évidence l'existence de deux gaps supraconducteurs se refermant à la même température.

Ces mesures sont basées sur le principe suivant : une pointe métallique est approchée de la surface d'un matériau supraconducteur. Cette pointe est alors portée à un potentiel  $V$ . Le mécanisme de passage des porteurs de charge de la pointe vers la surface dépend de la valeur de l'énergie d'excitation  $eV$  des porteurs de charges de cette pointe par rapport à la valeur du gap  $\Delta$  du supraconducteur et du coefficient de transmission de l'interface  $T$ .

Si  $eV > \Delta$ , le transfert des porteurs vers le supraconducteur est possible soit de manière

directe (i.e. balistique) pour  $T = 1$  soit manière indirecte (i.e. par effet tunnel) pour  $T \approx 0$ . Dans les deux cas, la conductivité mesurée est la conductivité normale ( $\sigma_n$ ). Si maintenant  $eV < \Delta$ , les porteurs de charge ne peuvent pas passer seul dans le matériau supraconducteur. Il est nécessaire qu'ils traversent l'interface par deux afin de former des paires de Cooper dans le supraconducteur. Si le coefficient de transmission est 1 (passage balistique), le passage des porteurs est rendu possible avec la rétro-diffusion de trous dans la pointe métallique. Ce scénario correspond au mécanisme de réflexion d'Andreev et conduit à une conductance double au sein du gap supraconducteur ( $\sigma = 2\sigma_n$ ). Si le transport n'est pas balistique ( $T \approx 0$ ), le transfert de charges par effet tunnel n'autorise pas deux porteurs à traverser la barrière tunnel simultanément et la conductance est alors nulle pour  $eV < \Delta$ . Les conditions expérimentales se situent généralement entre les deux limites de transmission ( $T = 1$  et  $T \ll 1$ ). Les formules développées par Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) [5] permettent de déterminer le paramètre d'ordre  $\Delta$  à partir des courbes de conductance en fonction de la tension d'excitation.

La figure 5.1 présente les profils obtenus sur des échantillons polycristallins de  $\text{MgB}_2$  par Pavol Szabó lorsqu'il occupait le poste de maître de conférences invité au sein du LEPES.

Les trois courbes supérieures mettent clairement en évidence une structure à deux gaps correspondant aux maxima placés symétriquement autour de la tension nulle. Le dernier spectre de la figure ne semble présenter, lui, qu'une structure à un gap avec un faible épaulement à des tensions plus élevées. Le nombre de gaps détectés dépend de la direction cristallographique sondée. En effet, la bande  $\sigma$  (qui correspond au plus grand gap) est anisotrope et ne possède qu'une très faible contribution suivant l'axe  $c$ . Lorsque le courant est injecté dans une cristallite orientée suivant cette direction, le gap correspondant n'induit qu'une faible contribution dans le spectre.

Les tailles de ces gaps ont été estimées à  $\Delta_\pi = 2.8$  meV pour le petit gap (issu de la bande  $\pi$ ) et  $\Delta_\sigma = 6.5-7$  meV pour le grand gap (issu de la bande  $\sigma$ ). Ces deux gaps sont respectivement plus petit et plus grand que la valeur estimée pour un supraconducteur à un gap dans l'hypothèse d'un couplage électron-phonon faible.

En présence d'un champ magnétique, les spectres de conductance se trouvent modifiés. En effet, l'amplitude des pics relatifs au petit gap diminue dès l'application d'un faible champ magnétique extérieur. La figure 5.2 présente de tels spectres à différentes températures (4.2, 10, 20, 30 K) et pour des champs magnétiques compris entre 0 et 1T. A 4.2 et 10 K, en champ nul, les deux gaps sont encore visibles. A plus haute température (au dessus de 20 K), du fait des fluctuations thermiques, les deux gaps se mélangent.

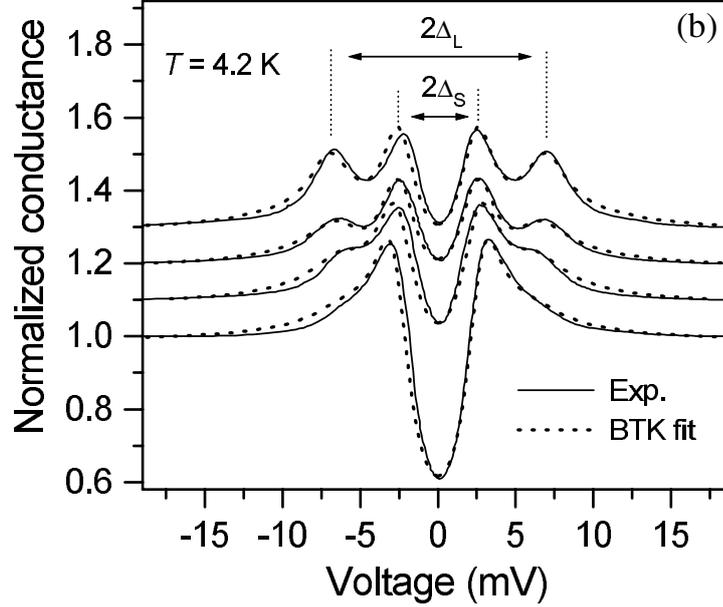


Figure 5.1: Courbes de spectroscopie de pointe  $\text{Cu-MgB}_2$  effectuées sur un échantillon polycristallin (traits pleins). Les courbes ont été volontairement décalées par soucis de clarté. Les traits pointillés représentent les courbes obtenues à partir du modèle BTK avec  $\Delta_\pi = 2.8 \pm 0.1 \text{ meV}$  et  $\Delta_\sigma = 6.8 \pm 0.3 \text{ meV}$  pour différentes transparences de barrières et différents coefficients de couplage.

De plus, le petit gap disparaît rapidement avec le champ magnétique. Au dessus de 1 T, il n'est plus visible, quel que soit la température.

Mais un autre comportement anormal a été observé avec le champ. Dans le cas d'un supraconducteur à un gap, l'application d'un champ magnétique ne peut conduire qu'à une diminution de la distance entre les pics de conductance (caractérisant le gap). En effet, en appliquant un champ magnétique, on sépare les électrons qui composent les paires de Cooper. Les électrons normaux ainsi libérés peuvent alors remplir les états "interdits" contenus dans le gap. Les spectres de la figure 5.3 ne présentent que deux pics symétriques par rapport à la tension nulle.

Les deux gaps sont cependant présents mais le grand gap a un signal plus faible dans cette direction. On peut le vérifier en fittant cette courbe expérimentale à partir de la courbe obtenue avec la formule BTK en ajustant un des paramètres<sup>1</sup>. Lorsqu'on applique un champ magnétique, les pics élargis des spectres commencent par s'écarter.

<sup>1</sup>Dans cette formule BTK, pour un supraconducteur à un gap, trois paramètres peuvent être ajuster :  $\Delta$ , la largeur du gap,  $Z$ , le coefficient qui caractérise le taux de réflectivité de la barrière

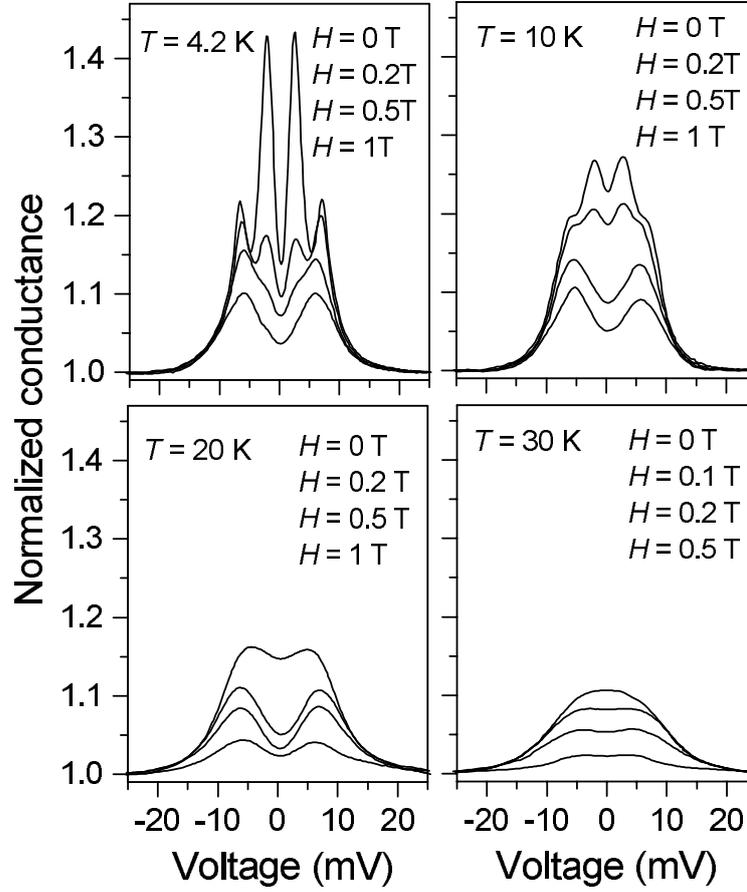


Figure 5.2: Spectres de conductance en fonction de la tension à 4,2, 10, 20 et 30 K. Pour chacune de ces températures, un champ magnétique a été appliqué. Ces spectres montrent clairement l'existence des deux gaps et la disparition du petit gap, avant celle du grand, avec le champ magnétique

Cela correspond à la destruction des paires dans la bande  $\pi$  donc à la disparition progressive du petit gap observé plus nettement dans les spectres à 4 pics. La contribution du grand gap devient alors de plus en plus importante et une fois que l'on a dépassé le champ pour lequel la bande  $\pi$  est remplie, les pics se resserrent à nouveau. Le grand gap se remplit à son tour.

La présence de deux gaps supraconducteur ayant différentes dépendances avec le champ magnétique induit donc des comportements anormaux dans les mesures de

---

$Z = \frac{1}{1+T^2}$  et  $\Gamma$ , le coefficient qui caractérise le temps de vie des quasi-particules. Dans le cas de  $\text{MgB}_2$ , il faut attribuer deux largeurs de gaps, et un paramètre de couplage  $\alpha$  supplémentaire.

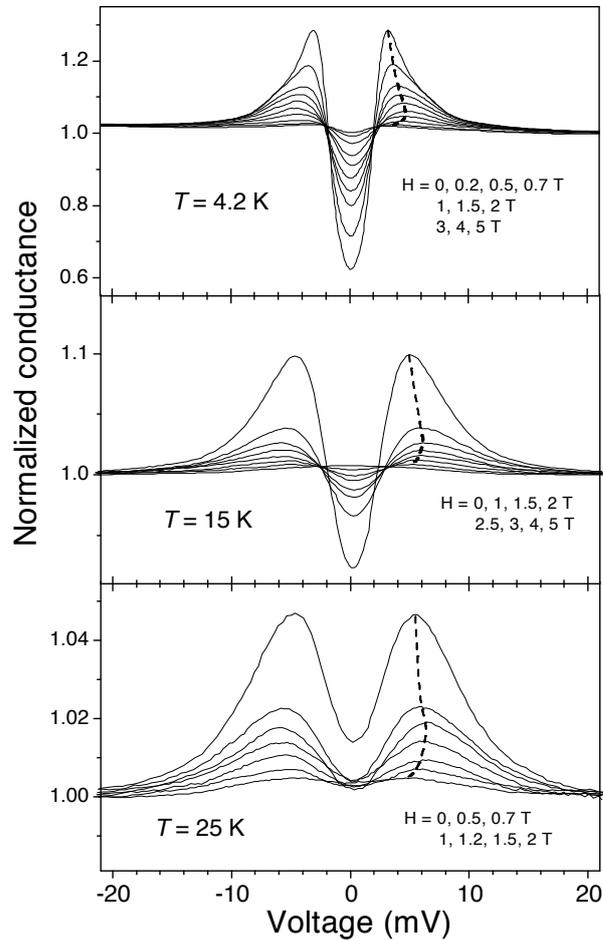


Figure 5.3: *Spectre de conductance à 4.2, 15 et 25 K pour différents champs magnétiques appliqués le long de l'axe  $c$ . Le courant est injecté suivant  $c$ . La ligne pointillé montre l'évolution de la position du pic en fonction du champ magnétique.*

spectroscopie à contact de pointe dans  $\text{MgB}_2$ .

### 5.1.3 Spectroscopie tunnel à balayage

Les mesures de spectroscopie tunnel à balayage effectuées à Genève par Eskildsen et al. [6] sur des échantillons de  $\text{MgB}_2$  monocristallins ont mis en évidence une longueur de cohérence à bas champ plus grande que celle déduite de  $H_{c2}$ . Les mesures ont été réalisées suivant l'axe  $c$  cristallographique.

Ce type de spectroscopie, basé sur l'effet tunnel, permet d'obtenir des courbes de conductances en fonction de la tension appliquée. Ces spectres, effectués pour différentes positions de la pointe permettent d'obtenir une image topographique des vortex comme le montre la figure 5.4.

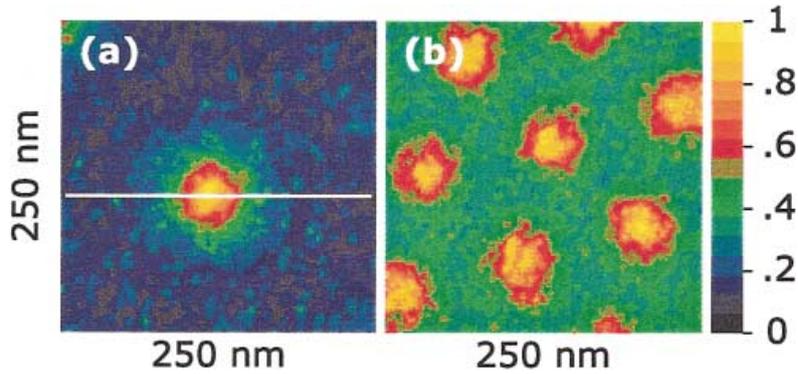


Figure 5.4: *Vortex dans MgB<sub>2</sub>. (a) Image spectroscopique d'un vortex seul induit par un champ magnétique appliqué de 0.05 T. (b) Image spectroscopique d'un réseau de vortex à 0.2 T.*

A bas champ, on peut isoler un vortex et obtenir le spectre de conductance suivant la diagonale de celui-ci. C'est ce qui est présenté figure 5.5.

L'auteur a choisi de déduire la longueur de cohérence avec le critère indiqué sur la figure 5.5. Il trouve ainsi :  $2\xi = 49.6 \pm 0.9$  nm. En utilisant l'expression de Ginzburg-Landau classique  $H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}$  pour déterminer le champ  $H'_{c2}$  correspondant au  $\xi$  mesuré, l'auteur trouve  $H'_{c2} = 0.13$  T. Même si ce champ remarquable est bien inférieur au champ de disparition de la bande  $\pi$  déterminé par Szabó et al., il met en évidence un phénomène anormal dans les mesures de spectroscopie. En utilisant cette même expression pour déduire la valeur de  $\xi$  correspondant au champ critique supérieur  $H_{c2} = 3.1$  T, on obtient  $\xi = 10$  nm. Ces mesures de spectroscopie tunnel à balayage mettent en évidence que la seule connaissance de  $H_{c2}$  ne suffit pas pour déterminer entièrement  $\xi$  et elles montrent, de surcroît, la dépendance de ce paramètre avec le champ magnétique.

### 5.1.4 Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique effectuées par F. Bouquet et al. [7] sur des échantillons polycristallins de MgB<sub>2</sub> à très basse température présentent une allure inattendue.

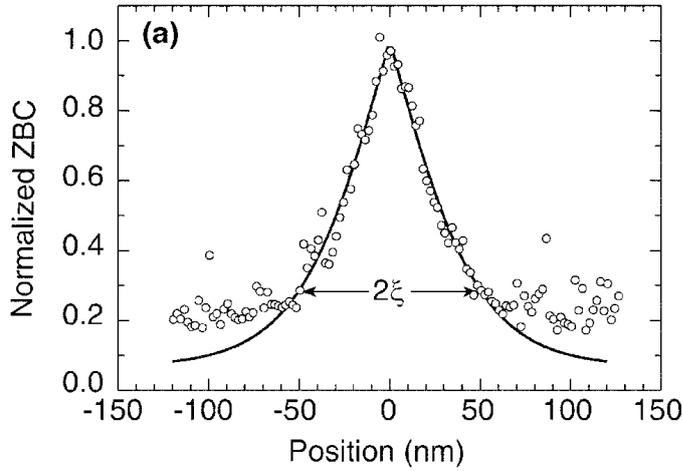


Figure 5.5: Courbe de conductance normalisée pour une tension “bias” nulle en fonction de la distance au centre d’un vortex isolé. La ligne correspond à l’expression de Ginzburg Landau.

En effet, la figure 5.6 présente une courbe de chaleur spécifique en fonction de la température (en unités réduites) en champ nul.

On remarque un excès de poids de la courbe près de  $T_c/5$  en comparaison avec le modèle BCS à un gap. Il s’accompagne d’un manque de poids près de  $T_c$  comme cela doit être respecté pour les transitions du second ordre<sup>2</sup>. Cette forme particulière de la courbe est directement reliée à la structure de bandes de  $\text{MgB}_2$ .

De plus, en examinant le comportement des courbes de chaleur spécifique en présence d’un champ magnétique, on remarque que les aires en question diminuent très rapidement lorsque le champ appliqué est faible puis la diminution ralentie à fort champ. En mesurant le terme linéaire de la contribution électronique  $\gamma(H)$  à la chaleur spécifique en fonction du champ, on retrouve le caractère décrit précédemment [8]. Cette dépendance est présentée figure 5.7 pour les deux directions cristallographiques principales.

Quelque soit la direction du champ magnétique (parallèle à l’axe  $c$  ou dans le plan  $ab$ ), on observe deux régimes linéaires de pente différente. Afin de comparer le comportement de  $\gamma(H)$  de  $\text{MgB}_2$ , différents cas sont présentés figure 5.8. Ils sont tirés d’une des publications de F. Bouquet et al. [7]. Le premier cas (a) est celui d’un composé isotrope  $\text{Nb}_{77}\text{Zr}_{23}$ . Il possède une dépendance de  $\gamma$  quasi-linéaire avec le champ

<sup>2</sup>L’aire contenue sous la courbe  $C/T$  versus  $T$  est égale à l’entropie  $S$ .

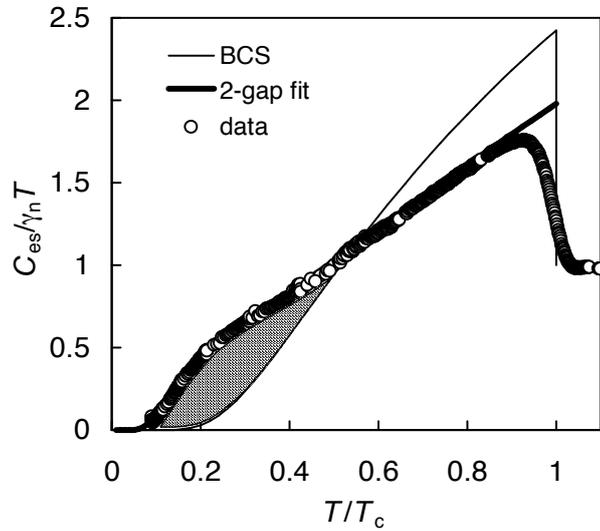


Figure 5.6: *Chaleur spécifique en champ nul en fonction de la température (en unités réduites). Les symboles correspondent à la mesure [7]; le trait fin, au modèle BCS pour un supraconducteur à un gap; le trait épais, au modèle BCS pour un supraconducteur à 2 gaps. La partie hachurée met en évidence l'excès de chaleur spécifique du à la présence de 2 gaps.*

jusqu'à  $H_{c2}$ . Cela signifie que la contribution de chacun des coeurs de vortex à l'état normal est proportionnel à  $\xi^2$ . La courbe de l'encadré (b) présente une non linéarité de  $\gamma(H)$  dans le composé  $\text{NbSe}_2$  (qu'on retrouve aussi dans le carbure de bore). Celle-ci est à relier avec l'anisotropie de ces composés. Enfin, dans certains supraconducteurs à haute température critique comme  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , (figure (c)),  $\gamma(H) \propto H^{0.5}$  à cause de la présence de noeuds dans le gap (accompagnée de l'absence de régime exponentiel à basse température de la chaleur spécifique électronique en champ nul).

L'encadré (d) de la figure 5.8 représente  $\gamma(H)$  obtenue dans des polycristaux. Dans ce cas, la non linéarité est très supérieure à celle présentée dans les autres composés car les deux directions sont confondues. Aucune des interprétations données pour les autres composés ne peut convenir dans notre cas. Le comportement caractéristique de  $\text{MgB}_2$  en chaleur spécifique réside dans la présence d'une "cassure" vers 0.5 T dont ce chapitre cherchera à déterminer l'origine.

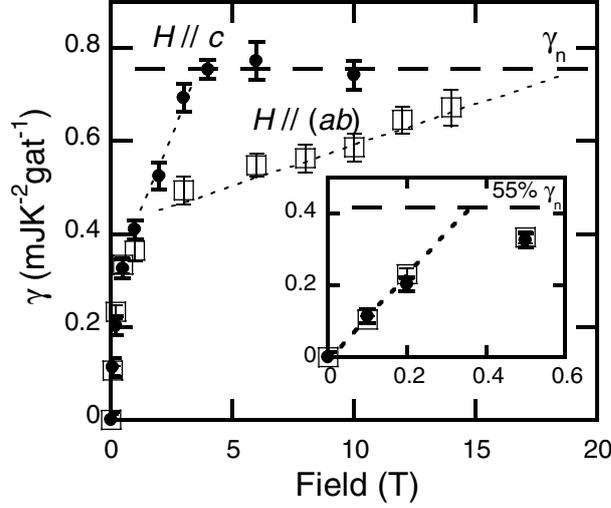


Figure 5.7: Coefficient du terme linéaire correspondant à la contribution électronique de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique appliqué. Les symboles creux correspondent à un champ appliqué parallèle aux plans de bores, les symboles pleins à un champ perpendiculaire.

### 5.1.5 Aimantation

Les courbes d'aimantation classiques attendues pour des supraconducteurs de type II ont été établies par Brandt [9] à partir de la théorie de Ginzburg Landau. La figure 5.9 représente 4 courbes d'aimantation déterminées pour un échantillon en forme de barreau infini à section elliptique (avec  $N = 0.6$ ). L'échantillon est considéré comme parfait (i.e. sans défaut piégeant les vortex) et le champ qui est appliqué selon l'axe z (i.e. c), est uniforme. Les grandeurs en jeu ici sont données sous leur forme réduite : pour le champ magnétique  $h = H/H_{c2}$ , pour l'aimantation  $m = M/H_{c2}$  et pour l'induction magnétique  $b = B/B_{c2}^3$ .

Ces courbes d'aimantation mettent en évidence les trois états fondamentaux d'un supraconducteur de type II : l'état Meissner, où  $m = -h$ , l'état mixte où  $m$  augmente jusqu'à atteindre sa valeur dans l'état normal ( $m = 0$ ) et le dit état normal. A l'intérieur de l'état mixte, trois régimes se distinguent : le régime hauts champs (i.e. près de  $H_{c2}$ ), le régime de champs intermédiaires ( $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ ) et le régime bas

<sup>3</sup>Brandt n'a pas utilisé ici l'approximation circulaire pour la cellule hexagonale de Weigner-Seitz du réseau de vortex. Il a effectué les calculs en considérant la forme exacte de ce réseau (triangulaire ou carrée).

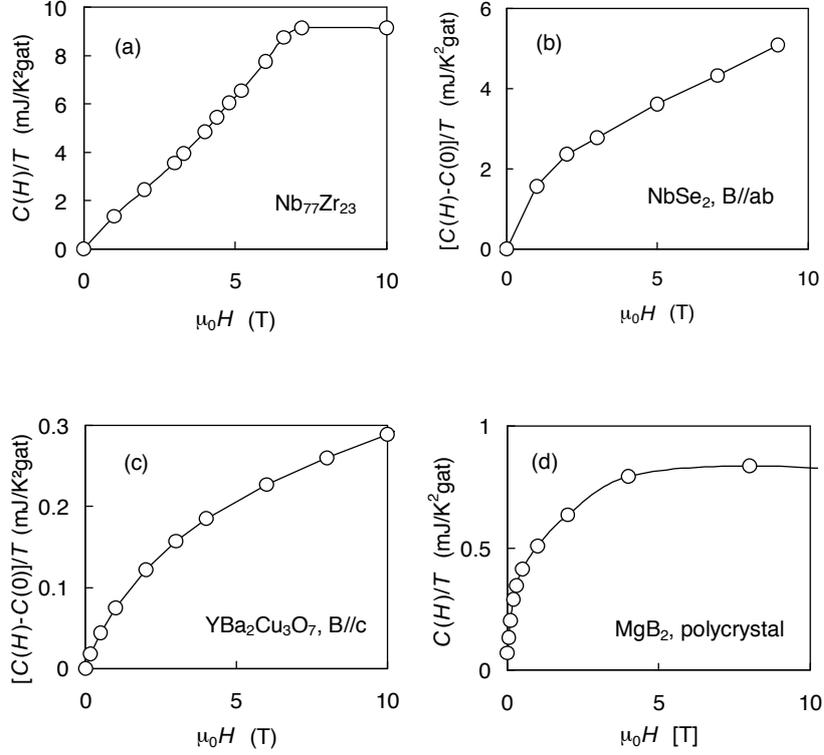


Figure 5.8: Coefficient du terme linéaire correspondant à la contribution électronique de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique appliqué dans différentes directions. Les différents encadrés correspondent à différents échantillons : (a)  $\text{Nb}_{77}\text{Zr}_{23}$ ; (b)  $\text{NbSe}_2$ ; (c)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et (d)  $\text{MgB}_2$  polycristallin.

champs (près de  $H_{c1}$ ). La dépendance de l'aimantation  $M$  (ou de l'induction  $B$ ) avec le champ magnétique  $H$  ne fait intervenir que deux paramètres :  $\kappa = \lambda/\xi$  le coefficient de Ginzburg Landau et  $H_{c2}$ .

Le régime hauts champs ( $0.5 \leq b \leq 1$ ) est appelé régime d'Abrikosov. L'aimantation y varie linéairement avec le champ magnétique :

$$m \equiv m_A = -\frac{1-b}{(2\kappa^2-1)\beta_A+1} \quad (5.5)$$

où  $\beta_A$  est le coefficient d'Abrikosov.

Le régime de champs intermédiaires est appelé régime de London. La dépendance de l'aimantation avec le champ magnétique est cette fois logarithmique. Brandt donne alors l'expression suivante de l'aimantation valable pour  $\frac{1}{2\kappa^2} \leq b \leq 0.01$  :

$$-m = \frac{1}{4\kappa^2} \ln\left(\frac{0.358}{b}\right) \quad (5.6)$$

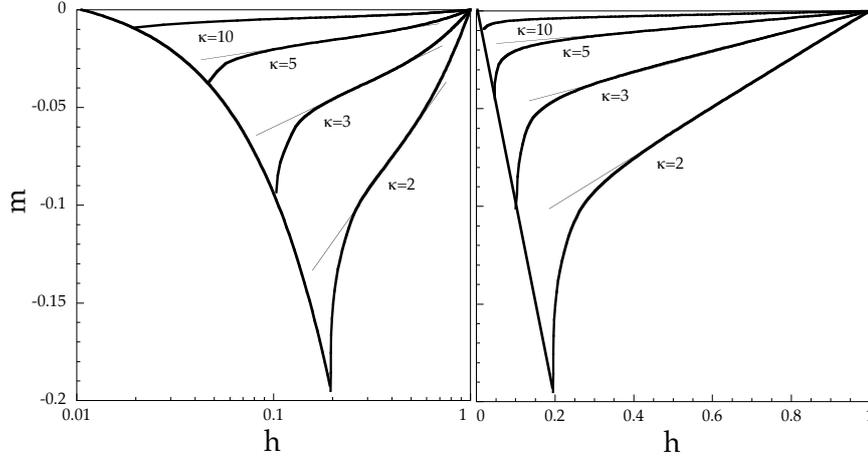


Figure 5.9: Courbes d'aimantation réversible (en unités réduites) en fonction du champ magnétique réduit calculées pour des échantillons en forme de barreau infini à section elliptique de paramètre  $\kappa$  différent.

Il existe toutefois une expression rassemblant ces deux régimes (Abrikosov et London). Elle est valable pour  $3 \leq \kappa \leq 20$ .

$$-m = \frac{1}{4\kappa^2} \ln\left(1 + \frac{1-b}{b} f_2(b)\right) \quad (5.7)$$

avec

$$f_2(b) = 0.357 + 2.890b - 1.581b^2 \quad (5.8)$$

Enfin à bas champ,  $m(h)$  présente une pente verticale près de  $H_{c1}$ . Le modèle de London donne alors l'expression de l'aimantation suivante valable pour  $0 \leq b \leq \frac{2.5}{\kappa^2}$  et  $7 \leq \kappa$  :

$$-m = h_{c1} - b + \frac{3\sqrt{\pi \cdot c}}{2\kappa^2} \cdot e^{-c} \left(1 + \frac{19}{8c} - \frac{47}{128c^2}\right) \quad (5.9)$$

avec :

$$c = \frac{a}{\lambda} = \frac{\sqrt{4\pi/\sqrt{3}}}{b\kappa^2} \quad (5.10)$$

Une formule d'interpolation permet finalement de relier les trois régimes.

Afin de comparer ces courbes calculées pour une aimantation globale  $M=f(B)$  à nos courbes d'induction locale, il nous faut convertir  $M=f(B)$  en  $B - \mu_0 H_a$  en fonction de  $\mu_0 H_a$ . Pour ce faire, on a dû assimiler l'échantillon à une ellipse. Dans ce cas, on a :

$$B - \mu_0 H_a = \mu_0(1 - N)M \quad (5.11)$$

$$H_a = \frac{B}{\mu_0} - (1 - N)M \quad (5.12)$$

En prenant  $N = 0.6$ , on retrouve bien la bonne valeur de  $H_{c1} = \frac{H_p}{1-N}$ . Conscients que cette relation est fautive à bas champ (du fait de la présence des barrières géométriques), nous avons limité notre étude au-dessus de 1500 Gauss. Un choix alternatif consiste à prendre  $N = 0.7$ . Il correspond au coefficient démagnétisant d'une ellipse de même rapport géométrique. Une telle correction aboutit à un écart de 10% dans la valeur absolue mais ne modifie pas la dépendance en champ.

Si nous tentons de comparer nos courbes avec les courbes calculées par Brandt, nous ne pouvons les faire coïncider sur la totalité de la gamme de champs comme le montre la figure 5.10. En effet, à haut champ (régime d'Abrikosov), les deux courbures sont opposées et aucun ajustement de paramètres ne pourra inverser le comportement de la dépendance calculée.

Les mesures ont été réalisées à l'aide de sondes de Hall. Notre courbe expérimentale a été obtenue en effectuant la moyenne de l'aimantation montante et descendante. Cette méthode a été détaillée au chapitre IV. Nous y avons souligné le problème lié aux barrières géométriques à bas champ. Néanmoins, au delà de 0.2 T on peut s'affranchir de ces problèmes et déduire l'aimantation réversible de cette manière.

Nous verrons que la présence des deux gaps, générant une dépendance en champ des paramètres fondamentaux  $\xi$  et  $\lambda$  (et donc  $\kappa$ ), confère une allure inattendue à  $m(h)$ .

### 5.1.6 Neutrons

Les effets de la nature multi gap de MgB<sub>2</sub> sur le réseau de vortex ont été observés par Cubitt et al. [10] à l'aide de mesures de diffraction de neutrons aux petits angles (appelée *SANS* pour "Small Angle Neutrons Scattering"). Le réseau de vortex induit une modulation du champ magnétique. Ainsi les neutrons, porteurs d'un moment magnétique, y sont sensibles et peuvent être diffractés de manière cohérente. Cette diffraction donne lieu à des pics de Bragg qui donnent une image du réseau de vortex (ou du verre de Bragg) dans l'espace réciproque. De tels mesures ont ainsi été réalisées sur des monocristaux de MgB<sub>2</sub>. Les clichés obtenus pour des champs variant de 0.5 à 0.9 T sont présentés en figure 5.11.

Pour un champ de 0.5 T, on observe 6 pics de Bragg bien définis et placés sur un réseau hexagonal. L'orientation de ces pics est décalée par rapport à celle de l'espace réel. En effet, dans l'espace direct, le vortex voisin le plus proche est situé dans une direction perpendiculaire à l'axe  $a$  noté sur la figure. Lorsqu'on augmente le champ magnétique, on observe un dédoublement des pics de Bragg (encadré (b), (c) et (d)). Ce

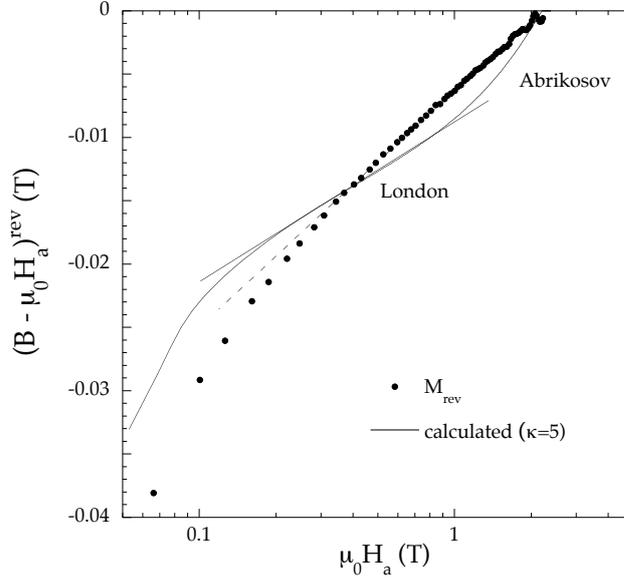


Figure 5.10: *Partie réversible du cycle d'aimantation déduite dans le modèle de Bean (points noirs) comparée à l'aimantation réversible calculée par Brandt pour un même  $H_{c2}$  et pour  $\kappa = 5$ . Aucun ajustement des paramètres de calculs ( $H_{c2}$  et  $\kappa$ ) ne permet de reproduire la courbe expérimentale.*

dédoublage correspond à la formation de différents domaines de réseaux de vortex. Ces domaines possèdent des orientations différentes les uns par rapport aux autres (i.e. ils sont tournés de quelques degrés d'angle). Plus on augmente le champ magnétique et plus l'angle (noté  $\alpha$ ) entre les deux pics augmente. Lorsqu'on atteint 0.9 T, les domaines ont chacun tourné de  $30^\circ$  et on reforme un réseau hexagonal. Mais l'orientation de ce réseau est différente de celle qu'on avait initialement (à 0.5 T). Elle est maintenant la même que celle de l'espace direct. L'orientation du réseau de vortex est liée à la structure électronique du système. En effet, la surface de Fermi intervient dans les courants d'écrantage circulant autour des vortex. Elle peut ainsi affecter la symétrie et l'orientation du réseau. La réorientation tout à fait inhabituelle observée dans  $\text{MgB}_2$  est donc directement liée à l'évolution de deux bandes sous champ intervenant dans le mécanisme de la supraconductivité.

Lors des mesures de neutrons, on mesure également l'intensité du pic de Bragg et le facteur de forme. Ce dernier possède une dépendance en champ :

$$F = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\phi_0}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{(2\pi)^2 B \cdot \xi^2}{\sqrt{3} \phi_0}\right) \quad (5.13)$$

Pour les supraconducteur à un gap,  $\lambda$  et  $\xi$  sont indépendants du champ. En traçant

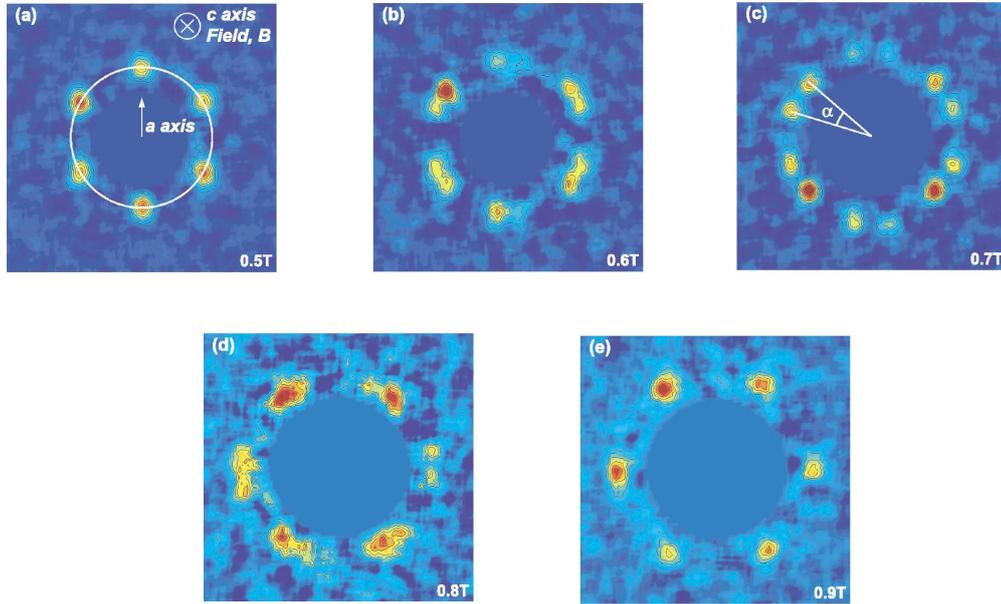


Figure 5.11: Images de diffraction SANS effectuées sur un échantillon monocristallin de  $MgB_2$  à 2 K. Les encadrés (a)-(e) correspondent à un champ appliqué selon l'axe  $c$  de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 et 0.9 T respectivement.

$\log F$  versus  $B$ , on obtient une droite dont la valeur en champ nul est déterminée par  $\frac{1}{\lambda^2}$  et la pente par  $\xi^2$ . La figure 5.12 représente le facteur de forme mesuré pour  $MgB_2$  par Cubitt et al.

On remarque un net écart à la linéarité attendue (ligne pointillée). Comme on le verra plus tard, cet écart provient de la dépendance en champ de  $\lambda$  et  $\xi$ . L'auteur a cependant proposé un fit des données à partir d'une expression tenant compte uniquement de la dépendance en champ de  $\lambda$  négligeant celle de  $\xi$  pourtant observée par Eskildsen et al. [6].

## 5.2 Comportement exotique des paramètres fondamentaux $\xi$ et $\lambda$

Les différentes mesures présentées ci-dessus ont mis en évidence des comportements pathologiques qui, comme nous allons le montrer, peuvent être compris en admettant

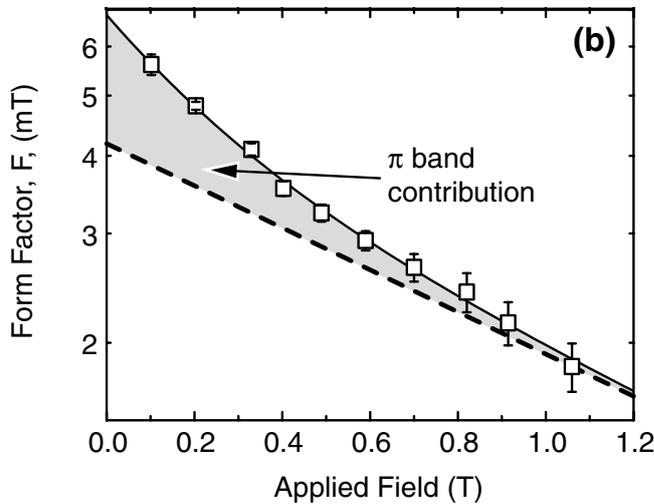


Figure 5.12: *Dépendance du facteur de forme avec le champ magnétique en échelle logarithmique. La ligne pointillée correspond à la linéarité usuellement mesurée. La ligne pleine provient d'une expression calculée du facteur de forme en tenant compte de la dépendance en champ de  $\lambda$  seulement.*

que  $\xi$  et  $\lambda$  dépendent du champ magnétique. Ce phénomène découle de l'existence de deux bandes qui ont des comportements en champ et en température différents. Deux approches existent pour modéliser l'existence de ces deux bandes. La première approche consiste en un modèle où deux "fluides" (i.e. deux bandes) cohabitent et possèdent chacun leurs propres paramètres :  $\lambda_\pi$  et  $\xi_\pi$  pour la bande  $\pi$ ;  $\lambda_\sigma$  et  $\xi_\sigma$  pour la bande  $\sigma$ . La seconde approche, elle, ne définit qu'un seul fluide qui varie en fonction du champ et de la température. Ce fluide possède un seul  $\xi$  et un seul  $\lambda$  qui dépendent du champ et de la température. Afin d'apporter une tentative d'explication des observations faites lors des mesures, nous avons opté pour le modèle à un fluide. Nous proposons ici de trouver la dépendance en fonction du champ de  $\lambda$  et  $\xi$ .

### 5.2.1 A partir de mesures d'aimantation et de chaleur spécifique

Pour un de nos échantillons monocristallins (noté # 4 dans le tableau du chapitre IV), nous disposons à la fois de mesures d'aimantation (dont on a pu tirer la partie réversible) et de mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique. La dépendance, en fonction du champ magnétique, du terme linéaire correspondant à la contribution électronique de la chaleur spécifique est présentée sur la figure 5.13. Les mesures ont été effectuées pour un champ parallèle à l'axe  $c$  et à une température de 2.5 K. On

remarque sur les courbes établies en champ croissant et décroissant (à gauche), la présence d'une irréversibilité à bas champ (près de  $H_{c1}$ ). Cette irréversibilité provient des barrières géométriques et du piégeage résiduel.

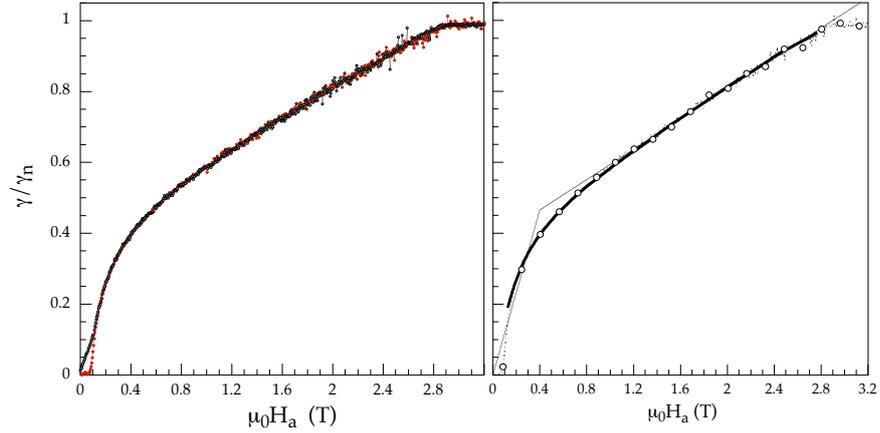


Figure 5.13: Coefficient du terme linéaire correspondant à la contribution électronique de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique appliqué. Le champ est appliqué selon l'axe  $c$  et la mesure s'effectue à 4.2 K sur un échantillon monocristallin noté  $\sharp 4$ . A gauche : la courbe rouge correspond au champ montant, la noire au champ descendant. A droite : les points reliés par la courbe pointillée correspondent à la courbe rouge de gauche (champ montant). Les deux droites en trait fin représentent les approximations limites de  $\gamma$  à bas et haut champ. Le trait épais constitue la courbe  $\gamma(H)$  recalculée à partir du  $\xi(H)$  lissé (qui avait été lui même déduit de la courbe  $\gamma(H)$  brut).

Si l'on suppose que  $\gamma$  n'est proportionnel qu'à la contribution du volume du coeur des vortex, on peut déduire la longueur de cohérence  $\xi(H)$  à partir de ce terme, en utilisant les relations :

$$\frac{n\xi^2 l}{V} = \frac{n\xi^2}{S} = \frac{\xi^2}{a_0^2} = \frac{\gamma}{\gamma_n}(H) = \frac{B}{B_{c2}(H_a)} \quad (5.14)$$

$$\mu_0 H_{c2} = B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (5.15)$$

La courbe  $\xi(H)$  sera présentée plus tard, conjointement à celle de  $\lambda(H)$ . Toutefois, sur la partie droite de la figure 5.13, sont représentées les courbes  $\gamma(H)$  (en champ montant) mesurées et  $\gamma(H)$  recalculées. Cette dernière courbe a été obtenu comme suit : de  $\gamma(H)$  mesurée, on déduit  $\xi(H)$ . On lisse alors cette courbe et on réinverse les

formules pour recalculer  $\gamma(H)$ . La courbe  $\xi(H)$  lissée sera utilisée dans la suite, elle peut être approximée par une loi du type :  $1/H_a^{0.25}$ . Sur cette figure, les deux droites limites mise en évidence par Bouquet et al. [8] ont été représentées. Elles correspondent aux comportements limites si les deux gaps pouvaient être traités indépendamment l'un de l'autre.

Dans cette déduction, nous avons remplacé  $B$  par  $H_a$ . Au delà de 0.2 T, l'erreur commise n'est pas perceptible. En dessous, l'irréversibilité des barrières géométriques conduit à une erreur importante : de l'ordre de 10% à 0.1 T. Nous nous sommes donc limités à 0.2 T dans la dépendance de  $\xi$ .

Maintenant que nous avons obtenu  $\xi(H)$  à partir des mesures de chaleur spécifique, nous allons déduire  $\lambda(H)$  ou, de manière équivalente,  $\kappa(H)$ , des mesures d'aimantation. Comme nous l'avons vu précédemment, Brandt a calculé la dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique en ne faisant intervenir que deux paramètres ajustables :  $H_{c2}$  et  $\kappa$ . Dans le cas de  $\text{MgB}_2$ , il est impossible de reproduire la courbe expérimentale en n'utilisant qu'un seul couple ( $H_{c2}$ ,  $\kappa$ ). La dépendance de  $\xi$  avec  $H$  nous permet de redéfinir un " $H_{c2}$ " dépendant lui aussi de  $H$ . C'est lui qui constituera notre premier "paramètre" ajustable, dépendant du champ. C'est en ajustant le second paramètre sur différentes plages de champ magnétique que nous allons trouver la dépendance  $\kappa(H)$ . Pour chaque valeur de  $H_a$ , on fait coïncider une courbe calculée avec la courbe mesurée en ajustant  $\kappa$ . La figure 5.14 montre le procédé pour deux plages de champs c'est-à-dire deux valeurs de  $\kappa$  différentes, la valeur de  $H_{c2}$  étant déterminée par la mesure de chaleur spécifique.

En regroupant l'ensemble des points, on détermine alors la dépendance avec le champ de  $\kappa$ . Elle est présentée en figure 5.15.

Des dépendances en champ de  $\xi$  et  $\kappa$ , on en déduit celle de  $\lambda = \kappa \cdot \xi$ . On trouve que la dépendance de  $\lambda$  en champ est quasi-linéaire. La figure 5.16 rassemble les courbes  $\xi(h_a)$  et  $\lambda(h_a)$  finalement obtenues. Le champ est appliqué suivant l'axe  $c$  et la température est de 4.2 K.

L'erreur commise sur  $\xi$  est très faible. Elle est principalement issue des problèmes d'étalonnage sous champ et à basse température du thermocouple. L'erreur commise sur la dépendance en champ du pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de 1%. Cela correspond à une erreur de 2 à 3% sur  $\xi$ . En ce qui concerne  $\lambda$ , l'erreur est plus importante. Elle résulte du cumul des erreurs liés à  $\xi$  et au processus de détermination (ajustement des courbes théorique et mesurée). On l'estime à environ 10%.

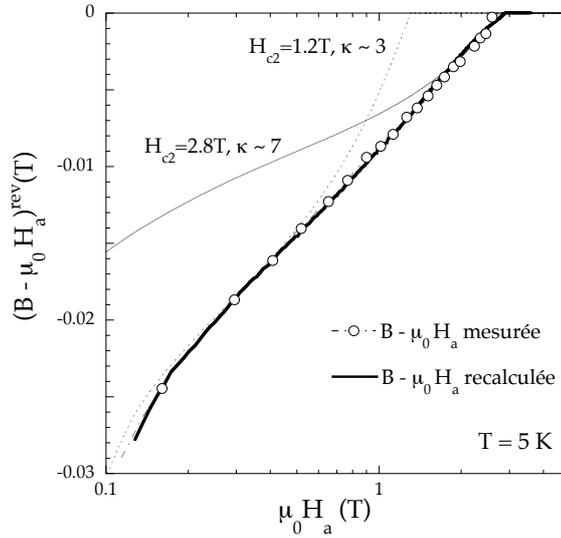


Figure 5.14: Aimantation réversible en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe  $c$  pour l'échantillon #4 dans le tableau du chapitre IV. Les points reliés par des pointillés représentent la mesure. Les lignes en traits fins continus et pointillés correspondent aux courbes calculées à l'aide de l'expression donnée par Brandt en ajustant le paramètre  $\kappa$  et en utilisant la dépendance  $H_{c2}(H)$  déterminée à partir de la chaleur spécifique. En trait continu épais, la courbe d'aimantation reconstruite avec les différents paramètres  $\kappa$  déterminés précédemment. Le comportement quasi-logarithmique à haut champ est bien reproduit.

### 5.2.2 A partir de mesures d'aimantation seules

Si l'on ne dispose que courbes d'aimantation réversible, nous allons montrer que nous pouvons encore déduire les dépendances de  $\xi$  et  $\lambda$  avec le champ.

Sans chaleur spécifique, nous ne disposons pas de  $\xi(H)$  c'est à dire que les deux paramètres des courbes de Brandt restent à ajuster. Tout comme précédemment, il faut découper la courbe expérimentale en intervalles de champs. Il faut ensuite, sur chaque intervalle, choisir un couple  $(H_{c2}, \kappa)$  adéquat pour que les courbes calculée et mesurée coïncident. Cette opération soulève alors le problème du critère à utiliser pour déterminer la "coïncidence" des courbes. Nous avons considéré que deux courbes coïncidaient lorsqu'à la fois, les points et les tangentes en ces points étaient confondus. Le choix de ce critère n'est à ce jour appuyé d'aucune justification physique et l'existence d'autres critères plus pertinents n'est pas exclue. Nous pouvons toutefois donner du crédit à ce choix en comparant les dépendances ainsi obtenues avec celles que

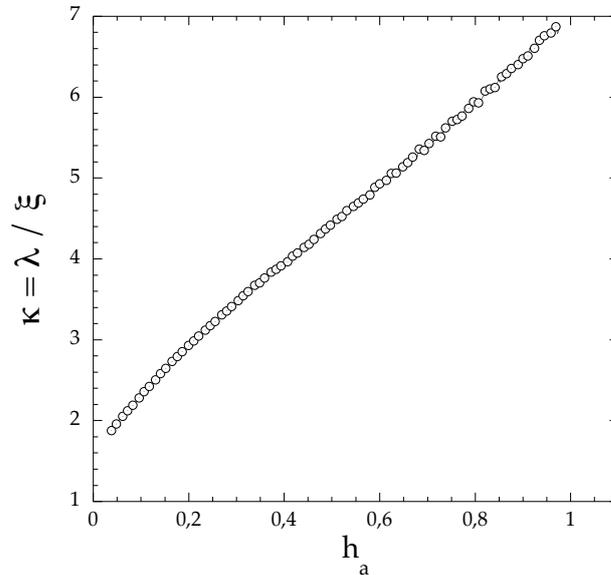


Figure 5.15: *Dépendance de  $\kappa$  avec le champ magnétique (en unités réduites) selon l'axe  $c$  pour l'échantillon #4 à 4.2 K.*

nous venons de présenter (déduites de mesures d'aimantation réversible et de chaleur spécifique) sur la figure 5.17.

Compte tenu de l'erreur que nous avons estimé à 10%, nous pouvons dire que les courbes obtenues pour les deux échantillons sont en bon accord. Cela nous permet également de penser que ce critère peut être utilisé sur d'autres échantillons où nous ne disposons pas de mesures de chaleur spécifique. C'est le cas d'un échantillon noté #6 pour lequel nous possédons des courbes d'aimantation réversible pour différentes températures. Nous avons donc pu appliquer la méthode décrite ci-dessus pour déterminer les dépendances de  $\xi$  et  $\lambda$  en fonction du champ à diverses températures. Les résultats sont présentés en figure 5.18. On remarque qu'on obtient la même dépendance en champ à toute température.

### 5.2.3 $\xi(H)$ et $\lambda(H)$ appliquées aux autres mesures

En prenant maintenant en compte ces dépendances avec le champ magnétique de  $\xi$  et  $\lambda$ , on est capable d'expliquer tous les comportements pathologiques qu'on avait observés :

- (i) la courbure "anormale" de  $\gamma(H)$ ,
- (ii) la dépendance "anormale" de  $M(H)$ ,
- (iii) l'accroissement de la taille des cœurs de vortex lorsque le champ décroît,

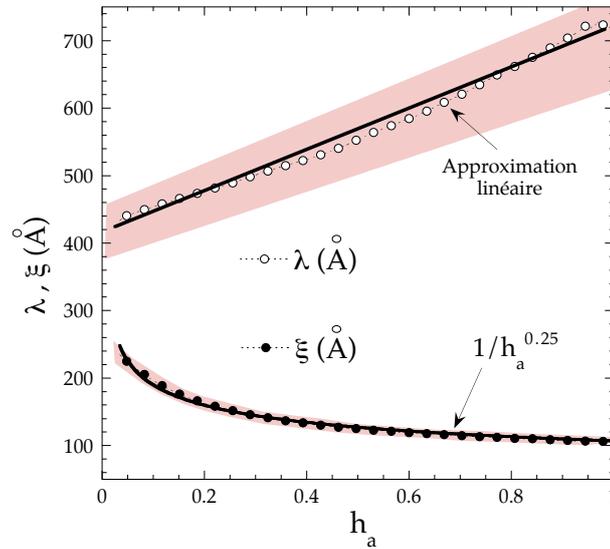


Figure 5.16: Dépendances en fonction du champ magnétique (en unités réduites) de  $\xi_{ab}$  et  $\lambda_{ab}$  à 4.2 K. Les courbes ont été obtenues à partir de mesures de chaleur spécifique et d'aimantation réversible effectuées sur l'échantillon #4. Les lignes épaisses représentent le comportement linéaire de  $\lambda$  et le comportement en  $1/h_a^{0.25}$  de  $\xi$ . Les parties hachurées représentent les barres d'erreur.

- (iv) l'évolution du facteur de forme dans les expériences de neutrons et le taux de relaxation des muons,
- (v) l'évolution anormale des courbes de spectroscopie vers 0.5 - 1 T.

Pour  $h_a$  compris entre 0.1 et 0.3, c'est à dire pour un champ appliqué parallèle à l'axe  $c$ , compris entre 0.5 et 1 T, la longueur de cohérence  $\xi$  décroît rapidement ce qui peut être lié à la disparition du petit gap observée en spectroscopie.

De plus, à partir de  $\xi(h)$  et  $\lambda(h)$ , on peut calculer le facteur de forme des mesures de neutrons en utilisant la formule :

$$F = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{4\pi^2} \frac{\phi_0}{\lambda^2} f'(h) \quad (5.16)$$

où  $f'(h)$  est une fonction calculée par Brandt [11] qui remplace la variation exponentielle utilisée par Cubitt et al. On peut ainsi comparer la dépendance recalculée de ce facteur de forme en fonction du champ à celle obtenue à partir des mesures neutroniques[10] en figure 5.19.

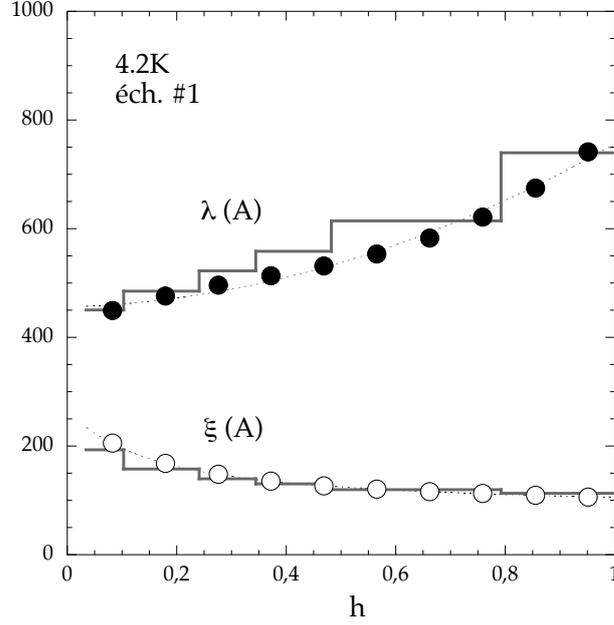


Figure 5.17: Dépendances en fonction du champ magnétique (en unités réduites) de  $\xi_{ab}$  et  $\lambda_{ab}$  à 4.2 K pour l'échantillon #4. Les points reliés par des pointillés représentent la courbe obtenue à partir de mesures de chaleur spécifique et d'aimantation réversible. En trait noir épais, celle obtenue à partir de mesures d'aimantation réversible seule. La forme en palier de cette dernière provient de la méthode d'obtention de la courbe (voir texte).

En tenant compte des dépendances de  $\xi$  et  $\lambda$  avec le champ magnétique, on reproduit parfaitement les mesures obtenues. On doit toutefois introduire un facteur d'échelle de 1.7 qui est probablement dû à une valeur différente de  $\lambda_{ab}(0)$  (qui serait environ 30% plus grande que la notre) ou à une incertitude dans la détermination du facteur de forme dans les mesures de *SANS*. La valeur de  $\xi$  proposée par Eskildsen et al. (de l'ordre de 500 Å à 0.5 T) est en revanche bien supérieure à celle que nous donnons (de l'ordre de 250 Å à 0.5 T). Nos deux valeurs pourraient cependant être réconciliées en prenant un critère de détermination de  $\xi$  à partir des mesures de spectroscopie différent.

De manière similaire, des mesures de rotation de spin de muons ont été effectuées par Ansgt et al. [13]. Dans ces mesures, le taux de dépolérisation est proportionnel à  $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$  où  $\sigma$  est la variance du champ interne.  $\sigma$  est relié à  $\lambda$  par :

$$\sigma = 0.07 \frac{\phi_0}{\lambda^2} f(h) \quad (5.17)$$

avec  $f(h)$  est une fonction telle que  $f(0)=1$  et  $f(h) \sim 0.45.(1 - h)$  pour  $h > 0.5$

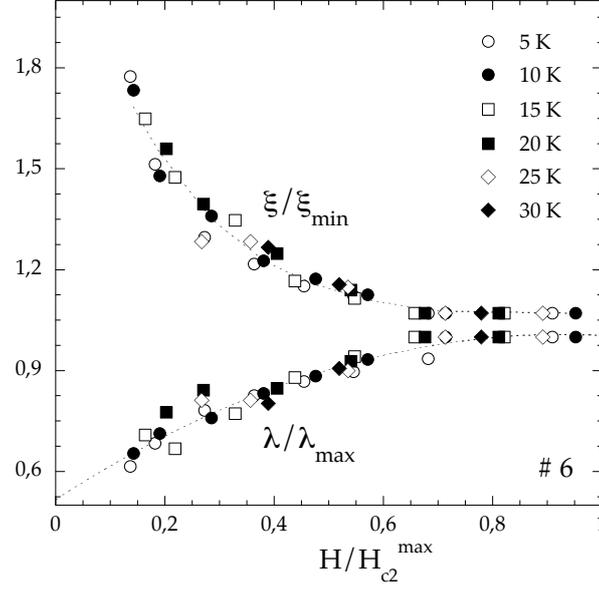


Figure 5.18: Dépendances de  $\xi$  et  $\lambda$  en fonction du champ magnétique pour différentes températures pour l'échantillon #6. Les lignes pointillées servent de guide pour l'oeil. Pour chaque température, Les courbes sont renormalisées : le champ (en abscisse) est réduit par le champ critique supérieur maximum  $H_{c2}^{max}$  (A T donnée, c'est le  $H_{c2}$  maximum en fonction du champ magnétique),  $\xi$  et  $\lambda$  sont respectivement renormalisés par  $\xi_{min}$  et  $\lambda_{max}$  (valeurs minimale et maximale de  $\xi(h)$  et  $\lambda(h)$  chaque température).

déterminée par Brandt [12, 11]. Dans l'analyse faite par Angst et al.[13], la dépendance de  $\xi$  avec le champ est négligée. La dépendance  $\sigma(h)$  est alors attribuée uniquement à celle de  $\lambda$ . Ceci conduit alors à une surestimation de  $\lambda_{ab}$ . En tenant compte de  $\xi(h)$  et  $\lambda(h)$ , et en utilisant la forme de  $f(h)$  calculée par Brandt, on peut reproduire les courbes expérimentales sans aucun paramètre ajustable comme le montre la figure 5.20.

Enfin, l'évolution de  $\lambda$  avec le champ magnétique est cohérente avec la densité superfluide. Ces deux grandeurs sont en effet liées :  $\lambda^2 \propto 1/n_s$ . Notre courbe montre que  $\lambda$  augmente de près de 50% à haut champ par rapport à sa valeur à bas champ. Ceci est en accord avec la diminution d'un facteur 2 de la densité superfluide observée en par des mesures de de Haas Van Alphen [14].

La dépendance en champ de la longueur de cohérence et de la profondeur de pénétration ainsi que le changement de comportement près de 1 T s'explique par la présence de deux bandes. Qualitativement, on peut le comprendre en considérant que le

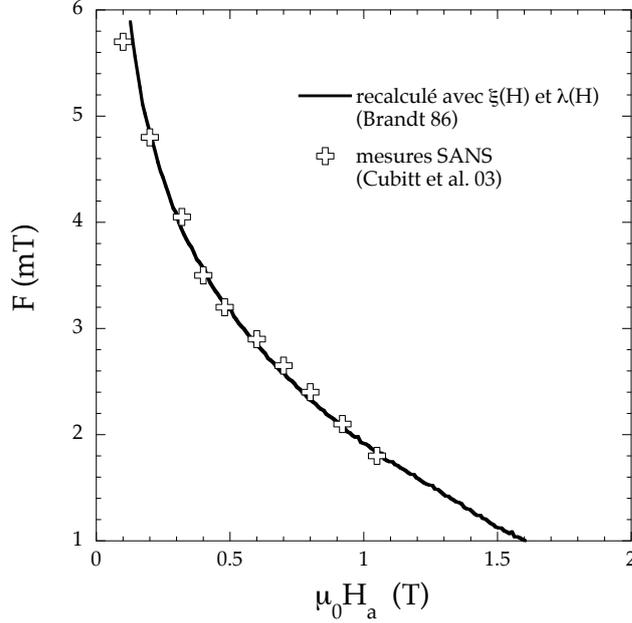


Figure 5.19: *Facteur de forme versus champ magnétique. Les symboles correspondent aux mesures de neutrons. La courbe représente le facteur de forme recalculé à partir de  $\xi(H)$  et  $\lambda(H)$ .*

champ particulier de 1 T correspond à la valeur du champ critique de la bande  $\pi$  si elle existait seule. En dessous de ce champ, les deux bandes, qui sont couplées, coexistent et conditionnent le comportement de  $\lambda$  et  $\xi$ . A partir des mesures de chaleur spécifique, on peut tenter d'estimer le poids relatif des deux bandes à basse température et en champ nul. Cela correspond à la fraction  $\gamma_{\pi,n} : \gamma_{\sigma,n}$  qui se situe entre 50 : 50 et 45 : 55 en fonction de l'échantillon [7]. Ces valeurs sont en bon accord avec les calculs ab initio [15] effectuées sur la structure de bande particulière de  $\text{MgB}_2$ . Ceux-ci proposaient en effet que la bande quasi-tridimensionnelle  $\pi$ , faite d'électrons et de trous, représentait  $\sim 56\%$  de la densité d'états totale. La bande bidimensionnelle,  $\sigma$ , composée de trous, était, elle, responsable de  $\sim 44\%$  de la densité d'états totale.

A mesure que l'on augmente le champ magnétique, les deux bandes se remplissent mais la bande  $\pi$  le fait plus rapidement que la bande  $\sigma$ . Ceci a notamment été observé dans les mesures de spectroscopie [3]. A 1 T, elle serait entièrement détruite s'il n'existait pas de couplage entre les bandes. Grâce à ce couplage, la bande  $\pi$  perdure donc jusqu'à  $H_{c2}$  mais à haut champ la bande  $\sigma$  demeure largement dominante. En effet, comme nous l'avons détaillé au chapitre de présentation du composé, le couplage entre les deux bandes provient de diffusions interbandes. Du fait de la symétrie des

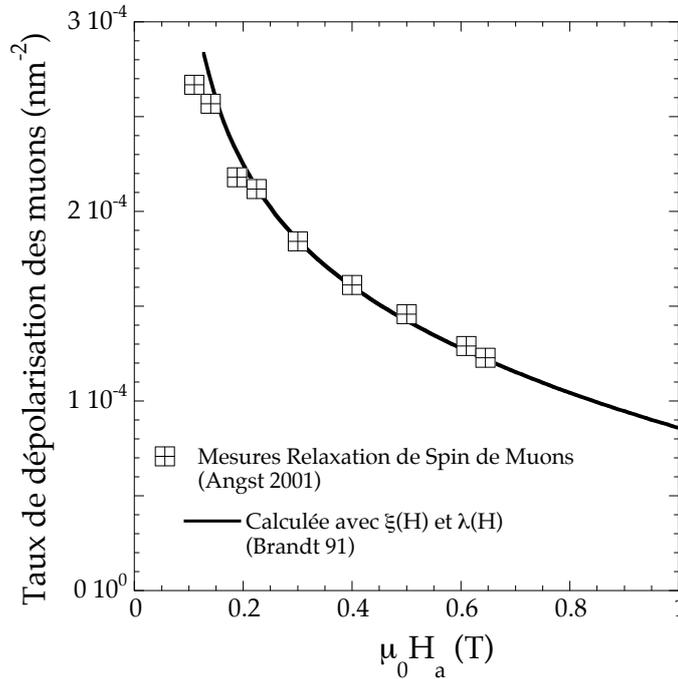


Figure 5.20: *Taux de dépolariation des muons.* Les symboles correspondent aux mesures de muons. La courbe représente le taux recalculé à partir de de la formule de Brandt [11] en tenant compte des dépendances  $\xi(H)$  et  $\lambda(H)$ .

deux bandes (2D pour  $\sigma$ , 3D pour  $\pi$ ) ce couplage est faible (les défauts diffuseurs vont principalement se loger dans les plans de magnésium. Or les états électroniques de la bande  $\sigma$  ne se superposent que faiblement avec les états de ces plans). Ainsi, l'anisotropie du composé à haut champ est dominée par la bande  $\sigma$ . C'est ce que nous allons examiner au paragraphe suivant.

Ne pas tenir compte de la dépendance en champ de  $\lambda$  et  $\xi$  peut également conduire à des erreurs dans l'estimation de la valeur en champ nul de la profondeur de pénétration. Notre valeur de  $\lambda_{ab} \approx 450$  nm est en accord avec les prédictions théoriques de Golubov [20] dans la limite propre mais est bien inférieure à celles que l'on peut trouver dans la littérature. Cubitt et al., par exemple, a publié une valeur de  $\lambda_{ab}$  comprise entre 800 et 1000 Å et une anisotropie proche de 1. Ces deux résultats sont incompatibles avec les modèles donnés par Gobulov puisqu'en limite propre ( $\lambda \approx 400$  Å) l'anisotropie est de 1 mais qu'en limite sale ( $\lambda \approx 1000$  Å) l'anisotropie est bien supérieure à 1. Des mesures de muons ont donné :  $\lambda_{ab} \approx 850 - 1000$  Å. Ces deux résultats n'ont pas pris en compte la dépendance  $\xi(H)$  et ils présentent une surestimation de  $\lambda$ . De même, dans les courbes d'aimantation, si nous avons oublié l'évolution avec le champ de  $\xi$  et  $\lambda$ ,

Tableau 5.1: *Limites haut champ et bas champ de  $\xi$  et  $\lambda$  dans les deux directions*

Longueurs caractéristiques	Limite bas champ ( $\text{\AA}$ )	Limite haut champ ( $\text{\AA}$ )
$\lambda_c(0)$	450	3500
$\lambda_{ab}(0)$	450	700
$\xi_c(0)$	250	20
$\xi_{ab}(0)$	250	100

nous aurions pu confondre le régime linéaire d'Abrikosov avec un régime logarithmique de London. Et si nous avons déduit la valeur de  $\lambda$  à partir de la pente  $\frac{dM_{rev}}{d \ln H}$  dans ce régime là, nous aurions obtenu :  $\lambda_{ab} = 700 \text{ \AA}$ . Ne pas prendre en compte  $\xi(H)$  conduit à une surestimation de  $\lambda$ .

De plus, nos mesures de  $H_{c1}$  ont montré que  $\Gamma_{H_{c1}} \approx \Gamma_\lambda \approx 1$ . Ce résultat est également cohérent avec les prédictions théoriques de Golubov [20] dans la limite propre.

Pour finir, nous donnons un résumé des limites haut champ et bas champ de  $\xi$  et  $\lambda$  dans les deux directions en utilisant les anisotropies des champs critiques présentées aux chapitres III et IV :

### 5.3 Anisotropie de $\xi$ et $\lambda$

Contrairement à la majorité des supraconducteurs, les anisotropies des champs critiques de  $\text{MgB}_2$  sont différentes et évoluent avec la température. On peut expliquer cette différence en considérant la dépendance avec le champ de  $\lambda$  et  $\xi$  qui interviennent dans les expressions de  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . Mais les relations existant entre ces grandeurs dépendent de la direction du champ magnétique. Avant de les expliciter, nous allons donc rappeler les conventions concernant les paramètres  $\lambda_i$  et  $\xi_i$  où  $i = a, b$  ou  $c$  en fonction de la direction du champ appliqué (i.e. de la direction du vortex). Si  $\xi_i$  est donné directement par la direction de ce champ,  $\lambda_i$ , elle, va être déterminée par la direction du courant d'écrantage  $j_i$  selon l'axe  $i$ . Dans notre cas, deux situations sont à envisager. La première consiste à appliquer le champ selon l'axe  $c$ . Les vortex s'alignent donc suivant cet axe<sup>4</sup> et en représentant une coupe dans le plan (a,b) (les directions a et b sont équivalentes), le cœur du vortex, défini par  $\xi$  et les courants d'écrantage, définis par  $\lambda$  sont circulaires comme on peut le voir sur la figure 5.21. Dans ce cas, comme les directions a et b sont équivalentes,  $\xi_a = \xi_b$  et  $\lambda_a = \lambda_b$ .

<sup>4</sup>On néglige ici toutes déformations de la ligne de flux.

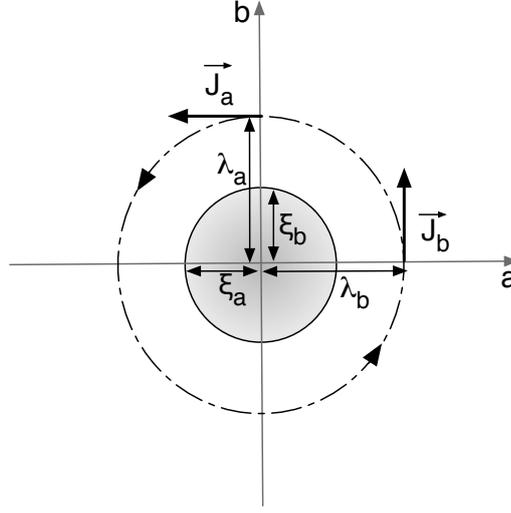


Figure 5.21: Définitions de  $\lambda_i$  et  $\xi_i$  ( $i=a,b,c$ ) pour un champ appliqué suivant  $c$ . Le coeur du vortex est représentée par la zone grisée. Les traits pointillés représentent les courants d'écrantage.

La seconde situation correspond à un champ appliqué suivant  $a$  (ou  $b$ ). En effectuant une coupe suivant le plan  $(b,c)$  représentée sur la figure 5.22, on remarque que le coeur du vortex ainsi que les courants d'écrantage sont cette fois elliptique avec  $\xi_b \neq \xi_c$  ainsi que  $\lambda_b \neq \lambda_c$

Fort de ces conventions, nous pouvons maintenant expliciter les expressions des champs critiques en fonction de  $\lambda$  et  $\xi$ . Nous avons choisi les formules issues de Clem [17]<sup>5</sup>. Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe  $c$  :

$$\mu_0 H_{c2}^c = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_a\xi_b} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_a^2} \quad (5.18)$$

$$\mu_0 H_{c1}^c = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_a^2} [\ln(\kappa_c) + \alpha(\kappa_c)] \quad (5.19)$$

avec :

$$\kappa_c = \frac{\lambda_a}{\xi_b} = \frac{\lambda_b}{\xi_a} = \frac{\lambda_a}{\xi_a} = \frac{\lambda_b}{\xi_b} \quad (5.20)$$

<sup>5</sup>D'autres formules données par Balatskii et al. [18] existent mais conduisent, compte tenu des approximations au même résultat.

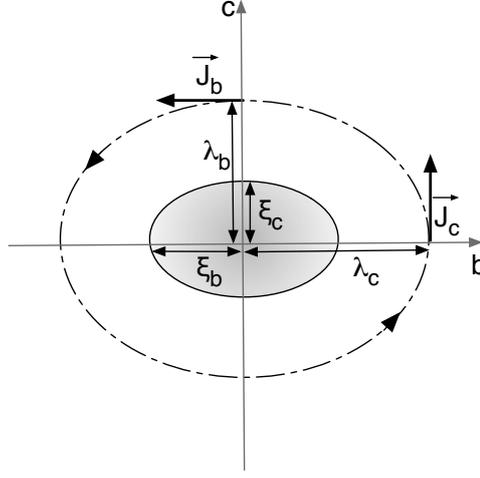


Figure 5.22: Définition de  $\lambda_i$  et  $\xi_i$  ( $i=a,b,c$ ) pour un champ appliqué suivant  $a$ . Le cœur du vortex est représentée par la zone grisée. Les traits pointillés représentent les courants d'écrantage.

Lorsque le champ appliqué dans le plan  $ab$  (on choisit arbitrairement selon  $b$ )

$$\mu_0 H_{c2}^{ab} = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_a \xi_c} \quad (5.21)$$

$$\mu_0 H_{c1}^{ab} = \frac{\phi_0}{4\pi \lambda_a \lambda_c} [\ln(\kappa_b) + \alpha(\kappa_b)] \quad (5.22)$$

avec

$$\kappa_b = \frac{\lambda_c}{\xi_a} = \frac{\lambda_a}{\xi_c} = \Gamma_\lambda \frac{\lambda_a}{\xi_a} = \Gamma_\lambda \kappa_c \quad (5.23)$$

Le terme  $\alpha(\kappa)$  (avec le  $\kappa$  adapté à chaque direction) est donné par Brandt [9]. On en donne une expression simplifiée (à moins de 1% d'erreur) :

$$\alpha(\kappa) = 0.5 + \frac{1 + \ln(2)}{2\kappa^2} \quad (5.24)$$

A partir de ces équations, nous pouvons maintenant exprimer les rapports d'anisotropie :

$$\Gamma_{H_{c2}} = \frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} = \frac{\xi_a}{\xi_c} = \Gamma_\xi(H_{c2}) \quad (5.25)$$

$$\Gamma_{H_{c1}} = \frac{H_{c1}^c}{H_{c1}^{ab}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_a} \frac{\ln(\kappa_c) + \alpha(\kappa_c)}{\ln(\Gamma_\lambda \kappa_c) + \alpha(\Gamma_\lambda \kappa_c)} \quad (5.26)$$

Or  $\Gamma_\lambda$  est proche de 1. On peut donc faire l'approximation :

$$\Gamma_{H_{c1}} \simeq \frac{\lambda_c}{\lambda_a} = \Gamma_\lambda(H_{c1}) \quad (5.27)$$

Remarquons que dans les formules précédentes, nous avons précisé le champ pour lequel nous considérons  $\Gamma_\xi$  et  $\Gamma_\lambda$ . En effet,  $\xi$  et  $\lambda$  dépendent du champ, il en est de même pour leur anisotropie. Celle-ci dépend également de la température et on a alors la relation suivante, qu'on utilise comme postulat de départ :

$$\Gamma_\lambda = \Gamma_\xi = \Gamma(H, T) \quad (5.28)$$

Ceci explique pourquoi les anisotropies des champs critiques inférieurs et supérieurs sont différentes. Elles déterminent les limites en champ de  $\Gamma(H, T)$ .

$$\Gamma_{H_{c1}} \leq \Gamma(H, T) = \Gamma_\lambda = \Gamma_\xi \leq \Gamma_{H_{c2}} \quad (5.29)$$

Afin de déterminer complètement cette anisotropie, il faut donc tenir compte de l'influence de la température. Champ et température n'interviennent pas de la même manière dans la modification de la structure de bandes et du couplage. Ainsi, la figure 5.23 propose une évolution de l'anisotropie en fonction du champ et de la température que nous allons détaillée.

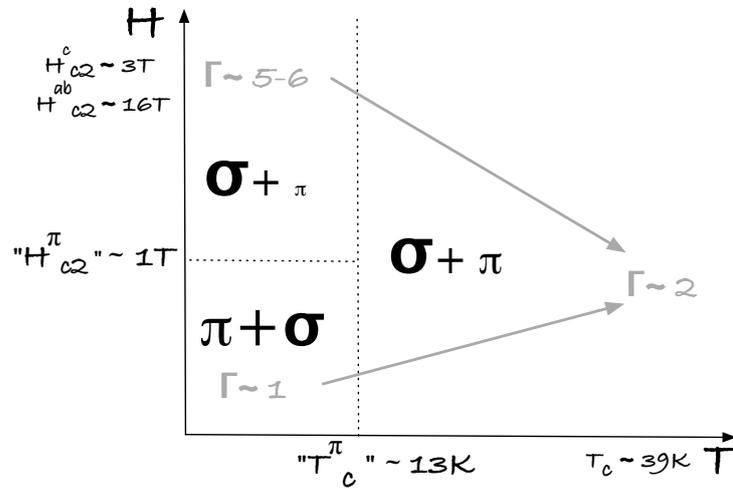


Figure 5.23: Schéma représentatif des contributions des bandes et du paramètre  $\Gamma$  d'anisotropie en fonction du champ et de la température en limite propre.

A basse température et bas champ (près de  $H_{c1}$ ), les calculs qui tiennent compte des deux bandes conduisent à une anisotropie proche de celle de  $\pi$  :  $\Gamma(H_{c1}, T = 0) = 1$  (en

limite propre). Toujours à basse température mais haut champ (près de  $H_{c2}$ ), la bande  $\pi$  n'existe que par le couplage avec la bande  $\sigma$  et cette dernière domine l'anisotropie [19] :

$$\Gamma(H_{c2}, T \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{\langle v_{ab,\sigma}^2 \rangle}{\langle v_{c,\sigma}^2 \rangle}} = 5 - 6 \quad (5.30)$$

A haute température (près de  $T_c$ ), le couplage entre les bandes, même s'il est faible, permet à la bande  $\pi$  de jouer un rôle. Et du fait de la grande valeur de sa vitesse de Fermi selon  $c$  par rapport à celle de la bande  $\sigma$ , ce rôle est significatif. De plus, il est nécessaire de tenir compte d'un paramètre supplémentaire qui va intervenir dans la dépendance de l'anisotropie de  $\lambda$  à bas champ : la pureté des bandes. En effet, selon Kogan et al. [20], à bas champ et en limite propre pour les deux bandes et pour les diffusions interbandes, l'anisotropie varie entre 1 à basse température et 2.6 à haute température.

Nos résultats ont mis en évidence une variation de  $\Gamma_\lambda$  entre 1 et 1.5. Une telle évolution peut avoir, toujours selon Kogan et al., deux explications :

- soit la bande  $\sigma$  est sale,
- soit les diffusions interbandes sont relativement élevées.

La première hypothèse est peu plausible pour des raisons que nous avons déjà évoquées (i.e. principalement à cause de la dimension 2D de la bande  $\sigma$ ). En revanche, la présence de diffuseurs interbandes est d'une part acceptable et d'autre part en bon accord avec les calculs de Dahm et al. [19]. En effet, ceux-ci estiment la valeur de l'anisotropie de  $H_{c2}$  près de  $T_c$ , là où toutes les anisotropies doivent converger :

$$\Gamma(H_{c2}, T \rightarrow T_c) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\nu \langle v_{ab,\pi}^2 \rangle + (1 - \nu) \langle v_{ab,\sigma}^2 \rangle}{\nu \langle v_{c,\pi}^2 \rangle + (1 - \nu) \langle v_{c,\sigma}^2 \rangle}} \quad (5.31)$$

Dans cette formule,  $\nu$  est le coefficient de couplage interbande. Et avec  $v_{c,\sigma}$ ,  $v_{ab,\sigma}$ ,  $v_{ab,\pi}$  et  $v_{c,\pi}$  les vitesses de Fermi des bandes  $\sigma$  et  $\pi$ . De plus,  $v_{c,\sigma}$ ,  $v_{ab,\sigma}$  et  $v_{ab,\pi}$  sont du même ordre alors que  $v_{c,\pi}$  est largement supérieur. Donc si on peut simplifier le dénominateur de l'expression précédente par  $(1 - \nu)v_{ab,\sigma}$ , le numérateur ne peut lui être simplifié et la bande  $\pi$  joue donc un rôle.

Dahm et al. ont de plus calculé la dépendance globale de l'anisotropie de  $H_{c2}$  avec la température (décrite au paragraphe précédent). Pour cela, ils ont considéré une surface de Fermi très simplifiée présentée figure 5.24 et des vitesses de Fermi moyennes pour les deux bandes. Ces courbes ne font intervenir que deux paramètres ajustables :  $\nu$ , le paramètre de couplage interbande qu'on vient de mentionner et  $\epsilon_c$  la dispersion de

la bande  $\sigma$  le long de l'axe  $c$ . En choisissant les valeurs appropriées de ces paramètres (correspondant à un couplage faible mais néanmoins plus fort que celui prévu par les calculs de couplage électron-phonon), on remarque sur la figure 5.24 qu'il parvient à reproduire la dépendance que nous avons obtenue.

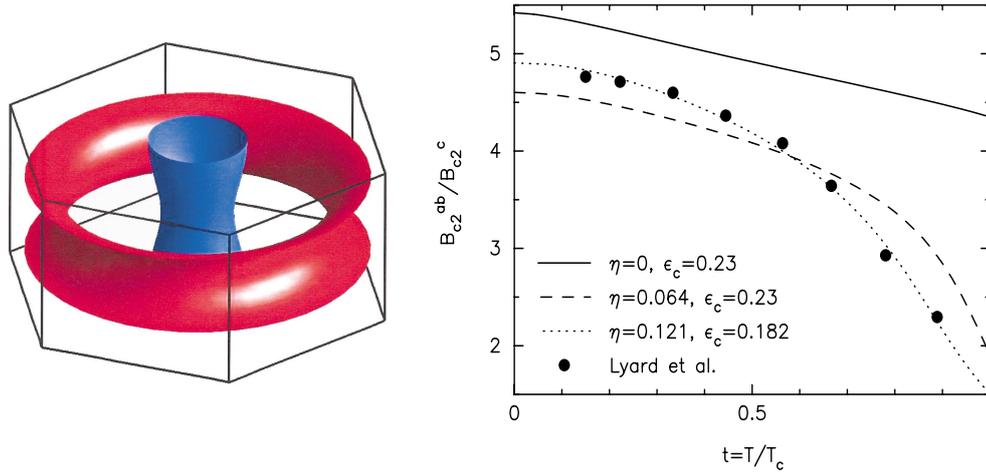


Figure 5.24: *A gauche : surface de Fermi simplifiée adoptée par Dahm. En rouge, la bande  $\pi$ , en bleu, la bande  $\sigma$ . A droite : Dépendance avec la température (en unités réduites) de l'anisotropie de  $H_{c2}$ .  $\nu$  correspond au paramètre de couplage interbande.  $\epsilon_c$  au paramètre de dispersion de la bande  $\sigma$ .*

Pour conclure, nous proposons en figure 5.25 une représentation tridimensionnelle de la dépendance de l'anisotropie avec le champ magnétique et la température. Le champ est exprimé en unités réduites. Seules les limites  $\Gamma(H_{c1}/H_{c2}, T)$ ,  $\Gamma(H_{c2}, T)$  sont connues avec exactitude. Les dépendances intermédiaires sont extrapolées pour mettre en évidence la présence d'un champ particulier pour lequel on a un changement de comportement des propriétés (champ qu'on a appelé  $h_{c2}^\pi$  en unités réduites). La dépendance  $\Gamma(H, T = 0)$  pourrait être connue grâce à la connaissance de  $\xi_c(H)$  à basse température (qui est actuellement en cours). Toutefois, la détermination de l'anisotropie correspondante demeure délicate. En effet, la bande  $\pi$  étant isotrope, le champ particulier  $h_{c2}^\pi$  pour lequel on observe un changement de comportement est le même dans les 2 directions. La renormalisation par les champs critiques pourrait donc modifier artificiellement l'allure de la nappe.

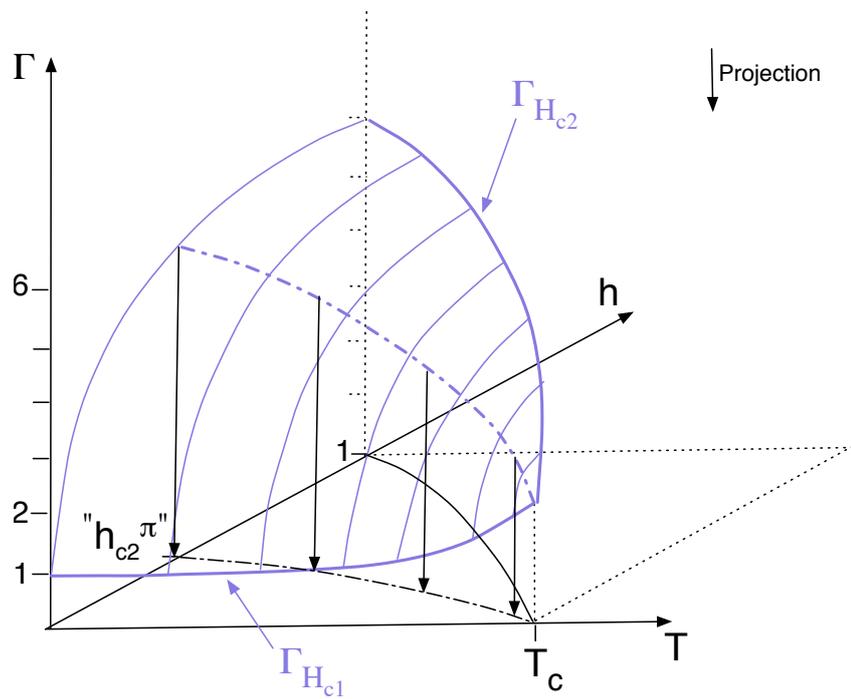


Figure 5.25: Schéma représentatif de la dépendance en l'anisotropie  $\Gamma$  de  $MgB_2$  en fonction du champ et de la température en limite propre. Les flèches noires indiquent la projection d'une courbe de la nappe  $\Gamma(h, T)$  sur le plan  $(h, T)$ .

# Bibliographie

- [1] R.D. Parks, “Superconductivity” (1969)
- [2] V.G. Kogan et S.L. Bud’ko, *Physica C*, **385**, 131-142 (2003)
- [3] P. Szabó et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 137005 (2001)
- [4] P. Samuely et al., *Physica C*, **385**, 244-254 (2003)
- [5] G.E. Blonder, M.Tinkham et T.M. Klapwijk, *Phys. Rev. B*, **25**, 4515–4532 (1982)
- [6] M. R. Eskildsen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 187003 (2002)
- [7] F. Bouquet et al., *Physica C*, **385**, 192-204 (2003)
- [8] F. Bouquet et al., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 257001 (2002)
- [9] E.H. Brandt, *Condensed Matter*, 0304237 (10 avril 2003)
- [10] R. Cubitt et al., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 047002 (2003)
- [11] E.H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2208 (1997)
- [12] E.H. Brandt, *Phys. Rev. B*, **66**, 3213 (1991)
- [13] M. Angst et al., *Phys. Rev. B*, **70**, 224513 (2004)
- [14] E.A. Yelland et al., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 217002 (2002)
- [15] H.J. Choi et al., *Phys. Rev. B*, **66**, 020513 (2002)
- [16] A.A. Golubov et al., *Phys. Rev. B*, **66**, 054524 (2002)
- [17] J.R. Clem, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 33-40 (1992)
- [18] A. V. Balatskii, L. I. Burlachkov et L. P. Gor’kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **90**, 1478 (1986)

- [19] T. Dahm et N. Schopohl, Phys. Rev. Lett., **91**, 017001 (2003)
- [20] V.G. Kogan et N.V. Zhelezina, Phys. Rev. B, **69**, 132506 (2004)

# Chapitre 6

## Dopage et Irradiation : Perspectives

### 6.1 Introduction

Le taux d'impuretés d'un échantillon est un paramètre important qui intervient à la fois au niveau des propriétés des paramètres fondamentaux de la supraconductivité et au niveau des propriétés dynamiques de la physique des vortex. En effet, la présence de défauts (ponctuels) dans un échantillon peut modifier la pureté de chacune des bandes et le couplage entre celles-ci mais elle peut également faire apparaître des transitions de phases de vortex à l'intérieur de l'état mixte. Nous avons donc tenté de déterminer les conséquences de l'introduction de deux types de défauts dans nos échantillons : l'irradiation aux électrons et le dopage à l'aluminium<sup>1</sup>. Si le premier "ne" modifie "que" la pureté intra- et inter- bande, les conséquences du second sont plus délicates. La pureté des bandes est modifiée mais également la densité d'électrons et donc les paramètres de la supraconductivité.

---

<sup>1</sup>Un autre dopage est également possible : le dopage au carbone en substitution sur des sites de bore. Ce dopage n'est pas équivalent au dopage à l'aluminium : la substitution du bore par le carbone produit des diffusions dans la bande  $\sigma$  alors que la substitution de l'aluminium sur certains sites de magnésium a des effets encore controversés.

## 6.2 Irradiations aux électrons

L'irradiation des échantillons a été effectuée par M. Konczykowski au Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique. Elle consiste à irradier un échantillon pur, à basse température (20 K), par des électrons de 2.5 MeV issus d'un accélérateur Van de Graaf. Ceci produit alors une distribution aléatoire de paires de Frenkel dans les deux sous réseaux de bore et de magnésium et dont la densité dépend de la dose d'électrons bombardés (ici de 0.1, 1 et 2.6 C). L'introduction de ce type d'impuretés affecte la pureté des deux bandes et le couplage entre celles-ci. On s'attend donc à ce que des paramètres de la supraconductivité comme  $H_{c2}$  et  $T_c$  soient modifiés. On s'attend également à ce que l'introduction de désordre à l'intérieur de l'état mixte induise une modification des propriétés de piégeage des vortex.

### 6.2.1 Echantillons vierges

Les échantillons vierges de  $MgB_2$  dont nous disposons sont de très bonne qualité et présentent peu de défauts. Leur pureté constitue donc un bon point de départ pour l'observation de la disparition du verre de Bragg. La figure 6.1 présente les cycles d'aimantation des deux échantillons vierges, l'un provenant de Corée et l'autre issu de notre source locale.

Pour ces deux cristaux, on remarque immédiatement que la largeur du cycle, c'est-à-dire l'irréversibilité est faible. On peut même remarquer que pour le cristal issu de notre source locale, le courant critique est quasi-nul pour  $H_a \rightarrow 0$  sur la branche descendante. Pour l'échantillon issu de la source coréenne, au delà de 0.1 - 0.2 T, i.e. champ à partir duquel les barrières géométriques ne sont plus responsables de l'irréversibilité, on peut estimer la dépendance en fonction du champ magnétique du courant critique à l'aide du modèle de Bean :  $J_c = \frac{M_- - M_+}{2}$ . On peut également déterminer cette dépendance à partir de mesures de susceptibilité alternative. Celles-ci ont été détaillées en annexe B. L'idée principale réside dans le fait que le système répond à une excitation  $ac$  d'amplitude  $h_{ac}$  en générant un courant  $J$ . La susceptibilité  $ac$  est alors totalement déterminée par le rapport  $h_{ac}/J.d$  [1, 2] :  $\chi = F(h_{ac}/J.d)$  où  $F(x)$  est une fonction dépendant de la géométrie de l'échantillon, de la nature du piégeage et du fluage<sup>2</sup> des vortex et  $d$  une grandeur géométrique caractéristique de l'échantillon (comme l'épaisseur pour les couches minces par exemple). En inversant  $F(x)$ , on trouve :  $J(T, H, \omega) = h_{ac}/F^{-1}(\chi(T, \omega))$ . Les dépendances du courant critique

---

<sup>2</sup>la fluage caractérise le mouvement des vortex thermiquement activés.

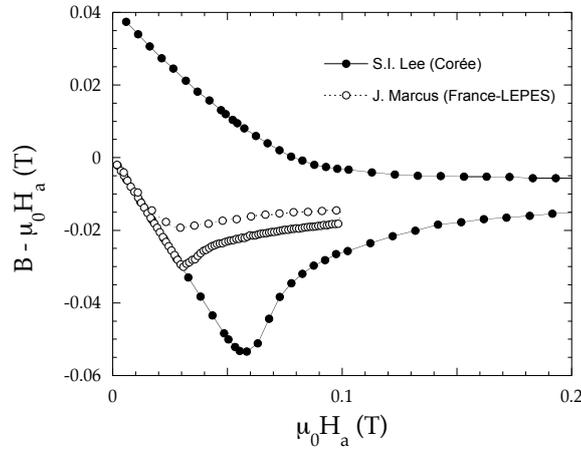


Figure 6.1: Cycles d'aimantation à 4.2 K pour deux échantillons vierges : l'un provenant du groupe Coréen (symboles pleins, échantillon #9) et l'autre issu de notre source locale (symboles vides, échantillon #2). Dans les deux cas, l'irréversibilité demeure faible, les échantillons sont purs.

en fonction du champ magnétique pour différentes températures sont représentées figure 6.2.

A 0.1 T et 4.2 K, l'irréversibilité est faible :  $J_c \sim 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ . Les courbes présentent de plus une forte augmentation du courant critique près de  $H_{c2}$ . Cette augmentation est appelée effet de pic.

Une explication de cet effet a d'abord été proposée par Pippard [3]. Son idée est basée sur le fait que l'énergie de cisaillement élastique d'un quasi-réseau de vortex tombe à 0 près de  $H_{c2}$  plus rapidement que l'énergie de piégeage. Ceci autorise donc le réseau à devenir plus distordu près de  $H_{c2}$  et l'énergie de piégeage augmentant, le courant critique devient plus grand. Larkin et Ovchinnikov [4] ont ensuite proposé une "conceptualisation" de l'idée de Pippard en se basant sur l'hypothèse que le module élastique du réseau de vortex devient soudainement faible car l'élasticité (i.e. le module de torsion  $c_{44}$ ) devient non locale. Dans ces modèles, l'effet de pic tient sa source du comportement des constantes élastiques et n'est pas associé à une transition de phases.

Plus récemment, un autre modèle de l'effet de pic, l'associant à la prolifération de dislocations dans le quasi-réseau de vortex, a été proposé [5]. Dans ce modèle, l'effet de pic est alors relié à une transition de phases ordre désordre entre deux phases de vortex ayant des propriétés de piégeage différentes (i.e. des courants critiques différents) :  
- une phase appelée Verre de Bragg (détaillée au chapitre d'introduction), où les vortex s'ordonnent en un quasi-réseau. Cette phase est dominée par l'énergie élastique.

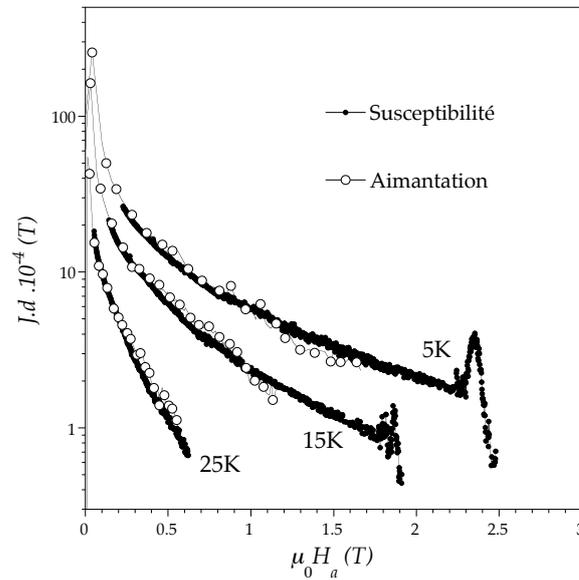


Figure 6.2: *Dépendance du courant critique en fonction du champ magnétique. Les courbes issues des mesures de susceptibilité sont représentées en symboles pleins, celles issues des mesures d'aimantation sont en symboles vides.*

- une phase vitreuse désordonnée dominée par l'énergie de piégeage.

La transition ordre-désordre est alors déterminée par la compétition de ces deux énergies. Elle est formalisée par le critère de Lindemann [6] :  $\langle u^2 \rangle = c_L^2 a_0^2$  avec  $c_L$ , le coefficient de Lindemann  $\approx 0.2$ . C'est une transition du premier ordre. Par ailleurs, le courant critique de la phase vitreuse désordonnée est plus élevée que celui du verre de Bragg.

Dans les systèmes présentant des fluctuations thermiques importantes (SHTC par exemple), il existe, à haute température, une autre phase de vortex : le liquide. Celle-ci est donc dominée par l'énergie thermique. Le courant critique de cette phase est négligeable. La transition ordre désordre séparant le verre de Bragg du liquide de vortex est une fusion. Elle a lieu lorsque l'énergie élastique et les fluctuations thermiques sont comparables. C'est une transition thermodynamique du premier ordre caractérisée par un pic de chaleur spécifique et une discontinuité de l'aimantation.

Dans les SHTC, la phase désordonnée peut donc prendre deux formes : une phase vitreuse fortement désordonnée (à basse température et fort champ magnétique) et une phase liquide (à haute température). Le passage de l'une à l'autre reste encore mal caractérisé. Dans les supraconducteurs conventionnels (comme  $MgB_2$ ), les fluctuations thermiques sont trop faibles pour pouvoir observer une phase liquide et la transition ordre désordre dont nous parlerons par la suite est celle, induite par le désordre, qui

sépare le verre de Bragg de la phase vitreuse.

L'interprétation du seul effet de pic près de  $H_{c2}$  dans les courbes de courant critique effectuées sur des échantillons vierges est délicate. Un argument supplémentaire cautionnant la thèse d'une transition de phases induite par le désordre est la présence d'un effet d'histoire dans les courbes d'aimantation. Nous détaillerons cet effet dans le paragraphe suivant. Nos mesures sur les échantillons vierges n'ont pas mis en évidence cet effet contrairement à celles de Angst et al. [7] qui en ont déduit la présence d'une transition induite par le désordre.

Afin de mieux caractériser cet effet de pic et de mesurer son évolution avec le désordre, nous avons introduit des défauts dans nos échantillons en les irradiant à l'aide d'un faisceau d'électrons.

## 6.2.2 Echantillons irradiés

### Effet de pic

Les conséquences attendues de l'irradiation peuvent se situer au niveau de la pureté des bandes et du diagramme de phases des vortex. Toutefois, comme nous pouvons le constater sur la figure 6.3 qui présente les cycles d'aimantation des échantillons pur et irradié à 2.6 C, les paramètres de la supraconductivité ne semblent pas modifiés par l'irradiation (la dépendance anormale logarithmique est maintenue).

Le champ critique supérieur extrapolé à zéro est de 3 T dans les échantillons vierges, 3.2 T dans l'échantillon irradié à 1 C et 3.5 T dans celui irradié à 2.6 C. Mais l'attribution de cette différence à des effets d'irradiation nécessiterait une étude approfondie qui n'a pas été réalisée ici. L'écart des valeurs peut tout à fait entrer dans la disparité observée des  $H_{c2}$  des échantillons vierges. De plus, en évaluant grossièrement la partie réversible (par la demi somme des branches montante et descendante), le comportement de l'aimantation reste le même, notamment avec la présence d'un régime "anormalement" logarithmique à haut champ. Il semblerait donc que le taux d'impuretés ne soit pas suffisant pour modifier significativement la pureté des bandes ou le couplage interbande.

En revanche, la partie irréversible de l'aimantation a été modifiée par l'irradiation. A bas champ, on a montré dans les échantillons vierges que l'irréversibilité provenait des barrières géométriques. L'induction associée présente un profil en dôme qu'on peut visualiser sur la figure 6.4. L'introduction de défauts ponctuels dans l'échantillon favorise le piégeage volumique qui se traduit par des profils de Bean de l'induction magnétique (voir courbe à 0.06 T en champ montant).

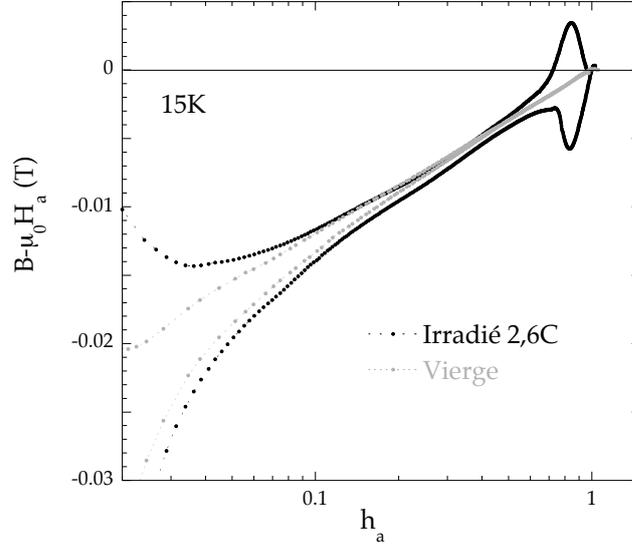


Figure 6.3: Cycles d'aimantation d'un échantillon pur et d'un échantillon irradié à 2.6 C.

Les barrières géométriques n'ont cependant pas été détruites. En effet, l'étude des pentes des profils est un critère relevant pour identifier l'origine de l'irréversibilité. Nous avons déjà développé et utilisé ce critère au chapitre IV. Dans le cas d'un piégeage volumique, les pentes en champ montant et descendant (respectivement  $p_{up}$  et  $p_{down}$ ) sont égales en valeur absolue ( $p_{up} = -p_{down}$ , pour  $x < 0$ ). Alors que dans le cas des barrières géométriques,  $p_{up} > p_{down}$ . La figure 6.5 présente les pentes en champ montant et descendant d'un échantillon vierge et d'un échantillon irradié.

Dans le cas de l'échantillon vierge, les pentes indiquent la présence de barrières géométriques à bas champ ( $p_{up} > p_{down}$ ). Puis, au-delà d'environ 0.2 T, les pentes se rejoignent et le piégeage de volume est visible. En ce qui concerne l'échantillon irradié, à bas champ,  $|p_{up}| \approx |p_{down}|$ . L'irradiation a donc bien favorisé le piégeage volumique par rapport aux barrières géométriques. Mais  $J_c$  décroît rapidement avec  $B$  et pour  $B > 0.05$  T,  $p_{up}$  qui est devenue positive, dépasse légèrement  $p_{down}$ , indiquant la présence de barrières géométriques sous-jacentes. Ceci confirme bien l'idée que nous avons développé au chapitre IV selon laquelle les barrières géométriques, qui ne dépendent comme leur nom l'indique que de la géométrie de l'échantillon, sont toujours présentes. L'irréversibilité qui leur est associée n'est toutefois pas toujours perceptible car elle peut être masquée par une autre source comme le piégeage volumique.

A plus haut champ, lorsque l'irréversibilité est dominée par le piégeage de vol-

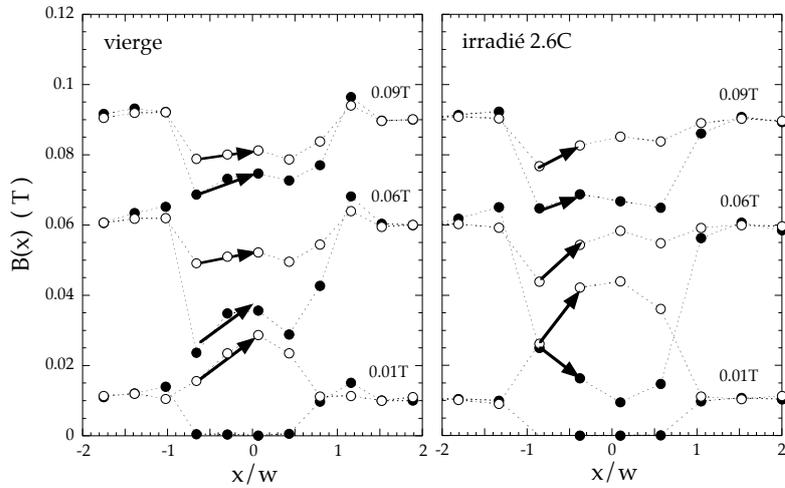


Figure 6.4: *Profils comparés d'un échantillon vierge et d'un échantillon irradié à 2.6 C pour 3 champs extérieurs appliqués : 0.01, 0.06 et 0.09 T. Les symboles pleins correspondent au champ montant, les symboles vides, au champ descendant. Les mesures ont été effectuées à 4.2 K, le champ extérieur est appliqué parallèlement à l'axe c.*

ume, les effets de l'irradiation se traduisent par une légère augmentation du cycle d'aimantation comme le montre la figure 6.3. Mais l'effet le plus spectaculaire qui apparaît sur le cycle d'aimantation de l'échantillon irradié est une brusque augmentation de la largeur du cycle à des champs relativement élevés. Il est appelé effet papillon et est équivalent à l'effet de pic observé dans les courbes de courant critique (dans cette gamme de champ, l'irréversibilité est attribuée au piégeage volumique et on peut parler de courant critique). La figure 6.6 présente une comparaison de l'irréversibilité d'un échantillon vierge et d'un échantillon irradié.

L'effet de pic est largement plus prononcé dans l'échantillon irradié. De plus sa position s'est éloignée du champ critique supérieur. La question se pose désormais de savoir à quoi correspond cet effet de pic c'est-à-dire s'il est relié à une transition de phase. Nous allons tenter d'apporter un élément de réponse à cette question en étudiant l'histoire thermomagnétique de l'échantillon.

### Histoire thermomagnétique

L'effet d'histoire thermomagnétique d'un échantillon est semblable à l'effet de surfusion. Lors d'une transition entre une phase désordonnée  $A$  et une phase ordonnée  $B$ , des états métastables de  $A$  peuvent exister à l'intérieur de  $B$ . Dans le cas de l'eau, lors de la solidification, l'état liquide peut perdurer bien en dessous de  $0^\circ\text{C}$ . Dans le cas

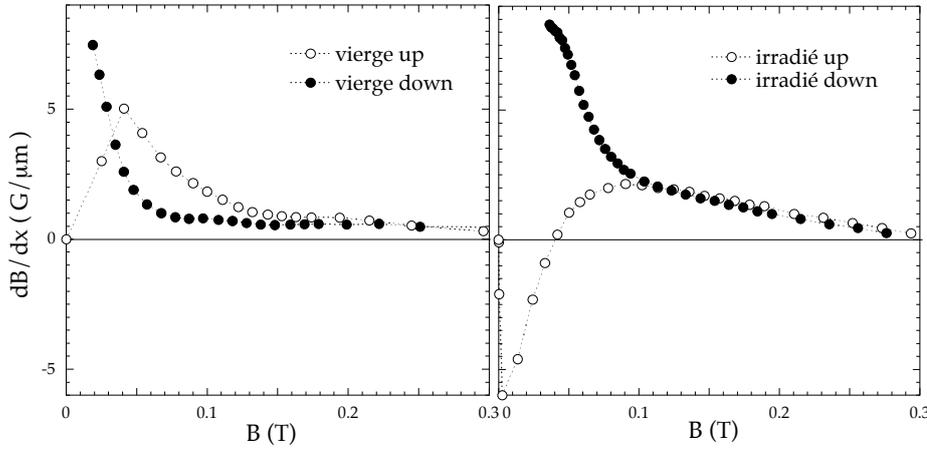


Figure 6.5: *Pentes calculées entre les positions recouvertes par les flèches indiquées sur la figure 6.4.*

de la transition ordre désordre des vortex, des états métastables de la phase vitreuse fortement désordonnée peuvent perdurer dans le quasi-réseau. En décrivant un cycle autour de la transition (en fonction du champ ou de la température), on voit alors apparaître des effets d'hystérésis. C'est ce que montre la figure 6.7 qui présente un cycle de susceptibilité alternative en fonction du champ magnétique pour un échantillon vierge et un échantillon irradié.

Les courbes montante et descendante réalisées sur l'échantillon vierge se superposent. Un effet de pic  $\gamma$  est visible près de  $H_{c2}$ . Sur les courbes relatives aux échantillons irradiés en revanche, un effet d'hystérésis apparaît. En champ décroissant, le courant critique qui est relié à l'écart entre la courbe de susceptibilité et 0, est plus fort qu'en champ croissant. Ceci signifie que des états métastables de la phase désordonnée se maintiennent dans la phase quasi-ordonnée. 3 champs caractéristiques apparaissent sur le cycle de l'échantillon irradié :  $H_{min}$  et  $H_{max}$  les champs marquant le début et la fin de l'hystérésis et  $H_{onset}$ , le champ correspondant à la transition sur la courbe montante. Pour des champs supérieurs à  $H_{max}$ , on remarque que la phase désordonnée possède un courant critique très élevé. Toutefois, la susceptibilité étant proche de  $-1$ , on ne peut déterminer la valeur exacte de  $J_c$  à cette température. Cette remarque est également valable pour  $\mu_0 H_a < 0.2$  T. En effet, la figure 6.6 montre en trait pointillé la limite de mesure de la détermination du courant à partir des mesures de susceptibilité. Les valeurs supérieures ont été obtenues par mesures d'aimantation. La figure 6.8 représente des cycles de susceptibilité à différentes températures dans l'échantillon irradié.

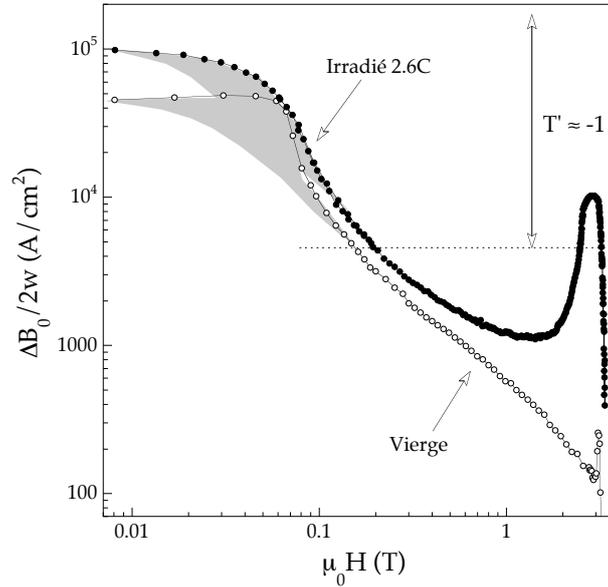


Figure 6.6: *Dépendance de l'irréversibilité avec le champ magnétique à 5 K pour un échantillon vierge et un échantillon irradié à 2.6 C. Une augmentation du courant critique est observée près de  $H_{c2}$  sur les deux courbes. Dans le cas irradié, son amplitude est largement plus élevée et sa position s'éloigne de  $H_{c2}$ . La partie hachurée schématise l'irréversibilité liée aux barrières géométriques.*

On remarque que la largeur de l'hystérésis ainsi que la valeur des champs caractéristiques diminuent à mesure que la température augmente. A 25 K, l'hystérésis n'est plus visible. On retrouve une allure d'effet de pic.

L'histoire thermomagnétique est également visible sur les cycles d'aimantation. On peut l'observer en effectuant des cycles mineurs c'est-à-dire des cycles où le demi-tour se fait à l'intérieur de l'effet papillon. Ils sont présentés figure 6.9.

Sur cette figure, on peut identifier le champ caractéristique  $H_{onset}$  correspondant au début de la transition en champ montant. Sur la branche montante, les 4 cycles se superposent : la transition ordre désordre a lieu au même champ et l'irréversibilité est la même. Le cycle mineur #1 s'effectue avant la transition (demi-tour pour  $H_1 < H_{onset}$ ). Sa largeur correspond donc à l'irréversibilité de la phase ordonnée. Le cycle #4 correspond quasiment au cycle complet et sa largeur est la plus grande. Les largeurs des cycles intermédiaires #2 et #3 se situent entre celles du cycle #1 et du cycle #4. Leur demi-tour s'effectue alors que la transition avait déjà commencé mais ne s'était pas achevée. Aussi des états métastables de la phase désordonnée qui avait transité se

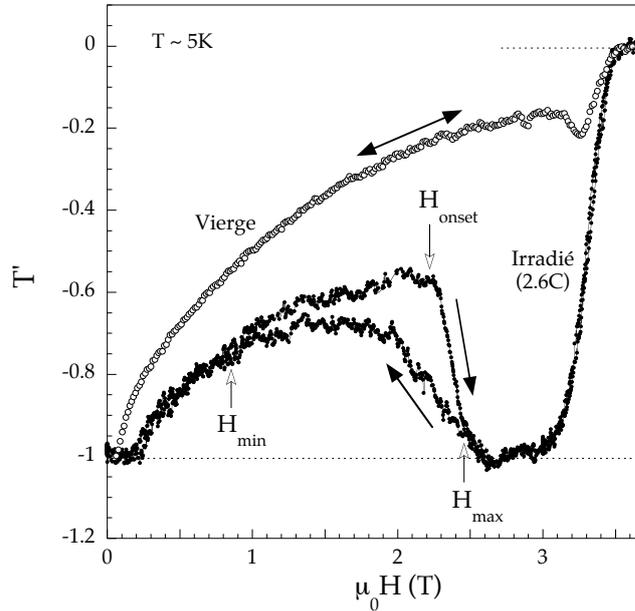


Figure 6.7: Cycle de susceptibilité alternative en fonction du champ magnétique à 5 K. Le cycle effectué sur l'échantillon vierge (en gris) ne présente aucune hystérésis contrairement à celui de l'échantillon irradié (en noir). 3 champs caractéristiques apparaissent sur le cycle de l'échantillon irradié :  $H_{\min}$  et  $H_{\max}$  les champs marquant le début et la fin de l'hystérésis et  $H_{\text{onset}}$ , le champ correspondant à la transition sur la courbe montante.

trouvent-ils piégés dans la phase ordonnée. Leur présence se caractérise alors par le fait que les branches descendantes des cycles #2 et #3 se trouvent au-dessus de la branche descendante du cycle #1 (qui correspond à une phase ordonnée pure) et en dessous de la branche descendante du cycle #4 (qui correspond au cycle complet i.e. à des états métastables plus nombreux).

L'effet de mémoire thermomagnétique est typique d'une transition de phase ordre désordre mais il ne constitue pas une preuve de son existence. Seule une signature thermodynamique pourrait authentifier de la présence d'une transition. Nous avons tenté d'effectuer des mesures d'aimantation par *shaking*, c'est à dire en superposant un champ magnétique alternatif au champ permanent [8]. Ce champ *ac* a pour objectif de secouer les vortex de leurs états métastables et de leur faire atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. On ne mesure alors plus que la partie réversible de l'aimantation. Malheureusement, la sonde de Hall présente un comportement faiblement non linéaire qui ne nous permet pas d'avoir une sensibilité suffisante pour dépouiller les données à haut champ. En effet, à 16 K, le saut aurait lieu aux environs de 2 T et son amplitude

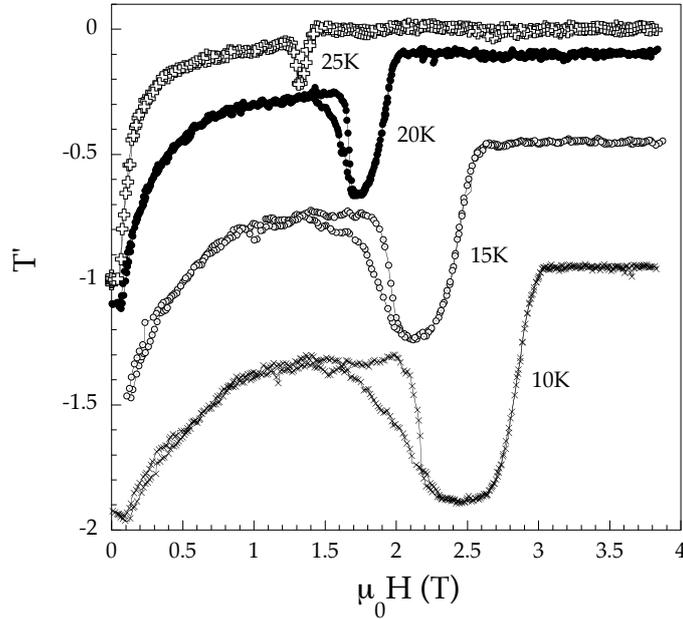


Figure 6.8: Cycle de susceptibilité en fonction du champ magnétique pour différentes températures dans l'échantillon irradié à 2.6 C. Les courbes à 10, 15 et 20 K ont subi une translation par soucis de clarté.

serait de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  T en se référant au saut observé dans les cuprates. La recherche d'une preuve thermodynamique de la transition de phases reste donc ouverte soit par des mesures d'aimantation, soit en chaleur spécifique.

La signature thermodynamique attendue sur la partie réversible de l'aimantation est un saut. A la transition séparant la phase quasi-ordonnée de la phase désordonnée, un grand nombre de vortex pénètrent brutalement dans l'échantillon. La phase désordonnée est donc plus dense que la phase quasi-ordonnée. Cette caractéristique de la matière de vortex est également celle de l'eau, de l'argent ou du bismuth. Mais en général, une phase ordonnée est plus dense qu'une phase désordonnée<sup>3</sup>.

Conscients de ne pas avoir de preuves thermodynamiques de la transition, nous avons déterminé une ligne caractéristique en relevant la position de l'onset sur les courbes de susceptibilité et d'aimantation. Cette courbe est présentée figure 6.10 pour trois échantillons : un échantillon vierge et deux échantillons irradiés à 1 et 2.6 C.

<sup>3</sup>c'est pour cela qu'il faut ranger sa valise... on peut y mettre plus de choses !

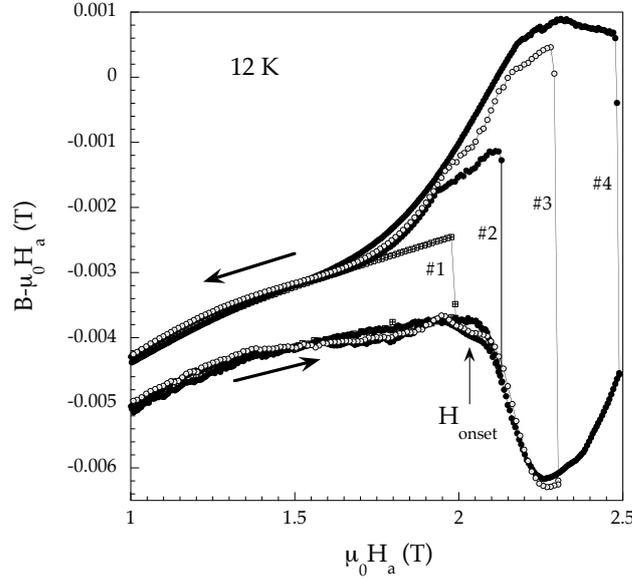


Figure 6.9: Cycles mineurs d'aimantation à 12 K. #1 le demi tour s'effectue avant la transition i.e. à 2 T. #2, #3 et #4 le demi-tour s'effectue respectivement à 2.1, 2.3 et 2.5 T. Le cycle #4 est quasi analogue au cycle complet.

La ligne caractéristique mesurée descend à mesure que la dose d'irradiation augmente. On peut expliquer ce comportement en considérant l'existence d'une transition ordre désordre. L'irradiation introduit de nouveaux défauts et la condition de transition entre l'énergie de piégeage et l'énergie élastique est plus rapidement remplie. En d'autres termes, la condition de transition est donnée par le critère  $R_a = 20.a_0$  (équivalent au critère de Lindemann) où  $R_a$  est la longueur caractéristique définie au chapitre I. En présence de désordre,  $R_a$  diminue et la condition est plus rapidement atteinte.

Si l'on considère maintenant l'effet d'hystérésis, on peut ajouter au diagramme précédent les lignes correspondant aux champs  $H_{min}(T)$  et  $H_{max}(T)$  qui délimitent l'hystérésis des courbes de susceptibilité. C'est ce que l'on peut visualiser sur la figure 6.11 pour l'échantillon irradié à 2.6 C. A basse température, l'effet de pic et l'hystérésis sont visibles (zone hachurée). Mais lorsqu'on se rapproche de la ligne  $H_{c2}(T)$ , l'hystérésis disparaît alors que l'effet de pic reste visible. Cela correspond à la partie encadrée du diagramme. Au-delà, l'effet de pic n'est plus visible.

Nous pouvons alors envisager deux scénarii possibles pour la ligne de transition ordre désordre. Le premier consiste à considérer que la disparition de l'hystérésis correspond à une réalité et que la transition ordre désordre se "transforme" en un effet

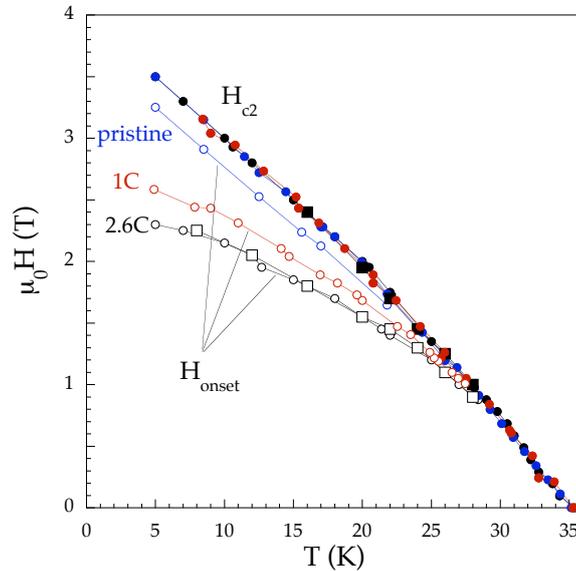


Figure 6.10: Dépendance avec la température du champ caractéristique  $H_{onset}$  (symboles creux) mesuré à partir des courbes de susceptibilité (cercles) et d'aimantation (carrés) pour trois échantillons : un échantillon vierge, et deux échantillons irradiés à 1 et 2.6 C. La ligne  $H_{c2}$  (symboles pleins) a été renormalisée à 3.5 T.

de pic classique au sens de Larkin - Ovchinnikov. Notons que cet effet de pic ne peut être observé que si la longueur  $l_c$  qui caractérise le piégeage collectif [9] est inférieure à  $d$ , l'épaisseur de l'échantillon. Comme

$$l_c = \xi \sqrt{\frac{J_0}{J_c}} \quad (6.1)$$

où  $J_0$  est le courant de dépiégeage de l'ordre de  $10^8$  A.cm<sup>-2</sup> et  $\xi \approx 10$  nm,  $l_c$  devient de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  pour  $J_c \approx 100$  A.cm<sup>-2</sup>. Cet effet de pic pourrait disparaître dans les échantillons purs pour lesquels  $l_c$  deviendrait supérieure à  $d$ . Pour la même raison, l'effet de pic pourrait disparaître à haute température dans les échantillons irradiés. Le second scénario envisagé est celui décrit par le diagramme de la figure 6.12. Dans ce modèle, la phase quasi-ordonnée est entièrement entourée par la phase désordonnée. En effet, ce modèle prévoit l'existence d'une phase réentrante désordonnée entre l'état Meissner et le verre de Bragg qui "empêcherait" la ligne caractéristique de l'onset de rejoindre la ligne  $H_{c2}$ .

Dans ce cas, le fait de ne pas avoir observé d'hystérésis dans la zone encerclée ni d'effet de pic au delà ne signifie pas qu'ils n'existent pas mais qu'ils ne figurent plus dans notre résolution expérimentale.

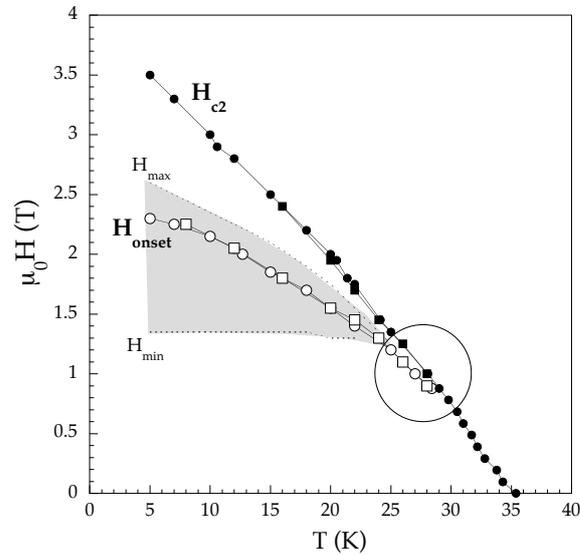


Figure 6.11: Dépendance avec la température des champs caractéristiques  $H_{onset}$ ,  $H_{min}$  et  $H_{max}$  mesurée à partir des courbes de susceptibilité et d'aimantation sur un échantillon irradié à 2.6 C. La ligne  $H_{c2}$  a été renormalisée à 3.5 T.

Pissas *et al.* [10] avaient observé un effet de pic et un hystérésis dans des mesures de perméabilité alternative sur des monocristaux vierges de  $MgB_2$ . Ils avaient alors associé ces effets à une transition ordre désordre qui rejoignait la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}$ . A l'époque, le diagramme de phases de  $MgB_2$  était encore mal connu. On sait désormais que  $H_{irr} = H_{c2}$  et on se demande donc si la ligne de transition ordre désordre peut rejoindre la ligne de transition séparant l'état mixte de la phase normale.

L'effet de pic et les effets d'histoire ont également été observés sur des échantillons irradiés aux neutrons par Zehetmayer *et al.* [11]. Tout comme dans le cas de l'irradiation aux électrons, la ligne de transition s'abaisse à mesure que la dose augmente. Le type de défauts introduits par l'irradiation aux neutrons est toutefois différent de celui des électrons : il s'agit de centres de piégeage forts pour lesquels on s'attend à une transition à plus bas champs.

## Bilan et Perspectives

L'irradiation aux électrons, en introduisant des paires de Frenkel de tailles appropriées pour servir de centres de piégeage, a permis de mettre en évidence une modification de l'état mixte. La courbe de dépendance avec la température de la position de l'effet de pic a été modifiée sous l'effet d'une irradiation encore plus forte. Comme nous venons

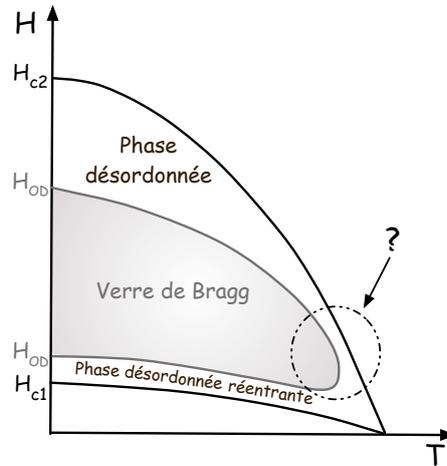


Figure 6.12: Schéma représentatif du diagramme de phases de l'état mixte dans le modèle de la phase rééminente.  $H_{OD}$  est le champ caractéristique de la transition ordre désordre.

de le souligner, il reste à éclaircir le comportement de la ligne de transition ordre désordre près de  $H_{c2}$ . La solution pourrait se trouver dans l'irradiation. En effet, dans le cas où le scénario numéro 2 est avéré, la ligne de transition ordre-désordre devrait franchement se décoller de  $H_{c2}$  à mesure que le désordre augmente. Une nouvelle campagne d'irradiation à plus forte dose est donc prévue. Le résultat demeure néanmoins très incertain car il est difficile de quantifier la dose nécessaire. De plus, des mesures de chaleur spécifique vont être tentées afin d'apporter une preuve thermodynamique de la transition.

Une autre perspective liée à l'irradiation concerne la modification de la pureté des bandes. Cette fois, ce n'est pas la dose d'irradiation mais l'énergie du faisceau d'électrons qu'il faut faire varier afin de sélectionner et salir l'une des bandes en créant des défauts préférentiellement sur les sites de Bore. Ceci serait alors "équivalent" au dopage au carbone avec une différence non négligeable : le dopage modifie également la densité électronique du composé alors que l'irradiation ne fait pas varier ce paramètre. Notre travail ne s'est pas porté sur ce type de dopage mais le dopage à l'aluminium qui fait l'objet de la suite de ce chapitre.

## 6.3 Dopage à l'aluminium

Parmi les nombreux dopages par substitution chimique qui ont été tentés, le carbone et l'aluminium sont les deux éléments qui se sont incorporés avec le plus de succès à la structure de  $\text{MgB}_2$ . Le carbone se place sur les sites des atomes de bore [12], alors que l'aluminium remplace certains atomes de magnésium [13]. Notre travail ne s'est porté que sur des échantillons dopés à l'aluminium. Ces échantillons monocristallins  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  proviennent de notre collaboration coréenne et les taux de dopage en aluminium sont de 10 et 20% ( $x=0.1$  et  $0.2$ ).

Le numéro atomique de l'aluminium est de 13 (il était de 12 pour le magnésium). Son rayon atomique est en revanche plus faible que celui de Mg. La substitution du magnésium par le bore a plusieurs conséquences.

La première conséquence consiste à la modification de la structure électronique. La substitution de Mg par Al dope le matériau en électrons et le niveau de Fermi  $\epsilon_F$  augmente. Ainsi la densité d'états  $DOS(\epsilon_F)$  au niveau de Fermi diminue, particulièrement dans la bande  $\sigma$  et les vitesses de Fermi sont modifiées. Mais d'autres grandeurs, dépendant de la  $DOS(\epsilon_F)$  sont également modifiées : le couplage électron-phonon<sup>4</sup> et donc les gaps supracoducteurs.

La seconde conséquence réside dans l'augmentation du désordre chimique. En effet, le dopage induit de considérables distorsions hors plan (i.e. selon l'axe  $c$ ) des atomes de bore. Ces distorsions favorisent le mélange des orbitales dans le plan  $p_{x,y}$  et hors plan  $p_z$  et donc les diffusions entre les bandes  $\pi$  et  $\sigma$  i.e. les diffusions inter-bandes. Le dopage induit également des perturbations de porteurs de la bande  $\pi$  ce qui favorisent les diffusions à l'intérieur de cette bande i.e. les diffusions intra-bandes dans  $\pi$ .

La modification de la structure électronique et du désordre chimique va donc intervenir sur les grandeurs caractéristiques de la supraconductivité. Nous allons présenter ici l'évolution des champs critiques et de leur anisotropie avec le dopage.

### 6.3.1 Le champ critique supérieur $H_{c2}$

Les conséquences du dopage à l'aluminium sur le champ critique  $H_{c2}$  sont encore méconnues. Le champ critique  $H_{c2}$  dépend de trois paramètres :

- le couplage électron phonon,
- les vitesses de Fermi,
- le libre parcours moyen.

Le couplage électron phonon et les vitesses de Fermi sont des grandeurs intrinsèques du matériau, altérées par le dopage électronique. Le libre parcours moyen, lui, est fonction des diffusions intra- et inter-bandes. La modification de  $H_{c2}$  avec le dopage intervient

---

<sup>4</sup>La constante de couplage peut également être modifiée par la perturbation du réseau (phonons) en ajoutant des défauts.

donc à plusieurs niveaux et demeure encore controversée. Kang et al. [14] ont observé une augmentation rapide de  $H_{c2}(T)$  à basse températures sur des échantillons polycristallins dopés à 10 et 20% d'aluminium. Cette augmentation n'a pas été confirmée par les mesures effectuées sur le même type d'échantillons par Angst et al. [15]. Nous avons donc déterminé la dépendance avec la température de  $H_{c2}$  sur nos échantillons monocristallins dopés à 10 et 20% d'aluminium. Le champ est appliqué suivant l'axe  $c$  est dans le plan  $ab$ . Les courbes sont présentées sur la figure 6.13.

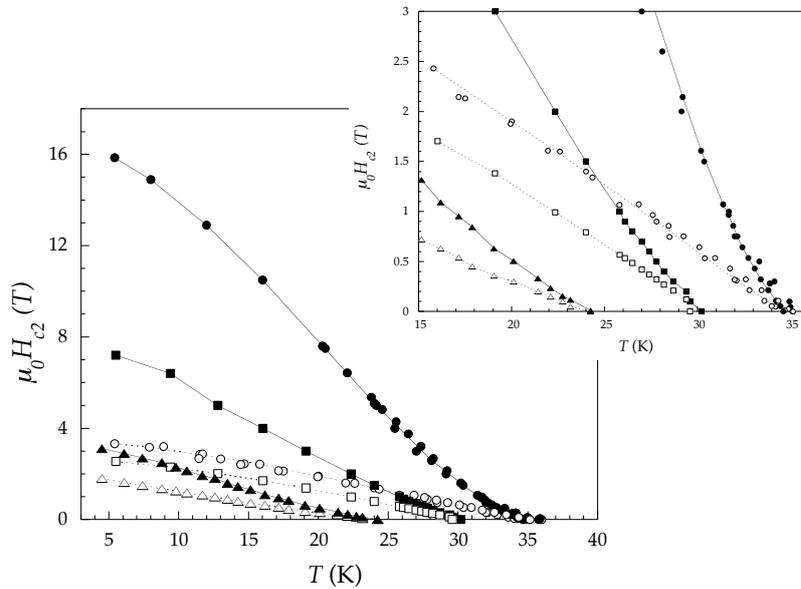


Figure 6.13: Diagramme de phases  $H_{c2}(T)$  pour un échantillon vierge et deux échantillons dopés (l'un à 10% et l'autre à 20%). Les deux directions sont représentées : parallèlement à l'axe  $c$  (symboles vides) et dans le plan  $ab$  (symboles pleins). Les cercles correspondent à l'échantillon pur, les carrés à l'échantillon dopé à 10%, les triangles, à l'échantillon dopé à 20%. En insert, un zoom de la zone proche de  $T_c$ .

Les courbes de l'échantillon pur ont été présentées au chapitre III. Celles de l'échantillon dopé à 10% ont été obtenues par des mesures de chaleur spécifique. Et enfin celles de l'échantillon dopé à 20% ont été déterminées par des mesures de susceptibilité (1% d'écrantage). Afin de connaître avec précision la courbe  $H_{c2}(T)$ , des mesures de chaleur spécifique sont en cours. Les premiers résultats donnent une température critique plus basse (d'environ 21 K au lieu de 23 K), des transitions assez larges (de l'ordre de 4 K) mais des champs critiques supérieurs à basse température :  $\mu_0 H_{c2}^c = 2$  T et  $\mu_0 H_{c2}^{ab} = 3$  T

très proches de ceux obtenus en susceptibilité. La différence de température critique pourrait être due à une inhomogénéité de l'échantillon où les différentes phases n'ont pas la même température critique, la surface ayant une  $T_c$  plus élevée. Les mesures de susceptibilité alternative, qui sont des mesures locales en surface, détecteraient donc une  $T_c$  plus élevée que les mesures de chaleur spécifique sensibles au volume.

Contrairement aux observations effectuées par Kang et al., nous n'observons pas d'augmentation brutale de  $H_{c2}$  lorsque  $T$  diminue. De plus, près de  $T_c$ , Kang et al. observe une courbure positive de  $H_{c2}^c$  que nous n'observons pas non plus.

La valeur de  $H_{c2}$  lorsque  $T \rightarrow 0$  diminue à mesure que le dopage augmente. Nous avons reporté cette évolution sur la figure 6.14.

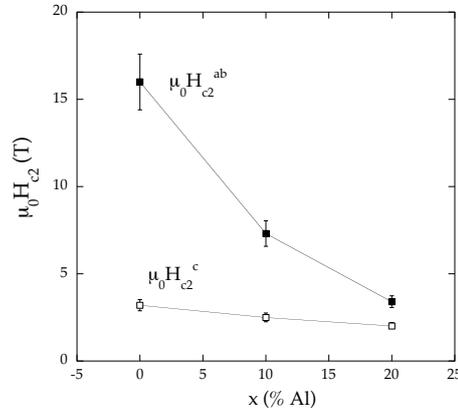


Figure 6.14: Evolution du champ critique supérieur à basse température  $H_{c2}(0)$  en fonction du dopage en aluminium pour les deux directions ( $//c$  et  $//ab$ ). Les barres d'erreurs sont estimées à 10%.

Dans l'échantillon pur, on suppose qu'on se place en limite propre. A basse température, la bande  $\pi$  n'est pas importante pour déterminer  $H_{c2}$  (elle a été détruite par le champ) :  $H_{c2}(0)$  est dû à la bande  $\sigma$ . Or  $H_{c2} \propto 1/\xi^2$  et

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (6.2)$$

où  $v_F$  et  $\Delta$  sont les racines carré de la moyenne quadratique de la vitesse de Fermi et du gap supraconducteur sur la surface de Fermi. Dans notre cas, la surface de Fermi se limite à celle de la bande  $\sigma$ . Donc :

$$\mu_0 H_{c2}^c = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2} = \frac{\pi \phi_0}{2 \hbar^2} \left( \frac{\Delta_{\sigma}(0)}{v_{F,\sigma}^{ab}} \right)^2 \quad (6.3)$$

et

$$\mu_0 H_{c2}^{ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} = \frac{\pi\phi_0}{2\hbar^2} \frac{\Delta_\sigma^2(0)}{v_{F,\sigma}^{ab}v_{F,\sigma}^c} \quad (6.4)$$

Du fait du caractère quasi-bidimensionnel de la bande  $\sigma$ ,  $v_{F,\sigma}^c$  est très faible et  $H_{c2}^{ab} > H_{c2}^c$ .

L'évolution de  $H_{c2}(0)$  avec le dopage va donc dépendre de celles du gap et des vitesses de Fermi.

L'énergie du gap supraconducteur de la bande  $\sigma$  diminue avec le dopage. Des mesures de spectroscopie [16] et de chaleur spécifique [17] sur des polycristaux ont mis en évidence cette décroissance et ont donné les valeurs de gaps :  $\Delta_\sigma(pur) = 6.6$  meV;  $\Delta_\sigma(10\%) = 4.5$  meV;  $\Delta_\sigma(20\%) = 3.5$  meV. Nos mesures préliminaires de chaleur spécifique confirment cette décroissance et l'ordre de grandeur des valeurs présentées. Elles ne sont pas présentées ici car elles sont encore en cours. La cause principale de la diminution de la valeur du gap réside dans la densité électronique. En effet, le dopage à l'aluminium change la distribution des charges et dope le matériau en électrons. L'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  est donc augmentée<sup>5</sup> et la densité d'états à  $\epsilon_F$  diminue (nous rappelons que les porteurs sont de trous). La constante de couplage électron phonon  $\lambda_{e-ph}$  qui est reliée à la densité d'état (voir chapitre I) diminue elle aussi. Elle entraîne avec elle le gap supraconducteur ( $\Delta \propto \exp(-\frac{1}{\lambda})$ ).  $\lambda_{e-ph}$  étant également reliés à  $T_c$ , ceci permet également d'expliquer la diminution de la température critique.

Le dopage électronique généré par la substitution d'atomes d'aluminium va également modifier les vitesses de Fermi dans la bande  $\sigma$ . En inversant les formules précédentes, on trouve :

$$(v_{F,\sigma}^{ab})^2 = \frac{\pi\phi_0}{2\hbar^2} \frac{\Delta_\sigma^2(0)}{\mu_0 H_{c2}^c} \quad (6.5)$$

et

$$v_{F,\sigma}^c = \frac{\pi\phi_0}{2\hbar^2} \frac{\Delta_\sigma^2(0)}{\mu_0 H_{c2}^{ab}} \frac{1}{v_{F,\sigma}^{ab}} \quad (6.6)$$

En utilisant les valeurs des gaps données ci-dessus et les mesures de  $H_{c2}(0)$ , on peut donner une estimation des vitesses de Fermi :

Si l'ordre de grandeur de  $v_{F,\sigma}^c$  est proche de la valeur théorique (de  $0.7$  m.s<sup>-1</sup>), celui de  $v_{F,\sigma}^{ab}$  est assez éloigné (la valeur théorique est 2 fois plus élevée). Cette différence peut s'expliquer par la négligence complète de la bande  $\pi$  dans les calculs. Négligence qui s'avère d'autant plus contestable que la bande serait sale.

La diminution de  $v_{F,\sigma}^{ab}$  observée par Angst et al. est confirmée par nos estimations. En revanche,  $v_{F,\sigma}^c$  qui était prédite pour être constante, augmente avec le dopage. Cette augmentation pourrait être une conséquence de la distorsion des plans de bore due à la présence des atomes de magnésium.

Enfin, notons que dans ce qui précède, on ne s'est intéressé qu'à la variation de  $\Delta_\sigma$  en

<sup>5</sup>Pour un dopage de 30%,  $\epsilon_F$  atteint les bords de la bande  $\sigma$  au point  $\Gamma$

Tableau 6.1:  $x$  taux de dopage en aluminium,  $\Delta_\sigma$  le gap supraconducteur de la bande  $\sigma$ ,  $\mu_0 H_{c2}^c$  et  $\mu_0 H_{c2}^{ab}$  les champs critiques supérieurs selon l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$  extrapolés à température nulle,  $v_{F,\sigma}^c$  et  $v_{F,\sigma}^{ab}$  les vitesses de Fermi de la bande  $\sigma$  selon l'axe  $c$  et dans le plan  $ab$ .

$x$ (dopage)	$\Delta_\sigma$ (meV)	$\mu_0 H_{c2}^c$ (T)	$\mu_0 H_{c2}^{ab}$ (T)	$v_{F,\sigma}^c$ ( $\times 10^5$ m.s $^{-1}$ )	$v_{F,\sigma}^{ab}$ ( $\times 10^5$ m.s $^{-1}$ )
0	6.6	3.2	16	0.7	3.2
0.1	4.5	2.5	7.3	0.8	2.4
0.2	3.5	2	3.4	1.2	2.1

Tableau 6.2:  $x$  est le taux de dopage en aluminium,  $d$ ,  $2w$  et  $l$  sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur des échantillons. Le champ de première pénétration  $H_p$  a été déterminé par des mesures d'aimantation rémanente.

$x$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$2w$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$H_p^c$ (G)	$H_p^{ab}$ (G)
0	30	90	230	360	1000
0.1	30	90	220	270	710
0.2	25	80	130	200	440

fonction du dopage. Si on s'intéresse à l'évolution des deux gaps  $\Delta_\sigma$  et  $\Delta_\pi$  en fonction du dopage, on peut étudier les problèmes de diffusions inter-brandes. En effet, selon les prédictions théoriques [18] ces deux grandeurs doivent se rejoindre et suivre la dépendance d'un supraconducteur BCS à un gap lorsque les diffusions inter-brandes sont importantes. Cette étude reste encore en suspens.

Nous venons de présenter la ligne de transition  $H_{c2}(T)$  pour trois échantillons monocristallins de dopage différents ( $x = 0, 0.1$  et  $0.2$ ). Nous allons maintenant présenter la ligne de transition  $H_{c1}(T)$ .

### 6.3.2 Le champ critique inférieur $H_{c1}$

Comme nous l'avons présenté au chapitre IV, la détermination de  $H_{c1}$  se fait de manière indirecte : on mesure le champ de première pénétration  $H_p$  et la déduction de  $H_{c1}$  se fait via des critères géométriques (qui tiennent compte des barrières géométriques). La technique utilisée pour mesurer  $H_p$  est celle de l'aimantation rémanente présentée dans ce même chapitre IV. Dans le tableau 6.2, nous résumons les résultats obtenus pour  $H_p$  ainsi que les dimensions des échantillons utilisés :

La déduction de  $H_{c1}$  à partir de  $H_p$  se fait uniquement par multiplication avec un co-

efficient géométrique. Dans le cas de l'échantillon pur, nous avons déjà effectué ces corrections (voir le chapitre IV) et nous obtenions  $H_{c1}^c(pur) = H_{c1}^{ab}(pur) = 1100 \pm 100$  Gauss. L'échantillon dopé à 10% ayant les mêmes dimensions, on peut simplement déduire les champs  $H_{c1}$  correspondant par une règle de trois :  $H_{c1}^c(x=0.1) = 820$  Gauss et  $H_{c1}^{ab}(x=0.1) = 780$  Gauss avec une erreur d'environ 10%. Les dimensions de l'échantillon dopé à 20% ne correspondent pas aux deux autres. Sa longueur et sa largeur étant comparables, la forme géométrique "modèle" la plus proche est celle du disque. Selon l'axe  $c$ , on a alors utiliser la correction géométrique donnée par la formule de Brandt [19].

$$H_{c1} = \frac{H_p}{\tanh \sqrt{\alpha \frac{d}{2w}}} \quad (6.7)$$

avec  $\alpha = 0.67$  pour le disque. ce qui donne  $H_{c1}^c(x=0.2) = 490$  Gauss (à 10% près)

Dans le plan  $ab$ , la relation entre les deux champs est une correction des effets démagnétisants. Cette correction s'effectue de la même manière que celle décrite dans le chapitre IV avec la géométrie du disque. On trouve ainsi le coefficient démagnétisant selon  $c$  :  $N_c = 0.64$  et donc  $N_a = N_b = 0.18$ . On en déduit que  $H_{c1}^{ab}(x=0.2) = \frac{H_p}{1-N_a} = 520$  Gauss (à 10% près).

Les courbes de dépendance de  $H_{c1}$  en fonction de la température et de  $H_{c1}(0)$  en fonction du dopage sont présentées figure 6.15.

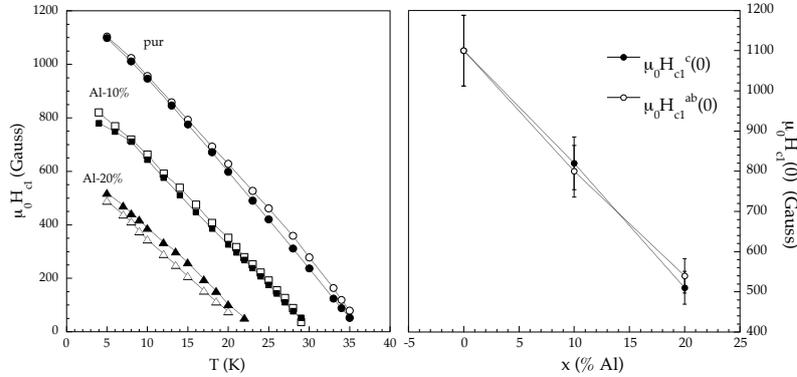


Figure 6.15: *A gauche : Diagramme de phases de  $H_{c1}$  dans les deux directions : parallèlement à l'axe  $c$  (symboles vides) et dans le plan  $ab$  (symboles pleins). Les cercles correspondent à l'échantillon pur, les carrés à l'échantillon dopé à 10%, les triangles, à l'échantillon dopé à 20%. A droite : Evolution du champ critique à basse température,  $H_{c1}(0)$ , en fonction du taux de dopage. Les barres d'erreur sont évaluées à 10%.*

A mesure que le dopage augmente, le champ critique  $H_{c1}$  diminue et cette diminution peut être attribuée à celle de la densité superfluide. Ceci est cohérent avec la

diminution de densité d'états occasionnée par le dopage. Par unité de volume, la quantité d'électrons qui se condense diminue car la "réserve électronique" de départ est moins importante. De plus, pour tous les échantillons,  $H_{c1}^{ab}(T)=H_{c1}^c(T)$ , l'anisotropie n'est pas modifiée de manière significative.

Pour finir, nous présentons en figure 6.16 l'évolution des anisotropies des deux champs critiques en fonction de la température pour les trois échantillons.

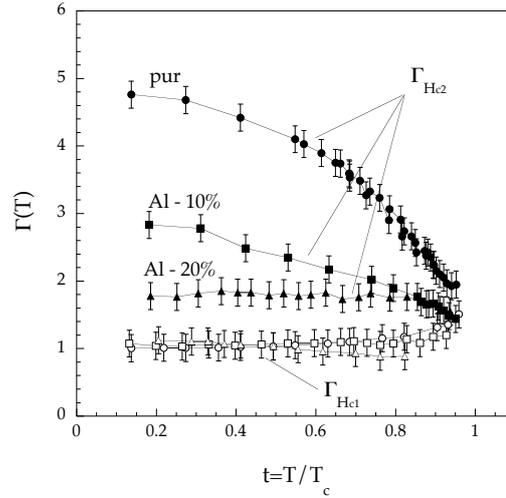


Figure 6.16: *Dépendance de l'anisotropie des deux champs critiques en fonction de la température renormalisée à  $T_c$  pour les trois échantillons. Les cercles correspondent à l'échantillon pur, les carrés à l'échantillon dopé à 10%, les triangles, à l'échantillon dopé à 20%.*

A basse température, l'anisotropie de  $H_{c2}(0)$  est donnée par :

$$\Gamma_{H_{c2}}(0) = \frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} = \frac{v_{F,\sigma}^{ab}}{v_{F,\sigma}^c} \quad (6.8)$$

La figure 6.16 met en évidence la diminution de  $\Gamma_{H_{c2}}(0)$ . Cette diminution s'explique par l'évolution des vitesses de Fermi déterminée dans ce paragraphe : lorsque le dopage augmente,  $v_{F,\sigma}^{ab}$  diminue significativement tandis que  $v_{F,\sigma}^c$  augmente légèrement et le rapport des deux vitesses diminue. Cette évolution est conforme à celle présentée par Angst et al. [15] et Kang et al. [14].

En ce qui concerne l'anisotropie de  $H_{c1}$ , nous présentons pour la première fois sa dépendance avec la température pour différents dopages. Celle-ci ne semble pas être modifiée par le dopage, particulièrement à basse température ce qui signifierait d'après les calculs théoriques de Golubov [20] que les échantillons demeurent toujours en limite propre.

# Bibliographie

- [1] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **55**, 14513 (1997) et **58**, 6523 (1998);  
M.J. Qin et al. ibid **54**, 7536 (1996)
- [2] C.J. van der Beek et al., Physica C, **258**, 105 (1996)
- [3] A.B. Pippard, Philo. Mag., **19**, 217 (1967)
- [4] A.I. Larkin et Yu. N. Ovchinnikov, J. Low Temp. Phys., **34**, 409 (1979)
- [5] T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. B, **55**, 6577 (1997);  
D.ertas et D.R. Nelson, Physica C, **272**, 79 (1996);  
M.J.P. Gingras et D.A. Huse, Phys. Rev. B, **53**, 15193 (1996);  
A. E. Koshelev et V.M. Vinokur, Phys. Rev. B, **57** 8026 (1998);  
J. Kierfield, Physica C, **295**, 209 (1998);
- [6] J. Kierfeld et V. Vinokur, Phys. Rev. B, **69**, 024501 (2004)
- [7] M. Angst et al., Phys. Rev. B, **67**, 012502 (2003)
- [8] M. Willemin et al. , Phys. Rev. Lett., **81**, 4236 (1998)
- [9] G. Blatter et al., Rev. Mod. Phys., **66**, 1125 (1994)
- [10] M. Pissas et al., Phys. Rev. Lett., **89**, 097002 (2002)
- [11] M. Zehetmayer et al., Phys. Rev. B, **69**, 054510 (2004)
- [12] J.S. Slusky et al., Nature, **410**, 343 (2001);
- [13] R.A. Ribeiro et al., Physica C, **384**, 227 (2003)
- [14] B. Kang et al., cond. mat. 0403455 (2004)
- [15] M. Angst et al., Phys. Rev. B, **71**, 144512 (2005)
- [16] P. Samuely, communications privées

- [17] M. Putti et al., Phys. Rev. B, **71** 144505 (2005)
- [18] J. Kortus et al., Phys. Rev. Lett., **94**, 027002 (2005)
- [19] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **59**, 3369 (1999)
- [20] A.A. Golubov et al., Phys. Rev. B, **66**, 054524 (2002)

# Conclusion générale

Durant ma thèse, j'ai eu l'occasion d'utiliser des techniques de mesures complémentaires : la chaleur spécifique alternative et la magnétométrie à sondes de Hall. Si la première est sensible à tout le volume de l'échantillon et donne un critère thermodynamique pour déterminer le champ critique  $H_{c2}$ , la seconde, qui est une mesure locale, permet une analyse fine de l'entrée des vortex dans l'échantillon.

En bénéficiant de plus, de cristaux de  $\text{MgB}_2$  de très bonne qualité (avec peu de défauts), j'ai donc pu déterminer les 2 lignes de transition  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$ , mettre en évidence la dépendance avec la température de leur anisotropie et montrer la différence entre celle-ci :  $\Gamma_{H_{c1}}(T) \neq \Gamma_{H_{c2}}(T)$ . Usuellement, la connaissance de ces paramètres suffit pour caractériser le système. Dans le cas de  $\text{MgB}_2$ , leur comportement exotique nécessite une étude plus approfondie des grandeurs fondamentales  $\xi$ , la longueur de cohérence et  $\lambda$ , la profondeur de pénétration.

L'utilisation conjuguée de la chaleur spécifique et de l'aimantation ainsi que la possibilité d'avoir des cristaux de faible courant critique c'est-à-dire d'accéder à la partie réversible de l'aimantation nous ont permis de proposer des dépendances avec le champ de  $\xi$  et  $\lambda$ . Ces dépendances en champ sont dues à la présence de deux gaps faiblement couplés. Ce modèle original où  $\xi$  et  $\lambda$  sont des fonctions de  $H$  permet de retrouver de nombreux résultats d'expériences qui présentaient des comportements exotiques (comme les mesures de neutrons, de muons, d'aimantation ou encore de chaleur spécifique).

Enfin, pour comprendre l'influence du couplage et de la pureté des bandes, nous avons tenté de modifier ceux-ci en incorporant des défauts dans le matériau par irradiation aux électrons ou par dopage à l'aluminium. L'irradiation n'a malheureusement pas permis de modifier significativement ces deux paramètres mais elle semble avoir fait apparaître un effet relié à une transition de phases ordre-désordre du réseau de vortex, l'effet papillon. Une nouvelle campagne d'irradiations va permettre de continuer l'étude de cette possible transition et de poursuivre celle du couplage et de la pureté des bandes. Parallèlement à cela, l'étude d'échantillons dopés à l'aluminium  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  avec  $x=0.1$  et  $0.2$  a montré une modification des lignes de transition  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$ ,

de leur anisotropie et une réduction de la température critique. La cause principale semble cependant ne pas être une modification des diffusions intra- ou inter-bandes mais un effet de dopage électronique. Une étude détaillée de l'évolution des gaps avec le dopage, notamment dans les échantillons présentant un dopage plus important, reste à être réalisée. Elle pourrait peut être mettre en évidence un mélange des gaps tel que  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  présente un comportement de supraconducteur BCS à 1 gap.

# Annexe A : Sondes de Hall

Cette annexe a pour but de mettre en lumière les performances et les limites des sondes de Hall pour nos mesures magnétiques (“aimantation” et profils magnétiques). Les guillemets apposés au terme d’aimantation signifient que la grandeur mesurée au moyen de sondes locales n’est pas l’aimantation  $M$ . En effet, la quantité mesurée est l’induction magnétique  $B$  et l’on ne peut déterminer le champ démagnétisant  $H_d$ . Les courbes dites d’aimantation que nous présentons sont en fait les dépendances de  $B - \mu_0 H_a = \mu_0 (M + H_d)$  en fonction de  $\mu_0 H_a$  et non de  $M$  en fonction de  $\mu_0 H = \mu_0 (H_a + H_d)$ . Par simplicité nous parlerons d’aimantation sans apposer de guillemets.

## 1.1 Mesures d’aimantation

### 1.1.1 Dépendance avec le champ des coefficients de Hall

L’échantillon est placé sur la sonde 1. Le champ magnétique appliqué est mesuré par la sonde 2. On mesure donc les tensions  $V_1$  et  $V_2$  :

$$V_1 = k_1 \cdot I \cdot B \quad (1.9)$$

$$V_2 = k_2 \cdot I \cdot \mu_0 \cdot H_a \quad (1.10)$$

Les coefficients de Hall  $k_1 \cdot I$  et  $k_2 \cdot I$  sont peu dépendants de la température et du champ magnétique appliqué<sup>6</sup>. Ils sont de l’ordre de  $700 \Omega \cdot T^{-1}$ . Pour supprimer de nos résultats les dépendances de  $k_1 \cdot I(H_a)$  et  $k_2 \cdot I(H_a)$  on effectue un traitement des données en plusieurs étapes :

Etape 1 : on calcule  $k_1 \cdot I$  et  $k_2 \cdot I$  comme si ils ne dépendaient pas de  $H_a$ . La mesure est effectuée à une température  $T < T_c$  et jusqu’à un champ confortablement supérieur à  $H_{c2}$ <sup>7</sup> (ce qui nous permettra, par la suite d’avoir un bon recouvrement des courbes).

---

<sup>6</sup>Ceci est probablement dû à un mécanisme complexe de piégeage/dépiégeage de porteurs avec le champ

<sup>7</sup>Lorsqu’il est possible de l’atteindre.

Pour un champ  $H^* > H_{c2}$  choisi arbitrairement, on calcule les pentes  $k_1$  et  $k_2$  :

$$k_1.I = \frac{V_1(H^*)}{H^*} \quad (1.11)$$

$$k_2.I = \frac{V_2(H^*)}{H^*} \quad (1.12)$$

On peut alors déduire :

$$(B - \mu_0.H_a)(T) = \left( \frac{V_1}{k_1.I} - \frac{V_2}{k_2.I} \right)(T) \quad (1.13)$$

On obtient les deux branches aux symboles pleins de la courbe présentée ci-après. Les mesures ont été effectuées sur des couches minces de niobium fournies par Catherine Villard du Centre de Recherche des Très Basses Températures de Grenoble.

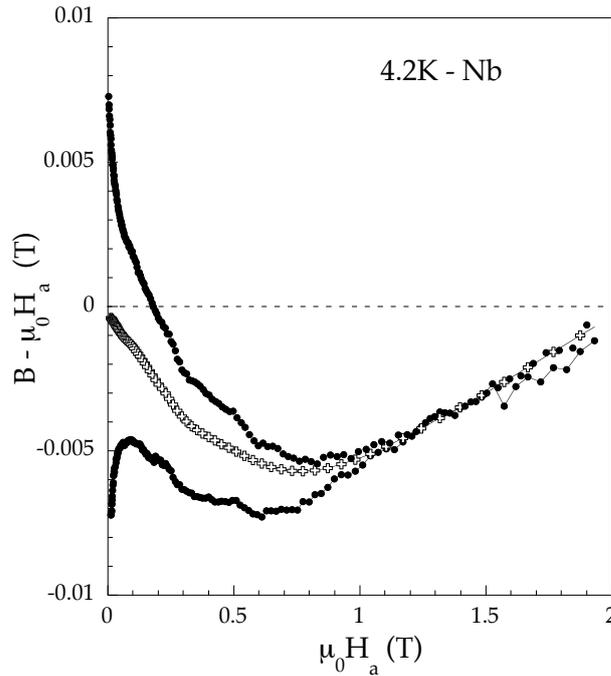


Figure 1.1: Courbe d'aimantation issue de la première étape du dépouillement (*i.e.* sans prendre en compte la dépendance avec le champ des coefficients de Hall) effectuée sur un échantillon de Niobium. Les points noirs correspondent à la mesure faite à 4.2 K, les croix à la mesure effectuée à  $T > T_c$  c'est à dire comme si il n'y avait pas d'échantillon.

Etape 2 : afin de tenir compte de la dépendance en champ, on effectue une nouvelle mesure à une température  $T' > T_c$ . L'échantillon a donc transité dans sa phase normale et on devrait avoir  $B = \mu_0 \cdot H_a$ . On effectue alors le même traitement que précédemment avec le même  $H^*$  et on recalcule :

$$(B - \mu_0 \cdot H_a)(T' > T_c) = \left( \frac{V_1}{k_1 \cdot I} - \frac{V_2}{k_2 \cdot I} \right) (T' > T_c) \quad (1.14)$$

Si les coefficients de Hall ne dépendaient pas du champ, cette courbe devrait être nulle. L'écart à 0 est donc bien dû à l'effet du champ magnétique sur  $k$  ( $k$  diminue typiquement de 1% entre 0 et 1 T). La courbe obtenue correspond à la ligne aux symboles en croix de la figure précédente.

On soustrait alors cette dernière valeur à celle obtenue à la température  $T$ . On obtient alors la courbe :

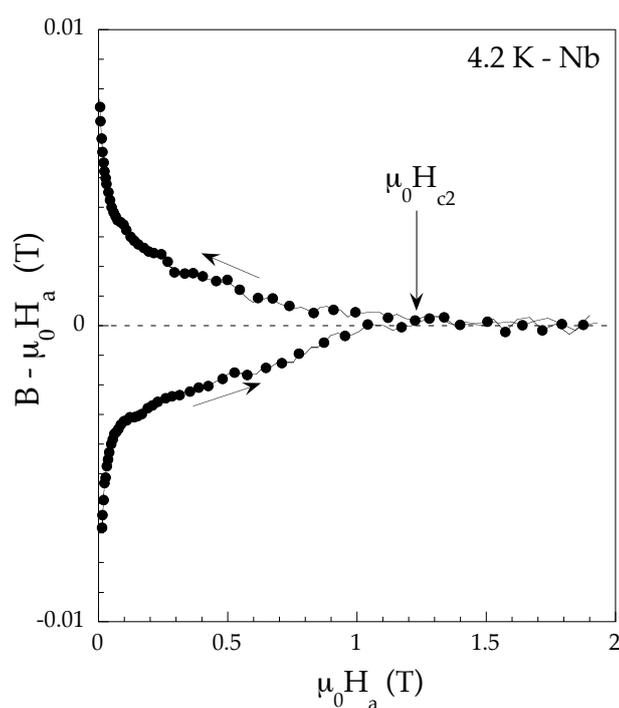


Figure 1.2: Courbe d'aimantation issue de la deuxième étape du dépouillement (i.e. après avoir soustrait la dépendance avec le champ des coefficients de Hall) effectuée sur un échantillon de Nobium à 4.2 K.

### 1.1.2 Effet Hall quantique

Nos sondes de Hall sont constituées d'un gaz bidimensionnel d'électrons. A basse température et en présence d'un champ magnétique, la résistance de Hall d'un tel gaz bidimensionnel présente des paliers quantiques. Ces paliers n'apparaissent que si l'énergie thermique ( $k_B.T$ ) est inférieure à l'écart entre 2 niveaux de Landau ( $\frac{\hbar e B}{m}$ ) c'est à dire de l'ordre de quelques Tesla à 4.2 K. Nous avons pu observer un tel comportement dans nos sondes dès 2 T à 4.2 K (cf. figure 1.3)

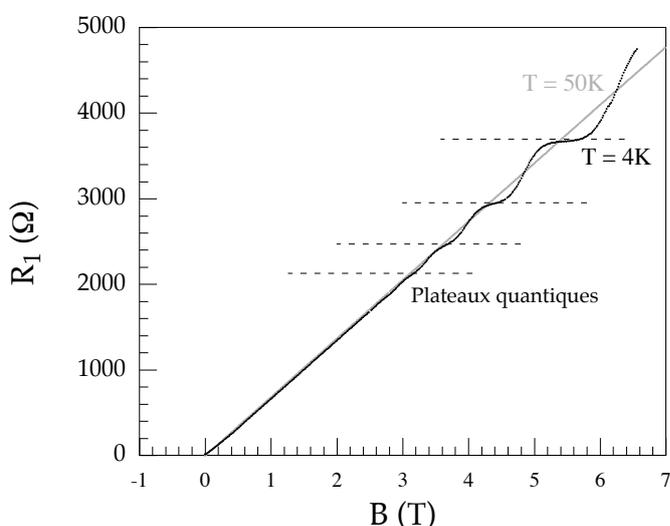


Figure 1.3: *Effet Hall quantique mis en évidence dans des sondes de Hall à 4.2K. A 50K, les paliers quantiques ont disparu.*

Cet effet limite l'utilisation des sondes à faible température et fort champ. Toutefois, au-delà de 10 K, il n'est plus gênant.

### 1.1.3 “Champ de fuite”

L'échantillon est déposé sur la sonde avec un peu de graisse à vide. Cette graisse possède l'avantage de ne pas détériorer la sonde ni l'échantillon. Elle facilite la manipulation des échantillons et les maintient en position à basse température (car elle durcit). Toutefois, avec cette technique de “collage”, l'échantillon peut être situé plus ou moins près de la sonde. Ainsi des lignes de champ magnétique peuvent se faufiler

sous l'échantillon et apporter un signal "parasite" sur la sonde. Ce phénomène est d'autant plus d'important que la taille de l'échantillon et celle de la sonde sont comparables. En effet, si l'échantillon est bien plus grand que la sonde, les lignes de champ qui le contournent atteignent difficilement la sonde. En revanche lorsque l'échantillon est aussi grand ou plus petit que la sonde, ces lignes parviennent jusqu'à la sonde et on récupère alors un signal supplémentaire proportionnel au champ appliqué. Les échantillons de  $\text{MgB}_2$  sont relativement petits. Certains peuvent avoir des tailles comparables aux surfaces actives des sondes. En général, ce "champ de fuite" est inférieur à 10%<sup>8</sup>.

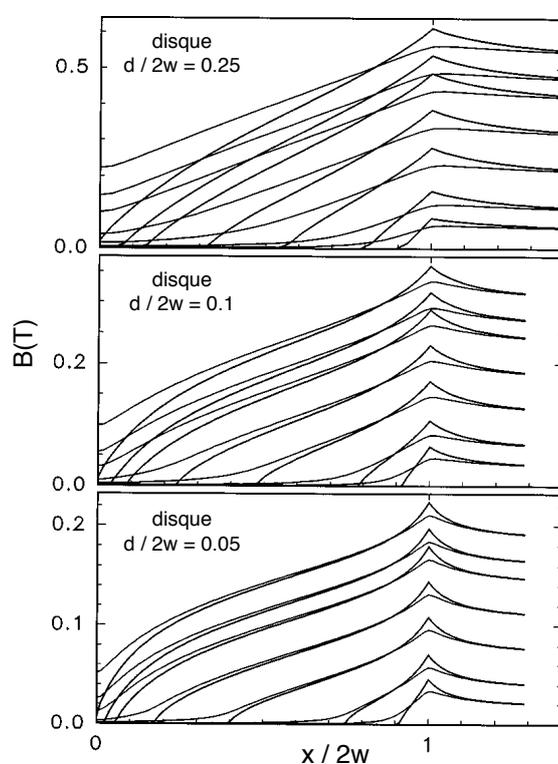


Figure 1.4: *Profils d'induction magnétique calculés en surface et dans le plan central pour des échantillons en forme de disque de rapport épaisseur sur diamètre de 0.25, 0.1 et 0.05.*

Enfin, les mesures effectuées avec des sondes locales sont des mesures de surface. Or il existe une différence significative entre l'induction mesurée au milieu des faces

<sup>8</sup>Nous avons néanmoins observé un "champ de fuite" d'environ 50% pour un échantillon posé sur sa tranche et mal collé.

et en surface. Cette différence a été calculée par Brandt (E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **58**, 6506 (1998)). Nous en présentons un exemple dans la figure 1.4 où des profils d'induction sont calculés au milieu et en surface pour des échantillons en forme de disque de différents rapports de dimensions.

La correction du champ de fuite s'effectue soit en renormalisant la pente dans l'état Meissner à  $-1$  ou, ce qui est équivalent en fixant  $B$  à 0 pour  $H < H_p$ .

### 1.1.4 Résolution de la mesure

Compte tenu de tous ces traitements, on peut donner une évaluation de la résolution de la mesure en traçant le rapport  $\frac{B - \mu_0 H_a}{\mu_0 H_a}$  en fonction de  $\mu_0 H_a$ .

Pour un champ appliqué de 1 T, nous avons donc une résolution de quelques  $10^{-5}$  i.e. nous pouvons détecter quelques 0.1 Gauss à 1 T comme l'illustre la figure 1.5. Typiquement, en dessous de 1000 Gauss, on peut alors détecter la présence d'un vortex sur une sonde de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

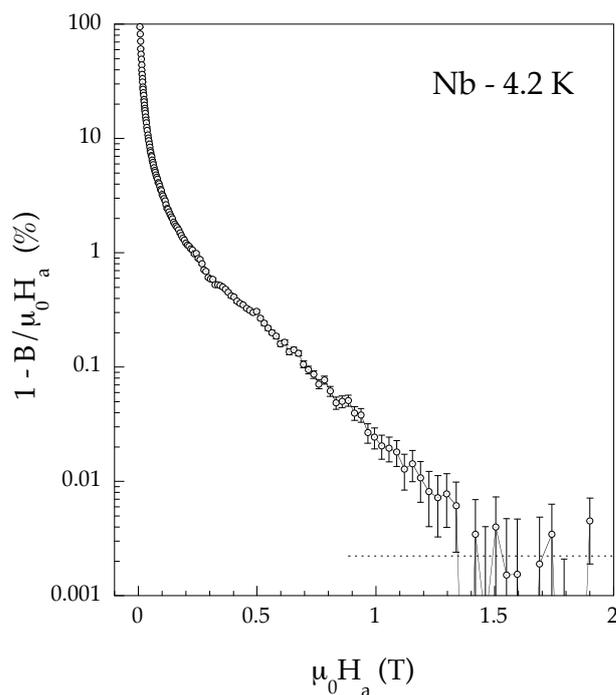


Figure 1.5: Rapport  $\frac{B - \mu_0 H_a}{\mu_0 H_a}$  en fonction de  $\mu_0 H_a$  effectué sur un échantillon de Nb à 4.2 K. Les barres d'erreur ont été estimées avec une précision de 0.5 Gauss à tout champ.

## 1.2 Profils magnétiques

Pour les échantillons de taille suffisamment grande c'est à dire pouvant couvrir au moins 5 sondes de Hall (soit  $100 \mu\text{m}$ ), on peut effectuer des profils de l'induction magnétique. Le dispositif a été décrit au chapitre IV et des profils typiques de la présence de barrières géométriques ont été présentés dans  $\text{MgB}_2$ .

Nous avons également mesuré des profils magnétiques dans des couches minces de niobium présentant une grande irréversibilité due à un fort piégeage volumique. Nous présentons en (a) de la figure 1.6 des profils en champs montants et descendants dont l'allure est typique de profils de Bean (forme de  $\nabla$  en champ montant et de  $\wedge$  en champ descendant).

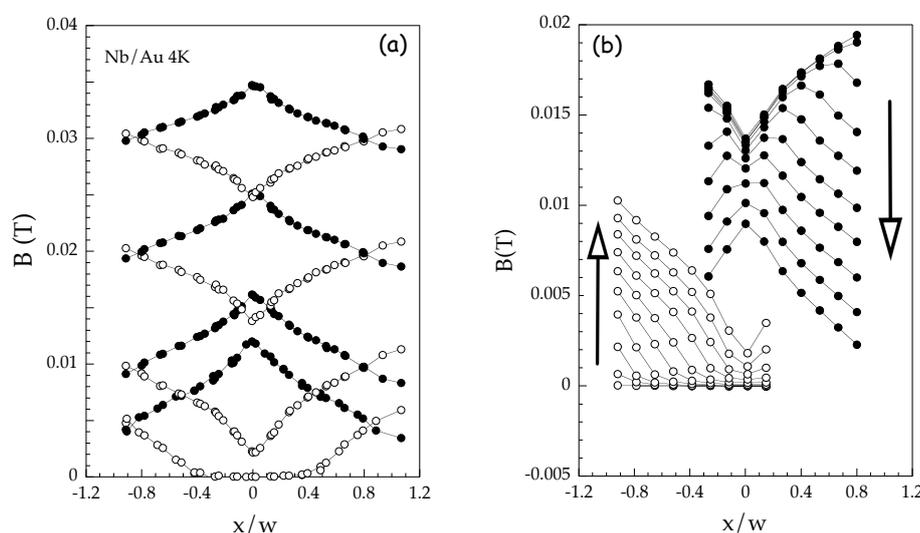


Figure 1.6: (a) Profils d'induction obtenus sur un échantillon de Niobium à 4.2 K pour 0.005, 0.01, 0.02 et 0.03 T. Les symboles creux correspondent à la montée en champ, les symboles pleins à la descente. (b) Profils d'induction magnétique effectués sur un échantillon de niobium à 4.2 K en ayant monté le champ appliqué jusqu'à 200 Gauss de 10 Gauss en 10 Gauss.

Il est important de noter que la valeur mesurée est en fait la composante suivant l'axe ( $Oz$ ) de l'induction magnétique. Dans les couches, le courant critique est principalement relié à la composante  $\partial B_x / \partial z$  du rotationnel et la pente des courbes présentées ( $\partial B_z / \partial x$ ) ne correspond qu'à une très faible partie du courant critique.

Néanmoins, ces pentes sont égales (en valeur absolue) en champ montant et descendant.

La courbe (b) de la figure 1.6 permet de visualiser l'entrée progressive des vortex lorsqu'on augmente le champ extérieur et la sortie tout aussi progressive lorsqu'on le redescend. Le champ maximum appliqué est de 200 Gauss. Lorsque le champ redescend (de 10 en 10 Gauss), les vortex près des bords de l'échantillon sont évacués en premier. Lorsque le champ extérieur est de nouveau nul, des vortex restent piégés par les défauts volumiques et l'induction est maximale au centre.

# Annexe B :

## Susceptibilité Alternative

La susceptibilité alternative est une méthode de mesures utilisée non seulement pour caractériser les mécanismes de piégeage et de fluage dans la phase vitreuse mais aussi pour déterminer le champ critique  $H_{c2}$  ou le champ de melting  $H_m$  dans les SHTC. Elle est basée sur le fait que dans la phase supraconductrice, le système “répond” à une excitation alternative d’amplitude  $h_{ac}$  en générant un courant  $J$ . En présence de piégeage volumique, la susceptibilité  $ac$  est alors totalement déterminée par le rapport  $h_{ac}/J.d$  [1, 2, 3] :  $\chi = F(h_{ac}/J.d)$  où  $F(x)$  est une fonction dépendant de la géométrie de l’échantillon, de la nature du piégeage et du fluage des vortex et où  $d$  est une distance caractéristique de l’échantillon comme par exemple son épaisseur s’il est mince. En connaissant et en inversant la fonction  $F(x)$ , on est alors capable de “remonter” au courant, grandeur intrinsèque caractéristique du piégeage. A bas champ, les effets géométriques jouent un rôle. Nous ne l’avons cependant pas pris en compte dans ce qui suit car notre analyse ne s’étend pas sur cette gamme de champ.

### 1.3 Principe

Nous ne donnons ici que les grandes lignes de la technique de mesures de susceptibilité alternative. Elle a néanmoins été bien étudiée par Gomory [4] ainsi que par van der Beek [5], Gilchrist et Konczykowski [6]

De manière générale, la susceptibilité magnétique représente la réponse magnétique d’un matériau (i.e. variation de son aimantation  $M$ ) à un champ appliqué  $H_a$ .

Dans les mesures de susceptibilité alternative, le champ appliqué  $H_a$  a deux composantes :

- un champ magnétique permanent  $H_0$ ,
- une champ magnétique alternatif de fréquence  $f = 2\pi\omega$ .

Le champ total est donc :

$$H_a = H_0 + h_{ac}e^{i\omega t} \quad (1.15)$$

En absence de piégeage et pour un échantillon elliptique<sup>9</sup>, la réponse du système à une sollicitation extérieure est linéaire. L'aimantation n'a donc pas de composante irréversible et  $\chi$  mesure directement la pente de la courbe  $M(H)$ . En dessous de  $H_{c1}$ , l'état Meissner est parfaitement diamagnétique ( $\chi = -1$ ). A  $H_{c1}$  (on néglige ici tout effet démagnétisant), le premier vortex pénètre dans l'échantillon et la transition associée est du 1<sup>er</sup> ordre. La susceptibilité, qui représente la pente de l'aimantation, augmente brutalement et devient positive. Entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  les vortex pénètrent dans l'échantillon sans y être piégés. Il n'y a donc pas d'irréversibilité. La susceptibilité diminue en restant positive. A  $H_{c2}$ , la transition état normal-état supraconducteur se traduit par un saut de faible amplitude de la susceptibilité qui chute alors à 0.

En présence de piégeage, il existe différents régimes de la réponse du système à une sollicitation extérieure. Notre étude se place dans le cas d'une réponse non linéaire. La susceptibilité n'a donc plus la même allure que précédemment. Des harmoniques sont alors générés dans l'aimantation et la transmittivité alternative associée  $\chi = \chi' - i\chi''$  est :

$$\begin{Bmatrix} \chi'_n \\ \chi''_n \end{Bmatrix} = \frac{1}{\pi h_{ac}} \int_0^{2\pi} M(\omega t) \begin{Bmatrix} \sin(n\omega t) \\ \cos(n\omega t) \end{Bmatrix} d(\omega t) \quad (1.16)$$

Dans le cas du piégeage de volume, seules les harmoniques impaires sont non nuls car l'induction magnétique est symétrique en fonction de  $\omega t$  [7, 8].

Nous nous limiterons ici au premier harmonique. Les harmoniques plus élevés (comme le troisième par exemple), peuvent également fournir des informations supplémentaires telles que la nature de l'irréversibilité (piégeage de surface, barrière géométrique ou piégeage volumique).

La tension de la sonde est proportionnelle à l'intégrale de l'induction magnétique sur la surface de la sonde.

$$V_{sonde} = K I_{sonde} \frac{\int \int_{sonde} B dS}{S} \quad (1.17)$$

En présence d'un champ alternatif, l'induction magnétique  $B(T, h_{ac}, \omega)$  mesurée à la surface de l'échantillon permet d'accéder à la transmittivité alternative donnée par :

$$T_H(T) = \frac{B(T) - B(T \gg T_c)}{B(T \gg T_c) - B(T \ll T_c)} \quad (1.18)$$

On peut remarquer, dans l'expression précédente, que, par soucis de simplicité d'écriture, on a confondu  $B$  et  $\frac{1}{S} \int B ds$ . On peut également remarquer que si la taille des échantillons est de l'ordre de grandeur de la surface active des sondes, la mesure de l'induction n'est plus locale et la transmittivité alternative est égale à la susceptibilité

---

<sup>9</sup>Cette hypothèse permet d'écarter les barrières géométriques. Celles-ci peuvent néanmoins créer de l'irréversibilité

alternative. Généralement, nos échantillons étaient largement plus grands que la surface active des sondes et nos mesures donnaient la transmittivité. La subtile nuance qu'il existe entre la susceptibilité alternative et la transmittivité alternative est exactement la même que celle, développée dans l'annexe A ainsi que dans le chapitre IV, qui différencie l'aimantation de la grandeur  $B - \mu_0 H_a$ .

## 1.4 Dispositif expérimental

L'échantillon est disposé sur une sonde de Hall (dont le fonctionnement est décrit en annexe A). La sonde de Hall est fixée sur un porte échantillon lui-même fixé à l'extrémité d'une canne de mesure. Elle est entourée d'une petite bobine d'excitation qui délivre un champ alternatif  $h_{ac}$ , perpendiculaire à la sonde, de fréquence  $\omega$  et dont l'intensité varie de quelques gauss à quelques dizaines de gauss. Sur l'autre face du porte échantillon se trouve une sonde de température de type CERNOX. Un chauffage est également enroulé sur le porte échantillon comme le montre la figure 1.1. L'ensemble du porte échantillon est placé au fond d'un tube Dewar en Quartz qui joue le rôle d'anticryostat. Les deux parois du tube entre lesquelles a été fait le vide assurent l'isolation du porte échantillon vis à vis du bain d'hélium. Le positionnement de ce même tube (dont l'ouverture se trouve en bas comme le montre la figure 1.1) empêche l'hélium liquide d'y pénétrer. Grâce à ce dispositif, la température de l'échantillon peut varier rapidement mais elle peut également être maintenue constante (avec une bonne stabilité  $\sim \pm 0.1$  K).

La sonde de Hall est alimentée par une source de courant continue ( $50 \mu\text{A}$ ). L'alimentation de la bobine est assurée par la détection synchrone numérique. Celle-ci délivre une tension alternative de fréquence  $\omega$  qui est réglée de manière à fournir un courant alternatif d'amplitude constante (égale à 10 mA qui correspond à  $h_{ac} \sim 10$  G) dans la bobine (afin d'éviter les dérives possibles avec la température). L'acquisition des données est réalisée par cette même détection synchrone qui extrait le signal alternatif à la fréquence d'entrée et à ses harmoniques. La sensibilité de ce dispositif est indépendante de la fréquence, ce qui permet d'opérer sur une large plage de fréquences (entre quelques dixièmes de hertz et quelques milliers de hertz).

En revanche, à haut champ, le signal ac qui devient très faible par rapport au signal dc est très difficile à extraire par la détection synchrone. On peut tenter de l'augmenter en abaissant le courant dans la sonde de Hall et en augmentant le champ alternatif  $h_{ac}$  (qui reste limité à  $\sim 20$  G). Mais cette augmentation conduit à l'élargissement des courbes  $T'_H(T)$ .

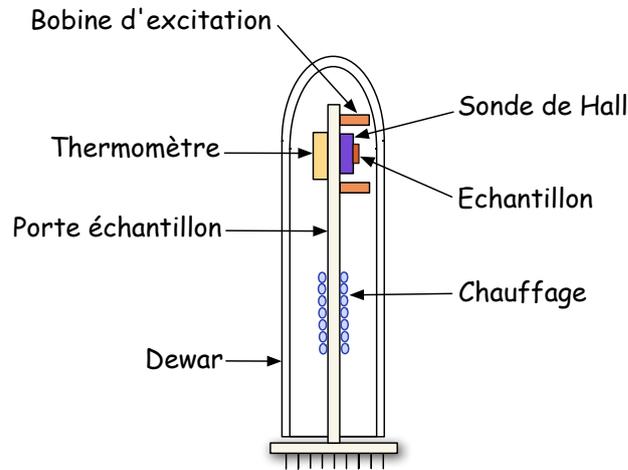


Figure 1.1: Schéma du porte échantillon sur lequel sont disposés le thermomètre, le chauffage, la bobine d'excitation et la sonde de Hall.

Le champ magnétique mesuré dans l'échantillon suit les oscillations du champ alternatif avec un certain décalage en raison de la dissipation d'énergie qu'elles entraînent. Une phase apparaît donc dans nos mesures et influence la forme de la transmittivité. Nous mesurons la partie réelle  $\Re$  et la partie imaginaire  $\Im$  du signal qu'il faut corriger d'une autre phase  $\varphi$  (générée par le montage i.e. câblage, transformateur, etc....) pour obtenir  $T'_H$  et  $T''_H$  (figure 1.2).

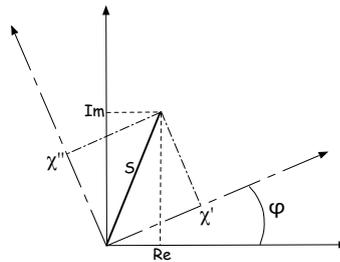


Figure 1.2: Schéma du déphasage du signal dû au montage.

Les parties réelle  $\Re$  et imaginaire  $\Im$  sont données par :

$$\begin{cases} \Re = |S| (T'_H \cos \varphi + T''_H \sin \varphi) \\ \Im = |S| (T'_H \sin \varphi - T''_H \cos \varphi) \end{cases} \quad (1.19)$$

où  $|S| = \sqrt{\Re^2 + \Im^2}$  est le module du signal. La phase est déterminée à partir des valeurs de  $\Re$  et  $\Im$  lorsque  $T \rightarrow 0$  et  $T_H''$  s'annule :

$$\tan\varphi = \frac{\Im(T_H'' = 0)}{\Re(T_H'' = 0)} \quad (1.20)$$

On peut ainsi déterminer les parties réelles et imaginaires de la transmittivité :

$$\begin{cases} T_H' = (\Re \cos\varphi + \Im \sin\varphi) / |S| \\ T_H'' = (\Re \sin\varphi - \Im \cos\varphi) / |S| \end{cases} \quad (1.21)$$

où  $|S|$  est déterminé en renormalisant  $T_H'$  à  $-1$  lorsque la température tend vers 0. Pour déterminer la phase,  $\Re$  et  $\Im$  doivent atteindre leurs valeurs limites à basse température c'est à dire que la transition doit être assez étroite (échantillon bien homogène et champ alternatif assez faible).

Nous pouvons déterminer la dépendance de la transmittivité avec la température (à champ constant) ou avec le champ (à température constante) à une fréquence d'excitation constante. Ces courbes nous permettent d'une part d'identifier la transition supraconductrice (point où l'on rejoint le comportement paramagnétique). Elles nous permettent, d'autre part, de déterminer les mécanismes de piégeage et la grandeur intrinsèque du matériau qui caractérise ce piégeage : le courant "critique"<sup>10</sup>

## 1.5 Détermination du courant critique

Nous allons décrire la méthode d'obtention des courbes de dépendance du courant critique en fonction de la température à partir des courbes  $T_H(T) = T_H' - iT_H''$ . Un traitement équivalent pourrait être effectué pour la dépendance avec le champ.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la transmittivité alternative est une fonction du champ alternatif  $h_{ac}$ , de sa fréquence  $\omega$  et de la température  $T$  :

$$T_H'(h_{ac}, T, \omega) = F\left(\frac{h_{ac}}{J(T, \omega)}\right) \quad (1.22)$$

où  $F(x)$  dépend de la géométrie de l'échantillon, du piégeage et des mécanismes du fluage. Pour remonter au courant  $J$ , il va falloir déterminer puis inverser cette fonction. En fonction du champ alternatif appliqué, la réponse du courant à ce champ présente différents régimes comme le montre la figure 1.3.

---

<sup>10</sup>Le terme de courant critique est critiquable. En présence de fluage, il serait plus approprié de parler ici de courant induit.

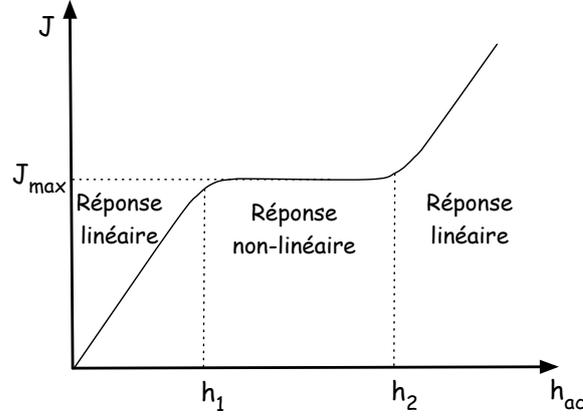


Figure 1.3: Courant apparent en fonction du champ alternatif. 3 régimes apparaissent : 2 régimes linéaires et un régime non linéaire.

Pour de faibles  $h_{ac}$ , le champ ne pénètre que sur une faible épaisseur de l'ordre de  $\lambda$ . D'après l'équation de Maxwell  $rotH \sim h_{ac}/\lambda \sim J$ , le courant est directement proportionnel à  $h_{ac}$ ,  $J(T, \omega) \propto h_{ac}/\lambda(T, \omega)$ .  $h_{ac}/J$  est constant : le régime est linéaire. Au-dessus d'un certain champ noté  $h_1$ ,  $J$  est de l'ordre de  $J_{max}$  et la réponse est non linéaire. Le courant sature à la valeur de la pente du profil de l'induction magnétique dans le modèle de Bean.

La phénomène de saturation est limité par un champ noté  $h_2$  à partir duquel la courbe  $E(J)$  devient linéaire. L'équation de Maxwell :

$$rotE = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (1.23)$$

donne compte tenu de la loi d'Ohm ( $E = \rho J$ ) :  $\rho J/\lambda_{ac} \sim \mu_0 h_{ac} \omega$  (où  $\lambda_{ac}$  est l'épaisseur de pénétration du champ). Ceci implique qu'en imposant un courant électrique suffisamment grand, on peut surmonter les barrières de piégeage et  $J$  augmente alors au-delà de  $J_{max}$ .

Notre étude a été réalisée en régime non linéaire. Dans ce régime la fonction  $F(x)$  peut être déterminée par la méthode développée par Pasquini [9]. Cette méthode est basée sur l'identification des valeurs de  $T'_H$  qui correspondent à la même valeur de  $x = h_{ac}/J$  pour des valeurs de  $h_{ac}$  différentes.

Nous allons traiter le développement de la méthode à partir d'un exemple (figure 1.4). Prenons deux courbes  $T'_H(T)$  mesurées aux champs  $h_{ac}^{(1)}$  (courbe #1) et  $h_{ac}^{(2)} = 2h_{ac}^{(1)}$  (courbes #2) et plaçons nous à une température  $T_1$  (voir figure 1.4). La droite verticale  $T = T_1$  coupe les deux courbes en  $A'$  et  $B$ . On a  $T'_{H,A'} = T'_H(h_{ac}^{(1)}/J(T_1))$  et comme  $J_{A'} = J_B = J_{T_1}$ ,  $T'_{H,B} = T'_{H,B}(h_{ac}^{(2)}/J(T_1))$ .

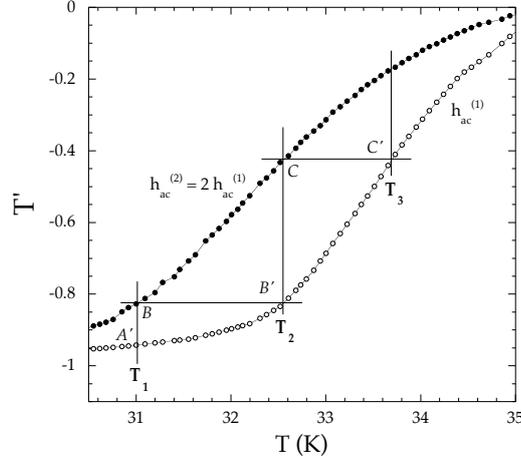


Figure 1.4: *Transmittivité alternative versus température pour deux amplitudes du champ ac excitateur et pour un champ permanent appliqué égal à 0.05 T.*

La méthode va consister à exprimer tous les  $T'_H$  en fonction de  $h_{ac}^{(1)}/J(T_1)$ . Le point de la courbe #1 dont la transmittivité est  $T'_{H,B}$  est  $B'$  à la température  $T_2$  (figure 1.4) :  $T'_{H,B}(h_{ac}^{(2)}/J(T_1)) = T'_{H,B'}(h_{ac}^{(1)}/J(T_2))$ . Les indices  $B$  et  $B'$  sont là à titre indicatif mais il s'agit bien de la même fonction  $T'_H = F$ . On a donc :

$$\frac{h_{ac}^{(2)}}{J(T_1)} = \frac{h_{ac}^{(1)}}{J(T_2)} \quad (1.24)$$

avec  $h_{ac}^{(2)} = 2h_{ac}^{(1)}$ ,  $J(T_2) = J(T_1)/2$  d'une part et  $T'_{H,B} = T'_H(2h_{ac}^{(1)}/J(T_1))$  d'autre part. On peut alors réitérer ce que l'on vient de faire à partir de  $T_2$ . Il vient  $J(T_3) = J(T_2)/2 = J(T_1)/4$ . A  $T_n$ , on a  $J(T_n) = J(T_1)/2^{n-1}$ . En répétant l'opération à partir de différentes valeurs de température, on obtient la courbe  $T'_H(x) = F(x)$  où  $x$  prend des valeurs discrètes égales à  $2^n h_{ac}/J(T_1)$  (avec  $n$  entier).

L'unique limitation de cette méthode est l'erreur grandissante que l'on peut faire lorsqu'on s'approche des deux limites  $T'_H = -1$  et  $T'_H = 0$ . En effet,  $T'_H$  varie lentement près de ces limites : une faible erreur sur  $T'_H$  induit une grande erreur sur  $x$ .

La figure 1.5 présente la fonction  $T'_H = F(x)$  (avec  $x = h_{ac}/J.d$ , où  $d$  est la taille caractéristique de l'échantillon) renormalisée d'après le critère suivant : lorsque  $h_{ac} = J.d$  i.e.  $x = 1$ , le champ alternatif pénètre entièrement dans l'échantillon. Le maximum de dissipation est alors atteint. La partie imaginaire du premier harmonique de la transmittivité  $T''_H$  est alors maximum et  $T'_H \approx -0.4$ . En fonction de la géométrie des échantillons, le maximum de dissipation n'est pas atteint pour  $x = 1$ . Cette différence

a été calculée par Brandt [10]. Nous nous plaçons cependant ici dans l'hypothèse où le maximum a lieu pour  $x = 1$ .

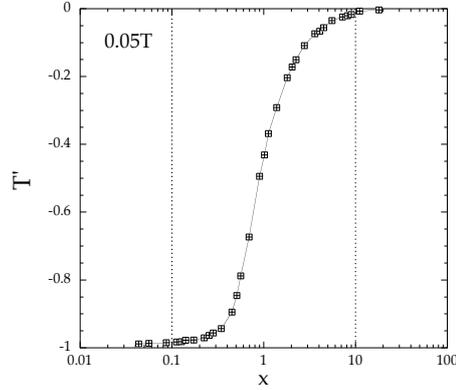


Figure 1.5: *Dépendance de la fonction  $F$  en fonction de  $x \propto h_{ac}/J.d$  pour un champ permanent appliqué égal à  $0.05 T$ . Les traits pointillés délimitent la gamme exploitable de la courbe.*

La forme de  $F(x)$  dépend du type de piégeage, (faiblement) du taux de relaxation, de la forme de l'échantillon (couche mince ou épaisse) et du type de mesure magnétique (local ou non local)

En inversant la fonction  $F$ , on peut, à  $T$  et  $\omega$  données, déterminer  $J$  :

$$\frac{h_{ac}}{Jd} = F^{-1}(T_H) \quad (1.25)$$

La dépendance du courant avec la température est présentée figure 1.6.

Enfin, la technique de transmittivité alternative permet l'étude des effets dynamiques qui n'a pas été réalisée ici. En effet, la fréquence d'excitation  $\omega$  est telle que  $E \sim \omega$ . Les courbes  $J(\omega)$  déduites de la dépendance en fréquence de la transmittivité  $T_H(\omega)$  permettent de déterminer le taux de relaxation. Ces mesures sont complémentaires des mesures de relaxation magnétique, de transport ou des mesures d'aimantation en champ pulsé. Elles couvrent chacune une région du diagramme  $E(J)$  caractérisant la dynamique du système comme le montre la figure 1.7.

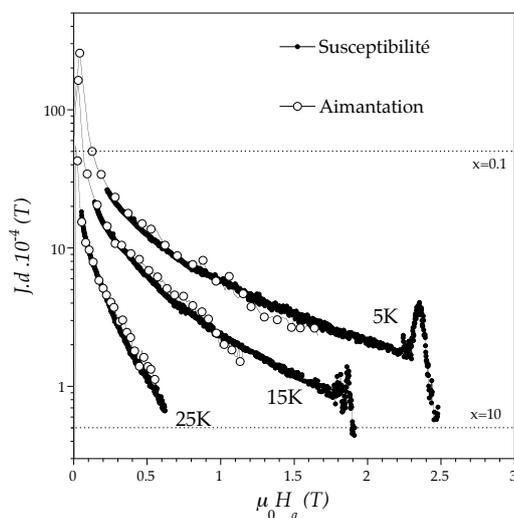


Figure 1.6: *Courant critique en fonction du champ magnétique. Les symboles pleins sont issus des mesures de susceptibilité alternative avec un champ ac de 5 Gauss. Les symboles vides sont issus de mesures d'aimantation. La complémentarité des deux mesures permet de balayer une grande gamme de champ.*

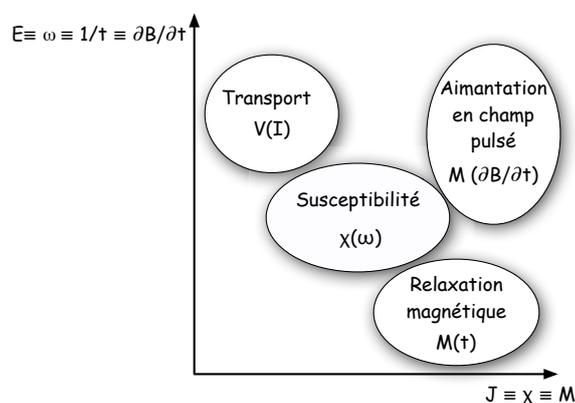


Figure 1.7: *Représentation schématique de la complémentarité des mesures de transport, de relaxation magnétique, de transmittivité alternative et d'aimantation en champ pulsé dans la détermination des courbes  $E(J)$  caractérisant le piégeage et la dynamique du système.*

# Bibliographie

- [1] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **55**, 14513 (1997) et **58**, 6523 (1998),
- [2] M.J. Qin et al., *ibid*, **54**, 7536 (1996),
- [3] C.J. van der Beek et al., Physica C, **258**, 105 (1996)
- [4] F. Gömöry, Supercond. Sci. Technol., **10**, 523 (1997)
- [5] C.J. van der Beek, V.B. Geshkenbein et V.M. Vinokur, Phys. Rev. B, **48**, 3393–3403 (1993)
- [6] J. Gilchrist et M. Konczykowski, Physica C, **212**, 43 (1993)
- [7] R. Prozorov et al., J. Appl. Phys., **76**, 11 (1994)
- [8] D.T. Fuchs et al., Phys. Rev. Lett., **80**, 4971–4974 (1998)
- [9] G. Pasquini et al., Phys. Rev. B, **59**, 9627–9636 (1999)
- [10] E.H. Brandt, Phys. Rev. B, **58**, 6523 (1998)

## **Annexe C :**

# **Autre contribution**

Cette annexe présente la publication issue d'une collaboration avec le groupe du Pr. G. W. Crabtree. Seule une partie des mesures de dépendances angulaires du champ critique supérieur  $H_{c2}(\theta)$  par chaleur spécifique ont été réalisées au laboratoire avec René Brusetti. L'analyse a été effectuée par le groupe américain. Il s'agissait d'expliquer l'écart au comportement classique (Ginzburg-Landau anisotrope).

## Two-band effects in the angular dependence of $H_{c2}$ of $\text{MgB}_2$ single crystals

A. Rydh,\* U. Welp, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree

Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, USA

R. Brusetti, L. Lyard, and T. Klein

Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, CNRS, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble, France

C. Marcenat

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, SPSMS, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, France

B. Kang, K. H. Kim, K. H. P. Kim, H.-S. Lee, and S.-I. Lee

NCRICS and Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Republic of Korea

(Received 29 July 2003; published 28 October 2004; publisher error corrected 16 December 2004)

The angular dependence of the upper critical field  $H_{c2}$  of  $\text{MgB}_2$  single crystals is studied at various temperatures by means of specific-heat and transport measurements in magnetic fields up to 17 T. Clear deviations from Ginzburg–Landau behavior are observed at all temperatures and are explained by two-band effects. The angular dependence and temperature dependence of the deviations are in qualitative agreement with theoretical predictions based on band-structure calculations. Quantitative agreement is obtained with an interband coupling slightly stronger than the calculated one, enabling band-structure anisotropies and interband coupling strength to be experimentally estimated. This provides a pathway to the study of disorder and doping effects in  $\text{MgB}_2$ .

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.132503

PACS number(s): 74.25.Bt, 74.25.Dw, 74.25.Fy, 74.25.Op

The emergence of new theoretical works with close experimental connections has significantly deepened the understanding of the properties of magnesium diboride ( $\text{MgB}_2$ ). Despite the fact that the superconducting properties of  $\text{MgB}_2$  with its fairly simple atomic structure were just recently discovered,<sup>1</sup> this phonon mediated *s*-wave superconductor has already been the subject of intense and numerous studies<sup>2</sup> due to its exotic properties arising from a complex, disconnected, multiband Fermi surface. Band-structure calculations have demonstrated that the Fermi surface is composed of pairs of three-dimensional  $\pi$  bands and quasi-two-dimensional (2D)  $\sigma$  bands.<sup>3</sup> This effective two-band structure has been confirmed by de Haas–van Alphen (dHvA) measurements<sup>4</sup> and angle-resolved photoemission spectroscopy.<sup>5</sup>

The superconducting properties of the two sets of bands are quite different, due to the low overlap of the orthogonal  $\sigma$ - and  $\pi$ -band wave functions. The superconducting gap ranges from 1.5 to 3.5 meV on the  $\pi$  bands and from 5.5 to 8 meV on the strongly superconducting  $\sigma$  bands.<sup>6</sup> This double-gap nature has been verified by tunneling experiments,<sup>7–9</sup> heat capacity measurements,<sup>10</sup> Raman,<sup>11</sup> and point contact spectroscopy.<sup>12,13</sup>

Theoretically, two-band superconductivity has a history starting well before  $\text{MgB}_2$ .<sup>14–16</sup> Through theoretical advances, a fairly unified picture has emerged with predictions that can be experimentally substantiated.<sup>6,17–26</sup> One of the salient predictions associated with a pronounced two-band effect is a difference between the coherence length anisotropy  $\gamma_\xi = \xi_{ab}/\xi_c$  (Refs. 19–22) and the penetration depth anisotropy  $\gamma_\lambda = \lambda_c/\lambda_{ab}$ ,<sup>23,24</sup> both of which become temperature dependent with opposite tendencies. For  $\text{MgB}_2$ , a strong decrease of  $\gamma_\xi = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  from  $\gamma_\xi(0) \sim 5$  to  $\gamma_\xi(T_c) \approx 2$  is found experimentally,<sup>27–32</sup> while controversy remains about the ex-

perimental temperature dependence of  $\gamma_\lambda$ .<sup>31–33</sup>

In this Brief Report we present evidence of clear deviations of the angular dependence of  $H_{c2}$  from the anisotropic Ginzburg–Landau (GL) description. The  $H_{c2}(T, \theta)$  transition of  $\text{MgB}_2$  single crystals was determined from resistivity measurements and specific heat with excellent agreement between the two. With a slight adjustment of some of the parameters supplied by band-structure calculations, good quantitative agreement is found between theory<sup>22</sup> and experiment, yielding fundamental estimates of band-structure anisotropies and the interband coupling strength.

Several  $\text{MgB}_2$  crystals with typical dimensions 50–250  $\mu\text{m}$  were obtained through a high-pressure heat treatment of a mixture of Mg and B in excess Mg as described elsewhere.<sup>34</sup> The crystals had  $T_c$  values of 34–36 K, residual resistivity ratios (RRR)  $\sim 3.5$ , and a  $H_{c2}^c(0) \approx 3.5$  T. Transport measurements (sample A) were performed using standard ac techniques at 23 Hz. For the specific-heat measurements, each crystal was mounted on top of a flattened 12.7  $\mu\text{m}$  chromel/constantan thermocouple junction. Small temperature oscillations of the sample were induced by either a resistive heater wire (sample B, Argonne and NHMFL) or by modulating the temperature of the copper base<sup>35</sup> (sample C, Grenoble).

Figure 1 shows the transitions from resistivity (top) and specific heat (bottom) as a function of angle at  $T=27.5$  K and  $T=25.0$  K, respectively. The resistive transitions were measured at a relatively high current density to suppress the effects of surface superconductivity at the well-shaped crystal surfaces, as discussed in Ref. 36. Restrictions on the current to avoid heating from the Ohmic contacts limited the transport measurements to temperatures  $T/T_c > 0.7$ . The value of  $H_{c2}(\theta)$  was determined through a linear extrapolation of the steep drop to zero resistivity as shown by the

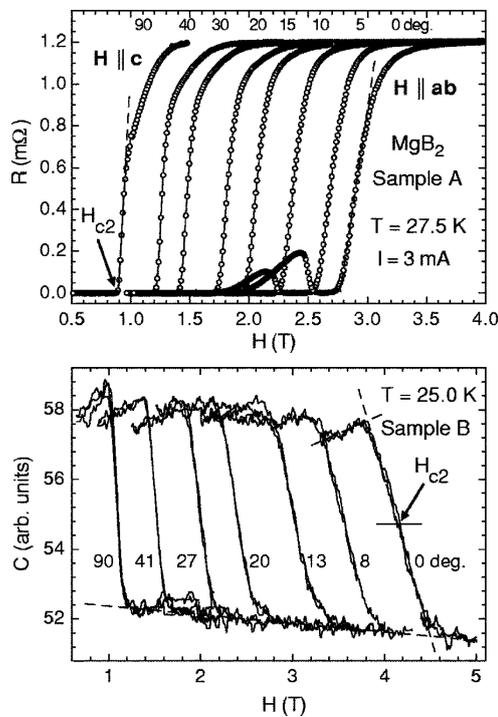


FIG. 1. Top, resistive  $H_{c2}$  transition at  $T=27.5$  K as a function of magnetic field  $H$  and angle  $\theta$  from the basal plane. Bottom, specific heat signature at  $T=25.0$  K for sample B.

dashed lines in the top panel.<sup>36</sup> The appearance of the peak effect just below  $H_{c2}$  for some angles is evident in the figure. The thermodynamic signature of  $H_{c2}$  was defined from the midpoint of the specific heat transitions, as illustrated in the bottom panel. The choice of definition was checked not to be significant. It is interesting to note that the specific heat step height is fairly independent of the field direction. This is in agreement with GL theory, where the step height should scale with  $T(dH_c/dT)^2$ , where  $H_c$  is the (isotropic) thermodynamic critical field. Possible deviations from a constant step height arising from two-band effects are too small to be resolved in the current data due to uncertainties in the experimental method.

Clear deviations from an anisotropic GL description are, however, seen in the angular dependence of  $H_{c2}$ . In Fig. 2, the  $H_{c2}(\theta)$  curves are shown for two selected temperatures together with corresponding fits to the effective mass description  $H_{c2}^{GL}(\theta) = H_{c2}^{ab}/(\cos^2\theta + \gamma_\xi^2 \sin^2\theta)^{1/2}$ . The relative deviations are fairly small at 12.1 K as compared to 25.0 K. They are nevertheless clearly discernible at all temperatures and are reproducible between different measuring setups, samples, and methods. Resistive measurements by Eltsev *et al.* displayed similar deviations but were not analyzed in detail.<sup>37</sup> Deviations were also reported at 33 K using torque measurements.<sup>38</sup> The latter, however, suffer from the inability to measure  $H_{c2}$  along the symmetry axes. Deviations from GL behavior have also been observed on thin films.<sup>39</sup>

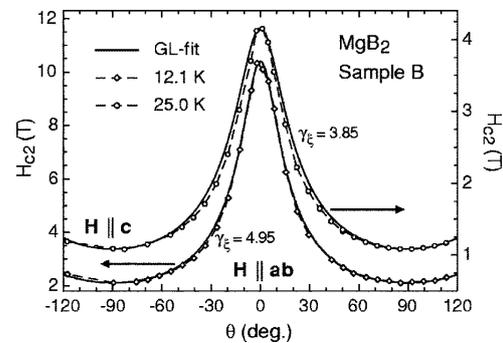


FIG. 2. Angular dependence of the upper critical field at 12.1 K and 25.0 K. The solid lines correspond to the GL theory. Small, but clear and consistent deviations from the anisotropic, effective-mass description are seen.

The deviations from GL behavior are illuminated by plotting the ratio  $\mathcal{A} = [H_{c2}(\theta)/H_{c2}^{GL}(\theta)]^2$  as a function of  $\cos^2\theta$  as shown in Fig. 3. When the field is directed along the  $c$  axis or within the basal plane there are no deviations, since the experimental  $H_{c2}^{ab}$  and  $H_{c2}^c$  were used as parameters for the GL-fit ( $\mathcal{A}=1$ ) at each temperature. The shape of the deviations as a function of angle is similar for all temperatures, with a maximum amplitude at around  $\theta=20^\circ-30^\circ$ , i.e., for  $\cos^2\theta \sim 0.9$ .

The maximum amplitude of  $\mathcal{A}(\theta)$  is plotted as a function of temperature in Fig. 4 (top). Good agreement is found between the data on all the samples, illustrating the fundamental and consistent nature of the deviations. The amplitude is relatively small at low temperatures and reaches a maximum slightly below  $T_c$ . By comparing the temperature dependence of  $\mathcal{A}_{max}$  with that of  $\gamma_\xi$  (bottom panel) one can see that the maximum of  $\mathcal{A}_{max}(T)$  occurs at intermediate values of  $\gamma_\xi$ .

The general experimental features of  $H_{c2}(T, \theta)$  can be excellently described by the recent theory of the angular depen-

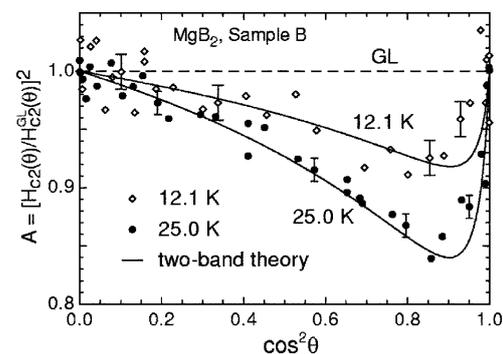


FIG. 3. Ratio  $\mathcal{A} = [H_{c2}(\theta)/H_{c2}^{GL}(\theta)]^2$  as a function of  $\cos^2\theta$  for the two temperatures of Fig. 2. The dashed line  $\mathcal{A}=1$  corresponds to the GL description with a separate anisotropy parameter  $\gamma_\xi = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  for each temperature as illustrated in Fig. 2. Solid curves are given by two-band theory with best-fit parameters as discussed in the text.

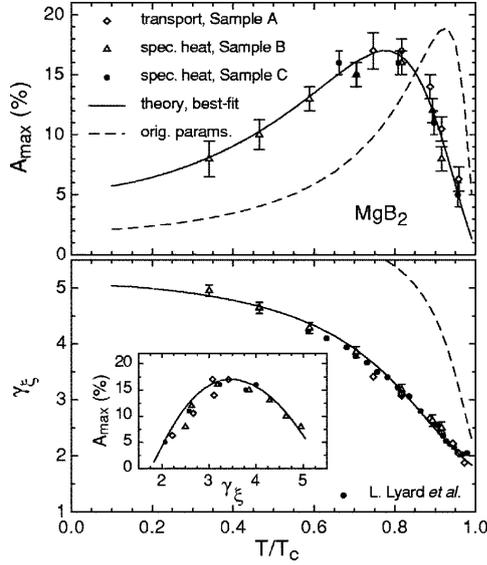


FIG. 4. Top, maximum deviations of  $\mathcal{A}(\theta)$  from the GL theory as a function of reduced temperature. The dashed curve is taken from Ref. 22. Bottom, temperature dependence of the experimental anisotropy  $\gamma_\xi$ . Solid circles are taken from Ref. 29. Other symbols are as above. The inset shows  $A_{max}$  as a function of anisotropy, illustrating maximum deviations at intermediate values of  $\gamma_\xi$  where both bands contribute equally. Parameters for the theoretical curves are given in Table I.

dence of dirty two-band superconductors.<sup>22</sup> The two-band theory requires as input (i) band anisotropies  $\gamma_\sigma$  and  $\gamma_\pi$ , (ii) a ratio of the diffusion constants in the two bands, e.g.,  $r_x = D_{\pi,x}/D_{\sigma,x}$ , and (iii) the matrix of effective coupling constants  $\Lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta}^*$ , where  $\lambda_{\alpha\beta}$  are the electron-phonon coupling constants and  $\mu_{\alpha\beta}^*$  are the Coulomb pseudopotentials ( $\alpha$  and  $\beta$  are indices for the  $\sigma$  and  $\pi$  bands). The theoretical dependencies of  $\mathcal{A}(T)$  and  $\gamma_\xi(T)$  obtained by using coupling constants and anisotropies as supplied by band-structure calculations<sup>18,25</sup> are illustrated by the dashed curves in Fig. 4. It is clear that, while qualitatively similar, the theoretical curves are displaced closer to  $T_c$  and the predicted anisotropy is higher than the experimental one.

To find the set of parameter values that would best describe the data, we allowed the parameters  $\gamma_\sigma$ ,  $\gamma_\pi$ ,  $r_x$ ,  $\Lambda_{\sigma\sigma}$ , and  $\Lambda_{\pi\pi}$  to vary freely. The off-diagonal  $\Lambda$ -parameters were calculated from the constraints arising from the value of  $T_c$  (Ref. 20) and the requirement of detailed balance,  $\Lambda_{\sigma\pi}/\Lambda_{\pi\sigma} = N_\sigma/N_\pi$ , where  $N_\alpha$  is the partial density of states. It is useful to know that  $\gamma_\xi(0) \approx \gamma_\sigma$  and that the overall change in anisotropy can be estimated as  $\gamma_\xi(0)/\gamma_\xi(T_c) \approx \sqrt{1 + S_{12}r_z}$ , where  $S_{12} \approx \Lambda_{\sigma\pi}\Lambda_{\pi\sigma}/(\Lambda_{\sigma\sigma} - \Lambda_{\pi\pi})^2$  is the reduced interband coupling strength and  $r_z = r_x(\gamma_\sigma/\gamma_\pi)^2$ .<sup>22</sup> The optimum fit parameters are listed in Table I. The corresponding fit curves, included in Figs. 3 and 4, give an excellent account of all the data. We note that calculations<sup>14,20</sup> using the obtained parameters give a reasonable gap anisotropy,

TABLE I. Parameters used in the theoretical computations.

Parameter	Predicted value <sup>a</sup>	Experimental value
$\gamma_\pi$	0.82	$1.02 \pm 0.05$
$\gamma_\sigma$	6.3	$5.45 \pm 0.10$
$1/r_x = D_{\sigma,x}/D_{\pi,x}$	0.2	$0.23 \pm 0.02$
$\begin{pmatrix} \Lambda_{\sigma\sigma} & \Lambda_{\sigma\pi} \\ \Lambda_{\pi\sigma} & \Lambda_{\pi\pi} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.81 & 0.115 \\ 0.091 & 0.278 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.695 & 0.177 \\ 0.140 & 0.260 \end{pmatrix}$

<sup>a</sup>As predicted by band-structure calculations.  $\Lambda$  values are taken from Ref. 25 and  $\gamma$  values are obtained from Ref. 18. The parameter  $1/r_x = 0.2$  was taken from the experimental observations of an enlarged vortex core (Ref. 26).

$\Delta_\pi/\Delta_\sigma \approx 0.38$  and that the parameter value  $1/r_x \approx 0.23$  is in good agreement with the observation of an enlarged vortex core.<sup>26,40</sup>

The most notable change of the parameters in Table I with respect to the band-structure results is the strong enhancement of the interband coupling, as reflected by an increase of  $S_{12}$  from 0.034 to 0.105. In addition, the  $\sigma$ -band anisotropy was found to be smaller and the  $\pi$  band almost isotropic. A probable explanation for the differences in parameter values is a slight, sample dependent variation of the band structure as seen, for example, in detailed comparisons between dHvA data and theoretical predictions.<sup>4</sup> A possible reason for the difference in interband coupling is also a theoretical overestimation of the off-diagonal Coulomb pseudopotentials (see discussion in Ref. 41) resulting in too low values of  $\Lambda_{\sigma\pi}$  and  $\Lambda_{\pi\sigma}$ . Unfortunately, no independent, experimental probe of the off-diagonal coupling constants is available at present. The present theoretical analysis neglects interband scattering. However, by evaluating the corrections to the components of the upper critical fields arising from the inclusion of weak interband scattering, we conclude that it is unlikely that this scattering is responsible for differences between the calculated and experimental values (e.g., for the lower value of  $\gamma_\sigma$ ).<sup>42</sup>

MgB<sub>2</sub> single crystals are usually described as fairly clean, with the  $\sigma$  band probably in the clean limit and the  $\pi$  band probably in the dirty limit.<sup>4,40,43</sup> The temperature dependence of  $\gamma_\xi$  measured on crystals similar to ours has recently been described successfully within the clean-limit formalism.<sup>21</sup> However, these calculations require modifications of coupling and band anisotropies from the predicted values similar to those found here. To our knowledge, a clean-limit calculation of the angular dependence of  $H_{c2}$  has not yet been presented. The theoretical analysis used here should be valid for the dirty  $\pi$  band in the entire temperature range and for a clean  $\sigma$  band at sufficiently high temperatures, where this band is described by GL theory. One could expect deviations from the present two-band theory at low temperatures arising from the Fermi surface structure of the clean  $\sigma$  band. This cannot be ruled out entirely, but a theoretical estimate of its importance has, to our knowledge, not yet been presented. Since our results show that the deviations decrease with decreasing temperature at low temperature, opposite to the expected single-band, clean-limit behavior, we believe that our experiments are accurately described within the present the-

oretical framework of two-band superconductivity. However, clean-limit effects and strong coupling corrections may, to some degree, alter the absolute values of the determined parameters.

In summary, we have studied the angular dependence and temperature dependence of the upper critical field of  $\text{MgB}_2$  single crystals by means of heat capacity and transport measurements. Clear two-band effects are found in both  $H_{c2}(\theta)$  and the temperature dependence of the upper critical-field anisotropy  $\gamma_c(T)$ . The experiments are well explained by the theory,<sup>22</sup> providing a deep understanding of the microscopic parameters describing the system. This work thus points out

a pathway to the study of disorder and doping effects in  $\text{MgB}_2$ , with great implications for future applications.

Support was provided through U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, under Contract No. W-31-109-ENG-38, the Consortium for Nanoscale Research at Argonne National Laboratory and the University of Chicago, the Fulbright Program and the Sweden-America Foundation (A.R.), and by the Ministry of Science and Technology of Korea. We thank A. A. Golubov for discussions and S. Hannahs, T. Murphy, and E. Palm for assistance with measurements at NHMFL.

\*Electronic address: rydh@anl.gov

- <sup>1</sup>J. Nagamatsu *et al.*, Nature (London) **410**, 63 (2001).
- <sup>2</sup>For extensive reviews, see Special edition on  $\text{MgB}_2$ , edited by W. Kwok, G. Crabtree, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Physica C **385**, 1–312 (2003).
- <sup>3</sup>J. Kortus *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4656 (2001); K. D. Belashchenko *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 092503 (2001).
- <sup>4</sup>E. A. Yelland *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 217002 (2002); A. Carrington *et al.*, *ibid.* **91**, 037003 (2003); J. R. Cooper *et al.*, Physica C **385**, 75 (2003).
- <sup>5</sup>H. Uchiyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 157002 (2002).
- <sup>6</sup>H. J. Choi *et al.*, Nature (London) **418**, 758 (2002).
- <sup>7</sup>F. Giubileo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 177008 (2001).
- <sup>8</sup>M. Iavarone *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 187002 (2002).
- <sup>9</sup>H. Schmidt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 127002 (2002).
- <sup>10</sup>F. Bouquet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047001 (2001); F. Bouquet *et al.*, *ibid.* **89**, 257001 (2002); F. Bouquet *et al.*, Europhys. Lett. **56**, 856 (2001).
- <sup>11</sup>X. K. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 157002 (2001).
- <sup>12</sup>P. Szabó *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 137005 (2001).
- <sup>13</sup>R. S. Gonnelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 247004 (2002).
- <sup>14</sup>H. Suhl *et al.*, Phys. Rev. Lett. **3**, 552 (1959).
- <sup>15</sup>A. A. Golubov and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **55**, 15146 (1997).
- <sup>16</sup>S. V. Shulga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1730 (1998).
- <sup>17</sup>A. Y. Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 087005 (2001).
- <sup>18</sup>A. Brinkman *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 180517(R) (2002).
- <sup>19</sup>P. Miranović *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 221 (2003).
- <sup>20</sup>A. Gurevich, Phys. Rev. B **67**, 184515 (2003).
- <sup>21</sup>T. Dahm and N. Schopohl, Phys. Rev. Lett. **91**, 017001 (2003); T. Dahm *et al.*, cond-mat/0304194 (unpublished).
- <sup>22</sup>A. A. Golubov and A. E. Koshelev, Phys. Rev. B **68**, 104503 (2003).
- <sup>23</sup>V. G. Kogan, Phys. Rev. B **66**, 020509(R) (2002); Phys. Rev. Lett. **89**, 237005 (2002).
- <sup>24</sup>A. A. Golubov *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 054524 (2002).
- <sup>25</sup>A. A. Golubov *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 1353 (2002).
- <sup>26</sup>A. E. Koshelev and A. A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **90**, 177002 (2003).
- <sup>27</sup>M. Angst *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 167004 (2002).
- <sup>28</sup>U. Welp *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 012505 (2003).
- <sup>29</sup>L. Lyard *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 180502(R) (2002).
- <sup>30</sup>Y. Machida *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 094507 (2003).
- <sup>31</sup>M. Zehetmayer *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 052505 (2002).
- <sup>32</sup>R. Cubitt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 157002 (2003).
- <sup>33</sup>L. Lyard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 057001 (2004).
- <sup>34</sup>C. U. Jung *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 184519 (2002).
- <sup>35</sup>J. E. Graebner, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1123 (1989).
- <sup>36</sup>A. Rydh *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 172502 (2003).
- <sup>37</sup>Yu. Eltsev *et al.*, Physica C **378-381**, 61 (2002).
- <sup>38</sup>M. Angst *et al.*, Physica C **385**, 143 (2003); M. Angst *et al.*, cond-mat/0304400 (unpublished); M. Angst and R. Puzniak, in *Focus on Superconductivity*, edited by B. P. Martins (Nova Science Publishers, New York, 2004), pp. 1–49.
- <sup>39</sup>C. Ferdeghini *et al.*, Eur. Phys. J. B **30**, 147 (2002).
- <sup>40</sup>M. R. Eskildsen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 187003 (2002).
- <sup>41</sup>I. I. Mazin and V. P. Antropov, Physica C **385**, 49 (2003).
- <sup>42</sup>In the main order with respect to the interband scattering rate  $\Gamma_{\sigma\pi}$ , interband impurity scattering acts as a pair breaker, homogeneously suppressing  $T_c$  and both components of  $H_{c2}$  without modifying the anisotropy. The leading corrections to the anisotropy have the order  $\Gamma_{\sigma\pi}\Lambda_{\pi\sigma}/\Lambda_{\sigma\sigma}$  meaning that the relative change of anisotropy due to the interband scattering at any temperature has to be significantly smaller than the relative change of  $T_c$ . In addition, the correction to the basal-plane upper critical field has an extra small factor  $1/\sqrt{r_z}$ .
- <sup>43</sup>J. W. Quilty *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 207006 (2003).

## Résumé :

“MgB<sub>2</sub>, un supraconducteur **conventionnel exotique**”... Derrière cette qualification apparemment antinomique se cache la grande originalité du composé qui fut le sujet de mon travail. **Conventionnel** dans son mécanisme de couplage électron-phonon, MgB<sub>2</sub> est **exotique** de part la présence de deux gaps supraconducteur faiblement couplés. L’existence de ces deux gaps va alors conduire à un comportement “pathologique” des paramètres fondamentaux de la supraconductivité : la **longueur de cohérence**  $\xi$  et la **profondeur de pénétration**  $\lambda$ .

Alors qu’un consensus sur la **nature multigap** de MgB<sub>2</sub> s’est rapidement établi, les résultats publiés concernant ces paramètres fondamentaux et ceux des champs critiques associés présentaient une dispersion déconcertante. Mon travail s’inscrit dans cette période floue expérimentale. Il allie deux techniques complémentaires : la **magnétométrie à microsondes de Hall** et la **chaleur spécifique alternative**. Nous présentons tout d’abord une étude thermodynamique du **diagramme de phases  $H$ - $T$**  effectuée sur des **monocristaux**. Des mesures de chaleur spécifique ont permis de déterminer le champ critique supérieur  $H_{c2}$ . Le champ critique inférieur  $H_{c1}$  a lui été évalué par des mesures magnétiques. Sa détermination a nécessité une étude approfondie des **mécanismes de pénétration des vortex**. La répartition spatiale de l’induction magnétique obtenue avec un réseau de microsondes sur une collection d’échantillons de rapports de dimensions différents a mis en évidence la présence de **barrières géométriques** retardant l’entrée des vortex. La prise en compte de ces barrières est essentielle à la déduction de  $H_{c1}$ .

L’**anisotropie des champs critiques** présente une **dépendance en température** due à la présence de deux paires de bandes supraconductrices faiblement couplés et dont l’influence relative varie en fonction de la position dans le diagramme  $H$ - $T$ . Cette présence conduit également à une évolution de  $\lambda$  et  $\xi$  **en fonction du champ magnétique** que nous présentons ici.

Enfin, une étude d’échantillons **dopés et irradiés** a été abordée. L’effet de la substitution de  $Mg$  par  $Al$  modifie le dopage électronique et les champs critiques. En revanche, l’effet du désordre ponctuel introduit par l’irradiation aux électrons conduit à une brutale augmentation de l’effet de pic dont l’origine reste encore à établir.

---

**Mots-clés :** Supraconductivité, Transitions de phases, Vortex, Irréversibilité, Magnétométrie à sonde Hall, Chaleur spécifique.

---

## Abstract :

“MgB<sub>2</sub> : an **exotic conventional** superconductor”..... Behind this apparently paradoxical qualification is hiding the great originality of the system which was the subject of my work. **Conventional** in the electron-phonon coupling mechanism, MgB<sub>2</sub> is **exotic** in the presence of two weakly coupled superconducting gaps. The existence of those two gaps leads to a “pathological” behaviour of the fundamental parameters : the **coherence length**  $\xi$  and **penetration depth**  $\lambda$ .

Whereas a consensus on the **multigap nature** of MgB<sub>2</sub> was quickly established, the published values of these fundamental parameters and of the associated critical fields expressed a disconcerting dispersion. My work falls under this period of browsing of the MgB<sub>2</sub> properties. It has the originality to use complementary techniques: **Hall-probe magnetometry** and **alternative specific heat**. First, we present a thermodynamic study of the  **$H$ - $T$  phase diagram** carried out on single crystals. Specific heat measurements enabled the determination of the upper critical field  $H_{c2}$ . The lower critical field  $H_{c1}$  has been deduced from magnetic measurements. Its determination required a thorough study of the **penetration mechanisms of the vortices**. The field distribution deduced from Hall probe array measurements on a serie of samples with various size ratios highlighted the presence of the **geometrical barriers** that delay the entry of the vortices. It is essential to take into account these barriers in the deduction of  $H_{c1}$ .

The **anisotropy of the critical fields** is **temperature dependent** due to the existence of two pairs of slightly coupled superconductive bands whose relative influence varies according to the position in the phase diagram  $H$ - $T$ . This leads to a **field dependence of these fundamental parameters**.

Finally, a study of **doped and irradiated** samples were performed. The substitution of  $Mg$  by  $Al$  modifies the electronic doping and the critical fields. On the other hand, the effect of disorder introduced by electron irradiation led to a brutal increase of the peak effect which still remains to be explained.