



Etude de supraconducteurs mésoscopiques par nanocalorimétrie

Florian Ong

► To cite this version:

Florian Ong. Etude de supraconducteurs mésoscopiques par nanocalorimétrie. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00184585

HAL Id: tel-00184585

<https://theses.hal.science/tel-00184585>

Submitted on 31 Oct 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.

THESE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Spécialité : Physique de la matière condensée

présentée et soutenue publiquement par

Florian Ong

le 28 septembre 2007

ETUDE DE SUPRACONDUCTEURS
MESOSCOPIQUES PAR NANOCALORIMETRIE

Composition du jury :

Franck Hekking	Président du jury
Jukka Pekola	Rapporteur
Hugues Pothier	Rapporteur
Hélène Bouchiat	Examinatrice
Christophe Marcenat	Examineur
Olivier Bourgeois	Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Institut Néel, CNRS/UJF - GRENOBLE

Ce mémoire est dédié à mes grands parents

*En mémoire de ceux que l'absurdité des Hommes m'a privé de connaître
Emportés dans la spirale d'un Cambodge en perte de repères*

*Et en hommage à ceux que j'espère connaître encore longtemps
Indéfectibles sources d'espoir envers la nature humaine*

Remerciements

J'ai effectué mes travaux de thèse au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT, CNRS Grenoble), dont les activités se sont poursuivies au sein de l'Institut Néel à partir de janvier 2008. Je tiens d'abord à remercier Jacques Chaussy et Olivier Bourgeois de m'avoir accueilli dans leur groupe. L'immense travail qu'ils ont réalisé en amont ainsi que l'excellente ambiance au sein de l'équipe m'ont permis d'obtenir rapidement des résultats, ce qui est une chance dont je n'ai pris conscience que progressivement, à la lueur de témoignages de camarades doctorant-e-s moins fortuné-e-s.

La bonne humeur, l'extrême disponibilité et l'insatiable curiosité scientifique d'Olivier Bourgeois m'ont permis de m'épanouir durant ces trois années. Je le considère aujourd'hui comme une chance car à la sortie du DEA, le choix de la thèse s'apparente beaucoup à une loterie. La réalité de l'environnement du laboratoire d'accueil échappe souvent au candidat, qui parfois déchantait rapidement, pris au piège pour trois ans ou plus : peu d'écoute ou de considération de ses "supérieurs", censure de l'initiative personnelle, esseulement... Je tiens à mentionner ce fait car nombre d'ami-e-s – physicien-ne-s ou relevant d'autres disciplines – rencontré-e-s tout au long de ma formation en ont fait l'amère expérience, abandonnant pour cette raison unique mais usante tout attrait pour la recherche. Cela n'a pas été mon cas, et je le dois pour beaucoup à Olivier, mon directeur de thèse certes "officieux" mais on ne peut plus effectif, qui a toujours fait preuve envers moi de confiance et de patience.

Mes remerciements suivants vont à la Région Rhône-Alpes qui a financé ce travail et à mes directeurs de thèse cette fois-ci "officiels", que je n'ai que peu croisés mais qui ont toutefois accepté de prêter leur nom à mes dossiers administratifs, Olivier n'étant pas encore "habilité" à y apposer le sien. Il s'agissait, successivement (et pour tout un tas de raisons), de Jacques Chaussy, Roger Maynard et enfin Jacques Richard.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Hugues Pothier et Jukka Pekola, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Franck Hekking, Hélène Bouchiat et Christophe Marcenat, qui m'ont fait l'honneur de siéger dans le jury.

Je tiens ensuite à remercier tous autres les membres de l'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" qui m'ont apporté leur aide technique, leurs conseils et qui ont contribué à rendre cette thèse agréable et enrichissante dans ses à-côtés : Jean-Luc Garden, Hervé Guillou, Emmanuel André, Pierre Lachkar, sans oublier les thésards de l'équipe, Jean-Savin Héron et Benoit Vianay. Au passage je souhaite beaucoup de réussite à Ger-

main Souche, dont la thèse a commencé dans la continuité de la mienne qui s'achève.

Merci à Sergey Skipetrov, du LPMMC, grâce à qui j'ai pu découvrir les joies du formalisme de Ginzburg-Landau dépendant du temps, et bien d'autres belles choses. Sergey s'est montré un physicien accessible et, particularité notable pour un théoricien, s'est révélé très sensible aux réalités et contraintes des expériences menées en parallèle de ses calculs !

Au CRTBT comme à l'Institut Néel, j'ai pu bénéficier de l'aide technique de nombreux services ou pôles, sans l'efficacité desquels cette thèse n'en serait peut-être encore qu'à ses débuts... Ainsi de tout le pôle Nanofab pour ce qui est de la micro- ou nanofabrication en salle blanche : Thierry Fournier, Khaled Ayadi, Thierry Crozes, Bruno Fernandez et Christophe Lemaunias. Ensuite le pôle d'électronique, dont le savoir-faire a permis la conceptualisation et la réalisation d'éléments clef dans la chaîne de mesure que j'ai utilisée : Jean-Louis Bret, Olivier Exshaw, Guillaume Bres, Maurice Grollier, Christophe Guttin, Jean-Luc Mosselin, Julien Minet, Gérard Simiand. Je tiens à exprimer ma reconnaissance particulière à Pierre Brosse-Marion pour tout son savoir-faire en cryogénie, mais aussi pour moult autres services annexes, comme la brasure du cadre cassé de mon vélo ou le dénichage d'un vieil alternateur pour des expériences d'autonomie énergétique... Enfin, merci à Philippe Gandit pour m'avoir fait faire la connaissance de son réfrigérateur à dilution, et pour en avoir tenu le rôle de mode d'emploi vivant avec beaucoup de disponibilité et de patience.

Je tiens à saluer tous les thésards et stagiaires que j'ai côtoyés et qui ont contribué à la bonne atmosphère de la vie au laboratoire. Certains sont encore là, d'autres partis. Citer des noms serait trop long, et j'ai trop peur d'en oublier, alors je mentionnerai seulement Pascale Diener, qui a eu la gentillesse de (commencer à) relire mon manuscrit de thèse.

Enfin, ces remerciements seraient incomplets sans évoquer l'environnement extra-professionnel qui m'a permis, plus ou moins directement, de m'intéresser à la physique puis de m'y consacrer.

D'abord, la passion pour une discipline se révèle bien souvent au contact d'un professeur marquant, qui réussit à nous faire cerner lumineusement la subtile cohérence de l'édifice qu'il enseigne. En ce qui me concerne, deux personnes ont contribué en particulier à cette construction. La première est Gérard Vuillequey, instituteur à l'école primaire de Verzé, qui a éveillé ma curiosité pour les sciences naturelles, entre autres en faisant revivre une magnifique maquette articulée du système solaire qui prenait la poussière dans un placard. La seconde personne déterminante a été Stéphane Olivier, professeur de physique en classes préparatoires, dont la culture et la clarté des explications ont achevé de me convaincre que la physique était un monde qui méritait que l'on s'y arrête... Je tiens donc à leur exprimer toute ma considération.

Ensuite, je remercie ma famille. Mes parents, grâce à qui j'ai pu entreprendre ces études, et qui m'ont soutenu tout au long. Mes deux soeurs, Anne-Sophie qui a soutenu

sa thèse deux jours avant la mienne (!), et Elodie qui en prend également le chemin. Quelques années encore, courage Boubz... Enfin mon frère Bruno, et toute sa joyeuse petite famille.

Pour finir, une pensée spéciale pour la Bonne Heure, son monde et ses habitant-e-s, grâce à qui ces trois années de thèse ne furent pas faites que de physique, loin de là. Merci à Elodie, Christina, Myriam, Laura, Sylvain et Gilles pour ces moments de partage, de théâtre, de musique...

Grenoble, jeudi 18 octobre 2007

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iv
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xii
Introduction	1
1 Thermodynamique à l'échelle mésoscopique	5
1.1 L'échelle mésoscopique	5
1.2 Thermodynamique des petits systèmes	6
1.2.1 Points de vue théoriques	7
1.2.2 Calorimétrie à basse température	12
1.2.3 Nanocalorimétrie : un état de l'art expérimental	13
1.3 La nanothermique à l'Institut Néel	17
2 Supraconductivité à l'échelle mésoscopique	21
2.1 Supraconductivité : quelques rappels	22
2.1.1 Description de Ginzburg-Landau de la supraconductivité	22
2.1.2 Longueurs caractéristiques	24
2.1.3 Comportement d'un supraconducteur sous champ magnétique	26
2.2 Supraconductivité dans un échantillon mésoscopique	29
2.2.1 Echelles de longueur	29
2.2.2 Capacité calorifique d'un anneau supraconducteur mésoscopique	30
2.3 Travaux portant sur les supraconducteurs mésoscopiques	36
2.3.1 Effet de la topologie	36
2.3.2 Disques mésoscopiques	36
2.3.3 Structures doublement connexes	38
2.3.4 Perspectives	39
3 Techniques expérimentales	41
3.1 Fabrication du porte-échantillon	41
3.1.1 Fabrication de la membrane	43
3.1.2 Les contacts	43

3.1.3	Le chauffage	43
3.1.4	Le thermomètre	44
3.1.5	Fabrication des échantillons à mesurer	47
3.1.6	Amincissement et structuration de la membrane	48
3.2	Chaîne de mesure	49
3.2.1	Instrumentation	49
3.2.2	Caractérisation du capteur	51
4	Vortex géants dans des structures annulaires	57
4.1	Echantillons mesurés	57
4.1.1	Géométrie	57
4.1.2	Température critique	58
4.2	Oscillations de $C(\Phi)$ de période Φ_0	60
4.2.1	Périodicité	61
4.2.2	Amplitude des oscillations	62
4.2.3	Influence de la température	63
4.2.4	Premières conclusions	64
4.3	Transitions de phase multiquanta	65
4.3.1	Résultats expérimentaux	65
4.3.2	Résumé des observations	68
4.3.3	Interprétation théorique	68
4.3.4	Autres observations expérimentales	73
4.4	Etude de la métastabilité	76
4.4.1	Stabilité d'un état métastable	77
4.4.2	Evolution continue de la fréquence des transitions dans le régime $1\Phi_0$	80
4.5	Conclusion	83
	Digression	84
5	Signature thermique de l'effet Little-Parks	91
5.1	L'effet Little-Parks	91
5.1.1	Aspects théoriques	91
5.1.2	Démonstrations expérimentales	93
5.1.3	Prédictions sur la capacité calorifique	95
5.2	Manifestation de l'effet Little-Parks sur les tracés $C_{\text{tot},T}(H)$	96
5.2.1	Echantillon <i>Circle1mic</i>	96
5.2.2	Echantillon <i>Circle2mic</i>	99
5.3	Etude des tracés $C_H(T)$	99
5.3.1	Diagrammes de phase	101
5.4	Comportement du saut de C à la transition supraconductrice	104
5.5	Conclusion	108
6	Disques supraconducteurs mésoscopiques	111
6.1	Etats de vortex dans des disques mésoscopiques	112
6.1.1	Nature des transitions de phase sous champ dans les disques	112
6.1.2	Effet Meissner Paramagnétique	114

6.1.3	Chaleur spécifique de disques	115
6.2	Capacité calorifique de l'échantillon <i>Disk1mic</i>	116
6.2.1	Transition supraconductrice sous champ fixé	116
6.2.2	Capacité calorifique en fonction du champ	118
6.2.3	Interprétation et conclusion	120
6.3	Capacité calorifique de l'échantillon <i>Disk2mic</i>	121
6.3.1	Mesures de $C_{\text{tot,H}}(T)$ sous champ	121
6.3.2	Capacité calorifique en fonction du champ	127
6.4	Conclusion	133
Conclusion		134
A Cryogénie		139
B Echantillons mesurés		141
C Saut de C en champ nul		143
D O. Bourgeois <i>et al.</i> PRL 2005		149
E F.R. Ong <i>et al.</i> Physica C 2007		155
F F.R. Ong <i>et al.</i> PRB 2006		165
G F.R. Ong <i>et al.</i> EPL 2007		171
Bibliographie		178

Table des figures

1.1	Chaîne de Hartmann.	8
1.2	Définition de la capacité calorifique C	12
1.3	Configuration de mesure de la capacité calorifique d'un petit système . . .	14
2.1	Longueur de cohérence en fonction de T	25
2.2	Longueur de pénétration en fonction de T	25
2.3	Paramètre de Ginzburg-Landau en fonction de T	27
2.4	Diagramme de phase des supraconducteurs de type II	28
2.5	Structure d'un vortex	28
2.6	Anneau supraconducteur mésoscopique	30
2.7	Branches d'énergie libre d'un anneau mésoscopique en fonction du flux appliqué	33
2.8	Capacité calorifique d'un anneau d'après la théorie de Ginzburg-Landau . .	34
2.9	Influence de la topologie sur le diagramme de phase	37
2.10	Mesures d'aimantation de disques supraconducteurs par Geim <i>et al.</i>	38
2.11	Diagramme de phase d'un anneau supraconducteur issu de Ref. [66]	39
2.12	Aimantation sous champ d'un anneau supraconducteur	39
3.1	Schéma du porte-échantillon.	42
3.2	Photographie du porte-échantillon.	42
3.3	Caractéristique $R(T)$ du NbN pour différents taux d'azote	46
3.4	Cliché pris au MEB d'un anneau en aluminium d'arête $1\ \mu\text{m}$	47
3.5	Cliché pris au MEB d'une matrice d'anneaux d'arête $0,5\ \mu\text{m}$	47
3.6	Cliché pris au MEB d'anneaux dont le lift-off de la partie centrale a échoué.	47
3.7	Amincissement d'une membrane par gravure ionique.	48
3.8	Photographie d'une membrane	48
3.9	Schéma de principe de la chaîne de mesure	50
3.10	Etalonnage du thermomètre	52
3.11	Tracés de plateaux adiabatiques	54
3.12	Evolution avec T des plateaux adiabatiques	54
3.13	Mesure de bruit sur la membrane <i>Circle2mic</i>	55
3.14	Dérive thermique avec et sans climatiseur	56
4.1	Boucle carrée de l'échantillon <i>Square2mic</i>	57
4.2	Anneau de l'échantillon <i>Circle2mic</i>	57
4.3	Anneau de l'échantillon <i>Circle1mic</i>	57

4.4	$C_{\text{tot}}(T)$ de <i>Circle2mic</i> en champ nul	58
4.5	$C_{\text{tot}}(T)$ de <i>Circle2mic</i> sous $H' = 56$ mT	58
4.6	$C_{H=0}(T)$ de <i>Circle2mic</i> en champ nul	59
4.7	$C(T)$ lissée de <i>Circle2mic</i> en champ nul	59
4.8	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Square2mic</i> pour $t = 0.80$	61
4.9	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle2mic</i> pour $t = 0.72$	61
4.10	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle1mic</i> pour $t = 0.66$	61
4.11	FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Square2mic</i> à $t = 0.80$	61
4.12	FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle2mic</i> à $t = 0.72$	61
4.13	FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle1mic</i> à $t = 0.66$	61
4.14	$C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.63$ pour l'échantillon <i>Square2mic</i>	66
4.15	$C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.51$ pour l'échantillon <i>Square2mic</i>	67
4.16	$C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.49$ de l'échantillon <i>Circle2mic</i>	68
4.17	$C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.11$ de l'échantillon <i>Circle2mic</i>	68
4.18	Prédiction de la multiciplcté des transitions de phase dans des boucles . .	71
4.19	Multiciplcté des transitions : comparaison entre prédictions et expérience	71
4.20	Simulation de $C(\phi)$ pour une boucle de diamètre $2 \mu\text{m}$ à $t=0.95$	71
4.21	Simulation de $C(\phi)$ pour une boucle de diamètre $2 \mu\text{m}$ à $t=0.75$	71
4.22	Simulation de $C(\phi)$ pour $t=0.60$	72
4.23	Influence de la vitesse de balayage du champ sur les tracés $C_{\text{tot},T}(H)$	74
4.24	$C_{\text{tot},T}(H)$ dans le régime $3\Phi_0$ avec balayage du champ très lent	74
4.25	Hystérésis : suppression des transitions multiples en champ décroissant . .	75
4.26	Expulsion multiple de vortex avec conservation de la mémoire	76
4.27	Expulsion multiple de vortex sans conservation de la mémoire	76
4.28	Barrière d'énergie et métastabilité	77
4.29	Survie d'un état métastable après évolution libre du système	78
4.30	Transition d'un état métastable sous l'effet d'une perturbation thermique .	78
4.31	Transition en température entre états métastables pour $H \gtrsim H^*$	79
4.32	Transition en température entre états métastables pour $H \lesssim H^*$	79
4.33	Transitions Φ_0 -périodiques à basse température de <i>Square2mic</i>	81
4.34	Transformée de Fourier de la Fig. 4.33	81
4.35	Transformée de Wigner Ville lissée de la Fig. 4.33	82
5.1	Cylindre supraconducteur en configuration Little-Parks	92
5.2	Oscillation de la température critique d'un cylindre traversé par un flux magnétique	92
5.3	Manifestation de l'effet Little-Parks sur la résistance d'un cylindre [90] . .	94
5.4	Caractéristiques $R(T)$ d'un cylindre supraconducteur à la transition en champs nul et non nul [90]	94
5.5	Diagramme de phase expérimental d'un cylindre supraconducteur traversé par un flux [92]	95
5.6	Oscillation du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice d'un cylindre [20]	95
5.7	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle1mic</i> à $t=0.994$	96
5.8	Transformée de Fourier de la figure 5.7	97

5.9	$C_H(T)$ de <i>Circle1mic</i> pour $H=0$ et $H=1.6$ mT	97
5.10	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle1mic</i> pour plusieurs températures telles que $t \approx 1$	98
5.11	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle1mic</i> $t = 0.97$	98
5.12	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Circle2mic</i> à $t = 1$	99
5.13	Transformée de Fourier de la figure 5.12	99
5.14	Tracés $C_{\text{tot},H}(T)$ mesurés sur <i>Circle2mic</i> pour 6 champs appliqués différents	100
5.15	Diagramme de phase de <i>Circle1mic</i> obtenu à partir de mesures de capacité calorifique	101
5.16	Diagramme de phase de <i>Circle2mic</i>	103
5.17	Chaleur spécifique d'un supraconducteur en fonction de T sous champ	104
5.18	Saut de C à la transition en fonction du flux, échantillon <i>Circle1mic</i>	105
5.19	Saut de C à la transition en fonction du flux, échantillon <i>Circle2mic</i>	108
6.1	Epaisseur critique séparant transitions de premier et second ordre dans des disques	113
6.2	Diagrammes de phase des états de vortex dans des disques	113
6.3	Aimantation à basse température d'un disque refroidi sous champ	114
6.4	Prédiction de chaleur spécifique en fonction de T de disques à L et H fixés	116
6.5	Prédiction de chaleur spécifique sous champ de disques à L et H fixés	116
6.6	Disques lithographiés sur l'échantillon <i>Disk1mic</i>	117
6.7	Disque de l'échantillon <i>Disk1mic</i> (diamètre 1 micron).	117
6.8	$C(T)$ de <i>Disk1mic</i> en champ nul	117
6.9	$C(T)$ sous champ de <i>Disk1mic</i> près de de T_c pour H petit	118
6.10	$C(T)$ sous champ de <i>Disk1mic</i> pour $H = 0, 10$ et 15 mT	118
6.11	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Disk1mic</i> en champ croissant à basse température	119
6.12	$C_{\text{tot},T}(H)$ de <i>Disk1mic</i> à $T = 0.75$ K	119
6.13	Transformée de Fourier de la Fig. 6.12	119
6.14	$C(H)$ de <i>Disk1mic</i> à $T = 0.90$ K	120
6.15	Test de reproductibilité : faisceau $C(H)$ de <i>Disk1mic</i> à $T = 0.90$ K	120
6.16	$C(H)$ de <i>Disk1mic</i> à $T = T_c$	120
6.17	$C(H)$ de <i>Disk1mic</i> à $T = 0.96T_c$	120
6.18	Disque de diamètre $2 \mu m$ de l'échantillon <i>Disk2mic</i>	122
6.19	Champ de 50 microns de l'échantillon <i>Disk2mic</i>	122
6.20	Capacité calorifique totale de la membrane <i>Disk2mic</i> en champ nul.	122
6.21	Contribution de la supraconductivité à la capacité calorifique de <i>Disk2mic</i>	122
6.22	Faisceau de courbes $C_H(T)$ de <i>Disk2mic</i>	123
6.23	Diagramme de phase supraconducteur-normal de <i>Disk2mic</i>	124
6.24	Oscillations $T_c(H)$ autour de la tendance linéaire	125
6.25	Evolution de la période des oscillations sous champ des propriétés de <i>Disk2mic</i>	125
6.26	Evolution sous champ du saut de capacité calorifique à la transition de <i>Disk2mic</i>	126
6.27	Oscillations de $T_c(H)$ et de $\Delta C(H)$	127
6.28	Evolution de la largeur de la transition supraconducteur-normal	127
6.29	$C_{\text{tot},T}(H)$ effectuée sur <i>Disk2mic</i> à la température $T = 0.64$ K	128
6.30	Faisceau de $C_{\text{tot},T}(H)$ effectués sur <i>Disk2mic</i> en champ croissant	129

6.31	Evolution des champs de pénétration H_L^{up} avec T	130
6.32	Evolution des champs de pénétration H_L^{down} avec T	130
6.33	Champs de pénétration et d'expulsion de vortex dans des disques	131
6.34	Diagramme d'existence de MVS et GVS selon les dimensions d'un disque .	131
6.35	$C_H(T)$ de <i>Disk2mic</i> sous champ pour différents modes expérimentaux . . .	132
6.36	Autre exemple de $C_H(T)$ sous champ de <i>Disk2mic</i> en mode ZFC	132
A.1	Schéma de principe du réfrigérateur à circulation d'He3.	139
C.1	Calcul de l'allure de $C(T)$ pour des nanograins supraconducteurs	145
C.2	Mesure de $C(T)$ de nanograins d'étain	145

Liste des tableaux

1.1	Performances des calorimètres les plus récents adaptés aux petits systèmes.	18
4.1	Températures critiques des échantillons de supraconducteurs annulaires étudiés.	60
4.2	Périodes des courbes $C_{\text{tot,T}}(H)$ correspondant à un quantum de flux.	62
4.3	Amplitude des oscillations de période Φ_0 : comparaison entre calcul et expériences.	63
4.4	Intervalle de températures réduites $t = T/T_c$ telles que $C_{\text{tot,T}}(\Phi)$ est de période Φ_0	64
B.1	Géométrie des supraconducteurs mésoscopiques étudiés	141
C.1	Hauteur du saut de capacité calorifique à la transition supraconductrice : prédictions BCS et mesures.	144

Introduction

Le domaine de la physique mésoscopique est depuis une trentaine d'années un thème de recherche fécond, les progrès effectués en micro- et nanofabrication rendant possible la réalisation de systèmes structurés à l'échelle nanométrique. Le nanomètre n'est pas un but en soi ; par contre, il est intéressant d'observer comment se comporte un solide lorsque sa taille est proche de la longueur caractéristique de la physique à étudier : longueur de cohérence de phase dans un milieu désordonné, longueur d'onde dominante des phonons dans un solide cristallin, longueur de cohérence pour un supraconducteur... Quand les systèmes atteignent ces tailles, certaines propriétés existant à l'échelle macroscopique disparaissent tandis que d'autres émergent du fait de la réduction de la dimension : quantification de la conductance électrique dans une constriction, perte du caractère ferromagnétique d'un nanograin de fer, ou oscillations d'Aharonov-Bohm en sont des exemples.

Il existe de nombreuses approches expérimentales des systèmes mésoscopiques : mesures de transport électrique, d'aimantation, spectroscopies, caractérisation des surfaces (MEB, AFM, STM), couplage avec des degrés de liberté mécaniques... L'approche thermique est quant à elle relativement récente et peu explorée : la mesure de faibles échanges d'énergie (calorimétrie, mesure de conductance thermique de nanofils...) nécessite en effet un savoir-faire exigeant, tant au niveau de la fabrication des capteurs que de la cryogénie ou de l'électronique de détection. Cette maîtrise a pu être acquise par l'équipe "Thermodynamique des Petits Systèmes" de l'Institut Néel, grâce au travail réalisé en amont par Jacques Chaussy et son équipe à l'époque du CRTBT¹. Le commencement de cette thèse a coïncidé avec la première démonstration expérimentale de l'efficacité du capteur de chaleur spécifique développé par cette équipe sur des échantillons de masse inférieure à 100 ng. D'une certaine manière les fruits étaient mûrs, il n'y avait plus qu'à les récolter. Car cette performance, qui a couronné une quinzaine d'années de recherches (parfois controversées) et de mises au point, a propulsé l'équipe au rang de chef de file mondial en nanocalorimétrie.

Ce manuscrit de thèse décrit donc les premières expériences de thermodynamique de petits systèmes réalisées avec ce capteur. Le but de ce travail était de montrer que

¹Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT-CNRS/UJF) ; le CRTBT a été fusionné à d'autres laboratoires du site CNRS de Grenoble pour donner naissance à l'Institut Néel en janvier 2007. La présente thèse a donc commencé au CRTBT, et se termine à l'Institut Néel, département MCBT (Matière Condensée et Basses Températures).

la matière, lorsqu'elle est structurée à une échelle proche d'une longueur caractéristique pertinente, acquiert des propriétés thermiques différentes d'un matériau massif. Nous avons cherché à mettre en évidence des comportements thermiques originaux liés à la taille, essayé de démontrer que la réponse en température à l'introduction d'une certaine quantité d'énergie dans un petit système ne pouvait pas être déduite d'une extrapolation des lois régissant les échanges de chaleur à l'échelle macroscopique. Un autre axe de travail, complémentaire du premier et effectué par d'autres membres de l'équipe, consiste à mesurer la conductance thermique de nanofils de silicium par une méthode développée elle aussi au laboratoire ; l'objectif est une meilleure compréhension des échanges de chaleur par les phonons dans le régime de transport ballistique ou quasi-ballistique.

L'intérêt de ces recherches est d'abord fondamental, car la connaissance de ces phénomènes permettra de mieux comprendre la physique des objets mésoscopiques, en mettant en perspective les résultats obtenus par nanocalorimétrie et ceux issus d'autres méthodes : il faut tirer profit de la complémentarité entre les divers outils d'investigation à la disposition du physicien. Par exemple, la physique des courants permanents dans des anneaux métalliques serait mieux comprise si l'on arrivait à mesurer la capacité calorifique sous champ d'un tel système. Ensuite, toujours concernant l'aspect fondamental, il est des domaines de la physique mésoscopique où seule la calorimétrie peut permettre d'obtenir des informations pertinentes sans avoir à perturber le système, par des contacts électriques par exemple ; on peut citer la disparition de la supraconductivité pour un agrégat, proposée par Anderson en 1959 [1] mais jamais démontrée expérimentalement.

Enfin, d'un point de vue plus appliqué, il est utile de maîtriser les phénomènes d'échauffement et de relaxation de chaleur ayant lieu aux petites échelles ; en effet face à la miniaturisation toujours plus poussée des circuits électroniques, voire à l'émergence future de dispositifs intégrés permettant de traiter l'information quantiquement, il faudra être capable de mesurer et réguler la température de fonctionnement de composants constitués de quelques centaines d'atomes, ce qui est hors de portée actuellement.

Au cours de ces trois années d'utilisation du nanocalorimètre, nos efforts se sont concentrés sur l'étude de la supraconductivité à l'échelle mésoscopique. Le but était d'observer comment se modifient les propriétés thermiques d'un supraconducteur de petite taille par rapport à un supraconducteur massif, et de déterminer si les théories décrivant la supraconductivité (Ginzburg-Landau, BCS) sont applicables aux petites échelles. Afin d'étudier cette physique, nous avons choisi comme matériau l'aluminium, qui a plusieurs avantages : d'abord une grande longueur de cohérence (de l'ordre du micron à 1 K), ce qui autorise à entrer dans le domaine mésoscopique pour des tailles relativement grandes, facilitant la fabrication par lithographie électronique ; ensuite une température critique faible (1.2 K pour l'Al massif) permettant au capteur d'évoluer dans une gamme de température où ses performances sont optimales ; enfin, l'aluminium, élément pur, est un supraconducteur *non exotique*, c'est à dire très bien décrit par la théorie de Ginzburg-Landau ou la théorie BCS lorsqu'il est massif.

La description thermodynamique d'un supraconducteur fait intervenir deux para-

mètres ajustables par l'opérateur : la température T et le champ magnétique appliqué H . Dans notre étude les systèmes mésoscopiques sont déposés en couche mince, et nous nous restreignons au cas d'un champ perpendiculaire à cette couche ; cette géométrie permet de modifier substantiellement les propriétés d'expulsion du champ de l'intérieur du volume supraconducteur et de mettre en évidence des propriétés nouvelles. Ainsi nous montrons que le champ magnétique module la capacité calorifique des structures mésoscopiques d'aluminium du fait de l'existence d'états discrets de la fonction d'onde décrivant leur supraconductivité. Dans certaines conditions (influence de la géométrie, de la topologie, de la taille, de l'histoire magnétique...) on observe des oscillations périodiques de la capacité calorifique en fonction du champ magnétique. Dans d'autres cas, la modulation n'est pas périodique.

Mais quelle que soit la situation l'intervalle de champ caractérisant la modulation est lié au quantum de flux supraconducteur $\Phi_0 = h/2e$. En effet les états discrets d'énergie émergent d'une contrainte forte régissant le comportement sous champ magnétique d'un supraconducteur mésoscopique : la quantification du fluxoïde, due au fait que la phase de la fonction d'onde doit se boucler sur elle-même sur un contour fermé arbitraire du système. Cette contrainte est analogue à la quantification du moment cinétique d'un électron autour du noyau d'un atome. Le parallèle peut aller plus loin, car près de la température critique, le supraconducteur est très bien décrit par la première équation de Ginzburg-Landau linéarisée, dont la structure est identique à l'équation de Schrödinger. C'est pourquoi certains auteurs comparent les supraconducteurs mésoscopiques à des atomes artificiels dans lesquels les paires de Cooper jouent le rôle des électrons [2].

Au long de ce manuscrit, après avoir replacé la thermodynamique des petits systèmes et la supraconductivité à l'échelle mésoscopique dans leurs contextes, nous décrivons brièvement le nanocalorimètre utilisé pendant la thèse, avant de décrire trois grands groupes d'expériences de capacité calorifique réalisées sur des structures mésoscopiques d'aluminium : structures annulaires loin de la température critique, effet Little-Parks près de T_c et enfin étude de structures simplement connexes. Nous nous efforçons dans chaque partie de présenter des échantillons de tailles ou formes variées, afin de mettre en évidence des variations de comportement avec ces caractères.

Signalons pour finir que lors de ce travail de thèse, des systèmes très variés ont également fait l'objet de mesures de chaleur spécifique, dans le cadre de collaborations ponctuelles, et sans lien avec la supraconductivité mésoscopique : aimants moléculaires Mn_{12} -acétate, bicouches supraconducteurs type I/type II, systèmes magnétiques frustrés. Ces systèmes sortent du cadre conceptuel cohérent constitué par les différentes structures d'aluminium étudiées, c'est pourquoi ils ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Enfin d'autres expériences liées à la supraconductivité mésoscopique ont été entreprises, mais sans succès, car il existe un taux d'échec non négligeable lors de la réalisation des nanocalorimètres, qui pour certains sont inutilisables en fin de fabrication en raison d'un bruit mesure trop important ; cela a été le cas pour l'étude de nanograins d'aluminium et pour la mesure de réseaux d'aluminium. Ces expériences se seront pas décrites non plus dans le manuscrit.

Chapitre 1

Thermodynamique à l'échelle mésoscopique

1.1 L'échelle mésoscopique

Son succès dans l'interprétation de la physique à l'échelle d'un atome a permis l'avènement de la mécanique quantique au début du XXe siècle ; la consécration de cette description peu intuitive de la nature est advenue au cours de ce même siècle, lorsque couplée aux outils de la physique statistique, elle a permis la compréhension des propriétés de la matière condensée aux échelles macroscopiques (théorie des bandes, constante diélectrique, magnétisme...). Cependant, les systèmes de taille *intermédiaire* entre l'atome et le solide massif (c.a.d. d'échelle *mésoscopique*), bien que régis par les mêmes principes physiques, n'ont pu être étudiés que plus tardivement. D'une part sur le plan expérimental car les moyens de micro- et nanofabrication étaient limités dans la première moitié du XXe siècle. D'autre part d'un point de vue théorique car la taille des échantillons devenant de l'ordre ou inférieure à la longueur caractéristique de la physique étudiée (longueur d'onde de Fermi pour un métal, longueur d'onde dominante des phonons dans un solide cristallin, longueur de corrélation dans un supraconducteur, longueur de cohérence de phase et libre parcours moyen dans un milieu désordonné...), certaines approximations simplificatrices ne sont plus envisageables. Devant l'impossibilité de négliger certains termes devant d'autres, les calculs deviennent lourds et leur résolution analytique problématique. Par exemple les effets de surface, souvent négligés quand on considère un solide massif, deviennent prédominants.

Les techniques de fabrication et la puissance de calcul numérique ayant connu une mutation sans précédent à la fin du siècle dernier, ce domaine est devenu l'un des plus étudiés en physique du solide aujourd'hui. En effet, avec l'essor des microtechnologies dans les années 1960 et la naissance de la microélectronique, les physiciens ont pu commencer à s'intéresser aux propriétés de la matière à l'échelle mésoscopique. Des outils nouveaux,

permettant de fabriquer, observer et mesurer des petits systèmes ont été développés. De par les petites tailles et les faibles masses impliquées, ces outils doivent être très sensibles. Par exemple, le microscope électronique à balayage (MEB), permet à la fois la lithographie et l'observation d'objets avec une résolution de quelques nanomètres. Le microscope à effet tunnel mesure localement la densité d'énergie, et peut également être utilisé pour manipuler les atomes un par un. Le microscope à force atomique mesure des forces très faibles (Van der Waals, Casimir...).

Aux échelles du micron et en dessous, les propriétés des matériaux supraconducteurs, métalliques ou magnétiques peuvent changer complètement et, uniquement pour des raisons de taille, des effets peuvent apparaître ou disparaître. Par exemple, si l'on réduit la taille d'un système ferromagnétique à quelques nanomètres, il va perdre son caractère ferromagnétique pour devenir superparamagnétique ; un grain de fer de 3 nm de diamètre n'est plus un aimant.

Une propriété fondamentale de la physique à l'échelle mésoscopique est la *cohérence de phase*. Que l'on étudie le comportement d'électrons, de photons ou de phonons dans un milieu donné, la description quantique de la particule en question met en jeu sa fonction d'onde, complexe, dont la phase est à l'origine de phénomènes d'interférences originaux. Le temps de cohérence de phase, dépendant de la nature des interactions avec le milieu de propagation, est le temps après lequel la particule perd la mémoire de sa phase (du fait d'une interaction inélastique), et détermine les échelles de temps et de longueur au-delà desquelles les interférences ne sont plus observables. Ce paramètre est crucial dans la compréhension de nombreux phénomènes propres à la physique du solide à très basse température, comme l'effet Aharonov-Bohm, les courants permanents, la localisation faible ou encore la localisation forte. Une manière d'influer sur la phase de la fonction d'onde d'un système quantique est d'utiliser un champ magnétique. Par exemple dans le cas d'électrons dans un métal, les interférences entre deux électrons aux trajectoires symétriques par renversement du temps sont supprimées par l'application d'un champ magnétique, qui brise cette symétrie. Un autre exemple est celui du SQUID (*Superconducting Quantum Interference device*) : la différence de phase entre ses deux bras est fonction du flux magnétique qui le traverse.

1.2 Thermodynamique des petits systèmes

Les propriétés physiques de systèmes mésoscopiques ont été beaucoup étudiées sous divers angles : optique, spectroscopies, magnétisme, transport électronique etc. Dans ces disciplines, de nombreuses expériences ont été réalisées conduisant à l'interprétation de mesures dont le rapport signal/bruit était assez satisfaisant pour en tirer des conclusions sans équivoque. Ou peut citer à titre d'exemple deux propriétés nouvelles émergeant de la nature confinée de systèmes : la quantification de la conductance électrique [3] et les sauts d'aimantation associés à la pénétration de vortex dans des disques mésoscopiques

supraconducteurs [2].

Cependant, la compréhension des phénomènes thermodynamiques et plus spécifiquement thermiques aux très petites échelles de longueur est un sujet relativement nouveau, car encore difficilement accessible à la mesure. Pourtant, de nombreuses questions restent en suspens quant aux effets de la réduction de la taille des systèmes sur leur comportement thermique :

- o comment décrire un système de N particules quand N n'est pas infini, c'est à dire quand la limite thermodynamique n'est pas atteinte ?
- o quel est l'importance des fluctuations ?
- o quel est la conséquence d'un rapport surface/volume élevé ?
- o les fonctions d'état comme l'énergie ou l'entropie conservent-elles leur caractère extensif ?
- o les variables locales, telles que la température, sont-elles définies aux petites échelles de longueur ?
- o quels sont les effets du confinement ?
- o comment sont régis les échanges de chaleur à l'échelle du libre parcours moyen des phonons ou de leur longueur d'onde dominante ?
- o existe-t-il des transitions de phase dues à la réduction des dimensions ?

Les réponses à ces interrogations pourraient fournir des informations originales et complémentaires aux descriptions des mésosystèmes empruntant à d'autres domaines de la physique. D'un point de vue théorique, des descriptions thermodynamiques ou statistiques adaptées aux très petites échelles (quelques milliers d'atomes) ont été développées. Expérimentalement cependant, les outils à notre disposition ne sont encore pas assez sensibles pour accéder à la thermodynamique de tels systèmes.

1.2.1 Points de vue théoriques

Existence de la température aux petites échelles

Une première question que le nanothermodynamicien peut se poser est de savoir quelle est la taille minimale d'un système pour laquelle la notion de température ait un sens. En effet, si l'on veut étudier les propriétés thermiques d'un agrégat magnétique de quelques nanomètres, ou d'un guide de phonons de quelques centaines de nanomètres de long, peut-on raisonnablement assigner au premier une température et au second un profil spatial de température ?

Les travaux de M. Hartmann [4, 5, 6, 7] permettent d'obtenir quelques réponses. Son point de départ est d'observer que dans un système macroscopique, où le rapport surface/volume est petit, l'interaction entre différentes parties du système tend à devenir négligeable, de telle sorte que l'extensivité de variables comme l'énergie, l'entropie, est

assurée. C'est le fondement de la limite thermodynamique, qui permet de définir la température du système. Cependant que se passe-t-il quand le nombre N de constituants est fini ? Comment varie avec N l'interaction entre sous-systèmes ? Quelle est la taille minimale d'un sous-système telle que sa température soit définie ?

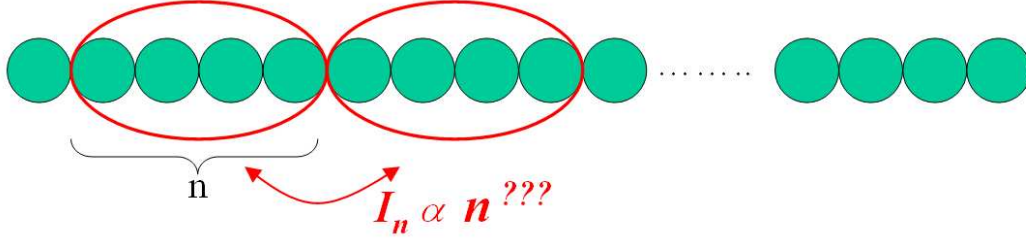


FIG. 1.1 – Chaîne de Hartmann.

Pour répondre à cette question Hartmann considère une chaîne unidimensionnelle (cf. Fig. 1.1) de N particules identiques, soumises à des interactions $V_{j,j+1}$ entre premiers voisins, en équilibre avec un bain thermique à la température T . Il divise alors cette chaîne en N_G groupes de n particules, et calcule l'interaction I_n entre deux groupes adjacents et en déduit :

1. la dépendance en n de I_n :

$$I_n \propto \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (1.1)$$

2. la taille minimale $n_{\min}$ d'un sous-groupe telle qu'on puisse lui assigner une température locale T_{loc} , c'est à dire telle que la matrice densité réduite du sous-groupe puisse être approchée par une matrice canonique décrite par une température T_{loc} . La condition est :

$$\sqrt{n} \gg \frac{\delta E}{kT} \quad (1.2)$$

où δE est la largeur de la distribution d'énergie de la chaîne entière. Si T_{loc} existe, alors $T_{\text{loc}} = T$

A titre d'exemple, on peut considérer un potentiel d'interaction entre premiers voisins de type harmonique, décrivant le réseau cristallin. On obtient alors :

$$n_{\min} = \text{constante si } T > \theta_D \quad (1.3)$$

$$= \alpha \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ si } T < \theta_D \quad (1.4)$$

où θ_D est la température de Debye, et où α est une constante caractérisant le degré d'approximation de la matrice densité réduite par une matrice canonique à la température T . Ce résultat indique que la taille minimale d'un système permettant de définir une température dépend de la température elle-même, ce qui n'est pas le cas en thermodynamique classique. Numériquement, ce calcul permet d'estimer une longueur minimale $l_{\min} = n_{\min} a_0$, où a_0 est le paramètre de maille de la chaîne considérée, en deçà de laquelle la notion de température n'a pas de sens. Pour du silicium à 1 K, $l_{\min} = 10 \text{ cm}$! S'agissant

d'une valeur calculée pour une chaîne unidimensionnelle, on estime qu'à trois dimensions cela correspond à un volume de taille caractéristique ≈ 100 nm. Cela signifie qu'il faut être prudent quand on interprète des mesures locales de température avec une résolution spatiale inférieure à 100 nm.

Nanothermodynamique de Hill

Cette précaution étant prise, on peut désormais s'intéresser à la description thermodynamique des petits systèmes. T. Hill a commencé à étudier ce problème dans les années 1960, alors qu'il étudiait des solutions macromoléculaires. Il a alors développé une théorie adaptée [8, 9] mais qui n'a pas trouvé d'autre application et qui est tombée en désuétude. Dans les années 2000 cette théorie connaît un nouveau souffle, dû aux progrès réalisés en nanofabrication, mais aussi grâce à l'intérêt croissant pour les petits systèmes complètement ouverts (agrégats ouverts en biologie, gouttelettes métastables dans une phase vapeur, corrélations locales dans un matériau magnétique massif...) [10].

L'apport de Hill à la thermodynamique se situe dans la continuité de celle de Gibbs. En effet, avant Gibbs, on écrivait le premier principe de la thermodynamique ainsi :

$$dE = TdS - pdV \quad (1.5)$$

c'est dire que la différentielle de l'énergie est la somme d'un terme de chaleur et d'un terme de travail. A la fin du XIXe siècle, Gibbs généralise cette expression en autorisant une variation du nombre N de molécules dans le système :

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.6)$$

où μ est le potentiel chimique. Ceci permet d'introduire les fonctions d'énergie et enthalpie libre, outils efficaces pour décrire des situations variées d'équilibre (réactions chimique, transitions de phase...). Hill remarque que la description de Gibbs n'est plus valable pour les petits systèmes, où un terme d'énergie de surface $\approx N^{2/3}$ ne peut pas être négligé. Ainsi il propose d'ajouter un autre terme à l'Eq. 1.6. Cependant, il propose de raisonner non plus à l'échelle d'un système unique, mais plutôt au niveau d'un ensemble S de N_S systèmes identiques et indépendants [11]. En notant $X_t = N_S X$, où $X = E, S, V, N$, le premier principe de la thermodynamique appliqué à l'ensemble S se réécrit :

$$dE_t = TdS_t - pdV_t + \mu dN_t + E_S dN_S \quad (1.7)$$

où E_S est appelé *potentiel de subdivision* et peut être vu comme un potentiel chimique caractérisant l'agrégation ou la fragmentation de sous-systèmes du système S .

Il y a plusieurs conséquences importantes à l'introduction de ce terme :

1. La relation de Gibbs-Duhem valable dans un macrosystème

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0 \quad (1.8)$$

est remplacée par la suivante :

$$-SdT + VdP - Nd\mu = dE_S \quad (1.9)$$

Ainsi, les trois variables intensives (μ, T, p) sont complètement indépendantes dans un petit système, alors qu'elles sont liées dans un macrosystème, où seuls deux paramètres suffisent à décrire le système, usuellement le couple (T, p) . Un petit système a ainsi un degré de liberté supplémentaire.

2. Influence de l'environnement : les expressions analytiques des fonctions d'état (énergie, entropie...) sont différentes selon le choix des variables d'environnement.
3. Fluctuations [12] : pour un système complètement ouvert (c.a.d. décrit par (μ, p, T)) les fluctuations des variables extensives X sont extrêmement importantes :

$$\frac{\overline{X^2} - \bar{X}^2}{\bar{X}^2} \approx 1/N \quad (\text{pour un système macroscopique}) \quad (1.10)$$

$$\approx 1 \quad (\text{pour un système mésoscopique}) \quad (1.11)$$

Thermodynamique de Tsallis

Nous venons de voir que Hill modifie les relations thermodynamiques usuelles et calcule en conséquence des larges fluctuations. Une démarche inverse est entreprise par Rajagopal, Pande et Abe, qui introduisent à la main des fluctuations dès le départ [13] et construisent une thermodynamique statistique adaptée aux petits systèmes. En effet, les auteurs décrivent leur système par une distribution de Boltzmann-Gibbs non pas à température fixée, mais moyennée sur une distribution de températures. En considérant une distribution χ^2 de la température inverse $\beta = 1/kT$, de largeur $(q - 1)$, où q est appelé *indice entropique*, on obtient pour l'entropie du système l'expression suivante :

$$S_q = \frac{1 - \sum_i p_i^q}{q - 1} \quad (1.12)$$

où les p_i sont les probabilités de chaque microétat. Cette expression est connue sous le nom d'*entropie de Tsallis* [14]. Dans le cas où l'on n'a pas de fluctuation de température (cas $q = 1$) on retrouve l'entropie de Gibbs $S = \sum_i p_i \log p_i$.

La principale propriété de l'entropie de Tsallis est sa *non additivité* [15]. Ainsi pour deux systèmes A et B :

$$S_q^{A \cup B} = S_q^A + S_q^B - (q - 1)S_q^A S_q^B \quad (1.13)$$

Une image pour le visualiser consiste à considérer que la largeur de la distribution de température est d'autant plus importante que le système est petit ; plus cette largeur est grande, plus on manque d'information sur le système, plus l'entropie est élevée. Ainsi si on considère deux systèmes A et B identiques on s'attend à ce que dans le système $A \cup B$, plus grand, les fluctuations soient moins importantes que dans A seul, et donc que l'entropie de $A \cup B$ soit inférieure à deux fois l'entropie de A.

Par ailleurs, il est possible de faire de la thermodynamique avec la mécanique statistique non extensive de Tsallis, car celle-ci reste cohérente avec les trois principes de la thermodynamique :

- o le premier principe est vérifié car la conservation de l'énergie ne fait pas intervenir l'entropie
- o le troisième principe est vérifié car il donne une définition de l'état ordonné
- o il a été montré [16] que le second principe (inégalité de Clausius) est lui aussi vérifié, à condition que $q \in [0, 2]$ ¹

Bilan

Les descriptions précédentes ont pour l'instant peu d'application concrète en ce qui concerne les petits systèmes, car les tailles caractéristiques considérées sont de l'ordre de quelques milliers d'atomes (agrégats, gouttelettes...) ; ces systèmes sont encore trop petits pour que leur énergie, leurs échanges d'énergie soient mesurables.

Par ailleurs, ces modèles ne sauraient être réduits à leur utilisation en thermodynamique des petits systèmes. Par exemple le formalisme de Tsallis est utilisé pour étudier la turbulence hydrodynamique, les processus de diffusion en physique des particules, ou encore l'autogravitation en astrophysique... La thermodynamique de Hill quant à elle, est adaptée à l'étude de systèmes au sein desquels la portée des interactions ou des corrélations est de l'ordre de la taille du système, comme les étoiles dans une galaxie. Notons enfin qu'il a été montré que les modèles de Hill et de Tsallis sont équivalents [17], ce qui permet d'asseoir la théorie de Tsallis qui était alors plutôt controversée.

Si ces descriptions restent pour l'heure difficilement accessibles à l'expérience, des calculs plus classiques ont montré que la réduction de la taille d'un système menait à des modifications mesurables de ses propriétés thermodynamiques. Par exemple, Mühlischlegel *et al.* ont calculé la chaleur spécifique et la susceptibilité de petites particules supraconductrices, prédisant un élargissement de la transition de phase supraconducteur-normal [18] : les fluctuations permettent au paramètre d'ordre de survivre au-delà de la température critique. Zally *et al.* ont eux mesuré l'effet de ces fluctuations sur la capacité calorifique de films supraconducteurs [19]. D'autres effets de taille ont été prédits sur le comportement thermique de systèmes mésoscopiques [20] pour lesquels une démonstration expérimentale, quoique difficile, n'est pas hors de portée.

¹Dans le cas $q \notin [0, 2]$, le petit système considéré est fortement hors équilibre, et il peut y avoir momentanément production d'entropie.

1.2.2 Calorimétrie à basse température

Les mesures de capacité calorifique ou de chaleur spécifique ont depuis plus d'un siècle apporté énormément d'informations dans tous les domaines de la matière condensée [21]. La capacité calorifique d'un corps est la quantité d'énergie qu'on doit lui fournir pour élever sa température d'une unité (cf Fig. 1.2) ; cette quantité dépend des conditions d'échauffement du corps, ce qui amène à distinguer les chaleurs spécifiques à volume constant, pression constante ou champ magnétique constant.

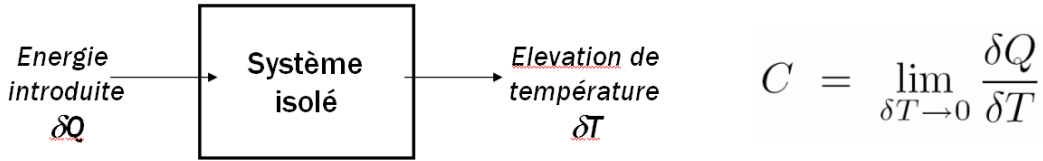


FIG. 1.2 – Définition de la capacité calorifique C .

Une particularité intéressante des mesures de chaleur spécifique est qu'elles permettent l'accès à tous les modes d'excitation du système, au contraire, par exemple, des mesures d'aimantation qui ne donnent accès qu'à l'aspect magnétique de l'échantillon. Ainsi on peut extraire de mesures de chaleur spécifique un certain nombre de propriétés du matériau, qu'elles soient électriques, magnétiques ou liées au réseau, et ont ainsi été déterminantes dans l'histoire de la physique de la matière condensée. Par exemple, en 1911, le modèle d'Einstein était infirmé à basse température pour être remplacé par le modèle de Debye, toujours en vigueur aujourd'hui.

À basse température et à l'équilibre thermodynamique, la chaleur spécifique à pression constante d'un matériau solide qui a un comportement non singulier (qui ne subit pas de transition de phase) est donnée par :

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad (1.14)$$

où S est l'entropie du système considéré, β est fonction de la température de Debye θ_D du matériau, γ est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi (moyennée sur toute la surface de Fermi) et δ est lié au couplage ferromagnétique dans le cas d'ondes de spin. Il y a donc beaucoup d'information quantitative à extraire d'une mesure de chaleur spécifique.

Un des intérêts de travailler à basse température est de rendre négligeable la contribution du réseau cristallin (en T^3 pour un réseau tridimensionnel), qui sinon domine dans un matériau non métallique les excitations de basse énergie que l'on cherche à sonder. De plus le terme d'énergie kT diminuant, d'autres échelles d'énergie peuvent devenir dominantes, favorisant l'apparition de phénomènes nouveaux.

Cependant, quand on étudie un objet submicronique, l'interprétation de la valeur de

C mesurée est délicate, car on sonde à la fois la chaleur spécifique du système proprement dit, mais aussi celle des addenda (le calorimètre lui-même, c'est à dire le support de l'échantillon ainsi que le dispositif de mesure qui lui est intégré) ; il est difficile de distinguer la contribution de chacun des sous-systèmes indépendamment, et l'obtention quantitative de grandeurs physiques est discutable.

Par contre, dans le cas de comportements singuliers comme les changements de phase, les mesures de chaleur spécifique sont dans tous les cas des sources d'information précieuses. La principale qualité de ces mesures reste que toutes les excitations sont accessibles, donc toute transition de phase, qu'elle soit structurale, électronique, magnétique ou autre, a une signature en chaleur spécifique (discontinuité, rupture de pente), dont on peut tirer des informations quantitatives. Une qualité nécessaire d'un calorimètre adapté aux petits objets est donc sa grande sensibilité, permettant d'enregistrer des variations infimes de capacité calorifique. Par exemple dans le cas d'une transition supraconductrice, le lieu et la hauteur du saut de chaleur spécifique au niveau de l'anomalie de $c_p(T)$ nous renseignent sur la thermodynamique de la transition : température critique, chaleur latente, changement d'entropie...

1.2.3 Nanocalorimétrie : un état de l'art expérimental

Il existe actuellement relativement peu d'expériences rapportées permettant d'accéder aux propriétés thermiques de petits systèmes, si l'on compare leur nombre à la quantité de mesures disponibles en transport électrique, aimantation, ou spectroscopies. Ceci tient au fait que la mesure de petites quantités d'énergie – ou de faibles flux d'énergie – constitue un défi expérimental. Si la configuration de mesure présentée en Fig. 1.2, dite adiabatique, est envisageable pour mesurer la capacité calorifique d'un échantillon macroscopique, que l'on peut relativement bien isoler de l'environnement (volume de liquide dans un vase de Dewar par exemple), il en va autrement des petits systèmes, où le support de l'échantillon ne pourra être totalement isolé du bain thermique auquel il est relié. En effet, un calorimètre adapté aux échantillons de taille submicronique est constitué d'un support dont la capacité calorifique (et donc la masse) doit être aussi faible que possible. Généralement il s'agit d'une fine membrane, en silicium ou nitrure de silicium. Cette membrane est suspendue mécaniquement au porte-échantillon à la température du thermostat par des fines poutres, afin de tendre vers une isolation thermique de ce support. Cependant la conductance thermique K de ces bras de suspension est non nulle, et doit être prise en compte. La configuration de mesure de la capacité calorifique d'un petit objet est ainsi celle de la Fig. 1.3.

Le principe de base d'une mesure de C consiste à introduire de l'énergie dans la membrane, par l'intermédiaire d'un chauffage résistif, et de mesurer avec un thermomètre une variation de température. Plusieurs modes opérationnels sont envisageables, comme nous allons le voir par la suite, mais on peut déjà noter que les mesures de C impliquent l'introduction d'énergie dans le système à sonder, en quantité d'autant plus faible que le

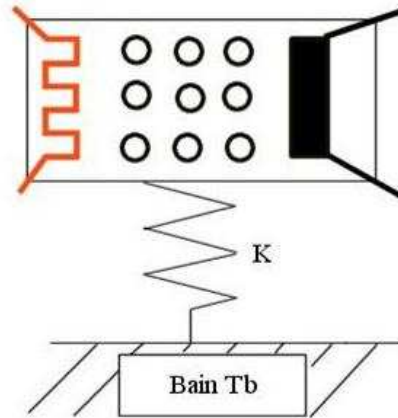


FIG. 1.3 – Configuration type de mesure de la capacité calorifique C d'un petit système (ici, les anneaux rouges). K modélise la fuite thermique par les bras de suspension entre la membrane et le bain thermique. Sur la membrane sont également représentés un chauffage et un thermomètre.

système est petit ; mais surtout, l'accès à C est conditionné par la mesure de variations de températures, petites devant la température de travail si l'on veut respecter la définition de la Fig. 1.2. Cela nécessite une thermométrie très sensible, couplée à une instrumentation de lecture à très bas bruit. Ceci est d'autant plus vrai que, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, nous nous intéressons aux *petites variations* de C , lors d'une transition de phase par exemple. Tout l'enjeu des expériences de nanocalorimétrie est d'arriver à résoudre des variations de plus en plus petites, c'est à dire faire en sorte, par exemple, que la taille d'un saut de C à une transition de phase soit supérieure au bruit de fond de la mesure. Dans le meilleur des cas, la sensibilité ultime d'une expérience de nanocalorimétrie est en effet limitée par le bruit intrinsèque aux éléments de la chaîne de mesure : bruit Johnson-Nyquist dans le cas d'une thermométrie résistive, auquel s'ajoute le bruit de la chaîne d'amplification, indispensable lorsqu'on mesure des petits signaux (typiquement quelques dizaines/centaines de nanovolts).

A partir de la configuration de la Fig. 1.3, deux méthodes permettent d'accéder à C [21] : la méthode par relaxation de température [22], et la méthode par oscillation de température (dite aussi *méthode ac*) [25].

Méthode de relaxation

Il s'agit d'une méthode dynamique, dont le principe consiste à d'abord appliquer une puissance continue P_0 à la membrane via le chauffage. On mesure alors la température $T_0 = T_b + \Delta T$ de la membrane via le thermomètre (T_b est la température du bain thermique). Dans la mesure où $\Delta T \ll T_b$, on déduit de cette première mesure la valeur de la

conductance thermique K à la température de régulation T_b :

$$K(T_b) = P_0/(T_0 - T_b) = P_0/\Delta T \quad (1.15)$$

Ensuite, on coupe le chauffage, et l'énergie emmagasinée dans la membrane relaxe exponentiellement vers le bain thermique :

$$T(t) = T_b + \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (1.16)$$

où $\tau_1 = C/K$ est le temps caractéristique de la relaxation de la membrane vers le thermostat. Connaissant $K(T_b)$, on en déduit donc $C(T_b)$. Pour cela, il faut enregistrer la température en temps réel tout au long de la relaxation. Ceci peut être contraignant, car τ_1 est de l'ordre de la milliseconde, ce qui nécessite une électronique rapide et une thermométrie très sensible, car le temps d'intégration ($\ll \tau_1$) d'un point du profil $T(t)$ ne permet pas un moyennage réduisant le bruit de la mesure. Cependant, dans ce but, il est possible de moyennner plusieurs relaxations identiques. L'avantage de cette méthode est sa *justesse*² inférieure à 1%, et le fait que la valeur de la conductivité thermique interne de la membrane ne limite pas sa validité. En particulier, cette méthode sera adaptée aux calorimètres peu conducteurs thermiquement. De plus, cette méthode est efficace sur une large gamme de températures [23] et sous fort champ magnétique [24]. L'inconvénient majeur de la méthode de relaxation est sa mauvaise *résolution*, définie par $\Delta C/C$, où ΔC est la *sensibilité*, c'est à dire la plus petite variation de capacité calorifique mesurable par le dispositif, limitée par le bruit de fond. Cette limitation de la résolution provient de la difficulté à extraire τ_1 avec une bonne précision.

Méthode par oscillation de température

Il s'agit de la méthode utilisée durant cette thèse pour mesurer la capacité calorifique d'objets mésoscopiques ; c'est pourquoi elle est décrite plus en détail que la précédente.

Partant de la configuration décrite sur la Fig. 1.3, le principe de la méthode ac [25] est le suivant. On polarise le chauffage avec un courant sinusoïdal de fréquence $f/2$. La puissance reçue par la membrane est donc sinusoïdale de fréquence f , tout comme la température lue par le thermomètre ; si f est choisie assez lente pour que la membrane soit isotherme à tout instant et assez rapide pour que la membrane n'ait pas le temps de relaxer vers le bain pendant une période, alors l'amplitude de l'oscillation de température est directement reliée à la chaleur spécifique du système.

Pour le mettre en évidence, considérons le système décrit par la figure 1.3 et effectuons un bilan d'énergie :

$$C(T) \frac{dT}{dt} + K(T - T_b) = P(t) \quad (1.17)$$

²En anglais *accuracy*

où K désigne la fuite thermique et $P(t)$ la puissance fournie à l'échantillon. Le chauffage de résistance R_{ch} est polarisé par un courant $I_{\text{ch}}(t)$ d'amplitude RMS i_{ch} et de pulsation $2\pi f_{\text{elec}} = \omega/2$:

$$I_{\text{ch}}(t) = \sqrt{2}i_{\text{ch}} \cos(\omega t/2) \quad (1.18)$$

d'où :

$$C(T) \frac{dT}{dt} + K(T - T_b) = R_{\text{ch}} I(t)^2 = P_0(1 + \cos \omega t) \quad (1.19)$$

où $P_0 = R_{\text{ch}} i_{\text{ch}}^2$. En tenant compte de la diffusion thermique interne dans le calorimètre, caractérisée par la conductance thermique interne K_{int} et le temps de thermalisation τ_{int} , la solution de l'équation différentielle 1.19 en régime stationnaire est [25] :

$$T = T_b + \frac{P_0}{K} + \frac{P_0}{\omega C \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega \tau_1)^2} + (\omega \tau_{\text{int}})^2 + \frac{2K}{3K_{\text{int}}}}} \cos(\omega t - \varphi) \quad (1.20)$$

où

$$\tau_1 = C/K = \frac{C_{\text{échantillon}} + C_{\text{addenda}}}{K} \quad (1.21)$$

est le temps caractéristique de relaxation de l'énergie de la membrane vers le thermostat (même τ_1 que dans la méthode par relaxation), et où le déphasage φ est donné par :

$$\tan \varphi = \frac{\omega \tau_1 + \omega \tau_{\text{int}}}{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_{\text{int}}} \quad (1.22)$$

L'expression 1.20 se simplifie si :

- $K \ll K_{\text{int}}$; si le matériau constituant la membrane est le même que celui suspendant la membrane, ce qui est le cas puisque la membrane est amincie et suspendue par gravures successives à partir d'un matériau homogène (Si, SiN, parylène...), cette approximation est justifiée par la géométrie des conducteurs thermiques considérés (la largeur d'une fuite thermique vers le thermostat est très inférieure à la largeur de la membrane).
- $\omega \gg 1/\tau_1$; pendant la durée d'un cycle thermique, l'énergie fournie au calorimètre par le chauffage n'a pas le temps de relaxer vers le thermostat. C'est l'hypothèse de *quasiadiabaticité*.
- $\omega \ll 1/\tau_{\text{int}}$; le temps de thermalisation interne du calorimètre est petit devant une période thermique. C'est l'hypothèse d'*isothermicité*.

Ainsi, grâce à la structuration du calorimètre, et en choisissant³ une fréquence vérifiant la condition,

$$1/\tau_1 \ll \omega \ll 1/\tau_{\text{int}} \quad (1.23)$$

l'équation 1.20 devient :

$$T = T_b + \frac{P_0}{K} + \frac{P_0}{\omega C} \sin(\omega t) \quad (1.24)$$

³Nous verrons par la suite que le choix de cette fréquence se fait expérimentalement.

que l'on peut réécrire :

$$T - T_b = \Delta T_{\text{DC}} + \sqrt{2}\delta T_{\text{AC}} \sin(\omega t) \quad (1.25)$$

en faisant apparaître un terme continu et un terme alternatif.

En mesurant l'amplitude RMS δT_{AC} de l'oscillation de température avec une détection synchrone, on obtient directement la capacité calorifique C de l'ensemble {addenda,échantillon} :

$$C = \frac{P_0}{\sqrt{2}\delta T_{\text{AC}}\omega} \quad (1.26)$$

La grande force de la méthode ac est son excellente résolution, qui permet de mesurer de très petites variations de chaleur spécifique. On peut aussi énumérer d'autres avantages :

- l'échantillon est couplé à un bain thermique réglable précisément en température
- la mesure se fait en régime permanent, ce qui permet d'augmenter la sensibilité en moyennant sur des temps longs
- un changement de chaleur spécifique avec un paramètre extérieur (champ magnétique par exemple) est tout de suite enregistré
- on peut détecter des chaleurs spécifiques extrêmement faibles, car le signal δV_{AC} mesuré lui est inversement proportionnel

L'inconvénient majeur de cette méthode est sa mauvaise justesse ($\approx 5\%$) ; de plus, la condition 1.23 sur la fréquence peut être contraignante en ce qui concerne la géométrie du calorimètre ainsi que le matériau le constituant, qui doit être bon conducteur thermique.

Réalisations

A titre indicatif, le tableau 1.1 présente les performances des seuls calorimètres à base de membrane suspendue reportés adaptés aux échantillons de petite taille (masse $< 10\mu\text{g}$).

Le calorimètre utilisé lors de cette thèse est l'avant dernier présenté dans ce tableau (Ref. [31]) ; il sera présenté plus en détail dans le chapitre suivant. Cependant, on peut d'ores et déjà noter que c'est le nanocalorimètre le plus sensible reporté, en terme de résolution. Un concurrent intéressant est le dispositif de Fon *et al.* [32] développé au CALTECH ; mais ce dernier est moins adapté aux très basses températures ($< 1\text{ K}$) comme nous le détaillerons par la suite.

1.3 La nanothermique à l'Institut Néel

A l'Institut Néel, riche de sa tradition de mesures ultrasensibles liées aux techniques des basses températures, l'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" a acquis une expertise en mesure de très faibles signaux thermiques. Cette thématique revêt un caractère fortement multidisciplinaire puisque des projets aussi bien issus de la physique, de la

Source	Méthode	Gamme de température	Nature et contribution des addenda à C	Résolution $\Delta C/C$	Masse mesurable
Denlinger <i>et al.</i> [23] (1994)	relaxation	1.5-800 K	180 nm de SiN ; 2 nJ/K à 4 K	-	couches minces de quelques μg
Riou <i>et al.</i> [26] (1997)	ac	40-160 K	polymère ; 1.5 $\mu\text{J/K}$ à 100 K	10^{-4}	cristaux massifs $\approx 10\mu\text{g}$
Fominaya <i>et al.</i> [27, 28] (1997)	ac	1.5-20 K	2-10 μm de Si ; 0.5 nJ/K à 1.5 K	10^{-4}	couches minces $\approx 1\mu\text{g}$
Zink <i>et al.</i> [24] (2001)	relaxation	2-300 K	180 nm de SiN ; 1 nJ/K à 2 K	-	couches minces $\approx 1\mu\text{g}$; H=0-8 T
Bourgeois <i>et al.</i> [31] (2005)	ac	0.5-15 K	2-10 μm de Si ; 50 pJ/K à 0.5 K	5.10^{-5} à 0.5 K	échantillons de qq 10 ng
Fon <i>et al.</i> [32] (2005)	relaxation	0.5-8 K	120 nm de SiN ; 0.4 fJ/K à 0.6 K	10^{-4} à 2 K	échantillon de qq pg

TAB. 1.1 – Performances des calorimètres les plus récents adaptés aux petits systèmes.

biologie que de la chimie sont développés au sein de cette équipe. Le travail de l'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" consiste :

- à développer et utiliser des techniques de mesure innovantes pour des études fondamentales à très basses températures en physique du solide
- à les transposer dans des domaines transverses comme en nanochimie basse température ou bien en microbiologie à température ambiante (assemblage macromoléculaire, dénaturation de protéines, cryobiologie...)

Ces adaptations à de nouvelles thématiques nécessitent des développements technologiques permanents, mais ouvrent des champs d'investigation immenses restés vierges jusque là. Ces approches nouvelles et ambitieuses sont rendues possibles par une conjonction de compétences à l'Institut Néel et sur le site grenoblois.

Le travail effectué durant cette thèse s'inscrit dans la branche "physique fondamentale" de l'équipe, qui travaille actuellement sur deux axes complémentaires : la nanocalorimétrie et les mesures de conductance thermique de nanofils. Les mesures de capacité calorifique sont effectuées avec deux types de capteurs utilisant la méthode de calorimétrie ac : un capteur basé sur une membrane de parylène (polymère) pour des expériences entre 20 et 300 K (capacité calorifique d'agrégats antiferromagnétiques par exemple) ; un second capteur, celui utilisé pour cette thèse, en silicium, adapté à la mesure d'objets mésoscopiques (supraconducteurs, anneaux métalliques, agrégats...) à basse température (< 1 K). Quant aux mesures de la conductance thermique des nanofils de silicium, l'intérêt est d'étudier le transport d'énergie par les phonons à basse température. En effet lorsque les dimensions géométriques du conducteur considéré deviennent inférieures à la longueur d'onde dominante des phonons (proportionnelle à $1/T$, et de l'ordre de 100 nm dans du silicium

à 1 K), les propriétés de transport doivent révéler par des effets quantiques la nature ondulatoire des phonons, comme la quantification de la conductance thermique [33], dont l'unique démonstration expérimentale reste sujette à controverse. La complémentarité des expériences de calorimétrie et de transport tient au fait que l'effort de miniaturisation des calorimètres réalisés (en vue de gagner en sensibilité) implique la fabrication de membranes toujours plus petites, soutenues par des bras de suspension dont les dimensions atteignent le régime où la nature ondulatoire des phonons ne peut plus être ignorée. La maîtrise des fuites thermiques entre membrane et thermostat est ainsi conditionnée par une meilleure connaissance fondamentale des nanofils de silicium, dont la géométrie permet par exemple de filtrer des longueurs d'onde de phonons ciblées [34], c'est à dire permet de faire chuter la conductance thermique à une température donnée.

Les expériences de nanothermique réalisées à l'Institut Néel mettent en oeuvre des énergies, des capacités calorifiques, ou des conductances thermiques extrêmement faibles dont la mesure est très difficile à réaliser, conduisant à des interprétations souvent délicates. Afin d'avoir accès à ces grandeurs, l'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" a développé de nouveaux outils très performants (capteurs et chaînes de mesure). La réussite de ce projet repose sur plusieurs axes de collaboration mettant en commun les atouts propres à chaque laboratoire comme :

- les moyens de fabrication haute performance sur silicium (Nanofab et LETI)
- les moyens spécifiques hors silicium (Nanofab, Institut Néel)
- les outils de modélisation et de calcul indispensables pour l'évaluation de l'amplitude des phénomènes à mesurer (LP2MC)
- les moyens expérimentaux en instrumentation très bas bruit (Institut Néel)
- les outils performants de traitement du signal (LIS)

Une collaboration est également engagée avec Hugues Pothier du CEA-Saclay concernant la physique des courants permanents dans des anneaux métalliques : dépôt de couches minces d'argent à grande cohérence de phase, évaluation et interprétation des phénomènes. D'autres collaborations plus ponctuelles nous permettent également de réaliser des dépôts spécifiques (agrégats d'aluminium au CEA-Grenoble), ou de mesurer la chaleur spécifique de systèmes variés : films de Mn_{12} -acétate (Texas A&M University), bicouches de supraconducteur type I/type II (IEMN), systèmes magnétiques frustrés (Institut Néel)...

Notons pour finir que s'il y a, comme nous l'avons vu, peu de groupes de recherche dans le monde travaillant sur des projets de nanocalorimétrie, il en va autrement des mesures de conductance thermique de conducteurs unidimensionnels, pour lesquelles la littérature est plus abondante, sans toutefois atteindre la proximité des autres domaines de la physique mésoscopique mentionnées précédemment. La conductivité thermique des nanotubes de carbone par exemple a attiré l'attention aussi bien des théoriciens [35] que des expérimentateurs [36, 37, 38], fascinés par sa valeur importante : de l'ordre de $3500 \text{ W}/(\text{m.K})$ pour un nanotube monoparoï à température ambiante, c'est à dire la conductance thermique la plus élevée jamais prédite et mesurée. Cependant beaucoup reste à faire dans le domaine des nanotubes car la nature diffusive ou ballistique du transport par les phonons reste sujet à controverse. Le transport thermique dans des nanoconducteurs non métalliques est lui aussi un sujet attractif, des premières mesures

sur nanostructures semiconductrices suspendues [39] à la quantification de la conductance thermique [40, 33], en passant par l'étude des mécanismes de diffusion des phonons [41, 42]. L'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" de l'Institut Néel participe à cet effort de recherche en mesurant des conductances thermiques de nanofils de silicium aux profils variées par la méthode dite " $3-\omega$ " [43, 44, 45] ; tout comme la méthode ac en calorimétrie, il s'agit d'une technique stationnaire basée sur la mesure de très faibles oscillations de température.

Chapitre 2

Supraconductivité à l'échelle mésoscopique

Parmi les systèmes physiques étudiés sous l'angle de leur capacité calorifique durant ces trois années, la plupart d'entre eux s'inscrivent dans un même cadre conceptuel : la supraconductivité à l'échelle mésoscopique. Les expériences liées à cette physique ont occupé la plus grande partie de cette thèse, c'est pourquoi à travers ce manuscrit nous nous focaliserons sur les divers aspects différenciant la supraconductivité macroscopique de celle des petits échantillons.

Le terme *mésoscopique* est à entendre ici dans le sens où les systèmes supraconducteurs étudiés auront une longueur géométrique proche de l'une ou des deux longueurs caractéristiques de la supraconductivité : la longueur de cohérence $\xi(T)$, et la longueur de pénétration du champ magnétique $\lambda(T)$. Ces longueurs dépendent de la température et divergent près de la température critique T_c ; il est donc théoriquement possible d'étudier la supraconductivité mésoscopique sur des échantillons macroscopiques, à condition de se placer aussi près de T_c que nécessaire. En pratique, nous nous intéresserons aussi aux effets loin de T_c , c'est pourquoi la taille caractéristique de nos structures est plutôt donnée par $\xi(0)$ et $\lambda(0)$.

Dans ce travail, nous nous en tiendrons à des structures supraconductrices *homogènes* : en effet, nous n'aborderons pas les interfaces supraconducteur-normal, les jonctions Josephson, les multicouches etc., qui relèvent pourtant aussi du riche domaine de la supraconductivité mésoscopique. Tous les systèmes présentés dans ce manuscrit sont constitués uniquement d'aluminium. Seule la *taille* et/ou la *structuration* (géométrie, topologie) varient d'un système à l'autre.

Cependant, malgré l'apparente simplicité de ces systèmes, plusieurs facteurs, sans conséquence observable sur un échantillon massif, viennent dominer le comportement d'un supraconducteur, en particulier en présence d'un champ magnétique : prise en compte des

conditions aux limites sur les bords de l'échantillon, quantification du fluxoïde, états particuliers de vortex...

Dans ce chapitre, après le rappel de quelques notions et expressions utiles en supraconductivité, nous appliquerons le formalisme de Ginzburg-Landau à un exemple de supraconducteur mésoscopique afin de faire apparaître des différences de comportement par rapport un matériau massif. Enfin nous présenterons quelques travaux récents permettant de mettre en évidence le comportement singulier des supraconducteurs structurés à l'échelle mésoscopique.

2.1 Supraconductivité : quelques rappels

2.1.1 Description de Ginzburg-Landau de la supraconductivité

La théorie de Ginzburg-Landau est une théorie phénoménologique de la supraconductivité proposée en 1950 par V.L. Ginzburg et L. D. Landau. Elle se base sur des travaux plus anciens de L.D. Landau (1938) sur les transitions de phase du second ordre. La supraconductivité est décrite par un paramètre d'ordre $\Psi(\vec{r})$, fonction d'onde complexe des électrons condensés :

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \exp \left[i\theta(\vec{r}) \right] \quad (2.1)$$

Physiquement la norme au carré $|\Psi(\vec{r})|^2$ représente la densité de paires de Cooper, tandis que la phase $\theta(\vec{r})$ est liée, via son gradient, au courant supraconducteur. La théorie de Ginzburg-Landau est une théorie de champ moyen, dont l'application devrait se restreindre aux gammes de températures proches de la température critique. Cependant, il a été observé que ce modèle décrivait bien les propriétés mesurées relativement loin de T_c (jusqu'à $T_c/3$ dans certains cas [46]).

Avec le paramètre d'ordre $\Psi(\vec{r})$, Landau et Ginzburg ont construit une énergie libre variationnelle possédant la symétrie de la phase de haute température. En présence d'un champ magnétique $\vec{H}$ (en Tesla) décrit par un potentiel vecteur $\vec{A}$, cette énergie libre supraconductrice s'écrit [47] :

$$F_{\text{supra}} = F_{\text{tot}} - F_{\text{normal}, H=0} \quad (2.2)$$

$$F_{\text{supra}} = \int_V \left\{ a|\Psi|^2 + b/2|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{H^2(\vec{r})}{2\mu_0} \right\} d^3\vec{r} \quad (2.3)$$

où F_{tot} est l'énergie libre totale du système, $F_{\text{normal}, H=0}$ est la contribution du métal normal en champ nul. V est le volume du supraconducteur, $m^* = 2m_{e^-}$ et $e^* = 2e$ sont la masse et la charge d'une paire de Cooper. a et b sont deux coefficients dépendant *a priori* de la

température ; en notant $t = T/T_c$ où T_c est la température critique en champ nul [48] :

$$a(T) \propto \frac{1-t^2}{1+t^2} \approx 1-t \quad (2.4)$$

$$b(T) \propto \frac{1}{(1+t^2)^2} \approx \text{constante} \quad (2.5)$$

A partir de $a(T)$ et $b(T)$ on définit le champ critique thermodynamique $H_c(T)$, exprimé en Tesla, et on déduit son comportement avec T près de T_c :

$$\frac{a^2(T)}{2b(T)} = \frac{H_c^2(T)}{2\mu_0} \quad (2.6)$$

$$H_c(T) = H_c(0) (1-t^2) \quad (2.7)$$

A l'équilibre thermodynamique, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ minimise l'énergie libre de Ginzburg-Landau. La minimisation par rapport aux variations du paramètre d'ordre conduit à la première équation de Ginzburg-Landau [47] :

$$a\Psi(\vec{r}) + b|\Psi(\vec{r})|^2\Psi(\vec{r}) + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

Cette expression est parfois linéarisée, en particulier quand T est très proche de T_c . L'Eq. (2.8) linéarisée prend alors la forme de l'équation de Schrödinger.

Ensuite, l'énergie libre doit être minimisée par rapport aux variations du potentiel vecteur, ce qui conduit à :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = -i\frac{e^*\hbar}{2m^*} \left(\Psi(\vec{r})^* \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) - \Psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r})^* \right) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A} \quad (2.9)$$

La première égalité est l'une des relations de Maxwell, et la seconde définit le courant supraconducteur $\vec{J}(\vec{r})$, que l'on peut réécrire :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{e^*}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \left(\hbar\vec{\nabla}\theta(\vec{r}) - e^*\vec{A}(\vec{r}) \right) \quad (2.10)$$

Connaissant les deux équations couplées de Ginzburg-Landau, la détermination de la fonction d'onde dépend enfin de la géométrie du système prise en compte via les conditions aux limites sur les bords de l'échantillon. Dans le cas d'une interface supraconducteur-isolant, le supercourant ne doit pas avoir de composante normale aux interfaces, ce qui s'écrit :

$$\left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A} \right) \Psi \Big|_n = 0 \quad (2.11)$$

Une fois que la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ satisfaisant les Eqs. (2.8), (2.9) et (2.11) est calculée, on la réinjecte dans l'expression (2.3) de l'énergie libre. A partir de cette fonction d'état on peut calculer les contributions de la supraconductivité à l'entropie et la capacité calorifique à volume constant du système :

$$S = - \left(\frac{\partial F_{\text{supra}}}{\partial T} \right)_V \quad (2.12)$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra}}}{\partial T^2} \right)_V \quad (2.13)$$

Notons qu'expérimentalement nous avons accès à C_P , la capacité calorifique à pression constante. Cependant, travaillant sur des échantillons *solides*, ces deux grandeurs sont confondues. Dans la suite, on parlera simplement de la *capacité calorifique* C .

2.1.2 Longueurs caractéristiques

Avant d'appliquer le formalisme de Ginzburg-Landau à un système type, il est utile de s'arrêter un instant sur les longueurs physiques jouant un rôle dans la supraconductivité.

Longueur de cohérence

La longueur de cohérence $\xi(T)$ mesure la rigidité de la fonction d'onde : sur une distance inférieure à $\xi(T)$, ni la norme ni la phase de $\Psi(\vec{r})$ ne peuvent varier brutalement. Ce paramètre apparaît comme la longueur caractéristique naturelle dans l'énergie libre de Ginzburg-Landau [48] :

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^*a(T)|^{1/2}} \quad (2.14)$$

En introduisant la dépendance en température de $a(T)$ (Eq. 2.4) on obtient (avec $t = T/T_c$) :

$$\xi(T) = \xi^2(0) \frac{1+t^2}{1-t^2} \quad (2.15)$$

$$\xi(T) \approx \xi(0) \frac{1}{\sqrt{1-t}} \quad (2.16)$$

où $\xi(0)$ est la longueur de cohérence à température nulle, qui dépend de l'état de "propreté" du supraconducteur [48] :

$$\xi(0) = 0.74\xi_0 \quad \text{pour un supraconducteur } \textit{propre} \quad (2.17)$$

$$\xi(0) = 0.85\sqrt{\xi_0 l} \quad \text{pour un supraconducteur } \textit{sale} \quad (2.18)$$

où l est le libre parcours moyen des électrons dans le métal normal, et ξ_0 est la longueur de cohérence de Pippard, ne dépendant que des propriétés du matériau :

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (2.19)$$

La comparaison de l et ξ_0 définit les limites *sale* ($l \ll \xi_0$) et *propre* ($l \gg \xi_0$). Dans l'aluminium, $\xi_0 \approx 1.6\mu\text{m}$ [49]. En mesurant la résistance résiduelle à basse température dans la phase métallique, on déduit le libre parcours moyen l .¹ Pour une couche de 30 nm

¹Connaissant les dimensions du film mesuré, on déduit la résistivité ρ . On utilise ensuite la propriété que le produit ρl est constant. D'après les données de la Ref. [49], on calcule pour l'aluminium $\rho l = 4.10^{-16}\Omega\text{m}^2$. Cette valeur est identique à la valeur mesurée expérimentalement sur des films évaporés des conditions semblables à celles du laboratoire [50].

d'aluminium évaporé au laboratoire, on mesure $l \approx 20$ nm à 1.5 K. Ainsi ce matériau est dans la limite sale, et donc d'après (2.18), $\xi(0) \approx 150$ nm. La figure 2.1 présente la variation en température de $\xi(T)$ pour l'aluminium étudié lors de cette thèse.

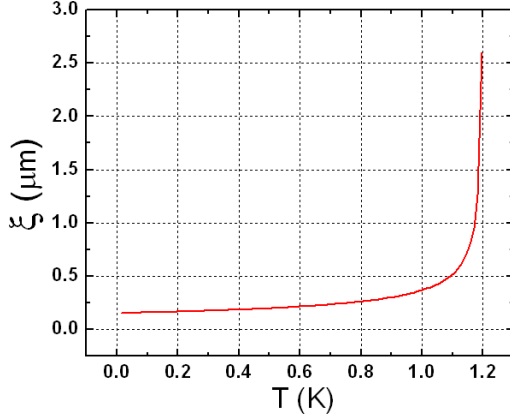


FIG. 2.1 – Longueur de cohérence en fonction de T dans le cas d'aluminium massif ($T_c = 1.20$ K) et sale ($\xi(0) = 150$ nm).

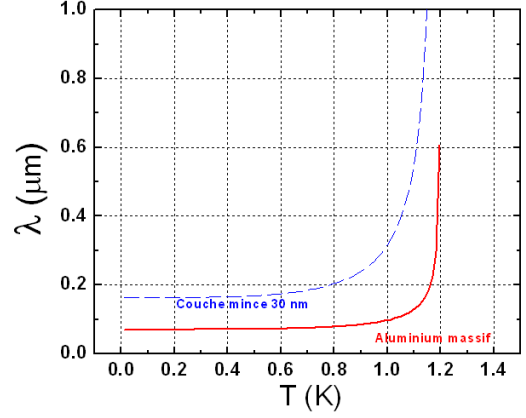


FIG. 2.2 – Longueur de pénétration dans l'aluminium sale en fonction de T dans le cas de matériau massif (courbe rouge en trait plein) et dans le cas d'une couche mince de 30 nm (courbe bleue tiretée).

Longueur de pénétration du champ magnétique

Cas général : supraconducteur massif Un matériau supraconducteur a la propriété d'expulser de son volume un champ magnétique appliqué (effet Meissner), tant que celui-ci reste inférieur à une certaine valeur, que l'on précisera par la suite. Le champ magnétique n'étant pas discontinu à l'interface, il est écranté par des courants de surface et s'annule au-delà d'une profondeur appelée longueur de pénétration $\lambda(T)$, dont la dépendance en température est [47] :

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}} \quad (2.20)$$

où dans un supraconducteur propre, la longueur de pénétration à température nulle $\lambda(0) = \lambda_L$ est issue de la théorie phénoménologique de London décrivant la propagation du champ magnétique dans un supraconducteur :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} n_s^2}} \quad (2.21)$$

n_s est la densité de paires de Cooper dans l'hypothèse où tous les électrons sont supraconducteurs, c'est à dire $n_s = n_e/2$ où n_e est la densité d'électrons dans le métal normal. Dans le cas de l'aluminium [49], on obtient $\lambda_L = 12.5$ nm.

Dans le cas d'un supraconducteur sale, il faut remplacer λ_L par [48]

$$\lambda_{\text{sale}} = \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{l}} [J(0, 0)]^{-1/2} \quad (2.22)$$

où $J(R, T)$ est la fonction de réponse diamagnétique dans l'espace réel, en théorie BCS. Numériquement, la valeur du préfacteur $[J(0, 0)]^{-1/2}$ est comprise entre 0.6 et 1 [48, 47, 51, 52]. Avec $[J(0, 0)]^{-1/2} = 0.62$ [51], on obtient pour notre aluminium de libre parcours moyen 20 nm une longueur de pénétration à température nulle $\lambda_{\text{sale}} = 69$ nm. La dépendance en température $\lambda(T)$ pour de l'aluminium sale massif est représentée en Fig. 2.2.

Supraconducteur en couche mince Dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire à une couche mince d'épaisseur d petite devant la longueur de pénétration calculée avec l'Eq. (2.20), le champ pénètre plus facilement le supraconducteur. En effet nous venons de voir que dans la limite sale (présence de centres diffuseurs), la longueur de pénétration était augmentée ; la diffusion des électrons sur les surfaces limite elle aussi le libre parcours moyen. Il faut alors remplacer λ par une longueur de pénétration *effective* donnée par [53] :

$$\lambda_{\text{eff}}(T) = \frac{\lambda(T)^2}{d} \quad (2.23)$$

Pour exemple, la longueur de pénétration dans une couche mince d'aluminium sale de 30 nm est également présentée en Fig. 2.2.

2.1.3 Comportement d'un supraconducteur sous champ magnétique

Paramètre de Ginzburg-Landau : supraconductivité de types I et II

Il est intéressant de comparer longueur de cohérence et longueur de pénétration, car selon que l'une domine l'autre, on peut montrer par des considérations sur l'énergie libre de Ginzburg-Landau que le comportement sous champ magnétique est différent. Pour cela on définit le paramètre de Ginzburg-Landau κ :

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.24)$$

La Fig. 2.3 représente κ en fonction de la température. La valeur de κ permet de discriminer deux types de supraconducteurs :

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Supraconducteur de type I} \quad (2.25)$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Supraconducteur de type II} \quad (2.26)$$

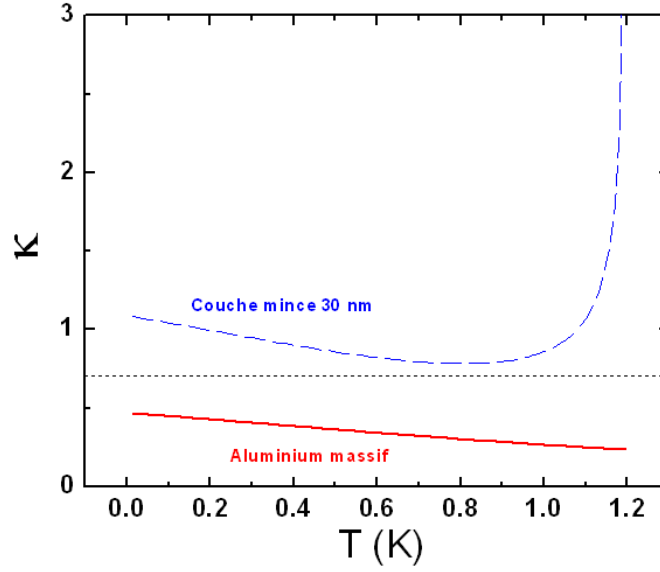


FIG. 2.3 – Paramètre de Ginzburg-Landau en fonction de T . La droite horizontale pointillée représente la valeur critique $\kappa = 1/\sqrt{2}$

Les supraconducteurs de type I expulsent le champ magnétique appliqué (effet Meissner) jusqu'à ce que ce dernier atteigne le champ critique thermodynamique $H_c(T)$ (défini par l'Eq. (2.6), au-delà duquel la supraconductivité disparaît : tout le volume devient normal. Cependant, dans le cas d'une couche mince soumise à un champ perpendiculaire, le champ ne peut être totalement exclu, car les lignes de champ ne peuvent pas être trop déformées. L'échantillon est alors dans l'état *intermédiaire* : il y a coexistence entre régions normales et supraconductrices.

Les supraconducteurs de type II quant à eux sont des diamagnétiques parfaits jusqu'à un premier champ critique $H_{c1}(T)$; une fois ce champ dépassé ils restent supraconducteurs tout en permettant au champ magnétique de les pénétrer, jusqu'à un second champ critique $H_{c2}(T)$, au-delà duquel ils transitent dans l'état normal (voir Fig. 2.4). Dans un supraconducteur de type II, lorsque $H_{c1}(T) < H < H_{c2}(T)$, le champ magnétique traverse le supraconducteur en des régions appelées *vortex*, défauts linéaires le long desquels le paramètre d'ordre Ψ s'annule. Leur structure spatiale (paramètre d'ordre et champ magnétique) est représentée en Fig. 2.5. Le diamètre du cœur normal est de l'ordre de $\xi(T)$. Autour du cœur circulent des supercourants écrantant le champ magnétique. Ces courants sont à l'origine d'une interaction répulsive entre vortex, qui s'arrangent spatialement en un réseau dit d'Abrikosov.

D'après la Fig. 2.3, on remarque qu'un supraconducteur massif de type I, comme l'aluminium, devient de type II lorsqu'il est structuré en couche mince, du fait de l'augmentation de la longueur de pénétration. C'est pourquoi il est possible d'étudier la physique des vortex dans de l'aluminium, ce qui a été le principal travail de cette thèse.

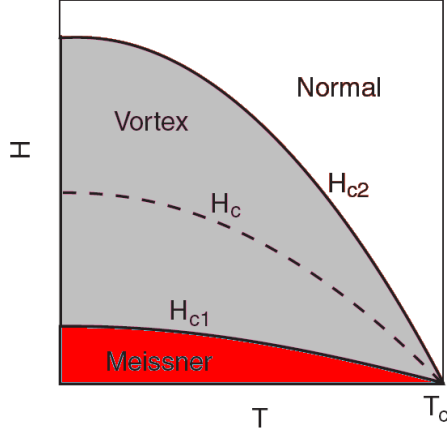


FIG. 2.4 – Diagramme de phase des supraconducteurs de type II.

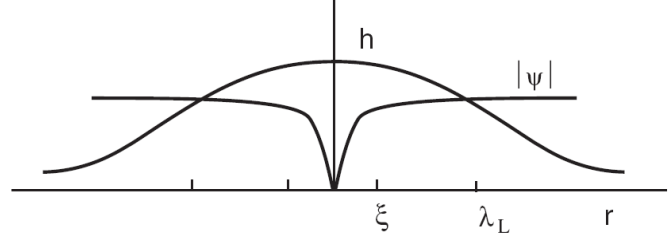


FIG. 2.5 – Structure d'un vortex.

Quantification du fluxoïde

Un résultat intéressant découle de la définition du courant supraconducteur :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{e^*}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \left(\hbar \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) - e^* \vec{A}(\vec{r}) \right) \quad (2.27)$$

Si l'on intègre cette expression le long d'un contour fermé arbitraire C , on obtient :

$$\frac{m^*}{e^{*2}} \oint \frac{\vec{J}(\vec{r})}{|\Psi(\vec{r})|^2} \cdot d\vec{l} + \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{e^*} \oint \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) \cdot d\vec{l} \quad (2.28)$$

Le second terme du membre de gauche n'est rien d'autre que le flux magnétique Φ à travers la surface S délimitée par le contour d'intégration C :

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint \vec{H} \cdot d\vec{S} = \Phi \quad (2.29)$$

Par ailleurs, le membre de droite de l'expression (2.28) se calcule aisément étant donné que la fonction d'onde est monovaluée : la phase emmagasinée sur un contour fermé doit être un multiple de 2π :

$$\frac{\hbar}{e^*} \oint \vec{\nabla} \theta(\vec{r}) \cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{e^*} \times 2\pi n = n\Phi_0 \quad (2.30)$$

où n est un entier et où Φ_0 est le *quantum de flux supraconducteur* ou *fluxon* :

$$\Phi_0 = \frac{h}{e^*} = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2 \quad (2.31)$$

On définit le *fluxoïde* Φ' comme étant la somme du flux magnétique à travers S et de la circulation du supercourant sur le contour C :

$$\Phi' = \Phi + \frac{m^*}{e^{*2}} \oint \frac{\vec{J}(\vec{r})}{|\Psi(\vec{r})|^2} \cdot d\vec{l} \quad (2.32)$$

Réécrivant la relation (2.28) avec ces nouvelles notations, on obtient :

$$\Phi' = n\Phi_0 \quad (2.33)$$

Ainsi le fluxoïde est quantifié : il ne peut prendre comme valeur que des multiples entiers du quantum de flux supraconducteur. La relation (2.33) est valide dans tout supraconducteur (type I ou II) et pour tout contour d'intégration (entourant ou pas des zones normales). Dans le cas particulier où les supercourants sont nuls sur le contour choisi, alors le fluxoïde s'identifie au flux magnétique.

Un exemple important est celui des vortex dans les supraconducteurs de type II : si l'on calcule le fluxoïde à travers un contour encerclant le coeur normal du vortex, les supercourants sont à prendre en compte si le contour est proche de l'interface normal-supraconducteur (contour de diamètre $\approx \xi(T)$). Si l'on choisit un contour éloigné du coeur où les courants d'écrantage sont nuls (diamètre $> \lambda(T)$), alors on peut s'affranchir de la circulation des courants et raisonner sur le flux magnétique. Cependant dans les deux situations, et *si l'on se restreint aux cas des supraconducteurs massifs*, $\Phi' \equiv 1\Phi_0$: un vortex ne contient qu'un seul quantum de flux. Les nombres quantiques $n > 1$ ne sont pas favorables énergétiquement, et si le champ appliqué augmente, le supraconducteur a intérêt à créer un vortex supplémentaire plutôt que de laisser passer deux quanta de flux à travers un même coeur.

2.2 Supraconductivité dans un échantillon mésoscopique

2.2.1 Echelles de longueur

La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau a été confirmée expérimentalement sur de nombreux systèmes macroscopiques. Un des objets de cette thèse est d'étudier sa validité aux petites échelles. Par petite échelle, on entend des systèmes dont la taille est de l'ordre de $\xi(T)$ et/ou $\lambda(T)$.

D'abord, si l'on considère un système d'épaisseur $d \lesssim \lambda(T)$, déposé en couche mince, et qu'on lui applique un champ magnétique perpendiculaire, alors ce champ pourra être considéré comme uniforme dans toute l'épaisseur. De plus s'il s'agit d'un supraconducteur de type II, alors l'inégalité $d \lesssim \xi(T)$ sera vérifiée et on pourra considérer le paramètre d'ordre $\Psi(r, \theta, z)$ indépendant de z , z étant dirigé perpendiculairement à la couche. Ainsi on passe d'un problème tridimensionnel à un problème à deux dimensions. Dans le cas de l'aluminium, une couche de 30 nm satisfait ces conditions, mais pour une couche de plus de 150 nm, ce n'est plus le cas : ces deux régimes seront abordés en même temps que les expériences présentées dans ce manuscrit.

Ensuite, si une dimension du système est de l'ordre de $\xi(T)$, on s'attend à ce que son comportement sous champ magnétique soit modifié par rapport à celui d'un supraconduc-

teur massif de type II. Considérons un disque de diamètre proche de $\xi(T)$, soumis à un champ magnétique proche de $H_{c1}(T)$, tel qu'un seul vortex est présent. D'après la Fig. 2.5, le rayon du coeur de ce vortex est de l'ordre de $\xi(T)$, distance sur laquelle le paramètre d'ordre ne peut varier beaucoup. Cette rigidité implique que lorsqu'on augmente le champ magnétique, il ne peut se former de second vortex adjacent au premier, puisque sur une distance de $\xi(T)$ entre les deux coeurs, le paramètre d'ordre devrait passer de 0 à sa valeur dans le supraconducteur puis encore à 0. Une telle torsion du paramètre d'ordre n'est pas acceptable, et le champ magnétique va pénétrer le supraconducteur d'une manière différente que dans le cas d'un matériau massif (réseau d'Abrikosov de vortex ne portant qu'un seul quantum de flux).

De plus, dans un échantillon de petite taille, les interfaces jouent un rôle primordial dans la détermination du spectre énergétique. Dans un conducteur massif, la géométrie exacte des surfaces n'a aucune importance car on peut calculer les propriétés volumiques du matériau en utilisant des conditions aux limites périodiques. Ceci n'est plus vrai pour un supraconducteur de taille comparable à $\xi(T)$, car seule la condition aux limites de continuité du courant normal aux interfaces (Eq.2.11) est utilisable. Cette contrainte permet d'inclure la géométrie exacte du système dans le calcul des fonctions d'onde et de l'énergie libre.

2.2.2 Capacité calorifique d'un anneau supraconducteur mésoscopique

Afin de pointer les différences de comportement par rapport à un supraconducteur massif que l'on attend dans un supraconducteur de petite taille, on applique à titre d'exemple le formalisme de Ginzburg-Landau à un système mésoscopique type : un anneau d'aluminium, dont les dimensions sont données en Fig. 2.6, soumis à un champ magnétique $\vec{H}_0$ perpendiculaire au plan de l'anneau.

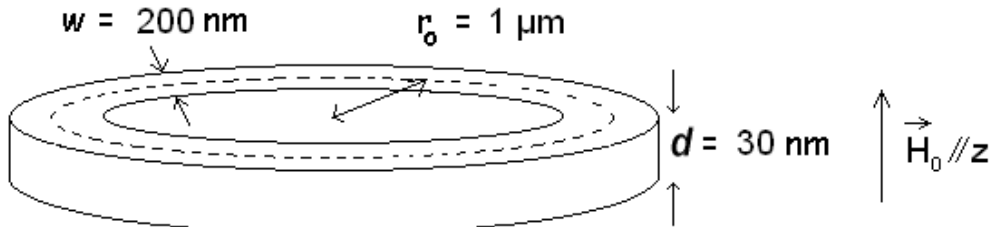


FIG. 2.6 – Schéma d'anneau supraconducteur mésoscopique.

Etat de vortex géant

L'épaisseur $d = 30 \text{ nm} < \{\lambda(T), \xi(T)\}$ (cf Figs. 2.20 et 2.16) permet de réduire le problème à deux dimensions : on travaille alors dans le plan (ρ, θ) . On recherche un ensemble de fonctions d'onde minimisant l'énergie libre de Ginzburg-Landau donnée par l'Eq. (2.3). Etant donnée la symétrie cylindrique du problème, nous recherchons la fonction d'onde décrivant le système sous la forme d'un état de *vortex géant* (ou GVS, pour *giant vortex state*) [54, 55] :

$$\Psi_n(\rho, \theta) = f_n(\rho) \exp(in\theta) \quad (2.34)$$

où n est appelé *vorticité*, ou encore *moment angulaire du vortex*. Physiquement n est le nombre de quanta de fluxoïde piégés par le vortex géant. Contrairement au cas des supraconducteurs massifs, il a été montré (par des essais de fonctions d'onde minimisant l'énergie libre supraconductrice) que les vortex géants, c'est à dire plusieurs vortex partageant le même coeur, étaient favorables énergétiquement dans certains supraconducteurs confinés. En effet, outre l'interaction répulsive entre deux vortex, il existe également une répulsion entre vortex et interface : la compétition entre ces deux forces dans un supraconducteur de petite taille conduit à la stabilité du GVS.

La largeur de bras de l'anneau est $w = 200 \text{ nm} \lesssim \xi(T)$, ce qui permet de négliger la dépendance en ρ du paramètre d'ordre : $f_n(\rho) \equiv f_n(r_0) = f_n$, où r_0 est le rayon moyen de l'anneau. Remarquons qu'avec cette approximation nous respectons la condition aux limites (2.11).

Calcul de l'énergie libre

Dans ces conditions, la densité d'énergie libre du système dans l'état Ψ_n se réécrit d'après (2.3) :

$$\frac{F_{\text{supra},n}}{V} = af_n^2 + \frac{b}{2}f_n^4 + \frac{f_n^2}{2m^*V} \int_V \left\{ -\frac{n\hbar}{\rho} + \frac{1}{2}e^*\rho H_0 \right\}^2 d^3\vec{r} \quad (2.35)$$

La fonction d'onde (2.34) décrivant le système doit minimiser l'énergie libre ; la minimisation de la densité d'énergie libre (2.35) par rapport à une variation arbitraire de f_n^2 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial f_n^2} \left[\frac{F_{\text{supra},n}}{V} \right] = a + bf_n^2 + \frac{1}{2m^*V} \int_V \left\{ -\frac{n\hbar}{\rho} + \frac{1}{2}e^*\rho H_0 \right\}^2 d^3\vec{r} = 0 \quad (2.36)$$

Avec les notations de la figure 2.6, le volume V de l'anneau circulaire a pour expression :

$$V = 2\pi d \int_{r_0-w/2}^{r_0+w/2} \rho d\rho = 2\pi r_0 dw \quad (2.37)$$

Des équations (2.36) et (2.37) on déduit l'expression de f_n^2 qui minimise l'énergie libre :

$$f_n^2 = -\frac{a}{b} \left\{ 1 - \frac{\xi^2}{r_0^2} \times I(n, \phi) \right\} \quad (2.38)$$

où :

$$I(n, \phi) = \left[(n - \phi)^2 + \left(\frac{n^2}{3} + \phi^2 \right) \left(\frac{w}{2r_0} \right)^2 \right] \quad (2.39)$$

où la longueur de cohérence apparaît sous la forme $\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|a|}}$ (Eq. 2.14), $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ est le flux réduit, avec $\Phi = \pi r_0^2 H_0$ le flux magnétique à travers l'anneau et $\Phi_0 = \frac{h}{e^*}$ le quantum de flux supraconducteur.

En réinjectant la solution (2.38) dans l'équation (2.35), on obtient la densité d'énergie libre du système :

$$\frac{F_{\text{supra},n}}{V} = -\frac{a^2(T)}{2b(T)} \left\{ 1 - \left(\frac{\xi(T)}{r_0} \right)^2 I(n, \phi) \right\}^2 \quad (2.40)$$

D'après l'expression définissant le champ critique thermodynamique (Eq. 2.6), sa dépendance en température (Eq. 2.7) et en introduisant la dépendance exacte de $\xi(T)$ (Eq. 2.15), on peut réécrire l'expression (2.40) sous la forme :

$$\frac{F_{\text{supra},n}}{V} = -\frac{H_c^2(0)}{2\mu_0} \left\{ (1 - t^2) - \left(\frac{\xi(0)}{r_0} \right)^2 (1 + t^2) \times I(n, \phi) \right\}^2 \quad (2.41)$$

où la température apparaît explicitement. La figure 2.7 présente un faisceau ($n = 0$ à 7) de courbes $F_{\text{supra},n}(\phi)$ normalisées par la constante F_0 :

$$C_0 = V \times \frac{H_c^2(0)}{2\mu_0} \quad (2.42)$$

Si l'on suppose que le système est à tout instant à l'équilibre thermodynamique, alors l'énergie libre du système est, à ϕ donné, minimale. Ainsi, quand on balaye le champ magnétique positivement depuis le champ nul, le système part de l'état $n=0$, puis à une certaine valeur de champ, $F_{\text{supra},0}$ devient supérieure à $F_{\text{supra},1}$, donc le système transite dans l'état $n=1$. Quand on continue d'augmenter le champ, le système va transiter dans l'état $n=2$, puis $n=3$ etc. Physiquement, à chaque incrémentation de n d'une unité, un vortex pénètre dans l'anneau, c'est à dire l'anneau admet un quantum de fluxoïde supplémentaire. D'après la figure 2.7, on détermine pour quelles valeurs $\phi_{n,n+1}$ les transitions du type état n vers état $n+1$ ont lieu : en faisant une statistique sur les 6 premières transitions, $\phi_{n,n+1} = (1,007 \pm 0,017)n + \frac{1}{2}$. Remarquons que si l'on avait étudié un anneau infiniment mince ($w=0$), on aurait trouvé $\phi_{n,n+1} = n + \frac{1}{2}$ exactement. Dans le cas de l'anneau épais, la périodicité des propriétés physiques en fonction du flux n'est pas rigoureusement Φ_0 . Cependant, cet écart à la périodicité parfaite reste faible ; le terme en

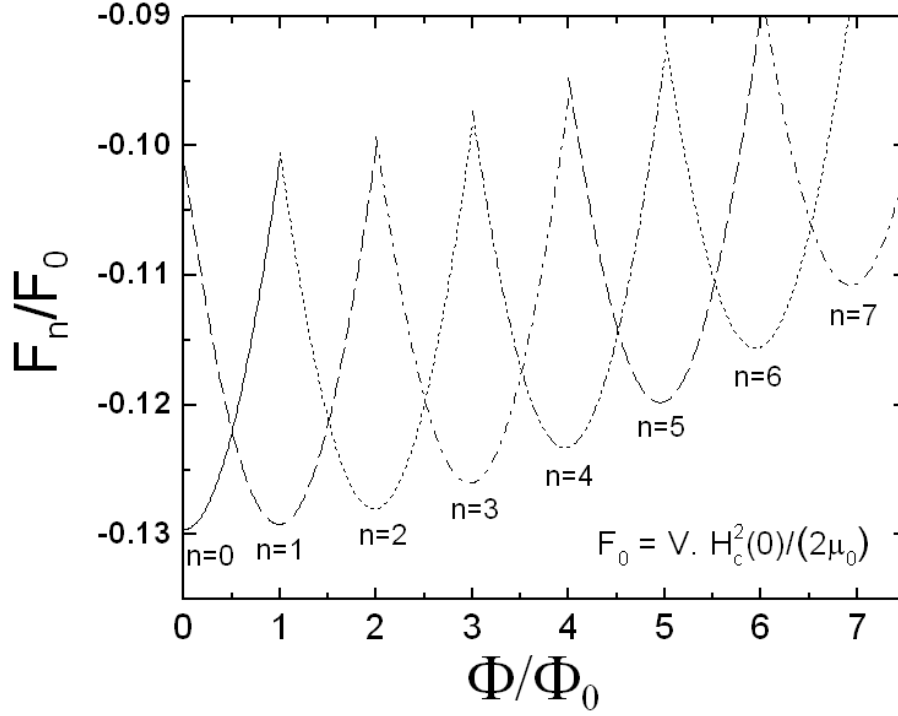


FIG. 2.7 – Tracé de l'énergie libre supraconductrice en fonction du flux réduit $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, d'après l'expression (2.41), avec les paramètres géométriques r_0 et w de la figure 2.6, $\xi(0) = 160$ nm, $t = 0.800$, pour $n = 0$ à 7.

$\frac{w}{2r_0}$ de l'expression de $I(n, \phi)$ (eq. 2.39) est responsable à la fois de la variation de 2% sur la période, et de la croissance du minimum de $F_{\text{supra},n}(\phi)$ avec n .

Dans l'hypothèse que l'état occupé par le système est l'état thermodynamiquement stable, des expériences de physique (mesure de capacité calorifique, aimantation, susceptibilité...) doivent pouvoir mettre en évidence un comportement oscillatoire des propriétés du système sous champ.

Calcul de la capacité calorifique

En dérivant l'expression (2.41) deux fois par rapport à la température (Eq. 2.13), on obtient la contribution C_n de la supraconductivité à la capacité calorifique totale de

l'anneau dans l'état Ψ_n :

$$C_n/V = -T \left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra},n}/V}{\partial T^2} \right) \quad (2.43)$$

$$C_n/V = -\frac{t}{T_c} \left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra},n}/V}{\partial t^2} \right) \quad (2.44)$$

$$C_n/V = 2 \frac{t}{T_c} \frac{H_c^2(0)}{\mu_0} \times \left\{ (3t^2 - 1) + 6t^2 \left(\frac{\xi(0)}{r_0} \right)^2 I(n, \phi) + (3t^2 + 1) \left(\frac{\xi(0)}{r_0} \right)^4 I^2(n, \phi) \right\} \quad (2.45)$$

On remarque que la capacité calorifique est très sensible aux variations en température de l'énergie libre car proportionnelle à sa dérivée seconde. La figure 2.8 présente l'allure des courbes $C_n(\Phi)$ pour $n = 0$ à 7. Les paramètres à introduire dans l'expression (2.45) sont identiques à ceux utilisés pour le diagramme d'énergie libre de la Fig. 2.7, et

$$C_0 = 2V \frac{H_c^2(0)}{\mu_0} \frac{t}{T_c} \quad (2.46)$$

On notera que les abscisses d'intersection des courbes $C_n(\phi)$ et $C_{n+1}(\phi)$ ne sont pas rigou-

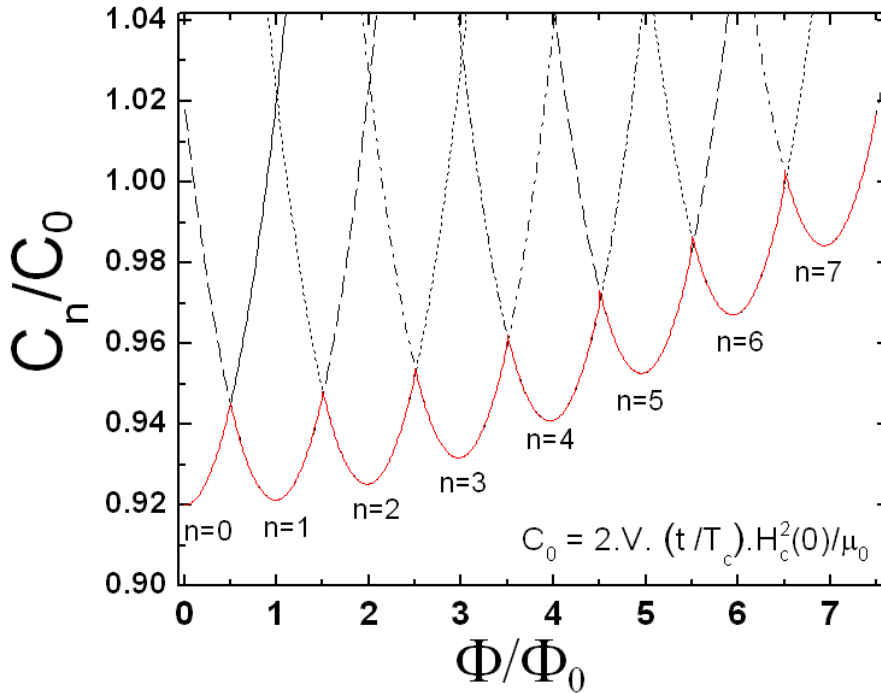


FIG. 2.8 – Capacité calorifique d'un anneau d'après la théorie de Ginzburg-Landau en fonction de $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$. Les différentes branches sont tracées pour $n = 0$ à 7 d'après la formule (2.45) à $t = 0.80$. La courbe rouge en trait plein correspond à la capacité calorifique attendue à l'équilibre thermodynamique.

reusement les ϕ_n tels que $F_n(\phi_n) = F_n(\phi_{n+1})$, mais les écarts sont inférieurs au pourcent.

Ainsi, toujours dans l'hypothèse selon laquelle le système est dans son état thermodynamiquement stable à tout instant, la courbe $C(\phi)$ devrait rester proche de la courbe $\text{Min}_{n \in \mathbb{N}}\{C_n(\phi)\}$, c'est à dire exhiber un comportement oscillatoire de pseudopériode 1 ; ceci équivaut à dire que la courbe $C(\Phi)$ est de pseudopériode Φ_0 , le quantum de flux.

L'ordre de grandeur de l'amplitude δC de ces oscillations peut être évalué directement sur la Fig. 2.8 : on mesure pour $\delta(C/C_0)$ environ 0.02. Or C_0 est calculable connaissant le volume d'un anneau, le champ critique thermodynamique de l'aluminium ($H_c(0) = 9.9 \text{ mT}$ [49]) et la température. Pour l'anneau étudié (Fig. 2.6), $C_0 = 4.04 \text{ pJ/K}$, d'où $\delta C \approx 0.08 \text{ pJ/K}$. Une telle variation de capacité calorifique devrait être accessible à notre capteur.

Conclusion

A partir de cet exemple d'utilisation du formalisme de Ginzburg-Landau, des effets propres aux objets mésoscopiques apparaissent :

- il y a une discrétisation des états énergétiques. Dans l'exemple de l'anneau, elle est due au choix de la fonction d'onde, dont la phase doit se boucler après un tour. Mais on pourrait montrer que pour un autre choix de fonction d'onde, on peut toujours utiliser comme bon nombre quantique le nombre de quanta de fluxoïde à travers le contour externe du système.
- la contrainte de quantification du fluxoïde a des conséquences inexistantes dans un supraconducteur massif : les propriétés physiques (énergie libre, capacité calorifique...) ont un comportement non monotone sous champ magnétique.
- une échelle caractéristique ΔH des variations sous champ magnétique est donnée par le quantum de flux supraconducteur $\Phi_0 = \Delta H S$, où S est la surface apparente du système soumise au champ. Dans le cas particulier d'une structure annulaire, les propriétés physiques (thermodynamiques et thermiques pour ce qui nous intéresse) sont périodiques avec le flux appliqué, avec une période Φ_0 .
- la comparaison de la taille du système et de la longueur de cohérence donne l'importance de la modification des propriétés par rapport au matériau massif. Par exemple dans l'expression (2.45), plus le rapport $\xi(0)/r_0$ est grand, plus les dépendances en champ non triviales contenues dans $I(n, \phi)$ prennent du poids (c'est à dire plus les oscillations de capacité calorifique sont importantes en taille).

Ces deux derniers caractères, quantitatifs, sont omniprésents dans la supraconductivité à l'échelle mésoscopique, comme nous allons le voir sur quelques exemples dans la section suivante.

2.3 Travaux portant sur les supraconducteurs mésoscopiques

Dans cette section, nous présentons quelques résultats récents de mesures ou prédictions théoriques touchant à la supraconductivité mésoscopique. Bien entendu, il n'est pas question de faire ici une revue, et il a fallu faire des choix. De nombreuses expériences ont été relatées en transport électrique et en aimantation, mais peu de littérature concerne les aspects thermiques de ces systèmes. Quelques prédictions sur la capacité calorifique sont néanmoins présentées quand elles existent.

2.3.1 Effet de la topologie

En 1995, l'équipe de Moshchalkov étudie par des mesures résistives l'effet de la topologie des supraconducteurs mésoscopiques sur leur champ critique [56], mettant en évidence pour la première fois que contrairement aux supraconducteurs massifs où le diagramme de phase $H - T$ est entièrement déterminé par les propriétés microscopiques du matériau, on ne peut plus négliger les bords de l'échantillon (voir Fig. 2.9). L'interprétation des mesures s'effectue à partir de l'équation de Ginzburg-Landau linéarisée (comparée à une équation de Schrödinger à une particule). La quantification de type "particule dans une boîte" intervient quand on écrit la condition aux limites, stipulant qu'aucun supercourant ne circule perpendiculairement aux interfaces. La géométrie précise du supraconducteur est ainsi prise en compte. D'après la Fig. 2.9, les prédictions pour un *anneau circulaire* reproduisent les mesures effectuées sur une *boucle carrée*, tout comme les calculs pour un *disque* permettent d'interpréter le comportement du carré plein. Seule la topologie semble ici jouer un rôle. Les diagrammes de phase obtenus sont des fonctions oscillantes du flux appliqué, superposées à une tendance continue. L'ordre de grandeur de la pseudopériode de la partie oscillante est donné par le quantum de flux supraconducteur.

2.3.2 Disques mésoscopiques

Dans la lignée des travaux de Buisson *et al.* quelques années plus tôt [57], l'équipe de Geim mesure en 1997 l'aimantation par magnétométrie Hall ballistique d'une série de disques d'aluminium individuels, de rayons 100 nm à 1.2 μm [46]. Ceci permet de mettre en évidence pour la première fois des effets de taille dans un supraconducteur *loin de T_c* (état de résistance nulle). Le résultat majeur est l'obtention de courbes d'aimantation M dont l'allure (nombre de sauts, arrondissement des transitions, hystérésis) dépend fortement de la taille (voir Fig. 2.10). L'influence du rapport r/ξ est ainsi particulièrement bien mise en évidence ².

²Les disques ont une épaisseur comprise entre 70 nm et 150 nm (130 nm sur la figure 2.10), mais les auteurs n'observent pas entre eux de différence de comportement qualitative. Nous verrons dans le

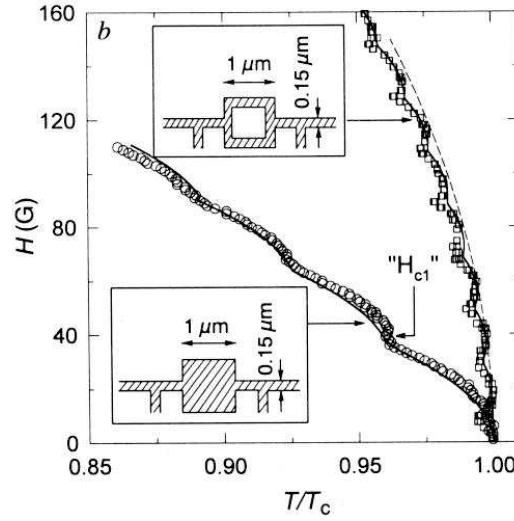


FIG. 2.9 – Influence de la topologie sur le diagramme de phase de supraconducteurs mésoscopiques. Figure issue de la Ref. [56]. Les courbes en traits pleins correspondent aux calculs effectués avec la première équation de Ginzburg-Landau linéarisée, dans le cas d'un *anneau* et d'un *disque*.

Pour les plus faibles rayons ($r \leq \xi(T)$) la courbe d'aimantation est identique à celle d'un supraconducteur sale de type II : seule la transition du second ordre de l'état supraconducteur (S) vers l'état normal (N) est visible, et il n'y a pas d'hystérésis. Pour $r = \xi(T)$, la transition devient du premier ordre (discontinuité de M) et hystérétique : il existe un intervalle de champ tel que l'état N et l'état S sont stables. Pour des rayons supérieurs ($r \geq \xi(T)$), la transition S-N redevient du second ordre, mais à l'intérieur de l'état S apparaît une succession de transitions du premier ordre (sauts d'aimantation). Ces transitions ne sont pas rigoureusement périodiques en flux appliqué, mais adviennent à des intervalles proches de Φ_0 . Il y a d'autant plus de sauts que r augmente ; de même la taille de ces sauts diminue quand r augmente. L'hystérésis est important. Ces sauts d'aimantation sont attribués à l'entrée et à la sortie de vortex individuels, selon le sens de balayage du champ. Les différents comportements en taille s'interprètent en distinguant 3 régimes : $r \leq \xi(T)$, $r = \xi(T)$ et $r \geq \xi(T)$. Ainsi, on remarque que ces différents régimes sont accessibles avec un seul et même disque, la longueur de cohérence étant modulable avec T .

L'interprétation de ces résultats a été effectuée par Geim lui-même (linéarisation des équations de Ginzburg-Landau), mais aussi et surtout par l'équipe de Peeters, Singha Deo et Schweigert, qui ont élaboré un modèle numérique plus évolué utilisant le jeu complet d'équations de Ginzburg-Landau couplé aux équations de Maxwell tridimensionnelles pour prendre en compte le champ magnétique ainsi que les effets de démagnétisation [58, 59]. Dans ces travaux, les auteurs étudient les états de vortex géants (GVS), quantifiés par leur moment orbital n (cf Eq. 2.34). Dans la Ref. [60], étudiant des disques plus larges et

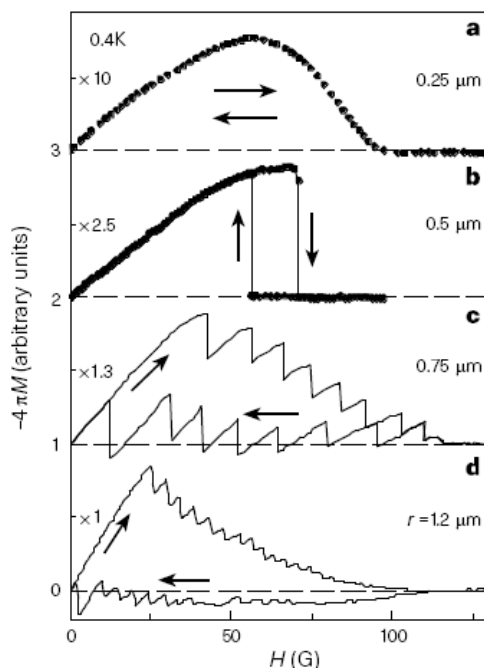


FIG. 2.10 – Mesures d'aimantation de disques supraconducteurs mésoscopiques de différentes tailles, effectuées par Geim *et al.* [46]

plus fins, ils généralisent leur formalisme en introduisant l'état de *multivortex* (plusieurs coeurs de vortex répartis sur le disque); le moment orbital défini par $L = \Delta\theta/2\pi$, où $\Delta\theta$ est la phase accumulée sur le contour extérieur du disque, joue dans ce cas le rôle du bon nombre quantique ($L = n$ pour un GVS).

Enfin, signalons que des calculs de chaleur spécifique ont été effectués sur des disques supraconducteurs mésoscopiques [61], cherchant en particulier à mettre en évidence une signature thermique de l'effet Meissner *paramagnétique* [62] qui pourrait exister en conséquence de la forte métastabilité des états occupés par le disque en champ décroissant. Cependant ces prédictions n'ont jamais été confrontées à l'expérience avec succès [63].

2.3.3 Structures doublement connexes

Les supraconducteurs doublement connexes (anneaux, cylindres creux...) ont très tôt reçu un vif intérêt car dans ces systèmes la quantification du fluxoïde impose à nombre de propriétés physiques d'être périodiques avec le flux magnétique appliqué, la période étant le quantum de flux supraconducteur. Dès les années 1960, Little et Parks ont montré que la température critique d'un supraconducteur ayant la forme d'un cylindre fin et creux oscillait périodiquement avec le flux magnétique qui le traversait [64]. Fink et Grünfeld ont prédit par le calcul au début des années 1980 que dans un tel cylindre la hauteur du saut de chaleur spécifique à la transition supraconducteur-normal devait elle aussi être

Φ_0 -périodique [65], mais cet effet n'avait jusqu'alors pas été mesuré.

Bezryadin *et al.* ont calculé le diagramme de phase complet d'une boucle unidimensionnelle [66], en résolvant numériquement les équations de Ginzburg-Landau non linéaires (voir Fig. 2.11). Des transitions de phase du premier ordre entre états supraconducteurs de moments orbitaux différents sont prédites, et une signature en chaleur spécifique est attendue.

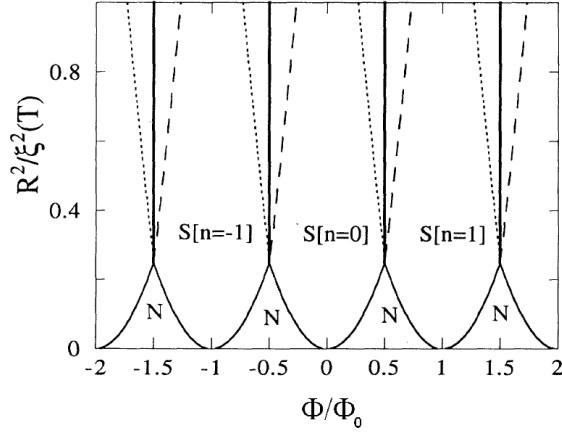


FIG. 2.11 – Diagramme de phase d'un anneau supraconducteur issu de Ref. [66]. Les courbes pointillées et tiretées représentent les lignes d'instabilité absolues (*supercooling* et *superheating* respectivement).

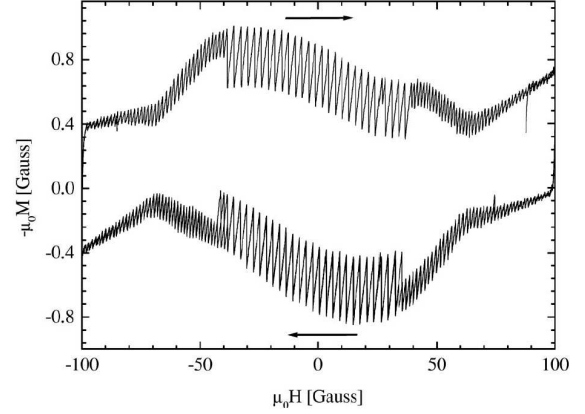


FIG. 2.12 – Aimantation sous champ d'un anneau supraconducteur, figure issue de Ref. [67]. Les sauts d'aimantation sont les signatures de transitions de phase à la pénétration ou l'expulsion de vortex. La périodicité de $M(\Phi)$ dépend de Φ et est un multiple entier de Φ_0 .

Ces transitions de phase périodiques entre états de vortex géants de vorticités différentes ont été mises en évidence expérimentalement par des mesures d'aimantation [67, 68]. Il a par ailleurs été montré que dans ces systèmes annulaires, la périodicité en flux des propriétés physiques (ici l'aimantation) pouvait être $n \times \Phi_0$ avec $n > 1$ (voir Fig. 2.12). Ceci est dû à la métastabilité des états de vortex géants, point sur lequel nous reviendrons au cours de ce manuscrit.

2.3.4 Perspectives

Les principales mesures effectuées sur des supraconducteurs mésoscopiques sont des mesures de transport électrique et des mesures d'aimantation. L'aspect mésoscopique est particulièrement bien mis en évidence et modulable lorsque les systèmes étudiés sont déposés en couche mince : les techniques de lithographie permettent de jouer sur la forme géométrique et la topologie du système.

Le système ainsi structuré (anneau ou disque individuel) est constitué d'une faible masse de supraconducteur (typiquement une dizaine de femtogrammes), et la mesure de ses propriétés physiques peut s'avérer problématique, car la sonde perturbe inmanquablement le système. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne les mesures de transport électrique, qui imposent au manipulateur de connecter électriquement le petit système et de le polariser en tension ou en courant. Ces perturbations compliquent considérablement l'interprétation de la physique du système (voir par exemple la Ref. [69]).

Par ailleurs, les mesures d'aimantation sont très intéressantes car faciles à mettre en place (microsonde de Hall), autorisant la mesure d'un objet unique sans le contacter électriquement, et offrant un excellent rapport signal/bruit à basse température. Cependant, cet outil devient caduque lorsqu'on se rapproche de la température critique d'un supraconducteur de type II (ce qui sera toujours le cas pour un supraconducteur déposé en couche mince), car l'aimantation et ses variations tendent à s'annuler.

L'intérêt des mesures de capacité calorifiques est ainsi double : non seulement elles apporteront la confirmation ou l'infirmerie de travaux théoriques attendant d'être confrontés à l'expérience [61, 65, 66], mais aussi elles sont des outils permettant d'explorer des domaines de la physique inaccessibles aux autres méthodes. Par ailleurs les aspects thermiques intrinsèques aux basses dimensionnalités sont à découvrir entièrement car ils n'ont jamais été démontrés expérimentalement.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

3.1 Fabrication du porte-échantillon

Dans le chapitre 1 nous avons vu que la calorimétrie ac consiste à injecter une puissance oscillante dans le calorimètre, en polarisant son chauffage en courant à une fréquence f_{elec} . L'oscillation de puissance résultante, de fréquence $2f_{\text{elec}}$, a pour conséquence une oscillation de température du calorimètre de fréquence $2f_{\text{elec}}$ également, et d'amplitude δT_{AC} . Pour une fréquence f_{elec} bien choisie, appartenant au plateau adiabatique, δT_{AC} est inversement proportionnelle à la capacité calorifique que l'on cherche à mesurer. Tout l'enjeu de la calorimétrie ac est donc de mesurer, grâce à un thermomètre très sensible, l'amplitude δT_{AC} de l'oscillation de température à la fréquence $2f_{\text{elec}}$. Cependant il ne faut pas oublier que la capacité calorifique mesurée est la capacité calorifique *totale*, c'est à dire celle du système mésoscopique d'intérêt, mais aussi celle du calorimètre lui-même (addenda), qui domine largement la première contribution. L'objectif premier lors de l'élaboration du calorimètre est donc la limitation de ces addenda, afin que le signal d'intérêt ne soit pas noyé dans le bruit. D'autre part, ayant choisi d'utiliser la méthode de calorimétrie ac, deux précautions sont à prendre :

- le support doit être bon conducteur thermique
- la conception du calorimètre doit prendre en compte les contraintes liées à la fréquence de travail : les conditions de quasiadiabaticité et d'isothermicité doivent être compatibles avec les caractéristiques de la chaîne de mesure (amplificateur, filtres, temps de manipulation). Une fréquence de l'ordre de quelques 100 Hz est commode dans notre cas. La calibration de la fuite thermique entre support et thermostat permet d'ajuster la plage de fréquences satisfaisant les critères de la méthode ac.

L'utilisation d'une fine membrane de silicium ($3.3 \text{ mm} \times 3.3 \text{ mm}$, 5 à 10 microns d'épaisseur), suspendue par 12 bras de silicium petits devant la membrane ($40 \mu\text{m} \times \approx 0.7 \text{ mm}$, même épaisseur que la membrane), permet de remplir ces conditions. Les bras réalisent la fuite thermique vers le substrat (bain thermique). Membrane et bras

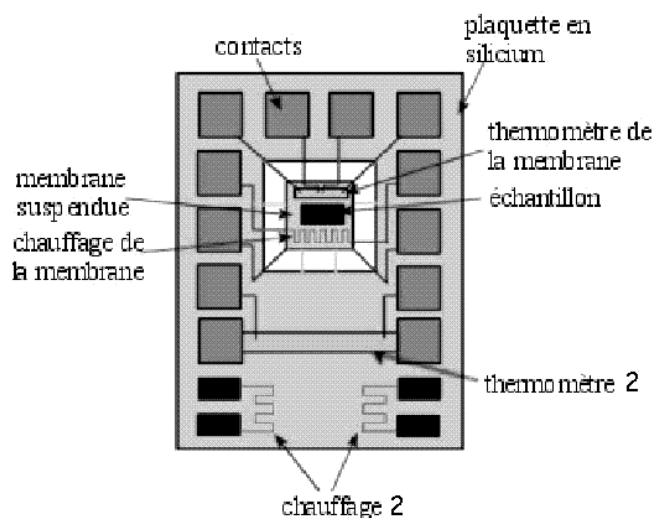


FIG. 3.1 – Schéma du porte-échantillon.

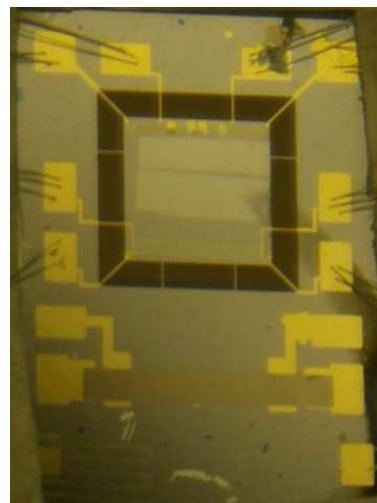


FIG. 3.2 – Photographie du porte-échantillon.

sont gravés dans la masse homogène d'un wafer de silicium monocristallin. Sur 8 des 12 bras de suspension de la membrane passent les connexions électriques permettant l'alimentation et la mesure des transducteurs. Le substrat doit être un isolant électrique à basse température pour ne pas court-circuiter chauffage et thermomètre. Mais il doit également être bon conducteur de chaleur afin de réaliser la condition d'isothermicité nécessaire en calorimétrie ac. De plus la membrane doit avoir une très faible capacité calorifique (minimisation des addenda), et une tenue mécanique permettant la fabrication de membranes de quelques microns d'épaisseur. Le silicium monocristallin répond à toutes ces exigences.

La taille de la membrane (quelques millimètres) est importante par rapport à la taille des systèmes à mesurer (de l'ordre du micron) ; la stratégie adoptée est de multiplier autant de fois que possible le motif en question sur la surface de la membrane, en s'assurant que deux systèmes voisins n'interagissent pas entre eux. Ainsi, les capacités calorifiques des motifs s'ajoutent. Le nombre N de systèmes indépendants varie de 10^5 à 10^7 selon leur taille.

Le procédé de fabrication du porte-échantillon a été élaboré par F. Fominaya au cours de sa thèse [27, 28] effectuée au CRTBT. La membrane est gravée dans un wafer de silicium (substrat) épais de 500 microns (cf Figs.3.1 et 3.2). On notera la présence d'un second thermomètre et d'un second chauffage, non utilisés, qui étaient prévus pour une éventuelle régulation en température directement à partir de la plaquette en silicium (durant cette thèse, cette régulation s'est faite avec de très bons résultats à partir du bloc de cuivre portant le substrat en silicium ; voir la partie "Cryogénie").

La fabrication du porte-échantillon requiert six étapes distinctes, que nous détaillons dans la suite :

1. fabrication de la membrane (gravure chimique)

2. fabrication des contacts et des amenées de courant (dépôt magnétron)
3. fabrication du chauffage (dépôt Joule)
4. fabrication du thermomètre (dépôt Joule)
5. fabrication des échantillons à mesurer (lithographie électronique, dépôt)
6. amincissement et structuration de la membrane (gravures plasma)

3.1.1 Fabrication de la membrane

La première étape de la fabrication du porte-échantillon est la gravure d'une fenêtre à l'intérieur d'un substrat de silicium rectangulaire (1×1.5 cm) épais de 500 microns, qui formera le porte-échantillon. Le wafer de silicium utilisé est recouvert sur ses deux faces d'une couche de nitrure de silicium de 100 nm. Une fenêtre de 4.5×4.5 mm est ouverte dans le nitrure par RIE (plasma SF_6), et le silicium libéré est gravé chimiquement à la potasse. On arrête la gravure quand l'épaisseur restante de silicium est d'environ 15 μm , constituant une membrane.

3.1.2 Les contacts

Les amenées de courant et les prises de tension sont réalisées en niobium-titane (1000 Å d'épaisseur) déposé par pulvérisation cathodique sur la face avant du substrat (dont on a au préalable oté la couche de nitrure de silicium au plasma SF_6). Le NbTi devient supraconducteur en-dessous de $T_c = 8$ K ce qui supprime l'effet Joule lors de la polarisation du chauffage et du thermomètre sur les bras d'amenées de courant. De plus dans l'état supraconducteur et loin de T_c ($T < 0.15T_c$) il conduit mal la chaleur [29], ce qui permet de limiter les fuites thermiques. Une couche de 300 Å d'or est déposée par dessus pour assurer un bon contact électronique à l'interface avec le thermomètre. Ceci pourrait être contraignant car la conductivité thermique électronique de l'or métallique est élevée ; cependant, la couche d'or de 30 nm est supraconductrice par proximité (présence d'un minigap [30], ce qui limite cet effet.

Une fois que ces deux couches métalliques sont déposées, on effectue une lithographie des contacts, avant d'effectuer deux gravures chimiques :

- une première à l'iodure de potassium (KI) pour graver l'or
- une seconde avec une solution de $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour graver le NbTi.

3.1.3 Le chauffage

Le chauffage est un élément résistif dans lequel on fait passer un courant alternatif, pour dissiper de l'énergie dans la membrane par effet Joule. Afin de disposer d'une puis-

sance déposée calibrée, ne dépendant que du courant de chauffage que l'on fait circuler, il faut que le matériau utilisé soit insensible au champ magnétique (pour que l'on ne mesure pas d'anomalie en champ due à la résistance de chauffage) et que son impédance ne dépende pas de la température dans la gamme de travail. De plus sa chaleur spécifique doit être la plus faible possible, et son contact thermique avec le silicium optimisé. Du cuivre déposé par évaporation Joule possède les qualités requises. La résistance de chauffage est fabriquée par lift-off : après une lithographie UV (résine S1818), on dépose une couche de 1000 Å de cuivre sous une pression d'environ 10^{-6} mBar. La forme de la résistance de chauffage est celle d'un serpent, afin d'augmenter la longueur du conducteur. La longueur dépliée est d'environ 14 mm, pour une largeur de 25 μm . Son impédance est de l'ordre de 100 Ω .

3.1.4 Le thermomètre

Le thermomètre est l'élément clé du calorimètre, car la méthode ac se fonde sur la mesure de l'amplitude δT_{ac} d'une oscillation sinusoïdale de température. Cette amplitude doit être petite devant la température de travail, car la capacité calorifique C mesurée sera moyennée sur la plage de températures explorées. Par exemple si l'on régule le bain thermique à 1 K, une oscillation δT_{ac} de typiquement 10 mK est raisonnable. De plus, comme nous nous intéressons aux variations de C , sous l'effet d'un champ magnétique par exemple, δT_{ac} doit être mesurée avec une grande précision. Si l'on veut résoudre des variations de C telles que $\Delta C/C \approx 10^{-4}$, alors δT_{ac} doit être mesurée avec la même résolution. Pour $\delta T_{\text{ac}} = 10$ mK, cela implique une thermométrie précise au microkelvin. Les thermomètres fabriqués doivent donc avoir une excellente sensibilité dans la gamme de températures de travail (0.5 à 2 K pour l'étude de la supraconductivité de l'aluminium dans un réfrigérateur à Hélium 3). Utilisant un thermomètre résistif de caractéristique $R(T)$, le rapport

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (3.1)$$

est une grandeur qui quantifie la sensibilité : il doit être le plus élevé possible. A titre d'exemple, un thermomètre constitué d'une résistance de platine a un α de l'ordre de 10^{-3} K^{-1} à température ambiante. Ensuite, les autres propriétés demandées au thermomètre sont les suivantes :

- insensibilité au champ magnétique : magnétorésistance négligeable devant sa résistance en champ nul, quelle que soit la température ($[R(H) - R(0)]/R(0) < 0.2\% \text{ T}^{-1}$ contre environ $5\% \text{ T}^{-1}$ pour un thermomètre en Germanium à 1.7 K par exemple [70])
- bonne reproductibilité de la caractéristique $R(T)$ après plusieurs cycles thermiques
- bon couplage thermique avec la membrane de silicium. En effet, le contact thermique doit être excellent afin de limiter la résistance thermique à l'interface silicium/thermomètre. Si celle-ci est trop importante, il se produit une chute de température à l'interface.

Dans la gamme de température qui nous intéresse, les matériaux qui ont le rapport α le plus élevé sont les semi-conducteurs et des composés subissant une transition métal-isolant¹. Dans l'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" de l'Institut Néel, le choix s'est porté sur le nitrure de niobium (NbN_x), métallique à haute température et isolant à basse température. L'intérêt de ce matériau est de pouvoir constituer des thermomètres très sensibles dans plusieurs gammes de températures. En effet, l'un des succès de l'équipe a été la maîtrise de la zone de transition métal-isolant, entre 100 mK et 300 K, en jouant finement sur la concentration d'azote² et les paramètres de dépôt [71].

La résistivité ρ des thermomètres en NbN déposés est de l'ordre de 10 m Ω .cm à 300 K et de 200 m Ω .cm à 1 K ; cela correspond à un régime de désordre important dans lequel la conduction n'est plus décrite par la théorie semiclassique de Drude, qui reste valide à condition que $\rho \ll 1$ m Ω .cm [72]. La conduction s'effectue alors dans un régime intermédiaire entre le métal et l'isolant par un processus dit de *hopping* : les électrons sont a priori localisés sur des sites précis séparés par des barrières d'énergie, mais l'agitation thermique leur permet de sauter d'un site à l'autre. Dans ce régime et à basse température, la conductivité du matériau suit une loi de type [72] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-C (T_0/T)^{1/4} \right] \quad (3.2)$$

Les thermomètres sont caractérisés par leur rapport résistif (RR), défini comme le rapport de la résistance à 77 K sur la résistance à 300 K. C'est ce rapport que l'on contrôle directement après le dépôt. Le choix du RR est primordial, car plus il est élevé, plus α le sera à basse température (voir Fig. 3.3). En contrepartie, un grand RR implique une impédance plus élevée, ce qui amène à prendre des précautions :

- en polarisant le thermomètre avec un courant i_{th} (mesure en 4 fils), on apporte une puissance Ri_{th}^2 à la membrane. Pour ne pas perturber le système en apportant une puissance qui ne serait pas négligeable devant celle fournie par le chauffage, il faut donc que l'impédance du thermomètre ne soit pas trop élevée. Cependant, pour minimiser la puissance entrante Ri_{th}^2 à tension Ri_{th} constante, on a plutôt intérêt à augmenter R et diminuer i_{th} , dans la limite où ce courant reste stable (un courant trop faible est plus sensible aux fluctuations). La qualité de la source de courant de polarisation du thermomètre est donc une donnée cruciale pour choisir son impédance.
- l'amplitude de l'oscillation de tension aux bornes du thermomètre est faible (quelques 100 nV) et impose l'utilisation d'un préamplificateur bas bruit placé entre le cryostat et la détection synchrone. Cependant, aussi bas bruit fût-il, ce préampli est à l'origine d'un courant de bruit i_B qui circule dans le thermomètre et d'une tension

¹Pour certaines applications spécifiques à basse température où T est fixée, comme la bolométrie, on dispose de meilleurs α en se plaçant à la température critique d'un supraconducteur. Hors de la transition, le α est quasi-nul. Les thermomètres à transition métal-isolant sont néanmoins aussi utilisés en bolométrie (NbSi) [73].

²NbN_{1.65} est un bon thermomètre autour de 1 K, tandis que NbN_{1.70} l'est autour de 77K

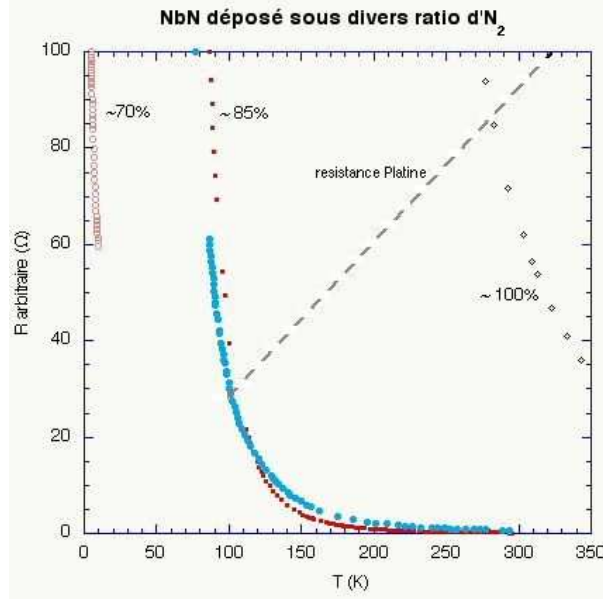


FIG. 3.3 – Comportement de la résistance d'un thermomètre en NbN pour différents taux d'azote.

de bruit v_B . Le bruit de la tension lue en sortie est donc aussi proportionnel à R , qui doit être ajustée par rapport à i_B et v_B .

- un élément résistif dans un circuit provoque un courant de bruit Nyquist proportionnel à $\sqrt{R}$.

Le choix du RR est donc un compromis entre grande sensibilité du capteur et limitation des perturbations du système et du bruit de la mesure. Les thermomètres que l'on utilise pour des expériences autour de 1 K ont un RR d'environ 3, qui permet d'avoir un coefficient α élevé (≈ 0.3) et une impédance de l'ordre de 10 k Ω à 1K. Le courant de polarisation i_{th} permettant de mesurer cette impédance est compris entre 1 nA et quelques 10 nA.

Les thermomètres sont fabriqués dans un bâti spécialement conçu pour les dépôts de NbN, et exclusivement réservé à cet usage. Les couches minces de NbN sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de niobium dans une atmosphère d'azote et d'argon. Le principe est d'appliquer un champ magnétique et un champ électrique au voisinage de la cible, qui permettent de confiner le plasma créé par l'action des électrons sur le gaz injecté ; les électrons suivent des trajectoires cycloïdales en direction de la cible de niobium, qu'ils percutent, lui arrachant des atomes. Ces atomes libérés interagissent avec les molécules présentes dans le bâti, pour former le composé qui va se déposer à l'emplacement du thermomètre.

L'alimentation du champ électrique est pulsée, et on peut modifier les paramètres de ces pulses (puissance, fréquence, durée), modifiant ainsi les propriétés des thermomètres fabriqués. On ajuste également les pressions partielles d'azote et d'argon dans le bâti,

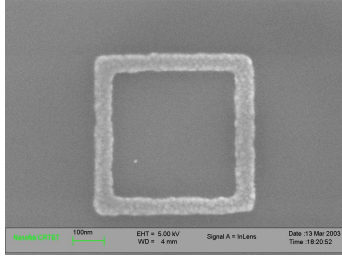


FIG. 3.4 – Cliché pris au MEB d'un anneau en aluminium d'arête 1 μm .

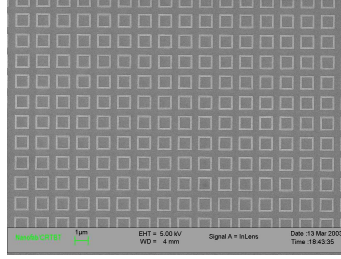


FIG. 3.5 – Cliché pris au MEB d'une matrice d'anneaux d'arête 0,5 μm .

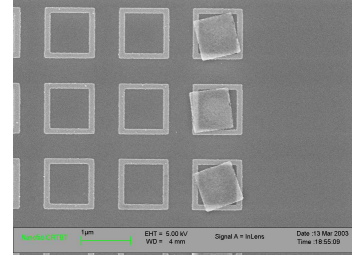


FIG. 3.6 – Cliché pris au MEB d'anneaux dont le lift-off de la partie centrale a échoué.

leurs débits massiques, la pression de consigne dans le bâti, la distance entre la cible et le substrat, la durée du dépôt.

Un inconvénient de cette méthode de fabrication des thermomètres est qu'il faut attendre (parfois longtemps) que le bâti se stabilise avant d'effectuer les dépôts sur membrane. Afin de tester cette stabilité on dépose du NbN sur des échantillons-tests en saphire, dont on mesure les RR. Une fois que le RR est reproductible autour de la valeur escomptée, on peut déposer le NbN sur les porte-échantillons. Enfin, on recuit les thermomètres 15 h à 150 °C pour assurer la stabilité du RR au cours des cyclages thermiques qu'il devra subir [74, 75].

3.1.5 Fabrication des échantillons à mesurer

Les systèmes étudiés lors de cette thèse sont des supraconducteurs mésoscopiques. A cette fin, parmi d'autres métaux (plomb, niobium, étain, titane...) l'aluminium a été choisi, car sa température critique ($T_c = 1.18$ K pour de l'aluminium massif) nous permet de travailler dans les conditions optimales du calorimètre (il y a moins de bruit à basse température, moins de contribution des addenda à la capacité calorifique). De plus l'aluminium, supraconducteur de type I quand il est massif, devient de type II quand il est en couche mince : dans ce régime il permet la pénétration de vortex quand on applique un champ magnétique. La longueur de cohérence de l'aluminium à température nulle est $\xi(0) \approx 150$ nm. A 1 K (voir Eq. 2.16), $\xi \approx 1 \mu\text{m}$. Ainsi pour se placer dans le régime mésoscopique, les structures d'aluminium devront avoir une taille de l'ordre du micron, avec une précision de structuration de quelques nanomètres. C'est pourquoi l'on fabrique ces structures mésoscopiques d'aluminium par lithographie électronique et évaporation d'aluminium (voir Figs. 3.4 et 3.5).

On utilise une monocouche de résine électrosensible PMMA (Polyméthyl-méthylacrylate) dilué à 4% dans l'éthyl-lactate³, épaisse de 200 à 300 nm. L'insolation est réalisée par le

³Des lithographies ont été réalisées sur bicouche PMMA/MMA, sans améliorer la qualité de la litho-

microscope électronique à balayage (MEB) LEO de Nanofab. Notons qu'étant donné le nombre élevé de motifs identiques à reproduire sur l'ensemble de la surface du capteur ($N = 10^5$ à 10^7), l'insolation dure deux à trois jours, ce qui est une contrainte lourde au vu du taux d'utilisation du MEB à Nanofab.

Après l'insolation et le développement (au MIBK/IPA 1 :3) de l'aluminium est déposé dans un bâti à évaporation Joule. L'épaisseur d'aluminium déposée varie entre 15 nm et 200 nm. Ensuite vient le lift-off, délicat dans le cas de structures annulaires, car la résine à l'intérieur des anneaux part difficilement (voir fig. 3.6). Le lift-off s'effectue à l'acétone, et si ce n'est pas suffisant, on utilise du NMP (N-méthylpyrrolidone) que l'on chauffe au besoin jusqu'à 90 °C. Si le lift-off n'est toujours pas réalisé, il faut alors plonger le substrat dans un bain d'ultra-sons pour faciliter ce départ. Ce traitement est dangereux pour la membrane, fine et fragile, qui risque d'être détruite si l'intensité des ondes mécaniques est trop importante.

3.1.6 Amincissement et structuration de la membrane

Une fois l'échantillon à mesurer déposé, l'épaisseur de la membrane est encore de l'ordre de 15 μm . Afin de limiter au mieux les addenda, on essaie d'affiner la membrane jusqu'à la limite de sa tenue mécanique, c'est à dire entre 5 et 10 microns. Pour cela on utilise un plasma de SF_6 (Fig. 3.7). L'épaisseur finale se mesure par interférométrie infrarouge.

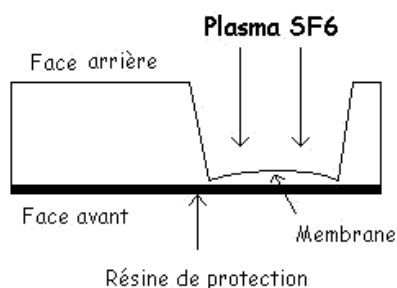


FIG. 3.7 – Amincissement d'une membrane par gravure ionique.

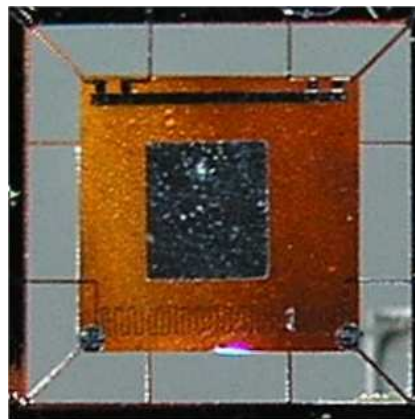


FIG. 3.8 – Photographie de la membrane à la fin de son élaboration. On reconnaît tout en haut le thermomètre en NbN, en bas le chauffage en cuivre, et entre les deux une couche d'aluminium homogène.

Une fois que la membrane est assez mince vient l'ultime étape de la fabrication, la structuration, dont le but est de suspendre la membrane par 12 bras. Elle s'effectue par RIE, avec un plasma SF_6 de faible puissance. A la fin de cette étape, la membrane est extrêmement fragile (fig. 3.8) ; un simple souffle est susceptible de l'emporter.

La suspension de la membrane sert à contrôler les fuites thermiques de la membrane vers le bain, afin de travailler avec une fréquence de l'ordre de quelques 100 Hz. Une isolation thermique plus importante (par exemple avec des bras de 10 μm au lieu de 40 μm) peut sembler un avantage (meilleure isolation thermique de la membrane), mais cela n'est pas le cas, car l'alignement de la lithographie est rendu délicat, la tenue mécanique de la membrane devient vraiment précaire, et on doit travailler à plus basse fréquence (bruit en $1/f$, temps de manipulation allongé). A contrario, si on ne structure pas la membrane du tout, on peut penser qu'il suffit de travailler à une fréquence élevée pour être quasiadiabatique ; mais dans ce cas il n'y a pas d'isotherme bien définie. La température n'étant pas uniforme sur la membrane, la méthode ac devient inapplicable.

3.2 Chaîne de mesure

3.2.1 Instrumentation

Le principe de la mesure est simple. L'échantillon est placé dans un réfrigérateur à ^3He , permettant d'atteindre une température minimale de 0.53 K (voir Annexe A). La température de base T et le champ magnétique H étant maintenus constants, on envoie un courant alternatif de fréquence f_{elec} et d'amplitude connue (quelques μA à quelques 10 μA) dans le chauffage en cuivre, et on mesure la résistance du thermomètre en NbN en quatre fils (c'est à dire qu'on polarise le thermomètre avec un courant i_{th} continu, très stable et bas bruit, puis on mesure la tension V_{th} à ses bornes par des contacts indépendants des amenées de courant). Ce qui nous intéresse est l'harmonique δV_{AC} à $2f_{\text{elec}}$ de cette tension : on la mesure directement avec une détection synchrone SR830.

Cependant, il faut prendre quelques précautions pour que le signal escompté ne soit pas noyé dans le bruit. Ainsi les deux éléments-clé de la chaîne de mesure sont le générateur du courant continu LC01 produisant i_{th} , ainsi que le préampli EPC1 placé directement en sortie de cryostat pour amplifier δV_{AC} . Ces deux appareils ont été développés au laboratoire même par le service électronique. Le schéma de principe de la chaîne de mesure est présenté sur la figure 3.9.

Les courants que l'on injecte doivent être connus précisément et être très stables :

- le générateur LC01 de faibles courants continus qui polarise le thermomètre a été conçu dans ce but par le service d'électronique de l'Institut Néel.
- le courant alternatif qui parcourt le chauffage est délivré par un convertisseur tension-courant commandé par un signal sinusoïdal de référence, d'amplitude 5 V et de

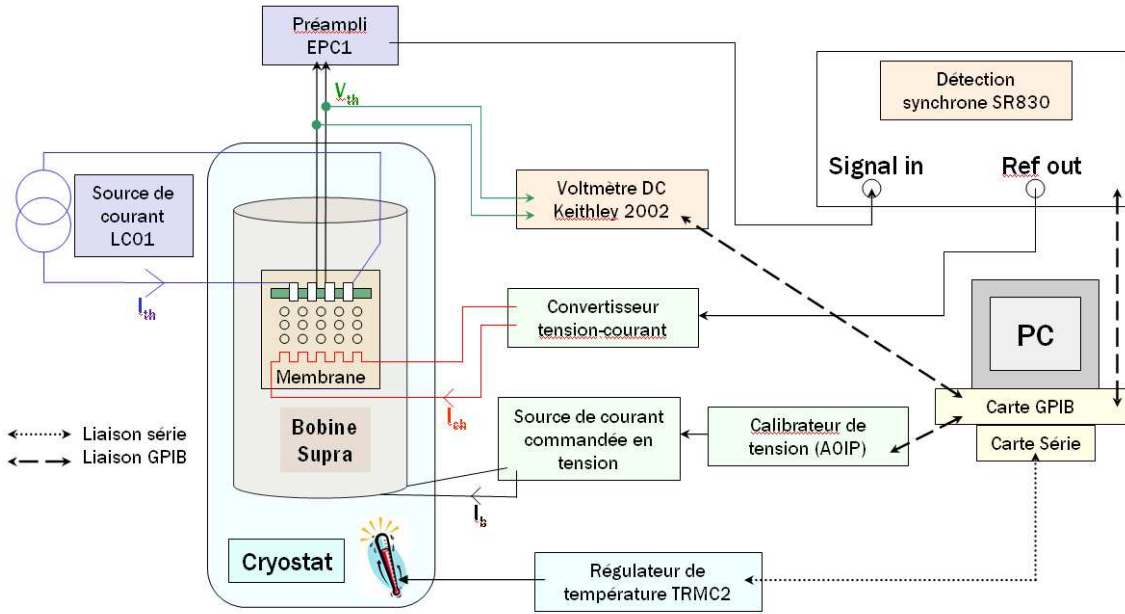


FIG. 3.9 – Schéma de principe de la chaîne de mesure utilisée pour les mesures de chaleurs spécifiques en calorimétrie ac.

fréquence f_{elec} , produit par la détection synchrone SR830.

- l'alimentation en courant (Valhalla 2500EP) de la bobine est elle aussi commandée en tension, par un calibrateur de tension AOIP, pilotable par PC via une interface GPIB.

L'intérêt de ces convertisseurs tension-courant est qu'il est facile de trouver dans le commerce des générateurs de tension stables et précis, alors que ce n'est pas le cas pour les générateurs de courant.

Des boîtes de filtres coupant les hautes fréquences sont disposées en entrée et sortie de cryostat, pour diminuer le bruit de mesure dû à des fréquences parasites générées par les appareils électriques de la salle de manipulation et captées par les fils.

Avant d'être mesuré, le signal de tension V_{th} aux bornes du thermomètre est filtré et amplifié par le préamplificateur bas-bruit EPC1. L'intérêt du filtrage est de diminuer la bande passante de l'amplificateur, réduisant ainsi le bruit mesuré. Seule la composante δV_{AC} à $2f_{\text{elec}}$ nous intéresse, mais il faut faire attention à ne pas choisir une bande passante trop étroite autour, car les filtres ne sont pas abrupts et on risque de supprimer du signal à $2f_{\text{elec}}$. L'amplification, d'un facteur 100, évite de transporter un signal trop faible par le câble coaxial allant vers la détection synchrone SR830. Un signal faible est facilement perturbable par l'environnement électromagnétique. C'est pourquoi la préamplification doit avoir lieu au plus près du cryostat. Le signal est mesuré en sortie de l'EPC1 par la SR830 qui opère à $2f_{\text{elec}}$.

Il est également possible de mesurer la valeur moyenne de la résistance du thermomètre,

en mesurant la composante continue δV_{DC} de V_{th} . Ceci se fait en plaçant en parallèle de l'EPC1 un voltmètre numérique Keithley 2002, dont la forte impédance d'entrée minimise la perturbation du signal amplifié par l'EPC1 et dont la grande précision nous permet de mesurer la température continue de la membrane.

Dans cette expérience il est possible de communiquer (écrire ou lire) à partir d'un PC avec plusieurs appareils par GPIB : le calibrateur de tension commandant le champ magnétique, la détection synchrone SR830 et le voltmètre numérique Keithley 2002. Une liaison série permet de communiquer avec le régulateur de température TRMC2. Le logiciel Labview permet de coordonner tous les instruments et de programmer des expériences longues comme le relevé du signal de la SR830 (que l'on peut moyennner à souhait, rendant contrôlable le temps d'intégration) en faisant varier le champ magnétique ou la température. Les données sont ensuite exploitées avec un logiciel de traitement de données indépendant (Origin).

3.2.2 Caractérisation du capteur

Chaque capteur de capacité calorifique est différent des autres : en effet les membranes utilisées ne sont pas réutilisables et sont uniques, tant au niveau de leur géométrie (épaisseur) que de la qualité des dépôts effectués (thermomètre, chauffage) ou encore de leur état de propreté. C'est pourquoi à la mise à froid d'un capteur, plusieurs étapes de caractérisation ont lieu avant de débiter les mesures de capacité calorifique proprement dites : étalonnage du thermomètre, choix de la fréquence de travail (tracé du *plateau adiabatique*), caractérisation du bruit.

Dans cette partie, nous présentons en détail ces étapes sur l'exemple du capteur nommé *Circle2mic*, qui contient – mais ce n'est pas important pour ce qui suit – des anneaux de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre.

Calibration du thermomètre

Une fois l'échantillon mis à froid, on commence par étalonner le thermomètre en NbN de la membrane. Pour cela, on utilise un thermomètre référence : il s'agit du thermomètre servant à la régulation par le TRMC2, situé sur le porte-échantillon en cuivre de la canne de réfrigération où est collé le capteur. Ce thermomètre, lui aussi fait de NbN, a été préalablement étalonné avec une Germanium calibrée.

L'étalonnage consiste à réguler la température du porte-échantillon à une température T , et à mesurer la résistance $R(T)$ du thermomètre en 4 fils, méthode permettant de s'affranchir des résistances des fils et de celle des contacts. Lors de cet étalonnage, il ne faut évidemment pas alimenter le chauffage en cuivre, afin que membrane et porte-échantillon soient à la même température. Dans ce même but, il faut également limiter

le courant de polarisation du thermomètre (à environ $0.5 \mu\text{A}$), car sinon il s'échauffe par effet Joule et la mesure est faussée. Plus la température de régulation est basse, plus ce problème devient gênant. Il faut donc travailler en faisant un compromis entre très bas courant pour limiter l'échauffement et courant plus conséquent pour optimiser le rapport signal/bruit. On choisit donc le courant maximal tel que la caractéristique $V_{th} = f(i_{th})$ reste linéaire. La courbe d'étalonnage de la membrane *Circle2mic* est présentée en figure 3.10.

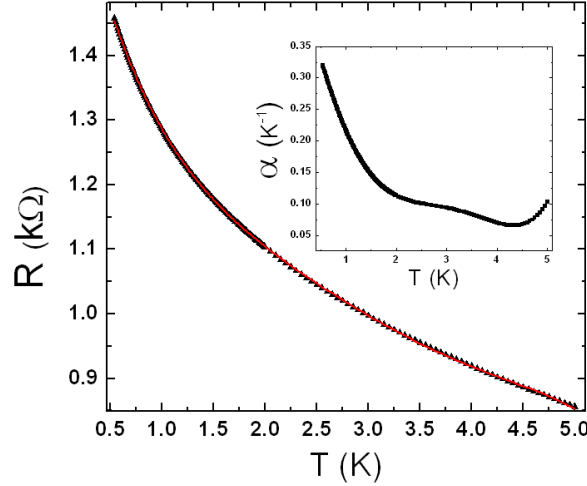


FIG. 3.10 – Courbe d'étalonnage du thermomètre en NbN de la membrane *Circle2mic*. Les triangles noirs sont les points de mesure, la courbe rouge est un ajustement polynomial d'ordre 5. En insert est représentée la sensibilité $\alpha = \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right|$, calculée à partir de cet ajustement.

A partir de cette calibration on ajuste la loi $R(T)$ par un polynôme d'ordre 5 à 9, et on calcule la dérivée de cet ajustement, permettant de déduire le coefficient $\alpha = \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right|$.

Une fois connue la caractéristique $R(T)$, on peut polariser le chauffage en courant sinusoïdal à la fréquence f_{elec} et mesurer deux informations thermiques (voir Eq. 1.25) :

- l'élévation continue $\delta T_{\text{DC}} = \overline{T} - T_b$ de la température de la membrane par rapport à celle du bain thermique. Par une mesure de la température moyenne T de la membrane avec une voltmètre DC (Keithley 2002) et en inversant la loi $R(T)$. De δT_{DC} on peut déduire la conductance thermique vers le bain (voir Eq. 1.24) :

$$\delta T_{\text{DC}} = \frac{P_0}{K} = \frac{R_{\text{ch}} i_{\text{ch}}^2}{K} \quad (3.3)$$

- la valeur RMS δT_{AC} de l'oscillation de température à la fréquence $2f_{\text{elec}}$, déduite de la composante de $V_{\text{th}}(t)$ à $2f_{\text{elec}}$ dont la détection synchrone SR830 mesure la valeur RMS δV_{AC} :

$$\delta T_{\text{AC}} = \frac{\delta V_{\text{AC}}}{i_{\text{th}} \alpha(T) R(T)} = \frac{\delta V_{\text{AC}}}{i_{\text{th}} \left| \frac{dR}{dT} \right|} \quad (3.4)$$

Choix de la fréquence de travail

Nous avons vu dans le premier chapitre que la mesure de capacité calorifique par la méthode ac reposait sur un choix judicieux de la fréquence f_{elec} du courant d'alimentation du chauffage. D'après l'équation 1.20, il faut que f_{elec} (telle que $2\pi f_{\text{elec}} = \omega/2$) soit assez élevée pour que le système n'ait pas le temps de relaxer vers le bain ($\omega\tau \gg 1$), mais pas trop pour que la température sur la membrane soit uniforme ($\omega\tau_{\text{interne}} \ll 1$).

Dans l'idéal, la fréquence de travail est atteinte quand la quantité

$$\omega\delta T_{\text{AC}} = \frac{P_0}{C\sqrt{1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2} + (\omega\tau_{\text{interne}})^2 + \frac{2K}{3K_{\text{interne}}}}} \quad (3.5)$$

est stationnaire en fonction de la fréquence (voir Eq. 1.20). Il suffit donc *a priori* d'estimer les différentes constantes de temps pour déterminer la plage de fréquences satisfaisant les conditions de quasiadiabaticité et d'isothermicité. Cependant, l'expression 3.5 n'est exacte que pour un système simple constitué d'un seul milieu. Dans notre cas, l'expression $\delta T_{\text{AC}} = f(\omega, C)$ est plus compliquée et la formule 3.5 ne peut pas s'appliquer exactement. C'est pourquoi on détermine la fréquence de travail *expérimentalement*, en recherchant l'intervalle de fréquences pour lequel la quantité $f_{\text{elec}} \times \delta T_{\text{AC}}$ est stationnaire avec f_{elec} .

Pour ce faire, on mesure δT_{AC} en fonction de f_{elec} et on trace $f_{\text{elec}} \times \delta T_{\text{AC}} = f(f_{\text{elec}})$ (voir Fig. 3.11). Autour d'une certaine fréquence, qui dépend de T , $f_{\text{elec}} \times \delta T_{\text{AC}}$ ne dépend plus de f_{elec} : c'est dans ce domaine de fréquences, appelé *plateau adiabatique*, que l'on pourra obtenir la capacité calorifique directement par l'expression 1.26.

La figure 3.12 montre l'évolution du plateau adiabatique avec la température : quand T augmente, le plateau se déplace vers les hautes fréquences et s'élargit.

Quand la fréquence de travail appartient au plateau adiabatique, on déduit la capacité calorifique C à partir de la mesure de la valeur RMS δT_{AC} de l'oscillation de température (voir Eq. 1.26) :

$$C = \frac{P_0}{\sqrt{2}\omega\delta T_{\text{AC}}} = \frac{R_{\text{ch}}i_{\text{ch}}^2}{4\pi\sqrt{2}f_{\text{elec}}\delta T_{\text{AC}}} \quad (3.6)$$

Caractérisation du bruit

Il est utile de connaître la sensibilité du calorimètre, limitée par le bruit de mesure. Pour cela, on régule la température (par exemple à 1 K), on polarise le chauffage avec un courant de fréquence appartenant au plateau adiabatique et d'amplitude permettant d'obtenir des oscillations de température d'environ 10 mK. Puis effectue une acquisition de mesures délivrées régulièrement par la détection synchrone, en champ nul et en ne modifiant aucun paramètre durant toute l'expérience. A titre d'exemple, la figure 3.13 présente une acquisition de 13 min avec 1 point/sec.

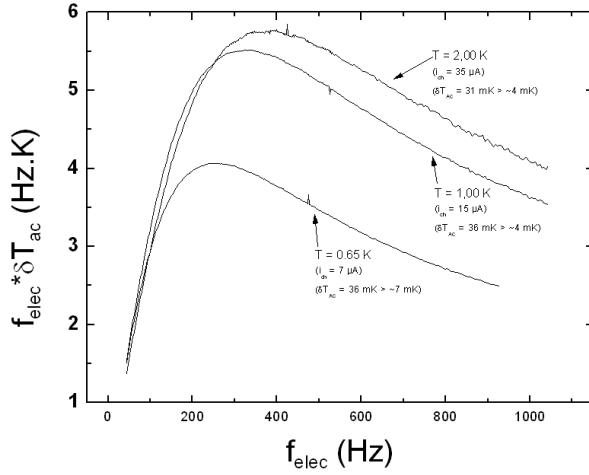


FIG. 3.11 – Tracé de $f_{\text{elec}}\delta T_{\text{AC}}$ en fonction de la fréquence f_{elec} de l'alimentation du chauffage, et pour 3 températures. Quand $f_{\text{elec}}\delta T_{\text{AC}}$ ne dépend plus de f_{elec} , on atteint le plateau adiabatique, domaine de fréquences utilisables pour nos mesures de chaleurs spécifiques.

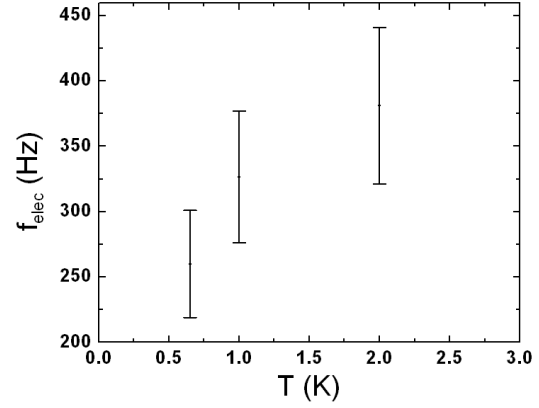


FIG. 3.12 – Evolution avec la température du plateau adiabatique. Sur ce graphe sont représentés les intervalles de fréquences telles que la grandeur $f_{\text{elec}}\delta T_{\text{AC}}$ diffère de moins de 1% de son maximum.

Le bruit de mesure est caractérisé par la statistique des écarts à la valeur moyenne du signal. L'histogramme de la figure 3.13 montre la répartition de ces écarts. Un ajustement permet de vérifier que la distribution est gaussienne, d'écart-type 1.24 nV. L'écart-type correspond à deux fois le bruit de mesure. Le temps d'intégration étant de 1 seconde, le bruit est donc $B_{\text{mes}} = 0.62 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Ce bruit est à comparer au bruit Johnson de la résistance mesurée donné par $B_J = \sqrt{4Rk_B T \Delta F}$, où R est la résistance à 1 K ($\approx 1300 \text{ } \Omega$) et Δf la bande passante, dans notre cas 1 Hz. On calcule $B_J = 0.27 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Ainsi, le bruit ajouté par la chaîne de mesure est du même ordre que le bruit thermique du thermomètre, et $B_{\text{mes}} \approx 2 \times B_J$. Notons une fois de plus que c'est grâce à la source de courant LC01 et au préamplificateur EPC1 qu'un si faible niveau de bruit est rendu possible.

Pour en finir avec le bruit, notons que nous avons rencontré au cours de la thèse des problèmes de dérive thermique des appareils de la chaîne de mesure : les variations de température de la salle de manipulation (alternance jour/nuit, fluctuations quotidiennes...) affectaient considérablement les mesures, rendant parfois impossible à distinguer des comportements issus de la physique du système étudié des artéfacts liés à la dérive thermique des instruments de mesure. Ce problème a été résolu en fin de thèse, par l'installation d'un climatiseur dans la salle d'expérience. La température est régulée à $(24 \pm 0.3)^\circ\text{C}$. La figure 3.14 illustre le gain en sensibilité conséquent à cette modification.

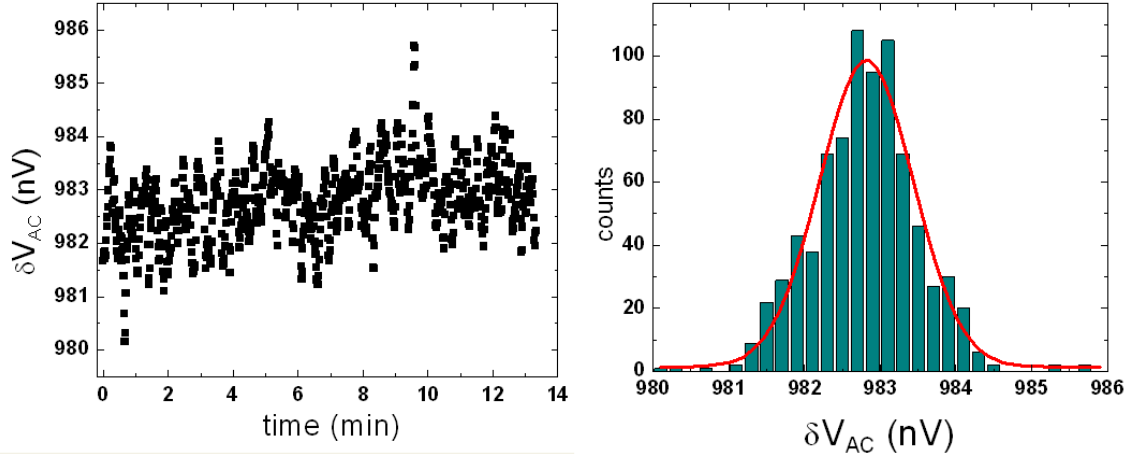


FIG. 3.13 – Mesure de bruit sur la membrane *Circle2mic* à 1 K. Le tracé de gauche représente le signal en fonction du temps (1 point/sec). L'histogramme de droite représente la répartition des points de mesure, ajustée par une gaussienne dont le demi-écart-type est égal au bruit à la seconde du dispositif de mesure.

Performances du capteur

δV_{AC} étant proportionnel à $1/C_{tot}$, le bruit en tension correspond, en capacité calorifique, à un bruit à la seconde de $\frac{\Delta C}{C_{tot}} = \frac{\Delta \delta V_{AC}}{V_{AC, moy}} = \frac{0.62 \text{ nV}}{983 \text{ nV}} = 6 \times 10^{-4}$. En intégrant chaque point pendant une minute, on améliore théoriquement notre résolution d'un facteur $1/\sqrt{60} : \frac{\Delta C}{C} = 8 \times 10^{-5}$ à la minute à 1 K. En diminuant la température, on augmente encore les performances car $C_{tot}(T)$ suit une loi en T^3 , rendant de plus en plus faibles les addenda.

Expérimentalement, sur le capteur *Circle2mic* les capacités calorifiques mesurées C_{tot} sont de l'ordre de 60 pJ/K à 0.60 K ; ceci signifie que l'on a accès à des variations ΔC aussi petites que 5×10^{-15} J/K en moyennant 1 min. Cette capacité calorifique étant mesurée pour une oscillation en température d'amplitude $\delta T_{AC} = 5$ mK, on a donc accès à une variation d'énergie $\Delta E = \Delta C \times \delta T_{AC} = 25 \times 10^{-18}$ J. Notre calorimètre a donc une sensibilité de l'ordre de quelques attoJoules.

A titre de comparaison, le nanocalorimètre concurrent le plus performant [32] atteint sa résolution optimale pour $T = 2$ K : pour un moyennage de 2×10^5 relaxations de température⁴ d'amplitude $\Delta T = 100$ mK, les auteurs mesurent les caractéristiques suivantes : capacité calorifique totale $C_{tot} = 3.75 \times 10^{-15}$ J/K et sensibilité $\Delta C = 0.5 \times 10^{-18}$ J/K. Cela correspond à une résolution $\Delta C/C = 10^{-4}$, et une variation d'énergie détectée de $\Delta C \times \Delta T = 400 \times 10^{-18}$ J. Sur ce dernier critères, ce calorimètre est donc moins performant que le nôtre.

⁴Une relaxation dure entre 20 et 100 μs . Le temps d'intégration par point est donc compris entre 5 secondes et 1 minute

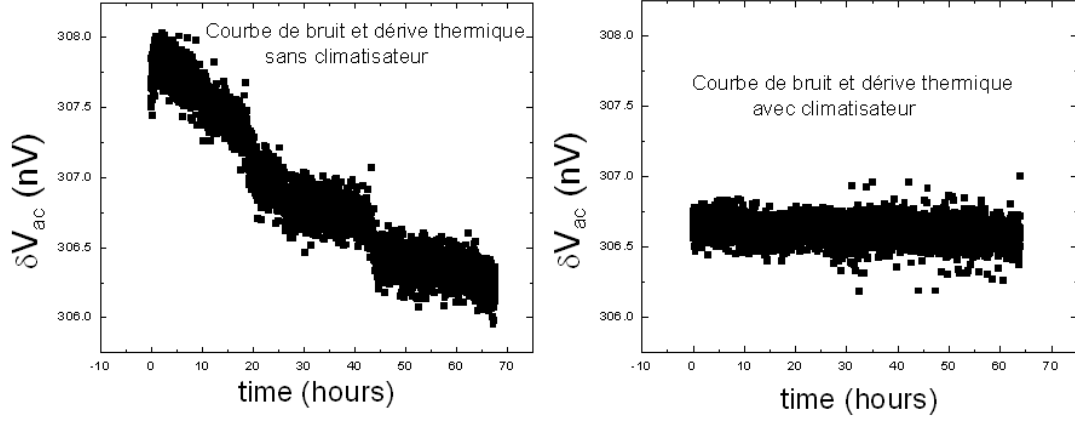


FIG. 3.14 – Dérive thermique de la chaîne de mesure avec et sans climatiseur. Le temps d'intégration est de 1 min/point.

Par ailleurs, en comparant le critère sensibilité ΔC , le calorimètre de la Ref. [32] semble supérieur au nôtre ; cependant, si l'on considère, ce qui a plus de sens, la sensibilité *par objet mésoscopique étudié* $\Delta C_{\text{objet}} = \Delta C/N$, où N est le nombre d'objets identiques déposés sur le calorimètre, la comparaison tourne à notre avantage. En effet, dans le cas des anneaux de diamètre $2\ \mu\text{m}$ de l'échantillon *Circle2mic*, $N = 6.6 \times 10^5$ d'où $\Delta C_{\text{objet}} = 8\ \text{zeptoJ/K/objet} \approx 550\ k_B/\text{objet}$. Sur le calorimètre de la Ref. [32], il n'y a la place que pour un motif unique⁵, et donc $\Delta C_{\text{objet}} = 500\ \text{zeptoJ/K/objet} \approx 35000\ k_B/\text{objet}$. Cette sensibilité par objet est donc deux ordres de grandeur plus défavorable que la nôtre, avec rappelons-le une température de travail optimale⁶ (2 K) peu adaptée à la physique mésoscopique ($\lesssim 1\ \text{K}$).

⁵Ceci a néanmoins l'avantage d'éliminer à coup sûr tout effect collectif dans le cas où les motifs ne seraient pas assez espacés, donnant lieu à des interactions entre objets séparés.

⁶La membrane constituant le calorimètre de la Ref. [32] est en nitrure de silicium, matériau amorphe dont la capacité calorifique à basse température suit une loi en T plutôt qu'en T^3 comme le silicium monocristallin.

Chapitre 4

Vortex géants dans des structures annulaires

4.1 Echantillons mesurés

4.1.1 Géométrie

Les mesures de capacité calorifique présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur trois types de boucles supraconductrices, carrées ou circulaires, de taille 1 et 2 microns : les échantillons *Square2mic* (Fig. 4.1), *Circle2mic* (Fig. 4.2) et *Circle1mic* (Fig. 4.3) dont les caractéristiques géométriques sont présentées en Annexe B.

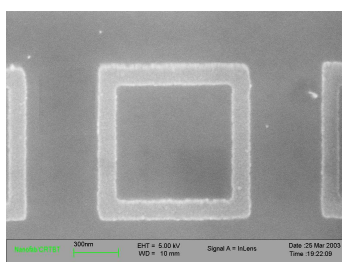


FIG. 4.1 – Boucle carrée de l'échantillon *Square2mic*. Un côté mesure 2 microns.

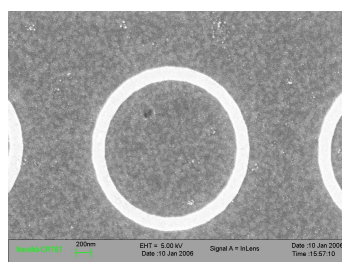


FIG. 4.2 – Anneau de l'échantillon *Circle2mic*, de diamètre 2 microns.

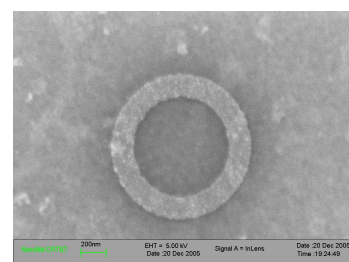


FIG. 4.3 – Anneau de l'échantillon *Circle1mic*, de diamètre 1 micron.

Les systèmes mesurés dans cette partie sont du même type que l'exemple de supraconducteur mésoscopique étudié en application du formalisme de Ginzburg-Landau dans le chapitre 2 : structures doublement connexes, d'épaisseur petite devant la longueur de pénétration, et de largeur de bras de l'ordre de $\xi(0)$. L'intérêt de leur étude était double : d'abord établir si, comme les calculs le prédisaient, la capacité calorifique des boucles

supraconductrices est bien Φ_0 -périodique en flux, mais aussi démontrer la sensibilité du capteur développé par l'équipe avant le début de cette thèse et prouver le bien fondé d'une méthode de mesure novatrice sur ce type de système.

4.1.2 Température critique

Le premier travail de caractérisation des échantillons consiste à déterminer leur température critique T_c en champ nul. Pour ce faire, on mesure la capacité calorifique $C_{\text{tot}}(T)$ de l'échantillon en fonction de la température. Ici et dans toute la suite l'indice "tot" signifie que la capacité calorifique est celle mesurée directement par le capteur, et correspond à la somme des capacités calorifiques de l'aluminium et des addenda. Un exemple pour l'échantillon *Circle2mic* est présenté sur la figure 4.4. On remarque autour de $T = 1.32$

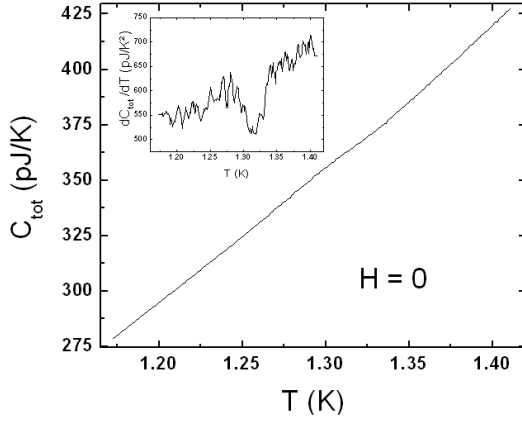


FIG. 4.4 – $C_{\text{tot}}(T)$ de *Circle2mic* en champ nul. On remarque un léger point d'inflexion autour de 1.32 K : il s'agit de la transition supraconductrice. Ce comportement est mis en évidence dans l'insert qui présente la dérivée de $C_{\text{tot}}(T)$.

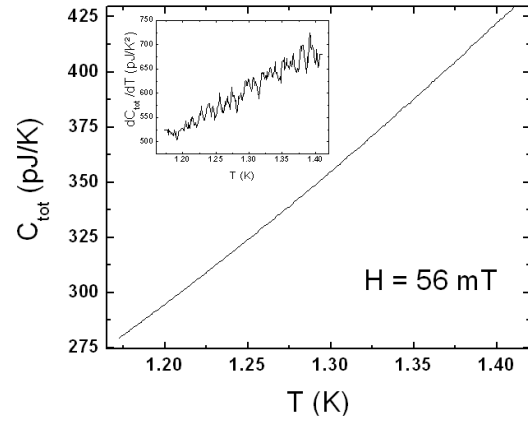


FIG. 4.5 – $C_{\text{tot}}(T)$ de *Circle2mic* sous $H = 56 \text{ mT} > H_c$. L'insert présente la dérivée de $C_{\text{tot}}(T)$.

K une légère inflexion de la courbe $C_{\text{tot}}(T)$: il s'agit de la transition supraconductrice. Sa signature sur la figure 4.4 est peu visible compte tenu du fait que la masse d'aluminium transitant est très faible devant la masse totale des addenda. En particulier les addenda sont dominés par la contribution en T^3 du réseau cristallin de silicium. Pour mieux visualiser le lieu de la transition, une première méthode consiste à tracer la dérivée de $C_{\text{tot}}(T)$ par rapport à la température (insert de la Fig. 4.4). L'abscisse de minimum local de dC_{tot}/dT est la température critique.

Prendre la dérivée de $C_{\text{tot}}(T)$ donne une première indication sur la T_c mais ne permet pas d'étudier la transition supraconductrice en détail. De plus, quand le signal est trop bruité (échantillon de masse trop faible) il est même impossible de déterminer un minimum local sur la courbe dC_{tot}/dT . Il est donc nécessaire d'isoler la contribution $C(T)$ de

l'aluminium supraconducteur à la capacité calorifique totale $C_{\text{tot}}(T)$ par une autre méthode. Pour y accéder, on effectue une mesure comparative. On a d'abord mesuré $C_{\text{tot}}(T)$, le signal en champ nul, que l'on renomme $C_{\text{tot},H=0}(T)$. On mesure ensuite la capacité calorifique totale $C_{\text{tot},H'>H_c}(T)$ après avoir supprimé la supraconductivité en appliquant un champ magnétique H' supérieur au champ critique de la température de départ (que l'on évalue indépendamment par une mesure $C_{\text{tot}}(H)$ à température constante, voir section suivante). $C_{\text{tot},H'>H_c}(T)$ contient principalement la contribution dominante de la membrane de silicium et suit une loi en T^3 . La figure 4.5 présente un exemple de tracé de $C_{\text{tot},H'>H_c}(T)$ pour l'échantillon *Circle2mic*. On constate que la courbe n'a plus de point d'inflexion, ce qui est confirmé par sa dérivée, monotone avec la température : aucune transition surpaconductrice n'est visible. La différence entre $C_{\text{tot},H=0}(T)$ et $C_{\text{tot},H>H_c}(T)$ donne donc la contribution $C(T)$ de la supraconductivité seule en champ nul :

$$C_{H=0}(T) = C_{\text{tot},H=0}(T) - C_{\text{tot},H>H_c}(T) \quad (4.1)$$

$C_{H=0}(T)$ en champ nul est représentée sur la figure 4.6 : le saut de capacité calorifique à la transition est ici mis en évidence. On remarque qu'après la transition surpaconductrice, on mesure une capacité calorifique non nulle. Ceci est dû au fait que la capacité calorifique du capteur (hors supraconducteur) est légèrement sensible au champ magnétique : par l'application d'un champ H la courbe de la Fig. 4.4 se translate le long de l'axe vertical. Ce décalage n'affecte néanmoins pas nos résultats, puisque dans l'exploitation de ce type de courbe on ne considèrera que le lieu de la transition, et ultérieurement la hauteur du saut de C . La courbe $C(T)$ de la figure 4.6 est bruitée, ce qui rend hasardeux une

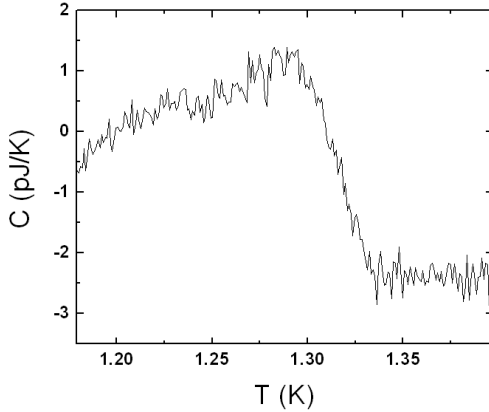


FIG. 4.6 – $C(T)$ de *Circle2mic* en champ nul.

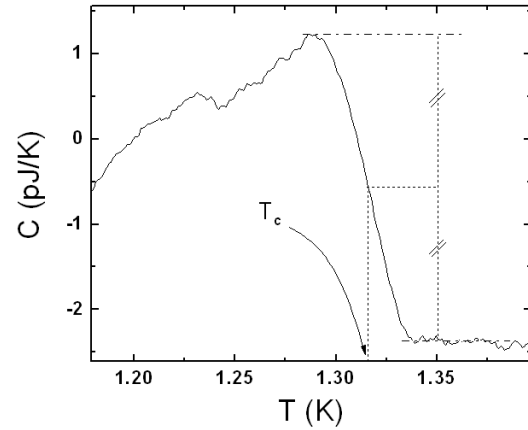


FIG. 4.7 – $C(T)$ lissée de *Circle2mic* en champ nul. La température critique en champ nul T_c est définie à mi-hauteur du saut de C à la transition.

exploitation systématique de plusieurs courbes de même type. Pour diminuer le bruit, on lisse le signal en effectuant un moyennage sur n points adjacents. Un exemple de lissage sur 10 points adjacents de la figure 4.6 est fourni sur la figure 4.7. Le lieu de la transition est ainsi mieux marqué, et une exploitation quantitative est possible, permettant d'extraire plusieurs paramètres : la température critique T_c (définie à mi-hauteur du saut de C),

la hauteur de ce saut de capacité calorifique¹ ainsi que la largeur en température de la transition. Pour les trois échantillons étudiés², les températures critiques sont reportées dans le tableau 4.1.

Echantillon	T_c (K)
<i>Square2mic</i>	1.19
<i>Circle2mic</i>	1.32
<i>Circle1mic</i>	1.46

TAB. 4.1 – Températures critiques des échantillons de supraconducteurs annulaires étudiés.

Ces températures critiques sont supérieures à celle de l'aluminium massif (1.18 K), d'une part à cause de la "saleté" de l'aluminium déposé, et d'autre part du fait de la nanostructuration (largeur de bras, épaisseur). Ces deux facteurs ont pour conséquence de relever la T_c .

4.2 Oscillations de $C(\Phi)$ de période Φ_0

Dans cette partie nous fixons la température T de la membrane et étudions la capacité calorifique $C_{\text{tot},T}(H)$ en fonction d'un champ magnétique H orthogonal au plan des boucles. La dépendance en champ de la capacité calorifique des addenda étant monotone et de pente peu prononcée (environ 0.04 pJ/mT), les variations rapides et non monotones de $C_{\text{tot},T}(H)$ sont attribuées à la contribution des boucles supraconductrices uniquement. Le champ est balayé lentement (1 à 10 mT/h) et cette vitesse de balayage n'influe pas sur le comportement observé. Dans un premier temps, on se propose de travailler à des températures relativement proches de la température critique, telles que $t = T/T_c \approx 0.70$. Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 présentent $C_{\text{tot},T}(H)$ pour les trois échantillons. D'abord, l'allure générale de ces trois courbes montre une augmentation en moyenne de la capacité calorifique quand on augmente le champ. Puis, pour une certaine valeur H_c , on observe une chute brutale de C . C'est la signature de la transition supraconducteur-métal normal ; cette transition de phase est du second ordre.

¹On se reportera à l'annexe C pour quelques commentaires sur l'amplitude de ce saut.

²La température critique de *Square2mic* a été mesurée par la méthode de la dérivée uniquement, et la température indiquée est la température de régulation du bain thermique T_b . Or la température moyenne réelle T de la membrane est donnée par $T = T_b + \Delta T_{\text{DC}}$ (cf. Eq.1.25) ; elle n'a pas été mesurée systématiquement sur l'échantillon *Square2mic*. Dans la suite de la thèse et pour tous les autres échantillons, une amélioration de la chaîne de mesure a consisté à mesurer systématiquement T en parallèle de δV_{AC} , grâce à l'acquisition d'un voltmètre à très haute impédance (Keithley2002) ne perturbant pas l'amplificateur EPC1. ΔT_{DC} dépend de T et du courant de chauffage, pris ici égal à 2 μA . L'ordre de grandeur de ΔT_{DC} est de 10 mK. Dans la suite, concernant *Square2mic*, on comparera les températures de travail, données par la température du bain T_b et non celle de la membrane, à la valeur de T_c donnée dans le tableau 4.1, car les courants de chauffage utilisés sont voisins de 2 μA .

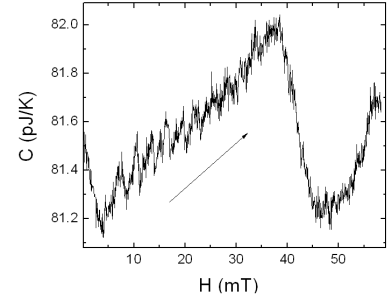
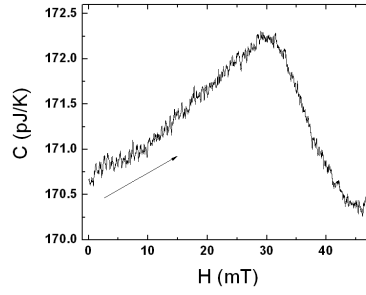
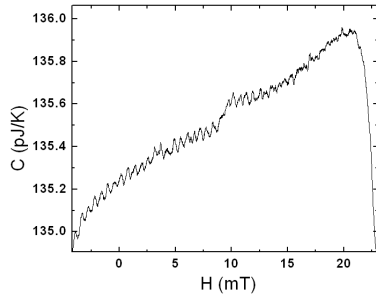


FIG. 4.8 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Square2mic* pour $t = 0.80$. FIG. 4.9 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle2mic* pour $t = 0.72$. FIG. 4.10 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle1mic* pour $t = 0.66$.

4.2.1 Périodicité

Ensuite, on remarque, tant que les boucles d'aluminium sont supraconductrices, des sous-structures dans les courbes $C_{\text{tot},T}(H)$: la capacité calorifique oscille autour de sa valeur moyenne. Le sens de balayage du champ n'influe pas sur cette propriété. Pour mesurer la période de cette oscillation, la transformée de Fourier rapide (FFT) est un outil efficace, à condition de soustraire au préalable la composante continue des signaux. Sinon, le pic relevant est noyé dans un bruit basse fréquence à large bande et de grande amplitude. La suppression de la tendance continue $C_{\text{moy},T}(H)$ est effectuée systématiquement ; on dispose de $C_{\text{moy},T}(H)$ par un lissage du signal $C_{\text{tot},T}(H)$ obtenu par moyennage de chaque point du signal $C_{\text{tot},T}(H)$ sur 100 à 200 points adjacents. La FFT calculée ensuite est celle de $C_{\text{tot},T}(H) - C_{\text{moy},T}(H)$. Les figures 4.11, 4.12 et 4.13 montrent les transformées de Fourier des signaux présentés sur les Figs. 4.8, 4.9 et 4.10 respectivement.

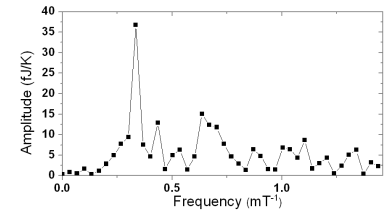
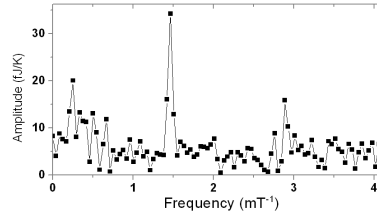
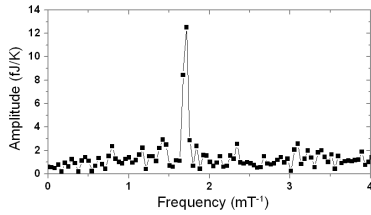


FIG. 4.11 – FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Square2mic* à $t = 0.80$ sur l'intervalle $[0; 20 \text{ mT}]$. FIG. 4.12 – FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle2mic* à $t = 0.72$ sur l'intervalle $[0; 20 \text{ mT}]$. FIG. 4.13 – FFT de $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle1mic* à $t = 0.66$ sur l'intervalle $[5; 34 \text{ mT}]$.

Ces transformées de Fourier montrent un pic principal indiquant la fréquence ν de l'oscillation (mesurée en mT^{-1}) de $C_{\text{tot},T}(H)$. La période correspondante exprimée en mT est $\Delta H = 1/\nu$. Afin de comparer ces résultats aux prédictions théoriques de la partie 2.2.2 on transpose cette période ΔH en terme de flux magnétique : plus précisément on calcule la surface S telle que le flux $\Phi = \Delta H \times S$ soit égal au quantum de flux supraconducteur $\Phi_0 = 2.05 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$. Ensuite on compare S à la surface des structures annulaires

Echantillon	ν (mT ⁻¹)	ΔH (mT)	$\Delta H \equiv 1\Phi_0$ dans $S =$ (en μm^2)	S correspond à un
<i>Square2mic</i>	1.72	0.58	3.57	carré de côté 1.89 μm
<i>Circle2mic</i>	1.46	0.69	3.00	cercle de dia- mètre 1.95 μm
<i>Circle1mic</i>	0.33	3.00	0.69	cercle de dia- mètre 0.94 μm

TAB. 4.2 – Périodes des courbes $C_{\text{tot,T}}(H)$ correspondant à un quantum de flux.

étudiées. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.2.

Si l'on se reporte aux caractéristiques géométriques des boucles d'aluminium (cf. Annexe B), on constate que les contours à travers lesquels la période ΔH des signaux $C_{\text{tot,T}}(H)$ correspond à un quantum de flux sont inclus dans les volumes des boucles concernées. Plus précisément ces contours de quantification sont à mi-chemin entre les contours interne et externe de ces boucles. Ceci montre que la capacité calorifique $C_{\text{tot,T}}(\Phi)$ oscille avec une périodicité Φ_0 , apportant une preuve par l'expérience des prédictions issues du calcul de la partie 2. La périodicité Φ_0 de la capacité calorifique est de plus établie pour des supraconducteurs de différentes tailles (1 et 2 μm), et la forme circulaire ou carrée ne semble pas influencer sur le résultat.

Physiquement, à chaque pénétration d'un quantum de fluxoïde dans une boucle est associée une variation de capacité calorifique. La fonction d'onde de la boucle passe d'une symétrie d'ordre n dans l'état de vortex géant $\Psi_n(\theta) = f_n \exp[in\theta]$ à une symétrie d'ordre $n+1$ dans l'état $\Psi_{n+1}(\theta) = f_{n+1} \exp[i(n+1)\theta]$. Ce changement de symétrie de la fonction d'onde permet de distinguer deux phases de l'état supraconducteur ; les sauts successifs de capacité calorifique associés à l'entrée d'un vortex sont donc des *signatures thermiques* des transitions de phase des états n vers les états $n+1$. On remarque que malgré le grand nombre de boucles (de l'ordre du million), ces transitions de phase sont raides (voir Fig. 4.10), indiquant que la pénétration du champ magnétique se fait de façon relativement uniforme sur toute la surface du capteur, et que l'ensemble des boucles a une remarquable homogénéité géométrique.

4.2.2 Amplitude des oscillations

L'amplitude mesurée δC_{mes} des oscillations est de l'ordre de quelques 10^{-14} J/K. L'amplitude attendue à partir du calcul de la partie 2.2.2 est donné par quelques pourcents (facteur η dépendant de la géométrie et de la température) de $C_0 = 2V \frac{H_c^2(0)}{\mu_0} \frac{t}{T_c}$ (Eq. 2.46) :

$$\delta C_{\text{calc}} = \eta C_0 = \eta C_0 = 2\eta V \frac{H_c^2(0)}{\mu_0} \frac{t}{T_c} \quad (4.2)$$

$V = m_{\text{tot}}/\rho_{\text{Al}}$ est le volume total d'aluminium. Pour évaluer C_0 , on prend pour le champ critique thermodynamique la valeur tabulée $H_c(0) = 9.9$ mT [49], et pour évaluer η on utilise des graphes du type de celui la Fig. 2.8 en utilisant les paramètres géométriques et la température correspondants aux expériences. Le tableau 4.3 compare les amplitudes mesurées et attendues pour les expériences présentées sur les figures précédentes.

Echantillon	<i>Square2mic</i>	<i>Circle2mic</i>	<i>Circle1mic</i>
m_{tot} (ng)	104	82	108
T_c (K)	1.19	1.32	1.46
t	0.80	0.72	0.66
C_0 (pJ/K)	4.04	2.58	2.82
η	0.021	0.016	0.036
δC_{calc} (fJ/K)	84.8	41.3	101.5
δC_{mes} (fJ/K)	98	190	240

TAB. 4.3 – Amplitude des oscillations de période Φ_0 : comparaison entre calcul et expériences.

On constate que les oscillations mesurées sont plus grandes que celles attendues, avec un facteur 1.2 à 4 entre les deux. Cette différence peut avoir plusieurs origines. D'abord on peut se demander si le signal mesuré correspond bien à la réalité, car toute la puissance injectée par le chauffage n'arrive pas forcément dans les anneaux si le contact thermique entre ceux-ci et la membrane de silicium est mauvais. De plus la chaîne de mesure peut être mal calibrée. Cependant, on peut écarter ces causes car d'une part, le dépôt d'aluminium par évaporation après lithographie électronique assure un excellent contact thermique, et d'autre part car l'amplitude mesurée est systématiquement plus grande que l'amplitude prédite par la théorie à l'équilibre. Une autre raison, beaucoup plus plausible, pouvant expliquer cet écart, est que le système n'évolue pas toujours dans son état thermodynamiquement stable. Un état n donné peut rester occupé au-delà du champ pour lequel la transition $n \rightarrow n + 1$ devrait se produire s'il existe une barrière d'énergie à franchir entre les états n et $n + 1$. Cette hypothèse sera largement étudiée dans la suite de ce chapitre, mais d'ores et déjà on peut se convaincre de son bien fondé en comparant l'allure des courbes $C_{\text{tot,T}}(H)$ mesurées et celles prédites : la comparaison entre Figs. 2.8 et 4.10 est à ce titre un bon exemple, puisque la courbe théorique à l'équilibre présente des arches de paraboles alors que le tracé expérimental est en dents de scie.

4.2.3 Influence de la température

Par la suite nous avons répété cette expérience à d'autres températures sur ces trois échantillons. Les domaines de températures pour lesquelles $C_{\text{tot,T}}(\Phi)$ oscille avec une période Φ_0 en raison de cascades de transitions $n \rightarrow n + 1$ sont reportés dans le tableau 4.4.

Pour les températures supérieures à la limite haute de ces intervalles les oscillations

Echantillon	Températures réduites
<i>Square2mic</i>	[0.75 ; 0.87]
<i>Circle2mic</i>	[0.60 ; 0.87]
<i>Circle1mic</i>	[0.45 ; 0.84]

TAB. 4.4 – Intervalle de températures réduites $t = T/T_c$ telles que $C_{\text{tot},T}(\Phi)$ est de période Φ_0 .

ne sont plus visibles, pas même en FFT. Cet effet n'apparaît donc que si l'on se place *suffisamment loin* de T_c . Ceci est dû au fait que dans le calcul du chapitre 2 on n'a pas linéarisé le coefficient de Ginzburg-Landau $b(T)$ apparaissant dans l'Eq. (2.40). Si cela avait été le cas, on aurait supprimé la dépendance en température de $b(T)$ puisqu'au premier ordre $b(T) = \text{constante}$. Procédant ainsi on aurait également supprimé la dépendance en température du coefficient devant $I(n, \phi)$ dans l'expression de l'énergie libre donnée par l'Eq. (2.41), toujours en utilisant les expressions *linéarisées* de $a(T)$ et $\xi(T)$. En dérivant deux fois par rapport à la température, le terme $I(n, \phi)$ aurait alors disparu et plus aucune variation de capacité calorifique avec le flux appliqué n'aurait été prédite. Ainsi, si l'on travaille trop près de T_c , c'est à dire dans une zone où les termes de second ordre du coefficient $b(T)$ sont négligeables devant 1, on ne s'attend pas à ce qu'un comportement oscillant de $C_{\text{tot},T}(\Phi)$ soit mesurable. On a besoin de s'éloigner substantiellement de T_c pour que la physique de l'entrée de vortex dans les boucles devienne observable par mesures de capacité calorifique.

Enfin, aux températures inférieures à la limite basse des intervalles du tableau 4.4, le comportement de la capacité calorifique en fonction du flux appliqué reste oscillant dans certaines gammes de températures, mais la période des oscillations observées est différente de Φ_0 et sort du cadre de la théorie décrite dans la partie 2. C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante.

4.2.4 Premières conclusions

Nous avons montré que conformément aux prédictions de la partie 2.2.2, la capacité calorifique d'anneaux mésoscopiques oscillait avec une période Φ_0 . Ces oscillations correspondent à des transitions de phase successives entre états de vortex géants chaque fois qu'un fluxon pénètre les anneaux ou en est expulsé. Cependant, hormis pour la Φ_0 -périodicité, les observations ne correspondent pas tout à fait au modèle théorique : la température joue un rôle imprévu, et l'amplitude mesurée des oscillations mesurée dépasse la prédiction : cela peut signifier que le système n'évolue pas forcément selon son état thermodynamiquement stable, mais qu'il peut explorer des états métastables. Nous revenons sur ce point important dans toute la suite de ce chapitre.

En termes de performances du capteur, cette amplitude de quelques 10^{-14} J/K est intéressante car elle correspond à environ 10^{-4} de la capacité calorifique totale mesurée

(≈ 100 pJ/K). Si l'on se ramène à une boucle unique, puisque les $N \approx 10^6$ motifs sont indépendants, cela correspond à une variation de quelques 10^{-20} J/K, soit environ $1000k_B$. L'intérêt de la calorimétrie par la méthode ac apparaît ici clairement : on a réussi à mettre en évidence expérimentalement une variation extrêmement faible de la capacité calorifique d'un système d'anneaux inclus dans une membrane de silicium qui domine pourtant largement la capacité calorifique totale mesurée.

Il s'agit par ailleurs, à notre connaissance, de la première expérience qui met en évidence une propriété mésoscopique par calorimétrie. Ces résultats ont été publiés dans la Ref. [76] (voir Annexe D). Pour la première fois il a été montré que la capacité calorifique d'un supraconducteur de taille comparable à sa longueur de cohérence a un comportement sous champ magnétique non trivial et inexistant dans le supraconducteur massif. Cela permet de valider notre approche calorimétrique, qui pourra donc dès lors être étendue à d'autres types de systèmes mésoscopiques.

4.3 Transitions de phase multiquanta

4.3.1 Résultats expérimentaux

Nous avons vu que l'amplitude mesurée des oscillations de $C_{\text{tot},T}(H)$ ne correspond pas à ce que l'on attendait. De plus l'allure de $C_{\text{tot},T}(H)$ semble ne pas être en accord avec les prédictions (comparer les figures 2.8 et 4.10). Afin de mieux cerner le comportement des boucles supraconductrices sous champ magnétique, on effectue dans cette partie le même type de mesures que dans la section 4.2, à ceci près que la température de travail est abaissée. Après avoir présenté en détail les résultats obtenus sur l'échantillon *Square2mic*, nous reportons les mesures effectuées sur *Circle2mic* et *Circle1mic*.

Echantillon *Square2mic*

L'allure des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ évolue avec la température de travail. On a vu que pour $t = T/T_c \in [0.75; 0.87]$, les tracés expérimentaux de $C(\Phi)$ présentent des oscillations de périodicité $1 \times \Phi_0$. Cependant, si l'on abaisse la température réduite t en dessous de 0.75, la périodicité est modifiée, ce que ne prévoyait pas l'étude théorique préliminaire. On distingue plusieurs régimes :

- pour $t \in [0, 62; 0, 72]$ on observe, directement sur les tracés $C_{\text{tot},T}(H)$ ainsi qu'en FFT, des oscillations de période $2\Phi_0$ (cf. figure 4.14) pour des champs magnétiques inférieurs à une valeur de l'ordre de 15 mT. Pour H supérieur à cette valeur, les oscillations sont de période Φ_0 , puis disparaissent avant d'atteindre le champ critique.

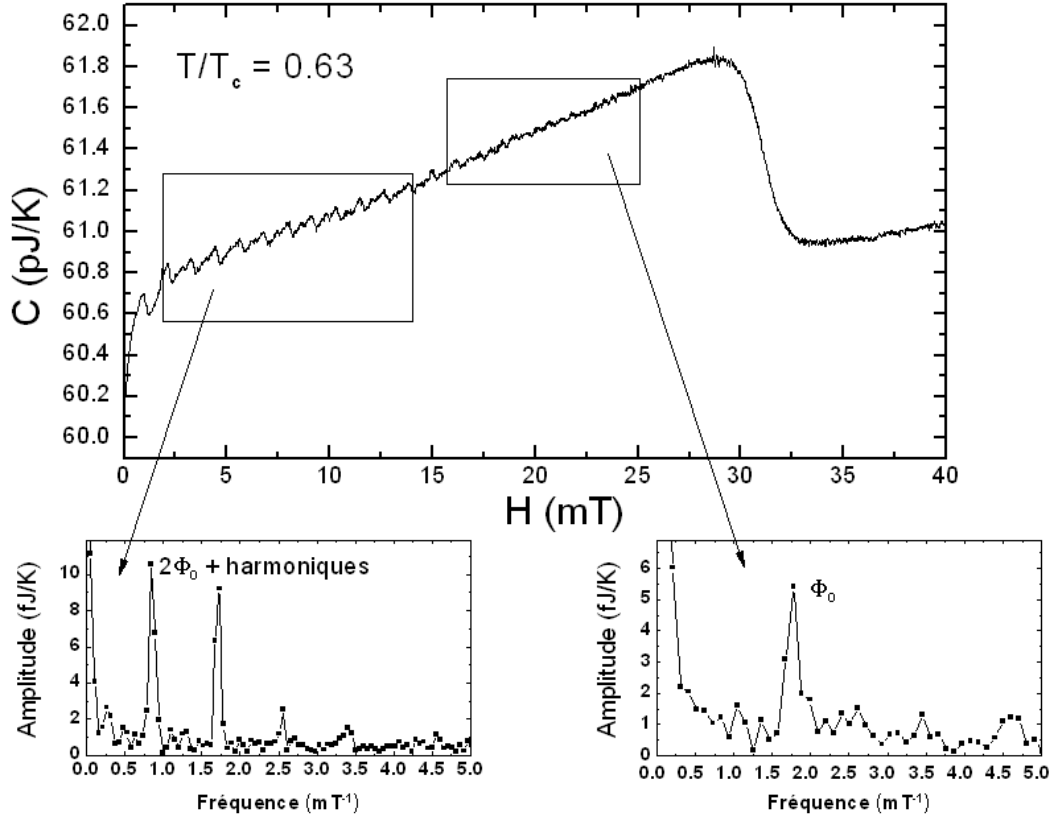


FIG. 4.14 – En haut, $C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.63$ pour l'échantillon *Square2mic*. En bas à gauche la TF prise pour $H \in [2, 14\text{mT}]$. Le pic à Φ_0 est une harmonique du pic à $2\Phi_0$. En bas à droite la TF prise pour $H \in [16, 25\text{mT}]$: il n'y a plus de pic à $2\Phi_0$.

- pour $t \in [0.50; 0.59]$, les oscillations sont de période $3\Phi_0$ (cf. figure 4.15), jusqu'à un champ de l'ordre de 17 mT, puis de période Φ_0 au-delà, avant de disparaître complètement avant le champ critique.
- pour $t \in [0.72; 0.75]$, les courbes $C(H)$ ne montrent pas de structure clairement identifiable. Leurs transformées de Fourier révèlent cependant la présence d'une composante à $2\Phi_0$, ainsi qu'une à Φ_0 , mais d'amplitude plus élevée que la précédente. Ce pic à Φ_0 n'est donc pas une harmonique du signal à $2\Phi_0$; on en déduit que le système est dans un régime intermédiaire entre les deux comportements limites.
- pour $T \in [0.59; 0.62]$, on observe comme précédemment en FFT un régime intermédiaire entre les oscillations à $2\Phi_0$ et $3\Phi_0$.

Ainsi, à basse température, les transitions de phase sous champ correspondent à la pénétration de 2 ou 3 vortex *en même temps* dans le supraconducteur ; deux ou trois quanta de flux sont piégés simultanément à chaque transition. C'est un phénomène nouveau par rapport aux mesures de la partie 4.2, où seulement un quantum de flux pénétrait les boucles. Ces mesures montrent donc l'existence de transitions à quantum de flux multiples, venant confirmer des expériences récentes [67, 68] de mesures d'aimantation par micro-sonde de Hall sur des anneaux supraconducteurs.

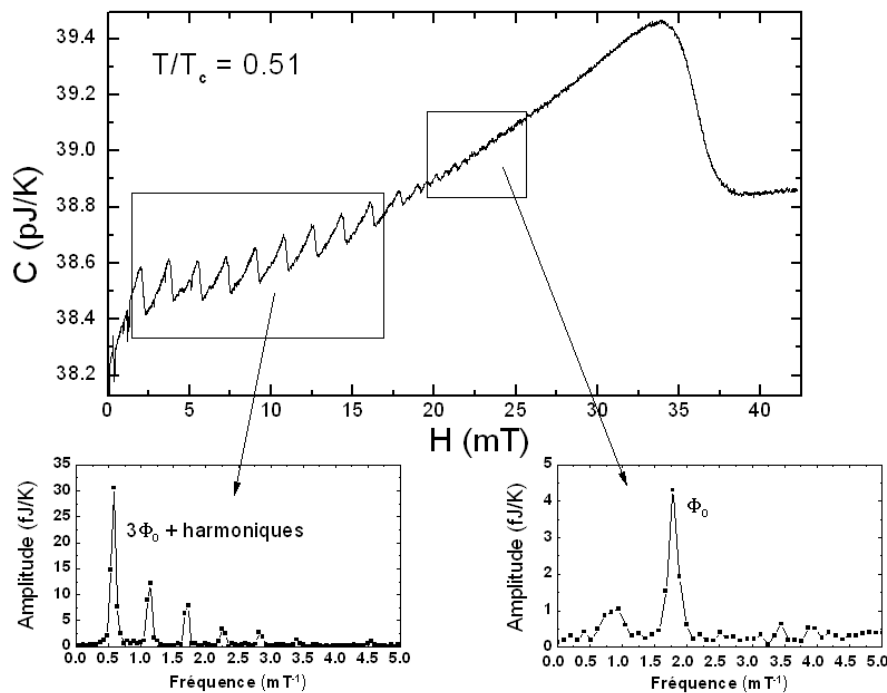


FIG. 4.15 – En haut, $C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.51$ pour l'échantillon *Square2mic*. En bas à droite la TF prise pour $H \in [20, 26\text{mT}]$: les oscillations ont pour période Φ_0 .

Autres échantillons

Circle1mic Les mesures de $C_{\text{tot},T}(H)$ effectuées sur les anneaux de 1 micron de diamètre à basse température (jusqu'à 0.60 K) n'ont pas montré autre chose que des transitions de phase Φ_0 -périodiques. Nous verrons plus loin que ceci est un effet dû à leur taille. Si l'on avait effectué des mesures à plus basse température (en dilution), nous aurions probablement pu observer des oscillations de période $2\Phi_0$.

Circle2mic Les anneaux de l'échantillon *Circle2mic* ont une taille proche des boucles de *Square2mic*, leur surface étant néanmoins plus petite. On observe dans cet échantillon des transitions de phase multiquanta. Dans le réfrigérateur à ^3He , on n'observe en-deçà de 0.85 K et jusqu'à la température de travail la plus basse (0.59 K) uniquement des transitions de période $2\Phi_0$ (voir fig. 4.16). Tout comme dans l'échantillon *Square2mic*, ces oscillations de période $2\Phi_0$ cessent bien avant le champ critique.

Il faut descendre aux températures d'un réfrigérateur à dilution pour observer des transitions de phase à trois quanta de flux (voir fig. 4.17 pour une mesure à 120 mK). Les mesures présentées dans cette dernière figure sont incomplètes, car l'échantillon *Circle2mic* a été le premier à être mesuré dans un réfrigérateur à dilution mis à notre disposition en fin de thèse. La chaîne de mesure n'est pas calibrée car le comportement du capteur à très basse température est encore mal caractérisé, des problèmes de couplage thermique

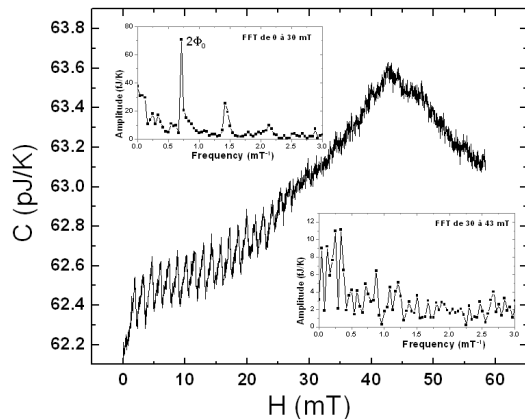


FIG. 4.16 – $C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.49$ de l'échantillon *Circle2mic*. On observe des transitions de phase tous les $2\Phi_0$.

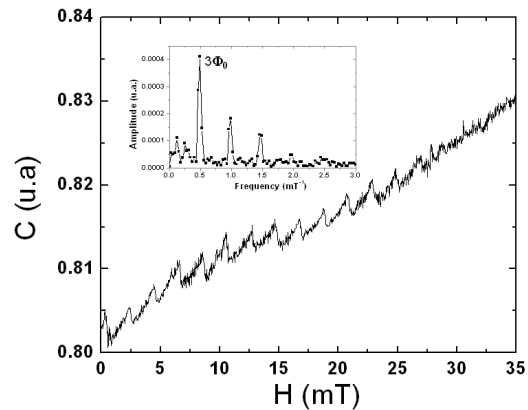


FIG. 4.17 – $C_{\text{tot},T}(H)$ à $t = 0.11$ de l'échantillon *Circle2mic*. (u.a.) signifie "unité arbitraire" car le chauffage n'étant plus mesurable en 4 fils, on ne peut estimer la puissance injectée.

apparaissant entre les transducteurs de puissance et la membrane. Ainsi on ne peut pas fournir de valeurs absolues de la capacité calorifique. Cependant, le capteur et la chaîne de mesure restent sensible aux variations de $C_{\text{tot},T}(H)$, ce qui permet d'utiliser la transformée de Fourier afin d'évaluer la période des oscillations.

4.3.2 Résumé des observations

Les résultats obtenus expérimentalement montrent que les courbes $C(\Phi)$ peuvent avoir à basse température une périodicité $n \times \Phi_0$, avec n entier. Dans l'hypothèse d'un système toujours à l'équilibre thermodynamique, la périodicité est liée au fait que tous les $\Phi = n+1/2$, le système transite de l'état n vers l'état $n+1$: un vortex entre dans l'anneau, conduisant à une énergie libre moindre. Le fait d'avoir une périodicité de $n \times \Phi_0$ avec $n > 1$ implique que le système visite des états *métastables*, avant d'effectuer des transitions où 2 ou 3 vortex entrent *en même temps* dans l'anneau.

4.3.3 Interprétation théorique

Modèle analytique

Pour interpréter ce comportement et prendre en compte la métastabilité, nous avons travaillé en collaboration avec Sergey Skipetrov, du Laboratoire de Physique et de Modélisation des Milieux Condensés (LP2MC, CNRS-Grenoble), en utilisant les équations de Ginzburg-Landau dépendantes du temps (voir par exemple [77]). Le point de départ est

l'équation suivante (tout au long de cette analyse, t désignera le temps) :

$$\Gamma^{-1} \frac{d\Psi}{dt} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\vec{\nabla} - i \frac{e^*}{\hbar} \vec{A} \right)^2 \Psi - [a + b|\Psi|^2] \Psi \quad (4.3)$$

où Γ est le temps de relaxation du paramètre d'ordre (réel et positif). Dans cette étude, on recherche le paramètre d'ordre sous la forme d'une superposition linéaire d'états de vortex géants :

$$\Psi(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n(t) e^{in\theta} \quad (4.4)$$

L'injection de (4.4) dans (4.3) mène à l'équation suivante pour les coefficients α_k avec les notations introduites précédemment :

$$\frac{2m^*}{\Gamma \hbar^2} \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = -\frac{\alpha_k}{r_0^2} (k - \phi)^2 + \frac{1}{\xi^2(T)} \left(\alpha_k + \frac{b}{a} \sum_{n-m+l=k} \alpha_m^* \alpha_l \alpha_n \right) \quad (4.5)$$

Supposons que le système est dans l'état pur et stationnaire k ; l'équation (4.5) permet, à partir de la condition $|\alpha_k|^2 > 0$, de déterminer le domaine d'existence de cet état k . Ainsi l'état k non perturbé apparaît pour des champs magnétiques vérifiant :

$$k - \frac{r_0}{\xi} < \phi < k + \frac{r_0}{\xi} \quad (4.6)$$

Introduisons maintenant une perturbation faible : on considère le système dans l'état $\alpha_k e^{ik\theta} + \alpha_p e^{ip\theta}$ où $\alpha_p = A_p e^{\lambda t} \ll 1$. L'équation d'évolution du coefficient α_p est :

$$\frac{2m^*}{\Gamma \hbar^2} \lambda = -\frac{1}{r_0^2} (p - \phi)^2 + \frac{1}{\xi^2} (1 + 2 \frac{b}{a} |\alpha_k|^2) \quad (4.7)$$

En injectant la solution $|\alpha_k|^2$ à l'ordre zéro, et en remarquant que l'état k est instable si $\lambda > 0$, on obtient la condition de stabilité de l'état k :

$$\phi^2 + 2(p - 2k)\phi + 2k^2 - p^2 - \left(\frac{r_0}{\xi} \right)^2 < 0 \quad (4.8)$$

Le membre de gauche de cette inégalité est un polynôme de seconde degré en ϕ , dont le discriminant Δ vaut :

$$\Delta = 4 \left[2(p - k)^2 + \left(\frac{r_0}{\xi} \right)^2 \right] > 0 \quad (4.9)$$

Le système reste donc dans l'état k tant que $\phi \in [\phi_1, \phi_2]$, avec :

$$\begin{cases} \phi_1 = 2k - p - \sqrt{2(p - k)^2 + \left(\frac{r_0}{\xi} \right)^2} \\ \phi_2 = 2k - p + \sqrt{2(p - k)^2 + \left(\frac{r_0}{\xi} \right)^2} \end{cases} \quad (4.10)$$

De plus, la condition de stabilité $\phi \in [\phi_1, \phi_2]$ doit être compatible avec la condition d'existence (4.6) de l'état k . Il faut ainsi que $\phi_2 < k + \left(\frac{r_0}{\xi}\right)$ et que $\phi_1 > k - \left(\frac{r_0}{\xi}\right)$. Ces deux conditions réunies donnent l'intervalle des p tels que l'état k soit stable vis à vis d'une perturbation par l'état p :

$$k - 2\left(\frac{r_0}{\xi}\right) < p < k + 2\left(\frac{r_0}{\xi}\right) \quad (4.11)$$

Maintenant, supposons que le système est dans l'état k et que l'on augmente le champ magnétique lentement. On cherche pour quel entier p_+ le coefficient λ va devenir positif, et donc faire transiter le système dans l'état p_+ . Cette condition s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial p}(p = p_+) = -1 + \frac{4(p_+ - k)}{2\sqrt{2(p_+ - k)^2 + \left(\frac{r_0}{\xi}\right)^2}} = 0 \quad (4.12)$$

soit :

$$p_+ = k + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{r_0}{\xi(T)} \right) \quad (4.13)$$

De la même manière, partant de l'état k et faisant décroître le champ, on obtient l'état p_- vers lequel transite le système en écrivant $\frac{\partial \phi_1}{\partial p}(p = p_-) = 0$, conduisant à :

$$p_- = k - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{r_0}{\xi(T)} \right) \quad (4.14)$$

Ce modèle permet d'interpréter l'évolution de la multiplicité des transitions observées quand on abaisse la température. Raisonnons en champ croissant, les résultats étant adaptables à l'autre cas. Pour T très proche de T_c , $\xi(T)$ tend vers l'infini, d'où $p_+ = k$, et il n'y a pas de transition, donc pas d'oscillations de capacité calorifique. Puis plus on abaisse la température, plus la longueur de cohérence $\xi(T)$ diminue, jusqu'à devenir inférieure à r_0 . On observe alors des transitions telles que $p_+ = k + 1$, $p_+ = k + 2$ puis $p_+ = k + 3$ (voir Fig.4.18).

Expérimentalement, on trouve ainsi un accord qualitatif satisfaisant avec ces prédictions. Cependant, quantitativement, les intervalles de température expérimentaux pour lesquels nous avons observé des multiplicités 2 ou 3 sur les échantillons mesurés ne correspondent pas à ceux des prédictions, et sont décalés vers des plus basses températures (voir Fig.4.19). Cette différence provient de la simplicité du modèle envisagé, qui, s'il ne fournit pas les bons préfacteurs dans les expressions (4.13) et (4.14), a le mérite d'être soluble analytiquement.

Simulations numériques

Outre ces prédictions en terme de stabilité d'état perturbé, Sergey Skipetrov a effectué des simulations pour résoudre numériquement le système d'équations (4.5) portant sur les

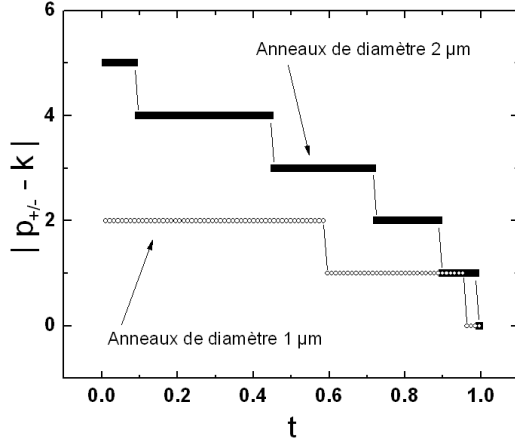


FIG. 4.18 – Prédiction de la multiplicité des transitions de phase dans des boucles, d'après les expressions (4.13) et (4.14).

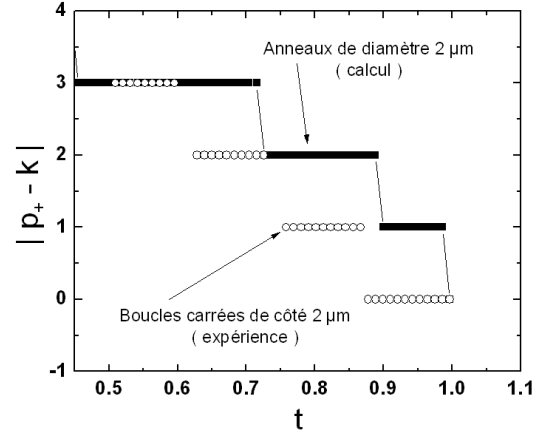


FIG. 4.19 – Multiplicité des transitions : comparaison entre prédictions et expérience (échantillon *Square2mic*, mesuré entre $t=0.50$ et $t=1$).

α_k ; le principe de la simulation est de partir d'un champ nul, de l'incrémenter et d'observer le système après chaque incrémentation. Notons que dans l'équation 4.5, S. Skipetrov a rajouté un terme de bruit aléatoire, faible, qui permet au système de ne pas rester sur un maximum local de potentiel. Sans ce terme, le système reste piégé dans les extrema de potentiel, que ce soit des minima ou des maxima, ce qui est physiquement incorrect.

Les figures 4.20, 4.22, et 4.22 présentent les résultats de ces simulations, en termes de chaleur spécifique, pour des températures réduites t de 0.95, 0.75 et 0.60 respectivement, températures proches de celles des expériences présentées précédemment pour l'échantillon *Square2mic*. Les traits pointillés désignent les courbes $C_n(\Phi)$ pour différents n positifs, et la courbe en trait plein désigne l'état n que choisit le système à un flux appliqué Φ donné.

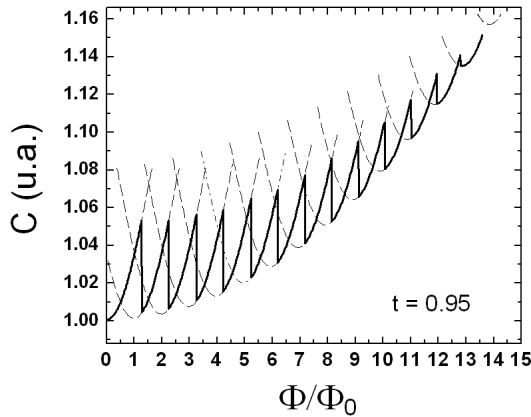


FIG. 4.20 – Simulation numérique de $C(\phi)$ pour $t=0.95$. $C(\Phi)$ est de période Φ_0 .

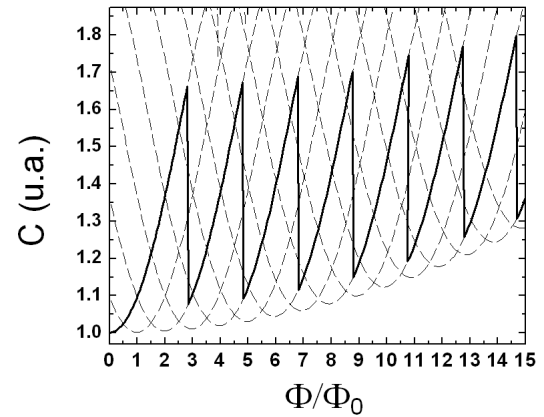


FIG. 4.21 – Simulation numérique de $C(\phi)$ pour $t=0.75$. $C(\Phi)$ est de période $2\Phi_0$.

L'évolution de la périodicité des transitions avec la température est conforme aux

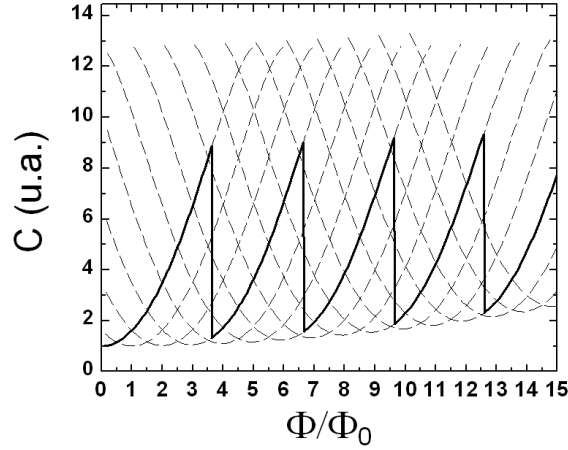


FIG. 4.22 – Simulation numérique de $C(\phi)$ pour une boucle de diamètre $2 \mu\text{m}$ à $t=0.60$. $C(\Phi)$ est de période $3\Phi_0$.

expériences, à ceci près que les domaines de température ne se correspondent pas, comme nous l'avons vu plus haut. Par ailleurs on remarque que le système n'est que très rarement dans son état thermodynamiquement stable (cela n'advient que lorsque la courbe en traits pleins est confondue avec les parties inférieures des paraboles $C_n(\Phi)$), y compris quand les transitions sont de période $1\Phi_0$. Cela est contraire à l'hypothèse faite dans la première approche théorique du système (cf. partie 2), mais c'est une information que seul le calcul numérique pouvait fournir. On peut interpréter qualitativement les champs où se produisent les transitions de la façon suivante : l'application d'un champ magnétique a pour conséquence la circulation d'un supercourant autour des anneaux permettant de maintenir le fluxoïde à une valeur constante multiple de Φ_0 . Tant que ce supercourant est inférieur au courant critique, le système reste dans un état de vorticité constante ; une fois que le supercourant atteint le courant critique, le système, plutôt que de transiter dans l'état normal, transite dans un état de vorticité plus élevée et d'énergie moindre.

Signalons enfin que S. Skipetrov a aussi effectué des simulations en prenant en compte le champ auto-induit par la circulation du supercourant dans les anneaux. Le comportement qualitatif n'est pas modifié : les courbes $F_n(\Phi)$ et $C_n(\Phi)$ se superposent à celles obtenues sans considérer cet effet, en ne s'en écartant que de moins de 5% dans la situation la moins favorable (basse température $t=0.6$ et fort champ magnétique).

Second modèle analytique

Nous avons montré par la suite qu'il n'était pas nécessaire de faire appel au formalisme de Ginzburg-Landau dépendant du temps pour rendre compte de la métastabilité : l'étude des domaines d'existence d' tats de vortex géants et de leur stabilité vis à vis de l'adjonction d'une perturbation sous la forme d'un vortex géant de moment angulaire diff rent peut se faire dans le cadre des équations de Ginzburg-Landau stationnaires. En

calculant les champs de *superheating* et de *supercooling* on aboutit au même résultat.

Les éléments de cette interprétation théorique sont détaillés dans la référence [83] disponible dans l'annexe E.

4.3.4 Autres observations expérimentales

Nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de paramètres autres que la température sur la multiplicité des transitions. Pour cela nous avons étudié les effets de l'amplitude de l'oscillation de température, de la vitesse de la rampe de champ magnétique, et de la direction de balayage du champ.

Amplitude de l'oscillation de température

En modifiant le courant de chauffage, on change l'amplitude δT_{AC} de l'oscillation de température permettant de déduire la capacité calorifique. Dans le cadre d'une expérience de calorimétrie, on choisit une amplitude assez faible devant la température, car le signal est moyenné sur tout l'intervalle de températures exploré par l'oscillation. Cependant, l'oscillation doit être suffisamment importante pour accéder à un bon rapport signal/bruit. Ainsi, dans le cadre de la supraconductivité de l'aluminium entre 500 mK et 1.5 K, on travaille usuellement avec des $\delta T_{AC}/T$ de l'ordre de 1%, soit $\delta T_{AC} \approx 10$ mK.

Cependant, puisque la métastabilité semble jouer un rôle important dans la physique des vortex dans des boucles supraconductrices mésoscopiques, nous avons travaillé avec des δT_{AC} jusqu'à 80 mK pour voir si les domaines de stabilité des états (en température et en champ) s'en trouvaient modifiés. Ces tests montrèrent que pour de larges oscillations de température (un ordre de grandeur supérieures à celles des expériences décrites précédemment), aucune différence n'était visible.

Le moyennage du signal est cependant perceptible sur les tracés $C(T)$ du type de celui de la Fig. 4.7. Sur la Fig. 4.7, on peut mesurer une largeur en température de la transition supraconductrice d'environ 50 mK (avec $\delta T_{AC}/T \approx 8$ mK). Son origine est d'une part intrinsèque (conséquence des fluctuations dans un petit volume supraconducteur [18]), d'autre part liée à la distribution des paramètres géométriques des boucles sur l'ensemble du capteur, mais est aussi due au moyennage induit par la méthode ac. En effet avec une oscillation de température $\delta T_{AC}/T \approx 80$ mK, on mesure une largeur de transition supraconductrice de 120 mK.

Vitesse de balayage du champ magnétique

Plusieurs vitesses de balayage du champ magnétique ont été testées. Pour des vitesses comprises entre 0.2 mT/h et 200 mT/h. Au-dessus de 1 mT/h, aucune différence de comportement n'est observée (voir figure 4.23 pour des balayages allant de 1 à 12 mT/h). On remarque l'excellente reproductibilité de ces tracés : les lieux des transitions de phase $k \rightarrow k + 3$ sont particulièrement bien définis. Pour des vitesses supérieures à 20 mT/h, le signal a bien la même période qu'en utilisant une vitesse de balayage moindre, mais les signaux sont très bruités du fait que le temps d'intégration par point diminue.

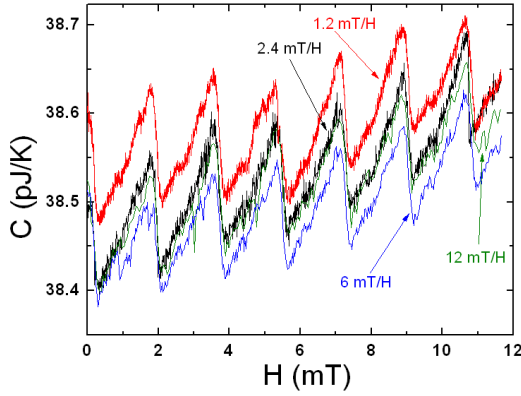


FIG. 4.23 – Tracé de quatre courbes $C_{\text{tot,T}}(H)$ à $t=0.58$, avec différentes vitesses de balayage du champ s'étalant sur un ordre de grandeur. On remarque la très bonne reproductibilité du lieu des transitions.

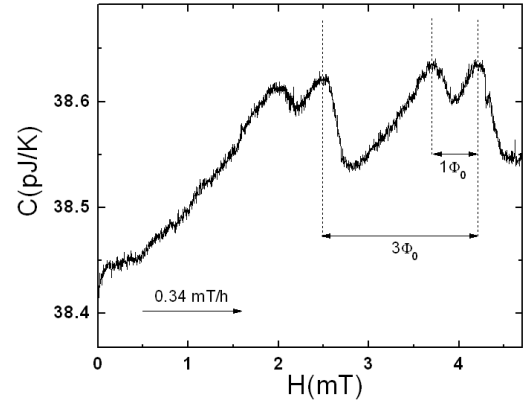


FIG. 4.24 – $C_{\text{tot,T}}(H)$ dans le régime $3\Phi_0$ ($t = 0.51$) avec balayage du champ très lent (0.34 mT/h). Une sous-structure de pseudopériode Φ_0 se superpose aux oscillations à $3\Phi_0$.

Enfin, pour des vitesses de balayage très lentes (de l'ordre de 0.3 mT/h), nous avons observé un comportement hybride entre plusieurs périodicités : dans le régime de transitions multiples, les oscillations présentent une sous-structure de type oscillation dont la pseudo-période correspond à $1\Phi_0$. Ceci est très clair sur la Fig. 4.24 : la $C_{\text{tot,T}}(H)$ de l'échantillon *Square2mic* dans le régime $3\Phi_0$ montre deux cycles de transitions telles que l'entrée de deux quanta de flux simultanément est suivie de l'entrée d'un seul. Des expériences similaires ont été effectuées sur l'échantillon *Circle2mic* dans le régime $2\Phi_0$: des sousstructures à $1\Phi_0$ apparaissent parfois, mais ce n'est pas systématique. Dans ce régime de faibles vitesses de balayage, le temps de vie des états métastable semble jouer un rôle ; il doit être comparable au temps nécessaire pour balayer un champ équivalent à $1\Phi_0$. Des investigations complémentaires seront nécessaires pour mieux cerner les comportements observés.

Histoire magnétique

Dans toutes les mesures présentées jusqu'ici, le champ magnétique était balayé positivement, en l'augmentant à partir du zéro. Les prédictions du chapitre 2 et de la partie 4.3.3 ne prédisent pas de modification de la multiplicité des transitions en fonction du sens de balayage du champ : la pénétration et l'expulsion de vortex sont deux problèmes *a priori* symétriques. La seule différence attendue se situe au niveau de l'allure des tracés ; sur les figures 4.20, 4.21 et 4.22, tracées en champ croissant, les dents de scie sont "orientées" vers la droite. En champ décroissant, elles le sont vers la gauche, car qu'il s'agisse d'une pénétration ou bien d'une expulsion de vortex, la signature en C de la transition de phase correspondante est un saut abrupt.

Expérimentalement, on arrive sous certaines conditions à observer ce comportement. Cependant, dans la plupart des situations, on observe plutôt un comportement fortement hystérétique. Par exemple, si l'on balaye le champ magnétique négativement à partir d'une valeur supérieure au champ critique, on observe uniquement des oscillations de période Φ_0 , y compris dans les domaines d'existence des transitions doubles ou multiples. La figure 4.25 présente un exemple de cette différence de comportement entre montée et descente de champ.

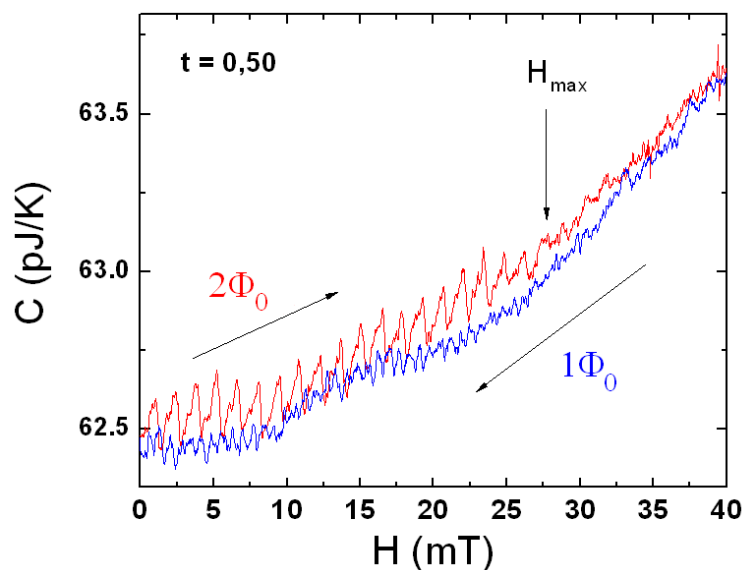


FIG. 4.25 – Hystérèse : suppression des transitions multiples en champ décroissant, mise en évidence sur l'échantillon *Circle2mic* dans le régime $2\Phi_0$.

En fait, pour observer des transitions multiples en champ décroissant, il faut respecter le protocole expérimental suivant :

1. refroidissement de l'échantillon en champ nul (ou "ZFC", pour *zero field cooling*)
2. montée du champ jusqu'à une valeur ne dépassant pas $H_{\max}$ correspondant au champ d'arrêt des transitions multiples (cf. Fig.4.25)

3. descente du champ et mesure de C

En préparant ainsi l'échantillon, on obtient des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ telles que celles représentées sur la Fig. 4.26 : la multiplicité des transitions demeure à la descente de champ la même qu'à la montée, et les transitions de phase se produisent aux mêmes valeurs de champ qu'à la montée. Cependant, en modifiant légèrement le protocole de manipula-

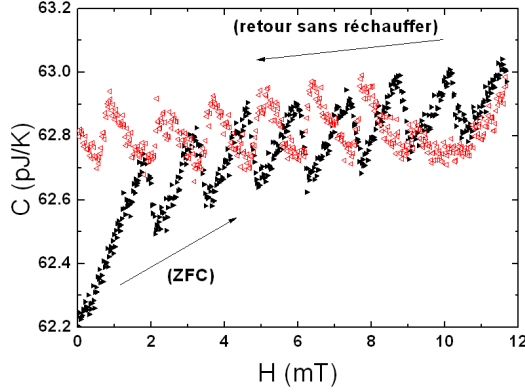


FIG. 4.26 – Expulsion multiple de vortex avec conservation de la mémoire. Echantillon *Circle2mic*. Les champs de pénétration et d'expulsion des vortex se superposent.

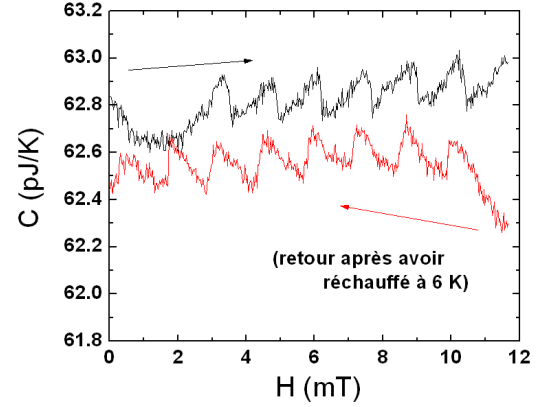


FIG. 4.27 – Expulsion multiple de vortex avec conservation de la mémoire. Echantillon *Circle2mic*. Les champs de pénétration et d'expulsion des vortex sont décalés.

tion décrit ci-dessus, on obtient la figure 4.27 : la différence avec la Fig. 4.26 est le fait qu'après avoir monté le champ, on a réchauffé l'échantillon bien au-dessus de sa température critique, avant de se replacer à la température de travail. Ce faisant, les transitions multiples observées à la descente du champ lors des expulsions de vortex se retrouvent déphasées par rapport à celles observées en champ croissant à la pénétration des vortex. Le fait de réchauffer l'échantillon en sommet de rampe magnétique semble le "virginiser" : l'échantillon perd ainsi la mémoire de son histoire magnétique.

Notons pour finir que la forme carrée des anneaux *Square2mic* n'est pas responsable de cet hystérésis : en effet, l'échantillon *Circle2mic* avait été élaboré dans le but de supprimer les défauts géométriques de *Square2mic* (angles) que l'on soupçonnait d'interagir avec les vortex présents dans les boucles, les piégeant éventuellement. Or en terme d'hystérésis, les conclusions sur les anneaux circulaires de 2 microns sont analogues à celles initialement dressées sur les anneaux carrés de taille comparable.

4.4 Etude de la métastabilité

Les observations liées à l'histoire magnétique des échantillons nous ont poussés à nous intéresser de plus près à la métastabilité, responsable des transitions multiquanta comme des phénomènes d'hystérèse.

Nous avons vu que lorsque une boucle supraconductrice est soumise à une rampe de champ magnétique, elle ne se trouve que rarement dans son état fondamental. La plupart du temps, elle explore des états métastables, séparés d'autres états métastables d'énergie moindre par des barrières d'énergie qui tendent à s'annuler lorsque H atteint une certaine valeur. Lorsque la barrière devient de l'ordre de $k_B T$, on observe la pénétration ou l'expulsion – selon le sens de balayage du champ – d'un ou plusieurs vortex simultanément, voir figure 4.28.

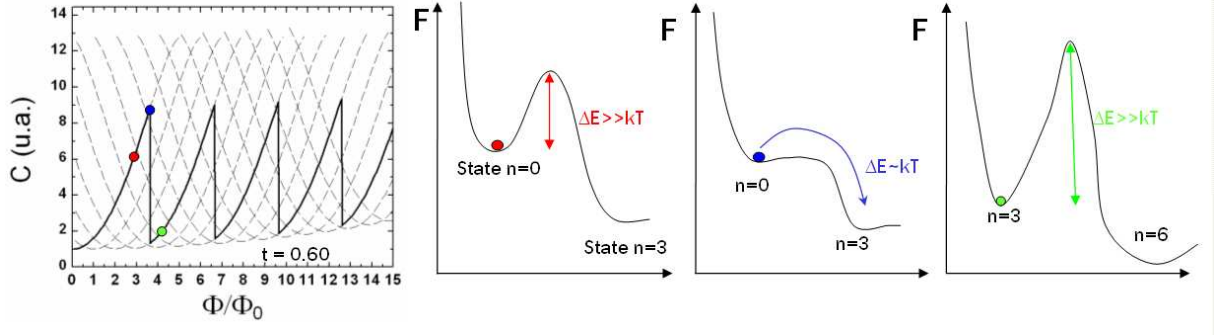


FIG. 4.28 – Illustration de la métastabilité dans le cas où $C(\Phi)$ est de période $3\Phi_0$.

Il est intéressant de s'interroger sur l'origine de ces barrières d'énergie. La barrière surfacique de Bean-Livingston semble être une bonne candidate [79, 78] : il s'agit d'une barrière provenant du fait que les supercourants circulant autour du coeur du vortex géant sont de sens opposé aux courants d'écrantage circulant sur les bords externes de l'échantillon. Cette barrière n'autorise pas la nucléation de vortex sur les bords, bien que l'énergie libre du système s'en trouverait amoindrie si le vortex pouvait se déplacer jusqu'au centre.

Expérimentalement, nous avons essayé d'en savoir plus sur les propriétés de cette barrière : énergie caractéristique, temps de vie d'un état métastable, influence du sens de balayage du champ.

4.4.1 Stabilité d'un état métastable

Dans cette étude nous avons utilisé l'excellente reproductibilité des tracés $C_{\text{tot},T}(H)$ (cf Fig. 4.23) dans le régime de transitions multiquanta afin de contrôler l'état dans lequel se trouvent les boucles : en balayant positivement le champ magnétique après un refroidissement en champ nul, nous pouvons placer le système à la limite d'une transition de phase et observer son comportement ultérieur. C'est ce que nous avons fait avec l'échantillon *Circle2mic*, sur lequel nous avons étudié la transition $n = 2 \rightarrow 4$. Le protocole expérimental est le suivant :

1. refroidissement de l'échantillon en champ nul.
2. augmentation du champ magnétique jusqu'à $H^* \approx H_{2 \rightarrow 4}$, où $H_{2 \rightarrow 4} = 3.42$ mT est

le champ à partir duquel la transition $n = 2 \rightarrow 4$ a lieu. On peut choisir H^* juste avant ou juste après $H_{2 \rightarrow 4}$.

3. évolution libre (attente) ou contrainte (perturbation en température) du système.
4. mesure de $C_{\text{tot},T}(H)$ à partir de H^* . Si le tracé débute par une chute rapide de C , il s'agit de la signature de la transition $n = 2 \rightarrow 4$ (voir Fig.4.29), ce qui signifie que le système était encore dans l'état $n = 2$ après l'étape précédente. Si au contraire, C commence par être croissante, alors on en déduit que le système a transité dans l'état $n = 4$ lors de l'étape d'évolution du système (cf. Fig.4.30).

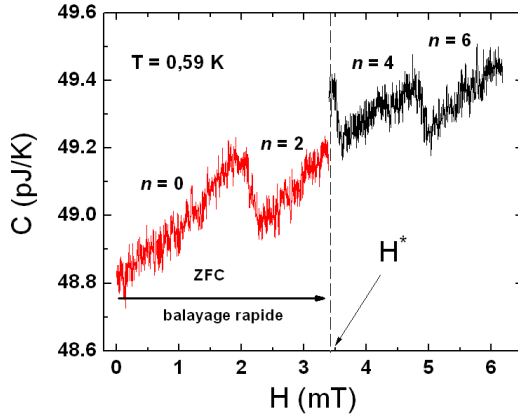


FIG. 4.29 – Survie d'un état métastable après évolution libre du système (*Circle2mic*). En $H = H^*$, la mesure est interrompue et est reprise après 16h d'attente. A la reprise de la mesure après ce laps de temps, on observe la transition $n = 2 \rightarrow 4$. Le décalage vertical entre les deux parties du tracé est dû aux dérives thermiques des appareils de la chaîne de mesure (la salle de manipulation n'était alors pas régulée en température).

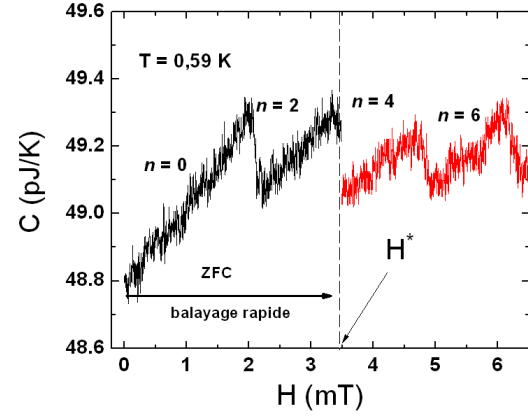


FIG. 4.30 – Transition d'un état métastable sous l'effet d'une perturbation thermique (*Circle2mic*). En $H = H^*$, l'échantillon est réchauffé jusqu'à 0.80 K, puis refroidi à 0.59 K avant la poursuite de la mesure. A la reprise de la mesure, on n'observe pas la transition $n = 2 \rightarrow 4$, qui a été provoquée par l'échauffement en $H = H^*$.

Les observations qu'il a ainsi été possible de faire sont les suivantes :

- le temps de vie d'un état tel que $H^* \lesssim H_{2 \rightarrow 4}$ est supérieur à un jour ;
- le temps de vie d'un état tel que $H^* \gtrsim H_{2 \rightarrow 4}$ est de l'ordre de un jour ;
- pour $H^* \approx H_{2 \rightarrow 4}$ une augmentation de la température supérieure à 100 mK fait transiter le système totalement.

Sur ce dernier point, on peut être plus précis : selon que l'on a choisi H^* un peu avant ou un peu après $H_{2 \rightarrow 4}$, l'élévation de température à appliquer pour faire transiter toutes les boucles dans l'état supérieur est différente. Ceci a été mis en évidence par des mesures de type $C_{H^*}(T)$ avec $H^* \approx H_{2 \rightarrow 4}$ (voir Figs. 4.31 et 4.32). Sur la Fig. 4.31 le champ magnétique est fixé à $H^* \gtrsim H_{2 \rightarrow 4}$ et on observe la transition $n = 2 \rightarrow 4$ en température. Pour ce champ H^* , à la température de départ, on se situe dans une zone où certaines parties de l'échantillon commencent tout juste à transiter sous champ (voir insert). Dans ce cas de figure, l'augmentation de la température conduit immédiatement à la transition

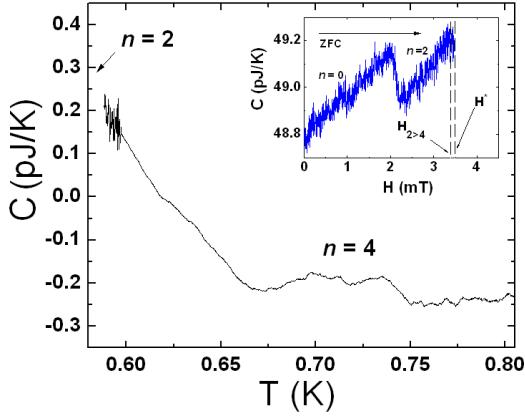


FIG. 4.31 – Transition en température entre états métastables pour $H \gtrsim H^*$ (*Circle2mic*). La transition $n = 2 \rightarrow 4$ est déjà amorcée au début du tracé $C(T)$. En insert, préparation de l'échantillon en traçant $C_{\text{tot},T}(H)$ jusqu'au champ magnétique de travail.

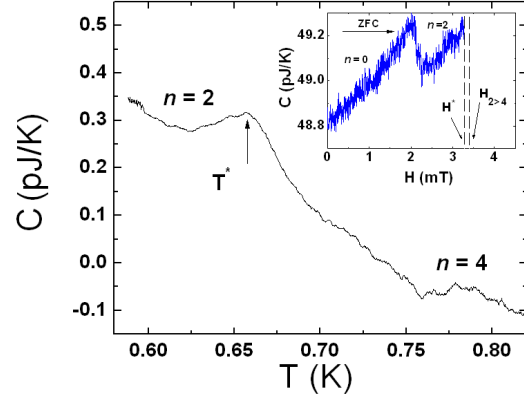


FIG. 4.32 – Transition en température entre états métastables pour $H \gtrsim H^*$ (*Circle2mic*). La transition $n = 2 \rightarrow 4$ n'est pas encore amorcée au début du tracé $C(T)$. En insert, préparation de l'échantillon en traçant $C_{\text{tot},T}(H)$ jusqu'au champ magnétique de travail.

progressive du reste de l'échantillon de l'état $n = 2$ vers l'état $n = 4$. La largeur de cette transition est de l'ordre de 100 mK.

A contrario, sur la Fig. 4.32 on a fixé le champ à $H^* \lesssim H_{2 \rightarrow 4}$, de telle sorte qu'aucune boucle n'a commencé à transiter lorsque l'on arrête le balayage du champ avant d'entreprendre celui de T . Dans ce cas, l'augmentation de T n'est pas suivie immédiatement de la signature de la transition $n = 2 \rightarrow 4$, qui ne commence que lorsque la température atteint une valeur $T^* \approx 0.65$ K. La largeur en température de la transition est alors là aussi d'environ 100 mK.

T^* dépend fortement du champ magnétique H^* , et plus particulièrement de la différence $H_{2 \rightarrow 4} - H^*$. Etant donné le temps important nécessaire à ce type de mesure (environ un jour pour obtenir la Fig. 4.31 ou la Fig. 4.32 par exemple), nous n'avons pas mené d'étude systématique de T^* en fonction de $H_{2 \rightarrow 4} - H^*$. Une telle étude serait néanmoins intéressante pour connaître l'évolution de la barrière d'énergie séparant deux états métastables : en effet, à $H_{2 \rightarrow 4} - H^*$ fixé, T^* correspond à la température pour laquelle la barrière d'énergie s'annule (ou devient de l'ordre de $k_B T$), permettant au système de transiter.

S'il n'a pas été possible de connaître précisément l'évolution de la barrière d'énergie, nous estimons que pour la grande majorité des champs appliqués, $\Delta E \gg k_B T$. Ceci devient faux dans le voisinage immédiat des champs ou températures de transition, qui voient la barrière d'énergie s'annuler. Ainsi les transitions de phase adviennent précisément quand ΔE devient quasiment nulle, conditions que l'on peut atteindre en jouant sur H ou T (cf. Fig. 4.28). Le reste du temps, on peut considérer les barrières infranchissables : leur temps

de vie est largement supérieur (un jour) au temps d'intégration d'un point expérimental (entre 10 secondes et 5 minutes).

4.4.2 Evolution continue de la fréquence des transitions dans le régime $1\Phi_0$

Une autre conséquence du caractère métastable des états occupés a été étudiée. Outre le fait que la période des oscillations de capacité calorifique puisse prendre des valeurs *discrètes* $n \times \Phi_0$, nous avons remarqué qu'à l'intérieur d'un régime donné, on pouvait observer de légères variations *continues* de la période. Ce travail a été possible grâce à une collaboration mise en place avec Simona Popa, Jérôme Mars et Jean-Louis Lacoume du Laboratoire des Images et des Signaux (LIS, CNRS-UJF-INPG), dont les outils en traitement du signal sont adaptés à l'étude fine de signaux non stationnaires.

Dans cette partie nous nous concentrons sur le régime d'oscillations de période Φ_0 de l'échantillon *Square2mic*. Le but est de mettre en évidence une évolution fine de la période des oscillations autour de la valeur moyenne Φ_0 . Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un nombre maximal d'oscillations. Or dans le régime de température correspondant aux oscillations à $1\Phi_0$, leur nombre est limité par le champ critique d'environ 20 mT. Il est donc plus intéressant de travailler à plus basse température, en profitant de la propriété d'hystérésis décrite plus haut : si l'on refroidit l'échantillon sous un champ supérieur au champ critique, et qu'ensuite on mesure $C_{\text{tot},T}(H)$, on mesure seulement des oscillations de période Φ_0 , même si l'on se situe dans un domaine de températures propice aux transitions multiquanta. De plus, en travaillant à plus basse température, on optimise le rapport signal/bruit.

La figure 4.33 présente un exemple de $C_{\text{tot},T}(H)$ tracée de $-H_c$ jusqu'à H_c pour $t = 0.55$. Cette température correspond au domaine d'existence des transitions à 3 vortex, mais grâce à l'hystérèse, seules des transitions monoquantum sont visibles (cf. Fig. 4.34). La transformée de Fourier tracée sur la Fig. 4.34 a été obtenue à partir de l'ensemble des points situés entre $-H_c$ et $+H_c$. La largeur du pic à $1\Phi_0$ ne permet pas de définir une période précise, et encore moins de savoir si la position du pic évolue localement. Pour accéder à cette dernière information, il faudrait sélectionner des intervalles de champ magnétique et effectuer des transformées de Fourier sur chacun de ces intervalles. Seulement il faudrait faire un compromis sur la largeur de ces intervalles : on a besoin de beaucoup de points pour obtenir une FFT raisonnablement résolue, mais il faut en même temps limiter la fenêtre pour respecter le caractère *local* de la fréquence mesurée.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un outil de traitement du signal plus performant que la simple transformée de Fourier. Il s'agit de la représentation temps-fréquence, et plus particulièrement de la distribution de Wigner-Ville (WVD) [80]. Dans notre cas de figure, le champ magnétique correspond au temps. La WVD est adaptée à l'étude des signaux non stationnaires et fournit une résolution en fréquence meilleure

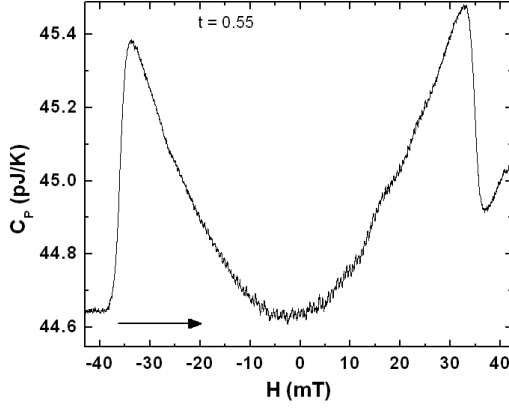


FIG. 4.33 – Transitions Φ_0 -périodiques à basse température de l'échantillon *Square2mic*.

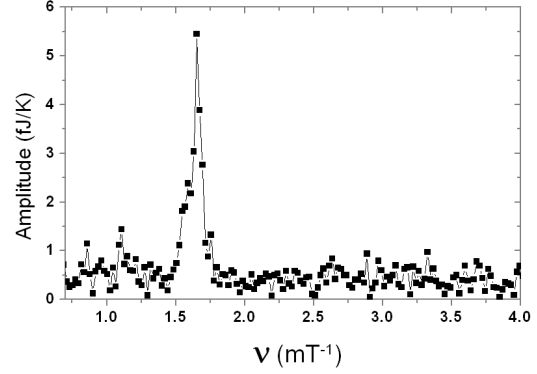


FIG. 4.34 – Transformée de Fourier de la Fig. 4.33.

qu'une transformée de Fourier classique, en particulier quand la fréquence du signal change continûment dans le temps.

Le principe de la WVD est d'imager la distribution d'énergie d'un signal non-stationnaire dans l'espace temps-fréquence, donnant le meilleur compromis en termes de résolutions temporelles et fréquentielles.

$$W_{C_{\text{tot},T}}(H, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\text{tot},T}(H + \frac{\tau}{2}) C_{\text{tot},T}(H - \frac{\tau}{2}) e^{-2i\pi\nu\tau} d\tau \quad (4.15)$$

Cependant la WVD est perturbée par la présence de termes croisés résultant d'interférences entre fréquences caractéristiques. Pour pallier ce problème, plutôt que d'utiliser l'expression brute de l'Eq. (4.15), on utilise la pseudo-distribution de Wigner-Ville lissée (SPWVD, pour *smoothed pseudo-WVD*) :

$$S_{C_{\text{tot},T}}(H, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| h(\frac{\tau}{2}) \right|^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(s - H) C_{\text{tot},T}(s + \frac{\tau}{2}) C_{\text{tot},T}^*(s - \frac{\tau}{2}) ds \right] e^{-2i\pi\nu\tau} d\tau \quad (4.16)$$

où $h(\tau)$ et $g(s - H)$ sont des fenêtres de lissage. Plusieurs types de fenêtres sont envisageables [81], et nous utiliserons pour h et g des fenêtres de Hanning : ces fenêtres occasionneront une légère perte de résolution sur les fréquences caractéristiques mais ont le mérite de supprimer les termes croisés.

La SPWVD du tracé $C_{\text{tot},T}(H)$ de la Fig. 4.33 est présentée sur la figure 4.35. Cette figure se lit de la manière suivante : à un point du plan (H_0, ν) est associé une couleur, allant du bleu pour les basses densités d'énergie au rouge pour les plus hautes. Ainsi pour une abscisse H_0 donnée, on a accès à l'amplitude de l'harmonique de fréquence ν dans le signal. L'ordonnée de la partie la plus rouge donne la fréquence *locale* du signal $C_{\text{tot},T}(H)$ dans le voisinage de H_0 .

Ainsi on observe que la fréquence locale croît avec le champ appliqué : à -25 mT la

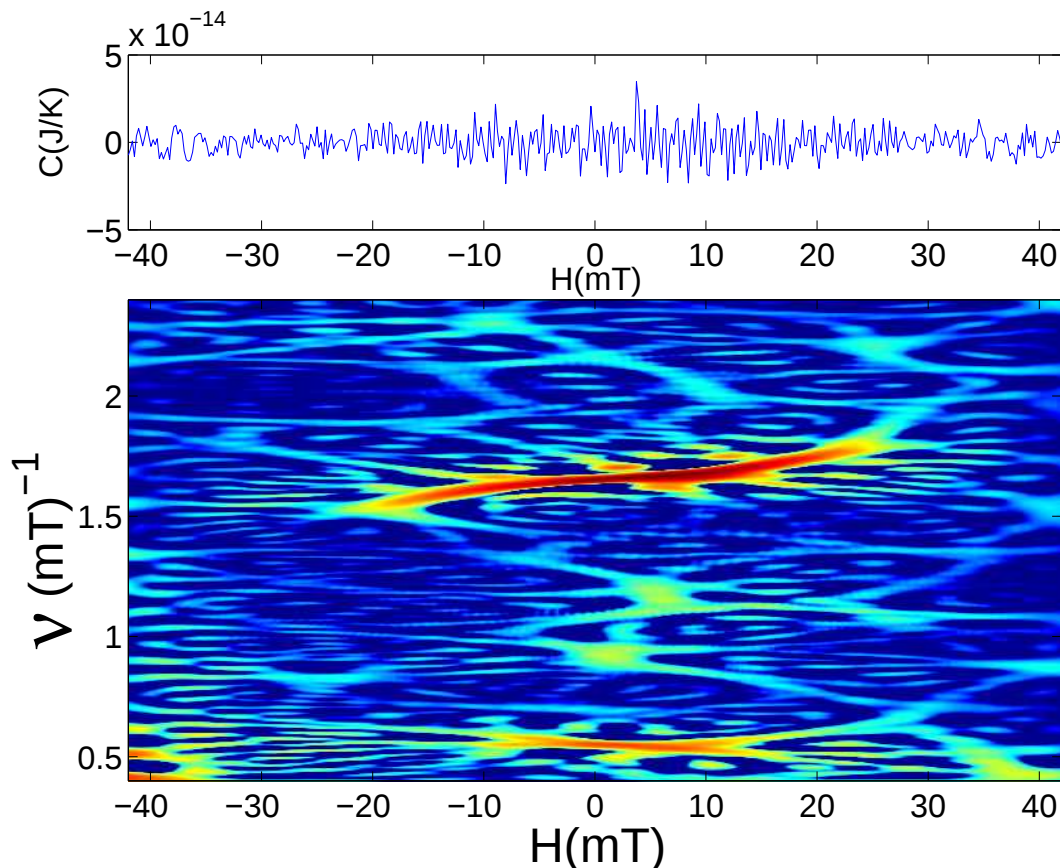


FIG. 4.35 – Transformée de Wigner-Ville lissée de la Fig. 4.33. Le code de couleur va du bleu (basse densité d'énergie) au rouge (pic de densité d'énergie).

fréquence locale est de 1.50 mT^{-1} , et est de 1.78 mT^{-1} à 25 mT , soit une augmentation d'environ 15%. Le paramètre important est le sens de balayage du champ : il a été vérifié que la fréquence augmentait quand $|H|$ diminuait (expulsion de vortex) et quand $|H|$ augmentait (pénétration de vortex), quel que soit le signe de H . Ceci illustre le fait que dans ce type d'expérience, la périodicité des transitions de phase n'est pas rigidement liée au quantum de flux Φ_0 . La métastabilité des états occupés perturbe la période, et le caractère métastable évolue avec le champ appliqué, c'est à dire avec le nombre de quanta de flux piégés dans une boucle.

Ce comportement a été étudié et retrouvé analytiquement en collaboration avec Sergey Skipetrov, dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau. En étudiant la stabilité de l'état de vortex géant de vorticité n vis à vis de l'adjonction d'un vortex géant de vorticité $n + 1$ à la fonction d'onde, on peut rendre compte de cette évolution fine de la période des transitions $n \rightarrow n + 1$ avec le bon ordre de grandeur. Pour le détail de cette analyse nous demandons au lecteur de se reporter à l'annexe E, où est disponible une copie de la Ref. [83] dans laquelle nous exposons ces résultats. D'après la Fig.6 de cette annexe, issue du calcul, on observe que quand $|H|$ augmente, le système tend à occuper de moins en moins les états métastables, contrairement à la situation à bas champ où l'état occupé est

rarement l'état thermodynamiquement stable. Ceci signifie que plus le nombre de vortex piégés dans une boucle est élevé, plus il sera facile d'en ajouter un. C'est à dire que la barrière d'énergie que le système dans l'état n doit franchir pour transiter dans l'état $n+1$ tend à diminuer voire disparaître lorsque n est élevé.

De plus, quand le champ est élevé et croissant, la période locale des oscillations de C tend (cf. Fig. 4.35) vers une valeur correspondant à $1\Phi_0$ à travers le contour *externe* d'une boucle supraconductrice. Quand n est important, le coeur normal du vortex géant empiète sur le bord intérieur de la boucle, de telle sorte qu'à la limite, seul le contour externe de la boucle reste supraconducteur. Ceci est cohérent avec l'image du vortex géant vu comme supraconductivité de surface [82].

Notons enfin que le changement continu de la période en champ des oscillations de C est une conséquence du rapport d'aspect fini des boucles (rapport w/R). Ceci découle du calcul mais se comprend bien, puisqu'avec des boucles infiniment fines, un seul contour est permis pour la quantification du fluxoïde. Dans une boucle réelle, avec une largeur de bras finie, ce contour de quantification est sujet à évoluer entre les bords intérieur et extérieur du supraconducteur, ce qui laisse une certaine latitude quant à la définition de l'intervalle de champ correspondant à un quantum de flux.

4.5 Conclusion

Les mesures effectuées à basse température sur les trois échantillons de boucles supraconductrices nous ont permis de valider notre méthode d'investigation par calorimétrie adaptée aux petits systèmes. En voulant mettre en évidence des oscillations de période Φ_0 de la capacité calorifique liées à l'existence d'états discrets d'énergie libre, nous avons montré que ce comportement existait effectivement dans les trois échantillons mesurés. La géométrie carrée ou de symétrie cylindrique ne semble pas influencer sur l'allure des courbes obtenues, tout au moins qualitativement, et l'amplitude relative des oscillations est d'autant plus importante que le système étudié est petit, ce qui est en bon accord avec le fait que les phénomènes dûs au caractère mésoscopique des échantillons ont une amplitude proportionnelle à $\xi(0)/R$.

Par contre les prédictions issues de la théorie de Ginzburg-Landau à l'équilibre thermodynamique se sont révélées insuffisantes pour interpréter l'ensemble des comportements observés, comme la présence de transitions de phase de période $n \times \Phi_0$ avec $n > 1$. L'étude de la stabilité d'un vortex géant de vorticité n vis à vis de l'adjonction d'un vortex géant de vorticité k dans la fonction d'onde a permis de rendre compte de ces transitions multiquanta. De plus, cette étude nous apprend que même dans le régime d'oscillations Φ_0 -périodiques, le système ne suit pas une évolution thermodynamiquement stable.

La périodicité des grandeurs physiques d'une boucle supraconductrice avec le flux appliqué est à relativiser dans une expérience réelle, car la largeur de bras finie de la boucle permet au fluxoïde d'être quantifié à travers un contour non fixe, qui peut évoluer avec le nombre de vortex présents dans la boucle. Plus le rapport d'aspect des boucles (rapport w/R) est proche de zéro, plus la périodicité avec le flux est avérée. Dans le cas contraire, on observe un changement continu de la fréquence de pénétration ou d'expulsion des vortex.

Si l'on a pu interpréter les transitions multiples et l'évolution continue de l'intervalle de champ entre deux transitions de phase entre états de vortex géants, donnant lieu à deux publications (Refs [76, 83]), il reste des observations non expliquées. En particulier l'hystérésis, qui se manifeste sous deux formes : transitions monoquantum en champ décroissant alors que l'on attendrait des transitions polyquanta, et perte de mémoire magnétique du système après un échauffement de l'échantillon. D'autre part, l'origine du comportement hybride entre transitions de périodes $1,2$ ou $3\Phi_0$ lorsque le champ magnétique est balayé très lentement reste elle aussi à éclairer.

Digression

Ce court chapitre présente quelques réflexions personnelles quant aux implications sociétales du thème de recherche. Ces quelques lignes écrites à la première personne n'engagent que leur auteur, et leur place dans le manuscrit en font une sorte d'entracte que le lecteur peut choisir de lire ou non, sans conséquence sur la compréhension de l'ensemble de cette thèse d'un point de vue strictement scientifique.

Ce manuscrit présente une thèse dont le thème initial, avant d'être canalisé en un sujet plus précis comme on peut le lire sur la couverture, était "Thermodynamique de nanostructures.". La thermodynamique et les mesures thermiques constituent un champ d'investigation original de ces systèmes à la mode que sont les nano-objets, c'est à dire des dispositifs dont la taille est de quelques (dizaines de) nanomètres. En effet, les nanostructures sont des objets intensément étudiés actuellement, que ce soit en physique fondamentale ou appliquée, mais aussi en biologie, voire à l'interface des deux. L'équipe "Thermodynamique des petits systèmes" de l'Institut Néel-CNRS, au sein de laquelle j'ai effectué mon travail de thèse, travaille d'une part dans le champ purement fondamental de la physique des nano-objets et d'autre part à l'interface de la physique et de la biologie, le vecteur commun étant l'utilisation de mesures fines et extrêmement résolues de la chaleur spécifique à des températures allant de 15 mK à l'ambiante. Les activités de la branche "physique fondamentale", à laquelle ma thèse était rattachée, consistent à rechercher des informations sur le comportement quantique de la matière entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. Ces trois dernières années, nous avons étudié des anneaux d'aluminium supraconducteur, à basse température, en mesurant leur chaleur spécifique sous champ magnétique. Cette méthode d'investigation est novatrice (contrairement aux mesures d'aimantation ou de transport électrique, dont la littérature fournit davantage d'occurences), et offre l'avantage, à condition de maîtriser les problèmes expérimentaux inhérents à la méthode, de rendre compte de toute transition de phase qui a lieu dans le système étudié.

Ce qui m'a attiré dans le milieu de la recherche, c'est la quête de la connaissance, le plaisir de savoir pour savoir, satisfaire sa curiosité par une gymnastique de l'esprit, de plonger dans l'inconnu. Mon sujet de thèse est d'ailleurs en accord avec ces principes, car concernant l'étude de nano-objets par la thermodynamique, nous partions de très loin (ce "nous" implique les efforts effectués par les anciens de l'équipe, qui depuis une vingtaine d'années bataillent pour prouver que cette approche, fortement critiquée, peut

être fructueuse), avec en mire l'imprévu : le succès ou bien le mur.

Un autre conception importante concernant mon implication dans la recherche est le fait que toute connaissance fondamentale a une portée limitée dans le temps : les théories physiques sont faites pour être renversées (ou complétées) par d'autres théories plus performantes, en tout cas plus proches des observations. L'Homme se contente de créer des modèles, artificiels car empruntant à sa logique propre et aux limites de sa perception, qui imitent de mieux en mieux la nature, mais jamais les nombres et les équations ne sauront reproduire la fine complexité du monde. Il y a là derrière une quête d'absolu en laquelle certain-e-s croient. Pour ma part j'aime dans la recherche fondamentale l'idée d'une course perdue d'avance derrière la perfection, qui ne peut que nous échapper.

Enfin, concernant les motivations de mon travail, je me dois de préciser que je me soucie peu des éventuelles *applications* qu'il pourrait engendrer. Ou alors quand j'y pense, cela me cause souci, précisément. "C'est bien plus beau lorsque c'est inutile", disait Cyrano de Bergerac juste avant son dernier soupir. Mais la logique actuelle de la recherche rend ce positionnement fort peu confortable, car la stratégie de Lisbonne arrêtée en mars 2000 par le Conseil Européen consiste à faire de l'Europe l'*économie de la connaissance* la plus *compétitive* d'ici 2010 ; l'un des points clé de cette stratégie est d'utiliser la recherche scientifique comme source d'innovation technologique afin de favoriser la croissance économique. Hors de l'Europe, la recherche semble utilisée aux mêmes fins : sont préférentiellement financés les projets à court terme (3 ans, 5 ans...) ayant de fortes chances de déboucher sur une application monnayable.

La quête du savoir pur semble un objet illusoire. La société, qui a comme moteur le progrès, ressent le besoin d'utiliser toute forme de connaissance à des fins pratiques et matérielles. Ceci est une attitude naturelle, qui assure non seulement la survie, mais aussi le bien-être, le mieux-être, de l'espèce. Cependant l'intelligence humaine ne manque pas d'exploiter une connaissance fondamentale dans toutes les directions possibles, ce qui s'avère dangereux quand direction rime avec destruction. Un exemple connu et un peu caricatural est celui de l'avènement du risque de catastrophe nucléaire, qui n'aurait pas eu lieu sans les travaux hautement théoriques d'Albert Einstein sur la relativité cinquante ans plus tôt. Einstein n'a jamais voulu la bombe atomique, mais a révolutionné, à son époque, le monde de la physique, et celui de la connaissance en général. Il n'est à mon sens ni normal ni souhaitable que la beauté du savoir puisse être souillée par les applications condamnables qu'elle permet.

Dans le monde des nanotechnologies, pour revenir de près ou de loin au thème de ma thèse, les applications en question sont diverses, et n'ont à première vue rien d'apocalyptique. D'abord, les nanotechnologies couplées aux biotechnologies sont censées apporter à la médecine et à la santé publique un souffle nouveau. Ensuite, les nanotechnologies constituent la suite logique de la course à la miniaturisation des composants électroniques : ordinateurs plus petits et plus puissants, dispositifs intégrés à l'environnement, ou même au corps... Les technologies de l'information en pleine ébullition sont les premières à profiter de ces possibilités.

Mais de mon point de vue, ces applications "propres" que des chercheurs, des politiques ou des industriels nous font miroiter par de belles envolées lyriques, pour nous introduire subrepticement dans le nanomonde, sont soit le fait d'optimistes de bonne foi, soit de propagandistes qui ont besoin d'une façade publicitaire "éthiquement correcte" pour creuser le potentiel néfaste des nanotechnologies sans être trop inquiétés par l'opinion publique.

Plus précisément, on peut classer les risques liés aux nanotechnologies de la manière suivante [84] :

- le mauvais usage : c'est le risque le plus évident, qui peut être le fait d'un "apprenti sorcier" irresponsable (cas peu probable) ou d'un organisme (gouvernement par exemple). Des armes bactériologiques "modernes" peuvent ainsi être fabriquées avec des "nanopoussières" interagissant sélectivement avec certaines parties de l'organisme humain. Ou encore le poids du renseignement militaire ainsi que la surveillance accrue des individus (ou des groupes d'individus), grâce à des nanodispositifs invisibles et communicants, rendront problématique la protection de la sphère privée.
- la perte de contrôle : cette fois-ci involontaire, le risque est de disséminer dans l'environnement une substance que l'on pense bénigne, mais qui s'avère également nocive à plus long terme. On rejoint là le principe de précaution, avec l'exemple en cours des OGM, et les exemples passés de la DDT ou de l'amiante.
- la transgression : c'est là un risque nouveau qui apparaît à la croisée de la biotechnologie et des nanotechnologies. Il serait bientôt possible de greffer dans des corps humains des (nano-)objets capables de guérir, d'améliorer les performances physiques, voire l'intelligence... Le courant transhumaniste [85] par exemple, pour qui l'homme est un animal imparfait que la technologie peut et doit améliorer, est à l'affût des possibilités offertes par les nanosciences, afin de mener à bien sa mission post-darwiniste. Le mythe du surhomme se rapproche, l'aspect "science-fiction" excitant tout autant les financeurs que les chercheurs. Corollairement, l'eugénisme est une menace ravivée par ces technologies de l'homme surpuissant ou simplement meilleur.

En dehors de ces risques, que l'on peut choisir de minimiser ou d'ignorer, d'autres considérations vis à vis des applications des nanosciences me semblent intolérables quand on vit dans l'utopie que le progrès ou la connaissance devraient aller au bénéfice du plus grand nombre : les nanotechnologies ont/auront des avantages indéniables capables de "faire le bien", mais l'échelle de ce "bien" se cantonne au monde riche, c'est à dire à ceux qui pourront se payer les nanotechnologies. Les industriels n'ont pas pour vocation l'humanisme mais le profit, sauf bien sûr quand une dose d'humanisme savamment affichée peut être source de bonne image et donc de bonnes affaires. C'est pourquoi voir dans les nanotechnologies un vecteur du "bien dans le monde", alors qu'il ne s'agit que d'un bien de consommation de plus, n'est qu'une vaste hypocrisie. Le public visé par les nanotechnologies n'est pas celui qu'ont pu toucher Louis Pasteur ou Charles Mérieux en leur temps, en proposant aux plus démunis de la planète des campagnes de vaccination à titre purement humaniste. Les nanotechnologies ont plutôt vocation à créer du besoin pour les consommateurs des pays riches : gadgets toujours plus miniaturisés, obsession de l'"information" omniprésente (en réalité la publicité), succès des appareils qui réalisent

les menues tâches du quotidien "à notre place", qui pensent pour nous... Il y a là un risque accru d'abrutissement, d'aliénation de l'homme "moderne" par la technique. Sans compter le coût énergétique dû à la fabrication de ces objets, ni l'accumulation de déchets liée à leur obsolescence programmée à court terme.

Tous ces risques liés à l'avènement des nanotechnologies me font m'interroger sur la légitimité de ma participation à la recherche dans les nanosciences. Tout ce qui a été cité ci-dessus insiste sur les méfaits liés aux nanotechnologies ; il ne faut toutefois pas oublier les incontestables possibilités de bienfaits, pour pouvoir peser avec toute l'objectivité dont on dispose le rapport bénéfice/risque. D'un naturel pessimiste, j'estime que l'Homme est faible et sait profiter de l'opportunité (la technologie si elle est disponible) pour faire le mal (à petite ou grande échelle). Pas tous les hommes, mais un seul suffit... Les comités dits d'"éthique" censés enrayer une telle dérive soit servent d'alibi permettant l'acceptation "en douceur" par le public des nouvelles technologies, soit, s'ils sont plus critiques, n'ont pas le poids nécessaire pour lutter face à des institutions aussi importantes que des états ou des grandes firmes.

Ma contribution à cet avenir en tant que chercheur est dérisoire : potentiellement, mes travaux actuels ne peuvent être qu'une pierre minuscule de connaissance amont nécessaire pour édifier un grand ouvrage technologique. Mais quel ouvrage ??? La pierre que je fournis en étudiant la thermodynamique de nanosystèmes a beau être minime, la principale question qui m'anime est "Peut-on continuer de chercher pour le plaisir de savoir, pour satisfaire sa curiosité et celle de sa communauté scientifique, ou doit-on se sentir responsable d'un futur que l'on ne souhaite pas ?".

A cette question, Oppenheimer et Feynman semblent avoir répondu par la négative, mais une telle réponse n'a rien d'évident à mes yeux. L'éthique, au sens de morale personnelle, peut apporter des pistes : si mon éthique était dominée par son côté conséquentialiste, je devrais conclure que je ne dois pas effectuer des recherches dans cette branche de la physique, puisque je la pense responsable d'un dysfonctionnement futur de l'humanité. Par contre si mon côté perfectionniste prenait le dessus, je privilégierais ma quête d'un absolu via la recherche d'un savoir prétendument inutile.

Mais l'éthique personnelle n'est pas la seule source de réflexion pour répondre à cette question. Le débat se déplace du laboratoire vers la place publique. C'est à dire que le chercheur doit à un moment laisser la place au citoyen, et s'interroger sur des questions de société, par exemple en remettant en cause la notion de progrès. Comment continuer de croire à une croissance économique illimitée, basée sur la connaissance et l'innovation technologique, alors que nous vivons dans un espace naturel aux ressources limitées, gaspillées ou polluées ? Cette question dépasse le cadre de la présente réflexion, mais lui est intimement liée. Pour revenir à l'implication des citoyens, notons que le citoyen-chercheur occupe dans la société une position clé concernant l'information des citoyens non-chercheurs. En effet, quand l'état choisit stratégiquement de désinformer le peuple (pour le rassurer, ou pour protéger les intérêts des industriels, comme ça a été le cas après Tchernobyl), la manipulation se doit d'être dénoncée. Actuellement, les grands enjeux scientifiques des

prochaines décennies (nanotechnologies, génétique, nucléaire, conquête spatiale...) ne font pas l'objet d'un débat public. Les choix politiques et économiques qui leur sont liés sont imposés par le haut aux citoyens, à qui l'on demande de s'abstenir de penser et de plutôt écouter tel ou tel "expert" médiatique.

Un des rôles du chercheur-citoyen est de démonter cette propagande quand il l'a décelée, de faire connaître un point de vue différent ou complémentaire de la doctrine officielle. Son rôle est également de démystifier la fonction sociale du "savant médiatique", dont les paroles télévisées ne doivent pas être entendues comme une messe qu'il faut acquiescer aveuglément. Il existe plusieurs voies pour placer le citoyen au coeur des processus de décision de l'orientation de la recherche. Les conférences de citoyens sont en ce sens prometteuses [86] : une commission réunit sur un sujet donné des scientifiques aux avis différents, des représentants d'associations militantes, et des citoyens, tirés au sort comme une sorte de jury. Les diverses options politiques liées à la question traitée sont présentées aux citoyens, qui émettent un avis que les parlementaires *devraient* prendre en compte. De telles expériences de démocratie participative sont encourageantes ; elles seraient même satisfaisantes si elles dépassaient le stade de l'expérimentation et si le *devraient* de la phrase précédente se transformait en *devront*... Il existe encore d'autres outils de démocratisation des choix technologiques et scientifiques : parmi ceux-ci on trouve les *Science Shops* [87], qui se proposent de faire travailler chercheurs du milieu universitaire en concert avec des organisations de terrain (environnement, santé publique, socio-économie...), afin de traiter des demandes de recherche émanant de la société civile. La connaissance académique et le savoir accumulé par des collectifs de citoyens, des associations militantes, des ONG (le *tiers-secteur de la connaissance*), devraient être mis en commun plutôt que de mutuellement s'ignorer ou se dénigrer. Les *Science Shops* se proposent d'être des interfaces entre ces deux milieux, en lien avec la formation universitaire, puisque qu'un projet de recherche mis en place par un *Science Shop* a pour vocation d'être issu d'un questionnaire né dans la société civile, avant de franchir les murs d'un laboratoire compétent sur le sujet, où il sera traité par un étudiant dans le cadre de sa formation (stage de Master, thèse, post-doctorat...). Une telle démarche, largement répandue à l'étranger (40 *Science Shops* aux Pays-Bas, où cette initiative a vu le jour dans les années 1970 ; l'Allemagne, le Danemark, la Roumanie en comptent une dizaine chacun etc.) permettrait une revalorisation de la science et de la recherche autre que celle proposée par les organismes de Culture Scientifique et Technique, pour qui le citoyen reste une personne à éduquer, et non une personne à écouter.

La physique fondamentale de la matière condensée semble éloignée des préoccupations du paragraphe précédent, car on imagine mal un groupement de citoyens proposer à une équipe de chercheurs un sujet de mécanique quantique préoccupant la société civile. Mais ce n'est qu'apparence, car si effectivement le physicien n'est compétent que sur l'aspect strictement scientifique de sa recherche, la portée des éventuelles applications est un sujet impliquant directement la société : une innovation technologique peut avoir un impact économique et social qui dépasse largement l'entendement des physiciens qui l'ont développée. Par exemple, avec l'avènement des nanotechnologies, les possibilités de surveillance ou de fichage deviennent de plus en plus discrètes et envahissantes, et cet

essor technique est de surcroît appuyé par une évolution des législations vers moins de liberté [88, 89]. Sous prétexte de protection contre le terrorisme ou l'insécurité, les états imposent des mesures graves (Patriot Act par exemple aux Etats-Unis), présentées comme des formalités inévitables et inoffensives. La CNIL tente, dans la mesure de ses moyens, de limiter les atteintes à la vie privée, mais peut-elle lutter efficacement contre les abus de pouvoir d'un pouvoir qui la finance ? Le chercheur en nanoscience n'a pas pour rôle d'agir sur le plan du droit, mais il a le devoir de faire en sorte que les technologies qu'il rend accessibles (même très indirectement) soient l'objet si ce n'est d'un contrôle par le citoyen, au moins d'un réel débat contradictoire, qui se nourrirait des connaissances conjuguées du tiers-secteur scientifique et du savoir académique, avec pour but un impact réel de l'avis "citoyen" quant à la continuation ou non d'un axe de recherche. Les chercheurs *seuls* ne peuvent bien évidemment pas changer l'ordre actuel des choses ; mais leur engagement aux côtés de la société civile me semble indispensable dans l'idée d'une meilleure prise en compte des conséquences environnementales, sanitaires, économiques, sociologiques ou philosophiques de leur travaux, c'est à dire de *leur impact sur le plus grand nombre*. *In fine*, ce *plus grand nombre* devrait, si la raison en est sérieusement motivée, avoir le droit et les moyens de dire "stop !" ou "attention !", ce qui est loin d'être le cas aujourd'hui.

Chapitre 5

Signature thermique de l'effet Little-Parks

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié des boucles supraconductrices mésoscopiques *loin de leur température critique*. Ici, nous effectuons des mesures sur des systèmes similaires à ceux de la partie précédente à ceci près que nous nous plaçons à une température très proche de T_c ($t = T/T_c = 0.97$ à 1.03). Les deux échantillons mesurés ici sont les mêmes que ceux rencontrés dans le chapitre 4, puisqu'il s'agit de *Circle1mic* et *Circle2mic*, c'est à dire des anneaux circulaires de diamètres respectifs 1 et 2 microns. Pour des températures proches de T_c , les tracés $C_{\text{tot},T}(\Phi)$ de la capacité calorifique présentent des oscillations de période Φ_0 , mais leur origine est différente des transitions entre états de vortex géants du chapitre 4. On attribue ces oscillations à l'effet Little-Parks, c'est à dire l'oscillation de la température critique d'un supraconducteur mésoscopique doublement connexe avec un flux magnétique le traversant.

Dans un premier temps, nous décrivons l'effet Little-Parks tel qu'il a été historiquement prédit et mesuré. Ensuite nous présentons sa signature en termes de capacité calorifique, en nous appuyant sur les mesures réalisées sur les deux échantillons annulaires.

5.1 L'effet Little-Parks

5.1.1 Aspects théoriques

Historiquement, le système-type d'étude de l'effet Little-Parks est un cylindre creux supraconducteur, dont le rayon est de l'ordre de la longueur de cohérence à température nulle, et d'épaisseur d faible devant le rayon. Ce cylindre est traversé par un champ magnétique parallèle à son axe (voir Fig. 5.1).

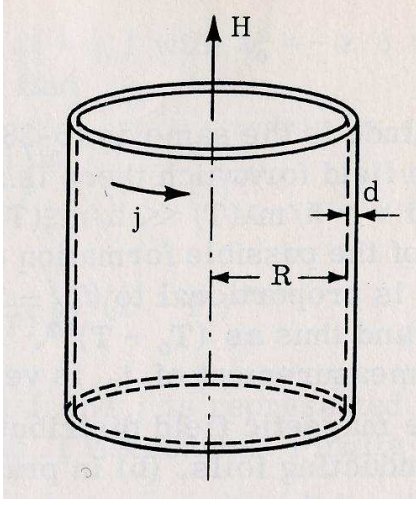


FIG. 5.1 – Cylindre supraconducteur en configuration Little-Parks. Figure issue de Ref.[48].

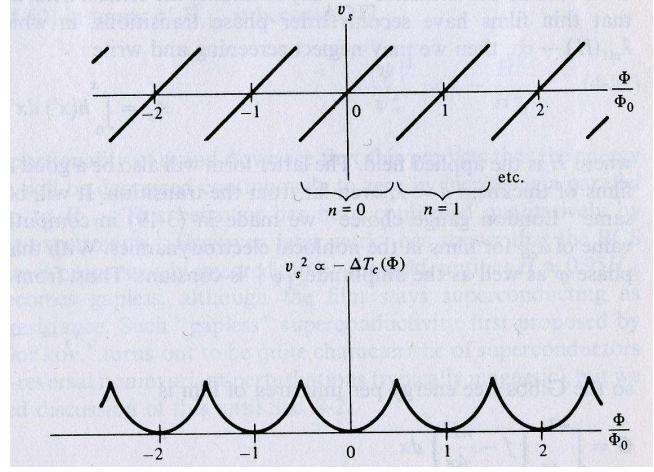


FIG. 5.2 – Oscillation de la température critique d'un cylindre traversé par un flux magnétique. Figure issue de Ref.[48].

La supraconductivité du cylindre est décrite, dans le formalisme de Ginzburg-Landau, par la fonction d'onde $\Psi(r, \theta) = |\Psi(r, \theta)| \exp[i\varphi(r, \theta)]$. Comme $d \ll \xi(T)$, et en raison de la symétrie cylindrique du problème, $|\Psi(r, \theta)| = |\Psi| = \text{constante}$. On peut écrire la densité d'énergie libre supraconductrice sous la forme :

$$f = +a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2}m^*v_s^2|\Psi|^2 \quad (5.1)$$

avec :

$$\vec{J}_s = \frac{e^*}{m^*}|\Psi|^2 \left(\hbar \vec{\nabla} \varphi - e^* \vec{A} \right) = e^*|\Psi|^2 \vec{v}_s \quad (5.2)$$

où $\vec{J}_s$ est la densité de supercourant, et $\vec{v}_s$ est la vitesse des porteurs de charge produisant ce supercourant. Si on minimise la densité d'énergie libre par rapport à $|\Psi|$, à $\vec{v}_s$ constant, on obtient :

$$|\Psi|^2 = -\frac{a}{b} \left(1 - \frac{m^*v_s^2}{2|a|} \right) = -\frac{a}{b} \left[1 - \left(\frac{\xi m^*v_s}{\hbar} \right)^2 \right] \quad (5.3)$$

La transition de phase supraconducteur-normal a lieu quand le paramètre d'ordre $|\Psi|^2$ s'annule, c'est à dire quand :

$$\frac{1}{\xi^2} = \left(\frac{m^*v_s}{\hbar} \right) \quad (5.4)$$

A partir de la quantification du fluxoïde (Eqs. 2.32 et 2.33) et de l'expression du courant supraconducteur (Eq. 5.2), on connaît la vitesse v_s des porteurs de charge :

$$v_s = \frac{\hbar}{Rm^*} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (5.5)$$

On appelle $T_c(\Phi)$ la température critique du système, dépendante du flux appliqué. Elle diffère de la température critique en champ nul $T_c(0)$ d'une quantité $\Delta T_c(\Phi)$:

$$T_c(\Phi) = T_c(0) + \Delta T_c(\Phi) \quad (5.6)$$

Or d'après la dépendance en température de la longueur de cohérence près de T_c (Eq. 2.16) :

$$\frac{1}{\xi^2 [T_c(\Phi)]} = \frac{1}{\xi(0)^2} \left[1 - \frac{T_c(\Phi)}{T_c(0)} \right] = -\frac{1}{\xi(0)^2} \frac{\Delta T_c(\Phi)}{T_c(0)} \quad (5.7)$$

d'où l'expression de la variation de température critique induite par le flux :

$$\frac{\Delta T_c(\Phi)}{T_c(\Phi)} = - \left(\frac{m^* \xi(0) v_s}{\hbar} \right)^2 = \left(\frac{\xi(0)}{R} \right)^2 \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \quad (5.8)$$

Dans le cas d'un supraconducteur dans la limite sale :

$$\frac{\Delta T_c(\Phi)}{T_c(\Phi)} = 0.73 \frac{\xi_0 l}{R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \quad (5.9)$$

L'entier n est tel que la densité d'énergie libre est minimale. D'après les Eqs. (5.1) et (5.5) n s'ajuste donc pour minimiser la quantité $\left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2$, c'est à dire :

$$n = E \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.10)$$

où $E(x)$ désigne la fonction partie entière. Sur la figure 5.2 sont tracés la vitesse v_s ainsi que son carré, proportionnel à $\Delta T_c(\Phi)$, en fonction du flux appliqué. La température critique du cylindre $T_c(\Phi)$ oscille avec une période Φ_0 : c'est l'effet Little-Parks. La dépression maximale de la température critique est atteinte quand $|n - \Phi/\Phi_0| = 1/2$, et en ces points, $\Delta T_c/T_c = 0.18 \xi_0 l / R^2$. Pour un cylindre d'aluminium de 1 micron de diamètre $\Delta T_c/T_c \approx 3\%$; cet écart est en principe accessible à nos mesures. On remarque qu'ici encore, le rapport $\xi(0)/R$ donne l'ordre de grandeur de la manifestation macroscopique d'un effet mésoscopique : pour un rayon de cylindre trop important, l'amplitude des oscillations de T_c devient indécélable.

5.1.2 Démonstrations expérimentales

Au début des années 1960, Little et Parks ont été les premiers à mesurer expérimentalement une conséquence de l'oscillation de la T_c d'un cylindre supraconducteur mésoscopique creux, phénomène auquel ils ont laissé leur nom [64, 90]. Ce travail a été effectué en mesurant la résistance électrique d'un cylindre d'environ 1 micron de diamètre sur lequel un film de 38 nm d'étain était évaporé. Plutôt que de mesurer la température critique pour plusieurs champs appliqués afin d'obtenir un diagramme de phase, leur méthode consistait à réguler le cylindre en température à la T_c en champ nul, et de balayer le champ magnétique tout en mesurant la résistance. Ainsi, ils ont obtenu des tracés à l'oscilloscope dont la Fig. 5.3 est un exemple. Sur la Fig. 5.3, on observe une oscillation de la résistance du cylindre, paire en H et minimale en $H = 0$. La période de ces oscillations correspond à un quantum de flux à travers le cylindre. Pour interpréter l'allure de cette

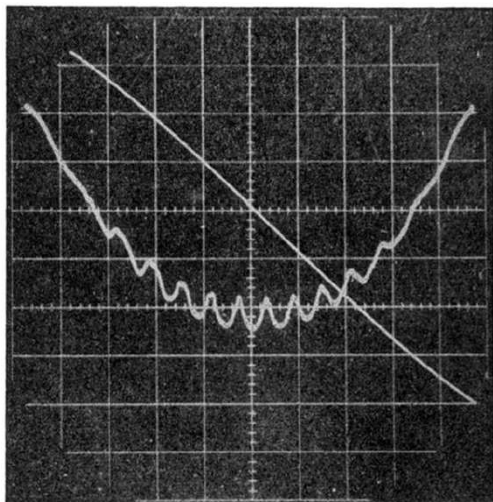


FIG. 5.3 – Manifestation de l'effet Little-Parks sur la résistance d'un cylindre (figure issue de la Ref.[90]). La trace inférieure est la résistance en fonction du temps ; la trace supérieure le champ magnétique en fonction du temps.

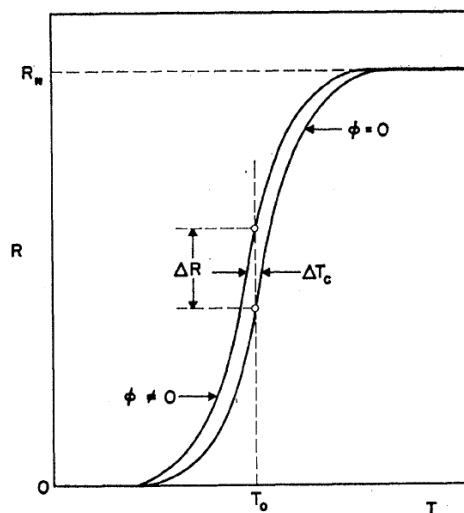


FIG. 5.4 – Caractéristiques $R(T)$ d'un cylindre supraconducteur à la transition en champs nul et non nul (figure issue de [90]). Le décalage de la T_c vers la gauche quand on branche le champ provoque une augmentation de la résistance.

figure, on observe le comportement de la caractéristique $R(T)$ autour de la transition, tracée en champs nul et non nul sur la Fig.5.4. Le fait que la transition supraconductrice ne soit pas infiniment raide permet à R de varier continûment à partir de sa valeur en champ nul, alors que la caractéristique $R(T)$ se décale. Les oscillations de $R(H)$ sont donc une signature claire des oscillations de la température critique.

Des expressions du diagramme de phase $T_c(\Phi)$ prenant en compte l'épaisseur d non nulle du cylindre ont été fournies par Tinkham [91]. Les oscillations de $T_c(\Phi)$ se superposent alors à un fond parabolique. Un tel diagramme de phase a été mesuré (entre autres) par Groff et Parks [92] (voir Fig. 5.5).

Plus récemment, des mesures de magnétorésistance ont été effectuées sur des supraconducteurs doublement connexes déposés en couche mince, c'est à dire des anneaux [93, 94]. Ces résultats mettent en évidence des accidents de magnétorésistance, attribués à un effet Little-Parks anormal : le fait de contacter électriquement un supraconducteur qui est mésoscopique dans toutes ses directions, ainsi que le fait de le polariser en courant perturbent fortement la physique liée à l'effet Little-Parks (symétrie cylindrique brisée, surplus d'énergie cinétique des porteurs de charge). Les meilleurs diagrammes de phase mesurés sur un anneau mésoscopique déposé en couche mince ont été obtenus par Moshchalkov *et al.* [56] (voir Fig. 2.9).

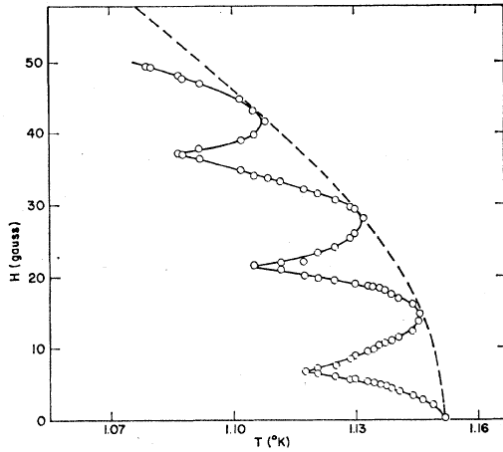


FIG. 5.5 – Diagramme de phase expérimental d'un cylindre supraconducteur traversé par un flux (figure issue de la Ref. [92]).

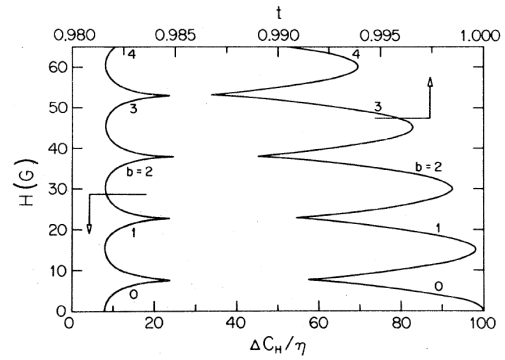


FIG. 5.6 – Oscillation du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice d'un cylindre. Figure issue de Ref.[20].

5.1.3 Prédictions sur la capacité calorifique

Les seuls travaux à notre connaissance étudiant la capacité calorifique d'un cylindre supraconducteur dans le régime de Little-Parks sont ceux effectués par Fink et Grünfeld au début des années 1980 [95, 20]. Ces calculs, menés dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau, prédisent une oscillation Φ_0 -périodique de la hauteur du saut de chaleur spécifique à la transition supraconducteur-normal (voir Fig. 5.6). L'allure de la modulation calculée dépend de la taille du cylindre considéré. Ceci laisse entendre que la hauteur du saut de capacité calorifique à la transition n'est pas une valeur universelle ne dépendant que de la masse du supraconducteur : cette hauteur pourrait être modulée par un paramètre extérieur.

L'objectif de ce chapitre est de montrer quelles sont les signatures expérimentales de l'effet Little-Parks sur la capacité calorifique d'anneaux supraconducteurs. Il s'agit en fait de la première caractérisation de l'effet Little-Parks sur un système annulaire déposé en couche mince *sans le contacter électriquement*. La calorimétrie est d'ailleurs la seule méthode expérimentale permettant d'accéder au détail de la transition supraconductrice sans perturber le système mésoscopique en le connectant à un réservoir d'électrons. Les mesures d'aimantations M évitent également de contacter les objets à étudier, mais pour un supraconducteur de type II, M s'annule continûment quand T tend vers la température critique, rendant impossible l'étude de l'effet Little-Parks.

5.2 Manifestation de l'effet Little-Parks sur les tracés $C_{\text{tot},T}(H)$

5.2.1 Echantillon *Circle1mic*

La plupart des mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur l'échantillon *Circle1mic*, constitué d'anneaux circulaires de 1 micron de diamètre. Dans un premier temps, nous présentons des tracés de type $C_{\text{tot},T}(H)$ analogues à ceux du chapitre 4; cependant, la température T est fixée à une valeur proche de T_c . Un exemple de capacité calorifique en fonction du champ dans ces conditions est présenté sur la figure 5.7. Tout comme dans les expériences décrites dans le chapitre 4, les variations de C_{tot} sous

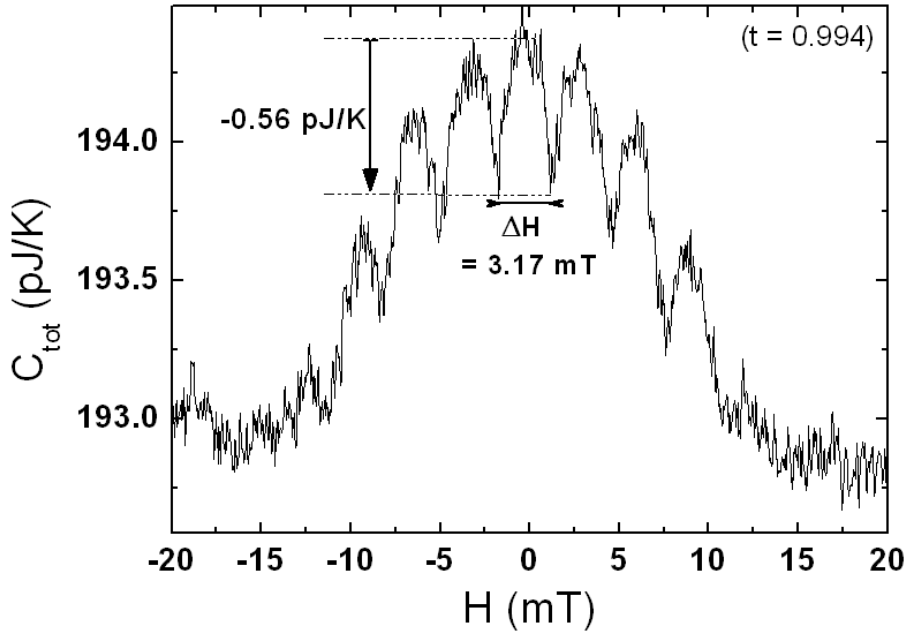


FIG. 5.7 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle1mic* à $t=0.994$.

champ magnétique sont attribuées à la contribution de la supraconductivité à la capacité calorifique totale. Sur la Fig. 5.7, on observe l'état supraconducteur entre -15 mT et 15 mT. Hors de cet intervalle les anneaux sont normaux. A l'intérieur, la courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ présente des oscillations franches superposées à un fond parabolique pair. La transformée de Fourier de ce tracé est présentée sur la figure 5.8. La période $\Delta H = (3.17 \pm 0.17)$ mT correspond à $1\Phi_0$ à travers un contour circulaire de diamètre (910 ± 30) nm. Ce contour est inclus dans le volume d'un anneau et son diamètre est proche du diamètre moyen d'un anneau (950 nm).

La période correspondant à $1\Phi_0$ évoque les expériences du chapitre précédent. Cependant, la physique responsable des oscillations n'est pas ici celle des états discrets de vortex

géants (GVS), car nous avons vu que l'amplitude des oscillations résultantes tend vers zéro lorsque l'on se rapproche de T_c . Sur la Fig. 5.7, l'amplitude des oscillations est de l'ordre de 1 pJ/K. Dans le régime de transitions entre GVS, l'amplitude des oscillations mesurées était plus petite, de l'ordre de 0.1 pJ/K à $t = T/T_c = 0.66$ (cf. Fig. 4.10), c'est à dire un ordre de grandeur plus petites. L'amplitude attendue plus près de T_c devrait donc être encore inférieure à 0.1 pJ/K. De plus, l'allure de la courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ près de T_c (Fig. 5.7) est de type faisceau de paraboles tournant leur concavité vers le bas. Or les transitions de phase en cascade entre GVS mènent à des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ en dents de scie, aussi bien expérimentalement (Fig. 4.10) que théoriquement (Fig. 4.20). L'origine des oscillations de $C_{\text{tot},T}(H)$ près de T_c n'est donc pas la même que dans le chapitre 4.

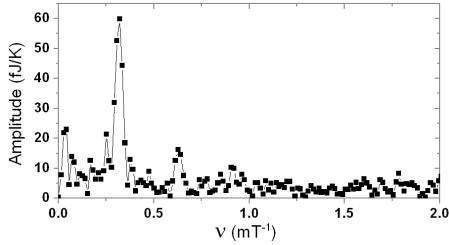


FIG. 5.8 – Transformée de Fourier de la figure 5.7.

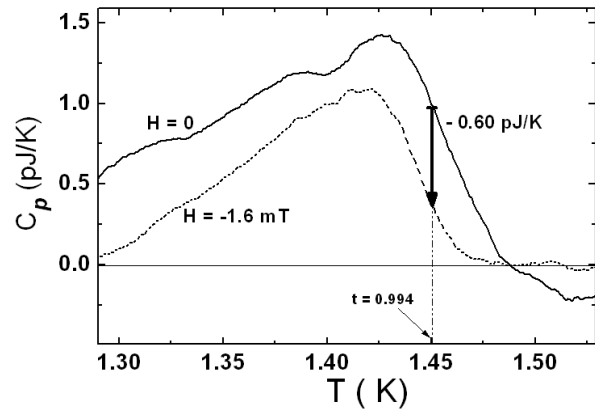


FIG. 5.9 – $C_H(T)$ de *Circle1mic* pour $H=0$ et $H=1.6$ mT.

Nous attribuons ces oscillations de capacité calorifique à l'effet Little-Parks. La figure 5.7 est en fait l'analogue des mesures résistives effectuées par Parks et Little [90] (Fig. 5.3). Pour expliquer la concavité ainsi que la valeur de l'amplitude des oscillations, on trace sur la figure 5.9 l'analogue de la figure 5.4 en termes de capacité calorifique. La Fig. 5.9 montre deux tracés de $C_H(T)$, la capacité calorifique due à la supraconductivité, à champ constant. La courbe en trait plein est mesurée en champ nul, selon la méthode par différence décrite au début du chapitre 4, tandis que la courbe tiretée est tracée à un champ correspondant à un flux de $-\Phi_0/2$ à travers un anneau. A température fixée, la capacité calorifique diminue de 0.60 pJ/K lorsque le champ passe de 0 à -1.6 mT. Cette amplitude correspond bien à ce qui est mesuré sur la Fig. 5.7 (0.56 pJ/K). L'origine de cette amplitude est double : d'une part la courbe $C_{H=1.6\text{mT}}(T)$ est décalée vers les basses températures par rapport à $C_{H=0}(T)$, ce qui est cohérent avec l'effet Little-Parks, et d'autre part, la hauteur du saut de capacité calorifique à la transition est plus petite sur $C_{H=1.6\text{mT}}(T)$ que sur $C_{H=0}(T)$. Ce second effet du flux n'a pas d'analogue en résistance (Fig. 5.4), et va être approfondi par la suite.

L'effet Little-Parks explique donc l'allure du tracé $C_{\text{tot},T}(H)$ de la figure 5.7. On peut tracer les courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ pour d'autres températures proches de T_c . Ceci est fait sur la figure 5.10. On peut y observer l'évolution des oscillations avec la température :

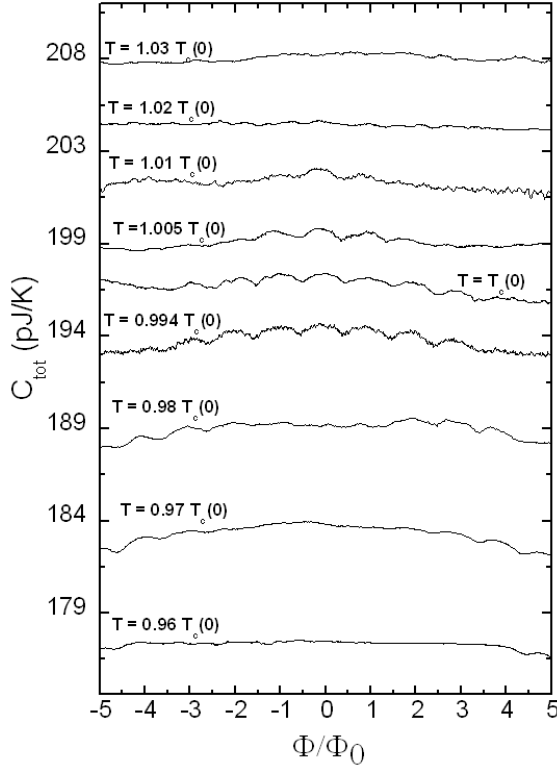


FIG. 5.10 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle1mic* pour plusieurs températures autour de T_c .

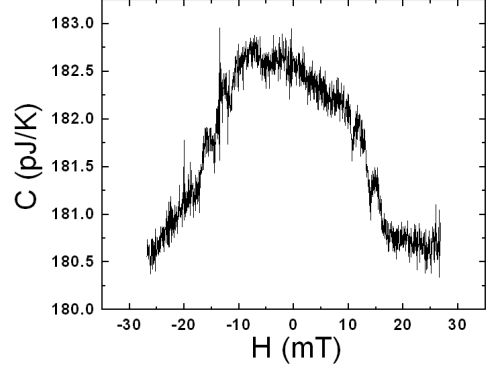


FIG. 5.11 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle1mic* $t = 0.97$.

- pour $t = T/T_{c,0} < 0.95$, aucune oscillation n'est visible : on n'observe que les sauts de capacité calorifique en $\pm H_c(T)$
- pour $t \in [0.96; 0.98]$ les oscillations apparaissent à l'intérieur des sauts de C en $\pm H_c$. Autour de $H = 0$, les oscillations sont absentes. Ceci est plus clair sur la figure 5.11. Tant que H est loin de $\pm H_c(T)$, C reste pratiquement insensible aux modulations du diagramme de phase, puisque le point de travail sur la courbe $C_H(T)$ est situé sur la partie faiblement croissante. Par contre, lorsque $H \approx \pm H_c(T)$ les variations de C deviennent importantes car le point de travail est maintenant dans la transition supraconductrice, c'est à dire une zone à forte pente
- pour $t \in [0.985; 1.005]$ les oscillations sont régulières sur toute la partie supraconductrice. On observe au maximum 9 oscillations
- pour $t \in [1.01; 1.02]$ les oscillations deviennent plus petites et moins nombreuses
- pour $t > 1.02$, il n'y a plus d'oscillation

Il ne faut pas s'étonner de voir des oscillations pour $t > 1$, car ceci tient à la définition de la température critique à mi-hauteur de la transition supraconducteur-normal. Cette transition ayant une largeur finie $\Delta T \approx 50$ mK, la supraconductivité n'est supprimée entièrement que pour $t > 1.02$.

5.2.2 Echantillon *Circle2mic*

Des mesures de même type ont été effectuées sur les anneaux de diamètre 2 microns (*circle2mic*, voir Figs. 5.12 et 5.13), confirmant les résultats obtenus sur l'échantillon *Circle1mic*. A $T = T_{c,0}$, le signal $C_{\text{tot},T}(H)$ est constitué d'oscillations Φ_0 -périodiques

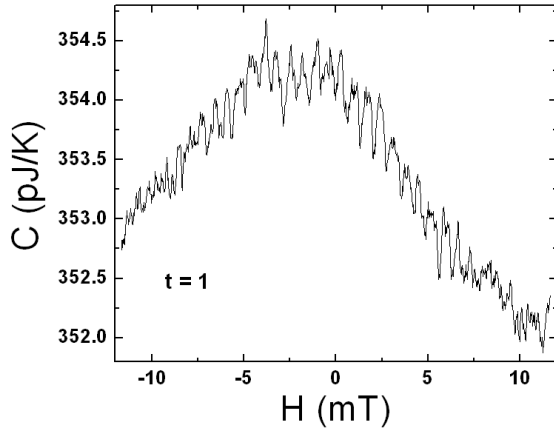


FIG. 5.12 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Circle2mic* à $t = 1$.

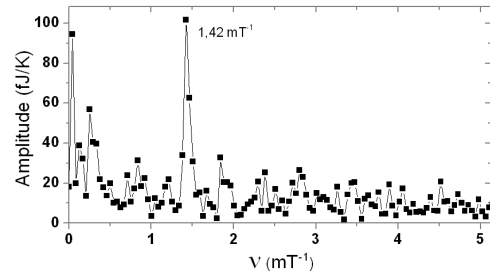


FIG. 5.13 – Transformée de Fourier de la figure 5.12.

superposées à un fond parabolique. L'allure des oscillations est identique à celles de la Fig. 5.7 (succession de paraboles inversées). Les champs critiques sont comparables (de l'ordre de ± 10 mT) ; comme la période en champ ΔH correspondant à $1\Phi_0$ est quatre fois plus petite pour un anneau de 2 microns que pour un anneau de 1 micron, on observe sur *Circle2mic* quatre fois plus d'oscillations que sur *Circle1mic*. L'évolution de l'allure des $C_{\text{tot},T}(H)$ avec T est analogue à celle décrite pour l'échantillon *Circle1mic*.

5.3 Etude des tracés $C_H(T)$

Après avoir discuté une première manifestation de l'effet Little-Parks sur des boucles supraconductrices via les mesures de type $C_{\text{tot},H}(T)$, on s'intéresse aux mesures de la contribution $C_H(T)$ de la supraconductivité à la capacité calorifique totale $C_{\text{tot},H}(T)$, en fonction de T , sous champ magnétique constant. La méthode d'obtention de ces courbes a été décrite au début du chapitre 4 : on mesure à la suite $C_{\text{tot},H}(T)$ et $C_{\text{tot},H'>H_c}(T)$ et la différence des deux se réduit à $C_H(T)$. Ces tracés contiennent deux informations quantitatives utiles à notre analyse : la température critique $T_c(H)$ et la hauteur du saut de capacité calorifique $\Delta C(H)$. La figure 5.14 présente plusieurs tracés $C_{\text{tot},H}(T)$ mesurés sur *Circle2mic*, pour 6 champs appliqués différents. Cette figure montre également comment on mesure $T_c(H)$ et $\Delta C(H)$ sur les graphes. L'objet de cette partie est d'étudier la dépendance de ces deux grandeurs avec le champ magnétique. Pour ce qui est de $T_c(H)$, on espère mesurer un diagramme de phase Φ_0 -périodique, et en ce qui concerne $\Delta C(H)$ on

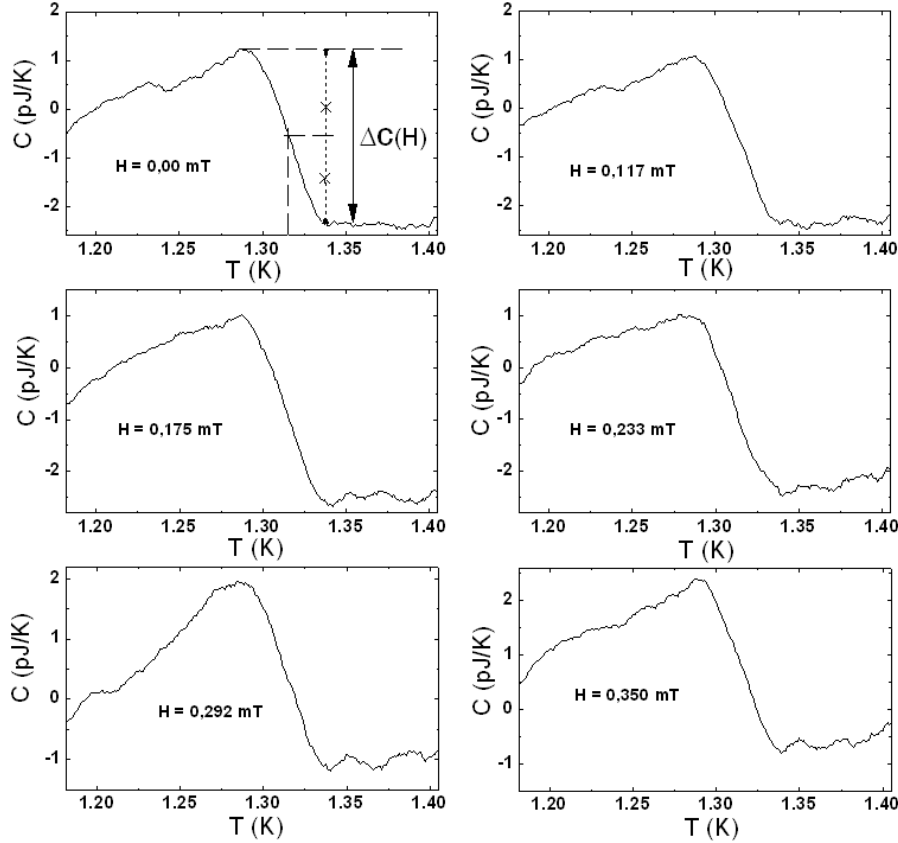


FIG. 5.14 – Tracés $C_{\text{tot},H}(T)$ mesurés sur *Circle2mic* pour 6 champs appliqués différents. Le graphe en haut à gauche, tracé en champ nul, présente la méthode d'extraction de $\Delta C(H)$ et de $T_c(H)$, définie à mi-hauteur du saut de C à la transition supraconductrice.

attend également, d'après Fink et Grünfeld, une modulation de période Φ_0 (voir Ref.[20] et Fig. 5.6).

Afin d'obtenir les dépendances de T_c et ΔC en fonction de H , il faut veiller à mesurer tous les points en un seul balayage du champ magnétique, car la légère rémanence de la bobine de champ décale H d'une constante en cas de montée-descente du champ. Si nous tenons à ce que les variations mesurées ne soient pas entachées de cette incertitude, il faut donc changer le champ magnétique toujours dans le même sens. C'est pourquoi les courbes $C_H(T)$ nécessaires à l'obtention de $T_c(H)$ et $\Delta C(H)$ ont été tracées successivement à partir du champ le plus bas ; H est incrémenté positivement avant chaque nouveau tracé. De plus, à la fin de chaque mesure $C_H(T)$, la température est réglée à 6 K, pendant que le champ s'incrémente. Une fois le champ établi, l'échantillon est refroidi (FC, pour *field cooled*) et $C_H(T)$ mesurée en température croissante. La mesure de chaque trace $C_H(T)$ dure environ 4 heures. L'obtention d'un diagramme de phase ou d'une courbe $\Delta C(H)$ tels ceux présentés dans la suite (environ 50 points) nécessite donc un minimum d'une semaine de manipulation à temps plein, sans compter les opérations quotidiennes liées à la cryogénie. La nanocalorimétrie est un outil performant, mais sa mise en oeuvre nécessite

des temps de manipulation importants si l'on veut explorer les limites de sa sensibilité.

5.3.1 Diagrammes de phase

A partir de faisceaux de courbes $C_H(T)$ (cf Fig. 5.14) on mesure la température critique des anneaux supraconducteurs en fonction du flux Φ les traversant. $\Phi = H\pi\bar{D}^2/4$, où $\bar{D}$ est le diamètre du contour circulaire à travers lequel les oscillations des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ vues ci-dessus (cf Figs. 5.7 et 5.10) sont Φ_0 -périodiques, soit $\Phi_0 = \Delta H\bar{D}^2/4$. La figure 5.15 présente le diagramme de phase obtenu avec l'échantillon *Circle1mic*. Il s'agit du premier diagramme de phase pour ce type de système obtenu autrement que par des mesures résistives.

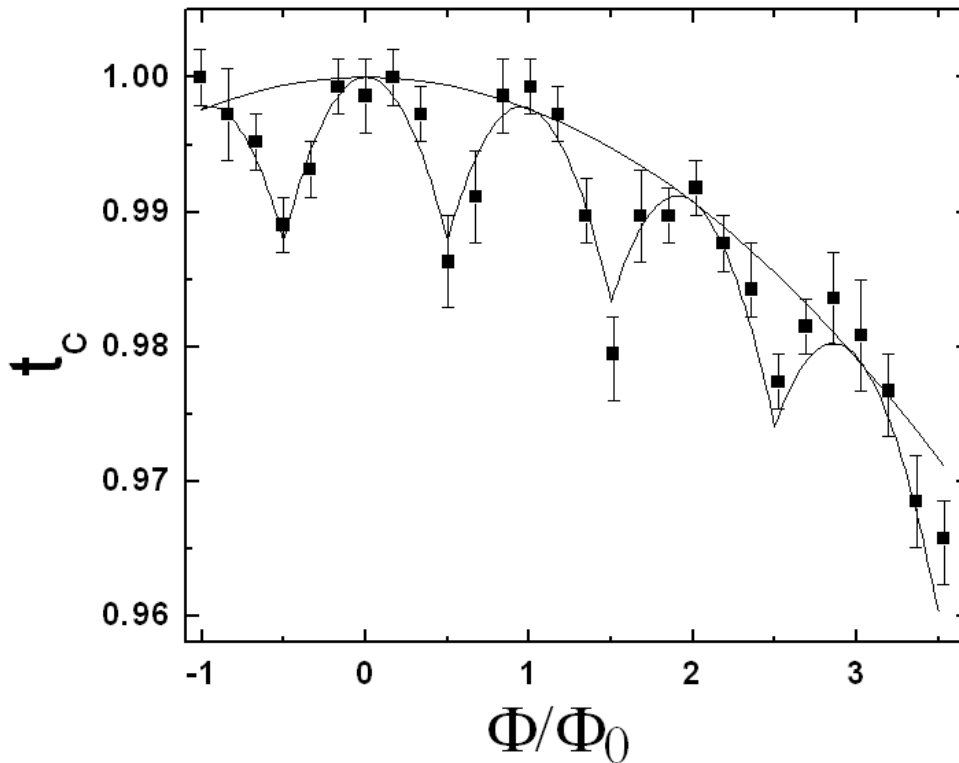


FIG. 5.15 – Diagramme de phase expérimental de *Circle1mic* obtenu à partir de mesures de capacité calorifique. Les barres d'erreur sont dues au bruit important sur les tracés $C_H(T)$ obtenus par différence de signaux, rendant incertaine la localisation de la température critique à mi-hauteur du saut de capacité calorifique, lui-même défini avec une large incertitude (voir Fig. 5.18). Les arches en trait plein représentent l'expression (5.11) avec $\xi(0)=98$ nm comme seul paramètre ajustable. La parabole supérieure représente l'enveloppe des oscillations, toujours à partir de l'Eq. 5.11 avec $\xi(0)=98$ nm.

Ce diagramme de phase est bien Φ_0 -périodique comme il était attendu. Cependant, afin de vérifier le bien fondé de notre méthode de mesure (obtention de $C_H(T)$ par dif-

férence de signaux $C_{\text{tot,H}}(T)$, définition de la T_c à mi-hauteur...), il est intéressant de comparer le diagramme de phase obtenu expérimentalement à une expression théorique. Nous utiliserons celle fournie par Moshchalkov dans la Ref. [56], adaptée aux anneaux déposés en couche mince et de largeur de bras w non nulle :

$$t_c(\Phi) = \frac{T_c(\Phi)}{T_c(0)} = 1 - \xi(0)^2 \left[\frac{1}{R_1 R_2} \left(n - \frac{R_1 R_2}{\bar{R}^2} \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 - \frac{w^2}{3\bar{R}^4} \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] \quad (5.11)$$

où R_1 est le rayon intérieur, R_2 le rayon extérieur, $\bar{R} = \bar{D}/2$, et où la longueur de cohérence à température nulle $\xi(0)$ est le seul paramètre ajustable. Avec les paramètres géométriques des anneaux de l'échantillon *Circle1mic* (voir Annexe B), la représentation de l'Eq. (5.11) la plus proche des points expérimentaux est obtenue en choisissant $\xi(0) = 98$ nm (voir Fig. 5.15). Une telle valeur est légèrement inférieure à celle habituellement mesurée (150 nm) par mesure de résistance résiduelle à 4 K sur d'autres films d'aluminium, mais cette grandeur dépend fortement de la qualité du dépôt d'aluminium (pression dans le bâti d'évaporation, temps de dégazage, présence ou non d'impuretés...), puisque dans la limite sale, $\xi(0)$ est proportionnelle à la racine du libre parcours moyen dans la phase métallique. Il est probable que l'aluminium évaporé sur l'échantillon *Circle1mic* soit particulièrement sale, donc de libre parcours moyen faible (< 10 nm), puisque la température critique mesurée est très élevée pour de l'aluminium (1.46 K contre 1.18 K pour de l'aluminium massif).

En tout cas, la valeur $\xi(0) = 98$ nm est du bon ordre de grandeur et permet d'interpréter à la fois l'amplitude des oscillations de la T_c (de l'ordre du pourcent) et l'allure de l'enveloppe parabolique conséquente d'une largeur de bras w non nulle. Cet accord entre l'expression (5.11) et nos points expérimentaux est très satisfaisant, car dans le cas de l'échantillon *Circle1mic* les transitions supraconductrices n'étaient pas aussi marquées que sur la figure 5.14 et donc plus difficiles à exploiter ; les courbes $C_H(T)$ présentaient des accidents non reproductibles, et plusieurs essais ont été nécessaires avant de définir une zone de transition où le comportement de $C_H(T)$ était clairement établi, tant qualitativement que quantitativement. L'accord entre l'Eq.(5.11) et les points extraits de l'exploitation des tracés $C_H(T)$ nous indique que la zone de transition reproductible choisie est fondée, et que par conséquent les valeurs de $\Delta C(H)$ mesurées simultanément sont elles aussi fiables et reproductibles. Ce point aura son importance dans la partie suivante. En attendant d'y arriver, nous présentons sur la figure 5.16 le diagramme de phase expérimental obtenu sur l'échantillon *Circle2mic*, ainsi que l'expression (5.11) en choisissant $\xi(0) = 170$ nm. Cette valeur de la longueur de cohérence correspond cette fois tout à fait à ce que l'on mesure usuellement sur les films d'aluminium du laboratoire. Ici encore, il y a un très bon accord entre théorie et expérience, tant au niveau de l'amplitude des oscillations que du fond parabolique.

On remarque que l'amplitude des oscillations est ici plus faible que pour les anneaux de diamètre moitié (0.8 % contre 1.5 %). Cependant, cette amplitude est plus élevée qu'attendue puisque l'Eq. 5.8 laissait attendre un facteur 4 entre les deux échantillons. Ceci dit, qualitativement, le comportement attendu est satisfaisant, puisque l'effet Little-Parks

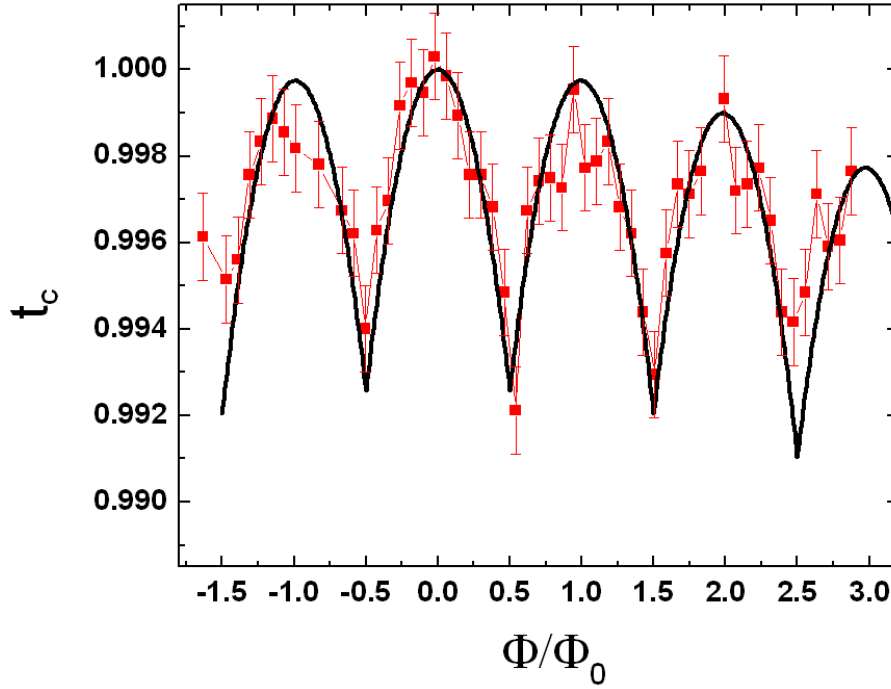


FIG. 5.16 – Diagramme de phase expérimental de *Circle2mic*. Les arches en trait plein représentent l'expression (5.11) avec $\xi(0)=170$ nm comme seul paramètre ajustable.

devient d'autant moins important que le rayon de l'anneau est grand. Il s'agit bien d'un effet mésoscopique disparaissant à une échelle grande devant $\xi(0)$. Enfin, on peut aussi remarquer l'influence du rapport d'aspect w/R sur le diagramme de phase : les anneaux *Circle2mic* ont un rapport d'aspect deux fois plus petit que les anneaux *Circle1mic*, et par conséquent le fond parabolique sur lequel se superposent les oscillations de leur T_c décroît moins vite que pour les anneaux plus "gras".

Les mesures de diagramme de phase oscillant par calorimétrie sont les premières permettant d'étudier l'effet Little-Parks sans avoir à connecter électriquement les échantillons. Dans le cas d'un cylindre de longueur macroscopique une telle perturbation est moins gênante car la polarisation en courant ajoute une composante au supercourant parallèle au champ magnétique en influant peu sur leur composante orthoradiale ; mais dans le cas d'un anneau mince, la distribution de supercourant sur laquelle repose l'effet Little-Parks (compétition entre énergie cinétique des paires de Cooper et énergie de condensation) est modifiée car la symétrie cylindrique est brisée. Le fait de ne pas contacter électriquement des anneaux minces nous rapproche donc des conditions de l'effet Little-Parks dans un cylindre.

5.4 Comportement du saut de C à la transition supraconductrice

La théorie BCS de la supraconductivité permet de prédire la hauteur du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice en champ nul. Si c_s et c_n sont les chaleurs spécifiques de la phase supraconductrice et de la phase normale en $T = T_c$, alors $(c_s - c_n)_{T_c} = 1.43 c_n$ [48]. Ce facteur de 1.43 correspond bien à ce qui est mesuré sur de l'aluminium massif, alors que pour d'autres éléments, ce facteur peut être légèrement différent (de 1.3 à 2.9 pour les éléments communs [49]). Sous champ magnétique constant, la chaleur spécifique suit sa dépendance en température en champ nul, jusqu'à la température critique $T_c(H)$ dépendante du champ. Au-delà de $T_c(H)$ la chaleur spécifique suit la dépendance du métal normal avec la température [96]. Il se produit donc un saut en $T_c(H)$ entre les branches $c_s(T)$ et $c_n(T)$ qui décrivent les chaleurs spécifiques des états supraconducteur et normal *en champ nul*. L'évolution du saut de chaleur spécifique $\Delta C(H) = c_s[T_c(H)] - c_n[T_c(H)]$ à la transition est illustrée sur la Fig. 5.17 pour un supraconducteur macroscopique.

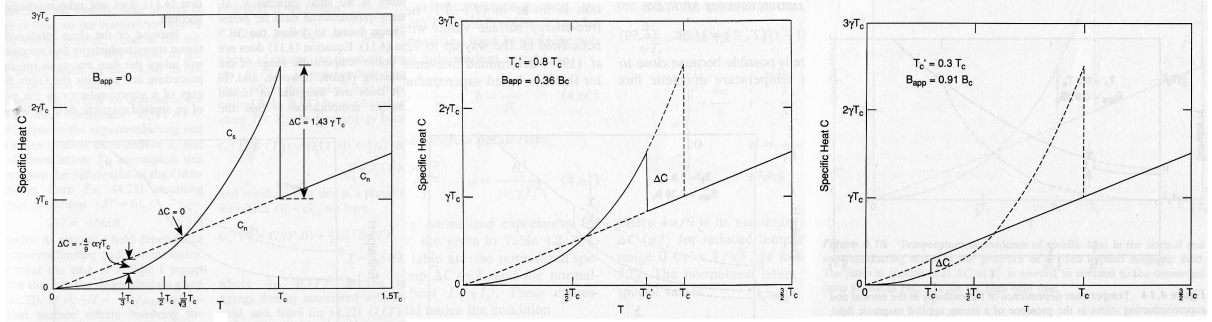


FIG. 5.17 – Chaleur spécifique d'un supraconducteur en fonction de T , pour plusieurs valeurs du champ magnétique appliqué. Figure issue de Ref. [96]

On observe que $\Delta C(H)$ est maximum et positif en $H = 0$, puis décroît quand H augmente. En H' tel que $T_c(H) = T_c(H = 0)/\sqrt{3}$, $\Delta C(H) = 0$ et il n'y a pas de saut de chaleur spécifique. Au delà de H' $\Delta C(H)$ est négatif. $\Delta C(H)$ est donc une fonction monotone décroissante. On peut être plus précis en écrivant la dépendance de ΔC avec le champ appliqué H . En partant de la densité d'enthalpie libre de Helmholtz d'un supraconducteur soumis à un champ magnétique H et des relations thermodynamiques classiques [96], on obtient :

$$\Delta C(H) = c_s(T') - c_n(T') = \frac{T'}{\mu_0} \left| \frac{d}{dT} H_c(T') \right|^2 \quad \text{avec } T' = T_c(H) \quad (5.12)$$

La dépendance en champ de $\Delta C(H)$ est en fait implicite car elle n'existe que via la dépendance en champ de la température critique. Dans un supraconducteur macroscopique,

$T_c(H)$ est une fonction monotone, d'où la monotonie de $\Delta C(H)$. Cependant, dans la géométrie Little-Parks, nous avons mesuré un diagramme de phase oscillant, c'est pourquoi on peut s'attendre à un comportement modulé de $\Delta C(H)$.

Nous montrons dans cette partie que c'est effectivement le cas sur les échantillons annulaires étudiés. En effet, à partir des mesures de capacité calorifique des échantillons *Circle1mic* et *Circle2mic* en température sous champ constant (cf Fig. 5.14) on peut suivre l'évolution de la hauteur ΔC du saut de C à la transition supraconductrice. Le résultat obtenu pour l'échantillon *Circle1mic* est présenté sur la figure 5.18. On remarque que les

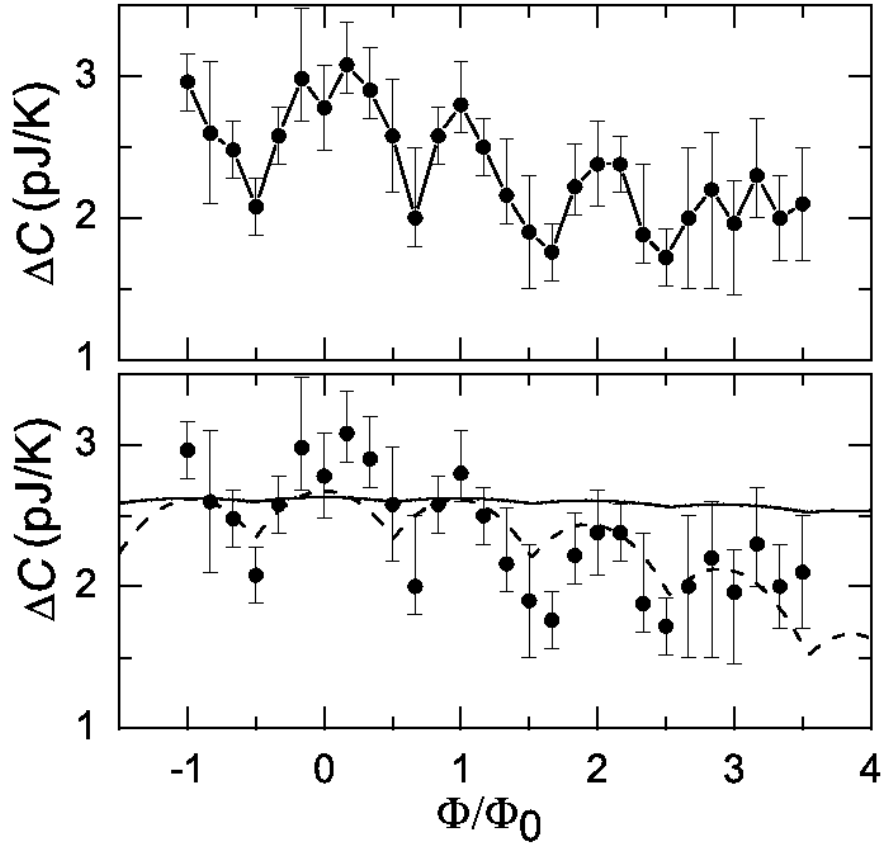


FIG. 5.18 – Saut de C à la transition en fonction du flux, échantillon *Circle1mic*. Le panneau supérieur présente les points expérimentaux reliés entre eux. Le panneau inférieur montre les mêmes points, et deux représentations de l'Eq. 5.13 pour $\xi(0) = 310$ nm (courbe tiretée) et pour $\xi(0) = 98$ nm (courbe en trait plein).

barres d'erreur sont très larges. Cela est dû à deux causes : d'abord au bruit intrinsèque à la mesure, ensuite à l'incertitude liée à la localisation de la transition supraconductrice sur les tracés $C_H(T)$. Cependant, malgré ces incertitudes, on peut observer un comportement oscillant de $\Delta C(\Phi_0)$, de période Φ_0 . La modulation est importante car, le saut de C est réduit de moitié pratiquement entre $\Phi = 0$ et la première dépression à $\Phi_0/2$. Ceci signifie que la capacité d'une boucle supraconductrice à stocker de l'énergie sans trop s'échauffer

peut être modifiée de manière substantielle sous l'action d'un champ magnétique.

Une remarque s'impose ici sur la notion de chaleur spécifique, grandeur intrinsèque et locale du système. La capacité calorifique s'obtient en multipliant cette dernière par le volume, quelle que soit la géométrie. Cette vision des choses est rendue caduque par nos expériences, puisqu'on ne peut plus traiter la chaleur spécifique comme un problème local ne dépendant que des propriétés microscopiques du matériau. La géométrie exacte et l'environnement sont à considérer, via la contrainte de quantification du fluxoïde, pour rendre compte du comportement observé sur la capacité calorifique, grandeur extrinsèque et globale. La notion de chaleur spécifique n'a donc plus de sens pour un échantillon mésoscopique : selon qu'une masse donnée d'aluminium est structurée – à l'échelle du micron – en anneau, en ligne, ou en cube, sa capacité calorifique n'aura pas la même valeur sous champ magnétique. C'est pourquoi nous parlons depuis le début de "capacité calorifique" plutôt que de "chaleur spécifique".

Fink et Grünfeld avaient prédit des oscillations Φ_0 -périodiques du saut de capacité calorifique à la transition d'un cylindre supraconducteur[20], en se basant sur la théorie de Ginzburg-Landau. Cependant l'allure de leur prédiction pour $\Delta C(\Phi)$ n'est pas en accord avec nos mesures : sur la Fig.5.6, $\Delta C(\Phi)$ est constituée d'arches de paraboles tournant leur concavité vers le haut, atteignant des maxima locaux en des singularités tous les $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$. Sur la Fig. 5.18, c'est l'inverse : les arches de paraboles sont tournées vers le bas, et les singularités en $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$ sont des minima locaux de ΔC .

Pour interpréter cette différence, nous avons calculé $\Delta C(\Phi)$ en utilisant la théorie de Ginzburg-Landau comme Fink et Grünfeld, mais dans une géométrie d'anneau mince plutôt que de cylindre, en nous appuyant sur les Refs. [91, 66, 97]. On fait les hypothèses, comme dans le chapitre 4, que le paramètre d'ordre ne varie ni radialement ni selon l'axe du champ (car $\{w, d\} \ll \xi(T)$), et que le champ magnétique n'a pas de composante radiale ($d \ll \lambda(T)$). Ainsi le saut de capacité calorifique à la transition supraconductrice est donné par :

$$\Delta C(\Phi) = \Delta C(0)(1 - \gamma)^{3/2} \sqrt{1 + \gamma} \quad (5.13)$$

avec

$$\gamma = \left[\frac{\xi(0)}{R} \right]^2 \left\{ \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 + \left(\frac{4w}{R} \right)^2 \left[\frac{n^2}{3} + \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \right] \right\} \quad (5.14)$$

L'expression 5.13 est tracée sur la figure 5.18, pour deux valeurs de $\xi(0)$, seul paramètre ajustable après avoir normalisé $\Delta C(0)$ à la valeur mesurée expérimentalement¹. D'abord, la courbe en trait plein prend $\xi(0) = 98$ nm, c'est à dire la même valeur que pour l'ajustement du diagramme de phase (Fig. 5.15). Les variations de ΔC obtenues sont bien

¹Les valeurs prédites pour $\Delta C(0)$ par la théorie BCS ou la théorie de Ginzburg-Landau diffèrent des valeurs mesurées par notre dispositif d'un facteur 2 à 3, sans que nous puissions l'expliquer. Voir l'annexe C pour de plus amples explications. Pour la masse d'aluminium de l'échantillon *Circle1mic*, le saut de capacité calorifique attendu est $\Delta C(0) = 10.6$ pJ/K. Or la valeur mesurée est de 3.0 pJ/K. Sur l'échantillon *Circle2mic*, on mesure $\Delta C(0) = 3.2$ pJ/K au lieu des 7.3 pJ/K attendus.

Φ_0 -périodiques, tournent leur concavité vers le bas, mais trop petites pour interpréter nos mesures. Ainsi les oscillations mesurées sont bien plus importantes que celles prédites par ce calcul. Le meilleur ajustement de $\Delta C(\Phi)$ par l'Eq. (5.13) correspond à $\xi(0) = 310$ nm, une valeur trois fois plus élevée que celle en accord avec le diagramme de phase. Cette différence n'est pour l'instant pas comprise.

Si l'amplitude des oscillations mesurées n'est pas cohérente avec ce modèle issu du formalisme de Ginzburg-Landau, nous interprétons au moins l'allure de la courbe $\Delta C(\Phi)$. On peut alors se demander pourquoi Fink et Grünfeld ont calculé la concavité inverse dans le cas d'un cylindre. Si l'on observe d'abord le diagramme de phase, on ne trouve pas de différence entre les deux géométries, car l'expression (5.11) de la température critique sous champ peut-être utilisée également pour un cylindre. $\Delta C(\Phi)$ est quant à elle une grandeur proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie libre F par rapport à la température; des dépendances de F en T différentes, même légèrement, peuvent avoir des grosses répercussions sur la dérivée seconde. Or la géométrie de l'échantillon influence la dépendance en T de F , car le champ magnétique ne pénètre pas un cylindre ou un anneau de la même manière, menant à des distributions de supercourant différentes. Dans l'anneau, le champ magnétique est perpendiculaire à une couche mince petite devant la longueur de pénétration, ce qui fait que le champ est homogène à l'intérieur. Dans un cylindre, le champ magnétique se retrouve parallèle à une couche mince dont l'épaisseur est la largeur de bras du cylindre : les propriétés de pénétration ou d'expulsion du champ s'en trouvent modifiées, tout le volume du cylindre n'étant pas forcément pénétré par le champ.

Pour finir nous présentons sur la figure 5.19 les points expérimentaux de $\Delta C(\Phi)$ pour l'échantillon *Circle2mic*. Etant donné le bruit important, il est difficile de conclure sans ambiguïté à des oscillations de $\Delta C(\Phi)$. Cependant, on remarque que tous les $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$, $\Delta C(\Phi)$ rencontre un minimum local étroit ; ce comportement est analogue à celui de la Fig. 5.18 pour l'échantillon *Circle1mic*. La variation relative de $\Delta C(\Phi)$ entre $\Phi = 0$ et $\Phi = \Phi_0/2$ est moindre que dans le cas des anneaux de 1 micron. Cette différence est imputable au facteur $(\xi(0)/\bar{R})$ qui régit l'ordre de grandeur des manifestations des effets mésoscopiques.

On peut également observer comment les points expérimentaux se situent par rapport à la prédiction théorique de l'équation (5.13). Si l'on choisit $\xi(0) = 170$ nm, c'est à dire la valeur issue de l'ajustement du diagramme de phase, on retrouve le même problème que pour l'échantillon *Circle1mic*, à savoir que l'amplitude des oscillations est largement sous-estimée (courbe en trait plein sur la Fig. 5.19). En choisissant une longueur de cohérence trois fois plus élevée (500 nm), on se rapproche du comportement mesuré (courbe tiretée de la Fig. 5.19), sans toutefois vraiment coller aux points expérimentaux. Les différences quantitatives entre l'expérience et l'expression (5.13) sont donc identiques sur les deux échantillons d'anneaux mesurés, et restent actuellement à expliquer. Les hypothèses menant à l'expression (5.13) consistent d'une part à négliger les variations radiales et axiales du paramètre d'ordre, d'autre part à considérer le champ magnétique uniforme dans le volume des anneaux et égal au champ appliqué. La seconde hypothèse est justifiée car

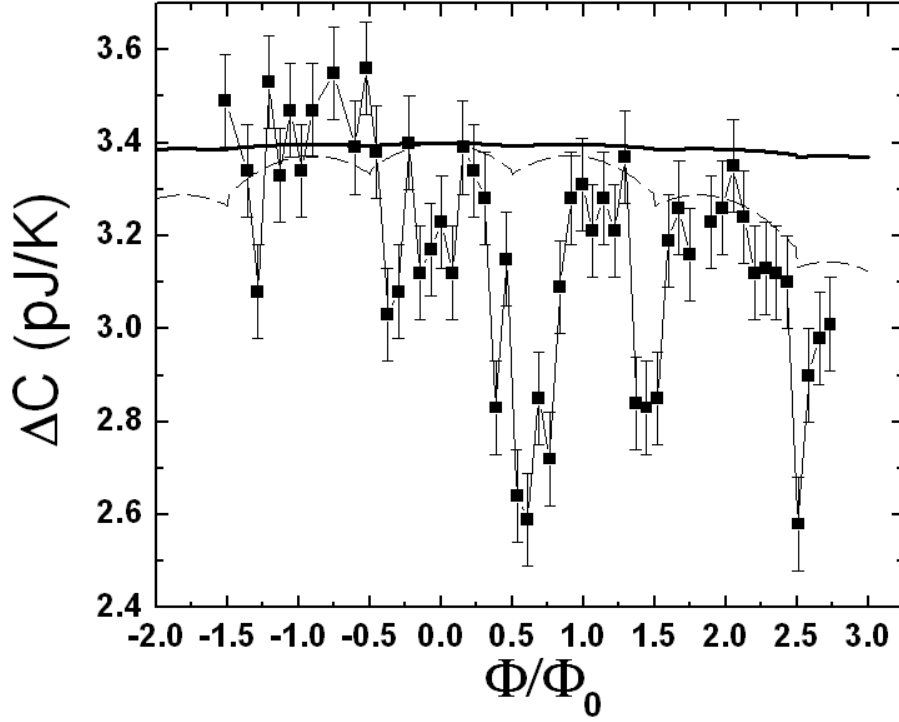


FIG. 5.19 – Saut de C à la transition en fonction du flux, échantillon *Circle2mic*. En plus des points expérimentaux sont tracées deux représentations de l'Eq. 5.13 pour $\xi(0) = 500$ nm (courbe tiretée) et pour $\xi(0) = 170$ nm (courbe en trait plein).

$d \ll \lambda(T)$, mais la première est plus discutable, car $w = 180$ nm n'est pas complètement négligeable devant $\xi(T)$ à toute température. Certes il faudrait comparer w à $\xi(T_c) \approx \infty$, mais nous verrons par la suite qu'une largeur de bras w importante ($w = R$ dans des disques) modifie substantiellement le comportement de $\Delta C(H)$.

5.5 Conclusion

Les expériences présentées dans ce chapitre sont les premières permettant de mettre en évidence les oscillations de Little-Parks dans un système déposé en couche mince non connecté électriquement. Ces résultats ont été publiés dans la Ref. [98] (disponible en Annexe F). Nous avons vu que pour $t \approx 1$, la capacité calorifique $C_{\text{tot},T}(H)$ oscille avec une période correspondant Φ_0 , ce qui est l'analogue thermique des premières mesures, résistives, effectuées par Little et Parks. Nous avons également mesuré les diagrammes de phase oscillants des deux échantillons, en les comparant avec succès à l'expression théorique (5.11). Le dernier aspect de notre investigation est le plus novateur, puisque nous avons montré que l'amplitude du saut de capacité calorifique à la transition supraconductrice était une fonction oscillante du flux appliqué, avec une période Φ_0 . Ce caractère ne

peut être prédit par une théorie locale de la supraconductivité, car son origine nécessite de considérer l'anneau comme un tout et non comme une somme de volumes infinitésimaux aux propriétés extensives additives. La géométrie de l'échantillon interagit avec le champ magnétique via la quantification du fluxoïde, menant à une perte d'intensivité de la chaleur spécifique, qui ne peut plus être définie localement. Seule la notion de capacité calorifique garde un sens pour un échantillon mésoscopique.

Les différences entre les deux échantillons tiennent aux tailles des anneaux d'aluminium : les conséquences de l'effet Little-Parks sont plus visibles sur les anneaux de 1 micron de diamètre que sur ceux de 2 microns. Le caractère mésoscopique responsable des oscillations de Φ_0 -périodiques de $C_{\text{tot},T}(H)$, de $T_c(\Phi)$ et de $\Delta C(\Phi)$ se perd lorsque le rapport $\xi(0)/R$ tend vers zéro. On peut se demander ce qu'il advient lorsque que l'on tend vers la limite inverse, c'est à dire $R \lesssim \xi(0)$. Il a été prédit que pour un tel rayon, la supraconductivité était détruite aux alentours de $\Phi \approx (n + 1/2)\Phi_0$ [99]. Pour ces valeurs du flux appliqué, l'énergie cinétique des paires de Cooper excède l'énergie de condensation de l'état supraconducteur, qui devient énergétiquement non favorable. Wang *et al.* [100, 101] ont étudié ce problème expérimentalement sur des *cyindres* supraconducteurs par des mesures *résistives*, démontrant l'existence de ce régime dit *destructif*. Cependant les mécanismes liés à ce phénomène restent mal compris, et des mesures de capacité calorifique sur des anneaux de très petite taille (diamètre 200 à 300 nm) pourraient apporter des informations pertinentes. Ce travail a été entrepris lors de cette thèse, malheureusement il n'a pas abouti, les échantillons constitués d'anneaux si petits nécessitant des temps d'insolation au MEB excédant trois jours pour au final obtenir une masse à peine mesurable (20 à 30 ng). Aucun échantillon n'a pu être mesuré dans ce régime en raison de ces contraintes.

Chapitre 6

Disques supraconducteurs mésoscopiques

Dans ce chapitre, à la différence des deux précédents, les systèmes étudiés sont des supraconducteurs mésoscopiques simplement connexes. Il s'agit de deux échantillons de disques d'aluminium aux dimensions différentes (voir Annexe B) : disques de 1 micron de diamètre et 30 nm d'épaisseur (échantillon *Disk1mic*) et disques de 2 microns de diamètre et de 160 nm d'épaisseur (échantillon *Disk2mic*). Dans ces systèmes, la quantification du fluxoïde domine toujours le comportement du supraconducteur sous champ, conduisant éventuellement à des modulations sous champ magnétique des propriétés physiques (aimantation, capacité calorifique...). Cependant l'absence de contour fixe de quantification implique que ces modulations ne sont pas toujours périodiques en champ. Dans une moindre mesure, nous avons rencontré cet effet dans la partie 4.4.2, où la période locale des oscillations de $C_{\text{tot,T}}(H)$ évoluait finement avec H : dans ce cas, le supraconducteur était muni d'un contour intérieur, et son rapport d'aspect d'environ 1/10 conduisait à une variation observable de période locale de 15%. Dans le cas des disques, aucun contour intérieur ne vient borner supérieurement la pseudopériode des phénomènes sous champ, ce qui rend ces systèmes plus complexes.

Pour des géométries bien choisies, des transitions de phase en cascade non périodiques en champ sont observées entre différents états de vortex à l'intérieur de l'état supraconducteur. Dans notre étude expérimentale, nous nous sommes limités à l'étude de géométries n'autorisant que les états de vortex géants (GVS). Nous avons mesuré leur diagramme de phase près de T_c , étudié leur métastabilité et mis en évidence les caractéristiques des transitions entre GVS sous l'action du champ magnétique ou bien de la température. Dans un premier temps, nous replacerons ces expériences dans leur contexte (mesures d'aimantation et travaux théoriques principalement). Ensuite nous présenterons les résultats obtenus par mesures de capacité calorifique sur les deux échantillons étudiés.

6.1 Etats de vortex dans des disques mésoscopiques

6.1.1 Nature des transitions de phase sous champ dans les disques

Nous avons mentionné dans la partie 2.3 des travaux portant sur la physique des vortex dans des disques supraconducteurs mésoscopiques. Nous avons vu que selon la taille des disques, on pouvait observer différents types de comportements de l'aimantation $M(H)$ sous champ magnétique. D'après la Ref. [46], les disques de rayon plus petit que $\xi(T)$ n'acceptent aucun vortex (effet Meissner) jusqu'au champ critique, tandis que les disques plus grands que $\xi(T)$ laissent pénétrer le champ magnétique, conduisant à des transitions de phase en cascade caractérisées par des sauts d'aimantation chaque fois qu'un vortex pénètre le supraconducteur. Le nombre L de vortex, ou moment orbital¹, est quantifié ; mais plus il est élevé, plus il existe d'arrangements différents entre vortex. En effet outre les états de vortex géant (GVS), où les L vortex partagent le même coeur, il faut dans le cas général également prendre en compte les états de multivortex (MVS).

Les supraconducteurs étudiés ayant un rayon de l'ordre de $\xi(T)$, la supraconductivité de "bords"² doit être considérée, où les bords en question sont les côtés des disques, parallèles au champ magnétique. Ainsi, si l'on considère des disques assez larges pour laisser entrer des vortex, on est amené à distinguer trois champs critiques distincts [102] :

- $H_{c1}(T)$ est le champ de pénétration du premier vortex ; expérimentalement, il varie avec l'épaisseur du disque.
- $H_{c2}(T)$ est le champ de suppression de la supraconductivité volumique. Il est relié au champ critique thermodynamique H_c (défini par l'Eq. 2.6) par l'expression $H_{c2}(T) = \sqrt{2}\kappa H_c(T)$ [48]. Expérimentalement il n'est pas explicitement repérable sur une courbe $M(H)$ car la supraconductivité est encore présente sur les bords de l'échantillon au-delà de H_{c2} .
- $H_{c3}(T) = 1.695H_{c2}(T)$ [48] est le champ de destruction de la supraconductivité de bords. Entre $H_{c2}(T)$ et $H_{c3}(T)$ les bords des disques sont supraconducteurs tandis que leur intérieur est normal. Topologiquement, les disques se comportent, selon leur épaisseur, comme des cylindres creux ou comme des anneaux. Les états de multivortex (MVS) ne sont alors pas autorisés ; seuls les GVS sont à considérer.

La Ref. [58] fournit une interprétation des phénomènes observés dans la Ref. [46], tant qualitative que quantitative, fondée sur les équations de Ginzburg-Landau non linéarisées, et les équations de Maxwell à trois dimensions pour prendre en compte les effets de démagnétisation. La pseudopériode des oscillations de $M(H)$ décroît avec H , avant de se stabiliser pour les larges moments orbitaux. En effet, pour les champs H élevés tels que

¹Le moment orbital L est un entier tel que $\Delta\theta = L \times 2\pi$, où $\Delta\theta$ est la phase accumulée en parcourant le périmètre d'un disque.

²Par analogie avec la supraconductivité de surface pour un matériau massif, où la supraconductivité survit au-delà de H_{c2} sur les surfaces parallèles au champ magnétique.

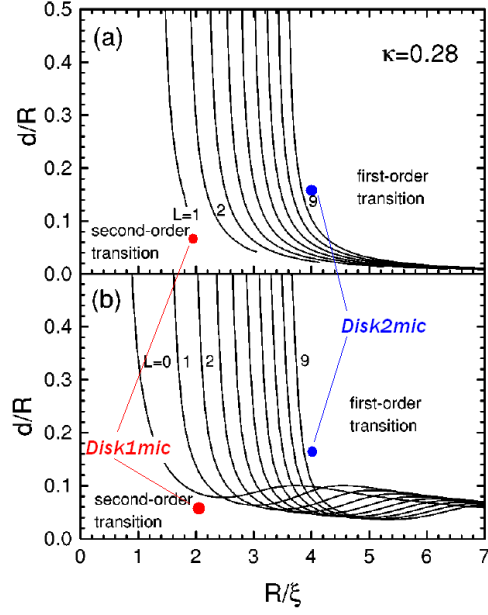


FIG. 6.1 – Epaisseur critique séparant transitions de premier et second ordre dans des disques, figure issue de Ref. [59]. Sont reportés également les positionnements des échantillons mesurés au laboratoire pour $T = 0.70$ K.

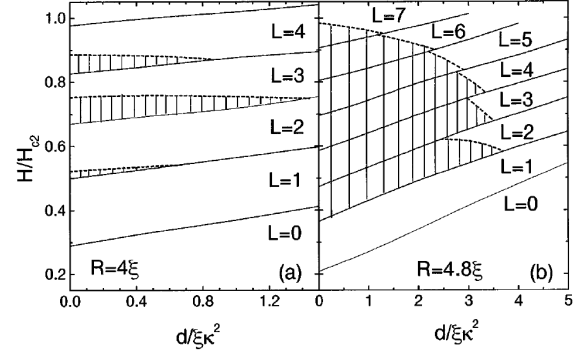


FIG. 6.2 – Diagrammes de phase des états de vortex dans des disques, figure issue de Ref. [60]. Les parties hachurées représentent les états de multivortex (MVS).

$H_{c2} < H < H_{c3}$, seuls les GVS sont autorisés ; le paramètre d'ordre $|\Psi|$ est nul au centre du disque sur une aire d'autant plus grande que L est élevé, et seuls les bords du disque sont supraconducteurs. Le disque se comporte alors comme un supraconducteur doublement connexe, propice à l'observation de propriétés physiques périodiques en champ.

D'après la Ref. [59] l'épaisseur d des disques joue un rôle important, puisque selon sa valeur par rapport à la longueur de pénétration du champ, la nature des transitions de phase sous champ entre GVS est différente. Si $d \ll \lambda$, H est uniforme sur toute l'épaisseur et la transition supraconducteur-normal (SN) est du second ordre ; il n'y a pas de saut d'aimantation. Si $d \approx \lambda$, il y a des transitions de phase du premier ordre en cascade jusqu'à $H_{c3}(T)$. Il existe une épaisseur critique d^* qui sépare ces deux comportements, reportée sur la figure 6.1. Les caractéristiques des échantillons *Disk1mic* et *Disk2mic* sont reportées sur cette figure ; dans le premier cas, on attend uniquement la transition SN du second ordre, tandis que dans le second, des transitions du premier ordre sont prédites.

Dans la Ref. [60], les auteurs ne se restreignent plus aux GVS, mais prennent aussi en compte les MVS, en se cantonnant aux disques de faible épaisseur ($e < \lambda, \xi$). Le modèle numérique est le même que précédemment (équations complètes de Ginzburg-Landau et équations de Maxwell tridimensionnelles). Les états métastables sont recherchés numériquement en appliquant une méthode pas à pas, ce qui permet de ne pas s'échapper des minima locaux d'énergie libre tant que les barrières d'énergie les séparant de niveaux

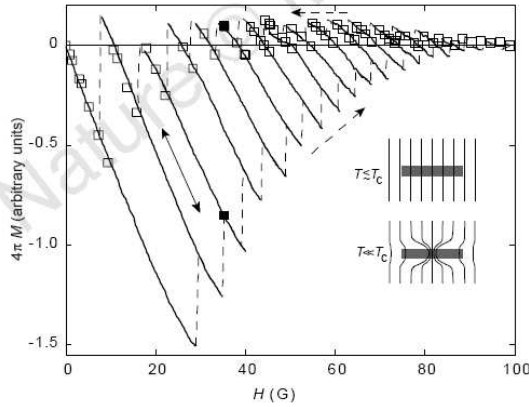


Figure 3 Comparison of the magnetization states reached by cooling in a field and by sweeping the field at a constant temperature. The field-cooling (FC) data shown by open squares are for the 2.5- μm disk of Fig. 2. The lines are for the CT regime. The solid curves were measured by pausing at various fields and then sweeping the field up and down (0.4 K). When the magnetic field is swept continuously, the magnetization evolves along one of the solid curves until it reaches the end of this curve and jumps to the next one, belonging to another vortex state. Then, the process repeats itself all over again as shown by dashed lines. Arrows show the direction of the sweep. The filled squares at 35 G indicate the low-temperature states for the FC and ZFC curves of Fig. 2. The inset illustrates the compression of a giant vortex (T close but below T_c) into a smaller volume (T further away from T_c) which allows extra flux to enter the sample at the surface.

FIG. 6.3 – Aimantation à basse température d'un disque refroidi sous champ. Figure issue de la Ref. [62].

plus stables ne sont pas nulles. A champ faible, des transitions entre MVS ou de MVS vers GVS sont prédites, tandis qu'à fort champ ne subsistent que les transitions entre GVS. Deux diagrammes de phase à titre indicatif sont présentés sur la Fig. 6.2 : pour les disques de petite épaisseur, les états de MVS sont favorisés tandis que pour les épaisseurs plus importantes, on ne rencontre plus que des GVS.

6.1.2 Effet Meissner Paramagnétique

Les courbes d'aimantation présentées dans la Ref. [46] sont fortement hystérétiques. La Ref. [78] décrit l'origine de la métastabilité responsable de ce comportement, en invoquant la barrière de Bean-Livingston [79] décrite dans le chapitre 4. Cette barrière est supprimée en champ croissant par les rugosités de surface, mais a des conséquences importantes en champ décroissant : les états occupés sont fortement métastables et peuvent atteindre des zones où l'aimantation devient positive. C'est l'effet Meissner paramagnétique (PME). Ce paramagnétisme, qui va à l'encontre du diamagnétisme rencontré dans les supraconducteurs à l'équilibre, est dû au fait qu'au coeur d'un GVS, le champ est plus élevé que le champ appliqué, car la barrière de Bean-Livingston piège un flux excédentaire. Près des bords du disque, les courants d'écrantage sont certes diamagnétiques. Mais si on moyenne l'aimantation sur toute la surface, la contribution paramagnétique au centre du disque peut l'emporter sur la contribution des bords.

Dans la Ref. [62], les auteurs effectuent des mesures d'aimantation sur des disques d'aluminium et de niobium mettant en évidence l'effet Meissner paramagnétique (PME). En mesurant M à champ fixe et en T décroissante (Field Cooled), M sature à basse température à une valeur tantôt négative (diamagnétisme), tantôt positive (voir Fig. 6.3). En champ faible l'aimantaion est toujours diamagnétique, tandis qu'à plus fort champ, M oscille avec H entre paramagnétisme et diamagnétisme. Pour le disque de diamètre 2.5 μm , ces oscillations sont franches, en raison du nombre important de vortex pouvant

pénétrer le disque ; en effet chaque saut de M correspond à l'expulsion d'un fluxon ; les vortex se réarrangent alors soit en GVS, soit en MVS. Pour $H_{c2} < H < H_{c3}$, seuls les GVS sont à prendre en compte, et le flux traverse le disque en étant confiné dans un tube passant par son centre. Dans un disque plus petit, on n'observe pas de paramagnétisme, car la supraconductivité est détruite trop rapidement (peu de vortex peuvent entrer). En effet, d'après les mesures de la Ref. [62], la réponse est toujours diamagnétique en champ faible, le paramagnétisme n'apparaissant qu'après l'entrée d'au moins plusieurs quanta de flux, si tant est que les disques sont encore supraconducteurs.

L'origine du PME s'explique par les courbes d'aimantation à température constante (CT regime) (Fig. 6.3). Les différentes courbes correspondent à différents L , celle correspondant à l'état d'équilibre étant celle pour laquelle M est la plus négative à un champ donné. Sur cette figure, il apparaît que les états paramagnétiques ($M > 0$) sont tous métastables et ne peuvent être atteints qu'en régime FC ; on constate par ailleurs, de manière surprenante, que l'état choisi par le système est celui qui maximise M . Ceci est dû à la barrière de Bean-Livingston. Quand on le refroidit sous champ, le système préserve le moment angulaire L initialement induit sous la forme d'un GVS au passage de la température critique. Près de T_c , le champ pénètre uniformément le disque (voir insert de Fig. 6.3). Quand T diminue, le disque devient supraconducteur sur son bord uniquement, et le flux est compressé dans le coeur du GVS. Sur les bords, le flux (dû au champ appliqué + champ démagnétisant) pénètre sur une épaisseur λ , ce qui peut engendrer le PME si le flux total à basse température excède le flux total à haute température. Les faibles épaisseurs favorisent le PME car les effets du champ démagnétisant sont augmentés.

6.1.3 Chaleur spécifique de disques

La Ref. [61] aborde directement le sujet de la chaleur spécifique de disques supraconducteurs mésoscopiques pour les états GVS par des prédictions théoriques. Singha Deo *et al.* étudient systématiquement des transitions S→N en température à L constant. En champ faible (pour $L = 0$), C est discontinue à la transition SN en température, comportement typique d'une transition de phase du second ordre. Par contre à fort champ, la transition devient continue. Il existerait donc un "crossover" entre comportement de type supraconducteur massif et comportement mésoscopique.

Le GVS est vu ici comme un état de type "supraconducteur sans gap"³. Les équations de Ginzburg-Landau complètes sont résolues et la chaleur spécifique en fonction de la température calculée pour des L fixés, mais également à champ appliqué fixé (Fig. 6.5). Il s'agit de régimes difficilement accessibles à l'expérience, car l'état occupé L dépend de H . La métastabilité peut permettre d'explorer des intervalles de champ relativement larges à L fixé, mais pas d'obtenir l'intégralité des courbes $C_L(T)$ à H et L fixés.

³Ce qui justifie que la théorie de GL décrive la bonne aimantation jusqu'à des températures aussi basses que $0.33T_c$.

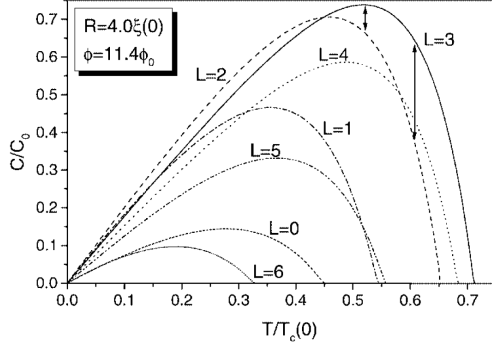


FIG. 6.4 – Prédiction de chaleur spécifique en fonction de T de disques à L et H fixés, figure issue de Ref. [61].

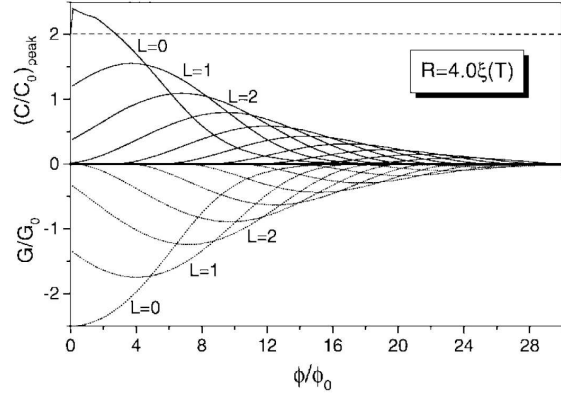


FIG. 6.5 – Prédiction de chaleur spécifique sous champ de disques à L et H fixés, figure issue de Ref. [61].

La figure 6.5 suggère une piste expérimentale pour observer l'effet Meissner paramagnétique, régime dans lequel l'enthalpie libre G décroît alors que H augmente (zones métastables à champ faible pour $L \geq 1$). D'après les auteurs, à température fixée, si C augmente avec H , on dispose d'une preuve indirecte mais irréfutable de l'observation du PME. Dans la Ref. [63], Pekola *et al.* tentent une mesure de la chaleur spécifique de disques de titane afin de mettre en évidence le PME, mais sans succès.

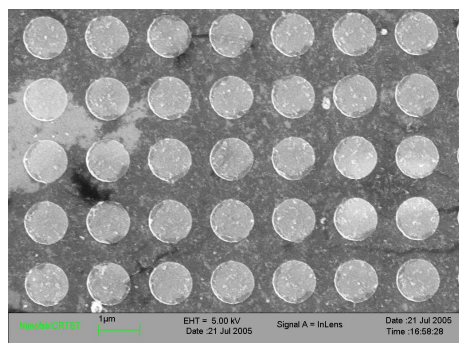
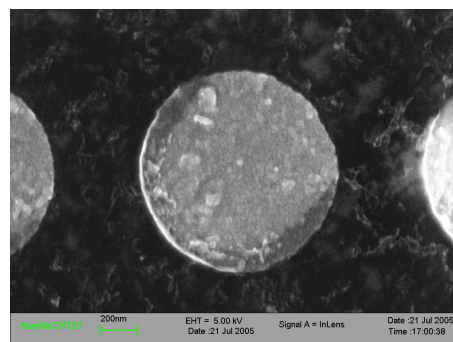
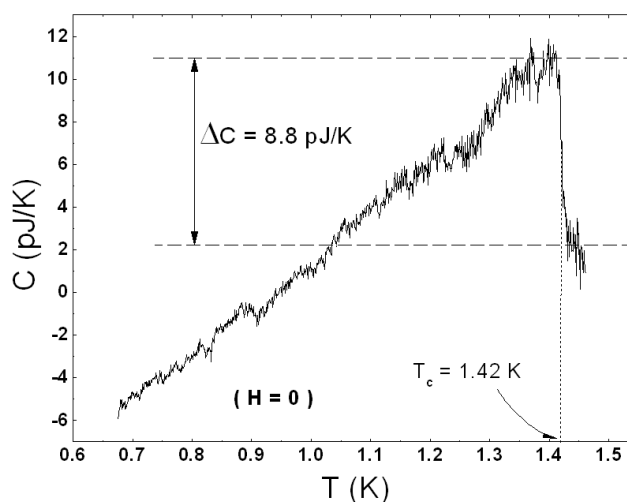
Nous décrivons dans la suite les mesures de capacité calorifique réalisées sur des disques d'aluminium durant cette thèse.

6.2 Capacité calorifique de l'échantillon *Disk1mic*

6.2.1 Transition supraconductrice sous champ fixé

Les résultats proposés dans cette partie proviennent de l'échantillon *Disk1mic*. Les disques ont un diamètre compris entre 1.05 et 1.08 μm et une épaisseur de 30 nm (voir Figs. 6.6 et 6.7). Il y en a 2.823×10^6 et la masse totale d'aluminium déposée est de 202 ng. L'état de surface de la membrane n'est pas très propre : on observe des restes de résine qui ne sont pas parties au lift-off.

Comme dans les parties précédentes, on commence par caractériser l'échantillon à mesurer, en évaluant sa température critique. On procède par la méthode de différence entre le signal $C_{\text{tot},H=0}(T)$ en champ nul et le signal $C_{\text{tot},H>H_c}(T)$ enregistré sous un champ magnétique supérieur au champ critique à la température la plus basse. On isole ainsi la contribution $C_{H=0}(T)$ de la supraconductivité, présentée sur la figure 6.8. On mesure une température critique de 1.42 K.

FIG. 6.6 – Disques lithographiés sur l'échantillon *Disk1mic*.FIG. 6.7 – Disque de l'échantillon *Disk1mic* (diamètre 1 micron).FIG. 6.8 – $C(T)$ de *Disk1mic* en champ nul. Les accidents de C dans la partie croissante ne sont pas reproductibles et ne contiennent pas de physique.

En dehors du saut de C à T_c , les éventuelles sous-structures visibles sur la Fig. 6.8 ne sont pas reproductibles ; ces anomalies dans la courbe $C_{H=0}(T)$ sont dues à des fluctuations de gain de la chaîne d'amplification du signal ou aux dérives thermiques de certains appareils⁴ et ne contiennent donc pas d'information pertinente. Le saut de C à la transition vaut $\Delta C(0) = 8.8$ pJ/K. Or pour une masse de 202 ng d'aluminium transitant à $T_c = 1.42$ K, la hauteur prédite par la théorie BCS pour le saut C à la transition est $\Delta C_{\text{BCS}} = 19.3$ pJ/K. Comme dans le cas des anneaux, la quantité ΔC mesurée est bien en-deçà de la valeur prédite. L'annexe C présente une discussion de cette observation.

On trace ensuite des $C_H(T)$ sous champ magnétique constant, perpendiculaire aux disques. Les tracés en régime FC ou ZFC ne présentent pas de différence. Un faisceau de courbes $C_H(T)$ enregistrées à intervalles de champ rapprochés est présenté sur la figure 6.9. En mesurant la température critique sous champ (voir insert), on observe un diagramme de phase $H - T$ légèrement oscillant superposé à une tendance monotone. Trop peu de

⁴La salle de manipulation n'était alors pas encore climatisée.

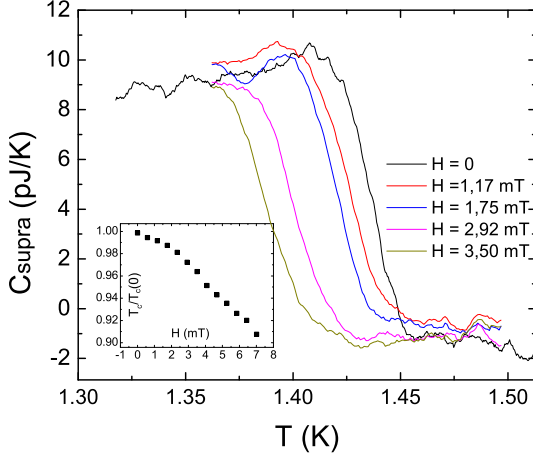


FIG. 6.9 – $C(T)$ sous champ de *Disk1mic*, en régime ZFC (zero field cooled), près de la transition. En insert, diagramme de phase : une légère oscillation de $T_c(H)$ est visible.

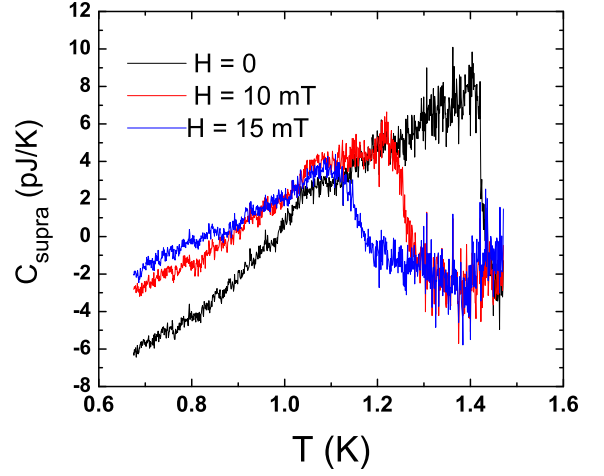


FIG. 6.10 – $C(T)$ sous champ de *Disk1mic* pour $H = 0, 10$ et 15 mT sur toute la plage de température accessible.

points ont été mesurés pour une exploitation plus précise, mais ce diagramme de phase est comparable à celui du carré plein de la Ref. [56], visible sur la figure 2.9.

Pour des champs plus élevés (voir Fig. 6.10) on note que le saut à la transition supraconductrice est d'abord très raide pour H proche de zéro, puis commence à s'étaler à partir de 10 mT, avant de pouvoir être qualifié de large au-delà de $H = 15$ mT. Cette évolution est à rapprocher de ce que prévoyaient Singha Deo *et al.* [61] : d'un comportement de type supraconducteur massif à champ nul (transition supraconductrice raide), on passe à un comportement de type mésoscopique en branchant le champ magnétique, puisque c'est ce champ qui va faire "voir" au système les conditions aux limites de la fonction d'onde sur ses bords.

6.2.2 Capacité calorifique en fonction du champ

On effectue ici des tracés $C_{\text{tot},T}(H)$ à température constante. Sur la figure 6.11 est représenté un éventail de $C_{\text{tot},T}(H)$ aux températures de travail les plus basses. La transition S→N n'est pas très marquée : on observe aux champs critiques seulement des légers arrondis des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ (repérés par les flèches). Il s'agit de transitions de phases du second ordre, conformément aux prédictions (Ref. [59] et Fig. 6.1). En regardant plus précisément le comportement d'une courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ (voir figure 6.14 par exemple), on croit distinguer des anomalies de capacité calorifique (sauts) à l'intérieur de la zone supraconductrice : en fait il n'en est rien, ces structures ne sont pas reproductibles d'un tracé

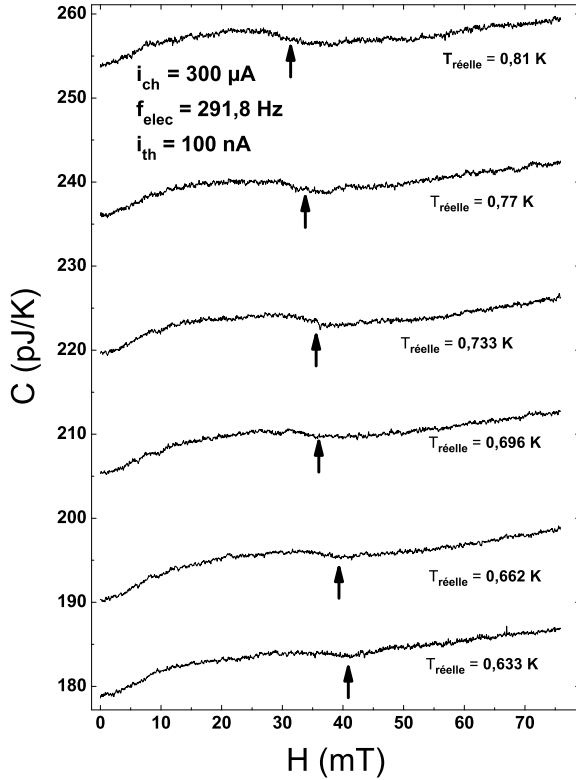


FIG. 6.11 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Disk1mic* en champ croissant à basse température. Les flèches représentent les champs critiques de destruction de la supraconductivité.

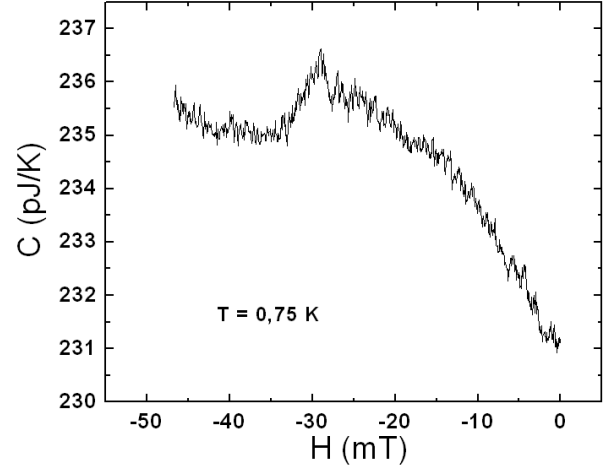


FIG. 6.12 – $C_{\text{tot},T}(H)$ de *Disk1mic* à $T = 0,75$ K.

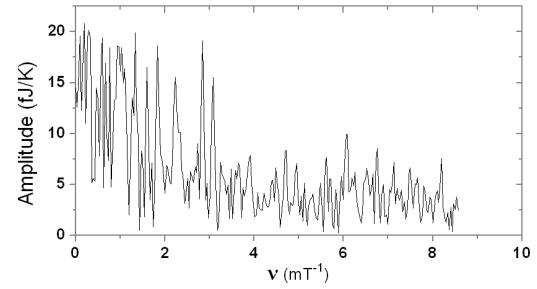


FIG. 6.13 – Transformée de Fourier de la Fig. 6.12.

à l'autre. En transformée de Fourier non plus, aucun comportement spécifique n'émerge du bruit (Fig. 6.13).

A température intermédiaire les courbes $C_{\text{tot},T}(H)$ présentent des sauts en champ décroissant et régime FC (voir figure 6.14). Cependant, la position des sauts et leur amplitude n'est pas reproductible (Fig. 6.15).

Plus près de T_c , on cherche à mettre en évidence une manifestation de l'effet Little-Parks par des tracés de type $C_{\text{tot},T}(H)$ à l'instar du travail effectué dans la partie 5.2. Nous avons dans le chapitre précédent décrit l'effet Little-Parks dans le cas de supraconducteurs doublement connexes ; cependant, les oscillations de la température critique, si elles sont moins flagrantes que dans un anneau, existent néanmoins dans un supraconducteur simplement connexe (voir Fig. 2.9 et insert de la Fig. 6.9). La courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ de la figure 6.16 est tracée à la température critique en champ nul. Contrairement au cas des anneaux, on n'observe ici aucune oscillation de C . Cependant, si on s'éloigne un peu de la T_c en champ nul, on observe une très légère signature des oscillations de $T_c(H)$, visibles sur la figure 6.17 : des modulations (signalées par les flèches) sont présentes dans les zones

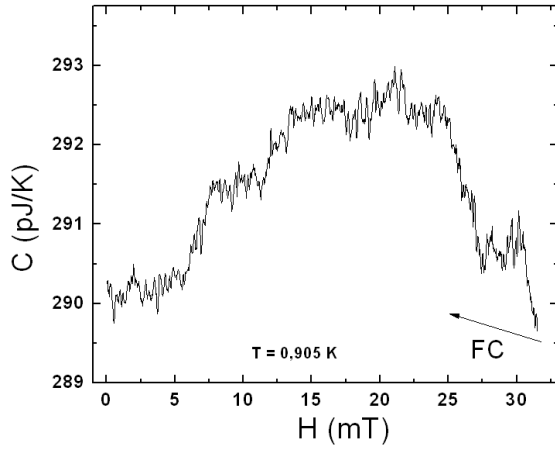


FIG. 6.14 – $C(H)$ de *Disk1mic* à $T = 0.90$ K.

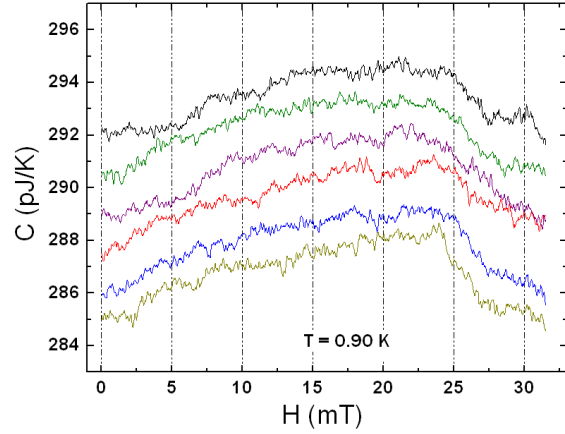


FIG. 6.15 – Test de reproductibilité : faisceau $C(H)$ de *Disk1mic* à $T = 0.90$ K dans les mêmes conditions expérimentales que la Fig. 6.14. Les tracés ont été décalés par souci de lisibilité.

de transition supraconducteur-normal, et ces anomalies sont reproductibles. En ce sens la figure 6.17 est l'analogue de la Fig. 5.11 pour les anneaux : autour de $H = 0$, $C_{\text{tot},T}(H)$ n'est pas sensible aux modulations du diagramme de phase, qui ont une influence sur le signal uniquement dans les zones de transition en $\pm H_c$.

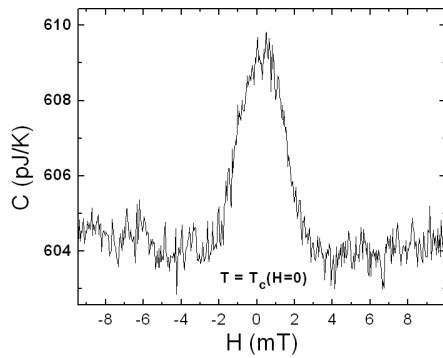


FIG. 6.16 – $C(H)$ de *Disk1mic* à $T = T_c$.

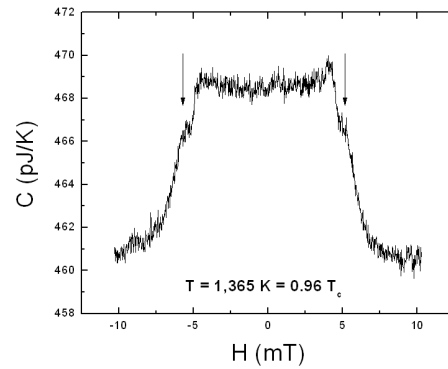


FIG. 6.17 – $C(H)$ de *Disk1mic* à $T = 0.96T_c$.

6.2.3 Interprétation et conclusion

L'ensemble de ces résultats, peu spectaculaires (on n'observe pas, comme dans les chapitres précédents, de signature nette de transition de phase), s'explique par le fait que la géométrie des disques de l'échantillon *Disk1mic* n'est pas favorable à l'observation de transitions de phase du premier ordre, plus marquées. D'après la Ref. [59], l'épaisseur et le diamètre des disques de *Disk1mic* sont en effet tous deux trop petits pour observer en

balayant le champ magnétique une autre transition de phase que celle du second ordre entre états supraconducteur et normal.

Cependant d'après la même Ref. [59], les disques de *Disk1mic* ont un rayon tel que 4 à 5 changements de vorticité devraient se produire lorsqu'on balaie le champ    $T \approx T_c/2$ entre 0 et H_{c3} . Nous n'observons pas de signatures de telles transitions sur la figure 6.12. On suppose que l'état de propreté de l'échantillon en est en partie responsable : les défauts de surface (restes de résine, particules d'aluminium redéposées après le lift-off...) peuvent agir comme des pièges à vortex s'ils sont sur un disque. Ces défauts n'étant pas distribués uniformément sur les disques, chacun d'eux a un comportement individualisé en ce qui concerne le retard à la pénétration ou à l'expulsion de vortex. Au final, aucun comportement collectif homogène ne peut être mis en évidence, si ce n'est la transition supraconductrice à la température critique, puisque dans ce cas les vortex (absents en champ nul ou présents à champ plus élevé) ne jouent aucun rôle.

Les différents   tats de vortex à l'intérieur de l'état supraconducteur ne nous étant pas accessibles, les seules informations pertinentes issues de l'étude de l'échantillon *Disk1mic* ont trait à ce qui se passe autour de la transition supraconductrice. Notamment, nous avons mis en évidence un diagramme de phase oscillant : par une mesure directe (Fig. 6.9). Enfin nous avons observé un élargissement de la transition supraconductrice en température avec le champ appliqué, conformément aux prédictions de Singha Deo *et al.* [61]. Cette étude de l'échantillon *Disk1mic* demanderait    être complétée par d'autres mesures afin de pouvoir extraire des informations quantitatives (diagramme de phase, saut de capacité calorifique à la transition en fonction du champ, évolution de la largeur de la transition...). Cependant, la surface endommagée ainsi que la géométrie non propice à l'observation de transitions de phase du premier ordre nous ont poussé à concentrer nos efforts sur un autre système.

6.3 Capacité calorifique de l'échantillon *Disk2mic*

Afin d'observer des transitions de phase entre   tats de vortex géants, nous étudions maintenant des disques plus larges et plus épais, sur la membrane *Disk2mic*. Cet échantillon contient 402 000 disques d'aluminium de diamètre $2.10 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $e = 160\text{nm}$, pour une masse totale de 603 ng d'aluminium (voir Figs. 6.18 et 6.19). L'  tat de surface est bien meilleur (plus propre) que sur l'échantillon *Disk1mic*.

6.3.1 Mesures de $C_{\text{tot,H}}(T)$ sous champ

On obtient la capacité calorifique de la contribution supraconductrice des disques sous champ perpendiculaire constant H par la méthode de différence entre les signaux $C_{\text{tot,H}}(T)$ et $C_{\text{tot,H}'>H_c}(T)$. La masse importante d'aluminium en présence sur la membrane

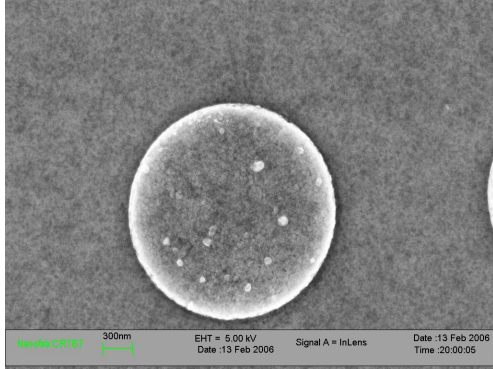


FIG. 6.18 – Disque de diamètre $2\ \mu\text{m}$ de l'échantillon *Disk2mic*.

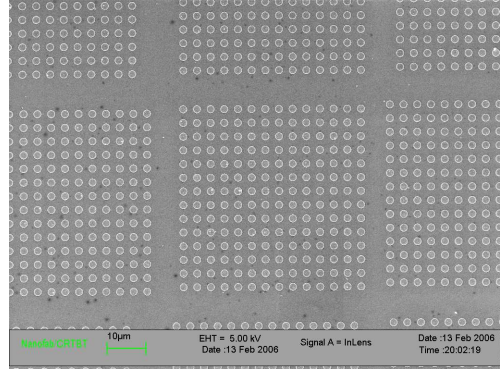


FIG. 6.19 – Champ de 50 microns de l'échantillon *Disk2mic*.

permet des mesures très peu bruitées, laissant apparaître y compris sur le signal $C_{\text{tot},H}(T)$ de manière très nette la signature de transition supraconductrice à T_c (voir Fig. 6.20 à comparer pour exemple à la Fig. 4.4). En retirant la somme $C_{\text{tot},H'>H_c}(T)$ de toutes les contributions non supraconductrices avec $H' = 12\ \text{mT} > H_c(0.6\ \text{K})$, on obtient la figure 6.21. Cette figure, obtenue sans aucun traitement du signal (ni lissage, ni décalage vertical), permet de résoudre particulièrement finement le comportement de la capacité calorifique à la transition. La reproductibilité est parfaite, trois autres tracés dans les conditions de la figure 6.21 se superposant au premier signal à la limite du bruit.

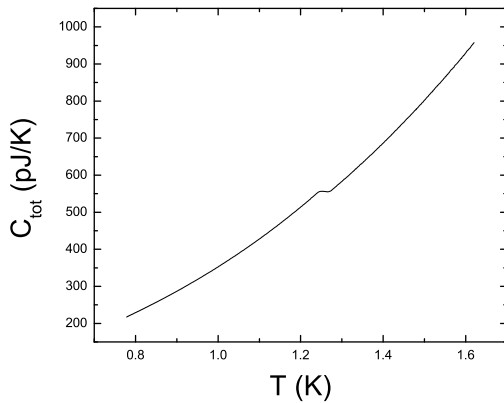


FIG. 6.20 – Capacité calorifique totale de la membrane *Disk2mic* en champ nul.

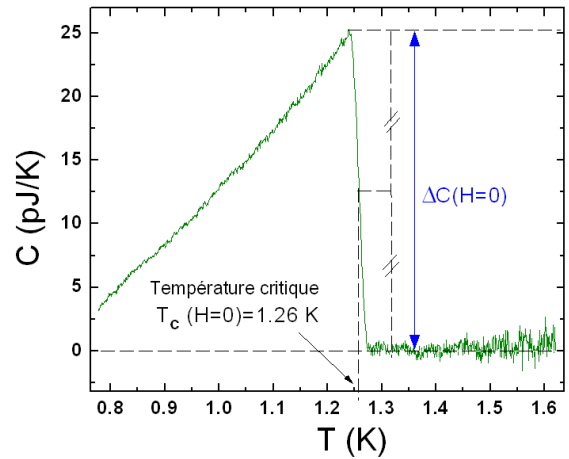


FIG. 6.21 – Contribution de la supraconductivité à la capacité calorifique de *Disk2mic*.

En champ nul, on mesure une température critique $T_c = 1.26\ \text{K}$. La hauteur $\Delta C(H = 0)$ du saut de capacité calorifique à la transition en champ nul peut être mesurée avec très peu d'incertitude sur la figure 6.21 : $\Delta C(H = 0) = 25.0\ \text{pJ/K}$. Cette amplitude est là-encore plus petite que celle attendue pour la même masse d'aluminium par la théorie BCS ($51.2\ \text{pJ/K}$). Il est difficile ici de mettre en cause l'oxydation de surface des disques,

qui fait chuter la masse d'aluminium, car la profondeur d'oxyde est de 5 nm environ, ce qui est peu par rapport aux 160 nm d'épaisseur des disques. Ce problème d'échelle reste donc incompris (voir Annexe C).

En traçant maintenant des $C_H(T)$ sous champ magnétique H constant perpendiculaire aux disques, on étudie à la fois le diagramme de phase $H - T$ des disques et le comportement du saut $\Delta C(H)$ de la capacité calorifique à la transition $S \rightarrow N$. Ces mesures ont été réalisées systématiquement à intervalles de champ réguliers et courts (correspondant à un intervalle de flux d'environ $\Phi_0/6$ à travers le périmètre d'un disque). Pour toute cette série de mesure, les $C_H(T)$ ont été mesurées en régime Field Cooled (FC). Le champ magnétique était incrémenté avant chaque début de mesure, et jamais redescendu, pour éviter les incertitudes sur le champ conséquentes à l'hystérésis de la bobine. Les courbes en température croissante et décroissante sont identiques. Un faisceau de courbes pour les premières valeurs du champ est présenté sur la figure 6.22.

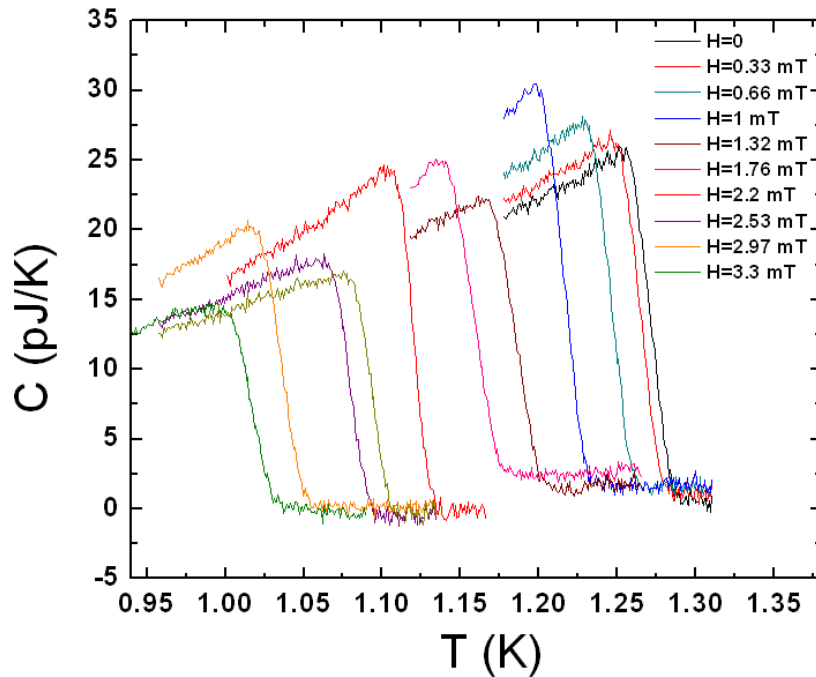


FIG. 6.22 – Faisceau de courbes $C_H(T)$ de *Disk2mic*. La valeur du champ constant appliqué s'incrémente de 0.33 mT quand on passe d'une courbe à sa voisine de gauche.

Sur cette figure, on remarque deux effets lorsque H augmente. D'abord la température critique décroît, ce qui n'est pas surprenant dans un supraconducteur ; cependant, les écarts entre deux températures critiques successives semblent suivre une évolution non monotone. Ensuite, la hauteur $\Delta C(H)$ du saut de capacité calorifique à la transition est elle aussi non monotone. Pour mettre en évidence ces deux observations, on mesure précisément $T_c(H)$ et $\Delta C(H)$.

Diagramme de phase supraconducteur-normal

La figure 6.23 montre l'évolution de la T_c avec le champ : on remarque de légères oscillations superposées à un fond continu linéaire. On peut mettre ces oscillations en relief en soustrayant cette tendance linéaire correspondant au comportement du supraconducteur massif. On obtient ainsi la figure 6.24. Le comportement oscillatoire est alors clairement visible.

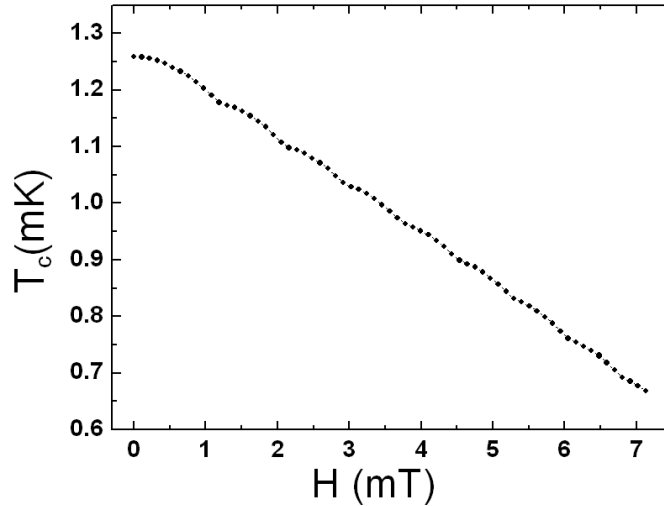


FIG. 6.23 – Diagramme de phase supraconducteur-normal de *Disk2mic*.

On attribue ces oscillations à la quantification du fluxoïde à travers le contour des disques, de la même manière que nous avons expliqué l'effet Little-Parks dans le chapitre 5. Chaque parabole de la Fig. 6.24 correspond à un état discret de fluxoïde, indexé par un entier L , qui s'ajuste de manière à minimiser le terme d'énergie cinétique dans l'énergie libre de Ginzburg-Landau. Le moment orbital L est alors le nombre de vortex présents dans chaque disque, que ces vortex soient arrangés en un vortex géant unique ou bien en un ensemble de vortex individuels (multivortex), ou encore en une combinaison des deux.

Le comportement de la température critique est oscillant avec le champ mais n'est pas périodique : en terme de flux à travers le contour d'un disque, la période de la première oscillation est de $1.9\Phi_0$ et décroît jusqu'à se stabiliser à $1.3\Phi_0$ à partir de la 5ème oscillation (Fig. 6.25). Qualitativement et quantitativement, on retrouve pour la pseudopériode le même comportement que Moschchalkov *et al.* dans la Ref. [56] pour le diagramme de phase de carrés pleins ; ce diagramme de phase avait par ailleurs été retrouvé théoriquement [102] pour des disques. La forme circulaire ou carrée ne semble pas affecter le résultat. La périodicité retrouvée à grand moment orbital L est due au fait que sous un champ magnétique fort, l'état favorisé par le système est un GVS, c'est à dire un état de supraconductivité de bord avec coeur normal : la topologie du volume supraconducteur d'un disque devient doublement connexe.

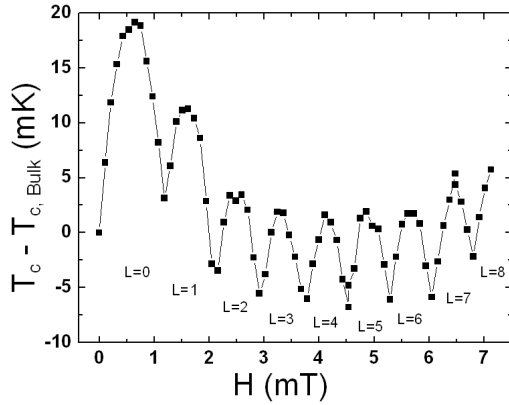


FIG. 6.24 – Oscillations $T_c(H)$ autour de la tendance linéaire.

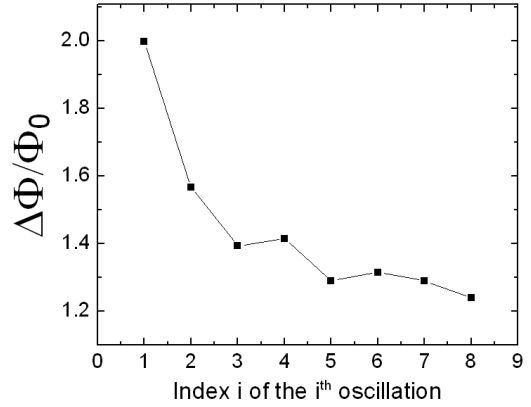


FIG. 6.25 – Evolution de la période des oscillations sous champ des propriétés de *Disk2mic*.

Modulation du saut de capacité calorifique à la transition

Maintenant on s'intéresse à l'évolution de l'amplitude du saut de capacité calorifique à la transition, présentée sur la figure 6.26.

On observe une modulation très nette du saut de $\Delta C(H)$. Nous avons déjà mis en évidence dans le chapitre 5 une telle modulation pour des supraconducteurs doublement connexes, nous amenant à proscrire le terme de "chaleur spécifique" au profit de celui de "capacité calorifique", grandeur globale prenant en compte la géométrie du supraconducteur. Cependant les mesures réalisées sur les anneaux étaient très bruitées du fait de la faible masse d'aluminium présente sur les membranes *Circle1mic* et *Circle2mic* ; les larges barres d'erreur pouvaient rendre la modulation de $\Delta C(H)$ équivoque aux yeux d'un observateur sceptique. Sur l'échantillon *Disk2mic* la masse d'aluminium est six fois supérieure, d'où un signal sans ambiguïté et une résolution assez fine pour observer l'allure de la modulation de $\Delta C(H)$. Sur les anneaux, les mesures et le calcul ont montré que la courbe $\Delta C(H)$ était constituée d'arches de paraboles tournées vers le bas ; chaque fois que le moment orbital L était incrémenté d'une unité⁵, $\Delta C(H)$ n'était alors pas discontinue tandis que sa dérivée l'était.

Dans le cas des disques, l'allure de la modulation du saut de C est différente : $\Delta C(H)$ est constituée de branches croissantes, et le système saute de l'une à la suivante chaque fois qu'un quantum de fluxoïde supplémentaire est piégé dans les disques : $\Delta C(H)$ est alors discontinue en ces points, et sa dérivée également. On vérifie par ailleurs (voir Fig. 6.27) que les singularités de $\Delta C(H)$ se produisent aux mêmes champs que les incréments du moment orbital mesurés sur le diagramme de phase.

Chaque branche de $\Delta C(H)$ correspond ainsi à un état discret de moment angulaire L ,

⁵Le moment orbital était noté n dans le chapitre 5.

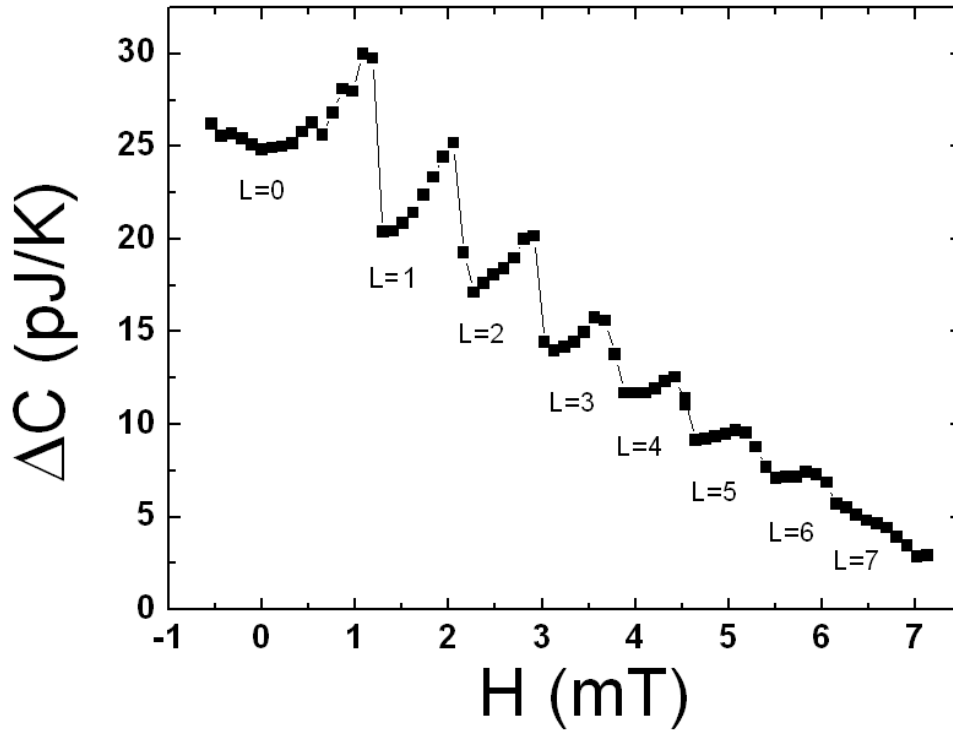


FIG. 6.26 – Evolution du saut de capacité calorifique $\Delta C(H)$ à la transition de *Disk2mic*.

ayant sa propre dépendance en champ $\Delta C_L(H)$. Les discontinuités observées sur $\Delta C(H)$ correspondent à des sauts entre courbes $\Delta C_L(H)$ successives : en refroidissant le système sous champ, on fige le système dans un état L qui ne dépend que du champ appliqué au-dessus de T_c ⁶. En mesurant ensuite la $C_H(T)$ on trace en fait une $C_L(T)$ à L fixé.

Elargissement de la transition

Un troisième effet, peu visible sur la figure 6.22 car le champ y est trop faible, a été observé sur l'ensemble des tracés $C_H(T)$. Il s'agit d'une évolution de la largeur en température ΔT de la zone de transition supraconductrice avec H , mesurée et représentée sur la Fig. 6.28. Précisons que pour l'ensemble des tracés $C_H(T)$ permettant d'obtenir cette dernière figure (ainsi que les Figs. 6.23 et 6.26), l'amplitude de l'oscillation de température appliquée à la membrane était identique et fixée à (10 ± 1) mK. Pour des champs magnétiques appliqués faibles, la largeur ΔT a une valeur constante d'environ 30 mK⁷. Ensuite à partir d'un certain champ, la largeur ΔT commence à augmenter avec H : on l'interprète, d'après Singha Deo *et al.* [61], comme la signature d'un crossover

⁶Ce point sera rendu plus clair par la suite.

⁷Dans les chapitres précédents, on mesurait des largeurs de transition de 50 mK environ, c'est à dire plus larges. Ceci est cohérent avec le fait que plus le volume du supraconducteur mesuré est petit, plus les fluctuations élargissent la transition (un disque de *Disk2mic* a un volume au moins 8 fois supérieur au volume de chacun des systèmes précédents).

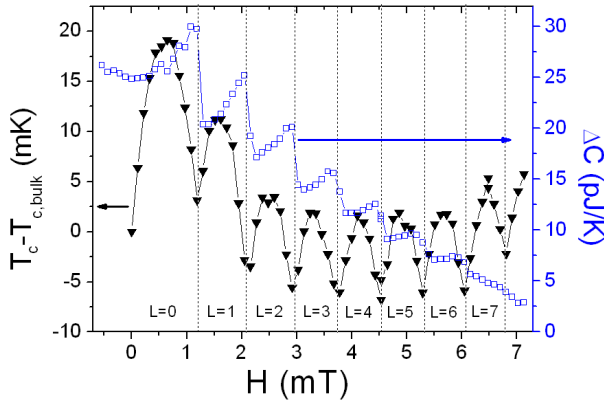


FIG. 6.27 – Oscillations de $T_c(H)$ et de $\Delta C(H)$ (données identiques à celles des Figs. 6.24 et 6.26).

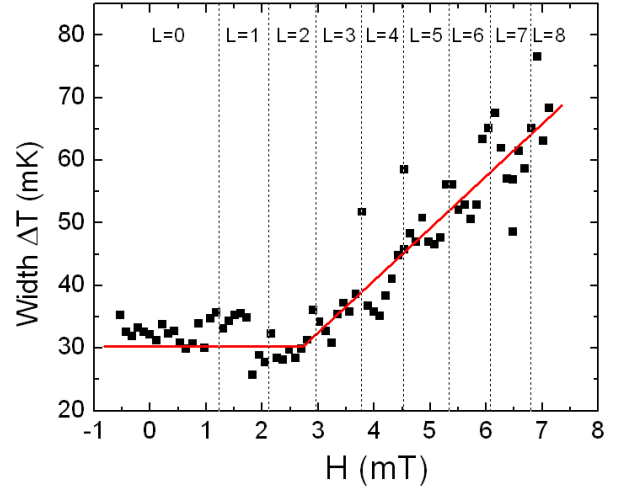


FIG. 6.28 – Evolution de la largeur de la transition supraconducteur-normal.

entre comportement de type supraconducteur massif à bas champ (transition raide) et un comportement de type mésoscopique (transition arrondie) à champ fort.

Pour "prendre conscience de ses bords", un disque a besoin d'être soumis à un champ magnétique puisqu'en champ nul et à l'équilibre, aucun supercourant ne circule. Or la condition aux limites permettant de prendre en compte la géométrie du système porte précisément sur le supercourant (Eq. 2.11). D'après la Fig. 6.28 chaque disque peut accepter néanmoins deux quanta de fluxoïde avant de devenir sensible à ses conditions aux limites au point d'élargir la transition supraconductrice.

6.3.2 Capacité calorifique en fonction du champ

Allure des courbes $C_{\text{tot},T}(H)$

Afin de comparer le comportement sous champ d'une structure doublement connexe (Chapitres 4 et 5) et d'une structure simplement connexe, nous avons observé le comportement de la capacité calorifique des disques en fonction du champ appliqué, pour diverses températures fixées, comprises entre 0.60 K et $T_c = 1.26$ K. Aux températures les plus basses de travail, on obtient des tracés $C_{\text{tot},T}(H)$ du type de celui présenté sur la figure 6.29. Le comportement en champ croissant est très différent du comportement en champ décroissant, et est aussi très différent de ce que l'on a rencontré précédemment sur les anneaux.

En champ croissant des oscillations franches, raides et amples de $C_{\text{tot},T}(H)$ sont visibles. Ces oscillations ne sont pas rigoureusement périodiques, les intervalles de champ entre deux sauts s'étalant de 0.49 mT à 0.61 mT, pour une moyenne de 0.54 mT, cor-

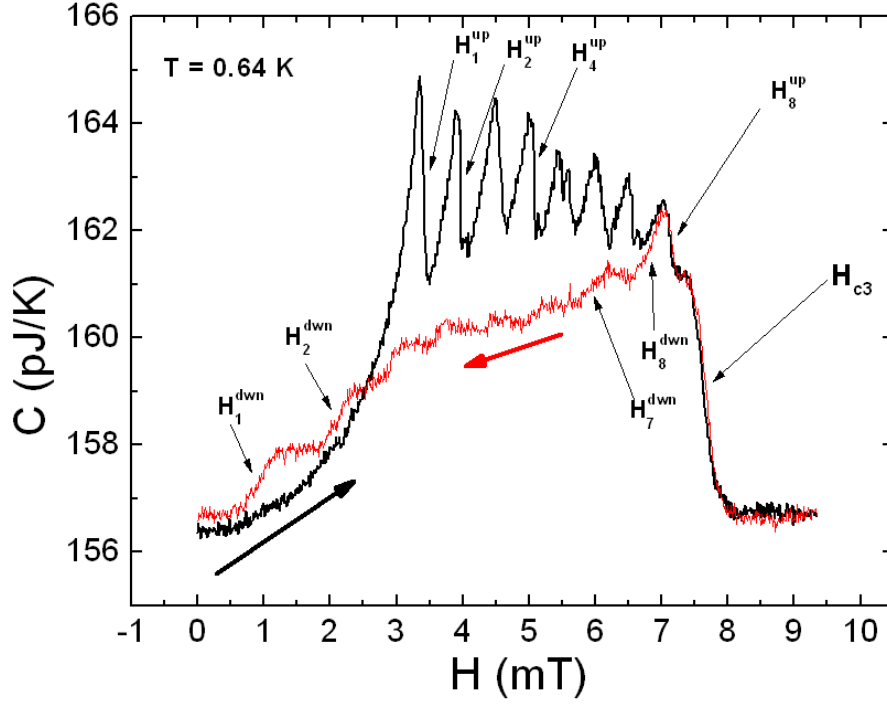


FIG. 6.29 – $C_{\text{tot},T}(H)$ effectuée sur *Disk2mic*, à la température $T = 0.64$ K. Les flèches indiquent le sens de balayage du champ. H_L^{up} est le champ de pénétration du $L^{\text{ième}}$ vortex et H_L^{down} est son champ d'expulsion).

respondant à $1\Phi_0$ dans un cercle de diamètre $2.21 \mu\text{m}$. Ce contour est plus large qu'un disque de *Disk2mic*. Les sauts correspondent à des transitions de phase du premier ordre de type $L \rightarrow L + 1$ entre états de vortex géants. En effet, d'après la Ref. [60] et la Fig. 6.2 qui en est issue, l'épaisseur importante des disques de *Disk2mic* prévient l'apparition des états de multivortex.

En champ décroissant, le signal est nettement plus délicat à interpréter, même s'il est clair qu'on assiste à une cascade de transition de type $L \rightarrow L - 1$. Les signatures de ces transitions de phase sont beaucoup moins marquées qu'en champ croissant : la courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ est pratiquement toujours décroissante, et se raidit sur le lieu d'une transition. Si l'on s'intéresse à un état L donné, on observe que le champ de pénétration H_L^{up} du $L^{\text{ième}}$ vortex est supérieur à son champ d'expulsion H_L^{down} : cet hystérésis est bien en accord avec les mesures en aimantation [46].

Pour aller plus loin dans l'interprétation de cet hystérésis, on se souvient que la barrière de Bean-Livingston qui en est responsable est détruite par les défauts de surface en champ croissant. Ainsi la courbe $C_{\text{tot},T}(H)$ en champ croissant coïncide avec celle attendue à l'équilibre thermodynamique. Un caractère remarquable du signal en champ croissant est la petite largeur (≈ 0.1 mT) des zones de transition, comparée à la pseudo-période (0.54 mT) de $C_{\text{tot},T}(H)$. Ceci signifie que tous les disques transitent *en même temps* de l'état L

vers l'état $L+1$, à un champ bien défini H_L^{up} correspondant au champ au-delà duquel l'état $L+1$ est d'énergie libre moindre que l'état L . Par contraste, les transitions $L+1 \rightarrow L$ en champ décroissant se produisent à des champs H_L^{down} beaucoup moins définis et donc plus difficiles à mesurer. Une raison à cela est que le champ pour lequel l'état $L+1$ devient moins favorable que l'état L dépend cette fois des défauts de surface d'un disque donné. La distribution de ces défauts étant propres à chacun des disques, chacun d'eux transite à une valeur de champ différente, d'où un élargissement de la transition $L+1 \rightarrow L$.

Diagrammes de phase des états de vortex géants

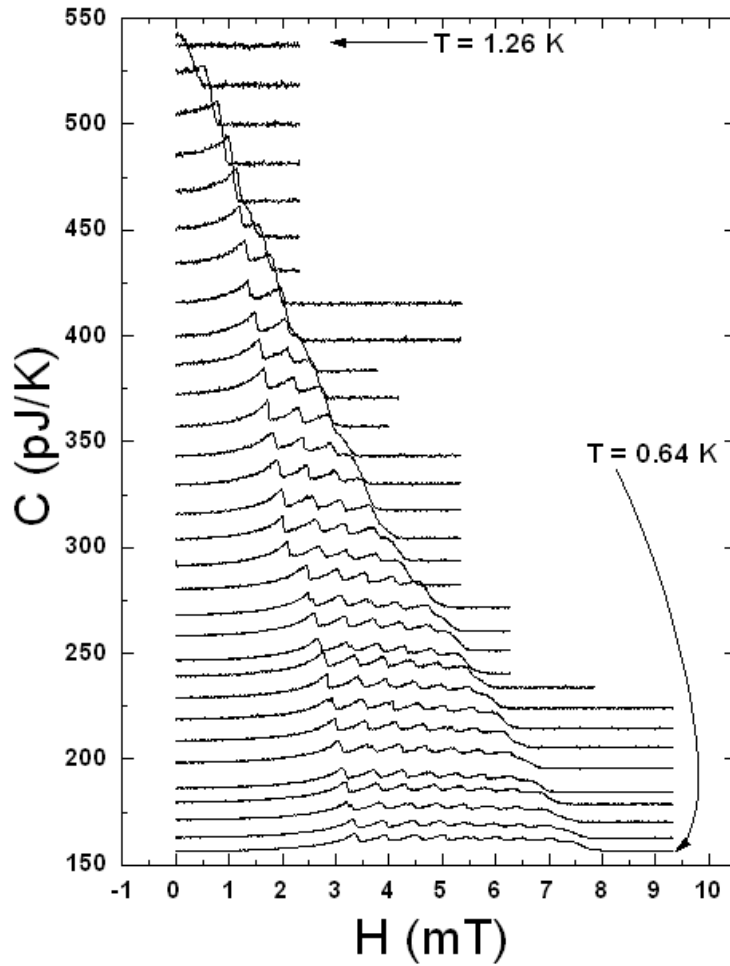


FIG. 6.30 – Faisceau de $C_{\text{tot},T}(H)$ effectués sur *Disk2mic* en champ croissant, pour des températures allant de 0.64 K à $T_c = 1.26$ K, tous les 0.2 K.

Nous répétons ensuite des mesures de type $C_{\text{tot},T}(H)$ sur toute la gamme de température accessible. On obtient le faisceau de courbes de la figure 6.30. Les courbes en champ décroissant ne sont pas représentées car trop plates pour être lisibles sur la même

figure, mais ont aussi été mesurées. A basse température, jusqu'à 8 sauts de $C_{\text{tot},T}(H)$ sont visibles avant la destruction de la supraconductivité à H_{c3} . Quand on augmente la température, H_{c3} décroît, et donc de moins en moins de vortex peuvent pénétrer les disques avant la transition vers l'état normal. Le nombre de sauts observés avant H_{c3} se réduit d'autant.

A partir de ces enregistrements, on mesure la dépendance en température des champs de pénétration H_L^{up} et des champs d'expulsion H_L^{down} , et on peut ainsi tracer des diagrammes de phase en conditions ZFC, en champ croissant (Fig. 6.31) ou décroissant (Fig. 6.32). La mesure des champs d'expulsion n'étant pas toujours évidente (les sauts sont très peu marqués), l'incertitude sur les champs mesurés est importante, d'où l'aspect beaucoup plus bruité de la Fig. 6.32 par rapport à la Fig. 6.31.

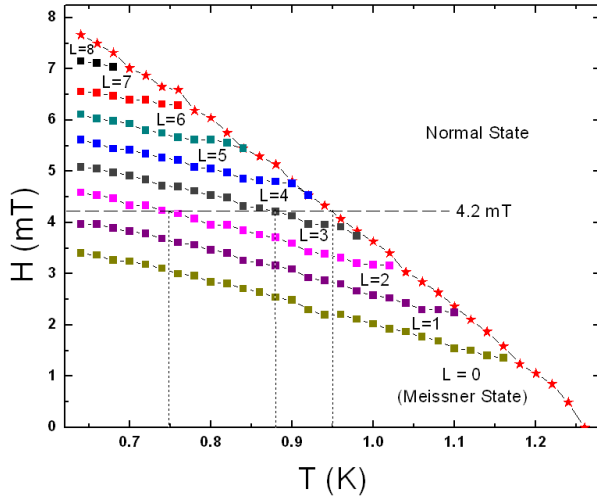


FIG. 6.31 – Evolution des champs de pénétration H_L^{up} en fonction de la température.

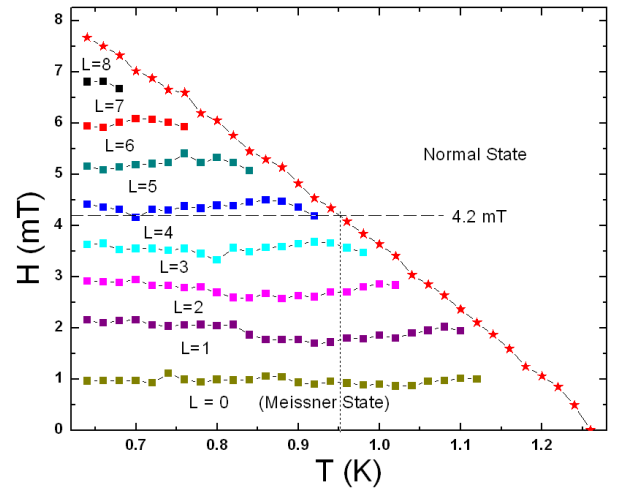


FIG. 6.32 – Evolution des champs d'expulsion H_L^{down} en fonction de la température.

On observe que les champs de pénétration décroissent avec la température, tandis que les champs d'expulsion n'ont pas de dépendance en température. Ceci est conforme à un travail récent de Baelus *et al.* [103], où les champs de pénétration et d'expulsion de vortex dans des disques sont mesurés par une technique de mesure de la densité de courant supraconducteur utilisant des jonctions tunnel multiples (MSJT, pour "multiple-small-junction-technique"). Il a été montré que pour des GVS, les champs de pénétration décroissent avec T tandis que les champs d'expulsion croissent la température. Dans le cas d'états de multivortex, on s'attend à une non-dépendance des champs d'expulsion avec T , ce que l'on observe effectivement sur les disques de *Disk2mic*. Les résultats de Baelus *et al.* sont reportés sur la Fig. 6.33.

Notons que la technique MSJT a un très mauvais rapport signal/bruit près de la température critique, ce qui fait que les auteurs de la Ref. [103] ne peuvent mesurer le diagramme de phase de l'état supraconducteur des disques qu'entre 0.1 et 0.5 K, c'est à dire loin de T_c . Cependant nos mesures de capacité calorifique viennent compléter les leurs, permettant de disposer du diagramme de phase sur toute l'échelle de température

de l'état supraconducteur. Nous confirmons les dépendances en température de H_L^{up} pour les états de GVS et de H_L^{down} pour les états de MVS. En effet, on peut se convaincre d'après la Ref. [104] que la géométrie des disques de *Disk2mic* conduit à ce que le dernier état avant changement de moment orbital est un GVS en champ croissant, et un MVS en champ décroissant (voir Fig. 6.34).

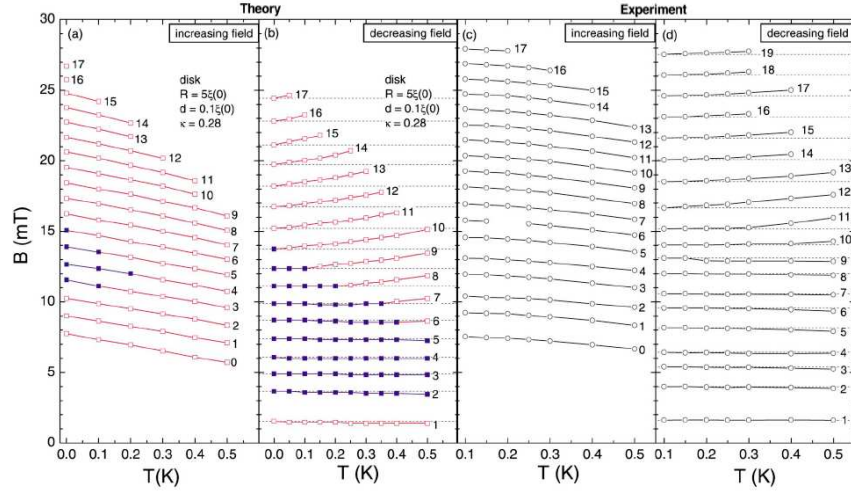


FIG. 3. (Color online) The theoretical and experimental penetration and expulsion fields as a function of the temperature; (a) the theoretical $L \rightarrow L+1$ penetration fields, (b) the theoretical $L \rightarrow L-1$ expulsion fields, (c) the experimental $L \rightarrow L+1$ penetration fields, and (d) the experimental $L \rightarrow L-1$ expulsion fields. The dashed lines correspond to the values of the expulsion field at the lowest temperature and are guides to the eye. The closed symbols in (a) and (b) correspond to a MVS and open symbols to a GVS just before the transition.

FIG. 6.33 – Champs de pénétration et d'expulsion de vortex dans des disques, par le calcul et par des mesures d'aimantation. Figure issue de la Ref. [103].

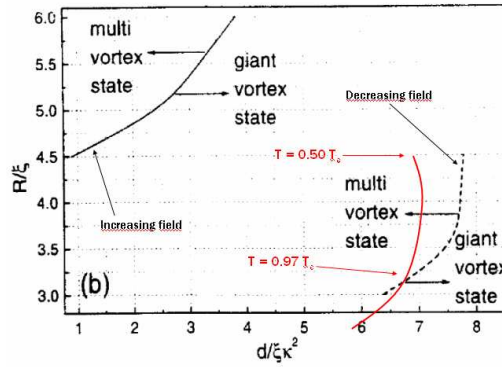


FIG. 6.34 – Diagramme d'existence des MVS et GVS juste avant la transition $L \rightarrow L+1$ en champ croissant ($L \rightarrow L-1$ en champ décroissant) en fonction des dimensions d'un disque (diamètre et épaisseur). Données issues de la Ref. [104]. La courbe rouge correspond aux disques de *Disk2mic* pour les températures de travail accessibles avec l'Helium 3.

Cascade de transitions entre états GVS balayées en température

A partir de ces diagrammes de phase, on peut s'interroger sur l'éventualité, sous champ magnétique fixé, de transitions *en température* entre états de moments orbitaux L différents. On trouve dans la Ref. [62] des exemples de telles transitions, mises en évidence par des mesures d'aimantation. Quand on trace des $C_H(T)$ sur une large gamme de température en régime FC ou en température décroissante, on n'observe aucun comportement singulier hormis la transition S $\rightarrow$ N à T_c (voir figure 6.22). Cela peut se comprendre d'après la figure 6.32 : quand on refroidit les disques sous champ, on se déplace sur un chemin horizontal qui ne traverse aucune frontière $L \rightarrow L \pm 1$. Les disques restent donc figés dans l'état de moment orbital nucléé au passage de la température critique. Si ensuite on relève la température jusqu'à T_c , on reste sur cette droite horizontale de la figure 6.32, c'est à dire on reste à L fixé. La seule transition de phase visible sur une courbe $C_H(T)$ en température décroissante ou en température croissante après refroidissement sous champ est la transition supraconducteur-normal en T_c .

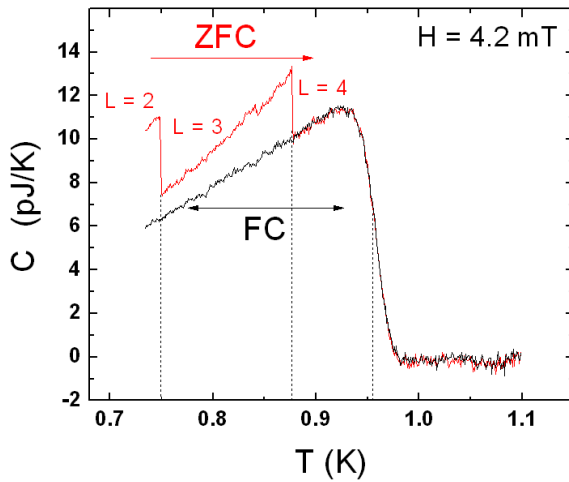


FIG. 6.35 – $C(T)$ sous champ ($H = 4.2$ mT) pour différents modes expérimentaux.

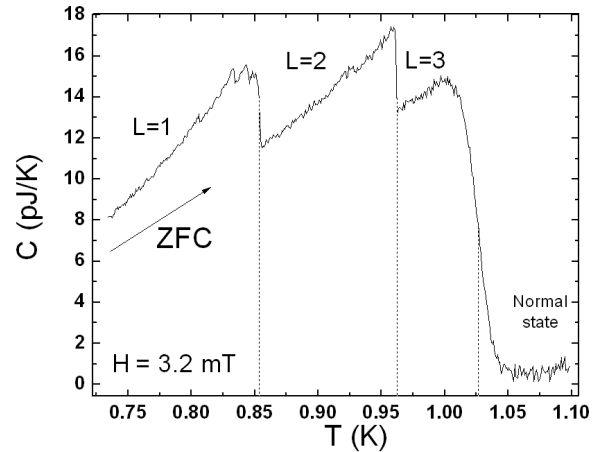


FIG. 6.36 – Autre exemple de $C(T)$ sous champ ($H = 3.2$ mT) en mode ZFC.

Par contre, si l'on travaille en température croissante et en régime ZFC, le comportement est tout autre : la première étape du protocole expérimental est d'augmenter le champ depuis zéro jusqu'au champ de travail, à basse température : on se déplace alors sur une verticale de la Fig. 6.31. Ensuite en augmentant la température pour enregistrer les points de $C_H(T)$, on se déplace sur une horizontale de la Fig. 6.31 : dans ce cas de figure, le système traverse successivement des régions différentes du diagramme de phase, d'où des transitions de phase entre états $L \rightarrow L + 1$. C'est effectivement ce que l'on observe sur les figures 6.35 et 6.36.

Sur la figure 6.35, le champ est fixé à $H = 4.2$ mT. En mode FC, que la température soit balayée positivement ou négativement, on n'observe que la transition de phase supraconducteur-normal au passage de T_c . Le système reste figé dans l'état $L = 4$ quelle

que soit la température. Par contre en mode ZFC, on assiste à plusieurs transitions de phase successives à l'intérieur de l'état supraconducteur : partant de l'état $L = 2$ à $T = 0.74$ K, on observe en augmentant T les transitions $L = 2 \rightarrow L = 3$, $L = 3 \rightarrow L = 4$ et enfin $L = 4 \rightarrow N$. Les températures pour lesquelles ces transitions de phase se produisent sont cohérentes avec celles lues sur le diagramme de phase de la figure 6.31. La figure 6.36 montre enfin les transitions de phase $L = 1 \rightarrow L = 2$, $L = 2 \rightarrow L = 3$ et enfin $L = 3 \rightarrow N$, là aussi en un bon accord avec la figure 6.31 en ce qui concerne les températures de transition.

6.4 Conclusion

La géométrie des disques de l'échantillon *Disk2mic* nous a permis d'étudier diverses transitions de phase à l'intérieur de l'état supraconducteur, entre états de vortex géants. Selon la valeur du champ magnétique appliqué, ces états de moments orbitaux entiers L sont tour à tour occupés, avec pour conséquence que la température critique ainsi que la hauteur du saut de capacité calorifique sont modulées avec H . Il existe des dépendances $T_{c,L}(H)$ et $\Delta C_L(H)$ à L fixé pour ces deux paramètres, et le système saute d'une branche à une autre lorsque qu'en fonction de la valeur de H , L s'ajuste pour minimiser l'énergie libre. Les modulations de $T_c(H)$ et $\Delta C(H)$ sont ainsi en phase (les singularités se produisent aux mêmes valeurs de champ), mais ne sont par contre pas périodiques. La raison en est qu'aucun contour ne borne supérieurement la période en champ correspondant à un quantum de fluxoïde à l'intérieur d'un disque. Par contre, à champ élevé, les états de vortex géants concentrent la supraconductivité sur les bords des disques, qui se comportent alors comme des supraconducteurs doublement connexes, d'où une périodicité retrouvée des propriétés physiques sous champ.

Les mesures de capacité calorifique sous champ à température fixée nous ont permis de mesurer les champs de nucléation des états de vortex géants, en champ décroissant et croissant. La métastabilité des GVS en champ décroissant a été mise en évidence. Les diagrammes de phase mesurés à l'intérieur de l'état supraconducteur ont montré que les champs de pénétration et d'expulsion ont des dépendances en température différentes, confirmant et complétant des résultats récents concernant la physique des vortex géants dans des disques. Cette différence de comportement nous a permis de prédire l'existence de transitions de phase entre GVS sous l'effet d'une rampe de température en régime ZFC. Nous avons effectivement observé ces transitions sur des tracés $C_H(T)$.

Ensuite, si l'on compare nos mesures aux prédictions de la Ref. [61] sur la chaleur spécifique de disques, nous trouvons un accord avec un seul des points soulevés : il s'agit de l'élargissement de la transition supraconductrice en température sous l'effet du champ magnétique. Cet effet a été remarqué sur l'échantillon *Disk1mic*, puis quantifié sur l'échantillon *Disk2mic* : à champ faible (jusqu'à deux vortex dans les disques), la transition supraconductrice est raide, comme elle le serait dans un supraconducteur massif. Quand le

champ augmente, le caractère mésoscopique des disques entre en jeu, élargissant en température la transition. Ceci a lieu car la condition aux limites qui permet au système de prendre en compte sa géométrie n'est pas contraignante en champ nul. Enfin, les auteurs de la Ref. [61] s'intéressaient à l'effet Meissner paramagnétique (PME) : d'après eux, la mesure d'un signal de capacité calorifique croissant avec H en était une signature. Or dans toutes les mesures présentées dans ce chapitre, la capacité calorifique est croissante (par morceaux) avec le champ magnétique. Nous ne pouvons pas conclure pour autant à l'observation du PME, car ce dernier n'est censé apparaître que dans des conditions très spécifiques (champ décroissant ou refroidissement sous un champ bien choisi).

Pour finir, signalons qu'à travers les deux échantillons mesurés nous n'avons étudié les états de vortex que dans des cas particuliers de géométries où seuls les états de vortex géants sont autorisés en champ croissant. Il pourrait être intéressant à l'avenir d'étudier des disques permettant l'observation d'états de multivortex (par exemple avec un diamètre de $2.5\ \mu\text{m}$ et une épaisseur de $40\ \text{nm}$), et de caractériser les transitions de phase à L constant entre arrangements de vortex. D'après la Ref. [105] aucune signature en aimantation n'accompagne une transition MVS→MVS, tandis qu'une transition MVS→GVS a pour effet non pas une discontinuité de M , mais une discontinuité de sa pente. Il serait intéressant d'observer comment les disques se comportent thermiquement lors de telles transitions. En attendant, les résultats obtenus sur l'échantillon *Disk2mic* ont fait l'objet d'un article récemment publié dans Europhysics Letters [107], et disponible en Annexe G.

Conclusion

Les mesures de capacité calorifique effectuées durant ces trois années de thèse sur des supraconducteurs mésoscopiques ont été fructueuses et riches d'enseignements, sur le plan aussi bien expérimental que fondamental. Ce travail constitue la première démonstration expérimentale d'effets mésoscopiques sur les propriétés thermiques d'un système physique de taille réduite.

D'abord, les mesures de capacité calorifique C réalisées sur des disques et anneaux d'aluminium mésoscopiques ont permis de montrer pour la première fois que la réduction de la taille d'un supraconducteur avait pour conséquence l'émergence de propriétés thermiques inexistantes pour un matériau massif : la capacité calorifique est modulée en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire appliqué H . Chaque modulation correspond en fait à la signature thermique d'une transition de phase du premier ordre due à la pénétration (resp. à l'expulsion) d'un ou plusieurs vortex quand le champ croît (resp. décroît). Dans les systèmes étudiés, le confinement contraint les vortex à s'arranger en un état de vortex géant caractérisé par son moment orbital L , égal au nombre de fluxons piégés dans la structure. L est également l'ordre de la symétrie par rotation de la fonction d'onde autour du coeur de vortex : l'admission ou l'expulsion d'un vortex se traduit par un changement de symétrie de l'état supraconducteur, matérialisé sur les tracés de capacité calorifique en fonction du champ par un saut. Les modulations observées sur les tracés $C(H)$, que ce soit sur les disques ou les anneaux, ne sont rien d'autre qu'une succession de tels sauts.

De plus la géométrie précise du supraconducteur intervient lorsqu'on analyse les caractéristiques des modulations de $C(H)$ (amplitude, période, pseudo-période, nombre d'oscillations...); celles-ci dépendent à la fois de la topologie du supraconducteur et de sa taille. Le rapport $\xi(T)/R$ joue un rôle important, car on le retrouve systématiquement en préfacteur de l'amplitude des phénomènes mésoscopiques prédits : quand R devient grand devant ξ , les effets originaux dus à la réduction de la dimensionnalité disparaissent. Concernant la topologie la différence se joue au niveau de la périodicité des modulations. Pour une structure annulaire, les oscillations observées en fonction du flux appliqué ont une période bien déterminée, égale à $n \times \Phi_0$, où n est un entier. Au contraire dans le cas d'une structure simplement connexe, les modulations ne sont pas périodiques car le contour à travers lequel le fluxoïde est quantifié n'est pas borné et est sujet à évoluer avec le champ; par contre l'intervalle de flux caractéristique entre deux transitions de

phase reste de l'ordre du quantum de flux Φ_0 . Dans le cas d'une structure simplement connexe soumise à un champ magnétique élevé, on retrouve la périodicité, car le centre des disques est occupé par un coeur d'aluminium normal, rendant le volume supraconducteur doublement connexe car confiné sur les bords.

Les états de vortex géants occupés dans les supraconducteurs mésoscopiques étudiés sont la plupart du temps métastables. Ils sont séparés des états de plus basse énergie par la barrière dite de Bean-Livingston : les supercourants d'écrantage du champ magnétique sur les bords étant de signe opposé aux supercourants circulant autour du coeur du vortex géant, il en résulte une force répulsive entre un vortex nucléant sur un bord et le vortex géant occupant le centre du système. La barrière d'énergie correspondante est en général bien plus grande que $k_B T$, mais pour certaines valeurs du champs ou de la température, elle s'annule et le système peut transiter dans un état d'énergie plus basse. Ceci a pour conséquence de permettre des transitions de phase où 2 ou 3 vortex pénètrent simultanément un anneau (ou en sont expulsés).

Ensuite pour les systèmes annulaires, nous avons effectué la première démonstration expérimentale de l'effet Little-Parks sur un supraconducteur en couche mince *non connecté électriquement*. Les mesures de capacité calorifique ont permis de mesurer le diagramme de phase, mettant en évidence l'oscillation Φ_0 -périodique de la température critique avec le flux perpendiculaire appliqué. Une modulation non-périodique du diagramme de phase, réminiscence de l'effet Little-Parks, a quant à elle été observée pour les systèmes simplement connexes.

Enfin nous avons montré qu'à la transition de phase supraconducteur-normal à la température critique, la hauteur du saut de capacité calorifique est modulée par le champ magnétique appliqué, les considérations sur la périodicité ou la non-périodicité de ces modulations étant identiques à ce qui précède. Or dans le cadre d'une théorie locale de la supraconductivité, le saut de capacité calorifique évolue de manière monotone avec H ; dans le cas de supraconducteurs mésoscopiques, la géométrie exacte du système doit être prise en compte pour exprimer la capacité calorifique sous champ. C'est pourquoi la notion intensive de chaleur spécifique perd son sens pour ce type de système : une masse identique d'aluminium soumise à un champ n'aura pas la même capacité calorifique selon qu'elle forme un anneau ou une sphère, d'où l'impossibilité d'utiliser la capacité calorifique par unité de masse pour caractériser le comportement thermique du système. Cette perte de localité des propriétés thermiques, manifestation du caractère mésoscopique des systèmes étudiés, n'avait jamais été mise en évidence expérimentalement auparavant.

Une multitude d'expériences pourrait venir compléter ce travail sur les aspects thermiques de la supraconductivité à l'échelle mésoscopique, comme par exemple les mesures, entreprises lors de cette thèse mais sans succès, de réseaux d'aluminium (multitude discrète de contours de quantification du fluxoïde) ou d'agrégats d'aluminium (suppression de la supraconductivité dans la limite d'Anderson). On peut aussi citer les réseaux de jonctions Josephson ou des anneaux supraconducteurs contenant une jonction π . Mais le domaine de la supraconductivité mésoscopique n'est que le premier sur lequel notre

nanocalorimètre a été éprouvé.

En effet, d'un point de vue instrumentation, nous avons démontré la possibilité d'accéder expérimentalement à des variations de capacité calorifique aussi faibles que quelques centaines de k_B par objet mésoscopique ; pour atteindre une telle sensibilité, notre nanocalorimètre, de taille millimétrique, mesure des échanges d'énergie de quelques attoJoule. Cette sensibilité record, validant les choix du silicium pour la membrane, du NbN pour la thermométrie, et de la calorimétrie ac, permet d'envisager la fabrication d'un capteur similaire mais aux dimensions réduites (membrane large de quelques microns) qui permettrait de s'orienter vers des expériences de détection des phonons un par un [108]. La technologie SOI (*Silicon on Insulator*) nous permet déjà d'amincir la membrane d'un facteur 100, réduisant d'autant les addenda, dominés par le silicium à 1 K. La réalisation de ce capteur de seconde génération tirera profit des mesures de conductance thermique de nanofils réalisées en parallèle par l'équipe, car ses dimensions impliqueront un transport de phonons ballistique ou quasiballistique, régime encore relativement peu connu. Enfin, un autre chantier en cours est l'adaptation du nanocalorimètre actuel aux températures inférieures à 500 mK, pour des mesures en réfrigérateur à dilution : actuellement, tous les échanges d'énergie ne sont pas maîtrisés (couplage électrons-phonons dans les transducteurs, résistances de Kapitza aux interfaces avec le silicium, influence fréquence de travail...) et le bruit de mesure est anormalement élevé.

Cependant maintenant que le capteur est bien caractérisé et a prouvé son efficience, il a vocation à être utilisé dans d'autres domaines de la physique mésoscopique. Par exemple nous avons entrepris la mesure de la capacité calorifique sous champ d'anneaux métalliques à grande cohérence de phase, dans le but de mettre en évidence des caractères de la physique des courants permanents inaccessibles par d'autres moyens d'investigation. Enfin dans un futur que nous espérons proche, nous espérons être capables de mesurer les propriétés thermiques de systèmes régis par la thermodynamique de Hill ou la statistique de Tsallis. Pour l'instant, la sensibilité requise est hors d'atteinte, mais avec le nanocalorimètre de seconde génération en cours de conception, de telles performances sont envisageables.

Annexe A

Cryogénie

Le cryostat utilisé pour effectuer des mesures entre 0.5 K et 4 K est équipé d'un réfrigérateur à double circuit d' ^3He . Son fonctionnement est schématisé sur la figure A.1.

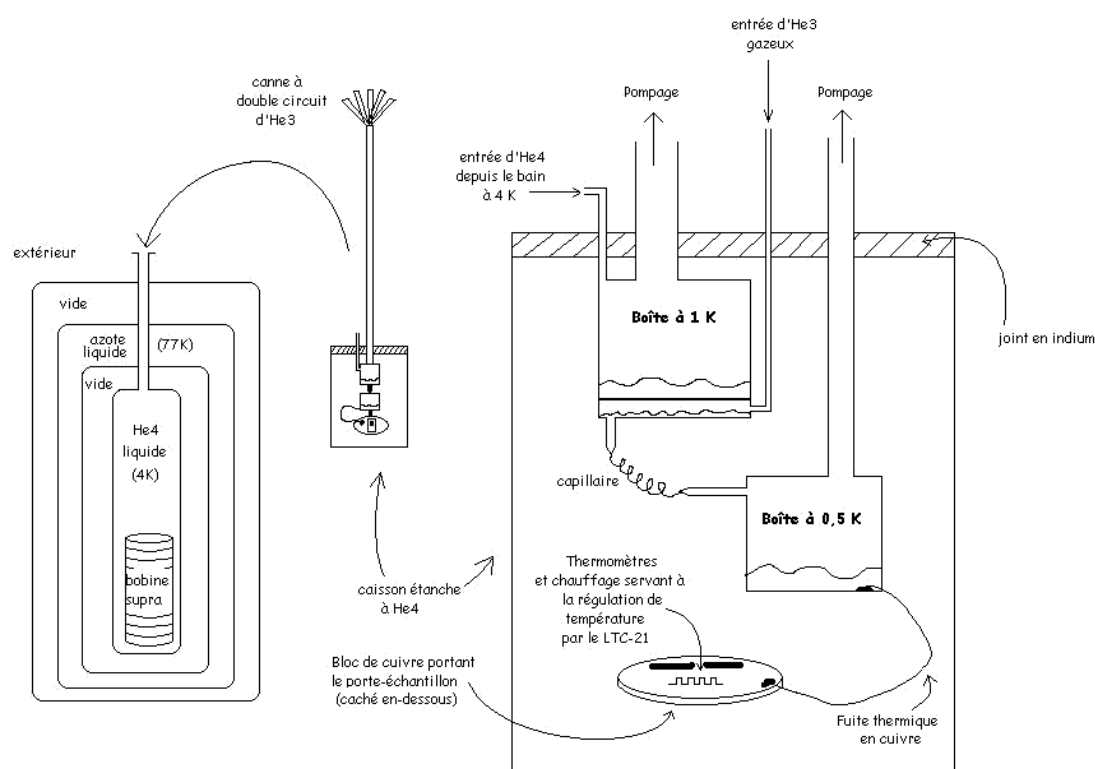


FIG. A.1 – Schéma de principe du réfrigérateur à circulation d' ^3He .

Le réfrigérateur à circulation d'hélium 3 fonctionne à partir d'un bain d'hélium 4 à 4.2 K. On dispose donc d'une enceinte d' ^4He liquide, isolée du rayonnement thermique provenant de l'extérieur à 300 K par un bain d'azote liquide à 77 K. Deux enceintes de

vide isolent thermiquement respectivement le monde extérieur du bain à 77 K, et le bain à 77 K du bain à 4 K (cf fig. A.1 à gauche).

Le dispositif de réfrigération de 4 K à 0,5 K ainsi que l'échantillon à mesurer sont placés à l'extrémité d'une canne, dans une enceinte rendue étanche à l' ^4He grâce à un joint en indium. Ce calorimètre est plongé dans le bain à 4 K, jusqu'au centre de la bobine supraconductrice ; la canne contient les fils électriques nécessaires à la mesure et les tuyaux d'admission ou de pompage des fluides. Le fonctionnement du réfrigérateur à ^3He est le suivant (cf Fig. A.1 à droite) :

- une première enceinte, dite *boîte à 1 K* , prélève de l' ^4He depuis le bain à 4 K. Le pompage de cette boîte, effectué par une pompe à haut débit située dans les caves du laboratoire, permet d'abaisser la température de l'hélium 4 liquide à 1 K.
- de l'hélium 3, sous forme gazeuse, est injecté depuis l'extérieur vers la boîte à 1 K, dans une enceinte adjacente mais isolée de celle de l'hélium 4. En descendant vers cette enceinte, la température le long du tube diminue jusqu'à atteindre 3,2 K, la température de liquéfaction de l' ^3He . Ensuite l' ^3He liquide est refroidi et stocké à 1 K dans la boîte à 1 K
- de l' ^3He de la boîte à 1 K est acheminé, via un capillaire, vers une dernière enceinte appelée *boîte à 0,5 K* . Un pompage depuis une pompe installée dans la salle de manipulation permet d'abaisser la température de 1 K à 0.53 K.

Le cryostat permet donc de disposer d'un point froid à 0.53 K, en faisant circuler en boucle de l' ^3He dans un circuit. La canne est pourvue d'un second circuit d' ^3He , qui est utilisé pour accélérer le refroidissement entre 77 K et 4 K.

Le porte-échantillon supportant la membrane de silicium est placé sur un support en cuivre, qui est relié à la boîte à 0.5 K par un fil de cuivre jouant le rôle de fuite thermique. Pour modifier la température de base entre 0.5 et 30 K, un thermomètre en NbN et un chauffage sont placés sur le support en cuivre, et servent de contrôleur et d'actionneur au PID du régulateur de température TRMC2. La précision de la régulation est de 0.1 mK. Un second thermomètre, en platine, est utilisé pour mesurer la température au-dessus de 30 K.

Annexe B

Echantillons mesurés

Cette annexe présente les caractéristiques des échantillons dont les mesures sont discutées dans ce manuscrit. Les noms utilisés dans le manuscrit ont été changés par rapport à ceux utilisés au laboratoire, dans un souci de lisibilité. Tous les motifs sont constitués d'aluminium déposé en couche mince après lithographie électronique. N désigne le nombre total de motifs identiques déposés sur le capteur. D désigne le diamètre extérieur des motifs (la longueur de l'arête externe dans le cas des motifs carrés de *Square2mic*). w désigne, dans le cas d'un motif annulaire, la largeur de bras. d désigne l'épaisseur d'aluminium déposé. m_1 est la masse d'un motif seul. N désigne le nombre total de motifs identiques déposés sur le capteur. $m_{\text{tot}} = N \times m_1$ est la masse totale d'aluminium sur le capteur.

Echantillon	Nom labo	Motif	D (μm)	w (nm)	d (nm)	m_1 (fg)	N	m_{tot} (ng)
Square2mic	SilA2	Boucles carrées	2.04	230	53	232	4.5×10^5	104
Circle1mic	DekC8	Anneaux	1.13	180	30	44	2.5×10^6	108
Circle2mic	SilC3	Anneaux	2.15	160	30	123	6.6×10^5	82
Disk1mic	DekC14	Disques	1.06	-	30	72	2.8×10^6	202
Disk2mic	SilC10	Disques	2.10	-	160	1500	4.0×10^5	603

TAB. B.1 – Géométrie des supraconducteurs mésoscopiques étudiés

Annexe C

Saut de C en champ nul

Si l'on considère un supraconducteur massif en champ nul, on observe sur le signal $C(T)$ un saut de capacité calorifique à la température critique, c'est à dire à la transition de phase supraconducteur-normal. Ce saut ne s'accompagne pas de chaleur latente, et la transition est du second ordre. La théorie BCS permet de prédire la hauteur $\Delta C(0)$ du saut de capacité calorifique en champ nul :

$$\Delta C(0) = C_s - C_n = 1.43 C_n = 1.43 n \gamma T_c \quad (\text{C.1})$$

où n est la quantité (en mol) de matériau supraconducteur, et où γ est le coefficient du terme linéaire de la chaleur spécifique de l'état métallique. La valeur théorique de γ se calcule à partir de la théorie de Sommerfeld des métaux. Pour de l'aluminium on obtient $\gamma = 2.2 \times 10^{-4} \text{ cal/mol/K}^2$ [49]. Cependant, nous utiliserons plutôt la valeur mesurée expérimentalement :

$$\gamma_{\text{Al}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ cal/mol/K}^2 = 1.78 \text{ mJ/mol/K}^2 \quad (\text{C.2})$$

Pour des matériaux massifs, la relation (C.1) est bien vérifiée, à ceci près que le préfacteur 1.43 (issu du calcul BCS) est compris entre 1.3 et 2.7 pour les éléments purs courants [49]. Pour l'aluminium cependant, la valeur expérimentale admise est de 1.45 [96].

Dans le tableau C nous calculons la hauteur attendue $\Delta C_{\text{BCS}}(0)$ du saut de capacité calorifique des échantillons mesurés durant cette thèse, en utilisant l'expression :

$$\Delta C_{\text{BCS}}(0) = 1.82 T_c \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} \text{ mJ/K} \quad (\text{C.3})$$

où $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g/mol}$ est la masse molaire de l'aluminium. L'échantillon *FilmTest* est un film d'aluminium rectangulaire ($1.43 \text{ mm} \times 1.66 \text{ mm} \times 40 \text{ nm}$), dont la capacité calorifique a été mesurée afin d'étudier le comportement d'un système non nanostructuré.

Echantillon	d (nm)	m_{Al} (ng)	T_c (K)	$\Delta C_{\text{BCS}}(0)$ (pJ/K)	$\Delta C_{\text{mes}}(0)$ (pJ/K)	$\delta = \frac{\delta}{k_B T_c}$	$\frac{\Delta C_{\text{BCS}}}{\Delta C_{\text{mes}}}$
Square2mic	53	104	1.19	8.3	2.5	4.10^{-5}	3.5
Circle1mic	30	108	1.46	10.6	3.0	2.10^{-4}	3.3
Circle2mic	30	82	1.32	7.3	3.2	6.10^{-5}	2.3
Disk1mic	30	202	1.42	19.3	8.8	1.10^{-4}	2.2
Disk2mic	160	603	1.26	51.2	25.0	5.10^{-6}	2
TestFilm	40	252	1.20	20.4	20.7	3.10^{-11}	1

TAB. C.1 – Hauteur du saut de capacité calorifique à la transition supraconductrice : prédictions BCS et mesures.

On observe qu'en champ magnétique nul, la hauteur $\Delta C(0)$ du saut de capacité calorifique à la transition pour les échantillons mésoscopiques est inférieure (dans un rapport de 1/3 à 1/2) à la valeur prédite par la théorie BCS. La mesure réalisée sur l'échantillon *TestFilm*, film d'aluminium non microstructuré, permet de mettre le dispositif de mesure hors de cause, car l'accord entre saut mesuré et saut attendu est tout à fait satisfaisant. La réduction de $\Delta C(0)$ pour les échantillons nanostructurés semble donc inhérente à la réduction de la taille des supraconducteurs. Dans la suite, nous listons quelques causes possibles d'une telle observation.

Incertitude sur la masse d'aluminium

Il y a en fait deux sources d'incertitude portant sur la masse d'aluminium mesurée. La première porte sur l'épaisseur du dépôt d'aluminium, mesurée durant le dépôt par la déviation de la fréquence d'un oscillateur à quartz. On peut attribuer à cette mesure une incertitude de quelques pourcents. Ensuite, une seconde incertitude peut être attribuée à la diminution de la masse d'aluminium supraconducteur du fait de l'oxydation des surfaces sur une épaisseur d'environ 5 nm : l'aluminium y est présent sous la forme Al_2O_3 qui n'est pas supraconducteur. Cependant, cette oxydation explique au maximum 1/6 de l'écart constaté, et seulement dans le cas des motifs de plus faible épaisseur (30 nm). Dans les structures plus épaisses (160 nm), son influence est négligeable.

Confinement des paires de Cooper

Il existe par ailleurs une réduction de $\Delta C(0)$ intrinsèque aux petits systèmes. D'après Mühlischlegel, Scalapino et Denton [18], la réduction de la taille d'un supraconducteur en dessous de $\xi(0)$ modifie substantiellement l'allure de la chaleur spécifique en fonction de la température par rapport à ce qui est attendu par la théorie BCS : d'une part le saut à T_c n'est plus infiniment raide, mais s'étale sur un intervalle de température d'autant plus large que le système est confiné ; d'autre part la hauteur du saut de chaleur spécifique diminue quand la taille diminue. Dans la limite d'un grain très petit, il existe

une taille critique en-deçà de laquelle on n'observe plus de transition supraconductrice. Pour quantifier l'influence de la réduction de la taille, on compare l'espacement δ entre niveaux d'énergie dans le grain métallique et le gap de l'état supraconducteur, donné par l'énergie caractéristique $k_B T_c$. Quand $\delta > k_B T_c$, le système ne gagne rien à transiter dans l'état supraconducteur puisqu'il existe déjà un gap dû à la discrétisation des niveaux d'énergie. C'est la limite d'Anderson. Entre cette limite et le cas massif, l'influence de la discrétisation commence à se faire ressentir pour des valeurs de $\bar{\delta} = \delta/k_B T_c$ aussi faibles que quelques 10^{-3} (voir Fig. C.1). Ces prédictions ont été confirmées par les mesures de Rao *et al.* de $C(T)$ de grains d'étain de diamètres allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, avec un bon accord quantitatif (voir Fig. C.2).

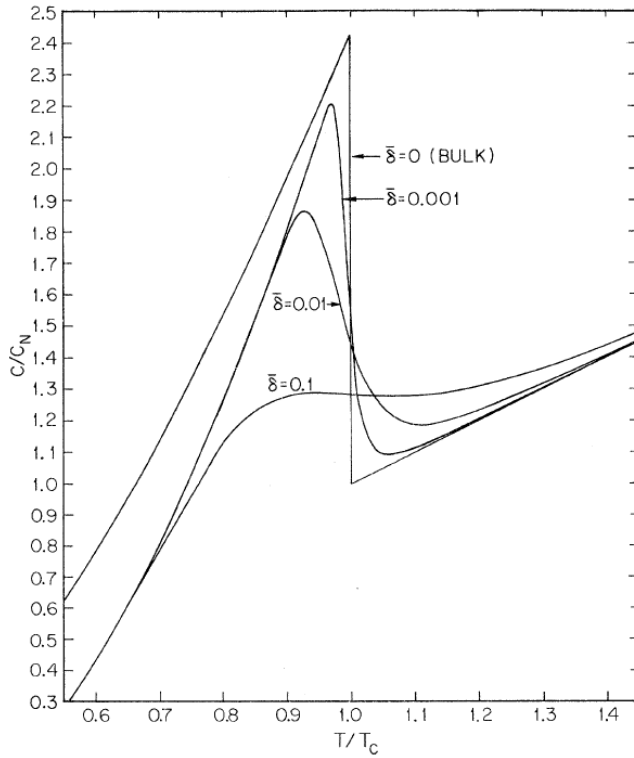


FIG. 2. Normalized specific heat near $T = T_c$ calculated in the GL approach for several values of the parameter $\bar{\delta} = \delta/k_B T_c$. For reference the bulk BCS limit is also shown.

FIG. C.1 – Calcul de l'allure de $C(T)$ pour des nanograins supraconducteurs (figure issue de la Ref. [18]). δ est l'écart entre deux niveaux d'énergie du grain dans l'état métallique.

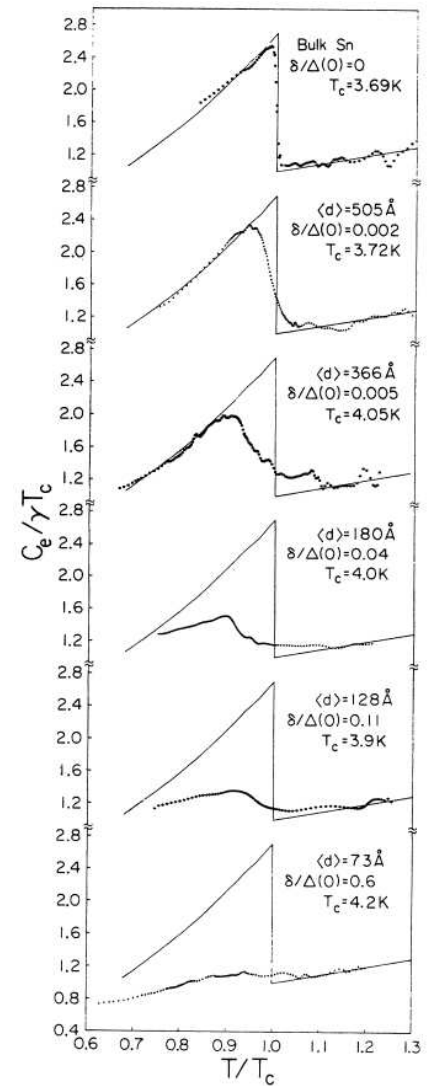


FIG. C.2 – Mesures de $C(T)$ de nanograins d'étain (figure issue de la Ref. [109]). $\Delta(0) = 1.75k_B T_c$ est le gap supraconducteur.

Pour relier δ à la taille du système, on utilise la relation $\delta = 1/N(0)V$, où V est son volume et où $N(0)$ est la densité d'états au niveau de Fermi. On peut calculer théoriquement $N(0)$ par :

$$N(0)_{\text{th}} = \frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2} \quad (\text{C.4})$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Pour l'aluminium, $k_F = 1.75 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ [49], d'où $N(0)_{\text{th}} = 1.45 \times 10^{47} \text{ m}^{-3}$. Cependant, pour rester cohérent avec le fait que jusqu'ici nous avons préféré les grandeurs issues de l'expérience aux valeurs tabulées théoriquement, on extrait la densité d'états du terme électronique de la chaleur spécifique :

$$c(T) = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(0)_{\text{exp}} T = \gamma_{\text{Al}} T \quad (\text{C.5})$$

$\gamma_{\text{Al}} = 1.78 \text{ mJ/mol/K}^2 = 178 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$ d'où $N(0)_{\text{exp}} = 1.9 \times 10^{46}$. Les valeurs de $\bar{\delta} = \delta/k_B T_c$ pour les échantillons mesurés sont reportées sur le tableau C. On constate que nos anneaux ou nos disques sont trop volumineux pour entrer dans un régime où $\bar{\delta}$ est égal à quelques 10^{-3} , ce qui expliquerait, d'après les Figs. C.1 et C.2, une réduction de moitié du saut de chaleur spécifique à la transition par rapport à la prédiction BCS. Le confinement des paires de Cooper ne devient effectif que pour des particules d'aluminium de diamètre de l'ordre de 10 nm ; or les structures mésoscopiques étudiées ont toutes au moins une dimension de l'ordre du micron. Le confinement ne peut donc pas expliquer non plus l'importance de l'écart entre $\Delta C_{\text{BCS}}(0)$ et $\Delta C_{\text{mes}}(0)$.

Granulosité de l'aluminium

Deutscher, Worthington et Lindenfild ont identifié une autre cause conduisant à l'affaïssement du saut de C à la transition supraconductrice dans un supraconducteur [110, 111] : dans un film granulaire où les particules d'aluminium sont séparées par des barrières d'oxyde, l'allure de $C(T)$ à la transition dépend du couplage entre les grains, caractérisée par la résistivité du film à l'état normal. Pour des résistivités ρ_N inférieures à $0.6 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, la transition a l'allure prédite par la théorie BCS. Quand ρ_N devient supérieure à $10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, le saut de C s'étale en température et diminue d'amplitude, jusqu'à disparaître totalement quand $\rho_N > 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Dans ce cas, les grains d'aluminium sont totalement découplés et leur faible taille est telle que les fluctuations empêchent la nucléation de la supraconductivité (limite d'Anderson).

Cependant, les structures d'aluminium étudiées dans cette thèse n'entrent pas dans le cadre de l'aluminium granulaire, puisque les dépôts sont effectués sous vide et les résistivités résiduelles mesurées sont de typiquement $\times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. On n'explique donc pas la réduction observée du saut de C par ce mécanisme.

Bilan

Parmi toutes les raisons permettant d'expliquer le fait que $\Delta C_{\text{mes}}(0)$ est inférieur à $\Delta C_{\text{BCS}}(0)$, aucune ne rend compte quantitativement de l'écart observé. La réduction de la masse d'aluminium supraconducteur effectivement présente sur la membrane est, dans le cas le plus pessimiste, de 20%. Le confinement des paires de Cooper n'est pas assez poussé pour expliquer une réduction de plus de 20% de la hauteur du saut (valeur mesurée en faisant une interpolation des données de la figure C.1 pour $\bar{\delta} = 10^{-4}$).

Dans le cas de l'échantillon *Circle1mic*, qui est le plus favorable à une réduction de $\Delta C(0)$, car les anneaux de 1 micron ont la plus petite épaisseur et le plus petit volume parmi les systèmes mesurés, les effets décrits rendent compte au maximum d'une chute de 40% de la hauteur du saut de capacité calorifique à la transition supraconductrice. Cependant, il manque encore 30% pour obtenir la valeur BCS. Dans le cas le moins favorable (échantillon *disks2mic*), la masse d'aluminium oxydée représente tout au plus 4% de la masse totale, et le confinement est pratiquement inopérant ($\bar{\delta} = 5.10^{-6}$, d'où une réduction du saut de C de moins de 2%). L'écart de 50% entre $\Delta C_{\text{mes}}(0)$ et $\Delta C_{\text{BCS}}(0)$ ne peut donc s'expliquer ainsi.

Nous sommes donc dans l'incapacité d'interpréter la hauteur $\Delta C(0)$ du saut de C sur les signaux mesurés. C'est pourquoi chaque fois que l'on a à interpréter l'évolution de la hauteur ΔC en fonction d'un champ magnétique appliqué, on normalise $\Delta C(H)$ à $\Delta_{\text{mes}} C(0)$.

Annexe D

O. Bourgeois *et al.* PRL 2005

Attojoule Calorimetry of Mesoscopic Superconducting Loops

O. Bourgeois,^{1,*} S.E. Skipetrov,² F. Ong,¹ and J. Chaussy¹

¹*Pôle de Biothermique et de Nanocalorimétrie, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier et à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 38042 Grenoble, France*

²*Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés, Maison des Magistères, CNRS and Université Joseph Fourier, 38042 Grenoble, France*

(Received 23 July 2004; published 10 February 2005)

We report the first experimental evidence of nontrivial thermal behavior of the simplest mesoscopic system—a superconducting loop. By measuring the specific heat C of an array of 450 000 noninteracting aluminum loops with very high accuracy of ~ 20 fJ/K, we show that the loops go through a periodic sequence of phase transitions (with a period of an integer number of magnetic flux quanta) as the magnetic flux threading each loop is increased. The transitions are well described by the Ginzburg-Landau theory and are accompanied by discontinuities of C of only several thousands of Boltzmann constants k_B .

DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.057007

PACS numbers: 74.78.Na, 74.25.Bt, 75.75.+a

Halfway between microscopic and macroscopic worlds, mesoscopic systems are known to exhibit a series of unique phenomena which disappear on smaller as well as on larger scales (see Refs. [1–3] for review): oscillations of transition temperature in thin superconducting cylinders [4], magnetic flux quantization [5], magnetoresistance oscillations [6], persistent currents [7], etc. The study of these phenomena is becoming increasingly important because mesoscopic, several nanometers in size, elements are the base of this century's electronics and are likely to revolutionize many areas of human activity, such as medicine, biotechnology, and information processing [2,3,8]. Although the electric transport in mesoscopic systems has been mainly studied during the past 20 years, the thermal transport has also attracted some attention very recently [9,10]. Yet, very little is known about the thermodynamic and thermal behavior of mesoscopic systems (i.e., behavior of their entropy, specific heat, etc.). Meanwhile, thermodynamics of nanostructured systems, new phase transitions intrinsic for them [11,12], the energies needed for their heating, the heat released when the system changes its state, will certainly be important in numerous future applications of nanoelectronic devices [8].

In the present Letter we report highly sensitive specific heat measurements performed on the simplest mesoscopic system—a superconducting loop of size comparable to the superconducting coherence length $\xi(T)$ in a magnetic field. We show that even this simple system exhibits behavior that differs substantially from that observed in macroscopic superconductors. More precisely, we observe multiple phase transitions between states with different numbers of magnetic vortices in the increasing magnetic field, accompanied by discontinuities of the specific heat as small as only a few thousands of k_B . These mesoscopic phase transitions are due to the entrance of superconducting vortices into the sample and have recently been observed in superconducting loops similar to ours by susceptibility measurements [13] and by Hall magneto-

metry [14,15]. Similar phenomena have been demonstrated to exist in mesoscopic disks [16,17].

Our sample is composed of 450 thousand nominally identical, noninteracting [18] aluminum square loops (size = $2\ \mu\text{m}$, $w = 230$ nm arm width, $d = 40$ nm thickness, separation of neighboring loops = $2\ \mu\text{m}$, total mass of the sample $m = 80$ ng), patterned by electron beam lithography on a suspended sensor composed of a very thin ($4\ \mu\text{m}$ thick) silicon membrane and two integrated

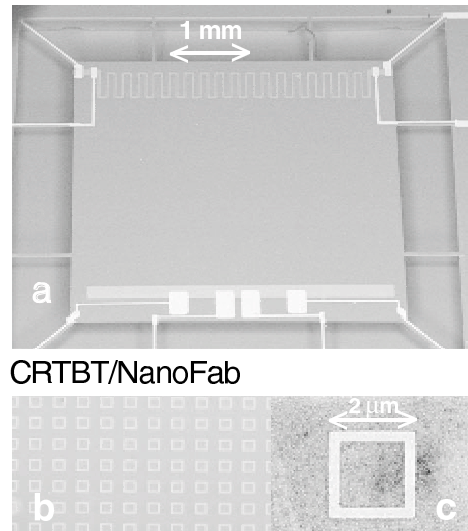


FIG. 1. (a) The suspended attojoule thermal sensor. The copper heater and the NbN thermometer can be distinguished in the upper and in the lower parts of the silicon membrane, respectively. The mesoscopic samples are deposited on the surface of the sensor between the heater and the thermometer by e -beam lithography. (b) Scanning electron microscope (SEM) image of the array of superconducting loops. (c) SEM image of a single aluminum superconducting loop.

transducers: a copper heater and a niobium nitride thermometer [20] (see Fig. 1). The setup is cooled below the critical temperature T_c of the superconducting transition by a ^3He cryostat, and then its specific heat is measured by ac calorimetry. The technique of ac calorimetry consists in supplying ac power to the heater, thus inducing temperature oscillations of the thermally isolated membrane and thermometer [20]. For the operating frequency in the middle of the “adiabatic plateau” [20] (in our case, the frequency of temperature modulation is $f \approx 250$ Hz), the temperature of the system “sensor + sample” follows variations of the supplied power in a quasiadiabatic manner, allowing measurements of the specific heat C with a resolution of $\delta C/C \approx 5 \times 10^{-5}$ for signal integration times of the order of 1 min. This makes it possible to measure variations of the specific heat as small as 10 fJ/K (which corresponds to several thousands of k_B per loop), provided that the specific heat of the sensor (silicon membrane, heater, and thermometer) is reduced to about 10–100 pJ/K. Since the temperature oscillates

with a typical amplitude of a few mK, our experimental apparatus can detect energy exchanges of only a few aJ at the lowest temperature of 0.6 K used in our experiments.

In the absence of magnetic field, a discontinuity of the specific heat is observed at $T_c = 1.2 \pm 0.02$ K, corresponding to the superconducting transition of the sample. Once the sample is in the superconducting state, we keep the temperature constant and turn on the magnetic field $\mathbf{H}$ directed perpendicular to the loops’ planes. The field is then varied very slowly (a typical run from 0 to 20 mT takes 10 h), and the specific heat C of the sample is measured for each value of H . Close to T_c (above $T = 0.93T_c$) C exhibits monotonic behavior with H without any detectable regular fine structure, whereas below $T = 0.93T_c$ we observe oscillations of $C(H)$ with a period of approximately 0.58 mT (see Fig. 2). The field $H \sim 20$ mT destroys superconductivity and produces a large jump ΔC of the specific heat. The periodic character of specific heat variations is even more evident when looking at the Fourier transform of the data [see Fig. 2(c)] exhibiting a well-defined peak at $1/H \approx 1.72 \text{ mT}^{-1}$. The observed period of oscillations of 0.58 mT corresponds to the magnetic flux quantum $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb through a square of $1.89 \mu\text{m}$ side, which is roughly the size of our loops. At the same time, the amplitude of oscillations ~ 50 fJ/K corresponds to specific heat variations of $\sim 0.1 \text{ aJ/K}$ ($\approx 7500k_B$) per loop. A similar, periodic with the external magnetic field H , behavior of the magnetization M of superconducting loops and disks has been recently reported in Refs. [15,16]. From these measurements, oscillations of C versus H can be anticipated by using the Maxwell relation: $\partial C/\partial H \propto \partial^2 M/\partial T^2$, suggesting that periodicity of C with H is a signature of the entrance of vortices into the mesoscopic sample.

A detailed description of the oscillations of C with magnetic field can be obtained in the framework of the Ginzburg-Landau (GL) theory of superconductivity [21]. We consider a circular loop of the same average perimeter as the actual square loop and assume the GL coherence length at zero temperature $\xi(0) \approx 0.15 \mu\text{m}$, corresponding to the mean free path $\ell \approx 20$ nm measured independently. At a given magnetic flux Φ threading the loop, the superconducting order parameter takes the form $\psi(\mathbf{r}) = f_n(\rho) \times \exp(in\phi)$, where the vorticity n is a number of “giant” magnetic vortices in the loop and we use cylindrical coordinates with the z axis perpendicular to the plane of the loop. The specific heat of the loop $C = -T(\partial^2 F[\psi(\mathbf{r})]/\partial T^2)$, where $F[\psi(\mathbf{r})]$ is the GL free-energy functional, is shown in Fig. 3(a) by dashed lines for different values of vorticity n and for $T = 0.95T_c$. As follows from the figure, several values of vorticity are possible at a given value of Φ . In the thermodynamic equilibrium, the transitions between the states with vorticities n and $n + 1$ (so-called “giant vortex states”) occur at $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$, which minimizes the free energy and makes the specific heat to follow the lowest of curves corresponding to different n in Fig. 3. This results in oscillations of

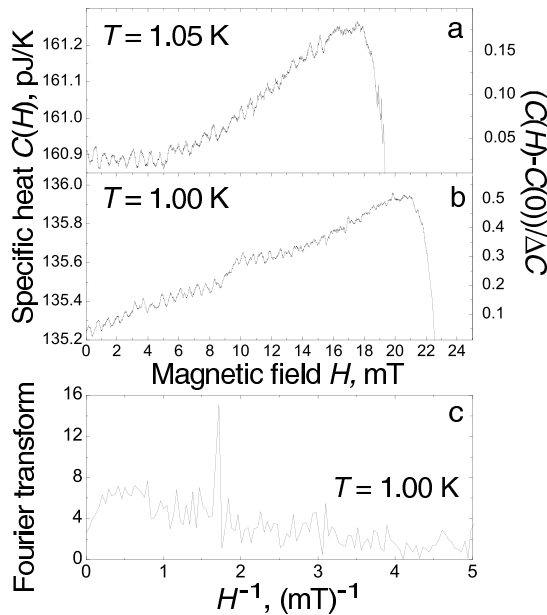


FIG. 2. Specific heat data at (a) $T = 1.05$ K and (b) $T = 1.00$ K. The right vertical axis shows the specific heat normalized by its jump ΔC at the critical field $H \sim 20$ mT where the transition to the normal state takes place (only a part of the jump is shown in the figure). For these measurements, the current through the heater is $4 \mu\text{A}$ and the current through the thermometer is $0.1 \mu\text{A}$. The amplitude of temperature oscillations measured at the thermometer is about 5 mK. When the magnetic field is varied, clearly seen oscillations of C appear with periodicity of 0.58 mT. This corresponds to the quantum of magnetic flux Φ_0 threading a square of $1.89 \mu\text{m}$ side. (c) Fourier transform of the signal at $T = 1.00$ K. The peak at $1/H = 1.72 \text{ mT}^{-1}$ corresponds to the periodicity of 0.58 mT seen in the data.

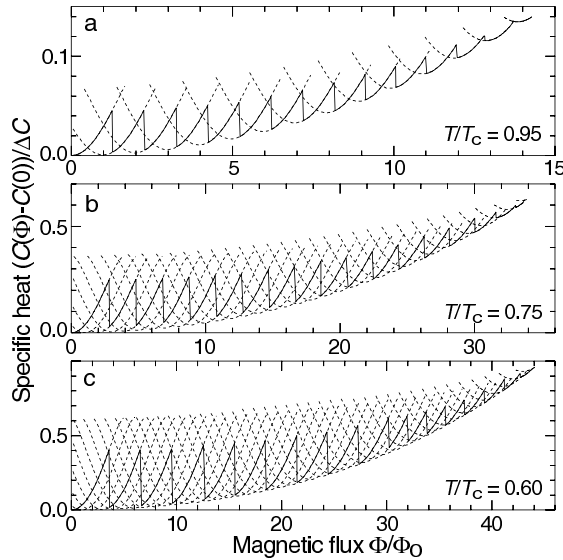


FIG. 3. Specific heat of a superconducting loop computed from the numerical solution of the Ginzburg-Landau equation in the increasing magnetic field and for three different temperatures (solid lines). Dashed lines correspond to states with constant vorticities ($n = 0, 1, 2, \dots$, from left to right). Φ is the magnetic flux threading the loop, Φ_0 is the magnetic flux quantum, the curves are normalized by the discontinuity ΔC of specific heat at the superconducting-to-normal transition that takes place at (a) $\Phi/\Phi_0 \approx 14.5$, (b) $\Phi/\Phi_0 \approx 34.0$, and (c) $\Phi/\Phi_0 \approx 44.0$.

$C(\Phi)$ with a period of Φ_0 , in agreement with the experiment. The amplitude of oscillations decreases when T approaches T_c , and hence the oscillations are likely to be masked by noise at T close to T_c , which explains why we did not succeed to observe any regular fine structure in C at $T > 0.93T_c$.

It is, however, not clear if during the experiment the superconducting loops always remain in the thermodynamic equilibrium as the magnetic field is varied. Once the flux Φ surpasses $(n + 1/2)\Phi_0$, the giant vortex state n becomes metastable and, although a state with lower energy ($n + 1$ state) exists, the latter is separated from the former by an energy barrier that can take a long time for the system to overcome [13,17]. As Φ is further increased, the height of the barrier decreases and finally the barrier vanishes. The state n then becomes unstable and one more giant vortex enters into the loop. To model this situation, we solve the GL equation for $\psi(\mathbf{r})$ by increasing the flux Φ in small steps and using the previous-step solution as a starting point of our relaxation-type algorithm. The resulting dependence of the specific heat on the flux exhibits discontinuities at values of Φ where giant vortices enter into the loop. The discontinuities are separated by $\Delta\Phi = \Phi_0$ and the curve $C(\Phi)$ has a characteristic asymmetric triangular shape [solid line in Fig. 3(a)]. Since no unambiguous signature of such a shape is observed in

the experimental data of Fig. 2, we conclude that at not too low temperatures (at least, above $T = 0.9$ K) our system always remains close to the thermodynamic equilibrium. This is probably due to the electromagnetic and thermal noises which provide sufficient energy for the system to overcome energy barriers between states with different vorticities well before one of the states becomes unstable.

The maximum number of giant vortices that can be hosted by a loop of radius R and arm width $w \lesssim \xi(T)$ can be found to be $n_{\max} \approx \sqrt{3}R^2/w\xi(T)$, yielding the field $H_{\max}$ at which oscillations of C should stop: $H_{\max} \approx \sqrt{3}\Phi_0/\pi w\xi(T)$. Our experiments show that the loop can remain superconducting up to H slightly exceeding $H_{\max}$, but the periodicity of C with H is lost beyond $H_{\max}$.

To study the behavior of superconducting loops at lower temperatures [and hence at smaller coherence lengths $\xi(T)$], we performed the measurements of the specific heat at $T = 0.85$ and 0.7 K (see Fig. 4). In contrast to Fig. 2, discontinuities of C are now clearly seen, testifying that the loops do not remain in thermodynamic equilibrium and explore metastable states. Another difference with Fig. 2 is that the periodicity of the signal is now a multiple of Φ_0 : $\Delta\Phi = 2\Phi_0$ at $T = 0.85$ K and $\Delta\Phi = 3\Phi_0$ at $T = 0.7$ K. Such “multiple flux jumps” or “flux avalanches” are signatures of simultaneous entrances of several (2 or 3)

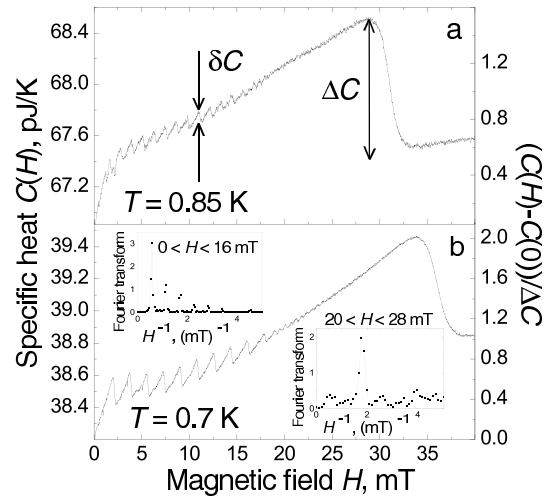


FIG. 4. Specific heat data at lower temperatures: (a) $T = 0.85$ K and (b) $T = 0.7$ K. The right vertical axis shows the specific heat normalized by its jump ΔC at the critical field where the transition to the normal state takes place. At $T = 0.85$ K, the periodicity of 2×0.58 mT ($2\Phi_0$ in terms of magnetic flux) is observed, whereas at $T = 0.7$ K (and at lower temperatures, down to $T = 0.6$ K) the periodicity of 3×0.58 mT ($3\Phi_0$) dominates. The insets show the Fourier transforms of the data for $0 < H < 16$ mT and $20 < H < 28$ mT with dominant components peaked at $1/H = 0.57$ mT $^{-1}$ and $1/H = 1.72$ mT $^{-1}$, respectively. Note the existence of higher harmonics due to the triangular shape of the signal at low field.

giant vortices into the loop and can be considered as nonequilibrium phase transitions between states with n and $m > n + 1$ giant vortices. Such transitions are also predicted by the GL theory [Figs. 3(b) and 3(c)] and have been recently observed in mesoscopic systems similar to ours by using the ballistic Hall micromagnetometry [14–16]. Note that although the observed jumps of specific heat are rather sharp, their width $\delta\Phi \sim 0.1\Phi_0$ is finite. This is due to slightly fluctuating geometric parameters of the loops, which therefore exhibit transitions between different giant vortex states at slightly different values of the applied magnetic field. Mutual inductance effects are expected to increase $\delta\Phi$ [19]. It is worthwhile to note that the discontinuities δC of C following from the theory are systematically larger than the measured ones, but both the theory and the experiment yield very similar results for δC normalized by the large discontinuity ΔC observed at the transition of the sample to the normal state (see Fig. 4 for the definitions of δC and ΔC). $\delta C/\Delta C$ is typically several percent for T close to T_c , but increases to $\sim 25\%$ for $T = 0.7$ K.

The data of Fig. 4 have been obtained for the magnetic field sweep rate of 2 mT/h, a 10 times faster run yielded identical results. However, for a 10 times slower field sweep, the finite lifetime of metastable states starts to play an important role, leading to a more complicated behavior of $C(H)$ (alternating Φ_0 , $2\Phi_0$, and $3\Phi_0$ jumps), which is a subject of ongoing study. The multiple flux jumps can be understood by studying the stability of the state with vorticity n with respect to an admixture of a state with a different vorticity $m > n$. In the increasing magnetic field, the instability first occurs for $m \simeq n + R/\sqrt{2}\xi(T)$, favoring typical flux jumps $m - n = 1$ for T close to T_c , when $\xi(T)$ is large and $R/\xi(T) \sim 1$, and $m - n > 1$ at lower temperatures, when $\xi(T)$ decreases and $R/\xi(T) > 1$. The multiple flux jumps are observed only in magnetic fields below $H \simeq 18$ mT, whereas at larger fields and up to $H_{\max}$ the single flux jumps are recovered [see the insets of Fig. 4(b)], in agreement with magnetic measurements [14]. Theoretical curves also show the tendency to smaller periodicity [$\Delta\Phi = 2\Phi_0$ instead of $\Delta\Phi = 3\Phi_0$ in Fig. 3(c)] at high magnetic fields.

In conclusion, the specific heat of mesoscopic superconducting loops is an oscillatory function of the external magnetic field and exhibits discontinuities (jumps) at the vortex entrance. Vortices enter an isolated loop one, two, or three at a time, depending on the temperature at which the experiment is performed. Definitely, the possibility of measuring the specific heat of nanoscale objects with very high accuracy opens quite interesting prospects in the field of mesoscale and nanoscale thermodynamics of superconducting as well as normal materials.

We acknowledge the valuable help from the Pôle de Biothermique et de Nanocalorimétrie (J.-L. Garden, E.

André, and P. Lachkar). We thank R. Maynard and G. Deutscher for discussions, and P. Brosse-Maron, T. Fournier, and Ph. Gandit for their help.

*Electronic address: Olivier.Bourgeois@grenoble.cnrs.fr

- [1] *Mesoscopic Phenomena in Solids*, edited by B.L. Altshuler, P.A. Lee, and R.A. Webb (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [2] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [3] *New Directions in Mesoscopic Physics (Towards Nanoscience)*, edited by R. Fazio, V.F. Gantmakher, and Y. Imry (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003).
- [4] W.A. Little and R.D. Parks, Phys. Rev. Lett. **9**, 9 (1962).
- [5] D.Yu. Sharvin and Yu.V. Sharvin, JETP Lett. **34**, 272 (1981).
- [6] R.A. Webb, S. Washburn, C.P. Umbach, and R.B. Laibowitz, Phys. Rev. Lett. **54**, 2696 (1985).
- [7] L.P. Lévy, G. Dolan, J. Dunsmuir, and H. Bouchiat, Phys. Rev. Lett. **64**, 2074 (1990).
- [8] *Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [9] K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, and M.L. Roukes, Nature (London) **404**, 974 (2000).
- [10] M.L. Roukes, Physica (Amsterdam) **B263**, 1 (1999).
- [11] P. Singha-Deo, J.P. Pekola, and M. Manninen, Europhys. Lett. **50**, 649 (2000).
- [12] A. Bezryadin, A. Buzdin, and B. Pannetier, Phys. Rev. B **51**, 3718 (1995).
- [13] X. Zhang and J.C. Price, Phys. Rev. B **55**, 3128 (1997).
- [14] S. Pedersen, G.R. Kofod, J.C. Hollingbery, C.B. Sorensen, and P.E. Lindelof, Phys. Rev. B **64**, 104522 (2001).
- [15] D.Y. Vodolazov, F.M. Peeters, S.V. Dubonos, and A.K. Geim, Phys. Rev. B **67**, 054506 (2003).
- [16] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, J.G.S. Lok, J.C. Maan, A.E. Filippov, and F.M. Peeters, Nature (London) **390**, 259 (1997).
- [17] B.J. Baelus, F.M. Peeters, and V.A. Schweigert, Phys. Rev. B **63**, 144517 (2001).
- [18] Although the interloop interaction can lead to interesting phenomena when the mutual inductance of neighboring loops is deliberately maximized by placing the loops very close to each other [19], we do not expect it to affect our results significantly because for our sample the mutual inductance ($\simeq -20$ fH) is much smaller than the self-inductance ($\simeq 5$ pH), the mutual magnetic flux always remains much smaller than Φ_0 , and the energy of magnetic interaction between loops is much smaller than the free energy of a single loop.
- [19] D. Davidović *et al.* Phys. Rev. Lett. **76**, 815 (1996); Phys. Rev. B **55**, 6518 (1997).
- [20] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, and J. Chaussy, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4191 (1997).
- [21] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (Dover, New York, 2004), 2nd ed.

Annexe E

F.R. Ong *et al.* Physica C 2007

Author's personal copy

Available online at www.sciencedirect.com

Physica C 466 (2007) 37–45

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

Fine frequency shift of single vortex entrance and exit in superconducting loops

Florian R. Ong ^{a,*}, Olivier Bourgeois ^a, Sergey E. Skipetrov ^b, Jacques Chaussy ^a,
Simona Popa ^c, Jérôme Mars ^c, Jean-Louis Lacoume ^c

^a *Institut Néel, CNRS, Laboratoire Associé à l'Université Joseph Fourier et à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 38042 Grenoble, France*

^b *Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés, Maison des Magistères, CNRS and Université Joseph Fourier, 38042 Grenoble, France*

^c *Laboratoire des Images et des Signaux, CNRS, Institut National Polytechnique de Grenoble and Université Joseph Fourier, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

Received 27 March 2007; received in revised form 9 May 2007; accepted 23 May 2007

Available online 16 June 2007

Abstract

The heat capacity C_p of an array of independent aluminum rings has been measured under an external magnetic field $\vec{H}$ using highly sensitive ac-calorimetry based on a silicon membrane sensor. Each superconducting vortex entrance induces a phase transition and a heat capacity jump and hence C_p oscillates with $\vec{H}$. This oscillatory and non-stationary behavior measured versus the magnetic field has been studied using the Wigner–Ville distribution (a time–frequency representation). It is found that the periodicity of the heat capacity oscillations varies significantly with the magnetic field; the evolution of the period also depends on the sweeping direction of the field. This can be attributed to a different behavior between expulsion and penetration of vortices into the rings. A variation of more than 15% of the periodicity of the heat capacity jumps is observed as the magnetic field is varied. A description of this phenomenon is given using an analytical solution of the Ginzburg–Landau equations of superconductivity.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 74.78.Na; 74.25.Dw; 74.25.Bt

Keywords: Mesoscopic superconductivity; Giant vortex states; Vortex nucleation/expulsion

1. Introduction

Thanks to recent evolutions in micro- and nano-fabrication processes, new devices are emerging which permit the study of the specific heat of mesoscopic systems even for samples having very small mass (typically under 100 ng) [1–6]. This kind of innovative sensor opens up a great possibility of studies which can be carried out on nanosystems. It enables the study of the phase diagram and the phase transitions specific to systems of small size. Indeed, the reduction of the dimensions of superconducting or mag-

netic systems leads to the appearance of new phase transitions [7], or mechanisms proper to quantum physics which can be studied from a thermal point of view [8–10]. More specifically, the study of vortex matter in nano-engineered arrays of mesoscopic superconducting systems is of particular interest. The effect of the geometry, the thickness of the film or the size of the system compared to a physical characteristic length scale can be studied from a thermal point of view in order to better understand the physics of vortex in extreme or particular conditions. In general calorimetry has the advantage of being sensitive to any energy level in the system. Magnetization for instance is sensitive only to the magnetic aspect of the sample. Through calorimetric measurements any phase transition whatever its origin is expected to exhibit a signature.

* Corresponding author.

E-mail addresses: florian.ong@grenoble.cnrs.fr (F.R. Ong), olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr (O. Bourgeois).

In a superconducting ring a supercurrent appears to screen or enhance a perpendicular external magnetic field (described by a vector potential $\vec{A}$), so as the fluxoid ϕ' is fixed to an integer multiple of $\phi_0 = h/2e$ (the superconducting quantum flux); ϕ' is then given by:

$$\phi' = \oint \left[\frac{m^*}{e^*} \vec{v}_s + \vec{A} \right] d\vec{l} = \oint \left[\frac{m^*}{e^*} \vec{v}_s \right] d\vec{l} + \phi = n\phi_0 \quad (1)$$

where m^* , e^* and $\vec{v}_s$ are, respectively, the mass, the charge and the velocity of the supercurrent carriers, ϕ is the magnetic flux threading the integration contour and n is an integer. The integer number n of fluxoid quanta in the ring is a good quantum number and can be seen as the number of vortices threading the ring, each vortex carrying a fluxoid quantum ϕ_0 . If this kind of systems has been widely studied theoretically [11,12] and experimentally [13] from an electrical point of view [15,14], by magnetic decoration [16] or through magnetization measurements [17,18], little is known about the thermal behavior of superconducting mesoscopic loops [4,5,19–21]. Here we report highly sensitive heat capacity measurements performed on an array of independent mesoscopic superconducting rings of size comparable to the superconducting coherence length $\xi(T)$ under an applied magnetic field.

In a previous paper (see Ref. [4]), we have already demonstrated that multiple phase transitions between states with different vorticities are accompanied by discontinuities of the heat capacity. Each vortex entrance (or expulsion) is associated to a mesoscopic phase transition from the n to the $n+1$ (or $n-1$) state, and as the magnetic field is increased, an oscillating heat capacity is measured with a periodicity corresponding to a flux quantum ϕ_0 threading a loop. Under specific conditions (lowest temperatures, zero field cooling) it was also shown that several vortices could enter or exit the loop at the same time, leading to oscillations of the heat capacity with a periodicity of $2\phi_0$ at 0.85 K and $3\phi_0$ at 0.70 K. An important feature distinguishing this article from Ref. [4] is that here we focus only on the $1\phi_0$ periodic oscillations of the heat capacity: even at lowest temperatures the system is prepared to have only a $1\phi_0$ periodic component. Indeed as it was already mentioned in Ref. [4], the magnetic history of the loops is very important and determines the way the sample behaves. If the magnetic field is swept from -40 mT down to zero even at 0.6 K the modulation of the heat capacity is ϕ_0 periodic. The $3\phi_0$ periodic signal as shown in Ref. [4] is evidenced *only* when the loops are cooled in zero field before the magnetic field is swept from zero to a high value of H . This hysteresis of the heat capacity of mesoscopic sample has been observed on many different situations; this behavior will be discussed in a forthcoming paper. Here we avoid the appearance of $2\phi_0$ and $3\phi_0$ periodic oscillations, in order to study the fine evolution of the periodicity of the heat capacity jumps with regard to the varying magnetic field and to its sweeping direction. The advantages of working at low temperature are the enhancement of the signal-to-noise ratio and the increase of the total number of vortices

a loop can host. We stress here that in Ref. [4] we studied the temperature and magnetic field ranges enabling the appearance of multiquanta transitions. It was shown that the pseudoperiod of the heat capacity versus magnetic flux $C(H)$ can take *discrete* values $n \times \phi_0$. In the present paper we focus on the $1\phi_0$ regime and show that the pseudoperiod of $C(H)$ is *continuously* changing as H is swept.

2. Experimental results and analysis

2.1. Heat capacity measurements

The sample studied in this work is composed of an array of $N = 4.5 \times 10^5$ identical non-interacting superconducting aluminum square loops (see the inset of Fig. 2: each loop has $2 \mu\text{m}$ side, $w = 230$ nm arm width, $d = 40$ nm thickness, for a total mass $m = 80$ ng of aluminum). The separation of neighboring loops is $2 \mu\text{m}$. The inter-loop interaction is neglected; we indeed do not expect it to affect our results significantly because for our sample the mutual inductance ($\simeq -20$ fH) is much smaller than the self inductance ($\simeq 5$ pH). Thus the mutual magnetic flux always remains much smaller than ϕ_0 , and the energy of magnetic interaction between loops is much smaller than the free energy of a single loop. We will consider in the following that all the thermal signals are additive, hence the measured heat capacity is N times the heat capacity of a single loop.

The N mesoscopic square loops are patterned by electron beam lithography on a home-made specific heat sensor and aluminum is deposited by thermal evaporation. The sensor [2,4] is composed of a large ($4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) and very thin ($5 \mu\text{m}$) silicon membrane suspended by 12 silicon arms. On this membrane, a copper heater and a NbN thermometer are deposited through regular photolithography. Resistances of these thin film transducers are measured by a four point probe technique. In the case of the Cu heater we can thus measure the power injected in the calorimeter. In the case of the thermometer the four wire measurement reduces the measuring noise, enabling the read out of very small temperature variations on which our specific heat measurement is based. Indeed using this device the total heat capacity can be measured by ac-calorimetry [22]. The principle of this technique lies in applying a sinusoidal current in the heater at the frequency f , resulting in oscillations of the temperature of the membrane at twice this frequency. Thus, when measuring the voltage response on the dc-biased thermometer one gets the amplitude δT_{ac} of the oscillations of the temperature and hence information about the thermal properties (thermal conductivity and heat capacity) of the silicon membrane and the nanosystems it contains. This method has been largely described in numerous publications [4,22,1,2]. The calorimetry setup is cooled down to 0.55 K using a ^3He cryostat.

The correct working frequency is obtained by measuring the response function $f \times \delta T_{\text{ac}}$ of the sensor. When this response is extremal, i.e. becomes independent of the frequency f , the system can be considered as quasiadiabatic

and then δT_{ac} is only related to the heat capacity and to known parameters (frequency f and injected power) [22]. We define the *adiabatic plateau* as the frequencies interval such as $f \times \delta T_{ac}$ is greater than 99% of its maximum. In our case, we obtain $f \in [108; 149 \text{ Hz}]$ at 0.6 K; in these conditions the thermal excitation is faster than the characteristic time of the heat loss to the thermal bath but slower than the heat diffusion time in the system (sensor and sample). The major advantage of working with lithographed loops is the high thermal contact between the nano-objects and the silicon sensor. In this quasiadiabatic limit, all superconducting loops can be considered as being at the same temperature. The amplitude δT_{ac} of the oscillations of temperature can be tuned between 1 and 15 mK depending on the working temperature and on the resolution needed for the measurements. The ac-calorimetry enables averaging of the measured signal, thus reducing the error bar for each measured data point. Typically by averaging over 10 s, this apparatus allows measurements of heat capacity within 10 fJ/K, which corresponds to an energy sensitivity as small as few atto-Joule (10^{-18} J).

The sensor is placed in the center of a large superconducting coil so that a tunable magnetic field $\vec{H}$ can be applied perpendicular to the plane of the loops. The area containing the loops is $2.5 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm}$ large, and the difference between the field on the axis and the field at the border of the sample has been calculated to be less than 0.1%. This is regarded as negligible and hence the field is considered as homogenous all over the sample surface. A heat capacity measurement at 0.75 K is shown on Fig. 1. The measurement is performed under a perpendicular magnetic field $\vec{H}$ swept from -45 to 45 mT at constant

temperature. Two major signatures of second order phase transition from the normal phase to the superconducting phase can be seen at -35 and 35 mT through a heat capacity jump of 0.75 pJ/K . Apart from these significant changes in the heat capacity, subsignatures appear at intermediate magnetic fields. As it is expanded in the insets of the Fig. 1, oscillations of the heat capacity can be observed with a period of approximately 0.6 mT . This magnetic field interval corresponds to one superconducting flux quantum ϕ_0 ($\phi_0 = \frac{h}{2e}$) threading a square of $1.86 \mu\text{m}$ side, a contour which is included in the volume of a single aluminum loop (see the inset of Fig. 2). As it was demonstrated earlier [4], each vortex entrance (or expulsion) changes the vorticity n by one, leading to a phase transition characterized by a heat capacity jump. As the flux through a loop is swept such phase transitions occur with a periodicity close to ϕ_0 and hence an oscillatory behavior appears. The amplitude of these oscillations ($\approx 20 \text{ fJ/K}$) is of the order of the measuring noise ($\approx 10 \text{ fJ/K}$ by averaging over 10 s). So the oscillations are hidden in the noise when looking directly at the raw data of Fig. 1. Oscillations appear more clearly (as shown in the insets of Fig. 1) by smoothing the raw signal through a 10-points adjacent-averaging process.

In order to better exhibit the oscillatory behavior, we perform a filtering of the background of the signal (general trend corresponding to low frequencies); then we calculate a Fourier transform of the oscillating signal isolated in this way. The result is presented in Fig. 2 where the modulus of the Fourier transform shows the oscillating contribution of the superconducting loops inside the superconducting area ($H = -30$ to 30 mT). A large peak is exhibited at the frequency $\nu = 1.65 \text{ mT}^{-1}$, but not much information can be extracted from this broad peak. Indeed since our aim is to study how vortices entrances or expulsions affect the

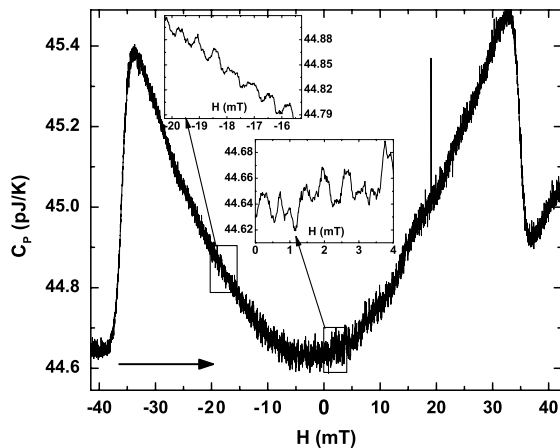


Fig. 1. Heat capacity measurement of the superconducting rings at 0.75 K. The heat capacity jumps at -35 and 35 mT correspond to the transitions between the superconducting state and the normal state. The insets focus on two areas after signal processing reducing the visible noise (10 points adjacent-averaging): small heat capacity oscillations appear to be superimposed on a slowly varying background. The arrow indicates that in this experiment the field is swept from -45 to 45 mT .

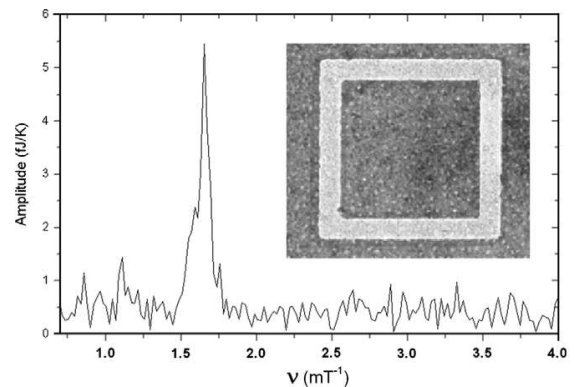


Fig. 2. Modulus of the Fourier transform of the signal shown in Fig. 1 windowed from $H = -30$ to 30 mT (superconducting part of the plot), after low pass filtering to remove the background. A large peak appears at the frequency $\nu = 1.65 \text{ mT}^{-1}$, which corresponds to one magnetic flux quantum in a square of $1.86 \mu\text{m}$ side. The inset shows an electron micrograph of one loop: the external side is $2.05 \mu\text{m}$ and the internal side is $1.65 \mu\text{m}$.

period of the signal as the field is swept, this single spectral representation is not adapted. In fact, to extract relevant information of a non stationary signal, one needs to have a signal processing tool with a high resolution in both magnetic field H and frequency domain (ν). Hence we will use a specific time–frequency representation, the Wigner–Ville distribution.

2.2. Signal processing

The magnetic field interval between two successive heat capacity jumps seems to evolve as the field is increased. This new feature, not mentioned in Ref. [4], is quite interesting if one wants to deeper understand the specific character of the metastability of the thermodynamic state in a superconducting ring. From electrical measurements on a mesoscopic superconducting disk, Baelus *et al.* have shown that the penetration and expulsion fields can depend on the measurement temperature [23]. Here we show that the penetration and expulsion fields depend on the magnetic history of the sample as well, i.e. they depend on the applied magnetic field and on its sweeping direction. In order to study how the periodicity of the $C_p(H)$ curves evolves as the magnetic field is varied, we use the Wigner–Ville distribution (WVD) [24], a time–frequency processing tool adapted to study non-stationary signals and giving a better resolution in frequency than a regular Fourier transform, especially when the characteristic frequency of the signal is changing continuously with time. For our data the role of time is played by the magnetic field.

The main purpose of the WVD is to image the energy distribution of a non-stationary signal in the time–frequency space. Because any tool based on simple Fourier transform needs to find an appropriate balance between time and frequency resolution, the WVD solves this problem by calculating

$$W_{C_p}(H, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_p\left(H + \frac{\tau}{2}\right) C_p\left(H - \frac{\tau}{2}\right) e^{-2i\pi\nu\tau} d\tau \quad (2)$$

where $C_p(H)$ is the heat capacity measured versus magnetic field. The WVD gives the best compromise between temporal and frequency resolutions. However, the WVD processing method has a disadvantage: the distribution is perturbed by the presence of cross-terms. These cross-terms emerge from interferences between characteristic frequencies. To resolve that problem, instead of using the raw definition given in Eq. (2) we use the smoothed pseudo Wigner–Ville distribution (SPWVD) given by

$$S_{C_p}(H, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| h\left(\frac{\tau}{2}\right) \right|^2 \times \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(s-H) C_p\left(s + \frac{\tau}{2}\right) C_p^*\left(s - \frac{\tau}{2}\right) ds \right] e^{-2i\pi\nu\tau} d\tau \quad (3)$$

where $h(\tau)$ is a short time window allowing a spectral smoothing to reduce cross-terms between shifted time

terms and $g(s-H)$ is a frequency window allowing a time smoothing to reduce cross-terms between shifted frequency terms. Several kinds of windows can be used (see Ref. [25]). In the same way as in classical spectral analysis, boxcar window function are prohibited, so we use in this work smoothing in time and frequency through Hanning windows [25]. By applying two Hanning windows (h and g) one gets the same result as a 2D convolution of the WVD by a 2D window. Consequently SPWVD causes a slight loss of resolution for the characteristic frequency but enables a strong attenuation of the cross-terms.

We use the SPWVD to analyse our $C_p(H)$ signal. An example is shown in Fig. 3. This is a density plot of $|S|$ in the H – ν plane; this SPWVD is calculated from the $C_p(H)$ data presented on Fig. 1. At a given magnetic field H (horizontal axis) the amount of power contained in the harmonic with frequency ν (read on the vertical axis) is given by a color code, from the deep blue for the lowest amplitudes to the red for the highest ones. No quantitative physics will be extracted from the amplitudes given by the color code, which is only used to localize the characteristic frequency read on the vertical axis. Roughly speaking, for a given field H , the ordinate of the red area is the local frequency of the signal in the vicinity of H , i.e. the inverse of the local periodicity of $C_p(H)$. Thus we clearly get the evolution of the periodicity in the vortex expulsion area (negative magnetic field) and in the vortex penetration area

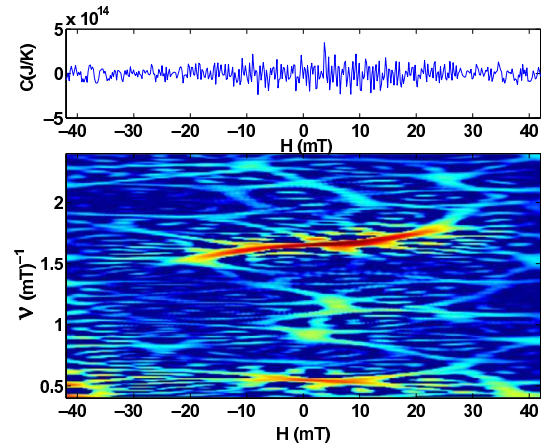


Fig. 3. This smoothed pseudo Wigner–Ville distribution (SPWVD) is calculated from the signal presented in Fig. 1 after low pass filtering to remove the slowly varying background. The upper part of the graph shows the heat capacity signal after subtraction of that trend. The lower part is the SPWVD of the signal (a magnetic field–frequency representation of the heat capacity data). The evolution of the periodicity versus the magnetic field appears clearly in the middle of the graph, where the frequency ν of the oscillations varies from 1.50 to 1.78 mT^{-1} , which represents more than a 15% change. The color code of this graph is only used to illustrate the difference in the calculated amplitude: from blue for the lowest amplitudes to red for the highest ones. (For interpretation of the references in color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(positive magnetic field): at -25 mT the local frequency is $(1.50 \pm 0.04) \text{ mT}^{-1}$ (i.e. the period is 0.67 mT) and at 25 mT the frequency reaches $(1.78 \pm 0.02) \text{ mT}^{-1}$ (period = 0.56 mT). The change of period of the heat capacity oscillations is thus above 15%. This is an illustration that all the jumps in the heat capacity observed in that kind of experiment are not directly related to one ϕ_0 , but are linked to the metastability of the thermodynamic states which will change with the applied magnetic field, and so with the number n of vortices in the loops. Either the periodicity of the jumps is not exactly an integer number of quantum magnetic flux ϕ_0 , or the contour through which the fluxoid is strictly quantized evolves with the magnetic field. This will be further discussed in the theory part of the article.

The non-stationarity of the signal does not depend on the temperature; closer to T_c the same observation can be made. It does not depend neither on the geometry because the same results have been obtained on circular superconducting rings of 1 and 2 μm in diameter. The crucial parameter is the sweeping direction of the applied magnetic field. If the absolute value $|H|$ of the field is decreased, the sample is in the situation where vortices are expelled outside the loops. The opposite behavior is obtained when vortices are penetrating the loops when $|H|$ is increased. We clearly illustrate that point in Figs. 4 and 5 (the analogues of Figs. 1 and 3) where the magnetic field is decreased from 40 mT. In this case, as the field is decreased, the frequency of the C_p jumps is increasing. This evidences the fact that the sweeping orientation of the field determines the evolution of that periodicity. The magnetic field sweep rate was the same (≈ 4.5 mT/h) when getting the data points of Figs. 1 and 4, and it can be varied between 1 and 20 mT/h without affecting the results.

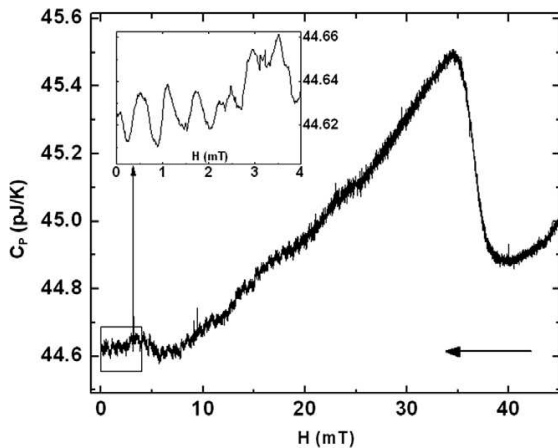


Fig. 4. Heat capacity measurement of superconducting rings at 0.75 K in decreasing magnetic field. The oscillations with a periodicity of $1\phi_0$ are expanded in the inset. The arrow indicates that in this experiment the field is swept from +45 to 0 mT.

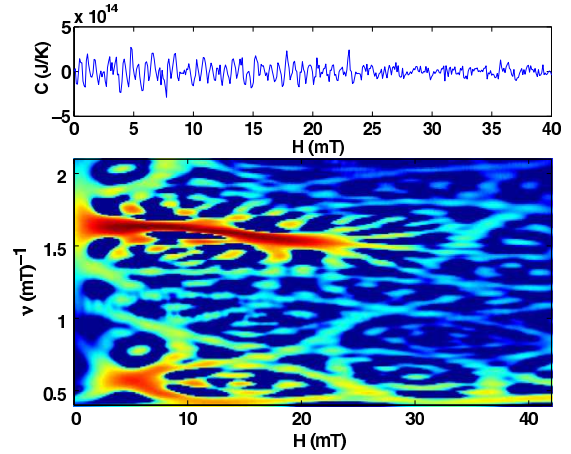


Fig. 5. This SPWVD is calculated from the signal presented in Fig. 4 after low pass filtering to remove the slowly varying background (upper part of the graph). The lower part is the SPWVD of that signal. The evolution of frequency versus magnetic field is inverted as compared to the case where the magnetic field is increased (see Fig. 3). The color code is the same as in Fig. 3. (For interpretation of the references in color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3. Theory

A reasonably good description of our experimental observations can be obtained in the framework of the Ginzburg–Landau (GL) theory of superconductivity [26]. In this theory the free energy density in the superconducting state f is written as:

$$f(\vec{r}) = f_{\text{normal}}(\vec{r}) + \alpha(T)|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right] \psi(\vec{r}) \right|^2 \quad (4)$$

where f_{normal} is the free energy density in the normal state that is assumed to be independent of the magnetic field $\vec{H} = \text{rot} \vec{A}$, $\psi(\vec{r})$ is the complex order parameter, m^* and e^* are the effective mass and charge of the carriers [26]. We assume $m^* = 2m$ and $e^* = 2e$, where m and e are the electron mass and charge, respectively, because the charge carriers in a superconductor are Cooper pairs. The coefficient $\alpha(T)$ changes sign at the superconducting transition $T = T_c$, while the coefficient $\beta(T)$ is always positive and depends on temperature only weakly (if at all). Eq. (4) should be integrated over the volume of the superconducting sample (loop in our case) to obtain its free energy F . For simplicity, we will consider a circular ring with a diameter R and the same average perimeter as the square loops studied in our experiments. This will allow us to obtain at least a qualitative understanding of the experimental results without too complicated mathematics [27]. When the magnetic field $\vec{H}$ is perpendicular to the plane of the ring, i.e. directed along the z -axis, $\vec{A} = \vec{e}_\phi H \rho / 2$. In addition, if the thickness d of the ring is much smaller than the magnetic field penetration

depth $\lambda(T)$, the magnetic field $\vec{H}$ can be considered equal to the external (applied) field.

Minimizing the free energy F by variational methods leads to the famous GL differential equation for $\psi(\vec{r})$ [26]. In Ref. [4], we have solved this equation numerically and have shown that this provides at least qualitative description of the experimental measurements. Here we will show that the problem can be treated analytically as well, provided that certain additional but reasonable assumptions are adopted. The central assumption is that both d and the width of the ring arm w are smaller than the GL coherence length $\xi(T)$. This allows us to neglect z - and ρ -dependences of the order parameter $\psi(\vec{r})$ and write $\psi(\vec{r}) = \psi(\phi)$. The free energy F is then minimized by $\psi_n(\vec{r}) = |\psi_n| \exp(in\phi)$ with integer n and [15]

$$|\psi_n|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} - \frac{1}{\beta} \frac{\hbar^2}{4mR^2} \left[(n - \phi)^2 + \left(\frac{n^2}{3} + \phi^2 \right) \left(\frac{w}{2R} \right)^2 \right] \quad (5)$$

Here we assumed that w is much smaller than the average radius R of the ring and kept only the leading terms in w/R ; ϕ stands for Φ/Φ_0 with $\Phi = H\pi R^2$ the magnetic flux through the ring and $\Phi_0 = h/2e$ the magnetic flux quantum. The state $\psi_n(\vec{r})$ is called ‘ n -giant vortex state’ because in this state, the ring hosts n magnetic vortices sharing the same core; we will also refer to it as ‘ n -vortex state’ or simply ‘state n ’ for brevity. The free energy F_n of the ring in the n -vortex state is:

$$F_n = -V \frac{\alpha^2}{2\beta} \left\{ 1 - \left[\frac{\xi(T)}{R} \right]^2 \left[(n - \phi)^2 + \left(\frac{n^2}{3} + \phi^2 \right) \left(\frac{w}{2R} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (6)$$

where $V = 2\pi Rwd$ is the volume of the ring and we introduced the GL coherence length $\xi(T)^2 = \hbar^2/4m|\alpha(T)|$.

By noting that $\alpha^2/2\beta = \mu_0 H_c(T)^2/2$ with $H_c(T)$ the thermodynamical critical magnetic field [26] and by using the empirical expressions [26] $H_c(T) = H_c(0)(1 - t^2)$, $\xi(T)^2 = \xi(0)^2(1 + t^2)/(1 - t^2)$ with $t = T/T_c < 1$, we can put Eq. (6) in the following form:

$$F_n = -V \frac{\mu_0 H_c(0)^2}{2} (1 - t^2)^2 \left(1 - \gamma_n \frac{1 + t^2}{1 - t^2} \right) \quad (7)$$

where $\gamma_n = [\xi(0)/R]^2 [(n - \phi)^2 + (n^2/3 + \phi^2)(w/2R)^2]$. From the condition $F_n = 0$ with $\phi \simeq n$ we estimate the maximum number $n_{\max}$ of magnetic vortices that can be hosted by a ring to be $n_{\max} \simeq \sqrt{3}R^2/w\xi(T)$. For the rings with parameters corresponding to our experiments ($T_c = 1.18$ K, $\xi(0) = 130$ nm, $w = 230$ nm, $R = 1.13$ μ m), we find $n_{\max} = 27, 37$, and 43 at $T = 1.00, 0.85$ K, and 0.75 K, respectively.

The heat capacity $C_p^{(n)}$ of the ring in the n -vortex state is obtained by differentiating F_n twice with respect to the temperature:

$$C_p^{(n)} = -T \frac{\partial^2 F_n}{\partial T^2} = V \frac{2T\mu_0 H_c(0)^2}{T_c^2} [\gamma_n^2 - 1 + 3t^2(1 + \gamma_n)^2] \quad (8)$$

We plot the heat capacity of the rings at $t = 0.95$ (such a choice will be explained in the following) in different n -vortex states as a function of normalized magnetic flux ϕ in Fig. 6 by dashed lines [lines are the same in both panels]. When the magnetic field is varied continuously while the temperature is kept fixed, (as in our experiments), the ring can exhibit transitions between states with different n . In an increasing magnetic field, for example, the transition from n - to $(n + 1)$ -vortex state becomes energetically favorable when F_n becomes larger than F_{n+1} . The points ϕ_n where these (phase) transitions occur can be therefore found from the condition $F_n = F_{n+1}$. This yields $\phi_n = (n + 1/2)(1 + w^2/12R^2)$, which appears to be exactly the points where $C_p^{(n)}$ and $C_p^{(n+1)}$ specific heat curves cross. In the thermodynamic equilibrium, therefore, the heat capacity $C_p(\phi)$ should follow the lowest of the dashed curves in Fig. 6, thus exhibiting periodic variations with magnetic field with a period $\phi_{n+1} - \phi_n = 1 + w^2/12R^2 \approx 1$, similar to what we observe in the experiments.

A closer inspection of experimental results (Figs. 1 and 4 and Ref. [4]) reveals that in some of our measurements the peaks of $C_p(H)$ appear more asymmetric than expected from the theory in the thermodynamic equilibrium,

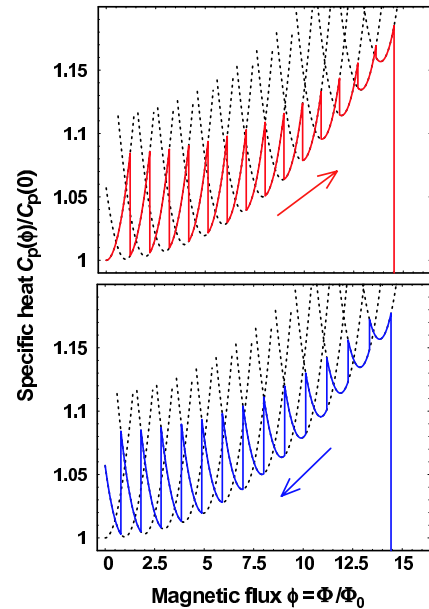


Fig. 6. Heat capacity of a superconducting ring calculated from the Ginzburg–Landau theory at $T/T_c = 0.95$. The ring is assumed to be circular with the same average perimeter as the square loop studied in the experiments and with the same arm width and thickness. Dashed lines correspond to giant vortex states with vorticity n . Transitions between consecutive n -vortex states taking place at ‘critical’ magnetic fluxes given by Eq. (10), yield the (red) solid curve in the upper panel in the increasing magnetic field and the (blue) solid curve in the lower panel in the decreasing magnetic field. The large jumps of the heat capacity at $\phi \simeq 14.5$ correspond to the normal–superconducting transition.

whereas in other measurements this asymmetry is not that striking. This suggests that at least in a part of our experiments the thermodynamic equilibrium is not reached. The rings exhibit a sort of non-equilibrium phase transitions, remaining in a state with a given number n of magnetic vortices beyond the ‘critical’ magnetic field $\phi_n/\pi R^2$, where the thermodynamic transition to the $(n+1)$ -vortex state should occur. To study such a possibility, we analyze the stability of the n -vortex state $\psi_n(\vec{r}) = |\psi_n| \exp(in\varphi)$ with respect to an admixture of a k -vortex state $\psi_k(\vec{r}) = |\psi_k| \exp(ik\varphi)$. Following Bezryadin *et al.* [7], we write the free energy corresponding to the state $\psi(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r}) + \eta\psi_k(\vec{r})$ as

$$F(\eta) = F_n + A\eta^2 + B\eta^4 \quad (9)$$

where $A = V|\psi_k|^2[\alpha + 2\beta|\psi_n|^2 + \gamma_k|\alpha|\xi(T)^2/\xi(0)^2]$ and $B = \beta|\psi_k|^4/2$. In contrast to Ref. [7], we do not take the limit $w \rightarrow 0$ in the above expressions and keep the terms of order $(w/R)^2$ (but not the higher-order ones because our analysis is still limited to $w \ll R$).

Because $B > 0$, for $A > 0$ the minimum of $F(\eta)$ is reached at $\eta = 0$. This corresponds to the situation when the n -vortex state is stable and any admixture of a different, k -vortex state is energetically unfavorable. In contrast, if $A < 0$, the minimum of Eq. (9) is reached for $\eta = \pm(-A/2B)^{1/2} \neq 0$. In this case, the admixture of the k -vortex state is energetically favorable and the n -vortex state becomes unstable. The condition $A = 0$ defines therefore an instability threshold (or a ‘superheating boundary’ [7,29]) of the state n .

Let us now apply the above stability analysis to our experimental situation in which the magnetic field is slowly varied and transitions between different giant vortex states are observed. It is reasonable to assume that the transition from a state n to a state k takes place when the former becomes unstable with respect to an admixture of the latter. Since in our experiments only transitions from n to $n+1$ (or to $n-1$, in decreasing field) states are observed, we put $k = n \pm 1$ and find that the n -vortex state becomes unstable if ϕ is increased above (decreased below)

$$\phi_n^\pm = n \mp 1 \pm \sqrt{2 + [R/\xi(T)]^2} \pm \left(\frac{w}{2R}\right)^2 \times \left\{ 1 - \frac{4/3 + [R/\xi(T)]^2/2}{\sqrt{2 + [R/\xi(T)]^2}} \mp n \left[1 \pm \frac{2n/3 \mp 4/3}{\sqrt{2 + [R/\xi(T)]^2}} \right] \right\} \quad (10)$$

The instability of the n -vortex state in an increasing magnetic field occurs at larger fields than the thermodynamic transition does, i.e. $\phi_n^+ > \phi_n$. Similarly, in a decreasing field one has: $\phi_n^- < \phi_n$ (note that Eq. (10) reduces to the result of Ref. [7] if we set $w = 0$). This suggests that in an experiment the ring can remain in the state n (which in this case becomes metastable) beyond the thermodynamic transition and up to the instability point where a jump to $n \pm 1$ state occurs. This is illustrated by solid lines in Fig. 6. These lines are obtained by following a given $C_p^{(n)}$ curve up to $\phi_n^\pm$ given

by Eq. (10) and then jumping to the next $C_p^{(n \pm 1)}$ curve. The resulting dependence $C_p(\phi)$ is close to the experimental one (Figs. 1 and 4). On Fig. 6, the temperature was set to $t = 0.95$. A lower temperature would have lead to multi-quanta transitions (see Ref. [4]). In our experiments – given a specific preparation of the sample as explained in the first section of this paper – we force the system to remain in the $1\phi_0$ oscillatory regime even at low temperatures. Thus, to compare our signals with the model we used in Fig. 6 a temperature leading to a $1\phi_0$ regime.

Eq. (10) can also be used to study the periodicity of the $C_p(H)$ dependence in more detail. The distance between consecutive instability points [jumps of $C_p(\phi)$] in the increasing magnetic field, $\Delta\phi_n^+ = \phi_n^+ - \phi_{n-1}^+$, and in the decreasing field, $\Delta\phi_n^- = \phi_{n+1}^- - \phi_n^-$, are found to be:

$$\Delta\phi_n^\pm = 1 - \left(\frac{w}{2R}\right)^2 \left[1 - \frac{2 \mp 4n/3}{\sqrt{2 + [R/\xi(T)]^2}} \right] \quad (11)$$

We see that the periodicity of heat capacity jumps is not constant but changes with n . In particular, in the increasing field the distance between consecutive jumps decreases, whereas in the decreasing field, on the contrary, the distance between jumps increases. This conclusion can be compared with the experimental results shown in Figs. 3 and 5. For this purpose we plot the inverse of $\Delta\phi_n^\pm$ as a function of n in Fig. 7 [30]. Since $1/\Delta\phi_n^\pm$ roughly corresponds to the position of the maximum of the Fourier transform of $C_p(H)$, the red solid line and the blue dashed line of Fig. 7 can be compared to Figs. 3 and 5, respectively. The predicted variation of the periodicity of heat capacity variations appears to be of the order of 10%, similarly to the experimentally observed values. Note that according to Eq. (11), the magnitude of this effect is controlled by the ratio w/R and that the effect disappears and the jumps of $C_p(\phi)$ become equally spaced in the limit $w \rightarrow 0$.

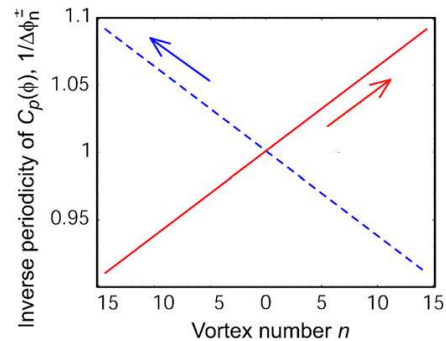


Fig. 7. Inverse periodicity of the heat capacity $C_p(\phi)$ [Eq. (11)] at $T/T_c = 0.95$ as a function of the magnetic vortex number n . The inverse periodicity increases with n in the increasing magnetic field (red solid line) and decreases with n in the decreasing magnetic field (blue dashed line). The tendency is the same as found experimentally (Figs. 3 and 5, respectively). The magnitude of the effect $\sim 10\%$ is also comparable to the measured one.

In the above analysis, we put $k = n \pm 1$, although nothing justifies such a choice. In general, solving $A = 0$ for ϕ with arbitrary k yields a (rather lengthy) expression for the critical magnetic fluxes at which the n -vortex state becomes unstable with respect to an admixture of the k -vortex state. In the limit $w/R \rightarrow 0$ these are

$$\phi_{nk}^{\pm} = 2n - k \pm \sqrt{2(n - k)^2 + [R/\xi(T)]^2} \quad (12)$$

As the magnetic field modulus increases (decreases) we expect a transition to a state with $k > n$ ($k < n$), and hence the ‘+’ (‘−’) sign should be chosen in Eq. (12). The state k with respect to which the instability occurs first can be estimated by searching for a minimum (maximum) of $\phi_{nk}^{\pm}$ as a function of k . This yields $k = n \pm R/\sqrt{2}\xi(T)$. We see therefore that at temperatures T close to T_c , when $\xi(T) \rightarrow \infty$ and $R/\xi(T) \lesssim 1$, transitions to the states $k = n \pm 1$ should indeed be favored. In contrast, at lower temperatures, when $\xi(T)$ becomes smaller than R , transitions to states $k = n \pm 2, n \pm 3$, etc. can occur. Such ‘multivortex jumps’ have indeed been reported in Ref. [4] and earlier in magnetic measurements of other groups [17,11]. They have also been analyzed theoretically [28]. This reminds us once again that these multivortex jumps or ‘flux avalanches’ are related to the existence of the metastable states and to the possibility for the system to remain in these states for a sufficiently long time.

Another important comment is connected with the stability analysis presented above. As first noted by Horane *et al.* [29], the stability analysis of a given n -vortex state $\psi_n(\vec{r})$ of a superconducting ring should not, in general, rely on a particular functional form [$\psi_k(\vec{r})$ in our case] of the perturbation. By fixing the latter, we unavoidably overestimate the stability of the state under consideration. Unfortunately, the full treatment of the stability problem appears to be mathematically too involved and we therefore have chosen to present a less general but much more physically transparent analysis here. Such an analysis still yields qualitatively correct conclusions.

4. Discussion

After the exposition of the experimental results, the data treatment and the development of the theoretical model describing our system, a deeper discussion of the main results is needed. Through the calculation of the SPWVD of the heat capacity signal versus magnetic field, it has been shown that the $C_p(H)$ oscillations are not stationary. The periodicity of the jumps strongly depends on the sweeping direction of the magnetic field (increasing or decreasing). From Figs. 3 and 5, it is clear that when magnetic vortices are expelled from the loops (by decreasing the absolute value of the magnetic field), the heat capacity jumps are far from each other, giving a low-frequency oscillation of $C_p(H)$. On the other hand, when the magnetic field is increased, vortices penetrate the loops and the jumps are closer and closer to each other, giving high-frequency heat

capacity oscillations. This non-stationarity of the heat capacity oscillations is not negligible because from the experimental data, as well as from the theoretical estimation, the variation of the periodicity can be greater than 10% between expulsion of the first vortex and the penetration of the last one.

In other words, and restraining our discussion only to positive magnetic fields, it can be said that as the field is increased, the system tends to spend less and less time in each successive giant vortex state. Furthermore, when the vorticity n becomes high it appears from Fig. 6 that the occupied states are the stable ones, in contrast to the low field regime where the system almost always evolves along metastable states. This means that the higher the vorticity n , the easier it is to add another vortex into the loop, until the critical field is reached and the superconductivity suppressed. Thus the energy barriers the systems has to overcome to jump from the n to the $n+1$ state tend to disappear at higher fields. In that last case, the contour through which the fluxoid is quantized is close to the external edge of the loop and the supercurrents are localized near the outer boundary of the superconductor, leading to the “traditional” picture of the giant vortex state regarded as a surface superconductivity state [31].

On the other hand, in decreasing field, when the first vortices are expelled out of the loops (high magnetic field), the successive jumps occur with a large period, meaning that metastable states can survive for a long time before the energy barrier between the n and $n-1$ states is suppressed. This feature is confirmed by Fig. 6: near the critical field the system spends more time in metastable states when vortices are expelled than it does in increasing field. In this situation the apparent contour through which the fluxoid is quantized is close to the inner boundary of the loop; the kinetic energy of the supercurrent carriers is higher than it would be if the system was in its ground state, where the supercurrents are localized at the outer boundary.

Furthermore, the differences between penetration and expulsion of vortices are enhanced due to the fact that in increasing field the surface barrier can be destroyed by surface defects, which is not the case in decreasing field [32]. This effect has not been taken into account in the theoretical work leading to Eq. (11), but it is in good agreement with the small deviation of the experimental data presented in Fig. 3 from the linear behavior predicted by Eq. (11) and Fig. 7.

5. Conclusions

We have studied the heat capacity behavior of an assembly of non-interacting superconducting loops in applied magnetic field. Heat capacity discontinuities are observed when the magnetic field is swept. The jumps are associated to vortex expulsion or vortex entrance in the loops. We have studied the variation of the periodicity of the heat capacity jumps versus the magnetic field. Using the signal

Author's personal copy

F.R. Ong et al. / Physica C 466 (2007) 37–45

45

processing tool based on Wigner–Ville distribution, we were able to image the variation of that periodicity versus the direction of the magnetic field sweep. As the field is increased, the vortices entering the loops are not submitted to the same barrier of energy as when the field is decreased and the vortices are expelled. The GL theory describes our experimental observations with reasonable accuracy.

Acknowledgements

We would like to thank E. André, P. Lachkar, J.-L. Garden, C. Lemonias, B. Fernandez, T. Crozes for technical support, P. Brosse-Marion, T. Fournier, Ph. Gandit and J. Richard for fruitful discussions and help. We thank the Région Rhône-Alpes for the PhD grant of F.R.O. and the IPMC (Institut de Physique de la Matière Condensée) of Grenoble for financing a part of this project.

References

- [1] O. Riou, P. Gandit, M. Charalambous, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 1501.
- [2] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 4191.
- [3] A. Lindell, J. Mattila, P.S. Deo, M. Manninen, J. Pekola, *Physica B* **284** (2000) 1884.
- [4] O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 057007.
- [5] F.R. Ong, O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, J. Chaussy, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 140503(R).
- [6] W. Chung Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *NanoLetters* **5** (2005) 1968.
- [7] A. Bezryadin, A. Buzdin, B. Pannetier, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 3718.
- [8] H.J. Fink, V. Grünfeld, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 1469.
- [9] A. Buzdin, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 100501(R).
- [10] P.H. Barsic, O.T. Valls, K. Halterman, *Condens. Mater.* (2005) 0512285.
- [11] D.Y. Vodolazov, F.M. Peeters, S.V. Dubonos, A.K. Geim, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 054506.
- [12] B.J. Baelus, F.M. Peeters, V.A. Schweigert, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 144517.
- [13] V.V. Moshchalkov, L. Gielen, C. Strunk, R. Jonckheere, X. Qiu, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, *Nature* **373** (1995) 319.
- [14] M. Morelle, V. Bruyndoncx, R. Jonckheere, V.V. Moshchalkov, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 064516.
- [15] X. Zhang, J.C. Price, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3128.
- [16] B. Pannetier, A. Bezryadin, A. Eichenberger, *Physica B* **222** (1996) 253.
- [17] S. Pedersen, G.R. Kofod, J.C. Hollingbery, C.B. Sorensen, P.E. Lindelof, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 104522.
- [18] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, J.G.S. Lok, J.C. Maan, A.E. Filippov, F.M. Peeters, *Nature* **390** (1997) 259.
- [19] P. Gandit, J. Chaussy, B. Pannetier, A. Vareille, A. Tissier, *Eur. Phys. Lett.* **3** (1987) 623.
- [20] O. Buisson, P. Gandit, R. Rammal, Y.Y. Wang, B. Pannetier, *Phys. Lett. A* **150** (1990) 36.
- [21] P. Singha deo, J.P. Pekola, M. Manninen, *Eur. Phys. Lett.* **5** (2000) 649.
- [22] P.F. Sullivan, G. Seidel, *Phys. Rev.* **173** (1968) 679.
- [23] B.J. Baelus, A. Kanda, F.M. Peeters, Y. Ootuka, K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 140502(R).
- [24] W.J. Mecklenbrauker, F. Hlawatsch, *The Wigner Distribution*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [25] F.J. Harris, *Proc. IEEE* **66** (1978) 51.
- [26] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, second ed., Dover, 2004.
- [27] V.M. Fomin, V.R. Misko, J.T. Devreese, V.V. Moshchalkov, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11703.
- [28] D.Y. Vodolazov, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054537.
- [29] E.M. Horane, J.I. Castro, G.C. Buscaglia, A. Lopez, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9296.
- [30] J.I. Castro, A. Lopez, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 224507.
- [31] We calculate $1/\Delta\phi_n^+$ up to second order in $(v/2R)$. This yields the same result as Eq. (1) but with an opposite sign in front of the second term.
- [32] D. Saint-James, P.-G. de Gennes, *Phys. Lett.* **7** (1963) 306.
- [33] C.P. Bean, J.B. Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 4.

Annexe F

F.R. Ong *et al.* PRB 2006

PHYSICAL REVIEW B **74**, 140503(R) (2006)

Thermal signatures of the Little-Parks effect in the heat capacity of mesoscopic superconducting rings

Florian R. Ong,^{1,*} Olivier Bourgeois,^{1,†} Sergey E. Skipetrov,² and Jacques Chaussey¹

¹*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier et à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 09, France*

²*Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés, Maison des Magistères, CNRS and Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 09, France*

(Received 14 April 2006; published 13 October 2006)

We present measurements of thermal signatures of the Little-Parks effect using a highly sensitive nanocalorimeter. Small variations of the heat capacity C_p of 2.5 millions of noninteracting micrometer-sized superconducting rings threaded by a magnetic flux Φ have been measured by attojoule calorimetry. This noninvasive method allows the measurement of thermodynamic properties—and hence the probing of the energy levels—of nanosystems without perturbing them electrically. It is observed that C_p is strongly influenced by the fluxoid quantization (Little-Parks effect) near the critical temperature T_c . The jump of C_p at the superconducting phase transition is an oscillating function of Φ with a period $\Phi_0 = h/2e$, the magnetic flux quantum, which is in agreement with the Ginzburg-Landau theory of superconductivity.

DOI: [10.1103/PhysRevB.74.140503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140503)

PACS number(s): 74.78.Na, 74.25.Bt, 74.25.Dw

Little and Parks^{1,2} demonstrated that the superconducting transition temperature of a hollow cylinder oscillates with the magnetic flux Φ threading it, the period of the oscillations being the magnetic flux quantum $\Phi_0 = h/2e$. More recently, a similar phenomenon was observed in doubly connected thin-film mesoscopic loops.³ The quantization of the fluxoid—the sum of the magnetic flux through a given surface and the circulation of screening supercurrents along the curve bounding this surface—was shown to be at the origin of the Little-Parks oscillations.^{3–5} To our knowledge, all available studies of Little-Parks oscillations involved resistance measurements and required *invasive* probing leads that fundamentally limited the implications of results, especially for nanostructured systems³ that can be easily perturbed by any external connections. In particular, surprising behavior can result from the strong influence of the biasing current.^{6,7} One way to get around this problem has been the use of the so-called ballistic Hall magnetometry.⁸

Recent experiments have shown that calorimetric and, more generally, thermal probing of electronic nanosystems can be an interesting and entirely *noninvasive* alternative to magnetic methods.^{9–12} This approach has the advantage of probing thermodynamic properties of the system directly and has the potential of providing irreplaceable information about energy levels of nanosystems and the nature of phase transitions or heat exchanges (including the single-phonon regime⁹) in nanometer-sized samples. In this paper we use the calorimetric approach to perform a contact-free study of the Little-Parks effect in mesoscopic superconductors. We demonstrate that the heat capacity of a mesoscopic thin-film superconducting ring is strongly affected by the fluxoid quantization. In a ring the jump ΔC_p of heat capacity at the second-order superconducting-to-normal (SN) phase transition exhibits an oscillatory behavior with Φ , similarly to what has been predicted theoretically for an infinitely long superconducting cylinder.¹³ The concavity of the curve $\Delta C_p(\Phi)$ is opposite to that expected for a cylinder—a difference that we are able to explain using the Ginzburg-Landau

(GL) theory of superconductivity. Our results constitute a direct experimental demonstration of the modification of system behavior at the second-order SN phase transition due to the reduced sample size. The magnitude of this modification can, in addition, be modulated by changing an external parameter (magnetic field). Such a behavior could be expected in many small systems, such as, for example, superconducting nano-grains.

Our calorimeter^{10,14} is made of a thin ($\approx 5 \mu\text{m}$) suspended silicon membrane ($4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) integrating two thin film transducers: a copper heater and a NbN thermometer. The space between the heater and the thermometer is used to replicate the nano-object (ring) to be studied as many times as possible, thus enabling the heat capacity signal of interest to rise out of noise. Our experimental method is based on scanning the heat capacity versus temperature or the applied magnetic field and measuring the heat capacity by ac-calorimetry:^{10,15} the temperature of the calorimeter membrane is forced to oscillate with an amplitude of $\approx 12 \text{ mK}$, allowing a sensitivity $\delta C_{\text{tot}}/C_{\text{tot}} \sim 5 \times 10^{-5}$ at 1 K, where C_{tot} is the heat capacity of the whole sample (nano-objects + membrane). In the present paper we study an array of $N = 2.47 \times 10^6$ aluminum rings (see the inset of Fig. 1) with, respectively, outer and inner diameters $D = 1.10 \mu\text{m}$ and $D_0 = 924 \text{ nm}$, arm width $w = 176 \text{ nm}$, thickness $d = 30 \text{ nm}$, total mass of the array 97 ng. The rings are deposited on the calorimeter membrane by thermal evaporation after patterning a monolayer of polymethyl methacrylate (PMMA) resist by e-beam lithography. The separation of $1.5 \mu\text{m}$ between the centers of neighboring rings ensures that their mutual magnetic interaction is negligibly weak,¹⁰ so that the heat capacity of the ensemble of rings is simply a sum of N identical individual contributions. The calorimeter is cooled down in a ³He refrigerator ($T = 0.5 \text{ K}$ to 10 K) equipped with a superconducting coil supplying a magnetic field $\mathbf{H}$ normal to the plane of the rings.

Because the superconducting contribution to the heat capacity $C_p(T, H)$ is the only contribution to the total measured

ONG *et al.*

PHYSICAL REVIEW B 74, 140503(R) (2006)

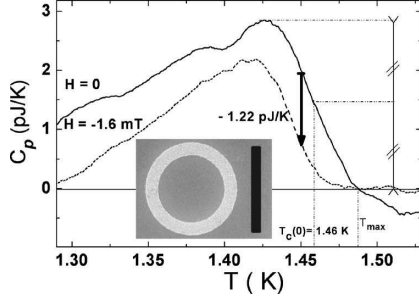


FIG. 1. Heat capacity versus temperature for magnetic fields $H=0$ (solid line) and $H=-1.60$ mT (dashed line). The superconducting to normal phase transition, which is spread over 50 mK, starts when $C_p(T)$ starts to decrease and ends at the first kink of the drop ($T=T_{\text{max}}$ for $H=0$). The critical temperature $T_c(H)$ is defined as the temperature at a half-height of the transition. The inset shows an electron micrograph of a single loop: the scaling bar is $1 \mu\text{m}$ long.

signal $C_{\text{tot}}(T, H)$ depending on the magnetic field, we determine it as $C_{\text{tot}}(T, H) = C_{\text{tot}}(T, H' > H_c(T))$ with $H_c(T)$ the critical magnetic field at temperature T . Figure 1 shows $C_p(T, H=0)$ and $C_p(T, H=-1.60$ mT). The SN transition takes place at $T \approx 1.46$ K and has finite width ~ 50 mK. The latter can be due to different issues: to the reduced volume of a single ring,^{16,17} to a spread in the geometrical parameters of the rings that we have measured to be below 3%, to the microscopic disorder, and also to the finite amplitude of temperature oscillations (12 mK) in our experiment, which is not negligible compared to the width of the transition. Figure 1 explains how we measure the two important parameters of the SN transition in a constant magnetic field: the critical temperature $T_c(H)$ and the discontinuity $\Delta C_p(H)$ of the heat capacity. The critical temperature at zero field $T_c(H=0) = 1.46$ K corresponds to a Pippard coherence length $\xi_0 = 1.9 \mu\text{m}$. The elastic mean free path l_e of the aluminum film was independently measured to be $l_e = 24$ nm. As $\xi_0 \gg l_e$, our sample is in the dirty limit, and hence the zero temperature coherence length is given by $\xi(0) = 0.85 \sqrt{\xi_0 l_e} = 182$ nm.

We now perform $C_{\text{tot}}(H)$ scans for many different but fixed temperatures T near the critical region $T = (1.00 \pm 0.05)T_c(H=0)$. Since the heat capacity of the addenda is independent of H , only the aluminum rings contribute to the H -dependent part of $C_{\text{tot}}(H)$. A typical scan is presented in Fig. 2. Starting at $H=20$ mT, we slowly decrease the field by small steps and measure $C_{\text{tot}}(H)$ at each H . Field cooled and zero field cooled scans show no difference. The large oscillations of $C_{\text{tot}}(H)$ in the range $|H| < 15$ mT are the major feature of Fig. 2. The period of these oscillations $\Delta H = (3.17 \pm 0.17)$ mT corresponds to one flux quantum Φ_0 through a circle of diameter $D_{\text{eff}} = (910 \pm 30)$ nm, which lies in between the inner and outer diameters of our rings. The Φ_0 -periodic oscillations of the heat capacity of the array of superconducting rings are a direct signature of the Little-Parks effect.

To highlight this aspect and to better expose the underlying physics, we will use the magnetic flux through a single

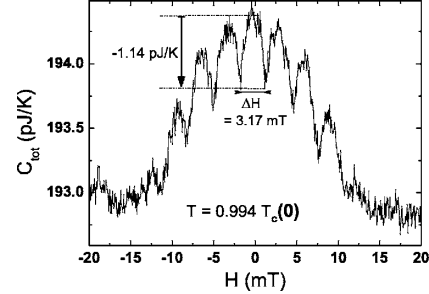


FIG. 2. Total heat capacity $C_{\text{tot}}(H)$ of the sample (aluminum rings + addenda) at $T=0.993T_c(0)=1.45$ K in decreasing magnetic field H perpendicular to the plane of the rings. The variations of C_{tot} with H are due only to the rings, since the response of the addenda is independent of H . The period $\Delta H=3.17$ mT of oscillations of $C_{\text{tot}}(H)$ corresponds to a quantum of flux Φ_0 through a circle of diameter $D_{\text{eff}}=910$ nm. The arrow shows the amplitude of C_{tot} variations when sweeping the field from 0 to $H=-1.60$ mT, and has to be compared to the size of the arrow on Fig. 1.

loop $\Phi = H\pi D_{\text{eff}}^2/4$ instead of H to measure the strength of the applied magnetic field from here on. $C_p(\Phi)$ reaches local maxima at $\Phi = n\Phi_0$ (n being an integer) and has sharp local minima at $n\Phi_0/2$. The amplitude of the oscillations of $C_p(\Phi)$ is about 1.14 pJ/K, which corresponds to 0.46 aJ/K $\approx 3 \times 10^4 k_B$ per ring. This value of amplitude is essentially built up by two distinct effects, as can be seen in Fig. 1, where the scans $C_p(T)$ are shown at two different values of H , corresponding to $\Phi=0$ and $\Phi=-\Phi_0/2$. First, we observe that $T_c(\Phi)$ decreases when $|\Phi|$ increases, thus yielding a smaller value of C_p at a given temperature. Second, the height $\Delta C_p(\Phi)$ of the heat capacity jump at $T_c(\Phi)$ is smaller at $\Phi = -\Phi_0/2$ than at $\Phi=0$. Both these features combine to give the measured value of the amplitude of heat capacity oscillations at a given temperature.

Figure 2 can be understood in the same way as the resistance traces $R(H)$ obtained by the Little-Parks effect pioneers for superconducting cylinders.^{1,2,5,18} The qualitative difference between $R(H)$ and $C_{\text{tot}}(H)$ is that in the latter case the branches of parabolas that build up the curve are turned upside down. It is important to emphasize that the observed oscillations of C_{tot} with H for temperatures close to T_c are not only due to the intrinsic dependence of the heat capacity of a superconducting ring on the applied magnetic field, but are also strongly affected by the finite width of the SN transition. To illustrate this issue, we present $C_{\text{tot}}(\Phi)$ for a set of different temperatures, all close to $T_c(\Phi=0)$, in Fig. 3. Well below the critical temperature, i.e. for $T \leq 0.97T_c(0)$, the oscillations of C_{tot} develop only at high magnetic fields approaching the critical field. As the temperature is increased, the oscillations become most pronounced around the zero magnetic flux point. If the temperature is raised above $T_c(0)$, the interval of magnetic fields where the oscillations are present shrinks and finally vanishes for $T > 1.02T_c(0)$. The fact that the oscillations of C_{tot} with Φ are still present at T slightly above $T_c(0)$ is due to the finite width of the SN transition and to our way of defining T_c (see Fig. 1).

THERMAL SIGNATURES OF THE LITTLE-PARKS...

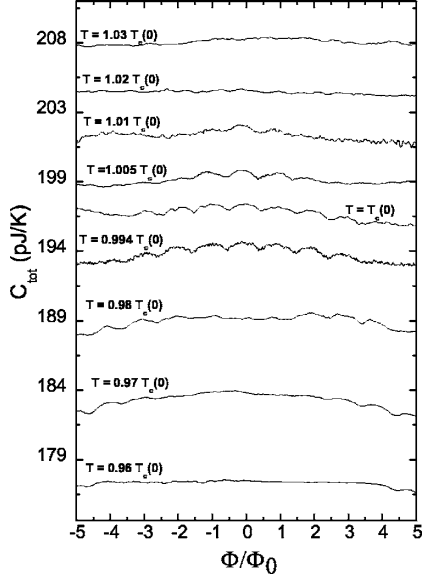


FIG. 3. Heat capacity C_{tot} of an array of superconducting rings as a function of magnetic flux Φ through a single ring for several fixed temperatures T , all close to $T_c(\Phi=0)=1.46$ K. For $T \leq 0.96T_c(0)$ there are no oscillations: the superconductivity is monotonously suppressed as $|H|$ increases up to the critical field $H_c(T)$. For $0.97T_c(0) \leq T \leq 0.98T_c(0)$, oscillations appear at high fields, around the transition areas $|H| \approx H_c(T)$. For $0.99T_c(0) \leq T < 1.01T_c(0)$, the oscillations are spread over a large region around $\Phi=0$, where 7 to 9 oscillations can occur. Above $T=1.01T_c(0)$, the oscillations get weaker and are present only in a close vicinity of $\Phi=0$, until they completely disappear for $T > 1.02T_c(0)$.

The ultimate manifestation of the Little-Parks effect in our thin-film superconducting rings can be obtained by measuring the dependence of the critical temperature T_c of the SN transition and of the jump $\Delta C_p(\Phi)$ of heat capacity at the transition on the magnetic flux Φ through a single ring. Figure 4(a) shows the phase boundary diagram $T_c(\Phi)$ that we obtained by performing scans similar to those shown in Fig. 1 at 28 different values of Φ . $T_c(\Phi)$ has been extracted from the position of the jump of heat capacity as illustrated in Fig. 1. The oscillations of T_c with Φ seen in the figure are the manifestation of the Little-Parks effect and have been previously observed by resistance measurements on superconducting cylinders^{5,18} and rings.³ Figure 4(a) is a *contact-free* measurement of the phase boundary $T_c(\Phi)$ because, in contrast to previous studies, we do not attach leads to our sample. The data of Fig. 4(a) can be compared to the phase boundary following from the Ginzburg-Landau theory of superconductivity:^{4,19}

$$T_c(\Phi) = T_c(0) \sqrt{\frac{1-\gamma}{1+\gamma}}, \quad (1)$$

where $\gamma = [2\xi(0)/\bar{D}]^2 \{ (n - \Phi/\Phi_0)^2 + [n^2/3 + (\Phi/\Phi_0)^2] (w/\bar{D})^2 \}$, $\bar{D} = (D + D_0)/2$ is the average ring diameter, $w \ll \bar{D}$

PHYSICAL REVIEW B 74, 140503(R) (2006)

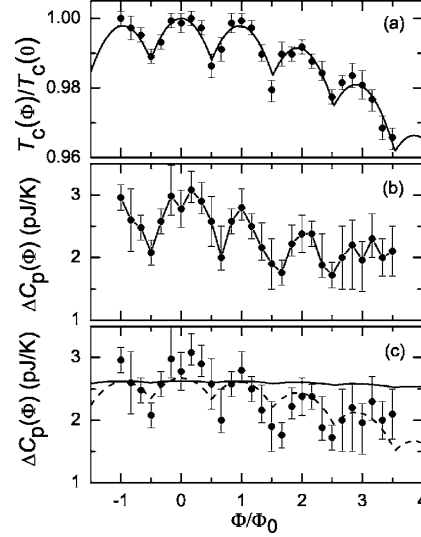


FIG. 4. (a) Experimental SN phase boundary of an aluminum ring (symbols). The error bars are due to the measurement noise and to the uncertainty when delimiting the transition region. The solid line is a fit to the data with $\xi(0)=98$ nm the only fit parameter. (b) Heat capacity jump at the SN transition $\Delta C_p(\Phi)$ versus the magnetic flux Φ through a single ring. (c) The best fit to the data of panel (b) (dashed line) is obtained with $\xi(0)=310$ nm; the solid line is for $\xi(0)=98$ nm following from the fit in panel (a).

is assumed, and n is an integer that maximizes T_c at a given Φ . To arrive at Eq. (1), we find the difference ΔF between the free energies of the ring in the superconducting and normal states by solving the GL differential equation for the complex order parameter $\psi(\mathbf{r})$, neglecting variations of the latter in the radial and axial directions and assuming that the magnetic field inside the sample is equal to the applied field.²⁰ These approximations are justified when the width w of the ring is smaller than the GL coherence length $\xi(T)$ and when the thickness d of the ring is smaller than both $\xi(T)$ and the magnetic field penetration depth $\lambda(T)$,^{21,22} which is the case in our experiments. $T_c(\Phi)$ is found from the requirement $\Delta F=0$. The best fit to our data with Eq. (1) is obtained with $\xi(0)=98$ nm [the solid line in Fig. 4(a)], which is smaller than the value of $\xi(0)$ estimated from the measurements of the elastic mean free path.

The discontinuity $\Delta C_p(\Phi)$ of heat capacity at $T_c(\Phi)$ is presented in Fig. 4(b). Despite the large error bars taking into account the noise and the uncertainty when delimiting the SN transition region, Φ_0 -periodic oscillations of $\Delta C_p(\Phi)$ are clearly visible. $\Delta C_p(\Phi)$ exhibits sharp minima at $\Phi = n\Phi_0/2$, similarly to $T_c(\Phi)$. The oscillatory behavior of $\Delta C_p(\Phi)$ also follows from the GL theory:

$$\Delta C_p(\Phi) = -T \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} = \Delta C_p(0) (1 - \gamma)^{3/2} \sqrt{1 + \gamma}. \quad (2)$$

This equation provides a reasonable fit to the data with $\xi(0)=310$ nm [see the dashed line in Fig. 4(c)], which is

ONG *et al.*PHYSICAL REVIEW B **74**, 140503(R) (2006)

three times larger than the value used in Fig. 4(a). Using $\xi(0)=98$ nm as in Fig. 4(a) yields a curve with the same periodicity, but with much smaller amplitude of oscillations [solid line in Fig. 4(c)]. Hence, the measured oscillations of ΔC_p with Φ appear more pronounced than could be expected theoretically. The reason for this discrepancy is not yet understood.

The oscillations of the discontinuity of heat capacity at the SN transition were studied theoretically for hollow, infinitely long cylinders.¹³ Although $T_c(\Phi)$ is given by the same Eq. (1) for both infinitely long cylinders and thin-film rings, $\Delta C_p(\Phi)$ exhibits very different behavior in the two cases; namely, for a cylinder, the parabolas constituting the $\Delta C_p(\Phi)$ curve in Fig. 4(c) would be turned upside down.¹³ This interesting difference between the ring and cylinder geometries comes from their very different flux entry/expulsion properties and appear to be correctly captured by the GL theory. This difference cannot be evidenced by simply measuring the SN phase boundary [Fig. 4(a)] because $T_c(\Phi)$ is expected to be the same for rings and cylinders.

In conclusion, we have applied a highly sensitive and contact-free calorimetric method to study the Little-Parks effect in mesoscopic superconducting rings. We have shown that the heat capacity of the rings, the critical temperature of the superconducting transition, and the jump of the heat ca-

capacity at the transition are strongly modulated by the external magnetic field and exhibit clear signatures of fluxoid quantization. The amplitude of the heat capacity jump ΔC_p at the SN transition oscillates with the magnetic flux Φ through a single ring with a period of the magnetic flux quantum Φ_0 . The observed concavity of the dependence of ΔC_p on Φ is dictated by the small (30 nm) thickness of the rings and is opposite to that expected for infinitely long cylinders.¹³ Repeating the measurements reported above for smaller rings [ring diameter down to or smaller than $\xi(0)$] could help to understand the peculiarities of Little-Parks in the so-called destructive regime.^{23,24} More generally, our results suggest that modern nanocalorimetry has unprecedented and largely unexplored potentials for the study of phase transitions in nanostructured systems.

We would like to thank E. André, P. Lachkar, J.-L. Garden, C. Lemonias, B. Fernandez, and T. Crozes for technical support; P. Brosse-Marion, T. Fournier, Ph. Gandit, and J. Richard for fruitful discussions and help; we thank the Région Rhône-Alpes and the Institut de Physique de la Matière Condensée (Grenoble) for financial support. The samples and sensors were fabricated at Nanofab and at the Pôle de Capteurs Thermométriques et de Calorimétrique.

*Email address: florian.ong@grenoble.cnrs.fr

†Email address: olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr

¹W. A. Little and R. D. Parks, Phys. Rev. Lett. **9**, 9 (1962).

²R. D. Parks and W. A. Little, Phys. Rev. **133**, A97 (1964).

³V. V. Moshchalkov, L. Gielen, C. Strunk, R. Jonckheere, X. Qiu, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, Nature (London) **373**, 319 (1995).

⁴M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd ed. (Dover, New York, 2004).

⁵R. P. Groff and R. D. Parks, Phys. Rev. **176**, 567 (1968).

⁶H. Vloeberghs, V. V. Moshchalkov, C. Van Haesendonck, R. Jonckheere, and Y. Bruynseraede, Phys. Rev. Lett. **69**, 1268 (1992).

⁷C. Strunk, V. Bruynseraede, C. Van Haesendonck, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, C.-J. Chien, B. Burk, and V. Chandrasekhar, Phys. Rev. B **57**, 10854 (1998).

⁸A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. M. Peeters, and V. A. Schweigert, Nature (London) **407**, 55 (2000); D. Y. Vodolazov, F. M. Peeters, S. V. Dubonos, and A. K. Geim, Phys. Rev. B **67**, 054506 (2003).

⁹K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock, and M. L. Roukes, Nature (London) **404**, 974 (2000).

¹⁰O. Bourgeois, S. E. Skipetrov, F. Ong, and J. Chaussy, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005).

¹¹W. C. Fon, K. C. Schwab, J. M. Worlock, and M. L. Roukes, Nano Lett. **5**, 1968 (2005).

¹²W. F. Giazotto, T. T. Heikkilä, A. Luukanen, A. M. Savin, and J. P. Pekola, Rev. Mod. Phys. **78**, 217 (2006).

¹³H. J. Fink and V. Grünfeld, Phys. Rev. B **23**, 1469 (1981).

¹⁴F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, and J. Chaussy, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4191 (1997).

¹⁵F. Sullivan and G. Seidel, Phys. Rev. **173**, 679 (1968).

¹⁶B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino, and R. Denton, Phys. Rev. B **6**, 1767 (1972).

¹⁷G. D. Zally and J. M. Mochel, Phys. Rev. Lett. **27**, 1710 (1971).

¹⁸L. Meyers and R. Meserve, Phys. Rev. B **4**, 824 (1971).

¹⁹M. Tinkham, Phys. Rev. **129**, 2413 (1963).

²⁰F. R. Ong, O. Bourgeois, S. E. Skipetrov, J. Chaussy, S. Popa, J. Mars, and J.-L. Lacoume (unpublished).

²¹A. Bezryadin, A. Buzdin, and B. Pannetier, Phys. Rev. B **51**, 3718 (1995).

²²X. Zhang and J. C. Price, Phys. Rev. B **55**, 3128 (1997).

²³Y. Liu, Yu. Zadorozhny, M. M. Rosario, B. Y. Rock, P. T. Carrigan, and H. Wang, Science **294**, 2332 (2001).

²⁴H. Wang, M. M. Rosario, N. A. Kurz, B. Y. Rock, M. Tian, P. T. Carrigan, and Y. Liu, Phys. Rev. Lett. **95**, 197003 (2005).

Annexe G

F.R. Ong *et al.* EPL 2007



A LETTERS JOURNAL EXPLORING
THE FRONTIERS OF PHYSICS

September 2007

EPL, **79** (2007) 67003
doi: 10.1209/0295-5075/79/67003

www.epljournal.org

Topology effects on the heat capacity of mesoscopic superconducting disks

F. R. ONG^(a) and O. BOURGEOIS^(b)

Institut Néel, CNRS-UJF - 25 av. des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

received 29 June 2007; accepted in final form 26 July 2007

published online 21 August 2007

PACS 74.78.Na – Mesoscopic and nanoscale systems

PACS 74.25.Bt – Thermodynamic properties

PACS 74.25.Dw – Superconductivity phase diagrams

Abstract – Phase transitions in superconducting mesoscopic disks have been studied over the H - T phase diagram through heat capacity measurement of an array of independent aluminium disks. These disks exhibit non-periodic modulations *vs.* H of the height of the heat capacity jump at the superconducting-to-normal transition. This behaviour is attributed to giant vortex states characterized by their vorticity L . A crossover from a bulk-like to a mesoscopic behaviour is demonstrated. C_p *vs.* H plots exhibit cascades of phase transitions as L increases or decreases by one unit, with a strong hysteresis. Phase diagrams of giant vortex states inside the superconducting region are drawn in the vortex penetration and expulsion regimes and phase transitions driven by temperature between vortex states are thus predicted in the zero-field-cooled regime before being experimentally evidenced.

Copyright © EPLA, 2007

Introduction. – The effect of the topology of mesoscopic samples on basic physical properties has been demonstrated [1]. On small systems many original effects [2] appear linked to the reduced size, such as enhanced surface effects, quantum phase coherence, phonon or electrons confinement or quantization of energy. However, properties of phase transitions likely to occur in nanosystems remain little explored. Heat capacity analysis is one of the most powerful tools to investigate every phase transition whatever its origin. For instance, the critical temperature of a superconducting nanograin or the Curie temperature of a magnetic aggregate are hard to define through magnetization measurements since large fluctuations smear out the relevant phase transition.

In the field of mesoscopic superconductivity, physics is dominated by the fluxoid quantization. For instance in the case of a thin doubly connected superconductor this constraint leads to physical properties that are flux periodic, the periodicity being $\Phi_0 = h/2e$, the superconducting flux quantum. The Little-Parks effect [3–5] is one of its more obvious manifestations. Oscillations with periodicity $n \times \Phi_0$ linked to the metastability of giant vortex states [6] have also been reported in doubly connected mesoscopic superconductors [7,8]. Dealing with

simply connected mesoscopic superconductors the physics becomes richer and far less trivial, since fluxoid quantization does not directly lead to flux periodic properties. A pioneering work in the late 1980s by Buisson *et al.* [9] has shown the effect of edge states of micron-sized disks on the critical temperature and on the magnetization, both exhibiting oscillations as a function of magnetic field. Later in the 1990s critical field of mesoscopic superconductors of various geometries and topologies have been studied both experimentally [1] and theoretically [10]. Ginzburg-Landau description is used and precise geometry of the system is taken into account through the boundary conditions of the order parameter on surfaces. In ref. [11] Geim *et al.* evidence size effects through magnetization measurements carried out on single disks far from T_c . The shape and the features of magnetization curves strongly depend on the value of the ratio $R/\xi(T)$, where R is the disk radius and $\xi(T)$ the superconducting coherence length. The order of the superconducting-to-normal (SN) phase transition is size dependent, and large radii disks exhibit first-order phase transitions inside the superconducting region. These transitions are attributed to the entrance or exit of individual vortices.

In this letter we present the first heat capacity study of phase transitions between vortex states in mesoscopic simply connected superconductors. Such

^(a)E-mail: florian.ong@grenoble.cnrs.fr

^(b)E-mail: olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr

F. R. Ong and O. Bourgeois

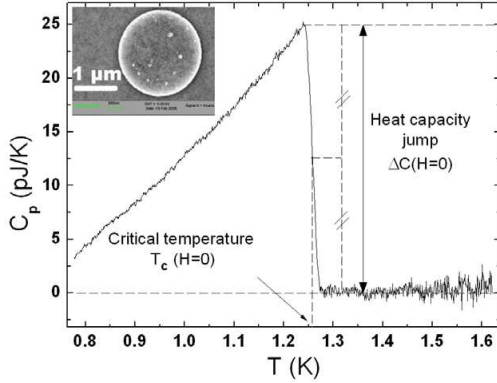


Fig. 1: (Color online) Main plot: heat capacity $C_{p,H=0}$ of superconducting aluminium disks *vs.* temperature under zero magnetic field. Critical temperature and height of the heat capacity jump at the superconducting-to-normal transition are extracted. Inset: SEM image of a single disk.

measurements have been reported only once in an unfruitful attempt [12] to investigate the paramagnetic Meissner effect [13–15]. Yet calorimetric investigation of such systems can bring an innovative and complementary point of view on these systems [5,8,15], and recent progress in nanocalorimetry [8,16] makes it now possible to measure the heat capacity of submicron-sized systems. In this work we show that the heat capacity C_p has a non-trivial behaviour under an applied magnetic field $\mathbf{H}$. Heat capacity curves *vs.* T or H are found to depend on the number of vortices threading a single disk, and the entrance or exit of a vortex causes a C_p slip from one curve to another one. This effect is particularly striking when looking at the height $\Delta C(H)$ of the C_p jump at the SN transition when sweeping the temperature under fixed H . Indeed $\Delta C(H)$ is strongly modulated and encounters sharp non-periodic discontinuities. To interpret this behaviour we draw the full phase diagrams of these giant vortex states describing the order parameter in the disks, both in increasing and decreasing fields, and we discuss the stability of these states under different situations of magnetic-field history (zero-field-cooled and field-cooled regimes).

System and apparatus. – The sample studied in this work is composed of an array of $N = 4.02 \times 10^5$ aluminium disks of radius $R = 1.05 \mu\text{m}$ and of thickness $e = 160 \text{ nm}$ (see inset of fig. 1), giving a total aluminium mass of 603 ng. Despite their large number all the structures have the same geometric parameters within the measurement accuracy of the scanning electron microscope ($\approx 10 \text{ nm}$). Furthermore, the separation of $2 \mu\text{m}$ between two adjacent disks' edges ensures that the disks are non-interacting and that the thermal signals are additive. These two points ensure that the measured C_p of the aluminium is N times the heat capacity of a single disk, all the disks

being considered identical. From an independent measure of the mean free path we estimate the Ginzburg-Landau coherence length at zero temperature to be $\xi(0) \approx 0.17 \mu\text{m}$, and so $R/\xi(0) \approx 6$ and $e/\xi(0) \approx 1$, a geometry that should prevent the appearance of multivortex states [17,18].

The N mesoscopic disks are patterned by electron beam lithography on a homemade specific heat sensor and aluminium is deposited by thermal evaporation. The sensor [8,19] is composed of a large ($4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) and thin ($10 \mu\text{m}$) silicon membrane suspended by twelve silicon arms. On this membrane, a copper heater and a NbN thermometer are deposited through regular photolithography. Resistances of these thin film transducers are measured by a four-point probe technique, enabling the measurement of the total heat capacity by ac-calorimetry [20]. This method has been largely described in numerous publications [8,19–21]. The calorimetry setup is cooled down to 0.55 K using a ^3He cryostat and is placed in the center of a large superconducting coil so that a homogenous magnetic field $\mathbf{H}$ can be applied perpendicular to the plane of the disks. We reach the quasiadiabatic conditions [20] for a heating current of frequency $f \approx 765 \text{ Hz}$ at 1 K. The amplitude δT_{ac} of the oscillations of temperature is set in the range from 1 mK to 20 mK depending on the working temperature and on the resolution needed for the measurements. The ac-calorimetry enables averaging of the measured signal: typically by averaging over 10 seconds, this apparatus allows measurements of heat capacity within 10 femto-joule per kelvin.

Heat capacity *vs.* temperature under fixed magnetic field. – In this section we study the influence of a constant perpendicular magnetic field on the shape of the superconducting transition (critical temperature, height, width). The sample is cooled after the field H is applied (FC regime) and we measure its heat capacity *vs.* T . Our aim here is to study the dependence on H of the discontinuity ΔC of heat capacity at the SN transition. In a bulk geometry ΔC is monotonous with H whereas in a doubly connected superconductor Φ_0 -periodical modulations of $\Delta C(H)$ have been reported [5]. To access ΔC from our raw data we have to extract the contribution $C_{p,H}(T)$ of the superconducting aluminium to the total heat capacity (normal Al + superconducting Al + *addenda*) directly measured by our apparatus. This is achieved by subtracting the heat capacity recorded under a high magnetic field that destroys superconductivity, as was explained in ref. [5]. The heat capacity $C_{p,H=0}(T)$ of the superconducting aluminium under zero magnetic field is shown on fig. 1. Increasing or decreasing T scans show no difference whatever the applied field. From this curve we can extract the height $\Delta C(H)$ of the heat capacity discontinuity at the SN transition, and the critical temperature T_c which is defined at the middle height of the C_p jump.

We perform $C_{p,H}(T)$ measurements for several fixed magnetic fields H ranging from -0.5 to 7.2 mT in the FC

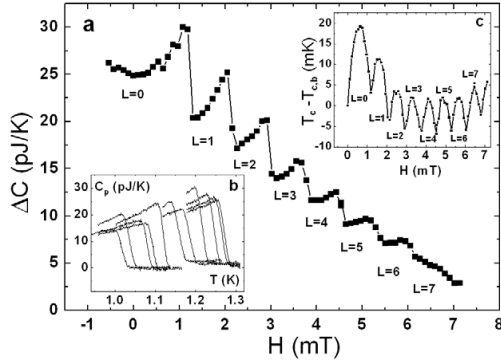


Fig. 2: a) Height $\Delta C(H)$ of the heat capacity discontinuity at the SN transition. b) $C_{p,H}(T)$ plots under fixed magnetic fields ranging from 0 mT (right curve) to 3.3 mT (left curve); the i -th curve from the right has been scanned under $H = (i - 1) * 0.33$ mT in the field-cooled (FC) regime. c) Critical temperature $T_c(H)$ after removing a bulk-like linear trend $T_{c,b}(H)$ in order to highlight the oscillating component.

regime. Such scans are shown in fig. 2b for $H = 0$ (right curve) to 3.3 mT (left curve). As H is increased we observe an original behaviour at the SN transition: as the critical temperature $T_c(H)$ regularly decreases, the heat capacity discontinuity $\Delta C(H)$ is measured and presented in fig. 2a: discontinuities of $\Delta C(H)$ are clearly evidenced. Heat capacity measurements on doubly connected mesoscopic superconductors (rings) have shown a modulation of $\Delta C(H)$, but no such discontinuities occurred [5]. In ref. [15] a modulated $\Delta C(H)$ was calculated for disks and no discontinuity was predicted; but the calculation was based on the linearised Ginzburg-Landau equations and the system was considered 2D. In our case, the thickness e is close to the penetration length of the field ($\lambda(0) \approx 70$ nm) so we cannot assume a homogenous magnetic field inside the disks. A full 3D treatment of the Maxwell equations coupled to complete Ginzburg-Landau equations is required [22].

Fine measurements of the critical temperature of the disks reveal a non-monotonic dependence of $T_c(H)$ which is superimposed on a bulk-like linear trend $T_{c,b}(H)$. This feature is enhanced in fig. 2c, where this linear background has been removed. Discontinuities of $\Delta C(H)$ and of dT_c/dH occur at the same magnetic fields. These modulations appear to be non-periodical, contrary to the rings' case: the pseudoperiod of the first modulation corresponds to $1.9\Phi_0$, where $\Phi_0 = h/2e$ is the superconducting flux quantum calculated through the edge of a disk. As H increases the pseudoperiod decreases and tends towards a constant value of $1.5\Phi_0$ at large H , which is in agreement with $T_c(H)$ measurements performed by resistance measurements in ref. [1]. This non-periodicity is due to the fact that the fluxoid is quantized through a non-rigid contour as it would be in a ring-like geometry [5,8].

At large magnetic fields the simply connected behaviour (constant periodicity) is recovered since the disks are composed of normal metal in the center, the superconductivity being confined on the edge of the superconductors.

Indeed from ref. [1] it appears that parabola-like branches in the SN phase diagram $T_c(H)$ (fig. 2c) correspond to discrete L states of the angular momentum, where the so-called vorticity L is an integer. According to the geometry of the disks (large thickness) the authorized states minimizing the Ginzburg-Landau free energy are giant vortex states [6,17], whose order parameter has the form $\Psi(\mathbf{r}) = f(z, r)\exp(iL\theta) = f(r)\exp(iL\theta)$ since the thickness e is smaller than $\xi(T) \approx 1 \mu\text{m}$ at 1 K. L is the number of single vortices threading a single disk and corresponds to the number of fluxoid quanta trapped in. A giant vortex state is a state of edge superconductivity. Indeed L vortices share the same core so superconductivity is located near the boundary of the disks. Such a state is not stable in a bulk geometry where vortex-vortex repulsion is not balanced by the vortex-edge repulsion that has to be taken into account in a mesoscopic superconductor. Thus, discontinuities of $\Delta C(H)$ in fig. 2b correspond to jumps between successive L states: as the sample is cooled below its critical temperature under an applied magnetic field H , the disks transit from normal state to a superconducting state with vorticity L only depending on H , and remain in this L state as temperature is decreased. This issue will be made clearer in the following. Then as $C_{p,H}(T)$ is scanned by increasing T we eventually measure $C_{p,H,L}(T)$ at a fixed H and L .

The strong modulations of $\Delta C(H)$ in fig. 2a show that heat capacity can be modulated by an external parameter, here the magnetic field. A consequence is that heat capacity loses its additive property in a mesoscopic superconductor, and more widely in a mesoscopic system. Indeed if one calculates the specific heat of a given mesoscopic superconductor by dividing its heat capacity by its mass, one would obtain a different result depending on the way the system is structured: simply or doubly connected, square or ring etc. Thus, the intensive *specific heat* has no sense at the mesoscale. This original property of small systems has been proposed in ref. [5] but the large error bars due to the small measured mass made this point controversial. In the present work non-additivity of the heat capacity in small systems is unambiguously evidenced. Furthermore, the influence of the topology on the heat capacity of a mesoscopic superconductor appears clearly when the shapes of $\Delta C(H)$ on disks (fig. 2a) and on rings [5] are compared.

Another mesoscopic effect lies in the temperature broadening ΔT of the SN transitions on the $C_{p,H}(T)$ plots. ΔT is plotted *vs.* H in fig. 3. For a small applied field ($H < 3$ mT) the width $\Delta T \approx 30$ mK is field independent and has two main origins: the measurement process itself which averages the heat capacity over ≈ 20 mK, and the slight dispersion in the geometrical parameters of the

F. R. Ong and O. Bourgeois

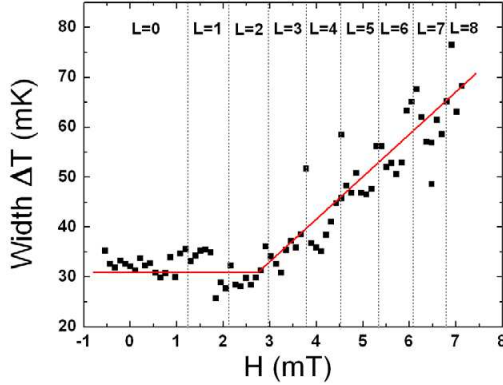


Fig. 3: (Color online) Width of the SN transition on $C_{p,H}(T)$ plots around $T_c(H)$. L is the H -dependent vorticity describing the state of the disks. In the region $L = 1$ we observe a crossover from a bulk-like behaviour to a mesoscopic behaviour.

disks. As the field is increased beyond 3 mT, ΔT starts to grow: there is a crossover between a situation where $C_{p,H}(T)$ has a discontinuity at T_c and another one where the SN transition is smeared out. From ref. [15] we interpret this as a crossover from a bulk-like behaviour to a mesoscopic behaviour. Indeed at low field surface effects can be neglected since edges are taken into account only through a boundary condition that becomes irrelevant in the absence of field [15]; thus, we expect a sharp discontinuity characteristic of second-order phase transitions in bulk materials. At higher fields the constraint of vanishing supercurrents normal to surfaces becomes relevant and so a broadening of the transition appears which is characteristic of finite samples. From fig. 3 we state that this crossover occurs when two vortices have entered the disks (state $L = 2$); in zero field the mesoscopic nature of the disks cannot be evidenced by thermal measurements.

Heat capacity *vs.* magnetic field under fixed temperature. – In order to highlight the possibility of modulating the heat capacity of the mesoscopic disks with H , we perform the counterpart of previously described measurements: we fix the temperature before scanning the heat capacity $C_{p,T}(H)$ *vs.* magnetic field. An example is presented in fig. 4 for $T = 0.64$ K. We present $C_{p,T}(H)$ in increasing and decreasing magnetic fields. Starting from zero field, the disks first remain in the Meissner state ($L = 0$) until $H \approx 3.3$ mT where C_p suddenly shifts to a lower value: this C_p jump is the signature of the first-order phase transition $L = 0 \rightarrow L = 1$: at this point a vortex penetrates each disk. Then as the field is increased one can observe a cascade of successive phase transitions $L \rightarrow L + 1$, until the SN second-order transition occurring at H_{c3} (here we use H_{c3} instead of H_{c2} to express the critical field because the giant vortex states describing the order parameter are surface superconductivity states).

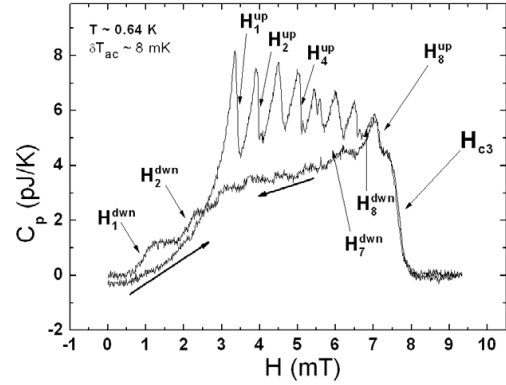


Fig. 4: Heat capacity $C_{p,T}(H)$ *vs.* magnetic field at fixed temperature $T = 0.64$ K, in increasing and decreasing fields. The data show strong hysteresis. H_L^{up} is the penetration field of the L -th vortex and H_L^{down} its expulsion field. Both are measured at middle height of the C_p jump. H_{c3} is the critical field beyond which superconductivity is suppressed.

The change of symmetry related to these phase transitions concerns the order parameter $\Psi(\mathbf{r}) = f(r)\exp(iL\theta)$ whose phase is invariant under a rotation of angle $2\pi/L$. By adding a quantum of angular momentum the order of symmetry shifts from L to $L + 1$. These phase transitions are not periodic with H for the same reason as described in the previous section (absence of rigid contour to quantize the fluxoid). Now looking at the $C_{p,T}(H)$ plot in decreasing field, it appears that $C_{p,T}(H)$ is strongly hysteretic, which is consistent with magnetization measurements of ref. [11]. C_p jumps are also visible although less pronounced than in increasing H , and are signatures of phase transitions of type $L \rightarrow L - 1$: at each jump the disks expel a vortex. Phase transitions of type $L \rightarrow L \pm 1$ are of first order [11] and a non-vanishing latent heat proportional to $(S_L - S_{L \pm 1})$ is involved.

From the data of fig. 4 we can define the penetration (respectively expulsion) field H_L^{up} (respectively H_L^{down}) of the L -th vortex. Both are measured at middle height of the C_p jump. We notice that $H_L^{\text{up}} > H_L^{\text{down}}$. The origin of this hysteresis is related to the occurrence of metastability. According to ref. [23] this metastability is caused by the surfacic Bean-Livingston barrier [24]: supercurrents around a vortex circulate near the edges in the opposite direction of the currents which screen the field, leading to a repulsive force between edge and vortices. This interaction prevents the nucleation of a vortex on an edge although the penetration of such a vortex could lower the free energy. However, this surfacic barrier is suppressed in increasing magnetic field due to pinning on surface rugosity, which is not the case in decreasing magnetic field [23]. Thus, in fig. 4 the heat capacity appears to be the one of the fundamental state when H is swept up, whereas metastability occurs as H is swept

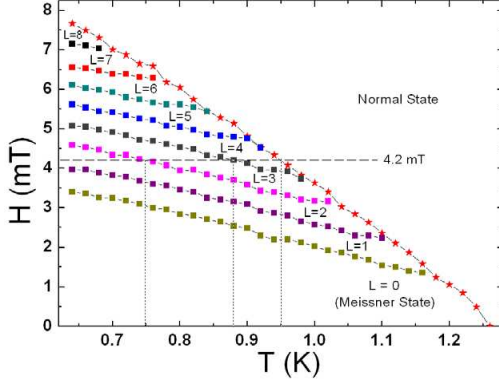


Fig. 5: (Color online) Phase diagram of the disks in increasing magnetic field. The stars represents the SN transition line. The squares are the penetration fields H_L^{up} vs. T . The dashed line corresponds to a magnetic field of 4.2 mT and the dotted lines localize its intersections with the different vorticity lines.

down. It is noteworthy that the width of the C_p jumps in increasing field is small (≈ 0.1 mT) compared to the pseudoperiod (≈ 0.55 mT) of $C_{p,T}(H)$. This means that all the disks transit at a well-defined magnetic field H_L^{up} corresponding to the field beyond which the state $L+1$ becomes thermodynamically more stable than state L , without considering the individual disorder of a disk. On the other hand, phase transitions $L \rightarrow L-1$ in decreasing field occur at magnetic fields that are not so well defined as in increasing field. The reason for this is that the field at which the metastable state L becomes unfavourable compared to state $L-1$ depends on the surface defects of a given disk. Thus, the distribution of microscopical disorder among disks leads to a broadening of the $L \rightarrow L-1$ transition width.

Giant vortex states phase diagrams. – By repeating $C_{p,H}(T)$ scans at many fixed temperatures ranging from 0.64 K to $T_c = 1.26$ K, we observe that as T increases the number of successive transitions lowers since H_{c3} decreases. Another effect is that the penetration fields H_L^{up} shift to lower fields as T is increased. To highlight this effect we plot the dependence of H_L^{up} vs. temperature T for the 9 first L states accessible in our experiment: the corresponding phase diagram is presented in fig. 5. In the same way we present the temperature dependence of expulsion fields H_L^{dwn} in fig. 6. Figure 6 is much more noisy than fig. 5 since the widths (respectively the heights) of $L \rightarrow L-1$ transitions are larger (respectively smaller) than those of $L \rightarrow L+1$ transitions: both effects make it hard to localize precisely expulsion fields.

Despite this uncertainty when measuring H_L^{dwn} , it appears clearly that $H_L^{\text{up}}(T)$ and $H_L^{\text{dwn}}(T)$ do not behave in the same way: $H_L^{\text{up}}(T)$ decreases as T increases, whereas $H_L^{\text{dwn}}(T)$ is almost temperature independent.

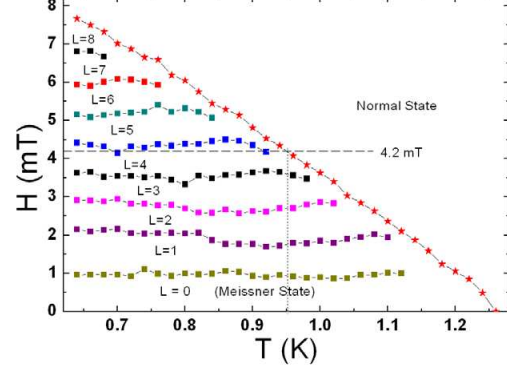


Fig. 6: (Color online) Phase diagram of the disks in decreasing magnetic field. The SN transition line (stars) is the same as in fig. 5. The squares are the expulsion fields H_L^{dwn} vs. T . Near the critical temperature transitions $L \rightarrow L-1$ were hard to localize because of their small height compared to the noise, and so $H_L^{\text{dwn}}(T)$ was not measurable near the SN line. The dashed line corresponds to a magnetic field of 4.2 mT and the dotted line localizes its intersection with the normal-state line.

These observations are in good agreement with ref. [25] and also are complementary to that work. Indeed, Baelus *et al.* calculated penetration and expulsion fields of mesoscopic disks (with a slightly different geometry) and measured them through a magnetization study at low temperature. Since magnetization is weak close to T_c they report measurements only from 0.1 to 0.5 K. Within this interval and for the 8 first $L \rightarrow L \pm 1$ transitions they also found a penetration field that decreases with T and a temperature-independent expulsion field in the case of giant vortex states. The results we present in this paper extend this property to all the phase diagrams including the close-to- T_c area. Furthermore, according to ref. [25], the monotonous behaviour of the $H_L^{\text{dwn}}(T)$ lines confirms our assumption that our disks can only host giant vortex states, since the expulsion fields of multivortex states would increase with T .

The different behaviours of penetration and expulsion fields vs. T can be exploited to predict phase transitions of type $L \rightarrow L+1$ driven by temperature (successive jumps in $C_{p,H}(T)$) instead of H as in the last section [14]. Indeed up to now we have presented $C_{p,H}(T)$ plots that were scanned in the field-cooled (FC) regime. In that case as the system is cooled from the normal state to the superconducting state, it then remains in the same L state as T is swept up or down, leading to the observation of the only regular SN phase transition. In the zero-field-cooled (ZFC) regime the situation is quite different. To illustrate this issue we present in fig. 7 $C_{p,H}(T)$ plots scanned under a fixed $H = 4.2$ mT both in FC and ZFC regimes and we interpret them using the phase diagrams shown in figs. 5 and 6. In the FC regime the system evolves along the dashed horizontal line $H = 4.2$ mT

F. R. Ong and O. Bourgeois

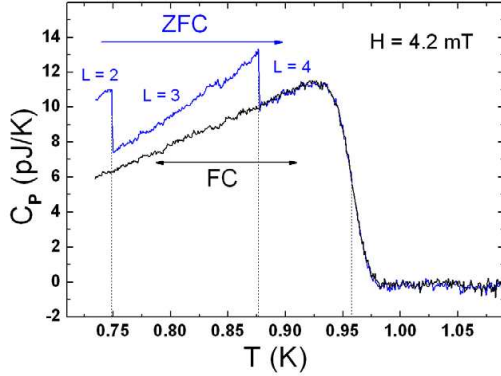


Fig. 7: (Color online) $C_{p,H}(T)$ plots under fixed $H = 4.2$ mT in FC (black curve) and ZFC regimes (blue curve).

of fig. 6 since the magnetic field is already plugged: once the system has transitioned into the superconducting state, it remains in the same $L = 4$ state, whatever the temperature. Thus, when increasing T to scan $C_{p,H}(T)$, the only expected phase transition occur at the SN boundary. This is what is observed on the lower curve of fig. 7. On the other hand, in the ZFC regime we plug the magnetic field once the system is cooled down. Then, when increasing T , the system has to evolve along the dashed horizontal line $H = 4.2$ mT of fig. 5: this line crosses several regions of the phase diagram inside the superconducting area leading to several phase transitions ($L = 2 \rightarrow 3$ and $L = 3 \rightarrow 4$) before the SN transition ($L = 4 \rightarrow N$). Figure 7 shows the experimental heat capacity signatures of these phase transitions. Such thermal signatures of vortex entrances in mesoscopic superconductors driven by temperature at constant applied magnetic field are reported here for the first time.

Conclusion. – We have studied the heat capacity dependence *vs.* H and T of an array of independent superconducting mesoscopic disks whose size allows the presence of giant vortex states characterized by their angular momentum L . Looking at the SN transition on $C_{p,H}(T)$ curves we observe a crossover from a bulk-like to a mesoscopic behaviour: the mesoscopic character arises for $L \geq 2$ since surfaces play no role in the $L = 0$ state in agreement with predictions of ref. [15]. Another mesoscopic signature in the thermal signal is the strong modulation of $\Delta C(H)$ at the SN transition. As a consequence, the concept of specific heat fails to describe mesoscopic superconductors since it becomes possible to modulate their heat capacity with an external parameter (here H) in a way that depends on their topology, geometry and size. Playing with the magnetic history of the sample and its hysteretical properties, we are able to draw either the H or the T dependence of the heat capacity $C_L(T, H)$ at fixed vorticity L in order to establish a complete phase diagram in temperature and magnetic field.

We would like to thank E. ANDRÉ, P. LACHKAR, J.-L. GARDEN, C. LEMONIAS, B. FERNANDEZ, T. CROZES for technical support, J. CHAUSSY, P. BROSSE-MARON, T. FOURNIER, PH. GANDIT and J. RICHARD for fruitful discussions and help. We thank the Région Rhône-Alpes for the PhD grant of FRO and the IPMC (Institut de Physique de la Matière Condensée) of Grenoble for financing a part of this project.

REFERENCES

- [1] MOSHCHALOV V. V. *et al.*, *Nature*, **373** (1995) 319.
- [2] IMRY Y., *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford University Press, Oxford) 2002.
- [3] LITTLE W. A. and PARKS R. D., *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962) 9.
- [4] TINKHAM M., *Phys. Rev.*, **129** (1963) 2413.
- [5] ONG F. R., BOURGEOIS O., SKIPETROV S. E. and CHAUSSY J., *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 140503(R).
- [6] FINK H. J. and PRESSON A. G., *Phys. Rev.*, **151** (1966) 219.
- [7] VODOLAZOV D. Y., PEETERS F. M., DUBONOS S. V. and GEIM A. K., *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 054506.
- [8] BOURGEOIS O., SKIPETROV S. E., ONG F. and CHAUSSY J., *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 057007.
- [9] BUISSON O., GANDIT P., RAMMAL Y., WANG Y. Y. and PANNETIER B., *Phys. Lett. A*, **150** (1990) 36.
- [10] BENOIST R. and ZWERTGER W., *Z. Phys. B*, **103** (1997) 377.
- [11] GEIM A. K. *et al.*, *Nature*, **390** (1997) 259.
- [12] LINDELL A., MATTILA J., SINGHA DEO P., MANNINEN M. and PEKOLA J. P., *Physica B*, **284-288** (2000) 1884.
- [13] MOSHCHALOV V. V., QIU X. G. and BRUYNDONCX V., *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 11793.
- [14] GEIM A. K., DUBONOS S. V., LOK J. G. S., HENINI M. and MAAN J. C., *Nature*, **396** (1998) 144.
- [15] SINGHA DEO P., PEKOLA J. P. and MANNINEN M., *Europhys. Lett.*, **50** (2000) 649.
- [16] FON W. C., SCHWAB K. C., WORLOCK J. M. and ROUKES M. L., *Nano Lett.*, **05** (2005) 1968.
- [17] SCHWEIGERT V. A., PEETERS F. M. and SINGHA DEO P., *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2783.
- [18] KANDA A., BAEUS B. J., PEETERS F. M., KADOWAKI K. and OOTUKA Y., *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 257002.
- [19] FOMINAYA F., FOURNIER T., GANDIT P. and CHAUSSY J., *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (1997) 4191.
- [20] SULLIVAN P. F. and SEIDEL G., *Phys. Rev.*, **173** (1968) 679.
- [21] RIOU O., GANDIT P., CHARALAMBOUS M. and CHAUSSY J., *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (1997) 1501.
- [22] SINGHA DEO P., SCHWEIGERT V. A., PEETERS F. M. and GEIM A. K., *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 4653.
- [23] SINGHA DEO P., SCHWEIGERT V. A. and PEETERS F. M., *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 6039.
- [24] BEAN C. P. and LIVINGSTON J. B., *Phys. Rev. Lett.*, **12** (1964) 14.
- [25] BAEUS B. J., KANDA A., PEETERS F. M., OOTUKA Y. and KADOWAKI K., *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 140502(R).

Bibliographie

- [1] P. W. Anderson, *Theory of dirty superconductors*, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959)
 - [2] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, J.G.S. Lok, J.C. Maan, A.E. Filippov, F.M. Peeters, *Phase transitions in individual sub-micrometre superconductors*, Nature **390**, 259 (1997)
 - [3] B.J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel, C. T. Foxon, *Quantized Conductance of Point Contacts in a Two-Dimensional Electron Gas*, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988)
 - [4] M. Hartmann, J. Gemmer, G. Mahler, O. Hess, *Scaling behavior of interactions in a modular quantum system and the existence of local temperature*, Europhys. Lett. **65**, 613 (2004)
 - [5] M. Hartmann, G. Mahler, O. Hess, *Existence of Temperature on the Nanoscale*, Phys. Rev. Lett. **93**, 80402 (2004)
 - [6] M. Hartmann, J. Gemmer, G. Mahler, O. Hess, *Measurable consequences of the local breakdown of the concept of temperature*, Europhys. Lett. **70**, 579 (2005)
 - [7] M. Hartmann, G. Mahler, O. Hess, *Nano-thermodynamics : On the minimal length scale for the existence of temperature*, Physica E **29**, 66 (2005)
 - [8] T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems* ; Benjamin : New York, 1963 ; Part I.
 - [9] T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems* ; Benjamin : New York, 1964 ; Part II.
 - [10] T.L. Hill, *Perspective : Nanothermodynamics*, Nano Lett. **1**, 111 (2001)
 - [11] T.L. Hill, *A Different Approach to Nanothermodynamics*, Nano Lett. **1**, 273 (2001)
 - [12] T.L. Hill, *Fluctuations in Energy in Completely Open Small Systems*, Nano Lett. **1**, 111 (2002)
 - [13] A.K. Rajagopal, C.S. Pande, S. Abe, *Nanothermodynamics - A generic approach to material properties at nanoscale*, Invited presentation at the Indo-US workshop on "Nanoscale materials : From Science to Technology", Puri. India, April 2004
 - [14] M. Gell-Mann, C. Tsallis, *Nonextensive Entropy – Interdisciplinary Applications*, Oxford University Press, New York (2004)
 - [15] C. Beck, *Non-additivity of Tsallis entropies and fluctuations of temperature*, Europhys. Lett. **57**, 329 (2002)
-

-
- [16] S. Abe, A.K. Rajagopal, *Validity of the Second Law in Non Extensive Quantum Thermodynamics*, Phys. Rev. Lett. **91**, 120601 (2003)
 - [17] V. Garcia-Morales, J. Cervera, J. Pellicer, *Correct thermodynamic forces in Tsallis Thermodynamics : connection with Hill Nanothermodynamics*, cond-mat/0501396 (2005)
 - [18] B. Mühlischlegel, D.J. Scalapino, R. Denton, *Thermodynamic properties of small superconducting particles*, Phys. Rev. B **6**, 1767 (1972)
 - [19] G.D. Zally, J.M. Mochel, *Fluctuation heat capacity in superconducting thin fulms of amorphous BiSb*, Phys. Rev. Lett. **27**, 1710 (1971)
 - [20] H.J. Fink, V. Grünfeld, *Periodic specific-heat discontinuity at the normal-superconducting phase boundary of a hollow cylinder and its relation to fluxoid quantization*, Phys. Rev. B **23**, 1469 (1981)
 - [21] G.R. Stewart, *Measurement of low-temperature specific heat*, Rev. Sci. Instr. **54**, 1 (1983)
 - [22] R. Bachmann, F.J. Disalvo, T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.U. Thomas, R.B. Zubeck *Heat capacity on small samples at low temperatures*, Rev. Sci. Instrum. **43**, 205 (1972)
 - [23] D.W. Denlinger, E.N. Abarra, K.Allen, P.W. Rooney, M.T. Messer, S.K. Watson, F. Hellman, *Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 K*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 946 (1994)
 - [24] B.L. Zink, B. Revaz, R. Sappey, F. Hellman *Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements in high magnetic fields* , Rev. Sci. Instrum. **73**, 1841 (2002)
 - [25] P.E. Sullivan, G. Seidel, *Steady-state, ac-temperature calorimetry*, Phys. Rev. **173**, 679 (1968)
 - [26] O. Riou, P. Gandit, M. Charalambous, J. Chaussy, *A very sensitive microcalorimetry technique for measuring specific heat of μg single crystals*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 1501 (1996)
 - [27] F. Fominaya, *Nanocalorimétrie pour l'étude de couches minces et de micro-monocristaux : application à Mn_{12} -acétate*, Thèse UJF, (1997)
 - [28] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4191 (1997)
 - [29] J. Bardeen, J.R. Schrieffer, *Recent developments in superconductivity 1961*, reprinted from Progress in low temperature physics, North-Holland (1991)
 - [30] L. Crétonon, A. Gupta, B. Pannetier, H. Courtois *STM spectroscopy of the local density of states in hybrid normal metal-superconductor bilayers*, Physica C **404**, 103 (2004)
 - [31] O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Attojoule calorimetry of mesoscopic superconducting loops*, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005)
 - [32] W.C. Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *Nanoscale, phonon-coupled calorimetry with sub-attoJoule/Kelvin resolution*, Nano Lett. **5**, 1968 (2005)
-

-
- [33] K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *Measurement of the quantum of thermal conductance*, Nature **404**, 974 (2000)
 - [34] A.N. Cleland, D.R. Schmidt, C.S. Yung, *Thermal conductance of nanostructured phononic crystals*, Phys. Rev. B **64**, 172301 (2001)
 - [35] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4613 (2000)
 - [36] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **59**, R2514 (1999)
 - [37] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **87**, 215502 (2001)
 - [38] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature*, Nano Lett. **84**, 4613 (2000)
 - [39] T.S. Tighe, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *Direct thermal conductance measurements on suspended monocrystalline nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2687 (1997)
 - [40] L.G.C. Rego, G. Kirczenow, *Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires*, Phys. Rev. Lett. **81**, 232 (1998)
 - [41] W. Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *Phonon scattering mechanisms in suspended nanostructures from 4 to 40 K*, Phys. Rev. B **66**, 045302 (2002)
 - [42] C.S. Yung, D.R. Schmidt, A.N. Cleland, *Thermal conductance and electron-phonon coupling in mechanically suspended nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **81**, 31 (2002)
 - [43] L. Lu, D.L. Zhang, *3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements*, Rev. Sci. Instr. **72**, 2996 (2001)
 - [44] T.Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, U. Sennhauser, *Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three- ω method*, Nano Lett. **6**, 1589 (2006)
 - [45] O. Bourgeois, T. Fournier, J. Chaussy, *Measurement of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature*, J. Appl. Phys. **101**, 016104 (2007)
 - [46] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, J.G.S. Lok, J.C. Maan, A.E. Filippov, and F.M. Peeters, *Phase transitions in individual submicrometre superconductors*, Nature **390**, 259 (1997)
 - [47] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, CNRS Editions, coll. "Savoirs actuels", Paris (1997)
 - [48] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, Robert E. Krieger publishing company, Malabar, Florida (1985)
 - [49] N.W. Ashcroft, D. Mermin, *Solid state physics*, Hartcourt Brace college Publishers (1976)
 - [50] J. Romijn, T.M. Klapwijk, M.J. Renne, J.E. Mooij, *Critical pair-breaking current in superconducting aluminium strips far below T_c* , Phys. Rev. B **26**, 3648 (1982)
 - [51] R.D. Parks, *Superconductivity vol. 2*, Dekker, New York (1969)
-

-
- [52] J.-P. Burger, *La supraconductivité des métaux, des alliages et des films minces*, Masson et Cie, Paris (1974)
- [53] D. Soo Pyun, E.R. Ulm, T.R. Lemberger, *Determination of the perpendicular penetration depth in superconducting thin films from the observation of non uniform supercurrent flow*, Phys. Rev. B **39**, 4140 (1989)
- [54] B.J. Baelus, F.M. Peeters, V.A. Schweigert, *Vortex states in superconducting rings*, Phys. Rev. B **61**, 9734 (1999)
- [55] F.M. Peeters, V.A. Schweigert, B.J. Baelus, P.S. Deo, *Vortex matter in mesoscopic superconducting disks and rings*, Physica C **332**, 255 (2000)
- [56] V.V. Moshchalkov, L. Gielen, C. Strunk, R. Jonckheere, X. Qiu, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, *Observation of quantum periodicity in the transition temperature of a superconducting cylinder* Nature **373**, 319 (1995)
- [57] O. Buisson, P. Gandit, R. Rammal, Y.Y. Yang, B. Pannetier, *Magnetization oscillations of a superconducting disk*, Physics Letters A **150**, 36 (1990)
- [58] P. Singha Deo, V.A. Schweigert, and F.M. Peeters, *Magnetization of Mesoscopic Superconducting Disks*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4653 (1997)
- [59] V.A. Schweigert and F.M. Peeters, *Phase transitions in thin mesoscopic superconducting disks*, Phys. Rev. B **57**, 13817 (1998)
- [60] V.A. Schweigert, F.M. Peeters, and P. Singha Deo *Vortex Phase Diagram for Mesoscopic Superconducting Disks*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2783 (1998)
- [61] P. Singha Deo, J.P. Pekola, and M. Manninen, *Heat capacity of mesoscopic superconducting disks*, Europhys. Lett. **50**, 649-655 (2000)
- [62] A.K. Geim, S.V. Dubonos, J.G.S. Lok, M. Henini, J.C. Maan, *Paramagnetic Meissner effect in small superconductors*, Nature **396**, 144 (1998)
- [63] A. Lindell, J. Mattila, P. Singha Deo, M. Manninen, and J.P. Pekola, *Heat capacity of small superconducting disks*, Physica B **284-288**, 1884-1885 (2000)
- [64] W.A. Little, R.D. Parks, *Observation of quantum periodicity in the transition temperature of a superconducting cylinder*, Phys. Rev. Lett. **9**, 9 (1962)
- [65] H.J. Fink, V. Grünfeld, *Periodic specific-heat discontinuity at the normal-superconducting phase boundary of a hollow cylinder and its relation to fluxoid quantization*, Phys. Rev. B **23**, 1469 (1981)
- [66] A. Bezryadin, A. Buzdin, B. Pannetier, *Phase diagram of multiply connected superconductors : a thin-wire loop and a thin film with a circular hole*, Phys. Rev. B **51**, 3718 (1994)
- [67] S. Pedersen, G.R. Kofod, J.C. Hollingbery, C.B. Sørensen, P.E. Lindelof, *Dilation of the giant vortex state in a mesoscopic superconducting loop*, Phys. Rev. B **64**, 104522 (2001)
- [68] D.Y. Vodolazov, P.M. Peeters, S.V. Dubonos, A.K. Geim, *Multiple flux jumps and irreversible behavior of thin film Al superconducting rings*, Phys. Rev. B **67**, 54506 (2003)
-

-
- [69] H. Vloeberghs, V. V. Moshchalkov, C. Van Haesendonck, R. Jonckheere, Y. Bruynseraede, *Anomalous Little-Parks Oscillations in Mesoscopic Loops*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1268 (1992)
- [70] V.F. Mitin, *Resistance thermometers based on the germanium films*, Semiconductors Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **2**, 115 (1999)
- [71] O. Bourgeois, E. André, C. Macovei, J. Chaussy, *Liquid nitrogen to room-temperature thermometry using niobium nitride thin films*, Rev. Sci. Instrum. **77**, 126108 (2006)
- [72] Y. Imry, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford University Press, New York (1997)
- [73] L. Dumoulin, L. Bergé, J. Lesueur, H. Bernas, M. Chapellier, *Nb-Si thin films as thermometers for low temperature bolometers*, J. Low. Temp. Phys. **93**, 301 (1993)
- [74] D. Querlioz, E. Helgren, D. R. Queen, F. Hellman, R. Islam, David. J. Smith, *Beneficial effects of annealing on amorphous Nb-Si thin-film thermometers*, Appl. Phys. Lett. **87**, 221901 (2005)
- [75] S. Manieros, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Orsay, France (1998)
- [76] O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Attojoule calorimetry of mesoscopic superconducting loops*, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005) [copie jointe en Annexe D]
- [77] C.-Y. Mou, R. Wortis, A.T. Dorsey, D.A. Huse, *Nonlocal conductivity in type-II superconductors*, Phys. Rev. B **51**, 6575 (1995)
- [78] P. Singha Deo, V.A. Schweigert and F.M. Peeters, *Hysteresis in mesoscopic superconducting disks : The Bean-Livingston barrier*, Phys. Rev. B **59**, 6039 (1999)
- [79] C.P. Bean and J.B. Livingston, *Surface Barrier in Type-II superconductors*, Phys. Rev. Lett. **12**, 14 (1964)
- [80] W.J. Mecklenbrauker and F. Hlawatsch , *The Wigner Distribution*, Elsevier eds, Amsterdam, (1997)
- [81] F.J. Harris, *On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform*, Proc. of IEEE, **66**, 51 (1978)
- [82] P.-G. de Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, Benjamin, (1964)
- [83] F.R. Ong, O. Bourgeois, J. Chaussy, S.E. Skipetrov, S. Popa, J.I. Mars, J.-L. Lacoume, *Fine frequency shift of single vortex entrance and exit in superconducting loops*, Physica C **466**, 37 (2007) [copie jointe en Annexe E]
- [84] *Nanosciences : nouvel âge d'or ou apocalypse ?*, Louis Laurent et Jean-Claude Petit, Drecam, CEA.
- [85] Voir par exemple [http : //fr.wikipedia.org/wiki/Transhumanisme](http://fr.wikipedia.org/wiki/Transhumanisme)
- [86] *L'intelligence scientifique en partage*, Jacques Testart, Le Monde Diplomatique, février 2005
- [87] Appelés en France *Boutiques des Sciences*, voir [http : //www.espacecsb.com/wiki/index.php?title=Les_Boutiques_de_Science](http://www.espacecsb.com/wiki/index.php?title=Les_Boutiques_de_Science)
- [88] *Surveillance totale*, Ignacio Ramonet, Le Monde Diplomatique, août 2003
- [89] *Qui a peur de Big Brother ?*, Denis Duclos, Le Monde Diplomatique, août 2004
-

-
- [90] R.D. Parks, W.A. Little, *Fluxoid quantization in a multiply-connected superconductor*, Phys. Rev. **133**, A97 (1964)
- [91] M. Tinkham, *Effect of fluxoid quantization on transitions of superconducting films*, Phys. Rev. **129**, 2413 (1963)
- [92] R.P. Groff, R.D. Parks, *Fluxoid quantization and field-induced depairing in a hollow superconducting microcylinder*, Phys. Rev. **129**, 2413 (1964)
- [93] H. Vloeberghs, V. V. Moshchalkov, C. Van Haesendonck, R. Jonckheere, Y. Bruynseraede, *Anomalous Little-Parks oscillations in mesoscopic loops*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1268 (1992)
- [94] C. Strunk *et al.*, *Resistance anomalies in superconducting mesoscopic Al structures*, Phys. Rev. B **57**, 10854 (1998)
- [95] H.J. Fink, V. Grünfeld, *Temperature dependence of fluxoid quantization in a superconducting hollow cylinder*, Phys. Rev. B **22**, 2289 (1980)
- [96] C.P. Poole Jr., H.A. Farach, R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego (1995)
- [97] X. Zhang, J.C. Price *Susceptibility of a mesoscopic superconducting ring*, Phys. Rev. B **55**, 3128 (1997)
- [98] F.R. Ong, O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, J. Chaussy, *Thermal signatures of the Little-Parks effect in the heat capacity of mesoscopic superconducting loops*, Phys. Rev. B **74**, 140503(R) (2006) [copie jointe en Annexe F]
- [99] P.-G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II **292**, 279 (1981)
- [100] Y. Liu, Yu. Zadorozhny, M.M. Rosario, B.Y. Rock, P.T. Carrigan, H. Wang, *Destruction of the Global Phase Coherence in Ultrathin, Doubly Connected Superconducting Cylinders*, Science **294**, 2332 (2001)
- [101] H. Wang, M.M. Rosario, N.A. Kurz, B.Y. Rock, M. Tian, P.T. Carrigan, Y. Liu, *Possible Observation of Phase Separation near a Quantum Phase Transition in Doubly Connected Ultrathin Superconducting Cylinders of Aluminium*, Phys. Rev. Lett. **95**, 197003 (2005)
- [102] R. Benoist, and W. Zwerger, *Critical Fields of Mesoscopic Superconductors*, Z. Phys. B **103**, 377-381 (1997)
- [103] B.J. Baelus, A. Kanda, F.M. Peeters, Y. Ootuka, K. Kadowaki, *Vortex-state-dependent phase boundary in mesoscopic superconducting disks*, Phys. Rev. B **71**, 140502(R) (2005)
- [104] F.M. Peeters, V.A. Schweigert, P.S. Deo, *Mesoscopic superconducting disks : fluxoids in a box*, Microelectronic Engineering **47**, 393 (1999)
- [105] J.J. Palacios, *Vortex matter in superconducting mesoscopic disks : Structure, magnetization, and phase transitions*, Phys. Rev. B **58**, R5948 (1998)
- [106] A.K. Geim, S.V. Dubonos, J.J. Palacios, I.V. Grigorieva, M. Henini, J.J. Schermer, *Fine Structure in Magnetization of Individual Fluxoid States*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1528 (2000)
-

-
- [107] F.R. Ong, O. Bourgeois, *Topology effects on the heat capacity of mesoscopic superconducting disks*, Europhys. Lett. **79**, 67003 (2007) [copie jointe en Annexe 6]
 - [108] M.L. Roukes, *Yoctocalorimetry : phonon counting in nanostructures*, Physica B **263**, 1 (1999)
 - [109] N.A.H.K. Rao, J.C. Garland, D.B. Tanner, *Thermodynamic transition of small superconducting particles*, Phys. Rev. B **29**, 1214 (1984)
 - [110] T. Worthington, P. Lindenfeld, G. Deutscher, *Heat-capacity measurements of the critical coupling between aluminum grains*, Phys. Rev. Lett. **41**, 316 (1978)
 - [111] R.L. Filler, P. Lindenfeld, T. Worthington, G. Deutscher, *Heat-capacity measurements on granular aluminum*, Phys. Rev. B **21**, 5031 (1980)
-

RESUME

Des mesures de nanocalorimétrie ont été effectuées sur des systèmes composés d'assemblées de supraconducteurs mésoscopiques : anneaux et disques d'aluminium de diamètres comparables à la longueur de cohérence à température nulle de l'aluminium ($\xi(0) \approx 160$ nm). Nous montrons que la capacité calorifique C de ces systèmes est modulée par un champ magnétique H perpendiculaire aux structures, et il s'agit de la première démonstration expérimentale d'une signature thermique du caractère mésoscopique de ce type de systèmes. Les caractéristiques des modulations de C observées (allure, période, pseudo-période, amplitude...) varient en fonction de la taille des systèmes, mais aussi de leur géométrie ou de leur topologie. Loin de la température critique, les oscillations ont pour origine la pénétration ou l'expulsion de vortex, de manière à respecter la contrainte de quantification du fluxoïde en unités du quantum de flux supraconducteur $\Phi_0 = h/2e$. Les mesures de C peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau, qui nous apprend que les états occupés par les systèmes sont le plus souvent métastables. Cela se traduit par l'observation de courbes $C(H)$ de période plus importante que prévu, et par des phénomènes d'hystérésis. Plus près de la température critique, les oscillations de $C(H)$ sont attribuées à l'effet Little-Parks, c'est à dire l'oscillation Φ_0 -périodique de la température critique d'un anneau ou cylindre traversé par un flux magnétique ; nous présentons en fait la première démonstration expérimentale de l'effet Little-Parks sur un système mésoscopique non connecté à des réservoirs d'électrons.

Mots-clés : supraconductivité mésoscopique, thermodynamique, nanocalorimétrie, vortex, transition de phase

ABSTRACT

Nanocalorimetric measurements have been carried out on systems composed of arrays of mesoscopic superconductors : aluminium rings and disks of size close to the aluminum coherence length at zero temperature ($\xi(0) \approx 160$ nm). We show that the heat capacity C of these systems is modulated by a perpendicular applied magnetic field H ; this is the first time that a thermal signature of the mesoscopic nature of such systems is reported. The shape, period, pseudo-period or amplitude of the observed modulations of C depend on the size of the systems as well as on their geometry or topology. Far from the critical temperature, the oscillations of C are due to the penetration or the expulsion of vortices, such as the fluxoid remains quantized in units of $\Phi_0 = h/2e$, the superconducting flux quantum. Our measurements of C can be understood in the framework of the Ginzburg-Landau theory ; from this we learn that occupied states are mostly metastable ones, leading to unexpected periodicities of $C(H)$ and to interesting hysteretical features. Closer to the critical temperature, oscillations of $C(H)$ are attributed to the Little-Parks effect, i.e. the Φ_0 -periodical oscillation of the critical temperature of a ring or of a cylinder trapping a magnetic flux. The experiments we present are the first experimental demonstrations of this effect carried out on a mesoscopic sample without connecting it to electron reservoirs.

Keywords : mesoscopic superconductivity, thermodynamics, nanocalorimetry, vortex, phase transition