Longueur de pénétration magnétique dans des supraconducteurs exotiques

Pascale Diener

▶ **To cite this version:**

Pascale Diener. Longueur de pénétration magnétique dans des supraconducteurs exotiques. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00439559

HAL Id: tel-00439559
https://theses.hal.science/tel-00439559

Submitted on 7 Dec 2009

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.

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

GRENOBLE 1 UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
SCIENCES.TECHNOLOGIE.SANTÉ

Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier Grenoble I

Discipline : Physique

Pascale Diener

Longueur de pénétration magnétique dans des supraconducteurs exotiques

Soutenue publiquement le 15 décembre 2008

Composition du jury :

Rapporteur	Charles SIMON
Rapporteur	Kees VAN DER BEEK
Examinateur	Alain SACUTO
Directeur de thèse	Jean-Pascal BRISON
Directeur de thèse	Pierre RODIERE

Thèse préparée au sein de l'Institut Neel, departement MCBT, équipe SFCE, CNRS/UJF, Grenoble.

Table des matières

Remerciements **1**

Introduction **5**

1 Pourquoi étudier $NbSe_2$ et NbS_2 ? **9**
1.1 Onde de densité de charge 9
1.2 Présentation des composés $NbSe_2$ et NbS_2 15
1.3 Onde de densité de charge de $NbSe_2$ 19
1.4 Supraconductivité exotique de $NbSe_2$ 21
1.4.1 Excitations de basse énergie et couplage fort 21
1.4.2 $NbSe_2$: supraconducteur multibandes ? 22
1.4.3 Coexistence ODC et supraconductivité 27
1.5 NbS_2 28
1.6 Conclusion 29

2 Longueur de pénétration et gap supraconducteur **33**
2.1 Cas d'un supraconducteur BCS idéal 34
2.1.1 Equations de London 34
2.1.2 Dépendance en température de la densité superfluide 35
2.1.3 Approximation à basse température 38
2.2 Longueur de pénétration et gap non BCS 39
2.2.1 Gap en couplage fort 39
2.2.2 Multigap 40
2.2.3 Gap d-wave 41
2.3 λ : une sonde directionnelle 43
2.4 Au delà de l'électrodynamique de London 44
2.4.1 Longueurs caractéristiques et électrodynamique de London . . 44
2.4.2 Électrodynamique de Pippard et approximations 45
2.4.3 Fonction de réponse BCS 47
2.5 Influence des impuretés 49

3 Dispositif expérimental **51**
3.1 Oscillateur à diode tunnel 51
3.1.1 Principe de la mesure 51
3.1.2 Description du dispositif 52
3.2 Calibration et analyse des données 62
3.2.1 Traitement des données et analyse des résultats dans le cas idéal 62

3.2.2 Soustraction de la contribution du porte-échantillon 63
3.2.3 Calibration 64
3.2.4 Détermination de la température critique 66
3.2.5 $\delta\lambda(T)$ à basse température : structure du gap 68
3.3 Vérifications du dispositif 70

4 Longueur de pénétration de $NbSe_2$ 75
4.1 Problématique 75
4.2 $NbSe_2$: échantillons 79
4.3 Calibration et λ_0 80
4.4 Reproductibilité entre échantillons 83
4.5 Longueur de pénétration de $NbSe_2$ à basse température 89
4.6 Analyse des résultats sur toute la gamme de température 92
4.7 Discussion 96
4.8 Conclusion 100

5 Longueur de pénétration de NbS_2 101
5.1 NbS_2 : échantillons 102
5.2 Premiers résultats de longueur de pénétration 107
5.3 Longueur de pénétration de NbS_2 à basse température 110
5.4 Comparaison avec $NbSe_2$ 113
5.5 NbS_2 par spectroscopie tunnel 116
5.6 Discussion : structure de gap de NbS_2 et $NbSe_2$ 120
5.7 Conclusion 120

6 Supraconductivité de $MgCNi_3$ 123
6.1 Synthèse et échantillons étudiés 124
6.2 Caractérisation des échantillons par chaleur spécifique 125
6.3 λ_0 par mesures d'aimantation locale 126
6.4 Longueur de pénétration : calibration 128
6.5 Symétrie d'appariement 129
6.6 Amplitude du gap et température critique 131
6.6.1 Détermination de l'amplitude du gap 131
6.6.2 Détermination de la température critique 133
6.6.3 Ajustement sur toute la gamme de température 135

Conclusion 137

Bibliographie 139

Remerciements

Les trois ans et demi passés pour réaliser ce travail de thèse m'ont été particulièrement agréables. Je voudrais remercier tous ceux qui y ont contribués : ceux qui m'ont permis officiellement de mener ce travail et de l'amener à terme, ceux qui y ont participé, ceux qui m'ont appris, ceux qui m'ont épaulée. Ceux encore qui m'ont amenée à décider de faire une thèse et même ceux qui ont simplement été là et beaux à voir. Ca fait beaucoup de monde...

Je remercie Henri Godfrin, Alain Sulpice et Alain Fontaine de m'avoir accueillie au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, aujourd'hui Institut Néel. Merci au Centre National de la Recherche Scientifique d'avoir financé ce travail. Je tiens aussi à remercier Alain Sacuto d'avoir présidé mon jury de thèse, ainsi que Charles Simon et Kees Van der Beek d'avoir accepté la responsabilité de rapporteur. Je remercie tout particulièrement Kees Van der Beek, pour ses nombreux commentaires pertinents qui ont enrichi ce travail.

J'ai bénéficié d'un encadrement de thèse particulièrement positif. Je remercie chaleureusement Jean-Pascal Brison, mon directeur de thèse officiel, qui a toujours gardé un oeil sur l'avancée de mes travaux et du bon déroulement de cette thèse, même lorsqu'il a changé de laboratoire en cours de route. Merci pour ses conseils, et pour m'avoir parfois fait bénéficier de sa compréhension riche et synthétique de la physique du solide actuelle, et de son sens critique en matière d'expérimentation. Pierre Rodière a été mon directeur de thèse principal. Je le remercie mille fois (au moins) pour ce qu'il m'a apporté, tant du point de vue scientifique que pour son soutien continu. C'est lui qui m'a donné le goût de l'expérimentation fine, ayant toujours une multitude d'idées pour améliorer la manip (même lorsqu'elle marchait très bien !). Il m'a servi d'exemple, tant du point de vue de la rigueur scientifique que de la détermination, et m'a proposé un joli et solide sujet de thèse. Je le remercie aussi pour sa (très grande) disponibilité, son enthousiasme et ses histoires de treks et de montagne.

Cette thèse a été l'objet de plusieurs collaborations bénéfiques. Je remercie Laurent Cario d'être parvenu à synthétiser de bons monocristaux de NbS_2, Hermann Suderow et Isabel Guillamon de Madrid pour les belles mesures de spectroscopie tunnel, Thierry Klein et Christophe Marcenat pour l'agréable et efficace collaboration dans l'étude de $MgCNi_3$, ainsi que Tony Carrington et Jon Fletcher pour leur contribution dans l'étude de $NbSe_2$. Je remercie aussi Andrew Huxley pour les quelques jours particulièrement enrichissants de diffraction de neutrons sur $PrOs_4Sb_{12}$, Daniel Braithwaite et Estelle Colombier pour la formation à la soudure par étincelle sur des

échantillons de 100 microns de coté, ainsi que Rose-Marie Galera pour les premières mesures de diffraction X et Isabelle Gautier Luneau pour son aide dans l'utilisation du diffractomètre kappa-CCD.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres des services mécanique, électronique et chimie pour leur travail dans le développement du dispositif et pour la quantité de chose que j'ai apprise avec eux. En particulier, je remercie chaleureusement Henri Rodenas qui m'a fréquemment aidé et donné de très bons conseils dans les diverses étapes d'amélioration du dispositif de mesure. Merci aussi à Anne Gerardin qui a fait pratiquement toutes les pièces du dispositif à froid en proposant un bon nombre d'astuces pour satisfaire les différentes contraintes de design. Merci aussi à Joel Balai pour sa patience dans la découpe des tiges de saphir. J'en profite pour remercier ici l'ensemble des membres des différents services administratifs du CNRS. Je n'ai pratiquement rien eu à faire tant elles ont simplifié toutes mes démarches, merci pour leur grande efficacité.

Je remercie tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont permis d'avancer dans ce travail, que ce soit en répondant à mes questions ou pour leurs explications au hasard d'une discussion autour d'un repas, d'un café ou d'une cigarette. Je ne ferais pas la liste, mais je tiens par contre à remercier tout particulièrement ceux sur qui j'ai pu compter jusque dans la rédaction de ce manuscrit. Merci d'abord à Jean-Jacques Préjean pour ses récits d'épopées expérimentales (et politiques) et ses nombreux conseils judicieux (ou comment les tiges en saphir du porte échantillon peuvent être cassées à froid à cause de quelques microgouttes de colle). Je remercie aussi chaleureusement Klaus Hasselbach, dont j'ai toujours beaucoup apprécié les conseils et les critiques. Je tiens enfin à remercier Elsa Lhotel pour m'avoir si efficacement aidée dans la correction du manuscrit au moment ou j'en avais le plus besoin.

Je voudrais aussi remercier ici les professeurs de ma scolarité dont l'influence a été déterminante pour moi : d'abord Mr Sixdeniers en terminale qui m'a donné envie de choisir la physique quand j'hésitais entre une bonne dizaine d'orientations, Jim Bartlett qui m'a passionnée en décrivant la physique quantique, Luc Valentin et sa présentation colorée du monde des particules, qui nous a parlé de l'analogie entre modèle standard et supraconductivité, et enfin et surtout Michel Heritier, pour ses polycopiés (j'attends le livre), son explication détaillée de l'analogie entre supraconductivité et onde de densité de charge, et son soutien.

J'ai passé beaucoup de temps avec les thésards et postdocs du CRTBT/Institut Néel. J'ai pu mieux comprendre ou découvrir d'autres thématiques de recherches et d'autres manips grâce à eux mais c'est surtout pour tout le reste que je les remercie -les phrases magnifiques de Pinpin ou de Beny par exemple, qui permettent de se changer les idées en une seconde. Merci à mes copains de première année, habitués au Hasard, Thomas Prouvé, Vincent Fesquet, et bien sûr François Mallet, pour les bons moments, ainsi que Mathieu LeTacon, mon pote de conférence, et puis mon co-bureau de l'époque Benjamin Cross pour son indépendance d'esprit. Merci à Gabriel Seyfarth, pour son accueil chaleureux dans l'équipe. J'en profite pour remercier Maxime Leroux de prendre (en partie) la suite de mon projet de thèse, ça me tient à coeur de connaître la suite de l'histoire. Pour tout le plaisir d'être entourée de gens joyeux (et brillants), je remercie aussi : mes voisins du hall de manip, Yannick

Baines et sa répartie toute britannique, Thibault Capron pour toutes les discussions, Florian Martin et son "c'est sous la pression que le carbone devient diamant", et puis Fabien Bonnet, co-bureau d'un temps et ami, ainsi que Jean-Savin Heron pour son enthousiasme et sa diversité, Florian Lecocq pour ses apéros et ses histoires de bateaux, Sophie Roth et Oana Bunau, un peu de présence féminine merci, Benoit Vianay et Nicolas Roch et leur amitié belle à voir, et aussi Yassou Hiro et ses rires contagieux, Aurelien Bideaud, Mathieu Melich et Sylvain Hermelin. Je remercie encore Florian Ong pour sa richesse, ainsi que Cécile (Da Silva) Cadoux toujours pleine d'énergie et François Varchon, dandy de tous les instants.

Après deux ans passés rue de la Commune avec mes colocataires Morgan Desort et Maxime Feraille à parler thèse, filles, voyages, à manger des pizzas maisons et boire du Pisco, à parler escalade avec Thomas Clement et Guillaume Jourdan - je serais bien restée encore quelques mois, merci à vous. Un petit mot aussi pour la Chorale des Barricades, merci à tous pour m'avoir aidé à relativiser la thèse et m'avoir fait découvrir tous les ressorts du militantisme et de l'autogestion. Aux copains de mon frère jumeau, Lionel Atty, Lionel Baboud, Clara Ferley, Xiang Wei Zhang et puis aussi Karim Kochen, Vassil Khalidov, Frank Rochet et Amandine Berthaud merci pour toutes les soirées d'improvisation musicales plein air, j'éspère que ça continuera, et merci à Lionel, pour le tour d'Europe inoubliable. Je remercie enfin Vincent Revol, de partager avec moi tout son monde de loup, nuit, lézards et rocailles, et pour son soutien irremplaçable.

Pour finir, je remercie ceux qui m'entourent depuis de nombreuses années, trop proches pour être listés ici. A toute ma famille et mes amis, source continue de chaleur et d'inspiration, merci d'être là.

Introduction

La supraconductivité est un ordre électronique apparaissant dans de nombreux composés à basse température. Cet état est à l'origine de propriétés spectaculaires : l'annulation de toute résistivité électrique (conductivité parfaite) et l'expulsion du champ magnétique hors de l'échantillon supraconducteur (diamagnétisme parfait). Le mécanisme microscopique de la supraconductivité est en général bien décrit par la théorie BCS. Cependant, plusieurs composés supraconducteurs présentent des déviations à cette théorie. Nous appelons tous ces composés des supraconducteurs exotiques. Les déviations varient entre les composés, accentuant la difficulté à expliquer le phénomène. La plus flagrante est la température critique élevée de certains supraconducteurs de la famille des cuprates et de celle des pnictides. Les supraconducteurs exotiques présentent aussi en général un gap différent de celui prédit par la théorie BCS : il existe une grande variété de gaps exotiques selon les composés, d'amplitude ou de symétrie différente de celui de la théorie BCS. La recherche sur le mécanisme de la supraconductivité dans ces composés exotiques a été à l'origine de grandes avancées théoriques (systèmes à fermions fortement corrélés, étude de la symétrie du gap,...) et du développement de méthodes expérimentales ingénieuses (photoémission résolue en angle, STM,...) mais il n'existe pas à l'heure actuelle de théorie générale satisfaisante.

Pour déterminer le mécanisme à l'origine de ces états supraconducteurs exotiques, on s'appuie sur les déviations à la théorie BCS observées, mais aussi sur les propriétés apparaissant fréquemment dans ces composés. Par exemple, de nombreux supraconducteurs exotiques possèdent des corrélations électroniques particulièrement fortes (fermions lourds, système à basse dimension). On remarque aussi fréquemment la coexistence de l'état supraconducteur avec un autre ordre électronique. En particulier, de nombreux composés présentent la *coexistence de l'état supraconducteur avec une onde de densité de charge*. Dans ce cas, une partie des électrons contribue à l'onde de densité tandis que les autres électrons participent à l'état supraconducteur. Dans quelle mesure les deux populations d'électrons interagissent entre elles ? C'est l'une des problématique dans laquelle se situe ce travail de thèse.

Par ailleurs, la *supraconductivité multibandes* est une extension de la théorie BCS dans laquelle le système possède des gaps d'amplitudes différentes selon les bandes électroniques. Elle est parvenue récemment à expliquer avec succès les propriétés supraconductrices particulières du composé MgB_2, mises en évidence en 2001. Il faut maintenant déterminer si cette caractéristique multibande est propre à MgB_2 ou si elle existe dans de nombreux composés, et comprendre de façon approfondie dans quelles conditions elle apparaît.

$NbSe_2$ est l'un de ces supraconducteurs exotiques. Dès les années 1970, un gap d'amplitude réduite ainsi qu'un couplage électronique fort a été mis en évidence. Il présente de plus un état onde de densité de charge en dessous de 33 K, qui coexiste avec l'état supraconducteur en dessous de 7 K. Par ailleurs, des travaux récents ont proposé une supraconductivité multibandes dans ce composé. Nous avons dans un premier temps étudié $NbSe_2$ pour tester cette hypothèse. Nous verrons ensuite que l'onde de densité de charge pourrait être à l'origine de la supraconductivité exotique de $NbSe_2$. Pour évaluer l'influence de l'onde de densité, nous avons étudié NbS_2 : ce composé est isostructural à $NbSe_2$, possède un état supraconducteur à une température du même ordre (6 K) mais ne possède pas d'onde de densité de charge. NbS_2 a été très peu étudié jusqu'à aujourd'hui car il est difficile à synthétiser. Nous avons pourtant eu l'opportunité d'étudier de petits monocristaux de haute pureté.

Dans ce travail de thèse, j'ai donc étudié les composés $NbSe_2$ et NbS_2, pour répondre aux questions :

⋆ $NbSe_2$ est-il multibandes ? Plus exactement, a-t-on, comme dans le cas de MgB_2, certaines bandes avec un couplage fort et associées à un grand gap et d'autres dont le couplage est faible, associées à une petite valeur de gap ?

⋆NbS_2, sans onde de densité de charge, présente-t-il une supraconductivité exotique comme $NbSe_2$?

J'ai par ailleurs étudié le composé $MgCNi_3$, qui présente de fortes fluctuations magnétiques et est suspecté d'être supraconducteur de type d. Cela en fait un bon candidat pour une supraconductivité basée sur un appariement médié en partie par les interactions magnétiques, par analogie avec l'hélium 3 superfluide. Cependant, les travaux reportant un appariement de type d dans $MgCNi_3$ ont été réalisé sur des poudres. C'est pourquoi nous avons étudié des échantillons monocristallins, en comparant nos résultats à ceux obtenus précédemment, pour répondre à la question :

⋆ Quelle est la symétrie d'appariement de la supraconductivité dans $MgCNi_3$?

La principale technique expérimentale utilisée dans ce travail est la longueur de pénétration magnétique λ, longueur sur laquelle est écranté le champ magnétique. Cette longueur est très fondamentale car elle est directement reliée à la densité d'électrons formant le condensat superfluide et sa dépendance en température reflète la structure du gap supraconducteur.

La mesure de la longueur de pénétration présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques expérimentales.

- Cette longueur dépend *uniquement* du condensat superfluide. Il n'est pas nécessaire par exemple, comme dans les mesures de chaleur spécifique ou de transport, de soustraire la contribution additionnelle des phonons. Mais surtout, cela permet de sonder uniquement les électrons supraconducteurs : les électrons liés à l'onde de densité ne donnent aucune contribution directe au résultat, contrairement aux mesures par STM ou ARPES. C'est un avantage essentiel dans l'étude de l'influence de l'onde de densité de charge sur la supraconductivité dans $NbSe_2$.

- C'est une sonde directionnelle : selon la direction du champ appliqué vis à vis des axes cristallographiques de l'échantillon, les supercourants mis en jeu dépendent de zones particulières de la surface de Fermi. Nous verrons que dans le cas des composés anisotropes $NbSe_2$ et NbS_2, l'analyse de la surface de Fermi montre que

l'on peut ainsi sonder séparément certaines bandes. Cela permet alors de caractériser indépendamment les gaps associés à ces bandes. Cela est mis a profit pour tester l'hypothèse d'une supraconductivité multibande dans $NbSe_2$.

- La dépendance en température de λ dépend fortement de la présence ou non de noeuds dans le gap supraconducteur. Si le gap est de type s, la dépendance à basse température est exponentielle, s'il est de type d, la dépendance est quadratique ou linéaire. La longueur de pénétration permet donc d'évaluer de façon directe la symétrie de l'appariement supraconducteur, comme nous le verrons lors de l'étude de $MgCNi_3$.

Pour mesurer la longueur de pénétration magnétique, nous avons développé une électronique stable et bas bruit, qui permet de détecter des variations de la fréquence de résonance d'un circuit LC de 0.001ppm. Ceci permet alors de mesurer λ avec un très faible champ excitateur dans l'état Meissner et une grande précision (< 1Å). Cette méthode ne mesure pas la valeur absolue, comme dans le cas d'autres techniques de mesure de λ comme la μSR ou la microscopie par SQUID. Par contre elle mesure nettement plus précisément les *variations* de longueur de pénétration, liées au gap supraconducteur. Ce dispositif fonctionne jusqu'à une température supérieure à 0.5 K.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit commence par présenter les propriétés de la famille des dichalcogénides, plus particulièrement de $NbSe_2$ et NbS_2, pour bien décrire la problématique de ce travail de thèse. Le deuxième chapitre a pour but d'expliquer comment la longueur de pénétration est liée au gap supraconducteur, et décrit le formalisme nécessaire à l'analyse détaillée des résultats expérimentaux. Le troisième chapitre présente le dispositif expérimental de mesure de longueur de pénétration développé dans l'équipe en soulignant les sources d'erreurs éventuelles et les vérifications réalisées.

Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats : ceux obtenus pour $NbSe_2$ (chapitre 4), comparés à NbS_2 (chapitre 5) et les premiers résultats obtenus pour $MgCNi_3$ (chapitre 6).

Chapitre 1

Pourquoi étudier $NbSe_2$ et NbS_2 ?

L'étude de la supraconductivité des dichalcogénides $NbSe_2$ et NbS_2 a été l'objet principal du travail de thèse présenté dans ce manuscrit. Ce chapitre a donc pour but d'introduire le contexte scientifique dans lequel elle s'inscrit, avant de décrire le dispositif expérimental utilisé (chapitre 2 et 3) et les résultats obtenus, rassemblés dans les chapitre 4 et 5.

Des travaux publiés peu de temps avant le début de ma thèse suggèrent une **supraconductivité multibandes** dans $NbSe_2$. Le premier objectif de ce travail a été d'étudier cette hypothèse. Les résultats de cet étude nous ont amenés à considérer une influence possible de l'**onde de densité de charge** qui coexiste avec la supraconductivité dans $NbSe_2$. C'est pourquoi le deuxième objectif a été d'étudier l'influence de l'onde de densité en comparant les résultats obtenus dans $NbSe_2$ à ceux du composé NbS_2, isostructural a $NbSe_2$ mais sans onde de densité de charge. Cette étude se situe donc au carrefour de deux thématiques : la coexistence supraconductivité-onde de densité de charge et la supraconductivité multibandes.

Ce chapitre commence par décrire ce qu'est une onde de densité de charge (ODC), en soulignant les différents mécanismes (qui sont, hormis celui de Peierls, souvent méconnus) qui peuvent en être à l'origine et l'intérêt porté aux composés présentant à la fois les états supraconducteur et ODC. Il présente ensuite $NbSe_2$ et NbS_2 : après une brève description des propriétés caractéristiques de la famille des dichalcogénides, nous verrons les propriétés de l'onde de densité de charge et de l'état supraconducteur de $NbSe_2$, celles qui sont bien établies ainsi que celles qui sont débattues à ce jour. En particulier, les bases de la théorie de la supraconductivité multibandes sont décrites ainsi que les raisons pour lesquelles ce mécanisme est suspecté dans $NbSe_2$. Nous verrons pour finir un résumé des quelques travaux reportés sur NbS_2 avant ma thèse, qui sont peu nombreux mais permettent d'approcher quelques propriétés surprenantes des dichalcogénides.

1.1 Onde de densité de charge

Une onde de densité de charge (ODC) est une instabilité électronique qui apparaît dans certains matériaux en dessous d'une température critique T_d. Quel que soit le mécanisme à l'origine de cette instabilité, l'ODC est caractérisée par une modulation spatiale (statique) de la densité électronique accompagnée d'une distortion du réseau

cristallin, ainsi que l'apparition d'un gap autour de l'énergie de Fermi dans la densité d'état électronique. Dans la plupart des composés à ODC, ce gap n'est associé qu'à une partie de la surface de Fermi : seule une partie des quasiparticules participent à l'onde de densité de charge.

Une onde de densité de charge peut être observée expérimentalement en mettant en évidence la distortion électronique ou la distortion du réseau cristallin. La méthode la plus directe de mesure de la modulation *électronique* est l'imagerie par effet tunnel (STM) de la surface du composé, dans l'espace réel. Un exemple est présenté figure 1.1. Cette technique n'a pas par contre la résolution suffisante pour détecter la modulation du *réseau*, qui ne correspond en général qu'à un déplacement de quelques centièmes de la maille atomique initiale. La spectroscopie locale permet aussi de déterminer l'amplitude du gap électronique associé à l'ODC. La distortion du *réseau cristallin* est détectée en général par des mesures de diffraction (X, neutrons, électrons). L'instabilité électronique peut aussi être mise en évidence par des mesures thermodynamiques, optiques ou de transport : toutes les techniques permettant de détecter le gap d'énergie dans la densité d'état électronique.

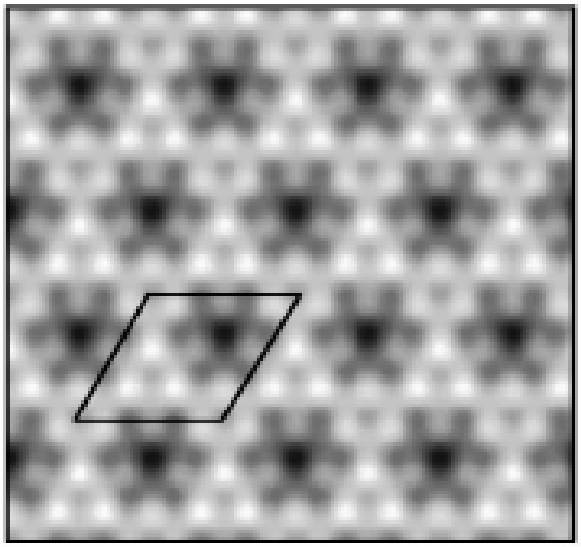


FIGURE 1.1: *Simulation numérique d'une image STM d'un composé à onde de densité de charge, ici $NbSe_2$. La maille est précisée sur la figure. Les modulations d'intensité supplémentaires à celles associées à la maille sont dues à l'onde de densité de charge. D'après [88]*

Il existe plusieurs mécanismes décrivant l'apparition d'une onde de densité de charge. Dans chaque cas, elle est liée au couplage des électrons avec le réseau cristallin : l'ODC apparaît lorsque le coût en énergie élastique dû aux distortions est inférieur au gain en énergie électronique associé à l'apparition du gap. Cette section décrit dans les grandes lignes deux d'entre eux : le mécanisme de Peierls et Fröhlich (le plus connu) et celui de Rice et Scott, qui permet de décrire l'onde de densité de charge de $NbSe_2$.

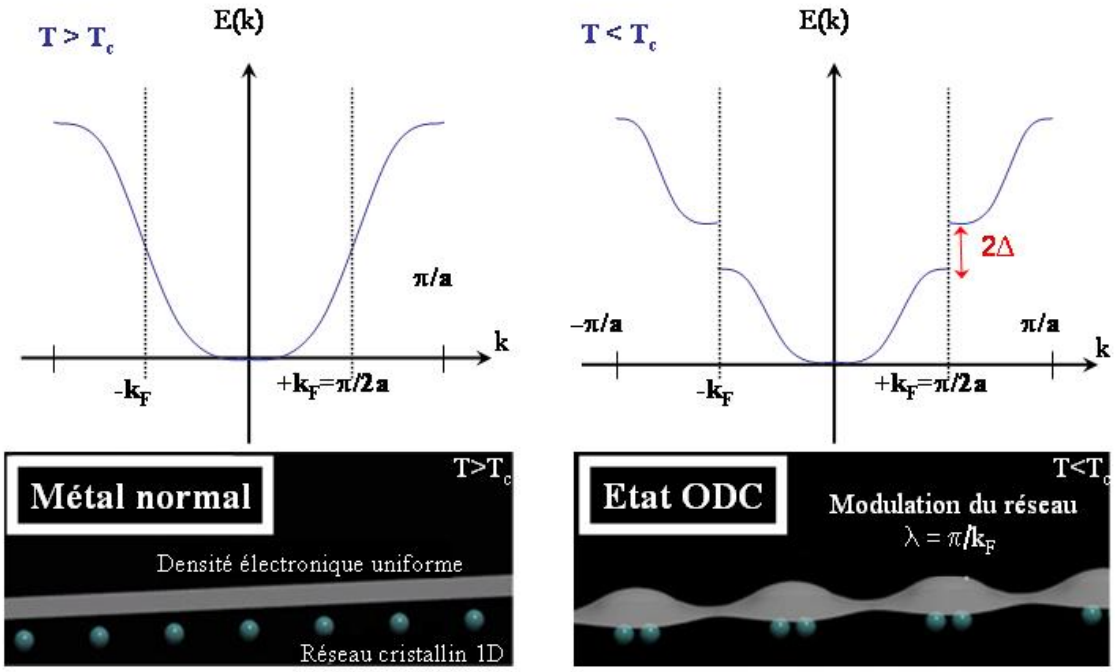


FIGURE 1.2: *Instabilité de Peierls. Les figures du haut présentent une bande d'énergie électronique a) électrons et phonons ne sont pas couplés : les ions sont également espacés et l'onde de densité, représentée par la ligne grise, est uniforme b) Quand les électrons et les phonons peuvent interagir, la compétition entre énergies élastique et électronique conduit à une déformation du réseau et une modulation de la densité de charge. La transition apparaît en dessous de la température finie T_d liée à l'amplitude du gap. D'après [19].*

Mécanisme de Peierls et Fröhlich

Dans les années cinquante, Peierls [79] et Fröhlich [29] montrent indépendamment que le couplage entre électrons et réseau cristallin rend un métal unidimensionnel instable devant une distortion statique du réseau de vecteur $2k_F$ (figure 1.2). C'est une caractéristique spéciale d'un système à une dimension : la surface de Fermi consiste alors simplement en deux points $-k_F$ et $+k_F$, ce qui induit une divergence de la susceptibilité électronique au vecteur $2k_F$. Cela provoque l'annulation du mode de phonon (anomalie de Kohn) au même vecteur : le réseau est donc instable et se déforme avec une périodicité additionnelle $2k_F$, qui entraîne à son tour la déformation de la distribution électronique. Cela provoque l'ouverture d'un gap Δ_{CDW} dans la densité d'état électronique, et le système 1D est isolant. Lorsque la température devient plus grande que le gap : $k_B T_d > \Delta_{CDW}$, l'instabilité disparaît. La théorie de l'instabilité de Peierls et de l'état onde de densité de charge a été élaborée, à l'origine, pour décrire les propriétés d'un métal supposé quasi-unidimensionnel à l'époque, le Bismuth, mais c'est avec l'étude intensive des

conducteurs organiques quasi-unidimensionnels KCP et TTF-TCNQ que vont être mises en évidence les nombreuses propriétés expérimentales prévues dans l'état de Peierls.

Systèmes à plus haute dimension

A plus haute dimension, le couplage aux autres directions spatiales amenuise considérablement la possibilité de l'apparition d'une onde de densité de charge. La quantité clé est la susceptibilité électronique :

$$\chi_0(\vec{Q}) = \sum_{\vec{k}} \frac{f(\epsilon_{\overrightarrow{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{Q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{Q}}}$$

f est la fonction de Fermi, ϵ est l'énergie électronique associée au vecteur $\vec{k}$ de l'espace réciproque. Les variations de $\chi(|\overrightarrow{q}|)$dans le cas simple de surface de Fermi de l'électron libre 1D, 2D (cylindre) et 3D (sphère) sont présentées figure 1.3.

Un système est instable devant l'apparition d'une onde de densité de charge, si $\chi_0(\vec{Q})$ diverge [49, 50, 85]. Une ODC peut apparaître si la surface de Fermi du matériau présente une propriété d'emboîtement ("nesting" en anglais) : cela signifie qu'il existe un vecteur $\vec{Q}$ dans l'espace réciproque pour lequel $\epsilon_{\vec{k}} \approx \epsilon_{\vec{k}+\vec{Q}}$ (voir figure 1.3). Ce même vecteur est alors celui qui caractérise la modulation électronique. La définition de la propriété de nesting permet simplement l'extension du modèle à 1D, pour lequel le vecteur d'emboîtement est $\vec{Q} = 2k_F$. Les surfaces de Fermi de matériaux réels ne présentent pas bien sûr de nesting parfait, mais possèdent parfois des portions de surface emboîtables, on parle de nesting imparfait. Ce mécanisme d'apparition d'ODC par nesting imparfait a été proposé pour la famille quasi 2D des dichalcogénides dès la mise en évidence de l'ODC dans ces composés, par Wilson et al. en 1976 [106]. Depuis, des développements de cette théorie sont même proposés pour rendre compte de cas dans lesquels aucun nesting de la surface de Fermi n'est apparent, c'est le concept de "nesting caché", voir par exemple la référence [105].

Cependant, Johannes et Mazin montrent théoriquement que, hormis dans le cas 1D idéal, la présence d'un vecteur de nesting ne suffit pas pour qu'une onde de densité de charge apparaisse[49] : la susceptibilité électronique ne diverge pas du fait de la dispersion électronique liée aux autres degrés de liberté. Le cas de $NbSe_2$ est un exemple typique : la surface de Fermi possède des vecteurs de nesting imparfait sans pour autant qu'ils correspondent au vecteur caractérisant l'onde de densité de charge : le nesting n'est pas responsable de l'état ODC observé dans ce composé, comme nous le verrons dans la partie 1.3.

Mécanisme de Rice et Scott

Rice et Scott [85] proposent dès 1975 un mécanisme d'apparition d'onde de densité de charge alternatif à celui de Peierls. Dans leur modèle, la divergence de la susceptibilité est associée à la présence de *singularités de Van Hove* particulières, situées près du niveau de Fermi.

Un système électronique couplé à un potentiel cristallin présente toujours, dans sa densité d'états, des singularités logarithmiques. Cette propriété a été démontrée

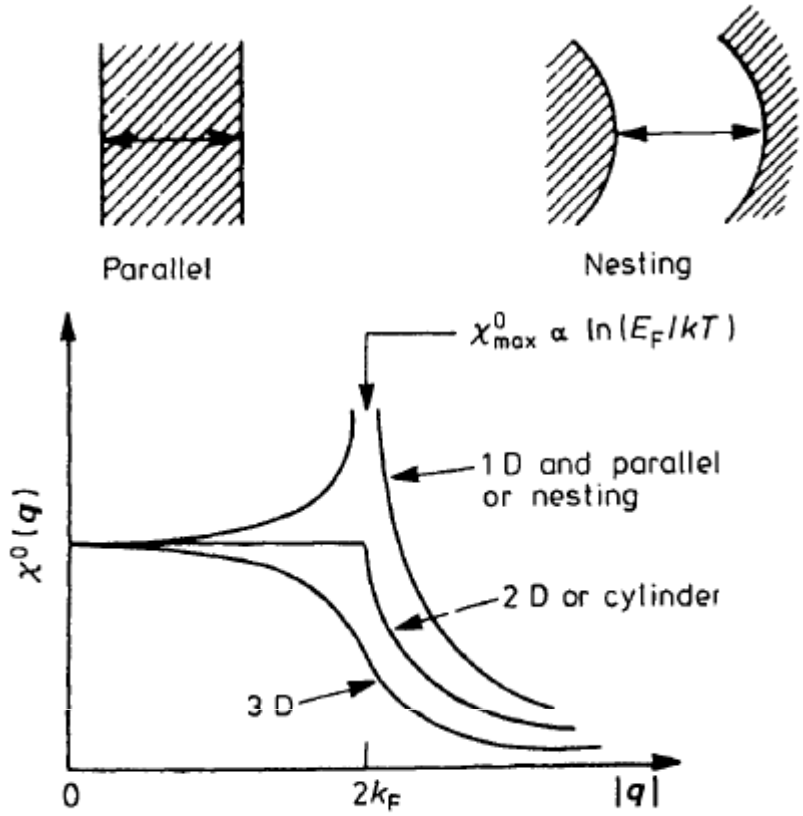


FIGURE 1.3: *En haut : nesting à 1D et 2D. En bas : susceptibilité électronique dans les cas 1D, 2D et 3D pour une surface de Fermi de l'électron libre. A plus d'une dimension, la susceptibilité ne diverge pas, elle présente seulement une anomalie à $2k_F$ associé au nesting. A plus d'une dimension, la divergence de la susceptibilité à l'origine d'une ODC ne peut être expliquée par ce modèle. Elle pourrait être due, en plus de la propriété de nesting, à un fort couplage électron-phonon [27].*

et étudiée dès 1953 par Van Hove, qui montre que leurs caractéristiques sont principalement contrôlées par la dimension du système. A deux dimensions en particulier, une singularité de type saddle point (en forme de selle) peut apparaître. Ces singularités sont situées à des énergies plus ou moins proche du niveau de Fermi, en fonction des matériaux. Elles peuvent être déterminées par des calculs de bandes et observées par exemple par photoémission.

Si ces singularités sont proches de l'énergie de Fermi, On peut s'attendre à une influence sur les propriétés métalliques . Rice et Scott ont étudié le cas d'un système possédant des singularités de type saddle point au niveau de Fermi. Ils montrent qu'une onde de densité de charge peut apparaître, ayant un vecteur correspondant à la superposition de deux saddle point. Cela provient de la forme particulière de ces singularités : la divergence de la susceptibilité électronique est alors due à une sorte de nesting des saddle point dans la structure de bande, correspondant à de simples points de la surface de Fermi. Cependant, pour que ce mécanisme soit à l'origine d'une onde de densité de charge, il faut que le composé possède des singularités de Van Hove à moins de quelques kT_c de l'énergie de Fermi.

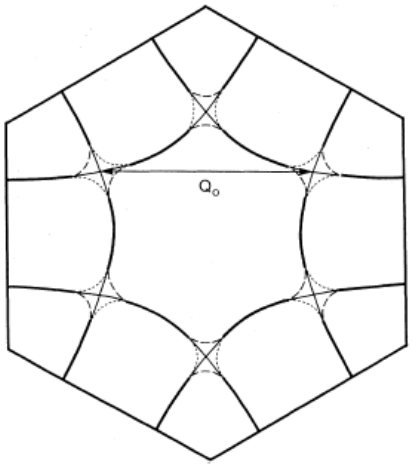


FIGURE 1.4: *Coupe 2D de la surface de Fermi des composés 2H-MX_2 (très schématisée) indiquant la position des singularités de Van Hove (intersections) de type saddle point. Le mécanisme de l'ODC par saddle point correspond approximativement à une propriété d'emboîtement de portion de la structure de bandes (et non de portion de la surface de Fermi) autour de l'énergie de Fermi. Cette propriété d'emboîtement favorise l'apparition d'une ODC en particulier dans le cas de structure de bande possédant des saddle point au niveau de Fermi (la densité d'états y est élevée et l'emboîtement est favorisé par la forme de ces singularités). L'onde de densité résultante est caractérisée par le vecteur Q_0 qui relie deux saddle point.*

Remarque : ODC commensurable et incommensurable

Dans le cas d'une onde de densité de charge non unidimensionnelle, l'amplitude du vecteur de la modulation de la densité électronique n'est pas nécessairement commensurable avec la distance interatomique. Le composé 2H-$TaSe_2$ est un cas typique : il présente une transition vers un état onde de densité de charge à 122K dont le vecteur est incommensurable à la maille cristalline. Il transite à 90K vers un autre état onde de densité de charge commensurable. On parle alors de transition "lock-in". Les phases incommensurables et les transitions de phase d'une onde de densité de charge incommensurable à commensurable ont été décrites par Mac Millan en utilisant le formalisme de Landau, pour plus de détails, l'article est en référence[65].

Supraconducteurs à onde densité de charge

A priori, l'état onde de densité de charge est isolant puisqu'il est associé à l'ouverture d'un gap dans la densité d'états électronique. Pourtant de nombreux composés préservent leur propriétés métalliques en dessous de la température critique T_d. Nous verrons plus loin qu'une partie seulement des électrons de conduction participe à l'ODC. Les "électrons métalliques" peuvent donc présenter à basse température un état supraconducteur, qui coexiste avec l'ODC. Ces deux ordres électroniques peuvent donc coexister à basse température mais a priori ils sont supposés en compétition. Pourtant, cette coexistence apparaît dans de nombreux composés. Une revue a été réalisée à ce sujet par Gabovich en 2001[30]. Entre autres, une onde de densité de charge est mise en évidence dans plusieurs dichalcogénides, dans $NbSe_3$ (sous pression), dans les familles A15 et C15. Une ODC est aussi sus-

pectée dans plusieurs composés de la famille des cuprates, et paraît avoir été mis en évidence récemment dans Bi-2201[107]. Il est donc important d'étudier la coexistence avec l'état ODC pour déterminer son influence sur la supraconductivité, en général exotique, de ces composés.

Comparaison des deux ordres électroniques

L'état supraconducteur et l'état onde de densité de charge ont beaucoup de similitudes. Fröhlich avait d'ailleurs proposé le mécanisme de l'onde de densité de charge, peu de temps avant la publication de la théorie BCS, comme explication de la supraconductivité. La supraconductivité est caractérisée par un appariement électron-électron de vecteur d'onde total nul. Cela provoque l'ouverture d'un gap dans la densité d'états électronique, dont l'amplitude est de l'ordre de la température critique. La transition provoque la brisure de la symétrie de jauge. On peut montrer que le mécanisme de Fröhlich (présenté plus loin) est équivalent à un appariement électron-trou ($\epsilon_k - \mu = -(\epsilon_{k+Q} - \mu)$ couplage des états en dessous et au dessus du gap), de vecteur d'onde total $\overrightarrow{Q}$. Un gap apparaît et la symétrie brisée à la transition est la symétrie par renversement du temps.

A l'application d'un champ électrique, l'onde de densité de charge devrait se déplacer de façon cohérente, et donner lieu à la supraconduction. Ce n'est pas le cas, car le paramètre d'ordre de l'ODC est défini dans l'espace réel, contrairement à l'état supraconducteur. L'onde de densité de charge est alors sensible aux défauts cristallins : on parle d'accrochage de l'ODC par les impuretés. Une analogie plus détaillée entre les deux ordres électroniques peut être trouvée dans les références[43] et [30].

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de l'onde de densité de charge sur la supraconductivité dans la famille des dichalcogénides.

1.2 Présentation des composés $NbSe_2$ et NbS_2

Les dichalcogénides

Les dichalcogénides MX_2 sont des composés métalliques formés de métaux de transition M des colonnes IV, V et VI du tableau périodique (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), associés à des atomes chalcogènes X = S, Se, Te. Leur structure cristalline est lamellaire, composée de couches MXM. Les couches sont faiblement liées entre elles par des interactions de Van der Waals.

Ces composés sont en général considérés quasi-bidimensionnels du fait de leur structure lamellaire. Précisons toutefois que les modèles utilisés pour les décrire sont plus exactement des modèles tridimensionnels fortement anisotropes.

La plupart des dichalcogénides présentent un état onde de densité de charge. Pour certains d'entre eux, l'état supraconducteur apparaît aussi à plus basse température. C'est dans cette famille qu'a été mis en évidence pour la première fois une ODC dans des composés non unidimensionnels (Wilson, 1974, sur TaS_2, $TaSe_2$ et $NbSe_2$ [106]) et pour lesquels l'état métallique persiste en dessous de la température critique de

l'ODC. Ils ont été l'objet d'une étude détaillée durant les années 70 et 80, avec en particulier de nombreuses mesures sous pression (mécanique ou chimique -intercalations de molécules entre les couches cristallines) pour comprendre l'évolution de l'ordre ODC en fonction des paramètres de maille, et l'influence sur les autres propriétés électroniques. Pour plus de détails sur ces études, on peut voir les revues de Withers et Wilson de 1986 [108] ou de Friend et Yoffe de 1987 [27].

Les développements récents des techniques expérimentales telle que la photoémission résolue en angle (ARPES) ont permis d'apporter de nouvelles informations sur le mécanisme de l'onde de densité de charge dans ces composés. En particulier, on peut maintenant déterminer quelle portion de la surface de Fermi est détruite (gappée) à la transition vers l'état ODC.

Mais la recherche actuelle sur les dichalcogénides est loin de se résumer à l'étude de l'état onde de densité de charge. Les fortes correlations électroniques présentes dans ces composés et la coexistence entre différents ordres électroniques est étudiée activement, probablement car facilitée par i) l'absence de magnétisme ii) la grande variété de composés proches pouvant être synthétisés sous forme de monocristaux de grande qualité iii) leur structure lamellaire, particulièrement adaptée pour les techniques expérimentales récentes comme ARPES ou la spectroscopie tunnel (clivage aisé).

Par ailleurs, ces résultats apportent de nouvelles perspectives sur l'état supraconducteur, ainsi que sa coexistence avec l'onde de densité de charge. Plusieurs études récentes donnent un regain d'intérêt pour l'étude des dichalcogénides, par exemple :

- D'après les résultats ARPES de Borisenko et al. [7], la transition vers l'état ODC de 2H-$TaSe_2$ est caractérisée par un gap qui serait analogue sur plusieurs plans à celui observé dans les cuprates.

- D'autres mesures de photoémission ARPES par Cercellier et al.[13] suggèrent la présence d'une nouvelle phase, de type excitonique dans le composé 1T-$TiSe_2$.

Les dichalcogénides étudiés dans ce travail font partie de la sous famille 2H-MX_2. L'empilement cristallin des couches MXM donne lieu à différentes mailles selon le type d'empilement. Le préfixe 2H signifie que deux couches MXM sont nécessaires pour définir la maille élémentaire (voir figure 1.6). Quatre composés peuvent être synthétisés sous la forme 2H : $TaSe_2$, TaS_2, $NbSe_2$ et NbS_2. La structure en question est plus exactement $2H_a$, pour laquelle les sandwichs trigonaux MXM superposés diffèrent d'une rotation de 60° d'une couche à l'autre[27]. Le rapport a/c des mailles cristallines selon l'axe c et l'axe a diffère légèrement entre les quatre composés. Les trois premiers composés présentent un état onde de densité de charge dont la température critique T_d diminue avec le rapport a/c jusqu'à s'annuler pour NbS_2 pour lequel aucune ODC n'a été observée (voir figure 1.5). Malgré cet état ODC, les composés gardent leur propriété métallique, et présentent un état supraconducteur à plus basse température. La température critique supraconductrice augmente d'un composé à l'autre avec la diminution de la température critique associé à l'ODC. Les mesures de diffraction de neutron de Moncton et al.[70] ont montré par ailleurs que l'état onde de densité de charge persiste à basse température et coexiste avec l'état supraconducteur.

2H-$NbSe_2$ transite à 33K vers un état onde de densité de charge, qui coexiste avec l'état supraconducteur en dessous de T_c=7K. 2H-NbS_2 présente un état supra-

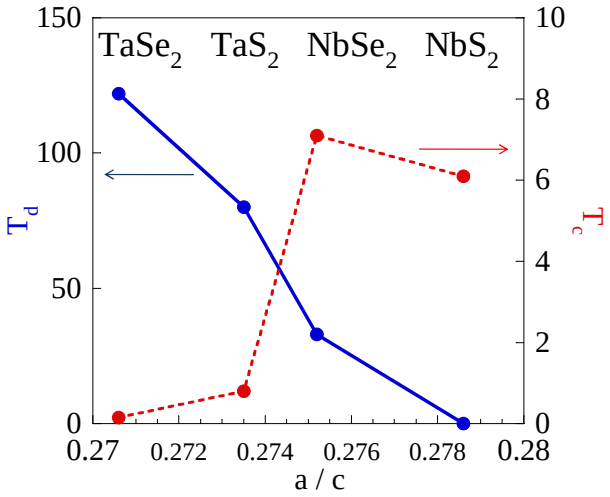


FIGURE 1.5: *Températures critiques de l'état ODC T_d et supraconductrices T_c des dichalcogénides 2H-MX_2 avec M=Nb, Ta et X=S, Se. Les quatre composés sont supraconducteurs : pour M=Nb, T_c est de l'ordre de 7K, Pour M=Ta, T_c est inférieur à 1K. Seul NbS_2 ne présente pas d'onde de densité de charge[12].*

conducteur à 6K et aucune onde de densité de charge n'est observée.

Structure cristalline

La structure cristalline 2H présentée figure 1.6 est trigonale prismatique. .La maille élémentaire est décrite par deux sandwichs X-Nb-X (X=S ou Se). La symétrie est hexagonale dans le plan. Les paramètres de mailles de $NbSe_2$ et NbS_2 sont indiqués sur la figure.

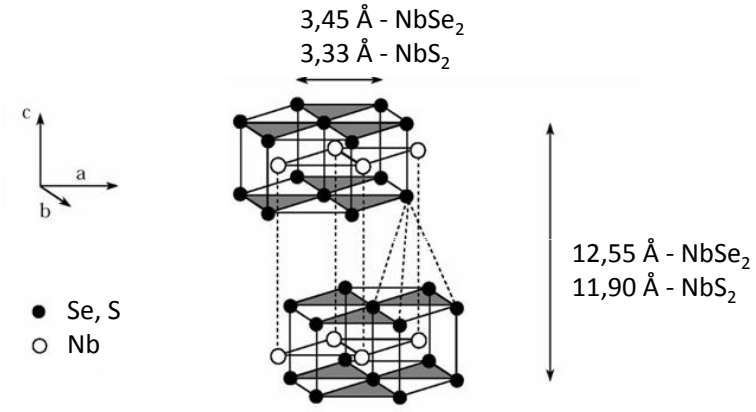


FIGURE 1.6: *Structure cristalline des dichalcogénides 2H[88] et paramètres de mailles de $NbSe_2$ et NbS_2[70, 38].*

Structure de bandes et surface de Fermi

Les calculs de structure de bandes de $NbSe_2$ de Corcoran et al.[18] et Johannes et al.[50] avec l'approximation de la densité locale mettent en évidence trois bandes à l'énergie de Fermi, donnant lieu à cinq feuillets dans la surface de Fermi (schéma figure 1.7). Un feuillet en forme de pancake, de type trou, est situé près du point Γ et provient principalement des bandes p des atomes de sélénium (bande 16). Les quatre autres feuillets proviennent des bandes d du Niobium et sont en forme de tube légèrement déformés dont l'axe est parallèle à l'axe c. Ils sont centrés sur les points Γ et K. Les deux feuillets dérivées de la bande liante d de Nb (17a et 17b, de type électron) sont nettement plus déformés que ceux provenant de la bande antiliante (18a et 18b, de type trou).

Cette structure est en excellent accord avec les mesures ARPES de Yokoya et al.[109] et les mesures de Haas Van Alphen (dHvA) de Corcoran et al.[18] D'après ces mesures, l'onde de densité de charge ne paraît pas induire de changements importants sur la surface de Fermi. Les mesures de dHvA mettent seulement en évidence le signal provenant du petit pancake Se et montrent que la forme de la bande est similaire à celle prédite par les calculs de bandes, mais légèrement plus petite.

Les mesures dHvA et ARPES permettent de mesurer la renormalisation de la masse effective des électrons de chacun des feuillet de la surface de Fermi. Elle est caractérisée par la constante de couplage λ telle que $m* = (1 + \lambda)m_b$ où m_b est la masse de bande qui ne tient pas compte de la renormalisation du couplage entre les électrons et les phonons (ou tout autre boson). La valeur la plus grande est portée par la bande Nb 17b ($\lambda_{m^*} = 1.9$) et la plus faible est associée au pancake Se 16 ($\lambda_{m^*} = 0.3$). Sur les autres bandes Nb, la renormalisation est $\lambda_{m^*} = 0.85$.

A ce jour, aucune mesure de la Surface de Fermi (soit par mesure de Haas van Alphen ou de photoémission) de NbS_2 n'a été reportée. Cependant les calculs de bandes*[104]* suggèrent que les 4 bandes cylindriques provenant des couches d du Niobium soient le caractère universel de la famille 2H-MX_2.

Conséquences de l'anisotropie cristalline

De nombreuses propriétés telles que la résistivité, l'expansion thermique, la vitesse du son, sont très anisotropes : elles diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs si elles sont mesurées parallèlement ou perpendiculairement au plan cristallin.

Par exemple, dans l'état normal, à 300K, la résistivité de NbS_2 suivant l'axe c est 130 fois plus importante que dans le plan basal[38].

Cette anisotropie de l'état normal se reflète dans les propriétés supraconductrices. En effet, le rapport des pentes initiales du second champ critique lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe c et dans le plan basal est de ˜6 dans le cas de NbS_2[75] et de 2.5 dans $NbSe_2$. Cette anisotropie est due essentiellement à celle du cristal, mais aussi elle peut être légèrement influencée par celle du gap supraconducteur.

Il faut donc bien distinguer les propriétés qui sont anisotropes par l'anisotropie du cristal et celles qui le sont du fait de la présence de différentes valeurs de gaps.

Dans le cas des mesures de dépendance en température de la longueur de pénétration présentés dans ce travail, l'anisotropie du cristal induit une différence de longueur

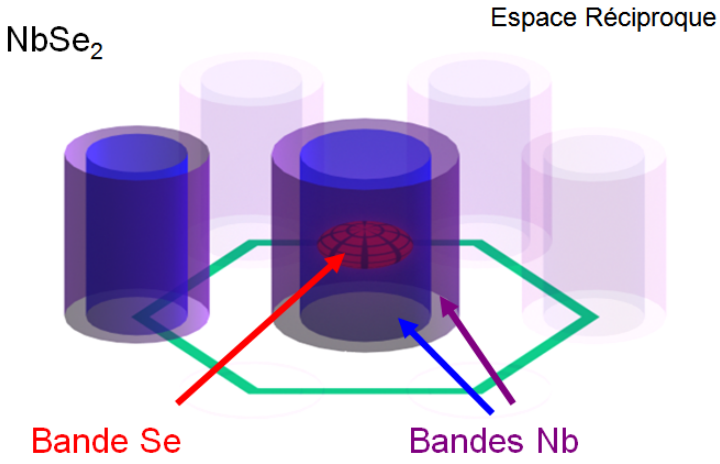


FIGURE 1.7: *Schéma de la surface de Fermi de $NbSe_2$ (par J. Diener d'après Corcoran et al. [18]). Elle est composée de quatre feuillets quasi-cylindriques provenant essentiellement des deux bandes électroniques d du Niobium et un feuillet en forme de pancake en centre de zone provenant des bandes p du sélénium.*

de pénétration à température nulle : dans le cas de $NbSe_2$, on a $\lambda_{0\,c} \approx 3 \times \lambda_{0\,ab}$. Par contre la *dépendance en température* n'a pas de raison d'être différente selon la direction, à moins que le gap supraconducteur soit anisotrope[15].

1.3 Onde de densité de charge de $NbSe_2$

$NbSe_2$ transite vers un état onde de densité de charge incommensurable à $T_d \approx 33\,K$.

La modulation de la densité électronique est observée en spectroscopie STM[48, 36] (voir figure 1.8).

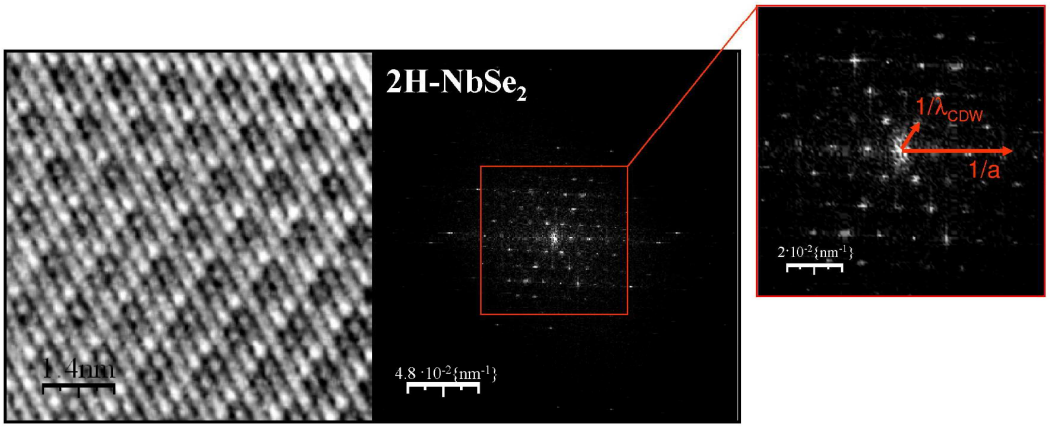


FIGURE 1.8: *Topographie par STM de $NbSe_2$ et transformée de Fourier correspondante. Les vecteurs d'onde des modulations atomiques et ODC sont tracés dans l'insert.[36]*

Le vecteur de l'onde de densité de charge $\overrightarrow{Q}$ a été déterminé par mesure de

diffraction de neutrons [69, 70] et diffraction par rayons X [21], il est dans la direction ΓM et vaut $Q = ((1-\delta)a*/3, 0, 0)$ avec $a* = 4\pi/\sqrt{3}a \approx 0.7\,\text{Å}^{-1}$ et $\delta \ll 1$ est l'incommensurabilité. Malgré la température critique relativement haute, le gap n'est pas détecté par les mesures de photoémission ARPES de Yokoya et al.[109]. Le gap doit donc apparaître sur une très faible partie de la surface de Fermi. Les résultats de Haas Van Alphen corroborent cette hypothèse, car aucune reconstruction de la surface de Fermi n'est détectée. L'onde de densité de charge provoque aussi des anomalies pour une quantités d'autres grandeurs mesurées, citons ici l'anomalie en résistivité, et surtout le changement de signe de la résistance de Hall à la température critique (comparés plus loin à NbS_2 figure 1.16) sur lesquels nous reviendrons plus loin.

L'origine microscopique de cette ODC est controversée. Le mécanisme par nesting proposé par Wilson et al. lors de la découverte de l'onde de densité de charge dans ce composé[106], est évoqué régulièrement dans la littérature. Il existe en effet des zones de la surface de Fermi qui possèdent une propriété de nesting. Pourtant, la distance entre ces surfaces ne correspond pas au vecteur de l'ODC observé par diffraction. De plus, Johannes et Mazin ont calculé la susceptibilité électronique de $NbSe_2$ et montrent qu'aucun pic de la susceptibilité électronique n'est observé au vecteur de nesting.

Historiquement, le mécanisme alternatif de Rice et Scott a été justement proposé pour $NbSe_2$ et $TaSe_2$. Des singularités de Van Hove ont en effet été observées par photoémission, mais elles sont observées à 50 meV en dessous de l'énergie de Fermi. Vu la température critique (33 K correspond à 3 meV environ) elles semblent trop loin de E_F pour être à l'origine de l'ODC. Pourtant ce mécanisme permettrait de rendre compte des autres anomalies observées en résistivité et sur la résistance Hall :

- les électrons contribuant à l'onde de densité de charge sont ceux associés aux saddle point, où la vitesse de Fermi est faible et la densité d'états élevée. Ces saddle point sont responsables de la diffusion à l'état normal, leur disparition à l'état ODC doit donc s'accompagner d'une augmentation de la conductivité[85].

- de plus la déformation des bandes, justement aux points clés que représentent les saddle point, peut induire un fort changement de la "connectivité" entre les bandes susceptible d'expliquer le changement de signe de la résistance Hall. Les mesures récentes de l'effet Nernst de Bel et al.[4] sont en accord avec cet effet.

D'autres théories, plus exotiques, sont suggérées pour expliquer l'origine de l'onde de densité charge de $NbSe_2$[12, 3]. Castro-Neto et al.[12] montrent qu'un couplage électron-phonon anisotrope associé à la topologie particulière de la surface de Fermi des 2H-dichalcogénides peut conduire à une ODC de symétrie 6 avec des noeuds dans la direction ΓM et des valeurs de gaps maximales dans la direction ΓK. Cela provoquerait l'apparition d"électrons Dirac" au niveau des noeuds, susceptibles d'être à l'origine de la supraconductivité.

De tout récents résultats de photoémission de Kiss et al.[54] semblent favoriser l'hypothèse d'un mécanisme de Rice et Scott à l'origine de l'onde de densité de charge de $NbSe_2$. Ils seront discutés avec nos résultats de longueur de pénétration chapitre 4.

1.4 Supraconductivité exotique de $NbSe_2$

1.4.1 Excitations de basse énergie et couplage fort

La supraconductivité de $NbSe_2$ présente des déviations au modèle BCS : des excitations de basse énergie sont mises en évidences dès les années 70. Des mesures de transmission IR [16] et de conductance dans une jonction tunnel [71] suivis de mesures de STM en 1991 [46], reportent la présence d'un gap ouvert d'amplitude $1.2meV \approx 14K$ environ.

Par ailleurs, les mesures de chaleur spécifique [32, 55] présentent un saut à la transition plus grand que celui prédit par la théorie BCS en couplage faible. Le saut ΔC est associé à l'amplitude du couplage électron-phonon, semblant indiquer un couplage plutôt fort. Pourtant à très basse température les variations de chaleur spécifique sont grandes, indiquant la présence d'un petit gap supraconducteur.

Les résultats de chaleur spécifique à température proche de T_C peuvent être ajustés par un modèle BCS couplage fort, c'est à dire avec un grand gap, évalué à $\Delta_0/k_BT_C = 1.8 - 2.5$ selon les mesures.

Les mesures de spectre de transmission IR parviennent à isoler à T=1.5K des valeurs de gap distinctes 2.15 meV et 1.25 meV, soit 25 K et 14.5 K, associées aux directions perpendiculaires et parallèles au plan cristallin principal [16].

Résumons les caractéristiques exotiques de $NbSe_2$:

- présence d'un gap réduit
- couplage électron-phonon relativement fort
- gap anisotrope.

Deux modèles théoriques existent permettant de décrire qualitativement ces caractéristiques : la supraconductivité anisotrope et la supraconductivité multibandes.

La supraconductivité anisotrope ici ne doit pas être confondu avec celle par exemple des cuprates, dans lesquelles elle est liée à un gap non s-wave : dans le cas de $NbSe_2$, le gap est ouvert sur toute la surface de Fermi, l'appariement est donc conventionnel, de type s, c'est à dire que le gap supraconducteur possède toutes les symétries de la surface de Fermi. Ici, l'anisotropie du gap suit celle de l'anisotropie cristalline.

En général, un gap s-wave est isotrope, même lorsque le cristal ne l'est pas. Cela est dû au désordre : même pour un très faible taux d'impuretés, la diffusion tend à isotropiser la valeur de gap. L'hypothèse d'une supraconductivité anisotrope dans $NbSe_2$ n'est donc pas évidente a priori. Pour s'en convaincre, précisons que ce type de supraconductivité est extrêmement rare : il n'a été observé que dans des échantillons de plomb de très haute pureté, ainsi que dans certains borocarbures.

La supraconductivité multibande est un scénario alternatif, proposé dès 1976 par Garoche et al. pour expliquer leur résultats de chaleur spécifique dans $NbSe_2$. Cette hypothèse n'a pas reçu d'écho à cette époque et n'a donc pas été vérifiée par d'autres types de mesure. Précisons que, si la théorie multibandes a été proposé très tôt, le seul composé présentant nettement ces caractéristiques, MgB_2, n'a été étudié qu'en 2001.

L'hypothèse d'une supraconductivité multibandes dans $NbSe_2$ a donc été renouvelée récemment, avec la comparaison par Boaknin et al. de mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique de $NbSe_2$ et MgB_2.

Voyons maintenant plus en détail ce qu'est la théorie multibandes et pourquoi elle est suspectée dans le cas de $NbSe_2$.

1.4.2 $NbSe_2$: supraconducteur multibandes ?

La supraconductivité multibandes

Pour comprendre la théorie de la supraconductivité multibandes, il est d'abord nécessaire de connaître quelques notions au delà de la supraconductivité en couplage faible : la supraconductivité en couplage fort décrite par Eliashberg en 1960.

La supraconductivité provient de la formation de paires d'électrons, les paires dîtes de Cooper. Ces paires forment un état cohérent macroscopique et abaissent l'énergie du système. Bardeen, Cooper et Schrieffer ont montré qu'un très faible couplage attractif entre les électrons permet la formation de ces paires. L'origine du couplage entre les électrons est réalisé via un boson et la théorie BCS montre que les vibrations du réseau peuvent être ce médiateur. En général, cet état est accompagné de la formation d'un gap dans le spectre d'énergie au niveau de Fermi : c'est le gap supraconducteur. Lorsque le couplage est faible, la valeur de ce gap est indépendante de la valeur du couplage et elle n'est reliée qu'à T_c, la température de transition supraconductrice, avec $\Delta = 1.76 T_c$. On parle de supraconductivité en couplage faible. Des extensions à cette théorie ont été proposées par la suite.

La théorie de Eliashberg [23] est l'une des extensions de la théorie BCS. Elle traite le cas d'un couplage particulièrement favorable entre électrons et phonons. Cela induit, en particulier, une plus grande valeur de gap relativement à la température critique : $\Delta > 1.76\, T_C$ (la dépendance en température, par contre, est sensiblement la même que celle de la théorie BCS, voir par exemple [78]).

Cette théorie, dite de *couplage fort* (par opposition avec la théorie BCS qui décrit donc le cas d'un couplage électron-phonon "faible") est construite sur le calcul de la "fonction Eliashberg" notée $\alpha^2F(\omega)$. Cette fonction contient la distribution spectrale des phonons $F(\omega)$ à laquelle on associe α^2, qui représente grosso modo l'interaction avec les électrons : α^2 dépend de la surface de Fermi -c'est donc a priori une fonction de k- et du couplage électron-ion. Pour simplifier, on utilise généralement le paramètre λ, relié à $\alpha^2F(\omega)$ par

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \tag{1.1}$$

pour caractériser la force du couplage. λ donne lieu à une renormalisation de la masse des quasiparticules due à l'interaction électron-phonon :

$$m* = m\,(1 + \lambda) \tag{1.2}$$

Ce λ peut être alors mesuré par exemple par chaleur spécifique, ou en caractérisant directement les bandes électroniques, par mesure de Haas van Alphen ou photoémission.

Le composé est en général considéré en couplage fort si λ est supérieur à 1. Par exemple, l'aluminium, avec $\lambda = 0.4$ est un composé typiquement BCS (couplage faible) et le plomb, avec $\lambda = 1.5$ est un supraconducteur en couplage fort.

La supraconductivité multibandes est une extension supplémentaire de la théorie BCS, proposée par Suhl et al. [98] en 1959. MgB_2, découvert quarante ans après, est le premier composé dans lequel a été clairement mis en évidence ce type de supraconductivité [8]. Il possède une température critique $T_c = 40\,K$ relativement haute au regard de la simplicité de sa composition.

L'ingrédient essentiel de cette théorie est l'hypothèse de la présence de plusieurs valeurs de gaps supraconducteurs correspondant à différents feuillets de la surface de Fermi. Cette propriété peut apparaître si le couplage de deux électrons provenant de bandes électroniques différentes (couplage interbande) est faible devant le couplage de deux électrons provenant d'une même bande (couplage intrabande). De plus il est nécessaire que les couplages intrabande soient très différents d'une bande à l'autre. En général, le couplage interbande est fort et la valeur de gap (la plus grande) est la même sur tous les feuillets. Formellement, cela signifie que la constante de couplage λ doit être remplacée par la matrice Λ_{ij} avec les éléments λ_{ij} (i,j=1,2) où i et j sont les indices de la première et de la dernière bande (dans le cas à deux bandes). λ_{ij} s'identifie au facteur de renormalisation de la masse des mesures de Haas Van Alphen. Le facteur de renormalisation mesuré à partir de la chaleur spécifique est approximativement une valeur moyenne. Pour connaître les équations exactes, voir par exemple la référence [64] de Mazin et Antropov. On peut montrer que la présence de gaps d'amplitudes différentes sur différentes bandes permet théoriquement d'obtenir un gain en énergie plus grand et des température critiques plus élevées.

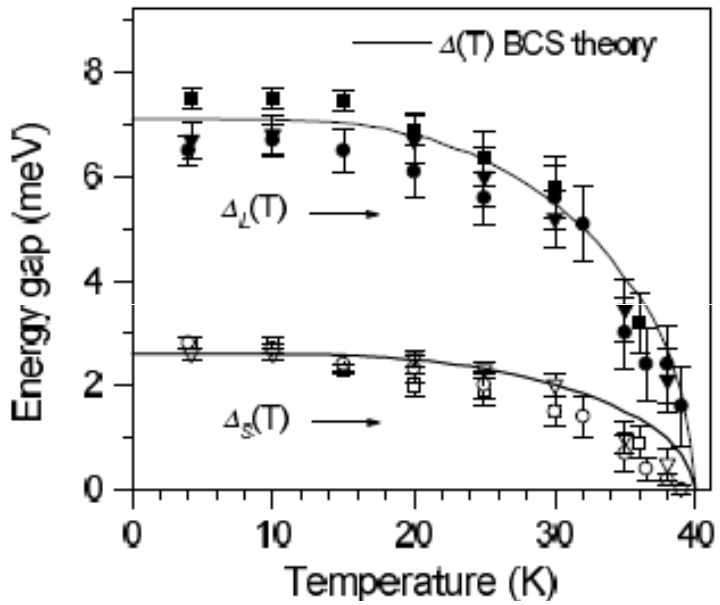


FIGURE 1.9: *Dépendance en température des deux gaps supraconducteurs de MgB_2 [99]. Les données sont obtenues à partir du spectre de réflection d'Andreev de jonctions Cu-MgB_2 [5].*

Dans ce modèle, la dépendance en température des gaps supraconducteurs est analogue à celle de BCS, à un changement d'échelle près lié à la valeur du gap à température nulle, comme on le voit dans le cas des deux gaps de MgB_2 figure 1.9.

La figure 1.10 présente la mise en évidence expérimentale de ces deux gaps par STM. La densité d'état à deux gaps est simplement la somme des deux densités

d'états caractérisés chacun par un gap, ils fournissent donc chacun un pic dans la conductance tunnel.

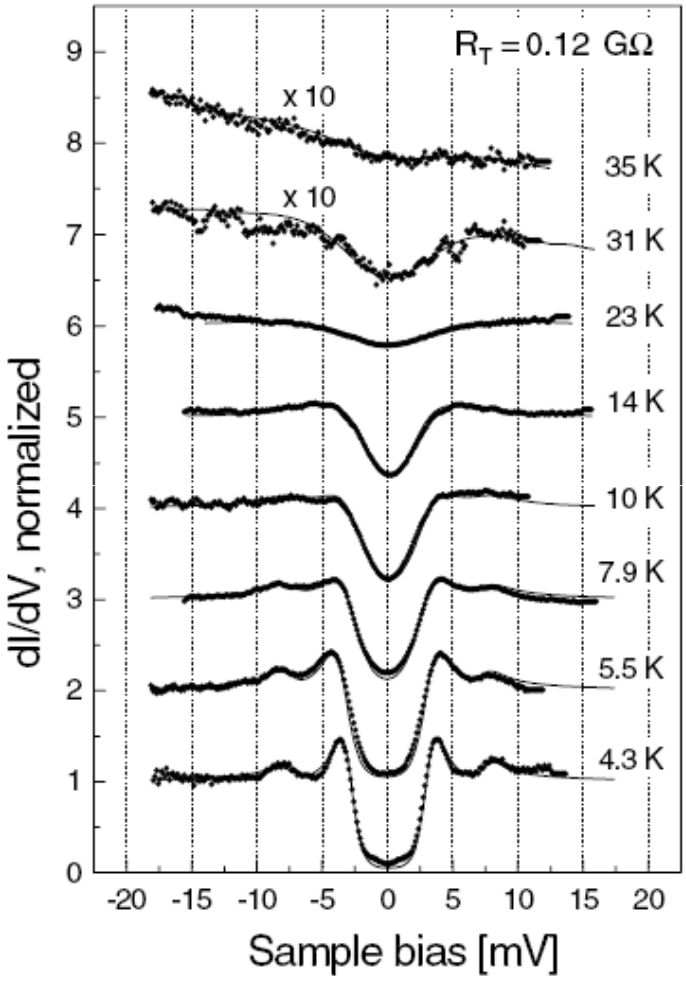


FIGURE 1.10: *Dépendance en température de la conductance tunnel de MgB_2 entre 4.3 et 35 K [33]. Les courbes expérimentales sont ajustées avec la somme de deux densités d'états BCS de gaps différents.*

MgB_2 possède un caractère multibandes marqué, pour plusieurs raisons :

-il possède deux types de bandes, σ et π (voir figure 1.11) dont les constantes de couplage diffèrent d'un facteur trois. Les bandes σ proviennent des orbitales $p_{x,y}$ du bore. Ils sont confinés dans les plans de bore, donnant à la bande σ son caractère presque bidimensionnel. Ceux de la bande π sont issus des orbitales p_z du bore et ne sont pas confinés dans les plans, d'où le caractère 3D de cette bande. Les bandes σ 2D possèdent un forte constante de couplage électron-phonon $\lambda_m^* = 1.2$. A l'inverse, les bandes π possèdent une constante $\lambda_m^* = 0.4$ faible.

- le couplage interbande est faible et particulièrement peu sensible à la présence d'impuretés [56].

MgB_2 est le seul composé dans lequel le caractère multibandes est aussi marqué. Cependant, sa mise en évidence a permis de suspecter la présence de plusieurs gaps dans d'autres composés, ce qui permettrait d'élucider les anomalies observées pour

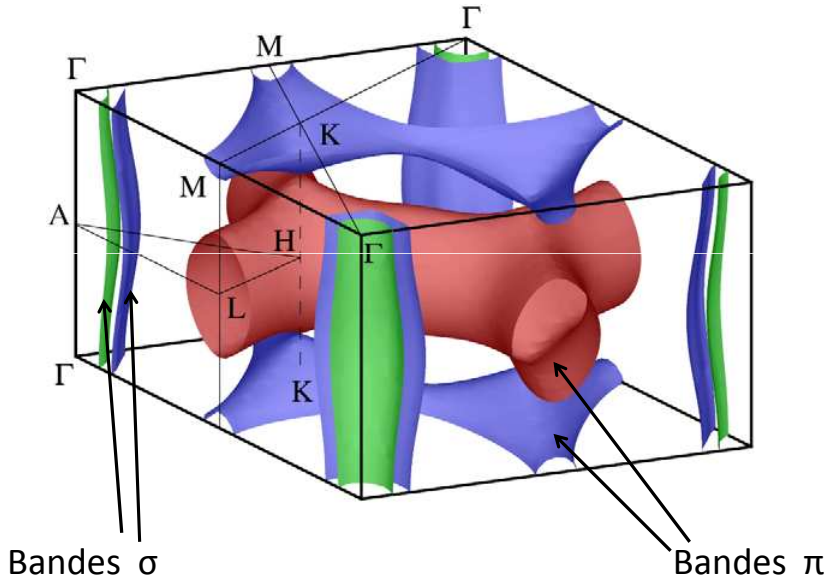


FIGURE 1.11: *Surface de Fermi de MgB_2[64]. Les bandes π sont associés au petit gap $\Delta_1 \approx 1\, k_B T_c$ et les bandes σ pratiquement cylindriques, au grand gap $\Delta_2 \approx 1.9\, k_B T_c$*

ces composés. C'est le cas de $NbSe_2$, mais aussi d'autres composés tels que $PrOs_4Sb_{12}$ [91] et $Lu_2Fe_3Si_5$ [73]. Cela permet aussi de déterminer si ce caractère multibandes est singulier à MgB_2 car très difficile à stabiliser ou s'il est présent dans de nombreux composés. S'il est courant, une bonne compréhension du phénomène pourrait permettre de synthétiser et d'étudier de nouveaux composés pour lesquels le caractère multibandes est renforcé.

$NbSe_2$ comparé à MgB_2

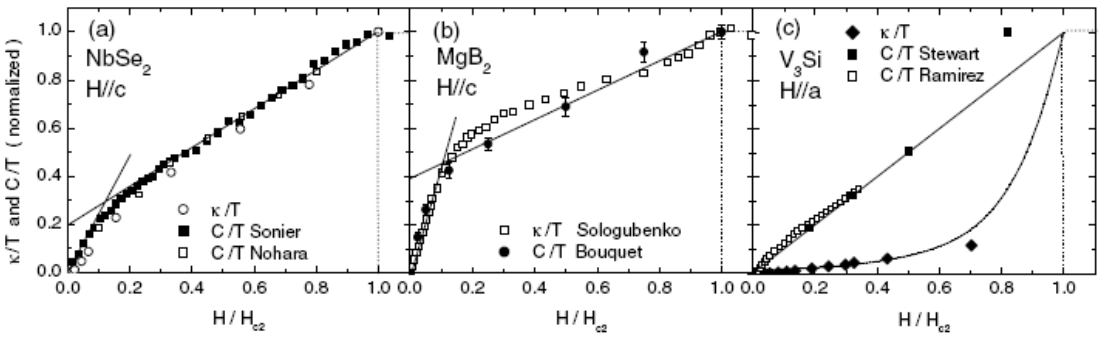


FIGURE 1.12: *Conductivité thermique et chaleur spécifique normalisé par la valeur à l'état normal en fonction de H/H_{c2} de a) $NbSe_2$ b) le supraconducteur multibande MgB_2 c) V_3Si. La conductivité thermique semble suivre de très près la chaleur spécifique pour $NbSe_2$ comme pour MgB_2. Ce n'est pas le cas du supraconducteur conventionnel V_3Si, bien décrit par le comportement BCS.* [6]

Les résultats de chaleur spécifique et de conductivité thermiques de $NbSe_2$ réalisés

par Boaknin et al. sont présentés figure 1.12. Ils sont comparés avec les résultats obtenus pour le supraconducteur multibandes MgB_2 et le supraconducteur conventionnel V_3Si. Dans le cas de V_3Si, la chaleur spécifique suit la dépendance en température linéaire attendue dans la théorie BCS, et la conductivité thermique est bien décrite par l'ajustement basse température de Dukan et al. d'un supraconducteur conventionnel. dans le cas de $NbSe_2$ par contre, les comportements de κ/T et C/T sont différents, et paraissent être contrôlés par deux échelles d'énergie (voir les deux ajustements linéaires sur la figure). Ces déviations au modèle BCS sont analogues à MgB_2, supraconducteur à deux gaps.

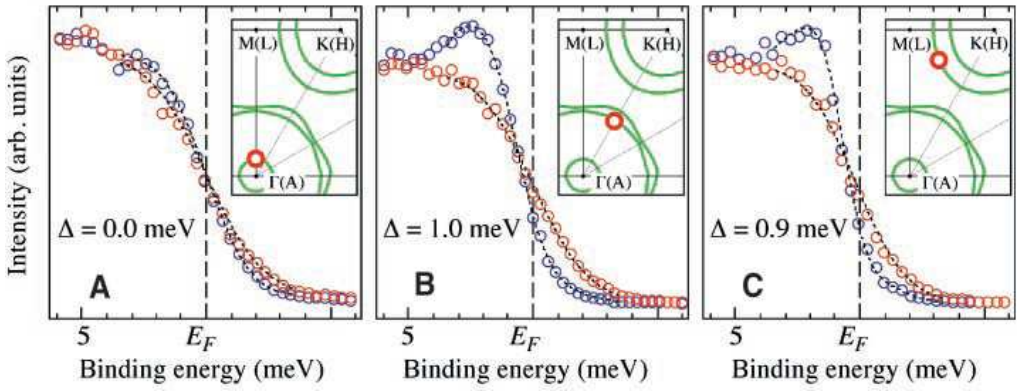


FIGURE 1.13: *Dépendance en température des données de ARPES par Yokoya et al.[109], mesurés sur les feuillets (indiqués par les cercles rouges dans chaque insert) provenant de la bande 16 (pancake) à gauche, de la bande 17 (cylindre interne) au milieu et de la bande 17 (cylindre externe). Les cercles bleus et rouges correspondent au spectre ARPES obtenu à 5.3K (0.8 T_C) et 10K (état normal). Les lignes noires en pointillés correspondent à l'ajustement numérique permettant de déterminer le gap supraconducteur, les valeurs obtenues sont indiquées sur chaque figure.*

Pour vérifier cette hypothèse, la méthode la plus directe est de mesurer séparément le gap sur les différents feuillets de la surface de Fermi. Des mesures ARPES de $NbSe_2$ à l'état supraconducteur sont reportés par Yokoya et al. Leur résultat principal est présenté figure 1.13. Il observent un gap supraconducteur dont la valeur à température nulle est estimée à $1.9\,T_C$ [1] sur deux des feuillets cylindrique de la surface de Fermi. Le gap du feuillet tridimensionnel en centre de zone n'est pas observé, ce qui les amène à conclure que son amplitude est inférieure à $0.2\,meV \approx 1\,K \approx 0.14\,T_C$. Ces résultats suggèrent bien un caractère multibandes dans $NbSe_2$, avec une (très) petite valeur de gap associée à la bande provenant du sélénium, et un grand gap sur celles des électrons du Niobium.

De plus, la structure de bande de $NbSe_2$ est analogue à celle de MgB_2, dans le sens où le couplage électron-phonon varie d'un facteur deux entre les bandes. En effet, la renormalisation de la masse est particulièrement grande sur les cylindres (λ^*_m =0.85 à 1.9), relativement au pancake (λ^*_m =0.3).

Les mesures ARPES permettent a priori de bien déterminer le gap distinctement sur les différents feuillets. Cependant, les mesures décrites plus haut sont réalisées à

1. Ils mesurent un gap de 1meV à 5K, qui correspond à un gap de 1.2meV=13K à température nulle, d'après la dépendance en température d'un gap BCS

T_{min} =5 K. Cela correspond à l'état de l'art dans le domaine des mesures ARPES, mais correspond à $0.8\,T_c$ dans le cas de $NbSe_2$. A cette température, l'état supraconducteur n'est pas bien établi : le gap n'est pas complètement ouvert, et seule une faible partie des électrons sont appariés. C'est probablement la raison pour laquelle ils n'observent pas de gap pour la bande en centre de zone. En effet, si le gap était réellement pratiquement nul, cela produirait un grand nombre d'excitations électroniques jusqu'aux plus basses températures qui n'ont pas été observés par d'autres types de mesures.

Il est donc nécessaire de réaliser des mesures à plus basse température permettant de vérifier l'hypothèse multibandes. Nous verrons que les mesures de longueur de pénétration présentés chapitre 4 permettent d'évaluer indépendamment la valeur de gap associée aux deux types de bandes, les cylindres et le pancake. Nos résultats présentent des similitudes avec les résultats ARPES de Yokoya et al[109] mais ne sont pas en accord avec leurs conclusions. Ils sont par contre compatibles avec leurs plus récents résultats[54].

1.4.3 Coexistence ODC et supraconductivité

Pour observer l'influence de l'onde de densité de charge sur la supraconductivité, plusieurs études de $NbSe_2$ sous pression ont été réalisées. La pression change les paramètres de maille et affecte ainsi l'onde de densité de charge, tandis que l'influence sur l'état supraconducteur est supposée négligeable. L'intercalation de molécules entre les feuillets de la structure lamellaire de $NbSe_2$ produit l'effet analogue et on parle de pression chimique. De nombreuses études par intercalation de molécules ont été réalisées durant les années 70 sur $NbSe_2$, référencées dans la revue de Friend et Yoffe[27]. Mais elles sont principalement dédiées à l'étude dans la phase normale ou onde de densité de charge. Elles ont tout de même permis de vérifier que la pression chimique permet de supprimer l'onde de densité de charge.

Des mesures de résistivité sous pression mécanique ont été réalisées par Jérome et al. en 1971[52]. Ils observent une augmentation de la température critique, de 6.9 K à P = 0 à 8.5 K pour une pression de 17 kbar $\approx$ 1.7 GPa. Ces résultats suggèrent une compétition entre onde de densité de charge et supraconductivité. Récemment, des mesures de second champ critique sous pression ont été réalisées par Suderow et al [97]. Ils analysent leurs résultats dans un modèle deux bandes et montrent que les constantes de couplage électron phonon sont modifiées sous pression : la relation entre onde de densité de charge et supraconductivité est plus complexe qu'une simple compétition.

L'évolution de la température critique déduite est présentée figure 1.14. D'après les mesures de Jérome[52] et al. et Jones et al.[51], l'onde de densité de charge disparaît à 5GPa. La supraconductivité continue donc à augmenter avec la pression même lorsque l'onde de densité de charge a disparu.

Ces mesures sous pression apportent donc une information partielle au sujet de l'influence de l'onde de densité de charge sur la supraconductivité.

Nous avons étudié cette influence par un autre moyen. Le composé 2H-NbS_2 est isostructural à 2H-$NbSe_2$, possède une structure de bande analogue, un état supraconducteur avec une température critique de 6K du même ordre que celle de

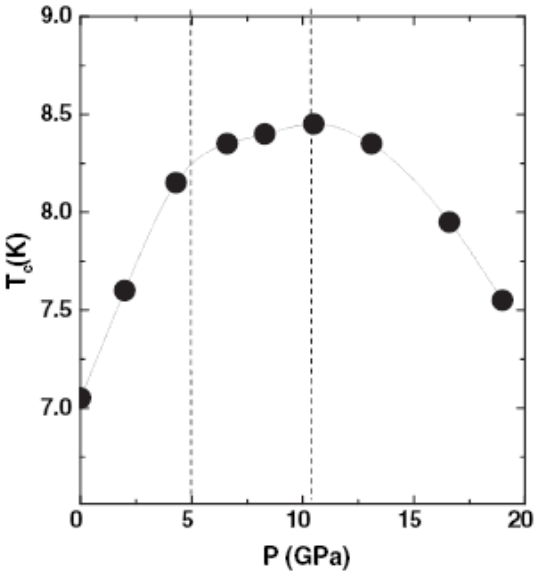


FIGURE 1.14: *Dépendance en pression de la température critique supraconductrice de $NbSe_2$. La pression affecte l'onde de densité de charge en diminuant le paramètre de maille. Les lignes verticales représentent la supression de l'onde de densité de charge et le maximum de T_C à 10.5 GPa. Par Suderow et al[97].*

$NbSe_2$. Par contre, aucune onde de densité de charge n'a été observée à ce jour. La comparaison du comportement supraconducteur de NbS_2 et $NbSe_2$ doit donc permettre d'obtenir des informations sur l'influence de l'onde de densité de charge.

1.5 NbS_2

Nous avons vu dans la partie 1.2 les structures cristalline et de bande de 2H-NbS_2, ainsi que son anisotropie. Il existe peu de données sur ce composé, probablement du fait de la difficulté de synthétiser des monocristaux de bonne qualité. Des mesures de la résistivité de NbS_2 sous pression sont reportées par Jones et al.[51]. L'évolution de la température critique est présentée figure 1.15 et comparée a celle de $NbSe_2$. Ils observent une variation de T_c de moins de 50 mK sur toute la gamme 0-10kbar. Par ailleurs, les mesures de chaleur spécifique de NbS_2 après intercalation de molécules organiques de ethylenediamine, ont été réalisées par Hamaue et al.[38]. Ils présentent une variation de T_c de 6 K à 2 K environ. Les molécules sont supposées simplement écarter les feuillets, sans transfert de charge à l'intercalant (comme dans le cas d'intercalation avec des métaux de transition). Le paramètre de maille selon l'axe c, évalué par diffraction X, est doublé après intercalation. Les résultats sur composé intercalés par des molécules plus petites donnent une température critique intermédiaire entre 2 et 6 K. Les deux types de mesure ne sont pas incompatibles, puisque la pression n'est pas du même ordre de grandeur et de "sens contraire" (feuillets compressés dans le premier cas, écartés dans l'autre). Mais Il est difficile de conclure sur l'influence de la pression sur la supraconductivité de NbS_2 d'après

ces deux mesures.

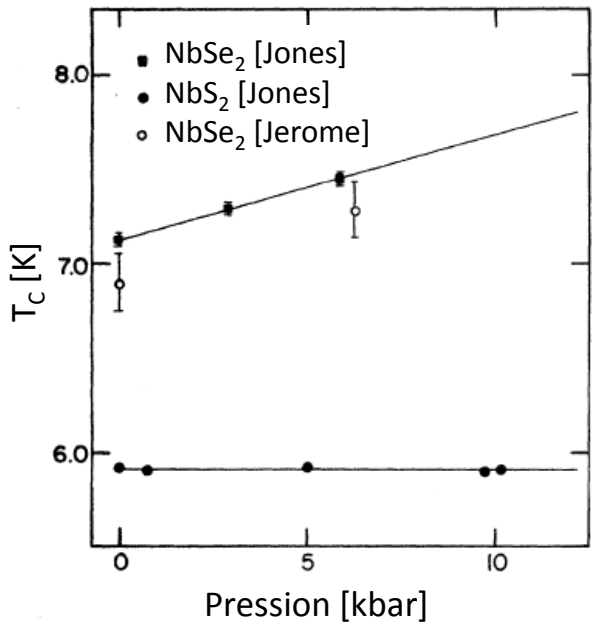


FIGURE 1.15: *Influence de la pression sur la température critique supraconductrice de 2H-NbSe2 et 2H-NbS2. D'après Jones et al.[51] et Jerome et al.[52]*

Les résultats de mesures de résistivités de $NbSe_2$ et NbS_2 réalisés par Naito et al.[72] sont comparés figure 1.16. On observe une nette cassure de pente dans la courbe $\rho_{ab}(T)$ de $NbSe_2$ vers 33K associée à la transition vers l'état onde de densité de charge. Cette cassure est absente de la courbe de NbS_2 sur toute la gamme de température présentée : aucune onde de densité de charge n'est observée.

Dans le même article sont présentées des mesures du coefficient de Hall à bas champ en fonction de la température sur les quatre composés de la famille 2H-MX_2. Seul le coefficient mesuré pour NbS_2 est indépendant de la température, comme attendu dans le cas d'un métal classique. Pour les trois autres composés, le coefficient de Hall varie avec T, et change de signe à la température correspondant dans chaque cas à la température critique de l'onde de densité de charge. Le nombre de porteurs de charges varie donc avec T, et leur signe change à la transition vers l'état ODC. Ce comportement est attribué à la réorganisation de la surface de Fermi à la transition. On observe aussi nettement le changement de pente à plus basse température pour les composés $TaSe_2/S_2$, associés à la transition onde de densité de charge incommensurable-commensurable.

1.6 Conclusion

Nous avons vu que $NbSe_2$ présente un état onde de densité de charge qui coexiste avec la supraconductivité en dessous de 7K. Cette supraconductivité présente des déviations à la théorie BCS : Un gap d'amplitude réduite apparaît tandis que les mesures de chaleur spécifique indiquent un couplage fort dans ce composé. Des

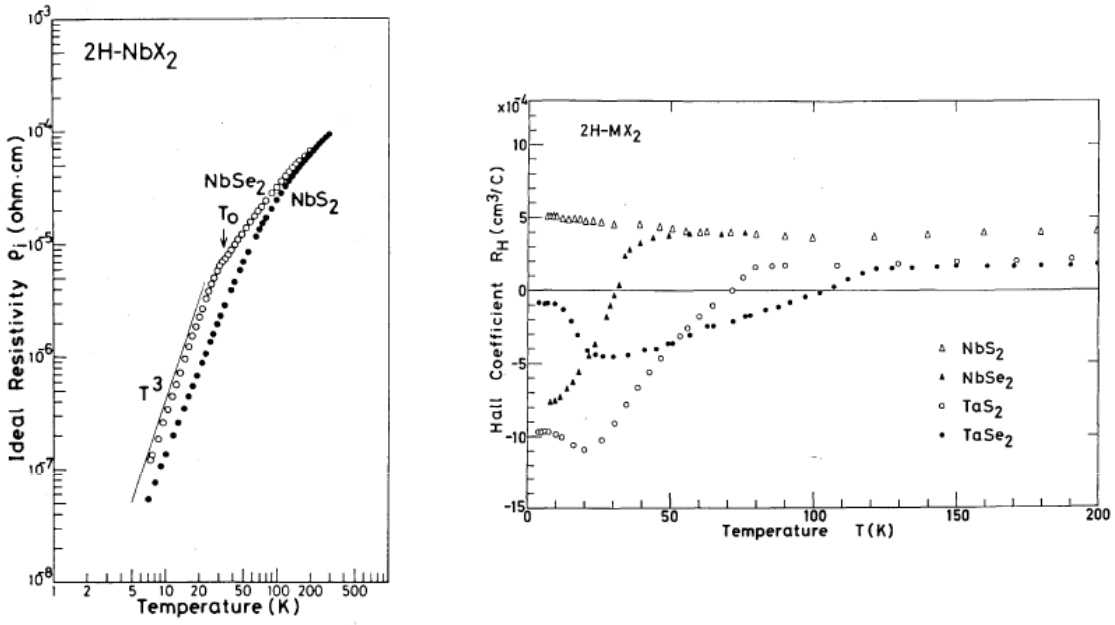


FIGURE 1.16: *A gauche : dépendance en température de la résistivité de $NbSe_2$ et NbS_2 : les mesures de $NbSe_2$ présentent une anomalie à 33K associé à l'ODC, et la conductivité est plus grande en dessous de la transition. Pas d'anomalies pour NbS_2. A droite : dépendance en température du coefficient de Hall des quatre composés de la famille MX_2. Un changement de signe de R_H est observé à la transition vers l'état onde de densité de charge, ainsi qu'un changement de signe de la pente à plus basse température pour $TaSe_2$ et TaS_2 à la transition ODC incommensurable-commensurable. Dans le cas de NbS_2, sans ODC R_H est approximativement constant avec T, comme le comportement attendu pour un métal normal.*

résultats récents de conductivité thermique et de photoémission suggèrent l'existence de gap d'amplitudes différentes sur les différents feuillets de la surface de Fermi : $NbSe_2$ serait multibandes. Seules les mesures de photoémission ont mesuré séparément le gap supraconducteur sur les différents feuillets, et ces mesures sont réalisés à une température proche de la température critique, lorsque l'amplitude du gap supraconducteur est faible.

Nous avons réalisé des mesures de longueur de pénétration sur $NbSe_2$, avec le champ magnétique appliqué selon les deux directions cristallines principales, jusqu'à $T=T_c/12$. Comme nous le verrons chapitre 2, la longueur de pénétration est directement relié au gap supraconducteur. C'est aussi une sonde directionnelle : nous verrons en particulier que vu l'anisotropie de $NbSe_2$, la longueur de pénétration mesurée en champ transverse sonde uniquement les feuillets cylindriques de la surface de Fermi. Nos mesures sondent séparément le gap supraconducteur de feuillets différents en fonction de l'orientation du champ appliqué. Les résultats de cette étude sont présentés chapitre 4.

D'après nos résultats, la supraconductivité exotique de $NbSe_2$ présente des différences avec la supraconductivité multibandes de MgB_2. L'influence de l'onde de densité" de charge pourrait en être la cause.

C'est pourquoi nous avons étudié la longueur de pénétration du composé isostruc-

tural NbS_2, supraconducteur à une température analogue de celle de $NbSe_2$ mais qui ne présente pas d'état onde de densité de charge. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour $NbSe_2$ chapitre 5.

Chapitre 2

Longueur de pénétration et gap supraconducteur

Rappelons d'abord brièvement ce qu'est la longueur de pénétration magnétique et pourquoi elle est connectée au gap supraconducteur.

Un matériau supraconducteur a la propriété d'expulser de son volume un champ magnétique appliqué, tant que celui-ci reste inférieur à une valeur H_{c1} : c'est l'**état Meissner** [66]. Le champ magnétique n'étant pas discontinu à l'interface, il est écranté par des courants de surface et décroît exponentiellement sur une épaisseur caractérisée par **la longueur de pénétration magnétique** λ. La théorie BCS permet d'expliquer microscopiquement ce phénomène. A l'état supraconducteur, les électrons s'apparient pour former des paires de Cooper, et cela provoque l'ouverture d'un gap Δ dans la densité d'états électroniques. Les paires de Cooper peuvent être décrites par une fonction d'onde présentant une cohérence de phase macroscopique, on parle de condensat superfluide, qui peut se déplacer sans dissipation : ce sont les "supercourants". Le champ est expulsé hors du supraconducteur par ces supercourants d'écrantage à la surface. Ainsi, **la longueur de pénétration dépend de la densité d'électrons appariés ρ_S, appelée aussi densité superfluide**.

Puisque la longueur de pénétration est directement reliée à ρ_S, elle permet de sonder le gap supraconducteur : quand la température diminue, la densité d'électrons appariés augmente et λ diminue. Ainsi, **le gap supraconducteur peut être évalué à partir de la mesure de la *dépendance en température* de λ**.

L'objectif de ce chapitre est d'exprimer les relations entre λ, ρ_S et Δ en fonction de la température, nécessaires à l'analyse des résultats de longueur de pénétration présentés dans ce travail. La première partie présente le cas le plus simple d'un supraconducteur qui i) suit l'électrodynamique de London et ii) possède un gap simple : isotrope et en couplage faible. Nous pourrons ensuite dériver les équations décrivant le comportement de λ dans le cas de supraconducteurs en couplage fort, multibandes et avec un gap non conventionnel de type d : ce sont les formules utilisées pour ajuster les courbes expérimentales dans les chapitres 4, 5 et 6. Dans le dernier chapitre est présentée la généralisation de l'électrodynamique de London, qui peut s'avérer nécessaire quand le supraconducteur est dans la limite non locale : $\lambda < \xi$ (ξ est la longueur de cohérence d'une paire de Cooper) ou en limite sale : $\lambda < \ell$ (ℓ est le libre parcours moyen). Nous verrons aussi brièvement com-

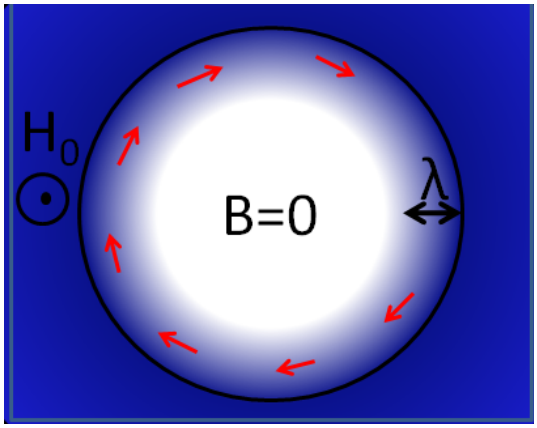


FIGURE 2.1: *Schéma de l'effet Meissner : à l'application d'un champ H_0, les électrons appariés se déplacent de façon cohérente, créant ainsi des supercourants à la surface (flèches rouges) qui expulsent le champ hors de l'échantillon. La longueur de pénétration λ caractérise l'épaisseur sur laquelle les supercourants écrantent le champ.*

ment les impuretés peuvent influencer la dynamique des supercourants mais aussi directement le gap supraconducteur.

2.1 Cas d'un supraconducteur BCS idéal

2.1.1 Equations de London

Les frères F. et H. London développent dès 1935 une théorie macroscopique permettant de rendre compte des deux phénomènes caractéristiques de la supraconductivité : la conductivité parfaite et le diamagnétisme parfait [59]. Les équations fondamentales sont (en unités SI) :

$$\frac{\partial \overrightarrow{J_S}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \overrightarrow{E} \tag{2.1}$$

$$\mu_0 \nabla \times \overrightarrow{J_S} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \overrightarrow{B} \tag{2.2}$$

avec

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 \rho_S e^2} \tag{2.3}$$

J_S est la densité de courant portée par les électrons à l'état supraconducteur, de charge e et de masse m , ρ_S est la densité (volumique) de ces électrons [1], appelée aussi souvent n_S. L'équation (2.1) est dérivée des équations de Maxwell dans le cas d'un conducteur parfait : contrairement à la loi d'Ohm, un courant persiste même en l'absence de champ électrique. L'équation (2.2) est plus fondamentale puisqu'elle n'est pas simplement associée à un conducteur parfait mais inclut le diamagnétisme

1. m, ρ_S et e se réfèrent à la masse, la densité et la charge des électrons, mais l'expression de λ_L reste la même pour les paires de Cooper, de masse $2m$, de densité $\rho_S/2$ et de charge $2e$.

parfait [59, 90] : combinée aux équations de Maxwell, elle devient : $\nabla^2 \overrightarrow{B} = 4\pi \overrightarrow{B}/c^2\Lambda$ et le profil de champ à l'intérieur d'un échantillon est $B(z) = B(0)e^{-z/\lambda_L}$.

Il est exponentiellement écranté à partir de l'extérieur, sur la longueur caractéristique λ_L, appelée *longueur de pénétration magnétique de London* (figure 2.2). Les supercourants qui induisent un champ magnétique de sens opposé au champ appliqué sont localisés à la surface sur l'épaisseur caractérisée par la longueur λ_L puisque $\overrightarrow{B} = 0$ dans le volume.

L'expression 2.3 donne la relation entre λ_L et la densité superfluide ρ_S. On vérifie ici que plus ρ_S augmente (quand la température diminue), plus l'écrantage du champ magnétique est efficace.

Par la suite, nous utiliserons la plupart du temps l'expression normalisée de l'équation 2.3 :

$$\tilde{\rho}_S = \frac{\rho_S(T)}{\rho_S(0)} = \left(\frac{\lambda_L(0)}{\lambda_L(T)}\right)^2 \tag{2.4}$$

$\rho_S(0)$ et $\lambda_L(0)$ sont les valeurs à température nulle : tous les électrons sont appariés (du moins dans la limite propre et lorsque le gap est ouvert sur toute la surface de Fermi) et $\rho_S(0)$ correspond à la densité électronique à l'état normal. $\tilde{\rho}_S$ est un rapport de deux densités, il est donc sans dimension. D'après 2.3, la longueur de pénétration magnétique à température nulle $\lambda_L(0)$ vaut :

$$\lambda_L(0) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_0 e^2}} \tag{2.5}$$

Elle dépend simplement de la densité *totale* d'électrons de conduction $n_0 = \rho_S(0)$ et de leurs caractéristiques (masse et charge).

La dépendance en température de la densité superfluide normalisée $\tilde{\rho}_S(T)$ est exprimée section suivante à partir de la théorie microscopique BCS, dans laquelle apparaît le gap supraconducteur Δ.

2.1.2 Dépendance en température de la densité superfluide

La théorie BCS décrit l'état supraconducteur comme la condensation des électrons sous forme de paires de Cooper cohérentes, ce qui provoque l'ouverture d'un gap dans la densité d'état électronique. L'expression (normalisée par sa valeur à l'état normal) de la densité d'état est (figure (2.3)) :

$$\frac{N(E)}{N(0)} = \begin{cases} \frac{\Delta}{\sqrt{E^2-\Delta^2}} & E > \Delta \\ \\ 0 & E < \Delta \end{cases} \tag{2.6}$$

L'influence de la température est décrite par la combinaison de cette densité d'états avec la distribution de Fermi f. Les excitations thermiques cassent les paires de Cooper quand elles apportent suffisamment d'énergie pour accéder aux états au dessus du gap. On peut généralement décrire l'état supraconducteur par un modèle deux fluides : une partie des électrons sont supraconducteurs (appariés) et les électrons excités thermiquement au dessus du gap sont normaux (désappariés,

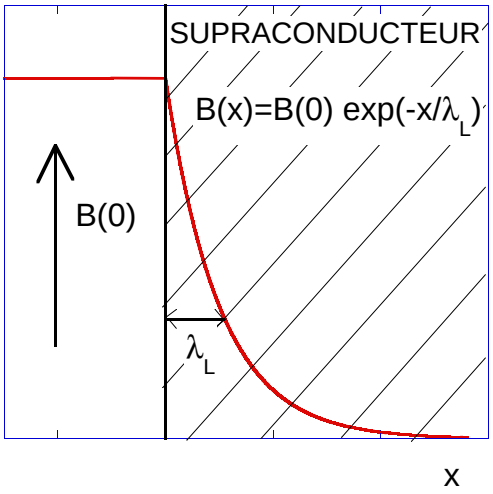


FIGURE 2.2: *Longueur de pénétration magnétique de London λ_L : longueur qui caractérise la distance sur laquelle le champ extérieur est exponentiellement écranté à l'intérieur d'un supraconducteur, dans la théorie de London.*

comme à l'état normal). A température nulle, tous les électrons sont appariés et la densité superfluide ρ_S est maximale. Elle diminue ensuite avec la température, ainsi la densité d'électrons "normaux" (non appariés) $\rho_n = \rho_S(0) - \rho_S$ devient non nulle, jusqu'à la température critique T_C, où la densité superfluide tombe à zéro tandis que le gap s'annule.

La dépendance en température de la densité superfluide normalisée s'exprime donc simplement comme :

$$\widetilde{\rho}_S(T) = 1 - 2\int_{\Delta}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} dE \tag{2.7}$$

L'expression correspond en fait simplement à $1-\widetilde{\rho}_n(T)$ (avec $\widetilde{\rho}_n(T) = \rho_n(T)/\rho_S(0)$) : on soustrait la densité d' "électrons normaux" (toujours dans un modèle deux fluides) associée aux états peuplés thermiquement au dessus du gap, à la densité totale normalisée, qui vaut un.

Pour calculer $\widetilde{\rho}_S(T)$, il suffit donc de connaître le gap Δ. Dans la théorie BCS, l'expression de Δ est obtenue en résolvant :

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_{0}^{\omega_D} \frac{tanh(\sqrt{E^2 + \Delta^2}/2T)}{\sqrt{E^2 + \Delta^2}} dE \tag{2.8}$$

Vest le potentiel d'interaction entre électrons appariés. Il est supposé isotrope pour obtenir l'expression simplifiée précédente.

Remarquons d'abord que le gap dépend de la température. Ainsi, la dépendance en température de $\widetilde{\rho}_S$ dépend non seulement de la dépendance en température de $\partial f/\partial E$ mais aussi de la dépendance en T du gap lui même. La courbe décrivant $\Delta_{BCS}(T)$ est présentée figure (2.4). Remarquons que Δ varie peu avec la température

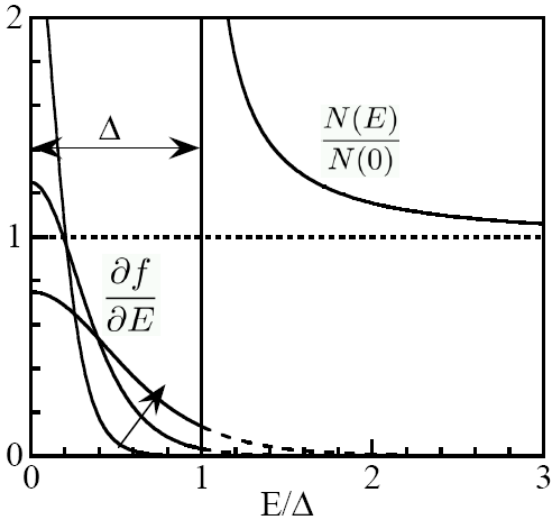


FIGURE 2.3: *Gap dans la densité d'état normalisée N(E)/N(0). La dérivée de la distribution de Fermi f par rapport à l'énergie, tracée pour des températures croissantes (flèche) indique les excitations thermiques permises. Quand on augmente la température, la gamme d'états accessibles (pointillés) augmente : cela provoque le désappariement des paires de Cooper, et le remplissage des états au dessus du gap.*

en dessous de $T = T_C/3$.De plus, si V n'est pas trop grand devant l'énergie des phonons $\hbar\omega_D$ (approximation de couplage faible), il existe une relation simple entre le gap à température nulle $\Delta(0)$ et la température critique supraconductrice : $\Delta_{BCS}(T = 0) \approx 1,76\, kT_C$ avec k la constante de Boltzmann.

Il n'existe pas de forme analytique de l'expression du gap et donc de l'expression (2.7) de la densité superfluide $\widetilde{\rho}_S(T)$. Nous pouvons par contre la calculer numériquement. Le résultat est illustré figure (2.5).

Nous avons vu que la dépendance en température de λ est liée à la densité superfluide d'après la relation 2.3 :

$$\frac{\rho(T)}{\rho(0)} = \left(\frac{\lambda(0)}{\lambda_L(T)}\right)^2$$

La dépendance en température BCS caractéristique de $\lambda_L(T)$ est aussi présentée figure (2.5). A température nulle, tous les électrons sont appariés ($\widetilde{\rho}_S(T = 0) = 1$) l'écrantage est maximal et $\lambda = \lambda(0)$ est minimal. Puis λ augmente avec la température car la densité de supercourant diminue avec $\tilde{\rho}_S$, jusqu'à diverger à la transition vers l'état normal T_C, lorsque tous les électrons sont désappariés.

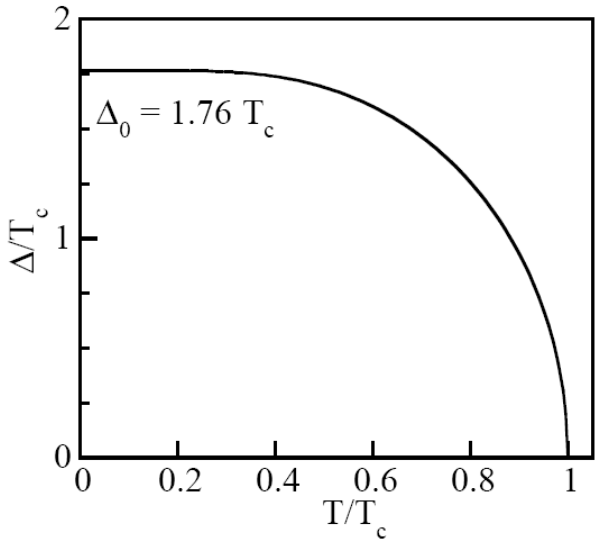


FIGURE 2.4: *Dépendance en température du gap supraconducteur dans la théorie BCS couplage faible.*

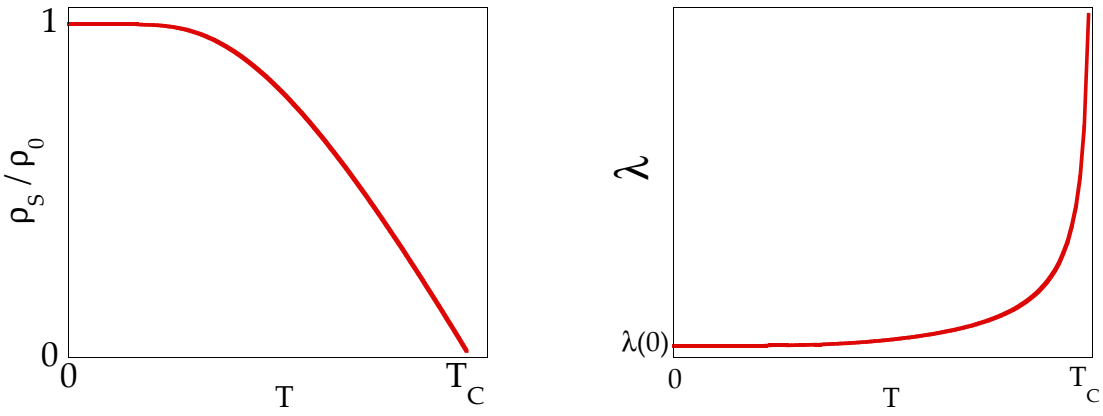


FIGURE 2.5: *Dépendance en température qualitative de λ et ρ dans le cas d'un supraconducteur BCS.*

2.1.3 Approximation à basse température

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont des mesures de la variation de la longueur de pénétration $\delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(T = 0)$. La relation entre la densité superfluide et $\delta\lambda(T)$ est :

$$\frac{\rho(T)}{\rho(0)} = \left(\frac{\lambda(0)}{\lambda(T)}\right)^2 = \left(1 + \frac{\delta\lambda(T)}{\lambda(0)}\right)^{-2} \approx 1 - 2\frac{\delta\lambda(T)}{\lambda(0)}$$

La dernière expression est obtenue dans l'approximation $\delta\lambda \ll \lambda(0)$, toujours valable à basse température.

La dépendance en température du gap, illustrée figure (2.4), varie peu avec la

température en dessous de $T_C/3$. L'expression de la densité superfluide peut ainsi être approximée à basse température, en prenant $\Delta(T) \approx \Delta(0)$.

L'expression obtenue pour $\delta\lambda(T)$ est [2] :

$$\frac{\delta\lambda\,(T)}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2T}}\exp\left(-\frac{\Delta_0}{T}\right) \tag{2.9}$$

Δ_0 et λ_0 sont les valeurs du gap et de la longueur de pénétration à température nulle. La dépendance en température de la longueur de pénétration pour un supraconducteur en couplage faible et isotrope est donc exponentielle à basse température, et caractérisée par le gap $\Delta_0 \approx 1.76\,T_C$.

2.2 Longueur de pénétration et gap non BCS

Nous avons vu la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique dans le cas d'un supraconducteur couplage faible avec un gap isotrope. Les deux caractéristiques principales sont :

- une dépendance en température exponentielle
- une valeur de gap$\Delta_0 = 1.76\,kT_c$.

Cette section décrit maintenant les dépendances en température de ρ_S (et donc λ) attendues dans les cas suivants : couplage fort, multigap et supraconductivité de type d.

2.2.1 Gap en couplage fort

G. M. Eliashberg propose en 1960 une extension de la théorie BCS dans laquelle le gap devient dépendant de l'énergie d'appariement : c'est la théorie des supraconducteurs en couplage fort, dont les composés simples les plus connus sont le plomb et le mercure. Le couplage fort apparaît lorsque l'énergie d'appariement est de l'ordre de celle des phonons $\hbar\omega_D$, où ω_D est la fréquence de Debye.

Scalapino, Wada et Swihart[78] ont étudié les implications sur la dépendance en température du gap supraconducteur. Ils montrent que, de façon surprenante, l'expression du gap en couplage (modérément) fort $\Delta_{CF}(T)$ peut s'écrire :

$$\Delta_{CF}(T) = \Delta_{BCS}(T)[\Delta_{CF}(0)/\Delta_{BCS}(0)] \tag{2.10}$$

Cela signifie que le gap a la même dépendance en température que celui en couplage faible, seule sa valeur à température nulle devient $\Delta_{CF}(0) = \alpha\Delta_{BCS}(0)$, supérieure à la valeur BCS $\Delta_{BCS}(0) = 1.76\,kT_c$.

La densité superfluide en couplage fort peut alors être décrite par le modèle dénommé *modèle alpha* de Padamsee et al. [77]. Ce modèle permet de calculer la valeur $\Delta_{CF}(0)$ à partir du couplage électron phonon, contenu dans le terme α. La densité superfluide a la même expression que dans le cas BCS couplage faible décrit dans la partie précédente.

2. Cette expression comprend d'autres approximations permettant de couper les singularités de l'intégrale de $\widetilde{\rho}_S$ car les états excités au dessus du gap sont faiblement dégénérés, voir les livres [101, 17].

Le couplage fort induit donc simplement une augmentation du gap à température nulle Δ_0. A basse température, la longueur de pénétration est exponentielle, mais cette fois contrôlée par une valeur de gap supérieure à $1.76\,kT_C$. Si le supraconducteur est en couplage fort, on doit pouvoir ajuster les courbes expérimentale $\delta\lambda(T)$ à basse température par la formule exponentielle 2.9 , en mettant le gap en paramètre libre.

Pour ajuster les résultats sur toute la gamme de température, nous pouvons calculer la densité superfluide à partir de l'équation BCS couplage faible, en utilisant la valeur de gap déterminée à basse température.

Cet ajustement sera utilisé dans le chapitre 3.2 pour les mesures de longueur de pénétration magnétique du plomb (ce sont les mesures qui permettent de vérifier le dispositif : l'échantillon de plomb est pris comme échantillon test). Ce modèle sera aussi nécessaire pour analyser nos résultats sur le composé $MgCNi_3$.

2.2.2 Multigap

Pour exprimer la densité superfluide d'un supraconducteur deux gaps (chaque gap étant isotrope), Manzano et al.[62] utilisent une description dérivée du modèle alpha (décrit section précédente) :

$$\widetilde{\rho}_S = x_1 \frac{\rho_1(\Delta_1, T)}{\rho_1(0)} + x_2 \frac{\rho_2(\Delta_2, T)}{\rho_2(0)} \tag{2.11}$$

Où x_1 (x_2) est le ratio de la contribution de la bande 1 (2) à la densité superfluide totale : $x_1 = 1 - x_2$. Les densités superfluides des deux bandes ρ_1 et ρ_2 dépendent chacune indépendamment d'un gap $\Delta_{1,2}$ d'amplitude distincte. Elles sont normalisées par la densité superfluide à température nulle associée à chaque bande. La dépendance en température de chaque gap peut être décrite par celle de BCS et simplement multiplié par $\Delta_i(0)/\Delta_{BCS}$.

L'ajustement des mesures de longueur de pénétration obtenu par Manzano et al. est présenté figure (2.6). Les paramètres sont $\Delta_1(0)$, $\Delta_2(0)$ et le ratio x_1.

$\Delta_1(0)$ est déterminé indépendamment à partir des résultats à basse température sur lesquelles l'influence du grand gap est négligeable. Pour comprendre pourquoi le petit gap domine la courbe à basse température, la figure (2.7) présente la densité d'états dans le cas multibandes où $\Delta_2(0) = 2\Delta_1(0)$. Elle est obtenue simplement en additionnant les densité d'états de type BCS correspondant à chaque gap (les deux pics de divergence correspondent aux deux valeurs de gaps). La distribution de Fermi est représentée pour montrer quels états peuvent être peuplés en fonction de la température. A basse température, la largeur de la distribution de Fermi est faible : elle permet essentiellement d'accéder aux excitations électroniques liées au premier gap. Les mesures de longueur de pénétration magnétique, pour $kT \ll \Delta_2$ (Δ_2 est le grand gap) sont dominés par les excitations de basse énergie. Si Δ_1 est s-wave, l'ajustement exponentiel à basse température permet de déterminer son amplitude. A plus haute température s'ajoute la contribution devenue non négligeable des excitations électroniques associées au grand gap.

L'ajustement obtenu avec l'équation 2.11 comprend donc trois paramètres aux contraintes suivantes :

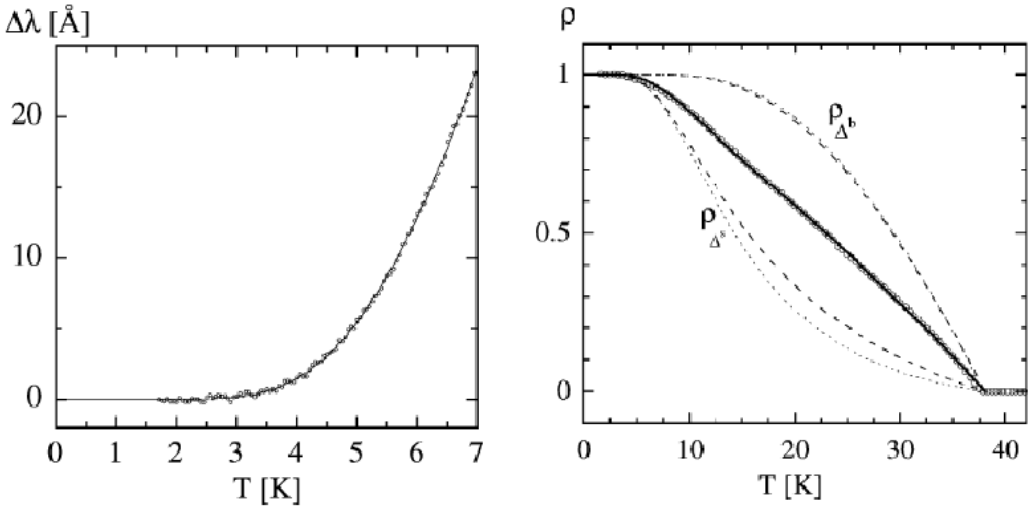


FIGURE 2.6: *Dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique et de la densité superfluide de MgB_2. D'après Carrington et al. [11, 62]. L'ajustement exponentiel 2.9 permet de déterminer le petit gap dominant les basses températuresΔ_1 =0,75 kT_C ; L'ajustement sur toute la gamme en température avec 2.11 permet de déterminer le rapport des deux gaps $\Delta_2/\Delta_1 = 2.5$.*

-la contribution x des électrons sur la bande 1, évaluée approximativement par les calculs de bandes,

-Le petit gap $\Delta_1(0)$, déterminé par les résultats à basse température,

-Le plus grand gap, $\Delta_2(0)$.

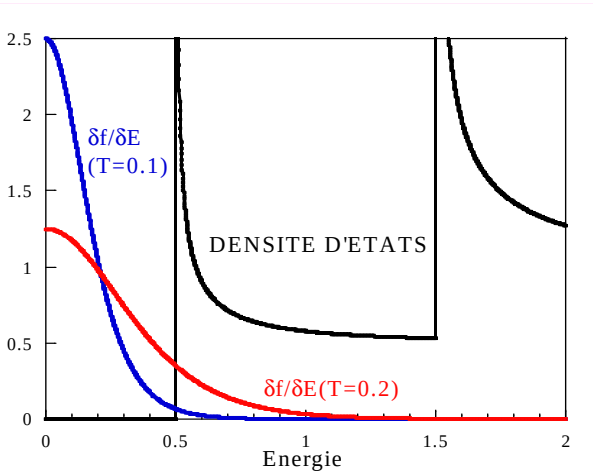


FIGURE 2.7: *Densité d'état d'un supraconducteur deux gaps, et dérivé de la distribution de Fermi pour deux températures.*

2.2.3 Gap d-wave

Lorsque le supra n'est pas de type s, le gap est anisotrope dans l'espace réciproque et s'annule dans certaines directions $\overrightarrow{k}$: on parle de noeuds, ponctuels ou linéaires selon le contact de ces noeuds avec la surface de Fermi. C'est le cas des cuprates par

exemple, dans lesquels un appariement d-wave a été mis en évidence. Une supraconductivité de type d a aussi été proposé pour $MgCNi_3$ c'est pourquoi l'expression de ρ_S et λ dans ce cas est nécessaire pour l'étude de ce composé présenté chapitre 6.

L'expression d'un gap d-wave est :

$$\Delta_k = \Delta_0(cos\ k_y - cos\ k_x) \tag{2.12}$$

où Δ_0 est la valeur maximale du gap.

L'approximation à basse température de la longueur de pénétration devient :

$$\delta\lambda(T) \approx \lambda(0)C\frac{T}{\Delta(0)} \tag{2.13}$$

Où $C = ln(2)$ pour une surface de Fermi cylindrique. La dépendance en température, exponentielle dans le cas BCS, devient *linéaire* : la présence de noeuds sur la surface de Fermi rend possible des excitations thermiques même pour une température arbitrairement faible.

Les mesures de Hardy et al.*[39]* sur YBaCuO sont présentées figure 2.8 pour visualiser l'allure de $\lambda(T)$ et $\rho_S(T)$ dans un supraconducteur de type d. La dépendance en température linéaire apparaît en dessous de $T_C/3$. En comparant qualitativement ces courbes aux résultats théoriques pour un gap BCS, figure 2.5, on remarque à basse température que la densité superfluide d-wave diminue plus vite quand T augmente : les zéros du gap permettent des excitations thermiques non négligeables, même aux plus basse températures.

La présence d'impuretés dans un supraconducteur peut modifier la densité d'état au niveau de Fermi, transformant la dépendance en température linéaire de λ d'un supraconducteur de type d en dépendance quadratique [35]. C'est d'ailleurs ce comportement qui a été mis en évidence tout d'abord dans les cuprates, du fait de la moins bonne qualité des échantillons synthétisés à l'époque.

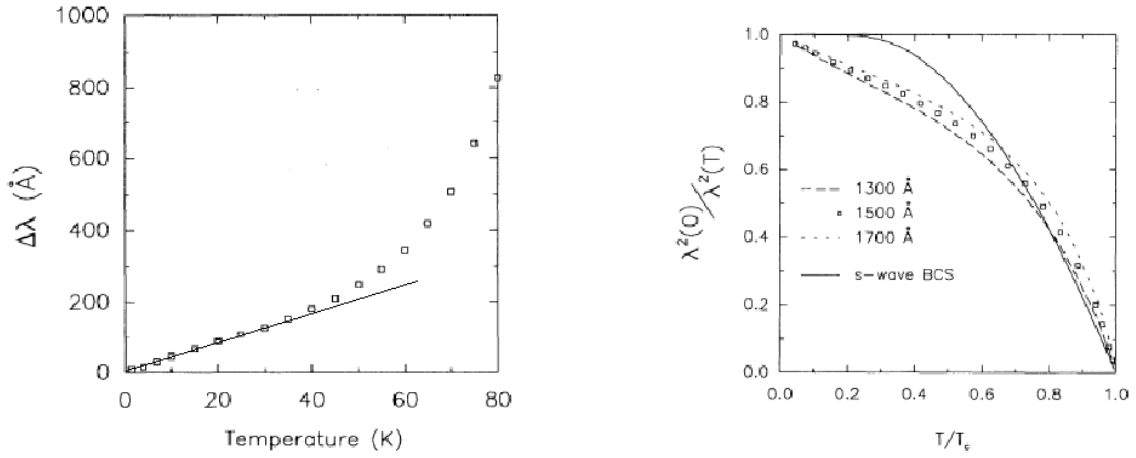


FIGURE 2.8: *Dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique et de la densité superfluide de YBaCuO. D'après Hardy et al. [39]. $\delta\lambda(T)$ est linéaire et non exponentiel, indiquant la présence de noeud dans le gap supraconducteur.*

La mesure de la longueur de pénétration magnétique permet donc directement de distinguer entre un appariement s-wave et d-wave, en évaluant le comportement de $\delta\lambda(T)$ à basse température comme nous le verrons dans l'analyse des mesures réalisées sur le supraconducteur $MgCNi_3$, chapitre 6.

2.3 λ : une sonde directionnelle

L'anisotropie des propriétés d'un supraconducteur a deux sources possibles :
- L'anisotropie cristalline
- L'anisotropie du gap $\Delta(k)$ (k étant un vecteur de l'espace réciproque) [3]

Chandrasekhar [15] dérive l'expression complète de la densité superfluide $\rho_{S\,i}(T)$ en tenant compte de ces deux sources d'anisotropie (l'indice i se réfère à la direction cristallographique étudiée) :

$$\rho_{S\,i}(T) = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi^3\hbar}\left\{\oint dS_F \frac{\overrightarrow{v_{Fi}}.\overrightarrow{v_{Fi}}}{v_F} - \oint dS_F \frac{\overrightarrow{v_{Fi}}.\overrightarrow{v_{Fi}}}{v_F}\int_{\Delta_k}^{\infty} dE_k \left(-\frac{df(E_k)}{dE_k}\right)\frac{E_k}{(E_k^2-\Delta_k^2)^{1/2}}\right\} \tag{2.14}$$

Où S_F est la surface de Fermi, v_F est la vitesse de Fermi moyenne, $\overrightarrow{v_{Fi}}$ est la vitesse de Fermi dans la direction i, et E_k l'énergie dans la direction k de l'espace réciproque.

Cette expression a la même structure que l'expression isotrope de la partie 2.1 : le premier terme correspond à la densité électronique totale dans la direction i, à laquelle on soustrait les excitations au dessus du gap supraconducteur. Pour comprendre ce que signifie cette "densité électronique en fonction de la direction", il faut la comparer à l'expression la fréquence plasma $\omega_{P\,i}$ (en cgs) :

$$\omega_{P\,i}^2 = \oint dS_F \frac{\overrightarrow{v_{Fi}}.\overrightarrow{v_{Fi}}}{v_F} = \frac{\mu_0 n e^2}{c^2 m_i} \tag{2.15}$$

Où n est la densité électronique totale [4]. Elle traduit l'anisotropie du transport électronique. L'expression contient donc l'influence de l'anisotropie cristalline via la fréquence plasma, tandis que l'anisotropie du gap est contenue dans le terme Δ_k.

Dans le cas anisotrope, l'expression de la longueur de pénétration devient simplement :

$$\lambda_i^2 = \frac{m}{\mu_0 e^2 \rho_{S\,i}} \tag{2.16}$$

La fréquence plasma est indépendante de la température, donc la *dépendance en température* de $\rho_{S\,i}$ et de λ_i dépend uniquement du gap, quelle que soit la direction. L'anisotropie cristalline induit par contre une valeur différente de *longueur de pénétration à température nulle* λ_0 en fonction de la direction cristalline étudiée.

3. L'anisotropie du gap peut elle même être induite par l'anisotropie cristalline, ou bien être une anisotropie intrinsèque à l'appariement (supraconducteur de type p, d, ...).

4. $n = \rho_S(T = 0)$ dans la limite de London, lorsque tous les électrons de conduction à l'état normal sont appariés à température nulle.

En revanche, si le gap est anisotrope $\Delta = \Delta(k)$ cela donnera éventuellement lieu à une anisotropie de la *dépendance en température* de la longueur de pénétration magnétique.

2.4 Au delà de l'électrodynamique de London

2.4.1 Longueurs caractéristiques et électrodynamique de London

L'électrodynamique de l'état supraconducteur dépend de trois longueurs caractéristiques :

- λ

- la longueur de cohérence ξ_0 qui caractérise l'extension d'une paire de Cooper :

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \tag{2.17}$$

- le libre parcours moyen ℓ, longueur que parcourt un électron entre deux collisions avec des impuretés.

L'électrodynamique de London décrite jusqu'ici est correcte lorsque $\xi_0 \ll \lambda_L$: c'est la limite locale, et lorsque $\xi_0 \ll \ell$: c'est la limite propre.

La *limite locale* signifie que les paires de Cooper sont considérées ponctuelles relativement aux variations du champ magnétique (caractérisées par λ_L). Autrement dit, elles voient chacune un champ constant. Dans le cas contraire non local $\xi_0 \gtrsim \lambda_L$, les paires de Cooper sont suffisamment étendues pour "voir" les variations du champ magnétiques, il faut en tenir compte dans le traitement de l'électrodynamique du supraconducteur. Cela concerne par définition tous les supraconducteurs de type I pour lesquelles on a $\xi_0 \gtrsim \lambda_L$, comme par exemple l'aluminium, le plomb, le mercure ou l'étain.

Dans un supraconducteur conventionnel dont le gap est isotrope, les impuretés non-magnétiques n'ont aucune influence sur les propriétés thermodynamiques telles que la valeur du gap ou la température critique (théorème d'Anderson[2]). En revanche, les impuretés peuvent influencer les propriétés électrodynamiques comme par exemple la longueur de pénétration magnétique ou les champs critiques H_{c1} et H_{c2}. Cette influence est non négligeable en particulier lorsque ℓ est de l'ordre de ξ_0, car alors, même si les paires de Cooper peuvent être considérées ponctuelles (limite locale) dans le champ, elles ne sont plus ponctuelles par rapport aux perturbations dues aux impuretés.

Pour la majorité des échantillons supraconducteurs étudiés dans la littérature, l'électrodynamique de London peut être utilisée car en général $\xi_0 \ll \lambda_L \ll \ell$. De plus, nous verrons qu'il existe, pour les limites non locale et sale, des approximations dans lesquelles la dépendance en température de London change simplement à un facteur multiplicatif près : la dépendance en température $\lambda(T)$ est peu affectée.

Pourtant, lorsqu'un supraconducteur est fortement non local ou en limite sale, le fait de négliger ces variations pourraient induire une erreur sur le gap déduit des ajustements. Nous avons donc voulu vérifier cette influence en calculant numériquement la dépendance en température de la longueur de pénétration dans ces limites, à

partir des équations utilisant l'électrodynamique complète basée sur le formalisme BCS.

Dans les supraconducteurs étudiés expérimentalement dans cette thèse, les seuls composés concernés par cette étude sont le plomb (non local) et $MgCNi_3$ (limite sale). Ils ne sont pas en limite extrême, c'est pourquoi l'erreur sur le gap, lorsque ces effets sont négligés, est de moins de 5% dans leur cas. Ce type d'ajustement n'a pas été utilisé pour les résultats présentés dans ce manuscrit. C'est un développement numérique qui pourra être utilisé par la suite dans d'autres études. Il permet par ailleurs de comprendre en profondeur l'électrodynamique de l'état Meissner.

Le formalisme utilisé étant délicat, cette partie commence par l'extension de Pippard qui permet de comprendre intuitivement où devrait apparaître l'influence de la non localité et des impuretés dans l'électrodynamique de London.

2.4.2 Électrodynamique de Pippard et approximations

La première équation de London (2.1) prend une forme particulièrement simple si l'on introduit le vecteur potentiel $\overrightarrow{A}$ pour le champ magnétique $\overrightarrow{H}$: $\overrightarrow{H} = \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{A}$ ainsi :

$$\overrightarrow{J_S} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \overrightarrow{A} \tag{2.18}$$

Les modèles d'électrodynamique traitant les cas non London sont en général exprimés sous cette forme : on cherche l'équation du courant superfluide pour un potentiel vecteur donné. Ainsi la quantité entre $\overrightarrow{J_S}$ et $\overrightarrow{A}$ caractérise la réponse du supraconducteur à un champ appliqué.

Pour expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux présentant des déviations aux prédictions de la théorie des frères London, Pippard [80] propose en 1953 la relation suivante à la place de l'équation (2.18) :

$$\overrightarrow{J_S}(\overrightarrow{r}) = -\frac{3}{\xi_0} \frac{1}{\mu_0^2 \lambda_L^2} \int \frac{\overrightarrow{R}(\overrightarrow{R}.\overrightarrow{A}(\overrightarrow{r'}))}{R^4} e^{-R/\xi} \overrightarrow{dr'} \tag{2.19}$$

où $\overrightarrow{R} = \overrightarrow{r} - \overrightarrow{r'}$, ξ_0 est la longueur de cohérence et ξ est une longueur de cohérence effective reliée au libre parcours moyen ℓ par :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\ell} \tag{2.20}$$

Voyons d'abord ce que signifie cette équation en limite propre : $\xi_0 \ll \ell$ et donc $\xi = \xi_0$. L'équation 2.19 permet d'exprimer la limite non locale [5] : le terme e^{-R/ξ_0} fait office de fonction de coupure, la valeur de J_S mesurée au point r dépend donc de la valeur de $A(r)$ compris dans un volume de rayon ξ_0. L'équation est identique à celle de London 2.18 seulement si $\xi \ll \lambda_L$, lorsque l'extension spatiale des paires

5. L'électrodynamique de Pippard est inspirée de la généralisation de la loi d'Ohm réalisée par Chambers[14]. La longueur de cohérence joue un rôle analogue au libre parcours moyen ℓ dans l'électrodynamique non locale d'un métal normal.

de Cooper ξ_0 peut être considérée comme ponctuelle par rapport aux variations de $\vec{A}$: on retrouve la limite locale.

Voyons maintenant l'effet du libre parcours moyen ℓ. Remarquons d'abord, d'après la relation (2.20) que sa première influence est de limiter la non localité : en effet, si $\ell \ll \xi_0$, la longueur de cohérence effective diminue. Cela signifie par exemple que les paires de Cooper d'un supraconducteur de type I deviennent ponctuelles du point de vue du champ appliqué dans la limite extrêmement sale $\xi_0 > \lambda$ et $\xi < \lambda$. Les paires de Cooper voient par contre la perturbation dues aux impuretés, elles ne sont plus ponctuelles vis à vis du "champ" produit par le désordre, comme l'illustre la figure (2.9).

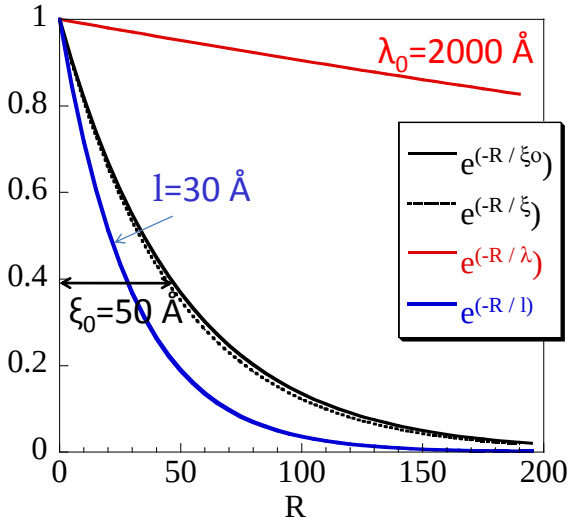


FIGURE 2.9: *Supraconducteur de type II en limite sale : comparaison des termes apparaissant dans l'expression 2.19 de Pippard. La courbe noire est contrôlée par ξ_0 : elle caractérise l'extension des paires de Cooper. La courbe rouge correspond à l'atténuation du champ appliqué dans l'état Meissner, contrôlé par λ. Dans le cas présenté, $\lambda_0 \gg \xi_0$: la paire de Cooper n'est pas suffisamment étendue pour sonder les variations de champ (limite locale). La courbe bleue correspond au terme lié aux impuretés dans l'expression de Pippard, dans la limite sale $\ell \sim \xi_0$. Les paires de Cooper sont perturbées : ξ est légèrement diminué (pointillés noirs) par rapport à ξ_0.*

La partie suivante décrit comment calculer les variations induites sur $\lambda(T)$ avec le formalisme BCS dans ces divers limites. Des expressions approximatives de $\lambda(T)$ ont été déduites de ces calculs dans la littérature. On peut trouver dans le livre de Tinkham [101] les approximations utilisées communément. Les expressions dans le cas d'un supraconducteur non local $\lambda_{NL}(T)$ et en limite sale $\lambda_{eff}(\ell, T)$ sont :

$$\lambda_{NL}(T) = 0.65(\lambda_L^2 \xi_0')^{1/3} \tag{2.21}$$

$$\lambda_{eff}(\ell, T) = \lambda_L(T)(1 + \frac{\xi_0'}{\ell})^{1/2} \tag{2.22}$$

avec $\xi_0' = \xi_0 / J(0, T)$ est la longueur de cohérence modifiée basée sur l'électrodynamique BCS.

Les valeurs de $J(0,T)$ à $T=0$ et $T=T_c$ sont indiquées dans la littérature. Ils ont permis de contrôler le calcul numérique ci-dessous.

2.4.3 Fonction de réponse BCS

Une très large littérature est consacrée à l'électrodynamique des supraconducteurs. La publication la plus complète dérivée de la théorie BCS est celle de Nam en 1967 [74]. Il calcule la réponse électrodynamique dans le cas d'un supraconducteur en couplage fort, en présence d'impuretés magnétiques ou non, à fréquence nulle (c'est le cas des mesures présentées dans ce manuscrit, car $\hbar\omega_{exp} \ll \Delta$) ou à une fréquence non négligeable devant le gap supraconducteur. Cet article recouvre donc les articles précédents, en particulier celui de Miller [67] traitant le cas d'impuretés non magnétiques dans les supraconducteurs de type I et II.

La théorie microscopique de BCS traite le champ magnétique appliqué directement comme une perturbation de l'hamiltonien du condensat superfluide. Le champ est décrit par la transformée de Fourrier $A(q)$ du potentiel vecteur $A(r)$. L'expression de la densité de courant est :

$$J_S(q,T) = -\frac{1}{\mu_0} K(q,T) A(q) \tag{2.23}$$

$K(q,T)$ est la fonction de réponse, ou Kernel. La dépendance en température est principalement liée à celle du gap supraconducteur, la dépendance en q est liée à l'influence, ou non de la longueur de cohérence ξ : par identification à l'équation (2.18), on obtient :

$$K(q,T) \equiv \frac{1}{\lambda_L^2(T)} = K(0,T) \tag{2.24}$$

La supraconductivité locale est le cas limite $q=0$. Dans ce cas, la fonction de réponse $K(T)$ s'identifie à $1/\lambda_L^2(T)$

La définition de la longueur de pénétration magnétique dans le cas général est :

$$\lambda \equiv \frac{1}{B_0} \int_0^\infty B(x)dx \tag{2.25}$$

On peut montrer que l'expression de λ (dans l'approximation d'un déplacement diffusif) en fonction de la fonction de réponse est :

$$\lambda = \frac{\pi}{\int_0^\infty ln\left(1+\frac{K(q)}{q^2}\right) dq} \tag{2.26}$$

C'est en général valide et peut être utilisé pour K(q) de n'importe quelle théorie.

Pour déterminer λ dans les limites non locale et sale, nous utilisons l'expression générale calculée par Nam [74] pour un supraconducteur en couplage faible en présence d'impuretés non magnétiques :

$$K(q) = \frac{6\pi}{\Lambda}\Delta^2 Re \int_0^\infty \frac{dE}{E} \left\{ \frac{tanh\frac{1}{2}\beta\Delta}{\Delta} - \frac{tanh(\frac{1}{2}\beta E)}{E} \right\} F(q, 2E, 2\Gamma) \tag{2.27}$$

La fonction F étant définie par :

$$F(q,E,\Gamma) = \frac{1}{qv_0}\left[2S + (1-S^2)ln\frac{S+1}{S-1}\right]$$

avec :

$$S = (1/qv_0)\left[E - i\Gamma\right]$$

Λ est le même que celui qui apparaît dans les équations de London, à température nulle : $\Lambda^{-1} = \frac{ne^2}{m} = \frac{2}{3}N(0)e^2v_0^2$ avec $N(0)$ et v_0 la densité d'état à l'état normal et la vitesse de Fermi moyenne de la surface de Fermi.

K dépend de la température via le gap $\Delta(T)$ et $\beta = -k_BT$. La longueur de cohérence ξ_0 est contenu dans qv_0 par la relation $\xi_0 = \hbar v_0/\pi\Delta_0$. Le libre parcours moyen ℓ est inclus dans le terme $\Gamma = \Gamma_{nonmag}$. Dans la limite propre, on a $\Gamma = 0$ et $q \to 0$, ainsi $F(0,2E,0) = 2/3E$, on retrouve alors la limite de London.

Comparaison de $\lambda(T)$ dans les différentes limites

Le rapport de la longueur de pénétration magnétique obtenue dans le cas non local par celle de London en fonction de la température est tracé figure (2.10) pour différents rapports $\xi_0/\lambda_L(T)$. Le résultat de l'approximation 2.21 à $T = 0$ et $T = T_c$ est indiqué. Il est en bon accord avec les résultats du calcul numérique. On remarque d'abord que la valeur de la longueur de pénétration à température nulle est plus grande (multipliée par deux lorsque $\xi_0/\lambda_L = 20$) dans le cas non local. La dépendance en température est fortement affectée dans le cas d'un supraconducteur fortement non local, elle est par contre inférieure à 2% sur toute la gamme de température lorsque $\xi_0/\lambda_L = 2$.

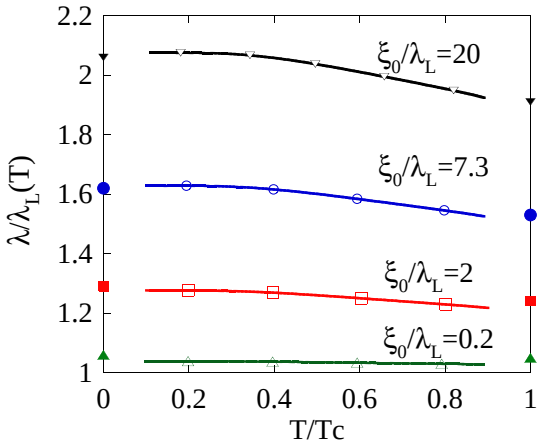


FIGURE 2.10: *Dépendance en température du rapport de la longueur de pénétration magnétique λ obtenu par calcul numérique dans le cas non local sur celle de London λ_L, pour différents rapports $\xi_0/\lambda_L(T)$.*

La figure 2.11 présente le calcul numérique pour trois différents taux d'impuretés, pour lesquelles le rapport $\lambda_{eff}(T)/\lambda_L(T)$ est tracé. Les points à température nulle et à T_c correspondent à la valeur calculée avec les approximations de Tinkham. Le

calcul à basse température est en excellent accord avec les formules approximées. En revanche, l'extrapolation à $T = T_C$ du calcul numérique semble indiquer une très légère sous évaluation de 3% par les approximations.

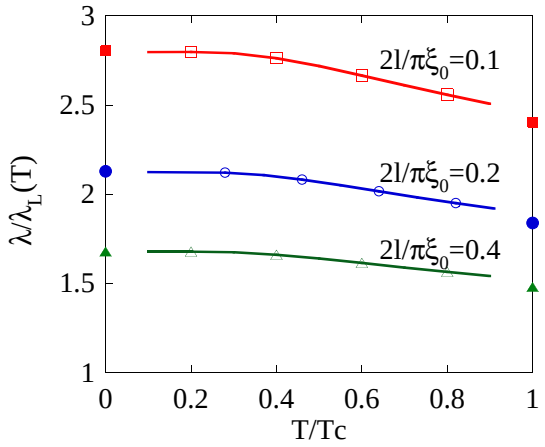


FIGURE 2.11: *Dépendance en température du rapport entre la longueur de pénétration calculée en tenant compte du taux d'impuretés et la longueur de pénétration de London, pour différents taux d'impuretés.*

2.5 Quelques aspects de l'influence des impuretés sur l'état supraconducteur

Les impuretés peuvent influencer directement l'appariement des paires de Cooper, induisant une modification du gap supraconducteur. Même lorsqu'elles ne sont pas magnétiques, elle peuvent influencer le gap lorsque l'appariement est exotique. Cette partie décrit cette influence de façon très succinte pour comprendre dans les chapitres suivants l'analyse des structures de gap sondées par mesure de longueur de pénétration magnétique.

La théorie BCS suppose que le matériau est pur, ainsi le moment $\overrightarrow{k}$ est un bon nombre quantique et les états $\overrightarrow{k} \uparrow$ et $\overrightarrow{k} \downarrow$ sont appariés. En 1959, Anderson[2] propose une hypothèse plus générale, applicable aussi bien aux supraconducteurs en limite sale, celle d"'états appariés par renversement du temps". Dans un métal sale, les fonctions propres électroniques sont des fonctions $w_n(r)$ qui sont certainement loin d'être des ondes planes, mais en l'absence de champ magnétique ou autres termes non invariant par renversement du temps dans l'hamiltonien, chaque $w_n(r)$ est dégénéré avec $w_n^*(r)$ si la partie de spin de la fonction d'onde est renversée. Anderson montre que si ces appariements d'état invariant par renversement du temps sont réalisés, on peut s'attendre à ce que les propriétés d'équilibre telles que T_C et Δ soient essentiellement indépendantes du libre parcours moyen des électrons. Ainsi, un taux même important d'impuretés non magnétiques n'a pas d'influence sur le gap d'un supraconducteur BCS.

Ce n'est plus le cas lorsque les impuretés sont magnétiques : les paires de Cooper (lorsqu'elles ont un moment orbital pair, de type s ou d) sont composées de fermions de spins opposés : le champ produit par les impuretés tend à aligner tous les spins et donc à casser les paires de Cooper. Abrikosov et Gor'kov ont montré que la présence d'impuretés magnétiques créent une forte diminution de la température critique et une modification de la densité d'état, telle que le supraconducteur peut même posséder un gap nul pour une concentration finie d'impuretés en dessous de celle qui détruit la supraconductivité.

Les impuretés non magnétiques peuvent aussi influencer le gap, lorsque l'appariement n'est pas le même que dans le cas BCS idéal traité par Anderson. Voyons les quelques cas utiles à la compréhension des chapitres suivants.

- Lorsque le supraconducteur est de type s mais possède un gap anisotrope, il a été montré [? ?] que le gap est "isotropisé" par les collisions entre électrons.

- Si le supraconducteur est s-wave mais multibande, là encore, les impuretés peuvent avoir une influence, en augmentant le couplage interbande[56].

- Si le supraconducteur n'est pas s-wave, les impuretés ont tendance à élargir les zones dans l'espace réciproque pour lesquelles le gap s'annule. La dépendance en température de la longueur de pénétration peut être fortement influencé. Hardy et al. [39] ont montré que la dépendance en température $\delta\lambda(T)$ des cuprates, supraconducteurs d-wave, est quadratique à basse température au lieu d'être linéaire du fait des impuretés.

Chapitre 3

Dispositif expérimental

La longueur de pénétration à température nulle λ_0 est typiquement de l'ordre de 1000 Å et les changements avec la température $\delta\lambda(T)$ associés aux plus petites excitations thermiques sont encore plus petites de plusieurs ordres de grandeurs (quelques dizaines d'angströms à $T \ll T_C$). Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales ayant une grande sensibilité. Un grand nombre de techniques ont été développées pour mesurer λ. Citons par exemple les mesures de susceptibilité magnétique, les mesures à l'état vortex : imagerie du réseau de vortex dans l'espace réel (SQUID), mesure de distribution de champ magnétique (μSR, diffraction de neutrons) ou encore mesures de réflection optique. La technique que nous utilisons est basée sur un oscillateur alimenté par une diode tunnel. Elle permet seulement d'obtenir les variations de longueur de pénétration, mais avec une précision de l'ordre de quelques angströms, précision inaccessible pour les autres types de techniques citées.

Ce chapitre commence par la description détaillée du dispositif. Il venait d'être mis en place lorsque je suis arrivée, et nous avons pu étudier le composé $NbSe_2$. A suivi plus d'une année de développement expérimental : l'ensemble du dispositif à froid a été optimisé pour gagner en précision et en sensibilité, et un système d'extraction de l'échantillon à froid a été mis en place, induisant des changements importants du design du montage. La figure 3.1 présente les photos du dispositif avant et après les développements expérimentaux. Dans ce chapitre, nous ne parlerons que du dispositif actuel.

La première partie de ce chapitre décrit la technique expérimentale en détail. Nous verrons ensuite comment les données sont calibrées, et préciserons quelques précautions à prendre lors du traitement et de l'analyse des données. Le dispositif a été l'objet de plusieurs vérifications, présentées dans la dernière partie.

3.1 Oscillateur à diode tunnel

3.1.1 Principe de la mesure

Les mesures de longueur de pénétration présentées dans cette thèse sont réalisées en utilisant un circuit oscillant RF alimenté par une diode tunnel.

Un échantillon supraconducteur est couplé à un circuit LC blindé via le champ

magnétique de l'inducteur. Ce champ est très faible (de l'ordre de quelques μT, soit typiquement $< 10^{-5} H_{C1}(T = 0)$ dans le cas de $NbSe_2$) donc l'échantillon reste à l'état Meissner.

L'inductance L de la bobine est modifiée par l'exclusion du champ magnétique hors de l'échantillon : elle est donc sensible à la longueur sur laquelle pénètre le champ, λ. Tandis qu'on fait varier la température de l'échantillon, toutes les autres composantes qui déterminent la fréquence de résonance, y compris l'inducteur, sont régulées à $3\,K$. *Les variations de fréquence mesurées sont proportionnelles aux variations de longueur de pénétration.* Cette relation relativement directe est due au fait que l'intégrale en volume du champ de l'inducteur (par unité de courant) associée à l'inductance de la bobine, est en partie déterminée par la susceptibilité en volume de l'échantillon. La constante de proportionnalité est déterminée à partir d'un facteur géométrique et de la mesure de la variation en fréquence correspondant au volume total de l'échantillon, lorsqu'il est extrait hors de la bobine (décrit plus loin).

Le grand avantage de cette méthode est sa très haute sensibilité : nous pouvons aujourd'hui détecter des variations de l'ordre de $10\,mHz$ par rapport à la fréquence du circuit LC de $14\,MHz$, ce qui correspond en général à une sensibilité sur $\delta\lambda$ de quelques angströms. Par contre, nous ne mesurons que la longueur de pénétration relative, la longueur de pénétration à température nulle (nécessaire pour l'analyse approfondie des résultats) est déterminée indirectement ou connue par la littérature.

Le dispositif est conçu pour mesurer de petits changements de la longueur de pénétration magnétique dans des échantillons supraconducteurs sub-millimétriques. Il est adapté sur un cryostat à ^3He pompé, permettant d'atteindre $500\,mK$ [1].

Une description du dispositif est donnée dans l'article de Van Degrift[102] et dans les thèses de F. Manzano et J. Fletcher[61, 25].

3.1.2 Description du dispositif

L'électronique de mesure est composée d'une partie refroidie à $3\,K$ (le circuit auto-oscillant à diode tunnel), d'une partie à chaud comprenant l'alimentation de la diode ainsi qu'un système d'amplification du signal mesuré et les appareils d'acquisition. Du point de vue thermique, deux étages sont régulés en température séparément, celui de l'électronique stabilisé à $3\,K$ et celui de l'échantillon. Le design du dispositif à froid est donc principalement contrôlé par le découplage thermique nécessaire entre ces deux étages. La difficulté suivante est de placer l'échantillon au centre de la bobine avec le porte-échantillon adéquat. Pour calibrer au mieux les mesures de fréquence, un système d'extraction de l'échantillon à froid a aussi été mis en place. Les photos de la partie à froid du dispositif, prise durant la première année et la dernière année de mon doctorat, sont présentées figure 3.1 pour donner un apercu de son design et du travail réalisé durant ces trois années.

1. L'adaptation du dispositif à un cryostat à dilution permettant d'atteindre $70\,mK$ est en cours de réalisation.

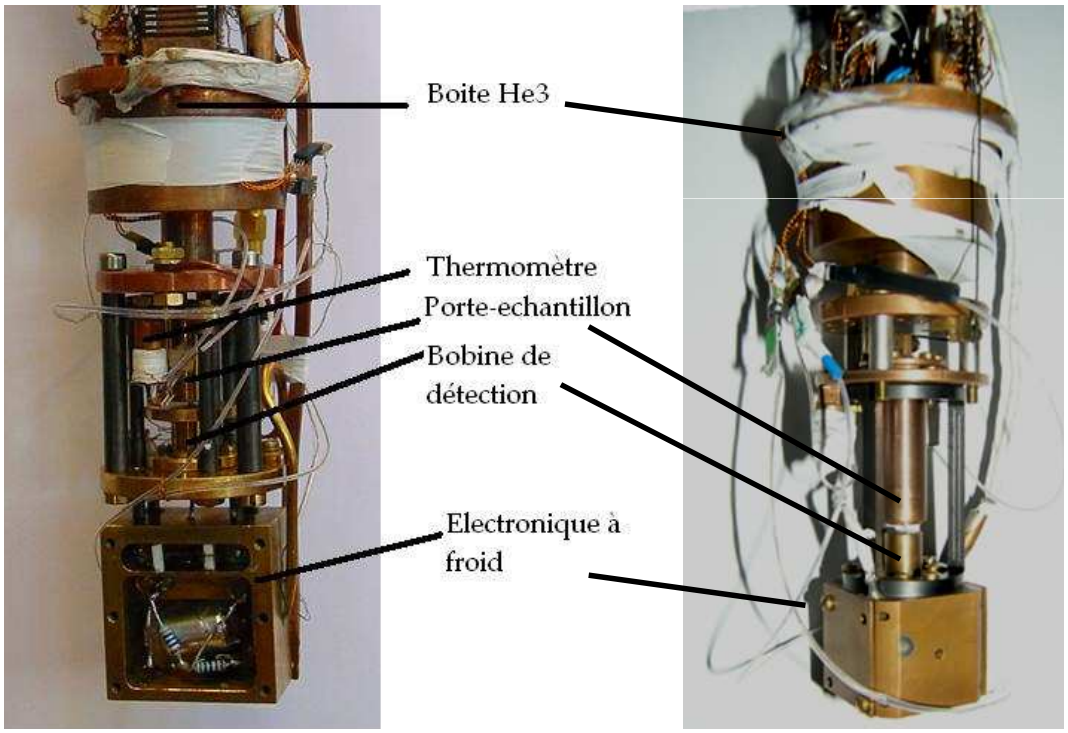


FIGURE 3.1: *Photo du dispositif expérimental, durant la première année (à gauche) et la dernière année de doctorat (à droite). L'échantillon, fixée à une tige en saphir connecté à l'étage porte-échantillon, est placé au centre de la bobine de détection, connectée au reste de l'électronique à froid. Durant ce travail, l'ensemble des pièces mécaniques a été remplacé, l'électronique a été miniaturisée et un système d'extraction (on peut distinguer le fil qui remonte le long de la boîte ^{3}He à droite) a été mis en place.*

Électronique à froid : fonctionnement

Une description détaillée de la technique de l'oscillateur à diode tunnel est donné par Craig Van Degrift [102] [2]. A la moindre perturbation énergétique, un circuit LC oscille spontanément à sa fréquence de résonance (ou fréquence propre) $f_0 = 1/2\pi\sqrt{LC}$, mais cette faible oscillation est aussitôt atténuée par dissipation. La diode tunnel, couplée au circuit, permet d'alimenter l'oscillation, et ce, indépendamment de la fréquence $f_0(T)$.

La courbe typique courant-tension d'une diode tunnel de mêmes caractéristiques que celle que nous utilisons est présentée figure 3.2 : lorsque la tension de polarisation de la diode est inférieure à 60 mV, la résistance différentielle est positive. En revanche à plus haute tension de polarisation cette résistance devient négative. En polarisant via une tension continue la diode dans cette zone, si la tension est légèrement augmentée alors le courant est légèrement abaissé par rapport au point de fonctionnement et vice versa. Tout se passe comme si la diode était un composant actif, qui compense les pertes et permet au circuit d'osciller continûment.

2. Le circuit de Van Degrift est similaire à celui que nous utilisons, mis à part le fait qu'il mesure les variations de capacité et non d'inductance, pour évaluer la constante diélectrique de l'hélium liquide.

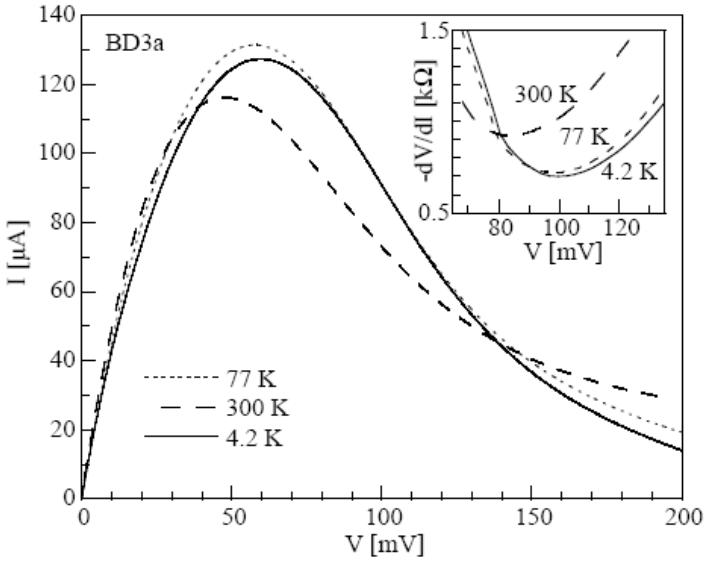


FIGURE 3.2: *Caractéristique courant-tension d'une diode tunnel BD3. Pour que l'oscillation du circuit LC soit entretenue, la diode est alimentée par un courant correspondant au point d'inflexion de la courbe (90μA dans cet exemple) qui correspond au point de résistance négative minimum (insert). D'après [25].*

Le schéma du circuit électronique à froid est présenté figure 3.3. La bobine principale L ($\sim 1\mu H$) dans laquelle est placé l'échantillon est en série avec le condensateur C L ($\sim 100pF$) et en parallèle avec une autre bobine appelée L_{tap} L ($\sim 0.3\mu H$). Le circuit a donc une fréquence de résonance de $f = 1/2\pi\sqrt{(L_{tap} + L)C} \approx 13.9MHz$. Elle varie de quelques kHz autour de cette valeur lorsque l'échantillon supraconducteur est dans la bobine L : ce sont ces perturbations que nous mesurons.

La bobine L_{tap} a un rôle essentiel dans le circuit : elle court-circuite le surplus de courant DC de polarisation la diode à la sortie de celle ci et le courant de tension aux bornes de L et C est minimum, assurant un faible champ excitateur. Ainsi le champ magnétique de la bobine est faible (de l'ordre du μT) et l'oscillation a des caractéristiques linéaires. Par contre le circuit ne peut plus osciller au dessus de $50\,K$. Le circuit ne peut alors être testé à température ambiante qu'en retirant la bobine L_{tap}.

Caractéristiques de l'électronique à froid

L'électronique à froid du dispositif actuel est réalisée sur circuit imprimé. Les composants ont été choisis pour leur faible dépendance en température et l'écrantage électromagnétique est réalisé en plaçant l'ensemble dans une pièce en cuivre.

La bobine principale est faite à partir d'un fil de cuivre fixé par de l'epoxy. Elle fait 1.8 mm de diamètre sur 10 m de long, dimensions adaptées aux échantillons que nous mesurons (généralement des petits disques de 0.5 mm de diamètre). Elle se situe loin des autres composantes du circuit oscillant puisqu'elle doit être accessible pour y positionner l'échantillon.

Le profil de champ magnétique a été mesuré à chaud, en déplaçant une bille

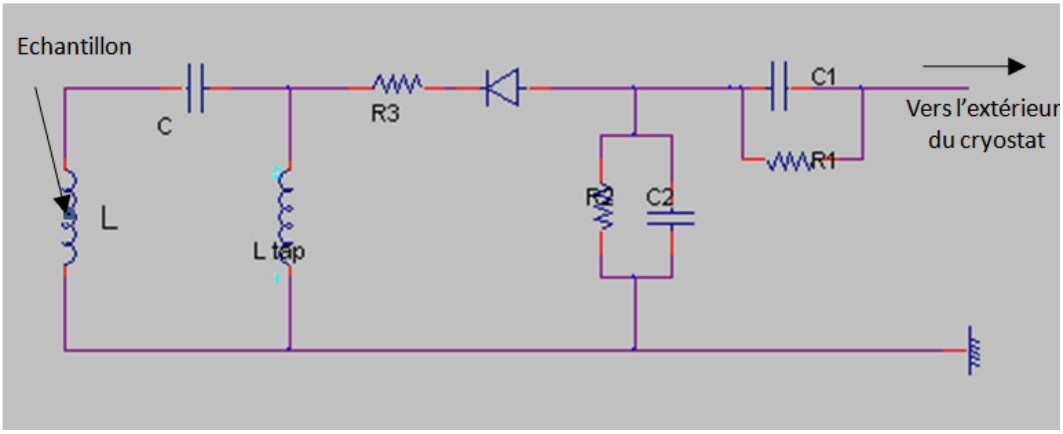


FIGURE 3.3: *Schéma du circuit électronique à froid. L'inductance L (dans laquelle se trouve l'échantillon), le condensateur C et la diode tunnel sont la base du circuit. Les autres éléments sont 1) L'équivalent de filtres passifs. (Approximativement, le couple R_2 / C_2 est un filtre passe-bas, R_1 / C_1 un filtre passe-haut) 2)La bobine L_{tap} 3) La résistance R_3 (300Ω) réduit les oscillations parasites entre la capacité de la diode et la bobine tap.*

en aluminium selon l'axe z de la bobine. Il est présenté figure 3.4, les variations de fréquence de résonance du circuit sont proportionnelles au carré du champ magnétique. On remarque que le champ est constant à 5% près sur une longueur de $2,5\,mm$ environ (encadrée sur la figure). Ce profil de champ permet aussi de déterminer la longueur du porte-échantillon, calibrée pour que l'échantillon soit placé au centre de la bobine dans la région où le champ est le plus homogène.

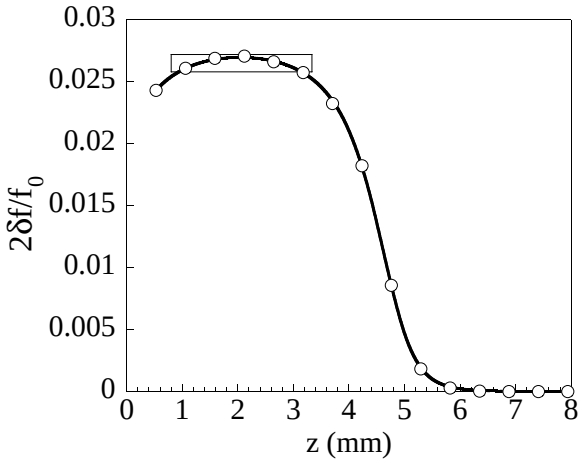


FIGURE 3.4: *Profil du champ magnétique dans la bobine de mesure. Les variations de fréquence sont proportionnelles aux variations de champ magnétique au carré. La section encadrée représente la zone de stabilité, sur laquelle le champ est constant à 5% près.*

La fréquence propre du circuit varie typiquement autour de 13,5 MHz. Cette fréquence est intimement liée aux caractéristiques de chaque composante et ne peut être modifiée simplement : il faudrait calibrer à nouveau l'ensemble du circuit.

Le signal (AC) est transmis à l'extérieur du cryostat via un câble coaxial semi-rigide qui permet également de polariser en courant continu la diode tunnel.

Électronique à chaud

Le circuit électronique à chaud est présenté figure 3.5. Il est placé au plus près du cryostat. Le signal est d'abord amplifié par un préamplificateur commercial de bande passante $0 - 100\,\text{MHz}$ (MITEQ, gain $\times 100$). La capacité placé avant le préamplificateur permet d'isoler le signal alternatif du courant DC de polarisation. Le signal est ensuite mélangé avec un signal AC de référence f_{REF}, du même ordre que la fréquence du circuit à froid. Le signal en sortie du mixeur est la différence $f_{REF} - f_{OSC}$, de l'ordre du kHz, pouvant être mesuré plus précisément que le signal initial au MHz. Le générateur du signal de référence est un Marconi équipée d'une horloge de haute stabilité permettant l'obtention d'une fréquence de référence stable à $10^{-10}\,\text{Hz}$ en une heure. D'ordinaire, la fréquence de référence est choisie pour que la différence avec la fréquence du circuit soit de $5\,\text{kHz}$ au début de la mesure.

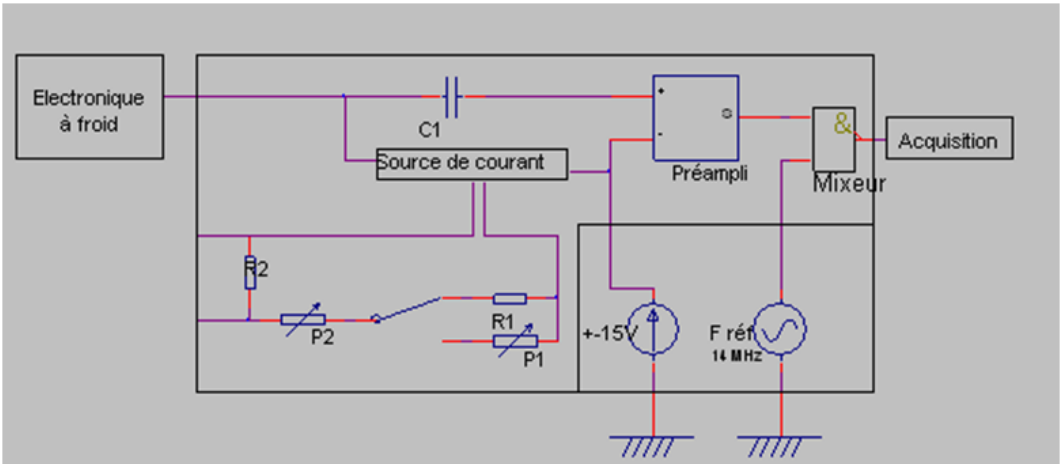


FIGURE 3.5: *Schéma du circuit électronique à chaud*

Le signal est ensuite de nouveau amplifié par cent, puis l'acquisition est réalisée par un compteur Agilent, dont la base de temps est connectée à celle du générateur de fréquence de référence.

A la sortie de la chaîne de mesure, l'amplitude du signal est de l'ordre du volt.

Étage Porte-échantillon

Le schéma de l'ensemble du dispositif à froid est présenté figure 3.6. L'échantillon est découplé thermiquement du circuit électronique, y compris de la bobine dans laquelle il est placé. On distingue ainsi les deux étages en température, relié par des tiges en Vespel SP22.

Le Vespel a été choisi à la fois pour son coefficient de conductivité thermique faible et pour sa bonne tenue mécanique. L'alignement des deux étages est nécessaire pour un bon positionnement de l'échantillon. C'est pourquoi les trois tiges font partie d'une seule même pièce creusée, ce qui évite les mésalignements entre elles.

Pour assurer une bonne thermalisation, la boîte électronique, ainsi que les pièces de l'étage échantillon sont en cuivre. Elles ont été réalisées au service mécanique du laboratoire, principalement par Anne Gerardin.

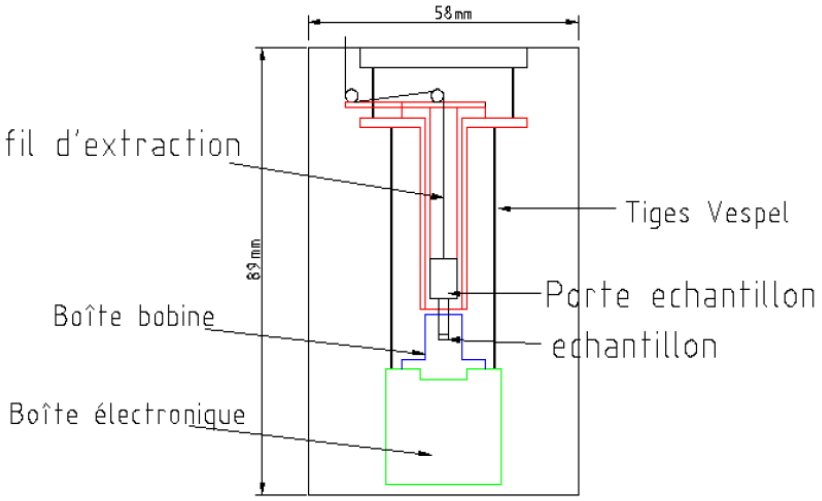


FIGURE 3.6: *Schéma du dispositif de mesure à froid*

L'échantillon est suspendu à l'intérieur de la bobine à l'aide d'un porte échantillon.

Ce porte échantillon est constitué d'une tige en saphir monocristallin collée avec de la Stycast 2850 FT dans une pièce cylindrique en cuivre. Le porte-échantillon est lui même ajusté à la pièce sur laquelle sont vissées les tiges en Vespel et la thermométrie (voir schéma 3.6).

L'échantillon est fixé à l'extrémité de la tige de saphir avec de la graisse à vide.

Deux types de porte-échantillons sont utilisés, l'un avec un embout taillé perpendiculairement et l'autre parallèlement à l'axe, selon l'orientation voulu de l'échantillon dans le champ. Les deux ont une tige en saphir de 1 mm de diamètre, sur une longueur de 10 mm.

Le saphir est un isolant électrique mais un très bon conducteur thermique à basse température. Il est de haute pureté pour minimiser sa contribution magnétique au signal. La colle permettant de fixer la tige de saphir sur la pièce en cuivre a été choisie pour son relativement faible coefficient de contraction à froid. En effet, la colle risque en se contractant de briser le saphir.

C'est d'ailleurs ce problème qui nous a empêché d'utiliser un autre matériau : le silicium pur. Nous avons réalisé des porte-échantillons avec des tiges de silicium d'une haute pureté en provenance de l'ESRF, pour diminuer la contribution au signal. Mais le silicium utilisé, pourtant de même coefficient de contraction thermique que le saphir, est de plus moins résistant, et se casse après quelques refroidissements. Dans le cas du saphir, la tige s'est cassée de la même façon, mais au bout d'une centaine de refroidissements.

La thermalisation du porte-échantillon est opérée par une tresse en cuivre (vissée d'un coté sur le porte-échantillon, de l'autre sur la partie haute de l'étage porte-échantillon), qui s'ajoute à la thermalisation par la pièce dans laquelle elle est ajustée.

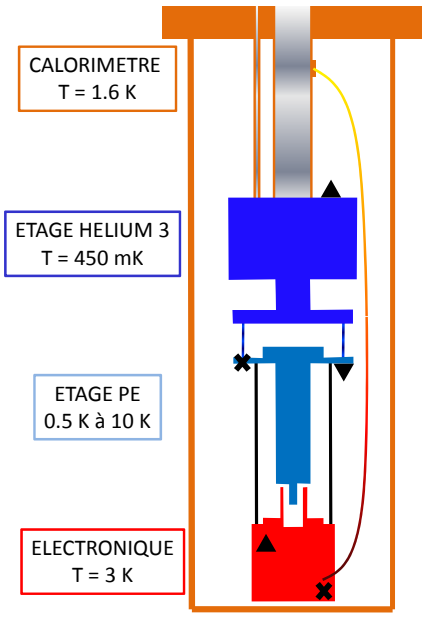


FIGURE 3.7: *Schéma du circuit thermique du dispositif de mesure. Le dispositif est placé dans un calorimètre (partie orange), à la température du cryostat 1.6 K, dans lequel le vide est fait. L'étage porte-échantillon, refroidi via l'étage helium 3, est régulé indépendamment de l'étage électronique, refroidi via une tresse en cuivre à l'étage calorimètre. Les triangles noirs indiquent où sont placés les thermomètres, les croix noires représentent les résistances de chauffage.*

Système de refroidissement et thermalisation

Le dispositif est placé au bout d'une canne sur lequel est installé un circuit ^3He à circulation continue dont la température de base (lorsque le dispositif est fixé) est de 450 mK. La canne est adapté à un cryostat dénommé "cryostat orange" permettant de refroidir la canne à 1.6 K, nécessaire pour condenser l'hélium 3.

Le schéma du circuit thermique du dispositif est présenté figure 3.7.

L'électronique est refroidie via une bride en cuivre vissée sur l'étage à 1 K, c'est à dire l'étage connecté thermiquement au calorimètre et donc à la température du cryostat. Le refroidissement de l'électronique permet non seulement de garantir une meilleure stabilité des composantes électroniques, en particulier les inductances L et L_{tap} et la capacité C, mais aussi d'optimiser l'utilisation de la diode tunnel, plus stable et efficace sur cette gamme de température (voir figure 3.2). L'électronique est régulée à 3 K. La régulation de l'électronique indépendamment de l'échantillon est indispensable pour avoir la précision de mesure souhaitée : comme on le voit sur la figure (3.8), une variation de 1 K de l'électronique correspond à une variation de 100 Hz sur la fréquence de résonance. L'électronique est actuellement régulée à $10^{-4}K$ près, induisant une incertitude de 10 mHz.

La température est mesurée par un thermomètre résistif en carbone de type Allen Bradley (500Ω). Sa calibration n'a pas grande importance, puisqu'on ne cherche pas à connaître précisément la température absolue de l'électronique. Par contre, ses variations de résistance sont grandes autour de 3K, ce qui permet une bonne

régulation. La résistance de chauffage est placée à côté de la bride de refroidissement pour diminuer les inhomogénéités en température du bloc électronique. Le thermomètre est situé de l'autre coté de la boîte électronique.

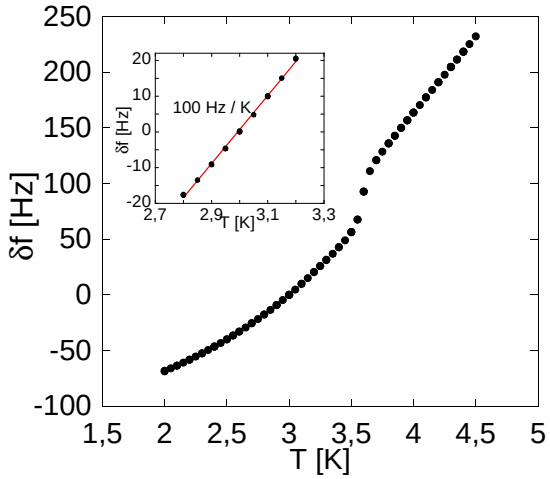


FIGURE 3.8: *Variation de la fréquence de résonance du circuit en fonction de la température de l'électronique. Pour cette évaluation, on fait le contraire du protocole habituel de mesure : la température de l'étage échantillon est fixée à 1K et on fait varier la température de l'électronique.*

L'étage de l'échantillon est couplé thermiquement à la boîte ^3He par des vis en laiton. L'ensemble des résistances thermiques est calibrée pour permettre des rampes en température de l'échantillon entre $T_{min} = 500\,mK$ et $10\,K$ environ. Le thermomètre de l'échantillon est en Germanium, très peu dépendant des cyclages thermiques. Il est placé, avec le chauffage de régulation, sur la pièce sur laquelle est ajusté et thermalisé le porte-échantillon.

Contrôle de la température, acquisition des données

Les thermomètres résistifs sont mesurés avec un TRMC2. Cet appareil a deux sorties de chauffage permettant de réguler la température de deux étages thermiques distinct indépendamment (ici, l'étage porte échantillon d'une part et l'étage électronique d'autre part). On s'assure que les courants de mesure des thermomètres ne surchauffent pas le thermomètre par rapport à l'étage dont on souhaite mesurer la température. Pour cela on se place à la température la plus froide de chaque étage et on utilise un courant inférieur à celui qui donne lieu à une variation de la résistance mesurée.

L'ensemble de l'acquisition est gérée par un programme en C qui utilise MANIP, une bibliothèque de codes développée au laboratoire. Le programme, tout en contrôlant la température du cryostat et la régulation de l'électronique, commande des rampes en températures par palier sur l'étage porte-échantillon. A chaque palier, soit en général tous les $10\,mK$ ou $50\,mK$, l'ensemble des thermomètres ainsi que la fréquence sont mesurés deux fois. Cela permet de vérifier que la thermalisation de l'échantillon en fonction du temps est suffisamment rapide en s'assurant que les fréquences entre la première et la deuxième mesure sont identiques.

Il existe une dérive lente de l'ordre de $10\,mHz$ par heure, probablement due aux variations thermiques des appareils de mesure à température ambiante. C'est pourquoi les rampes en température sont répétées plusieurs fois lorsque le signal est faible (typiquement, pour les mesures des excitations de basse énergie à $T < T_C/3$, une vingtaine de rampes, réalisées en deux ou trois jours). On peut ainsi, après avoir moyenné les mesures, extraire la dérive et la soustraire.

Système d'extraction

Nous avons mis en place un système d'extraction à froid permettant d'obtenir la valeur de la variation de fréquence Δf_0 de résonance due à la présence de l'échantillon étudié.

Cette valeur ne peut pas être mesurée par la variation de fréquence de résonance à la transition car dans l'état normal, à 14MHz le champ magnétique peut être légèrement écranté par les courants de Foucault sur une longueur de peau $\delta = \sqrt{\rho/\mu_0 2\pi f}$. Elle ne peut pas non plus être évaluée en comparant la fréquence de résonance en retirant l'échantillon après avoir réchauffé l'appareil : à chaque cyclage thermique jusqu'à la température ambiante, la fréquence de résonance varie de quelques kHz, probablement à cause de fils de mesures qui bougent légèrement.

Δf_0 doit être mesuré précisément car elle intègre alors le facteur démagnétisant N et le volume précis de l'échantillon. En effet, les formules analytiques de N ne traitent que le cas d'échantillon ellipsoïdaux.

Un soufflet, placé à chaud, permet de tirer verticalement, tout en conservant le vide du calorimètre, une corde reliée au porte-échantillon. La transmission est réalisée par une corde de piano (inox) de 300K à la bride à 1K puis par un fil de nylon passant dans des micropoulies. La corde de piano est thermalisée à 1K pour éviter tout apport de puissance excessif. Le nylon a été choisi pour sa faible élasticité et sa bonne résistance thermique.

Le porte-échantillon est lui même guidé dans un cylindre pour s'assurer que l'échantillon reste dans l'axe de la bobine principale. Un système de rappel avec un ressort en CuBe permet de conserver l'échantillon dans la position la plus basse possible. Lorsqu'à chaud la corde est tirée, via un système de vis au niveau du soufflet, l'échantillon est alors remonté et le ressort compressé à froid.

En comparant les variations de fréquence en fonction de la position de l'échantillon avec les mesures réalisées à chaud, nous nous sommes assurés que le déplacement à chaud correspond bien à celui réalisé à froid. Cependant, l'essentiel est de connaître la variation Δf_0 d'une extraction *totale* de l'échantillon.

La reproductibilité de la variation de fréquence à l'extraction est contrôlée à chaque mesure. La variation de fréquence pour plusieurs paliers d'extraction dans le cas d'un échantillon de Plomb est reproduite figure 3.9. La même valeur d'extraction $\triangle f_0$ est obtenue pour les trois extractions réalisées, à quelques hertz près.

Évaluation du bruit sur les mesures en fréquence

Pour évaluer le bruit sur le signal en fréquence, nous avons mesuré les variations en fréquence lorsque la température de l'échantillon (ici, un échantillon de plomb) est régulée à 1K. La température de l'échantillon étant fixée, le volume pénétré par

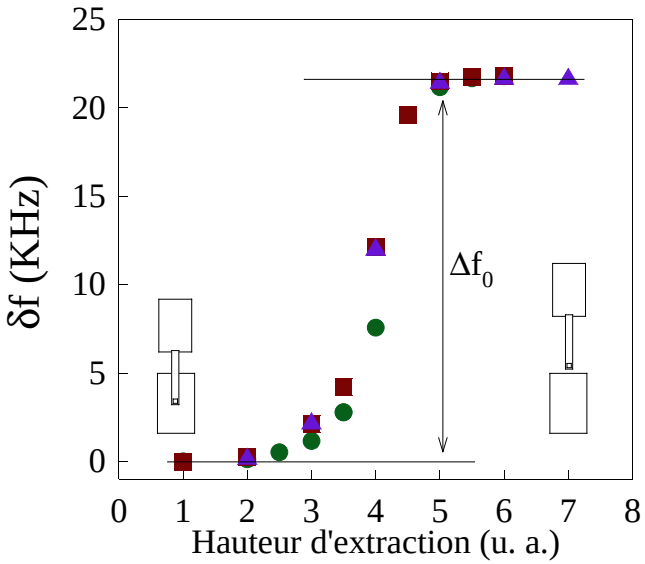


FIGURE 3.9: *Extraction de l'échantillon test de Plomb à 1K. La variation correspondant à l'extraction totale de l'échantillon,Δf_0, est reproductible à quelques Hz près.*

le champ ne varie pas ($\delta\lambda(t) = cte$ donc $\delta f(t) = cte$). L'électronique est toujours régulée à 3K. La figure 3.10 présente le bruit en fréquence durant une demi heure environ. Il est d'environ $20\,mHz$. Il peut aller jusqu'à $50m\,Hz$ certains jours. Nous avons vu que la régulation de la température de l'électronique est réalisée à $10^{-4}K$ près, induisant une incertitude de $10\,mHz$. Cette incertitude explique pour moitié le bruit sur le signal de mesure. La régulation de la température de l'électronique paraît donc être le principal facteur limitant de la précision sur la mesure.

Nous avons aussi réalisé cette mesure de bruit à différents niveaux d'extraction du porte échantillon. Le bruit est approximativement le même lorsque l'échantillon est au centre de la bobine et en position retirée intermédiaire. Il diminue par contre de 30% lorsque l'échantillon est hors de la bobine. Les faibles vibrations de l'échantillon lorsqu'il est dans la bobine produisent donc probablement un très faible changement d'inductance de la bobine qui contribue à ce faible bruit en fréquence. Cette sensibilité aux vibrations, par les variations d'inductance dues à l'échantillon mécaniquement plus couplé au cryostat, peut aussi expliquer les variations de bruit en fonction des jours.

Pour fixer les idées, le facteur de calibration des données en fréquence est typiquement de l'ordre de $100Å/Hz$. Le bruit de 20-50 mHz correspond donc à une incertitude de l'ordre de quelques Åsur les variations de longueur de pénétration $\lambda(T)$. Cette incertitude est de plus diminuée par les nombreuses rampes de température moyennées pour obtenir la courbe $\delta\lambda(T)$ analysée.

C'est pourquoi les courbes $\delta f(T)$ présentées par la suite ne possèdent pas de barre d'erreur : l'incertitude expérimentale est inférieure à la taille des points. Il existe par contre d'autres sources d'erreur éventuelles : la calibration, et la soustraction du porte-échantillon pour les très petits échantillons ou les échantillons dont le signal est très faible à basse température. elles sont présentées dans la partie 3.2 suivante.

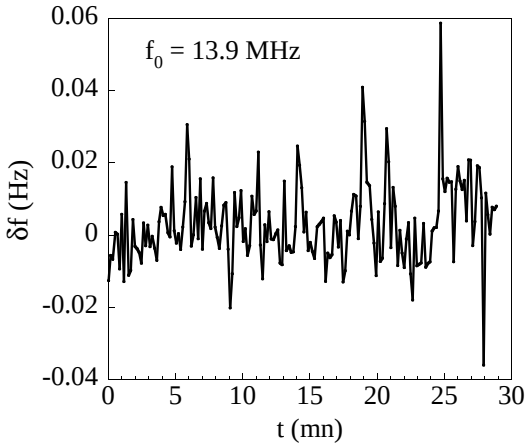


FIGURE 3.10: *Bruit en fréquence typique de 10mHz du dispositif*

3.2 Calibration et analyse des données

3.2.1 Traitement des données et analyse des résultats dans le cas idéal

Entre les mesures de variations de fréquence de résonance et l'évaluation du gap supraconducteur, les étapes suivies sont :

- Soustraction de la dérive : les appareils de mesures produisent une dérive lente des variations de fréquence mesurées. Elle est soustraite aisément après avoir moyenné les résultats de plusieurs rampes en température.

-Soustraction du porte échantillon : le porte échantillon en saphir, malgré sa haute pureté, contribue faiblement aux variations en fréquence avec la température : il contient probablement un faible taux d'impuretés paramagnétiques. Il contribue aussi à la mesure de l'extraction Δf_0.

- Calibration des données : $\delta\lambda(T) = a\,\delta f(T)$

-L'analyse des données commence par la détermination de la température critique qui dépend légèrement du critère utilisé.

- La première évaluation du gap est obtenue en étudiant les résultats à basse température de $\delta\lambda(T)$: si le comportement est exponentiel, le gap est ouvert sur toute la surface de Fermi, si il suit une loi puissance, le gap possède probablement des noeuds.

- Si la dépendance en température est exponentielle, on peut déterminer l'amplitude du gap via l'approximation BCS à basse température.

- L'étude sur toute la gamme en température permet de contrôler les résultats à basse température, et tester des ajustements avec des équations complètes calculées numériquement. Les ajustements sur toute la gamme en température sont réalisés d'ordinaire sur la densité superfluide normalisée $\widetilde{\rho}_S = 1/(1 + \delta\lambda/\lambda_0)^2$ déduite des résultats expérimentaux $\delta\lambda$.

Cette partie est essentiellement consacrée à la description de la calibration. Sont ajoutées :

- la méthode de soustraction de la contribution du porte-échantillon qui peut

s'avérer source d'erreur dans les mesures de petits échantillons,

- Une comparaison de plusieurs critères de détermination de la température critique

- Une discussion sur l'incertitude liée à l'ajustement par l'approximation exponentielle dérivée de la théorie BCS

3.2.2 Soustraction de la contribution du porte-échantillon

La tige de saphir est nettoyé régulièrement avec un mélange acide HCl-HNO_3 pour éviter toute contamination par des particules métalliques. Elle produit tout de même une faible contribution à la dépendance en température et à la mesure de l'extraction qui est soustraite. Cette contribution est en général négligeable, sauf dans le cas de tout petits échantillons, dans la gamme de température sur laquelle T est faible devant le gap (voir chapitre 5)

Dépendance en température La tige de saphir seule donne lieu à un signal de nature paramagnétique avec une dépendance en température en 1/T. La contribution est toujours très faible ($\delta f(T = 0.5K) - \delta f(T = 2K)$est inférieur à 50 mHz) mais n'est pas reproductible après chaque nettoyage de la tige. Deux mesures des variations de fréquence dues au porte échantillon en fonction de la température sont présentées figure (3.11). Cette faible contribution pourrait provenir de traces d'impuretés magnétique dans le saphir.

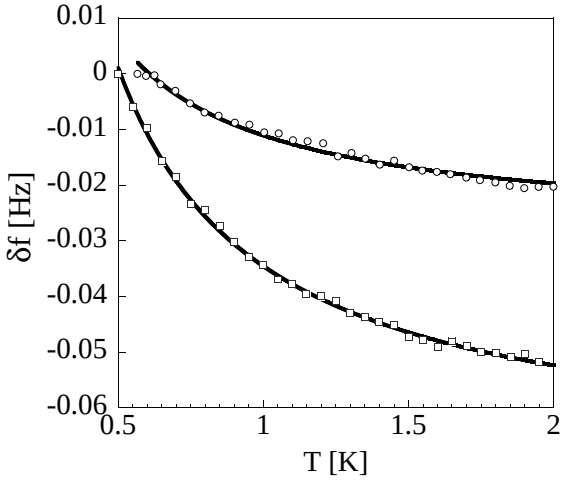


FIGURE 3.11: *Deux mesures de la contribution magnétique parasite du porte-échantillon. Le faible écart de fréquence entre 0.5K et 2K est en général entre 10 et 50 mHz. La dépendance en température suit une loi en 1/T.*

Variation de fréquence à l'extraction Lors de l'extraction de la tige de saphir de la bobine de détection la fréquence de résonance, la fréquence de résonance diminue de quelques centaines de hertz. Ceci pourrait être dû à la constante diélectrique du saphir. D'une extraction à l'autre, lors du même refroidissement, cette valeur peut varier de 20%. Une hypothèse est que la variation de position modifie cette valeur.

3.2.3 Calibration

Principe Les changements de fréquence de résonance δf sont reliées aux variations d'inductance de la bobine. Celles-ci sont associées à des variations d'énergie d'induction, liées à la perturbation que produit l'échantillon. Ainsi, on peut montrer que :

$$\frac{\delta f}{f_0} = H^{-2} \int \overrightarrow{M_{ac}}.\overrightarrow{H}\, dV$$

Où f_0 est la fréquence de résonance, H le champ appliqué et M_{ac} est la composante AC de l'aimantation, induite par l'échantillon. Le terme de droite est proportionnel à la susceptibilité magnétique linéaire χ du volume à l'intérieur de la bobine[82].

Les variations de fréquence peuvent être simplement exprimés en fonction des variations du volume écranté δV par l'échantillon dans la bobine :

$$\frac{\delta f}{\Delta f_0} = \frac{\delta V}{V_0}$$

V_0est le volume de l'échantillon et Δf_0 est la variation de fréquence associée au volume entier de l'échantillon (et son champ démagnétisant). C'est la valeur que nous mesurons avec le système d'extraction de l'échantillon à froid.

Les variations de volume de l'échantillon pénétré par le champ sont contrôlé par la longueur de pénétration : $\delta V = \delta V(\lambda)$.

Cette expression n'est correcte que lorsque la longueur de pénétration est très faible devant les dimensions de l'échantillon (c'est le cas dans les mesures présentées dans ce travail) et lorsque le champ démagnétisant est faible.

Nous présentons ici brièvement les expressions utilisés dans ce manuscrit pour la calibration lorsque le champ démagnétisant est négligeable ou non négligeable et la méthode d'analyse des résultats dans le cas d'un supraconducteur anisotrope. Ces expressions sont décrites plus en détail dans les thèses de F. Manzano[61] et J. Fletcher[25].

Mesure en champ longitudinal La figure3.12 présente les exemples de géométrie typique pour un échantillon parallépipédique de dimension $L \times l \times e$ avec un champ appliqué selon l'axe z. L'exemple (a) montre un échantillon qui satisfait $e < l < L$ ($\lambda \ll e, l, L$).

Dans ce cas, le champ démagnétisant est négligeable et on peut montrer que les variations de longueur de pénétration correspondent simplement à :

$$\delta\lambda(T) = \frac{V}{S}\frac{\delta f(T)}{\Delta f_0} \tag{3.1}$$

Où V est le volume de l'échantillon et S la surface sur laquelle pénètre le champ. (E. Brandt [9] retrouve cette expression à partir des équations complètes d'un disque plat supraconducteur dans un champ)

Cette expression peut être vérifiée simplement dans le cas d'un échantillon cylindrique en champ longitudinal. Dans ce cas, le volume de l'échantillon est $\pi r^2 L$ et les variations de volume écranté valent $2\pi r L \delta\lambda$. On obtient

$$\frac{\delta f}{\Delta f_0} = \frac{\delta V}{V_0} = -\frac{2\pi r L \delta\lambda}{\pi r^2 L} = -\frac{2\delta\lambda}{r}$$

Qui correspond bien après réarrangement à l'expression 3.1.

Dans le cas d'un échantillon fin $e \ll l < L$, l'expression devient simplement :

$$\delta\lambda(T) = -\frac{e}{2}\frac{\delta f(T)}{\Delta f_0}$$

La dimension caractéristique de l'échantillon est donc la demi épaisseur en champ longitudinal.

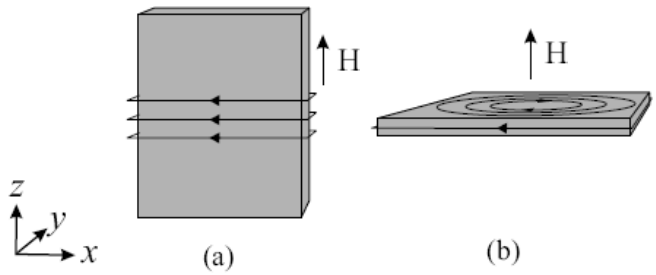


FIGURE 3.12: *Géométrie cristalline typique. a) Mesure en champ longitudinal b) mesure en champ transverse. Les flèches indiquent la circulation des supercourants. D'après [25].*

Mesure en champ transverse : facteur démagnétisant Les effets démagnétisants sont non négligeables dans cette configuration (figure 3.12b). Le champ démagnétisant induit un déplacement des supercourants sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillon pour écranter la composante du champ appliqué dans le plan. Il n'existe pas de solution analytique au problème d'une distribution de champ autour d'un échantillon de cette forme. Heureusement, cette géométrie a été étudié plusieurs fois dans l'étude des supraconducteurs à haute température critique.

Prozorov[82] a calculé le profil de champ à proximité d'un échantillon supraconducteur 2D carré de section $2d \times 2w$ et dérive des formules semianalytiques 3D, pour le même échantillon étendu sur une épaisseur $2t$. Ce modèle est ensuite testé en comparant des mesures en champ longitudinal et transverse d'échantillons de niobium. Pour plus de détails, voir par exemple [81, 25].

La dimension caractéristique R dans ce cas est bien approximée par :

$$R = \frac{w}{2\left(1 + \left[1 + \left(\frac{2d}{w}\right)^2\right] arctan\left(\frac{w}{2d}\right) - \frac{2d}{w}\right)}$$

Le facteur de calibration entre $\delta\lambda$ et δf_λ est ensuite simplement obtenu par la relation :

$$\delta\lambda(T) = -R\frac{\delta f(T)}{\Delta f_0} \tag{3.2}$$

Cas d'un supraconducteur uniaxial $\lambda_a = \lambda_b \neq \lambda_c$ Dans les composés anisotropes à symétrie uniaxiale comme $NbSe_2$ et NbS_2, la longueur de pénétration (du moins la valeur à température nulle) n'est pas la même dans le plan et selon l'axe c. L'axe c est le long de la plus petite dimension pour ces échantillons et représente la symétrie uniaxiale. La pénétration du champ dans un supraconducteur à symétrie uniaxiale est schématisée figure 3.13.

Lorsque le champ est appliqué en champ transverse, la longueur de pénétration sondée est simplement λ_{ab} :

$$\delta\lambda_{H//c} = \delta\lambda_{ab} \tag{3.3}$$

En revanche, dans le cas des mesures en champ longitudinal, le volume pénétré par le champ contient à la fois la contribution de λ_{ab} et λ_c.

Le calcul des volumes pénétrés en fonction de λ_{ab} et λ_c permet de déterminer la relation :

$$\delta\lambda_{H//ab} = \delta\lambda_{ab} + \frac{e}{l}\delta\lambda_c \tag{3.4}$$

λ_c (sondé par les courants entre couches cristallines) est du même ordre ou plus grand que λ_a qui est isotrope dans le plan. Pour des cristaux de rapport de forme supérieure à 10, le deuxième terme est en général négligeable. La mesure d'un échantillon plat en champ longitudinal permet donc aussi d'accéder à $\delta\lambda_{ab}(T)$.

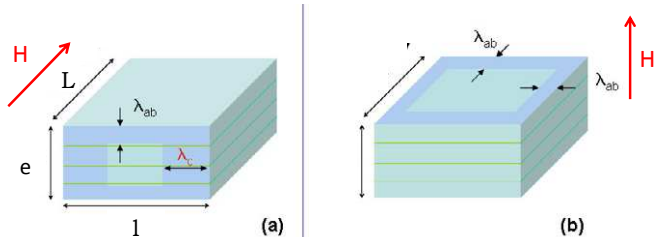


FIGURE 3.13: *Longueur de pénétration dans un composé uniaxial. a) Lorsque le champ est longitudinal, le volume pénétré par le champ dépend à la fois de λ_{ab} et λ_c. b) Lorsqu'il est transverse, le volume pénétré est uniquement contrôlé par λ_{ab}. D'après [83].*

Remarque : calibration et signe de δf Nous avons vu que les variations en fréquence $\delta f \propto \delta\lambda$ sont de signe opposé à celui des variations de longueur de pénétration magnétique : quel que soit la configuration du champ magnétique, $\delta f(T) = -K\,\delta\lambda(T)$ avec K une constante positive.

Cependant, *toutes* les courbes expérimentales $\delta f(T)$ présentées dans ce manuscrit sont du même signe que les courbes $\delta\lambda(T)$ déduites ensuite : *les courbes présentent en réalité* $\delta f(T) \equiv -\delta f_{mesuré}(T)$, pour permettre de visualiser directement l'allure de la courbe $\delta\lambda(T)$.

3.2.4 Détermination de la température critique

Une courbe typique de longueur de pénétration, obtenue pour un échantillon de $NbSe_2$ est présentée figure 3.14 pour illustrer comment est déterminée la température

critique. La température critique se situe vers 7 K, la courbe est donc tracée entre $6.6\,K$ et $7.4\,K$ pour bien voir la transition. La pénétration du champ à $T > T_C$ est limitée par l'effet de peau, caractérisée par l'épaisseur de peau $(\delta = 2\rho/\mu_0\omega)^{1/2}$, de l'ordre de quelques microns ici. En dessous de la transition, la longueur de pénétration supraconductrice est de l'ordre de $\lambda_0 = 0.2\,\mu m$.

La température critique peut être déterminée selon différents critères. Par exemple, ce peut être la température à partir de laquelle la pente à l'état normal change, ou encore celle qui correspond à la demi hauteur du saut à la transition. L'écart entre les valeurs obtenues avec ces deux définitions est de $100\,mK$ ($7.08\,K$ et $7.19\,K$) pour l'exemple présenté ici. Dans ce manuscrit, les températures critiques sont déterminées en dérivant la courbe $\delta\lambda(T)$, et en prenant la valeur du pic dans la dérivée (voir figure 3.14). La courbe dérivée permet par ailleurs d'évaluer dans quelle mesure la transition se produit de façon homogène.

Cependant, ces différentes déterminations de la température critique sont arbitraires, de plus, c'est justement à la transition que les inhomogénéités de l'échantillon ont le plus d'influence, puisqu'un plus grand volume de l'échantillon est sondé lorsque λ diverge. C'est pourquoi pour les analyses nous déterminons à nouveau la température critique d'une façon plus appropriée : la température à laquelle la densité superfluide $\rho(T)$ s'annule. Rappelons que la densité de supercourant expérimentale est déduite directement des mesures de longueur de pénétration par la relation $\rho_S/\rho_0 = (\lambda_0/\lambda(T))^2 = (1+\delta\lambda(T)/\lambda_0)^{-2}$. Comme on le voit figure 3.14, T_c est obtenue par la limite linéaire à proximité de la transition, de la courbe à l'état supraconducteur. Les inhomogeneités à la transition vues sur la courbe de longueur de pénétration, ne représentent en fait qu'une très faible densité de supercourants ($\rho_S/\rho_0 \sim 0.01$ autour de la transition) qui n'a pas d'influence sur cette détermination de la température critique. Cette méthode est cependant moins directe puisque la valeur λ_0 est nécessaire pour passer de λ à ρ_S.

La température critique obtenue est $7.05\,K$, soit à $150\,mK$ de celle qui peut être obtenue par la divergence de $\lambda(T)$. Dans l'exemple de la figure, il est intéressant de remarquer que cette température est à la limite basse de la transition en longueur de pénétration : cela signifie qu'une densité même très faible de supercourants ($\rho_S/\rho_0 < 0.01$ à $T > 7.05\,K$) permet de diminuer drastiquement la pénétration du champ ($\lambda < 5\,\mu m$ à $T = 7.05\,K$).

Cet écart (ici $150\,mK$) reste relativement faible. Il permet simplement de pointer la difficulté à évaluer la qualité des échantillons à partir de la température critique indiquée dans la littérature : une température critique élevée est souvent supposé garantir la qualité d'un échantillon. Pourtant, des échantillons mêmes inhomogènes peuvent avoir une température critique élevée si l'on prend comme critère la température la plus haute à laquelle apparaît une divergence du paramètre mesuré : dans le cas de la longueur de pénétration par exemple, une très faible densité de supercourants suffit à écranter drastiquement le champ appliqué. De la même façon, la résistance s'annule pour une très faible densité de supercourants. La largeur de la transition reste donc le seul moyen d'évaluer la qualité des échantillons.

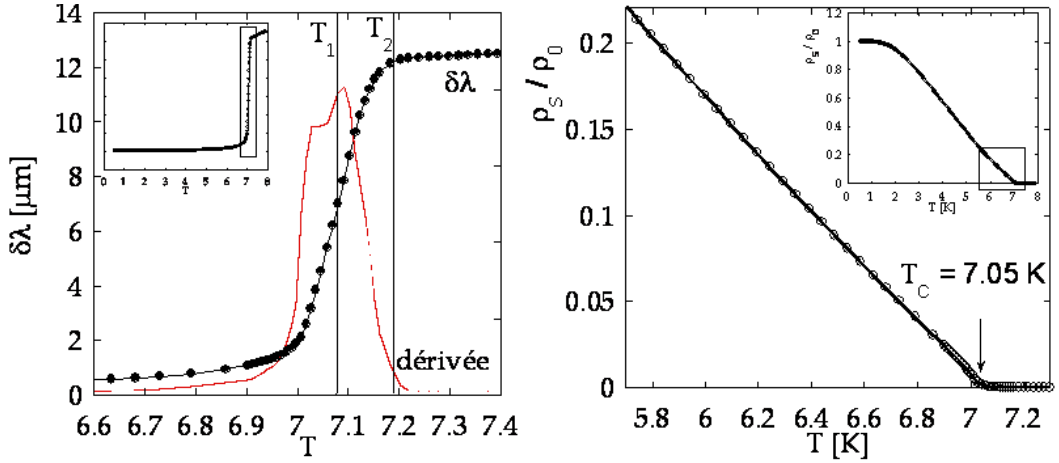


FIGURE 3.14: *Exemple typique de détermination de la température critique pour l'échantillon de $NbSe_2$ A. A gauche, longueur de pénétration magnétique : T_C peut varier de $T_1 = 7.08\,K$ et $T_2 = 7.18\,K$ selon la définition de la température critique choisie. A droite, les mêmes résultats sont exprimés en densité superfluide normalisée : l'annulation correspond à $T_C = 7.05\,K$. En insert sont présentées les mêmes courbes, sur toute la gamme de température supraconductrice.*

3.2.5 $\delta\lambda(T)$ à basse température : structure du gap

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un gap ouvert sur toute la surface de Fermi se traduit par une dépendance en température exponentielle à $T < T_c/3$. L'approximation BCS à basse température est :

$$\delta\lambda\,(T) = \lambda_0\sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2T}}\exp\left(-\frac{\Delta_0}{T}\right) \tag{3.5}$$

Nous pouvons utiliser cet ajustement pour mesurer l'amplitude du gap, y compris lorsqu'il est différent de la valeur BCS $1.76\,kT_c$. Nous l'avons par exemple utilisé pour déterminer la petite valeur de gap de $NbSe_2$ (qui domine les basses températures, même dans le cas d'un supraconducteur multigap, cf chapitre 2) ou encore le grand gap dû au couplage fort dans le plomb.

Les valeurs obtenues avec cet ajustement possèdent une barre d'erreur dûe au fait que l'équation 3.5 est une approximation des équations BCS complètes. Cette erreur, indépendante de l'incertitude expérimentale, a été évaluée en comparant 3.5 à la dépendance en température de $\lambda(T)$ déterminée à partir du calcul des équations BCS complètes :

$$\left(\frac{1}{1+\frac{\delta\lambda(T)}{\lambda_0}}\right)^2 = \widetilde{\rho}_S(T) = 1 - 2\int_{\Delta}^{\infty}\frac{\partial f}{\partial E}\frac{\Delta}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}dE \tag{3.6}$$

La figure 3.15 compare les deux expressions de $\delta\lambda(T)$ à basse température, dans le cas simple d'un gap BCS et de $\lambda_0 = 1$. L'accord est satisfaisant entre les deux courbes, quoiqu'un très léger décalage apparaisse. Pour reproduire la démarche suivie lors de l'analyse d'une courbe expérimentale, on réalise maintenant un ajustement avec Δ et λ_0 en paramètre libre (la courbe obtenue à partir des équations BCS

complètes fait ainsi office de courbe expérimentale dont on cherche à déterminer le gap).L'accord devient excellent pour $\Delta = 1.8T_c$ et $\lambda_0 = 1.2$. Cet ajustement permet donc de déterminer le gap avec une très légère surévaluation. Par contre, lorsque l'ajustement entre les deux courbes est bon, la valeur λ_0 est surestimée de 20%. Cette surestimation est indépendante de la valeur de λ_0 (de 200 Å lorsque $\lambda_0 = 1000$ Å), mais dépend de la gamme de température utilisée pour l'ajustement, ici $T < 0.3\,T_c$.

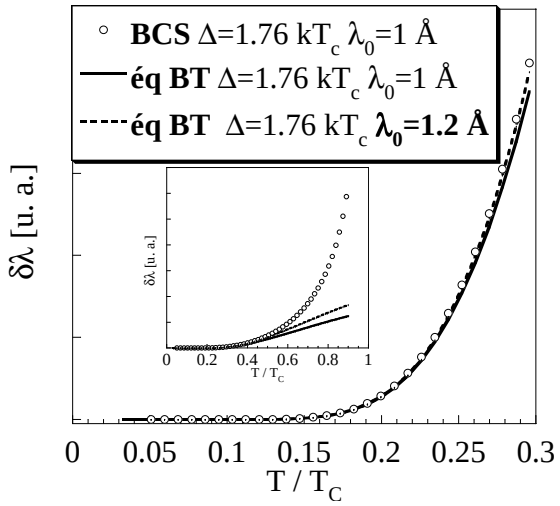


FIGURE 3.15: *Comparaison de $\delta\lambda(T)$ calculé à partir des équations BCS couplage faible complètes (ronds blancs) et de l'approximation exponentielle à basse température (ligne continue) : avec les mêmes valeurs Δ et λ_0 (ligne pleine), un petit décalage apparaît ; si par contre λ_0 est multiplié par* 1.2 *(ligne en pointillés), les deux calculs donnent une dépendance en température identique à $T<T_c/3$. Ainsi l'ajustement d'une courbe expérimentale par l'approximation exponentielle permet de déterminer le gap avec une bonne précision, mais λ_0 est surestimé (voir texte). En insert, les mêmes courbes sur toute la gamme de température.*

La figure 3.16 présente le pourcentage d'erreur sur les valeurs obtenues pour Δ et λ_0 par ce même ajustement de la courbe théorique, mais sur différentes gammes de température $[T = 0, T = T_{max}]$ avec T_{max} variant de $0.1\,T_c$ à $0.6\,T_c$. Comme on le voit, l'erreur de l'ajustement exponentiel dépend de la gamme de température prise en compte. Le gap est surévalué de 5% seulement lorsque $T_{max} = 0.4\,T_c$. En revanche, la surévaluation de λ_0 devient de l'ordre de 50% sur cette même gamme de température.

On pourrait supposer qu'ayant évalué cette erreur sur λ_0, il est possible de la corriger en fonction de la gamme de température utilisée pour un ajustement donné. Mais le problème se complique lorsque le composé étudié n'est pas un supraconducteur BCS classique possédant un gap de $1.76\,T_c$. Nous avons fait la comparaison entre les divers modèles théoriques complets du chapitre 2 et l'approximation exponentielle. La valeur de λ_0 déterminée possède toujours une erreur importante, qui dépend du modèle et peut être aussi sous-évalué dans le cas multibandes. L'erreur est au maximum de 50% sur les gammes de température sur lesquelles nous réalisons en général l'ajustement (jusqu'à $T=T_c/3$ ou $T=T_c/4$). Elle ne dépasse pas 5% par

contre sur la valeur du gap Δ.

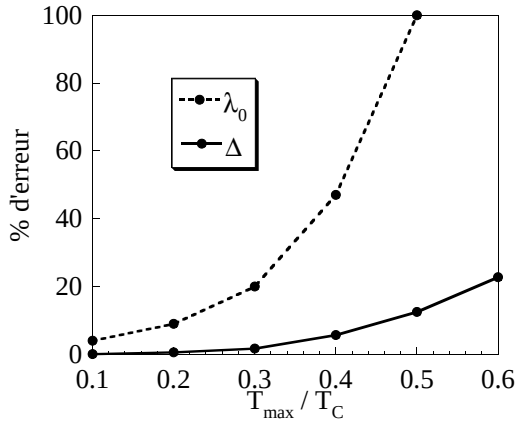


FIGURE 3.16: *Surévaluation de Δ et λ_0 lors d'un ajustement par l'approximation éq. 3.5 de la dépendance en température $\delta\lambda(T)$ calculée à partir des équations complètes BCS en couplage faible, en fonction de la gamme de température sur laquelle et fait l'ajustement, de T=0 à T_{max}. Le pourcentage d'erreur correspond à $(\Delta_{0\,fit} - \Delta_0)/\Delta_0$ et $(\lambda_{0\,fit} - \lambda_0)/\lambda_0$. Pour $T_{max} \leq 0.4T_c$, le gap n'est pas surévalué de plus de 5% par l'ajustement, par contre la valeur de λ_0 obtenue peut être le double de la valeur réelle.*

L'approximation exponentielle, issue de la théorie BCS isotrope en couplage faible, permet donc d'évaluer l'amplitude du gap supraconducteur (ou, s'il y a plusieurs gaps, celui qui domine les basses températures) avec une bonne précision, pour tous les types de supraconductivité possédant un gap ouvert (multibande, couplage fort, non local ..). La valeur de λ_0 obtenu est en revanche souvent largement surévalué.

3.3 Vérifications du dispositif

Mesure d'un échantillon de plomb

Pour vérifier le dispositif de mesure de longueur de pénétration, nous avons mesuré un supraconducteur conventionnel bien connu : le plomb. L'échantillon mesuré (photo figure 3.17), de haute pureté, est de forme carré de 0.9mm de coté et de $90\mu m$ d'épaisseur. Il est polycristallin donc la longueur de pénétration pour différentes directions du champ appliqué est théoriquement la même.

L'échantillon a été mesuré avec le champ appliqué transversalement et longitudinalement par rapport à la face principale. Les variations de fréquence de résonance mesurée sont calibrées d'après les expressions présentées partie 3.2. L'échantillon est suffisamment gros pour que sa contribution au signal soit très grande devant celle du porte échantillon.

Les résultats $\delta\lambda(T)$ à la transition obtenus pour les deux mesures sont présentés figure 3.18. La température critique déterminée approximativement par le pic de la dérivée en fonction de la température, $d\delta\lambda(T)/dT$ est 7.19K avec seulement un léger décalage de 10mK entre les mesures en champ transverse et en champ longitudinal.

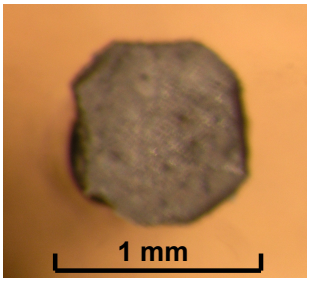


FIGURE 3.17: *Photo de l'échantillon de plomb mesuré pour vérifier le dispositif.*

Nous avons vu dans la partie précédente que la température critique est mieux déterminée en utilisant le critère de l'annulation de la densité superfluide. Elle est calculée à partir des données expérimentales avec $\lambda_0 = 700$Å [22] et tracée figure 3.18 à droite. On trouve $T_c = 7.19K$, la même valeur qu'avec la dérivée de $\delta\lambda$, signe d'une transition associée à un échantillon particulièrement homogène. Cette température critique est en excellent accord avec la valeur du "Handbook" de 7.185K.

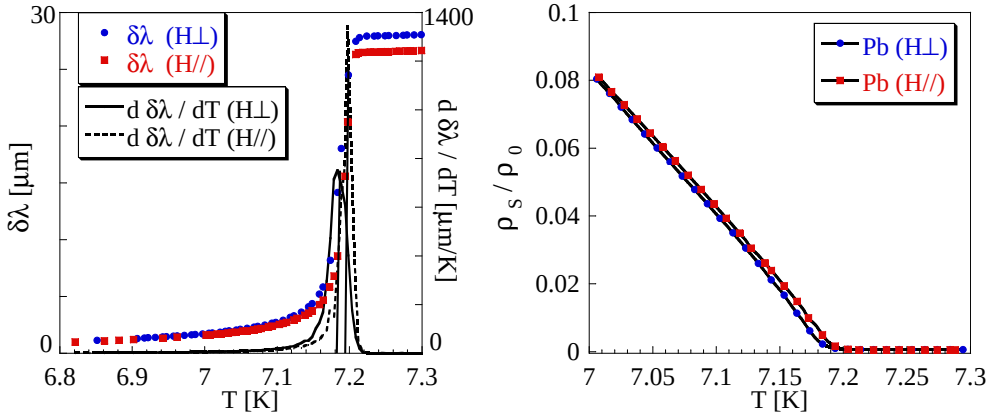


FIGURE 3.18: *A gauche : $\delta\lambda(T)$ au niveau de la transition supraconductrice et dérivée $d\delta\lambda/dT$. Pour déterminer la température critique, le meilleur critère à notre disposition est l'annulation de la densité superfluide normalisée, à droite, présenté sur la gamme 7K-7.3K : on obtient $T_c = 7.19K$.*

Les résultats à basse température sont présentés figure 3.19, à $T \leq 0.4T_c$. Les variations sont pratiquement nulles jusqu'à T=1.5K=0.2T$_c$, cela provient du gap d'amplitude élevée du plomb, supraconducteur en couplage fort. Les mesures en champ transverse et en champ longitudinal sont bien similaires (à moins d'un demi angström près) : l'échantillon est homogène et la calibration robuste. Pour déterminer l'amplitude du gap et la comparer à la littérature, les résultats expérimentaux sont ajustés avec l'approximation exponentielle à basse température équation 2.9 avec Δ et λ_0 en paramètres libres. L'ajustement est excellent et on obtient $\Delta = 16.3K = 2.27T_c$ et $\lambda_0 = 840$Å. La valeur du gap est en très bon accord avec la littérature [22]. La valeur λ_0 ne peut être déterminée précisément avec cet ajustement (voir la partie précédente).

Nous pouvons réaliser un ajustement plus précis avec la densité superfluide théorique calculée à partir des équations BCS complètes. Le plomb est un supra-

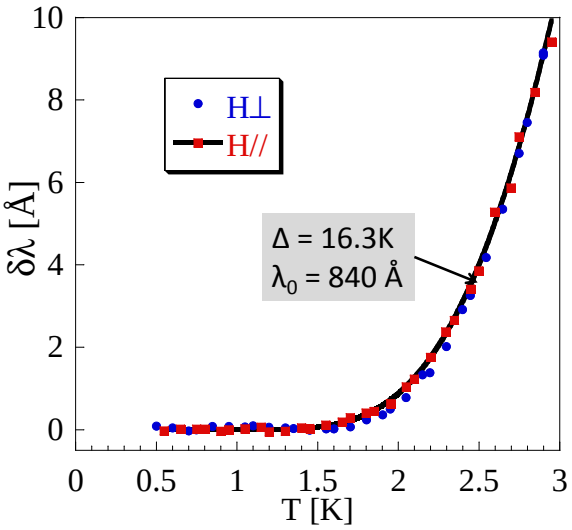


FIGURE 3.19: *Variations de longueur de pénétration magnétique mesurées dans le plomb à* $T<T_c/4$ *(*$T_c = 7.2K$*) et ajustement avec l'approximation BCS exponentielle à basse température. Les valeurs* Δ *et* λ_0 *obtenues sont indiquées sur la figure.*

conducteur en couplage fort. Nous avons vu chapitre 2 que le modèle alpha peut être utilisé pour ces supraconducteurs : la dépendance en température du gap en couplage fort est bien approximée par celle en couplage faible et seule la valeur du gap à température nulle change. La figure 3.20 présente le meilleur ajustement obtenu. La densité superfluide expérimentale est calculée à partir de la relation $\rho_S/\rho_0 = 1/(1+\delta\lambda/\lambda_0)^2$, en prenant $\lambda_0 = 700$ Å, valeur qui correspond bien à celles trouvées dans la littérature (525±200 Å, d'apès la revue de Egloff [22]). Il est très bien ajusté avec la densité superfluide théorique pour le gap $\Delta = 2.23\,T_C$ (avec $T_C = 7.2$ K). On retrouve pratiquement la valeur déterminée par l'approximation à basse température. Le même ajustement a été réalisé pour λ_0= 600 Å et 800 Å, pour voir comment cela influence la valeur du gap obtenue. Dans les deux cas, l'ajustement est un peu moins bon et l'amplitude du gap obtenu reste du même ordre : Δ =2.09 T_C et Δ =2.37 T_C.

Validation de l'appareillage de mesure de la longueur de pénétration

Pour vérifier la reproductibilité des mesures entre deux appareils basés sur le même système, nous avons comparé les mesures réalisées par l'équipe de T. Carrington (Bristol, UK) avec les nôtres sur un même échantillon de $NbSe_2$ (échantillon F, cf 4), en champ longitudinal et transverse. Leurs résultats sont comparés avec les nôtres figure 3.21.

Les courbes ont étés normalisées par la fréquence de résonance à l'état normal. En effet, le facteur de calibration n'est pas le même entre les deux dispositifs : le facteur de remplissage [Volume(échantillon)/Volume(bobine de détection)] est à peu près deux fois plus grand à Grenoble. En champ longitudinal (H//ab), la normalisation suffit pour faire coïncider les deux mesures, car le volume de l'échantillon -le saut à la transition- ne change pas quel que soit le dispositif.

En champ transverse, ce n'est plus si simple, car le saut à la transition ne

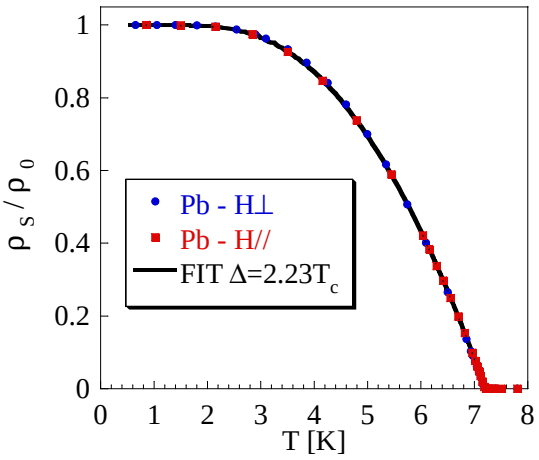


FIGURE 3.20: *Densité superfluide expérimentale calculée avec $\lambda_0 = 700\mathring{A}$ et ajustement avec les équations BCS complètes en couplage fort (modèle alpha) : on obtient la valeur de gap $\Delta = 2.23T_c$ avec $T_c = 7.2K$.*

mesure plus le volume de l'échantillon : *échantillon écranté - échantillon transparent au champ*, car celui-ci est encore en partie écranté à l'état normal. En effet, le diamètre (sondé en champ transverse) de l'échantillon est plus grand que l'épaisseur de peau δ. Le saut à la transition correspond donc au volume *échantillon écranté(état supraconducteur,λ) - échantillon écranté (état normal, δ)*. L'épaisseur de peau dépend de la fréquence du champ appliqué : $\delta \propto f^{-1/2}$. La fréquence de résonance de notre circuit est de l'ordre de 15 MHz, et de 13 MHz pour l'équipe de Bristol. L'épaisseur de peau est donc plus faible dans notre cas, de 10 % environ et le saut à la transition est donc lui aussi plus faible.

Les deux mesures sont en très bon accord entre 0 et 6 K. Cependant, un décalage de 70 mK est visible à la transition. Cet écart vient probablement d'une différence d'étalonnage entre les thermomètres des deux dispositifs. L'un ou/et l'autre indique une température légèrement décalée. Nous utilisons un thermomètre en germanium, dont l'étalonnage a été contrôlé peu de temps avant les mesures présentées ici en mesurant un échantillon de plomb : la transition à l'état supraconducteur ... correspond bien à la température critique ... obtenue par les laboratoires de métrologie.

Influence de la forme de l'échantillon

Un échantillon de $NbSe_2$ (échantillon E, cf 4) de forme hexagonale tronquée a été utilisé pour évaluer l'impact de la forme de l'échantillon. On peut se demander en effet si les supercourants sont sensibles aux angles, ou toute autre forme irrégulière des bords de l'échantillon. C'est pourquoi l'échantillon E a été mesuré en champ longitudinal, en tournant l'échantillon de 90° entre les deux mesures. Les résultats sont présentés figure 3.22. Le facteur de forme étant dominé par l'épaisseur de l'échantillon, le saut à la transition est le même et il n'est pas nécessaire de normaliser les résultats en fréquence pour les comparer. Les courbes se superposent très bien, indiquant une influence négligeable de la forme de l'échantillon vue par

les supercourants.

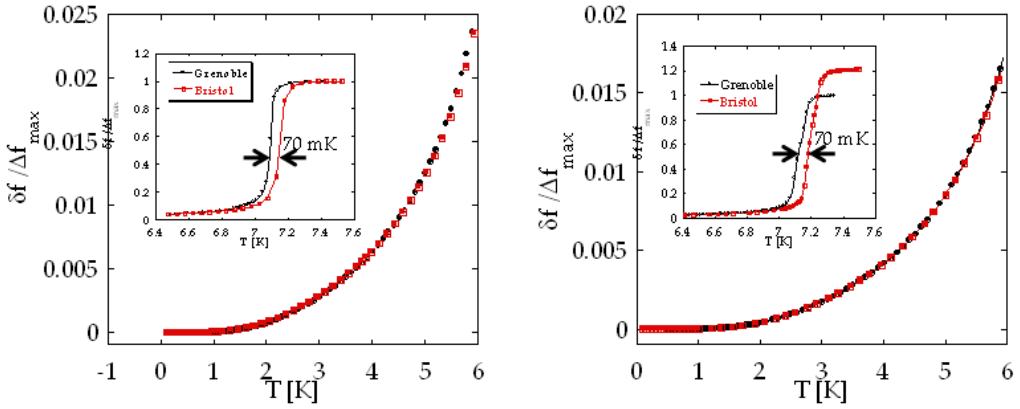


FIGURE 3.21: *Longueur de pénétration de l'échantillon F ($\delta f \propto \delta\lambda$) avec notre dispositif (ronds noirs) et celui de J. Fletcher et T. Carrington (carrés rouges). Les fréquences sont normalisées car le facteur de remplissage, et donc le facteur de calibration sont différents entre les deux dispositifs. Mesure entre 0 et 6K, en champ longitudinal à gauche, transverse à droite : les résultats obtenus avec les deux dispositifs sont similaires. En insert, transition supraconductrice : le décalage de 70 mK doit être dû à un écart entre l'étalonnage des thermomètres comparés. Le saut à la transition est le même en champ longitudinal : il est proportionnel au volume de l'échantillon, écranté à l'état supraconducteur, transparent au champ à l'état normal. En champ transverse par contre, le saut diffère : à l'état normal, l'épaisseur de peau est inférieure au diamètre de l'échantillon, une partie de l'échantillon est encore écranté. Or l'épaisseur de peau est lié à la fréquence du champ appliqué, différente entre les deux dispositifs.*

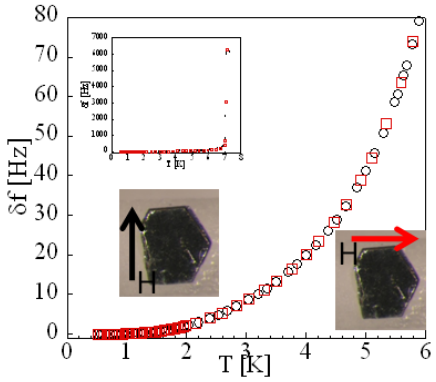


FIGURE 3.22: *Longueur de pénétration de l'échantillon E ($\delta f \propto \delta\lambda$) : comparaison des résultats pour un champ appliqué selon deux directions perpendiculaires du plan. Cela permet de vérifier la reproductibilité des mesures, l'homogénéité de l'échantillon et vérifier qu'il n'y a pas d'effets de forme (remarquer la forme hexagonale tronquée de l'échantillon). Les résultats sont analogues pour les deux directions du champ.*

Chapitre 4

Longueur de pénétration de $NbSe_2$

4.1 Problématique

Comme nous l'avons vu chapitre 1, $NbSe_2$ est un composé quasi-bidimensionnel présentant un onde de densité de charge (ODC) en dessous de 33K, qui coexiste avec l'état supraconducteur en dessous de 7K.

De nombreuses études ont été réalisées dans les années 70 et 80 sur $NbSe_2$ et la famille des dichalcogénides en général. Ils ont été étudiés à cette époque principalement pour deux raisons : d'abord, l'état onde de densité de charge était alors supposé apparaître seulement dans des composés aux propriétés unidimensionnelles. Nous savons maintenant que l'onde de densité de charge dans les dichalcogénides est permise par un mécanisme de nesting imparfait (extension du modèle de Peierls) ou lorsque le système possède des singularités de Van Hove particulières ("saddle point", théorie de Rice et Scott [85]). Cette question reste encore largement débattue. Quel que soit le mécanisme, seul une partie des électrons participe à l'onde de densité de charge, permettant au système de rester métallique.

Le deuxième sujet d'intérêt était la coexistence onde de densité de charge et supraconductivité. Rappelons que l'état ODC (de Peierls) présente de nombreuses analogies avec la théorie BCS : il peut être décrit comme un ordre à longue portée formé de paires électrons-trous, dont l'appariement est dû aux phonons. Fröhlich proposa d'ailleurs une théorie de la supraconductivité basée sur l'état ODC, peu de temps avant la théorie BCS[29]. Mais il a été démontré ensuite que la propagation d'une onde de densité de charge est sensible au désordre : l'ODC est "accrochée " par les impuretés. La question est alors de savoir si ces deux ordres sont en compétition, s'ils coexistent sans interagir, ou s'ils sont complémentaires. Les études réalisées à ce sujet consistent pour la plupart à étudier l'évolution des températures critiques de l'état onde de densité de charge T_{ODC} et de l'état supraconducteur T_C en fonction d'un paramètre de contrôle extérieur, par exemple la pression, mécanique ou chimique (molécules intercalées). Pour une revue, voir la référence [27]. Ainsi, a priori, la pression affecte l'ODC jusqu'à la supprimer, alors que la supraconductivité ne devrait pas être affectée. Pourtant, la température critique supraconductrice aug-

mente avec la supression de l'ODC, indiquant la possibilité d'une compétition entre les deux ordres. Cependant, la coexistence reste encore théoriquement mal comprise.

$NbSe_2$ connaît un regain d'intérêt depuis quelques années pour plusieurs raisons. D'abord, grâce aux progrès de la photoémission, la formation de l'ODC peut être suivie précisément dans l'espace des $\vec{k}$. Les résultats apportent de nouvelles informations pour répondre aux questions fondamentales du mécanisme à l'origine de la formation de l'ODC.

Ensuite, $NbSe_2$ présente une supraconductivité "exotique". La présence de nombreuses excitations de basses énergie jusqu'à très basse température, mise en évidence en particulier par mesure de chaleur spécifique, est connu depuis longtemps dans ce composé. Les premières mesures de STM par Hess et al. ont aussi montré dans $NbSe_2$ la présence d'un gap plus petit que dans le cas BCS couplage faible ($\Delta < 1.76T_C$) [44] ainsi qu'une forme particulière de coeur de vortex [45]. Mais l'origine de ces excitations à basse énergie n'a jamais été élucidée.

Récemment, Boaknin et al. ont proposé que ces excitations pourraient être dues à une supraconductivité multibandes [6], comme dans le cas de MgB_2 découvert en 2001 [8].

La supraconductivité multibandes, proposée très tôt (1959 [98]) théoriquement, a été clairement établie expérimentalement uniquement pour MgB_2. Elle est principalement due à une différence de couplage électron-phonon entre les bandes, donnant lieu à l'apparition de gaps d'amplitude différente.

MgB_2 possède deux types de bandes électroniques : les bandes σ ont un caractère 2D et possèdent un forte constante de couplage électron-phonon $\lambda^*_{e-ph} = 1.2$. A l'inverse, les bandes π sont 3D et possèdent une constante $\lambda^*_{e-ph} = 0.4$ faible. La différence de couplage induit des valeurs de gaps d'amplitude différentes entre les bandes σ et π. La diffusion entre bandes est responsable d'ordinaire de l'isotropisation du gap. Mais il est limité dans MgB_2 entre les bandes π et σ car elles sont de géométrie différentes : 2D ou 3D.

La structure de bande de $NbSe_2$ est analogue à celle de MgB_2, dans le sens où le couplage électron-phonon peut varier fortement entre les bandes.

La meilleure façon de mettre en évidence le caractère multibandes est d'évaluer la valeur du gap supraconducteur indépendamment sur les différents feuillets de la surface de Fermi. Dans ce contexte, la photoémission résolue en angle (ARPES) est une méthode puissante, puisqu'elle permet de mesurer le spectre d'énergie à différents endroits de la surface de Fermi. Cependant, cette technique est difficile à mettre en place à très basse température. Ainsi la température minimale des mesures ARPES réalisées sur $NbSe_2$ [109] est 5 K (un record en photoémission), qu'il faut comparer à la température critique (7K). Le ou les gaps ne sont alors pas complètement ouverts : par exemple, dans le cas d'un supraconducteur BCS, l'amplitude du gap à 5K est la moitié de sa valeur à température nulle. Il est donc important de confronter les résultats obtenus par photoémission à d'autres obtenus à des températures plus basses, pour lesquelles l'état supraconducteur est bien établi.

Les mesures de longueur de pénétration comparées à la structure de bandes sont particulièrement adaptées pour évaluer la supraconductivité multibandes dans $NbSe_2$, car :

- la longueur de pénétration est directement reliée à la densité de supercourants et donc au gap sous-jacent.

- c'est une sonde directionnelle : selon la direction du champ appliqué par rapport à l'échantillon, on sonde la densité de supercourants du plan perpendiculaire au champ.

- La surface de Fermi de $NbSe_2$ a une propriété particulière : elle est composée de surfaces cylindriques qui participent aux supercourants dans le plan basal, et d'un "pancake" qui contribue essentiellement au transport selon l'axe c (voir section 1.2).

Contribution anisotrope à la densité superfluide des feuillets de la surface de Fermi de $NbSe_2$

Voyons plus explicitement ce dernier point. La surface de Fermi de $NbSe_2$ est schématisée 4.1. Les quatre feuillets 17a, 17b et 18a,18b sont approximativement cylindriques, ce qui traduit la bidimensionnalité des électrons concernés : leur déplacement selon l'axe z est limité.

D'après Chandrasekhar[15], la densité superfluide $\rho_i(0)$dans la limite locale propre est reliée à la fréquence plasma $\omega_{P,i}^2$ et au facteur de renormalisation de la masse $1 + \lambda_m^*$ par :

$$\rho_i(0) = \frac{e^2\omega_{P,i}^2}{c\hbar(1+\lambda_m^*)} \tag{4.1}$$

Les fréquences plasma des différents feuillets de $NbSe_2$ ont été calculées par Johannes et al[50]. La renormalisation de la masse a été déduite de mesures de Haas-Van-Alphen[18] pour le feuillet 16 et des résultats de photoémission[109] pour les autres feuillets. Les valeurs sont indiquées dans le tableau figure 4.1.

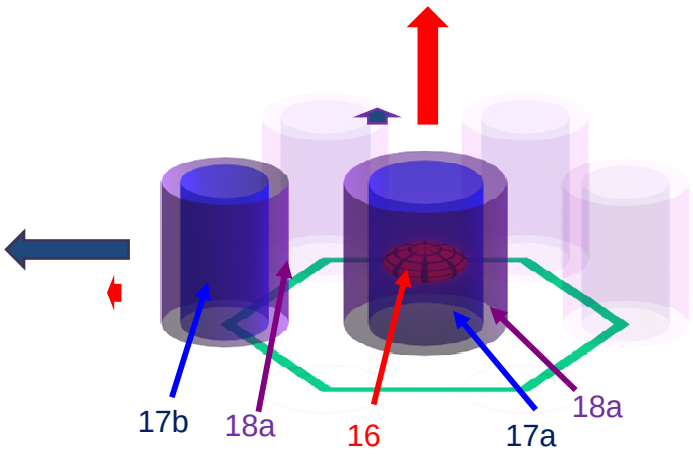
Le feuillet 16 en forme de pancake ne contribue pratiquement pas à la densité superfluide dans le plan, car $(\omega_{Px}(16)/\omega_{Px}(total)) = (0.4/3.37)^2 \approx 0.01$. La contribution relative est inférieure à 2%. En tenant compte de la renormalisation de la masse effective, la contribution est encore plus faible. *La densité superfluide dans le plan provient donc essentiellement des feuillets cylindriques.*

Inversement *pour la direction z, le feuillet 16 domine la contribution au transport total.* En revanche dans cette direction, en tenant compte de la renormalisation, la contribution relative de ce feuillet est diminuée de 50% car les masse effectives des cylindres sont plus grandes.

Longueur de pénétration et gap associés aux différentes bandes

Nous avons vu partie 2.1 que la dépendance en température de la densité superfluide est uniquement contrôlée par le gap supraconducteur. La longueur de pénétration est directement relié à la densité superfluide par la relation $\lambda^2 = m/\mu_0 n e^2$. La dépendance en température de la longueur de pénétration est donc, comme la densité superfluide, liée au gap supraconducteur.

Dans le cas d'un supraconducteur anisotrope, la relation entre la densité superfluide et la longueur de pénétration devient simplement $\lambda_x^2 = m/\mu_0 e^2 \rho_{S\,x}$ où x est la direction cristalline (section 2.3.



	16	17a	17b	18a	18b	total
ω_{Px}	*0.4*	*1.63*	*1.65*	*1.60*	*1.85*	*3.37*
ω_{Pz}	*2.16*	*0.78*	*0.86*	*0.13*	*0.26*	*2.46*
λ_m*	*0.3*	*0.85*	*1.9*	*0.85*	*0.85*	

FIGURE 4.1: *En haut, schéma de la surface de Fermi de $NbSe_2$: elle est constituée de quatre bandes cylindriques 17a,b et 18a,b et de la bande 16 en forme de pancake. En bas, fréquences plasma calculées pour chaque bande[50], dans le plan : ω_{Px} et selon l'axe c : ω_{Pz}. Le facteur de renormalisation λ_m^* est déduit expérimentalement [18, 109]. La contribution de la bande 16 aux supercourants dans le plan est négligeable : 0.4<<3.37, en particulier si l'on considère son faible facteur de renormalisation relatif (voir éq. 4.1). Les supercourants dans le plan sont donc dominés par la contribution des cylindres. De la même façon, les supercourants se déplaçant selon l'axe c, sont principalement liés aux électrons de la bande 16.*

Nous venons de voir que la densité superfluide de $NbSe_2$ dans le plan est associé aux feuillets cylindriques, donc la dépendance en température $\rho_{ab}(T)$ est contrôlé par le gap supraconducteur associé à ces cylindres. La longueur de pénétration dans le plan $\lambda_{ab}(T)$ permet donc de sonder (uniquement) le gap associé à ces feuillets [1].

La densité superfluide selon l'axe c ρ_c porte en partie la contribution du feuillet 16, mais aussi en partie la contribution des cylindres. $\delta\lambda_c(T)$ dépend donc du gap du feuillet 16 mais aussi de celui des cylindres.

La longueur de pénétration dans le plan $\lambda_{ab}(T)$ est mesuré lorsque le champ est appliqué selon l'axe c (les supercourants qui écrantent le champ sont ceux du plan, voir partie 3.2). Ces mesures en champ transverse sondent donc uniquement les feuillets cylindriques.

Dans l'hypothèse multibandes, ce sont précisément ces cylindres qui sont suspectés posséder un grand gap, et le petit gap est attribué au feuillet 16[109]. En effet, la renormalisation de la masse effective est particulièrement grande sur les cylindres (λ_m^* =0.85 à 1.9), relativement au pancake (λ_m^* =0.3).

Les résultats de Yokoya et al. par mesures ARPES sur $NbSe_2$ appuient cette

1. Vu la symétrie uniaxiale de $NbSe_2$ $\lambda_a = \lambda_b$ (et de même $\rho_a = \rho_b$), c'est pourquoi on utilise la notation λ_{ab}.

théorie : ils obtiennent une valeur de gap de 1 meV (12K) pour les cylindres, et un gap inférieur à 0.2 meV (2.3K) sur le pancake.

Dans la partie suivante sont présentés les résultats de longueur de pénétration magnétique pour un champ appliqué perpendiculairement et parallèlement à l'axe c. S'il existe une petite valeur de gap sur la bande 16 et un grand gap sur les bandes cylindriques, on devrait obtenir :

- Un comportement de $\delta\lambda_{ab}$ dominé par une grande valeur de gap $\Delta > 1.76kT_C$
- L'apparition d'un petit gap $\Delta < 1.76kT_C$ pour $\delta\lambda_c$, qui dominerait les résultats aux plus basses températures, et la combinaison du petit et grand gap à plus haute température.

Ce chapitre commence par la présentation et la caractérisation des échantillons mesurés. Les premières mesures de longueur de pénétration présentées sont des vérifications de l'influence de la qualité de surface et de bord des échantillons. Les résultats $\delta\lambda_{ab}(T)$ et $\delta\lambda_c(T)$ seront ensuite présentés, d'abord à basse température (détermination du gap par les approximations des équations BCS à $T<T_c/3$), puis sur toute la gamme de température supraconductrice, en les confrontant aux calculs de la densité superfluide avec les équations complètes.

4.2 $NbSe_2$: échantillons

Les échantillons de $NbSe_2$ ont été synthétisés par H. Berger (EPFL) dans les années 70 par une technique de flux classique. Nous disposons d'un grand nombre de monocristaux mesurant typiquement 600 microns de diamètre sur 100 d'épaisseur. Nous disposons aussi d'un échantillon, l'échantillon F, synthétisé par Y. Onuki à Tsukuba (Japon) et provenant du même lot que ceux qui ont permis à Corcoran et al. de détecter des oscillations de Haas Van Alphen [18].

La longueur de pénétration magnétique a été mesurée dans de nombreux échantillons de $NbSe_2$. La figure 5.1 présente les photos des échantillons dont les résultats sont présentés dans ce chapitre.

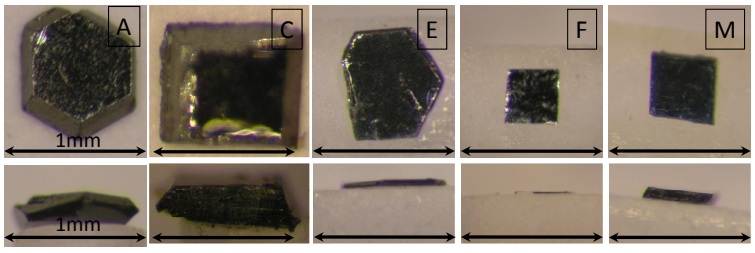


FIGURE 4.2: *Quelques échantillons 2H-$NbSe_2$ mesurés par longueur de pénétration magnétique. La structure cristalline hexagonale apparaît pour les échantillons A et E. Les bords des échantillons C, F et M ont été coupés.*

Résistivité

Des mesures de résistivité par une technique quatre fils classiques ont été réalisées pour caractériser le lot. L'échantillon B a été coupé en deux barrettes B1 et B2 de

dimensions $1.7 \times 0.55 \times 0.1\, mm^3$. Des fils d'or de 10 microns ont été collés avec de la laque argent sur la face supérieure de chaque barrette, permettant de sonder la résistivité dans le plan. Le courant et les prises de tensions sont parallèles dans le plan basal. Le cryostat à Hélium 3 pompé utilisé permet d'atteindre 500 mK. La résistance est mesurée avec une carte F du TRMC2 [2], adaptée aux mesures basses impédances. Nous avons vérifié l'absence d'échauffement dû au courant de mesure.

La résistivité ϱ (à ne pas confondre avec ρ, la densité superfluide) est calculée à partir de la résistance r mesurée, de la section de la barrette S et de la distance ℓ entre les fils de mesure : $\varrho = r\, S/\ell$. Les résultats sont présentés figure 4.3. La transition supraconductrice est à $T_C = 7.2\, K$ et on distingue une anomalie indiquant la transition à l'état ODC, à $T_D = 33\, K$. La dépendance théorique $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ caractéristique à basse température permet d'ajuster la courbe entre 10 K et T_C. Les deux échantillons présentent la même dépendance, à un léger décalage près, probablement dû à l'incertitude sur le facteur de forme S/ℓ dans le calcul de ρ. Le ratio de résistance résiduel $RRR = \rho(300K)/\rho_0$ est 33 pour les deux échantillons.

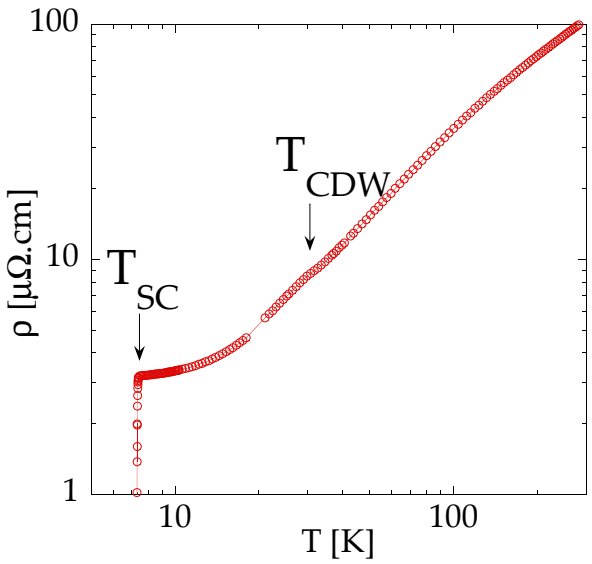


FIGURE 4.3: *Résistivité de $NbSe_2$. La transition vers l'état ODC provoque une légère anomalie à 33 K, puis la résistivité s'annule à 7,2 K.*

4.3 Calibration et λ_0

Calibration des mesures en fréquence

Rappelons le principe du dispositif de longueur de pénétration : l'échantillon est placé au centre d'une bobine faisant partie d'un circuit LC auto-oscillant. Le champ appliqué par la bobine est de l'ordre du micro Tesla. Lorsque la température de l'échantillon varie, les variations de longueur de pénétration magnétique associées induisent une faible variation d'inductance de la bobine, celle-ci est mesurée via les

2. Le TRMC2, conçu au CRTBT (aujourd'hui Institut Néel) est commercialisé par Air Liquide.

variations de fréquence de résonance du circuit LC (voir chapitre 3). Les variations de longueur de pénétration $\delta\lambda(T)$ sont simplement proportionnelles aux variations de fréquence de résonance $\delta f(T)$:

$$\delta\lambda(T) = \frac{R}{\Delta f_0}\delta f(T)$$

R est un facteur géométrique calculé à partir des dimensions de l'échantillon, Δf_0 correspond à la différence de fréquence de résonance du circuit en l'absence et en présence de l'échantillon.

Lorsque le champ démagnétisant est négligeable, c'est le cas dans les mesures en champ longitudinal, L'expression de R est simplement $R = (e * l)/2(e + l)$. e est l'épaisseur de l'échantillon et l sa longueur dans la direction du champ. Quand le facteur de forme l/e est grand, R se réduit simplement à la moitié de l'épaisseur e.

Lorsque le champ démagnétisant n'est pas négligeable, comme c'est le cas dans les mesures en champ transverse, l'expression de R que nous utilisons prend en compte le facteur démagnétisant N. Elle a été déterminée référence [82] à partir d'un calcul semi-analytique, et contient une incertitude de l'ordre de 20%.

Dans le cas des mesures présentées dans les autres chapitres, la variation totale Δf_0 est mesuré précisément, à partir d'un système d'extraction à froid mis en place au cours de la deuxième année de thèse. Ce système n'existait pas lors des mesures de longueur de pénétration de $NbSe_2$ présentées dans ce chapitre. La valeur a été calculée ici avec la relation :

$$\Delta f_0 = S\frac{V}{(1-N)} \tag{4.2}$$

Où V est le volume de l'échantillon et N est le facteur démagnétisant calculé d'après Osborn et al. [76]. $S = 379\,kHz/mm^3$ est la sensibilité du circuit. Elle a été évaluée pour l'ancien dispositif en mesurant la variation de fréquence lorsqu'une bille en Aluminium, de dimensions calibrées, est placée dans la bobine de détection. Cette mesure, réalisée à 300K à l'époque, a ensuite été corrigée par le rapport entre la mesure d'extraction de cette même bille d'aluminium, à 300K puis à 1K, avec le nouveau dispositif. L'expression de Δf_0 utilisée peut induire une incertitude non négligeable, car elle revient a approximer les échantillons par des ellipses aplaties. Cependant, nous avons pu vérifier par la suite que cette expression donne une valeur correcte à 10% environ, si la sensibilité est déterminée suffisamment précisément relativement à la taille de l'échantillon. C'est le cas ici.

La calibration utilisée ici contient donc plusieurs sources d'incertitude, que nous évaluons à 30-40% au total. Cette incertitude est liée au facteur multiplicatif entre $\delta\lambda(T)$ et $\delta f(T)$, elle n'induit par contre pas d'erreur sur la *courbure*, liée au gap supraconducteur.

Anisotropie de $NbSe_2$

$NbSe_2$ a une anisotropie des propriétés de transport dans le plan basal par rapport à celles suivant l'axe c perpendiculaire. Elle se reflète directement sur les propriétés supraconductrices : la longueur de pénétration à température nulle est liée à

la masse des porteurs $\lambda^2_{\parallel,\perp}(0) \propto m^*_{\parallel,\perp}$ dans la relation de London. Ainsi, dans $NbSe_2$, $\lambda_{0\,ab} \neq \lambda_{0\,c}$ et ce, même dans le cas d'un gap supraconducteur isotrope.

Dordevic et al.[20] ont évalué le rapport des masses effectives de $NbSe_2$ par réflection optique : $m^*_c/m^*_{ab} \approx 5$, on a donc pour la longueur de pénétration : $\lambda_{0\,c}/\lambda_{0\,ab} \approx 2.2$. D'autres sondes expérimentales donnent une valeur de rapport de masse effective du même ordre grandeur.

De plus, la dépendance en température $\delta\lambda(T)/\lambda_0$ peut être différente selon l'axe c et dans le plan, si le gap est différent selon les directions. Comme nous l'avons vu plus haut, le gap peut par exemple être différent entre les feuillets cylindriques, qui dominent le comportement de $\delta\lambda_{ab}(T)$ et le pancake dont la contribution est essentiellement dans $\delta\lambda_c(T)$.

Selon l'orientation du champ par rapport à l'échantillon, on sonde une combinaison particulière de $\delta\lambda_{ab}(T)$ et $\delta\lambda_c(T)$. L'objectif est de déterminer ces deux contributions indépendamment.

Lorsque le champ magnétique est appliqué en champ transverse, les supercourants se déplacent dans le plan et les variations mesurées correspondent uniquement à $\delta\lambda_{ab}(T)$:

$$\delta\lambda_{H//c} = \delta\lambda_{ab}$$

Lorsque le champ est longitudinal, la combinaison est :

$$\delta\lambda_{H//ab} = \delta\lambda_{ab} + \delta\lambda_c\, e/l$$

.

Si le rapport des dimensions de l'échantillon e/l est suffisamment faible, ces mesures permettent aussi d'accéder directement à $\delta\lambda_{ab}(T)$. C'est le cas des échantillons E ($l/e \approx 25$) et F ($l/e \approx 50$).

La courbe $\delta\lambda_c(T)$ ne peut être mesuré directement. Elle pourrait être obtenue par la soustraction des mesures en champ longitudinal et transverse.

Cependant la soustraction des deux mesures en fonction de T induit une *combinaison* des facteurs de calibrations des deux mesures. L'incertitude, à un facteur près, sur chaque calibration devient alors une incertitude en fonction de la température et donc sur la détermination du gap. Pour extraire la courbe $\delta\lambda_c(T)$, nous avons utilisé une autre méthode. L'idée est de mesurer un échantillon carré en champ longitudinal, puis de mesurer le même échantillon, coupé en deux dans la direction du champ. La soustraction des deux mesures correspond à $\delta\lambda_c(T)$. Le principe est schématisé figure 4.4 Les deux mesures ont pratiquement le même facteur de calibration (l'épaisseur est la même), donc la soustraction peut être réalisée avant calibration, elle n'induit pratiquement pas d'incertitude sur le résultat.

Pour résumer :

- les longueurs de pénétration à température nulle $\lambda_{0\,ab}$ et $\lambda_{0\,c}$ sont différentes d'un facteur 2.2 environ.

- $\delta\lambda_{ab}(T)$, connecté aux bandes électroniques cylindriques, est déterminé directement par les mesures en champ transverse, mais aussi en champ longitudinal si le rapport des dimensions de l'échantillon, e/l, est suffisamment petit.

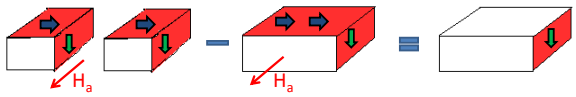


FIGURE 4.4: *Schéma du principe de détermination de $\delta\lambda_c(T)$. L'échantillon, entier puis coupé en deux, est mesurée en champ longitudinal H_a. Les flèches bleues (vertes) correspondent aux supercourants dans le plan (selon l'axe c). La soustraction des deux mesures (équivalent à la soustraction du nombre de flèches) permet d'isoler la contribution des supercourants selon l'axe c (flèche verte) , connectée à $\delta\lambda_c$. $\delta\lambda_c(T) = [\delta\lambda_{H//ab}(Ech.coupé, T) - \delta\lambda_{H//ab}(Ech.entier, T)] * l/e$.*

- $\delta\lambda_c(T)$, qui contient la contribution de la bande électronique en forme de pancake, ne peut être mesuré directement. Nous la déduisons de la soustraction de deux mesures, celle d'un échantillon carré par celle du même échantillon coupé en deux.

Longueur de pénétration absolue à température nulle

Notre dispositif de mesure de la longueur de pénétration permet de déterminer précisément les variations avec la température $\delta\lambda(T)$, mais ne permet pas d'accéder à la valeur absolue $\lambda(T)$. Pour l'analyse des résultats et les ajustements qui vont suivre, il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la longueur de pénétration à température nulle λ_0.

K. Hasselbach et V. Dolocan (Institut Néel) ont mesuré par microscopie à $\mu SQUID$ des échantillons de $NbSe_2$ du même lot que ceux utilisés pour nos mesures. Cette technique est utilisée principalement pour imager et étudier le réseau de vortex. Elle permet aussi, à bas champ, de mesurer le profil de champ magnétique d'un vortex isolé et de déduire la longueur de pénétration absolue. Elle a été évaluée dans $NbSe_2$ à $\lambda_{ab}(1.1K) = 1500 \pm 500\,\text{Å} \approx \lambda_{0\,ab}$. Cette valeur approximative est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature, rassemblées dans le tableau 4.1.

Connaissant l'anisotropie des masses effectives, on peut en déduire la valeur à température nulle selon l'axe c : $\lambda_{0\,c} \approx 2.2 \times 1500 \approx 3300\,\text{Å}$.

	$\lambda_{0\,ab}$[Å]	Technique expérimentale
[100]	1800	Self induction et $H_{c\,1}$
[31]	2000	Neutrons (SANS)
[96]	1324 (à $0.3T_c$)	μSR
[10]	1256±29	μSR
[68]	1600	μSR

TABLE 4.1: *Valeurs de la longueur de pénétration à température nulle de $NbSe_2$ reportées dans la littérature*

4.4 Reproductibilité entre échantillons

A basse température, les premiers monocristaux mesurés par longueur de pénétration ont présenté des comportements relativement différents les uns des autres. Les

résultats en champ transverse obtenus pour les échantillons A et C, présentés figure 4.5, illustrent la divergence de comportement la plus importante. Ils sont ajustés avec l'approximation BCS valable à $T<T_c/3$:

$$\frac{\delta\lambda\,(T)}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2T}}\exp\left(-\frac{\Delta_0}{T}\right) \tag{4.3}$$

dans laquelle $\delta\lambda(T)$ augmente exponentiellement avec T. Le gap Δ_0 est le paramètre de l'ajustement.

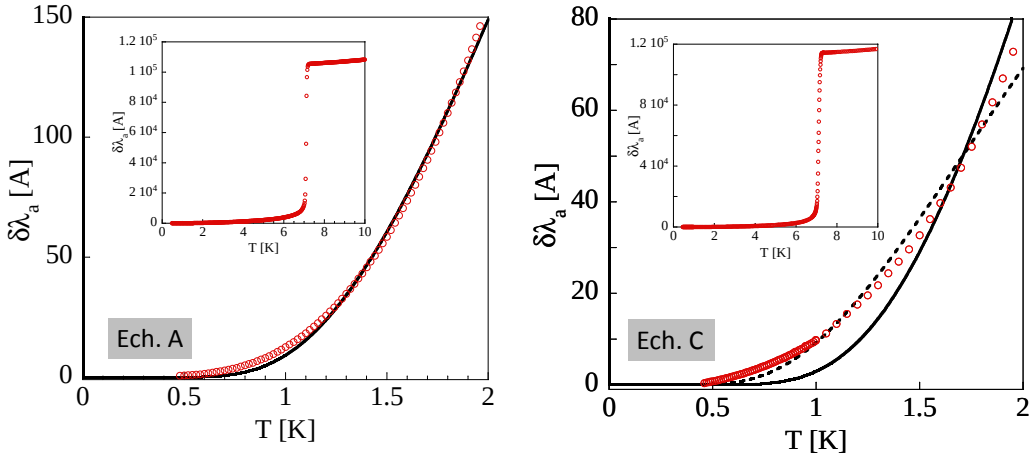


FIGURE 4.5: *Longueur de pénétration des échantillons A et C à basse température. Les résultats sont ajustés avec l'approximation exponentielle à $T<T_c/3$, avec Δ en paramètre et $\lambda_0 = 1500Å$. L'ajustement pour l'échantillon C ne décrit pas les résultats (ligne pleine, on obtient $\Delta = 7.5K$) même lorsque $\lambda_0 = 380Å$ (ligne pointillés, avec $\Delta = 4.7K$). Pour l'échantillon A, l'ajustement est meilleur, quoique décalée de quelques Å vers 1K ($\Delta = 6.3K$). En insert : transition supraconductrice, à 7.1K pour les deux échantillons.*

La présence d'un gap, ouvert sur toute la surface de Fermi, est bien établi pour $NbSe_2$. (voir par exemple les résultats de STM de Hess et al. [44]).L'approximation exponentielle devrait donc décrire nos mesures à basse température. Pourtant, elle ne permet pas de décrire les résultats obtenus dans l'échantillon C, même lorsque λ_0, qui porte l'incertitude de 20% du facteur multiplicatif de la calibration, est mis en paramètre libre (en pointillés sur la figure). L'ajustement des résultats de l'échantillon A est meilleur, quoiqu'il ne décrive pas très bien les résultats vers 1K.

Le dispositif expérimental a été l'objet de plusieurs vérifications, telles que la mesure d'un échantillon supraconducteur connu, la reproductibilité des résultats vis à vis d'un dispositif similaire, l'effet de la forme de l'échantillon sur les résultats (voir chapitre 3). Il semble donc hors de cause ici.

Tous les échantillons ont présenté un comportement relativement bien décrit par l'approximation exponentielle à basse température. Pourtant, les ajustements présentent parfois de légers décalages, comme dans le cas de l'échantillon A. Nous pensons qu'il s'agit de légères inhomogénéités. Ces échantillons ont trente ans, ils peuvent s'être légèrement dégradés en surface avec le temps. L'échantillon C

représente le cas le plus dramatique, permettant d'évaluer comment la longueur de pénétration change avec ce type d'inhomogénéités. Hormis le cas de l'échantillon C, les mesures des autres échantillons ont permis de déterminer une amplitude de gap du même ordre, pouvant tout de même varier de 20% environ entre les échantillons.

Nous avons donc commencé par étudier en détail l'influence de la qualité de surface des échantillons. Cette partie commence par présenter cette étude.

Nous verrons ensuite que les quelques échantillons présentant un comportement de longueur de pénétration en excellent accord avec l'ajustement exponentiel sont de plus ajusté avec des gaps de même valeur à 5% près. Nous pensons que ce comportement est celui des échantillons les plus homogènes. Le comportement observé dans ces échantillons est aussi en accord avec celui obtenu en mesurant l'échantillon F, provenant d'une autre source.

Effet de surface

Les mesures réalisées ici sont réalisées à l'état Meissner, le volume de l'échantillon sondé est donc le volume de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur environ sur laquelle le champ pénètre à la surface de l'échantillon. Une contamination de la surface des échantillons pourrait donc modifier nos résultats.

Les deux faces de l'échantillon A ont été clivées. Le clivage est facilité par la forte anisotropie cristalline : $NbSe_2$ est composé de feuillets qui se détachent relativement bien : pour cela un ruban adhésif léger (par exemple un post-it) est collé sur la surface de l'échantillon et détaché avec précaution, emmenant avec lui les feuillets à la surface.

L'échantillon A a été mesuré avant et après clivage pour voir si la qualité de surface influence la dépendance en température de $\delta\lambda$. Les résultats sont présentés figure 4.6.

Le changement de volume dû au clivage change légèrement le facteur de forme de l'échantillon. Les résultats de A clivé sont donc multipliés par un facteur 0.9 pour faire coïncider les courbes et comparer la forme de la dépendance en température. Nous observons un excellent accord entre les deux mesures. La comparaison des résultats avant et après clivage a été réalisée sur un autre échantillon (non présenté ici) et a donné le même résultat.

Cela n'a en fait rien d'étonnant : l'épaisseur sondée est de l'ordre de λ_0, donc d'environ 100 nm. Si les quelques premières couches atomiques seulement sont oxydées, cela ne représente qu'un volume relatif négligeable : λ_0 correspond à plusieurs dizaines de couches atomiques. Les mesures de longueur de pénétration à l'état Meissner peuvent être considérées comme des "mesures de surface profonde".

Effet de bords

$NbSe_2$ a une structure faite de couches faiblement liées, les inhomogénéités et les dégradations de la structure sont donc plus probables entre les feuillets. C'est aussi ce qu'indiquent nos mesures sur le composé isostructural NbS_2 et le fait que l'intercalation de molécules entre les feuillets est particulièrement favorable dans les dichalcogénides[104].

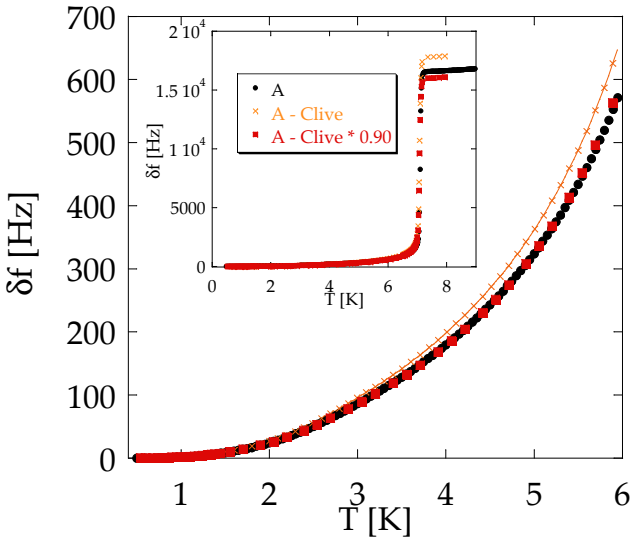


FIGURE 4.6: *Longueur de pénétration de l'échantillon A ($\delta f \propto \delta\lambda$), avant et après clivage, entre 0 et 6 K (en insert, sur toute la gamme de température supraconductrice). Cela permet de contrôler l'influence de la qualité de surface de l'échantillon. Le facteur de forme change légèrement avec le clivage, les résultats pour l'échantillon clivé sont donc multipliés par un facteur 0.9 pour comparer les courbes. La dépendance en température est similaire avant et après clivage.*

Dans le but cette fois d'évaluer l'homogénéité entre les feuillets des échantillons, nous avons mesuré l'échantillon A avant et après avoir découpé ses bords (les faces perpendiculaires au plan cristallin principal). Les photos sont présentées figure 4.7. Nous avions pris soin de couper l'échantillon en préservant sa forme hexagonale initiale, pour tester uniquement l'effet des bords indépendamment de l'effet éventuel de la forme de l'échantillon. Ce test a été fait par la suite indépendamment (présenté chapitre 3)

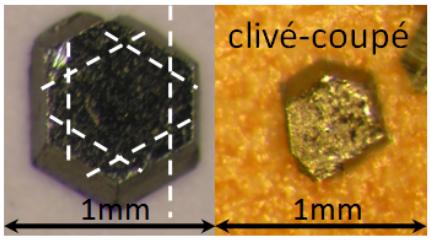


FIGURE 4.7: *Échantillon A avant et après la découpe des bords. Les pointillés indiquent comment les bords ont été coupés pour garder la forme hexagonale initiale de l'échantillon : l'objectif est de tester l'effet des bords en le distinguant de l'effet de la forme. Les faces de l'échantillon A ont aussi été clivés (voir partie précédente).*

Les résultats de mesure de longueur de pénétration avant et après la découpe sont présentés figure 4.8. La dépendance en température a relativement changé : la dépendance en température pour l'échantillon A coupé est plus courbée, ce qui signifie que le gap vu par les supercourants est plus grand. L'augmentation de $\delta\lambda$ entre 0.5K et 2K est donc aussi plus grand, d'où le changement d'échelle entre les

deux courbes. Les deux courbes sont ajustées avec l'approximation exponentielle. On obtient un gap augmenté de 15% pour l'échantillon coupé, de 8.5K au lieu de 6.3K avant la découpe. Les deux valeurs de λ_0 sont du même ordre de grandeur, et sont toutes les deux en accord avec les valeurs de la littérature.

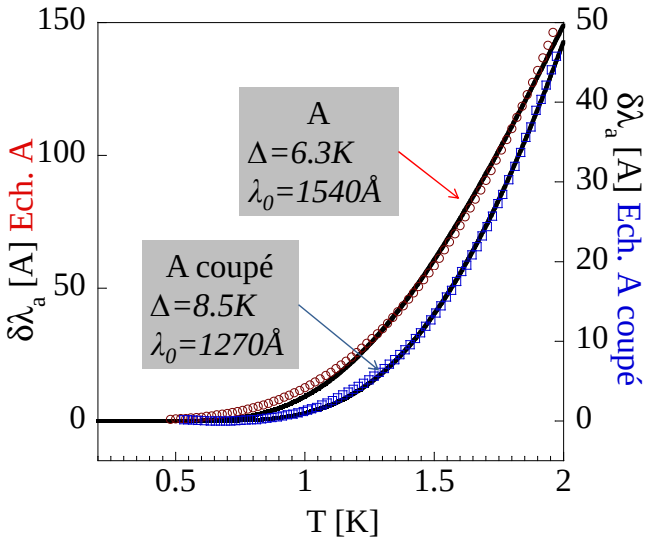


FIGURE 4.8: *Dépendance en température de la longueur de pénétration mesuré dans l'échantillon A en champ transverse, avant (cercles rouges) et après (carrés bleus) avoir coupé les bords de l'échantillon. Lignes noires : ajustement avec l'approximation à basse température. Les valeurs du gap* Δ *et de la longueur de pénétration à T=0* λ_0 *sont indiqués.*

Ce résultat montre une certaine inhomogénéité dans l'échantillon. L'écart peut être dû à la présence d'inhomogénéités ou à une contamination des bords, que nous avons écarté en les coupant. En effet, l'épaisseur sondée est de l'ordre de 100 nm, beaucoup plus faible que l'épaisseur que nous avons découpé. Mais l'écart entre les deux courbes pourrait aussi être dû à la cause inverse : la découpe peut avoir déformé l'échantillon.

Elle a été réalisée avec un scalpel monté sur des bras mécaniques de précision pour réaliser une découpe nette, tandis que l'échantillon était placé sur une surface relativement souple (bois aggloméré) pour qu'elle supporte une partie de la pression à la place de l'échantillon.

Nous favorisons la première hypothèse pour plusieurs raisons. D'abord, l'ajustement est meilleur pour l'échantillon coupé : il ne présente pas le léger écart vers 1K avec la courbe expérimentale, comme dans le cas de l'échantillon non coupé. La présence d'un gap ouvert est bien établi dans $NbSe_2$, la qualité de l'ajustement exponentiel permet donc d'évaluer la qualité des échantillons.

De plus, la dépendance en température $\delta\lambda(T)$ de l'échantillon A coupé est très proche de celle obtenue pour d'autres échantillons, en particulier l'échantillon F provenant d'une autre source. C'est le sujet de la partie suivante.

Le comportement de l'échantillon A avant la découpe des bords, figure 4.5 est caractéristique des échantillons que nous supposons inhomogènes : lorsqu'un ajustement exponentiel est réalisé, on observe un écart avec l'ajustement à basse

température : il peut être léger comme dans le cas de l'échantillon A, ou très prononcé, la courbe de l'échantillon C présentant l'écart le plus prononcé. On peut faire une analogie avec certains résultats obtenus en STM sur des échantillons inhomogènes : un faible taux d'excitation peut alors apparaître à l'intérieur du gap. De la même façon, nous obtenons des courbes peu reproductibles et un ajustement moins bon aux plus basses températures, mais les valeurs de gap obtenues dans le cas des échantillons inhomogènes ne diffèrent finalement pas de plus de 20%.

Les échantillons reproductibles

Parmi les échantillons de $NbSe_2$ que nous avons mesuré, un comportement de la dépendance en température de la longueur de pénétration s'est révélé très reproductible entre plusieurs échantillons. Le comportement de l'échantillon A, après avoir découpé les bords est confronté aux résultats obtenus dans d'autres échantillons figure 4.9, sur la gamme de température T_{min} à $0.9T_c$.

L'échantillon F, provenant du lot d'échantillon utilisé par Corcoran et al. [18], a été mesuré en champ longitudinal et transverse [3]. Les résultats sont présentés sur la même figure. Son facteur de forme $l/e \approx 50$ est suffisamment grand pour que les deux types de mesure correspondent aux variations $\delta\lambda_{ab}$ dans le plan. En effet, les deux dépendances en température sont identiques.

Elles sont toutes les deux similaires à celle obtenue dans l'échantillon A coupé. La figure présente aussi les résultats en champ longitudinal de l'échantillon E : il est du même lot que le A, et suffisamment fin pour que $\delta\lambda_{H//ab} \approx \delta\lambda_{ab}$. La courbe obtenue pour l'échantillon E est elle aussi similaire à celles obtenues pour les autres échantillons.

Sur la figure, les deux mesures de l'échantillon F ont été multipliées par un facteur 1.5 pour se superposer aux résultats de A et E. Cette différence à un facteur près peut traduire une correction du facteur de calibration. Mais elle est probablement due aussi à une différence de valeur de longueur de pénétration à température nulle : λ_0 est alors plus faible pour l'échantillon F que pour les échantillons du lot contenant A et E. λ_0 dépend de la pureté des échantillons (voir chapitre 2), le lot de l'échantillon F doit être de meilleur qualité que celui des échantillons A et E. En effet, le RRR mesuré pour le lot de A et E est 33, contre 80 environ pour celui de l'échantillon F.

Le comportement de $\delta\lambda_{ab}(T)$ présenté figure 4.9 est observé aussi dans d'autres échantillons non présentés ici. Il est aussi en très bon accord avec les résultats obtenus par l'équipe de R. Prozorov (Ames Lab, USA) avec leur dispositif, sur des échantillons de $NbSe_2$ d'un lot d'une troisième provenance[26].

La dépendance en température présentée figure 4.9 est donc très reproductible pour plusieurs échantillons, de trois lots différents. L'analyse de la structure de gap de $NbSe_2$ est réalisée avec les résultats de ces échantillons dans les parties suivantes, à partir des résultats à basse température puis sur toute la gamme de température supraconductrice.

3. La longueur de pénétration de l'échantillon F a aussi été mesuré par l'équipe de T. Carrington à Bristol, jusqu'à 0.1K. Les résultats comparés obtenus avec les deux dispositifs sont identiques. (comparaison détaillée chapitre 3).

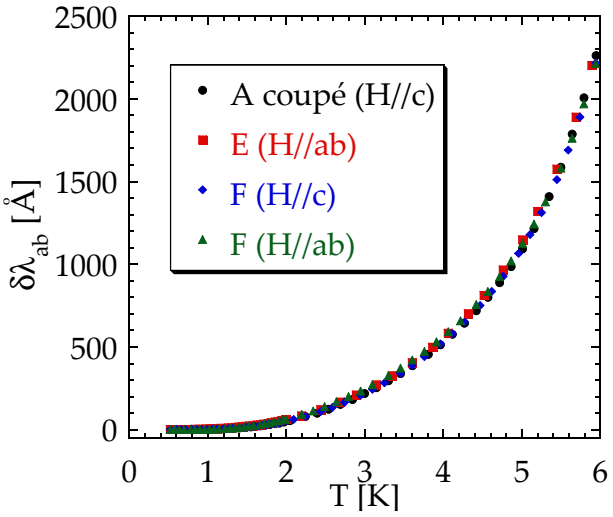


FIGURE 4.9: *Comparaison des résultats $\delta\lambda_{ab}(T)$ pour plusieurs échantillons de $NbSe_2$, sur toute la gamme de température supraconductrice. Les échantillons E et F sont suffisamment fins pour que les mesures en champ longitudinal égales à la longueur de pénétration liés aux supercourants dans le plan. Les deux courbes obtenues pour F sont ici multipliée par un facteur 1.5. Les trois échantillons présentent la même dépendance en température.*

4.5 Longueur de pénétration de $NbSe_2$ à basse température

$\delta\lambda_{ab}$ à basse température : gap des bandes cylindriques

Les résultats de longueur de pénétration pour $T < T_C/3$ de l'échantillon F (avec H//ab) sont présentés figure 4.10. La dépendance en température a la forme exponentielle attendue à basse température pour un gap ouvert sur toute la surface de Fermi. L'équation 4.3 est tracée sur la figure dans le cas d'un gap BCS (couplage faible) $\Delta = 1.76\,T_C = 12.5K$. Elle ne permet pas du tout de rendre compte des résultats expérimentaux.

L'équation contient un autre paramètre : la longueur de pénétration à température nulle, de l'ordre de $\lambda_0 = 1500$ Å d'après les mesures de microscopie à μSQUID. Puisqu'il existe une incertitude importante sur la valeur absolue λ_0, on peut se demander si les résultats expérimentaux peuvent être compatibles avec un gap BCS en faisant simplement varier la valeur de λ_0. Un ajustement est présenté avec l'équation 4.3 en mettant λ_0 en paramètre libre.

Non seulement la valeur deλ_0 obtenue pour le meilleur fit est trop grande pour être réaliste ($\lambda_0 = 8030$Å), mais surtout l'ajustement est mauvais car la courbure est différente. Cela permet d'illustrer l'influence du gap, qui domine la courbure de la dépendance en température : elle est d'autant plus grande que le gap sera grand. D'après la comparaison de la courbure des résultats expérimentaux et l'ajustement précédent, le gap est visiblement plus faible que $\Delta = 1.76T_C$.

Le gap a été mis en paramètre libre pour l'ajustement en rouge figure **??**. Il est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Le gap utilisé vaut $8.4\,K$ soit

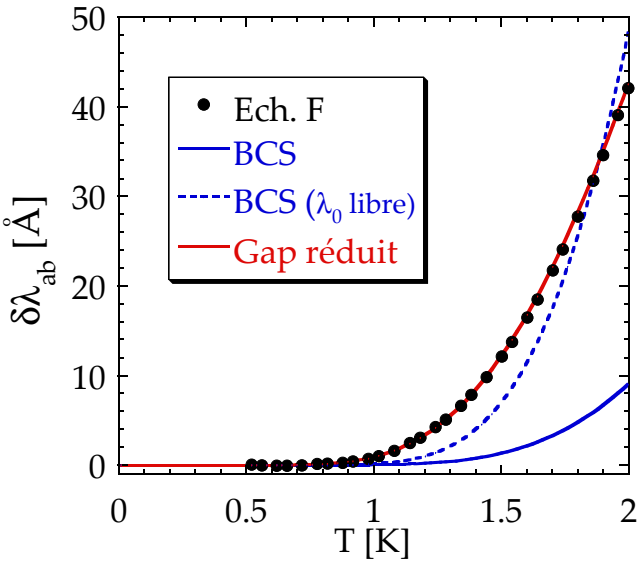


FIGURE 4.10: *Dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique dans le plan $\delta\lambda_a(T)$ mesuré pour l'échantillon F en champ longitudinal. L'approximation à basse température avec un gap BCS (ligne pleine bleue) ne permet pas de décrire les résultats, même en faisant varier λ_0 (ligne en pointillés avec $\lambda_0 = 8030\,Å$). Ligne rouge : Ajustement avec un gap $\Delta = 8.4\,K$.*

$1.2\,T_C$ environ : il est nettement inférieur à BCS. La valeur de $\lambda_0 = 1100\,$Å utilisée est compatible avec les valeurs de la littérature.

Les valeurs de gap Δ obtenues avec cet ajustement sur les autres échantillons sont rassemblés dans le tableau 4.2. La valeur λ_0 utilisée y est aussi indiquée. Dans chaque cas, l'ajustement est de la même qualité que celui présenté figure 4.10. Le gap obtenu $\Delta = 8.3 \pm 0.3K$ varie peu entre les échantillons. Le gap déterminé par l'ajustement des mesures en champ longitudinal de l'échantillon F correspond, à0.2 K près, à celui déterminé sur le même échantillon en champ transverse.

L'amplitude du gap obtenu est donc de l'ordre de $1.2\,T_c$. Cette valeur est reproductible sur plusieurs échantillons. Elle est aussi en accord avec les résultats de l'équipe de Prozorov : ils obtiennent la valeur $\Delta = 8.2K$ avec un échantillon d'un autre lot que ceux que nous avons mesuré[26].

	A coupé (H//c)	E (H//ab)	F (H//c)	F (H//ab)
Δ	*8.5 K*	*8.0K*	*8.6 K*	*8.4 K*
λ_0	*1310Å*	*1370Å*	*1000 Å*	*1110 Å*

TABLE 4.2: *Gap Δ et longueur de pénétration à température nulle λ_0 obtenus avec l'ajustement à basse température pour trois échantillons différents. L'échantillon F a été mesuré deux fois, en champ longitudinal et transverse.*

La dépendance en température de la longueur de pénétration dans le plan $\delta\lambda_{ab}(T)$ est associée aux quatre bandes cylindriques. Celles-ci possèdent donc, ou au moins l'une d'entre elles, un gap réduit de l'ordre de $8.5\,K = 1.2\,T_C$. C'est l'un des résultats essentiels de cette étude : il est en net désaccord avec une supraconductivité multi-

bandes associée à un petit gap sur le feuillet 16 de la surface de Fermi (en couplage faible) et un grand gap pour tous les feuillets cylindriques (en couplage fort). Nous y reviendrons dans la partie 4.7.

$\delta\lambda_c$ à basse température

La longueur de pénétration axiale $\delta\lambda_c(T)$ est déterminée à partir de la soustraction des mesures en champ longitudinal de l'échantillon M avant et après l'avoir coupé en deux (voir section 4.3).

Nous avons veillé à écarter les deux moitiés d'échantillons mesurées ensemble, pour que la déformation du champ induit par l'écrantage dans l'une des moitiés ne perturbe pas l'écrantage de l'autre moitié. L'écrantage indépendant des deux parties à ensuite été vérifié en mesurant chaque moitié seule : la somme des résultats de chaque moitié correspond très bien aux résultats des deux moitiés mesurées ensemble.

Les résultats à basse température sont présentés figure 4.11.

La figure de gauche présente les résultats en fréquence des deux mesures. Le signal en fréquence est relativement faible : les variations entre 0.5 et 2 K ne dépassent pas 2 Hz. La sensibilité du circuit est de l'ordre de quelques dizaines de mHz, donc les courbes sont bien résolues. Mais la soustraction additionne l'incertitude des deux courbes. La courbe $\delta\lambda_c$ ne présente pourtant pas d'anomalies à basse température, nous l'avons donc analysée de la même façon que $\delta\lambda_{ab}$. L'incertitude liée au faible signal est par contre visible sur la courbe sur toute la gamme en température, présentée plus loin.

La dépendance en température $\delta\lambda_c(T)$ a un comportement nettement exponentiel. L'ajustement est réalisé avec l'équation 4.3. Les résultats expérimentaux sont bien ajustés avec un gap d'amplitude 8.5 K, la même valeur que dans le cas de la longueur de pénétration dans le plan.

La longueur de pénétration à température nulle nécessaire est $\lambda_{0\,c} = 4070\,\text{Å}$.Le rapport $\lambda_{0\,c}/\lambda_{0\,ab}$ que nous obtenons en utilisant les valeurs de $\lambda_{0\,ab}$ présentées figure 4.10 est donc de l'ordre de 2 à 3. Cela correspond bien au rapport d'anisotropie trouvé dans la littérature.

La dépendance en température de la longueur de pénétration axiale $\delta\lambda_c(T)$ a aussi été mesuré par l'équipe de Bristol (voir ref.[26]). Ils ont utilisé la même méthode de détermination (soustraction de la mesure d'un de leur échantillon à celle du même échantillon coupé en deux). Ils obtiennent la valeur de gap $\Delta = 8.6\,K$, en très bon accord avec notre résultat.

La longueur de pénétration axiale est principalement liée à la bande électronique en forme de pancake. Cependant, le rapport des masses effectives entre bandes indique que la contribution des bandes cylindriques au transport axial est non négligeable. Le gap réduit observé pour $\delta\lambda_c(T)$ peut être dû aux cylindres. Nous obtenons tout de même une information sur le gap du pancake : il ne peut être beaucoup plus faible que $\Delta = 8.6\,K$, car sinon la contribution de ce petit gap aurait produit des excitations à basse température induisant un écart à la dépendance en température théorique présentée figure 4.11.

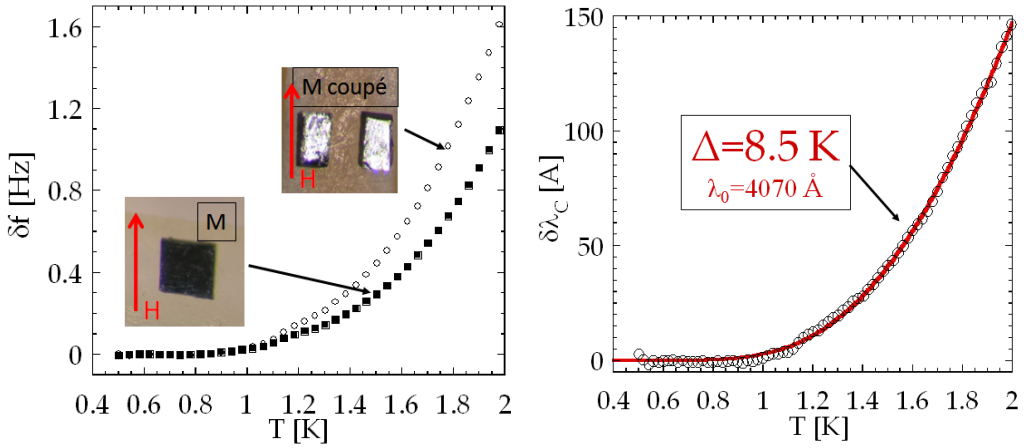


FIGURE 4.11: *A gauche : variations en fréquence $\delta f(T)$ avant calibration mesuré pour l'échantillon M entier et coupé en deux. La soustraction de ces deux mesures est proportionnelle à la longueur de pénétration axiale $\delta\lambda_c(T)$, à droite. La ligne rouge correspond à l'ajustement avec l'approximation basse température, les valeurs obtenues sont indiquées.*

4.6 Analyse des résultats sur toute la gamme de température

La longueur de pénétration est liée à la densité de supercourants ρ par la relation :

$$\frac{\rho_i(T)}{\rho_i(0)} = \left(\frac{\lambda_i(0)}{\lambda_i(T)}\right)^2 \tag{4.4}$$

L'indice i indique la direction des supercourants. La symétrie du cristal étant hexagonale, la densité de supercourants dans toutes les directions du plan est la même, $\rho_a = \rho_b = \rho_{ab}$. On utilisera donc par la suite indifféremment l'une ou l'autre des dénominations.

La dépendance en température de la densité de supercourants dépend directement du gap supraconducteur Δ, par la relation :

$$\frac{\rho_i(T)}{\rho_i(0)} = 1 - 2\int_{\Delta}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\Delta(T)}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(T)}} dE \tag{4.5}$$

f est la distribution de Fermi et $\Delta(T)$ est la dépendance en température du gap, dont l'expression BCS peut être calculée numériquement (voir le chapitre 2).

La densité de supercourants normalisée $\tilde{\rho}_{ab} = \rho_{ab}(T)/\rho_{ab}(0)$ calculée avec un gap BCS est tracée figure 4.12. Elle est comparée à celle obtenue à partir de la longueur de pénétration mesurée pour l'échantillon F (en champ H//ab). Pour déduire $\rho(T)$ des mesures de $\delta\lambda(T)$, la valeur à température nulle λ_0 est nécessaire (équation 4.4). Nous savons qu'elle vaut approximativement 1500 Å pour nos échantillons.

La densité superfluide expérimentale n'est pas compatible avec la densité superfluide BCS calculée, et ce, même en faisant varier λ_0. On voit sur la figure que la densité superfluide diminue plus vite avec T dans la gamme basse température,

signalant la présence des excitations de basses énergie observées dans les résultats $\delta\lambda(T)$ à basse température.

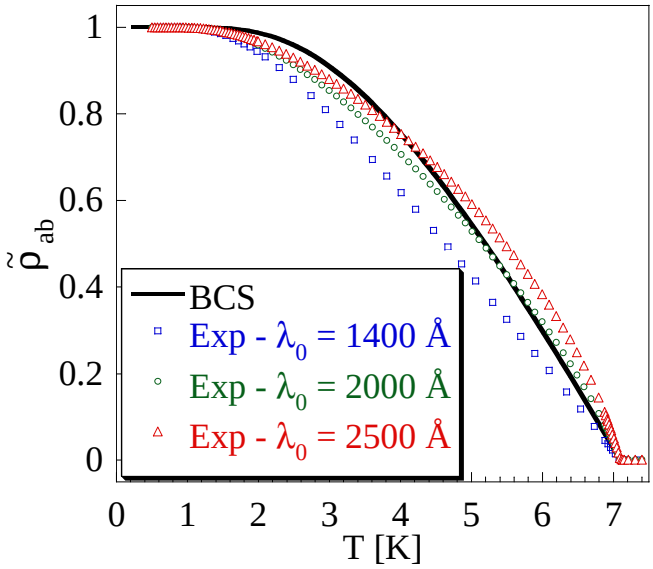


FIGURE 4.12: *Dépendance en température de la densité superfluide normalisée dans le plan, calculée avec les valeurs de λ_0 indiquées. La ligne noire correspond à la dépendance de la densité superfluide BCS, avec un gap $\Delta = 1.76\,T_c$.*

L'expression de la densité superfluide dans le cas multibandes peut être simplement exprimée (Voir chapitre 2 ou réf [11] dans le cas de MgB_2) :

$$\tilde{\rho}(T) = x\tilde{\rho}_1(\Delta_1, T) + (1-x)\tilde{\rho}_2(\Delta_2, T) \tag{4.6}$$

$\rho_\alpha(\Delta_\alpha, T)$ est simplement la densité de supercourant de l'expression précédente, pour la bande α, associée à un gap de valeur à température nulle $\Delta_\alpha(0)$ pouvant être différent de $1.76\,T_c$. La dépendance en température du gap est la même que dans le cas BCS classique, multipliée par le facteur $\Delta_\alpha(0)/\Delta_{BCS}(0)$.

Les résultats expérimentaux ont été ajustés par un modèle à deux gaps, les résultats obtenus sont présentés figure 4.13. Les valeurs utilisées pour les trois paramètres $\Delta_1(0)$, $\Delta_2(0)$ et x sont présentés tableau 4.3.

La valeur du petit gap doit être de l'ordre de celui déterminé avec les résultats $\delta\lambda(T)$ à basse température : $\Delta \sim 1.1\,T_c$.

L'ajustement est réalisé pour plusieurs valeurs de λ_0 autour de 1500 Å. Pour $\lambda_0 = 1400$ Å, un excellent ajustement est obtenu avec $\Delta_1(0) = 1.04\,T_c$ et $\Delta_2 = 1.83\,T_c$. La densité d'électrons du premier gap est $x = 0.49$. Les valeurs de gap changent peu lorsqu'on fait varier λ_0 (voir tableau 4.3).

L'ajustement obtenu pour l'échantillon F avec $\lambda_0 = 1400$ Å est reproduit figure 4.14, et comparé aux résultats expérimentaux de plusieurs échantillons. Il est nécessaire de faire varier la valeur λ_0 en fonction des échantillons, mais elle ne dépasse pas $\lambda_0 = 1900$ Å, C'est donc probablement simplement dû à l'erreur sur les valeurs de calibration. L'ajustement est satisfaisant pour les différents échantillons.

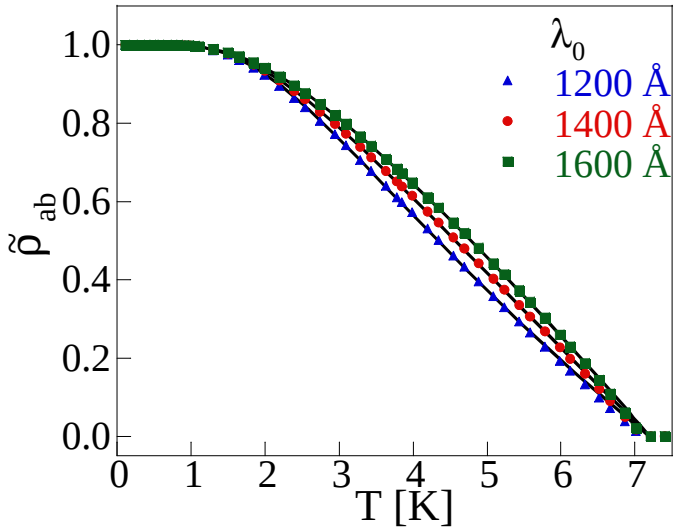


FIGURE 4.13: *Dépendance en température de la densité superfluide normalisée, dans le plan calculé avec les valeurs de λ_0 indiquées. Les lignes pleines sont les ajustements avec le modèle deux gaps.*

$\lambda_{a\,0}$	Δ_1/T_c	Δ_2/Δ_1	x
1200 Å	*0.99*	*1.59*	*0.43*
1400 Å	*1.04*	*1.76*	*0.49*
1600 Å	*1.08*	*1.91*	*0.50*

TABLE 4.3: *Valeurs de gaps obtenues par l'ajustement avec le modèle deux gaps, en fonction de la valeur de λ_0 utilisée.*

Les résultats expérimentaux ont aussi été confrontés au modèle d'un gap anisotrope, le même sur toutes les bandes cylindriques. Le gap doit posséder la symétrie six du cristal (et de l'onde de densité de charge) dans le plan. La forme la plus complète est :

$$\Delta(\varphi, T) = \Delta(T) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n cos(6n\varphi) \tag{4.7}$$

Nous avons utilisé la forme la plus simple, celle d'une anisotropie d'ordre 1. L'expression devient alors :

$$\Delta(\varphi, T) = \Delta_{min}(T) \frac{1 + \epsilon cos(6\varphi)}{1 - \epsilon} \tag{4.8}$$

La dépendance en température du gap $\Delta_{min}(T)$ est supposée être la dépendance BCS classique et φ est l'angle dans le plan (nous approximons les bandes par des cylindres parfaits). Les deux paramètres libres de l'ajustement sont Δ_{min} et ϵ qui est relié à l'amplitude maximale du gap par :

$$\frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} = \frac{\Delta_{max}(0)}{\Delta_{min}(0)} \tag{4.9}$$

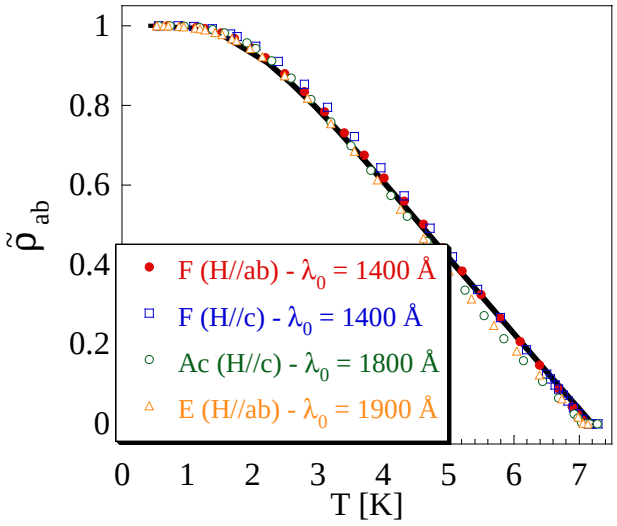


FIGURE 4.14: *Ajustement deux gaps pour plusieurs échantillons de $NbSe_2$*

Comme on le voit figure 4.15, ce modèle permet de rendre compte des résultats expérimentaux avec la même qualité d'ajustement que le modèle deux gaps précédent. Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues pour plusieurs valeur de λ_0 (autour de $\lambda_0 = 1400$Å) sont regroupées tableau 4.4.

On peut remarquer que les valeurs de $1+\epsilon/1-\epsilon$, de l'ordre de 2 environ, sont proches des valeurs de Δ_2/Δ_1 obtenues avec le modèle deux gaps (tableau 4.3). En effet, le dispositif de mesure utilisé sonde l'ensemble des supercourants dans le plan : la somme des contributions de deux valeurs de gaps dans le plan est équivalent à la contribution d'un gap anisotrope dans le plan, avec des valeurs maximales et minimales correspondant aux deux gaps.

$\lambda_{a\,0}$	$\Delta_{min}(0)/T_c$	$(1+\epsilon)/(1-\epsilon)$
1200 Å	*0.94*	*1.74*
1400 Å	*0.91*	*2.07*
1600 Å	*0.91*	*2.33*

TABLE 4.4: *Valeurs minimales Δ_{min} et maximales Δ_{max} du gap à température nulle obtenues par l'ajustement avec le modèle anisotrope, en fonction de la valeur de λ_0 utilisée : $(1+\epsilon)/(1-\epsilon) = \Delta_{max}/\Delta_{min}$.*

La longueur de pénétration axiale $\delta\lambda_c(T)$ a aussi été brièvement étudié sur toute la gamme de température. Le comportement semble similaire à celui obtenu dans le plan : la densité superfluide calculée avec $\lambda_0 = 5000$ Å à partir de la courbe expérimentale est présentée figure 4.16. Les résultats présentent plus d'anomalies que celles obtenues pour la densité superfluide dans le plan. Cela provient, comme nous l'avons vu, de l'erreur expérimentale associée au faible signal que représente $\delta\lambda_c$. La courbe est plutôt bien décrite par un modèle deux gaps. L'ajustement est le même que celui des résultats $\tilde{\rho}_{ab}$, avec les paramètres utilisés lorsque $\lambda_{0\,ab} = 1400$ Å.

Ce résultat suggère, comme les résultats à basse température, que les bandes

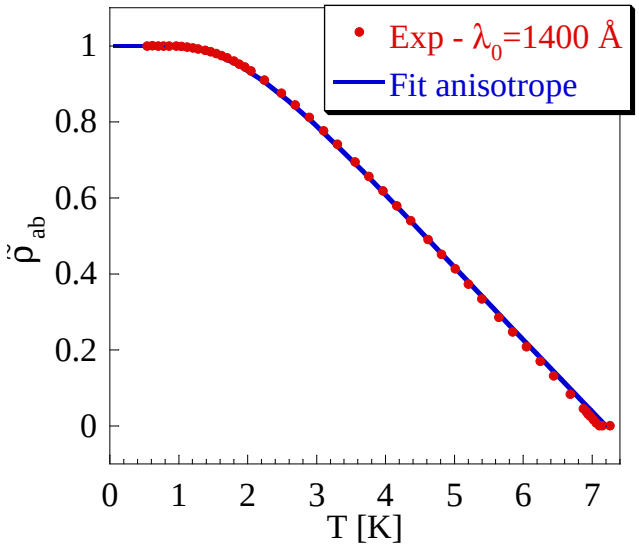


FIGURE 4.15: *Ajustement avec le modèle anisotrope (ligne bleue) de la dépendance en température de la densité superfluide normalisée dans le plan pour l'échantillon F, calculé avec la valeur de λ_0 indiquée.*

cylindriques contribuent de façon non négligeable au transport selon l'axe c. Le gap du pancake est probablement le même que celui des cylindres, par couplage interbande.

4.7 Discussion

La présence d'un gap réduit (Δ =1.1 kT_c) a été clairement mis en évidence à basse température d'après nos résultats dans les deux directions cristallines, $\delta\lambda_{ab}$ et $\delta\lambda_c$. Ce résultat est en désaccord avec les conclusions des résultats de photoémission de Yokoya et al.[109] : ils suggèrent une supraconductivité multibande dans $NbSe_2$, avec un grand gap qui contrôle l'ensemble des feuillets cylindriques de la surface de Fermi, et un petit gap associé au feuillet en forme de pancake. Ce type de supraconductivité est proposé en analogie avec MgB_2, pour lequel la supraconductivité multibande est lié à la présence de bandes électroniques dont la constante de couplage est très différente. Nos résultat sont incompatibles avec cette analogie, car la longueur de pénétration dans le plan, $\delta\lambda_{ab}$, est associé aux supercourants des feuillets cylindriques : le petit gap observé signifie que les cylindres (ou au moins l'un d'eux) possèdent un gap d'amplitude réduite, comme le pancake.

Cependant, l'analyse des résultats dans le plan $\delta\lambda_{ab}$ sur toute la gamme de température est compatible avec un modèle deux gaps avec $\Delta_1 = 1.0\,T_c$ et $\Delta_1 = 1.8\,T_c$. Cela correspond à une supraconductivité multibande dans laquelle les deux gaps sont associé à différents cylindres.

Dans la mesure où le petit gap est présent sur les bandes cylindriques, notre technique expérimentale ne permet pas de sonder les deux gaps séparément : ils contribuent l'un et l'autre à la longueur de pénétration magnétique dans le plan.

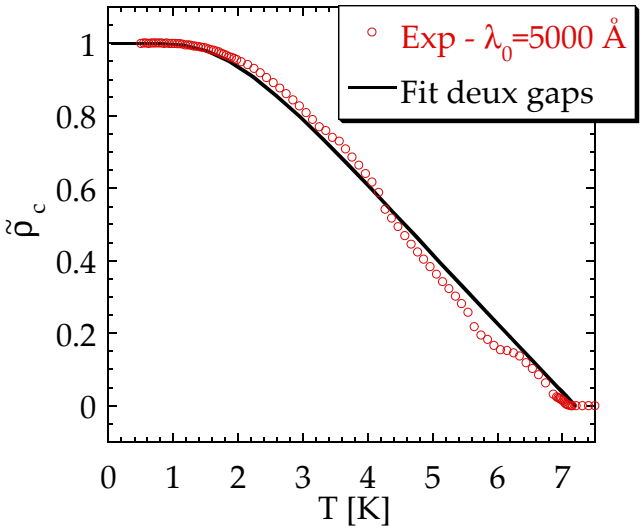


FIGURE 4.16: *Densité normalisée de supercourants selon l'axe c et modèle deux gaps, avec les mêmes paramètres que ceux obtenus pour la densité de supercourants dans le plan.*

C'est pourquoi l'analyse précédente ne permet pas de distinguer entre un modèle de deux gaps discrets et un gap variant continûment. Ainsi, les résultats peuvent être décrits avec un gap anisotrope dans le plan, dont le rapport $\Delta_{max}/\Delta_{min}$ est du même ordre que Δ_2/Δ_1.

Ce rapport de gap est compatible avec les valeurs reportées dans la littérature, celles par exemple obtenues par mesure de chaleur spécifique[89] qui proposent un gap ellipsoïdal avec Δ_{min}=1 kT$_c$ et Δ_{max}=2.5 kT$_c$ ou de STM/S[86] qui proposent une distribution de gap de 0.4 à 1.4 meV (soit 0.7 à 2.4k$_B$T$_c$).

Supraconductivité multibandes ?

L'influence des impuretés favorise fortement le modèle deux gaps : l'apparition d'un gap anisotrope[4] est extrêmement rare, car même dans le cas d'échantillons considérés de bonne qualité, les impuretés tendent à isotropiser l'amplitude du gap dans toutes les directions.

Le critère pour observer un gap anisotrope peut s'écrire [63] :

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \sqrt{\langle\Delta\rangle\,\delta\Delta} \tag{4.10}$$

$1/\tau$ est le taux de collision dû aux impuretés, $\langle\Delta\rangle$ est la valeur moyenne du gap et $\delta\Delta$ est sa variation sur la surface de Fermi. Le RRR des échantillons de $NbSe_2$ mesurés a été évalué à 33. On on trouve un libre parcours moyen de l'ordre de 250Å et $\hbar\tau^{-1} = \hbar v_a/k_B\ell \sim 30K$. C'est environ quatre fois plus grand que la valeur de $\sqrt{\langle\Delta\rangle\,\delta\Delta}$ obtenue avec les valeurs de l'ajustement anisotrope. Cependant, il est à noter que ce critère suppose une diffusion isotrope.

4. On parle ici de gap anisotrope dû à l'anisotropie cristalline, et non d'anisotropie due à un gap non s-wave : ici le gap est ouvert sur toute la surface de Fermi.

Il est donc difficile de comprendre comment le gap peut être anisotrope.

Cependant, l'origine d'une supraconductivité multibande dans $NbSe_2$ reste aussi à déterminer. La supraconductivité multibandes à été proposé pour $NbSe_2$, par analogie à MgB_2, car il possède des bandes à couplage fort (feuillets cylindriques de la surface de Fermi) et une bande dont le couplage électron-phonon est faible. La présence du gap réduit sur les cylindres met à mal cette hypothèse.

Dans l'hypothèse d'une supraconductivité deux gaps, les bandes cylindriques doivent posséder des valeurs de gap différentes d'après nos résultats. Parmi les quatre bandes, trois d'entre elles possèdent une constante de couplage $\lambda_m^* = 0.85$ et pour la dernière $\lambda_m^* = 1.9$ (voir partie 1.2). Il existe donc en effet tout de même une disparité dans le couplage. Mais il faut encore que la diffusion interbande soit particulièrement faible pour que des valeurs distinctes de gaps apparaissent. Les constantes de couplage interbande entre cylindres ne sont pas connues. Elles pourraient cependant être influencées par la présence de l'onde de densité de charge.

De récents résultats de photoémission résolue en angle par Kiss et al. mettent en évidence dans $NbSe_2$ un changement de la surface de Fermi à la transition métal normal onde de densité de charge, compatible avec une onde de densité de type saddle point. Le résumé de leurs résultats est présenté figure 4.17. Dans leur article proposant le mécanisme d'ODC par saddle point, Rice et Scott suggèrent que la "neutralisation" des électrons de conduction par l'état ODC puisse diminuer la diffusion électronique, car les électrons neutralisés sont justement ceux situés aux points (saddle point) où la diffusion est la plus forte (la densité d'état est grande au niveau d'une singularité de Van Hove)[85].

Ainsi, on peut imaginer le scénario suivant comme mécanisme à l'origine de la supraconductivité multibandes : l'onde de densité de charge diminue la diffusion entre certains feuillets cylindriques de la surface de Fermi de $NbSe_2$. Le couplage interbande est affaibli, ce qui permet aux différents feuillets cylindriques de développer des gaps supraconducteurs différents. L'un, associé à la bande au couplage intrabande le plus fort $\lambda_m^* = 1.9$, l'autre associé aux autres feuillets.

Supraconductivité anisotrope ?

– Résultats de photoémission

Les résultats récents de photoémission résolue en angle de Kiss et al. mettent en évidence un gap anisotrope sur les bandes cylindriques. Ces mesures sont réalisées avec une température minimale de 5K, donc proche de T_c et leur résolution ne permet par exemple pas de détecter de gap sur le pancake. Les résultats à l'état onde de densité de charge à plus haute température sont par contre bien résolus. Leur schéma de résumé est reproduit figure 4.17 L'onde de densité de charge apparaît sur les cylindres dans les directions ΓA du plan. Ce sont justement dans ces directions que sont observées les valeurs maximales de gap supraconducteur à plus basse température.

– Coeurs de vortex par STM

Hess et al.[45] ont montré par STM que les coeurs de vortex de 2H-$NbSe_2$ ont une forme en étoile quand le champ magnétique est appliqué le long de l'axe c. Gygi et al.[37] décrivent cette forme en tenant compte de l'anisotropie de la surface de

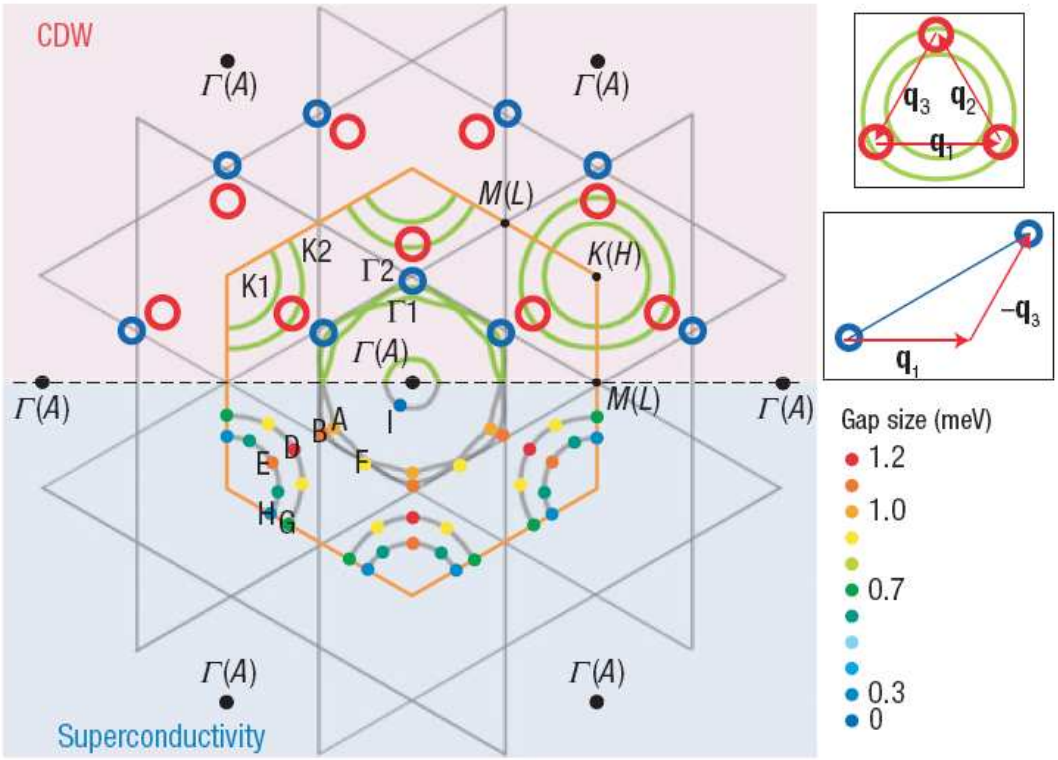


FIGURE 4.17: *Résumé des résultats de photoémission résolue en angle (ARPES) sur $NbSe_2$ obtenus par Kiss et al.[54]. Le schéma représente une coupe de la surface de Fermi de $NbSe_2$ (espace réciproque), ainsi que le réseau hexagonal cristallin (dans l'espace réel). Moitié du haut : les cercles bleus et rouges représentent les points où ils observent l'ouverture d'un gap sur la surface de Fermi à la transition supraconductrice, du fait de l'onde de densité de charge. Moitié du bas : les points colorés représentent l'amplitude du gap supraconducteur déterminé à ce vecteur, l'échelle des couleurs est indiqué à droite. D'après leurs résultats, le gap supraconducteur est anisotrope dans le plan et les amplitudes du gap supraconducteur les plus fortes se situent dans les directions où l'onde de densité de charge se développe.*

Fermi. En effet, la taille du coeur de vortex est associée à la longueur de cohérence $\xi_0 = \hbar v_F/\pi\Delta_0$: l'anisotropie de la vitesse de Fermi v_F pourrait être à l'origine de la symétrie six du coeur de vortex. Cependant l'anisotropie du gap supraconducteur Δ peut aussi donner lieu à des coeurs de vortex de ce type [5]. Ce cas a été traité plus récemment par Hayashi et al.[40] et permet lui aussi de décrire la forme des coeurs de vortex dans $NbSe_2$. L'origine, que ce soit l'anisotropie de la vitesse de Fermi ou l'anisotropie du gap supraconducteur, est encore controversée aujourd'hui.

Nos résultats de longueur de pénétration sont compatibles avec une supraconductivité multibandes ainsi qu'une supraconductivité possédant un gap anisotrope. Les résultats de photoémission et certaines analyses des coeurs de vortex étoilés observés par STS semblent favoriser la deuxième possibilité.

5. L'analyse doit être réalisée dans l'espace réciproque : plus exactement, la forme du coeur de vortex peut être lié à une dépendance en k de la vitesse de Fermi $v_F(k)$ ou du gap $\Delta(k)$.

4.8 Conclusion

Nous avons mesuré la longueur de pénétration dans le supraconducteur uniaxial $NbSe_2$ avec le champ appliqué selon les deux directions cristallines principales, jusqu'à T=T_c/14. Les dépendances en température $\delta\lambda_a(T)$ et $\delta\lambda_c(T)$ à basse température ont permis de mettre en évidence la présence d'un gap d'amplitude réduite Δ =1.1kT_C dans les deux directions.

D'après l'analyse de la surface de Fermi, $\delta\lambda_a(T)$ est contrôlé par les électrons des feuillets cylindriques tandis que la contribution des électrons du pancake est liée à $\delta\lambda_c(T)$. Les feuillets cylindriques (ou au moins l'un d'entre eux) possèdent donc un gap d'amplitude réduite.

Ce résultat est incompatible avec les résultats de Yokoya et al. et de façon plus général, il est incompatible avec une supraconductivité multibande provenant d'un petit gap associé au pancake et un grand gap associé aux cylindres 2D, comme le suggère l'analogie avec MgB_2.

Les résultats de $\delta\lambda_a(T)$ et $\delta\lambda_c(T)$ sur toute la gamme de température sont compatibles à la fois avec une supraconductivité multibandes entre cylindres ainsi qu'avec un gap anisotrope dans le plan ab. Nos mesures ne permettent pas de favoriser l'un des deux modèles.

Quel que soit le type de supraconductivité, multibandes ou gap anisotrope, ces résultats suggèrent que l'onde de densité de charge pourrait être à l'origine du caractère exotique de la supraconductivité de $NbSe_2$. C'est pourquoi nous avons étudié NbS_2, composé isostructural à $NbSe_2$ possédant un état supraconducteur à une température analogue, mais pas d'onde de densité de charge.

Chapitre 5

Longueur de pénétration de NbS_2

Dans le chapitre précédent, les mesures de longueur de pénétration dans $NbSe_2$ ont permis de mettre en évidence un gap réduit associé à des bandes électroniques possédant pourtant une constante de couplage électron-phonon relativement grande. Cependant, l'origine de cette supraconductivité exotique dans $NbSe_2$, incompatible avec un modèle de supraconductivité multibandes comme dans le cas de MgB_2, n'est pas déterminée et pourrait être due à l'onde de densité de charge qui coexiste avec la supraconductivité dans ce composé.

Pour appréhender l'influence de l'onde de densité de charge sur l'état supraconducteur de 2H-$NbSe_2$, j'ai étudié le composé isostructural 2H-NbS_2 par mesure de longueur de pénétration magnétique. Ce composé présente un état supraconducteur en dessous de $T_C = 6\,K$, tandis qu'aucun état onde de densité de charge n'a été détecté jusqu'à présent. NbS_2, isostructural mais sans onde de densité de charge, possède-t-il ou non une supraconductivité exotique ?

La dépendance en température de la longueur de pénétration permet d'accéder à la structure de gap ; l'objectif est de comparer les résultats de NbS_2 à ceux de $NbSe_2$ et de déterminer si NbS_2 possède, ou non, un gap réduit comme $NbSe_2$.

Pour comprendre les résultats qui vont suivre, rappelons quelques ressemblances et différences entre les deux composés. L'atome de soufre possède 4 électrons sur la couche 3p. Il est isoélectronique au sélénium (couche 4p à 4 électrons) mais sa masse molaire est deux fois plus faible.

La maille suivant l'axe c de 2H-NbS_2 est de 11.9 Å [L. Cario] et est réduite par rapport à celle de 2H-$NbSe_2$ de 12.55Å(voir partie 1.2).

Pourtant, l'anisotropie observée dans les propriétés de transport montrent une anisotropie entre l'axe c et le plan basal plus marquée dans NbS_2 que $NbSe_2$: dans l'état normal, à 300K, la résistivité suivant l'axe c est 130 fois plus importante que dans le plan basal [38] tandis que le rapport des résistivités dans $NbSe_2$ est de 30 [28].

Cette anisotropie de l'état normal se reflète dans les propriétés supraconductrices. En effet, le rapport des pentes initiales du second champ critique lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe c et dans le plan basal est de 8 environ dans le cas de NbS_2 mais seulement de 2.5 dans $NbSe_2$[75].

A ce jour, il n'y a pas de mesure de la Surface de Fermi (soit par mesure de Haas van Alphen ou de photoémission) reportée dans le cas de NbS_2, cependant les

calculs de bandes de Wexler et al. *[104]* suggèrent une SF similaire dans les deux composés. En particulier, les quatre feuillets cylindriques provenant des couches d du Niobium sont présents dans NbS_2 comme dans $NbSe_2$.

Ce chapitre commence par une caractérisation des monocristaux de NbS_2 utilisés. Nous verrons ensuite les résultats de longueur de pénétration à basse température, pour déterminer l'amplitude du gap avec l'approximation BCS exponentielle. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus dans $NbSe_2$, à basse température puis sur toute la gamme de température supraconductrice. La dernière partie présente l'étude de NbS_2 par spectroscopie tunnel réalisée en collaboration avec l'équipe de H. Suderow (UAM, Madrid), dont les résultats sont comparés à ceux obtenus par mesure de longueur de pénétration magnétique.

5.1 NbS_2 : échantillons

La phase cristalline la plus stable de NbS_2 est la phase 3R (dans laquelle trois couches de NbS_2 sont nécessaires pour décrire la maille cristallin), il est plus difficile de synthétiser la phase 2H supraconductrice. L. Cario (IMN, Nantes) est parvenu a synthétiser des petits monocristaux de 2H-NbS_2 en les faisant croître par une technique de transport en phase vapeur classique [24] avec un large excès de soufre. Les petits monocristaux sont des plaquettes de forme hexagonale ou triangulaire et sont de dimension typique 150 µm dans le plan basal sur 30 µm suivant l'axe c d'épaisseur. La structure 2H est confirmée majoritaire sur l'ensemble du lot par mesure de diffraction X, et la stoechiométrie a été vérifiée individuellement sur plusieurs monocristaux par microsonde X.

Ce sont donc de "petits" échantillons pour le dispositif de mesure de longueur de pénétration. Pour fixer les idées, la variation totale en fréquence Δf_0 associée à la présence de l'échantillon (par rapport à la fréquence du circuit à vide) est de l'ordre du kHz, contre des valeurs de l'ordre de 20 à 40 kHz pour les échantillons de $NbSe_2$ [1]. Nous avons pu mesurer un (unique) échantillon d'environ 500 microns de diamètre sur 100 microns d'épaisseur, le dénommé "C8". Les trois échantillons mesurés sont présentés figure 5.1. Les échantillons B et D proviennent de la même synthèse et C8 est d'un lot plus récent.

Du fait de la petite taille des échantillons, nous n'avons pas pu réaliser de mesures de résistivité : les contacts électriques sont difficiles à réaliser, que ce soit par collage avec de la laque argent (quantité de colle si faible qu'elle sèche dans l'instant) ou par soudure étincelle (la majeure partie de l'échantillon fond). Les échantillons ont par contre été caractérisés par diffraction X et chaleur spécifique.

Homogénéité cristalline

La deuxième difficulté, après la petite taille des échantillons, est liée aux défauts cristallins : bien que les échantillons cristallisent globalement dans la phase 2H, certains d'entre eux présentent des défauts d'empilements.

1. La sensibilité du dispositif est d'environ 400 KHz/mm^3 (chapitre 3)

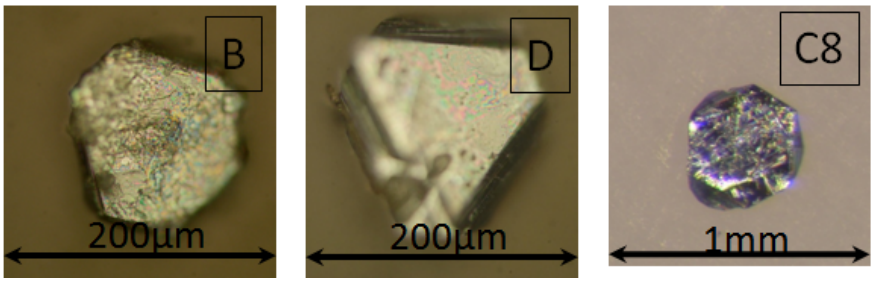


FIGURE 5.1: *Échantillons de 2H-NbS_2. Noter la différence d'échelle entre les deux premiers échantillons et l'échantillon C8.*

	Ech. B	Ech. D	Ech. C8
Forme	hexagonale	triangulaire	hexagonale
l dans le plan	110 μm	140 μm	435 μm
épaisseur	30 μm	25 μm	110 μm

TABLE 5.1: *Dimensions des monocristaux de NbS_2 utilisés pour mesurer la longueur de pénétration. l est la valeur moyenne entre le diamètre du cercle circonscrit et inscrit de la surface de l'échantillon. La barre d'erreur sur l'épaisseur est de 5 μm environ, soit 20% environ pour les deux petits échantillons, et 5% pour C8.*

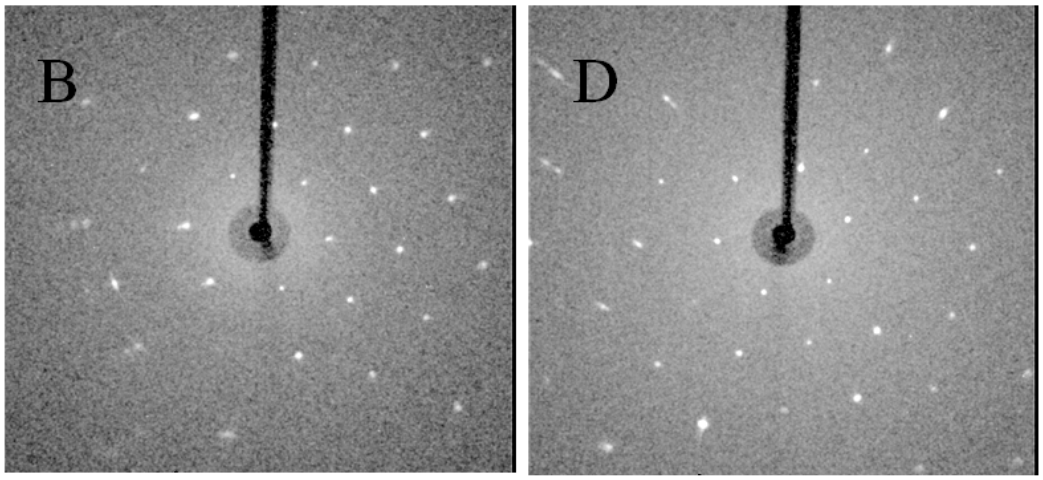
Les monocristaux étudiés ont été mesurés indépendamment par diffraction X sur un diffractomètre Kappa CCD, en collaboration avec I. Gauthier-Luneau (Institut Néel). Grâce à la géométrie kappa, l'échantillon peut être orienté dans le faisceau selon quatre axes de rotation (ω, 2θ, φ et κ). Le détecteur CCD est bidimensionnel, il permet donc d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque pour une orientation donnée de l'échantillon. L'ensemble est piloté par ordinateur et l'indexation des tâches de diffraction est réalisée numériquement.

Les tâches de diffraction ne permettent pas une indexation simple dans le cas de l'échantillon B. Cependant, lorsque le faisceau est suivant l'axe c, la structure hexagonale est clairement visible (voir figure 5.2). Nous pensons que l'échec d'indexation est dû à un grand nombre de fautes d'empilements de la structure, probablement localement de type 3R.

La phase 3R est susceptible de s'oxyder plus vite que la phase 2H (d'après L. Cario). C'est pourquoi par la suite les échantillons les plus brillants ont été choisis pour trouver des échantillons homogènes. De plus, chaque monocristal a été mesuré individuellement par diffraction X. Les échantillons D et C8, qui ont permis de mesurer la longueur de pénétration, possèdent la maille trigonale prismatique homogène correspondant à la phase 2H (figure 5.2).

Détérioration à l'air

Il existe une troisième difficulté : nous avons observé que les monocristaux de 2H-NbS_2 se détériorent avec le temps de façon non négligeable : les premières mesures de longueur de pénétration de l'échantillon B ont révélé un décalage de $300\,mK$ de la température critique (plus exactement à la température à laquelle l'écrantage magnétique diverge) entre les mesures en champ magnétique transverse ($6.1\,K$) et



	a	b	c	α	β	γ
Échantillon D	*3.3289Å*	*3.3901Å*	*11.9617Å*	*89.980°*	*89.960°*	*119.998°*

Échantillon B	*Réseau hexagonal dans le plan, pas de résolution de la structure en 3D*

FIGURE 5.2: *Diffraction X des échantillon B et D avec un dispositif $\kappa - CCD$. Les deux clichés représentent la diffraction perpendiculaire au plan cristallin principal : la symétrie hexagonale est nette. Par contre, certains clichés dans les directions x et y ont révélés des défauts d'empilements dans l'échantillon B. L'échantillon D présente par contre la structure trigonale prismatique attendue.*

longitudinal ($5.8\,K$).

Onabe et al. [75] ont observé par mesure de résistivité une diminution de la température critique avec le temps : pour le même échantillon, la transition passe de $5.8\,K$ peu après synthèse à moins de $4.8\,K$ plusieurs mois après. Cette dégradation est attribuée à l'oxydation ou l'intercalation de molécules d'air entre les feuillets cristallins.

Pour tester cette hypothèse nous avons mesuré la longueur de pénétration du même échantillon B à deux mois d'écart en champ longitudinal. Les résultats sont présentés figure 5.3. Les variations de fréquences présentées sont directement proportionnelles aux variations de la longueur de pénétration (voir chapitre 3). La transition a diminué de $300\,mK$ entre les deux mesures : on observe bien une détérioration avec le temps. En particulier, cette détérioration doit être à l'origine d'une température d'écrantage différente selon l'orientation du champ magnétique.

L'échantillon D, du même lot que le B et donc exposé à l'air durant la même durée, a été mesuré juste après la deuxième mesure de l'échantillon B. Sa température de transition en champ longitudinal est $6\,K$ au lieu de $5.7\,K$ comme l'échantillon B. Cela suggère une détérioration plus rapide pour les échantillons présentant des défauts d'empilements. Cette observation est cohérente avec des défauts d'empilement de type 3R, plus oxydable que la phase 2H.

De façon surprenante, cette réduction de la température de transition n'est observée que lors des mesures dans lesquelles le champ est parallèle au plan cristallin.

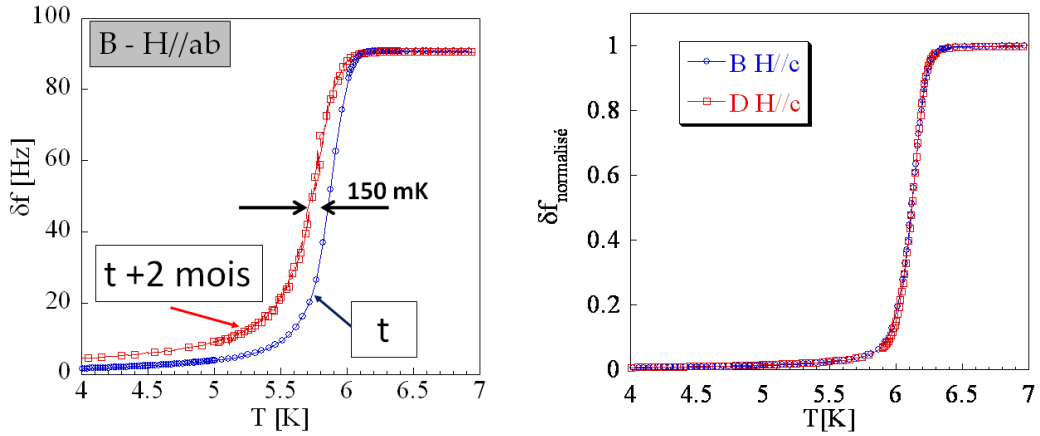


FIGURE 5.3: *Détérioration à l'air des échantillons de NbS_2. A gauche, la même mesure $\delta f \propto \delta\lambda$ de l'échantillon B en champ longitudinal, à deux mois d'intervalle. La température de transition a diminué de $150\,mK$. A droite, comparaison des résultats (en fréquence normalisé par la valeur à l'état normal) en champ transverse de B et D espacés de 3 mois. La température de transition est là même, et vaut $6.1\,K$, supérieure à celle observée avec H//ab. La détérioration à l'air affecte essentiellement les mesures en champ longitudinal, dans lesquelles les supercourants traversent les feuillets cristallins. Les échantillons sont probablement contaminés ou détériorés entre les feuillets au contact prolongé avec l'air.*

La température critique pour les mesures en champ transverse est $6.1\,K$, la même pour les échantillons B et D, mesurés à 2 mois d'intervalle (comparaison figure 5.3). Ce phénomène reste mal compris. Ce n'est pas un réel changement de la température critique, dans le sens thermodynamique puisque la transition est observée à $6.1\,K$ dans les mesures en champ transverse, une partie des électrons sont appariés en dessous de cette température. Pourtant, les supercourants induits par ces électrons appariés sont trop faibles pour écranter le champ lorsqu'il est appliqué longitudinalement, l'écrantage n'apparaît qu'à plus basse température, pour une plus grande densité d'électrons appariés. Les supercourants qui se déplacent dans le plan (quand H//c) permettent d'écranter dès la transition, mais ceux qui se déplacent perpendiculairement (quand H//ab) écrantent mal : ils sont peut être affectés par une contamination de l'échantillon entre les feuillets.

Par la suite, les échantillons reçus après synthèse ont été placés dans une enceinte sous vide.

Les températures de transition des échantillons B, D et C8 sont rassemblées tableau 5.2. Elles sont déterminées par les deux méthodes décrites chapitre 3 et utilisées pour $NbSe_2$: à partir du pic dans la dérivée de la longueur de pénétration $\delta\lambda(T)$ et avec la courbe de densité superfluide $\rho(T)$ déduite de $\delta\lambda(T)$, à la température à laquelle $\rho(T)$ tend vers zéro.

L'échantillon C8 fait partie du lot le plus récent. Il a été mesuré dans le mois qui a suivi sa synthèse, et présente la même température de transition $T_C = 6.1\,K$ quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué.

	Ech. B	Ech. D	Ech. C8
pic de $d\delta\lambda(T)/dT$	$6.1\,K$(H//c) $5.8\,K$ (H//a)	$6.1\,K$(H//c) $6.0\,K$ (H//a)	$6.1\,K$
$\rho_S/\rho_0 = 0$	$6.05\,K$(H//c) $5.7\,K$ (H//a)	$6.05\,K$(H//c) $5.9\,K$ (H//a)	$6.05\,K$

TABLE 5.2: *Température critique des échantillons B, D et C8 déterminée à partir -du pic de la dérivée de $\delta\lambda(T)$ -de la température d'annulation de la densité superfluide. Les valeurs de T_C mesurées en champ longitudinal pour l'échantillon D, et en particulier pour l'échantillon B sont plus faibles, probablement à cause de la détérioration de 2H-NbS_2 à l'air. La deuxième méthode de détermination donne T_C=6.05K pour les mesures en champ transverse et l'échantillon C8.*

Chaleur spécifique

Les échantillons B et C8 ont été mesurés par chaleur spécifique, pour vérifier l'homogénéité des propriétés supraconductrices. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Christophe Marcenat et Thierry Klein (Institut Néel).

L'échantillon est collé avec du vernis General Electric sur deux fils croisés formant à la fois le thermomètre (thermocouple) et la fuite thermique vers le bain. Le chauffage est une diode lumineuse dirigée vers l'échantillon. La diode est excitée par un courant sinusoïdal donnant lieu à une puissance thermique de fréquence double. Les oscillations de température sont directement reliées à l'inverse de la chaleur spécifique de l'échantillon étudié.

Cette technique de mesure avec chauffage alternatif permet d'obtenir une grande sensibilité, nécessaire à la mesure d'échantillons de petites dimensions tels que les monocristaux B et D de NbS_2. Par contre elle ne permet d'accéder qu'aux variations de chaleur spécifique, ce n'est pas une mesure absolue.

Les résultats obtenus pour l'échantillon C8 sont présentés figure 5.4. La contribution à l'état normal, mesurée sous champ parallèle à l'axe c à $H = 3\,T > H_{c2}$, a été soustraite à la mesure en champ nul. Le résultat est ensuite normalisé par sa valeur à l'état normal. La courbe obtenue correspond donc à $(C_S - C_N)/\gamma T$.

La transition est observée à 6.04 K, en excellent accord avec la valeur obtenue à partir de la densité superfluide tableau 5.2. Le saut à la transition est relativement étroit (0.3 K) indiquant une bonne homogénéité dans l'échantillon.

Pour conclure, la caractérisation des monocristaux de 2H-NbS_2 a permis de mettre en évidence :

- La présence de défauts d'empilements dans certains échantillon comme l'échantillon B. Les échantillons D et C8 ne présentent pas de défauts d'après les mêmes mesures de diffraction X.
- Une dégradation lente des échantillons avec le temps, plus importante dans le cas de l'échantillon B présentant des défauts d'empilements. L'échantillon C8 a été mesuré rapidement après sa synthèse, aucune détérioration n'a été observée.
- La détérioration des échantillons semble influencer les mesures de longueur de pénétration uniquement lorsque le champ est appliqué parallèlement au plan cristallin.

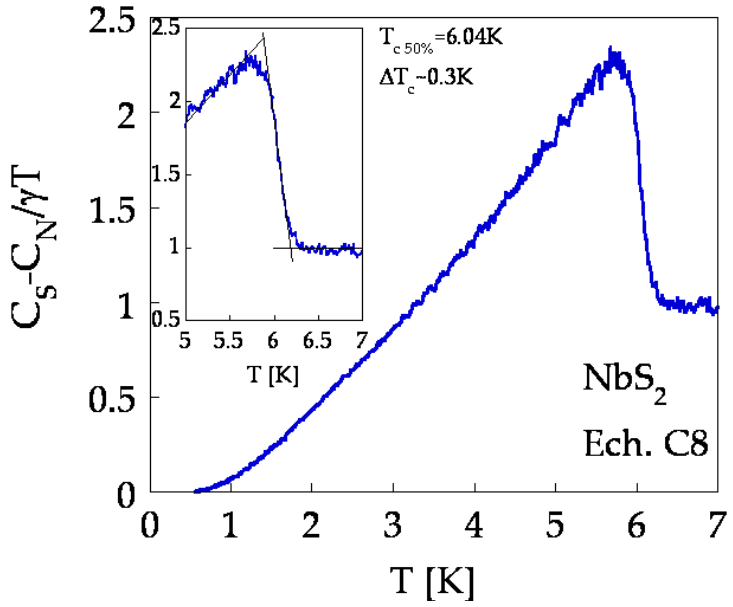


FIGURE 5.4: *Chaleur spécifique de l'état supraconducteur de NbS_2 mesurée par une technique alternative. On reporte la différence entre une mesure de C_{AC} à 3T (au dessus de $H_{c\,2}$) et C_{AC} à champ nul. La courbe est ensuite normalisée afin que la valeur à $T = 0\,K$ tende vers 0 et que la valeur à l'état normal soit 1. Avec un critère de saut à la transition de 50% du saut total, la température critique est de $6.04\,K$. La largeur du saut est d'environ $0.3\,K$.*

- La transition supraconductrice de C8 mesurée en chaleur spécifique est observée à $T_c = 6.05K$ et présente un saut de largeur $0.05T_c$ relativement étroit, signe d'une bonne homogénéité de l'état supraconducteur dans cet échantillon.

Dans les résultats de longueur de pénétration qui suivent, les mesures de l'échantillon C8 sont donc prises comme référence et les résultats de B et D permettent d'évaluer la reproductibilité entre échantillons.

5.2 Premiers résultats de longueur de pénétration

Soustraction de la contribution du porte échantillon

Le dispositif permet de mesurer les variations de fréquence de résonance du circuit, directement proportionnelles aux variations de longueur de pénétration magnétique dans l'échantillon. Le porte échantillon en saphir produit aussi une contribution paramagnétique aux variations en fréquence (impuretés métalliques dans le saphir), d'ordinaire négligeable devant les variations dues à l'échantillon. Cependant, les échantillons B et D sont si petits que leur contribution est faible, en particulier à basse température lorsque k_BT est de l'ordre du gap.

Les résultats à basse température pour l'un des petits échantillons, le D, sont présentés figure 5.5 et comparés à ceux obtenus pour le "gros" échantillon C8.

La contribution du porte-échantillon est non négligeable pour le petit échantillon : à basse température, on observe nettement une diminution de la fréquence mesurée au lieu de l'augmentation attendue pour l'échantillon, car la contribution du porte

échantillon est paramagnétique. Le signal diamagnétique de l'échantillon prend le dessus à partir de T≈1K. La contribution du porte échantillon est évaluée à T<1K en l'ajustant avec l'équation $a + b/T$ (voir figure 5.5). Elle est ensuite soustraite aux résultats. Cette méthode de soustraction est discutée chapitre 3. Elle pourrait induire une erreur sur les résultats à basse température obtenue pour les échantillons B et D.

Pour l'échantillon C8 par contre, comme on le voit sur la figure, les variations de fréquence sont dix fois plus grandes que dans le cas de l'échantillon D et la contribution du porte échantillon est négligeable.

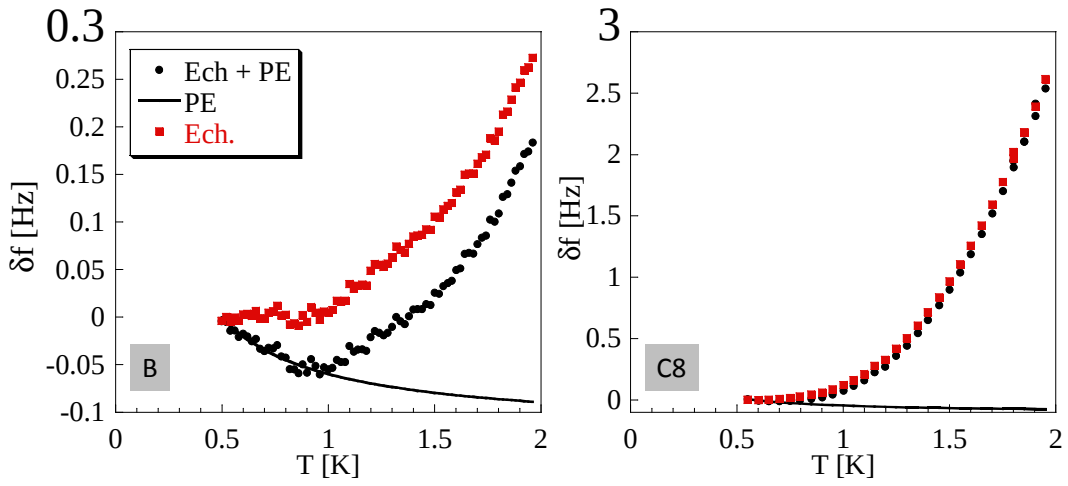


FIGURE 5.5: *Soustraction de la contribution du porte-échantillon (PE) pour les mesures de B et C8 : δf mesuré (rond noir), contribution en 1/T du PE, déduit des résultats à T<1K (ligne noire), résultat après soustraction du PE (carrés rouges). Les variations en fréquence de l'échantillon D sont dix fois plus faibles que celles de l'échantillon C8 : la contribution du PE n'est plus négligeable et sa soustraction peut induire une erreur sur les résultats à basse température. L'échantillon C8, plus gros, produit des variations de fréquence suffisamment élevées pour que la contribution du PE soit négligeable.*

Calibration

$\delta\lambda(T)$ est proportionnel à $\delta f(T)$ d'après la relation $\delta\lambda = R\delta f/\Delta f_0$. R est un facteur géométrique calculé à partir des dimensions de l'échantillon, Δf_0 correspond à la différence de fréquence de résonance du circuit en l'absence et en présence de l'échantillon (voir chapitre 3.2).

- Δf_0 : un système d'extraction de l'échantillon à froid a été mis en place pour mesurer Δf_0 précisément. Signalons que là encore, le porte échantillon donne une contribution à cette valeur d'extraction : Δf_0 pour le porte-échantillon seul est de 400 Hz environ. Elle est en général négligeable devant la contribution de l'échantillon (par exemple 12 kHz pour C8 quand H//c) mais devient importante par rapport à celle des petits échantillons B et D, dont la contribution à Δf_0 est d'environ 1 kHz : l'incertitude sur le facteur de calibration est donc augmentée par celle sur la contribution du porte-échantillon, dans le cas des échantillons B et D.

- Facteur R : dans le cas des mesures en champ longitudinal, le champ démagnétisant est négligeable et R vaut simplement $(e * l)/2(e + l) \approx 2e$ lorsque l'épaisseur e est petite devant le diamètre l de l'échantillon.

Dans le cas des mesures en champ transverse, le facteur géométrique R doit contenir l'effet du champ démagnétisant. Nous utilisons une formule semi-analytique de R [82] qui contient une incertitude de 20% environ. Le facteur de calibration en champ transverse est donc déterminé à 20% près. (voir chapitre 3.2).

Reproductibilité entre les échantillons

Les résultats calibrés des échantillons B, D et C8 obtenus en champ transverse sont présentés figure 5.6. Les courbes des échantillons B et D se superposent bien, mais il faut les multiplier par un facteur 1.4 (échantillon B) et 1.3 (échantillon D) pour qu'elles se superposent à celle de l'échantillon C8. Ce décalage à un facteur multiplicatif près vient probablement de l'incertitude sur le facteur de calibration discuté dans la partie précédente.

La calibration de C8 est celle qui possède le moins d'incertitude, la courbe C8 est donc prise comme référence. A cette correction de la calibration près, la dépendance en température $\delta\lambda(T)$ présente le même comportement pour les trois échantillons.

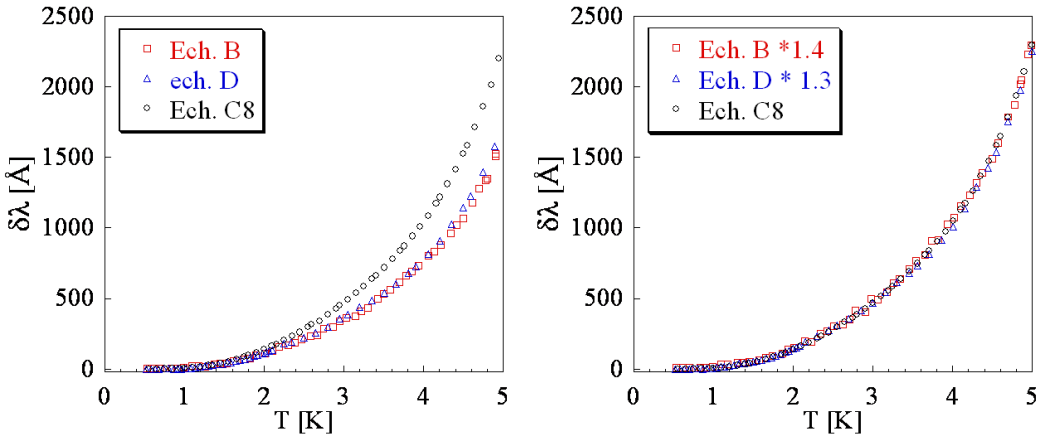


FIGURE 5.6: *Comparaison des résultats en champ transverse pour les trois échantillons de NbS_2 mesurés. A gauche, résultats calibrés $\delta\lambda_{ab}$. A droite les mêmes courbes en multipliant les résultats de l'échantillon B (D) par 1.4 (1.3). Cela correspond à la correction du facteur de calibration : il possède une importante barre d'erreur dans le cas des petits échantillons. La dépendance en température est bien reproductible entre les échantillons.*

Le fait que l'échantillon B présente le même comportement que les autres échantillons peut paraître surprenant, puisque des défauts d'empilements ont été révélés par diffraction X dans cet échantillon. Il semble, comme la reproductibilité de la température de transition, que les mesures en champ transverse ne soient pas affectées par ces défauts.

En champ longitudinal, comme nous le rappelons dans la partie suivante, les variations de longueur de pénétration $\delta\lambda_{H//ab}$ sont une combinaison de celles $\delta\lambda_{ab}$ associées aux supercourants dans le plan et celles $\delta\lambda_c$ associées aux supercourants

selon l'axe perpendiculaire. Ces deux contributions sont différentes (même dans le cas d'un gap supraconducteur isotrope) puisque les propriétés de transport, et donc λ_0, sont anisotropes dans NbS_2. La comparaison des résultats obtenus pour différents échantillons en champ longitudinal n'est donc pas présentée ici car elle n'a pas de raison d'être identique, puisque chaque échantillon, de dimensions différentes, possède une combinaison de $\delta\lambda_{ab}$ et $\delta\lambda_c$ différente.

5.3 Longueur de pénétration de NbS_2 à basse température

Les mesures de longueur de pénétration à basse température permettent de déterminer directement l'amplitude du gap supraconducteur, plus exactement celle du plus petit gap s'il existe une valeur de gap plus grande (gap anistrope ou supraconductivité multibandes).

Les calculs de structure de bandes de NbS_2 [104] montrent que sa surface de Fermi est similaire à celle de $NbSe_2$. Les feuillets sont donc fortement anisotropes, avec en particulier 4 feuillets pratiquement cylindriques provenant des électrons du niobium.

Comme dans le cas de $NbSe_2$ dans le chapitre précédent, les mesures de longueur de pénétration en champ transverse H//c permettent de sonder les supercourants dans le plan ab $\delta\lambda_{H//c} = \delta\lambda_{ab}$ et ces supercourants sont contrôlés par les feuillets cylindriques.

Les mesures en champ longitudinal sondent les supercourants dans le plan ainsi que dans la direction perpendiculaire c :

$$\delta\lambda_{H//ab} = \delta\lambda_{ab} + \delta\lambda_c \, e/l \tag{5.1}$$

e et l sont l'épaisseur et le diamètre de l'échantillon. e/l est trop petit en général pour permettre d'isoler $\delta\lambda_c$ et donc de déterminer la structure de gap associée à cette direction. Si e/l est suffisamment faible, la mesure en champ longitudinal peut par contre permettre de déterminer $\delta\lambda_{ab}$ comme dans le cas des mesures en champ transverse.

Notre dispositif permet de mesurer les variations de longueur de pénétration magnétique, mais nous n'avons pas accès à la valeur absolue. Il est pourtant utile d'avoir un ordre de grandeur de la longueur de pénétration à température nulle λ_0 pour contrôler les résultats à basse température présentées ici. La valeur de λ_0 est de plus nécessaire pour les analyses présentées plus loin, sur les résultats sur toute la gamme de température supraconductrice.

Aucune mesure directe de la longueur de pénétration et en particulier la valeur absolue λ_0 de NbS_2 n'est reportée dans la littérature. Nous pouvons par contre la déduire à partir du saut à la transition de la chaleur spécifique ΔC (que nous avons mesuré, voir 5.1) et du deuxième champ critique à température nulle $B_{c2}(0)$ (reporté par Onabe et al. [75]) par l'approximation obtenue par Adroja et al. [1] :

$$\lambda_0 = \frac{(\phi_0 B_{c2}(0))^{1/2}}{\sqrt{24}(\Delta(0)/k_B T_c)\gamma^{1/2}}$$

ϕ_0 est le quantum de flux, $\Delta(0)$ le gap à température nulle, k_B la constante de Boltzmann et $\gamma = 18\text{mJ/ molK}^2$ est reporté par Hamaue et al. [38].

Nous obtenons $\lambda_{0\,ab} \approx 1990\,\text{Å}$. Le rapport des seconds champs critiques est de 8 environ, donc $\lambda_{0\,c} \approx \sqrt{8}\lambda_{0\,ab}$ on obtient ainsi $\lambda_{0\,c} \approx 5630\,\text{Å}$.

Voyons maintenant les résultats $\delta\lambda_{H//c}(T)$ et $\delta\lambda_{H//ab}(T)$ obtenus pour NbS_2 à basse température.

$\delta\lambda_{ab}$ à basse température : gap des feuillets cylindriques

Les résultats de longueur de pénétration en champ transverse de #C8 sont présentés figure 5.7 pour T<T_C/3. Le comportement est nettement exponentiel, signant la présence d'un gap ouvert sur l'ensemble des feuillets cylindriques. L'approximation exponentielle 2.9 à basse température des équations BCS :

$$\frac{\delta\lambda\,(T)}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2T}}\exp\left(-\frac{\Delta_0}{T}\right)$$

est tracée sur la même figure pour un gap classique $\Delta = 1.76\,T_C \approx 11\,K$ et en prenant la valeur à T=0 $\lambda_0 = 2000\,\text{Å}$ déduite de la littérature. Comme dans le cas de $NbSe_2$, le comportement BCS classique ne permet pas du tout de rendre compte des résultats expérimentaux.

Par contre, un excellent ajustement est obtenu en prenant $\lambda_0 = 2080\,\text{Å}$ avec un gap réduit de $\Delta = 7.2\,K$, ce qui correspond environ à $1.1\,T_C$.

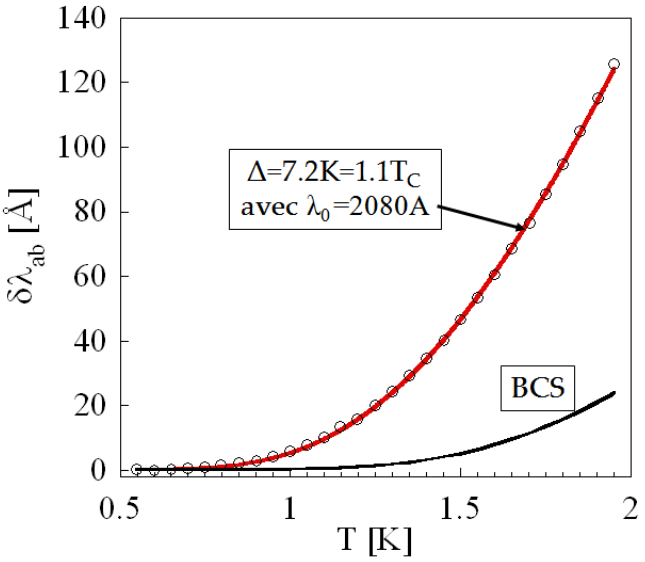


FIGURE 5.7: *Résultats λ_{ab} de NbS_2 (échantillon C8). La dépendance en température BCS ne permet pas de décrire les résultats, à moins d'utiliser un gap réduit $\Delta = 1.1\,T_C$, le même que dans le cas de $NbSe_2$.*

$\delta\lambda$ en champ longitudinal et anisotropie cristalline de NbS_2

Les résultats obtenus avec l'échantillon C8 en champ longitudinal sont comparés figure 5.8 à ceux obtenus en champ transverse.

Elles sont toutes les deux en excellent accord avec l'ajustement exponentiel, avec λ_0 et Δ en paramètre libre. La valeur de gap obtenue à partir des mesures en champ longitudinal est Δ =7.6K, donc de 5% supérieure à celle obtenue en champ transverse. Par contre la valeur à température nulle λ_0 nécessaire pour ajuster la courbe en champ longitudinal $\lambda_0(H//ab) = 3500$Å est presque deux fois plus grande que celle obtenue en champ transverse.

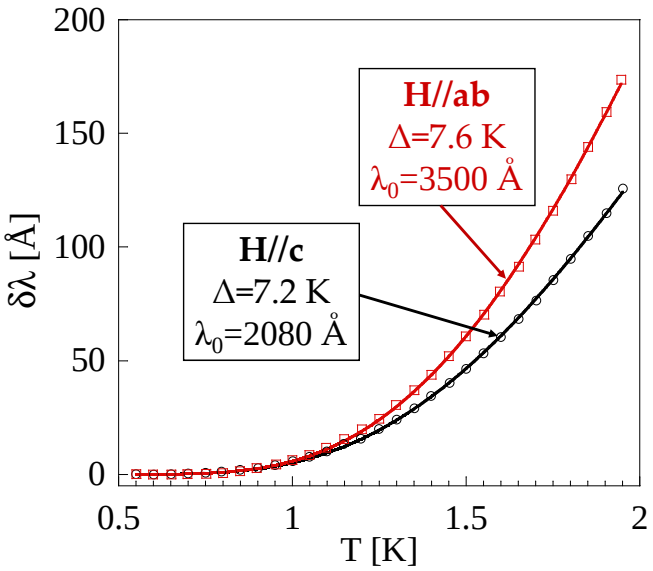


FIGURE 5.8: *$\delta\lambda(T)$ obtenus en champ longitudinal et en champ transverse pour l'échantillon C8. Les deux courbes sont bien décrites par l'approximation BCS exponentielle en prenant un gap réduit de l'ordre de 7.5K. L'écart entre les deux courbes correspond au terme $\delta\lambda_c e/l$ de l'équation 5.1. Il semble indépendant de la température puisque seul le facteur λ_0 varie nettement. Le gap dans la direction c semble donc du même ordre de grandeur que celui dans le plan.*

Nous avons vu que la mesure en champ transverse correspond à $\delta\lambda_{H//c}(T) = \delta\lambda_{ab}(T)$ tandis que les mesures en champ longitudinal sont :

$$\delta\lambda_{H//ab}(T) = \delta\lambda_{ab}(T) + \delta\lambda_c(T)\, e/l$$

L'écart entre les courbes obtenues en champ transverse et longitudinal, figure 5.8, provient donc du terme $\delta\lambda_c e/l$.

La dépendance en température est sensiblement la même : le gap obtenu est $\Delta = 7.6K$ dans les mesures H//ab, contre $\Delta = 7.2K$ avec H//c. $\delta\lambda_c(T)$ et $\delta\lambda_{ab}(T)$ ont donc probablement une dépendance en température similaire.

La différence entre les courbes est associée à l'anisotropie de la longueur de pénétration à température nulle $\lambda_{0\,c} \neq \lambda_{0\,ab}$.

En supposant que la dépendance en température est exactement la même dans les deux directions, on peut déduire le rapport des valeurs à température nulle. Le rapport des deux courbes, à T=0 vaut

$$\frac{3500}{2080} = 1 + \frac{\lambda_{0\,c}}{\lambda_{0\,ab}} \frac{e}{l}$$

Le rapport e/l de l'équation 5.1 vaut $110\mu m/435\mu m = 0.26$ pour cet échantillon.

On obtient ainsi le rapport à température nulle $\lambda_{0\,ab}/\lambda_{0\,c} = (1.7-1)/0.26$, égal à 2.7 environ. Cela correspond bien avec l'anisotropie déterminée à partir de la littérature, d'environ $\sqrt{8} \approx 2.8$.

Les ajustements dans les deux cas sont excellents et les valeurs de gap obtenues sont du même ordre : le gap lié à $\delta\lambda_C$ (contenu dans les mesures en champ H//ab) est donc probablement du même ordre de grandeur (ou légèrement plus grand). Un gap plus petit n'est pas compatible avec la courbe associée à $\delta\lambda_c(T)$, car dans ce cas on aurait un moins bon ajustement, puisque des excitations de plus basse énergie augmenteraient $\delta\lambda_{H//ab}(T)$ à basse température.

5.4 Comparaison avec NbSe$_2$

Gap à basse température

Les résultats précédents ont permis de mettre en évidence la présence d'un gap d'amplitude réduite pour NbS_2 associé aux feuillets cylindriques de la surface de Fermi. La figure 5.9 permet de comparer directement les mesures de longueur de pénétration dans le plan $\delta\lambda_{ab}$ obtenues pour NbS_2 et $NbSe_2$. La température est normalisée par la température critique, de 6.1 K pour NbS_2 et 7.1 K pour $NbSe_2$, et les résultats sont présentés pour $T < T_c/3$.

Les deux courbes se superposent remarquablement bien si l'on multiplie les résultats de $NbSe_2$ par un facteur 1,7.

L'augmentation de λ avec la température est plus lente d'un facteur 1,7 pour $NbSe_2$ car sa valeur λ_0 à température nulle est plus faible. En effet $\lambda(T)$ est proportionnel à $\lambda(0)$, comme on le voit dans l'approximation BCS exponentielle. Cela signifie simplement que, indépendamment du gap, la densité de porteurs n est plus grande dans $NbSe_2$ ($\lambda_0 \propto 1/n$).

Autrement dit, pour un gap identique, si λ_0 est plus petit, le rapport de la densité d'électrons supraconducteurs par rapport à la densité totale est le même, mais la densité d'électrons totale est plus grande.

A la valeur de λ_0 près, les deux composés présentent un comportement similaire : ils possèdent un gap réduit et de même amplitude.

Analyse des résultats sur toute la gamme en température

La comparaison des résultats $\delta\lambda_{ab}(T)$ obtenus pour $NbSe_2$ et NbS_2 est présentée figure 5.10, cette fois jusqu'à $T = 0.9\,T_c$. En multipliant les résultats de $NbSe_2$ par

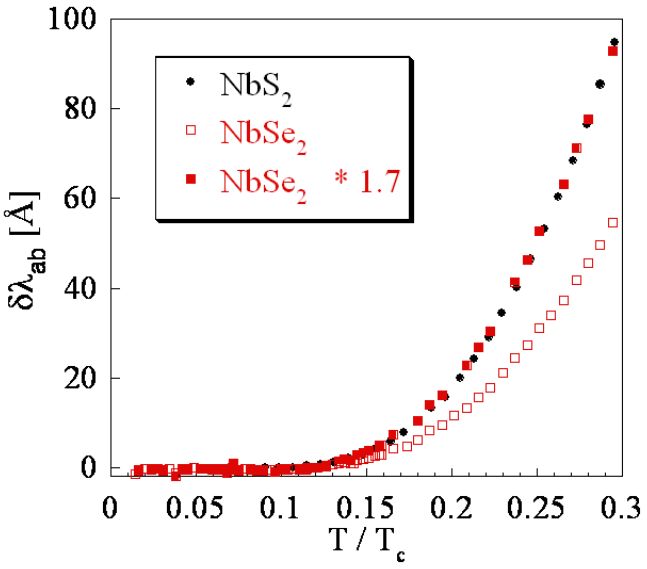


FIGURE 5.9: *Comparaison des résultats de longueur de pénétration dans le plan obtenus pour $NbSe_2$ (échantillon F) et NbS_2 (échantillon C8), à $T < T_c/3$. Les courbes sont analogues à un facteur 1,7 près. L'amplitude du gap réduit, associé aux bandes électroniques 2D, est donc la même pour les deux composés. La valeur λ_0 à T=0 de NbS_2 est 1,7 fois plus grande que celle de $NbSe_2$ (à l'incertitude sur la calibration près).*

le facteur 1.7 précédent, les deux courbes se superposent bien sur toute la gamme en température.

La longueur de pénétration diverge à l'approche de T_c. C'est pourquoi il est plus commode de présenter les résultats en terme de densité superfluide normalisée $\tilde{\rho}(T) = (\lambda_0/\lambda(T))^2$ avec $\lambda(T) = \lambda_0 + \delta\lambda(T)$. La longueur de pénétration à température nulle dans le plan $\lambda_{0\,ab}$ de $NbSe_2$ est de l'ordre de 1500 Å. De plus, les meilleurs ajustements réalisés dans la partie 4.6 ont été obtenus pour $\lambda_{0\,ab} = 1400$ Å. D'après l'écart entre les résultats de $NbSe_2$ et NbS_2, la valeur de $\lambda_{0\,ab}$ de NbS_2 serait donc 1400×1.7, soit 2400 Å environ. Cette valeur est compatible avec celle déduite de la littérature (~ 2000 Å, voir chapitre 1).

La densité superfluide normalisée $\tilde{\rho_{ab}}(T)$ déduite est tracée figure 5.10 en prenant les valeurs $\lambda_0 = 1400$ Å pour $NbSe_2$ et $\lambda_0 = 2400$ Å pour NbS_2. Les dépendances en température de la densité superfluide obtenues pour les deux composés se superposent parfaitement, à la faible incertitude expérimentale près, sur toute la gamme de température. Un tel accord entre deux composés différents est remarquable.

La densité superfluide de NbS_2 étant similaire à celle de $NbSe_2$, elle est donc ajustable par les mêmes modèles théoriques et les mêmes paramètres. L'ajustement multigap réalisé pour $NbSe_2$ est comparé aux résultats obtenus dans NbS_2 figure 5.11. Les paramètres sont les mêmes que dans le cas de $NbSe_2$: un petit gap $\Delta_1 = 1.04\,T_c$, un grand gap $\Delta_2 = 1.83\,T_c$, avec un taux d'électrons $x = 0.49$ participant au premier gap. L'ajustement avec le modèle associé à un gap anisotrope, de symétrie six (celle du réseau hexagonal), au premier ordre :

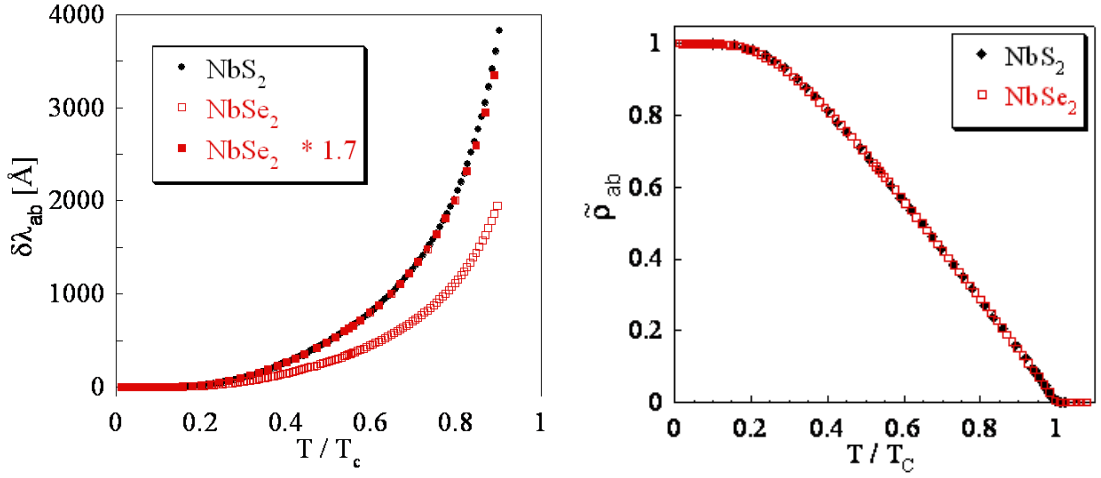


FIGURE 5.10: *Comparaison des résultats obtenus pour $NbSe_2$ (échantillon F) et NbS_2 (échantillon C8) sur toute la gamme en température. En haut, dépendance en température de la longueur de pénétration dans le plan : les courbes sont similaires à un facteur multiplicatif près. L'amplitude du gap est donc la même pour les deux composés et la valeur à T=0 λ_0 est 1,7 fois plus grande pour NbS_2 par rapport à $NbSe_2$. en bas, densité superfluide calculée à partir des courbes du haut, avec $\lambda_0 = 1400\,Å$ pour $NbSe_2$ et 2400 Åpour NbS_2.*

$$\Delta(\varphi, T) = \Delta_{min}(T)\frac{1 + \epsilon cos(6\varphi)}{1 - \epsilon} \tag{5.2}$$

décrit aussi bien les résultats (comme dans le cas de $NbSe_2$, chapitre 4). Les paramètres obtenus pour NbS_2 sont les mêmes que $NbSe_2$: $\Delta_{min}(0) = 0.91$ et $(1 + \epsilon)/(1 - \epsilon) = \Delta_{max}(0)/\Delta_{min}(0) = 2.07$.

Jusqu'ici, les comparaisons ont été présentées uniquement avec les résultats obtenus pour l'échantillon C8. La figure 5.11 présente les résultats des trois échantillons mesurés. Pour les échantillons B et D, la valeur de longueur de pénétration à température nulle $\lambda_0 = 2400\,Å$ utilisée pour déduire $\tilde{\rho_{ab}}(T)$ est la même que dans le cas de l'échantillon C8, mais rappelons que la calibration a été corrigée par un facteur 1.4. Si elle n'avait pas été corrigée, il aurait fallu utiliser la valeur $\lambda_0 = 2400/1.4 = 1700\,Å$ pour que les courbes soient superposables. L'erreur sur λ_0 est directement connectée à celle de la calibration, c'est pourquoi elle est importante pour les petits échantillons. Comme nous l'avons vu pour $NbSe_2$, l'incertitude sur λ_0 affecte peu les ajustements, puisque les points d'inflexion de la courbe ne sont pas contrôlés par λ_0 mais par la structure de gap. Le modèle deux gaps est en excellent accord avec les résultats expérimentaux des trois échantillons de NbS_2 mesurés. Le modèle anisotrope est donc aussi satisfaisant. Les deux ajustements présentés sont obtenus pour $\lambda_{0\,ab}(NbS_2) = 2400\,Å$. De façon analogue au cas de $NbSe_2$, les paramètres d'ajustement varient peu lorsqu'on fait varier $\lambda_{0\,ab}$ de 20% autour de cette valeur (voir chapitre 4).

Comme dans le cas de $NbSe_2$, nous ne pouvons distinguer entre une supraconductivité multibandes entre les bandes 2D et une supraconductivité à un gap anisotrope dans le plan basal, qui donnent la même dépendance en température de la longueur

de pénétration dans le plan.

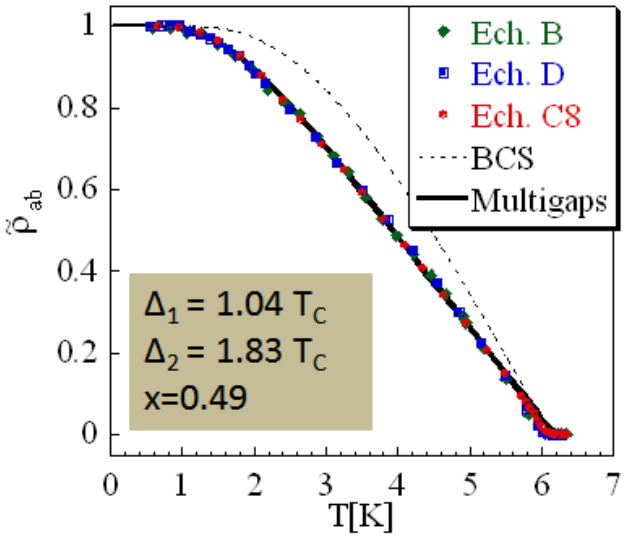


FIGURE 5.11: *Densité normalisée de supercourants dans le plan, pour les trois échantillons de NbS_2 mesurés. La dépendance en température BCS ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux. L'ajustement deux gaps représenté est obtenu avec les paramètres indiqués en bas à gauche.*

Les mesures de longueur de pénétration dans le plan $\delta\lambda_{ab}$ mettent nettement en évidence la présence d'un gap réduit dans le spectre d'excitations de NbS_2, associé aux feuillets cylindriques de la surface de Fermi.

Le rapport Δ/T_C est le même que celui mis en évidence pour $NbSe_2$. La ressemblance ne s'arrête pas là, puisque la dépendance en température sur toute la gamme en température est remarquablement similaire, à la valeur de λ_0 près : la densité de supercourants dans le plan sonde la même structure de gap, quel que soit le composé.

5.5 NbS_2 par spectroscopie tunnel

NbS_2 a aussi été étudié par mesure de conductance par effet tunnel à l'Université Autonome de Madrid (UAM, Espagne) en collaboration avec Hermann Suderow et Isabel Guillamon, sur des monocristaux de la même source que ceux mesurés par longueur de pénétration. Cette partie présente d'abord les résultats de cette étude, que l'on peut aussi retrouver dans l'article en référence [36]. Ceux-ci sont ensuite confrontés aux résultats de longueur de pénétration magnétique, ce qui permettra d'appuyer la thèse d'une supraconductivité non pas anisotrope mais multigap dans NbS_2 comme dans $NbSe_2$.

Le système STM/S permet soit de mesurer la densité d'état à un niveau d'énergie fixé sur toute la surface de l'échantillon (microscopie STM), soit de mesurer localement la densité d'état en fonction de l'énergie (spectroscopie STS). La densité

d'état peut aussi être mesurée sous champ magnétique pour étudier la phase vortex. Le dispositif, monté sur un cryostat à dilution, est mécaniquement découplé des vibrations externes et possède une résolution en énergie de 15 μeV. Il possède un mécanisme permettant de déplacer la pointe (en or) par rapport au porte-échantillon. Trois échantillons de NbS_2 ont été mesurés individuellement, en les montant sur un échantillon en or. Les images STM obtenues présentent des zones atomiques plates sur plusieurs centaines de nanomètres.

STM : absence d'onde de densité de charge dans NbS_2

La figure 5.12 présente une image STM mesurée sur NbS_2 à 100 mK , comparée à celle mesurée sur $NbSe_2$ dans les mêmes conditions. Dans $NbSe_2$, on observe le réseau hexagonal des atomes Se à la surface, ainsi que l'ordre onde de densité de charge : sur certaines lignes atomiques, la densité d'état apparaît plus grande -tâches plus claires- tous les trois atomes [2]. Dans NbS_2, l'image montre aussi le réseau hexagonal des atomes chalcogènes (cette fois le soufre) avec un paramètre de maille légèrement plus faible comme attendu. L'image STM ainsi que la transformée de Fourier associée ne présentent pas de modulations supplémentaires à celle provenant de la périodicité cristalline : on vérifie ainsi qu'à la différence de $NbSe_2$, NbS_2 ne possède pas d'onde de densité de charge, au moins jusqu'à 100 mK.

STS et structure de gap de NbS_2

La figure 5.13 présente une courbe typique de conductance tunnel en fonction de la tension de polarisation obtenue dans NbS_2, à 100 mK. La conductance tunnel correspond simplement à la convolution entre la densité d'état locale de l'échantillon et la dérivée de la distribution de Fermi. A cette température, la conductance tunnel suit pratiquement la densité d'état car la dérivée de la distribution de Fermi est très piquée, en particulier comparée à la température critique ($100\,\mathrm{mK} \approx 0.02\,T_c$).

La densité d'état mesurée dans NbS_2 ne présente pas du tout le pic de divergence des quasiparticules attendue dans le cas BCS s-wave à une bande. Elle est non nulle à partir d'une énergie relativement basse d'environ 0.3 meV puis augmente jusqu'à sa valeur maximale vers 1.1 meV. Cette densité d'état met en évidence la présence d'une distribution de gaps supraconducteurs.

La dérivée de la densité d'état locale en fonction de l'énergie est présentée en insert sur la figure 5.13. Les pics de la dérivée correspondent aux valeurs de gap qui apparaissent le plus souvent dans la distribution. Elle présente ici deux pics à 0.53 meV et 0.97 meV : ce résultat est compatible avec une supraconductivité multigaps, en l'occurence deux gaps, dans NbS_2.

Comparons ces valeurs de pics à celles obtenues dans l'étude par mesure de longueur de pénétration avec l'ajustement multigap (partie 5.4). Le pic obtenu par STM à $0.53\,\mathrm{meV} = 6.15\,\mathrm{K} \tilde{}\ 1\,\mathrm{T}_c$ correspond très bien au petit gap Δ_1 =1.04 T_c et le deuxième pic à $0.97\,\mathrm{meV} = 10.8\,\mathrm{K} \tilde{}\ 1.8\,\mathrm{T}_c$ au grand gap $\Delta_2 = 1.83\,\mathrm{T}_c$.

2. Les pics de densité d'état associés à l'onde de densité de charge ne sont en réalité pas placés exactement sur les sites atomiques de selenium, mais très légèrement décalés : l'onde de densité de charge de $NbSe_2$ est incommensurable, voir chapitre 1.

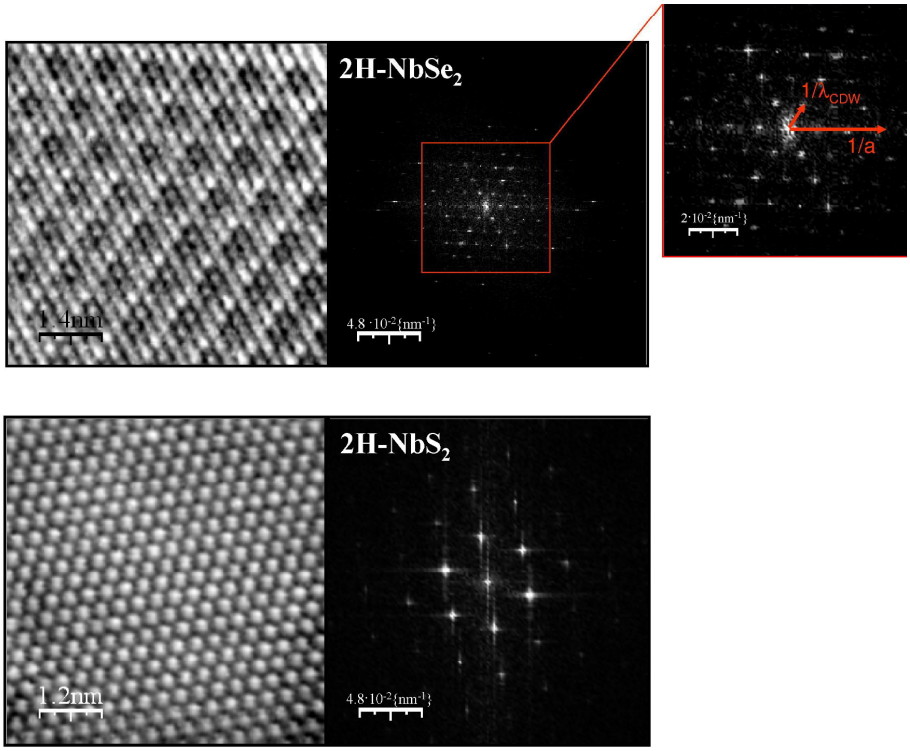


FIGURE 5.12: *En haut : topographie à l'échelle atomique (panneau de gauche), obtenue par STM dans $NbSe_2$ à 0.1 K. Une modulation supplémentaire à la modulation atomique est observée, due à la présence de l'Onde de Densité de Charge. La transformée de Fourier correspondante (panneau de droite) présente les vecteurs d'onde des modulations atomiques et ODC. En bas : topographie à 0.1 K et sa transformée de Fourier mesurée dans NbS_2 : aucune ODC n'est observée.*

Nous avons vu précédemment que les mesures de longueur de pénétration de NbS_2 sont compatibles aussi bien avec un modèle deux gaps qu'avec un gap anisotrope. Le fait que la dérivée de la densité d'état obtenue par spectroscopie tunnel présente nettement deux pics, et l'excellent accord entre les valeurs de gap obtenues par STS et celles déterminées par l'ajustement multigap précédent semble favoriser la première possibilité. Cependant, la STS n'est pas directionnelle et il n'est pas impossible que cette densité d'état corresponde à un gap anisotrope, mais dans ce cas, il faut que la distribution de gap anisotrope soit fortement piquée sur les amplitudes correspondant aux deux pics observés. Les valeurs extrêmales obtenues par l'ajustement anisotrope réalisée sur les mesures de longueur de pénétration, $\Delta_{min}(0) = 0.91\,T_c$ et $\Delta_{max}(0) = 1.87\,T_c$ sont compatibles avec les valeurs de pics observés par STM, quoique légèrement en moins bon accord que les gaps de l'ajustement multibande.

Pour déterminer si le gap est anisotrope ou double, voyons les résultats de STM/S sous champ magnétique.

Coeurs de vortex isotrope dans NbS_2

La figure 5.14 présente l'image obtenue par STS du réseau de vortex dans NbS_2, à 0.1 K et 0.15 T. Elle est comparée à celle obtenue dans $NbSe_2$ dans les mêmes conditions. La forme des coeurs de vortex est très différente dans les deux composés :

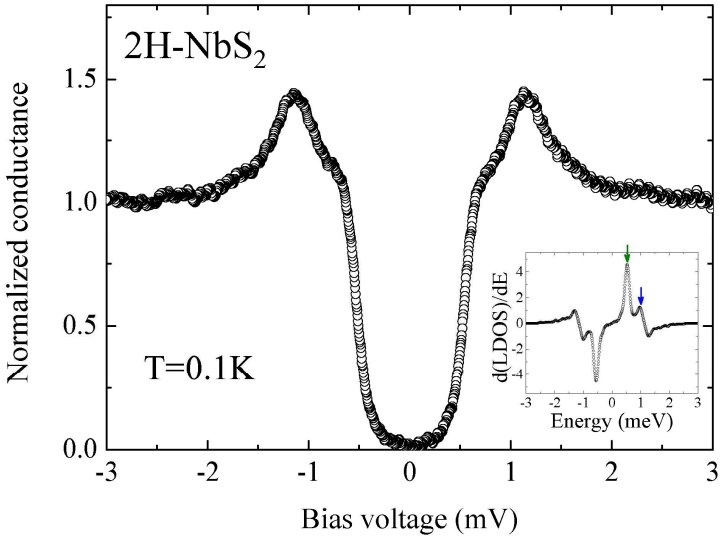


FIGURE 5.13: *Courbe de conductance tunnel caractéristique obtenue par STM dans NbS_2 à 0.1K. En insert, la dérivée de la densité d'état associée présente deux pics à 0.53 meV et 0.97 meV (indiqués par les flèches) qui correspond à deux pics dans la distribution de gap.*

ils sont isotrope dans le cas de NbS_2 (et à toutes les énergies [36]), tandis que $NbSe_2$ présente des coeurs de vortex en forme d'étoile. Nous avons vu dans l'étude de $NbSe_2$ partie 4.7 que cette forme peut être due soit à l'anisotropie de la surface de Fermi, soit à celle du gap supraconducteur.

D'après les résultats de longueur de pénétration et STS, NbS_2 possède un gap anisotrope ou deux gaps isotropes. Les coeurs de vortex de NbS_2 ne présentent aucune anisotropie : ce résultat favorise fortement l'hypothèse d'une supraconductivté multigap dans ce composé. Notamment, nous avons vu que si le gap est anisotrope, il doit être fortement piquée sur les valeurs minimales et maximales, ce qui doit favoriser l'observation de coeurs de vortex étoilés. La structure de gap de NbS_2 est donc plus vraisemblablement composée de deux gaps isotropes.

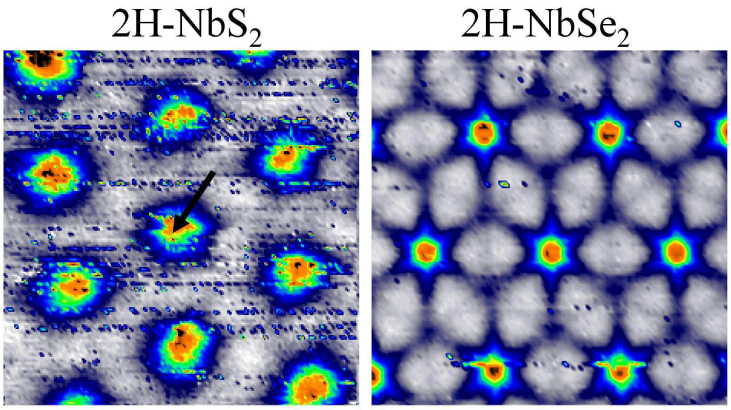


FIGURE 5.14: *Spectroscopie tunnel du réseau de vortex dans NbS_2 à 0.1K et 0.15T ($360\times360nm^2$) et comparaison avec une image obtenue dans $NbSe_2$ dans les mêmes conditions.*

5.6 Discussion : structure de gap de NbS_2 et $NbSe_2$

Les résultats de la partie 5.4 mettent en évidence une structure de gap similaire dans $NbSe_2$ et NbS_2. L'évolution de la densité d'état dans les coeurs de vortex est similaire dans les deux composés : seule la dépendance angulaire est nettement différente .

Si NbS_2 est multibande, comme le suggèrent fortement les résultats précédents, cela apporte de nouvelles informations sur la supraconductivité de $NbSe_2$.

Nous avons vu que les résultats de longueur de pénétration $\delta\lambda(T)$ sont remarquablement similaires dans le cas de $NbSe_2$ et NbS_2. La longueur de pénétration est directement lié à la densité de supercourants, et donc au condensat superfluide : c'est une grandeur liée uniquement aux propriétés supraconductrices. En particulier, la dépendance en température n'est pas sensible à l'anisotropie de la surface de Fermi. D'après la comparaison de $\delta\lambda(T)$ dans $NbSe_2$ et NbS_2, ces deux composés possèdent vraisemblablement la même structure de gap supraconducteur : $NbSe_2$ doit donc être multibandes.

Pourtant, les coeurs de vortex sont nettement différents : cette différences provient donc plus probablement d'une différence d'anisotropie, non pas du gap, mais de la surface de Fermi. Nous avons vu que les coeurs de vortex étoilés de $NbSe_2$ ont été décrits par Gygi et al. en supposant uniquement une forte anisotropie de la vitesse de Fermi. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que les tout récents résultats de ARPES sur $NbSe_2$ par Kiss et al. [54] montrent comment l'onde de densité de charge induit une destruction ponctuelle de la surface de Fermi, de symétrie six.

L'hypothèse d'une supraconductivité multibandes dans $NbSe_2$ est en désaccord avec les résultats ARPES [54] réalisés à l'état supraconducteur. Rappelons qu'ils observent un gap supraconducteur anisotrope (approximativement le même sur tous les feuillets cylindriques), dont l'amplitude maximale se situe dans les directions où l'onde de densité de charge se développe.

Cependant, on peut émettre quelques doutes sur leurs conclusions à l'état supraconducteur : non seulement ces résultats sont obtenus à $0.8\,T_c$, de plus, contrairement aux mesures de longueur de pénétration, la photoémission sonde à la fois l'onde de densité de charge et la supraconductivité, ce qui peut induire de fortes incertitudes sur l'analyse. (En effet, ils mesurent "un gap dans un gap"dans les directions où l'onde de densité de charge se développe : le pic de cohérence des paires de Cooper peut donc être déformé).

Nos résultats suggèrent donc une supraconductivité multibandes (avec des gaps isotropes) dans NbS_2, et par extension dans $NbSe_2$.

5.7 Conclusion

Nous avons mesuré la longueur de pénétration dans NbS_2 avec le champ appliqué selon les deux directions cristallines principales jusqu'à $T=T_c/12$, et nous l'avons comparée à celle de $NbSe_2$. Les résultats de $\delta\lambda(T)$ à basse température ont permis de mettre en évidence la présence d'un gap d'amplitude réduite $\Delta = 1.1 \pm 0.1\,kT_c$ dans les deux directions, dont l'amplitude est la même que celle de $NbSe_2$. Les résultats

sur toutes la gamme de température sont analogues à ceux obtenus pour $NbSe_2$. Comme dans le cas de $NbSe_2$, ils peuvent être décrits par un modèle à deux gaps ou un modèle de gap anisotrope.

D'après ces résultats, la supraconductivité exotique de $NbSe_2$ n'est donc pas due à l'onde de densité de charge.

De plus, NbS_2 possède aussi la même supraconductivité exotique, suggérant que cette caractéristique soit commune pour tous les dichalcogénides 2H-MX_2.

Non seulement l'amplitude du gap est compatible avec les résultats de STM, de plus, la dérivée de la densité d'état obtenue par STM présente deux pics aux mêmes énergies que le modèle multigaps, et en moins bon accord avec les valeurs minimales et maximales du modèle anisotrope. De plus, les coeurs de vortex observés par STM ne présentent pas la forme étoilée reportée dans $NbSe_2$. Ces résultats semblent écarter la possibilité d'un gap anisotrope.

La longueur de pénétration de NbS_2 présente le même comportement que celle de $NbSe_2$. Cela suggère une supraconductivité analogue dans les deux composés : $NbSe_2$ serait lui aussi multibandes. Pourtant, les résultats de STM et de ARPES concluent à un gap anisotrope.

Chapitre 6

Supraconductivité de $MgCNi_3$

En marge de l'influence de l'onde de densité de charge sur la supraconductivité dans les dichalcogénides, nous avons eu l'opportunité de mesurer la longueur de pénétration magnétique dans les premiers monocristaux de $MgCNi_3$ disponibles.

La supraconductivité du composé $MgCNi_3$ à $T_c = 8K$ a été mis en évidence par He et al. [41] en 2001. La question est de savoir comment la supraconductivité peut apparaître dans un composé aussi riche en atomes de nickel (ferromagnétiques) et la relation avec d'autres phases supraconductrices inhabituelles, en particulier celles des borocarbides ou des boronitrides [95], de températures critiques relativement hautes, avec des concentrations importantes d'éléments magnétiques.

Dès la découverte de la supraconductivité dans ce système, la question du mécanisme à l'origine de l'appariement des paires de Cooper s'est posée. Les calculs de bandes ont montré une forte densité d'état juste en dessous du niveau de Fermi due aux électrons d du nickel ainsi que la proximité d'une instabilité ferromagnétique[87]. De fortes fluctuations magnétiques ont été par la suite observées expérimentalement par RMN [94] et chaleur spécifique [92].

$MgCNi_3$ a une structure de type perovskite lui conférant des propriétés isotropes. La surface de Fermi présentée figure 6.1 est formée de deux feuillets, l'un de trous dont la vitesse est lente (forte renormalisation due aux fluctuations de spins), l'autre d'électrons plus léger [103].

Enfin, il a été montré que le pic étroit dans la densité d'état est aussi responsable d'un mode de phonon presque instable qui renforce le couplage électron-phonon [47, 42]. La constante de couplage λ_{e-ph} déterminée expérimentalement est de 1.5 à 1.9 [47, 103].

Pour étudier le rôle des fluctuations de spin et des fortes constantes de couplage électron-phonon sur la supraconductivité, une bonne connaissance de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur est nécessaire.

La symétrie d'appariement dans $MgCNi_3$ est controversée. Plusieurs études de chaleur spécifique reportent un gap supraconducteur ouvert sur toute la surface de Fermi, avec une valeur de gap supérieure à celle de la théorie BCS couplage faible, entre 1.9 et 2.1 kT_c [103, 58, 93]. Des mesures de spectroscopie tunnel [34] et de RMN [94] indiquent également un gap ouvert. En revanche, Prozorov et al. [84] ont mesuré les variations de longueur de pénétration à basse température, avec un dispositif expérimental similaire au nôtre. Leurs résultats sont compatibles avec un

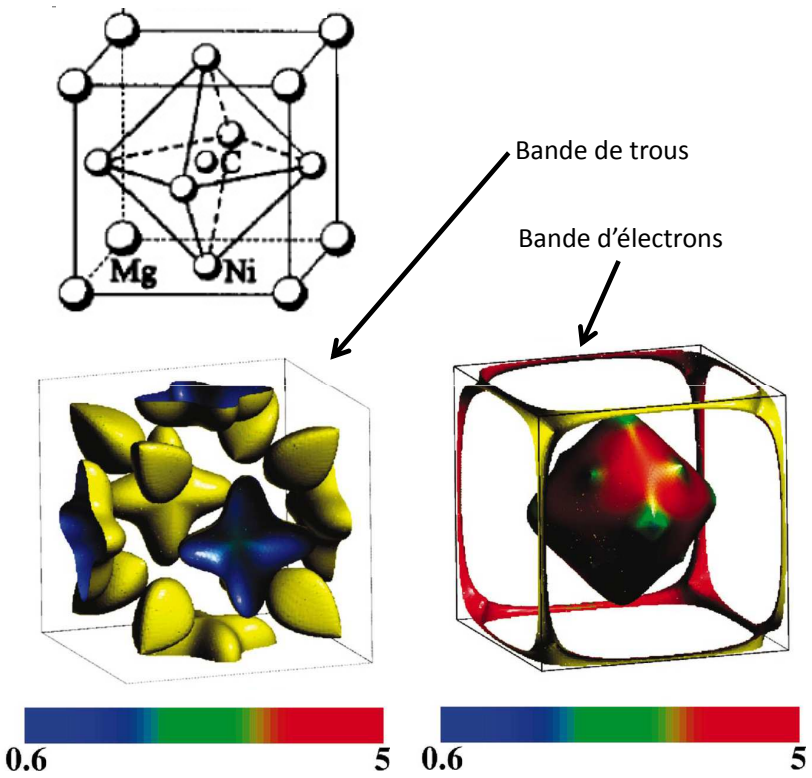


FIGURE 6.1: *En haut : structure cristallographique type perovskite de $MgCNi_3$. En bas : surface de Fermi de $MgCNi_3$ [103] composé de deux feuillets, l'un de trous, l'autre d'électrons. Les couleurs indiquent la vitesse de Fermi (l'échelle de couleur est exprimée en 10^7 cm/s).*

appariement de type d.

Il est à noter que les mesures expérimentales citées ont été réalisées sur des poudres polycristallines.

Lee et al [57] sont parvenus à synthétiser les premiers monocristaux de $MgCNi_3$. Dans ce chapitre, nous présentons les premières mesures de longueur de pénétration sur des monocristaux. Nous montrerons que le comportement est exponentiel à basse température, en désaccord avec les résultats obtenus précédemment par d'autres groupes sur les polycristaux. En revanche, nous montrerons que de probables inhomogénéités macroscopiques compliquent l'interprétation des mesures.

6.1 Synthèse et échantillons étudiés

Synthèse

La synthèse de $MgCNi_3$ est particulièrement difficile : le magnésium est particulièrement volatile, le carbone peu réactif et les températures de fusion des trois composés initiaux sont éloignées. La bonne stoechiométrie est difficile à obtenir, y compris pour les polycristaux. En 2007, les premiers monocristaux de $MgCNi_3$ ont été synthétisés par Lee et al. [57]. Pour obtenir la bonne stoechiométrie, ils ont uti-

lisé une cellule fermée, placée dans une enceinte à haute pression pour optimiser les températures de fusion et augmenter la réactivité des composés.

Les échantillons obtenus, typiquement de $200\,\mu m$ de côté, ont été caractérisés par rayons X. Ils sont bien orientés cristallographiquement, mais présentent un défaut d'atomes de nickel : le rapport de stoechiométrie est d'environ 1 : 1 : 2.8. Les polycristaux étudiés jusque là présentaient au contraire un défaut ou un excès d'atomes de Carbone. Par exemple, He et al. [41] ont étudié un grand nombre de polycristaux de formule MgC_xNi_3 avec $0.9 < x < 1.5$.

Température critique des monocristaux

La température critique des monocristaux est plus faible que celle des polycristaux : la résistivité s'annule à 6.7 K contre 7.3 K pour certains polycristaux. La structure de bande indique que le niveau de Fermi est principalement occupé par les électrons des atomes de nickel, moins nombreux dans les monocristaux. Le défaut d'atomes Ni implique donc une diminution de la densité d'états électroniques $N(0)$ contribuant à la supraconductivité. Or la température critique est liée à la densité électronique $N(0)$ par :

$$kT_C \approx \hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} \tag{6.1}$$

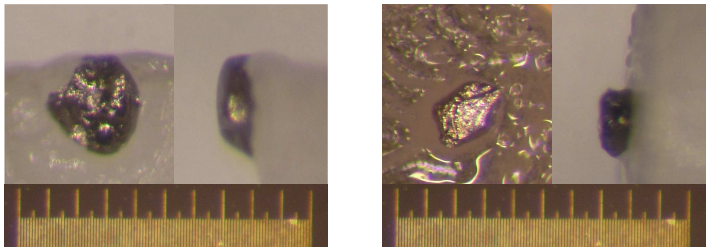
Cela pourrait expliquer la diminution de la température critique par rapport aux polycristaux. Par ailleurs, He et al. signalent qu'un défaut même faible d'atomes de Carbone a une influence directe sur la supraconductivité, allant même jusqu'à la faire disparaître pour $x \leq 0.9$ (x défini par MgC_xNi_3). La raison de cette disparition abrupte n'est pas connue. L'influence d'un défaut d'atomes de nickel n'a pas été étudié, mais pourrait éventuellement être liée à celle d'un défaut de carbone.

Échantillons étudiés

Les mesures de longueur de pénétration magnétique présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur deux échantillons, #A et #B, en photo figure 6.2. #A est un disque d'environ $300\,\mu m$ de diamètre sur $100\,\mu m$ d'épaisseur. #B, plus petit, a une forme parallépipédique qui reflète bien la structure cristalline cubique sous-jacente. Ses dimensions sont $210 \times 150 \times 100\,\mu m^3$.Ces deux échantillons ont aussi servi à mesurer l'aimantation locale (partie 6.3). Les résultats de chaleur spécifique présentés dans la partie suivante ont été obtenus pour des échantillons du même lot que #A et #B.

6.2 Caractérisation des échantillons par chaleur spécifique

La chaleur spécifique a été mesuré pour plusieurs monocristaux de $MgCNi_3$ par l'équipe de C. Marcenat (Institut Néel) en collaboration avec celle de J. Kacmarcik (CLTP, Slovaquie). L'article [53] en référence décrit leur premiers résultats.



(a) Echantillon A

FIGURE 6.2: *Photos par microscopie optique des monocristaux #A et #B de $MgCNi_3$ utilisés pour les mesures de longueur de pénétration magnétique et d'aimantation locale. L'échelle entière correspond à 1 mm.*

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour mesurer les échantillons de NbS_2, partie 5.1. La chaleur spécifique est mesurée par un *microcalorimètre alternatif*. Le chauffage est assuré par une diode lumineuse dont la puissance est apportée à l'échantillon via une fibre optique. Le principe du microcalorimètre consiste à appliquer une puissance de chauffage périodique sinusoïdale et de mesurer la réponse sinusoïdale sur la température de l'échantillon. Dans le régime de fréquence propre, la chaleur spécifique de l'échantillon est inversement proportionnelle à l'amplitude des oscillations en température. L'absence de contact entre le chauffage et l'échantillon (grâce à la fibre optique) réduit les contributions parasites à la chaleur spécifique. Cette technique ne donne accès qu'à la chaleur spécifique relative. Elle a par contre une très haute sensibilité, particulièrement bien adaptée pour mesurer des petits échantillons (de quelques centaines de microns de côté ici).

Leurs résultats sont présentés figure 6.3. Ils observent une transition étroite à $T_C = 5.9$ K$\pm$0.2 K indiquant une bonne homogénéité dans ces monocristaux. L'intensité du couplage électron-phonon peut être évaluée à partir du saut à la transition. En déterminant γ_n à partir des mesures dans l'état normal, ils obtiennent $\Delta C(T_C)/\gamma_n T_C[MgCNi_3] = 1.7 > 1.43$ qui est la valeur prédite en couplage faible. D'autre part, en réalisant l'ajustement de $\Delta C(T)$ à basse température avec un alpha-modèle (BCS avec le gap en paramètre), le gap supraconducteur est évalué à $2\Delta(0)/k_B T_C \approx 3.8$, supérieur à 3.52, la valeur BCS couplage faible. Leurs mesures suggèrent donc un couplage électron-phonon modéré dans $MgCNi_3$.

Ces résultats sont en très bon accord avec les mesures sur polycristaux réalisées jusqu'alors.

6.3 λ_0 par mesures d'aimantation locale

Klein et al. ont réalisé des mesures d'induction magnétique locale sur l'échantillon #A que nous avons mesuré en longueur de pénétration magnétique. Les résultats sont présentés figure 6.4. Leur dispositif est constitué d'un réseau de sondes de Hall, permettant la mesure du champ magnétique local en fonction du champ appliqué en plusieurs points à la surface de l'échantillon. Chaque sonde à une surface de 16x16 μm^2.

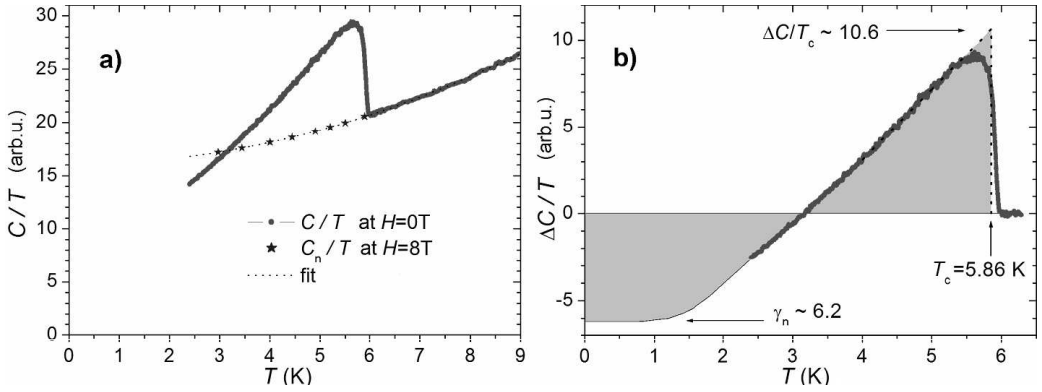


FIGURE 6.3: *Chaleur spécifique de monocristaux de la même provenance que #A et #B [53]. (a) Chaleur spécifique totale de l'échantillon en champ nul et background incluant la chaleur spécifique à l'état normal C_n, mesuré à 8T. (b) Chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur. La ligne en pointillés est déterminée par conservation de l'entropie autour de l'anomalie.*

Le champ de première pénétration de flux, H_p, peut être déduit à partir du champ rémanant en appliquant un champ magnétique extérieur H_a et en revenant à champ nul. Lorsque le champ H_a est inférieur à H_p (c'est à dire dans l'état Meissner), le champ rémanent reste alors nul. Dès que des vortex rentrent dans l'échantillon le champ rémanant augmente rapidement. Ce champ est relié à H_{c1} en fonction de la géométrie de l'échantillon. On trouve alors un premier champ critique à basse température de 12 mT.

H_{C1}(T) est relié à la valeur absolue de la longueur de pénétration $\lambda(T)$ d'après la relation $H_{C1}=(\Phi_0/4\pi\mu_0\lambda^2)\,ln\kappa$. Nous obtenons alors 2300Å. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans les poudres par µSR (2315Å [60]).

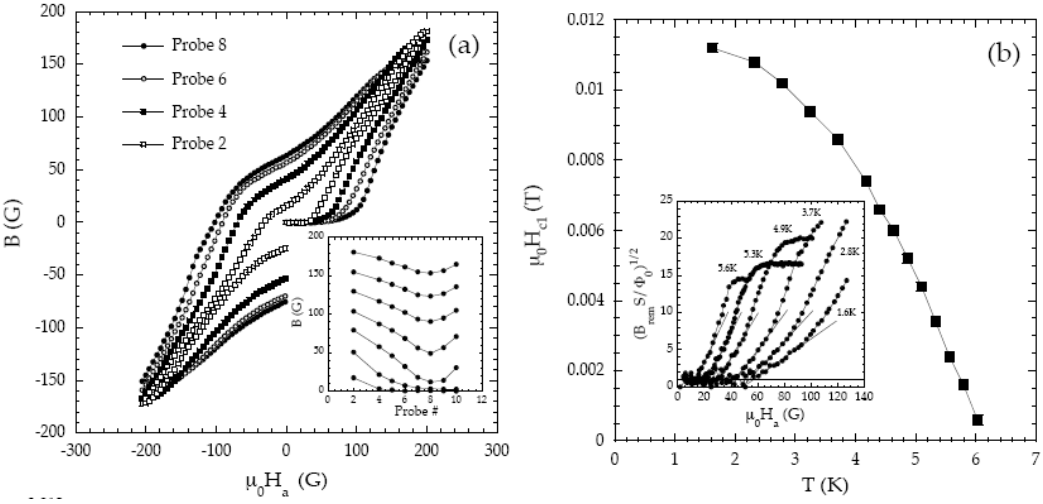


FIGURE 6.4: *Mesure d'induction de #A par réseau de sonde de Hall. A gauche, induction magnétique au niveau de chaque sonde en fonction du champ appliqué H_a. A droite, premier champ critique H_{c1} déduit des mesures de gauche. En insert $(B_{rem}S/\phi_0)^{1/2}$ est proportionnel à la longueur de pénétration λ.*

6.4 Longueur de pénétration : calibration

La longueur de pénétration magnétique a été mesurée pour l'échantillon A selon deux directions du champ magnétique appliqué, longitudinal et transverse. $MgCNi_3$ est isotrope, les deux mesures doivent donc donner le même résultat. la calibration n'est pas calculée de la même façon dans les deux cas car le champ démagnétisant est pris en compte dans la première mesure et négligeable dans la deuxième. La comparaison des deux résultats permet donc de vérifier la calibration. L'échantillon #B a été mesuré pour vérifier la reproductibilité du comportement observé dans #A. Il est plus petit, c'est pourquoi il a été mesuré en champ magnétique transverse pour avoir le maximum de signal.

Calibration des résultats en fréquence

Les variations de longueur de pénétration avec la température $\delta\lambda(T)$ sont proportionnelles aux variations de fréquence $\delta f(T)$ mesurées par la relation $\delta\lambda = R\delta f/\Delta f_0$. R est un facteur géométrique calculé à partir des dimensions de l'échantillon, Δf_0 correspond à la différence de fréquence de résonance du circuit en l'absence et en présence de l'échantillon (voir chapitre 3.2).

Les détails de la calibration sont regroupés dans le tableau 6.1. L'incertitude sur Δf_0 est due à la soustraction de la contribution du porte-échantillon. Elle est évaluée à $400 \pm 100\,Hz$. Cette incertitude de 100 Hz doit être comparée à la contribution de l'échantillon, qui est de 3800 Hz dans le cas de la deuxième mesure tableau 6.1.

Pour les autres mesures, Δf_0 peut être évalué plus précisément. Les variations de fréquence *en température* à l'état normal sont nulles : l'épaisseur de peau δ est plus grande que la dimension de l'échantillon dans la direction de pénétration du champ : $\delta > épaisseur(\#A)$ et $\delta > diamètre(\#B)$. Ainsi, le saut de fréquence Δf_{trans} à la transition supraconductrice correspond à la pénétration du champ dans tout le volume de l'échantillon, c'est à dire $\Delta f_{trans} = \Delta f_0$. (A basse température, l'échantillon est supposé écranter complètement le champ : la faible pénétration caractérisée par λ_0 est négligeable devant le volume de l'échantillon). La mesure de Δf_{trans} est plus précise car elle ne porte pas l'incertitude sur la contribution du porte-échantillon. C'est pourquoi Δf_0 est déterminé plus précisément pour la première et la troisième mesure calibrée tableau 6.1.

Le facteur R est calculé à partir des expressions présentées dans la partie *3.2.*

	Δf_0 [Hz]	R [μm]	G [A/Hz]
Sample A H//	1740	35	201
Sample A H⊥	3800	44	115
Sample B H⊥	1630	29	181

TABLE 6.1: *Calibration des mesures de longueur de pénétration magnétique. Δf_0 : variation de fréquence mesurée à l'extraction, R : dimension caractéristique, G : coefficient de calibration. R et G sont calculés par la méthode décrite chapitre 3.2.*

Comparaison des trois mesures

Les trois courbes $\delta\lambda(T)$ obtenues sont comparées figure 6.5 entre $T_{min} = 0.5\,K$ et $4\,K$. La mesure #A en champ transverse, présente un léger décalage qui est corrigé en multipliant $\delta\lambda(T)$ par 0.8 sur la figure de droite. Cet écart doit être du à l'incertitude sur la calibration. La dépendance en température est similaire pour les trois courbes.

Ceci montre une bonne reproductibilité des mesures que ce soit sur deux échantillons différents ou que différentes zones du même échantillon soit sondées.

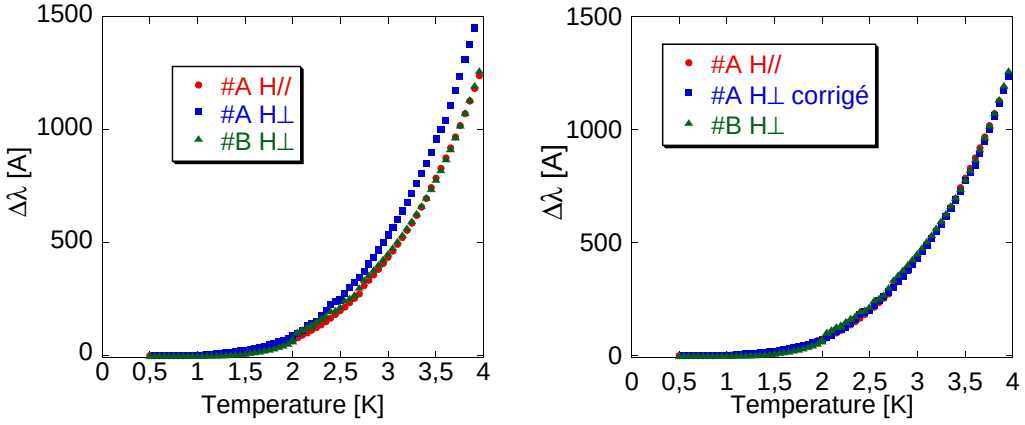


FIGURE 6.5: *Vérification de la calibration $\delta f \rightarrow \delta\lambda$ par comparaison des mesures réalisées : à gauche, $\delta\lambda(T)$ à $T < 4$ K pour les deux échantillons mesurés #A et #B. #A a été mesuré deux fois, en champ longitudinal puis transverse. A droite, correction du facteur de calibration des mesures de #A en champ transverse, par un facteur 0.8. Les trois mesures présentent une dépendance en température analogue : même courbure ; amplitude identique, à l'incertitude calculée du facteur de calibration près.*

Rappelons ici que l'erreur sur le facteur de calibration implique principalement une incertitude (du même ordre) sur la valeur absolue de la longueur de pénétration magnétique, $\lambda(0)$. Le gap domine de la *dépendance en température* $\lambda(T)$.

6.5 Symétrie d'appariement

Comme nous l'avons vu section (2.1), la structure du gap peut être déterminée directement à partir du comportement de $\delta\lambda(T)$ à basse température : si le gap Δ est ouvert sur toute la surface de Fermi, la dépendance en température est exponentielle :

$$\delta\lambda(T) = \lambda_0\sqrt{\frac{\pi\Delta}{2T}}exp(-\frac{\Delta}{T})$$

Si par contre le gap est d-wave, $\delta\lambda(T) \propto T$ ou $\delta\lambda(T) \propto T^2$ (influence des impuretés [39]).

Prozorov et al. ont mesuré la longueur de pénétration magnétique de $MgCNi_3$, avec la même technique expérimentale (circuit résonant alimenté par une diode

tunnel) mais sur des échantillons polycristallins [**?**]. Ils observent une dépendance en température quadratique à T < 1.7 K.

Leurs résultats sont reproduits figure 6.6 et comparés aux nôtres sur le monocristal #A. Les données sont exprimées en variations de fréquence δf normalisée par la variation totale Δf_0, proportionnelle à $\delta\lambda(T)$: $\delta\lambda(T)/R = \delta f(T)/\Delta f_0$. Le facteur de calibration R n'est pas connu pour les données de Prozorov, les données ont donc été multipliées sur la figure par un facteur 0.1 pour que les courbes apparaissent à la même échelle. Notons que l'amplitude des variations $\delta f/\Delta f_0$ sont nettement plus importante dans le cas de la mesure de poudre de Prozorov (multiplication par 0.1) car le facteur R correspond en première approximation au rapport surface/volume, plus grand dans le cas d'une poudre.

Nous nous intéressons ici uniquement à la dépendance en température qualitative de $\delta\lambda$.

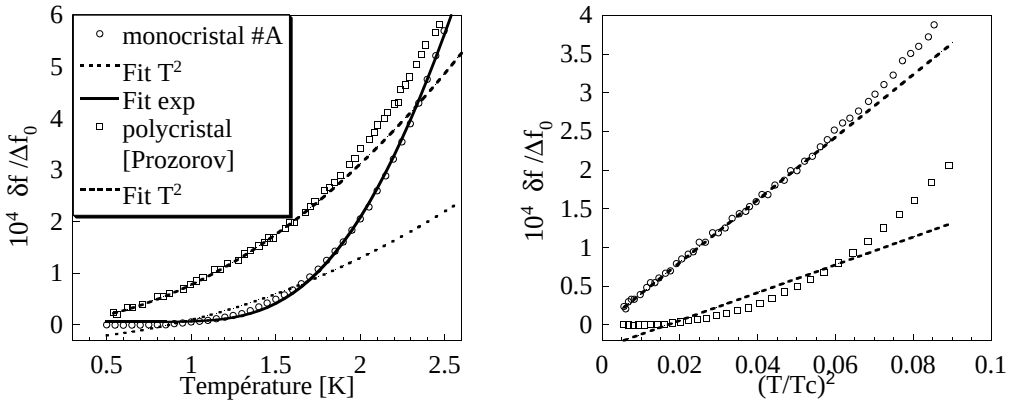


FIGURE 6.6: *Comportement de $\delta\lambda(T)$ à basse température : échantillon #A (cercles rouges) comparé au polycristal (triangles bleus) de [**?**]. #A gauche, l'ajustement quadratique décrit bien les mesures sur polycristaux mais ne convient pas pour le monocristal #A. Par contre, l'ajustement BCS exponentiel est excellent. A droite, les mêmes données sont tracées en fonction de T^2 avec les ajustements quadratiques.*

On peut remarquer tout de suite la nette différence de courbure entre les deux mesures. L'ajustement quadratique décrit bien les données du polycristal jusqu'à $1.7\,K$, mais il est incapable de rendre compte de la courbure des mesures sur monocristaux, même en se limitant à la même gamme de température. La figure 6.6b présente les mêmes courbes, tracée cette fois en fonction de T^2 avec les mêmes ajustements, devenus linéaires sur ce graphe.

En revanche, l'ajustement exponentiel décrit très bien les mesures sur le monocristal #A.

La figure 6.6 met en évidence le résultat principal de cette étude : $\delta\lambda(T)$ a un comportement nettement exponentiel à basse température, compatible avec un gap s-wave : ouvert sur toute la surface de Fermi.

Le comportement quadratique des mesures précédentes doit être dû à des inhomogeneités, fréquentes pour les échantillons polycristallins.

6.6 Amplitude du gap et température critique

Pour aller au delà de ce résultat il est nécessaire de réaliser une analyse plus quantitative de la valeur du gap et de la comparer à la température critique pour comparer le ratio obtenu Δ_0/T_c et le comparer avec d'autres techniques expérimentales. Nous allons montrer que nos résultats expérimentaux sont compatibles avec un gap de 9K-13K mais que des inhomogénéités macroscopiques pourraient induire des comportements étranges de la densité superfluide vers la transition.

6.6.1 Détermination de l'amplitude du gap

Ajustement à basse température La figure 6.7 présente les courbes $\delta\lambda(T)$ obtenus pour #A et #B jusqu'à 2.5K ajustés avec l'expression exponentielle. Le gap Δ et la valeur à température nulle λ_0 sont les paramètres de l'ajustement. La courbe obtenue avec #B présente une anomalie de 15Å à 2K. Nous avons vérifié qu'elle n'était pas due à un problème expérimental : elle provient bien du signal de l'échantillon.

L'ajustement est satisfaisant pour les deux mesures de #A, quoique qu'il présente un léger décalage de quelques Å vers 1.5K. On obtient un gap d'amplitude $\Delta = 10.9K$. La longueur de pénétration à température nulle déterminée par l'ajustement est $\lambda_0 = 5700$Å. Pour #B, l'ajustement est moins bon du fait de l'anomalie à 2K. On obtient tout de même un gap $\Delta = 10.3K$ avec la valeur à T=0 $\lambda_0 = 5100$Å, du même ordre que les valeurs déterminées à partir des résultats sur #A.

La valeur de λ_0 est deux fois plus grande que celle mesurée d'après les mesures d'aimantation locale (2500 Å). Nous avons vu partie 3.2 que cette approximation exponentielle permet de déterminer le gap avec précision, mais induit une erreur importante sur λ_0, qui dépend de la gamme de température de l'ajustement. Cette erreur d'un facteur 2 correspond à un ajustement sur la gamme 0 - 0.5T_c. Ici l'ajustement est réalisé jusqu'à 2.5K, tout se passe donc comme si la température critique était de 5K environ.

D'autre part, l'anomalie observée dans les résultats sur #B pourrait être due à une distribution de gap d'amplitudes légèrement différente. Sur la même figure, un ajustement est réalisée pour décrire indépendamment la courbure en dessous et au dessus de l'anomalie. Les deux ajustements obtenus sont très bons sur leur gamme de température, et les valeurs de gap déduites sont 9K et 12K. Ce comportement semble mettre en évidence des inhomogénéités au sein de l'échantillon. Si ce comportement était intrinsèque on s'attendrait à un comportement identique à celui observé dans un supraconducteur multibandes (voir chapitre 2), qui ne peut présenter d'anomalies de ce type. Rappelons que lorsque la température augmente, la longueur de pénétration augmente et le volume d'échantillon sondé n'est plus exactement le même. Ce changement de volume est faible (il correspond à la surface sondé multiplié par les quelques dizaines d'angströms de variation de $\delta\lambda$ entre 1K et 2K). Cependant, il pourrait expliquer une petite anomalie de la courbe, si ce nouveau volume a des propriétés différentes.

La figure présente aussi l'encadrement de la courbe obtenue à partir de l'échantillon #A, par les dépendances en températures théoriques associées aux mêmes gaps 9K

et 12K. La courbure des résultats expérimentaux $\delta\lambda(T)$ est comprise entre celle des deux courbes théoriques.

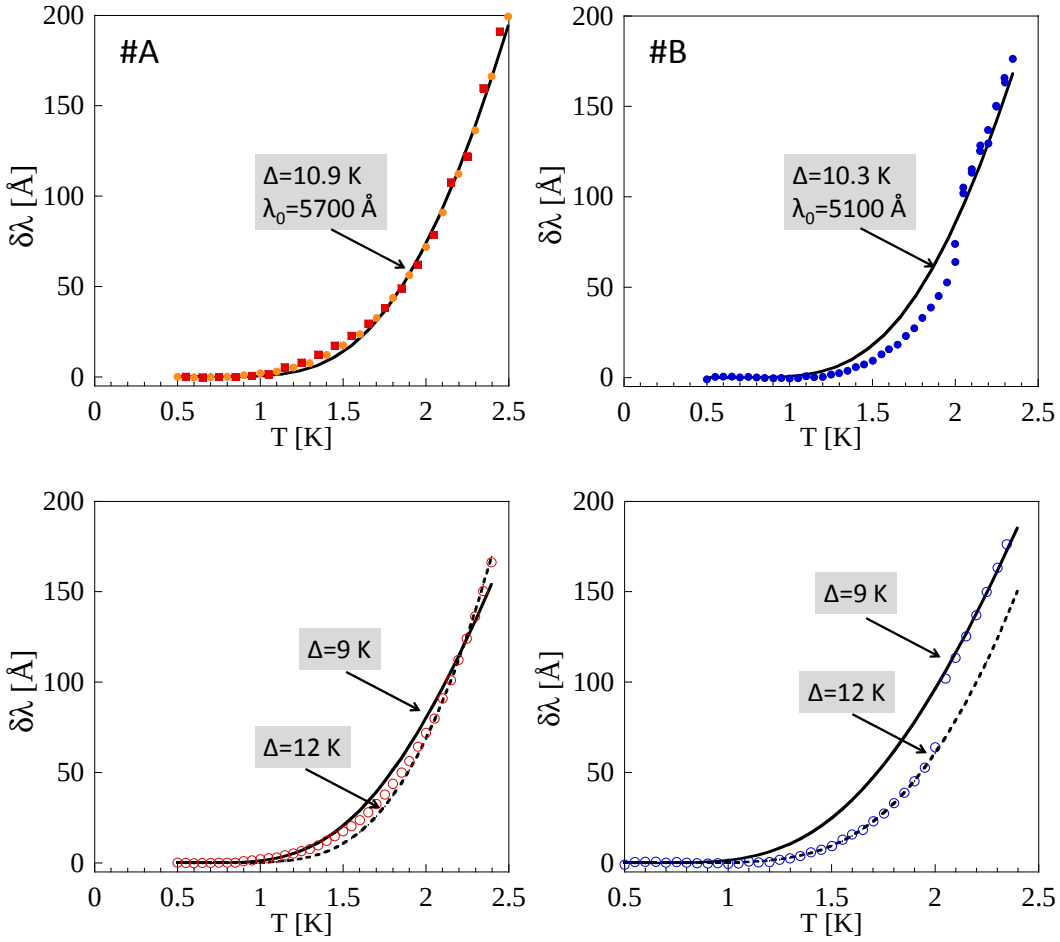


FIGURE 6.7: *$\delta\lambda(T)$ à $T < 2.5$ K des monocristaux #A et #B de $MgCNi_3$ avec l'approximation BCS basse température. Les valeurs des deux paramètres Δ et λ_0 obtenues sont indiqués sur chaque graphe.*

Les ajustements réalisés à partir de l'approximation à basse température de $\delta\lambda(T)$ mettent en évidence un gap d'amplitude comprise entre 9K et 12K. D'après nos résultats, les échantillons semblent posséder une distribution de gap autour de la valeur dominante Δ =10.5K.

Nous verrons partie suivante que cette hypothèse d'inhomogénéités semble se confirmer lorsque l'on étudie la dépendance en température proche de la transition.

L'amplitude du gap obtenu $\Delta = 10.5 \pm 1.5K$ est en accord avec ceux obtenus par d'autres techniques expérimentales, comme la RMN par Singer et al.[94] (Δ =10.5K) et les mesures de chaleur spécifique et de spectroscopie tunnel par Kinoda et al. [34] ($\triangle$ =13K).

6.6.2 Détermination de la température critique

La température critique peut être déterminée à partir de plusieurs critères (voir partie 3.2). La longueur de pénétration diverge à la transition, nous pouvons donc caractériser la divergence dans le pic de la dérivée de $\delta\lambda$. nous appelons cette température $T*$. Ce critère ne permet pas de déterminer la température critique en volume, puisque nous avons vu que l'écrantage diverge pour une très faible densité d'électrons appariés : des inhomogénéités même faibles peuvent produire une surévaluation de T_c. Il permet par contre de caractériser la largeur de transition. Un critère plus adéquat est d'exprimer les résultats de longueur de pénétration en terme de densité superfluide normalisée : $\rho_S = 1/(1 + \delta\lambda/\lambda_0)^2$, et de déterminer la température à laquelle la densité superfluide s'annule. Les mesures de $MgCNi_3$ présentent une transition relativement large, c'est pourquoi cette partie est consacrée à la détermination de T_c.

Température T* à partir de la dérivée de $\delta\lambda$ Les résultats de longueur de pénétration $\delta\lambda(T)$ vers la transition (entre 5K et 8K) pour les deux mesures de l'échantillon #A et la mesure de l'échantillon #B sont présentés figure 6.8, ainsi que sa dérivée en fonction de T. La température $T*$ est déterminée à partir du pic de la dérivée : il est 6.8K pour les deux mesures de #A avec une largeur à mi hauteur de 0.3K. La dérivée de la courbe obtenue pour #B est plus large, 0.6K, et présente deux pics à 6.2K et 6.6K. L'échantillon #B présente donc non seulement une température T* plus basse, mais aussi l'écrantage se développe dans l'échantillon de façon inhomogène, conformément à ce que nous avons vu sur les résultats à basse température. L'échantillon #A par contre présente un pic de transition classique, et le résultat est similaire quel que soit la direction du champ, autrement dit il ne dépend pas de la zone de l'échantillon sondé. L'échantillon semble donc homogène. Les résultats à la transition, à partir de la courbe de la densité superfluide, ne supportent pourtant pas cette conclusion.

Température critique à partir de la densité superfluide La densité superfluide entre 4.5K et 7K est tracée figure 6.9 à partir des mesures de #A (en champ longitudinal), en prenant la valeur $\lambda_0 = 2500\,\text{Å}$ déterminée par les mesures d'aimantation locale. L'incertitude sur la calibration induit la même incertitude sur λ_0, c'est pourquoi la densité superfluide est aussi tracée pour $\lambda_0 \pm 20\%$. Les courbes sont d'ordinaire pratiquement linéaire proche de T_c, et la température critique peut être estimée aisément. Ce n'est pas le cas ici : la pente de la courbe diminue à proximité de zéro. Ce comportement à $T \approx T_c$ ne correspond à aucune dépendance en température attendue théoriquement, il est de plus relativement différent entre les différentes mesures (on pourra comparer les trois mesures plus loin, figure 6.10). Les échantillons présentent vraisemblablement des inhomogénéités qui induisent une transition progressive vers l'état supraconducteur.

Nous avons vu figure 6.8 que la majeure partie du volume de l'échantillon #A est écranté entre 6.8K et 6.6K. Les inhomogénéités observées ici sont donc sur la petite épaisseur λ_0, contrairement par exemple au double pic de la dérivée de $\delta\lambda$ pour l'échantillon #B, qui nous informe plutôt sur l'homogénéité en volume.

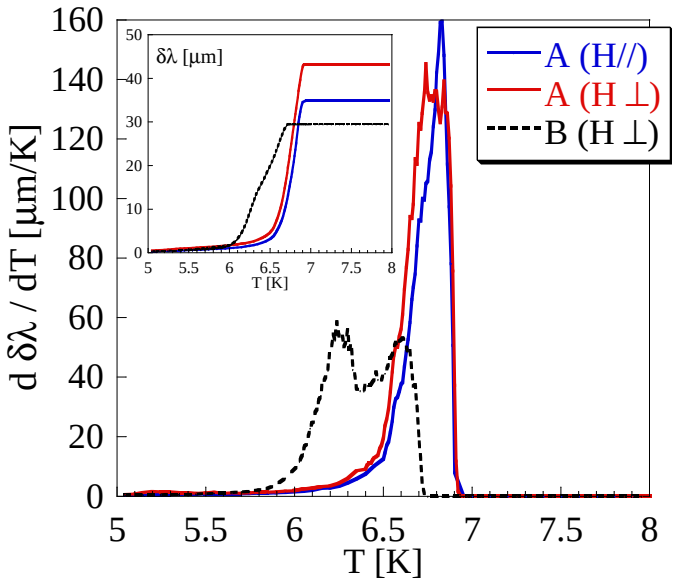


FIGURE 6.8: *Détermination de T* : dérivée de la longueur de pénétration en fonction de la température pour les deux mesures de l'échantillon #A et celle de l'échantillon #B. En insert : transition observée directement sur les courbes de longueur de pénétration.*

La température critique obtenue par chaleur spécifique est $T_C = 5.9$ K$\pm$0.2 K. La figure 6.9 présente une extrapolation possible de la courbe $\tilde{\rho}_S$ permettant d'obtenir la même température critique. Cela dit, l'échantillon présente vraisemblablement une distribution de T_C, et la température critique qu'il nous faudrait déterminer est celle qui domine les résultats à basse température. De plus, la chaleur spécifique a été mesuré sur des échantillons, du même lot, mais différent de ceux qui ont été mesuré par longueur de pénétration et aimantation locale. De récentes mesures (non présentées) de chaleur spécifique ont montré que d'autres échantillons du lot possèdent une température critique différente.

La température critique déterminée par aimantation locale sur les mêmes échantillons est 6.3K. Deux explications sont possibles :

- les inhomogénéités qui produisent une diminution de T_C sont situés vers la surface. Les mesures d'aimantation locale, sensible à l'échantillon entier, déterminent la température critique en volume.

- l'incertitude sur les mesures d'aimantation locale , en particulier pour l'apparition et la disparition des vortex à H_{c1} dans ces échantillons pourrait être assez importante pour produire une incertitude de quelques centaines de mK sur la transition.

La transition mesurée par longueur de pénétration présente donc une distribution de température critique probablement associées à des inhomogénéités vers la surface des échantillons.

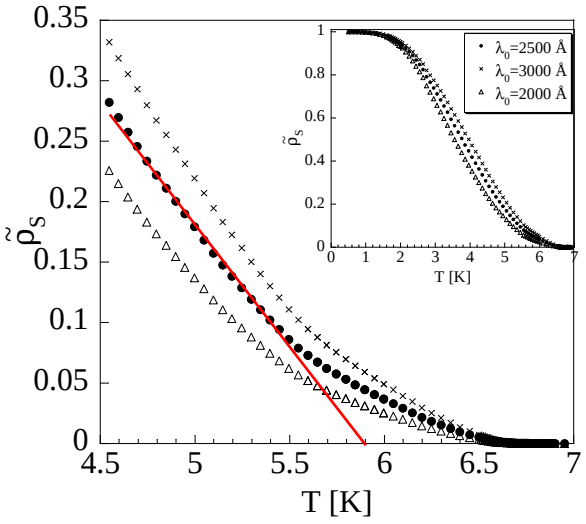


FIGURE 6.9: *Température critique déterminée à partir de la courbe de la densité superfluide, pour plusieurs valeurs de* λ_0 *(*λ_0 *=2500Å*$\pm$*20%)*

6.6.3 Ajustement sur toute la gamme de température

La densité superfluide normalisée est directement obtenue à partir des résultats de $\delta\lambda(T)$ d'après la relation :

$$\frac{\rho(T)}{\rho(0)} = \left(\frac{\lambda(0)}{\lambda(T)}\right)^2 = \frac{1}{1+\delta\lambda(T)/\lambda(0)} \tag{6.2}$$

la figure 6.10 présente les trois courbes expérimentales $\delta\lambda(T)$ exprimées en terme de densité superfluide normalisée avec $\lambda(0) = 2500$Å.

Cet ajustement est difficile a réaliser ici, car la température critique n'est pas déterminée précisément. Si par exemple on choisit T_c=6.3K, température déterminée par l'aimantation locale, on voit que la densité superfluide BCS pour un gap 1.76 T_c ne décrit pas du tout les résultats expérimentaux. En revanche, l'ajustement est bon jusqu'à 4.5 K si l'on choisit T_c=5.2K. Cette température critique expliquerait de plus le fait que λ_0 soit largement surévaluée sur l'ajustement à basse température réalisée jusqu'à 2.5K.

L'inhomogénéité de la transition nous empêche de déterminer l'amplitude du gap avec précision. Sur la figure, un ajustement avec un gap $\Delta_0 = 1.9T_c$ (celui déterminé par chaleur spécifique) est présenté : si T_c est supposé égal à 6.3K, la courbe est loin de la courbe expérimentale. Si par contre on choisit T_c=5.2K, l'ajustement est satisfaisant jusqu'à 4K. L'incertitude sur la température critique induit une incertitude sur le ratio Δ/kT_c.

Il est intéressant de comparer la distribution de gap à celle de la température critique. Nous avons vu d'après l'ajustement à basse température que le gap est compris entre 9K et 12K. Si la dépendance en température de ces gaps suivent indépendamment la dépendance en température BCS, alors la température critique associée est $\Delta/1.76$. La distribution de température critique serait alors comprise entre 5.1K et 6.8K. Cette distribution correspond bien à celle observée expérimentalement.

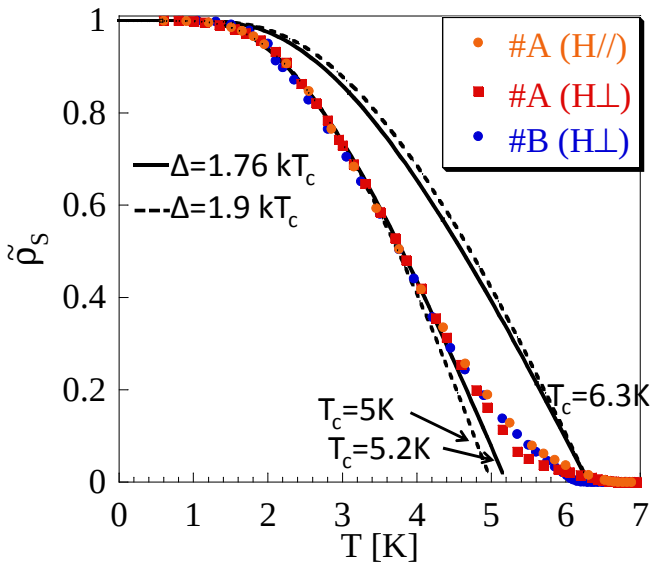


FIGURE 6.10: *Ronds, carrés, triangle : densité superfluide normalisée calculée à partir des mesures $\delta\lambda(T)$. Courbe continue (pointillées) : densité superfluide théorique BCS couplage faible $\Delta = 1.76\,T_C$ (couplage fort $\Delta = 1.9\,T_C$) dans le cas où la température critique est celle déterminée par aimantation locale (6.3K) et dans le cas où la température critique est un paramètre libre de l'ajustement.*

Conclusion et perspectives

Deux échantillons monocristallins de $MgCNi_3$ ont été mesurés pour la première fois par longueur de pénétration magnétique. Le résultat essentiel est un comportement exponentiel de $\lambda(T)$ à basse température, signature d'un gap ouvert sur toute la surface de Fermi, en fort désaccord avec les mesures de Prozorov et al. sur des poudres polycristallines.

La longueur de pénétration à température nulle déduite des mesures d'aimantation locale sur les mêmes monocristaux est de 2500Å, en parfait accord avec les mesures obtenues à ce jour sur les polycristaux. L'amplitude du gap estimé à partir des ajustements à basse température est de $10.5 \pm 1.5K$.

En revanche il est difficile de conclure sur le rapport Δ/kT_c car des inhomogénéités macroscopiques induisent une incertitude trop importante sur la détermination de la température critique de la zone d'échantillon sondé aux plus basses température. Une étude plus poussée pour obtenir des échantillons homogènes doit être poursuivie.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse je me suis consacrée à l'étude de supraconducteurs exotiques, en particulier les dichalcogénides 2H-$NbSe_2$ et 2H-NbS_2, par mesure de longueur de pénétration magnétique. Le dispositif expérimental était déjà mis en place à mon arrivée ; il a été entièrement refaçonné durant ces trois années, avec en particulier l'ajout d'un dispositif d'extraction de l'échantillon à froid. Il est monté sur une canne de mesure à hélium 3 pompé permettant d'atteindre 0.5K ; l'adaptation sur cryostat à dilution est en cours.

La longueur de pénétration magnétique, reliée uniquement à la densité superfluide, permet de sonder le gap supraconducteur. C'est aussi une sonde directionnelle : dans le cas des composés anisotropes $NbSe_2$ et NbS_2, certains feuillets de la surface de Fermi, et donc leurs gaps, peuvent être mesurés séparément selon la direction du champ appliqué. La technique expérimentale, basée sur un oscillateur LC alimenté par une diode tunnel, permet de mesurer les variations de longueur de pénétration à l'état Meissner avec une précision de l'ordre de l'angström. Nous avons ainsi mesuré précisément la dépendance en température de la longueur de pénétration de $NbSe_2$ et NbS_2 selon les deux directions cristallines principales, jusqu'à $T=T_C/12$. L'analyse des résultats a ensuite permis d'étudier la structure de gap associée aux feuillets cylindriques présents dans les deux composés.

Nos résultats montrent un comportement remarquablement similaire de la densité superfluide $\rho(T)$ dans $NbSe_2$ et NbS_2, suggérant

i) une supraconductivité exotique similaire dans les deux composés

ii) que l'onde de densité de charge n'influence pas le mécanisme de la supraconductivité dans $NbSe_2$.

Remarquons que la mise en évidence de propriétés supraconductrices exotiques analogues est rare. Cette similitude de comportement entre les deux composés, obtenus pour plusieurs échantillons de lots différents, est un résultat fort : il signale un mécanisme supraconducteur exotique robuste, peu dépendant de la pureté des échantillons et surtout de l'anisotropie de la densité électronique dans le plan (du fait de l'onde de densité de charge dans $NbSe_2$). Ce résultat suggère aussi que les propriétés supraconductrices sont contrôlées principalement par les électrons des atomes de niobium.

Nos résultats sont compatibles soit avec une supraconductivité multibande entre feuillets cylindriques, soit avec un gap anisotrope dans le plan.

L'analyse des résultats de longueur de pénétration couplée à celle des mesures de STM/S sur les mêmes échantillons de NbS_2 semblent favoriser la supraconductivité

multibande.

D'après nos résultats, le mécanisme à l'origine de la supraconductivité multibandes ne peut être dû simplement à de fortes différences de couplage intrabande, comme dans le cas du composé modèle MgB_2. Ce mécanisme reste donc à déterminer.

D'après nos résultats, l'onde de densité de charge n'a pas d'influence sur la supraconductivité de $NbSe_2$. Elle ne semble donc pas être *la cause* du caractère exotique ; on peut remarquer toutefois que, vu le nombre de supraconducteurs exotiques présentant une onde de densité, le caractère exotique de la supraconductivité et l'apparition d'une onde de densité de charge pourraient être *deux conséquences possibles* d'une même cause sous-jacente qui n'a pas encore été étudiée.

Par ailleurs, les premières mesures de longueur de pénétration sur des monocristaux $MgCNi_3$, supraconducteur présentant de fortes fluctuations magnétiques, sont présentées. Contrairement aux résultats de longueur de pénétration publiés à ce jour, nos mesures sont compatibles avec un appariement supraconducteur conventionnel dans ce composé.

Bibliographie

[1] D. T. Adroja, A. D. Hillier, J.-G. Park, E. A. Goremychkin, K. A. McEwen, N. Takeda, R. Osborn, B. D. Rainford, and R. M. Ibberson. Probing the vortex state of $PrRu_4Sb_{12}$ through muon spin rotation and relaxation. *Phys. Rev. B*, 72(18) :184503, 2005.

[2] P.W. Anderson. Theory of dirty superconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 11(1-2) :26, September 1959.

[3] Ryan L. Barnett, Anatoli Polkovnikov, Eugene Demler, Wei-Guo Yin, and Wei Ku. Coexistence of Gapless Excitations and Commensurate Charge-Density Wave in the 2H Transition Metal Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2) :026406, 2006.

[4] Romain Bel, Kamran Behnia, and Helmuth Berger. Ambipolar Nernst Effect in $NbSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 91(6) :066602, Aug 2003.

[5] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions : Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B*, 25(7) :4515, Apr 1982.

[6] Etienne Boaknin, M. A. Tanatar, Johnpierre Paglione, D. Hawthorn, F. Ronning, R. W. Hill, M. Sutherland, Louis Taillefer, Jeff Sonier, S. M. Hayden, and J. W. Brill. Heat Conduction in the Vortex State of $NbSe_2$: Evidence for Multiband Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 90(11) :117003, Mar 2003.

[7] S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, A. N. Yaresko, V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, R. Schuster, B. Büchner, R. Weber, R. Follath, L. Patthey, and H. Berger. Pseudogap and Charge Density Waves in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 100(19) :196402, 2008.

[8] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod, and N. E. Phillips. Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB_2. *Europhys. Lett.*, 56(6) :856, 2001.

[9] Ernst Helmut Brandt. Thin superconductors in a perpendicular magnetic ac field. II. Circular disk. *Phys. Rev. B*, 50(6) :4034, Aug 1994.

[10] F. D. Callaghan, M. Laulajainen, C. V. Kaiser, and J. E. Sonier. Field Dependence of the Vortex Core Size in a Multiband Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 95(19) :197001, 2005.

[11] A. Carrington and F. Manzano. Magnetic penetration depth of MgB_2. *Physica C*, 385(1-2) :205, March 2003.

[12] A. H. Castro Neto. Charge Density Wave, Superconductivity, and Anomalous Metallic Behavior in 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 86(19) :4382, May 2001.

[13] H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, L. Patthey, H. Berger, and L. Forró. Evidence for an Excitonic Insulator Phase in 1T-$TiSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 99(14) :146403, 2007.

[14] R G Chambers. The Kinetic Formulation of Conduction Problems. *Proc. Roy. Soc.*, 1952.

[15] B.S. Chandrasekhar and D. Einzel. The superconducting penetration depth from the semiclassical model. *Ann. Phys.*, 505 :535, 1993.

[16] B. P. Clayman and R. F. Frindt. The superconducting energy gap of $NbSe_2$. *Solid. State Comm.*, 9(22) :1881, November 1971.

[17] C Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mecanique Quantique*. 1997.

[18] R Corcoran, P Meeson, Y Onuki, P A Probst, M Springford, K Takita, H Harima, G Y Guo, and B L Gyorffy. Quantum oscillations in the mixed state of the type II superconductor 2H-$NbSe_2$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 6(24) :4479, 1994.

[19] Romain Danneau. *Dynamique et structure d'une onde de densite de charge*. PhD thesis, Centre de Recherches sur les Tres Basses Temperatures (CNRS) / Institut Laue Langevin, 2003.

[20] S. V. Dordevic, D. N. Basov, R. C. Dynes, and E. Bucher. Anisotropic electrodynamics of layered metal 2H-$NbSe_2$. *Phys. Rev. B*, 64(16) :161103, Sep 2001.

[21] C-H Du, W J Lin, Y Su, B K Tanner, P D Hatton, D Casa, B Keimer, J P Hill, C S Oglesby, and H Hohl. X-ray scattering studies of 2H-$NbSe_2$, a superconductor and charge density wave material, under high external magnetic fields. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12(25) :5361, 2000.

[22] C. Egloff, A. K. Raychaudhuri, and L. Rinderer. Penetration of a magnetic field into superconducting lead and lead-indium alloys. *J. Low Temp. Phys.*, 52(1) :163, July 1983.

[23] J. M. Eliashberg. *Soviet Phys. JETP*, 11 :696, 1960.

[24] W. Fisher and M. Sienko. Stoichiometry, structure, and physical properties of niobium disulfide. *Inorg. Chem.*, 19 :39, 1980.

[25] J. Fletcher. *Penetration depth and de Haas van Alphen studies of MgB_2*. PhD thesis, 2005.

[26] J. D. Fletcher, A. Carrington, P. Diener, P. Rodiere, J. P. Brison, R. Prozorov, T. Olheiser, and R. W. Giannetta. Penetration Depth Study of Superconducting Gap Structure of 2H-$NbSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 98(5) :057003, 2007.

[27] R.H. Friend and A.D. Yoffe. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides. *Adv. Phys.*, 36 :1, 1987.

[28] R F Frindt, R B Murray, A D Yoffe, and G D Pitts. Anisotropy in the resistivity of $NbSe_2$ with pressure. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5 :L154, 1972.

[29] H. Frohlich. *Proc. Roy. Soc.*, page A223, 1954.

[30] A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, and M. Ausloos. Charge- and spin-density waves in existing superconductors : competition between Cooper pairing and Peierls or excitonic instabilities. *Physics Reports*, 367(6) :583, September 2002.

[31] P. L. Gammel, D. A. Huse, R. N. Kleiman, B. Batlogg, C. S. Oglesby, E. Bucher, D. J. Bishop, T. E. Mason, and K. Mortensen. Small angle neutron scattering study of the magnetic flux-line lattice in single crystal 2H-$NbSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 72(2) :278, Jan 1994.

[32] P. Garoche, J. J. Veyssié, P. Manuel, and P. Molinié. Experimental investigation of superconductivity in 2H-$NbSe_2$ single crystal. *Solid. State Comm.*, 19(5) :455, July 1976.

[33] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D. X. Thanh, J. Klein, S. Miraglia, D. Fruchart, J. Marcus, and Ph. Monod. Two-Gap State Density in MgB_2 : A True Bulk Property Or A Proximity Effect ? *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :177008, Oct 2001.

[34] Yong Zhao Masato Murakami Naoki Koshizuka Go Kinoda, Masato Nishiyama and Tetsuya Hasegawa. Tunneling Spectroscopy of Non-Oxide Perovskite Superconductor $MgCNi_3$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 :L1365, 2001.

[35] F. Gross, B. S. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Andres, P. J. Hirschfeld, H. R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, and J. L. Smith. Anomalous temperature dependence of the magnetic field penetration depth in superconducting UBe_13. *Z. Phys. B*, 64(2) :175, June 1986.

[36] I. Guillamon, H. Suderow, S. Vieira, L. Cario, P. Diener, and P. Rodière. Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS_2. *Phys. Rev. Lett.*, 101(16) :166407, 2008.

[37] F. Gygi and M. Schluter. Angular band structure of a vortex line in a type-II superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 65(14) :1820, Oct 1990.

[38] Y. Hamaue and R. Aoki. Effects of Organic Intercalation on Lattice Vibrations and Superconducting Properties of 2H-NbS_2. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55 :1327, 1986.

[39] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, Ruixing Liang, and Kuan Zhang. Precision measurements of the temperature dependence of lambda in $YBa_2Cu_3O_6.95$: Strong evidence for nodes in the gap function. *Phys. Rev. Lett.*, 70(25) :3999, Jun 1993.

[40] Nobuhiko Hayashi, Masanori Ichioka, and Kazushige Machida. Star-Shaped Local Density of States around Vortices in a Type-II Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 77(19) :4074, Nov 1996.

[41] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava. Superconductivity in the non-oxide perovskite $MgCNi_3$. *Nature*, 411(6833) :54, May 2001.

[42] R. Heid, B. Renker, H. Schober, P. Adelmann, D. Ernst, and K.-P. Bohnen. Phonon spectrum and soft-mode behavior of $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 69(9) :092511, Mar 2004.

[43] M. Heritier. *Magnétisme et Supraconductivité*. cours de Master 2 Physique de la matière condensée, Université Paris Sud, 2005.

[44] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak. Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid. *Phys. Rev. Lett.*, 62(2) :214, Jan 1989.

[45] H. F. Hess, R. B. Robinson, and J. V. Waszczak. Vortex-core structure observed with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 64(22) :2711, May 1990.

[46] H. F. Hess, R. B. Robinson, and J. V. Waszczak. STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice. *Physica B*, 169(1-4) :422, February 1991.

[47] A. Yu. Ignatov, S. Y. Savrasov, and T. A. Tyson. Superconductivity near the vibrational-mode instability in $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 68(22) :220504, Dec 2003.

[48] K. Iwaya, T. Hanaguri, A. Koizumi, K. Takaki, A. Maeda, and K. Kitazawa. Electronic state of $NbSe_2$ investigated by STM/STS. *Physica B*, 329-333(Part 2) :1598, May 2003.

[49] M. D. Johannes and I. I. Mazin. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals. *Phys. Rev. B*, 77(16) :165135, 2008.

[50] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and C. A. Howells. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in $NbSe_2$. *Phys. Rev. B*, 73(20) :205102, 2006.

[51] R. E. Jones, H. R. Shanks, D. K. Finnemore, and B. Morosin. Pressure Effect on Superconducting $NbSe_2$ and NbS_2. *Phys. Rev. B*, 6(3) :835, Aug 1972.

[52] D. Jérome, A. J. Grant, and A. D. Yoffe. Pressure enhanced superconductivity in $NbSe_2$. *Solid. State Comm.*, 9(24) :2183, December 1971.

[53] J. Kacmarcik, Z. Pribulova, P. Samuely, C. Marcenat, T. Klein, D. J. Jang, H. G. Lee, H. S. Lee, and S. I. Lee. AC Microcalorimetry of Superconducting $MgCNi_3$ Single Crystals. *Act. Phys. Polonica*, 113 :363, 2008.

[54] T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, T. Hanaguri, M. Nohara, and H. Takagi. Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity. *Nat. Phys.*, 3(10) :720, October 2007.

[55] N. Kobayashi, K. Noto, and Y. Muto. Thermodynamic properties of the layered superconductor 2H-$NbSe_2$. *J. Low Temp. Phys.*, 27 :217, 1977.

[56] Jens Kortus, Oleg V. Dolgov, Reinhard K. Kremer, and Alexander A. Golubov. Band Filling and Interband Scattering Effects in MgB_2 : Carbon versus Aluminum Doping. *Phys. Rev. Lett.*, 94(2) :027002, 2005.

[57] H.-S. Lee, D.J. Jang, H.G. Lee, S.I. Lee, S. M. Choi, and C.J. Kim. Growth of Single Crystals of $MgCNi_3$. *Adv. Mater.*, 19 :1807, 2007.

[58] J.-Y. Lin, P. L. Ho, H. L. Huang, P. H. Lin, Y.-L. Zhang, R.-C. Yu, C.-Q. Jin, and H. D. Yang. BCS-like superconductivity in $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 67(5) :052501, Feb 2003.

[59] F. London and H. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proc. Roy. Soc.*, 149 :71, March 1935.

[60] G.J. MacDougall, P.L. Russo A.T. Savici C.R. Wiebe b A. Winkels Y.J. Uemura R.J. Cava, S.-J. Kima, and G.M. Luke. Muon spin rotation study of mgcni$_3$. *Physica B*, 374 :263, 2005.

[61] F. Manzano. *Penetration Depth Study of High Temperature and Other Novel Superconductors*. PhD thesis, 2001.

[62] F. Manzano, A. Carrington, N. E. Hussey, S. Lee, A. Yamamoto, and S. Tajima. Exponential Temperature Dependence of the Penetration Depth in Single Crystal MgB_2. *Phys. Rev. Lett.*, 88(4) :047002, Jan 2002.

[63] I. I. Mazin, O. K. Andersen, O. Jepsen, A. A. Golubov, O. V. Dolgov, and J. Kortus. Comment on first-principles calculation of the superconducting transition in mgb$_2$ within the anisotropic eliashberg formalism. *Phys. Rev. B*, 69(5) :056501, Feb 2004.

[64] I. I. Mazin and V. P. Antropov. Electronic structure, electron-phonon coupling, and multiband effects in MgB_2. *Physica C*, 385(1-2) :49, March 2003.

[65] W. L. McMillan. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition. *Phys. Rev. B*, 14(4) :1496, Aug 1976.

[66] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfahigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44) :787, nov 1933.

[67] Peter B. Miller. Penetration Depth in Impure Superconductors. *Phys. Rev.*, 113(5) :1209, Mar 1959.

[68] R. I. Miller, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, J. C. Chakhalian, S. Dunsiger, A. N. Price, D. A. Bonn, W. H. Hardy, R. Liang, and J. E. Sonier. Penetration depth and core radius muSR measurements in the vortex state near the lower critical field. *Physica B*, 326(1-4) :296, February 2003.

[69] D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo. Study of Superlattice Formation in 2H-$NbSe_2$ and 2H-$TaSe_2$ by Neutron Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 34(12) :734, Mar 1975.

[70] D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo. Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H-$TaSe_2$ and 2H-$NbSe_2$. *Phys. Rev. B*, 16(2) :801, Jul 1977.

[71] R.C. Morris and R.V. Coleman. Tunneling measurement of the superconducting energy gap in $NbSe_2$. *Physics Letters A*, 43(1) :11, February 1973.

[72] M. Naito and S. Tanaka. Electrical transport properties of 2H-NbS_2, -$NbSe_2$, -TaS_2, -$TaSe_2$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51 :219, 1982.

[73] Y. Nakajima, T. Nakagawa, T. Tamegai, and H. Harima. Specific-Heat Evidence for Two-Gap Superconductivity in the Ternary-Iron Silicide $Lu_2Fe_3Si_5$. *Phys. Rev. Lett.*, 100(15) :157001, 2008.

[74] Sang Boo Nam. Theory of Electromagnetic Properties of Superconducting and Normal Systems. I. *Phys. Rev.*, 156(2) :470, Apr 1967.

[75] K. Onabe, M. Naito, and S. Tanaka. Anisotropy of Upper Critical Field in Superconducting 2H-NbS_2. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45 :50, 1978.

[76] J. A. Osborn. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. *Phys. Rev.*, 67(11-12) :351, Jun 1945.

[77] H. Padamsee, J. E Neighbor, and C. A. Shiffman. Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors. *J. Low Temp. Phys.*, 12(3) :387, August 1973.

[78] P. D. Parks. *Superconductivity.* 1969.

[79] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids.* Oxford University Press.

[80] A. B. Pippard. An Experimental and Theoretical Study of the Relation between Magnetic Field and Current in a Superconductor. *Proc. Roy. Soc.*, 216(1127) :547, February 1953.

[81] R. Prozorov and R. W. Giannetta. Magnetic penetration depth in unconventional superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 19(8) :R41, 2006.

[82] R. Prozorov, R. W. Giannetta, A. Carrington, and F. M. Araujo-Moreira. Meissner-London state in superconductors of rectangular cross section in a perpendicular magnetic field. *Phys. Rev. B*, 62(1) :115, Jul 2000.

[83] R. Prozorov, R. W. Giannetta, A. Carrington, P. Fournier, R. L. Greene, P. Guptasarma, D. G. Hinks, and A. R. Banks. Measurements of the absolute value of the penetration depth in high-T_c superconductors using a low-T_c superconductive coating. *Appl. Phys. Lett.*, 77(25) :4202, 2000.

[84] R. Prozorov, A. Snezhko, T. He, and R. J. Cava. Evidence for unconventional superconductivity in the nonoxide perovskite $MgCNi_3$ from penetration depth measurements. *Phys. Rev. B*, 68(18) :180502, Nov 2003.

[85] T. M. Rice and G. K. Scott. New Mechanism for a Charge-Density-Wave Instability. *Phys. Rev. Lett.*, 35(2) :120, Jul 1975.

[86] J. G. Rodrigo, H. Suderow, and S. Vieira. On the use of STM superconducting tips at very low temperatures. *Eur. Phys. J. B*, 40 :483, 2004.

[87] H. Rosner, R. Weht, M. D. Johannes, W. E. Pickett, and E. Tosatti. Superconductivity near Ferromagnetism in $MgCNi_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 88(2) :027001, Dec 2001.

[88] William. Sacks, Dmitri Roditchev, and Jean Klein. Voltage-dependent STM image of a charge density wave. *Phys. Rev. B*, 57(20) :13118, May 1998.

[89] D. Sanchez, A. Junod, J. Muller, H. Berger, and F. Lévy. Specific heat of 2H-$NbSe_2$ in high magnetic fields. *Physica B*, 204(1-4) :167, January 1995.

[90] D. Schoenberg. *Superconductivity.* 1952.

[91] G. Seyfarth, J. P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato. Multiband Superconductivity in the Heavy Fermion Compound $PrOs_4Sb_12$. *Phys. Rev. Lett.*, 95(10) :107004, 2005.

[92] L. Shan, Z. Y. Liu, Z. A. Ren, G. C. Che, and H. H. Wen. Competition between BCS superconductivity and ferromagnetic spin fluctuations in $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 71(14) :144516, 2005.

[93] L. Shan, H. J. Tao, H. Gao, Z. Z. Li, Z. A. Ren, G. C. Che, and H. H. Wen. S-wave pairing in $MgCNi_3$ revealed by point contact tunneling. *Phys. Rev. B*, 68(14) :144510, Oct 2003.

[94] P. M. Singer, T. Imai, T. He, M. A. Hayward, and R. J. Cava. C_{13} NMR Investigation of the Superconductor $MgCNi_3$ up to 800 K. *Phys. Rev. Lett.*, 87(25) :257601, Nov 2001.

[95] D. J. Singh and I. I. Mazin. Superconductivity and electronic structure of perovskite $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 64(14) :140507, Sep 2001.

[96] J. E. Sonier, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, J. Chakhalian, S. R. Dunsiger, W. A. MacFarlane, R. I. Miller, A. Wong, G. M. Luke, and J. W. Brill. Muon-Spin Rotation Measurements of the Magnetic Field Dependence of the Vortex-Core Radius and Magnetic Penetration Depth in $NbSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 79(9) :1742, Sep 1997.

[97] H. Suderow, V. G. Tissen, J. P. Brison, J. L. Martínez, and S. Vieira. Pressure Induced Effects on the Fermi Surface of Superconducting 2H-$NbSe_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11) :117006, 2005.

[98] H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker. Bardeen-Cooper-Schrieffer Theory of Superconductivity in the Case of Overlapping Bands. *Phys. Rev. Lett.*, 3(12) :552, Dec 1959.

[99] P. Szabo, P. Samuely, J. Kacmarcik, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, and A. G. M. Jansen. Evidence for Two Superconducting Energy Gaps in MgB_2 by Point-Contact Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 87(13) :137005, Sep 2001.

[100] K. Takita and K. Masuda. Charge Density Wave Transition and Superconductivity in 2H-$NbSe_2$. Direct Measurement of the Penetration Depth in a layered Superconductor. *J. Low Temp. Phys.*, 58 :127, 1985.

[101] Tinkham. *Introduction to Superconductivity.* McGraw-Hill Book Co., 2004.

[102] C.T. Van Degrift. Tunnel diode oscillator for 0.001 ppm measurements at low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.*, 46(5) :599, 1975.

[103] A. Walte, G. Fuchs, K.-H. Muller, A. Handstein, K. Nenkov, V. N. Narozhnyi, S.-L. Drechsler, S. Shulga, L. Schultz, and H. Rosner. Evidence for strong electron-phonon coupling in $MgCNi_3$. *Phys. Rev. B*, 70(17) :174503, Nov 2004.

[104] G. Wexler and A. M. Woolley. Fermi surfaces and band structures of the 2H metallic transition-metal dichalcogenides. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 9 :1185, 1976.

[105] M. H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, and J. P. Pouget. Hidden Fermi Surface Nesting and Charge Density Wave Instability in Low-Dimensional Metals. *Science*, 252 :96, 1991.

[106] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, and S. Mahajan. Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 32(16) :882, Apr 1974.

[107] W. D. Wise, M. C. Boyer, K. Chatterjee, T. Kondo, T. Takeuchi, H. Ikuta, Y. Wang, and E. W. Hudson. Charge-density-wave origin of cuprate checkerboard visualized by scanning tunnelling microscopy. *Nat. Phys.*, 4(9) :696, September 2008.

[108] R. L. Withers and J. A. Wilson. An examination of the formation and characteristics of charge-density waves in inorganic materials with special reference to the two- and one-dimensional transition-metal chalcogenides. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 18 :4809, 1986.

[109] T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, M. Nohara, and H. Takagi. Fermi Surface Sheet-Dependent Superconductivity in 2H-$NbSe_2$. *Science*, 294(5551) :2518, 2001.

Resumé

Ce manuscrit décrit l'étude des supraconducteurs exotiques $NbSe_2$, NbS_2 et $MgCNi_3$ par mesure de longueur de pénétration magnétique.

Le dispositif expérimental, basé sur un oscillateur LC alimenté par une diode tunnel, permet maintenant de mesurer les variations de longueur de pénétration à l'état Meissner avec une précision de l'ordre de l'angström et jusqu'à 500 mK.

Les résultats obtenus dans les dichalcogénides $NbSe_2$ et NbS_2, remarquablement similaires dans les deux composés, suggèrent un caractère multigap isotrope dans cette famille de supraconducteurs et écartent l'hypothèse d'une influence de l'onde de densité de charge, présente uniquement dans $NbSe_2$.

Par ailleurs, les premières mesures de longueur de pénétration sur des monocristaux de $MgCNi_3$, supraconducteur présentant de fortes fluctuations magnétiques, sont compatibles avec un appariement supraconducteur conventionnel dans ce composé.

Mots clés dichalcogénides, supraconductivité multigap, onde de densité de charge, longueur de pénétration magnétique, développement à basse température.

Summary

This thesis describes the study of the exotic superconductors $NbSe_2$, NbS_2 and $MgCNi_3$ by magnetic penetration depth measurements.

The experimental setup, based on a LC oscillator driven by a tunnel diode, is now able to measure the variations of the penetration depth in the Meissner state with a precision of a few angströms and below 500 mK.

Results obtained in $NbSe_2$ and NbS_2 dichalcogenides, remarquably similar in both compounds, suggest an isotropic multigap behavior in this superconductors family and show that the charge density wave, only present in NbSe2, is not at the origin of the exotic superconductivity observed in both compounds.

In another hand, the first penetration depth measurements in single crystals of $MgCNi_3$, superconductor with strong magnetic fluctuations, are in good agreement with a conventional superconducting pairing in this compound.

Keywords dichalcogenides, multigap superconductivity, charge density wave, magnetic penetration depth, low temperature development.