



HAL
open science

L'effet Nernst dans les systèmes corrélés : étude des fluctuations supraconductrices dans $\text{Nb}_x\text{Si}_{1-x}$ et des ordres électroniques dans $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$

Alexandre Pourret

► **To cite this version:**

Alexandre Pourret. L'effet Nernst dans les systèmes corrélés : étude des fluctuations supraconductrices dans $\text{Nb}_x\text{Si}_{1-x}$ et des ordres électroniques dans $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00443883

HAL Id: tel-00443883

<https://theses.hal.science/tel-00443883>

Submitted on 4 Jan 2010

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PARIS 6

Spécialité

PHYSIQUE

Présentée par

Alexandre Pourret

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

L'effet Nernst dans les systèmes corrélés : étude des fluctuations supraconductrices dans Nb_xSi_{1-x} et des ordres électroniques dans $PrFe_4P_{12}$

Jury de thèse proposé :

William Sacks	Président
Antony Carrington	Rapporteur
Silke Bühler-Paschen	Rapporteur
Kamran Behnia	Directeur
Hervé Aubin	Examineur
Cyril Proust	Examineur

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PARIS 6

Spécialité

PHYSIQUE

Présentée par

Alexandre Pourret

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

L'effet Nernst dans les systèmes corrélés : étude des fluctuations supraconductrices dans Nb_xSi_{1-x} et des ordres électroniques dans $PrFe_4P_{12}$

Jury de thèse proposé :

William Sacks	Président
Antony Carrington	Rapporteur
Silke Bühler-Paschen	Rapporteur
Kamran Behnia	Directeur
Hervé Aubin	Examineur
Cyril Proust	Examineur

Table des matières

Introduction générale	1
1 La supraconductivité	3
1.1 Introduction	3
1.2 La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau	5
1.2.1 Énergie libre de Ginzburg-Landau	5
1.2.2 Longueur de cohérence et longueur de pénétration	7
1.2.3 Supraconducteurs type I et II	8
1.3 La théorie microscopique de la supraconductivité	10
1.3.1 La théorie BCS appliquée au cas propre	10
1.3.2 Effet du désordre sur la supraconductivité	14
1.3.2.1 Les supraconducteurs avec un faible désordre	14
1.3.2.2 L'effet du désordre dans un métal	14
1.3.2.3 Diminution de la température critique à fort désordre	16
1.4 De la théorie microscopique vers la théorie de Ginzburg-Landau	17
1.5 Les fluctuations supraconductrices thermodynamiques	18
1.5.1 Le critère de Ginzburg	19
1.5.2 Les fluctuations dans un supraconducteur de dimension nulle	20
1.5.3 Théorie de GL avec des variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur	21
1.5.4 Effet du champ magnétique sur les fluctuations supraconductrices	23
1.5.5 Théorie de GL dépendante du temps	24
1.6 Fluctuations quantiques	25
1.6.1 Lois d'échelle	25
1.6.2 La transition supraconducteur-isolant	27
1.7 Étude expérimentale des fluctuations supraconductrices thermodynamiques au-dessus de T_c	29
1.7.1 Le diamagnétisme au-dessus de T_c	29
1.7.2 La paraconductivité	31
1.7.2.1 La contribution directe : Aslamasov-Larkin	31

1.7.2.2	Les autres contributions à la paraconductivité . . .	34
1.7.3	Effet Nernst et supraconductivité	35
2	Généralités sur la thermoélectricité et dispositif expérimental	37
2.1	Les coefficients thermoélectriques	37
2.1.1	Le signe de l'effet Nernst	40
2.1.2	Isotherme ou adiabatique	41
2.2	Les différentes sources d'effet Nernst	43
2.2.1	L'effet Nernst dû aux quasiparticules	43
2.2.2	L'effet Nernst dû aux vortex	46
2.2.3	Estimation de la contribution des quasiparticules au-dessus de T_c	49
2.3	Dispositif expérimental	50
2.4	Description de la mesure thermoélectrique	54
2.5	Description de la mesure résistive	58
2.6	Les différentes améliorations du dispositif de mesure	58
3	Caractérisation des échantillons	61
3.1	Réalisation expérimentale	61
3.1.1	Évaporations de films minces amorphes de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$	61
3.1.2	Caractérisation des échantillons	63
3.2	Les composés amorphes de Nb_xSi_{1-x}	64
3.2.1	L'évolution de T_c avec l'épaisseur des films	68
3.2.2	Régime de paraconductivité observé au dessus de T_c	69
3.3	La transition supraconducteur-isolant à basse température	70
4	L'effet Nernst comme sonde des fluctuations supraconductrices dans $Nb_{0.15}Si_{0.85}$	79
4.1	Observation d'un signal Nernst non nul au-dessus de T_c	80
4.2	L'origine du signal Nernst au-dessus de T_c	85
4.2.1	Contribution des électrons normaux	86
4.2.2	La nature des fluctuations supraconductrices	87
4.3	Théorie des paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c	90
4.3.1	Les différentes approches théoriques	90
4.3.2	La théorie USH	91
4.3.3	Prédiction pour l'effet Nernst en dimension 2	93
4.4	Confrontation avec la théorie à faible champ magnétique	94
4.5	Etude des fluctuations supraconductrices en fonction du champ magnétique	97
4.6	Discussion des résultats	106
4.7	Conclusion et perspectives	109

5	Le composé $PrFe_4P_{12}$	111
5.1	Le liquide de Fermi	111
5.1.1	Les propriétés physiques	112
5.1.2	Pouvoir thermoélectrique d'un liquide de Fermi	114
5.2	Les Fermions lourds	117
5.2.1	L'effet Kondo	118
5.2.1.1	Le réseau Kondo	118
5.2.1.2	L'interaction RKKY	120
5.2.2	Valence mixte	122
5.2.3	Champ cristallin et interaction quadripolaire	122
5.3	Les skutterudites	123
5.3.1	Les principales caractéristiques des skutterudites remplies	124
5.3.1.1	Skutterudites basées sur Pr	125
5.3.1.2	Structure cristalline	126
5.4	La skutterudite $PrFe_4P_{12}$	127
5.4.1	Les niveaux de champ cristallin	127
5.4.2	La phase ordonnée à bas champ magnétique	128
5.4.3	La phase à haut champ magnétique	129
5.4.4	Transition métal-isolant sous pression	130
5.4.5	La surface de Fermi	131
6	Les mesures thermoélectriques dans $PrFe_4P_{12}$	135
6.1	Les cristaux de $PrFe_4P_{12}$	135
6.2	Phase ordonnée à faible champ magnétique	136
6.2.1	Transport de charge	136
6.2.2	Transport de chaleur	138
6.2.3	Transport thermoélectrique	140
6.2.3.1	Pouvoir thermoélectrique	140
6.2.3.2	L'effet Nernst	142
6.2.4	Transition du premier ordre	143
6.3	La phase à haut champ magnétique	145
6.4	Application à la thermoélectricité	149
6.5	Conclusion	152

Conclusion	153
Annexe : Grandeurs électriques	i
Liste des publications relative à ce travail de thèse	xv

Table des figures

1.1	Energie libre de Ginzburg Landau.	6
1.2	Diagrammes de phase pour les deux types de supraconducteurs.	8
1.3	Variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur et du champ magnétique pour les deux types de supraconducteurs.	9
1.4	Boucle de courant entourant un vortex.	10
1.5	Spectre d'énergie des quasiparticule dans la phase supraconductrice.	12
1.6	Densité d'états de l'état supraconducteur par rapport à la densité d'états au niveau de Fermi en fonction de l'énergie.	13
1.7	Dépendance en température du paramètre d'ordre supraconducteur.	21
1.8	Comportement universel du diamagnétisme induit par les fluctuations supraconductrices.	31
2.1	Schéma des différents champs et courants intervenant dans une mesure thermoélectrique.	39
2.2	Représentation des courants électriques.	41
2.3	Représentation des différentes conventions de signe pour l'effet Nernst.	42
2.4	Effet Nernst ambipolaire et compensation ambipolaire de l'effet Hall.	46
2.5	La résistivité ρ et le signal Nernst en fonction de la température dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	47
2.6	Schéma du porte-échantillon.	52
2.7	Photo du porte-échantillon et des différents thermomètres.	54
2.8	Schéma du circuit électronique pour la mesure du gradient thermique.	56
2.9	Tension transverse en fonction du temps au cours d'une expérience d'effet Nernst.	57
3.1	Schéma de la disposition de l'échantillon dans l'évaporateur.	62
3.2	Photo d'un film mince de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$	63
3.3	Image AFM d'un film de Nb_xSi_{1-x} de 25 Å d'épaisseur.	65
3.4	Dépendance en température de la résistance dans les films granulaires de gallium et de plomb	66

3.5	Dépendance en température de la résistance dans les films de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$.	67
3.6	Paraconductivité observée dans l'échantillon de 12.5 nm.	69
3.7	Excès de conductance en fonction de la température pour des épaisseurs de films de Nb_xSi_{1-x} entre 12.5nm et 100nm.	71
3.8	Dépendance en température de la résistance de l'échantillon de 12.5 nm d'épaisseur en champ magnétique perpendiculaire.	72
3.9	Graphe couleur dans le plan (B, T) représentant le signe de la pente dR/dT (champ perpendiculaire).	73
3.10	Loi d'échelle de $\frac{R_{\square}}{R_{\square c}}$ en fonction $ H - H_c \times T^{-\frac{1}{\nu z}}$.	74
3.11	Dépendance en température de la résistance de l'échantillon de 12.5 nm d'épaisseur en champ magnétique parallèle.	76
3.12	Graphe couleur dans le plan (B, T) représentant le signe de la pente dR/dT (champ parallèle).	77
4.1	Transition résistive des deux échantillons de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ avec des épaisseurs de 12.5 nm et 35 nm.	81
4.2	Signal Nernst obtenu en dessous de T_c dans l'échantillon 2 sur un graphe couleur dans le plan (B, T).	83
4.3	Le signal Nernst en dessous et au-dessus de T_c .	84
4.4	Graphe couleur du signal Nernst dans le plan (B, T) pour l'échantillon 2.	85
4.5	Signal Nernst obtenu au-dessus de T_c pour l'échantillon 1.	86
4.6	Graphe couleur du signal Nernst dans le plan (B, T) pour l'échantillon 1.	87
4.7	La dépendance en température du coefficient Nernst dans l'échantillon 1 dans la limite 0 T et 2 T.	88
4.8	Le coefficient Nernst $\nu = N/B$ pour les deux échantillons, en fonction du champ magnétique sur une échelle log-log.	95
4.9	Dépendance en température de la longueur de corrélation.	97
4.10	Le coefficient Peltier transverse α_{xy} divisé par le champ magnétique B en fonction de la température réduite ϵ pour les deux échantillons sur une échelle log-log.	98
4.11	a dépendance en champ magnétique du coefficient Peltier transverse divisé par le champ magnétique dans l'échantillon 2 pour des températures supérieures à T_c .	99
4.12	Graphe couleur sur une échelle log-log du coefficient Nernst en fonction de la longueur magnétique l_B et de la longueur de corrélation ξ_d pour les 2 échantillons.	100
4.13	Dépendance en température et en champ magnétique de α_{xy}/B .	102
4.14	α_{xy}/B normalisé par sa valeur à champ nul en fonction de ξ_d/l_B pour l'échantillon 2.	104

4.15	α_{xy}/B en fonction de B pour des températures comprises entre 200 mK et 3.2 K sur une échelle log-log.	105
4.16	La déflexion du courant de paires de Cooper par un champ magnétique va produire une tension transverse et donc un effet Nernst.	108
5.1	Résonnance Kondo.	119
5.2	Résistivité pour une impureté Kondo et pour le réseau Kondo.	120
5.3	Diagramme de Doniach.	121
5.4	Structure cristallographique de $PrFe_4P_{12}$	126
5.5	Dépendance en température de résistance des composés $PrFe_4P_{12}$ et $PrRu_4P_{12}$	129
5.6	Diagramme de phase de $PrFe_4P_{12}$ dans le plan (T,B) pour les trois orientations du champ magnétique.	130
5.7	Diagramme de phase pression-température de $PrFe_4P_{12}$	132
5.8	La surface de Fermi de $PrFe_4P_{12}$ calculée par la méthode LDA+U.	133
5.9	Diagramme de Kadowaki-Woods pour $PrFe_4P_{12}$ comparé aux autres fermions lourds.	134
6.1	Photo de l'échantillon 1 de $PrFe_4P_{12}$. Les directions cristallographiques sont également représentées.	136
6.2	Dépendance en température de la résistivité pour l'échantillon 1 pour différentes valeurs de champ magnétique.	137
6.3	Dépendance en température de la résistance de Hall pour l'échantillon 1 pour différentes valeurs de champ magnétique.	138
6.4	Dépendance en température de la conductivité thermique divisée par la température et du nombre de Lorentz normalisé pour différentes valeurs de champ magnétique pour l'échantillon 1.	139
6.5	Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique et de S/T pour différentes valeurs de champ magnétique pour l'échantillon 1.	141
6.6	Dépendance en température du coefficient Nernst pour les deux échantillons à 0.5 T.	143
6.7	Comparaison de la dépendance du signal Nernst divisé par la température et de la tangente de l'angle de Hall pour l'échantillon 1.	144
6.8	Une structure en hystérésis apparaît au dessus du champ magnétique H_c , signe d'une transition du premier ordre.	145
6.9	Dépendance en température du signal Nernst divisé par le champ magnétique pour deux valeurs de champ magnétique 0.5 T et 6 T.	146
6.10	Dépendance en champ magnétique du signal Nernst de l'échantillon 3 pour différentes températures.	147

6.11	Comparaison des mesures thermoélectriques obtenues dans la phase ordonnée à bas champ (<7.5 T) et dans la nouvelle phase à haut champ magnétique.	148
6.12	Diagramme de phase de $PrFe_4P_{12}$ pour les trois orientations du champ magnétique.	150
6.13	Dépendance en champ magnétique du facteur de mérite associé au signal Nernst pour différentes températures.	151
6.14	Différentes grandeurs.	i

Introduction

Les résultats qui ont été obtenus dans cette thèse découlent de mesures d'effet Nernst. Cette sonde bien que peu exploitée expérimentalement depuis sa découverte en 1886 fait partie des techniques de transport conventionnelles. Cependant, elle permet d'accéder à des phénomènes complexes de la matière condensée. Ainsi, le groupe de Ong l'a utilisée afin de caractériser les fluctuations supraconductrices dans les cuprates sous dopés. Paradoxalement, la compréhension de l'effet Nernst souffre d'un manque de visibilité car il existe peu de données expérimentales dans des systèmes autres que les systèmes conventionnels comme les métaux, et dans des systèmes supraconducteurs conventionnels autre que les cuprates. Cette lacune provient, semble-t-il, de la difficulté d'interprétation des mesures Nernst, associée également à la difficulté de mesurer cet effet par rapport à d'autres mesures de transport comme la résistivité ou l'effet Hall. Afin de sonder l'importance des fluctuations supraconductrices conventionnelles, nous avons réalisé l'étude du signal Nernst dans des films amorphes de Nb_xSi_{1-x} .

L'effet Nernst permet également de caractériser les paramètres fondamentaux du liquide de Fermi, tels que l'énergie de Fermi ou bien la masse effective des porteurs. Dans ce contexte nous avons utilisé cet outil afin de déterminer le diagramme de phase du fermion lourd $PrFe_4P_{12}$. La complexité de ce diagramme résulte du couplage entre les électrons f localisés et les électrons de la bande de conduction. Bien que ces systèmes soient fortement corrélés, ils peuvent être décrits par la théorie des liquides de Fermi où la forte interaction entre les porteurs est prise en compte en renormalisant leur masse effective. Le composé skutterudite $PrFe_4P_{12}$ présente en plus d'un comportement de type fermion lourd, un certain nombre de phases à basse température dépendant fortement de l'orientation du champ magnétique. Nous avons caractérisé ce composé en effectuant notamment des mesures de pouvoir thermoélectrique et en particulier d'effet Nernst. Ces mesures sont particulièrement adaptées pour caractériser les fermions lourds car elles sont très sensibles à la topologie de la surface de Fermi et aux interactions entre électrons.

Le premier résultat principal de ce travail de thèse consiste à avoir mis en évidence, par des mesures d'effet Nernst, la présence de fluctuations supracon-

ductrices jusqu'à $30 \times T_c$ dans des films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$. Une étude approfondie a permis de montrer que le signal Nernst est déterminé par une seule longueur : la longueur de corrélation. Le deuxième résultat majeur de ce travail est d'avoir caractérisé, à l'aide de mesures thermoélectriques les différents ordres électroniques dans $PrFe_4P_{12}$. Notre étude a notamment montré que la phase présente à bas champ magnétique est associée à une réduction importante de la surface de Fermi et une augmentation de la masse effective.

Le **premier chapitre** introductif expose la supraconductivité dont le paramètre d'ordre est la fonction quantique macroscopique représentant l'appariement des électrons en paires de Cooper. Il met l'accent sur les fluctuations de ce paramètre d'ordre et leurs manifestations à travers des sondes expérimentales comme la susceptibilité magnétique, la conductivité électrique et enfin l'effet Nernst. Le **second chapitre** s'intéresse plus particulièrement à l'effet Nernst en présentant ses possibles sources connues. Il décrit aussi le dispositif expérimental ainsi que les améliorations apportées au cours de cette thèse. La caractérisation des films minces de Nb_xSi_{1-x} est présentée dans le **troisième chapitre** où nous insistons particulièrement sur la qualité de ces échantillons. Dans ce chapitre, figure également une étude préliminaire que nous avons effectuée pour l'étude de la transition supraconducteur-isolant présente dans ce matériau à très basse température. Dans le **quatrième chapitre**, nous exposons les résultats obtenus par l'effet Nernst et montrons qu'ils permettent d'accéder aux fluctuations supraconductrices au-dessus de T_c . Une comparaison directe du signal Nernst observé au-dessus de T_c avec la prédiction théorique basée sur la présence de paires de Cooper fluctuantes a pu être effectuée.

Les deux derniers chapitres exposent l'étude réalisée sur $PrFe_4P_{12}$. Le **cinquième chapitre** introduit la physique spécifique à ce composé ainsi que les résultats expérimentaux présents dans la littérature. Le **sixième et dernier chapitre** de ce travail de thèse expose les résultats de l'étude thermoélectrique effectuée. L'ensemble des données expérimentales recueilli souligne la forte réduction de la surface de Fermi et une augmentation de la masse effective lors de l'apparition de la phase ordonnée à bas champ magnétique. Les mesures de thermoélectricité dans la nouvelle phase à haut champ magnétique, présente pour une orientation particulière du champ magnétique, semblent indiquer également une restructuration de la surface de Fermi avec tout de même quelques différences par rapport à la phase ordonnée présente à bas champ magnétique. Nous exposerons plusieurs scénarii pour expliquer ces résultats.

Chapitre 1

La supraconductivité

Sommaire

1.1	Introduction	3
1.2	La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau	5
1.3	La théorie microscopique de la supraconductivité	10
1.4	De la théorie microscopique vers la théorie de Ginzburg-Landau	17
1.5	Les fluctuations supraconductrices thermodynamiques	18
1.6	Fluctuations quantiques	25
1.7	Étude expérimentale des fluctuations supraconductrices thermodynamiques au-dessus de T_c	29

1.1 Introduction

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux à conduire le courant électrique sans dissipation à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée Température Critique (T_c). Ce phénomène se caractérise également par l'opposition à toute pénétration du champ magnétique externe dans le matériau, c'est l'effet Meissner [1]. Le phénomène de la supraconductivité est encore un des thèmes de recherche les plus excitant dans le domaine de la physique du solide.

Après la découverte du premier supraconducteur- le mercure - par Kamerlingh-Onnes en 1911, les idées de base pour comprendre la supraconductivité se sont développées par étapes successives. La première approche a été proposée par London en 1935 [2]. Il s'agit d'une description électrodynamique des supraconducteurs permettant d'expliquer l'effet Meissner. En 1950, Ginzburg et Landau (GL)[3] ont

proposé de décrire la transition de phase entre l'état normal et l'état supraconducteur dans le cadre plus général de la théorie de Landau des transitions de phase. Cette théorie phénoménologique associe le paramètre d'ordre à la fonction d'onde macroscopique décrivant la densité d'électrons suprafluides. Peu de temps après, en 1957, Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) ont développé la théorie microscopique de la supraconductivité [4]. Cette célèbre théorie, fondée sur l'appariement de deux électrons en paire de Cooper, est capable de rendre compte des nombreuses propriétés des supraconducteurs. En 1959, Gork'ov a montré que, sous certaines approximations [5], la théorie de GL pouvait être démontrée à partir de la théorie BCS. La seule brisure de la symétrie de jauge à la transition ainsi que l'appariement isotrope-type S-médié par l'interaction électron-phonon caractérisent ce qu'on nomme communément les supraconducteurs conventionnels. Le terme conventionnel souligne le fait qu'ils sont parfaitement décrit par la théorie BCS, ils représentent la plupart des éléments et des alliages supraconducteurs. En revanche, la théorie BCS montre ses limites quant il s'agit de décrire les supraconducteurs dits non-conventionnels. On parle de supraconductivité non-conventionnelle, si en dessous de la température critique, d'autres symétries que la symétrie de jauge sont brisées ou si le mécanisme d'appariement est médié par des interactions non phononiques. Cependant, la théorie BCS généralisée peut expliquer un certain nombre de propriétés des supraconducteurs exotiques [6] [7]. L'exemple parfait du succès de la théorie BCS généralisée est l'hélium 3 liquide, un système fermionique suprafluide non-conventionnel dont les propriétés de bases furent calculées [6] [7] avant d'être finalement découvertes. La quête de nouveaux supraconducteurs non-conventionnels est à l'origine d'une importante activité de recherche. Depuis la fin des années 70, plusieurs types de matériaux furent considérés comme de possibles candidats à une supraconductivité non conventionnelle. Parmi eux nous trouvons les composés fermions lourds, qui associent des propriétés supraconductrices inhabituelles avec la présence d'un ordre antiferromagnétique [8]. Les supraconducteurs à haute température critique, découverts par Bednorz et Müller en 1986 [9], sont une autre famille de supraconducteurs non-conventionnels tout comme les composés organiques [10].

Dans ce chapitre, les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la supraconductivité seront introduites, c-à-d la théorie phénoménologique de GL ainsi que la théorie microscopique BCS. Ensuite, nous aborderons une partie consacrée aux différents types de fluctuations supraconductrices : fluctuations d'amplitude et de phase du paramètre d'ordre supraconducteur ainsi que les fluctuations quantiques. Nous verrons l'effet de ces fluctuations supraconductrices au travers de phénomènes bien connus tels que le diamagnétisme, la paraconductivité mais également à travers les effets mal connus des fluctuations supraconductrices sur les propriétés thermoélectriques.

1.2 La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau

Les physiciens V. L. Ginzburg et L. D. Landau [3] développèrent une théorie phénoménologique des supraconducteurs en 1950. Elle consiste à introduire un paramètre d'ordre complexe pour décrire l'état supraconducteur du système. Cette approche rentre dans le cadre plus général de la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre (1938). En effet, dans la plupart des transitions de phases existantes dans la nature, il est possible de trouver un paramètre approprié, c.-à-d. qui décrit convenablement le changement de phase étudié, dont la valeur nulle dans la phase désordonnée (phase haute température) atteint une valeur finie dans la phase ordonnée (phase basse température). Dans le cadre de la transition état normal-supraconducteur, le paramètre d'ordre est une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ dont le module au carré représente la densité superfluide $n_s(\mathbf{r})$ à l'origine du transport sans dissipation dans la phase supraconductrice. L'intérêt principal de cette théorie se situe dans sa capacité à décrire les aspects macroscopiques de la supraconductivité sans aucune considération pour son origine microscopique.

1.2.1 Énergie libre de Ginzburg-Landau

Le postulat à l'origine de la théorie de GL est le développement de l'énergie libre du système en une série de puissance du paramètre d'ordre supraconducteur. Ce développement est valable uniquement près de T_c lorsque $|\psi|$ est petit.

$$f = f_n + \alpha|\psi(\mathbf{r})|^2 + \beta|\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\mu_0}{2}h^2(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

où f_n est la densité d'énergie libre de la phase normale, \mathbf{A} le potentiel vecteur, h est le champ magnétique local, m^* et e^* sont respectivement la masse et la charge des "porteurs de charge supraconducteurs". Ces porteurs de charge se révéleront être (comme nous le verrons dans le paragraphe suivant) des électrons appariés pour former des paires de Cooper [11]. On a alors $e^* = 2e$ et $m^* = 2m_{eff}$, e et m_{eff} étant respectivement la charge et la masse de l'électron.

Comme pour toutes les transitions de phase du second ordre, le terme α change de signe à T_c , $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ et le terme β est défini positif (dans le cas contraire il n'y aurait pas de minimum pour l'énergie libre). Le terme $-i\hbar\nabla$ permet de tenir compte des fluctuations spatiales. Enfin le terme $-e^*\mathbf{A}$ est nécessaire pour conserver l'invariance de jauge de l'énergie cinétique des paires de Cooper.

En l'absence de gradient thermique et de champ magnétique, l'énergie libre se réduit à :

$$f = f_n + \alpha|\psi(\mathbf{r})|^2 + \beta|\psi(\mathbf{r})|^4 \quad (1.2)$$

On distinguera deux cas (voir figure 1.1) :

1. lorsque $T < T_c$ ($\alpha < 0$), le minimum de f est obtenu pour $|\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ et f est égal à $f_n - \frac{\alpha^2}{2\beta}$, ce qui correspond à la phase supraconductrice.
2. lorsque $T > T_c$ ($\alpha > 0$), le minimum de f est obtenu pour $\psi_n = 0$ et vaut f_n , ce qui correspond à la phase normale.

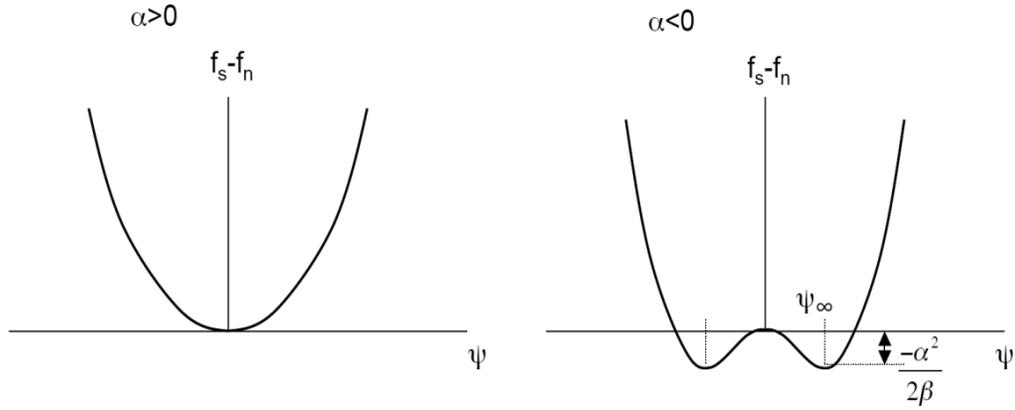


FIG. 1.1 – Énergie libre de Ginzburg Landau pour $T > T_c$ ($\alpha > 0$) et pour $T < T_c$ ($\alpha < 0$).

L'énergie de condensation dans l'état supraconducteur correspond à la différence d'énergie libre entre l'état normal et l'état superfluide. On peut la relier à l'énergie magnétique nécessaire pour détruire l'ordre supraconducteur.

$$f - f_n = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un système inhomogène $\psi = \psi(\mathbf{r})$, la minimisation de l'énergie libre par rapport à $\psi(\mathbf{r})$ et au potentiel \mathbf{A} permet d'obtenir les équations différentielles de GL [12] :

$$\alpha\psi(\mathbf{r}) + \beta|\psi(\mathbf{r})|^2\psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})^2\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.4)$$

$$\mu_0 \vec{\mathbf{J}} = \frac{e^*\hbar}{2m^*i}(\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r})) - \frac{e^{*2}}{2m^*}\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\mathbf{A} \quad (1.5)$$

Utilisant la définition du paramètre d'ordre $\psi = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\phi(\mathbf{r})}$, on peut réécrire l'équation précédente :

$$\mu_0 \vec{J} = \frac{e^* \hbar}{2m^*} (\hbar \nabla \phi(\mathbf{r}) - e^* \mathbf{A}) \quad (1.6)$$

Le courant superfluide est donc lié à un gradient de phase. La résolution de la première équation (1.4) permet de déterminer le paramètre d'ordre tandis que la deuxième (1.5) nous donne accès à la réponse diamagnétique permettant de comprendre l'effet Meissner et la quantification du flux magnétique.

La théorie de GL, qui s'inscrit dans le cadre plus général des théories des champs, permet donc de décrire les propriétés de la phase ordonnée en particulier l'effet Meissner. Elle permet également de décrire les fluctuations de ce paramètre d'ordre au voisinage de T_c .

1.2.2 Longueur de cohérence et longueur de pénétration

L'étude d'un cas simple unidimensionnel à champ magnétique nul ($A = 0$), permet d'introduire facilement la longueur de cohérence de GL. Dans ce cas, l'énergie libre s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (1.7)$$

En introduisant le paramètre d'ordre sans dimension $f = \frac{\psi(x)}{\psi_\infty}$ avec $\psi_\infty = \sqrt{\frac{|\alpha|}{\beta}}$, nous obtenons :

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - f + f^3 = 0 \quad (1.8)$$

avec

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha_0 |T - T_c|}} \quad (1.9)$$

Le paramètre $\xi(T)$ correspondant à l'étendue spatiale du paramètre d'ordre supraconducteur est la longueur de cohérence de GL, qu'on appelle également longueur de corrélation. Il faut noter qu'à la transition supraconductrice cette longueur diverge, traduisant des corrélations spatiales s'étendant à l'ensemble du matériau.

Afin d'obtenir la longueur de pénétration, nous devons considérer un supraconducteur placé dans un champ magnétique ($A \neq 0$). En utilisant l'équation d'Ampère qui s'écrit : $\mu_0 \vec{J} = \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A}$ et la relation (1.5), nous obtenons l'équation de London en négligeant les variations spatiales du paramètre d'ordre :

$$\nabla(\nabla A) - \nabla^2 A = -\frac{1}{\lambda^2} A \quad (1.10)$$

où λ est justement la longueur de pénétration du champ magnétique :

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*}{n_s e^2}} \quad (1.11)$$

avec $n_s = |\psi|^2$ représente la densité superfluide. La longueur de pénétration ou longueur de London représente la distance sur laquelle le champ magnétique va pouvoir pénétrer dans le matériau. Il s'atténuera de manière exponentielle sur une longueur λ .

La longueur de corrélation et la longueur de pénétration permettent de définir deux types de supraconducteurs.

1.2.3 Supraconducteurs type I et II

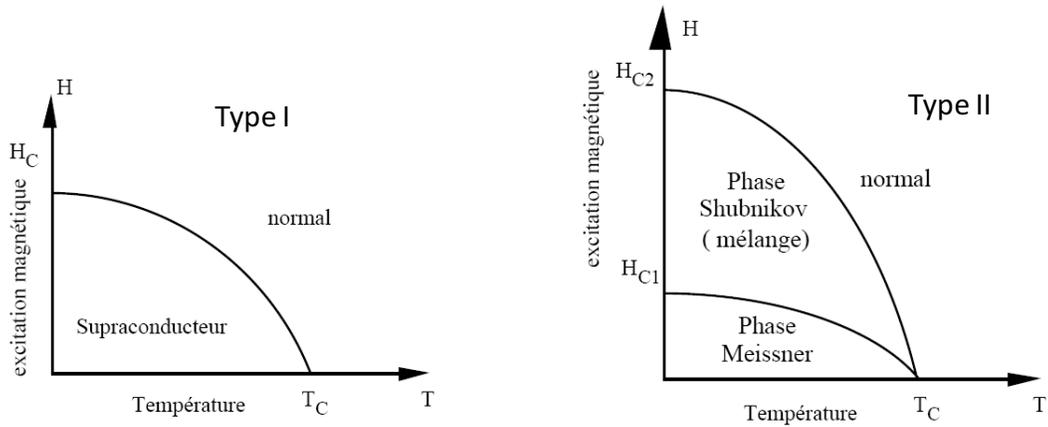


FIG. 1.2 – Diagrammes de phase pour les deux types de supraconducteurs.

La réponse du supraconducteur à l'application d'un champ magnétique est différente selon que le supraconducteur soit de type I ou de type II, voir la figure 1.2 :

1. pour les supraconducteurs de type I, la phase supraconductrice est caractérisée par un effet Meissner total (diamagnétisme parfait) jusqu'à un champ critique H_c qui croît à mesure que la température diminue. Nous sommes dans la situation où $\xi > \sqrt{2}\lambda$ (Fig. 1.3), le paramètre d'ordre ne peut pas s'annuler sur la longueur de pénétration λ . Le champ ne peut pas pénétrer dans le supraconducteur. Ce type de comportement est caractéristique des métaux purs comme l'aluminium, le plomb, etc... (deux exceptions toutefois le niobium et le vanadium).

Dans un supraconducteur de type 2, nous avons $\xi < \sqrt{2}\lambda$ (Fig. 1.3). Le diagramme de phase est beaucoup plus riche. En dessous d'un premier champ critique $H_{c1}(T)$, une phase Meissner est également présente. Lorsque le champ appliqué dépasse un champ critique supérieur $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$, l'ensemble de l'échantillon est dans l'état normal. Entre ces deux échelles de champ, la pénétration du flux magnétique est partielle, il s'agit de *l'état mixte*. Dans cette phase, le champ magnétique pénètre dans l'échantillon sous la forme de longs filaments au cœur normal entourés par un courant superfluide annulant localement le champ : les vortex (Fig. 1.4). Ils ont été prédit en 1957 par Abrikosov [13]. La zone délimitée par un vortex correspond exactement à un quantum de flux magnétique. Le champ H_{c1} correspondant à l'apparition du premier vortex est atteint lorsque la formation du filament normal est énergétiquement favorable. Il est facile de montrer que :

$$H_{c1} = \frac{\xi}{\lambda} H_c \quad (1.12)$$

En augmentant le champ magnétique d'autres vortex apparaissent, ils vont former un réseau compact de symétrie triangulaire, le réseau d'Abrikosov. Finalement, au champ H_{c2} , il y a interconnexion des vortex sur l'ensemble du matériau et celui-ci devient normal. Le champ H_{c2} est directement relié à la taille des vortex et donc à la longueur de cohérence GL :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2} \quad (1.13)$$

Les supraconducteurs de type II sont fréquemment rencontrés dans les alliages, les composés organiques et les oxydes supraconducteurs.

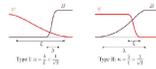


FIG. 1.3 – Variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur et du champ magnétique pour les deux types de supraconducteurs.

Quels que soit les succès de la théorie phénoménologique de GL, elle ne nous renseigne évidemment pas sur les mécanismes microscopiques mis en jeu. C'est la théorie BCS qui va permettre de comprendre précisément l'origine de la supraconductivité.

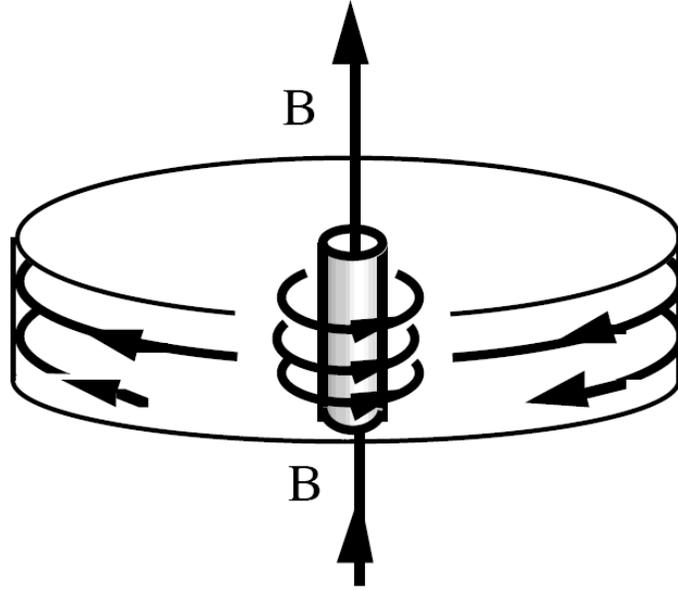


FIG. 1.4 – Boucle de courant entourant un vortex.

1.3 La théorie microscopique de la supraconductivité

1.3.1 La théorie BCS appliquée au cas propre

La théorie microscopique BCS se base sur l'idée fondamentale introduite par Cooper en 1956 [11] selon laquelle un potentiel attractif, aussi faible soit il, peut appairer les électrons dans un état lié : une paire de Cooper. Cooper montre également que la surface de Fermi est instable vis à vis de la création des paires de Cooper. D'après les arguments de Bloch, le plus bas niveau d'énergie doit avoir un moment total nul, donc les deux électrons composant la paire ont des moments égaux et opposés (\mathbf{k} , $-\mathbf{k}$). Anticipant une interaction attractive isotrope, les électrons maximiseront leur énergie de liaison en formant des paires avec un moment orbitalaire $L=0$. Prenant en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde totale par échange de deux électrons (statistique de Fermi), la paire devra donc être dans un état singulet de spin ($S=0$) de la forme $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. Le condensat superfluide sera le résultat d'une superposition macroscopique et cohérente de ces états à deux particules.

L'expression de l'état macroscopique est obtenue à l'aide de l'approximation de champ moyen dans laquelle la probabilité d'occupation dans un état \mathbf{k} d'une paire de Cooper dépendra seulement de la valeur moyenne de l'occupation des

autres états. Cette approximation nous ramène à décrire l'état superfluide par la pseudo-fonction d'onde :

$$\psi_{BCS} = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (1.14)$$

avec $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ et $|0\rangle$ représente l'état vide de particule. Cette forme suggère que la probabilité de la paire ($k \uparrow, -k \downarrow$) d'être occupée est $|v_{\mathbf{k}}|^2$ alors que $|u_{\mathbf{k}}|^2$ représente la probabilité d'être inoccupée. L'hamiltonien de paire à la base de la théorie BCS s'écrit comme :

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \quad (1.15)$$

où $\xi_{\mathbf{k}}$ représente l'énergie associée à l'état \mathbf{k} par rapport au niveau de Fermi, c^{\dagger}, c sont les opérateurs de création et d'annihilation d'une particule dans l'état considéré et $V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}$ est le potentiel d'interaction. L'hamiltonien contient un premier terme d'énergie cinétique et un second qui rend compte de l'interaction entre les électrons. Le spectre d'excitations des quasiparticules, calculé par la méthode variationnelle, a la forme suivante (voir figure 1.5) :

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \quad (1.16)$$

où $\Delta_{\mathbf{k}}$ est le gap supraconducteur. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper, il joue le rôle d'une bande d'énergie interdite. L'énergie minimum d'excitation à la surface de Fermi ($\xi_{\mathbf{k}} = 0$) est $E_{\mathbf{k}} = |\Delta_{\mathbf{k}}|$. Nous pouvons relier directement le gap supraconducteur à la température critique de la transition :

$$\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = 1.76 \quad (1.17)$$

Près de T_c , nous avons la relation suivante :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

Nous pouvons également le relier au potentiel d'interaction :

$$|\Delta_{\mathbf{k}}| = 2\hbar\omega_D e^{-1/N(E_F)V} \quad (1.19)$$

avec $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi, ω_D est la pulsation de Debye et V le potentiel d'interaction attractif. L'interaction attractive entre les électrons est d'origine phononique : c'est la polarisation des ions du réseau par un premier électron, ions qui relaxent à la fréquence de Debye, qui va attirer un second

électron. L'énergie caractéristique de l'interaction sera donnée par la température de Debye.

Dans les supraconducteurs conventionnels, la fonction d'onde des paires de Cooper est dans un état ($L=0$; $S=0$), le gap supraconducteur est uniforme dans l'espace par conséquent la densité d'état pour des énergies inférieures au gap sera nulle. (fig 1.6) .

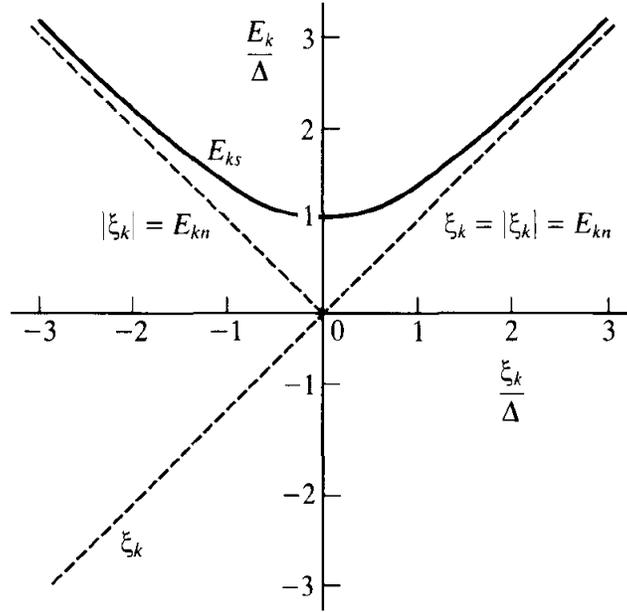


FIG. 1.5 – Spectre d'énergie des quasiparticule dans la phase supraconductrice. Les lignes en pointillés représentent la phase normale [14].

Longueur de corrélation dans le cas propre

La théorie microscopique BCS (dans le cas d'une surface de Fermi isotrope) donne une expression précise pour la longueur de cohérence $\xi(T)$ correspondant à la taille d'une paire de Cooper :

$$\xi(T) = \frac{\xi}{\sqrt{\epsilon}} \quad (1.20)$$

où $\epsilon = \ln(T/T_c)$ représente la température réduite¹ et $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0 = 0.18 \hbar v_F / k_B T_c$ est la définition conventionnelle de la longueur de cohérence BCS à température

¹Nous justifierons la pertinence de cette définition dans la section 1.4.

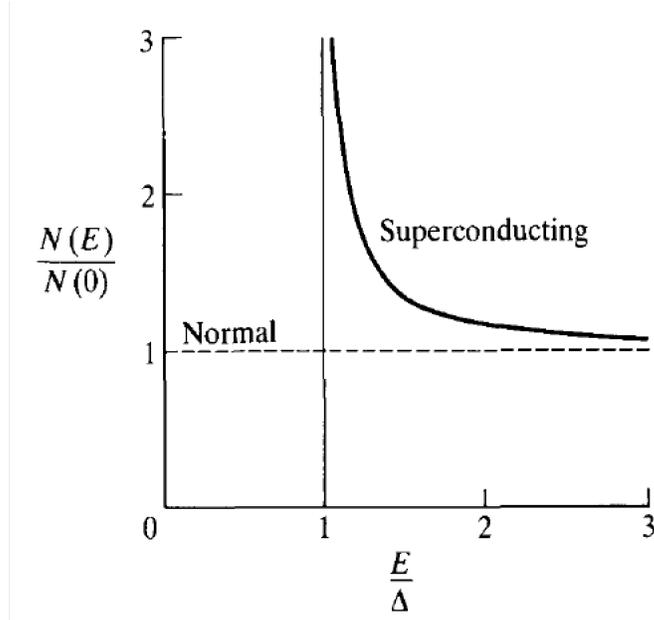


FIG. 1.6 – Densité d'états de l'état supraconducteur par rapport à la densité d'états au niveau de Fermi en fonction de l'énergie [14].

nulle. La relation (1.20) provient de l'expression microscopique [15] :

$$\xi^2(T) = -\frac{v_F^2 \tau^2}{D} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi k_B T \tau}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar}{4\pi k_B T \tau} \psi'\left(\frac{1}{2}\right) \right\} \quad (1.21)$$

où $\psi(x)$ est la fonction digamma, et $D = 3, 2, 1$ est la dimension d'espace et τ est le temps de diffusion électronique. Dans la limite propre, qui correspond à la situation où le libre parcours moyen est grand par rapport à la longueur de corrélation ($l \gg \xi$) :

$$\xi_c(T) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} 0.133 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \sqrt{\frac{3}{D}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} 0.74 \xi_0 \sqrt{\frac{3}{D}} \quad (1.22)$$

$$(1.23)$$

où $l = v_F \tau$ est le libre parcours moyen.

1.3.2 Effet du désordre sur la supraconductivité

1.3.2.1 Les supraconducteurs avec un faible désordre

Il est bien connu que les effets de la diffusion élastique des électrons de conduction sur des impuretés magnétiques et non magnétiques sur la supraconductivité conventionnelle sont complètement différents. En 1959, Anderson [16] montre que les impuretés non magnétiques n'ont pas d'effet sur les propriétés thermodynamiques d'un supraconducteur conventionnel. La température critique, la valeur du gap ainsi que le champ critique restent inchangés. En revanche, la diffusion sur des impuretés magnétiques diminue la température critique par un effet de brisure de paires de Cooper [13].

Dans la cas d'un supraconducteur diffusif - "sale" - la longueur de corrélation devient plus grande que le libre parcours moyen élastique, $\xi \gg l$. Elle se définit alors comme :

$$\xi_d = 0.36 \sqrt{\frac{\hbar v_F l}{k_B T_c}} \frac{3}{D} = 0.85 \sqrt{\xi_0 l} \sqrt{\frac{3}{D}} \quad (1.24)$$

où l est le libre parcours moyen et ξ_0 est la définition conventionnelle de la longueur de cohérence BCS à température nulle et ϵ est la température réduite.

La diffusion par des impuretés non-magnétiques ne peut être responsable de la brisure des paires de Cooper, et donc de la modification de paramètres microscopiques du supraconducteur. Toutefois, dans les systèmes fortement désordonnés, tels que ceux que nous avons étudiés, les effets de localisation à l'approche de la transition métal-isolant affectent la densité d'états électroniques des quasiparticules.

1.3.2.2 L'effet du désordre dans un métal

La formation des fonctions d'onde de Bloch dans un métal provient du potentiel périodique du réseau cristallin. L'addition de l'impureté (potentiel) brise cette périodicité. Les imperfections du réseau donnent naissance à un taux de diffusion entre un état d'énergie k vers un état k' et une résistivité résiduelle finie. Nous pouvons attribuer un temps de vie τ des quasiparticules dans un état d'énergie donnée. Le taux de diffusion Γ sur une impureté d'une quasiparticule d'un état k vers un état k' s'exprime souvent à travers la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} n_{imp} \sum_{k'} |\langle k|U|k' \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon') = \frac{2\pi}{\hbar} n_{imp} |\langle k|U|k' \rangle|^2 N(E_F) \quad (1.25)$$

où n_{imp} est la concentration d'impureté, U le potentiel d'impureté et $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi. Le taux de diffusion est directement relié au

déphasage δ_0 de l'onde électronique lors de la diffusion :

$$\hbar\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{n_{imp}}{\pi N_{E_F}} \sin^2 \delta_0 \quad (1.26)$$

où τ le temps de diffusion et $\cot\delta_0 = 1/(\pi N_{E_F} U)$. De cette expression, nous pouvons définir deux limites : la limite de Born et la limite unitaire. La limite de Born est obtenue pour $U \ll 1$, par conséquent δ_0 et $\hbar\Gamma = n_{imp}\pi N_{E_F} U^2$. L'approximation de Born décrit relativement bien l'interaction des électrons avec les impuretés dans de nombreux cas. Cependant, dans le cas de diffuseurs forts, la limite de Born n'est pas suffisante pour décrire en détail les propriétés électroniques. Ainsi pour $U \gg 1$ - limite unitaire - le taux de diffusion est égal à $\hbar\Gamma = n_{imp}/\pi N_{E_F}$.

Toutefois, cette approche de diffusion des ondes de Bloch n'est pas très adaptée pour la description de matériaux très désordonnées où les effets quantiques, interférences et renormalisation des interactions de Coulomb, deviennent importants. Dans cette situation, il convient d'introduire le concept de la localisation défini par Anderson en 1958 [16]. Il considère un réseau périodique où chaque site à une énergie ϵ_i aléatoirement distribuée entre $+W/2$ et $-W/2$. Le désordre est ainsi caractérisé par le paramètre W . Dans le cas d'un seul électron, l'hamiltonien de Anderson s'écrit comme :

$$H_A = t \sum_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_i \epsilon_i n_i^\dagger n_j \quad (1.27)$$

le premier terme correspond au transfert d'un électron entre site et le deuxième correspond à l'énergie potentielle au site i traduisant le désordre. Dans le cas d'un désordre nul, on retrouve le réseau périodique, les électrons seront décrit par des fonctions d'ondes de Bloch. Le système est alors métallique. Lorsque le désordre est important, celui-ci va localiser la fonction d'onde des électrons qui va décroître exponentiellement sur une longueur caractéristique ξ_l :

$$|\phi(\mathbf{r})| \sim e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}{\xi_l}} \quad (1.28)$$

où ξ_l est la longueur de localisation. Le système devient isolant. Il y a donc existence d'une transition métal-isolant induite par le désordre. Le désordre critique auquel a lieu la transition métal-isolant est donné par le critère de Mott $k_F l = 1$.

Du côté métallique, à l'approche de l'isolant d'Anderson, les effets de localisations peuvent être observés et sont décrit en particulier, par la théorie de la localisation faible. La théorie de la localisation fut mise au point en 1979 par Abrahams et al [17]. Une prédiction forte est que dans les films métalliques bidimensionnels la résistance augmente de manière logarithmique lorsque la température diminue. L'observation d'une telle augmentation [18] fut la confirmation de la validité de

la théorie. Peu de temps après la prédiction de l'effet de localisation faible, il a été réalisé que des effets très similaires pouvaient être causés par des mécanismes physiques différents. En 1980, Altshuler et Aronov ont montré que les interactions de Coulomb sont modifiées, c-a-d renormalisées, par la diffusion des électrons sur les impuretés. Cet effet de renormalisation de l'interaction électron-électron par la diffusion des électrons sur les impuretés amène une correction dans la densité d'états des quasiparticules [19] [20] :

$$\frac{\delta(N_\epsilon)}{N_0} = \frac{1}{\pi} \frac{V(q)N_0}{\tau E_F} \ln(|\epsilon|\tau) \quad (1.29)$$

où $V(q)$ est le potentiel d'interaction électron-électron. A 2 dimension, cette correction de la densité d'état entraîne une dépendance logarithmique de la résistance en fonction de la température, similaire à l'effet de la localisation faible. Contrairement à la localisation faible, ce dernier effet a des conséquences importantes sur la température critique BCS. En effet, d'après la relation (1.19), cette température critique BCS dépend de la densité d'états et de l'interaction effective électron-électron lesquelles sont modifiées par la renormalisation des interactions de Coulomb par la diffusion sur les impuretés.

1.3.2.3 Diminution de la température critique à fort désordre

La diminution de T_c fut la première fois considérée par Maekawa et Fukuyama [21] [22] et par Takagi et Kurado [23] en 1982. Leur approche consiste à étudier un système quasi-bidimensionnel avec une approche de type champ moyen BCS. Cette approche suggère l'existence de deux contributions majeures amenant à la réduction de la température critique : suppression de la densité d'états à une particule et une augmentation du pseudopotentiel de Coulomb. Ils obtiennent ainsi une expression pour la diminution de T_c :

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = -\frac{e^2}{6\pi\hbar} g R_\square \left(\ln\frac{1}{T_{c0}\tau}\right)^3 \quad (1.30)$$

où τ est le temps de diffusion et g est une constante décrivant l'interaction électron-électron R_\square est la résistance carrée (cf. Annexe).

Finkel'stein a montré que la réduction de la température critique donnée par l'expression (1.30) était obtenue en restreignant les diagrammes de Feynman correspondant aux diffusions avec un grand moment de transfert [24]. Il a suggéré par une approche basée sur le modèle sigma de théorie des champs de tenir compte également des diffusions avec de faibles moments de transfert. Il obtient alors une expression plus générale pour la décroissance de T_c .

$$\frac{T}{T_{c0}} = \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right) \left[\left(1 + \frac{(t/2)^{1/2}}{\gamma - t/4}\right) \times \left(1 - \frac{(t/2)^{1/2}}{\gamma - t/4}\right)^{-1} \right]^{1/\sqrt{2t}} \quad (1.31)$$

où $\gamma = 1/\ln(T_{c0}\tau)$ et $t = \frac{e^2}{2\pi\hbar}R_{\square}$. On peut noter que $R_{\square}^* = h/4e^2$ est la résistance universelle. Comme le montre cette équation, il y a deux échelles caractéristiques de t décrivant la diminution de T_c lorsque la résistance carré augmente. Au début T_c décroît linéairement pour $t \leq |\gamma|^3$ en conformité avec l'équation (1.30) et ensuite la diminution est moins brutale et la supraconductivité s'annule pour $t \approx \gamma^2$.

1.4 De la théorie microscopique vers la théorie de Ginzburg-Landau

La plupart des calculs concernant les fluctuations supraconductrices sont réalisés dans le contexte de la théorie de GL. La justification de la théorie de GL par rapport à la théorie microscopique BCS est nécessaire. En 1959, Gork'ov a fait le lien entre la théorie microscopique BCS et les équations de Ginzburg-Landau [5]. L'approche de Gork'ov consiste à développer l'énergie libre en fonction du gap supraconducteur et des valeurs propres de l'équation de Bogoliubov-De Gennes [25]. Toutefois la déduction des équations de Ginzburg-Landau à partir de la théorie BCS ne peut se faire que dans des conditions précises :

1. le gap Δ doit être petit par rapport à l'énergie $k_B T_c$. Cette condition est réalisée au voisinage et au-dessus de T_c . Elle permet d'effectuer un développement en puissance de $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ des équations de Bogoliubov qui mène à l'équation BCS autocohérente de la forme :

$$\Delta_r = \int \Gamma(r, r') \Delta(r') d^3 r' \quad (1.32)$$

où $\Gamma(r, r')$ est une fonction de corrélation spatiale.

2. Les variations spatiales du gap supraconducteur ainsi que celles du potentiel vecteur doivent être faibles par rapport à la portée des interactions microscopiques. Cette condition, vérifiée uniquement près de T_c , permet un développement en puissance de $(i\hbar\nabla + 2eA)\Delta$ des équations de Bogoliubov.

La réunion de ces deux conditions conduit à l'équation de GL (1.1). Il y a ainsi directement correspondance entre l'amplitude du paramètre d'ordre de la théorie GL et le gap supraconducteur introduit par la théorie BCS :

$$\psi = N(E_F) \chi(\tau)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta}{\pi k_B T_c} \quad (1.33)$$

$\chi(\tau)$ est une fonction sans dimension et τ_{GL} est le temps de vie des quasiparticules.

Cependant il est important de noter ici que la condition 2 n'est plus vérifiée dans la limite où la température est grande devant T_c , car la dynamique spatiale

du gap supraconducteur est reliée à la longueur de cohérence. Lorsque la température devient grande devant la température critique, la longueur de cohérence diminue, impliquant une variation très rapide du gap supraconducteur dans l'espace. Or la théorie de GL est construite sur l'approximation des variations faibles "slow variation approximation". Cette approximation consiste à négliger les termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement du terme $(i\hbar\nabla)$ dans l'équation de GL (1.1). On s'attend donc à ce que la théorie de GL échoue dans le traitement des variations spatiales rapides - pour des vecteurs d'onde grands - à haute température.

Enfin, une dernière remarque importante porte sur la définition de la température réduite ϵ . Dans la plupart des publications, la définition usuelle de la température réduite est $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$. Cependant, cette expression n'est rien d'autre que le développement limité près de T_c de l'expression plus générale issue du calcul microscopique développé dans l'article de Gork'ov [5] :

$$\epsilon = \ln\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (1.34)$$

Les valeurs de température correspondant à ces deux expressions sont similaires près de la température critique mais sont sensiblement différentes pour des températures plus élevées. Nous verrons l'importance de ce point par la suite (cf. section 4.4).

A la fois la théorie de GL et la théorie BCS sont formulées dans le cadre de l'approximation de champ moyen. Habituellement, l'approximation de champ moyen nous permet d'obtenir uniquement une description qualitative. Pourtant dans le cas de la supraconductivité, cette méthode permet une détermination des différentes quantités microscopiques mises en jeu. Le paramètre d'ordre associé à la théorie de GL permet de décrire l'état supraconducteur. Or, comme dans toute transition de phase, au voisinage de la température de transition, la valeur moyenne du paramètre d'ordre peut varier spatialement ou dynamiquement. Il s'agit des fluctuations supraconductrices thermodynamiques.

1.5 Les fluctuations supraconductrices thermodynamiques

Les fluctuations dynamiques et spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur au-dessus de T_c sont fortement dépendantes de la température et du champ magnétique. Ceci permet de séparer les effets des fluctuations des autres contributions et de les utiliser pour déterminer les paramètres microscopiques du système étudié. Au voisinage de la transition, les fluctuations supraconductrices influencent les différentes propriétés physiques de l'état normal et génère des corrections dans les caractéristiques physiques correspondantes sur une large gamme de tempéra-

ture. Aslamasov et Larkin ont démontré en 1968 la présence des effets des fluctuations non seulement dans les propriétés thermodynamiques mais également dans les propriétés de transport. Ils ont découvert le phénomène de paraconductivité : diminution de la résistance dans l'état normal au-dessus de T_c dû à l'existence de paires de Cooper à la durée de vie finie. Ces paires de Cooper fluctuantes sont également visibles dans les mesures d'aimantation et d'effet Nernst.

Les fluctuations supraconductrices au-dessus de la température de transition peuvent être décrites soit en utilisant l'expression GL pour la densité d'énergie libre soit en utilisant la description microscopique BCS (méthode diagrammatique). En dépit de ses limitations, la théorie de Ginzburg-Landau décrit avec succès la situation expérimentale. La démarche choisie est celle de l'article de revue de Skocpol et Tinkham de 1975, qui introduit de manière extrêmement pédagogique les fluctuations supraconductrices [26].

1.5.1 Le critère de Ginzburg

Nous allons tout d'abord préciser le domaine de validité d'une approche champ moyen de type Ginzburg-Landau. Nous avons vu précédemment que les équations de Ginzburg-Landau sont valables près de T_c . Mais ces équations de champ moyen ne sont plus valables trop près de T_c lorsque les fluctuations thermodynamiques sont importantes. C'est Ginzburg [27] qui le premier a défini un critère de validité : dans quelle mesure nous pouvons nous approcher de la température critique et garder une description d'interaction moyenne entre les fluctuations supraconductrices. Ce critère correspond initialement à une température réduite critique ϵ_G à partir de laquelle les contributions des fluctuations à la chaleur spécifique deviennent inférieures à celles déduites par champ moyen. Le calcul de ϵ_G peut se faire à trois dimensions [27], ou à deux dimensions [28]. Ceci revient à considérer qu'en dessous de ϵ_G , les écarts à la valeur moyenne deviennent plus importants que celle-ci. La définition de Ginzburg se généralise à l'ensemble des propriétés physiques affectées par les fluctuations supraconductrices. Ainsi, le régime de fluctuations au-dessus de ϵ_G est appelé **régime de fluctuations Gaussiennes** en référence au terme gaussien en $|\psi|^2$ dans le développement de l'énergie libre. L'approximation gaussienne revient donc à négliger les termes d'ordre supérieur qui correspondent aux interactions entre fluctuations.

A l'opposé, la zone de température près de T_c où la théorie de champ moyen n'est plus suffisante pour rendre compte des fluctuations est appelée **régime critique**. Dans ce régime, les interactions supraconductrices interagissent entre elles et ainsi les termes d'ordre supérieur deviennent prédominants.

1.5.2 Les fluctuations dans un supraconducteur de dimension nulle

Le cas d'un supraconducteur zéro dimensionnel est particulièrement intéressant car il permet des calculs exacts dans le régime critique et permet de caractériser de manière simple les fluctuations supraconductrices². Une telle uniformité spatiale peut être assurée en considérant des particules en dimension quasi-nulle, leurs dimensions seront donc effectivement plus petites que la longueur de cohérence de Ginzburg Landau $\xi(T)$. Pour une telle particule de volume V et en l'absence de champ magnétique, l'énergie libre s'écrit simplement :

$$F = V(\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4) \quad (1.35)$$

Or nous avons vu précédemment que le minimum de l'énergie libre était obtenu pour :

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} F_0 = -\frac{\alpha^2}{2\beta} T < T_c \quad (1.36)$$

$$|\psi|^2 = 0 \quad F_0 = 0 \quad T > T_c \quad (1.37)$$

Au-dessus de T_c , la position d'équilibre est donnée par $|\psi|^2 = 0$. Toutefois, des fluctuations $\delta\psi$ induisant une variation de l'énergie libre de l'ordre de $k_B T$ sont possibles. La moyenne thermodynamique de l'énergie libre en l'absence de champ magnétique s'écrit alors :

$$\langle F - F_0 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2} \Big|_{\psi_0} (\delta\psi)^2 \approx k_B T \quad (1.38)$$

On obtient alors :

$$(\delta\psi)^2 = \frac{k_B T}{2\alpha_0 V} \epsilon^{-1} \quad T < T_c \quad (1.39)$$

$$(\delta\psi)^2 = \frac{k_B T}{\alpha_0 V} \epsilon^{-1} \quad T > T_c \quad (1.40)$$

Les fluctuations deviennent importantes près de T_c ($\alpha \rightarrow 0$) ou pour des petites particules. La divergence apparente à T_c est coupée par le terme du quatrième ordre dans le développement de la moyenne de l'énergie libre (1.38), qui va limiter l'amplitude des fluctuations à

$$(\delta\psi)^2 \Big|_{T_c} = \left(\frac{2k_B T_c}{\beta V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.41)$$

²A dimension nulle, la résolution consiste à calculer des intégrales de Riemann.

En remplaçant ψ par $\delta\psi$ dans (1.35), on obtient :

$$(\delta\psi)^2 = \frac{\alpha}{\beta} \left[\left(1 + \frac{2\beta k_B T}{\alpha^2 V} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad T > T_c \quad (1.42)$$

Dans la limite T grand devant T_c nous retrouvons l'expression (1.39). A l'opposé, au voisinage de T_c nous retrouvons l'expression (1.41). L'étude du cas à dimension nulle nous permet de caractériser de manière simple les fluctuations au-dessus de la température critique. Ces fluctuations sont les précurseurs de l'apparition de l'ordre supraconducteur à T_c . Nous allons maintenant décrire la dynamique spatiale et temporelle des fluctuations du paramètre d'ordre supraconducteur.

1.5.3 Théorie de GL avec des variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur

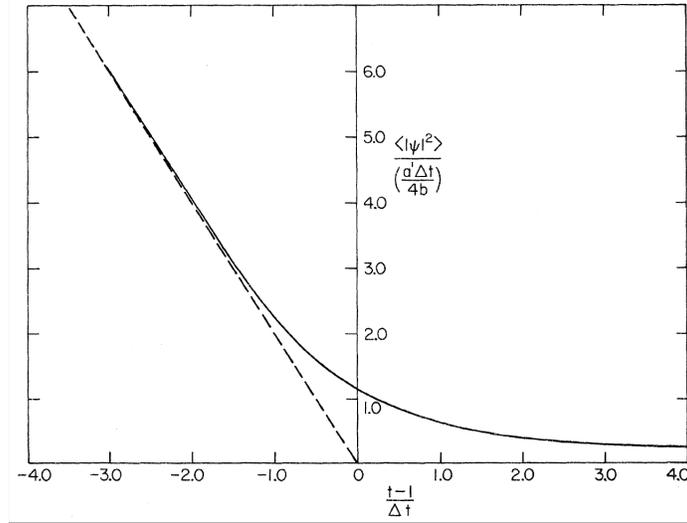


FIG. 1.7 – Dépendance en température du paramètre d'ordre supraconducteur. En trait plein : fluctuations normalisées du paramètre d'ordre en fonction de la température. En trait pointillés : le paramètre d'ordre en l'absence de fluctuations, d'après [26]

Afin de tenir compte des variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur, il est nécessaire d'introduire le terme de gradient d'espace dans l'expression de l'énergie libre (1.1)

$$f = f_n + \alpha |\psi(\mathbf{r})|^2 + \beta |\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - e^* \mathbf{A})\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\mu_0}{2} h^2(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

Dans la limite de champ magnétique nul, il est approprié de développer le paramètre d'ordre en série de Fourier :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k \psi_k \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (1.44)$$

Suffisamment loin du régime critique où les interactions entre fluctuations sont faibles, on peut se permettre de négliger le terme d'ordre 4. On se place ainsi dans l'approximation Gaussienne. L'énergie libre se réduit à :

$$F = \sum_k (\alpha + \hbar^2 k^2 / 2m^*) |\psi_k|^2 \quad (1.45)$$

Nous pouvons alors calculer la moyenne thermodynamique de $|\psi_k|^2$ en intégrant sur toutes les valeurs possibles de la variable ψ_k , en utilisant l'énergie libre de GL (1.45) dans le facteur de Boltzmann. Un tel calcul nous donne :

$$\langle |\psi_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\alpha(1 + k^2 \xi^2)} \quad (1.46)$$

obtenu en assignant une énergie $k_B T$ à chaque valeur k . Nous avons introduit dans cette expression la longueur de cohérence de GL défini par :

$$\xi(T) = \xi(0) \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (1.47)$$

où $\xi(0) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha_0}}$ est la longueur de cohérence à température nulle. La longueur de cohérence est appelée longueur de corrélation au-dessus de T_c . La signification physique de ξ devient claire lorsque nous considérons la fonction de corrélation spatiale du paramètre d'ordre

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \rangle \quad (1.48)$$

qui pour un milieu homogène dépend seulement de la coordonnée relative $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ et se réduit à

$$g(\mathbf{R}) = \sum_k \langle |\psi_k|^2 \rangle \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \quad (1.49)$$

En utilisant (1.46) et en convertissant la somme sur k en intégrale $\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$ nous obtenons

$$g(\mathbf{R}) = \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar} \frac{\exp\left(\frac{-\mathbf{R}}{\xi(T)}\right)}{\mathbf{R}} \quad (1.50)$$

Dans le régime de fluctuations au-dessus de T_c , la forme Lorentzienne de $\langle |\psi_k|^2 \rangle$ dans l'espace des \mathbf{k} correspond à une décroissance exponentielle de la fonction de corrélation dans l'espace réel sur une longueur caractéristique $\xi(T)$. Ceci suggère une image simple dans laquelle les fluctuations sont des "gouttes" évanescences de supraconductivité au sein de l'état normal et dont le rayon est $\sim \xi(T)$.

1.5.4 Effet du champ magnétique sur les fluctuations supraconductrices

L'application d'un champ magnétique, modifie la fonction de corrélation. Dans ce cas, les termes intervenant dans le développement de l'énergie libre correspondent aux énergies propres des états de Landau [29]. Ces états illustrent les orbites cyclotrons quantifiées. Ainsi, la fonctionnelle de GL devient :

$$F = \sum_{mnk_z} |C_{mnk_z}|^2 E_{nk_z} \quad (1.51)$$

où

$$E_{nk_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_z^2 + \xi^{-2}) + (n + \frac{1}{2})(\hbar\omega_H) \quad (1.52)$$

avec $\omega_H = \frac{e^*H}{m^*c}$, l'index m porte sur la dégénérescence des niveaux de Landau. A l'équilibre thermique la valeur moyenne des coefficients est

$$\langle |C_{mnk_z}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{E_{nk_z}} \quad (1.53)$$

et la fonction de corrélation exprimée en coordonnées cylindriques (ρ, θ, z)

$$g(\rho, \theta, z) \sim \exp(-\frac{\pi H}{2\Phi_0} \rho^2) \exp(-(\xi^{-2} + \frac{2\pi H}{\Phi_0})^{\frac{1}{2}} z) \quad (1.54)$$

où $\Phi_0 = \frac{hc}{e^*}$ représente le quantum de flux magnétique (2.07×10^{-15} Weber); donc la taille caractéristique de la fluctuation diminue de manière significative par rapport à $\xi(T)$ lorsque le champ appliqué dépasse

$$\mu_0 H_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (1.55)$$

La dimension caractéristique de la fluctuation est alors déterminée par la longueur magnétique $l_B = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H}}$. Physiquement, ce phénomène est dû à l'impossibilité de pouvoir obtenir un flux supérieur à Φ_0 sur une zone spatiale où le paramètre d'ordre supraconducteur est non-nul. Ainsi, lorsque $\mu_0 H > \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$, les fluctuations ont une taille caractéristique déterminée par l_B .

Ayant discuté des caractéristiques statiques des fluctuations supraconductrices avec et sans champ magnétique, nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés dynamiques des fluctuations au-dessus de T_c . Pour cela nous avons besoin d'introduire la théorie de GL dépendante du temps.

1.5.5 Théorie de GL dépendante du temps

La généralisation simple des équations de GL (1.1) vers des processus dépendant du temps est de permettre au paramètre d'ordre ψ de relaxer de sa position d'équilibre de manière exponentielle dans le temps. Ceci revient à écrire l'énergie libre sous la forme :

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi = \gamma\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\partial F}{\partial \psi} \quad (1.56)$$

où γ est la coefficient de relaxation. Au-dessus de T_c , hors de la région critique ³, cette équation peut être également démontrée à partir de la théorie microscopique [30] [31]. Le temps caractéristique du mode uniforme (pour $k = 0$) est donné par :

$$\tau_{GL} = \frac{\hbar\gamma}{\alpha} = \frac{\hbar}{8k_B}(T - T_c). \quad (1.57)$$

Il est intéressant de noter que dans la *limite sale*, où les électrons diffusent avec un coefficient de diffusion $D = \frac{1}{3}v_F l$, la longueur de corrélation $\xi(T)$ est simplement la longueur sur laquelle se propage la fluctuation pendant un temps τ_{GL} , $\xi(T) = \sqrt{D\tau_{GL}}$. L'équation linéarisée dépendante du temps de GL (obtenue pour des petites variations de ψ) peut s'écrire en utilisant (1.57), comme :

$$(1 - \xi^2\nabla^2)\psi = \tau_{GL}\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (1.58)$$

Si on utilise le développement (1.44) dans l'équation (1.58), nous obtenons le temps de relaxation des autres modes k :

$$\tau_k = \frac{\tau_{GL}}{1 + \mathbf{k}^2\xi^2} \quad (1.59)$$

La fonction de corrélation temporelle de chaque mode diminue dans le temps comme :

$$\langle\psi_k^*(0)\psi_k(T)\rangle = \langle|\psi_k|^2\rangle \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (1.60)$$

Sa transformation de Fourier, la densité spectrale de de ψ_k , est donc une Lorentzienne en fréquence :

$$\langle|\psi_{k,\omega}|^2\rangle = \langle|\psi_k|^2\rangle \frac{2\tau - k}{(1 + \omega^2\tau_k^2)} \quad (1.61)$$

En utilisant (1.46), ceci peut être réduit à

$$\langle|\psi_{k,\omega}|^2\rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} \frac{\tau_{GL}}{(1 + k^2\xi^2)^2 + \omega^2\tau_{GL}^2} \quad (1.62)$$

³De façon à pouvoir ignorer le terme non-linéaire.

Ce qui est important de noter ici, est qu'une dérivation plus générale de la théorie de GL dépendant du temps (prenant en compte les termes non linéaires) est très difficile à envisager. Cette difficulté vient essentiellement de la singularité de la densité d'état au bord du gap supraconducteur. Mais pour le cas qui nous intéresse ici, l'étude des fluctuations au-dessus de T_c , cette limitation de la théorie de GL au cas gaussien, c-à-d que l'on ne tient pas compte de l'interaction entre les fluctuations, est applicable et est suffisant pour expliquer les résultats expérimentaux.

L'équation de TDGL décrit à la fois les caractéristiques spatiales et la dynamique temporelle des fluctuations supraconductrices au-dessus de T_c . L'introduction de ce formalisme est nécessaire pour calculer la contribution des fluctuations supraconductrices au signal Nernst au-dessus de T_c . Les fluctuations supraconductrices thermodynamiques ne sont pas l'unique type de fluctuations pouvant intervenir dans un supraconducteur, les fluctuations quantiques peuvent également gouverner la transition supraconductrice.

1.6 Fluctuations quantiques

Les fluctuations quantiques sont associées aux transitions dites quantiques. Ces transitions prennent place à température nulle et s'accompagnent d'un changement de l'état fondamental [32]. Ceci se réalise en changeant non pas la température, mais un paramètre g dans l'Hamiltonien du système. Il peut s'agir soit du champ magnétique dans les échantillons montrant effet Hall quantique, du dopage pour les supraconducteurs à haute température critique ou encore du désordre dans un conducteur près de la transition métal-isolant. La présence d'une transition quantique à température nulle influence les propriétés physique du système à température finie. En effet, pour une température non nulle, le système vérifie un certain nombre de lois d'échelles caractéristiques d'une transition quantique.

1.6.1 Lois d'échelle

Dans les transitions de phase quantique du second ordre, l'échelle d'énergie caractéristique des fluctuations au-dessus de l'état fondamental s'annule lorsque g s'approche d'un paramètre critique g_c . Prenons l'énergie Δ comme une échelle caractérisant la densité spectrale des fluctuations à température nulle pour $g \neq g_c$. Donc Δ peut représenter l'énergie du premier niveau excité dans le cas où un gap d'énergie existe dans le spectre des excitations. Dans le cas où il n'y a pas de gap, Δ représente l'échelle à laquelle un changement important a lieu dans la nature du spectre en fréquence des fluctuations. Dans la plupart des cas, lorsque

g s'approche de g_c , Δ s'annule de la manière suivante [32] :

$$\Delta \sim J|g - g_c|^{\nu z} \quad (1.63)$$

J est l'énergie du couplage microscopique et νz est un exposant critique. A l'annulation d'une certaine échelle d'énergie Δ à g_c , s'ajoute également la divergence de longueur de corrélation ξ :

$$\xi^{-1} \sim \Lambda|g - g_c|^\nu \quad (1.64)$$

où ν est un exposant critique et Λ est un moment caractéristique. Cependant cette dimension temporelle (temps imaginaire) introduit une distinction entre corrélation spatiale et corrélation temporelle, celle-ci est donnée par :

$$\xi_\tau \sim \xi^z \quad (1.65)$$

où z est l'exposant critique dynamique. En conséquence de la divergence de ξ et de ξ_τ , de nombreuses quantités physiques dans la région critique ont un comportement en loi d'échelle, c-à-d leur dépendance aura la forme :

$$O(k, \omega, g) = \xi^d O(k\xi, \omega\xi_\tau) \quad (1.66)$$

L'observable O est mesuré au vecteur d'onde k à la fréquence ω . La signification d'une telle loi d'échelle est que, près de la transition, il n'y a pas d'autres longueurs caractéristiques que ξ et pas de temps caractéristique autre que ξ_τ . Ces relations sont valables uniquement dans la région critique car, au point critique, ces deux valeurs divergent à l'infini. Dans ce cas, l'unique longueur caractéristique est la longueur d'onde $\frac{2\pi}{k}$ à laquelle les mesures sont faites, alors que l'unique fréquence caractéristique est $\omega' \sim k^z$. L'expression (1.66) devient :

$$O(k, \omega, g) = k^d O\left(\frac{k^z}{\omega}\right) \quad (1.67)$$

qui reflète la présence de fluctuations quantiques sur toutes les échelles de longueur et de temps. Toutes ces lois d'échelle ont lieu strictement parlant à $T = 0$. Comme expérimentalement le comportement accessible du système implique une température non nulle, nous devons comprendre comment se modifient ces différentes lois d'échelle. L'effet de la température est principalement de diminuer la dimension temporelle $\tau = -i\hbar\beta$ du système quantique donc une diminution de la dimension d'espace supplémentaire du système classique équivalent [32]. Lorsque g est loin de g_c , les différentes échelles de corrélation ξ et ξ_τ sont faibles. Aussi longtemps que le temps de corrélation ξ_τ est plus petit que "l'épaisseur" du système donnée par $\hbar\beta$, le système ne réalise pas que la température est finie. Nous sommes dans le régime quantique. Cependant, lorsque g approche de g_c , le temps

de corrélation augmente et éventuellement dépasse $\hbar\beta$. A ce moment le système réalise que $\hbar\beta$ est fini et que la dimension du système classique correspondant n'est plus $d + 1$ mais réellement d . Les théories qui rendent compte de ces effets de la réduction de la dimensionalité près du point critique sont des théorie dites de 'finite size scaling' [33]. Les quantités ont alors la forme :

$$O(k, \omega, g, T) = L_\tau^{\frac{d}{z}} O(kL_\tau, \omega L_\tau, \frac{L_\tau}{\xi_\tau}) \quad (1.68)$$

avec $L_\tau \equiv \hbar\beta$, qui amène à définir une véritable longueur déterminée par la température $L_\tau^{\frac{1}{z}}$. L'échelle de longueur $L_\tau^{\frac{1}{z}}$ doit donc être comparée à k et l'échelle de temps L_τ à ω . Finalement, la distance au paramètre de couplage critique g_c est mesurée par le rapport L_τ sur le temps de corrélation à température nulle ξ_τ . Une transition sera dite quantique, pour une température non nulle, si les grandeurs physiques vérifient cette loi d'échelle.

Les fluctuations quantiques semblent contrôler le comportement critique des transitions supraconducteur-isolant observées dans les films minces de métaux.

1.6.2 La transition supraconducteur-isolant

L'une des transitions de phase quantique les plus intensément étudiées est la transition supraconducteur-isolant. De nombreuses études expérimentales semblent indiquer que les films minces amorphes supraconducteurs deviennent isolants et cela en réduisant l'épaisseur du film ou en appliquant un champ magnétique. La phase isolante obtenue est d'une nature particulière, elle semble être constituée d'un condensat de vortex et de paires de Cooper localisées. Parmi les différents types de matériaux qui ont été étudiés dans ce contexte nous trouvons les supraconducteurs à haute température critique [34] ainsi que Mo_xGe_{1-x} [35], Mo_xSi_{1-x} [36], Be [37], a-Bi [38]. Le caractère quantique de ces transitions a été mis en évidence par l'existence d'une résistance critique et d'un champ magnétique - séparant la phase isolante de la phase supraconductrice - permettant de définir un certain nombre de lois d'échelle dans la dépendance de la résistance. D'après [32] [39], la résistance carrée R_\square au voisinage du transition quantique s'écrit comme une fonction d'échelle faisant intervenir le champ magnétique comme paramètre de couplage g :

$$R_\square(k, \omega, H, T) = F\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}, \frac{\delta}{T^{1/\nu z}}\right) \quad (1.69)$$

avec $\delta = |H - H_c|$. Cette relation devient plus simple dans le cas de mesures DC ($\omega = 0$) et avec $R_{\square c} = R_\square(\delta = 0)$. L'expression (1.69) devient

$$R_\square(\delta, T) = R_{\square c} f(\delta T^{-1/\nu z}) \quad (1.70)$$

Les déterminants sont calculés expérimentalement.

De nombreux travaux visent à identifier la nature fondamentale de cette transition quantique. La théorie de M. Fisher [39][40][41] permet d'expliquer la transition supraconducteur-isolant quantique comme la conséquence des fluctuations de phase. Le modèle se base sur la dualité dans le traitement des vortex et des paires de Cooper. Ce modèle apparaît ainsi comme une version quantique de la transition classique de type Kosterlitz Thouless (KT).

Transition de Kosterlitz Thouless

Dans une transition KT [42], la phase basse température est caractérisée par des paires vortex-antivortex excités thermiquement. Ces paires sont formées de vortex qui ont une certaine vorticité ⁴ et d'antivortex qui ont une vorticité inverse. La création de telles paires est plus favorable énergétiquement que la création d'un vortex unique. Le désappariement de ces paires à la température de transition T_{KT} va détruire la cohérence de phase à longue distance et donc la supraconductivité (même si l'amplitude du paramètre d'ordre reste constante). Le saut aléatoire de 2π dans la phase $\phi(r)$ dû au mouvement des (anti)vortex conduit la moyenne thermique du paramètre d'ordre à zéro $\langle \psi(r) \rangle = |\psi| \langle e^{i\phi(r)} \rangle$

Généralement la température maximale de transition T_ϕ ($T_{KT} < T_\phi$) associée aux fluctuations de phase est proportionnelle à la rigidité de phase superfluide $K_s(T)$, qui elle même est proportionnelle à la densité superfluide [43] :

$$k_B T_\phi = A_l K_s(T) \quad (1.71)$$

où A_l est un paramètre sans dimension. Il est évident que si T_ϕ est très grand devant T_c , alors les fluctuations supraconductrices ne vont que très peu intervenir dans la transition supraconductrice et donc T_c sera donnée par la température T_{BCS} . Dans les supraconducteurs usuels comme le plomb, c'est ce qui se produit, le rapport $T_\phi/T_c = 10^5$ car la densité superfluide est élevée. Par contre dans d'autres matériaux comme les cuprates, ce rapport est proche de 1, nous nous attendons à ce que T_c soit très fortement réduit par les fluctuations de phase.

Théorie de M. A Fisher

La théorie Bosonique de M. Fisher est la plus communément admise actuellement pour expliquer l'origine fondamentale de la transition quantique supraconducteur-isolant. Cette théorie prédit notamment l'existence d'une résistance critique universelle à la transition. Ceci vient de la dualité entre les paires de Cooper et

⁴Direction de rotation du vortex

les vortex. Ainsi, il interprète la phase supraconductrice comme un condensat de paires de Cooper avec des vortex localisés et la phase isolante comme un condensat de vortex avec des paires de Cooper localisées. Il s'agit d'un isolant de Bose. En raison de la dualité entre paires de Cooper et vortex, M. Fisher suggère que les phases supraconducteurs et isolants, observés de part et d'autre de la transition, pourrait être "self-dual". L'hypothèse de la "self-dualité" permet à M. Fisher de prédire l'existence d'une résistance universelle à la transition, donnée par la relation :

$$\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2 = \left(\frac{h}{4e^2}\right)^2 \quad (1.72)$$

Toutefois, l'existence d'une telle résistance universelle n'a jamais été observé expérimentalement. Il a été suggéré par Kapitulnik *et al* que l'excès de conductivité par rapport à la résistance universelle est due à la présence d'excitations de type fermioniques [44]. Nous verrons par la suite que la transition supraconducteur-isolant, observée dans les films minces de $Nb_{1-x}Si_x$ en dessous de T_c , présentent les caractéristiques d'une transition quantique dont la nature fondamentale semble conforme à la vision de M. Fisher.

La description des différents types de fluctuations nous permet de considérer la situation expérimentale. Nous nous limiterons aux expériences étudiant les fluctuations supraconductrices thermodynamiques.

1.7 Étude expérimentale des fluctuations supraconductrices thermodynamiques au-dessus de T_c

Dans cette section, nous nous intéresserons en particulier aux expériences de diamagnétisme et de paraconductivité au-dessus de T_c . L'étude du diamagnétisme permet de mettre en évidence les limitations de la théorie de GL. L'étude de la paraconductivité au-dessus de T_c est quant à elle instructive vis à vis de l'étude par effet Nernst que nous avons effectué. En effet, la contribution microscopique des termes Aslamasov-Larkin à la paraconductivité apparaît également comme la contribution majeure à l'effet Nernst observé au-dessus de T_c .

1.7.1 Le diamagnétisme au-dessus de T_c

L'étude du diamagnétisme induit par les fluctuations est un moyen efficace pour caractériser les fluctuations supraconductrices au-dessus de T_c . Dans l'état Meissner en dessous de T_c , un supraconducteur développe une aimantation diamagnétique $M = -\frac{H}{4\pi}$ qui réduit l'induction magnétique B à zéro partout sauf à la surface où le champ pénètre sur une longueur λ . Même au-dessus de T_c les fluctuations donnent lieu à l'apparition d'un faible diamagnétisme M' , calculé à

partir de l'excès de densité d'énergie libre par la relation :

$$M' = -\frac{\partial \langle F \rangle}{\partial B} \quad (1.73)$$

La susceptibilité à champ nul $\chi' = \frac{\partial M'}{\partial H}$ induite par les fluctuations supraconductrices fut calculée par Schmid en 1969 [45]. Partant de l'expression de l'énergie libre, il évalua la moyenne de l'énergie libre jusqu'au second ordre en champ magnétique et obtint :

$$\chi' = -\frac{\pi}{6} \frac{k_B T}{\Phi_0^2} \xi(T) \quad (1.74)$$

Cette susceptibilité est beaucoup plus faible que celle de l'état Meissner, un même résultat peut être obtenu en traitant les fluctuations comme des sphères de rayon $\xi(T)$. Prange en 1970 [46], par un calcul exact montra que la magnétisation M' pouvait s'écrire sous la forme :

$$\frac{M'}{H^{\frac{1}{2}}} T = f(x) \quad (1.75)$$

où f est une fonction universelle de $x = \frac{T-T_{c0}}{T_{c0}-T_c(H)}$. Les premières mesures de diamagnétisme dû aux fluctuations supraconductrices ont été faites par Gollub [47], Doll [48]. Lorsque les courbes expérimentales furent représentées sous la forme suggérée par Prange, les résultats obtenus étaient systématiquement en dessous de la limite de Prange universelle (théorie de GL). Afin de compenser l'échec la théorie GL (approximation des grandes longueurs d'onde), Patton *et al* introduisirent une énergie seuil au delà de laquelle les fluctuations de faibles longueurs d'onde sont négligées. Cette énergie seuil correspond à un champ H_s et donc le rapport $\frac{H}{H_s}$ contrôle la diminution de la magnétisation avec le champ magnétique indépendamment du matériau. La fonction universelle de Prange sera remplacée par une nouvelle fonction $f' = (x, \frac{H}{H_s})$. Gollub montra qu'une telle procédure pouvait en effet éliminer la dépendance en matériau des résultats, voir Fig. 1.8. Le champ H_s est défini empiriquement comme étant le champ à partir duquel l'aimantation diminue de moitié par rapport la prédiction de GL. Or dans le cas des supraconducteurs sales, de nombreuses expériences ont montré que $H_s \sim 0.5H_{c2}$ c-à-d lorsque la taille des fluctuations deviennent de l'ordre de ξ_{d0} . L'étude du diamagnétisme est donc un moyen d'étudier les fluctuations supraconductrices, mais il reste cependant limité à des températures relativement proches de T_c ($T \sim 2 \times T_c$). L'étude du diamagnétisme est très intéressante car elle a permis très tôt de faire apparaître les limitations de la théorie de GL dans le traitement qu'elle fait des fluctuations rapides dans l'espace et dans le temps.

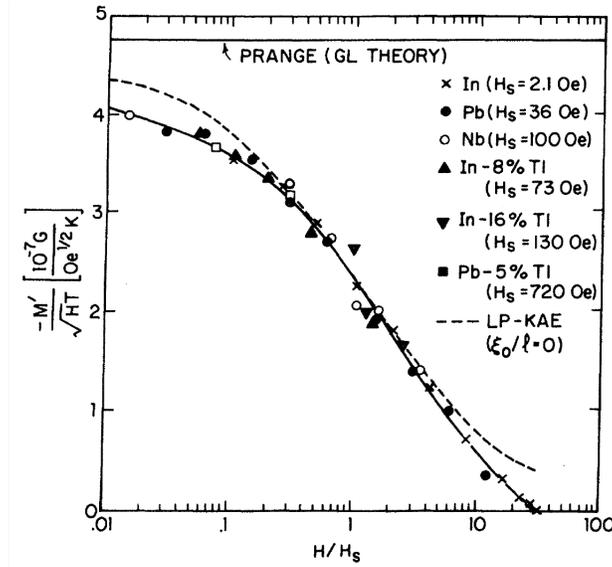


FIG. 1.8 – Comportement universel du diamagnétisme induit par les fluctuations supraconductrices à T_c en fonction du champ d'échelle H_s pour un certain nombre de matériaux. La prédiction théorique (ligne pointillée) de Lee et Payne (LP) confirmée par Kurkijarvi, Ambegaokar, et Eilenberger (KAE) est présente ainsi que la prédiction de Prange (ligne continue), d'après [49]

1.7.2 La paraconductivité

La première découverte et l'aspect le plus étonnant des supraconducteurs est la conductivité infinie en dessous de T_c . Un progrès majeur dans l'étude des fluctuations au-dessus de T_c s'est produit en étudiant l'excès de conductivité au-dessus de T_c , souvent appelée la paraconductivité par analogie avec le paramagnétisme.

1.7.2.1 La contribution directe : Aslamasov-Larkin

L'excès de conductivité électrique dû à la présence de paires de Cooper au temps de vie fini au-dessus de T_c - contribution Aslamasov-Larkin - peut être calculé par la formule de Kubo, qui fait intervenir la fonction de corrélation courant-courant :

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(T) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (1.76)$$

Nous considérerons ici uniquement le terme associé aux fluctuations, et non l'influence des fluctuations sur la conductivité des quasiparticules au-dessus de T_c .

Nous décrivons ce terme indirect dit de Maki-Thomson par la suite. Rappelant l'équation (1.5), en l'absence de champ magnétique, le courant s'écrit :

$$\vec{J} = -i \frac{e^* \hbar}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.77)$$

En prenant la transformée de Fourier, on obtient :

$$\vec{J} = \frac{e^* \hbar}{2m^*} \sum_{k,q} (2k+q) \psi^* \psi_k^* \quad (1.78)$$

Dans le cas d'un courant uniforme ($q=0$) selon x on obtient :

$$J_x = \frac{e^* \hbar}{2m^*} \sum_k k_x |\psi_k|^2 \quad (1.79)$$

La fonction de corrélation courant-courant s'obtient en utilisant (1.79) :

$$\langle J_x(0) J_x(t) \rangle = \left(\frac{e^* \hbar}{2m^*} \right)^2 \langle \sum_{k,k'} k_x k'_x |\psi_k(0)|^2 |\psi_{k'}(t)|^2 \rangle \quad (1.80)$$

La somme sur k, k' se réduit à une somme sur k car les modes ψ_k et $\psi_{k'}$ sont indépendants. On a :

$$\langle J_x(0) J_x(t) \rangle = \left(\frac{e^* \hbar}{2m^*} \right)^2 \langle \sum_k k_x^2 |\psi_k^*(0) \psi_k(t)|^2 \rangle \quad (1.81)$$

En reportant (1.81) dans (1.76), l'intégration donne

$$\sigma_{xx}(\omega) = \left(\frac{e^* \hbar}{2m^*} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \sum_k k_x^2 \langle |\psi_k|^2 \rangle^2 \frac{\frac{\tau_k}{2}}{1 + \left(\frac{\omega \tau_k}{2} \right)^2} \quad (1.82)$$

La conductivité dans la limite DC ($\omega = 0$) est obtenue en injectant les expressions (1.59) et (1.46)

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{T}{T - T_c} \right) \sum_k \frac{k_x^2 \xi^2}{(1 + k^2 \xi^2)} \quad (1.83)$$

La somme discrète sur les vecteurs k devient une intégrale qui dépendra de la dimensionnalité de l'espace considéré. La conductivité liée au terme direct Aslamasov Larkin s'écrit :

En 3 Dimensions,

$$\sigma_{AL}^{3D}(0) = \frac{1}{32} \frac{e^2}{\hbar \xi(0)} \left(\frac{T}{T - T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.84)$$

En 2 Dimensions,

$$\sigma_{AL}^{2D}(0) = \frac{1}{16} \frac{e^2}{\hbar d} \left(\frac{T}{T - T_c} \right) \quad (1.85)$$

avec l'épaisseur $d \ll \psi$.

En 1 Dimension,

$$\sigma_{AL}^{1D}(0) = \frac{1}{16} \frac{e^2 \xi(0) \pi}{\hbar A} \left(\frac{T}{T - T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.86)$$

avec la section $A \ll \psi^2$.

On retrouve ainsi les résultats obtenus premièrement à partir de la théorie microscopique par Aslamasov et Larkin en 1968 [50] [51] et ensuite à partir de la théorie de GL en utilisant l'analogie avec la conductivité de Drude [52] par Abrahams et Woo [53] et Schmid [54] en 1968. L'approche utilisée correspond à celle de Schmidt [55] et Ferrell [56] en 1969.

Dans les matériaux tridimensionnels, le rapport $\frac{\sigma_{AL}}{\sigma_n} \approx (k_F^2 l \xi(0))^{-1} \epsilon^{\frac{1}{2}}$ est de l'ordre de $10^{-7} \epsilon^{-\frac{1}{2}}$ dans les matériaux propres et de $10^{-2} \epsilon^{-\frac{1}{2}}$ dans les matériaux extrêmement sales, où le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance interatomique. Donc, même dans les cas les plus favorables, l'excès de conductivité AL reste une fraction négligeable de la conductivité associée à l'état normal, excepté près de T_c .

On remarque également que la paraconductivité par carré d'une couche mince est universelle et vaut :

$$G_{\square} = d \sigma_{AL}^{2D} = \frac{e^2}{16\hbar} \epsilon^{-1} \quad (1.87)$$

Comme l'amplitude σ_{\square} est indépendante de l'échantillon, les plus grands effets seront observés dans des couches minces de supraconducteurs sales pour lesquels la conductivité de l'état normal est faible. Suivant ce raisonnement, Glover [57] étudia la paraconductivité dans des films minces amorphes de bismuth en 1967, et observa que l'excès de conductivité était proportionnel à ϵ^{-1} . Le coefficient s'avéra être en accord avec la prévision théorique de AL. Ce résultat fut confirmé par la suite par d'autres études sur le bismuth [58], sur des films sales d'aluminium [59] et des films sales de plomb [60].

Cependant, le comportement universel prédit à deux dimensions par AL ne rend pas bien compte de l'excès de conductivité dans le cas des supraconducteurs propres. D'autres contributions s'ajoutent : la contribution de Maki-Thomson et la contribution de la densité d'états.

1.7.2.2 Les autres contributions à la paraconductivité

La contribution indirecte : Maki-Thomson

L'origine de cette conductivité additionnelle a été comprise par Maki et Thomson (MT) [61][62][63]. Elle correspond à un effet indirect des fluctuations sur la conductivité normale des quasiparticules. L'accélération directe par le champ électrique des paires de Cooper fluctuantes donne lieu à la contribution AL. Ces paires de Cooper au temps de vie fini vont disparaître sous la forme de deux quasiparticules de moments presque opposés. Cette pseudo paire subsistera jusqu'à ce qu'elle subisse une interaction dépariante (dans le cadre de la théorie BCS ce sont les interactions qui brisent la symétrie par renversement du temps, comme les impuretés magnétiques ou bien le champ magnétique) ou alors que l'une des deux quasiparticules se recombine pour former une paire de Cooper sous l'effet des fluctuations. Cette pseudo paire va générer un excès de conductance par rapport à deux quasiparticules individuelles. Le terme de MT s'écrit comme :

$$\sigma_{MT}^{1D} = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{4\hbar S} \frac{1}{\delta\sqrt{\epsilon} - \epsilon\sqrt{\delta}} \quad (1.88)$$

$$\sigma_{MT}^{2D} = \frac{e^2}{8\hbar d} \frac{1}{\epsilon - \delta} \ln \frac{\epsilon}{\delta} \quad (1.89)$$

Ce résultat peut se généraliser comme l'a remarqué Ramallo [64]

$$\sigma_{MT}(\epsilon) = \frac{2}{\epsilon - \delta} \int_{\delta}^{\epsilon} \epsilon \sigma_{AL}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.90)$$

Si on se place dans le cas deux dimensions, il apparaît que

$$\frac{\sigma_{MT}^{2D}}{\sigma_{AL}^{2D}} = \frac{2\epsilon}{\epsilon - \delta} \ln \left(\frac{\epsilon}{\delta} \right) \quad (1.91)$$

Le rapport $\frac{\sigma_{MT}^{2D}}{\sigma_{AL}^{2D}}$ tend vers 0 à $T_c(\epsilon = 0)$, est égal à 2 à $T_{c0}(\epsilon = \delta)$ et diverge de manière logarithmique pour $T \gg T_{c0}(\epsilon \gg \delta)$. Dans cette image, pour $\delta \neq 0$, l'excès total de conductivité est donné par la somme des termes direct et indirect :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{AL} + \sigma_{MT} \quad (1.92)$$

La première démonstration de la validité de cette théorie fut ap portée par Crow en 1970 [65] sur de films d'aluminium et de plomb.

La contribution due à la densité d'états

Nous avons vu pour le moment l'influence de la phase supraconductrice sur la phase normale en terme paire de Cooper cohérentes fluctuantes (AL) ainsi qu'en

terme de quasi paire de quasiparticule (MT). Cependant la supraconductivité se manifeste également par une modification de la densité d'état à un électron au-dessus de T_c . En effet les électrons participant à la formation des paires fluctuantes ne participent plus aux transport dans la phase normale en tant que quasiparticule. Ceci va donc entraîner une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi. Cette diminution ne peut se calculer qu'à partir de considérations microscopiques. Le résultat est que la paraconductivité associée à la densité d'état est négative [15]. Néanmoins cette contribution reste négligeable face aux termes AL et MT.

1.7.3 Effet Nernst et supraconductivité

Nous verrons dans le chapitre suivant que l'effet Nernst est particulièrement sensible aux vortex dans la phase mixte des supraconducteurs. L'effet Nernst observé au-dessus de T_c dans les cuprates dopés aux trous a lancé un débat très controversé quant à son origine. En 2000, Xu *et al* [66] montrent un signal Nernst positif dans la phase normale de LSCO sous dopé se révélant être le prolongement naturel du signal des vortex en dessous de T_c . Ce résultat fut confirmé par la suite dans Bi2201 [67] puis dans YBCO [68]. Le prolongement du signal Nernst des vortex au-dessus de T_c se fait également en champ magnétique. Tous ces résultats ont été interprétés comme une manifestation d'excitations supraconductrices de type vortex au-dessus de T_c .

Cette observation souligne également la sensibilité de l'effet Nernst pour détecter la présence de fluctuations supraconductrices. Nous allons dans le prochain chapitre décrire en détail l'effet Nernst, ses origines, ainsi que le dispositif expérimental permettant de le mesurer.

Chapitre 2

Généralités sur la thermoélectricité et dispositif expérimental

Sommaire

2.1	Les coefficients thermoélectriques	37
2.2	Les différentes sources d'effet Nernst	43
2.3	Dispositif expérimental	50
2.4	Description de la mesure thermoélectrique	54
2.5	Description de la mesure résistive	58
2.6	Les différentes améliorations du dispositif de mesure	58

La première partie de ce chapitre consiste à introduire les différents coefficients thermoélectriques et en particulier l'effet Nernst. Les différentes sources identifiées d'effet Nernst sont également présentées dans cette partie. La deuxième partie décrit l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures thermoélectriques.

2.1 Les coefficients thermoélectriques

Les propriétés physiques des matériaux thermoélectriques ont été découvertes dès le *XIX^e* siècle. Leur potentiel d'applicabilité à la thermométrie, à la génération d'énergie, ainsi qu'à la réfrigération, a été également reconnu pendant cette période. A partir du travail de Carnot et de Clausius, Kelvin déduit que le courant de chaleur en présence d'une tension électrique découvert par Peltier doit avoir

une entropie associée. Il montra également que le coefficient découvert par Seebeck était une mesure de l'entropie associée à un courant électrique. L'avènement de la mécanique quantique dans les années 1930 a conduit à une meilleure compréhension des matériaux thermoélectriques. Parmi eux, on trouve notamment les matériaux semi-conducteurs qui présentent l'intérêt d'être d'excellents matériaux thermoélectrique sur presque toute la gamme de température. Bien que particulièrement anciens, certains effets thermoélectriques sont encore mal connus. C'est le cas de l'effet Nernst, dont la première mesure a été effectuée dans le Bismuth en 1886 par Nernst et Etingshausen. Bien que souvent étudié depuis, l'effet Nernst reste moins connu que l'effet Peltier ou l'effet Seebeck.

Un effet thermoélectrique est la réponse électrique à une excitation thermique - Effet Nernst et Seebeck - ou bien la réponse thermique à une excitation électrique - Effet Peltier et Etingshausen-. Le signal Nernst, qui est également appelé signal Nernst-Etingshausen, est l'apparition d'une tension transverse (selon l'axe \mathbf{y}), lorsqu'un échantillon est soumis à un gradient thermique (selon l'axe \mathbf{x}) en présence d'un champ magnétique B (selon l'axe \mathbf{z}).

Il s'écrit comme (voir figure 2.1) :

$$N = \frac{E_y}{-\nabla_x T} \quad (2.1)$$

L'effet Nernst est un effet transverse, il est impair par rapport au champ magnétique et il disparaît à champ nul. On définit également le coefficient Nernst comme le signal Nernst divisé par le champ magnétique :

$$\nu = \frac{N}{B} \quad (2.2)$$

Le signal Nernst est l'associé transverse du signal longitudinal connu comme le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique, défini par (voir figure 2.1) :

$$S = \frac{E_x}{-\nabla_x T} \quad (2.3)$$

L'effet inverse de l'effet Seebeck est l'effet Peltier : il s'agit de l'apparition d'un gradient thermique longitudinal en présence d'une tension électrique longitudinale. L'effet transverse associé à l'effet Peltier est l'effet Etingshausen : il correspond à la création d'un gradient thermique transverse en présence d'un champ électrique longitudinal et sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire. La symétrie entre l'effet Peltier et l'effet Seebeck, entre l'effet Nernst et l'effet Etingshausen impose certaines relations entre les différents coefficients. Les relations de Bridgman permettent de relier l'effet Nernst à l'effet Etingshausen P_E [69] :

$$\nu = \frac{\kappa P_E}{T} \quad (2.4)$$

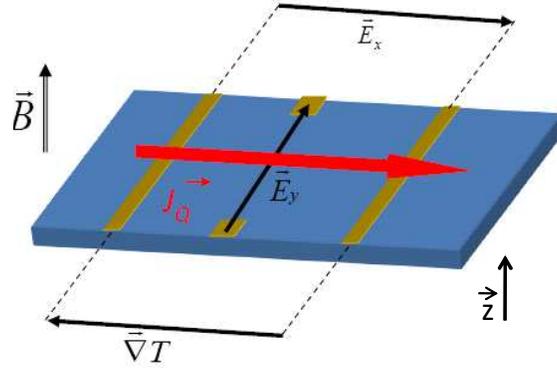


FIG. 2.1 – Schéma des différents champs et courants intervenant dans une mesure thermoélectrique.

où κ est la conductivité thermique.

Les coefficients Nernst et Seebeck peuvent être décrits par un même tenseur reliant le champ électrique au gradient thermique :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} S & N \\ -N & S \end{pmatrix} \vec{\nabla}T = Q \vec{\nabla}T \quad (2.5)$$

Q est appelé le tenseur thermoélectrique. Un autre tenseur tout aussi important est le tenseur de conductivité Peltier α . Ce tenseur relie le courant électrique \vec{J}_e et le courant de chaleur \vec{J}_Q au gradient thermique et au champ électrique. Le tenseur α est défini par :

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} - \alpha \vec{\nabla}T \quad (2.6)$$

$$\vec{J}_Q = \alpha T \vec{E} - \kappa \vec{\nabla}T \quad (2.7)$$

Dans cette définition apparaît la conductivité thermique κ ainsi que la conductivité électrique σ .

La relation entre les deux tenseurs est donnée par :

$$Q = \sigma^{-1} \alpha \quad (2.8)$$

Dans toute mesure thermoélectrique il n'y a pas de courant de charges $\vec{J}_e = 0$ mais uniquement un courant de chaleur. A partir de cette condition et des relations

(2.6), (2.7), une nouvelle expression pour l'effet Nernst est obtenue ¹ :

$$N = \frac{\alpha_{xy}\sigma_{xx} - \alpha_{xx}\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} = \frac{\sigma_{xx}\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} (\tan \Theta_\alpha - \tan \Theta) \quad (2.9)$$

où $\tan(\Theta) \simeq \Theta \simeq \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}$ est l'angle de Hall et $\tan(\Theta_\alpha) \simeq \Theta_\alpha \simeq \Theta_\alpha \simeq \frac{\alpha_{xy}}{\alpha_{xx}}$ est l'angle entre le gradient thermique et le champ thermoélectrique. Une expression équivalente est obtenue pour le pouvoir thermoélectrique :

$$S = \frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} \quad (2.10)$$

Dans la limite $\sigma_{xy} \ll \sigma_{xx}$, l'expression (2.9) devient :

$$N = S(\tan \Theta_\alpha - \tan \Theta) \quad (2.11)$$

L'effet Nernst apparaît donc comme la différence entre les composantes selon l'axe \mathbf{y} d'un courant purement électronique J_i et d'un courant thermodynamique J'_i , représentés sur la figure 2.2.

2.1.1 Le signe de l'effet Nernst

La convention de signe de l'effet Nernst n'ayant pas cessé d'évoluer au cours du temps, il est bon de donner quelques précisions à ce sujet. Historiquement, l'effet Nernst est déclaré positif, si la tension transverse, mesurée conformément au schéma du haut de la figure 2.3, est positive [69]. Avec cette définition, le signal Nernst du Bismuth est négatif [70]. Au cours des années, la communauté scientifique a pris l'habitude de déclarer positif l'effet Nernst dû aux vortex dans la phase mixte d'un supraconducteur car le signe de cet effet est indépendant du supraconducteur considéré. La mesure d'un effet Nernst dans des matériaux non supraconducteurs a rendu toutefois nécessaire une définition plus générale. Ainsi, l'effet Nernst est déclaré positif si le champ électrique est orienté positivement selon l'axe \mathbf{y} , si le courant de chaleur est orienté positivement selon l'axe \mathbf{x} , et si le champ magnétique est orienté positivement selon l'axe \mathbf{z} . Cette définition, opposée à la première, est représentée sur le bas de la figure 2.3. Avec cette définition, le signal Nernst du Bismuth est donc positif [71]. Il s'agit en fait de la même définition que pour l'effet Hall avec le courant électrique en lieu et place du courant de chaleur. Ceci explique la présence d'un signe moins devant le gradient thermique dans la définition de l'effet Nernst, car le courant de chaleur est opposé au gradient thermique. Cette définition, plus générale, est équivalente à celle de l'effet Nernst dû aux vortex comme nous le verrons par la suite. Nous avons choisi cette convention pour l'ensemble des mesures d'effet Nernst que nous avons effectué.

¹Cette expression est valide dans la limite isotherme ($\overline{\nabla_y T} = 0$)

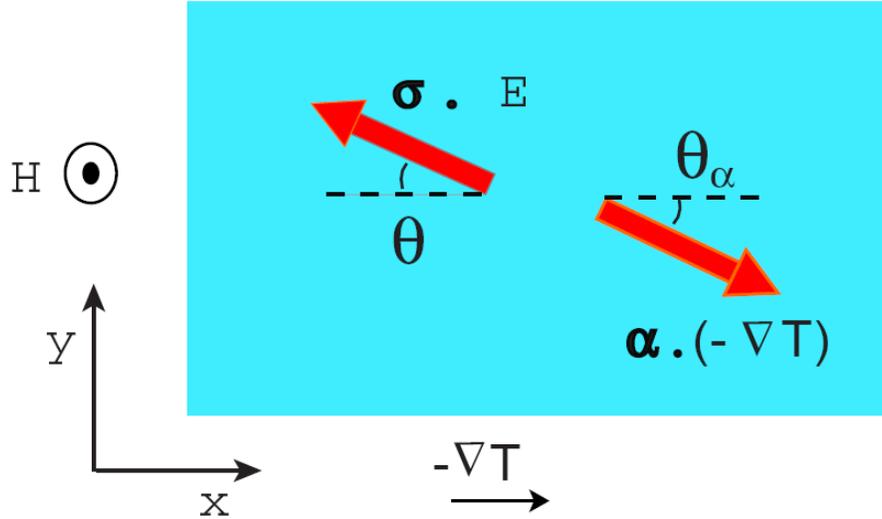


FIG. 2.2 – Représentation des courants électriques $J_i = \sigma_{ij}E_j$ et $J'_i = \alpha_{ij}(-\nabla_j T)$ produits respectivement par le champ électrique et le gradient thermique. La différence entre leurs composantes selon l'axe y engendre un signal Nernst. Les angles Θ_α et Θ sont définis dans le texte, d'après [67]

2.1.2 Isotherme ou adiabatique

Le signal Nernst peut être mesuré soit de manière adiabatique, avec un courant de chaleur transverse $J_{Qy} = 0$, soit de manière isotherme, à gradient thermique transverse $\partial_y T = 0$. Notre dispositif expérimental restreint nos mesures au cas adiabatique. En effet, il ne nous permet pas de contrôler et encore moins d'imposer la nullité du gradient thermique transverse. Ce gradient thermique ajoute un courant supplémentaire $\alpha(-\partial_y T)$ dans l'expression du courant électrique transverse (2.6) :

$$J_y = \alpha_{xy}(-\partial_x T) + \sigma_{xy}E_x + \alpha(-\partial_y T) + \sigma E_y \quad (2.12)$$

Cette situation se retrouve en particulier pour des métaux dans lesquels la conductivité thermique électronique κ_e domine la conductivité thermique des phonons κ_{ph} . Sous champ magnétique, il y a apparition d'une conductivité thermique transverse κ_{xy} donc d'un gradient thermique $\partial_y T$. La condition d'adiabaticité donne $\partial_y T = (\partial_x T)(\frac{\kappa_{xy}}{\kappa_e})$ et permet ainsi d'écrire le signal Nernst adiabatique N_a en

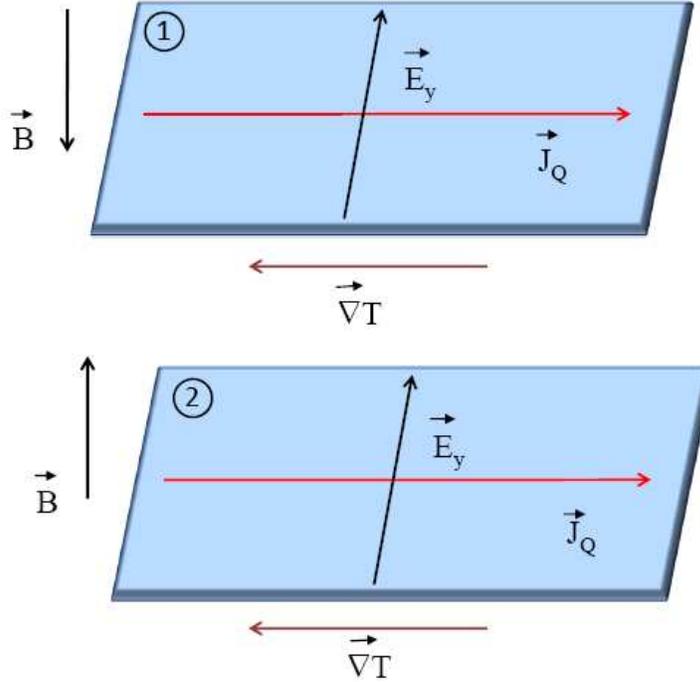


FIG. 2.3 – Représentation des différentes conventions de signe pour l’effet Nernst. En haut, est représenté la convention de signe originelle pour l’effet Nernst. En bas, est représentée la convention utilisée actuellement par la communauté scientifique. Cette définition, basée sur le signal Nernst des vortex, est celle que nous avons utilisée au cours de cette thèse.

fonction du signal Nernst isotherme N_i obtenu précédemment (Eq : 2.9) [72] :

$$N_a = N_i - S \frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}} \quad (2.13)$$

Le rapport $\frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}}$ définit l’angle de Righi-Leduc Θ_{RL} et $\kappa_{xx} = \kappa_{xx}^e + \kappa_{xx}^{ph}$. Il est possible de montrer que si la loi de Wiedemann-Franz (cf. section 5.1.1) est vérifiée, l’angle de Righi-Leduc est égal à l’angle de Hall. Dans les métaux, même si cette condition n’est pas toujours vérifiée, l’angle de Hall apparaît comme une borne supérieure de l’angle Θ_{RL} . Un angle de Hall faible est donc la garantie d’avoir quasiment une identité entre l’effet Nernst adiabatique et l’effet Nernst isotherme. Dans le cas où la conductivité thermique des phonons domine le transport de

chaleur, le gradient thermique sera dans la direction longitudinale et il y aura encore une fois identité entre les deux composantes. Dans le cas des couches minces, cette dernière relation est vérifiée. En ce qui concerne le fermion lourd $PrFe_4P_{12}$ nous avons négligé le gradient transverse et ceci en raison du facteur géométrique du matériau et de la contribution assez importante des phonons dans le transport de chaleur.

2.2 Les différentes sources d'effet Nernst

Nous allons maintenant décrire les différentes sources connues d'effet Nernst.

2.2.1 L'effet Nernst dû aux quasiparticules

La contribution des quasiparticules à l'effet Nernst est en général très faible et nous allons en expliquer la raison. L'approche semi-classique est couramment utilisée pour décrire des porteurs de charge et d'entropie diffusant sous l'influence d'un gradient thermique, d'un champ électrique et d'un faible champ magnétique B . Dans un conducteur avec un seul type de porteurs de charge et une seule bande d'énergie, les propriétés de transport peuvent être décrites par l'équation de Boltzmann [73] [52] [29] :

$$v_k \left[\frac{(\epsilon_k - E_F)}{T} (-\nabla_r T) + \frac{eE}{\hbar} \right] \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} + \frac{ev_k \times B}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial k} = \frac{g_k}{\tau_k} \quad (2.14)$$

où $g_k = f_k - f_k^0$ est la différence entre la fonction de distribution de Fermi-Dirac de porteurs f_k et sa valeur d'équilibre thermique f_k^0 , E_F est l'énergie de Fermi, v_k et τ_k sont la vitesse et le temps de vie de la particule dans l'état k . Afin de trouver les coefficients Peltier, nous posons $E = 0$, et nous développons $g_k = g_k^0 + g_k^1 + \dots$, où g^0 est linéaire en fonction du gradient thermique, alors que g^1 est linéaire en fonction du champ magnétique B . Le coefficient g^0 nous permettra de calculer le terme diagonal α_{xx} tandis que le coefficient g^1 nous permettra d'évaluer le terme hors diagonale α_{xy} . Par itération successive de l'expression (2.14), nous obtenons :

$$g_k^0 = \tau \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} v_k \cdot \left(\frac{(\epsilon_k - E_F)}{T} (-\nabla_r T) \right) \quad (2.15)$$

$$g_k^1 = \frac{ev_k \times B}{\hbar} \cdot \frac{\partial g_k^0}{\partial k} \quad (2.16)$$

$$(2.17)$$

Le courant électrique transverse s'écrit comme une somme sur tous les modes k :

$$J_y = \sum_k e g_k^{(1)} v_{ky} \quad (2.18)$$

L'expression de la conductivité thermoélectrique hors diagonale $\alpha_{xy} = J_y/\nabla_x T$ s'écrit alors comme :

$$\alpha_{xy} = e^2 \sum_k \frac{(\epsilon_k - E_F)}{T} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon}\right) l_y \frac{v_k \times B}{\hbar} \cdot \frac{\partial l_{kx}}{\partial k} \quad (2.19)$$

où le libre parcours moyen $l_k = \tau_k v_k$. En deux dimensions $v_k \times B/|v_k| = B\hat{t}$ où \hat{t} est le vecteur unité tangent à la surface de Fermi. En utilisant la représentation de balayage d'aire [74], l'expression précédente se réduit à :

$$\alpha_{xy} = \frac{2e^2 B}{(2\pi)^2 T \hbar^2} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon}\right) (\epsilon - E_F) A_1(\epsilon) \quad (2.20)$$

où $A_1(\epsilon) = \oint dl_{kx} dl_{ky}$ est l'aire balayée par l_k lorsque k suit le contour d'énergie ϵ . De même d'après [74], σ_{xy} est proportionnel à $A_1(E_F)$, nous trouvons alors :

$$\alpha_{xy} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial \epsilon} \Big|_{E_F} \quad (2.21)$$

De même, on a :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{E_F} \quad (2.22)$$

En utilisant les équations (2.21) et (2.22) dans (2.9), nous obtenons finalement :

$$\nu = \frac{N}{B} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}}{\partial \epsilon} \Big|_{E_F} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \Theta}{\partial \epsilon} \Big|_{E_F} \quad (2.23)$$

Le coefficient Nernst dépend de la variation de l'angle de Hall en fonction de l'énergie de Fermi.

On peut réécrire l'expression (2.23) avec $\Theta = \omega_c \tau$ où $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$, la fréquence cyclotron [52]. On obtient :

$$\nu = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} \Big|_{E_F} \quad (2.24)$$

Le coefficient Nernst dépend de la variation du temps de relaxation avec l'énergie au niveau de Fermi.

La signification physique est la suivante. En l'absence de courant électrique, le courant de charges associé au courant de chaleur est compensé par un contre-courant dans la direction opposée. L'apparition d'une tension électrique transverse provient du fait que les deux courants impliquent des charges avec des temps de relaxation différents. Dans un métal conventionnel, le temps de relaxation ne dépend que très faiblement de l'énergie, donc l'effet Nernst est quasiment nul. Ceci

revient à dire que, le spectre d'énergie des excitations électroniques est identique à celui des trous.

L'indépendance du temps de relaxation en fonction de l'énergie revient macroscopiquement à l'annulation des deux termes de l'équation (2.9) : dans un métal conventionnel, l'angle de Hall Θ est très proche de l'angle thermoélectrique Θ_α . Cette annulation de l'effet Nernst est connue sous le nom de compensation de Sondheimer [75]. Pour un temps de relaxation qui décroît faiblement avec l'énergie ($l \propto \epsilon^{1/2}$), le coefficient Nernst est faiblement positif, de l'ordre de quelques nV/KT. Nous avons par exemple à 300 K, $\nu=12$ nV/KT pour le Niobium, $\nu=2$ nV/KT pour l'Aluminium, $\nu=18$ nV/KT pour l'or. Par ailleurs l'effet Nernst est linéaire en champ magnétique.

Afin d'estimer l'ordre de grandeur de l'expression (2.24), la quantité $\frac{\partial \tau}{\partial \epsilon}|_{E_F}$ est remplacée par $\frac{\tau}{E_F}$. L'expression (2.24) peut se réécrire comme :

$$\nu \approx 283 \frac{[\mu\text{V}]}{[\text{K}]} \frac{\omega_c \tau}{\text{B}} \frac{k_B T}{E_F} \quad (2.25)$$

Il apparaît alors trois façons distinctes d'augmenter ν :

1. en augmentant le temps de diffusion,
2. en augmentant la fréquence cyclotron (en diminuant la masse effective),
3. en réduisant l'énergie de Fermi.

Un exemple de matériau qui réunit ces trois conditions est le Bismuth [71]. Il fait partie du groupe des semi-métaux qui sont connus pour avoir une faible densité de porteurs (et donc une faible petite surface de Fermi) associée à un temps de diffusion extrêmement long. Ceci conduit à la présence d'un signal Nernst géant dans ce matériau de l'ordre du mV/KT.

Les composés à fermions lourds sont également susceptibles de présenter un signal Nernst important car ils ont une énergie de Fermi très faible par rapport à celle d'un métal normal. Le signal observé est près de 1000 fois supérieur à celui observé dans les métaux simples[76].

L'expression (2.11) établie dans le cadre d'un métal simple avec un seul type de porteur se généralise facilement pour les métaux qui ont deux types de porteurs de charges :

$$N = S \left(\frac{\alpha_{xy}^+ + \alpha_{xy}^-}{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-} - \frac{\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \right) \quad (2.26)$$

Les indices + et - reflètent le signe de la charge des porteurs. Le deuxième terme, correspondant à l'angle de Hall des différents porteurs, va s'annuler dans le cas d'un système compensé à deux bandes électrons et trous car $\sigma_{xy}^- = -\sigma_{xy}^+$. Il s'agit de la compensation ambipolaire de l'effet Hall (voir figure 2.4). En revanche, le premier terme qui représente l'angle lié à la conductivité thermoélectrique, ne

dépend pas du signe de la charge mais de l'entropie des porteurs ($\alpha_{xy}^+ = \alpha_{xy}^-$). Ce premier terme sera donc non nul : on parle d'effet Nernst ambipolaire (voir figure 2.4). Les modèles de contributions ambipolaires prévoient un effet Nernst positif [77] [72]. L'amplitude de cet effet est très variable, de quelques $\mu V/KT$ dans les métaux comme $NbSe_2$ [78], elle est de plusieurs centaines de $\mu V/KT$ dans les semi-conducteurs. L'importance d'un tel effet dans les semi-conducteurs fait partie de l'engouement que suscitent ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité. De la même manière que pour les métaux conventionnels, l'effet Nernst ambipolaire est linéaire en champ magnétique.

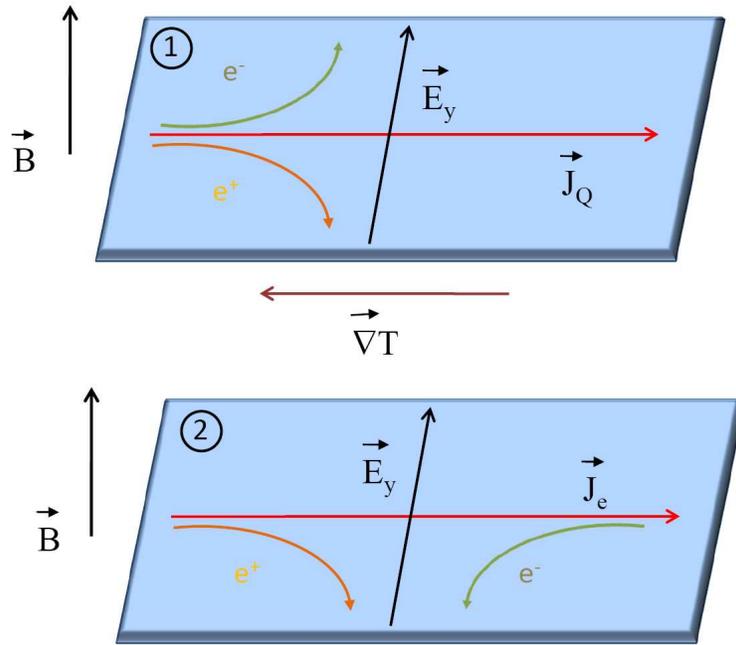


FIG. 2.4 – 1) Effet Nernst ambipolaire ; 2) compensation ambipolaire de l'effet Hall.

2.2.2 L'effet Nernst dû aux vortex

Une autre source d'effet Nernst est celle due aux vortex, défauts topologiques de l'état supraconducteur par lesquels le champ magnétique pénètre dans le matériau. Leur contribution à l'effet Nernst fut intensément étudiée [80] [81] [82] [83] [84]. La phase mixte des supraconducteurs possède des propriétés thermo-

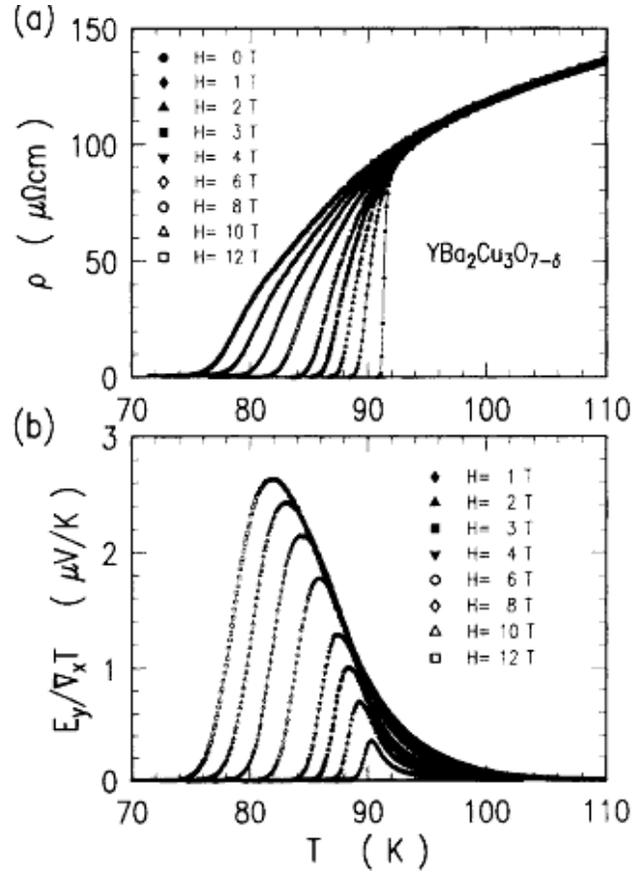


FIG. 2.5 – La résistivité ρ et le signal Nernst en fonction de la température dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ d'après H. Ri *et al* [79].

électriques singulières, un pouvoir thermoélectrique non nul et un signal Nernst élevé. L'explication de cet effet Nernst réside dans la nature particulière des vortex, constitués d'un cœur d'électrons normaux, entourés par un condensat superfluide, ils apparaissent alors comme des réservoirs d'entropie. En présence d'un gradient thermique, les vortex vont subir une force proportionnelle à cette entropie, que l'on appelle également "entropie de transport" :

$$\vec{F} = -S_\phi \vec{\nabla} T \quad (2.27)$$

où S_ϕ représente la différence d'entropie entre le cœur des vortex et le condensat superfluide. Ces vortex subissent également une force de piégeage F_p due notamment aux impuretés présentes dans le matériau. Enfin, ils sont soumis à une force

de friction qui s'oppose au mouvement des vortex. Nous avons :

$$-S_\phi \nabla T - \eta v + F_p = 0 \quad (2.28)$$

Rappelons que le coefficient de friction est identique à celui qui intervient dans la résistivité "flux flow". A cause du déphasage de 2π associée à chaque vortex, la mise en mouvement des vortex entraîne une variation de la phase du paramètre d'ordre [85]. D'après l'équation de Josephson la variation temporelle de la phase produit une différence de potentiel $2eV_J = \hbar \partial_t \theta = 2\pi \partial_t N_v$ où $\partial_t N_v$ est le nombre de vortex croisant l'axe transverse \mathbf{y} par unité de temps. En prenant une densité surfacique de vortex égale à B/Φ_0 , il apparaît que la tension transverse est reliée directement à la vitesse des vortex v par l'intermédiaire du champ magnétique :

$$\vec{E}_y = \vec{B} \wedge \vec{v} \quad (2.29)$$

En considérant un gradient thermique selon l'axe $-\mathbf{x}$, un champ magnétique selon l'axe \mathbf{z} , le champ électrique est dirigé selon l'axe $\mathbf{z} \wedge \mathbf{x} = \mathbf{y}$. Cette situation est conforme avec la définition donnée précédemment, l'effet Nernst dû aux vortex est donc toujours positif. La relation de Josephson permet d'obtenir une vitesse moyenne de mouvement des vortex de l'ordre de 0.1 cm.s^{-1} . En absence de piégeage, c-à-d au-dessus de la ligne d'irréversibilité, le coefficient Nernst est donc égal à :

$$\nu = \frac{S_\phi}{\eta} \quad (2.30)$$

L'allure caractéristique de l'effet Nernst et de la résistivité dans la phase mixte du cuprate $YBa_2Cu_3O_7$ optimalement dopé est représentée sur la figure 2.5. La transition résistive s'élargit lorsque le champ magnétique augmente. Le signal Nernst et la résistivité deviennent non nuls à la même température, dans le régime liquide de vortex. Cette température seuil définit la ligne d'irréversibilité qui correspond à la fusion du réseau de vortex. Ensuite, l'effet Nernst développe un maximum à une température proche de la température critique de la transition résistive. Ce maximum est le résultat de la compétition entre deux effets antagonistes liés à l'augmentation de la température. Dans un premier temps, l'élévation de la température, à l'origine de la mise en mouvement d'un nombre croissant de vortex, entraîne une augmentation du signal Nernst. Dans un deuxième temps, l'augmentation du nombre de vortex mobiles a pour effet d'augmenter le coefficient de friction tout en diminuant la différence d'entropie entre le cœur normal des vortex et le condensat superfluide. Ceci va entraîner une diminution du signal Nernst, qui va s'annuler au-dessus de T_c .

Un résultat majeur de l'étude de l'effet Nernst dans la phase mixte des supraconducteurs a consisté à déterminer l'entropie d'un vortex. En effet, en combinant

l'expression de l'effet Nernst et de la résistivité "flux flow", nous pouvons en déduire une expression pour l'entropie des vortex. Dans une mesure électrique, la force de Lorentz $F_l = J_x \Phi_0$, va mettre en mouvement les vortex selon l'axe \mathbf{y} avec une vitesse v_y et donc va générer une tension longitudinale $E_x = B_z v_y$. La vitesse des vortex est donc égale à $\eta J_x \Phi_0$, donnant un coefficient de friction égal à $\eta = \frac{B \Phi_0 J_x}{E_x}$. Le coefficient Nernst (2.30) devient :

$$\nu = \frac{S_\Phi E_x}{B \Phi_0 J_x} \quad (2.31)$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'entropie des vortex [79] [86] :

$$S_\Phi = \frac{N \Phi_0}{\rho} \quad (2.32)$$

où ρ est la résistivité. Cette entropie représente l'excès d'entropie dans le cœur des vortex par rapport au condensat superfluide. Elle est attribuée aux états localisés présents dans le cœur de vortex, dont l'énergie est inférieure à celle du gap [87]. Le premier calcul de cette entropie a été réalisé par K. Maki dans le formalisme de TDGL [88]. Il a obtenu la relation suivante :

$$S_\Phi = \frac{\Phi_0}{T} \langle M \rangle L(t) \quad (2.33)$$

où $\langle M \rangle$ est l'aimantation moyenne et $L(t)$ est un coefficient de transport qui varie doucement entre 1 et 2 dans le cas des supraconducteurs sales, il est de l'ordre de l/ξ dans le cas des supraconducteurs propres. Cette expression a surtout été utilisée en la combinant à l'expression (2.32) pour extraire la pente de H_{c2} près de T_c [79]. C'est l'intérêt principal des mesures Nernst dans la phase mixte d'un supraconducteur.

2.2.3 Estimation de la contribution des quasiparticules au-dessus de T_c

L'estimation de la contribution des quasiparticules libres au signal Nernst au-dessus de T_c est fondamentale dans l'étude des fluctuations supraconductrices. Le signal Nernst observé au-dessus de T_c provient de deux contributions : la contribution due aux fluctuations supraconductrices (vortex ou paires de Cooper fluctuantes) et la contribution de la phase normale (quasiparticules). La différenciation de ces deux contributions a été déterminante dans l'étude et la compréhension du signal Nernst observé au-dessus de T_c dans les cuprates sous dopés [66]. Historiquement, le signal Nernst à très haute température avait d'abord été identifié comme celui des quasiparticules et avait systématiquement été soustrait au

signal mesuré près de T_c [66]. Or, ceci n'est pas satisfaisant, car la dépendance en température de l'effet Nernst n'est pas triviale même dans les métaux ordinaires où le temps de diffusion τ est imposé par les phonons. Une façon plus rigoureuse a été proposée depuis par Ong *et al* [67]. Elle consiste à mesurer indépendamment le pouvoir thermoélectrique et l'effet Hall afin d'en déduire $Stan\Theta$. D'après l'expression (2.11), nous avons :

$$|N| \leq Stan\Theta \quad (2.34)$$

Afin de connaître la contribution des fluctuations supraconductrices au signal Nernst, il suffit de soustraire au signal observé la quantité $Stan\Theta$. De manière équivalente, l'approche de Behnia *et al* [86] consiste à comparer l'angle de Hall et l'angle thermoélectrique. D'après l'expression (2.22), il existe une relation entre les deux angles même dans le cas où τ dépend fortement de l'énergie ainsi que dans le cas d'une surface de Fermi très anisotrope. Toute différence de comportement entre ces deux angles au-dessus de T_c pourra alors s'interpréter de deux manières :

1. comme la contribution des fluctuations supraconductrices s'ajoutant à une phase normale conventionnelle.
2. comme le résultat d'une phase normale exotique, dans laquelle la charge et l'entropie ne sont pas portées par la même excitation (scénario de type séparation spin-charge).

Historiquement, cette démarche a permis d'identifier que dans la phase mixte des supraconducteurs l'effet Nernst et le pouvoir thermoélectrique n'ont pas une origine commune. Le premier est lié à la mise en mouvement des vortex, le second est lié à l'existence d'excitations de quasiparticules. Dans les cuprates, le signal Nernst au-dessus de T_c a été présenté comme la somme d'une contribution de type quasiparticules conventionnel ($Stan\Theta$), et d'une contribution anormale attribuée à la présence de vortex. Ce scénario est encore très débattu actuellement en raison de la nature très particulière de la phase normale au-dessus de T_c .

La validité d'une telle approche d'estimation de la contribution de la phase normale dans le signal Nernst observé au-dessus de T_c dans les supraconducteurs est liée au caractère conventionnel ou non de la phase normale.

2.3 Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure que nous avons utilisé est très polyvalent car il permet de mesurer simultanément la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ , le pouvoir thermoélectrique S , le coefficient Nernst N , ainsi que la résistance de Hall, R_H .

Toutes les mesures de thermoélectricité que j'ai effectuées au cours de ma thèse ont été faites à très basses températures ($< 10 K$), par conséquent, elles ont

nécessité l'utilisation de cryostats. Un cryostat est composé d'un compartiment remplis d'hélium liquide - isolé thermiquement de l'extérieur par des écrans et d'un compartiment sous vide - dans lequel est plongée la canne de mesure. Celle-ci se termine par un calorimètre à l'intérieur duquel est vissé le porte-échantillon. Nous avons utilisé trois types de cryostats suivant la gamme de température et de champ magnétique que nous avons souhaité étudier.

- Nous avons utilisé un cryostat à 4He , nous permettant d'atteindre des températures proches de 1,2 K. La diminution de la température en dessous de la température d'équilibre liquide-gaz de l'hélium (4,2 K) est réalisée en diminuant la pression de vapeur saturante c-à-d en pompant sur le bain d'hélium au moyen d'une pompe à charbon in-situ. Une bobine (NbTi) permettant d'atteindre des champs magnétiques de 12 Tesla est insérée dans le cryostat.
- Afin d'atteindre les températures inférieures au Kelvin, nous avons utilisé deux types de cryostats à dilution. Le principe du cryostat à dilution est d'utiliser les propriétés du mélange $^3He - ^4He$ liquide. Le mélange de ces deux isotopes va donner lieu à deux phases distinctes : une phase principalement constituée d' 3He au-dessus d'une phase mixte $^3He - ^4He$. C'est la nature fermionique de l' 3He qui impose une limite supérieure à la solubilité de l' 3He dans l' 4He (6.5%) et donc l'existence de deux phases. En pompant sur la phase mixte, c'est principalement les atomes 3He qui s'évaporent, ils vont être remplacés par des atomes venant de la phase riche. Le passage d'atomes à l'interface va entraîner une différence d'énergie. Cette énergie est prise à l'environnement sous forme de chaleur, la température va ainsi diminuer. Les atomes d' 3He sont ensuite réinjectés dans la phase riche en circuit fermé.

Les deux types de cryostats à dilution utilisés se différencient dans la manière dont se fait la condensation et la circulation du mélange.

1. Dans le premier type de cryostat utilisé, la condensation du mélange se fait par un pré-refroidissement à 1,2 K (dans la boîte à 1 K) nécessaire à la condensation du mélange venant de l'extérieur. Un chauffage situé près de la chambre de mélange permet d'augmenter l'évaporation du mélange et ainsi de refroidir le porte-échantillon jusqu'à des températures de l'ordre de 150 mK. Une bobine de 5 Tesla lui est associée. Ce cryostat est peu commode dans son utilisation : en raison de sa taille et de la quantité de mélange de gaz mis en jeu (60 L), les différentes étapes de refroidissement sont longues.
2. Le deuxième type de cryostat est d'une utilisation plus confortable. Il utilise moins de mélange (10L). La pression du mélange à l'injection est augmentée à l'aide d'un compresseur, la condensation dans la

chambre de mélange se fait par détente Joule-Thomson. Ceci permet une condensation plus rapide. Dans ce nouveau cryostat, des températures de l'ordre de 60 mK ont pu être atteintes. Une bobine de 12 Tesla lui est associée.

Description du porte-échantillon

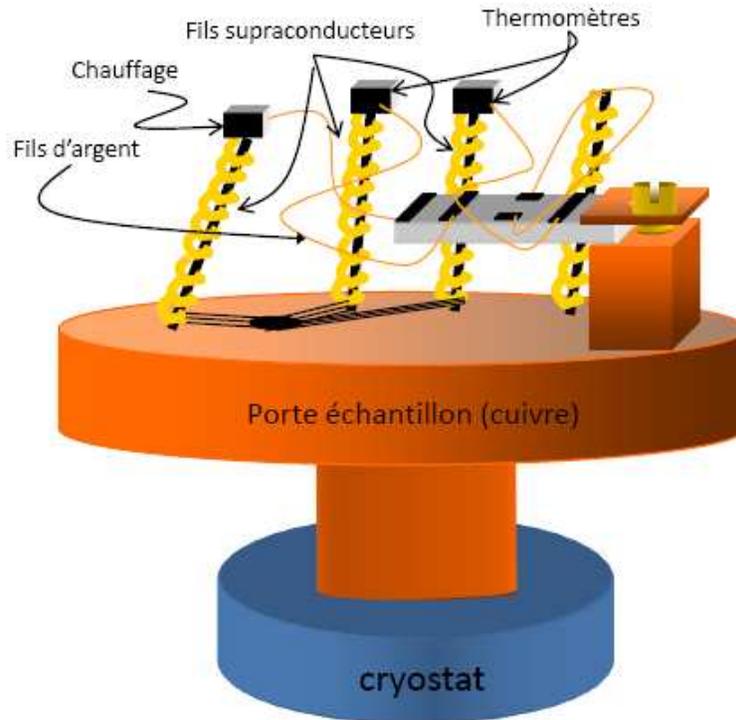


FIG. 2.6 – Schéma du porte-échantillon.

Le porte-échantillon que nous avons utilisé pour toutes les mesures de thermoélectricité est composé d'un chauffage et de deux thermomètres (voir figure 2.6). Le corps même du porte-échantillon est en cuivre, ce qui permet une thermalisation rapide et homogène de l'échantillon. Le porte-échantillon est vissé directement au point froid du cryostat, tous les fils de mesure y sont thermalisés à l'aide de masses thermiques en cuivre. L'échantillon est collé (ou serré) par une de ses extrémités sur un petit bloc de cuivre, solidaire du porte-échantillon, servant ainsi de source froide. L'autre extrémité de l'échantillon est chauffée à l'aide d'une résistance de RuO_2 : c'est la puissance dissipée par effet Joule à l'intérieur de celle-ci qui va générer un courant de chaleur dans l'échantillon. Comme la température de la

partie froide de l'échantillon est fixée par le porte-échantillon (la conductivité des parties en cuivre est supérieure à celle de l'échantillon), le courant de chaleur va donc donner naissance à un gradient thermique dans l'échantillon. Le gradient thermique longitudinal est mesuré à l'aide de deux thermomètres. Nous avons utilisé des résistances de RuO_2 ou des Cernox, qui permettent une bonne sensibilité à basse température et notamment dans le régime de dilution (en dessous de 1 K).

L'ensemble du porte-échantillon est situé dans un environnement sous vide de 10^{-5} mbar à température ambiante ² de façon à supprimer toutes les fuites thermiques. Les deux thermomètres et le chauffage sont découplés thermiquement du porte-échantillon en cuivre avec des fils de manganin ou des fils supraconducteurs en régime dilution ($\varnothing 50 \mu\text{m}$), qui présentent l'intérêt d'avoir une faible conductivité thermique. Ces fils sont entrelacés deux par deux pour éviter toute contribution parasite due à l'induction magnétique. Enfin, ils se présentent sous la forme d'hélice de façon à minimiser leur emplacement tout en maximisant leur longueur, et ainsi permettre de diminuer les pertes thermiques lors des mesures (voir figure 2.7). La rigidité de ces hélices est accrue à l'aide de morceaux de bois placés à l'intérieur. Ils permettent de limiter tout bruit d'origine vibrationnelle sur les mesures et donnent également plus de solidité à l'ensemble.

Un bon contact thermique est nécessaire entre les thermomètres, le chauffage et l'échantillon. Il est assuré par des fils d'argent ($\varnothing 20 - 50 \mu\text{m}$) qui possèdent à la fois une excellente conductivité thermique et électrique. Ces fils sont contactés manuellement en utilisant de la laque d'argent à base d'époxy (Dupont 4858) chauffée à 450°C . Les contacts se font soit directement sur les monocristaux, soit sur les contacts d'or préalablement déposés sur les films minces.

Les fils de mesure partant de l'échantillon sont des fils d'argent qui sont également collés à des fils torsadés de manganin ou supraconducteurs. Les contacts sur l'échantillon sont utilisés à la fois pour mesurer la tension longitudinale (effet Seebeck et résistance) et pour mesurer la température. De même les contacts transverses sont utilisés à la fois pour l'effet Nernst et l'effet Hall. Ceci permet donc de choisir au cours d'une même étude de faire des mesures purement électriques ou thermoélectriques, et permet de nous affranchir de toute incertitude sur le facteur géométrique dans la comparaison des deux mesures.

Les fils qui relient le porte-échantillon aux différents appareils de mesures sont généralement des fils de manganin ($\varnothing 200 \mu\text{m}$) et sont thermalisés à des points stratégiques le long de la canne de mesure pour limiter les fuites thermiques afin de réduire la température de base du cryostat. Une exception fut faite pour les fils de mesure des coefficients thermoélectriques qui sont des fils de cuivre reliant les nanovoltmètres à l'échantillon avec une seule interruption pour réduire autant

²A cause du cryo-pompage, la pression est bien plus faible en dessous de 1 K.

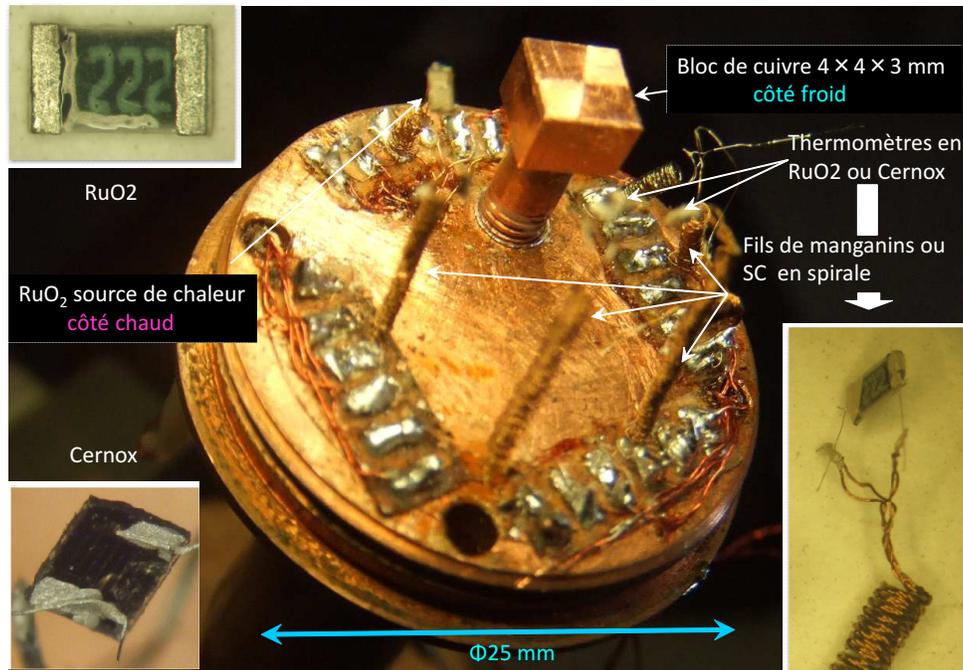


FIG. 2.7 – Photo du porte-échantillon et des différents thermomètres.

que possible les effets thermoélectriques parasites.

2.4 Description de la mesure thermoélectrique

Le principe de la mesure de l'effet Nernst et du pouvoir thermoélectrique consiste à appliquer un courant de chauffage générant un gradient thermique ΔT_x dans l'échantillon et de mesurer les tensions transverses ΔV_y et longitudinales ΔV_x en présence d'un champ magnétique perpendiculaire. Le signal Nernst correspond au rapport $\frac{\Delta V_y}{\Delta T_x} \times \alpha'$, où α' est un facteur géométrique (cf. Annexe), alors que le pouvoir thermoélectrique correspond à $\frac{\Delta V_x}{\Delta T_x}$ (voir la figure 2.1). La mesure de conductivité thermique consiste à mesurer la puissance de chauffe P_{Ch} ($P_{Ch} = U_{Res} \times I_{Ch}$, U_{Res} est la tension aux bornes de la résistance de chauffage et I_{Ch} est le courant de chauffage) et le gradient thermique ΔT_x : $\kappa = \frac{P_{Ch}}{(\Delta T_x \alpha)}$ où α est également un facteur géométrique (cf. Annexe).

L'expérience est totalement automatisée via une interface Labview qui nous permet de communiquer avec les différents appareils.

La mesure thermoélectrique se déroule de la manière suivante : nous effectuons

la mesure pendant un temps déterminé sans courant de chaleur, puis nous faisons de même en présence d'un courant de chaleur. Nous faisons ensuite la moyenne de toutes les données acquises dans chaque configuration. La durée de moyennage comprise entre une et plusieurs minutes dépendra de l'amplitude du signal et du temps de réponse de l'échantillon. Nous procédons de la sorte lors des balayages en fonction de la température à champ magnétique fixe et lors des balayages en fonction du champ magnétique à température fixe.

Les mesures thermoélectriques nécessitent la connaissance la plus précise possible de la puissance de chauffe (conductivité thermique), du gradient thermique et des tensions continues.

Puissance de chauffage

Le courant électrique que l'on injecte dans le chauffage est imposé à l'aide d'une source de courant bas bruit. La puissance de chauffage que nous appliquons aux échantillons est de l'ordre de 1 à 50 μW en régime dilution. Cette puissance est bien inférieure à la puissance de régulation à basse température. La température du thermomètre de référence collé au porte-échantillon (RuO_2 , Cernox, Platine ou Germanium) est lue à l'aide d'un pont de résistance. Nous avons placé une résistance de chauffage, soit directement sur le porte-échantillon, soit sur la chambre de mélange, permettant ainsi de réguler la température de mesure avec un régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID). La difficulté de la mesure aux plus basses températures provient de la nécessité d'avoir une puissance de chauffage faible pour descendre le plus bas possible en température. Cependant, elle doit être suffisamment grande pour avoir un signal détectable et pour limiter l'influence de gradients parasites sur l'échantillon lorsque nous atteignons la limite du pouvoir frigorifique du cryostat. A l'opposé, il faut également veiller à ne pas chauffer outre mesure l'échantillon tout en créant un gradient suffisamment grand afin d'avoir une bonne sensibilité. La règle que nous nous sommes fixés est d'augmenter le gradient thermique simultanément à la température afin de garder le rapport $\Delta T/T$ entre 5–10% et ainsi de rester dans un régime de réponse linéaire.

Mesure du gradient thermique et calibration des thermomètres

Pour toutes ces mesures il s'agit de mesurer avec la plus grande précision la différence de température entre deux points proches dans l'échantillon (1 à 8 mm). La résistance des thermomètres est mesurée selon la méthode quatre fils à l'aide d'un amplificateur synchrone, le circuit électronique est schématisé sur la figure 2.8. Le courant alternatif appliqué aux deux thermomètres est de l'ordre de 100 nA afin de ne pas surchauffer les thermomètres de mesures.

La calibration des thermomètres est faite à chaque mesure. A courant de

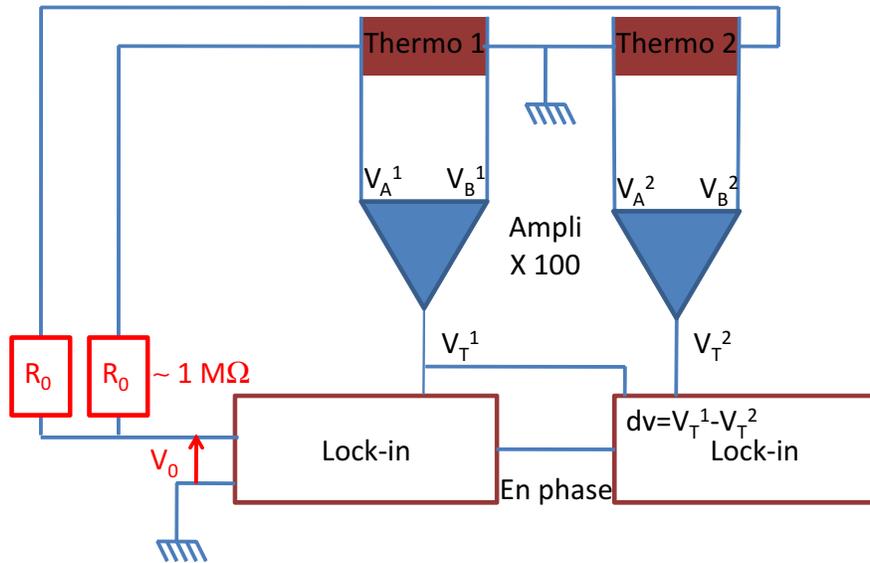


FIG. 2.8 – Schéma du circuit électronique pour la mesure du gradient thermique.

chauffage nul, nous calibrons tout d'abord un des deux thermomètres par rapport au thermomètre de référence. Ensuite, nous étalonnons le deuxième thermomètre par rapport au premier. Cette démarche permet de réduire les incertitudes liées à l'extrapolation de la température à partir de la résistance. Nous estimons l'erreur relative par rapport à la température de référence inférieure à 5%. Cette démarche se base sur l'hypothèse qu'à courant de chauffage nul, il n'y a pas de gradient thermique dans l'échantillon. Nous avons estimé l'erreur relative du gradient thermique effectif à environ 8% pour les plus basses températures. La résolution sur le gradient thermique est de l'ordre d'un millième de la température moyenne de l'échantillon.

Lors de nos mesures, nous avons négligé la variation systématique de la résistance des thermomètres sous champ magnétique, car la magnétorésistance des thermomètres RuO_2 et/ou Cernox est assez faible dans la gamme de champ considérée, $\sim 1\%$ à 4 T et $\sim 4\%$ à 100 mK. La vérification récurrente de la loi Wiedemann-Franz dans des métaux simples à basses températures et quelques fois en présence de champ magnétique avec ce type de porte-échantillon attestent de la validité du dispositif expérimental et de la méthode utilisée.

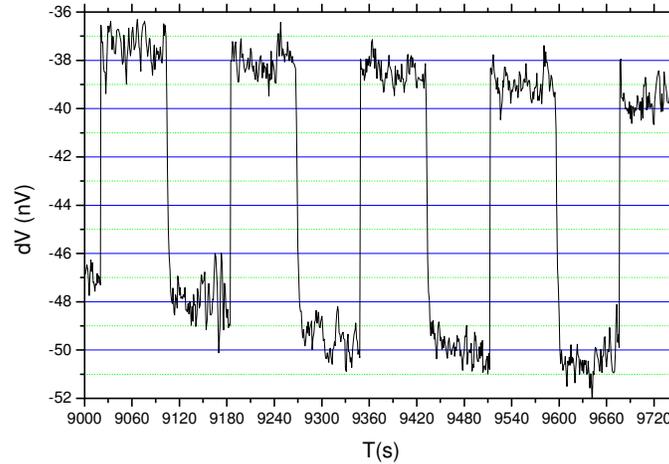


FIG. 2.9 – Tension transverse en fonction du temps au cours d’une expérience d’effet Nernst. La structure en crête correspond à l’application en crête d’un gradient thermique. La résolution du dispositif est de l’ordre de $1 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Mesure de la tension continue

Les tensions longitudinales et transverses thermoélectriques générées à très basse température sont extrêmement faibles et nécessitent l’utilisation de nanovoltmètres bas bruit. En pratique, il faut s’affranchir des contributions thermoélectriques qui parasitent la mesure. Afin de supprimer l’offset thermoélectrique qui vient du pouvoir thermoélectrique des fils de mesure, nous soustrayons systématiquement aux tensions mesurées celles obtenues en l’absence du gradient thermique. Dans une mesure thermoélectrique sous champ, il y a une pollution systématique du signal Nernst par le signal Seebeck et inversement. Elle est due aux désalignements des contacts transverses et à un courant de chaleur qui n’est pas perpendiculaire aux contacts. Cet effet, qui reste cependant négligeable, est corrigé en utilisant la symétrie des différents coefficients par rapport au champ magnétique. Nous allons faire des mesures dans les deux orientations du champ, toute contribution symétrique sera due à l’effet Seebeck, toute contribution anti-symétrique sera attribuée à l’effet Nernst. Il est donc nécessaire de reproduire à l’identique les expériences dans les deux sens du champ magnétique. Toutefois, il existe une contribution dont il est difficile de s’affranchir : le pouvoir thermoélectrique des fils de manganin. Cependant, cette contribution reste négligeable 100 nV/KT à 2 K et intervient uniquement dans les mesures du pouvoir thermoélectrique.

2.5 Description de la mesure résistive

La technique de mesure de résistance que nous avons utilisée est une mesure standard, appelée mesure à 4 fils. Elle consiste à séparer les contacts d'arrivée et de sortie du courant de ceux utilisés pour mesurer la différence de potentiel et permet ainsi de s'affranchir totalement du saut de potentiel associé aux contacts. La source importante d'incertitude pour la résistivité, comme pour la conductivité thermique et l'effet Nernst vient du facteur géométrique. Celui-ci est déterminé sous la loupe binoculaire. Nous estimons l'erreur relative du facteur géométrique inférieure à 10%. Afin de comparer les mesures résistives aux mesures thermoélectriques, il est nécessaire de faire les expériences à la même température.

2.6 Les différentes améliorations du dispositif de mesure

La sensibilité du dispositif de mesure en régime dilution n'était pas suffisante ($10\text{-}20 \text{ nV}/\sqrt{Hz}$) pour les systèmes que je souhaitais étudier, j'ai dû améliorer différents aspects du dispositif expérimental :

1. minimisation du nombre de jonctions sur les différents fils de mesures qui relie l'échantillon aux nanovoltmètres afin de diminuer la contribution de ces jonctions au pouvoir thermoélectrique. La séquence des différents fils se décompose de la manière suivante : fils d'argent, fils de manganin sur le porte-échantillon, fils de cuivre pur ($\varnothing 50\mu m$) du porte-échantillon jusqu'en haut du calorimètre, et enfin des fils de cuivres ($\varnothing 200\mu m$) jusqu'aux nanovoltmètres. Pour les jonctions cuivre-cuivre, j'ai mis au point un dispositif permettant un contact sans soudure, purement mécanique. Pour les autres jonctions, nous avons utilisé des soudures à l'étain sur des masses thermiques placées à des endroits du cryostat très stables en température (chambre de mélange, bain d'hélium...)
2. thermalisation des fils de cuivre pur par entrelacement sur l'échangeur de la dilution.
3. blindage des fils de l'intérieur à l'extérieur du cryostat. Ce blindage permet de limiter le bruit radiofréquence.
4. amélioration de la masse électrique : utilisation de plaques et de gaines en cuivre pour relier les différentes masses (appareils et cryostat).
5. utilisation des nanovoltmètres sur batterie - le signal du secteur n'étant pas stable - et préférentiellement la nuit en raison de la diminution de l'activité humaine (radiofréquences, vibrations...)

Toutes ces améliorations nous ont permis d'atteindre la limite de sensibilité de l'appareillage $1 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, voir figure 2.9.

Chapitre 3

Caractérisation des échantillons

Sommaire

3.1	Réalisation expérimentale	61
3.2	Les composés amorphes de Nb_xSi_{1-x}	64
3.3	La transition supraconducteur-isolant à basse température	70

Ce chapitre de caractérisation des échantillons se divise en trois parties distinctes. Une première partie est consacrée à la technique de réalisation des films minces de Nb_xSi_{1-x} . La seconde partie décrit les différentes propriétés physiques de ces films. Enfin, la troisième partie se concentre sur les travaux préliminaires que nous avons effectués dans ces films et qui consistent, par des mesures résistives, à déterminer la nature de la transition supraconducteur-isolant observée en dessous de T_{c0} .

3.1 Réalisation expérimentale

3.1.1 Évaporations de films minces amorphes de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$

La réalisation et les caractérisations structurales des films minces de Nb_xSi_{1-x} ont été réalisées dans le groupe de Louis Dumoulin du laboratoire CSNSM à Orsay et en particulier dans le cadre du travail de thèse de C. Marrache Kikuchi [89]. Une discussion détaillée de la transition métal-isolant peut être trouvée dans la thèse de Marnieros [90], ainsi qu'une discussion détaillée de la transition supraconducteur-isolant dans la thèse de C. Marrache Kikuchi. Nous reportons ici les résultats principaux indiquant l'existence d'une transition supraconducteur-isolant induite par le champ magnétique dans Nb_xSi_{1-x} . Ces résultats, issus de travaux réalisés dans le groupe à l'ESPCI auxquels j'ai participé, sont à l'origine de notre

motivation à étudier ce système par effet Nernst.

Première étape

Elle correspond à l'évaporation dans une enceinte ultra-vide (10^{-8} mBar) des contacts électriques en or sur un substrat. Les sources d'évaporation sont des canons à électrons. Les substrats que nous avons utilisés pour les mesures d'effet Nernst sont des plaques de verre de 10×10 mm² et de 0.5 mm d'épaisseur. La faible conductivité thermique du substrat va permettre l'établissement facile du gradient thermique nécessaire pour la mesure thermoélectrique. Les épaisseurs des dépôts métallique sont contrôlées in situ à l'aide de quartz piézoélectriques et la géométrie des contacts est réalisée par l'utilisation de masques. Avant le dépôt des contacts d'or, une sous-couche de SiO est déposée sur le substrat permettant d'améliorer la rugosité du substrat poli. Ensuite 15 Å de chrome sont déposés afin de constituer une couche de pré-contacts. Enfin 1500 à 2000 Å d'or sont déposés immédiatement après les pré-contacts.

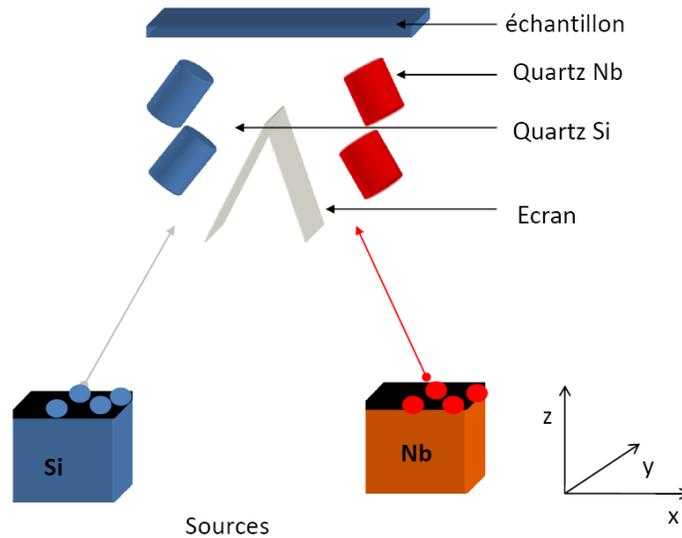


FIG. 3.1 – Schéma de la disposition de l'échantillon dans l'évaporateur.

Deuxième étape

Elle consiste à coévaporer le niobium et le silicium dans un bâti ultra-vide (10^{-8} mBar), voir figure 3.1. Le taux d'évaporation ainsi que la composition re-

lative des deux constituants sont mesurés par un contrôleur à quartz. La vitesse de dépôt est en général fixée à $2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Comme la fréquence de résonance des quartz piézoélectriques varie en fonction de la quantité de matière déposée, nous pouvons déterminer l'épaisseur des films avec une grande précision ($\pm 2 \%$ sur la composition en niobium et $\pm 1 \%$ sur l'épaisseur déposée). Il peut rester cependant un gradient de concentration suivant l'axe x , qui provient de la diminution du flux de matière évaporée pour une direction s'éloignant de la verticale à la source. Cet effet reste cependant très faible. Pour éviter toute oxydation, les films sont ensuite protégés par une couche de 250 \AA de SiO . Ensuite ils sont recuits dans une étuve à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de les stabiliser dans le temps et de relâcher les contraintes mécaniques dans les films. Un échantillon de $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ est présenté sur la figure 3.2.

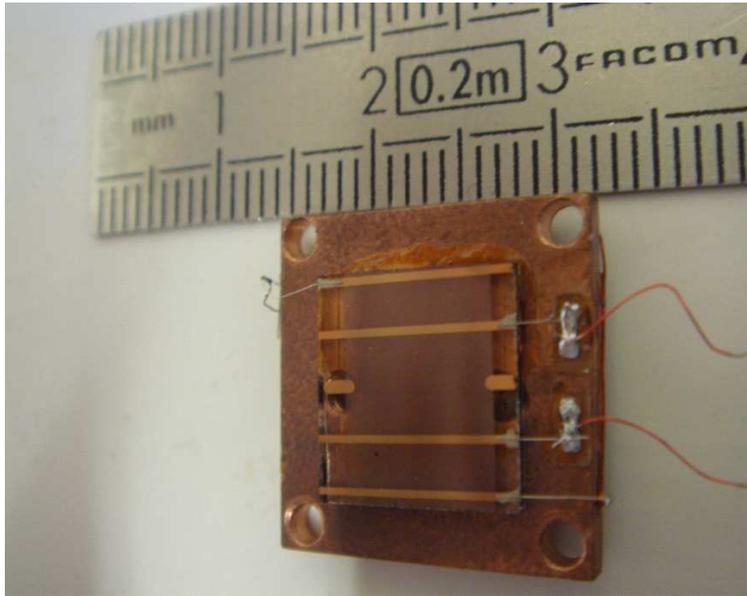


FIG. 3.2 – Photo d'un film mince de $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$.

3.1.2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie à force atomique (**AFM**), voir la figure 3.3, et par microscopie à balayage électronique (**MEB**). L'ensemble des clichés obtenus ne montre aucune inhomogénéité spatiale et aucune granularité structurale. Comme le fait remarquer Finkel'stein [24], les films se divisent en deux catégories : les films granulaires qui présentent généralement des grains de l'ordre de 50 \AA (Fig. 3.3) et les films considérés comme homogènes. N'ayant pas observé

de granularité supérieure à quelques Angströms , nous pouvons conclure que nos films se placent dans la deuxième catégorie.

Les mesures de transport, notamment la résistivité, confirment également l'absence de granularité dans ces films amorphes. En effet, les transitions résistives (Fig. 3.5) ne montrent qu'une seule échelle d'énergie correspondant à la température BCS de formation des paires de Cooper accompagnées simultanément de la cohérence de phase macroscopique. De plus, en fonction de l'épaisseur des films, la température change mais il n'y a toujours qu'une seule échelle d'énergie sans élargissement de la transition supraconductrice. En revanche, les matériaux granulaires (Fig. 3.4) présentent deux échelles d'énergie qui évoluent lorsque l'épaisseur de l'échantillon varie. Pour des épaisseurs de grains élevées, nous observons comme précédemment une seule échelle d'énergie T_{BCS} . Lorsque l'épaisseur diminue il se produit une séparation entre la température de formation des paires dans les grains T_{BCS} (qui n'évolue pas avec l'épaisseur) et T_{KT} qui correspond à la cohérence de phase entre les grains. C'est ce qu'on appelle le phénomène de réentrance. Il s'ajoute à cela un élargissement de la transition. Les mesures de résistance dans les films minces de Nb_xSi_{1-x} montrent qualitativement des caractéristiques différentes des matériaux granulaires.

Pour conclure nous pouvons également omettre tout effet de bords dans nos échantillon selon plusieurs arguments :

1. Il n'y a pas de pied dans les transitions résistives (Fig. 3.5)¹.
2. Il n'a pas de saturation de la résistance introduite par une éventuelle conduction parasite due aux bords.

A la fois l'imagerie **AFM** et **MEB** ainsi que les mesures de résistance confirment la bonne qualité de des films minces amorphes de Nb_xSi_{1-x} , leurs homogénéité et l'absence de granularité.

3.2 Les composés amorphes de Nb_xSi_{1-x}

La résistivité de Nb_xSi_{1-x} à basse température dépend fortement de la concentration relative x entre le Nb et le Si . En variant la composition du système, on observe deux transitions de phase. Une transition métal-isolant d'Anderson et une transition métal-supraconducteur :

- $x < 0.09$ Isolant d'Anderson
- $0.09 < x < 0.12$ Métal
- $0.12 < x$ Supraconducteur

¹La résistance finie à basse température pour l'échantillon de 125 Angströms provient d'un offset expérimental [89]

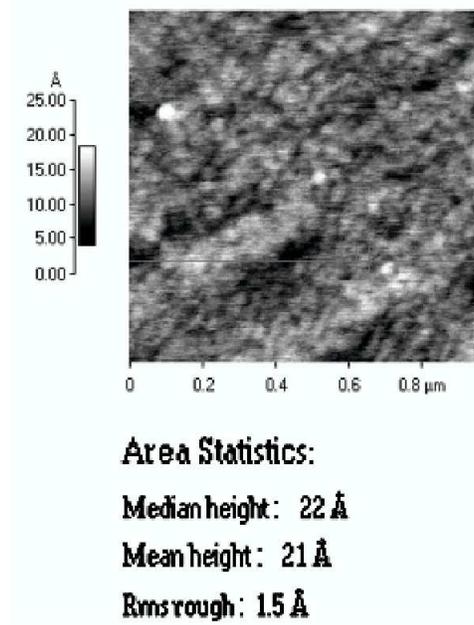


FIG. 3.3 – Image AFM d’un film de Nb_xSi_{1-x} de 25 Å d’épaisseur. La rugosité moyenne de ce film est seulement de 1.5 Å [89].

La différence majeure entre ces trois phases provient de la valeur de la résistivité à température nulle. Pour l’isolant d’Anderson $\rho(T \rightarrow 0) = \infty$ dans le cas métallique $\rho(T \rightarrow 0) = cste$ et pour un supraconducteur $\rho(T \rightarrow 0) = 0$.

Les grandeurs caractéristiques

Nous avons effectué sur les couches minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ des mesures d’effet Hall. Nous avons trouvé une résistance de Hall indépendante de la température à basse température dont l’amplitude est égale à :

$$R_H = 4.9 \times 10^{-11} C^{-1} m^3 \quad (3.1)$$

Cette résistance de Hall est conforme à celle d’un cristal de niobium pur [92]. Or dans un modèle simple, nous pouvons relier la résistance de Hall à la densité de porteurs de charge.

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3.2)$$

Nous trouvons donc une densité de porteur de l’ordre de $1.3 \times 10^{23} cm^{-3}$ qui est celle d’un métal normal.

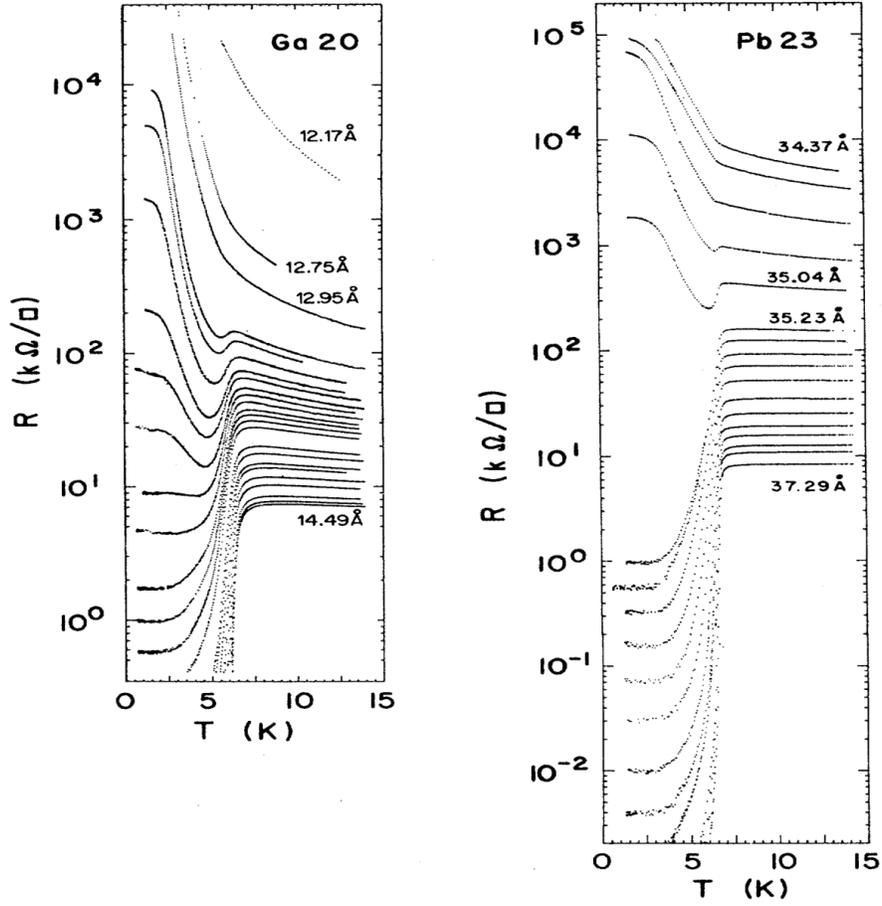


FIG. 3.4 – Résistance en fonction de la température pour différentes épaisseurs dans des films granulaires de gallium et de plomb [91].

La chaleur spécifique des films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ correspond à celle du niobium pur rapportée à sa concentration relative. La contribution électronique γ_e à la chaleur spécifique du niobium pur est [93] :

$$\gamma_e = 7.80 \text{ mJ}/(\text{K}^2\text{mol}) = 750 \text{ J K}^{-2}\text{m}^{-3} \quad (3.3)$$

Dans nos films nous nous attendons donc à :

$$\gamma_e(x = 0.15) = 0.15 \times \gamma_e = 108 \text{ J K}^{-2}\text{m}^{-3} \quad (3.4)$$

La validité d'une telle approche a été vérifiée précédemment pour une couche mince avec un dopage différent par des mesures de chaleur spécifiques à modulation de puissance [90].

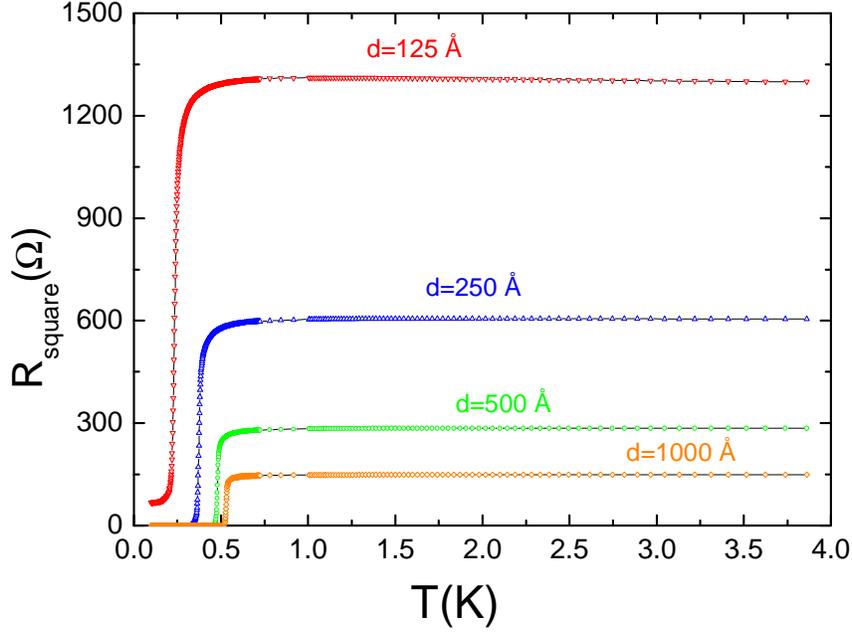


FIG. 3.5 – R_{\square} en fonction de la température pour quatre épaisseurs différentes de films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$. Nous observons une seule échelle d'énergie qui à l'inverse des matériaux granulaires n'évolue pas en fonction de l'épaisseur. La température critique diminue lorsque l'épaisseur diminue, d'après [89].

La façon la plus directe d'estimer $v_F l$ est d'utiliser les valeurs connues de la conductivité électrique, $\sigma \approx 6.4 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et la chaleur spécifique électronique, $\gamma_e \approx 108 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$. La relation entre la chaleur spécifique et la conductivité thermique électronique (κ) est (cf. section 5.1.1) :

$$v_F l = 3 \frac{\kappa}{\gamma_e T} \quad (3.5)$$

D'après la loi de Wiedermann-Franz (cf. section 5.1.1), nous pouvons relier la conductivité électrique à la conductivité thermique électronique :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = \frac{\kappa \sigma}{T} \quad (3.6)$$

et ainsi obtenir une expression pour $v_F l$:

$$v_F l = \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \frac{\sigma}{\gamma_e} \quad (3.7)$$

Ceci nous permet de directement estimer $v_F l = 4.35 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$.

A partir de ce résultat, nous pouvons estimer la vitesse de Fermi à l'aide du libre parcours moyen proche de la distance inter-atomique $l \simeq 2.65 \text{ \AA}$ [94]. La vitesse de Fermi est de l'ordre de $1.64 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$. De même en prenant comme masse effective celle de l'électron libre², $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, on peut estimer que $k_F l \approx 0.36$. Nous sommes donc proche de la limite de Mott.

3.2.1 L'évolution de T_c avec l'épaisseur des films

Nous avons mesuré la résistance électrique d'une série d'échantillons de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ d'épaisseurs différentes variant de 12.5 nm à 100 nm, en fonction de la température, voir Fig. 3.4. Ces films sont très stables et aucune variation significative de résistance a été observé après plusieurs cycles en température de la température ambiante à la température de l'hélium. La résistance carrée R_{\square} des échantillons augmente de 152 Ω à 1430 Ω lorsque l'épaisseur des films diminue de 100 nm à 12,5 nm. Ceci correspond au fait que la résistivité de l'état normal de tous ces films est presque identique et implique que le désordre est homogène, l'échelle de longueur du potentiel de désordre est de l'ordre de la distance inter-atomique. De plus, on observe que la température de transition supraconductrice diminue lorsque l'épaisseur des films diminue, c-a-d lorsque la résistance carrée augmente. La réduction de l'épaisseur est équivalent à une augmentation du désordre qui a pour effet de diminuer l'écrantage du potentiel coulombien. Par conséquent, l'interaction attractive entre les électrons formant la paire de Cooper diminue et, finalement d'après la relation (1.19), la diminution de l'épaisseur des films engendre une diminution de la température critique. La renormalisation de l'interaction coulombienne par l'épaisseur est parfaitement décrite au travers des théories de Fukuyama et de Finkel'stein, décrites dans la section 1.3.2.3.

La diminution de la température entraîne une augmentation de la résistance carrée de manière logarithmique dans les films mince de $Nb_x Si_{1-x}$. Cette dépendance, attribuée à la diffusion électron-électron [95]- renormalisation du potentiel - est cohérente avec l'observation d'une diminution des températures critiques supraconductrices avec l'épaisseur des films.

La présence d'une phase supraconductrice dans ces films minces influence les propriétés de transport de la phase normale au-dessus de T_c .

²Les films de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ possèdent un nombre de porteurs comparable à celui de l'or donc $m \simeq m_e$ [90].

3.2.2 Régime de paraconductivité observé au dessus de T_c

Les fluctuations supraconductrices engendrent un excès de conductivité au dessus de T_c . Sur la figure 3.6, nous avons représenté la dépendance en température de la résistance carrée d'un échantillon de 12.5 nm d'épaisseur. On observe un net excès de conductance par rapport à la résistance estimée de l'état normal. Les mesures de résistance permettent de détecter l'effet des fluctuations supraconductrices jusqu'à environ 1.2 K, ceci correspond à environ 5 fois T_c . Nous verrons par la suite que l'effet Nernst est beaucoup plus sensible pour détecter la présence de paires de Cooper fluctuantes. Un signal non nul est mesuré jusqu'à environ 30 fois T_c .

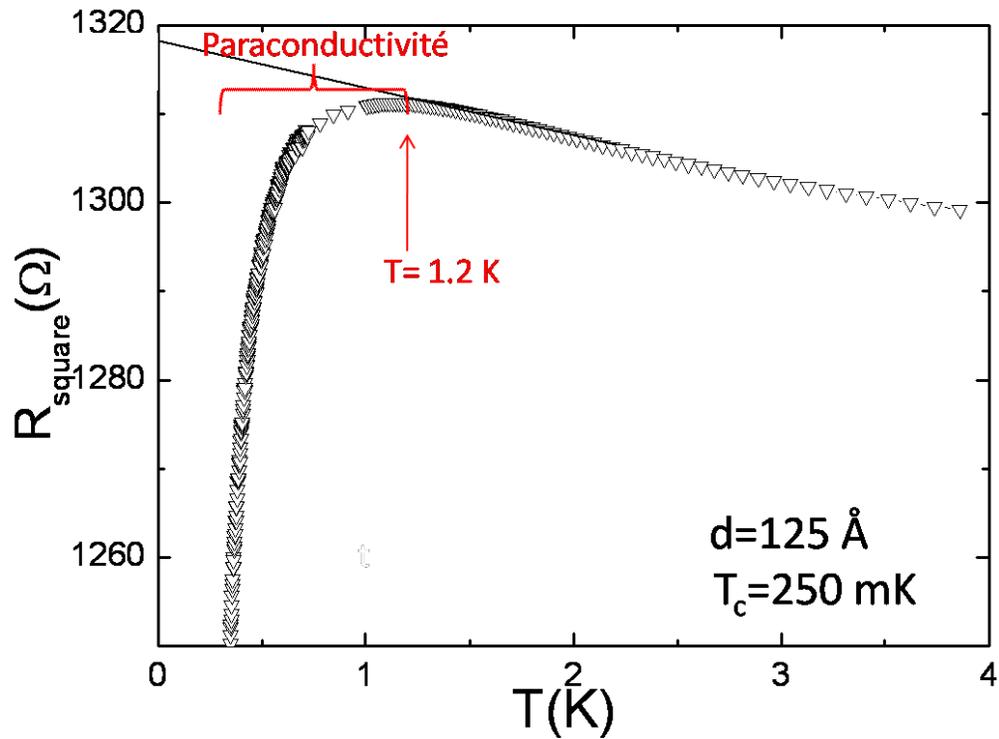


FIG. 3.6 – Dépendance en température de la résistance carrée de l'échantillon de 12.5 nm. Un régime de paraconductivité est détecté jusqu'à 5 fois T_c

La plupart des théories décrivent ces fluctuations supraconductrices dans l'approximation gaussienne. La plus importante des contributions à la paraconductivité vient du terme Aslamazov-Larkin (AL), correspondant à la présence de paires de Cooper avec une durée de vie finie au-dessus de T_c . D'après la relation (1.87), l'excès de conductance de la contribution AL $G_{\square AL} = \sigma_{AL} \times d$ est indépendante de l'épaisseur des échantillons. Sur la figure 3.7, nous avons représenté l'excès de conductance en fonction de la température réduite pour chaque épaisseur de film et la prédiction théorique AL. L'excès de conductance est obtenu en retranchant, à la conductivité mesurée, la contribution estimée de la phase normale, voir Fig. 3.6. L'excès de conductance obtenu expérimentalement est indépendant de l'épaisseur du film. Le caractère universelle de l'excès de conductance est conforme à la prédiction AL. En revanche, il y a un certain désaccord en ce qui concerne l'amplitude du signal. Ce désaccord nous laisse envisager que d'autres phénomènes contribuent à la paraconductivité dans les films de Nb_xSi_{1-x} et que leur contribution est également indépendante de l'épaisseur des films.

Les films minces de Nb_xSi_{1-x} montrent donc un régime de fluctuations thermodynamiques au-dessus de T_c . En revanche, en dessous de leur température critique, ils présentent également une transition supraconducteur-isolant dont la nature est quantique.

3.3 La transition supraconducteur-isolant à basse température

Nous avons étudié à travers des mesures de résistance la transition supraconducteur-isolant en champ magnétique dans les films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$. Pour cette expérience, nous avons mesuré la résistance électrique d'une série d'échantillons de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ d'épaisseurs différentes variant de 12.5 nm à 100 nm, en fonction de la température et de l'amplitude du champ magnétique appliqué perpendiculairement ou parallèlement à l'échantillon. Ces films sont très stables vis à vis des cyclages thermiques.

Les données présentées ici se restreignent à celles obtenues pour l'échantillon de 12.5 nm d'épaisseur. La figure 3.8 montre la dépendance en température de la résistance carrée pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan du film. Dans la limite champ magnétique nulle, en abaissant la température, la résistance s'annule à une température critique T_{c0} traduisant un comportement supraconducteur. A fort champ magnétique on constate que la résistance carré augmente lorsque la température diminue, soulignant un comportement isolant dans la limite de température nulle. Dans l'insert de cette même figure nous avons représenté la résistance de ces mêmes courbes en fonction du champ magnétique pour une gamme de température comprise entre 150 mK et

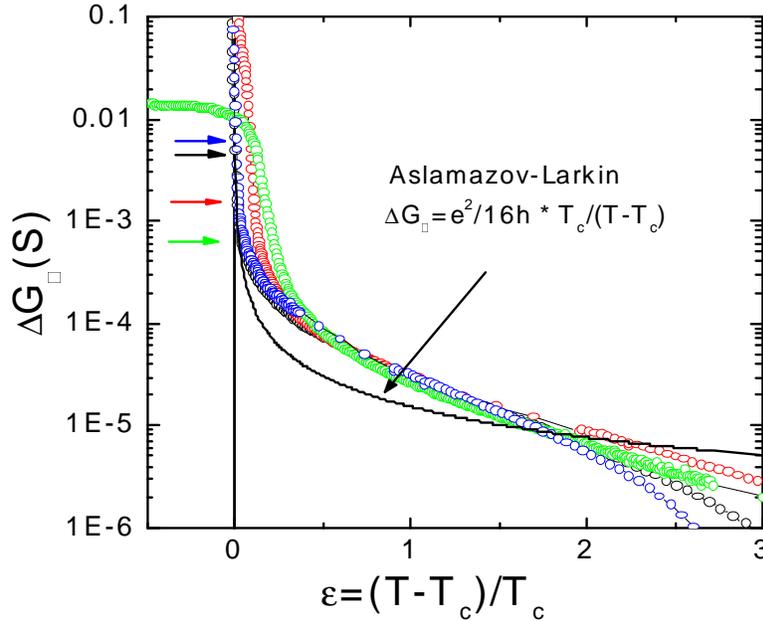


FIG. 3.7 – Excès de conductance en fonction de la température pour des épaisseurs de films de Nb_xSi_{1-x} entre 12.5nm et 100nm. La prédiction universelle de AL est également présente. L'excès de conductance est indépendante de l'épaisseur des films

400 mK.

Ces courbes montrent clairement un point de croisement c-à-d l'existence d'un champ critique $H_c = 5.5$ kOe indépendant de la température auquel est associé une résistance critique $R_{\square c} = 1330 \Omega$. L'indépendance en température de ce point de croisement est, comme cela a été reporté précédemment (cf. 1.6.1) [35] [37] [96][97] [98], la conséquence de la nature quantique de la transition supraconducteur-isolant.

Une autre manière de visualiser le point critique est de représenter la dérivée de la résistance par rapport à la température dR/dT par l'utilisation de deux couleurs sur un graphe (B, T). Lorsque la dérivée est négative (positive) la couleur choisie a une teinte grise (noire).

Le point de croisement correspond à une dérivé dR/dT qui change de signe, il apparaît donc comme la limite entre les deux couleurs. La figure 3.9 montre

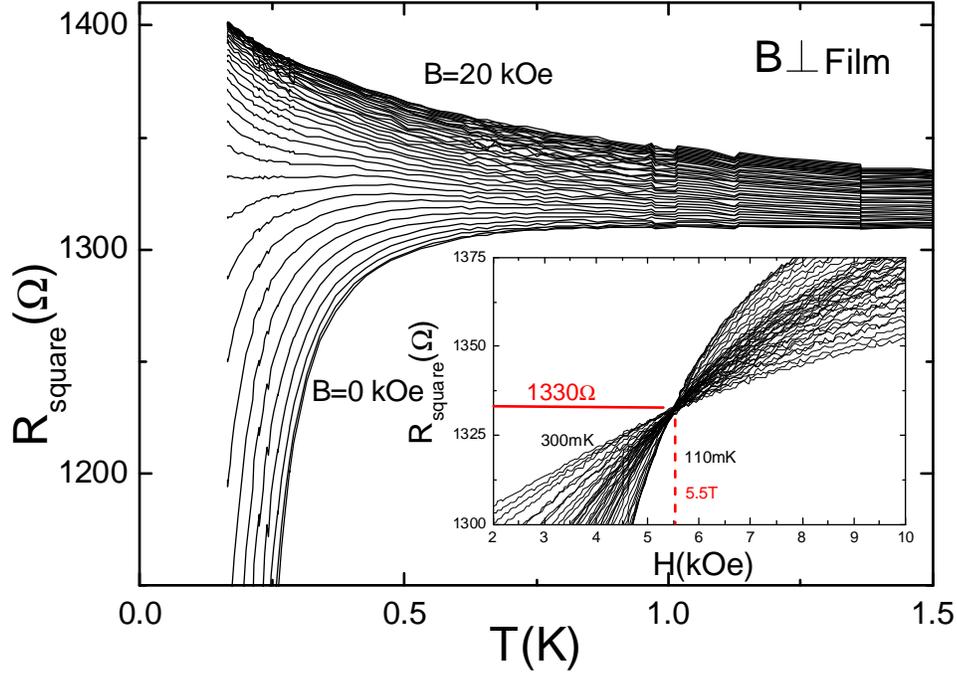


FIG. 3.8 – La résistance R_{\square} de l'échantillon de 12.5 nm d'épaisseur est représentée en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique entre 0 et 20 kOe par pas de 0.5 kOe. La pente des courbes est positive en dessous de $H_c = 5.5$ kOe et négative au-dessus. L'insert de la figure montre R_{\square} en fonction du champ magnétique pour le même échantillon mesurée à des températures comprises entre 150 et 400 mK. Les courbes se croisent toutes en un seul point correspondant à la fois à une résistance critique $R_{\square c} = 1330 \Omega$ et à un champ critique $H_c = 5.5$ kOe.

clairement une rupture de pente dans l'évolution du champ critique H_c . En effet, en dessous de 400 mK, il y a un plateau dans l'évolution du champ critique. Ce plateau, symbolisant un champ critique indépendant de la température, correspond au point de croisement $(R_{\square c}, H_c)$ dans les courbes de résistance. Ce régime de basses températures peut s'interpréter comme un régime où les fluctuations quantiques du paramètre d'ordre dominent la dynamique du système. Afin de valider cette

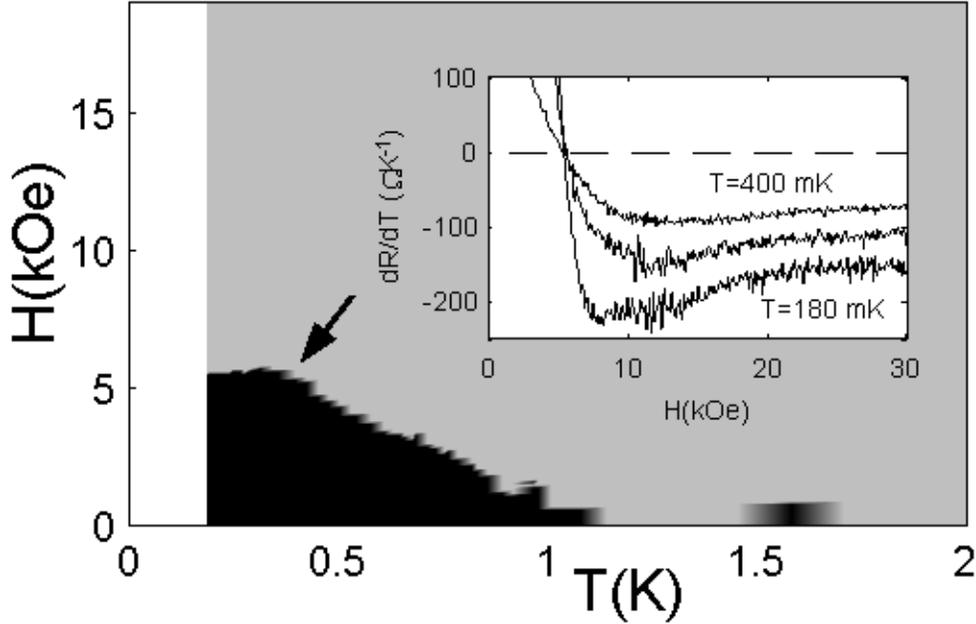


FIG. 3.9 – Graphe couleur dans le plan (B, T) représentant le signe de la pente dR/dT , où la couleur grise (noire) équivaut à un coefficient négatif (positif). La frontière entre les deux domaines représente le point de croisement observé dans les courbes de résistance en fonction de H . Le graphe couleur montre clairement une rupture de pente à 400 mK, en dessous duquel le champ critique devient indépendant de la température. L'insert représente la pente dR/dT en fonction du champ magnétique pour différentes températures.

hypothèse, nous devons vérifier si la transition supraconducteur-isolant réalise un certain nombre de lois d'échelle que nous avons décrit précédemment.

En utilisant la valeur du point critique (R_c, H_c) , nous pouvons représenter le rapport $\frac{R_{\square}}{R_{\square c}}$ en fonction de la variable d'échelle $|H - H_c| \times T^{-\frac{1}{\nu z}}$, où ν est l'exposant de la longueur de corrélation et z est l'exposant dynamique. Le produit d'exposants critiques νz est obtenu à partir des données expérimentales en utilisant la méthode de minimisation d'échelle [38]. Cette technique consiste à représenter $\frac{R_{\square}}{R_{\square c}}$ en fonction de $|H - H_c| \times t(T)$ et considérer $t(T)$ comme paramètre ajustable.

La valeur de $t(T)$ optimale est obtenue lorsque le meilleur recouvrement entre les courbes obtenues à une température T et celle obtenue à la plus basse tempé-

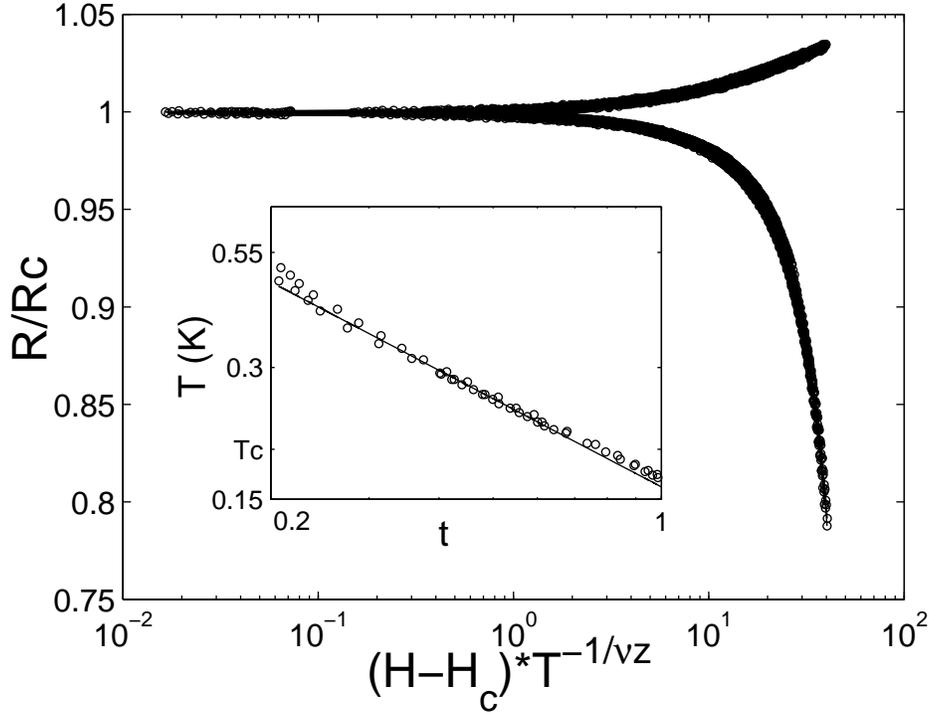


FIG. 3.10 – Loi d'échelle de $\frac{R_{\square}}{R_{\square C}}$ en fonction $|H - H_c| \times T^{-\frac{1}{\nu z}}$. Toutes les données pour les températures entre 150 mK et 450 mK et pour des champs magnétique entre $0.5 * H_c$ et $1.5 * H_c$ se regroupent sur une seule courbe. La dépendance de la température en fonction du paramètre d'échelle $t(T)$ est présentée dans l'insert de la figure. L'ajustement de ces données par l'expression $t(T) = T^{-\frac{1}{\nu z}}$ donne le produit $\nu z = 0.67 \pm 0.05$.

rature (150 mK) est atteint. Un ajustement de $t(T)$ avec une fonction de la forme $t = T^{-\frac{1}{\nu z}}$ nous permet d'obtenir $\nu z = 0.67 \pm 0.05$. La figure montre l'excellent recouvrement des courbes pour cette valeur d'exposant. Nous trouvons un résultat similaire pour les autres épaisseurs de films, en moyenne $\nu z \sim 0.7 \pm 0.1$.

En admettant que les interactions de Coulomb sont à longue portée, nous nous attendons à un exposant dynamique $z = 1$. Par conséquent nos mesures donnent $\nu = 0.67$, ce qui est en accord avec la valeur obtenue dans l'étude de la transition supra-isolant dans des films minces de Bismuth [38]. En revanche, une valeur d'exposant différente $\nu = 1.3$ a été obtenue dans InO_x [97] et dans $MoGe$ [35]. Cependant, un exposant avec une valeur de 0.67 est en accord avec une

approche numérique basée sur un modèle classique XY [99] et le “Boson Hubbard model” [100].

Si nous comparons les résultats obtenus avec la prédiction théorique du modèle “dirty Bosons model” de Fisher nous observons quelques désaccords. Tout d’abord, ce modèle prévoit un exposant critique $\nu > 1$. De plus, il prévoit également l’existence d’une résistance critique universelle $R_{\square}^* = \frac{h}{4e^2} \sim 6.5k \Omega$; alors que nous trouvons dans nos expériences une résistance critique qui varie en fonction de l’épaisseur de l’échantillon, de 150 à 1333 Ω . L’existence d’une telle résistance universelle n’a d’ailleurs jamais été observée expérimentalement.

En dépit de ces contradictions, nous avons voulu tester le concept fort sur lequel se base la théorie quantique de M. Fisher, c-à-d le mécanisme de condensation de Bose des vortex à la transition supraconducteur-isolant, et donc, le rôle primordial des vortex dans cette approche. Si nous appliquons un champ magnétique parallèlement au film, la notion de vortex disparaît et donc nous nous attendons à voir disparaître toutes les caractéristiques d’une transition quantique.

La figure 3.11 montre la dépendance en température de la résistance carrée en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique parallèle. Nous retrouvons les mêmes comportements qu’en champ perpendiculaire : à haut champ magnétique, on retrouve également un comportement isolant, et à faible champ on retrouve le comportement supraconducteur. En revanche, si nous représentons ces mêmes courbes en fonction du champ magnétique (insert figure 3.11), nous n’observons plus de point de croisement indépendant de la température. De manière identique, le graphe couleur (figure 3.12) représentant le signe de la dérivée dR/dT ne montre aucune échelle de champ indépendant de la température dans l’évolution du champ critique. Nous retrouvons ici l’évolution normale d’un champ critique thermodynamique.

La transition supraconducteur-isolant en champ parallèle semble donc classique, en raison des paires de Cooper qui se brisent au champ thermodynamique dépendant de la température H_{c2} (limite orbitale ou de Pauli).

En conclusion, les films minces amorphes de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ présentent à la fois des fluctuations quantiques et des fluctuations thermodynamiques. Il apparaît donc comme un candidat idéal pour l’étude des fluctuations supraconductrices par l’effet Nernst.

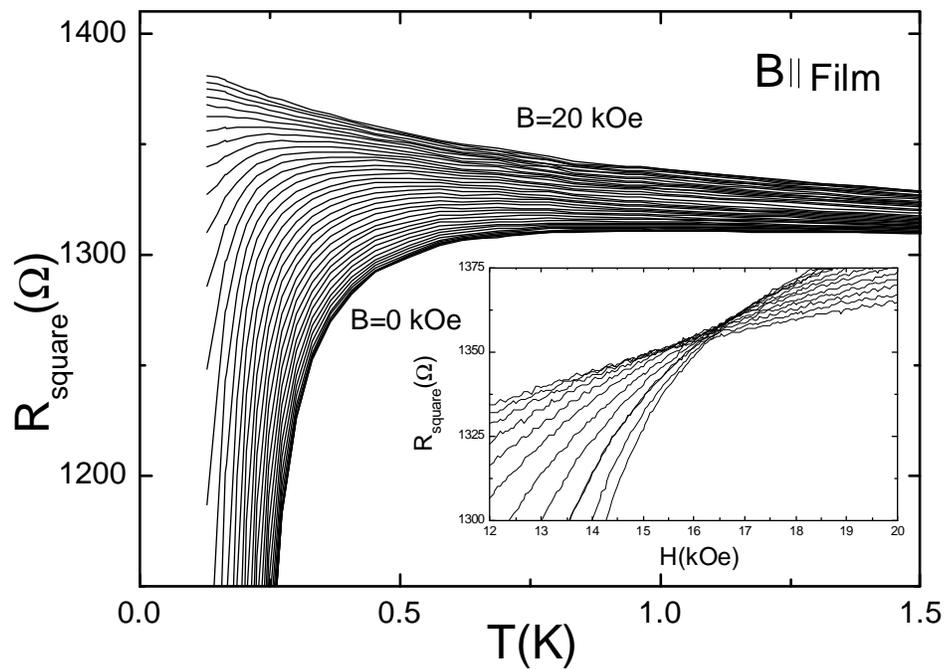


FIG. 3.11 – R_{\square} en fonction de la température, pour un champ magnétique parallèle à l'échantillon entre 0 et 20 kOe avec des pas de 0.5 kOe. Dans l'insert, figure R_{\square} en fonction du champ magnétique mesurée pour des températures entre 150 et 400 mK. Nous n'observons pas l'existence d'un point de croisement unique.

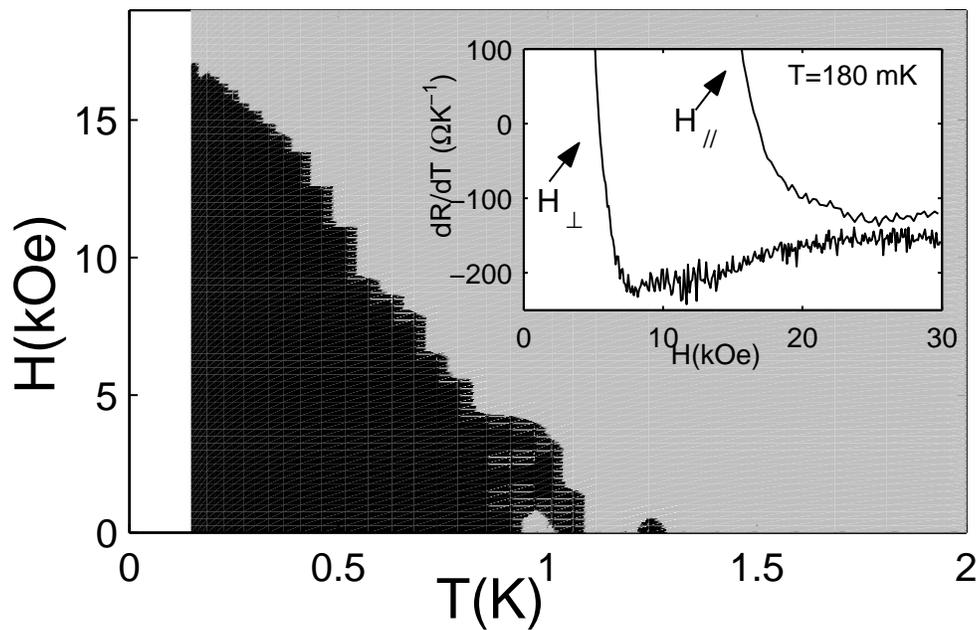


FIG. 3.12 – Graphe couleur dans le plan (B, T) représentant le signe de la pente dR/dT , où la couleur grise (noire) équivaut à un coefficient négatif (positif). Aucun point de croisement indépendant de la température n'apparaît sur ces données mesurées pour un champ magnétique parallèle. L'insert représente la pente dR/dT en fonction du champ magnétique à une température de 180 mK pour les deux orientations du champ.

Chapitre 4

L'effet Nernst comme sonde des fluctuations supraconductrices dans $Nb_{0.15}Si_{0.85}$

Sommaire

4.1	Observation d'un signal Nernst non nul au-dessus de T_c	80
4.2	L'origine du signal Nernst au-dessus de T_c	85
4.3	Théorie des paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c	90
4.4	Confrontation avec la théorie à faible champ magnétique	94
4.5	Etude des fluctuations supraconductrices en fonction du champ magnétique	97
4.6	Discussion des résultats	106
4.7	Conclusion et perspectives	109

Nous l'avons vu, l'effet Nernst est une sonde particulièrement adaptée pour caractériser la mobilité des vortex dans la phase mixte des supraconducteurs. L'observation d'un signal Nernst non nul au-dessus de T_c notamment dans les cuprates sous dopés par le groupe de Ong (Princeton) [66] a montré que l'effet Nernst est également sensible aux fluctuations supraconductrices. Dans le cas des cuprates, le signal mesuré a été attribué à l'existence d'excitations de type vortex dans un régime de fluctuations de phase ; lequel est caractérisé par une amplitude du paramètre d'ordre constante mais sans cohérence de phase à longue distance. Qu'en est-il dans les composés $Nb_{0.15}Si_{0.85}$, où comme nous l'avons vu précédemment

par des mesures de résistivité, nous nous attendons à observer des fluctuations supraconductrices d'origine quantique à basse température et d'origine thermodynamique au voisinage de T_c . L'ambition affichée par ce projet est d'étudier l'effet des fluctuations quantiques sur le signal Nernst dans $Nb_{0.15}Si_{0.85}$. Comme nous le verrons, avant de parvenir à comprendre la contribution quantique, il est nécessaire tout d'abord de déterminer et de comprendre le signal Nernst généré par les fluctuations thermodynamiques du paramètre d'ordre supraconducteur.

4.1 Observation d'un signal Nernst non nul au-dessus de T_c

Nous avons mesuré l'effet Nernst dans deux films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ avec des épaisseurs de 12.5 nm et 35 nm. Leurs transitions résistives sont présentées sur la figure 4.1. Dans l'insert de chaque panneau, la position du champ critique associé au point de croisement lié à la transition supraconductrice est également présenté.

Les différentes caractéristiques des deux échantillons sont présentées dans le tableau 4.1. La longueur de corrélation de chaque échantillon a été obtenue d'après l'expression (1.24) $\xi_d(\epsilon) = (1/\sqrt{\epsilon})0.36\sqrt{(3/2)(\hbar v_{Fl}/k_B)}$. Les champs magnétiques dans la limite orbitale et dans la limite de Clogston-Pauli¹ [101] ont été évalués avec l'aide des expressions suivantes :

$$B^{orb} = \frac{\Phi_0}{\mu_0 2\pi \xi_{0d}^2} \quad (4.1)$$

$$B^P = \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta_0 \sim 1.84T_c \quad 2D - 3D \quad (4.2)$$

Sur la figure 4.3, nous présentons le signal Nernst pour l'échantillon 2, qui présente une T_c de 380 mK, en fonction du champ magnétique pour différentes températures. En dessous de T_c (partie gauche de la figure 4.3) - pour des températures comprises entre 180 mK et 400 mK - la dépendance en champ magnétique du signal Nernst est celle attendue pour des vortex et elle est bien comprise. Si on considère la courbe à la température de 180 mK, le signal Nernst est nul à bas champ magnétique car les vortex sont piégés et immobiles. Puis, à partir d'un champ B_m - melting field - le réseau de vortex fond et les vortex deviennent mobiles. En conséquence le signal Nernst augmente rapidement. En augmentant le champ magnétique, le signal atteint un maximum puis décroît très rapidement. Ce maximum est le résultat de la compétition entre deux effets antagonistes. D'une part, l'augmentation de la densité de vortex proportionnellement au champ magnétique, laquelle contribue à augmenter la densité de "porteurs", participant au

¹Le facteur gyromagnétique est égal à 2.

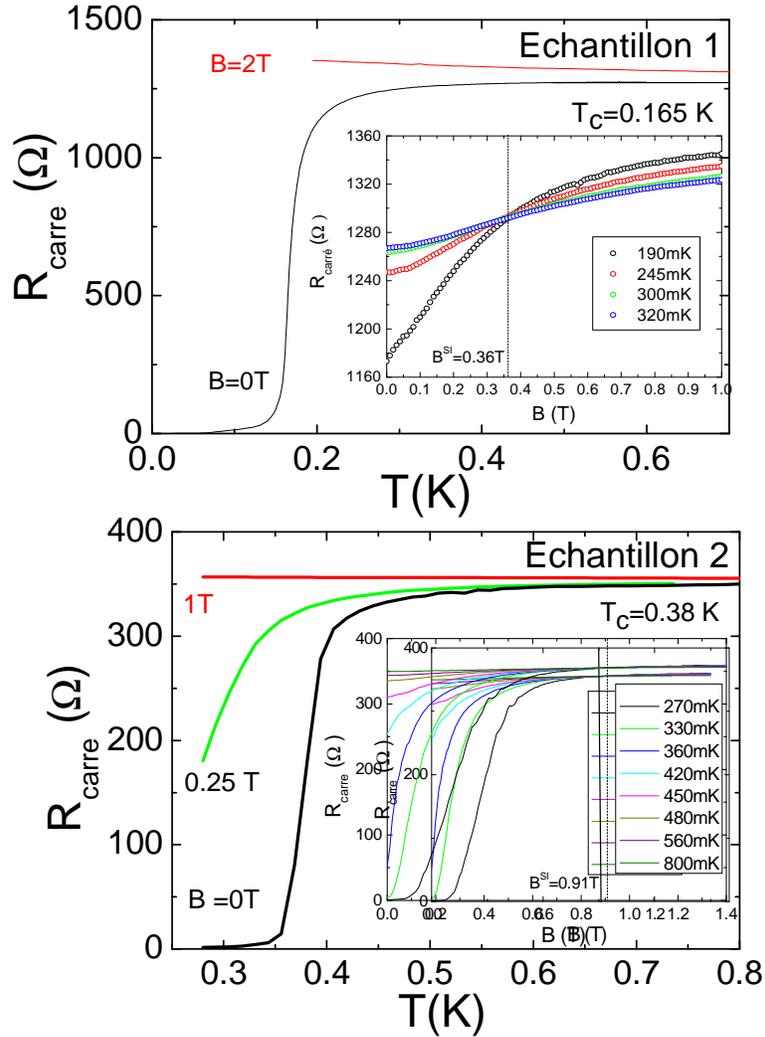


FIG. 4.1 – Transition résistive des deux échantillons. En haut (en bas), la dépendance en température de la résistance de l'échantillon 1 (2) pour différents champs magnétiques. La transition résistive très étroite de l'échantillon 1 (2) a lieu à 165 mK (380 mK). Dans l'insert du haut (bas) figure la dépendance en champ magnétique de la résistance de l'échantillon 1 (2), le point de croisement se situe à un champ magnétique $B^{SI} = 0.36\text{ T}$ (0.91 T).

<i>Echantillon</i>	$d[nm]$	$T_c[K]$	ΔT_c	$\xi_d(2 \times T_c)[nm]$	$B^{SI}[T]$	$B^P[T]$	$B^{orb}[T]$
1	12.5	0.165	0.70	19.7	0.36	0.3	0.85
2	35	0.38	0.85	13	0.91	0.7	1.95

TAB. 4.1 – Tableau récapitulatif des différentes valeurs caractéristiques pour chaque échantillon . Les champs magnétiques dans la limite orbitale et dans la limite de Pauli sont déterminés d'après (4.1). La température critique est choisie de manière arbitraire au milieu de la transition résistive. La longueur de corrélation est obtenue d'après (1.24)

signal Nernst. D'autre part, la diminution de l'écart d'entropie entre le coeur normal et le condensat superfluide à l'origine de la mise en mouvement des vortex ainsi que l'augmentation du coefficient de friction (section 2.2.2). Ainsi à haut champ, les vortex sont de moins en moins mobiles, ce qui va entraîner une diminution de l'amplitude du signal Nernst observé. Le champ correspondant au maximum du signal Nernst est communément appelé "ridge field", B_r [74]. Il est important de noter que la position du maximum du signal, B_r , se déplace vers les hauts champs lorsque la température diminue. En effet, ce champ suit l'évolution en température des champs caractéristiques communément observés dans les supraconducteurs et en particulier le champ critique supérieur B_{c2} . Il ne faut toutefois pas confondre ce champ critique et le champ B_r . Le champ critique B_{c2} peut être estimé par extrapolation linéaire du signal Nernst vers zéro [68]. Ainsi, nous venons de voir que le signal Nernst, en dessous de T_c , peut être compris qualitativement comme la conséquence du déplacement des vortex en présence d'un courant de chaleur.

Une autre manière de se représenter le signal Nernst dû aux vortex est de représenter celui-ci à l'aide d'un color plot dans le plan température-champ magnétique 4.2. Cette représentation s'est démocratisée sous l'influence du groupe de Ong dans l'étude du signal Nernst dû aux vortex dans les supraconducteurs à haute température critique. Nous retrouvons les grandes tendances, le champ de melting marquant l'apparition d'un signal Nernst non nul ainsi que la ligne très visible du maximum d'effet Nernst.

Nous présentons maintenant l'une des observations les plus importantes de cette thèse. Au-dessus de T_c (partie droite de la figure 4.3), nous observons encore un signal Nernst jusqu'à 4.2 K ($11 \times T_c$). Ce signal se comporte différemment de celui observé en dessous de T_c . D'abord, l'amplitude du signal est beaucoup

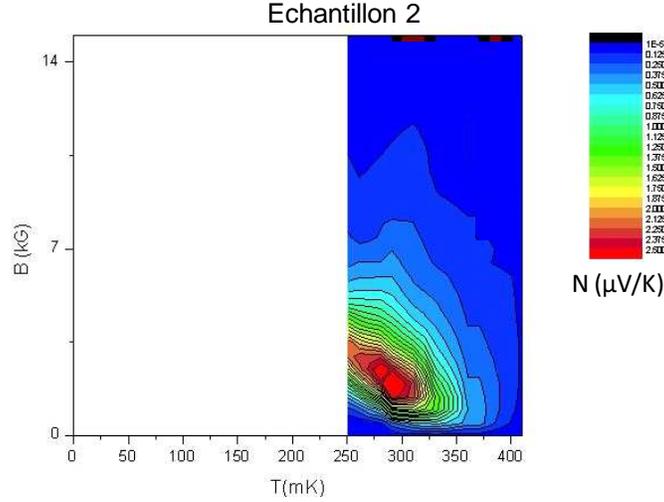


FIG. 4.2 – Signal Nernst obtenu en dessous de T_c dans l'échantillon 2 sur un graphe couleur dans le plan (B, T) . La dépendance en champ magnétique est caractéristique d'un signal dû aux vortex.

plus faible que celui généré par les vortex ². Ensuite, le signal Nernst évolue linéairement avec le champ magnétique à faible champ magnétique, ce qui n'est pas le cas en dessous de T_c . Enfin, bien que le signal Nernst au-dessus de T_c possède également un maximum, la position de celui-ci se décale vers les champs magnétiques élevés lorsque la température augmente alors qu'en dessous de T_c , la position du maximum se déplace dans la direction opposée. Au delà de ce maximum, le signal Nernst au-dessus de T_c diminue de telle façon que l'amplitude du signal ne dépend plus que faiblement de la température.

L'ensemble des données Nernst peut être représenté via une échelle couleur sur le diagramme (B, T) , Fig. 4.4. L'amplitude du signal Nernst est décrite par une échelle logarithmique car le signal des vortex est près de 100 fois supérieur au signal observé au-dessus de T_c . Le graphe montre clairement une échelle de champ caractéristique qui évolue de manière symétrique par rapport à T_c . La dépendance de ce champ en fonction de la température suit l'échelle de champ défini par :

$$B^* = \frac{\phi_0}{\mu_0 2\pi \xi_d^2} \quad (4.3)$$

avec $\xi_d = \frac{\xi_{0d}}{\sqrt{\epsilon}}$ est la longueur de corrélation BCS dans la limite d'un supraconducteur "sale" que nous avons introduite précédemment (cf. section 1.3.2.1) et

²On observe que l'échelle au-dessus de T_c est 100 fois plus faible que celle en dessous de T_c .

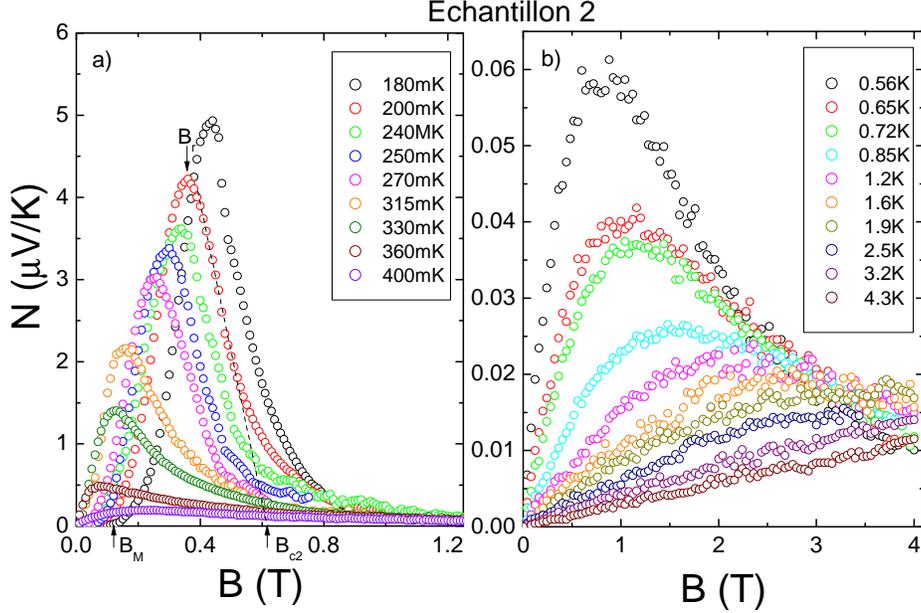


FIG. 4.3 – Le signal Nernst signal (N) en fonction du champ magnétique pour des températures de 0.180 K à 0.400 K (a) et de 0.56 K à 4.3 K (b) mesuré sur l'échantillon 2 ($T_c = 380$ mK). Au-dessus (en dessous) de T_c , la position du maximum en champ magnétique augmente (diminue) lorsque la température augmente.

$\epsilon = \ln(T/T_c)$. En dessous de T_c , ce champ est par définition le champ critique B_{c2} . Tandis que au-dessus de T_c , ce champ, appelé champ critique fantôme par [102], est directement relié à la longueur de corrélation au-dessus de T_c , c-à-d à la taille des paires de Cooper fluctuantes. A la température critique, la longueur de corrélation est infinie, et donc, le champ caractéristique associé est égal à zéro. Nous observons en effet que la position du maximum tend vers zéro à l'approche de T_c .

Les données Nernst, en fonction du champ magnétique pour différentes températures, obtenues pour l'échantillon 1 sont présentées sur la figure 4.5. Toutes les températures de mesures sont supérieures à la température critique $T_c = 0.165$ K car, limités par la cryogénie, nous n'avons pas pu explorer les températures inférieures à T_c pour cet échantillon. Un signal Nernst non nul est également observé

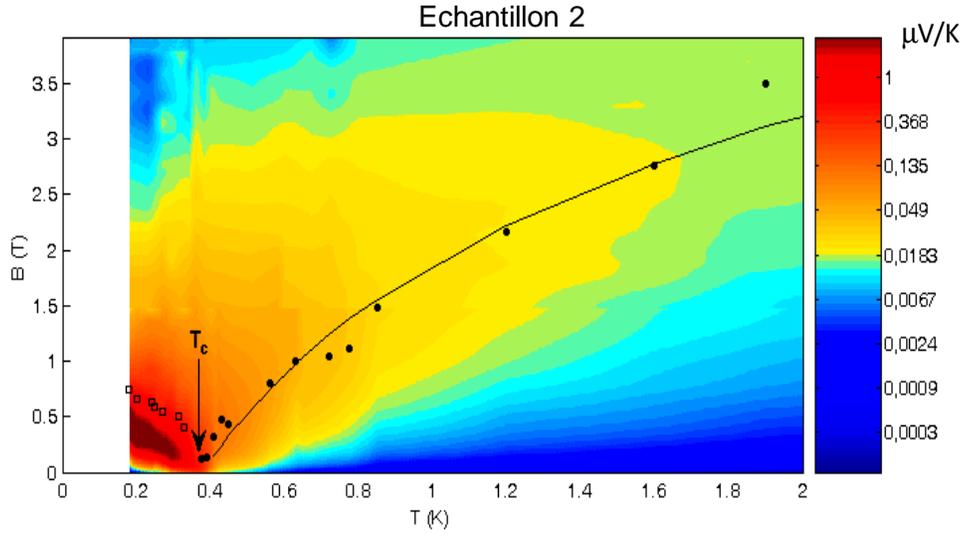


FIG. 4.4 – Graphe couleur du signal Nernst dans le plan (B, T) pour l'échantillon 2. Les carrés ouverts représentent le champ critique B_{c2} , en dessous de T_c , obtenu par extrapolation du signal Nernst à zéro. Les cercles correspondent à la position en champ magnétique du maximum du signal Nernst au-dessus de T_c . A noter l'évolution symétrique de ces deux champs par rapport à T_c . La ligne continue est déterminée à l'aide de la longueur de corrélation BCS : $B^* = \frac{\Phi_0}{\mu_0 2\pi \xi_d^2}$; elle représente le champ critique fantôme[102].

au-dessus de T_c encore plus profondément dans l'état normal $30 \times T_c$ et jusqu'à $4 \times B_{c2}$. Le signal, dans ce deuxième échantillon, possède la même dépendance en champ magnétique et en température que l'échantillon étudié auparavant. Sur la figure 4.6 est représenté l'ensemble des données Nernst sur une échelle logarithmique dans le plan (B, T) . Dans ce deuxième échantillon, bien que l'accord soit moins bon que pour l'échantillon précédent, le maximum du signal Nernst (cercles pleins) semble tout de même suivre la ligne correspondant au champ B^* . Ceci confirme la relation qui existe entre la position en champ du maximum du signal Nernst au-dessus de T_c et la longueur de corrélation supraconductrice, via l'expression 4.3.

4.2 L'origine du signal Nernst au-dessus de T_c

Cette analyse de la position en champ du maximum du signal Nernst indique qu'une part importante du signal mesuré est généré par des fluctuations supra-

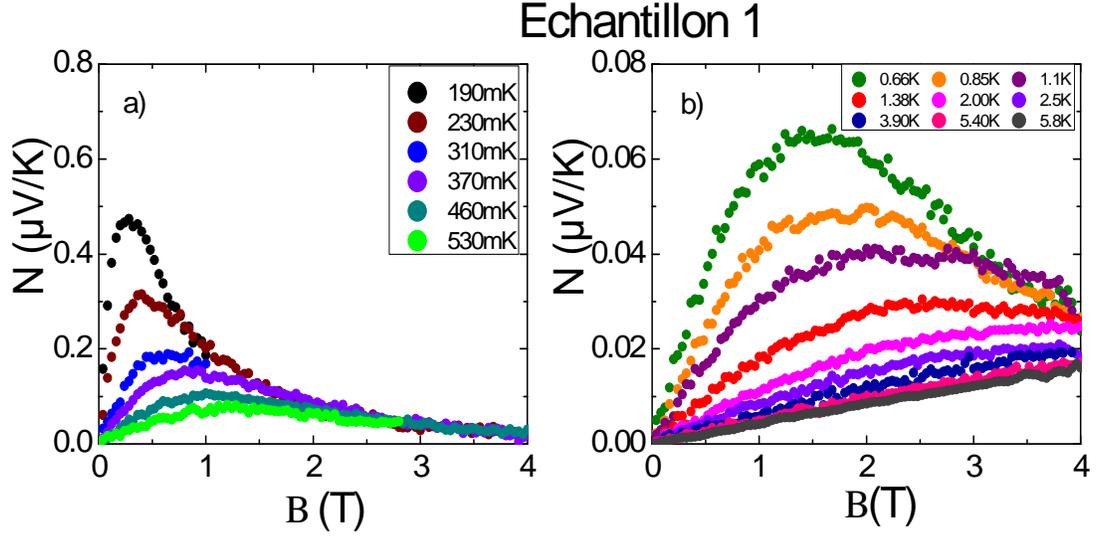


FIG. 4.5 – Le signal Nernst en fonction du champ magnétique pour des températures comprises entre 0.19 K et 0.53 K (a) puis entre 0.66 K et 5.8 K (b) pour l'échantillon 1 avec une $T_c = 0.165$ K. Un signal Nernst non nul est présent pour des températures supérieures à T_c .

conductrices. Toutefois, avant d'aller plus en avant dans l'analyse, il convient de vérifier l'éventuelle contribution des électrons normaux dans le signal Nernst observé au-dessus de T_c .

4.2.1 Contribution des électrons normaux

En utilisant la méthode décrite dans la section (2.2.3), nous pouvons estimer cette contribution. Connaissant l'angle de Hall $\Theta \approx 4 \times 10^{-6}$ et le pouvoir thermoélectrique, nous pouvons déterminer une limite supérieure pour le coefficient Nernst dû aux électrons normaux.

La figure 4.7 montre clairement que le coefficient Nernst mesuré est trois ordres de grandeur plus grand que $Stan(\theta)$. Rappelons que cette estimation est correcte uniquement dans le cas d'un métal avec une seule bande d'énergie. Dans le cas d'un métal multibande (cf. section 2.2.1), la contribution à l'effet Hall des porteurs de charges de signe opposé s'annule tout en générant un effet Nernst non nul.

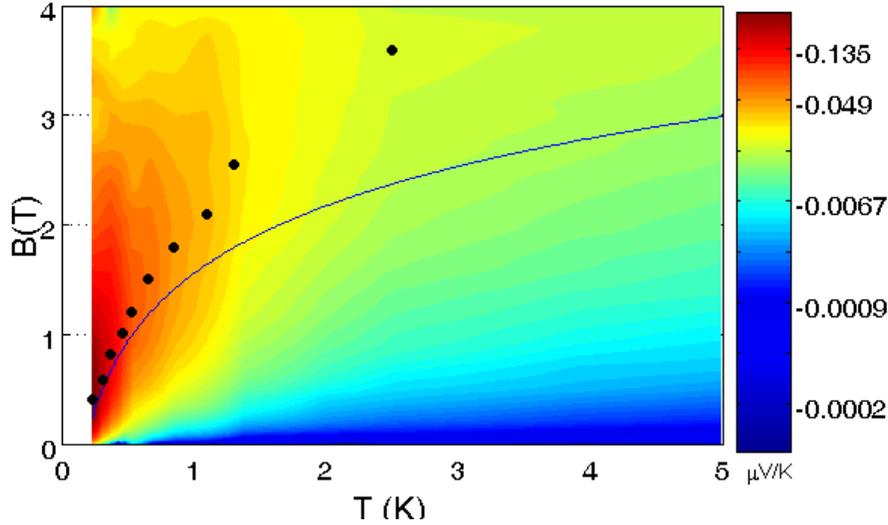


FIG. 4.6 – Graphe couleur du signal Nernst dans le plan (B, T) pour l'échantillon 1. Les cercles correspondent à la position en champ magnétique du maximum du signal Nernst au-dessus de T_c . L'échelle de champ associée au maximum du signal Nernst s'écarte du champ fantôme B^* à haute température.

Une telle possibilité est toutefois à exclure car la possibilité de deux surfaces de Fermi contenant des porteurs de charges de signe opposé avec un libre parcours moyen élevé semble improbable dans ce matériau. La faible valeur de $\tan\theta$ reflète simplement le libre parcours moyen extrêmement faible pour les électrons dans ces films minces amorphes. Ce libre parcours moyen est de l'ordre de la distance interatomique (≈ 0.25 nm) [94].

L'estimation de la contribution de la phase normale au signal Nernst suggère que le signal mesuré au-dessus de T_c est généré uniquement par fluctuations supraconductrices.

4.2.2 La nature des fluctuations supraconductrices

Le signal Nernst observé au-dessus de T_c semble entièrement relié aux fluctuations supraconductrices car la contribution des quasiparticules est négligeable. Dès lors, la question qui se pose est de savoir quel type de fluctuations supraconductrices est attendu dans ce matériau. Deux types de fluctuations supraconductrices

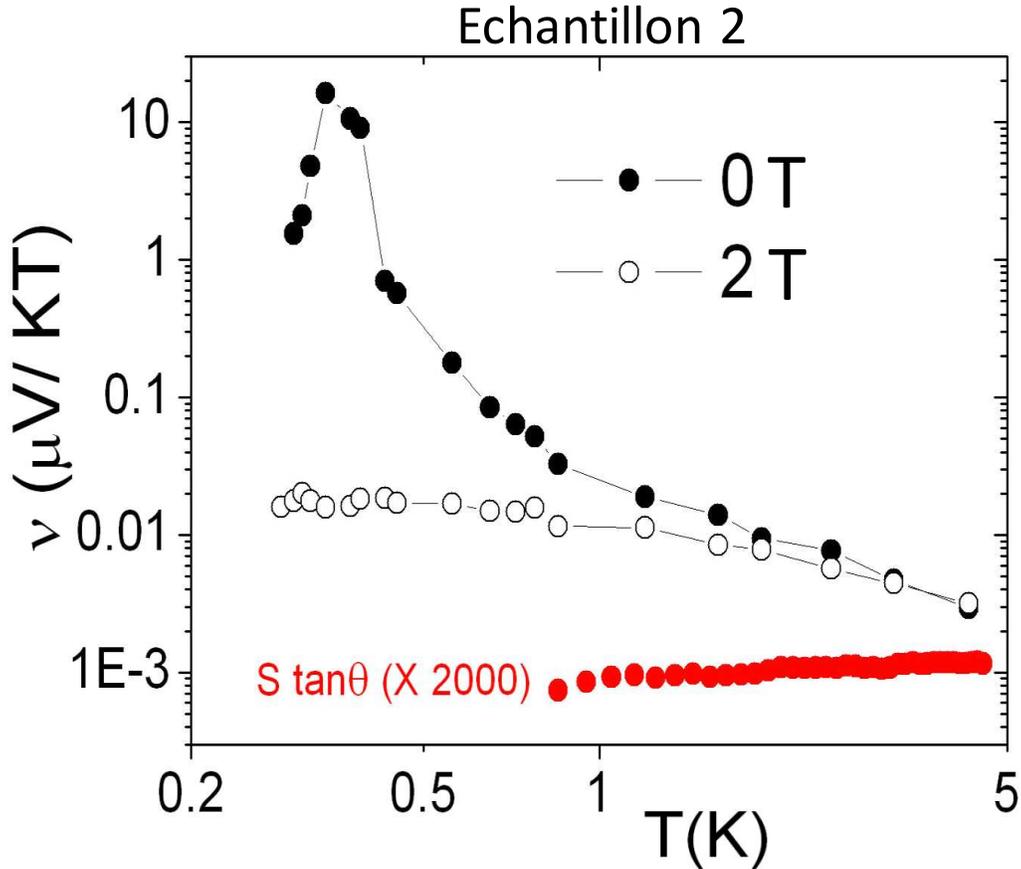


FIG. 4.7 – La dépendance en température du coefficient Nernst dans l'échantillon 1 dans la limite 0 T et 2T. Le coefficient Nernst mesuré, qui excède d'un facteur 2000 la valeur $S \tan \theta$, ne peut pas être attribué aux quasiparticules de l'état normal.

sont couramment discutés :

1. Les fluctuations de paires de Cooper lesquelles impliquent des fluctuations à la fois de l'amplitude et de la phase du paramètre d'ordre supraconducteur. Ces fluctuations sont habituellement décrites théoriquement dans l'approximation gaussienne et représentent des paires de Cooper avec un temps de vie fini. Leur taille est donnée par la longueur de corrélation $\xi(T)$.
2. Les fluctuations de phase du paramètre d'ordre, sous entendu que son module reste constant. Dans ce régime de fluctuations supraconductrices, bien

que l'amplitude du paramètre d'ordre soit finie et constante, la supraconductivité a perdu sa cohérence de phase macroscopique en raison de la nucléation et prolifération des paires de vortex-antivortex. Ce mécanisme de perte de cohérence superfluide a été étudié dans le cadre de la transition Kosterlitz-Thouless. En dessous de la température T_{KT} , les paires de vortex-antivortex sont liées et coûtent une énergie finie. Au-dessus de T_{KT} , les vortex sont libres et peuplent l'état fondamental du système, celui-ci a perdu sa cohérence de phase macroscopique malgré une amplitude finie pour le module du paramètre d'ordre. Ainsi il est envisageable, comme cela fût spéculé pour les cuprates, que deux échelles de température puissent être identifiées dans un supraconducteur de cette nature.

Toutefois, il est improbable que ce dernier régime de fluctuations existe dans ce matériau. En effet un régime de fluctuations de phase est attendu dans certaines conditions particulières :

- Dans les supraconducteurs avec une faible densité superfluide où la rigidité de phase est particulièrement faible [43]. La phase du paramètre d'ordre supraconducteur sera alors d'autant plus sensible aux fluctuations thermiques. La faible densité de porteur dans les cuprates est une des caractéristiques qui font de ces matériaux les candidats possibles pour de telles fluctuations.
- Dans les matériaux granulaires, en dessous de la température critique BCS de formation des paires de Cooper, les grains deviennent individuellement supraconducteurs sans pour autant que s'établisse une cohérence de phase macroscopique entre les grains. Un régime de fluctuations de phase peut alors s'établir entre les différents grains. Ce régime se traduit sur les courbes de résistance électrique par l'existence de deux échelles d'énergies T_{BCS} et T_{KT} . Les transitions s'élargissent lorsque l'épaisseur diminue et on observe le phénomène de réentrance, voir Fig.3.4.

Les films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ n'appartiennent à aucune de ces deux catégories. Car, d'une part, la densité de porteur est ici comparable à celle d'un métal conventionnel $R_H = 4.9 \times 10^{-11} m^3 C^{-1}$, d'autre part, les transitions résistives montrent uniquement une seule échelle de température, la température T_{BCS} , associée à la fois à la formation des paires de Cooper et à la cohérence de phase macroscopique. La transition supraconductrice se décale vers les basses températures lorsque l'épaisseur diminue sans aucun élargissement, voir Fig.3.5.

L'étude de l'échantillon 2 permet de comparer le signal Nernst dû aux vortex au-dessous de T_c et celui attribué aux fluctuations supraconductrices au-dessus de

T_c , comme le montre la figure 4.7. L'amplitude du signal Nernst attribué au mouvement des vortex est très grande par rapport à celle du signal obtenu au-dessus de T_c . Il y a une rupture nette à T_c , le signal Nernst s'effondre à la température critique et devient près de 100 fois plus faible. Une telle variation du signal Nernst à T_c suggère une différence dans l'origine du signal Nernst en dessous et au-dessus de T_c . L'observation d'un régime de paraconductivité Aslamasov-Larkin dans ce type de matériau au-dessus de T_c (cf. section 3.6) confirme également la présence de fluctuations de types de paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c . Il n'est donc pas nécessaire de faire appel aux fluctuations de phase pour expliquer la présence d'un signal Nernst fini au-dessus de T_c .

En résumé, le signal Nernst observé au-dessus de T_c semble clairement relié aux fluctuations supraconductrices car le maximum du signal est contrôlé par la longueur de corrélation représentant la taille des paires de Cooper. De plus, il est satisfaisant de voir que la contribution des électrons normaux au signal Nernst observé au-dessus de T_c est négligeable, ce qui va permettre une analyse précise des données expérimentales. Enfin, il semble raisonnable d'attribuer l'origine du signal uniquement aux fluctuations d'amplitude et de phase du paramètre d'ordre supraconducteur. On s'attend donc à ce que les théories décrivant les fluctuations de type paires de Cooper fluctuantes dans le régime de fluctuations gaussienne, expliquent les données expérimentales.

4.3 Théorie des paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c

4.3.1 Les différentes approches théoriques

Les fluctuations supraconductrices augmentent la conductivité électrique au-dessus de T_c en raison de la contribution Aslamasov-Larkin (AL). Une identification similaire des contributions microscopiques s'applique également aux autres coefficients de transport, notamment le coefficient Peltier transverse α_{xy} . Physiquement, le terme AL correspond à la contribution directe des fluctuations thermiques du paramètre d'ordre. C'est l'unique terme intervenant dans α_{xy} car les termes Maki-Thomson (MT) et de densité d'états divergent beaucoup moins lorsque $T \rightarrow T_c$. La contribution des diagrammes AL à α_{xy} représente le courant électrique transverse généré par les paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c mises en mouvement par un gradient thermique longitudinal et soumises à un champ magnétique transverse.

Le calcul microscopique de la contribution des diagrammes AL à la paraconductivité est similaire au calcul basé sur l'approximation gaussienne de l'équation

stochastique de GL dépendant du temps (Time Dependant Ginsburg Landau : TDGL) [103]. Ces deux approches sont également suivies pour calculer la contribution des fluctuations supraconductrices au coefficient Peltier transverse α_{xy} :

1. en utilisant un calcul diagrammatique dans le cadre de la théorie BCS [104].
2. en utilisant l'approximation gaussienne dans l'équation stochastique TDGL : théorie de Ussiskhin, Sondhi et Huse (USH) [105].

L'équation stochastique TDGL se comprend comme le modèle traduisant les phénomènes dynamiques critiques d'un supraconducteur (modèle A dans la classification de Hohenberg et Halperin [106]). Elle devrait donner la contribution essentielle lorsque la température s'approche de T_c dans le régime critique, qui pour les supraconducteurs à basse T_c est très petit. Afin de relier l'approche microscopique à l'approche TDGL, il est nécessaire que dans le calcul microscopique les termes MT et de densité d'états deviennent moins importants lorsque le comportement est gouverné par l'équation stochastique TDGL comme dans le cas de la conductivité électrique. C'est en effet ce qui se produit pour α_{xy} . Ce lien avec la description microscopique près de T_c permet de justifier l'utilisation de l'équation stochastique TDGL également pour des températures éloignées de T_c , c-à-d dans le régime gaussien. L'approche microscopique proposée par Ussiskhin [104] a permis de justifier l'utilisation par USH de l'équation TDGL dans le régime gaussien. Les deux approches sont véritablement équivalentes, elles aboutissent au même résultat. Nous avons choisi de décrire l'approche utilisant l'équation stochastique TDGL tout en donnant quelques éléments microscopiques.

4.3.2 La théorie USH

La théorie récente USH [105] se propose de considérer les paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c comme source d'effet Nernst dans la phase normale. Les auteurs résolvent l'équation stochastique TDGL dans le cadre d'une approximation gaussienne des fluctuations supraconductrices. Ils étendent les résultats d'Aslamasov-Larkin obtenus pour l'excès de conductivité électrique au-dessus de T_c . Cette approche également suivie par Ullah et Dorsey [107] nous permet d'obtenir une équation d'évolution du paramètre d'ordre supraconducteur.

$$\Gamma_0^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial t} + i \frac{e^*}{\hbar} \mathbf{A} \right) \psi = - \frac{\delta F}{\delta \psi^*} + \zeta \quad (4.4)$$

Cette équation décrit la décroissance du paramètre d'ordre ψ , avec un temps de relaxation $\Gamma_0^{-1} = (\tau + i\tau')$ où τ est le temps de relaxation du paramètre d'ordre et le terme $\tau' \neq 0$ est introduit pour briser la symétrie des excitations électrons-trous.

Coefficients	Dimension 2	Dimension 3
α_{xx}^{SC}	$\frac{1}{2\pi} \frac{e}{\hbar} \frac{\tau'}{\tau} \ln\left(\frac{T_\Delta}{T-T_c}\right)$	$c_0 - c_1 \sqrt{T - T_c}$
α_{xy}^{SC}	$\frac{1}{6\pi} \frac{e}{\hbar} \frac{\xi^2}{l_B^2} \propto \frac{1}{T-T_c}$	$\frac{1}{12\pi} \frac{e}{\hbar} \frac{\xi}{l_B^2} \propto \frac{1}{\sqrt{T-T_c}}$
κ_{xx}^{SC}	$c_0 - c_1(T - T_c) \ln\left(\frac{T_\Delta}{T-T_c}\right)$	$c_0 - c_1(T - T_c)^{3/2}$
κ_{xy}^{SC}	$\frac{1}{4\pi} \frac{eB}{m^*c} \frac{\hbar\tau'}{\tau^2} \ln\left(\frac{T_\Delta}{T-T_c}\right)$	$c_0 - c_1 \sqrt{T - T_c}$

TAB. 4.2 – Contribution des fluctuations gaussiennes aux coefficients thermoélectriques et aux coefficients de transport thermique. Ici $l_B = (\hbar c/eB)^{1/2}$ est la longueur magnétique, $\xi = \hbar/(2m^*a)^{1/2}$ est la longueur de cohérence de GL, T_Δ est une température de “cut off” d’après [105].

Cette décroissance est interrompue par les fluctuations thermiques introduites par le bruit blanc ζ choisi pour avoir des corrélations gaussiennes.

$$\langle \zeta^*(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2T\Gamma_0^{-1} \delta(r - r') \delta(t - t') \quad (4.5)$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int dr' dt' G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \zeta(\mathbf{r}', t') \quad (4.6)$$

Cette expression est ensuite utilisée pour calculer le courant électrique et le courant de chaleur.

$$\mathbf{J}_e = -i \frac{e^* \hbar}{2m^*} \langle \psi^* (\nabla - i \frac{e^*}{\hbar c} \mathbf{A}) \psi \rangle + c.c \quad (4.7)$$

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \langle \left(\frac{\partial}{\partial t} + i \frac{e^*}{\hbar} \right) \psi^* (\nabla - i \frac{e^*}{\hbar c} \mathbf{A}) \psi \rangle + c.c \quad (4.8)$$

La forme des expressions précédentes est justifiée par des arguments hydrodynamiques et également par des considérations microscopiques. Il existe une relation simple entre le courant de chaleur et le courant électrique obtenue par Aslamasov et Larkin [50], $J_Q = -\omega J/2e$.

Le coefficient transverse α_{xy}^{SC} obéit à la relation de Onsager [29]. Cette relation impose que le courant de chaleur, obtenu en réponse à un champ électrique, divisé par la température, est identique au courant électrique généré par un gradient thermique. Or le calcul TDGL dans l’approximation gaussienne donne deux résultats différents. La raison de cette différence provient du fait que les équations (4.7) et (4.8) donnent les courants totaux dans le système. Ils contiennent à la fois

les courants de transports ainsi que les courants d'aimantation introduits par le champ magnétique. Ce point est véritablement essentiel. Il a d'abord été pris en compte [108] [109] puis fut par la suite ignoré dans l'étude des fluctuations supraconductrices [107] [110]. De façon générale, en présence d'un champ magnétique, le système possède des courants d'aimantation en équilibre, tels que $\text{div} J_{aiman} = 0$ [111]. De tels courants n'ont par conséquent aucune contribution aux courants qui sont mesurés dans les expériences de transport. Ces courants d'aimantation peuvent être calculés d'après [111]. La soustraction de ces courants d'aimantation permet de retrouver la relation d'Onsager et d'obtenir les résultats du tableau (4.2). Les coefficients longitudinaux sont calculés en l'absence de champ magnétique et les coefficients transverses dans le régime linéaire à B ($B\xi^2 \ll hc/e^*$). Nous pouvons noter que la variation de α_{xy}^{sc} par rapport au champ magnétique est indépendante de la dimension d'espace, ce qui n'est pas le cas pour la dépendance en température comprise dans la longueur de corrélation $\xi(T)$.

4.3.3 Prédiction pour l'effet Nernst en dimension 2

D'après les calculs USH, répertoriés dans Tab. 4.2, la contribution des fluctuations gaussiennes à la thermoélectricité en dimension 2 et pour des faibles champs magnétiques, donne lieu à une expression extrêmement simple pour α_{xy}^{SC} :

$$\alpha_{xy}^{SC} = \frac{1}{6\pi} \frac{k_B e}{\hbar} \frac{\xi(T)^2}{l_B^2} \quad (4.9)$$

avec $l_B = (\hbar/eB)^{1/2}$, ξ la longueur de corrélation. Pour des raisons de dimensionalité, nous avons introduit la constante de Boltzmann qui dans le papier de USH n'apparaissait pas explicitement, $k_B = 1$ [105]. Nous pouvons noter que dans l'équation 4.9, les trois constantes fondamentales (Planck, Boltzmann et la charge de l'électron) se combinent pour générer le quantum de conductance thermoélectrique :

$$\frac{k_B e}{\hbar} = 3.3nA.K^{-1} \quad (4.10)$$

Ce concept est beaucoup moins célèbre que le quantum de conductivité électrique e^2/h ou encore le quantum de conductivité thermique $\pi^2 k_B^2 T/3h$ [112].

La dépendance en température de α_{xy}^{sc} provient uniquement de la longueur de corrélation $\xi(T) \propto 1/\sqrt{\epsilon}$, donc $\alpha_{xy}^{sc} \propto 1/\epsilon$. De la même manière, toute la dépendance en champ magnétique est comprise dans le terme $l_B \propto 1/\sqrt{B}$, donc α_{xy}^{SC}/B est indépendant du champ magnétique (valable uniquement à bas champ magnétique). Comme la longueur de corrélation est le seul paramètre dans l'équation (4.9), la théorie USH est particulièrement adaptée pour une confrontation directe

avec l'expérience. La théorie permet de prédire précisément l'amplitude du coefficient α_{xy}^{SC} , or la quantité mesurée expérimentalement est le coefficient Nernst, ν . D'après la relation (2.9), ces deux coefficients sont intimement liés :

$$\nu = \frac{1}{B} \frac{\alpha'_{xy}\sigma'_{xy} - \alpha'_{xx}\sigma'_{xy}}{\sigma'^2_{xx} + \sigma'^2_{xy}} \quad (4.11)$$

où $\sigma' = \sigma^{SC} + \sigma$ et $\alpha' = \alpha^{SC} + \alpha$ représente la somme des contributions liées aux fluctuations supraconductrices et à l'état normal dans la conductivité électrique et le coefficient thermoélectrique. Dans les films minces de *Nb_{0.15}Si_{0.85}*, l'angle de Hall est très faible ce qui se traduit par $\sigma_{xy} \ll \sigma_{xx}$. De plus, la contribution des fluctuations supraconductrices de type AL à la conductivité électrique est très faible, nous avons alors $\sigma^{SC} \ll \sigma_{xx}$. Nous obtenons une relation simple entre α_{xy}^{SC} , ν et la conductivité électrique de l'échantillon σ_{xx} :

$$\nu = \frac{\alpha_{xy}^{SC}}{\sigma_{xx}B} + \nu_N \quad (4.12)$$

D'après ce qui a été dit précédemment, l'effet Nernst de la phase normale est négligeable, par conséquent le signal Nernst que nous observons au-dessus de T_c est directement relié aux fluctuations supraconductrices par l'intermédiaire du coefficient Peltier transverse α_{xy} . En deux dimensions, nous obtenons finalement :

$$\frac{\alpha_{xy}^{SC}}{B} = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\nu}{R_{\square}} = \left(\frac{k_B e^2}{6\pi\hbar^2}\right)\xi(T)^2 \quad (4.13)$$

Nous pouvons noter dès à présent que la résistance carré pour ces films minces varie très peu dans la gamme de température considérée, donc, une variation du coefficient Nernst est similaire à une variation de $\frac{\alpha_{xy}^{SC}}{B}$. L'équation (4.9) peut se réécrire comme :

$$\nu = R_{\square} \left(\frac{k_B e^2}{6\pi\hbar^2}\right)\xi(T)^2 \quad (4.14)$$

Nous nous attendons à ce que le coefficient Nernst, obtenu au-dessus de T_c , soit directement relié à la longueur de corrélation à champ nul, c-à-d à la taille des paires de Cooper fluctuantes.

4.4 Confrontation avec la théorie à faible champ magnétique

D'après l'équation (4.14) - valable à faible champ magnétique - on s'attend à ce que le coefficient Nernst soit indépendant du champ magnétique. A partir

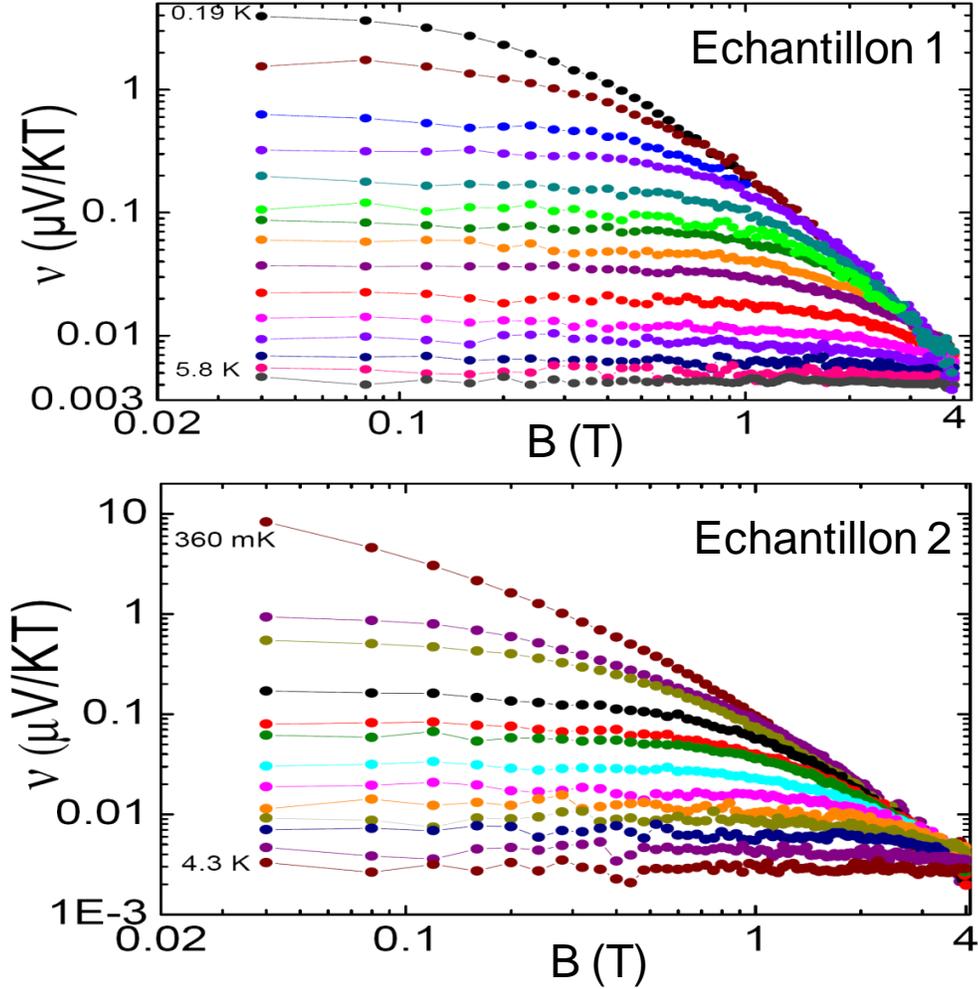


FIG. 4.8 – Le coefficient Nernst $\nu = N/B$ pour les deux échantillons, en fonction du champ magnétique sur une échelle log-log. Les isothermes correspondent aux courbes précédemment obtenues pour le signal Nernst au-dessus de T_c . Seule la courbe à 360mK pour l'échantillon 2 est en dessous de T_c . Le coefficient Nernst est constant à faible champ magnétique et diminue lorsque la température augmente.

du signal Nernst nous pouvons déterminer le coefficient Nernst, $\nu = \frac{N}{B}$. Sur la figure (4.8), est représenté le coefficient Nernst en fonction du champ magnétique sur une échelle log-log pour les deux échantillons. Toutes les températures sont supérieures à la température critique. Dans les deux échantillons, le coefficient

Nernst est constant à faible champ magnétique. Il devient dépendant du champ magnétique à partir du champ caractéristique B^* qui augmente lorsque la température augmente. Il s'agit effectivement du champ caractéristique associé au maximum du signal Nernst. De plus, le coefficient Nernst diminue lorsque la température augmente comme le fait la longueur de corrélation $\xi(T)$. La quantité α_{xy}/B est déterminée à partir du coefficient Nernst ν extrapolé à champ magnétique nul, et de la résistance (cf. relation 4.13). Le coefficient $\alpha_{xy}/B(B \rightarrow 0)$ obtenu expérimentalement peut être ensuite confronté à la prédiction théorique de deux manières équivalentes. A partir de α_{xy}/B nous déterminons la longueur de corrélation $\xi^2(T) = 5.9 \times 10^{-7} \frac{\alpha_{xy}}{B}$ et nous la comparons à la longueur de corrélation BCS $\xi_d(\epsilon) = (1/\sqrt{\epsilon})0.36\sqrt{(3/2)(\hbar v_F l/k_B T_c)}$. Il s'agit de l'analyse que nous avons choisi d'adopter dans notre première publication [113]. Il est important de noter ici que la température réduite $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ est valable uniquement près de T_c . Les valeurs de $\xi(T)$ pour les deux échantillons sont représentées en fonction de la température réduite sur la figure 4.9. Les longueurs de corrélation obtenues expérimentalement sont en bon accord avec la prédiction de la théorie BCS. Théoriquement, la seule différence entre les deux échantillons intervient dans ξ_{0d} par l'intermédiaire de la température critique, $\xi_{0d} \propto \sqrt{T_c^{-1}}$. Le rapport entre les longueurs de corrélation obtenues dans les deux échantillons pour $\epsilon = 1$ est bien égal au rapport des températures critiques :

$$\frac{\xi_1(\epsilon = 1)}{\xi_2(\epsilon = 1)} = 1.48 \quad (4.15)$$

$$\sqrt{\frac{T_{c2}}{T_{c1}}} = 1.52 \quad (4.16)$$

Dans une seconde analyse [114], nous avons directement comparé α_{xy}/B obtenu à partir du coefficient Nernst à la prédiction théorique $\alpha_{xy}^{USH}/B(\xi_d)$, voir Fig. 4.10. L'expression précédente de la température réduite correspond au développement limité près de T_c de l'expression générale obtenue par Gork'ov [5] $\epsilon = \ln(T/T_c)$. Dans cette seconde publication, nous avons utilisé l'expression généralisée valide à toute température. A faible température réduite, les données expérimentales sont en accord avec la prédiction du modèle USH.

Nous avons pu démontré la validité de la théorie USH près de T_c et à champ magnétique nul. C'est une avancée importante dans le domaine, en particulier vis à vis de la nature toujours controversée du signal Nernst observé dans la phase normale des cuprates sous-dopés.

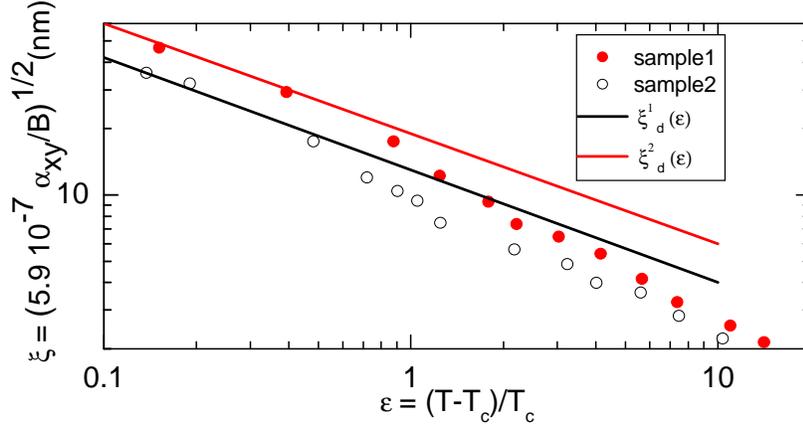


FIG. 4.9 – Dépendance en température de la longueur de corrélation. La longueur de corrélation, $\xi(T)$, directement déduite à partir α_{xy} pour les deux échantillons en fonction de la température réduite ϵ sur une échelle log-log. Les lignes représentent $\xi_d = (1/\sqrt{\epsilon})0.36\sqrt{(3/2)(\hbar v_F l/k_B T_c)}$ pour chaque échantillon. Le bon accord entre les deux estimations de la longueur de corrélation près de T_c confirme la validité des fluctuations gaussiennes comme source du signal Nernst.

4.5 Etude des fluctuations supraconductrices en fonction du champ magnétique

Nous avons montré que l'extrapolation du coefficient Nernst à champ nul est en accord avec la prédiction USH. Nous allons maintenant nous préoccuper de la dépendance en champ magnétique. Revenons sur le graphe couleur représentant l'effet Nernst dans le plan (B, T) (cf. Fig. 4.4). Quelle est la signification physique du champ caractéristique B^* correspondant au maximum du signal Nernst ? La diminution du signal Nernst au-dessus du champ B^* est la conséquence de la réduction de la taille caractéristique des fluctuations lorsque la longueur magnétique $l_B = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi B}}$ devient plus petite que la longueur de corrélation à champ nul, ξ_d . La taille des fluctuations supraconductrices est déterminée par la plus petite des deux longueurs. Pour des champs magnétiques inférieurs à B^* , $\xi_d < l_B$, la taille des fluctuations est donnée par la longueur de corrélation à champ nul ξ_d . En revanche, pour des champs plus élevés, $l_B < \xi_d$, la taille des fluctuations est dé-

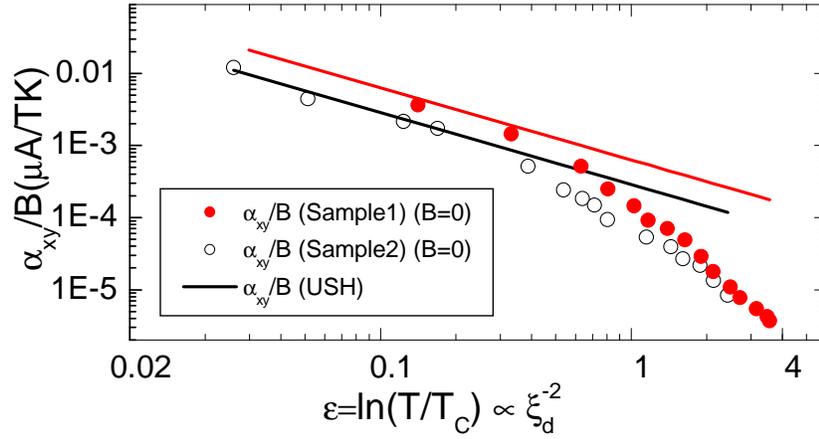


FIG. 4.10 – Le coefficient Peltier transverse α_{xy} divisé par le champ magnétique B en fonction de la température réduite ϵ pour les deux échantillons sur une échelle log-log. Près de T_c , les données expérimentales sont en accord avec le modèle USH (lignes pleines).

terminée par la longueur magnétique. Ceci rejoint l'observation faite dans l'étude du diamagnétisme induit par les fluctuations supraconductrices que nous avons décrites précédemment (cf. section 1.7.1).

Nous pouvons désormais comprendre la dépendance en champ magnétique du coefficient Nernst de la figure 4.8 et plus directement du coefficient α_{xy}/B pour l'échantillon 2 représenté sur la figure 4.11. Pour $B < B^*$, la taille des fluctuations supraconductrices est déterminée par la longueur de corrélation à champ nul ξ_d qui est indépendante du champ magnétique, comme l'est le coefficient Nernst. En revanche, pour $B > B^*$, la taille des fluctuations supraconductrices est déterminée seulement par la longueur magnétique. Toutes les courbes deviennent alors dépendantes uniquement du champ magnétique et se regroupent sur une seule courbe.

La validation de la prédiction théorique USH à champ magnétique nul - relation directe entre le coefficient Nernst et la longueur de corrélation - suggère de représenter ces mêmes courbes en fonction des deux longueurs caractéristiques mises en jeu : ξ_d et l_B . La température est ainsi remplacée par la longueur ξ_d - qui est une fonction de la température - et le champ magnétique par sa longueur associée l_B .

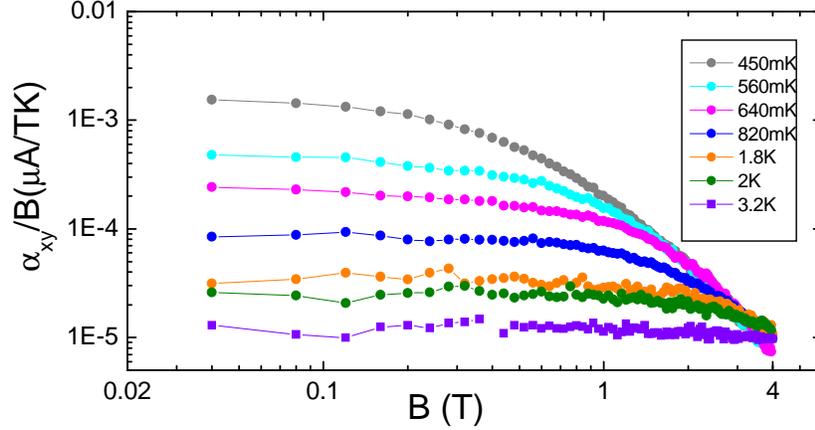


FIG. 4.11 – La dépendance en champ magnétique du coefficient Peltier transverse divisé par le champ magnétique dans l'échantillon 2 pour des températures supérieures à T_c . Pour des champs magnétiques supérieurs à B^* , toutes les courbes se regroupent sur une seule courbe.

La figure 4.12 présente le coefficient Nernst dans le plan (ξ_d, l_B) sur un graphe en couleurs pour les deux échantillons. Tracé de cette manière, on découvre que le coefficient Nernst est remarquablement symétrique vis à vis des deux longueurs ξ_d et l_B , et ceci, pour les deux échantillons.

Les courbes près de T_c sont celles qui ont une grande longueur ξ_d et celles à champ nul sont celles qui ont une grande longueur magnétique. Ce graphe est particulièrement instructif : lorsque $l_B > \xi_d$ les lignes de niveau sont parallèles à l'axe l_B signifiant que le coefficient Nernst ne dépend que de ξ_d . A l'inverse, lorsque $l_B < \xi_d$ les lignes de niveau sont parallèles à l'axe ξ_d signifiant que le coefficient Nernst ne dépend que de l_B . De plus, l'amplitude du coefficient Nernst est identique pour une valeur identique de ξ_d ou de l_B . Le coefficient Nernst semble donc déterminé par une unique longueur de corrélation $\xi(T, B)$ avec $\xi(T, B) = \xi_d$ pour $\xi_d < l_B$ et $\xi(T, B) = l_B$ pour $\xi_d > l_B$.

Afin d'être plus précis, la dépendance en champ magnétique de α_{xy}/B est analysée. Celle-ci est proportionnelle à B^{-2} à haut champ, c-à-d l_B^4 . Une telle dépendance par rapport à la longueur magnétique suppose d'aller au-delà du modèle de USH, qui suggère, par un simple remplacement de $\xi(T)$ par l_B dans

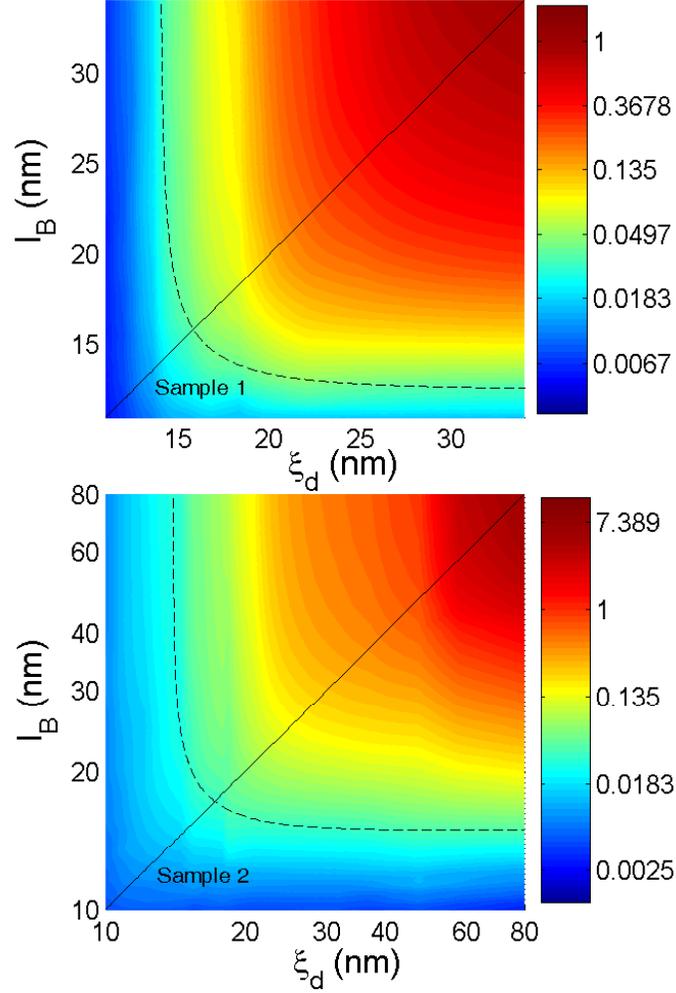


FIG. 4.12 – Graphe couleur sur une échelle log-log du coefficient Nernst en fonction de la longueur magnétique l_B et de la longueur de corrélation ξ_d pour l'échantillon 1 (en haut) et pour l'échantillon 2 (en bas). A noter la symétrie du coefficient Nernst par rapport à la diagonale ($\xi_d = l_B$). Les lignes en pointillées symbolisent la ligne de niveau $\xi = 15nm$ avec $\xi = (1/\xi_d^4 + 1/(c \times l_B)^4)^{-1/4}$. $c = 1.12$ pour l'échantillon 1 et $c = 0.93$ pour l'échantillon 2.

l'expression (4.13), une dépendance en l_B^2 . Par conséquent, il est nécessaire de trouver une fonction F qui relie le coefficient α_{xy}/B à la longueur de corrélation $\xi(T, B)$. A champ magnétique nul où $\xi(T, B) = \xi_d$, il suffit d'associer à chaque température sa longueur de corrélation $\xi_d(T)$ et de représenter $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ non plus en

fonction de la température mais de la longueur de corrélation ξ_d . La fonction F est ensuite extraite de manière empirique ; elle correspond à la courbe passant par les points expérimentaux $F(\xi) = \frac{\alpha_{xy}}{B}(B \rightarrow 0)$. Sur la partie haute de la figure 4.13, le coefficient $\alpha_{xy}/B(B \rightarrow 0)$ est représenté en fonction de la température réduite et de la longueur de corrélation. La fonction F est la courbe passant par les points expérimentaux. Lorsque ξ_d est grand près de T_c , la fonction $F \propto \xi^2$, ce qui est en accord avec l'expression de $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ obtenue dans le cadre de la théorie USH conformément à l'analyse faite au paragraphe précédent (ligne pleine). Cependant, lorsque ξ_d devient plus faible - pour des températures plus élevées - la fonction F devient proportionnelle à ξ^4 et dévie de la prédiction théorique USH. Une telle déviation est en fait attendue pour des théories basées sur le formalisme de GL, lesquelles sont notoirement connues pour surestimer la contribution des fluctuations de faibles longueur d'onde comme nous l'avons vu dans le cas du diamagnétisme dû aux fluctuations.

La fonction F a donc la forme suivante :

$$F = a \xi_d^2 \text{ pour } \epsilon \text{ petit (USH)} \quad (4.17)$$

$$F = b \xi_d^4 \text{ pour } \epsilon \text{ élevé (non USH)} \quad (4.18)$$

où a et b sont déterminés expérimentalement à champ nul. On peut comparer la fonction $F(\xi_d)$ extraite des données à champ nul avec cette même fonction mais en prenant comme argument la longueur magnétique l_B .

Dans ce but, nous avons représenté en bas de la figure 4.13 le coefficient $\frac{\alpha_{xy}}{B}(T=450 \text{ mK})$ déduit du coefficient Nernst en fonction du champ magnétique et de la longueur magnétique. La prédiction USH correspondante est également présentée pour la même température ; cette prédiction est indépendante du champ magnétique. La fonction $F(l_B)$, que nous avons représentée en pointillés, décrit la dépendance en champ magnétique dans la partie haut champ où nous savons que $l_B < \xi_d(T=450 \text{ mK})$ et donc que $\xi = l_B$. Afin d'ajuster précisément la fonction avec l'amplitude du signal expérimental nous avons introduit un facteur correctif (ligne pleine).

Ainsi, la similarité entre les deux graphes de la Fig 4.13 illustre que dans les deux limites opposées, ($\xi = \xi_d$ et $\xi = l_B$) le coefficient Nernst est déterminé par une seule fonction F qui dépend uniquement de la longueur de corrélation $\xi(T, B)$.

Cette fonction, extraite des données obtenues à champ magnétique nul et décrivant parfaitement les données à haut champ, doit aussi rester valide dans le régime intermédiaire lorsque $\xi_d \approx l_B$. Dans ce régime, l'augmentation du champ magnétique fait évoluer la longueur de corrélation progressivement de ξ_d à l_B . Ainsi, la longueur de corrélation doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\xi \simeq \xi_d \text{ lorsque } l_B \rightarrow \infty \quad (4.19)$$

$$\xi \simeq c \times l_B \text{ lorsque } l_B \rightarrow 0 \quad (4.20)$$

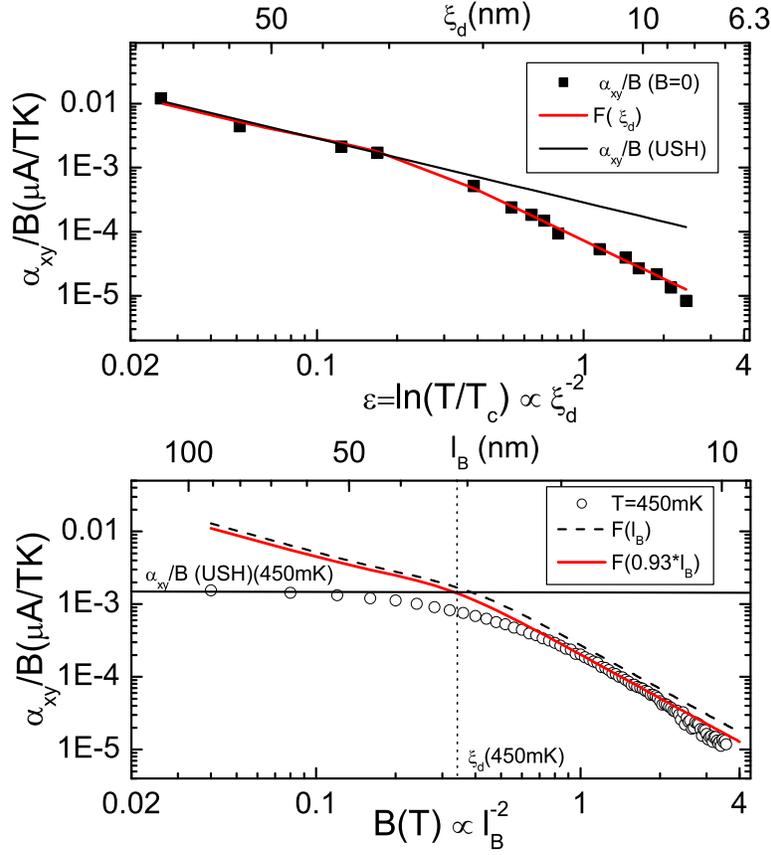


FIG. 4.13 – En haut, le coefficient Peltier transverse α_{xy} divisé par le champ magnétique B (carré noir) en fonction de la température réduite ϵ (axe du bas) et de la longueur de corrélation ξ_d (axe du haut). La fonction $F(\xi)$ en ligne rouge est l'ajustement des données expérimentales. En bas, la même fonction (ligne en pointillé) est représentée en utilisant la longueur magnétique l_B comme argument, $F(l_B)$, en fonction du champ magnétique (axe du bas) et de l_B (axe du haut). La fonction $F(c \times l_B)$ (ligne continue) décrit convenablement les données lorsque $c = 0.93$. A faible champ magnétique lorsque $l_B > \xi_d$, les données s'écartent de $F(c \times l_B)$ pour atteindre la valeur $F(\xi_d)$ indépendante du champ magnétique.

De telles conditions sont validées par la relation :

$$\frac{1}{\xi^\gamma} = \frac{1}{\xi_d^\gamma} + \frac{1}{(c \times l_B)^\gamma} \quad (4.21)$$

où le préfacteur c et l'exposant γ sont déterminés expérimentalement :

1. Les facteurs correctifs $c = 1.12$ pour l'échantillon 1 et $c = 0.93$ pour l'échantillon 2 sont déterminés de manière à ce que la fonction $F(c \times l_B)$ donne exactement l'amplitude du coefficient $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ à haut champ magnétique, voir figure 4.13. L'écart entre les préfacteurs des deux échantillons n'est pas encore compris. Cependant, il semble trop important pour l'imputer directement à une incertitude expérimentale et suggère par conséquent que d'autres paramètres négligés dans cette analyse doivent être introduits, comme l'épaisseur des échantillons.
2. Pour déterminer le coefficient γ nous avons utilisé une particularité de cette fonction F : Pour les températures supérieures à 640 mK, toutes les courbes $\frac{\alpha_{xy}}{B}(B, T)$ se regroupent sur une courbe unique lorsqu'elles sont représentées en fonction du rapport $\frac{\xi_d}{l_B}$, voir Fig. 4.14. Ce "collapse" est relié à la dépendance particulière de la fonction F dans ce régime de température, $F(\xi) = b\xi^4$. En effet, d'après la relation (4.21) on obtient :

$$\frac{\frac{\alpha_{xy}}{B}(B, T)}{\frac{\alpha_{xy}}{B}(B \rightarrow 0, T)} = \frac{F(\xi)}{F(\xi_d)} = b \left(\frac{\xi_d}{1 + (\frac{\xi_d}{c \times l_B})^\gamma} \right)^4 \times \frac{1}{b\xi_d^4} = \frac{1}{(1 + (\frac{\xi_d}{c \times l_B})^\gamma)^{\frac{4}{\gamma}}} \quad (4.22)$$

Ce rapport ne dépend que de $\frac{\xi_d}{l_B}$ et donc possède une forme appropriée pour décrire la courbe unique de la figure 4.14. Il s'avère que le meilleur ajustement pour les deux échantillons est obtenu pour $\gamma = 4$. Cette même analyse est possible dans le régime de dépendance en ξ^2 , c-à-d près de T_c , mais en raison du faible nombre de courbes une telle analyse n'a pas pu être effectuée.

Un tel exposant suggère que le premier terme correctif non linéaire intervenant dans α_{xy} est un terme en $B^2 \equiv l_B^{-4}$. Ceci est cohérent avec les arguments d'analyticité [115].

Nous avons donc déterminé l'unique fonction F ainsi que sa variable associée, la longueur de corrélation ξ dont l'expression s'écrit finalement :

$$\frac{1}{\xi^4} = \frac{1}{\xi_d^4} + \frac{1}{(c \times l_B)^4} \quad (4.23)$$

Cette expression permet de reporter la courbe de niveau $\xi = 15$ nm dans le plan (ξ_d, l_B) de la figure 4.12. Pour les deux échantillons, la courbe décrit parfaitement le régime de transition du coefficient Nernst entre une dépendance en ξ_d vers une dépendance en l_B .

Finalement, au-dessus de T_c , l'amplitude de $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ peut être correctement obtenue à toute température et pour tout champ magnétique par la fonction $F(\xi) =$

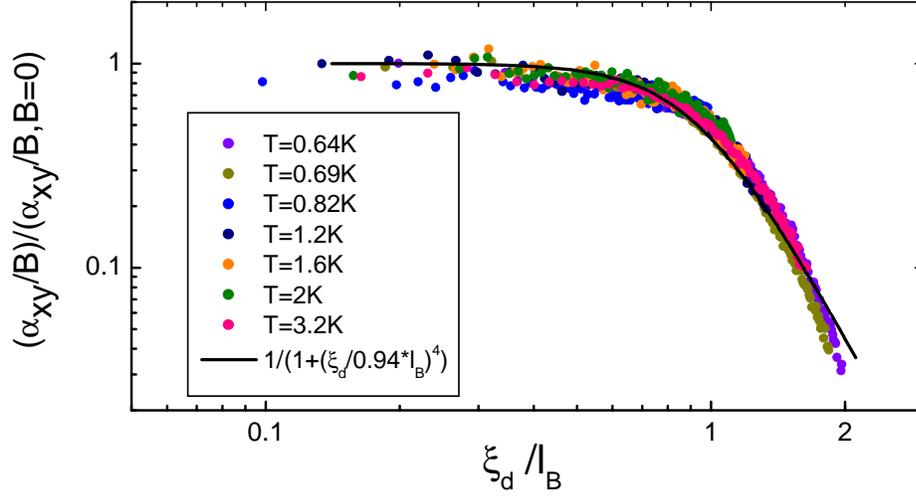


FIG. 4.14 – α_{xy}/B normalisé par sa valeur à champ nul en fonction de ξ_d/l_B pour l'échantillon 2. Toutes les courbes pour des températures comprises entre 430 mK et 3.2 K se regroupent sur une seule courbe $\frac{1}{1+(\xi_d/0.93 \times l_B)^4}$ (ligne pleine).

$\frac{\alpha_{xy}}{B}(\xi)$ où $\xi(B, T)$ est donnée par (4.23). La fonction F a été déterminée expérimentalement à champ magnétique nul. Sur la figure 4.15, le coefficient $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ obtenu expérimentalement en fonction du champ magnétique est représenté pour différentes températures : les températures inférieures à T_c (cercles ouverts) et les températures supérieures à T_c (cercles pleins). La fonction $F(\xi)$ est également présentée en trait continu pour toutes les températures au-dessus de T_c . Il y a un parfait accord entre les points expérimentaux et la fonction $F(\xi)$ quelque soit la température et le champ magnétique. Cette correspondance valide l'ensemble de l'analyse et reflète le lien fondamental qui existe entre la taille des fluctuations supraconductrices et le coefficient Nernst au-dessus de T_c .

La figure 4.15 suggère également que la dépendance en champ de α_{xy}/B mesurée en dessous de T_c et pour des champs magnétiques supérieurs à B_{c2} suit la courbe $F(c \times l_B)$. En effet en dessous de T_c et de B_{c2} , il est admis que le signal Nernst observé est dû aux vortex. En revanche au-dessus de B_{c2} , un régime de fluctuations gaussiennes apparaît similaire au régime gaussien observé au-dessus

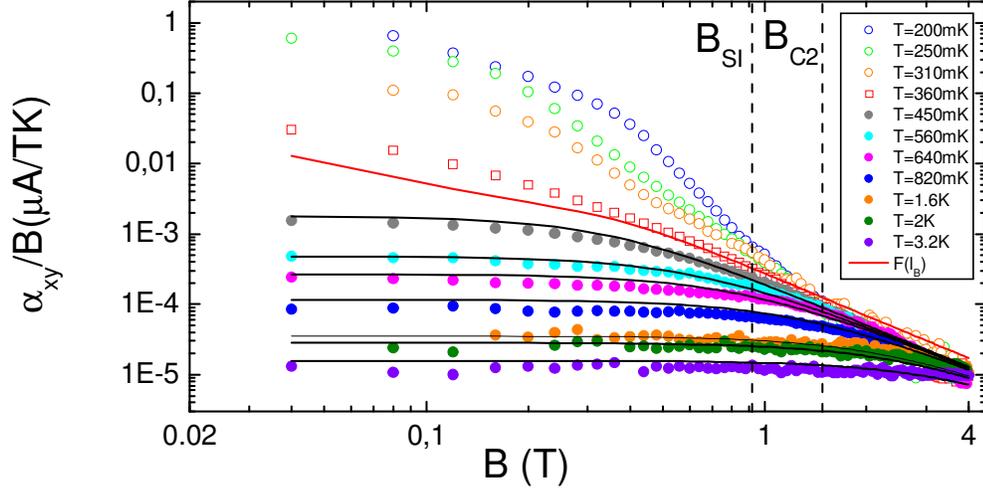


FIG. 4.15 – α_{xy}/B en fonction de B pour des températures comprises entre 200 mK et 3.2 K sur une échelle log-log. La fonction $F(\xi)$ obtenue à partir des données à champ nul est représentée en fonction de l_B (ligne rouge). A haut champ magnétique, toutes les courbes, au-dessus et en dessous de T_c se rejoignent sur la courbe $F(c \times l_B)$. A noter que $F(c \times l_B)$ est la séparatrice entre les courbes au-dessus et en dessous de T_c . Nous avons également représenté $F(\xi)$ pour différentes températures.

de T_c . On s'attend donc à retrouver un comportement décrit par $F(c \times l_B)$. C'est en effet ce que nous observons. En dessous de T_c et au-dessus de $B_{c2} = 1.5$ T (échantillon 2) toutes les courbes $\frac{\alpha_{xy}}{B}$ rejoignent les courbes obtenues au-dessus de T_c . Cette observation valide une fois de plus le rôle majeur des fluctuations supraconductrices dans le signal Nernst observé au-dessus de T_c et au-dessus de B_{c2} .

Précisons également qu'à la température critique, la longueur de corrélation ξ_d diverge. La longueur magnétique l_B est par conséquent toujours plus petite que ξ_d . Cela implique que $\frac{\alpha_{xy}}{B}(T_c, B) = F(c \times l_B)$. La courbe $F(c \times l_B)$ marque donc la séparatrice entre les courbes obtenues au-dessus et en dessous de T_c . La

courbe la plus proche de T_c que nous avons mesurée, $T = 360$ mK, est en effet très proche de cette séparatrice. De plus, cette courbe, quoique faiblement en dessous de T_c , semble montrer le comportement attendu près de T_c ($l_B \ll \xi_d$) : un comportement en l_B^2 associé au modèle USH³ puis un comportement l_B^4 lorsque l_B diminue. Cette observation renforce l'idée que le modèle USH échoue dans le traitement des fluctuations de faibles longueurs d'onde, indépendamment du fait que ces fluctuations soient déterminées par ξ_d ou par l_B .

Sur cette même figure est également précisée la position du champ critique B_{SI} associé à la transition supraconducteur-isolant. D'après les mesures de résistance, la région, située au-dessus de ce champ et en dessous de T_c , est gouvernée par les fluctuations quantiques. Dans cette région, entre B_{SI} et B_{c2} , on observe que le signal Nernst excède faiblement le signal Nernst attendu en présence de fluctuations gaussiennes uniquement. Ainsi, il apparaît que les fluctuations quantiques, contribuent à augmenter le signal Nernst au delà de la contribution gaussienne classique.

Nous avons démontré ici pour la première fois qu'une sonde expérimentale, l'effet Nernst, est capable de tester la présence de paires de Cooper fluctuantes jusqu'à des températures 30 fois supérieures à la température de transition supraconductrice et jusqu'à des champs magnétiques 3 fois supérieurs au champ critique B_{c2} .

4.6 Discussion des résultats

Il n'est pas réellement surprenant d'observer cet effet pour la première fois dans des supraconducteurs "sales". D'après la théorie, l'effet Nernst sera d'autant plus grand que la conductivité électrique de l'état normal est faible, ce qui est le cas dans ces films. Il faut ajouter à cela le fait que les électrons possèdent un très faible libre parcours moyen générant un très faible angle de Hall et donc un signal Nernst attribué à la phase normale négligeable, rendant la détection d'un signal produit par les fluctuations supraconductrices plus facile. Dans un supraconducteur "sale", le temps de vie des paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c est donné par

$$\tau_{GL} = \frac{\xi_2}{v_F l} \quad (4.24)$$

Il dépasse le temps de vie des électrons normaux τ_{el} sur une large gamme de température au-dessus de T_c :

$$\tau_{el} = \frac{l}{v_F} \quad (4.25)$$

³Remplacement de $\xi(T)$ par l_B dans la relation 4.13.

Le temps de vie fini mais très long des paires de Cooper au-dessus de T_c par rapport aux quasiparticules est la condition nécessaire pour obtenir un signal Nernst lié aux fluctuations important.

Comment comprendre physiquement l'origine de l'effet Nernst généré par les paires de Cooper au-dessus de T_c . Les paires fluctuantes au-dessus de T_c vont diffuser dans toutes les directions de l'espace. Dans une expérience de thermoélectricité, le gradient thermique va générer un courant de paires de Cooper, voir figure 4.16. En effet, le temps de vie des paires de Cooper va diminuer lorsque la température va augmenter, donc les paires de Cooper diffusant vers le côté froid vivent plus longtemps que celles diffusant vers le côté chaud. Nous obtenons donc un net courant de paires de Cooper vers le côté froid. La déflexion de ce courant par un champ magnétique va produire une tension transverse et donc un effet Nernst positif car il s'agit de l'effet Hall de paires de Cooper au temps de vie fini. Ce courant de paires de Cooper ne devrait-il pas également générer un pouvoir thermoélectrique ? Il est peut être nécessaire, tout en restant prudent, de faire une analogie plus directe entre les paires de Cooper fluctuantes au-dessus de T_c et les vortex en dessous de T_c . Notamment en soulignant le fait que les vortex sont des porteurs d'entropie et qu'il en est de même pour les paires de Cooper. La différence d'entropie entre les paires de Cooper et les électrons normaux au-dessus de T_c a un signe opposé à celui des vortex. La force exercée sur les paires de Cooper sera donc opposée à celle qui s'exerce sur les vortex. La définition de la tension Josephson appliquée aux paires de Cooper a un signe opposé à celle appliquée aux vortex. Finalement, la tension transverse qui apparaît aura le même signe que le signal Nernst dû aux vortex bien que la physique soit quelque peu différente.

Limites théoriques

Dans un papier récent, Sergeev, Reizer et Mitin [116] soutiennent que l'approche USH est erronée car elle ne tient pas compte de l'effet du champ magnétique sur l'opérateur du courant de chaleur. Cette approche microscopique donne un résultat très différent de celui de USH : le coefficient Peltier obtenu varie de celui prédit par USH d'un facteur $(\epsilon_F/T_c)^2$ qui est de l'ordre de $10^5 - 10^7$. L'importance de ce facteur, confirme donc la validité de l'approche USH dont la prédiction est en accord parfait avec le signal observé. Cependant nous avons également vu sur la figure 4.8 qu'il y a une déviation des données expérimentales par rapport à la prédiction USH pour des longueurs de corrélations faibles. Une telle déviation est attendue dans le cadre des théories basées sur le formalisme de GL, qui surestime la contribution des fluctuations de faible longueur d'onde. Dans les expériences de diamagnétisme, les données observées étaient systématiquement en dessous de la prédiction théorique GL de Prange lorsque $B > 0.5B_{C2}$.

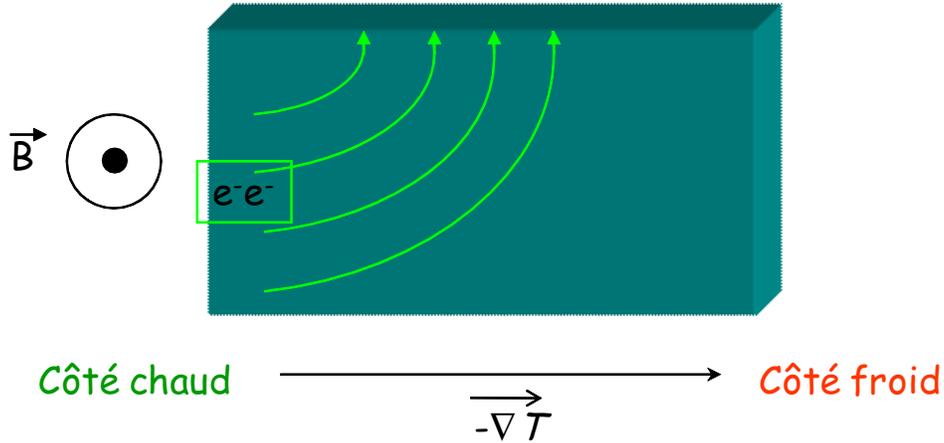


FIG. 4.16 – La déflexion du courant de paires de Cooper par un champ magnétique va produire une tension transverse et donc un effet Nernst.

Les mesures de diamagnétisme se faisant généralement près de T_c , elles correspondent donc aux courbes de coefficient Nernst passant d'un régime USH en l_B^2 à un régime en l_B^4 . La théorie USH échoue car elle se base sur la théorie de Landau, qui implicitement fait l'approximation des variations faibles. Celle-ci consiste à considérer uniquement les termes quadratiques du gradient du paramètre d'ordre dans le développement de l'énergie libre. L'ajout de termes d'ordre supérieur rend le calcul beaucoup plus complexe.

Comparaison avec les cuprates

La prédiction théorique USH a tout de suite été comparée aux mesures d'effet Nernst au-dessus de T_c dans les cuprates [105]. Le modèle est en accord avec le signal observé dans les cuprates optimalement dopés et surdopés. Les paires de Cooper fluctuantes semblent donc être à l'origine du signal Nernst au-dessus de T_c pour ces valeurs de dopage. En revanche, pour les cuprates sous dopés, la prédiction théorique est très inférieure au signal Nernst observé. Ce désaccord suggère que si les fluctuations de types paires de Cooper fluctuantes existent, elles ne contribuent que partiellement au signal Nernst observé au-dessus de T_c . L'existence de deux échelles de température, la température de formation des paires T_{BCS} et la température T_{KT} , permet d'envisager que la contribution supplémentaire est due aux fluctuations de phase du paramètre d'ordre supraconducteur. Ainsi, il est communément admis que les excitations de types vortex soient à l'origine du signal Nernst au-dessus de T_c dans les cuprates sous dopés. Toutefois,

un doute subsiste sur l'ampleur réelle de la contribution au signal Nernst de l'état normal, qui pour les cuprates sous dopés n'est pas celui d'un simple métal "sale". L'existence de fluctuations de type paires de Cooper au temps de vie au-dessus de T_c dans les cuprates sous-dopés est confirmée par la présence d'une échelle de champ caractéristique - associée au maximum du signal Nernst - qui augmente lorsque la température augmente. Pour autant, ce champ fantôme n'a jamais été identifié en tant que tel.

4.7 Conclusion et perspectives

En résumé, dans le régime des paires de Cooper aux faibles temps de vie, le coefficient Nernst semble dépendre uniquement de la longueur de corrélation. Le régime pour lequel la longueur de corrélation est déterminée par la longueur de corrélation BCS à champ magnétique nul se distingue aisément du régime haut champ magnétique pour lequel la longueur de corrélation est donnée par la longueur magnétique. Dans le régime intermédiaire, lorsque $l_B \approx \xi_d$, la longueur de corrélation est une combinaison simple de ces deux longueurs. Ces résultats démontrent que le signal Nernst observé au-dessus de T_c jusqu'à très haute température ($30 \times T_c$) et jusqu'à très haut champ magnétique ($3 \times B_{c2}$) dans les films amorphes de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ est généré par les fluctuations supraconductrices de type paires de Cooper fluctuantes.

Il est envisagé de continuer l'analyse des fluctuations supraconductrices dans des films minces amorphes de Nb_xSi_{1-x} pour des dopages différents en se rapprochant du dopage critique associé à la transition supraconducteur-isolant. Il serait également intéressant de mesurer un échantillon de très faible épaisseur de façon à utiliser la théorie USH pour déterminer T_{BCS} et de comparer celle-ci à la température critique de la transition résistive. Une différence entre ces deux échelles de température serait synonyme d'un régime de fluctuations de phase. Enfin, partant d'un composé $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ dont la phase normale simple est parfaitement comprise, il est prévu de mesurer l'effet Nernst dans d'autres matériaux amorphes supraconducteurs comme InOx. La comparaison du signal Nernst obtenu au-dessus de T_c dans un autre matériau avec la prédiction théorique USH mais également avec le signal mesuré dans $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ sera particulièrement instructive.

La motivation initiale de notre étude consistait à observer le régime de fluctuations quantiques en dessous de T_c et au-dessus du champ B^{SI} dans les films minces de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ par des mesures d'effet Nernst. Bien qu'ayant découvert un régime important de fluctuations thermodynamiques au-dessus de T_c , nous n'avons pas pu véritablement observer une manifestation probante des fluctua-

tions quantiques dans les mesures d'effet Nernst au-dessous de T_c et au-dessus de B^{SI} . La raison se cache peut être dans la nature même de l'effet Nernst qui reste une mesure de l'entropie du système. Or, près d'une transition quantique, l'entropie du système est nulle par définition. La vision même des vortex comme porteurs d'entropie montre peut être ses limites près d'une transition quantique.

Chapitre 5

Le composé $PrFe_4P_{12}$

Sommaire

5.1	Le liquide de Fermi	111
5.2	Les Fermions lourds	117
5.3	Les skutterudites	123
5.4	La skutterudite $PrFe_4P_{12}$	127

Ce chapitre a pour but de décrire et de comprendre les principales propriétés physiques du composé skutterudite $PrFe_4P_{12}$. Ce composé présente toutes les caractéristiques d'un liquide de Fermi. La masse effective extrêmement grande des électrons de ce composé permet de classer celui-ci parmi les fermions lourds. Par conséquent une brève introduction sur les liquides de Fermi et les fermions lourds sera présentée dans cette partie. Par la suite, quelques propriétés remarquables des skutterudites à base de praséodyme seront décrites. Enfin, les principales propriétés de $PrFe_4P_{12}$ seront développées.

5.1 Le liquide de Fermi

La théorie de Landau des liquides de Fermi [117] [118] [119] concerne les propriétés des systèmes fermioniques pour des températures bien inférieures à la température de Fermi T_F . Cette théorie permet de décrire plus généralement le comportement des électrons dans les métaux. L'exemple type d'un liquide de Fermi est l' 3He au-dessus de sa transition superfluide [120].

La théorie de Landau appliquée aux métaux est basée sur l'idée de correspondance continue entre les états propres d'un système d'électrons sans et avec interaction. Pour que ceci soit possible, il est nécessaire que les interactions ne génèrent pas une transition de phase, i.e avec brisure de symétrie de l'état fon-

damental. Il est nécessaire également que ces interactions soient à courte portée. L'état fondamental d'un système à N particules est appelé mer de Fermi : tous les états jusqu'au vecteur de Fermi k_F sont remplis, tous les états au-dessus sont vides. L'effet des interactions entre électrons se ramène à considérer une particule ainsi que la perturbation qu'elle crée dans la distribution spatiale des autres particules. L'association de la particule et de la renormalisation des interactions forme la quasiparticule de Landau. La quasiparticule possède une masse renormalisée tenant compte des interactions m^* . Le concept de quasiparticule possède un certain nombre de limitations, en partie dû au fait que le temps de vie associé est fini $\tau_{qp} \propto 1/(\epsilon - E_F)^2$). Seules les excitations près de k_F , dont le temps de vie tend vers l'infini, sont parfaitement définies. La théorie de Landau est ainsi capable de décrire les phénomènes se déroulant à des échelles d'énergie beaucoup plus petites que l'énergie de Fermi. Les métaux sont de bons candidats car ils présentent des énergies de Fermi élevées. L'application aux métaux n'est cependant pas triviale. La validité de l'application de la théorie des liquides de Fermi dans les métaux, est rendue possible par l'effet d'écrantage qui va réduire la portée de l'interaction coulombienne.

A noter que la théorie de Landau peut également s'interpréter en termes de quantités microscopiques comme les fonctions de Green et des vertex d'interaction.

Les paragraphes suivants explicitent la dépendance en température, attendue dans le cadre de la théorie de Fermi, de différentes observables : chaleur spécifique, conductivité électrique et thermique, susceptibilité magnétique et pouvoir thermoélectrique.

5.1.1 Les propriétés physiques

A basse température $T \ll T_F$, la chaleur spécifique de la phase normale contient deux contributions :

$$C = \gamma_e T + \beta T^3 \quad (5.1)$$

où le premier terme est la chaleur spécifique électronique et le deuxième est la chaleur spécifique des phonons qui s'exprime en fonction de la température de Debye θ_D avec $\beta = 1944/\theta_D^3$. Dans le cadre de la théorie des liquides de Fermi, la chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la densité d'états à E_F , indépendamment de la température.

$$C = \gamma_{el} T = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F) T \quad (5.2)$$

Or la densité d'états est proportionnelle à la masse effective des quasiparticules :

$$n(E_F) = \frac{m^* k_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad (5.3)$$

Ainsi, un terme de chaleur spécifique élevé sera révélateur d'une forte renormalisation de la masse effective.

La conductivité thermique observée expérimentalement dans la phase normale est également la somme de différentes contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (5.4)$$

La contribution de chaque type de porteurs est proportionnelle à leur chaleur spécifique, leur vitesse de propagation et leur libre parcours moyen.

$$\kappa_i = \frac{1}{3} C_i v_i l_i \quad (5.5)$$

La conductivité thermique des électrons sera également linéaire en température et proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi.

La résistivité d'un liquide de Fermi - en négligeant la contribution des phonons - s'écrit de manière similaire :

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (5.6)$$

Le premier terme représente la diffusion élastique des porteurs de charge sur les impuretés du réseau. Le deuxième terme décrit la diffusion inélastique. $\rho_0 = \sigma_0^{-1} = \left(\frac{ne^2\tau}{m^*}\right)$ où n est la densité de porteur de charge et τ représente le temps entre chaque diffusion, il est proportionnel à la densité d'impuretés dans le matériau.

Enfin, la susceptibilité de spin d'un liquide de Fermi s'écrit de la manière suivante :

$$\chi = \frac{1}{1 + F_0^a} \frac{\mu_B^2 k_F m^*}{\pi^2} \quad (5.7)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr et $F_0^a = \frac{k_F m^*}{\pi^2} f_0^a$ est un coefficient sans dimension qui tient compte via f_0^a de l'interaction entre quasiparticules qui est antisymétrique par renversement du spin et de symétrie sphérique ($L = 0$).

Un liquide de Fermi se caractérise également par le rapport de Wilson R_W qui relie le terme γ_e de la chaleur spécifique et la susceptibilité de spin [121] et le rapport de Kadowaki-Woods R_{KW} , reliant le terme A de la résistivité à γ_e [122] :

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3\mu_B^2 \gamma_e} \quad (5.8)$$

$$R_{KW} = \frac{A}{(\gamma_e)^2} \quad (5.9)$$

L'universalité du comportement liquide de Fermi se manifeste par une valeur unique de ces ratios.

La vérification de la loi de Wiedemann-Franz, reliant la conductivité thermique et électrique dans la limite de température nulle, est également symbolique d'un comportement liquide de Fermi. Elle reflète le fait qu'à très basse température, en l'absence de toute contribution phononique, le transport de chaleur et le transport électrique se font uniquement par les électrons. Cette loi s'écrit comme :

$$\frac{\kappa\rho}{T} = L \quad (5.10)$$

$$L = L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 24.4 \times 10^{-9} V^2 / K^2 \text{ lorsque } T \rightarrow 0 \quad (5.11)$$

L_0 est le nombre de Lorentz. Cette loi a été vérifiée dans de nombreux métaux [123] [124], des fermions lourds [125]. La loi de Wiedemann-Franz dans la limite $T \rightarrow 0$ teste le caractère liquide de Fermi des excitations élémentaires du système. Dès que ces excitations ne présentent plus un caractère quasi-particulaire à la Landau, alors la relation 5.11 n'est plus vérifiée.

5.1.2 Pouvoir thermoélectrique d'un liquide de Fermi

De manière similaire à ce que nous avons fait au paragraphe 2.2.1, nous pouvons déduire à partir de l'équation de Boltzmann une expression pour le pouvoir thermoélectrique S [52][29] :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{E_F} \quad (5.12)$$

la conductivité électrique étant définie par [52]

$$\sigma(\epsilon) = e^2 \tau(\epsilon) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \quad (5.13)$$

Il vient

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \tau(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{E_F} + \frac{\int d\mathbf{k} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) M^{-1}(\mathbf{k})}{\int d\mathbf{k} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) v(\mathbf{k}) v(\mathbf{k})} \quad (5.14)$$

où $M_{ij}^{-1}(\mathbf{k})$ est l'inverse du tenseur de masse effective. Cette expression symbolise la difficulté d'interprétation de la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique. Ce dernier contient à la fois des informations sur les propriétés de transport et sur les propriétés thermodynamiques du système. Le premier terme regroupe le temps de diffusion et sa dépendance en énergie, le second terme est purement thermodynamique. Pour le gaz d'électrons libres, le deuxième terme est égal à $\frac{3}{2E_F}$ [52] [126]. De plus, dans la limite d'énergie nulle, la dépendance

énergétique du temps de diffusion peut s'exprimer comme une puissance ξ de l'énergie :

$$\tau(\epsilon) = \tau_0 \epsilon^\xi \quad (5.15)$$

Ceci donne $\frac{\partial \ln \tau(\epsilon)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} = \frac{\xi}{E_F}$ pour le premier terme. Le cas trivial est celui pour lequel le temps de diffusion est indépendant de l'énergie. Un cas alternatif correspondant à un libre parcours moyen constant $\tau = l_e/v \propto \epsilon^{-1/2}$ ($\xi = 1/2$) est concevable [126]. Une telle dépendance en énergie permet d'obtenir une expression très simple du pouvoir thermoélectrique dans le cas du gaz d'électrons libres :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} \left(\frac{3}{2} + \xi \right) \quad (5.16)$$

Cette expression donne une estimation correcte de l'amplitude du pouvoir thermoélectrique dans les métaux conventionnels, $\sim nV/K$. La diminution de la surface de Fermi entraîne une augmentation du pouvoir thermoélectrique. En utilisant $N(E_F) = 3n/(2E_F)$, nous obtenons :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T N(E_F)}{3en} \left(1 + \frac{2\xi}{3} \right) \quad (5.17)$$

Cette expression est très proche de l'expression obtenue précédemment pour la chaleur spécifique. Le pouvoir thermoélectrique $S = C_{el}/ne \times (1 + 2\xi/3)$ apparaît donc comme la chaleur spécifique par électron. En prenant la chaleur spécifique par unité de mole, ceci nous permet d'obtenir une quantité sans dimension :

$$q = \frac{S}{T} \frac{N_{Av} e}{\gamma} (1 + 2\xi/3) \quad (5.18)$$

où N_{Av} représente le nombre d'Avogadro. La constante $N_{Av} e = 9.6 \times 10^5 C/mol$ est appelée le nombre de Faraday. Pour un gaz d'électrons libres avec $\xi = 0$, $q = -1$. Dans le cas où τ dépend de l'énergie avec $\xi = -1/2$, on a $q = -2/3$. Dans le cas où les porteurs de charge sont des trous, le signe de q sera positif. Il faut noter que cette étude suppose qu'il y a un électron itinérant par formule unité. Si la densité de porteurs est plus grande (resp. petite), l'amplitude de q devient proportionnellement plus petite (resp. grande) que l'unité. Néanmoins, l'expression obtenue pour le pouvoir thermoélectrique ne se vérifie que très rarement dans le cas des métaux réels. Même pour les métaux les plus simples comme les alcalins qui ont une surface de Fermi sphérique, la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique n'est pas linéaire à basse température. Il y a des raisons bien connues qui expliquent un tel désaccord. En effet, à la contribution idéale du gaz d'électrons libres s'ajoutent d'autres contributions diffusives dans le pouvoir thermoélectrique :

- la contribution liée à la diffusion électron-phonon. Les phonons fournissent l'énergie permettant les transitions électroniques interbandes et extrabandes (dans le cas d'un métal à plusieurs bandes). A très haute température, lorsque la température est supérieure à la température de Debye, cette contribution domine et ainsi le pouvoir thermoélectrique est linéaire en température. Cette contribution est très faible à basse température.
- les phonons interviennent également dans le fait que lors d'une expérience de thermoélectricité, le gradient thermique produit un courant de chaleur lié au réseau associé au courant électronique. Le couplage électron-phonon entraîne une contribution additionnelle au pouvoir thermoélectrique appelée "phonon drag" [126]. Le "phonon drag" domine la dépendance en température de nombreux métaux dans une large gamme de température. Ce terme est proportionnel à la chaleur spécifique des phonons qui possède une dépendance en T^3 donc il n'intervient pas dans la limite de température nulle.
- la dernière contribution au pouvoir thermoélectrique diffusif vient de la diffusion électron-électron introduite par Mott dans le cas des métaux de transition [127]. Dans un modèle de métaux à deux types de bandes électroniques composées d'une bande s d'électrons légers et d'une bande d d'électrons plus lourds ($m_s^* < m_d^*$), il va y avoir une diffusion des électrons légers de la large bande s sur les électrons plus lourds de la bande étroite d. Le temps de diffusion τ qui en découle est proportionnel à la densité de centres diffuseurs, et donc à la densité d'états de la bande d, $1/\tau \propto N_d(E_F)$. Le pouvoir thermoélectrique présente alors une composante proportionnelle à $(-\frac{1}{N_d(\epsilon)} \frac{\partial N_d(\epsilon)}{\partial \epsilon})_{E_F}$ qui domine la contribution des électrons libres. Cette expression explique parfaitement l'augmentation du pouvoir thermoélectrique diffusif dans les métaux de transition. De plus, elle permet de prédire l'évolution du signe de la contribution diffusif suivant la position des éléments de la série, c-à-d suivant le remplissage de la couche d.

Une autre raison de l'échec d'une vision simple du pouvoir thermoélectrique, qui rejoint les deux cas précédents, réside dans la variété de centres diffuseurs et des types de porteurs. La déconvolution des différentes contributions reste une tâche difficile. Pour un métal à une bande avec plusieurs centres diffuseurs, la règle de Nordheim-Gorter donne :

$$S = \frac{\sum \rho_i S_i}{\sum \rho_i}$$

où l'indice i représente les différentes contributions à la résistivité ρ_i et au pouvoir thermoélectrique S_i [126]. Dans le cas de plusieurs types de porteurs, nous nous attendons à une contribution au pouvoir thermoélectrique par porteur S_j qui doit être pondérée par la conductivité correspondante σ_j . La combinaison de ces deux situations apparaît dans les métaux réels [128]. La somme de ces différentes

contributions va générer un pouvoir thermoélectrique très différent de ce qui est attendu pour un métal à une seule bande.

Malgré les nombreuses sources qui suggèrent que, même à très basse température le pouvoir thermoélectrique n'est pas du tout corrélé à la chaleur spécifique, l'image du gaz d'électrons libres est souvent en conformité avec les données expérimentales.

Les fermions lourds, bien que présentant des masses effectives de trois ordres de grandeur plus élevées que celles de l'électron libre, peuvent présenter des comportements qui s'apparentent tout à fait aux propriétés des métaux simples prédites par la théorie de Landau des liquides de Fermi.

5.2 Les Fermions lourds

Nous allons donner ici les idées de base pour comprendre l'originalité de l'état fondamental des fermions lourds. Il existe un grand nombre d'articles de revue relatant à la fois l'aspect expérimental et l'aspect théorique du domaine riche et complexe des fermions lourds [129] [130] [131] [132]. Typiquement, les fermions lourds sont des composés intermétalliques formés à partir d'une terre rare (Pr, Ce, Yb...) ou d'un actinide (comme U) présentant une couche 4f/5f incomplète. Leur nom reflète le fait qu'en dessous d'une certaine température de l'ordre de 10 à 100 K, les électrons de conduction acquièrent une grande masse effective jusqu'à 100 ou 1000 fois la masse moyenne de l'électron. Des mesures de chaleur spécifique et d'effet Haas-Van Alphen permettent de mettre en évidence ces valeurs élevées de masses effectives.

Les fermions lourds présentent, en plus du liquide de Fermi conventionnel, une grande variété d'états fondamentaux : la supraconductivité, ordres magnétiques, ordres cachés... La diversité d'états fondamentaux ainsi que l'importance de la masse effective dans ces matériaux résultent de la présence d'électrons sur les couches f. Les fonctions d'onde des états f sont plutôt localisées près des noyaux sur des distances de l'ordre 0.5\AA . Le remplissage partiel des couches f est à l'origine de l'apparition d'un magnétisme. Le couplage entre les électrons de la couche f avec les électrons de conduction va être responsable de l'augmentation de la masse effective des quasiparticules. Il est important de souligner que les états f sont généralement dégénérés. La levée de dégénérescence de l'état f par l'intermédiaire à la fois du champ cristallin et du couplage entre les électrons f et les électrons de conduction - différents pour chaque matériau - va donner lieu à un grand nombre d'états fondamentaux. Par conséquent, la dégénérescence élevée de l'état fondamental rend les composés à fermions lourds particulièrement sensibles aux paramètres extérieurs comme la pression, le champ magnétique ou le dopage.

Bien que le couplage entre les électrons f et les électrons de conduction soit un point récurrent pour l'ensemble des fermions lourds, le taux d'occupation des états f différencie deux catégories de fermions lourds. Les composés au cérium qui présentent un taux d'occupation proche de l'unité sont décrits par le modèle du réseau Kondo. En revanche, les fermions lourds à taux d'occupation partiel sont caractéristiques d'une situation de valence intermédiaire.

5.2.1 L'effet Kondo

5.2.1.1 Le réseau Kondo

Dans son papier original Kondo traite de l'interaction des électrons de conduction avec les impuretés magnétiques dans les métaux [133]. L'effet Kondo se produit lorsque le spin d'une impureté magnétique se couple de façon antiferromagnétique à celui des électrons de conduction d'un métal pour former un état singulet. Dans le cadre de notre étude, ce sont les électrons f très localisés qui jouent le rôle de l'impureté magnétique. L'effet Kondo dans les fermions lourds peut être décrit par l'hamiltonien d'Anderson [6] qui considère deux types d'électrons, une bande de conduction en interaction avec des électrons f localisés :

$$H_{Anderson} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_k f_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + c.c) + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\downarrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\uparrow} \quad (5.19)$$

Les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique de la bande de conduction et l'énergie ϵ_f du niveau f localisé. Le troisième terme décrit l'hybridation V_k des deux types d'électrons. Enfin, le dernier terme rend compte de l'interaction coulombienne possible si le niveau f était doublement occupé. Cette interaction U est au centre de l'effet Kondo, elle conduit à une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi à basse température qui s'interprète en terme de résonance d'Abrikosov-Suhl [134], voir figure 5.1. Cette augmentation s'établit en dessous d'une température dite de Kondo $k_B T_K \propto E_F \exp(-\frac{1}{N(E_F)J})$. Le modèle d'Anderson 5.19 est équivalent au modèle d'échange s-d, où le Hamiltonien d'interaction vaut :

$$H = -J \vec{S} \vec{\sigma} \quad (5.20)$$

où J est l'échange, S est le spin d'un électron localisé et σ est celui d'électron de conduction. Le moment magnétique de l'impureté localisée est alors écranté par les électrons de conduction jusqu'à la formation d'un singulet magnétique.

L'effet Kondo à une impureté donne lieu à une contribution dans la résistivité correspondant à une augmentation logarithmique à basse température avec une saturation à $T \rightarrow 0$. Combiné à une diminution de la contribution électron-phonon,

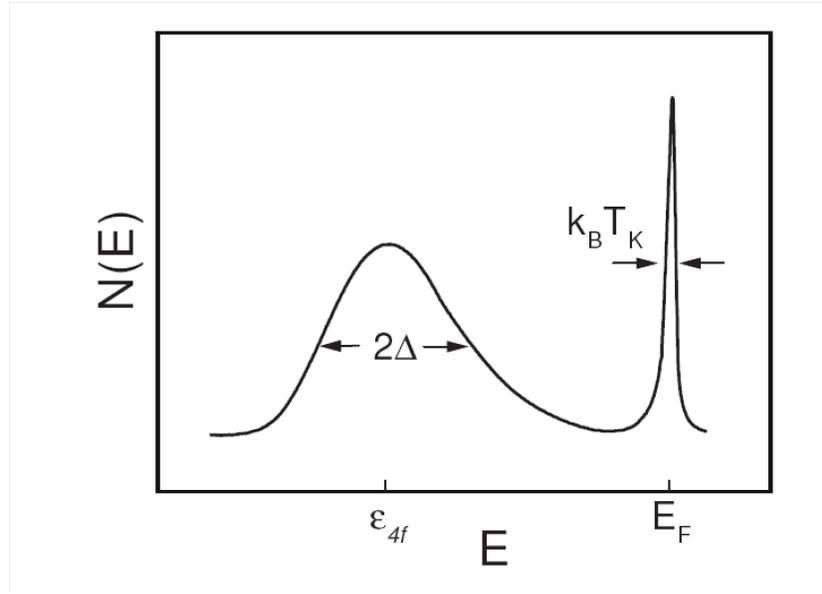


FIG. 5.1 – Le niveau 4f de largeur 2Δ est localisé en ϵ_{4f} proche du niveau de Fermi E_F . La résonance au niveau de Fermi a une largeur caractéristique de $k_B T_K$ [135].

il en résulte un minimum dans la résistivité pour une certaine température.

La théorie de Kondo à une impureté doit être généralisée au “réseau Kondo” dans les systèmes fermions lourds. A haute température ($T > T_K$) toutes les propriétés physiques peuvent être décrites par des modèles basés sur des systèmes à une impureté isolée. En revanche à basse température, des déviations par rapport au modèle Kondo à impureté unique sont observées notamment dans la résistivité. Alors que les systèmes avec des impuretés diluées montrent un minimum dans la résistivité, les réseaux d’impuretés montrent un maximum suivi par une forte diminution en dessous de T_K . Ceci peut s’expliquer de la façon suivante. En dessous d’une température dite de cohérence T_{coh} , typiquement identifiée comme la température du maximum de la résistivité (voir figure 5.2), le comportement collectif des électrons f va intervenir. Il en découle la possibilité d’existence de corrélations magnétiques entraînant l’éventualité d’un ordre magnétique à longue distance et aussi la participation des électrons 4f à la surface de Fermi.

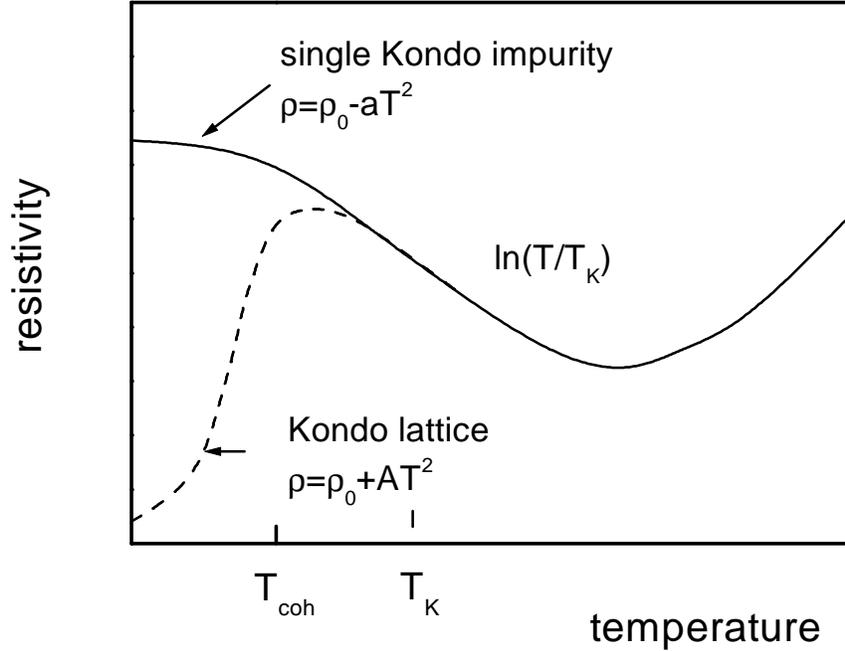


FIG. 5.2 – Résistivité pour une impureté Kondo et pour le réseau Kondo.

5.2.1.2 L'interaction RKKY

Dans les fermions lourds les couches $4f/5f$ sont localisées spatialement. Le couplage direct des électrons du niveau f entre deux atomes est impossible. Mais il existe une interaction indirecte, $E_{i,j}$ médiée par les électrons légers itinérants, l'interaction RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida). Cette interaction se fait par l'intermédiaire des électrons de conduction, essentiellement ceux de la couche d , qui sont polarisés au voisinage de l'ion et portent cette polarisation à l'ion suivant. Ceci tend à aligner le spin de l'ion suivant par rapport au premier et de proche en proche entraîne la formation, sous certaines conditions, d'un ordre magnétique à longue distance comme l'état ferromagnétique ou antiferromagnétique. L'énergie associée à l'interaction RKKY est donnée par la formule suivante :

$$E_{i,j} = J^2 N(E_F) \frac{\cos(k_F r)}{(k_F r)^3} \quad (5.21)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi et r la distance entre les ions. L'interaction RKKY est responsable de l'ordre magnétique dans les terres rares normales.

Il y aura donc compétition entre, d'une part, l'interaction RKKY qui tend à établir un ordre magnétique et, d'autre part, l'effet du réseau Kondo qui tend à le détruire.

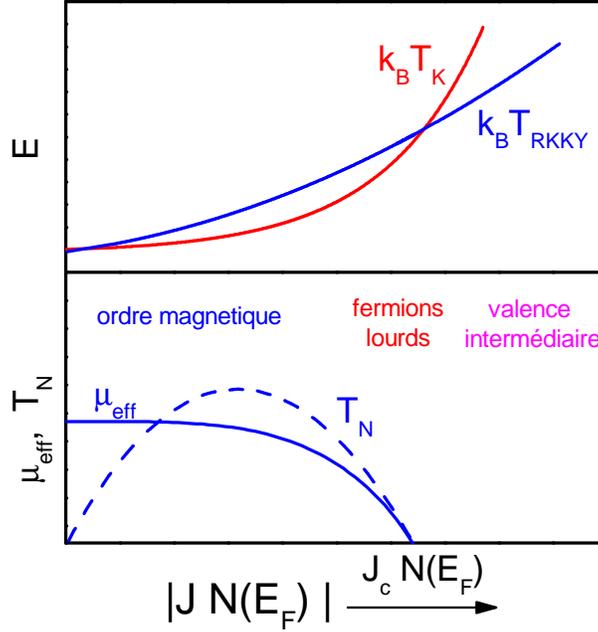


FIG. 5.3 – Diagramme de Doniach démontrant la compétition entre l'effet Kondo et l'interaction RKKY en fonction de J . En dessous, le moment magnétique effectif est représenté en fonction du couplage. Le magnétisme disparaît pour J_c .

Dans les composés à réseau Kondo, les propriétés de l'état fondamental sont déterminées par la compétition entre l'interaction RKKY et l'interaction Kondo. L'échelle d'énergie de ces deux interactions est directement reliée à $E_{i,j}$ et $k_B T_K$ par l'intermédiaire du couplage J entre les électrons 4f et les électrons de conduction :

$$E_{i,j} \propto N(E_F) J^2$$

$$k_B T_K \propto E_F \exp\left(\frac{-1}{N(E_F) J}\right)$$

La compétition entre ces deux effets a été étudiée par Doniach [136] et est présentée par la figure 5.3 (haut). Dans cette image simple connue sous le nom du diagramme de Doniach, lorsque $k_B T_K > E_{i,j}$ (pour $J=J_c$), l'effet Kondo domine et le magnétisme disparaît (voir figure 5.3 (bas)). Cela est dû à la dépendance exponentielle de T_K par rapport à J et parabolique pour $E_{i,j}$ (on ne discute pas

de la participation des électrons 4f à la surface de Fermi c'est à dire leur aspect localisé ou itinérant).

Pour des petites valeurs de J , l'interaction RKKY est prédominante, il existe donc une température critique T_{RKKY} en dessous de laquelle un ordre s'établit. Pour de grandes valeurs de J , l'effet Kondo est prédominant et entraîne l'écrantage des moments 4f. Le cas le plus intéressant est celui des fermions lourds car l'amplitude de ces deux interactions est du même ordre de grandeur. Les systèmes de fermions lourds sont proches d'une instabilité magnétique. En appliquant une pression externe, il est possible de changer le volume donc de changer la force de l'hybridation, et par conséquent de faire passer le système par un point critique quantique magnétique (QCP).

Cependant, le diagramme systématique tel que celui suggéré par Doniach, où l'on passe simplement d'un état ordonné magnétiquement à un liquide de Fermi paramagnétique n'est plus valable pour les composés avec un taux d'occupation partiel des états f.

5.2.2 Valence mixte

La situation de valence mixte se retrouve notamment dans les composés d'uranium. Elle se traduit par la coexistence d'électrons f localisés et délocalisés. L'origine microscopique de cette localisation partielle semble relier à l'hybridation des électrons f avec les électrons de conduction et à la répulsion Coulombienne entre les électrons f. Ce modèle basé sur le mélange d'électrons f localisés et délocalisés permet d'expliquer la grande diversité des états fondamentaux des composés d'uranium.

Les modèles de valence intermédiaires, tout comme les modèles basés sur le réseau Kondo, ne sont pas solubles.

5.2.3 Champ cristallin et interaction quadripolaire

Un atome placé dans un cristal subit le champ électrique créé par les atomes voisins. Ce champ électrique appelé champ cristallin réduit la symétrie d'espace de l'ion considéré. Par conséquent, il peut lever la dégénérescence de l'état fondamental de l'atome. La distribution de charges de l'ion va ainsi acquérir la symétrie du site. Le potentiel de champ cristallin peut s'écrire comme :

$$V_{CEF} = \sum_j V(r - R_j) \quad (5.22)$$

où R_j est la position des atomes considérés comme des charges ponctuelles. L'hamiltonien de champ cristallin H_{CEF} est alors :

$$H_{CEF} = \sum_i \sum_j q_i \cdot V(r_i - R_j) \quad (5.23)$$

où q_i est la charge de l'électron. La symétrie de l'hamiltonien 5.23 détermine la levée de dégénérescence. En revanche, l'écart entre les différents niveaux d'énergie dépend des détails du potentiel de champ cristallin et des fonctions d'onde électroniques. Pour une revue détaillée du calcul de la levée de dégénérescence pour l'ensemble des symétries, se conférer à l'article de Hutchings [137].

Les moments quadripolaires électriques, homologues aux moments magnétiques quadripolaires, sont produits par une distribution de charge $\rho(r)$ particulière. L'opérateur moment quadripolaire a la forme suivante :

$$Q_{i,j} = \int (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(r) dr \quad (5.24)$$

Il existe une interaction entre les différents moments quadripolaires. Deux types d'ordre à longue distance peuvent ainsi se mettre en place dans le système : les moments quadripolaires peuvent s'ordonner de manière ferro ou antiferro. Dans les composés de terres rares, l'interaction entre quadripoles est médiée par l'intermédiaire des électrons de conduction. L'hamiltonien correspondant à l'interaction quadripolaire est le suivant :

$$H_Q = \sum_{ij} J_{ij}(Q) Q_i Q_j \quad (5.25)$$

De la même manière que dans l'effet Kondo magnétique original, les électrons de conduction peuvent également écranter les moments quadripolaires [138]. Cet effet Kondo a été invoqué pour expliquer le comportement non liquide de Fermi observé dans ces terres rares. Les électrons de conduction écrantent la distribution de charge quadripolaire de la terre rare.

5.3 Les skutterudites

Les skutterudites sont une famille de composés dérivés du minéral $CoAs_3$ présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud. Ce sont des composés étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques prometteuses et pour leurs propriétés magnétiques exotiques. Leur structure possède une cage volumineuse dans laquelle peut être inséré un atome lourd. Elles peuvent donc être de type vides, binaires, ou de type remplies.

Les chimistes Jeitschko et Braun ont montré en 1977 [139] qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans la cage X_{12} des skutterudites binaires (entre les

octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ternaire de type “skutterudite remplie” ou “filled skutterudite” de formule RM_4X_{12} avec $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu...}$; $M = \text{Fe, Ru, Os}$ et $X = \text{P, As, Sb}$. Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un élément possédant un électron de moins (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l’ion électropositif. Les skutterudites remplies sont des composés prometteurs pour des applications de génération d’électricité par effet thermoélectrique à haute température car la contribution des ions du réseau à la conductivité thermique est diminuée par l’effet du mouvement des ions dans leur cage, le “ratling”. Ces composés possèdent des facteurs de mérite thermoélectrique élevés. Ceux-ci peuvent par ailleurs être très nettement augmentés en effectuant des substitutions (dopage) sur les sites M et X, ce qui permet d’optimiser les propriétés électriques (conductivité électrique et coefficient Seebeck). Il est également possible de diminuer le taux de remplissage de la cage ce qui permet d’augmenter le désordre de la structure et de diminuer la conductivité électrique. Les skutterudites remplies possèdent également une très grande variété de propriétés magnétiques et électroniques à basse température suivant la composition chimique. Nous trouvons en effet des composés présentant une grande variété d’états : ordre ferromagnétique, ordre antiferromagnétique et même antiferroquadrupolaire, semi-conducteur, semi-métal, métal, transition métal-isolant, fermion lourd, non liquide de Fermi.

5.3.1 Les principales caractéristiques des skutterudites remplies

Chaque classe de skutterudites présente une grande diversité de propriétés physiques. Néanmoins un certain nombre de caractéristiques leurs sont communes. La plupart des systèmes skutterudites basés sur le Lanthane montrent une phase supraconductrice, alors que les composés à base de cérium tendent à être semi-conducteurs ou bien semi-métalliques¹. Beaucoup de composés à base de néodyme montrent des transitions ferromagnétiques à basses températures. Les systèmes à base de praséodyme ont été plus intensément étudiés car de nouvelles caractéristiques de transport et de nouvelles transitions ont été découvertes. Récemment, des monocristaux de très bonne qualité à base de samarium ont été isolés dans lesquels de nouvelles caractéristiques ont été trouvées comme l’existence d’électrons lourds [140].

¹Ceci est dû à l’existence d’un gap dans les bandes d’énergie dû à la forte hybridation entre les électrons de conduction et les électrons f de la terre rare.

Composé	Etat Fondamental	Δ_1	Etat excité	T_{ordre}	γ (mJ/K^2mol)	μ_{eff} (μ_B)
$PrFe_4P_{12}$	Γ_1	$\sim 16K$	$\Gamma_4^{(1)}$?	$T_0 : 6.5K$	1200-2700	3.62
$PrRu_4P_{12}$	Γ_1	$\sim 68K$	$\Gamma_4^{(1)}$	$T_{MI} : 62K$	< 60	3.84
$PrOs_4P_{12}$	Γ_1	$\sim 48K$	$\Gamma_4^{(2)}$			3.63
$PrRu_4As_{12}$	Γ_1 ?			$T_s : 2.4K$		
$PrOs_4As_{12}$	Γ_5	$\sim 15K$	Γ_1	$T_N : 2.3K$	200 (10-20K)	2.77
$PrFe_4Sb_{12}$	Γ_1	$\sim 22K$	Γ_5		~ 300	
$PrRu_4Sb_{12}$	Γ_1	$\sim 73K$	$\Gamma_4^{(2)}$	$T_s : 1.3K$	59	3.58
$PrOs_4Sb_{12}$	Γ_1	$\sim 7K$	$\Gamma_4^{(2)}$	$T_s : 1.85K$	310-750	2.97

TAB. 5.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des skutterudites à base de praséodyme, état fondamental, énergie d’excitation du premier état excité, premier état excité, températures de transition des différents ordres, coefficient de chaleur spécifique, moment magnétique, d’après [141].

5.3.1.1 Skutterudites basées sur Pr

Le tableau 1 montre les caractéristiques principales des skutterudites basées sur le praséodyme. $PrRu_4P_{12}$, $PrFe_4P_{12}$, $PrRu_4Sb_{12}$, $PrOs_4Sb_{12}$ ont été intensément étudiées. La très bonne qualité des monocristaux a permis la détection des signaux Haas Van Halphen excepté pour le semi-conducteur $PrRu_4P_{12}$. Ceux-ci ont permis de clarifier la topologie de la surface de Fermi en les comparant aux calculs de structure de bandes.

La skutterudite $PrRu_4P_{12}$ est la première skutterudite remplie à base de Pr montrant une transition métal-isolant (MI) avec une origine non magnétique $T_{MI} \sim 60K$ [142]. L’origine de la transition MI dans $PrRu_4P_{12}$ reste encore mystérieuse. Harima *et al* ont prédit par des calculs de structure bande une instabilité dans la surface de Fermi résultant d’un “nesting” quasi-parfait avec $q = \langle 100 \rangle$ de la surface de Fermi quasi-cubique [143].

$PrOs_4Sb_{12}$ est la première skutterudite supraconductrice [144]. C’est la skutterudite la plus intensément étudiée [140]. Les études de diffusion neutronique détaillées dans ce composé [145] suggèrent que l’hybridisation entre les électrons de conduction et les électrons f est plus faible que dans les systèmes $PrRu_4P_{12}$ et $PrFe_4P_{12}$. Le mécanisme d’appariement de l’état supraconducteur ainsi que l’origine de sa double transition restent encore mal compris [146].

5.3.1.2 Structure cristalline

Les composés de la famille des skutterudites remplies cristallisent dans une structure cubique centrée visible sur la figure 5.4. Le groupe d'espace est $Im\bar{3}$ et le groupe ponctuel est Th^5 . Le paramètre de maille est $a = 7.8126$. Les atomes de praséodyme sont entourés par des cages icosaédriques de phosphore et forment des réseaux cubiques centrés comme sur la figure 5.4. Les atomes de fer sont situés au milieu entre l'atome Pr du coin et celui du centre donc en position $[0.25\ 0.25\ 0.25]$.

Pour le composé $PrFe_4P_{12}$, la masse molaire est de $736g/mol$, le volume molaire est de $143.5 \times 10^{-6}m^3/mol$ ce qui donne une densité de $5.12g/cm^3$.

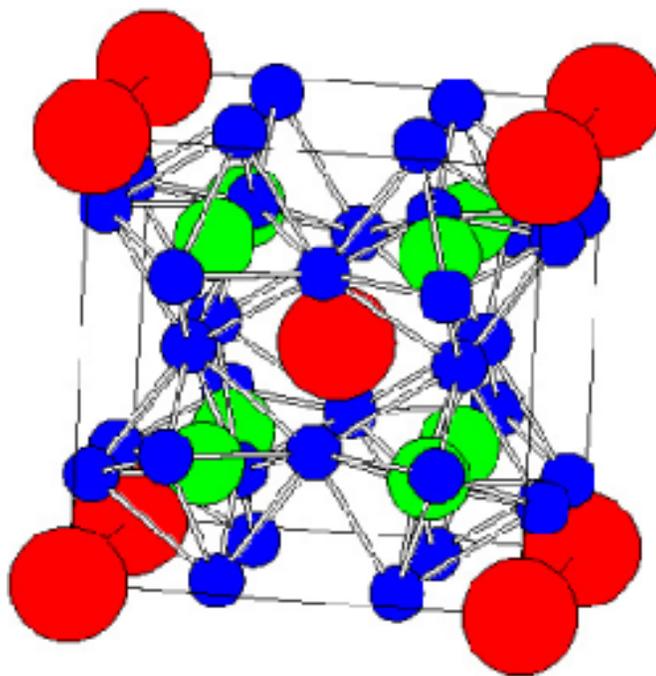


FIG. 5.4 – Structure cristallographique de $PrFe_4P_{12}$. Les atomes en vert représentent les ions Pr qui remplissent les cages octaédriques de phosphore en bleu. Les atomes de fer sont représentés en rouge.

5.4 La skutterudite $PrFe_4P_{12}$

5.4.1 Les niveaux de champ cristallin

Les ions praséodymes sont sous la forme trivalente Pr^{3+} . Chaque ion Pr porte deux électrons ($4f^2$), ceci correspond à $J = 4$. Le champ cristallin va lever la dégénérescence $2J + 1 = 9$. La symétrie locale du site Pr appartient à la classe T_h . Cette symétrie cubique n'a pas d'axe de rotation d'ordre 4. Par conséquent, lorsque l'on fixe une direction par l'intermédiaire du champ magnétique, les deux directions restantes ne sont plus équivalentes. L'anisotropie est nulle à champ nul. L'hamiltonien du champ cristallin correspondant à la symétrie T_h s'écrit en fonction des opérateurs de Stevens de la manière suivante [147] :

$$H_{CEF} = W \left[x \left(\frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} \right) + (1 + |x|) \cdot \left(\frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} \right) + y \cdot \left(\frac{O_6^2 - O_6^6}{F^t(6)} \right) \right] \quad (5.26)$$

Les opérateurs de Stevens sont reliés aux opérateurs de moment angulaire J_x, J_y, J_z qui agissent dans l'espace des J , dont la dimension est $2J + 1$. Pour l'ion Pr , $F(4) = 60$, $F(6) = 1260$ et $F^t(6) = 30$. On peut remarquer que la symétrie T_h se différencie de la symétrie cubique conventionnelle O_h via le dernier terme de l'expression 5.26. La dégénérescence du multiplet $J = 9$ est levée par le champ cristallin dans la symétrie Th en 4 sous niveaux : un singulet non magnétique Γ_1 , un doublet non magnétique Γ_{23} , deux triplets magnétiques Γ_4^2 et Γ_4^1 .

Les résultats expérimentaux vont permettre de déterminer la position en énergie des différents niveaux. D'après les mesures de chaleur spécifique et d'aimantation [148] [149], les deux schémas possibles pour l'état fondamental et le premier état excité sont $\Gamma_1 - \Gamma_4$ ($\sim 13 K$) et $\Gamma_3 - \Gamma_4$ ($\sim 18 K$). L'étude par ultrasons présentée par Nakanishi *et al* [150] montre un comportement des différentes constantes élastiques compatible avec un schéma de champ cristallin de type $\Gamma_3 - \Gamma_4$. Ils proposent de relier l'apparition de la phase ordonnée observée dans ce composé à la levée de dégénérescence de l'état doublet Γ_3 . Mais cette représentation se base uniquement sur la nature de l'état fondamental. La proximité du premier niveau excité est aussi à prendre en compte. Ainsi, Kiss et Fizekas [151] montrent que la représentation alternative $\Gamma_1 - \Gamma_4$ est capable de rendre compte de la plupart des propriétés statiques observées dans $PrFe_4P_{12}$. L'état fondamental ne montrant aucun moment, le moment quadripolaire observé dans la phase ordonnée est dû au mélange des états Γ_1 et Γ_4 et aux degrés internes associés au niveau Γ_4 .

Expérimentalement, aucune excitation n'a été détectée au-dessus de T_0 exceptée la réponse quasiélastique [152]. Cette réponse est attendue dans le cas d'une forte hybridation entre la bande de conduction et les électrons f , consistant avec l'existence d'un état fermion lourd dans ce composé [153]. Ces résultats sont en accord avec des niveaux de champ cristallin quasiment-quadruplet. Toutefois, la nature

$\Gamma_1 - \Gamma_4$ de l'état fondamental reste encore une hypothèse.

5.4.2 La phase ordonnée à bas champ magnétique

Le composé $PrFe_4P_{12}$ est le premier composé à base de praséodyme montrant presque toutes les caractéristiques d'un comportement de type Kondo [154]. Ce système possède une transition de phase à 6.5 K avec des signatures fortes dans de nombreuses propriétés macroscopiques [154] [148]. Il a été tout d'abord rapporté que $PrFe_4P_{12}$ était un métal avec un ordre antiferromagnétique ordinaire [155]. Cependant, ceci a été infirmé par la suite notamment par des mesures de diffusion de neutrons [156] [157], où aucun pic de Bragg magnétique n'a été observé. Simultanément des mesures de relaxation de spin de muon n'ont montré aucun champ interne [140] et des mesures de chaleur spécifique nucléaire à champ nul n'ont déterminé qu'un très négligeable moment magnétique sur les ions Pr [148]. Toutes ces expériences convergent vers une nature non magnétique de la transition de phase. Un paramètre d'ordre alternatif, nommé antiferroquadripolaire (AFQ) a été avancé comme le candidat le plus probable pour expliquer l'état ordonné à basse température [148]. Ce scénario [158] expliquerait à la fois le moment magnétique (AFM) induit par le champ magnétique [156], la réflexion du super-réseau résolue par la diffraction des rayons X [159] ainsi que le déplacement atomique du Fe. L'ensemble de ces différentes propriétés sont caractérisées par le vecteur d'onde $q_A = \langle 100 \rangle$ à l'origine d'un ordre antiferro quadripolaire (AFQ) O_2^0 de type γ_{23} . D'après les calculs de bandes il s'agit d'un possible vecteur de 'nesting' de la surface de Fermi [143]. Le scénario AFQ est également compatible avec les données d'aimantation [148] [151].

Cependant, récemment, Kikuchi et al [160] ont émis un doute sur le scénario AFQ en se basant sur l'analyse des moments magnétiques induits perpendiculaires au champ magnétique dans des expériences de RMN. De même, une seconde analyse des données de diffusion de neutrons permet d'envisager un ordre ayant un degré de liberté scalaire ou hexagonal [160].

A T_0 , ρ , représentée sur la figure 5.5, présente une forte augmentation. Le coefficient Hall présente également une augmentation brutale, indiquant un changement soudain de la concentration de porteurs de charge [162]. De plus le coefficient de chaleur spécifique C/T diminue d'un ordre de magnitude en dessous de T_0 . Par contraste avec la phase isolante de $PrRu_4P_{12}$, la phase ordonnée dans $PrFe_4P_{12}$ est sensible au champ magnétique. En effet, un état fermion lourd induit par le champ magnétique, avec $\gamma = 1 \text{ J/molK}^2$, est obtenu au-dessus d'un champ critique dépendant de la direction du champ.

Entre 200 K et 30 K, la résistivité présente un comportement en $-\ln T$ significatif d'un état cohérent de type Kondo. On peut supposer que si l'état ordonné à basse température était absent, l'évolution de l'état Kondo à haute température

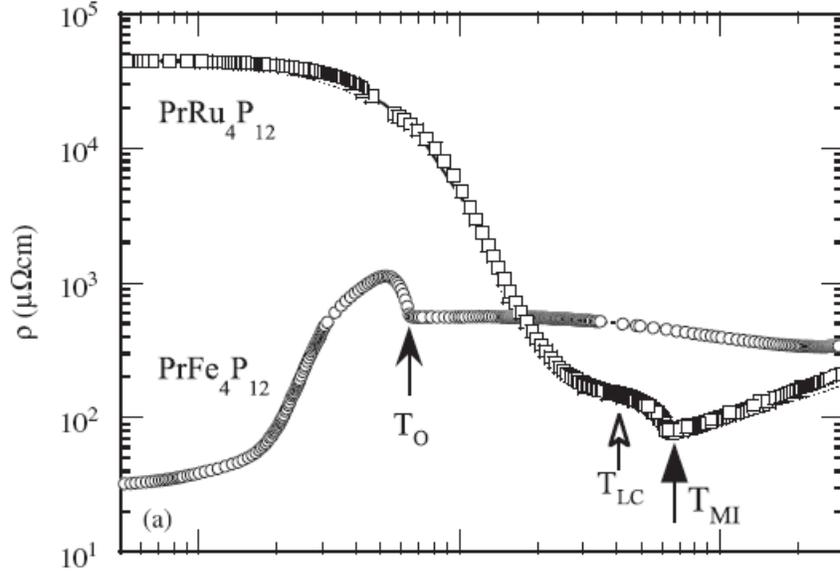


FIG. 5.5 – Dépendance en température de résistance de $PrFe_4P_{12}$ et de $PrRu_4P_{12}$, d'après [161].

vers un état fermion lourd à basse température serait similaire à celle observée dans les composés de fermions lourds à base de cérium. Cependant, dans la phase ordonnée la chaleur spécifique $\gamma = 100 \text{ mJ/molK}^2$ et la masse effective $m_c = 10 \times m_0$ sont tout de même assez grandes par rapport la taille réduite de la surface de Fermi.

5.4.3 La phase à haut champ magnétique

Le comportement non-liquide de Fermi observé dans la résistivité et la chaleur spécifique, et l'augmentation de la masse effective pour une direction précise du champ magnétique [1 1 1] étaient des problèmes non résolus dans $PrFe_4P_{12}$ [163] [164] [140]. Ils ont été récemment résolus par la découverte d'un état ordonné à haut champ magnétique pour cette direction limitée du champ magnétique par Tayama et al [165] par des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Comme origine de la phase ordonnée à haut champ, ils proposent un modèle basé sur le croisement de niveaux de champ cristallin de manière similaire à la phase antiferro quadripolaire induite par le champ magnétique dans $PrOs_4Sb_{12}$ [165] [153]. Tayama *et al* [166] ont étudié l'effet des impuretés de La sur la phase à haut champ magnétique dans $PrFe_4P_{12}$. Leur étude suggère que la phase haut

champ et la phase bas champ ont des origines différentes.

Sur la figure 5.6, est représenté le diagramme de phase (T,B) pour les trois orientations du champ magnétique. Les trois orientations sont totalement distinctes. Pour la direction [1 1 1] une nouvelle phase apparaît à haut champ magnétique.

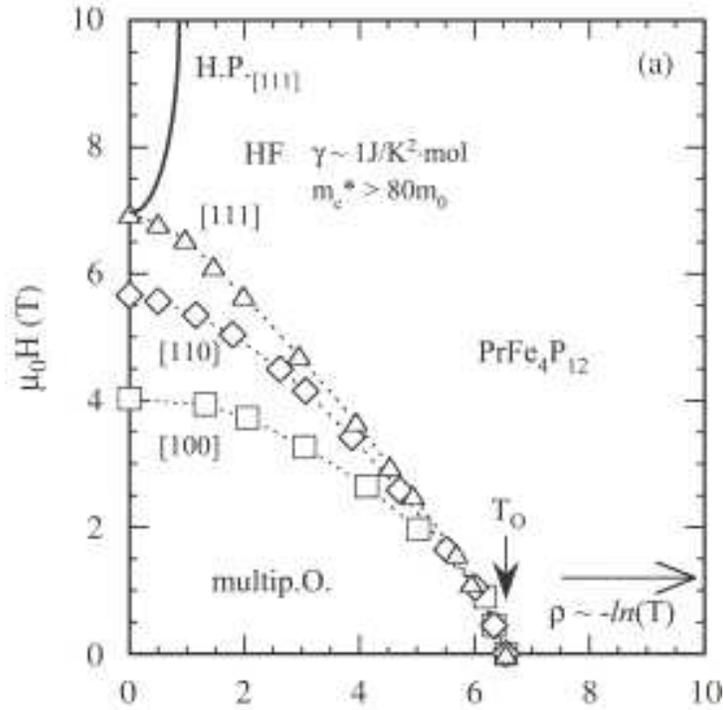


FIG. 5.6 – Diagramme de phase de $PrFe_4P_{12}$ dans le plan (T,B) pour les trois orientations du champ magnétique, obtenu à partir de [161]

5.4.4 Transition métal-isolant sous pression

La réponse en pression pour le $PrFe_4P_{12}$ est très intéressante. Hidaka et al ont découvert une transition métal-isolant induite par la pression au-dessus de 2.4 GPa [167], voir figure 5.7. Le mécanisme de la transition n'est pas encore identifié bien que des évidences claires associées à une transformation cristallographique soient présentes [168]. On peut remarquer que la phase ordonnée à pression ambiante ainsi que la phase isolante induite par le champ magnétique sont détruites par un champ magnétique d'amplitude comparable.

A l'opposé, une transition supraconductrice induite par la pression a été rapportée pour le composé $PrRu_4P_{12}$ au-dessus de 12.3 GPa par Miyake et al [169]. En dépit de deux réponses diamétralement opposées en fonction du champ magnétique, la sensibilité des phases isolantes au champ magnétique est une caractéristique commune à $PrRu_4P_{12}$ et à $PrFe_4P_{12}$ [169] [141].

5.4.5 La surface de Fermi

La surface de Fermi peut être obtenue par des calculs de structure de bandes en utilisant la méthode LDA+U, supposant un état fondamental singulet. Les calculs prévoient deux surfaces de Fermi de type trou, une petite fermée et une grande multiconnectée [143]. La figure 5.8 montre les surfaces de Fermi calculées [140]. La surface de Fermi quasi-sphérique, Fig. 5.8 (a), correspond principalement à la bande $3d$ de Fe . Cette poche reste inchangée après une transition de phase structurale associée à $q = (1, 0, 0)$. Le volume totale des surfaces de Fermi correspond à la moitié de la zone de Brillouin. De plus, le matériau de référence $LaFe_4P_{12}$ a une surface de Fermi similaire à $PrFe_4P_{12}$ mais aucune transition de phase structurale n'a été observée dans $LaFe_4P_{12}$. Cette observation suggère que les moments locaux de l'état $4f^2$ sont impliqués dans la transition de phase à bas champ magnétique.

La masse effective a été estimée par trois méthodes différentes : l'effet Haas Van Alphen, la chaleur spécifique, et le coefficient A de la résistivité. La figure 5.9 montre le graphe de Kadowaki-Woods reliant le coefficient γ de la chaleur spécifique au coefficient A. La relation de Kadowaki-Woods [122], vérifiée pour l'ensemble des fermions lourds, l'est également pour $PrFe_4P_{12}$. La raison de l'existence d'un état fermion lourd n'est pas encore bien comprise. La présence d'un effet Kondo exotique - effet Kondo quadripolaire - est avancée pour rendre compte de l'anomalie de susceptibilité observée au-dessus de T_0 [140]. Cet effet est également compatible avec le comportement non liquide de Fermi observé dans la direction $H//[1\ 1\ 1]$.

En résumé, la skutterudite $PrFe_4P_{12}$ présente un comportement de type Kondo pour $T > T_0$, et un comportement fermions lourds à hauts champs magnétiques. La nature de la phase ordonnée qui apparaît à T_0 n'est pas encore identifiée. La présence d'une nouvelle phase pour une direction de champ magnétique parallèle à [111] est associée au comportement non liquide de Fermi observé pour cette orientation. La richesse et la complexité de ce composé sont à l'origine de l'étude thermoélectrique que nous avons effectuée.

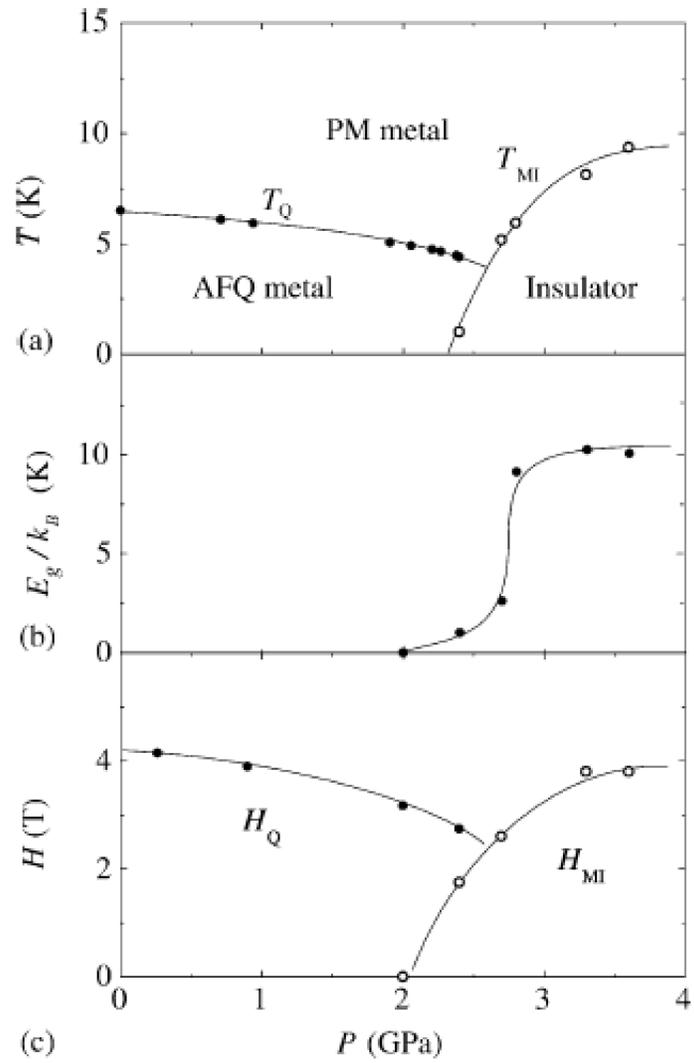


FIG. 5.7 – (a) Diagramme de phase pression-température, (b) Dépendance en pression de l'énergie d'activation. (c) Dépendance en pression du champ critique H_Q associé à la phase ordonnée "AFQ" et du champ H_{MI} associé à la transition métal isolant [167]

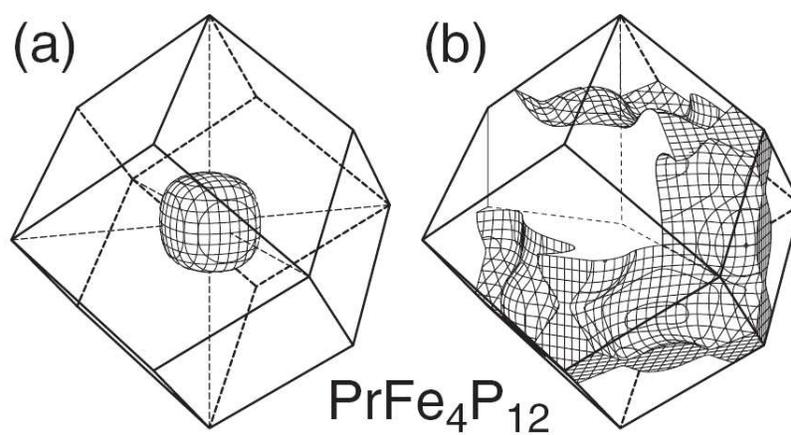


FIG. 5.8 – La surface de Fermi de $PrFe_4P_{12}$ calculée par la méthode LDA+U. Sont représentées, (a) la 48e et (b) la 49e surface de Fermi de type trou, d'après [140].

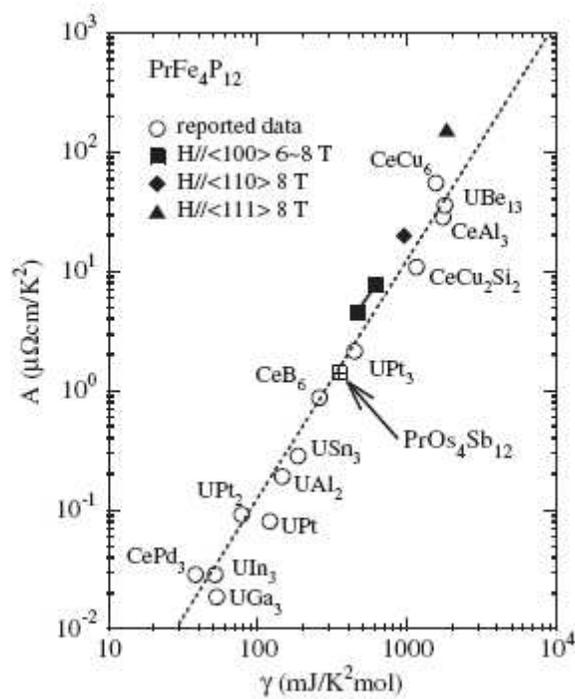


FIG. 5.9 – Diagramme de Kadowaki-Woods pour $PrFe_4P_{12}$ comparé aux autres fermions lourds, d'après [140].

Chapitre 6

Les mesures thermoélectriques dans $PrFe_4P_{12}$

Sommaire

6.1	Les cristaux de $PrFe_4P_{12}$	135
6.2	Phase ordonnée à faible champ magnétique	136
6.3	La phase à haut champ magnétique	145
6.4	Application à la thermoélectricité	149
6.5	Conclusion	152

6.1 Les cristaux de $PrFe_4P_{12}$

La synthèse des cristaux que nous avons étudiés a été réalisée par le groupe de H. Sato de l'université de Tokyo. La méthode utilisée est la méthode de croissance par flux [170] [155]. Nous avons mesuré tout d'abord deux échantillons ne présentant aucune phase particulière à haut champ [171]. Pour le premier échantillon, représenté sur la figure 6.1 ($\rho_0 = 23 \mu\Omega\text{cm}$), la configuration de mesure correspond à un champ magnétique H parallèle à la direction du cristal $[1\ 1\ 0]$. Le courant de chaleur J_Q est parallèle à la direction $[0\ 0\ 1]$ et E_y est parallèle à $[1\ 1\ 0]$. Pour le deuxième échantillon ($\rho_0 = 32 \mu\Omega\text{cm}$), H est parallèle à $[0\ 0\ 1]$, J_Q parallèle à $[1\ 1\ 0]$ et E_y parallèle à $[1\ 1\ 0]$. Un troisième échantillon ($\rho_0 = 28 \mu\Omega\text{cm}$) a été mesuré avec H parallèle à $[1\ 1\ 1]$, J_Q parallèle à $[1\ 0\ 0]$ et E_y parallèle à $[1\ 1\ 0]$. Cet échantillon présente une phase particulière à haut champ magnétique.

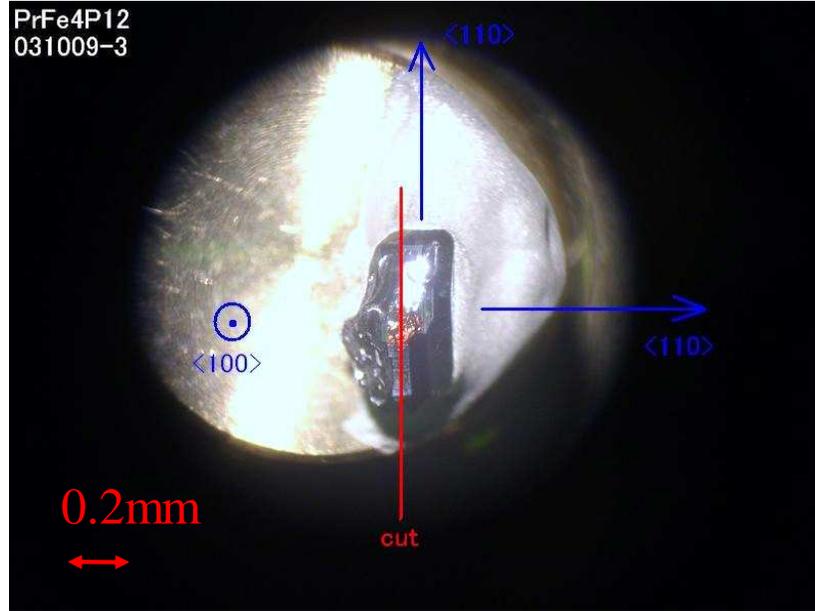


FIG. 6.1 – Photo de l'échantillon 1 de $PrFe_4P_{12}$. Les directions cristallographiques sont également représentées.

6.2 Phase ordonnée à faible champ magnétique

Dans cette partie, nous nous limiterons à l'étude de la phase ordonnée présente à bas champ magnétique pour deux directions du champ magnétique H parallèle à $[110]$ et à $[100]$.

6.2.1 Transport de charge

Avec l'apparition de l'ordre (antiferroquadripolaire ?) à $T_O=6.4$ K, la résistivité de $PrFe_4P_{12}$ présente un saut suivi d'une diminution rapide lorsque la température diminue, voir Fig. 6.2. Ce comportement s'interprète comme le résultat d'une perte de nombreux porteurs de charge lors de la réduction de la taille de la surface de Fermi. Ceci donne lieu dans un premier temps à une augmentation de la résistivité. Cette diminution de la surface de Fermi entraîne une diminution de la diffusion électron-électron et électron-phonon. La diminution de la diffusion génère une augmentation du libre parcours moyen des porteurs de charge restants. Par conséquent, dans un second temps, la résistivité va diminuer. L'augmentation de la résistivité est réduite par l'application d'un champ magnétique menant progressivement à la suppression de l'ordre.

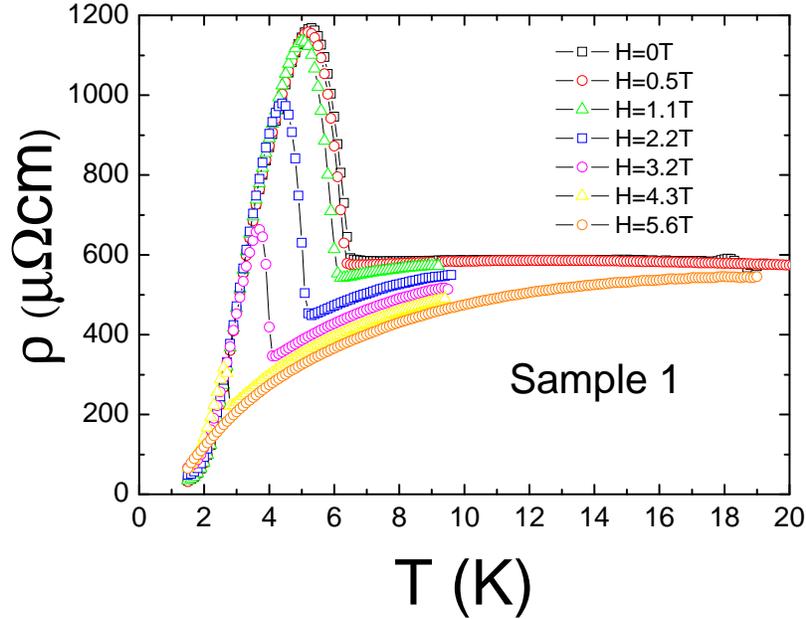


FIG. 6.2 – Dépendance en température de la résistivité pour l'échantillon 1 pour différentes valeurs de champ magnétique.

La diminution du nombre de porteurs de charge se manifeste également dans les mesures d'effet Hall représentées sur la figure 6.3. La résistance de Hall est positive. Si on considère une surface de Fermi sphérique, elle correspond, pour $T > T_O$, à avoir un porteur de charge par formule unité. Ce résultat est cohérent avec les calculs de structure de bandes (cf. 5.4.5) prévoyant des surfaces de Fermi de type trous occupant la moitié de la zone de Brillouin. A T_O , la forte augmentation de la résistance de Hall est la manifestation d'une diminution drastique du nombre de porteurs de charge. La destruction de la phase ordonnée par application d'un champ magnétique est également visible sur les mesures d'effet Hall : l'amplitude du signal diminue en fonction du champ magnétique.

Les différentes mesures de transport thermoélectrique et de transport thermique que nous avons effectuées ont pour but de comprendre les différentes phases qui apparaissent dans la skutterudite $PrFe_4P_{12}$ en fonction de l'orientation du champ magnétique.

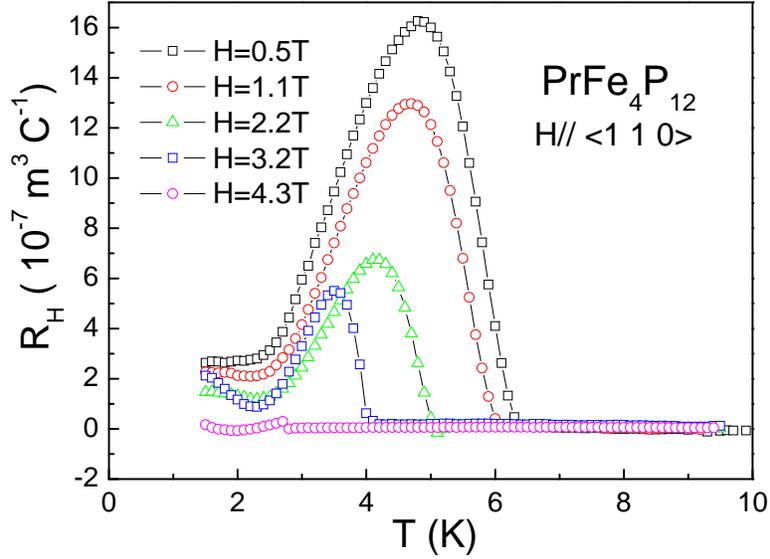


FIG. 6.3 – Dépendance en température de la résistance de Hall pour l'échantillon 1 pour différentes valeurs de champ magnétique.

6.2.2 Transport de chaleur

La figure 6.4 présente les résultats des mesures de la conductivité thermique κ divisée par la température. Comme nous pouvons le voir sur le panneau du haut, l'apparition de l'ordre se caractérise par une forte augmentation de κ/T . Cette augmentation est diminuée par l'application d'un champ magnétique qui mène progressivement à la suppression de l'ordre. L'effet de la mise en ordre sur la conductivité thermique électronique et phononique peut être estimé en vérifiant la dépendance en température du nombre de Lorentz que nous avons défini dans la section 5.1.1. Le panneau du bas représente la dépendance en température du rapport L/L_0 . Son amplitude à T_O (~ 5) est significative d'une domination de la contribution du réseau au transport de chaleur. La transition s'accompagne par une forte augmentation du rapport L/L_0 qui atteint un pic d'une valeur de 18 et ensuite décroît pour atteindre la valeur unité dans la limite de température nulle. L'accord avec la loi Wiedemann-Franz à basse température souligne donc la validité d'une description de type liquide de Fermi pour $PrFe_4P_{12}$ dans la limite

de température nulle et ceci dans la phase ordonnée. Néanmoins, le rapport L/L_0 apparaît ici inhabituel, car si les seuls porteurs de charge étaient des électrons, on s'attendrait alors $L/L_0 < 1$ pour les températures finies et son amplitude diminuerait avec la mise en ordre.

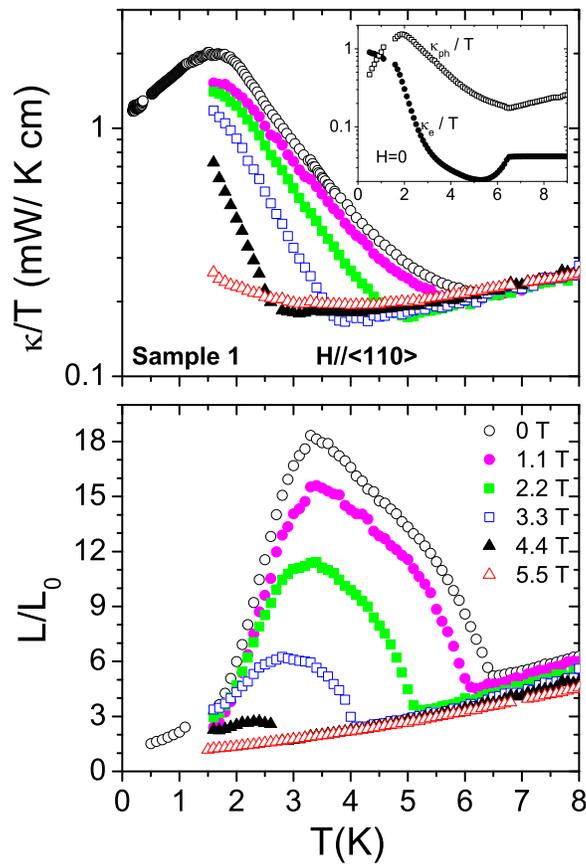


FIG. 6.4 – Dépendance en température de la conductivité thermique divisée par la température (panneau du haut) et du nombre de Lorentz normalisé (panneau du bas) pour différentes valeurs de champ magnétique pour l'échantillon 1. L'insert du panneau du haut montre la dépendance en température des contributions électroniques et phononiques à la conductivité thermique en admettant que la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée sur toute la gamme de température.

L'augmentation de L/L_0 observée dans ce composé est similaire à celle qui a été observée dans le fermion lourd URu_2Si_2 lors de l'apparition de l'ordre à basse température avec un paramètre d'ordre caché [172]. Cette augmentation semble être attribuée à l'augmentation du transport de chaleur du réseau. Nous pouvons supprimer toute éventualité d'excitations exotiques dans la phase ordonnée comme source supplémentaire de transport de chaleur.

Nous pouvons estimer le poids relatif des contributions électronique κ_e et phononique κ_{ph} à la conductivité thermique en supposant que κ_e suit la loi de Wiedemann-Franz y compris pour des températures non nulles. Cette procédure permet uniquement de donner la tendance générale de l'évolution car nous savons que $\kappa_e\rho/T$ peut devenir de l'ordre de 0.4 L_0 [173]. Comme le montre l'insert de la figure 6.4, les deux contributions au transport de chaleur sont affectées par l'entrée dans la phase ordonnée. Alors que κ_{ph}/T montre une montée régulière d'un ordre de grandeur, κ_e/T commence par diminuer puis augmente de façon significative. Par analogie avec ce qui se produit dans URu_2Si_2 [172], l'explication la plus probable consiste en l'ouverture d'un gap dans la densité d'états dès l'apparition de la phase ordonnée. Ceci s'accompagne également d'une destruction majeure de la surface de Fermi. Dans un premier temps, la diminution de la densité d'électrons itinérants a pour conséquence de diminuer la conductivité thermique d'origine électronique mais aussi d'augmenter la conductivité thermique des phonons résultant de la diminution de la diffusion phonon-électron. Dans un second temps, la baisse du nombre d'électrons va entraîner également une diminution de la diffusion électron-électron, celle-ci étant reliée à la diminution de la taille de la surface de Fermi. Ainsi, les électrons restants ont un libre parcours moyen bien plus grand, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité thermique électronique.

En conclusion, les mesures de conductivité thermique soulignent le rôle important de la diffusion électron-phonon, ainsi que la réduction drastique de la surface de Fermi lors de la mise en ordre dans $PrFe_4P_{12}$.

6.2.3 Transport thermoélectrique

6.2.3.1 Pouvoir thermoélectrique

La figure 6.5 présente les données du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température entre 9 K et 180 mK pour différents champs magnétiques de 0 T à 5.5 T. Elles sont en accord avec ce qui a été publié précédemment par Sato *et al* [154] : la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique, S , augmente dans la phase ordonnée et atteint un pic bien prononcé ($-113 \mu\text{V}/\text{K}$). En continuant les mesures jusqu'à très basse température, nous observons un épaulement vers 1 K puis une diminution à plus basse température. L'application du champ magnétique conduit à une suppression graduelle de l'augmentation de S . Le panneau de

dessous présente les mêmes données présentées sous la forme S/T ce qui permet de révéler l'existence d'un terme non monotone dans la limite température nulle. L'extrapolation nous donne $-56 \pm 8 \mu\text{V}/\text{K}^2$. Cette valeur est comparable à la plus grande valeur de S/T observée ($+50 \mu\text{V}/\text{K}^2$ dans CeNiSn [174]).

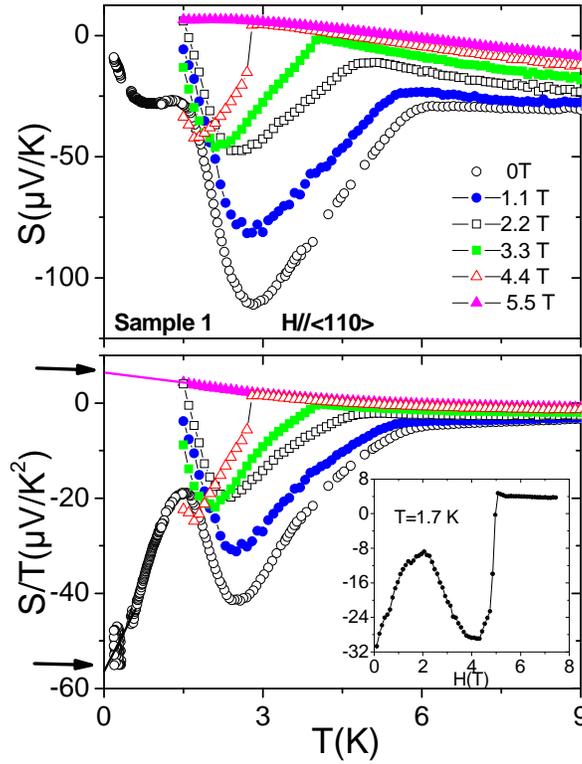


FIG. 6.5 – Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique (panneau du haut) et de S/T (panneau du bas) pour différentes valeurs de champ magnétique pour l'échantillon 1. Les lignes représentent l'extrapolation linéaire des données utilisées pour la valeur à $T=0$ de S/T , indiquée par les flèches. L'insert présente la dépendance de S/T en fonction du champ magnétique

Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient sans dimension q est de l'ordre de l'unité dans de nombreux métaux d'électrons corrélés. Or dans le cas de $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$, les amplitudes relatives de S/T et de γ sont compatibles avec une densité de porteurs extrêmement faible dans l'état ordonné. En l'absence de

champ magnétique, l'extrapolation de S/T à température nulle et la valeur de $\gamma \sim 0.1 J/(K^2 mol)$ obtenue d'après [148] conduisent à $q \sim -58 \pm 10$. Le signe est compatible avec une surface de Fermi de type électronique et son amplitude, très supérieure à 1, suggère une très faible densité de porteurs de charge dans la phase ordonnée. A champ magnétique élevé, $B=5.5$ T, l'ordre est totalement détruit. L'extrapolation de S/T à température nulle est égale à $8 \pm 2 \mu V/K^2$ et l'estimation de γ dans cette direction particulière du champ magnétique est égale à $1.3 J/(K^2 mol)$. Ceci nous mène à $q \sim 0.6 \pm 0.2$, très proche de l'unité correspondant à un porteur de type trou par formule unité. Cette approche simple, basée sur l'approximation du gaz d'électrons libres, décrit parfaitement la tendance générale de la concentration en porteurs dans $PrFe_4P_{12}$. En effet, la concentration à haut champ magnétique est celle d'un métal fermion lourd ordinaire alors que dans la phase ordonnée, la concentration très faible (~ 0.02 porteurs par formule unitaire) suggère un liquide dilué de quasiparticules lourdes, c-à-d un fermion lourd semi-métallique.

6.2.3.2 L'effet Nernst

La dépendance en température du coefficient Nernst pour les échantillons 1 et 2 est présentée sur la figure 6.6. Le coefficient Nernst devient très grand dans la phase ordonnée, notamment en dessous de $T_x \sim 2.8 K$ et atteint un maximum à environ $T \sim 1.5$ K. Le maximum ν_{max} vaut environ $51 \pm 3 \mu V/KT$ pour l'échantillon 1 et environ $38 \pm 2 \mu V/KT$ pour l'échantillon 2. La valeur des maxima semble inversement proportionnelle à la résistivité ρ_0 . En effet, $\nu_{max}^1/\nu_{max}^2 \sim \rho_0^2/\rho_0^1$. Le panneau du bas présente la dépendance en champ magnétique du signal Nernst divisé par la température. La destruction de l'ordre par le champ magnétique entraîne la suppression du signal Nernst. Le signal Nernst géant apparaît alors comme une propriété de l'état ordonné.

L'image à la Boltzmann que nous avons développée dans la partie 2.2.1 pour décrire l'effet Nernst est particulièrement pertinente dans le cas du composé $PrFe_4P_{12}$. L'approche de Boltzmann suggère qu'en première approximation, le signal Nernst est directement proportionnel à la tangente de l'angle de Hall, $\tan\Theta$. Sur la figure 6.7, nous avons représenté à la fois le signal Nernst divisé par T et la tangente de l'angle de Hall. Les deux quantités montrent une forte corrélation. Néanmoins, la mise en ordre entraîne une augmentation de deux ordres de grandeur de la tangente de Hall, alors que N/T augmente d'un facteur 10. La deuxième augmentation $T_x \sim 2.8$ est également visible pour les deux quantités. Cette température observée pour les deux échantillons marque également le minimum de S/T (cf. Fig. 6.5) et un minimum dans l'aimantation [148]. Pour autant, l'identification d'une seconde transition de phase semble trop hasardeuse en raison des mesures de chaleur spécifique qui montrent uniquement un épaulement [148]

[175].

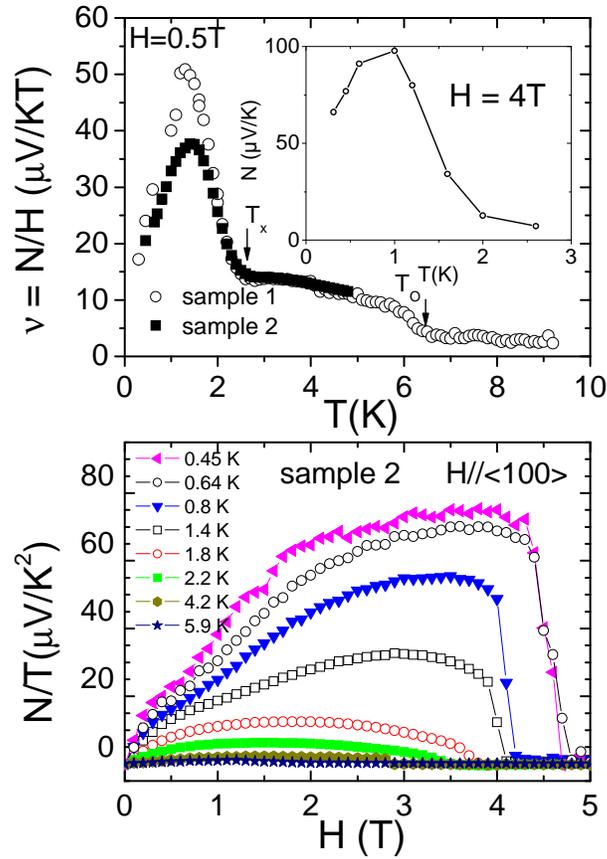


FIG. 6.6 – Sur le panneau du haut, figure la dépendance en température du coefficient Nernst pour les deux échantillons à 0.5 T. Le panneau du bas montre la dépendance en champ magnétique de N/T pour différentes valeurs de champ magnétique dans l'échantillon 2.

6.2.4 Transition du premier ordre

Les mesures d'aimantation montrent qu'en augmentant la valeur du champ magnétique, la transition de phase passe d'une transition de phase du second ordre à une transition de phase du premier ordre à environ $H_c = 2.2\text{ T}$. Or nous pouvons

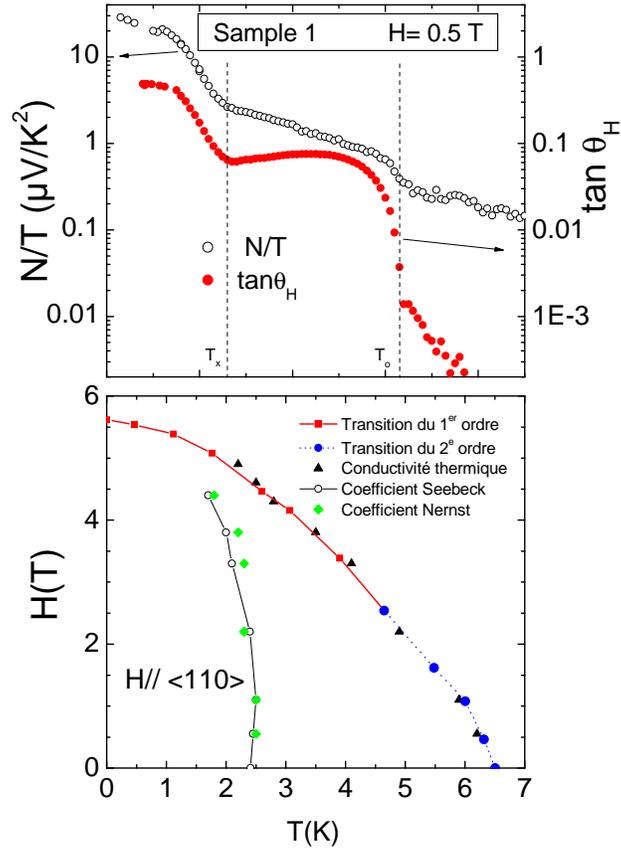


FIG. 6.7 – Panneau du haut : Comparaison de la dépendance du signal Nernst divisé par la température et de la tangente de l'angle de Hall pour l'échantillon 1. Les lignes verticales en pointillés repèrent les deux échelles de température : T_O , associée à l'apparition de la phase ordonnée, et T_x , associée à l'augmentation brutale du signal Nernst. Panneau du bas : Diagramme de phase pour la même orientation du champ magnétique. La limite de la phase ordonnée, déterminée par des mesures d'aimantation (\blacksquare) (\bullet) [140] et des mesures de conductivité thermique (\blacktriangle). La transition devient du premier ordre à haut champ magnétique. Une deuxième ligne est détectée par une anomalie additionnelle dans le coefficient Seebeck (\circ) et le coefficient Nernst (\blacklozenge).

avoir une idée de la chaleur latente de la transition du premier ordre en mesurant la différence de température entre la température de l'échantillon et la température du doigt froid du cryostat, voir Fig. 6.8. Pour des champs magnétiques en dessous de H_c , aucune différence de température n'est observée. En revanche, au-dessus de H_c , nous trouvons une structure en hystérésis (en augmentant et en diminuant la température), signe que la transition est du premier ordre, ce qui est confirmé par les mesures de chaleur spécifique [148]. L'existence d'une chaleur latente est révélée par ces marches qui détectent l'augmentation ou la diminution de chaleur de l'échantillon au passage de la transition.

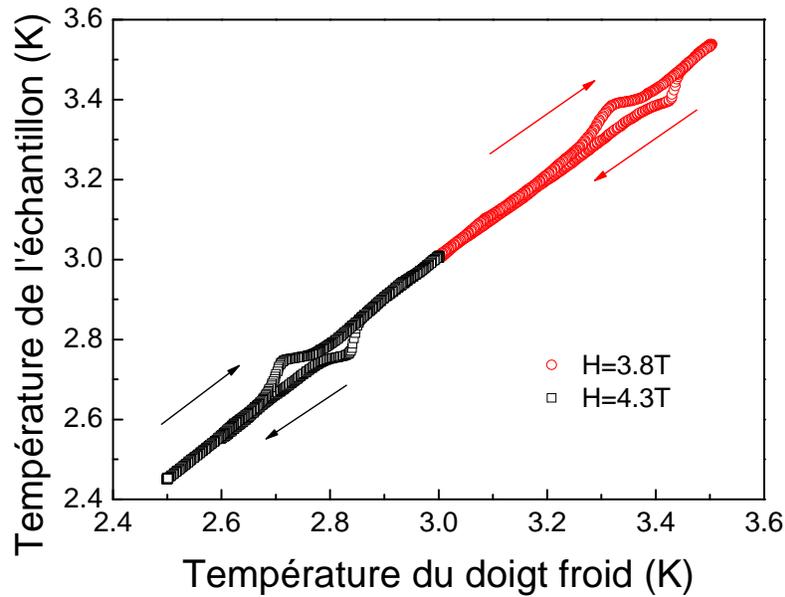


FIG. 6.8 – Une structure en hystérésis apparaît au dessus du champ magnétique H_c , signe d'une transition du premier ordre.

6.3 La phase à haut champ magnétique

Nous présentons dans cette partie les mesures de thermoélectricité que nous avons obtenues pour l'échantillon 3 soumis à un champ magnétique dirigé suivant la direction [111]. Dans cette direction du champ, nous retrouvons la même phase

ordonnée qu'à bas champ magnétique ($H < H_B = 7.5$ T).

Sur la figure 6.9, nous avons représenté N/T en fonction de la température pour deux valeurs de champ magnétique. Comme dans le cas précédent, le signal Nernst divisé par la température montre deux anomalies associées aux échelles de température T_O et T_x . L'application d'un champ magnétique tend à diminuer la valeur des deux températures mais aussi leur écart.

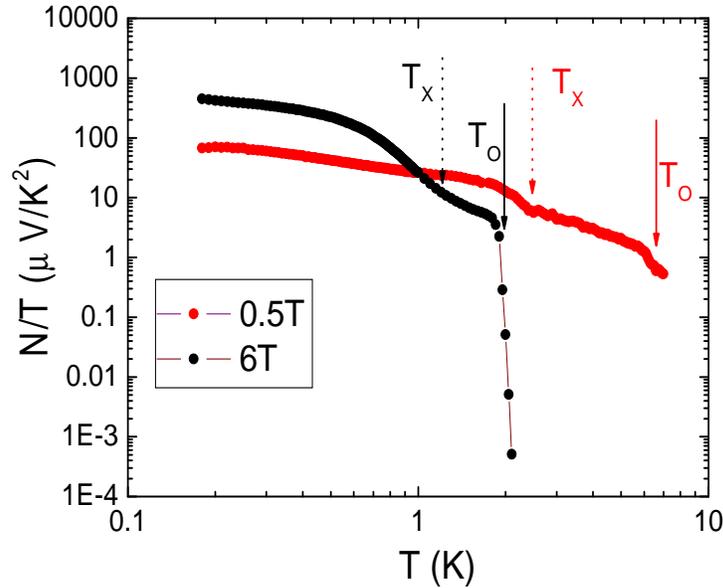


FIG. 6.9 – Dépendance en température du signal Nernst divisé par le champ magnétique pour deux valeurs de champ magnétique 0.5 T et 6 T. Le signal Nernst montre deux sauts successifs à T_O et T_x .

Le signal Nernst observé pour cette orientation du champ dans la phase ordonnée est bien plus grand que celui obtenu dans les directions précédentes. Cela s'explique par le fait que la phase ordonnée existe sur une gamme de champ plus importante pour cette orientation du champ. Le signal Nernst, qui augmente en fonction du champ magnétique, va être plus élevé pour cette orientation. Sur la figure 6.10, nous avons représenté le signal Nernst divisé par la température en fonction du champ magnétique. Toutes les mesures Nernst présentent un maximum à environ 5 T. Le signal Nernst de la courbe obtenue à 300 mK atteint

une valeur très élevée, $\sim 430 \mu\text{V}/\text{K}^2$. Ce maximum, comme pour les échantillons précédents est associé à la phase ordonnée observée en dessous de 7.5 T.

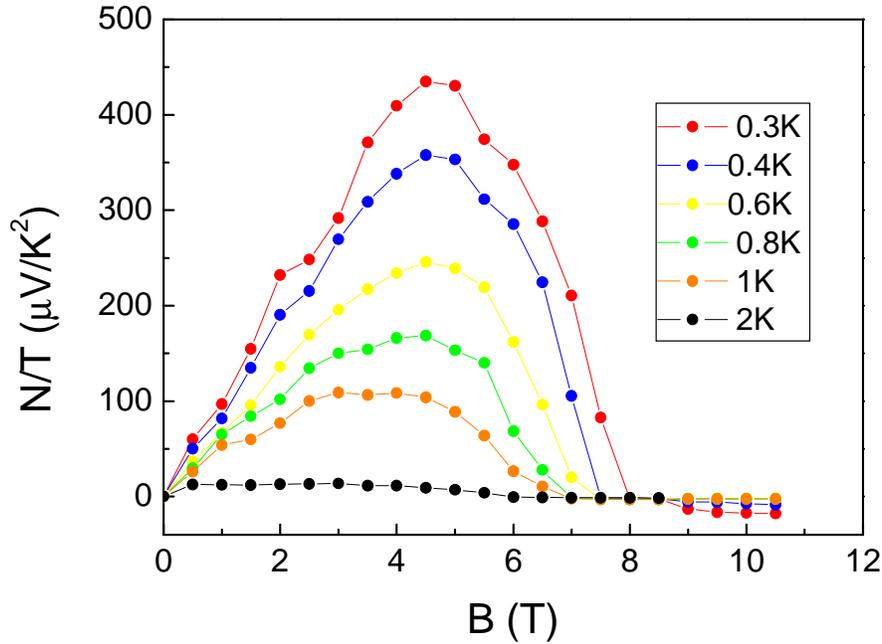


FIG. 6.10 – Dépendance en champ magnétique du signal Nernst de l'échantillon 3 pour différentes températures. Le signal Nernst présente un maximum pour un champ magnétique de 5 T.

La nouvelle phase, présente à haut champ magnétique ($H > 7.5\text{T}$) et pour des températures inférieures à $T_p = 550 \text{ mK}$, se caractérise de manière forte dans les mesures thermoélectriques et notamment l'effet Nernst. En effet, l'entrée dans la phase haut champ s'accompagne d'un changement de signe de l'effet Nernst. Alors que le signal Nernst pour les températures supérieures à T_p devient nul au-dessus du champ critique H_B associé à la phase ordonnée, le signal Nernst obtenu en dessous de T_p est négatif.

D'après les mesures de pouvoir thermoélectrique et d'effet Nernst à haut champ magnétique, voir Fig. 6.11, la transition de phase est également associée

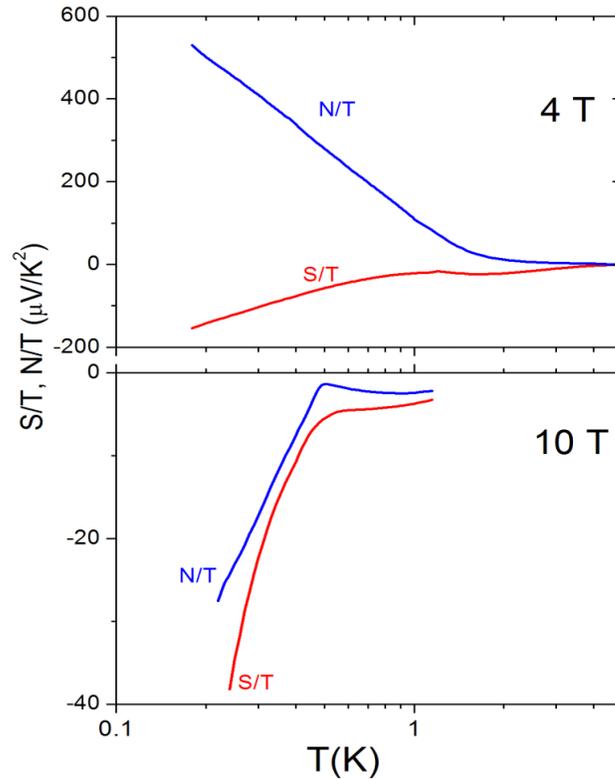


FIG. 6.11 – Comparaison des mesures thermoélectriques obtenues dans la phase ordonnée à bas champ (<7.5 T) et dans la nouvelle phase à haut champ magnétique. La dépendance de l'effet Nernst et du pouvoir thermoélectrique renormalisés par la température sont représentés pour la phase ordonnée (en haut) et la phase haut champ (en bas).

à une augmentation brusque de l'entropie par porteur : la mise en ordre est accompagnée par une augmentation brusque de la valeur absolue de S/T et N/T . Il n'est pas prudent de conclure exclusivement par des mesures thermoélectriques, même si celles-ci indiquent que cette phase est aussi un métal à faible concentration de porteurs. Des mesures de résistivité sont nécessaires pour pouvoir clarifier la situation.

Même si qualitativement ces propriétés sont aussi celles de la phase ordonnée à bas champ, la topologie de la surface de Fermi devrait être sensiblement différente

entre les deux phases et ceci pour deux raisons :

1. le signe de l'effet Nernst est différent.
2. l'ordre de grandeur de l'amplitude de S/T et N/T (à la limite T=0 K) est différent.

Le changement de signe observé dans l'effet Nernst est similaire à celui observé dans $CeCoIn_5$ [176][177] à 23 T ainsi que dans le composé $CeRu_2Si_2$ à 7.8 T [177]. Dans ces deux composés, le changement de signe de l'effet Nernst a été interprété comme caractéristique d'une transition métamagnétique. Une telle interprétation pourrait également s'appliquer à la phase haut champ de $PrFe_4P_{12}$. En effet, l'hypothèse d'une transition métamagnétique semble compatible avec les mesures d'aimantation qui montrent un saut à la transition [165]. La phase haut champ est également associée à un comportement non liquide de Fermi [140].

Sur la figure 6.12, nous avons représenté le diagramme de phase obtenu à l'aide des mesures Nernst ¹ pour les trois orientations du champ magnétique dans le plan (B, T). On retrouve le diagramme obtenu par des mesures de résistivité et de chaleur spécifique [140] [161] avec notamment la présence d'une nouvelle phase à haut champ magnétique. La taille de la phase ordonnée à bas champ dépend fortement de l'orientation du champ magnétique. On peut remarquer que le changement d'amplitude du signal Nernst associé à T_x , représenté par des carrés ouverts, ne dépend pas de l'orientation du champ magnétique. Le saut du signal Nernst à T_x ne semble pas relié à la phase présente à haut champ pour une unique direction de champ magnétique. La question de savoir si les deux phases sont reliées par un point critique reste encore en suspens car la caractérisation de ce point critique reste incomplète.

6.4 Application à la thermoélectricité

La valeur extrêmement grande de l'effet Nernst dans ces composés, notamment pour une orientation du champ magnétique parallèle à [111] a aussi une implication dans la recherche appliquée. Dans la quête de nouveaux matériaux thermoélectriques [69] [178], la figure de mérite $ZT = \frac{S^2}{L}$, quantifie la possibilité d'un matériau à être utilisé pour la réfrigération thermoélectrique. Il apparaît donc qu'un pouvoir thermoélectrique $S \approx \sqrt{L_0} = 155 \mu\text{V/K}$ impliquerait $ZT \approx 1$. Récemment, Harutyunyan *et al.* ont utilisé le matériau CeB_6 (avec $S \simeq 120 \mu\text{V/K}$ à 6K) pour construire un réfrigérateur Peltier à basse température [179]. Dans le cas d'un réfrigérateur Etingshausen, le paramètre pertinent est la figure

¹Les limites des phases sont déterminées par les différents sauts du signal Nernst.

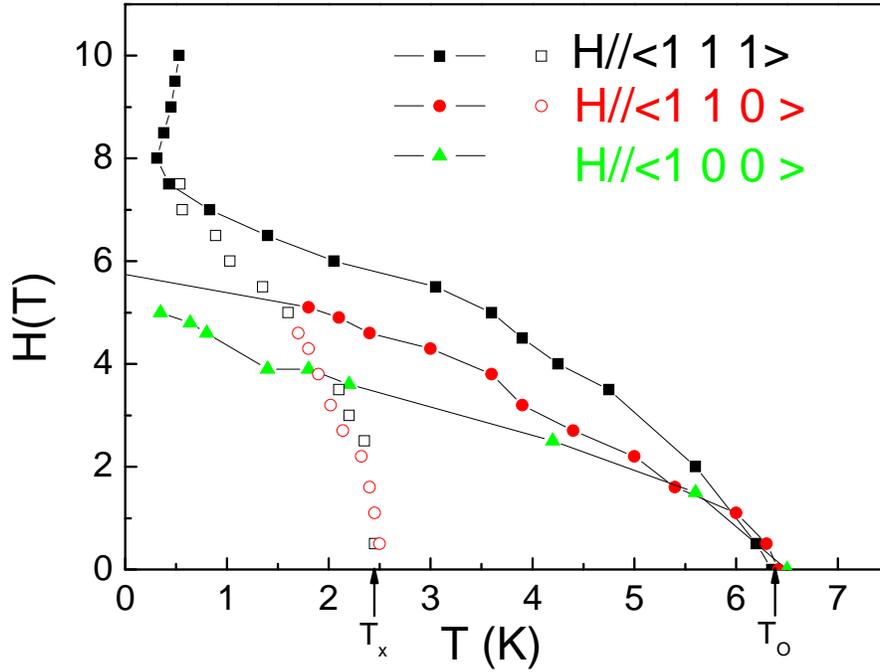


FIG. 6.12 – Diagramme de phase de $PrFe_4P_{12}$ pour les trois orientations du champ magnétique. Les symboles fermés représentent le premier saut dans le signal Nernst à bas champ T_O et à haut champ magnétique. Les symboles ouverts correspondent au deuxième saut visible dans le signal Nernst associé à T_x .

de mérite thermomagnétique [69] :

$$Z'T = \frac{N^2}{L} \quad (6.1)$$

L'amplitude du signal Nernst dans $PrFe_4P_{12}$ pour la direction $[111]$ ($\sim 120 \mu\text{V/K}$ à 5 T et 600 mK) ouvre une voie possible pour un refroidissement thermomagnétique à des températures inférieures au Kelvin [171].

Nous avons représenté sur la figure 6.13, la dépendance en champ magnétique (direction $[111]$) du facteur de mérite associé au signal Nernst pour différentes températures. Au champ magnétique de 5 T, la valeur maximale obtenue à $T=600$

mK est de 0.18. Bien qu'encore éloignée de l'unité, cette valeur permet d'envisager d'utiliser ce composé comme un réfrigérateur Etingshausen. Cependant, par rapport au refroidissement Peltier, le refroidissement Etingshausen présente l'inconvénient de requérir un champ magnétique. Néanmoins, plusieurs raisons soulignent l'intérêt d'un refroidissement Etingshausen. Premièrement, contrairement à l'effet Seebeck, l'effet Nernst dépend du libre parcours moyen. Donc, la purification du matériau peut augmenter la performance thermoélectrique. Deuxièmement, la géométrie de l'effet Etingshausen permet la conception. Troisièmement, bien que le champ magnétique optimal de 5 T ne soit pas facilement accessible, les champs magnétiques de l'ordre du Tesla quant à eux le sont facilement avec des aimants permanents. Le refroidissement Etingshausen dans ce matériau semble donc envisageable.

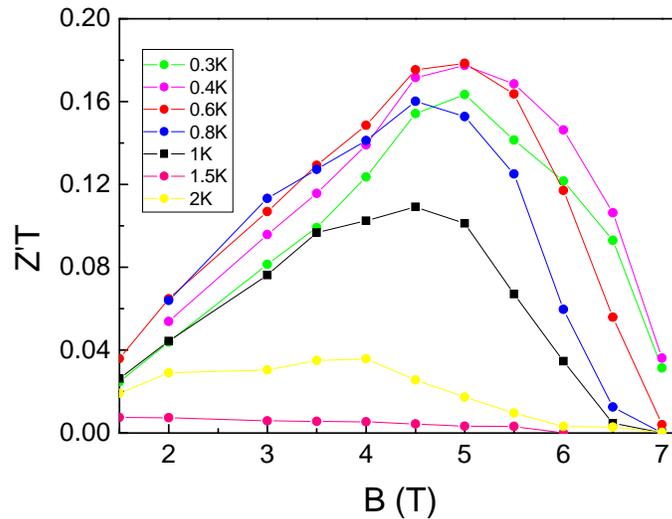


FIG. 6.13 – Dépendance en champ magnétique du facteur de mérite associé au signal Nernst pour différentes températures. Il présente un maximum pour un champ magnétique de 5 T. La valeur maximale obtenue pour $T=600$ mK est de 0.18.

6.5 Conclusion

Le composé fermion lourd $PrFe_4P_{12}$ présente des similarités fortes dans les propriétés de transport avec le composé URu_2Si_2 . Dans les deux cas la transition vers la phase ordonnée à bas champ magnétique s'accompagne d'une destruction incomplète de la surface de Fermi [165].

L'amplitude exceptionnelle de l'effet Nernst observée dans la phase ordonnée de $PrFe_4P_{12}$ est la conséquence de trois facteurs indépendants : une faible densité de porteurs, une augmentation de la masse effective et un grand libre parcours moyen. Ce comportement est caractéristique d'un fermion lourd semi métallique. Nous pouvons noter que les mesures de Haas Van Halphen [170] détectent dans la phase ordonnée une branche à basse fréquence correspondant à une surface de Fermi qui occupe seulement 15 % de la première zone de Brillouin. Cette faible surface de Fermi correspondrait à 0.003 trou par formule unité comparable avec la valeur déterminée par effet Hall. Cette valeur est beaucoup plus petite que celle déduite par le pouvoir thermoélectrique (0.02 trou par formule élémentaire). Ce désaccord vient probablement de l'existence d'une surface de Fermi dans la phase ordonnée qui n'a pas été détectée. Cette surface de Fermi devrait contenir des quasiparticules plus lourdes avec un libre parcours moyen plus petit dont la contribution domine le transport de chaleur mais contribue que faiblement à l'effet Hall.

Les mesures de thermoélectricité dans la phase haut champ semblent souligner une différence de surface de Fermi par rapport à la phase ordonnée à basse température reflétant la différence de nature des deux phases présentes dans ce composé pour la direction [1 1 1]. Le changement de signe de l'effet Nernst pourrait s'interpréter comme la conséquence d'une transition métamagnétique lors de l'apparition de la nouvelle phase à haut champ. La présence d'une nouvelle phase à haut champ magnétique, associée à un comportement non liquide de Fermi, peut être une clé pour comprendre le paramètre d'ordre de la phase présente à bas champ.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié deux exemples de systèmes corrélés, un supraconducteur Nb_xSi_{1-x} et un fermion lourd $PrFe_4P_{12}$. L'étude que nous avons effectuée dans chacun de ces composés a révélé la capacité et la sensibilité remarquable que possède la sonde Nernst à détecter les effets des corrélations électroniques. Dans l'étude des films minces supraconducteurs de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$, le signal Nernst observé au dessus de la transition supraconductrice est en parfait accord avec la prédiction théorique de Ussiskhin, Sondhi et Huse (USH) dans la limite de faible champ magnétique et près de T_c . La théorie USH qui se fonde sur l'existence de paires de Cooper au temps de vie fini au-dessus de T_c , relie directement le coefficient Nernst à la longueur de corrélation à champ nul ξ_d , c-à-d la taille des paires de Cooper fluctuantes. L'étude approfondie des données a montré que, de façon plus générale, le signal Nernst est déterminé par une seule longueur, la longueur de corrélation $\xi(\xi_d, l_B)$ à toute température et tout champ magnétique. La théorie USH n'est que la limite bas champ d'une théorie plus générale qui relierait le coefficient Nernst à la longueur de corrélation. Le désaccord avec la théorie à haute température semble imputable aux fluctuations de faibles longueur d'onde qui ne sont pas correctement traitées. Ces résultats démontrent que le signal Nernst observé au-dessus de T_c jusqu'à très haute température ($30 \times T_c$) et jusqu'à très haut champ magnétique ($3 \times B_{c2}$) dans les films amorphes de $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ est généré par les fluctuations supraconductrices de type paires de Cooper fluctuantes.

La seconde étude que nous avons effectuée dans le composé fermion lourd $PrFe_4P_{12}$ nous a permis de caractériser les phases qui apparaissent dans ce matériau à basse température. L'amplitude exceptionnelle de l'effet Nernst observée dans la phase ordonnée à bas champ magnétique de $PrFe_4P_{12}$ est la conséquence de trois facteurs indépendants : une faible densité de porteurs, une augmentation de la masse effective et un grand libre parcours moyen. Ce comportement est caractéristique d'un fermion lourd semi métallique. L'augmentation importante du pouvoir thermoélectrique dans la phase ordonnée est révélatrice d'une destruction importante de la surface de Fermi. La phase qui apparaît à haut champ magnétique pour la direction [111] semble également liée à une restructuration de la

surface de Fermi, bien que moins importante, associée à un comportement non liquide de Fermi. Le changement de signe de l'effet Nernst lors de l'apparition de la phase à haut champ magnétique semble s'interpréter comme la conséquence d'une transition métamagnétique.

Annexe : Grandeurs électriques

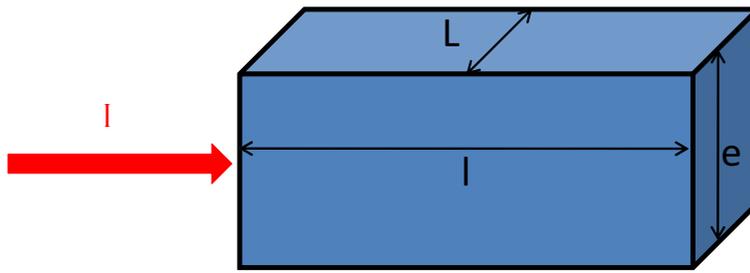


FIG. 6.14 – Différentes grandeurs.

Le facteur géométrique $\alpha = \frac{L \times e}{l}$.

Le facteur géométrique $\alpha' = \frac{l}{L}$.

	3 D	2 D
Résistance	R [Ω]	R [Ω]
Résistivité	$\rho = \alpha \times R$ [Ωm]	$R_{\square} = R/\alpha'$ [Ω]
Conductance	$G = \frac{1}{R}$ [Ω^{-1}]	$G = \frac{1}{R}$ [Ω^{-1}]
Conductivité	$\sigma_{3D} = \frac{1}{\rho}$ [$\Omega^{-1} m^{-1}$]	$\sigma_{2D} = \frac{1}{R_{\square}}$ [Ω^{-1}]

Bibliographie

- [1] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [2] F. London and H. London, *The electromagnetic equations of the superconductor*, Proc. Roy. Soc. Lon. Ser. **149**, 0071 (1935).
- [3] V. Ginzburg and L. Landau, *On the theory of superconductivity*, *Zhu. Eks. Teo. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [5] L. P. Gorkov, *Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity*, Soviet Phys. JETP-Ussr **9**, 1364 (1959).
- [6] P. Anderson and P. Morel, *Generalized Bardeen-Cooper-Schrieffer states and proposed low-temperature phase of liquid He₃*, Phys. Rev. **123**, 1911 (1961).
- [7] R. Balian and N. Werthamer, *Superconductivity with pairs in a relative p wave*, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [8] F. Steglich *et al.*, *Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism : CeCu₂Si₂.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system*, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [10] D. Jerome, M. Ribault, and K. Bechgaard, *Organic Superconductors*, New Scientist **87**, 104 (1980).
- [11] L. N. Cooper, *Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas*, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [12] M. Cyrot, *Ginzburg-Landau theory for superconductors*, Rep. Prog. Phys. **36**, 103 (1973).
- [13] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov, *Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities*, Soviet Phys. JETP-Ussr **12**, 1243 (1961).
- [14] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, Mc graw hill ed. (, 1975).

-
- [15] A. I. Larkin and A. A. Varlamov, *Theory of fluctuations in superconductors*, Oxford university press ed. (, 2005).
- [16] P. W. Anderson, *Absence of diffusion in certain random lattices*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [17] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, *Scaling theory of localization- Absence of quantum diffusion in 2 dimensions*, Phys. Rev. Lett. **42**, 673 (1979).
- [18] G. J. Dolan and D. D. Osheroff, *Nonmetallic conduction in thin metal films at low temperatures*, Phys. Rev. Lett. **43**, 721 (1979).
- [19] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Theory of disordered metals in strongly doped semiconductors*, Zhu. Eks. Teo. Fiz. **77**, 1928 (1979).
- [20] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction*, Sol. St. Comm. **30**, 115 (1979).
- [21] S. Maekawa and H. Fukuyama, *Effects of localization on superconducting transition in two dimensional disordered-systems*, Phys. B & C **107**, 123 (1981).
- [22] S. Maekawa and H. Fukuyama, *Localization effects in two-dimensional superconductors*, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1380 (1982).
- [23] H. Takagi and Y. Kuroda, *Anderson localization and superconducting transition-temperature in two-dimensional systems*, Sol. St. Comm. **41**, 643 (1982).
- [24] A. Finkelstein, *Suppression of superconductivity in homogeneously disordered-systems*, Physica B **197**, 636 (1994).
- [25] P. J. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Addison-wesley ed. (, 1966).
- [26] W. J. Skocpol and M. Tinkham, *Fluctuations near Superconducting Phase-Transitions*, Rep. Prog. Phys. **38**, 1049 (1975).
- [27] V. L. Ginzburg, *Some remarks on phase transitions of the 2nd kind and the microscopic theory of ferroelectric materials*, Soviet Phys. : Sol. St. **2**, 1824 (1961).
- [28] L. N. Bulaevskii, V. L. Ginzburg, and A. A. Sobyenin, *Macroscopic theory of superconductors with small coherence length*, Phys. C **152**, 378 (1988).
- [29] J. M. Ziman, *Principles of the theory of Solids*, Cambridge up ed. (, 1972).
- [30] A. Schmid, *A time dependent Ginzburg-Landau equation and its application to problem of resistivity in mixed state*, Phys. Kond. Mat. **5**, 302 (1966).
- [31] E. Abrahams and T. Tsuneto, *Time variation of Ginzburg-Landau order parameter*, Phys. Rev. **152**, 416 (1966).

-
- [32] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini, and D. Shahar, *Continuous quantum phase transitions*, Rev. Mod. Phys. **69**, 315 (1997).
- [33] V. Privman, *Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems*, World scientific ed. (, 1990).
- [34] Y. Ando, G. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, and K. Kishio, *Logarithmic divergence of both inplane and out-of-plane normal state resistivity of superconducting $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ in the zero temperature limit*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4662 (1995).
- [35] A. Yazdani and A. Kapitulnik, *Superconducting-insulating transition in 2-dimensional α -MoGe thin-films*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3037 (1995).
- [36] S. Okuma, T. Terashima, and N. Kokubo, *Anomalous magnetoresistance near the superconductor-insulator transition in ultrathin films of α - Mo_xSi_{1-x}* , Phys. Rev. B **58**, 2816 (1998).
- [37] E. Bielejec and W. H. Wu, *Field-tuned superconductor-insulator transition with and without current bias*, Phys. Rev. Lett. **88**, 206802 (2002).
- [38] N. Markovic, C. Christiansen, A. M. Mack, W. H. Huber, and A. M. Goldman, *Superconductor-insulator transition in two dimensions*, Phys. Rev. B **60**, 4320 (1999).
- [39] M. P. A. Fisher, G. Grinstein, and S. M. Girvin, *Presence of Quantum Diffusion in 2 Dimensions - Universal Resistance at the Superconductor-Insulator Transition*, Phys. Rev. Lett. **64**, 587 (1990).
- [40] M. P. A. Fisher, P. B. Weichman, G. Grinstein, and D. S. Fisher, *Boson Localization and the Superfluid-Insulator Transition*, Phys. Rev. B **40**, 546 (1989).
- [41] M. P. A. Fisher and D. H. Lee, *Correspondence between Two-Dimensional Bosons and a Bulk Superconductor in a Magnetic-Field*, Phys. Rev. B **39**, 2756 (1989).
- [42] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C : Sol. St. Phys. **6**, 1180 (1973).
- [43] V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Superconductivity in bad metals*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3253 (1995).
- [44] A. Kapitulnik, N. Mason, S. A. Kivelson, and S. Chakravarty, *Effects of dissipation on quantum phase transitions*, Phys. Rev. B **63**, 125322 (2001).
- [45] A. Schmid, *Diamagnetic susceptibility at transition to superconducting state*, Phys. Rev. **180**, 527 (1969).
- [46] R. E. Prange, *Diamagnetic susceptibility at transition to superconducting state*, Phys. Rev. B **1**, 2349 (1970).

-
- [47] J. P. Gollub, M. R. Beasley, R. S. Newbower, and M. Tinkham, *Observation of Enhanced Diamagnetism above T_c in Indium Due to Thermodynamic Fluctuations*, Phys. Rev. Lett. **22**, 1288 (1969).
- [48] R. Doll, *Diamagnetic susceptibility of superconducting tin above T_c* , Phys. Lett. A **29**, 534 (1969).
- [49] J. P. Gollub, M. R. Beasley, Callarot, R., and M. Tinkham, *Fluctuation-induced diamagnetism above T_c in superconductors*, Phys. Rev. B **7**, 3039 (1973).
- [50] L. Aslamasov and A. I. Larkin, *Effect of fluctuations on properties of a superconductor above critical temperature*, Soviet Phys. Sol. St.,Ussr **10**, 875 (1968).
- [51] L. Aslamasov and A. I. Larkin, *Influence of fluctuation pairing of electrons on conductivity of normal metal*, Phys. Lett. A **26**, 238 (1968).
- [52] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. b. saunders company ed. (, 1976).
- [53] E. Abrahams and J. W. F. Woo, *Phenomenological theory of rounding of resistive transition of superconductors*, Phys. Lett. A **27**, 117 (1968).
- [54] A. Schmid, *Resistivity of a superconductor in its normal state*, Z. Phys. **215**, 210 (1968).
- [55] H. Schmidt, *Onset of superconductivity in the dependent Ginzburg-Landau theory*, Ann. Phys. **216**, 336 (1968).
- [56] R. A. Ferrell, J. Low Temp. Phys. **1**, 241 (1969).
- [57] R. E. Glover, *Ideal Resistive Transition of a Superconductor*, Phys. Lett. A **25**, 542 (1967).
- [58] R. E. Glover, *Superconducting fluctuation effects above transition temperature*, Physica **55**, 3 (1971).
- [59] M. Strongin, O. F. Kammerer, J. Crow, R. S. Thompson, and H. L. Fine, *Curie-Weiss behavior and fluctuation phenomena in resistive transitions of dirty superconductors*, Phys. Rev. Lett. **20**, 922 (1968).
- [60] R. O. Smith, B. Serin, and E. Abrahams, *Rounding of resistive transition in metallic lead films*, Phys. Lett. A **28**, 224 (1968).
- [61] K. Maki, *Critical Fluctuation of Order Parameter in a Superconductor .1.*, Prog. Theor. Phys. **40**, 193 (1968).
- [62] K. Maki, *Critical Fluctuation of Order Parameter in Type-2 Superconductors*, Prog. Theor. Phys. **39**, 897 (1968).
- [63] R. S. Thompson, *Microwave, flux flow, and fluctuation resistance of dirty Type-II superconductors*, Phys. Rev. B **1**, 327 (1970).

- [64] M. V. Ramallo, A. Pomar, and F. Vidal, *In-plane paraconductivity and fluctuation-induced magnetoconductivity in biperiodic layered superconductors : Application to $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **54**, 4341 (1996).
- [65] J. E. Crow, R. S. Thompson, M. A. Klenin, and A. K. Bhatnaga, *Divergent fluctuations in superconducting films*, Phys. Rev. Lett. **24**, 371 (1970).
- [66] Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, and S. Uchida, *Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* , Nature **406**, 486 (2000).
- [67] Y. Y. Wang *et al.*, *Onset of the vortexlike Nernst signal above T_c in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $Bi_2Sr_{2-y}LaCuO_6$* , Phys. Rev. B **64**, 224519 (2001).
- [68] Y. Y. Wang *et al.*, *High field phase diagram of cuprates derived from the Nernst effect*, Phys. Rev. Lett. **88**, 257003 (2002).
- [69] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics*, Springer ed. (, 2001).
- [70] K. Sugihara, *Thermomagnetic effects in Bismuth.2. Nernst-Ettingshausen effect*, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 362 (1969).
- [71] K. Behnia, M. A. Measson, and Y. Kopelevich, *Nernst effect in semimetals : The effective mass and the figure of merit*, Phys. Rev. Lett. **98**, 076603 (2007).
- [72] F. J. Blatt, *Theory of mobility of electrons in solids*, Sol. St. Phys. : Adv. Res. App. **4**, 199 (1957).
- [73] N. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Dover ed. (, 1958).
- [74] N. P. Ong, *Geometric interpretation of the weak-field hall conductivity in 2-dimensional metals with arbitrary Fermi-surface*, Phys. Rev. B **43**, 193 (1991).
- [75] E. H. Sondheimer, *The theory of the galvanomagnetic and thermomagnetic effect in metals*, Proc. Roy. Soc. Lon. Ser. **193**, 484 (1948).
- [76] K. Behnia *et al.*, *Giant Nernst effect in heavy-electron metals*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 446 (2007).
- [77] R. T. Delves, *Thermomagnetic effects in semiconductors and semimetals*, Rep. Prog. Phys. **28**, 249 (1965).
- [78] R. Bel, K. Behnia, and H. Berger, *Ambipolar Nernst effect in $NbSe_2$* , Phys. Rev. Lett. **91**, 066602 (2003).
- [79] H. C. Ri *et al.*, *Nernst, Seebeck, and Hall-effects in the mixed-state of $YBa_2Cu_3O_7$ and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+X}$ thin-films -a comparative-study*, Phys. Rev. B **50**, 3312 (1994).

-
- [80] B. D. Josephson, *Potential differences in mixed state of type 2 superconductors*, Phys. Lett. **16**, 242 (1965).
- [81] P. R. Solomon and F. A. Otter, *Thermomagnetics effects in superconductors*, Phys. Rev. **1**, 608 (1967).
- [82] R. P. Huebener and A. Seher, *Nernst effect and flux flow in superconductors. I. Niobium*, Phys. Rev. **181**, 701 (1969).
- [83] R. P. Huebener and A. Seher, *Nernst effect and flux flow in superconductors .2. Lead films*, Phys. Rev. **181**, 710 (1969).
- [84] J. Lowell, J. S. Munoz, and J. B. Sousa, *Transport properties of dirty type 2 superconductors in high magnetic fields*, Phys. Rev. **183**, 497 (1969).
- [85] P. W. Anderson, *Considerations on flow of superfluid helium*, Rev. Mod. Phys. **38**, 298 (1966).
- [86] C. Capan *et al.*, *Entropy of vortex cores near the superconductor-insulator transition in an underdoped cuprate*, Phys. Rev. Lett. **88**, 56601 (2002).
- [87] C. Caroli, P. G. Degennes, and J. Matricon, *Bound fermion states on a vortex line in a type-II superconductor*, Phys. Lett. **9**, 307 (1964).
- [88] C. Caroli and K. Maki, *Motion of vortex structure in type-2 superconductors in high magnetic field*, Phys. Rev. **1**, 591 (1967).
- [89] C. A. Marrache-Kikuchi, *Effets dimensionnels dans un système désordonné au voisinage des transitions métal isolant et supraconducteur-isolant*, PhD thesis, Université Paris Sud, 2006.
- [90] S. Marnieros, *Couches minces d'isolants d'Anderson. Application à la bolométrie à très basse température*, PhD thesis, Université Paris XI, 1999.
- [91] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, B. G. Orr, and A. M. Goldman, *Onset of superconductivity in ultrathin granular metal-films*, Phys. Rev. B **40**, 182 (1989).
- [92] J. L. Gilchris and J. C. Vallier, *Hall effect in superconducting niobium and alloys*, Phys. Rev. B **3**, 3878 (1971).
- [93] H. Leupold and H. Boorse, *Superconducting + Normal specific heats of single crystal of Niobium*, Phys. Rev. A **134**, 1322 (1964).
- [94] P. K. Hucknall *et al.*, *Detailed studies of the density of states of amorphous NbSi obtained by synchrotron radiation photoemission*, J. Phys. Cond. Matt. **4**, 1131 (1992).
- [95] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, A. I. Larkin, and D. E. Khmel'nitsky, *On the anomalous magnetoresistance in semiconductors*, Zhu. Eks. Teo. Fiz. **81**, 768 (1981).

-
- [96] V. F. Gantmakher, M. V. Golubkov, V. T. Dolgoplov, G. E. Tsydynzhapov, and A. A. Shashkin, *Scaling analysis of the magnetic field-tuned quantum transition in superconducting amorphous In-O films*, JETP Lett. **71**, 160 (2000).
- [97] A. F. Hebard and M. A. Paalanen, *Magnetic-Field-Tuned Superconductor-Insulator Transition in 2-Dimensional Films*, Phys. Rev. Lett. **65**, 927 (1990).
- [98] N. Markovic, C. Christiansen, A. Mack, and A. M. Goldman, *Superconductor-insulator transitions in 2D : The experimental situation*, Phys. Stat. Sol. B **218**, 221 (2000).
- [99] M. C. Cha and S. M. Girvin, *Universal conductivity in the boson hubbard-model in a magnetic-field*, Phys. Rev. B **49**, 9794 (1994).
- [100] J. Kisker and H. Rieger, *Bose-glass and Mott-insulator phase in the disordered boson Hubbard model*, Phys. Rev. B **55**, 11981 (1997).
- [101] A. M. Clogston, *Upper limit for the critical field in hard superconductors*, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [102] G. Deutscher, A. M. Goldman, and H. Micklitz, *Percolation-Localization crossover and depression of the superconducting transition temperature in films of metal-insulator mixtures*, Phys. Rev. B **31**, 1679 (1985).
- [103] A. I. Larkin and A. A. Varlamov, *The Physics of superconductors , Vol I : Conventional and High- T_c Superconductors*, Springer ed. (, 2003).
- [104] I. Ussishkin, *Superconducting fluctuations and the Nernst effect : A diagrammatic approach*, Phys. Rev. B **68**, 024517 (2003).
- [105] I. Ussishkin, S. L. Sondhi, and D. A. Huse, *Gaussian superconducting fluctuations, thermal transport, and the Nernst effect*, Phys. Rev. Lett. **89**, 287001 (2002).
- [106] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Theory of dynamic critical phenomena*, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
- [107] S. Ullah and A. T. Dorsey, *Effect of fluctuations on the transport-properties of Type-II superconductors in a magnetic field*, Phys. Rev. B **44**, 262 (1991).
- [108] K. Maki, *Thermomagnetic effects in dirty type 2 superconductors*, Phys. Rev. Lett. **21**, 1755 (1968).
- [109] C. Hu, *Heat current operator and transport entropy of vortices in type 2 superconductors*, Phys. Rev. B **13**, 4780 (1976).
- [110] K. Maki, *Correction*, Phys. Rev. B **43**, 13685 (1991).
- [111] N. R. Cooper, B. I. Halperin, and I. M. Ruzin, *Thermoelectric response of an interacting two-dimensional electron gas in a quantizing magnetic field*, Phys. Rev. B **55**, 2344 (1997).

-
- [112] K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock, and M. L. Roukes, *Measurement of the quantum of thermal conductance*, Nature **404**, 974 (2000).
- [113] A. Pourret *et al.*, *Observation of the Nernst signal generated by fluctuating Cooper pairs*, Nat. Phys. **2**, 683 (2006).
- [114] A. Pourret *et al.*, *Length scale for the superconducting Nernst signal above T_c in $Nb_{0.15}Si_{0.85}$* , Phys. Rev. B **74**, 214504 (2007).
- [115] M. Feigelman, *Private communication*.
- [116] A. Sergeev, M. Y. Reizer, and V. Mitin, *On the heat current in the magnetic field : Nernst-Ettingshausen effect above the superconducting transition*, cond-mat/0607662 (2006).
- [117] L. D. Landau, *The theory of a Fermi liquid*, Soviet Phys. JETP-USSR **3**, 920 (1957).
- [118] L. D. Landau, *Oscillations in a Fermi liquid*, Soviet Phys. JETP-USSR **5**, 101 (1957).
- [119] P. Nozières and D. Pines, *The theory of quantum liquids. 1. Normal Fermi liquids*, Addison-wesley ed. (, 1966).
- [120] G. Baym and C. Pethick, *The Physics of Liquid and Solid Helium, Vol. 2.* (, 1976).
- [121] N. Tsujii, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *Deviation from the Kadowaki-Woods relation in Yb-based intermediate-valence systems*, J. PHYS. Cond. Matt. **15**, 1993 (2003).
- [122] K. Kadowaki and S. Woods, *Universal Relationship of the resistivity and specific-heat in heavy fermion compounds*, Sol. Stat. Com. **58**, 507 (1986).
- [123] A. C. Anderson, R. E. Peterson, and J. E. Robichau, *Thermal and electrical conductivity of Ag and Pt*, Phys. Rev. Lett. **20**, 459 (1968).
- [124] H. OTT, O. MARTI, and F. HULLIGER, *LOW-TEMPERATURE THERMAL-CONDUCTIVITY OF CEA13*, SOLID STATE COMMUNICATIONS **49**, 1129 (1984).
- [125] J. M. Ziman, *Principles of the theory of Solids*, J. Magn. Magn. Mater. **63-4**, 300 (1972).
- [126] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in alloys and metals*, Taylor and francis, london ed. (, 1972).
- [127] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc **47**, 571 (1935).
- [128] R. Fletcher, N. S. Ho, and N. D. Manchest, *Residual resistivity and low temperature thermopower of Palladium-Hydrogen alloys*, J. Phys. C Solid. Stat. Phys. **3**, S59 (1970).

-
- [129] P. Coleman, *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VI*, American institute of physics ed. (, 2002).
- [130] J. Flouquet, *On the heavy fermion road*, Prog. Low. Temp. Phys. **15** (2005).
- [131] J. Lawrence and D. Mills, *Recent Progress in Heavy Fermion/Valence Fluctuation Physics : Introduction. Comments*, Cond. Mat. Phys. **15**, 163 (1991).
- [132] G. R. Stewart, *Heavy-fermion systems*, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- [133] J. Kondo, *Resistance minimum in dilute magnetic alloys*, Prog. The. Phys. **32**, 37 (1964).
- [134] G. Gruner and A. Zawadows, *Semiphenomenological model for resonances and charge neutrality in dilute magnetic alloys*, Sol. St. Com. **11**, 663 (1972).
- [135] B. Coqblin and J. R. Schrieffer, *Exchange interaction in alloys with Cerium impurities*, Phys. Rev. **185**, 847 (1969).
- [136] S. Doniach, *Kondo Lattice and weak antiferromagnetism*, Phys. B & C **91**, 231234 (1977).
- [137] M. T. Hutching, *Point charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*, Sol. Stat. Phys. **16**, 227 (1964).
- [138] D. Cox, *Quadrupolar Kondo effect in Uranium heavy electron materials*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1240 (1987).
- [139] W. Jeitschko and D. Braun, *LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃ type structure and isotopic lanthanoid transition metal polyphosphides*, Act. Crys.B **33**, 3401 (1977).
- [140] Y. Aoki, H. Sugawara, H. Harima, and H. Sato, *Novel Kondo behaviors realized in the filled skutterudite structure*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 209 (2005).
- [141] H. Sato *et al.*, *Exotic behaviours in the Pr-based filled skutterudites*, J. Phys. Cond. Matt. **15**, S2063 (2003).
- [142] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani, and T. Yagi, *Metal-insulator transition in PrRu₄P₁₂ with skutterudite structure*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3218 (1997).
- [143] H. Harima and K. Takegahara, *Fermi surface instability in Pr-based skutterudites*, Physica B Cond. Matt. **312**, 843 (2002).
- [144] M. B. Maple, *Strongly correlated electron phenomena in f-electron materials*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 222 (2005).
- [145] K. Kuwahara *et al.*, *Magnetic excitations in heavy-fermion superconductor PrOs₄Sb₁₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1438 (2004).
- [146] M. A. Measson *et al.*, *Nature of the double superconducting transition in PrOs₄Sb₁₂*, Physica B Cond. Matt. **378-80**, 56 (2006).
- [147] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase, *Crystal electric fields for cubic point groups*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1190 (2001).

- [148] Y. Aoki *et al.*, *Anomalous heavy-fermion and ordered states in the filled skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Phys. Rev. B **65**, 064446 (2002).
- [149] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, *Anomalous ordered phase in $4f(2)$ -based heavy electron $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* .
- [150] Y. Nakanishi *et al.*, *Unconventional emergence of elastic softening induced by magnetic fields in the unusual heavy-fermion compound $\text{PrFe}_4\text{R}_{12}$* , J. Phys. Cond. Matt. **14**, L715 (2002).
- [151] A. Kiss and P. Fazekas, *Quadrupolar interactions in Pr compounds : $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$* , J. Phys. Cond. Matt. **15**, S2109 (2003).
- [152] K. Iwasa *et al.*, *Magnetic excitations in the heavy-electron and antiferro-quadrupolar-ordering system $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Act. Phys. Pol. B **34**, 1117 (2003).
- [153] A. Kiss and Y. Kuramoto, *On the origin of multiple ordered phases in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2530 (2005).
- [154] H. Sato *et al.*, *Anomalous transport properties of $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$)*, Phys. Rev. B **62**, 15125 (2000).
- [155] M. S. Torikachvili *et al.*, *Low temperature properties of rare-earth and actinide iron phosphide compounds $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$, and $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$* , Phys. Rev. B **36**, 8660 (1987).
- [156] L. Hao *et al.*, *Antiferro-quadrupolar ordering of $4f$ -electron state in the filled skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Act. Phys. Pol. B **34**, 1113 (2003).
- [157] L. Keller *et al.*, *Structural and magnetic properties of $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$) studied by neutron diffraction*, J. All. Comp. **323**, 516 (2001).
- [158] S. H. Curnoe, H. Harima, K. Takegahara, and K. Ueda, *Structural phase transition and anti-quadrupolar ordering in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$* , Physica B Cond. Matt. **312**, 837 (2002).
- [159] K. Iwasa *et al.*, *Crystal-structure modulation in the anomalous low-temperature phase of $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Physica B Cond. Matt. **312**, 834 (2002).
- [160] J. Kikuchi and M. Takigawa, *unpublished*.
- [161] H. Sato *et al.*, *Novel electronic states realized in the filled skutterudites containing rare earth elements with more than one $4f$ -electrons*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 188 (2007).
- [162] H. Sato *et al.*, *Anomalous transport properties in the filled skutterudites*, J. Magn. Magn. Mater. **258**, 67 (2003).
- [163] E. Kuramochi *et al.*, *Magnetic field effect on the transport properties of the anomalous heavy fermion $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Act. Phys. Pol. B **34**, 1129 (2003).
- [164] T. Namiki, Y. Aoki, T. D. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, *Magnetic anisotropy of the heavy fermion state in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$* , Physica B Cond. Matt. **329**, 462 (2003).

-
- [165] T. Tayama, J. Custers, H. Sato, T. Sakakibara, and H. Sugawara, *New high-field ordered state in PrFeR₁₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3258 (2004).
- [166] T. Tayama *et al.*, *Effect of La impurities on the phase transitions in PrFe₄P₁₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 083702 (2007).
- [167] H. Hidaka *et al.*, *Metal-insulator transition under high pressure in PrFe₄P₁₂*, Physica B Cond. Matt. **359**, 886 (2005).
- [168] D. Kawana *et al.*, *Structural transformation on the pressure-induced metal-insulator transition in PrFe₄P₁₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113602 (2006).
- [169] A. Miyake, K. Shimizu, C. Sekine, K. Kihou, and I. Shirotnani, *Pressure-induced superconductivity in filled skutterudite PrRu₄P₁₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2370 (2004).
- [170] H. Sugawara *et al.*, *Exotic heavy-fermion state in the filled skutterudite PrFe₄P₁₂ uncovered by the de Haas-van Alphen effect*, Phys. Rev. B **66**, 134411 (2002).
- [171] A. Pourret *et al.*, *Drastic change in transport of entropy with quadrupolar ordering in PrFe₄P₁₂*, Phys. Rev. Lett. **96**, 176402 (2006).
- [172] K. Behnia *et al.*, *Thermal transport in the hidden-order state of URu₂Si₂*, Physical Review Letters **94**, 156405 (2005).
- [173] J. Paglione *et al.*, *Heat transport as a probe of electron scattering by spin fluctuations : The case of antiferromagnetic CeRhIn₅*, Phys. Rev. Lett. **94**, 216602 (2005).
- [174] A. Hiess *et al.*, *Transport properties of cenism at low-temperatures and high magnetic fields*, Physica B **199**, 437 (1994).
- [175] T. D. Matsuda *et al.*, *Specific-heat anomaly of metamagnetism on PrFe₄P₁₂ and UCoAl*, Physica B **281**, 220 (2000).
- [176] R. Bel *et al.*, *Giant Nernst effect in CeCoIn₅*, Phys. Rev. Lett. **92**, (2004).
- [177] I. Sheikin *et al.*, *Evidence for a new magnetic field scale in CeCoIn₅*, Phys. Rev. Lett. **96**, 077207 (2006).
- [178] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, *Thermoelectric materials : New approaches to an old problem*, Phys. Tod. **50**, 42 (1997).
- [179] S. R. Harutyunyan *et al.*, *Thermoelectric cooling at cryogenic temperatures*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2142 (2003).

Liste des publications relatives à ce travail de thèse

A. Pourret, H. Aubin, J. Lesueur, C. A. Marrache-Kikuchi, L. Berge, L. Dumoulin, K. Behnia *A length scale for the superconducting Nernst signal above T_c in $Nb_{0.15}Si_{0.85}$* arXiv :cond-mat/0701376, (2007)

A. Pourret, H. Aubin, J. Lesueur, C. Marrache-Kikuchi, L. Berge, L. Dumoulin, K. Behnia. *Observation of the Nernst signal generated by fluctuating Cooper pairs* Nature Physics, Vol. 2, **10**, pp.683-686, (2006)

A. Pourret, K. Behnia, D. Kikuchi, Y. Aoki, H. Sugawara, H. Sato, *Drastic change in transport of entropy with quadrupolar ordering in $PrFe_4P_{12}$* Physical Review Letters, Vol. 96, **17**, pp. 176402

H. Aubin, C. Marrache-Kikuchi, A. Pourret, K. Behnia, L. Berge, L. Dumoulin, *Magnetic-field-induced quantum superconductor-insulator transition in $Nb_{0.15}Si_{0.85}$* , Physical Review B, Vol. 73, **9**, (2006)

K. Behnia, R. Bel, A. Pourret, K. Izawa, J. FLouquet, Y. Nakajima, Y. Matsuda, D. Kikuchi, Y. Aoki, H. Sugawara, H. Sato *Giant Nernst Effect in heavy electron-metals* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310**, pp. 446, (2007)