# La supraconductivité

# Par

# Léa Chibani

Mémoire pour le Master 2 Agrégation

Ecole Normale Supérieure de Paris

12/04/2019

# Table des matières

$T_i$	able des matières	4			
1	La supraconductivité				
	1.1 Le phénomène de supraconductivité	,			
	1.2 Différentes origines de la supraconductivité				
	1.3 Supraconducteurs de type II	(			
	1.4 s-wave ou d-wave?	(			
2	Conductivité thermique appliquée aux supraconducteurs				
	2.1 La conductivité thermique	!			
	2.2 La loi de Wiedemann-Franz	1			

## 1 La supraconductivité

### 1.1 Le phénomène de supraconductivité

A l'heure où Clark Kent devient "Superman" dans les années 1900, le préfixe "super" est utilisé pour définir toutes sortes de nouveaux concepts techniques : superviser, supersonique, superpuissance. Puis les supermarchés, les superstars et même la superglue émanent de cette nouvelle tendance.

Alors, lorsqu'en 1911, le physicien Heike Kamerlingh Onnes découvre dans son laboratoire à Leiden un phénomène étrange à très basse température dans le comportement du Mercure, il a forcément crié "Suprageleider" en néerlandais. Puis traduit en anglais par "Superconductivity", Onnes devenant ainsi le "Superman" de la physique en découvrant un phénomène défiant les lois usuelles de l'électricité.

La supraconductivité est donc un état exotique de la matière. Elle apparait à très basse température et se manifeste par un effet électrique et magnétique. Lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi à très basse température, sa résistivité  $\rho$  chute brutalement à 0 et tout le champ magnétique traversant l'échantillon est expulsé, c'est l'effet Meissner. Ces effets se manifestent à une température précise nommée "température critique".

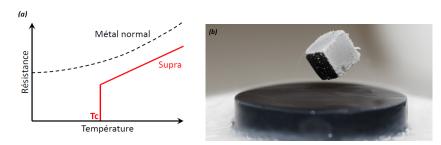


FIGURE 1 – (a) Schéma de la résistance électrique en fonction de la température pour un métal (courbe noire pointillée) et un matériau supraconducteur (rouge). Pour le cas supraconducteur, la résistivité chute jusqu'à la température critique  $T_c$  où elle s'annule brutalement. [?] (b) Effet Meissner : expulsion du champ magnétique induit dans l'aimant supraconducteur.

A ce jour, l'enjeu de la recherche actuelle sur la supraconductivité, est de comprendre d'où elle provient afin de pouvoir réaliser des matériaux supraconducteurs dont leur température critique  $T_c$  est égale à la température ambiante. En effet, les premiers

matériaux supraconducteurs ont des  $T_c$  extrêmement faibles ( $T_c < 20$ K), les rendant difficiles à exploiter pour des applications quotidiennes.

### 1.2 Différentes origines de la supraconductivité

La supraconductivité peut-être de différente nature dans un matériau supraconducteur : conventionnelle ou non-conventionnelle.

Cette propriété est déterminée par l'interaction à l'origine de la supraconductivité dans celui-ci. En effet, en dessous de la température critique  $T_c$ , les électrons s'apparient et forment des paires de Cooper, responsables de cet état exotique de la matière. Cet appariement est la solution de moindre énergie pour le supraconducteur. Cependant, il existerait plusieurs types d'appariement dont certains sont encore un enjeu de la recherche actuelle.

L'interaction à l'origine de la supraconductivité conventionnelle est totalement comprise : elle est décrite par la théorie BCS des trois physiciens Bardeen, Cooper et Schrieffer parue en 1957 (prix Nobel 1972). La force d'appariement de deux électrons dans un supraconducteur conventionnel a pour origine l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin : les phonons. En effet, le réseau cristallin est composé d'ions positifs plus lourds que les électrons. Leur temps  $\tau_{ions}$  de relaxation est supérieur à celui des électrons qui se déplacent dans le réseau. Ainsi, une distorsion du réseau apparait après le passage d'un premier électron puis attire le second. Ce second électron se couple alors au précédent (attraction supérieure à la répulsion Coulombienne).

Les paires de Cooper forment ce que l'on nomme un condensat de Bose-Einstein : état de la matière apparaissant à très basse température et qui permet à toutes les paires d'électrons de se placer dans le même état de plus basse énergie (condensat de Bose-Einstein). Enfin, la mécanique quantique prévoit ainsi l'existence d'un gap d'énergie  $\Delta$  isotrope dans la structure de bande des supraconducteurs qui s'ouvre pour  $T \leq T_c$ . La valeur du gap est l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper et donc supprimer la supraconductivité.

<u>Exemples de composés supraconducteurs conventionnels</u> : l'aluminium, le plomb, le mercure.

Les récentes découvertes de matériaux supraconducteurs ont suggéré un nouveau type de mécanisme d'appariement des électrons. En effet, en 1973 avant la découverte de nouveaux supraconducteurs à hautes températures critiques, le record de température de transition est de 23,2K dans le composé  $Nb_3Ge$ . Avec la théorie BCS, la communauté scientifique ne pensait donc pas pouvoir synthétiser des composés supraconducteurs avec une  $T_c$  supérieur à 30K; Température limitée par l'énergie de vibration du réseau cristallin et d'autres paramètres dont les variations à plus hautes températures ne permettent pas de garder l'état supraconducteur. C'est la découverte des deux

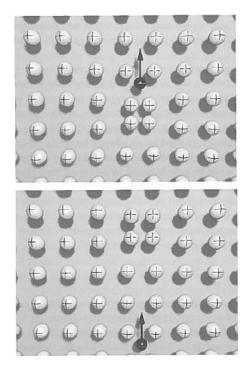


FIGURE 2 – Schéma de la déformation d'un réseau cristallin consitué d'ions positifs après le passage d'un électron. [?]

physiciens Georg Bednorz et Alex Müller en 1986 qui réanime le domaine de la supraconductivité. Dans les années 80, le groupe de recherche dont fait partie Alex Müller découvre une nouvelle structure cristalline appelée Perovskite (ABO<sub>3</sub> avec A,B deux métaux). C'est au début de l'année 1986 que les deux chercheurs découvrent que les structures perovskites à base de cuivre et d'oxygène sont de bons candidats à la supraconductivité. En 1986, ils synthétisent le cristal Ba-La-Cu-O possédant une température critique de 35K. L'année suivante, le composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> admet une température critique  $T_c$  de 93K. C'est la naissance des cuprates. Plusieurs familles de supraconducteurs non-conventionnels existent : les cuprates (à base de cuivre et d'oxygène), les pnictides ( à base d'oxyde de fer),les fermions lourds et les organiques (1981).

Le mécanisme d'appariement dans ces composés ne suit pas la théorie BCS et est encore mal compris. Par exemple, plusieurs expériences de diffractions de neutrons suggèrent que pour les fermions lourds, l'appariement des électrons est de nature magnétique : engendré par des magnons (fluctuations de spin).

Exemple de composés supraconducteurs non-conventionnels : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (cuprate), CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (fermion lourd), BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (pnictide)

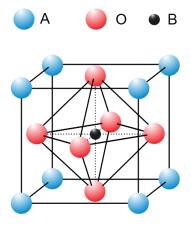


FIGURE 3 – La structure pérovskite découverte par Georg Bednorz et Alex Müller.

### 1.3 Supraconducteurs de type II

On a vu ci-dessus que la structure de bande des matériaux supraconducteurs admet un gap  $\Delta$  dont la valeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour briser les paires de Cooper, responsables de la supraconductivité. Cette énergie peut être électrique, magnétique, ou bien même thermique  $(k_BT)$ .

Le comportement des supraconducteurs sous l'effet d'un champ magnétique les classe en deux catégories :

#### -Supraconducteurs de type I:

l'échantillon dans son état supraconducteur expulse totalement le champ magnétique (effet Meissner). Lorsqu'il est soumis à une valeur de champ magnétique critique  $H_c$ , l'échantillon arrête brutalement d'être supraconducteur et retourne à son état normal.

#### -Supraconducteurs de type II :

l'échantillon dans son état supraconducteur expulse totalement le champ magnétique appliqué jusqu'à une première valeur de champ magnétique critique  $H_{c1}(T)$  dépendant de la température. A partir de cette valeur, des quanta de flux magnétique vont pénétrer à l'intérieur de l'échantillon supraconducteur : ce sont les vortex. Ces vortex sont constitués d'un coeur où le champ magnétique est maximum et la supraconductivité détruite, et autour duquel circulent des courants d'écrantage qui limitent le flux au quantum  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ . L'état de l'échantillon est alors mixte (état supraconducteur et normal). La transition vers l'état normal a lieu pour une valeur de champ magnétique critique  $H_{c2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)}$  : les coeurs de vortex se recouvrent totalement.

#### 1.4 s-wave ou d-wave?

Une fonction d'onde supraconductrice est décrite par une composante spatiale et une composante de spin. La composante de spin pour les paires de Cooper peut être

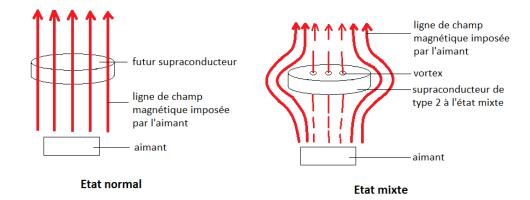


FIGURE 4 – Comportement d'un supraconducteur de type II sous l'effet d'un champ magnétique. Dans l'état normal, les lignes de champ magnétique traverse l'ensemble de la surface de l'échantillon. Dans la phase supraconductrice, entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , quelques lignes de champ magnétique traversent l'échantillon supraconducteur (l'effet Meissner n'est plus réalisé) formant des vortex.

un état singulet S=0 (les paires de Cooper ont des valeurs de spin opposées) ou un état triplet S=1 (les paires de Cooper ont les mêmes valeurs de spin). La composante spatiale est caractérisée par le moment orbital au sein de la paire d'électron de valeurs : l=0 (s), l=1 (p), l=2(d). Ces différentes valeurs se réfèrent à la géométrie des orbitales atomiques.

Un supraconducteur s-wave a pour composante de spin S=0 et l=0 (s) alors qu'un d-wave est un supraconducteur dont la composante de spin est la même mais l=2(d).

Plus précisément, chaque transition entre deux états différents est caractérisée par un paramètre d'ordre. La partie spatiale de ce paramètre d'ordre peut être décrite de façon simplifiée par la fonction :  $\sim \Delta(k) \exp i\phi(k)$  avec  $\Delta(k)$  l'amplitude du gap supraconducteur (énergie pour briser les paires de Cooper) et  $\phi(k)$  la phase du paramètre d'ordre, dépendant du vecteur d'onde k dans l'espace réciproque.

Dans cet espace réciproque, un gap supra conducteur s-wave est isotrope ; il n'y a pas de changement de signe dans la structure du gap au niveau de la surface de Fermi. La fonction  $\sim \Delta \exp i\phi$  reste constante dans toutes les directions car elle est indépendante du vecteur d'onde  $\overrightarrow{k}$ . Les états sont dits "gappés", non accessibles.

Un gap d-wave engendre une brisure de symétrie de rotation, en plus de la symétrie de jauge habituelle. Dans différentes régions de la zone de Brillouin, le paramètre d'ordre change de signe. Cette fonction dépend du vecteur d'onde  $\overrightarrow{k}$ . Ainsi, entre deux régions de signes opposés, l'amplitude du gap supraconducteur devient forcément nulle. La création de "noeuds" implique la présence d'une surface de Fermi dans la zone

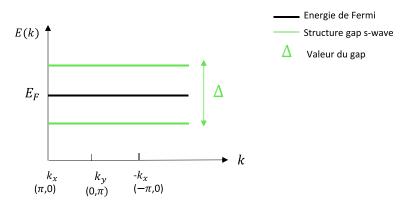


FIGURE 5 – Structure de bande en énergie d'un gap s-wave isotrope.

de Brillouin au niveau de laquelle le gap change de signe; C'est à dire des zones du gap supraconducteur où l'amplitude est nulle. L'appariement des paires de Cooper est aussi dépendant du vecteur d'onde  $\overrightarrow{k}$ . Les états de basses énergies sont alors accessibles.

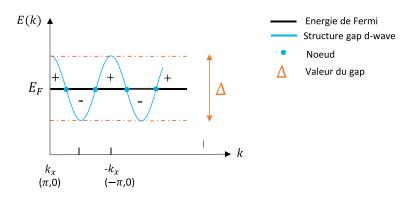


FIGURE 6 – Structure de bande en énergie d'un gap d-wave anisotrope.

Une des principales caractéristiques du couplage des électrons en paires de Cooper par fluctuaction de spin, est que le gap supraconducteur possède différents signes dans différentes zones de la surface de Fermi. Ceci entraîne donc l'apparition de noeuds comme défini ci-dessus.

# 2 Conductivité thermique appliquée aux supraconducteurs

Afin de vérifier le caractère d-wave ou s-wave d'un échantillon supraconducteur, on utilise les propriétés de transport thermique et électrique d'un supraconducteur. Un supraconducteur est un conducteur électrique parfait avec une résistance nulle. Thermiquement, un supraconducteur est isolant dans la limite des températures nulles.

### 2.1 La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau  $\kappa$  (tenseur exprimé en W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). désigne sa capacité à transmettre la chaleur. Lorsque l'échantillon est soumis à un gradient de température  $\nabla T$  (exprimé en K) sur une longueur L (exprimée en m), une densité de courant  $J_Q$  apparaît telle que :

$$J_Q = -\kappa \nabla T \tag{1}$$

Des mesures expérimentales permettent de déterminer la conductivité thermique longitudinale  $\kappa_{xx}(T, H)$ . La densité de courant correspond à la puissance thermique  $\dot{Q}$  traversant la surface wt de l'échantillon. Ainsi on obtient les équivalences suivantes (selon l'axe x):

$$J_{Qx} = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \tag{2}$$

$$J_{Qx} = \kappa_{xx} \frac{\Delta T}{L} \tag{3}$$

$$\frac{\dot{Q}}{wt} \simeq \kappa_{xx} \frac{\Delta T}{L} \tag{4}$$

$$\kappa_{xx} \simeq \frac{1}{\alpha} \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \tag{5}$$

La conductivité thermique est donc directement reliée à la puissance thermique (connue lors de la mesure), au gradient de température  $\Delta T$  et aux dimensions de l'échantillon par le facteur géométrique  $\alpha = \frac{wt}{l}$ .

Le transport de la chaleur dans un métal est réalisé par les électrons et les phonons. Lorsque l'on mesure expérimentalement la conductivité thermique d'un échantillon, il y a donc deux contributions :

$$\kappa = \kappa_{electrons} + \kappa_{phonons} \tag{6}$$

Ces deux contributions sont distinguables grâce à leur différente dépendance en température; En effet, d'après le modèle de Sommerfeld, la conductivité thermique  $\kappa$  est proportionnelle à la chaleur spécifique C de l'échantillon. Elle-même étant proportionnelle à la température telle que :

$$\kappa_{el} \propto C_{el} \propto T$$
(7)

$$\kappa_{ph} \propto C_{ph} \propto T^3$$
(8)

$$\frac{\kappa}{T} = A + BT^2 \tag{9}$$

Ainsi, l'ordonnée à l'origine  $\frac{\kappa_0}{T}$ =A (aussi appelée terme résiduel de l'état supraconducteur,  $\frac{\kappa_N}{T}$ =A' dans l'état normal) de l'équation (9), permet de déterminer la contribution électronique. Alors que la pente B donne celle venant des phonons.

#### 2.2 La loi de Wiedemann-Franz

La loi de Wiedemann Franz lie parfaitement à très basse température, dans l'état normal, la conductivité thermique  $\kappa$  et la conductivité électrique  $\sigma$  bien que ces deux phénomènes soient très différents. En effet, dans le cas de la conductivité thermique, l'électron transporte une énergie thermique qu'il peut perdre contrairement à la conductivité électrique où l'électron ne peut perdre sa charge. Cette loi s'exprime telle que :

$$\frac{\kappa}{T} = L_0 \sigma = \frac{L_0}{\rho} \tag{10}$$

avec  $L_0 = 24.4 \text{ mW.} \mu\Omega.\text{K}^{-2}$ , appelé nombre de Lorenz et  $\rho$  la résistivité électrique mesurée expérimentalement.

Un métal doit vérifier cette loi qui assure qu'un bon conducteur thermique est aussi un bon conducteur électrique.

Cependant, l'état supraconducteur ne respecte pas cette loi! En effet, un supraconducteur se révèle être un conducteur parfait ( résistance nulle) mais un isolant thermique. A très basse température, les seules particules responsables du transport électrique et thermiques sont les électrons. Or, dans l'état supraconducteur, ils sont appariés en paires de Cooper, ne pouvant transporter la chaleur. Les seules particules pouvant conduire la chaleur dans l'état supraconducteur sont les phonons (à haute température) et les électrons qui n'ont pas condensé (seulement une très faible fraction d'entre eux condense).

On a vu ci-dessus que l'énergie du gap correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour briser les paires de Cooper dans l'état supraconducteur. Certains gaps sont isotropes : il faut donc apporter de l'énergie (thermique/magnétique/électrique) au système pour briser ces paires d'électrons. D'autres gaps possèdent des nœuds (amplitude du gap nulle), preuve d'une présence d'électrons non-appariés sans aucun apport d'énergie. Ce type de gap possède alors des électrons disponibles pour le transport thermique même à température très basse  $T \to 0$  (présence de nœuds au niveau de la surface

de Fermi).

Ainsi, étudier la conductivité thermique  $\frac{\kappa}{T}$  en fonction de T à  $T \to 0$  permet de connaître la valeur du terme résiduel  $\frac{\kappa_0}{T}$  et de déterminer la présence de nœuds :

- $\frac{\kappa_0}{T}{=}0$  pour  $H,T\to\!0$  démontre l'absence d'électrons libres non appariés. Le gap est isotrope s-wave.
- $\frac{\kappa_0}{T} \neq 0$  pour  $H, T \rightarrow 0$  implique la présence de noeuds au niveau de la surface de Fermi et donc d'électrons libres non-appariés. Le gap est anisotrope d-wave.

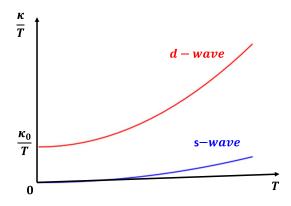


FIGURE 7 – Schéma de la conductivité thermique en fonction de la température. Seul un supaconducteur d-wave a une conductivité thermique non nulle à T=0. Aucune quasiparticule n'existe à T=0 pour un supraconducteur de type s-wave. La conductivité électronique est donc nulle.

# Conclusion

Les supraconducteurs constituent encore au jour d'aujourd'hui une énigme pour les chercheurs. Beaucoup de découvertes autour de ces matériaux requièrent un langage nouveau et une nouvelle approche conceptuelle afin de comprendre leur comportement et pourquoi pas, les intégrer dans notre quotidien.