

La supraconductivité : un condensat de physique*

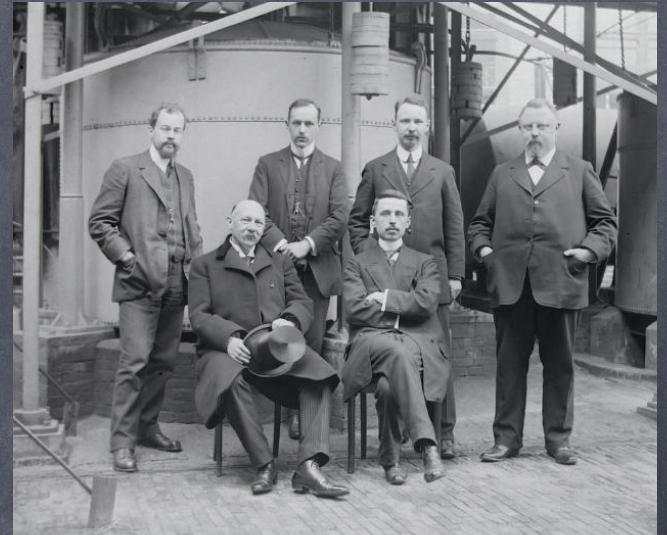
Thierry KLEIN
Université Grenoble - Alpes
Institut Néel, CNRS

100 ans d'HISTOIRE...

pour découvrir, caractériser et comprendre (un peu)
la supraconductivité

* d'après Philippe Mangin, Nancy

l'histoire commence avec la liquéfaction de l'hélium à Leiden en **1908**
par le groupe de
Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926, Prix Nobel 1913)



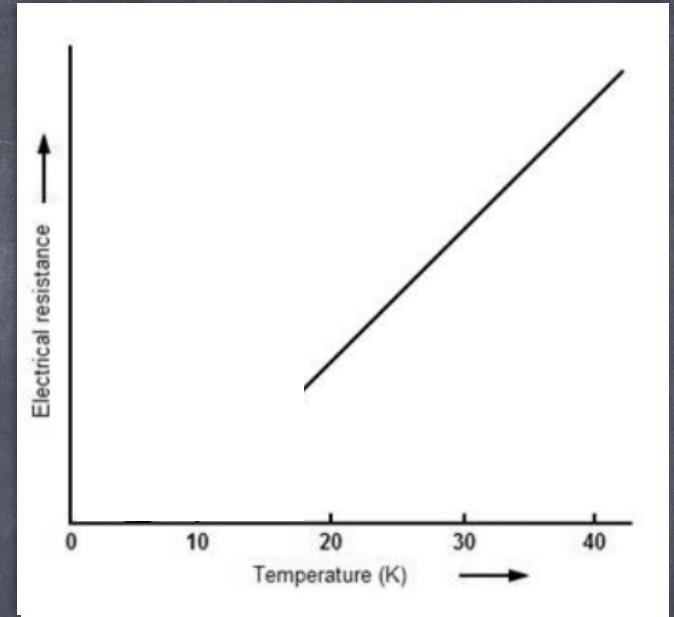
assisté de
Cornelis Dorsman,
en charge de la cryogénie

et son étudiant
Gilles Holst*,
en charge de la mesure

* « oublié » du prix Nobel mais fondateur des laboratoires de recherche de Philips

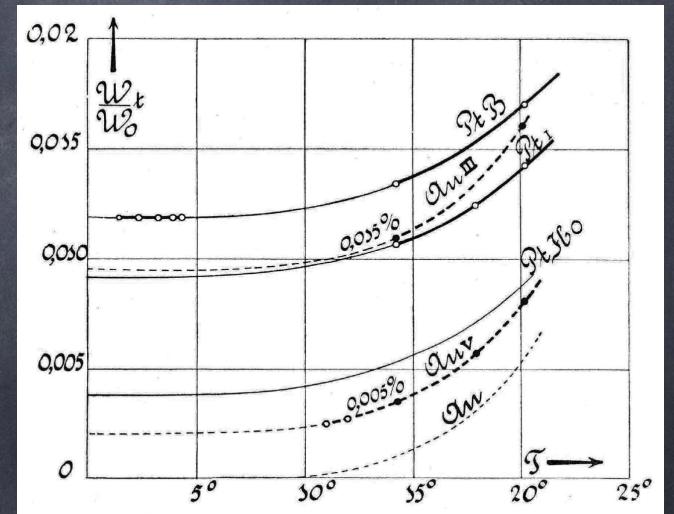
Au début du 20e siècle
la mécanique quantique est balbutiante et des
mesures de chaleur spécifique montrent une
décroissance inattendue à basse température.

une question majeure divise la communauté :
que devient la résistance électrique
lorsque T tend vers 0



Le 10 Décembre 1910,
le groupe montre que la résistance électrique de
Pt-B **sature** à basse température (option I)

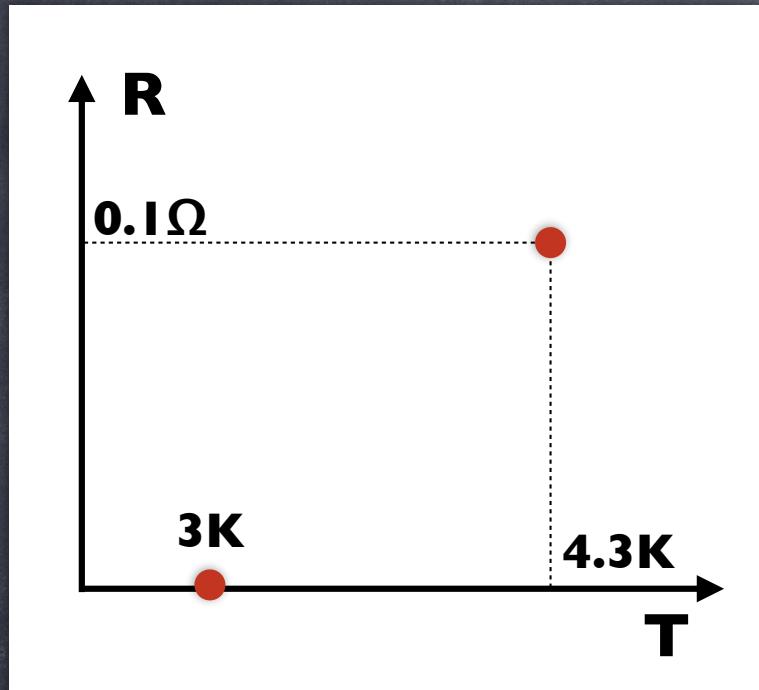
Pour étudier le rôle du désordre (tester l'option III)
il décide alors de mesurer un **métal plus pur** :
le mercure



Mais avant cela il doit **tester un nouveau dispositif cryogénique**,

et une nouvelle expérience est lancée le **8 Avril 1911**

l'échantillon de mercure est néanmoins monté « au cas ou »....



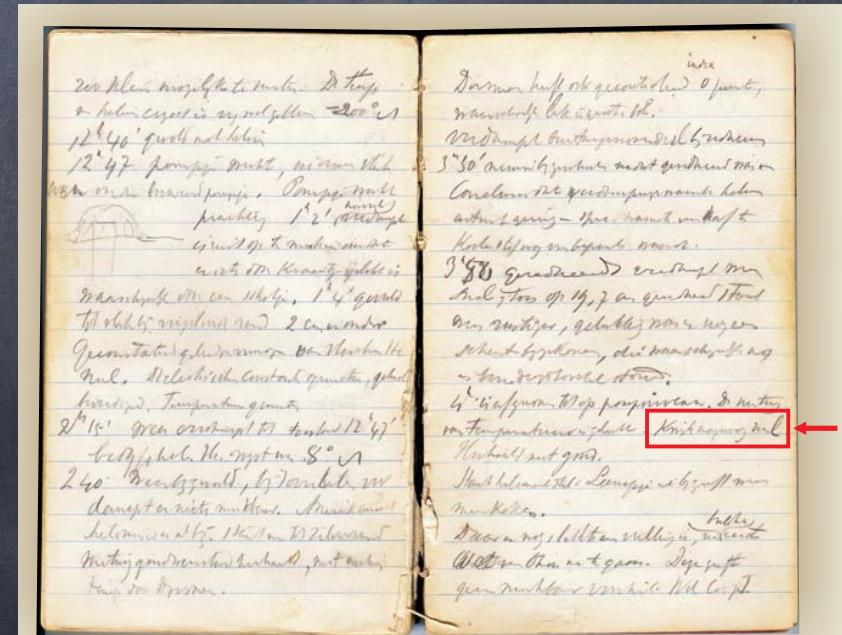
et Kammerlingh-Onnes note alors
sobrement dans son cahier de manip

kwiknagenoeg null
pratiquement nulle

le refroidissement est lancé à 7h*
et vers midi le cryostat est froid

une première mesure de R est effectuée à 4.3K

l'équipe poursuit ces tests et effectue
une seconde mesure à 3K (4h)



il venait de faire la première mesure de la **supraconductivité**
sans en mesurer réellement l'importance,
et l'équipe poursuit donc ces tests cryogéniques....

quelques heures plus tard, ils notent
que l'ébullition du bain d'hélium
cesse soudainement vers 2K

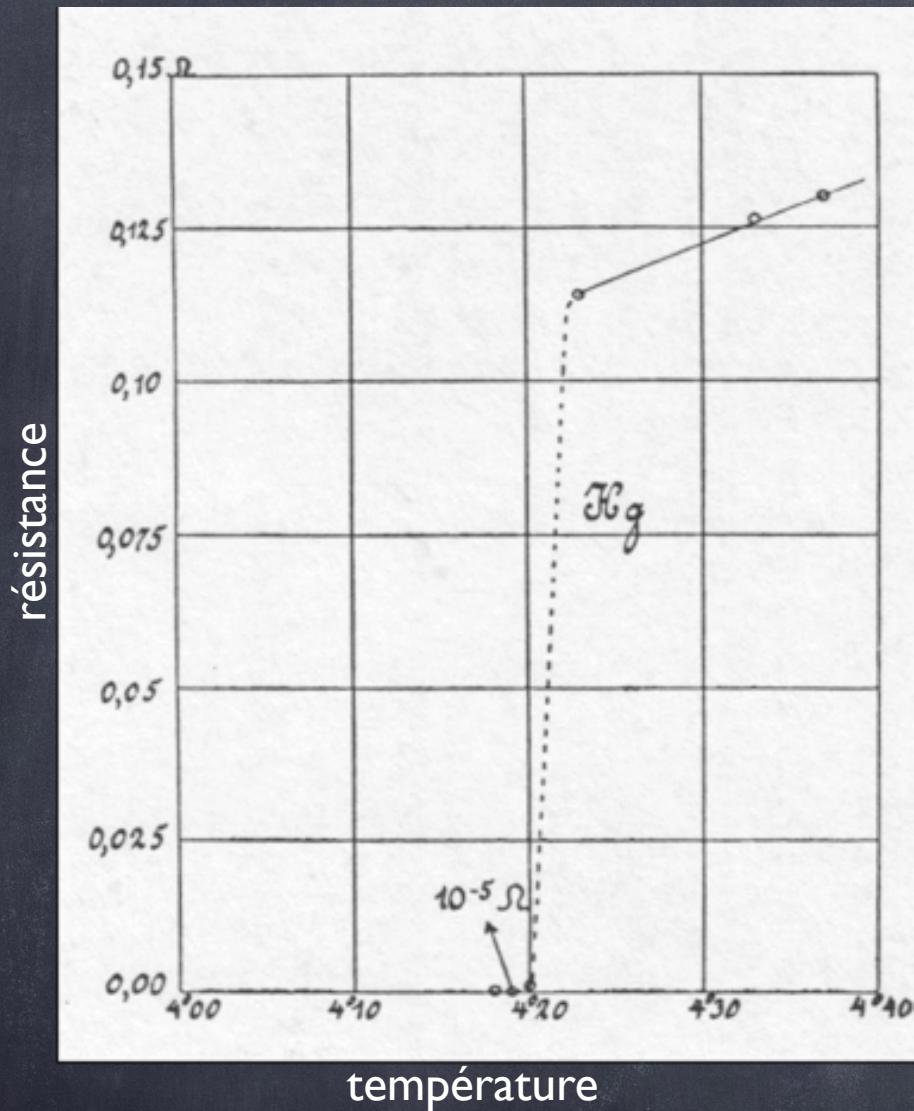
ils venaient d'observer la
transition superfluide de l'hélium

**Le même jour, ils firent donc non pas une mais
deux découvertes fondamentales !**

..... un peu par hasard



<https://www.youtube.com/watch?v=IRJKnblvbMg>



Une nouvelle mesure plus précise est effectuée le 26 Octobre 1911 et montre que

R chute brutalement à 4.2K
vers une valeur ~ 10000 x plus faible qu'à 4.3K

Mais Kamerlingh-Onnes reste convaincu que la résistance est non nulle...

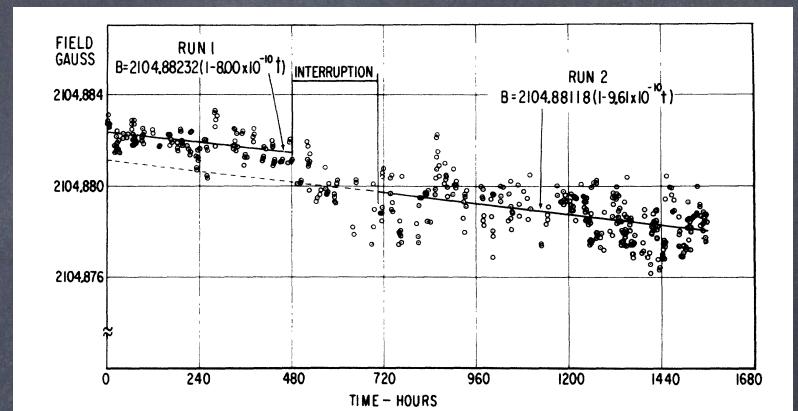
il réalise (en 1914) une boucle supraconductrice parcourue par un courant et tente de déterminer la décroissance du champ magnétique crée mais n'observe (en quelques heures) aucune variation perceptible...

20 ans plus tard, Files et Mills observent (dans NbZr) une décroissance de B de l'ordre de 0.0001% après 1000 heures

constante de temps $\tau \sim 100000$ ans

correspondant à une résistance $L/\tau \sim 10^{-15} \Omega$
très probablement liée à la résistance de bouclage

$\rho < 10^{-22} \Omega\text{cm}$ (cuivre $\sim 10^{-9} \Omega\text{cm}$)



et (même si c'est impossible à prouver expérimentalement)

R=0

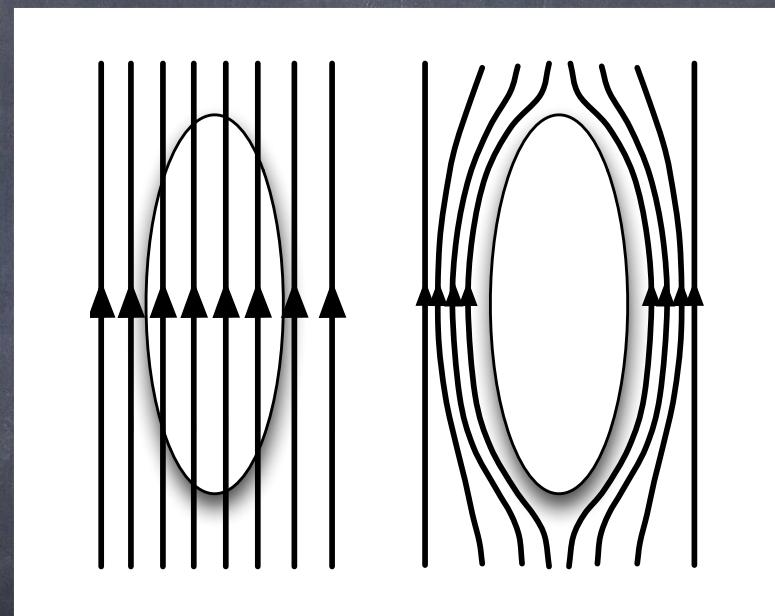
**Le courant supraconducteur peut circuler indéfiniment,
sans aucune perte, le mouvement est (probablement) perpétuel**

et en 1933

Walther Meissner (1882-1974) et Robert Ochsenfeld (1901-1933)
mettent en évidence l'**expulsion** totale du champ magnétique

$$\vec{B} = \vec{0}$$

sous certaines conditions...



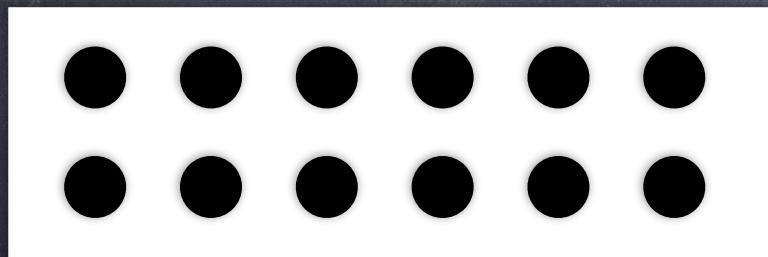
$T > T_c$

$T < T_c$

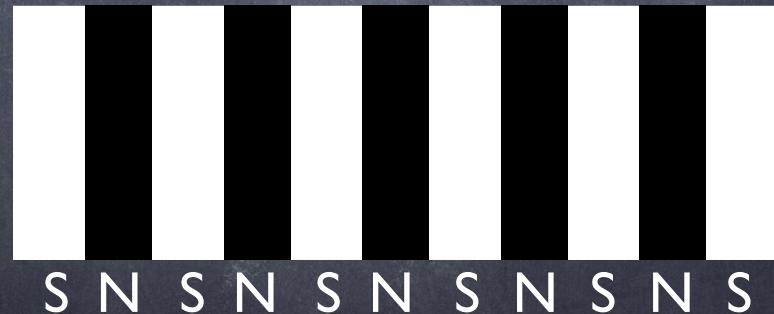
Lev Shubnikov (1901-1937) remarque en fait que dans certains composés **B** peut ne **pas être nul** et pourtant le matériau **reste supraconducteur** ($R=0$)

Alekseï Abrikosov
(1928-) prix Nobel 2003

prédit en 1957* l'existence de
tubes de champs
= **VORTEX**



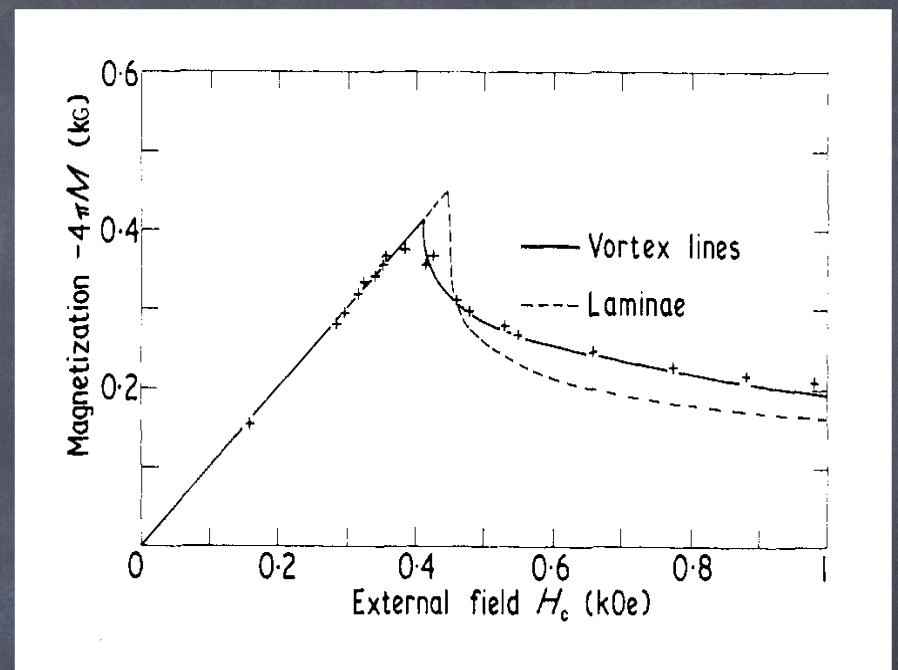
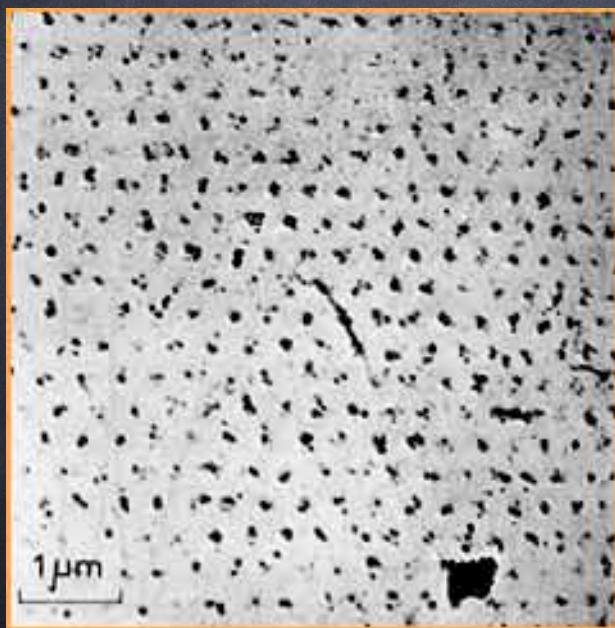
mais en 1961 à Grenoble
Bruce Bailey Goodman
propose une décomposition
alternative en
LAMELLES



* Abrikosov avait émis cette hypothèse dès 1952 mais face à la réticence de Landau, il retarda la diffusion de ces travaux

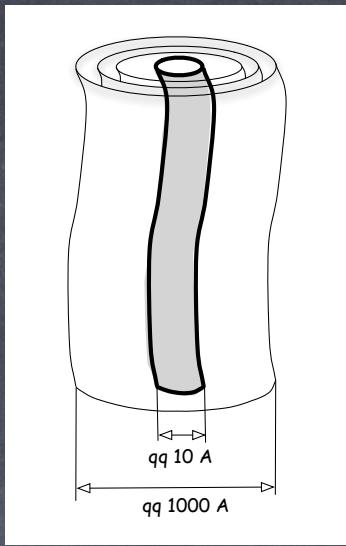
et si Goodman conclut en 1964

We conclude that although the theoretical arguments which indicate that the mixed state has a flux line structure rather than a laminar structure are extremely persuasive, there has not yet been performed an experiment which succeeds in distinguishing unambiguously between the two possibilities. The near-

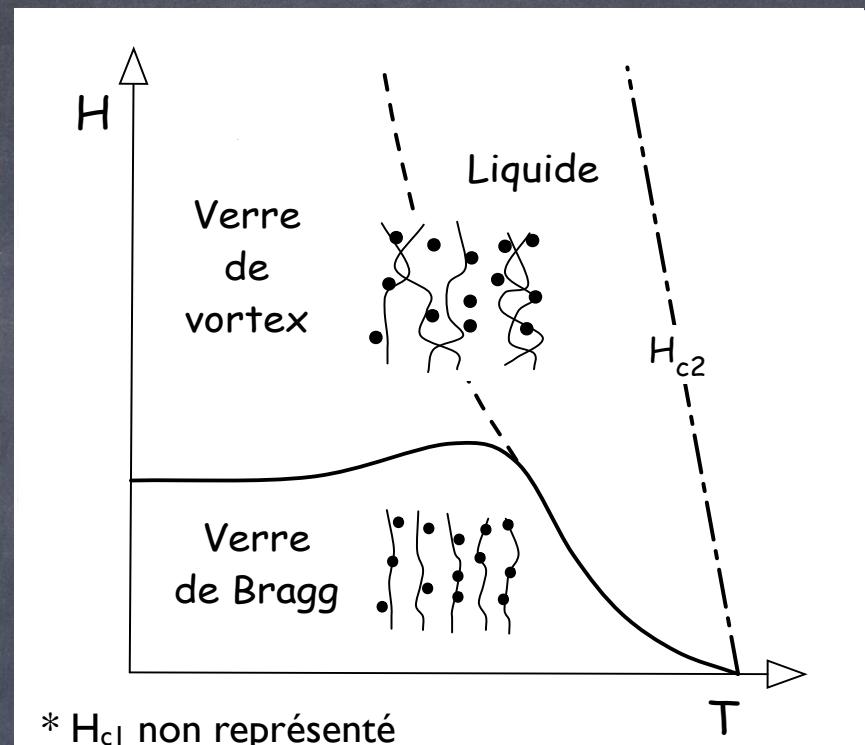


il montre finalement **LUI MEME** que la distribution en tubes est la bonne, en 1966

confirmée en 1967 par la première visualisation directe (décoration Bitter) des tubes de champs dans PbIn par U.Essman et H.Trauble



la taille du cœur défini
une longueur fondamentale :
longueur de cohérence (ξ)



les vortex ont une « rugosité » qui résulte d'un *compromis*
entre leur **élasticité** et la présence de **désordre**
 \iff aux lignes de front des feux de forêts ou aux vagues sur la plage

ils se distribuent alors dans le matériaux pour former
un nouvel état de la matière appelé verre de Bragg*

et ces lignes de taille **mésoscopique** peuvent se déplacer dans le matériau par **effet tunnel** !

enfin ils sont à l'origine du phénomène de lévitation dans les supraconducteurs



1934 : Fritz (1900-1954) et Heinz (1907-1970) London

montrent alors que dans un système non dissipatif ($R=0$) l'expulsion du champ obéit en fait à l'équation :

$$\vec{B}/\lambda^2 = -r\vec{\omega}[\mu_0 \vec{J}] \quad \lambda = \text{longueur de pénétration}$$

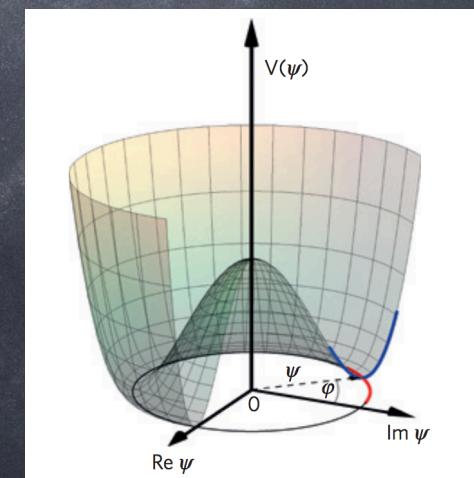
et $r\vec{\omega}[\vec{B}] = \mu_0 \vec{J}$ $\rightarrow \mu_0 \vec{J} = -[\vec{A} + \vec{\nabla}\chi]/\lambda^2$

1950 : Vitaly Ginzburg (1918-2009, prix Nobel 2003) et Lev Landau (1908-1968) établissent une théorie thermodynamique de la **transition de phases** basée sur l'existence d'un paramètre d'ordre **complexe**

et si la phase ϕ^* est *a priori* indéterminée

elle est **constante** dans tout le supraconducteur état quantique **MACROSCOPIQUE**

$$* \chi = \hbar\phi/q$$



Brisure (spontanée) de la symétrie de jauge électromagnétique [U(1)]

... et tout comme la brisure de la symétrie électro-faible confère une masse aux bosons W and Z, médiateur de l'interaction faible

cette brisure de la symétrie U(1) confère une **MASSE*** aux photons !

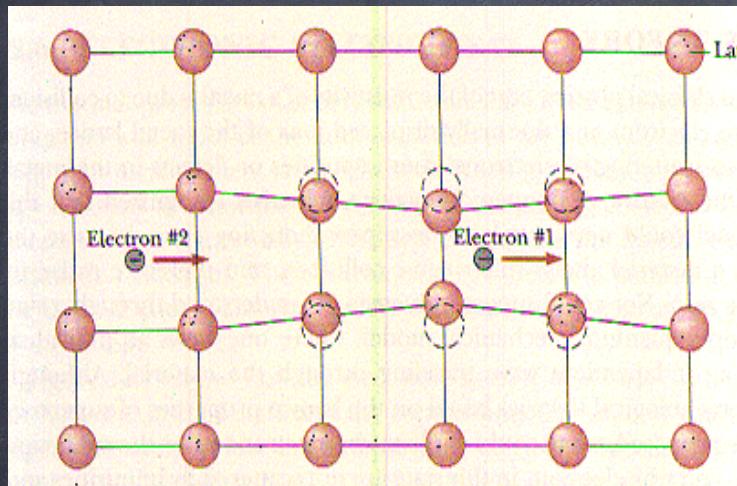
mécanisme de Higgs-Anderson

la mise en évidence du *boson de Higgs*
dans les supraconducteurs reste toutefois délicate...
car sauf cas particulier son énergie** est supérieure à l'énergie de condensation

$$* \ m = \frac{\hbar}{c\lambda} \quad ** \ m_H = \frac{\hbar}{c\xi}$$

Et enfin en 1957 :

John Bardeen (1908-1991), Leon Cooper (1930-), Robert Schrieffer (1931-) établissent une théorie microscopique montrant qu'un **condensat de paires** se forme du fait de l'interaction électrons-**phonons** (prix Nobel 1972)



$$H_{e-ph}^{(2)} = \sum_{k,q} \frac{|\langle k | V(q) | k - q \rangle|^2}{E_i(k) - E_f(k, q)}$$

en regroupant les termes de la somme*

« 2 par 2 » en **k et -k**

il s'avère que cette interaction est **attractive**

$$\sim -2V^2 / \hbar\omega_D$$

et en introduisant le **coefficent de couplage**

$$\lambda_{e-ph} \sim [g(E_F)] \times [2V^2 / \hbar\omega_D - U]$$



densité d'états

$$\rightarrow T_c \sim \omega_D \exp(-1/\lambda_{e-ph})$$

* théorie des perturbations au second ordre

La supraconductivité c'est donc :

un état **quantique macroscopique** dans lequel les
photons ont une masse et les **électrons s'attirent**
(pour former des paires) et peuvent circuler sans aucune perte
(mouvement perpétuel)

à la fin des années 50,
la supraconductivité semble néanmoins être parfaitement comprise

et au cours des deux décennies suivantes la recherche va se concentrer sur
la découverte de **nouveaux supraconducteurs**
dans les **éléments simples** tout d'abord
tous supraconducteurs **SAUF**
les métaux nobles (Cu,...) et les éléments magnétiques (Fe,Ni,...),

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *L'existence probable* des éléments supraconducteurs de température de transition extrêmement ... Note (*) de M. **BRUCE BAILEY GOODMAN**, transmise par M. Louis Néel.

CRAS, 1960

L'examen de la distribution statistique, parmi les éléments supraconducteurs, du paramètre $N(0)V$ de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer, laisse supposer qu'un certain nombre d'éléments supraconducteurs de température de transition extrêmement ... reste à découvrir.

5 éléments devraient avoir une T_c **inférieure** au mK !
mais supérieure au μK (restent à être découverts (je crois)...)

Mais la priorité reste néanmoins **d'augmenter** la température critique dans des **intermétalliques** de plus en plus complexes,
binaires

«Al5» : **A₃B [cubique]** : **23K** : **Nb₃Ge**
puis **ternaires** etc...

Phases de **Chevrel** : 15K dans PbMo₆S₈ (1971)

et hormis la découverte de certains composés **exotiques**
dichalcogénures : coexistence ODC/supraconductivité (2H-NbSe₂ - 1975)
fermions lourds (CeCu₂Si₂ - 1978)
supraconducteurs organiques (1979)

le sujet semblait clos*....

* et De Gennes tourna la page...

et Bernt Mathias* propose en 1976
6 règles **élémentaires** pour une recherche fructueuse
de nouveaux supraconducteurs

- high symmetry is good, cubic symmetry is best
- high density of electronic states is good
- stay away from oxygen
- stay away from insulators
- stay away from magnetism
- stay away from theorists

* éminent physicien (Bell Labs, UCSB), qui découvrit des 100aines de composés supraconducteurs

et toutes ces indications (de bon sens...) se sont avérées être
fausses !
(sauf peut-être la dernière...)

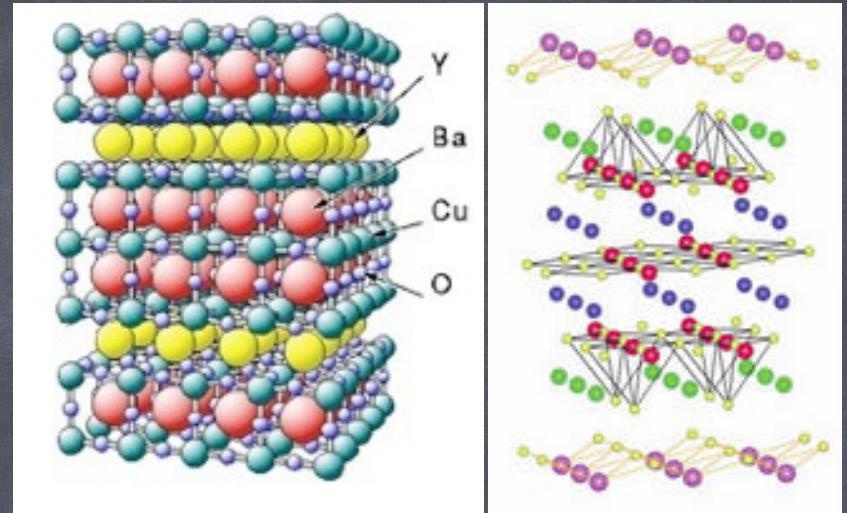
la supraconductivité 2.0 débute en 1986...
avec la découverte des supraconducteurs

à haute température critique

par

Johannes Bednorz (1950-) et Karl Muller (1928-)
(prix Nobel 1987)

- des systèmes très anisotropes
structure **lamellaire** : plan CuO supraconducteur séparé par des « réservoirs de charge » (dopage)
- ayant une densité d'états modeste isolants de Mott dopés, fortes corrélations faible densité superfluide ($\sim 1/100$ métal standard)
- des **OXIDES** : **Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x},....**
et même des **oxides de cuivre** alors que le cuivre n'est pas supraconducteur

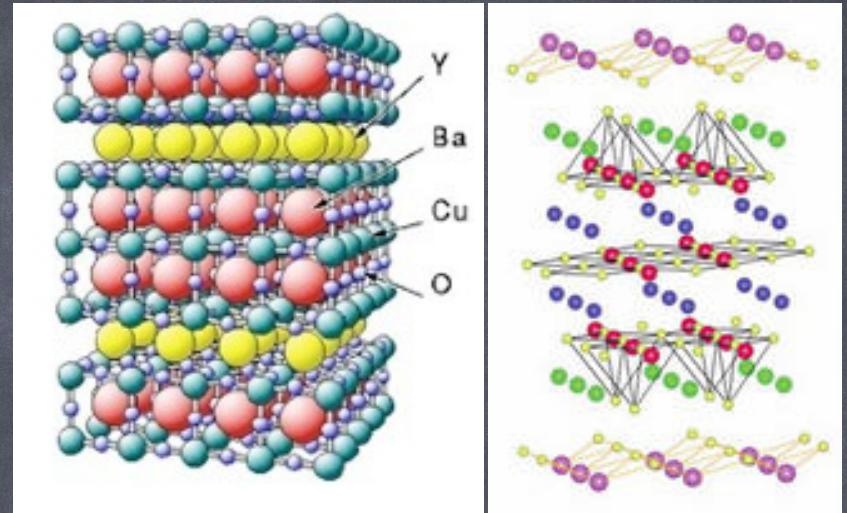


violent ainsi les trois premières règles de Mathias pour atteindre

T_c = 138K* dans Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8.3}

* et même 163K sous pression. Ce qui reste le record à ce jour car malgré 44 annonces de supraconductivité à température ambiante, aucune de ces annonces n'a été validée par la communauté....

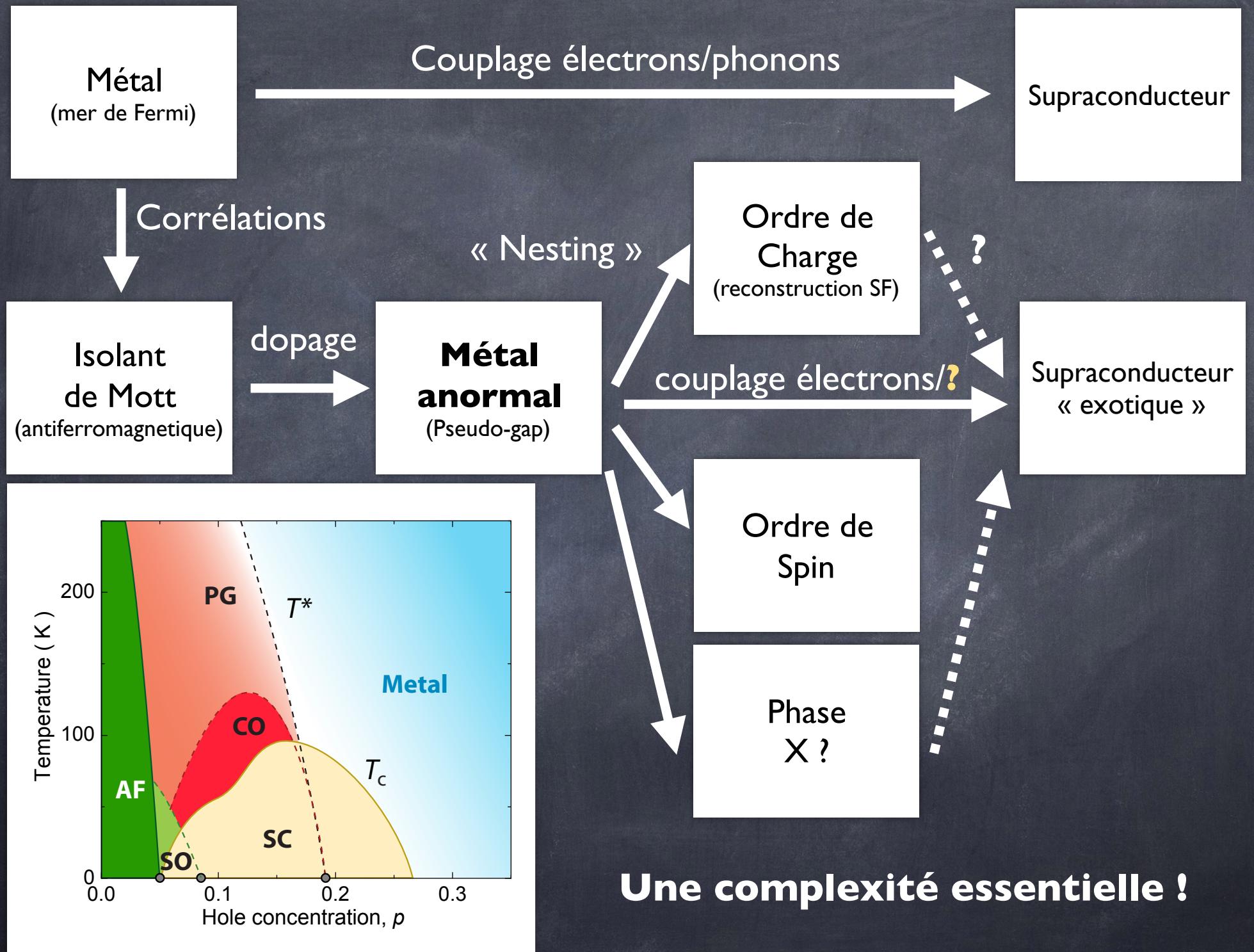
- des systèmes très anisotropes
structure **lamellaire** : plan CuO supraconducteur séparé par des « réservoirs de charge » (dopage)
- ayant une densité d'états modeste isolants de Mott dopés, fortes corrélations faible densité superfluide ($\sim 1/100$ métal standard)



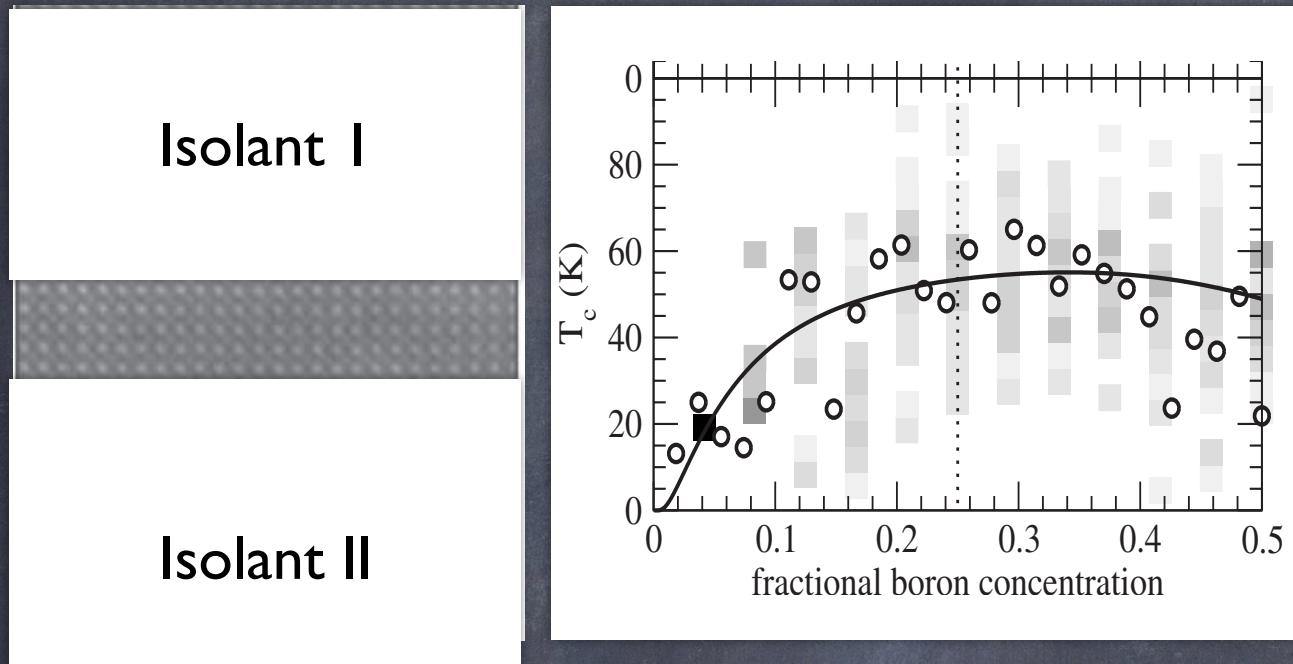
- des **OXIDES** : **Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x},....**
et même des **oxides de cuivre** alors que le cuivre n'est pas supraconducteur
- Ordre antiferromagnétique (faible dopage)
résonance excitations de spins
- Gap (paramètre d'ordre) **de symétrie d** ($\sim \cos(2\varphi)$)
brisure d'une seconde symétrie et existence d'un « **pseudogap** » au dessus de **T_c**

ces systèmes **NE PEUVENT PAS** être décrits par la théorie BCS

Le mécanisme de couplage conduisant à ces T_c reste très mal compris



Mathias avait également indiqué (4^{eme} règle) : *stay away from insulators*
mais lorsque 2 isolants sont mis en contact....



leur **interface**
peut devenir
supraconductrice !

Donc même le **diamant** (et le silicium) = meilleur isolant
⇒ « bon » supraconducteur lorsqu'il est dopé (au bore)

les calculs théoriques (ab initio) prédisent une
 $T_c \sim 60K$ pour ~25% de dopage !

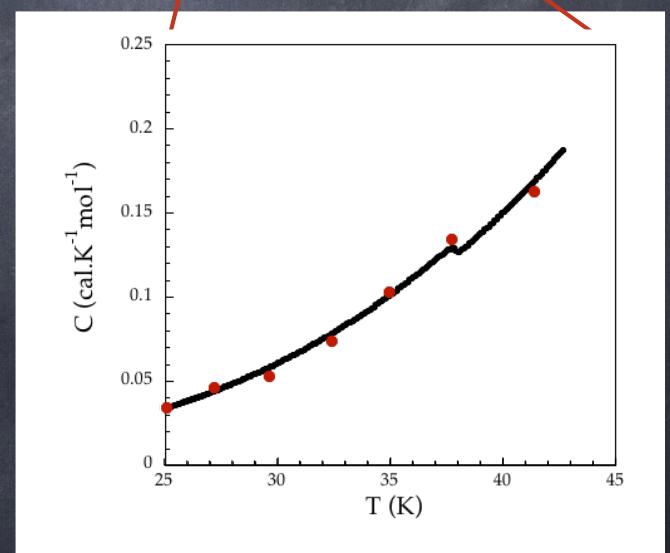
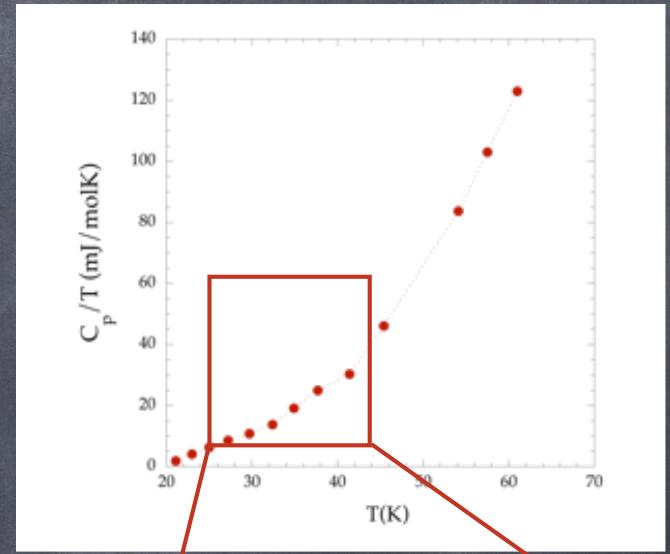
Malheureusement le dopage maximal obtenu (pour l'instant) est de
l'ordre de **3%** (conduisant néanmoins à **$T_c \sim 10K$**)

et de même **Li_{1-x}BC** , isolant pour $x=0$ devrait avoir une $T_c \sim 150\text{K}$ pour $x=0.5$ mais n'a jamais pu être synthétisé (jusqu'à présent...)

et en **1957** R.M. Swift and D.White
[J.Am. Chem. Soc.]
avaient publié une liste (pas de courbe) de la
chaleur spécifique de **MgB_2**

qui présentait un point « aberrant »
qui était passé totalement inaperçu...

... mais devient en **2001** la découverte
d'une supraconductivité* à **$T_c \sim 40\text{K}$**
dans un système conventionnel



* groupe du Pr. Akimitsu, 2001

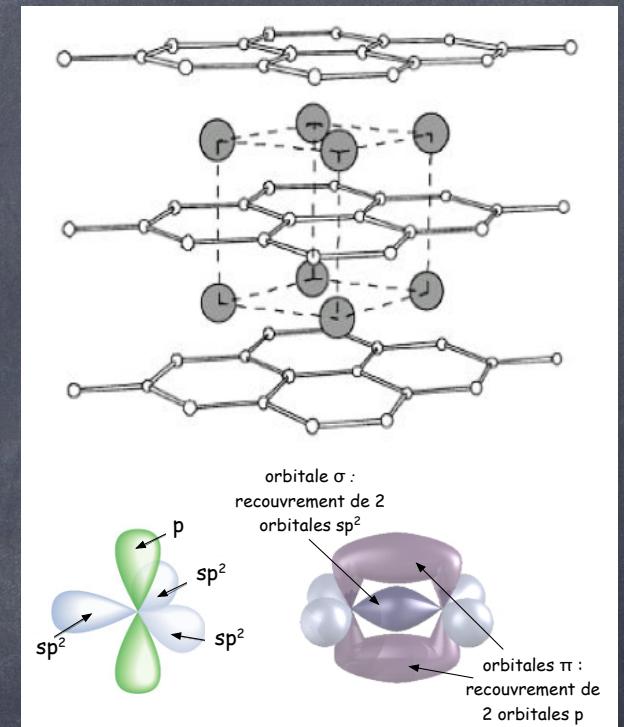
et de surcroit une supraconductivité dite "multi-gap"
deux supraconducteurs co-existent dans le même matériau !

B en **structure graphite** (hexagonal)

et la présence des ions Mg^{2+} entre les plans
remonte les liaisons **covalentes** σ au dessus de E_F

la conduction est alors assurée
par les liaisons π (p_z) et ces liaisons σ (sp^2)

↓ ↓
 $T_c \sim 10K$ $T_c \sim 40K$



Tout comme dans C:B, $Li_{1-x}BC$ (hypothétique) ou même Rb_3C_{60} ($T_c \sim 35K$)

la forte valeur de T_c est liée aux liaisons covalentes

Mais qu'en est-il de la 5^{eme} règle de Mathias : *stay away from magnetism*

elle a résisté jusqu'en **2006** : groupe du Pr. Hideo Hosono

Iron-Based Layered Superconductor : LaOFeP ($T_c \sim 6K$)

cette découverte reste néanmoins assez « confidentielle »

et en **2008** en remplaçant P par As ⇒ les **pniictides**

des **dizaines** de nouveaux composés ont vu le jour en quelques mois !

présentant des T_c étonnamment **hautes**

III : Li_{1-y}FeAs ~ 18K

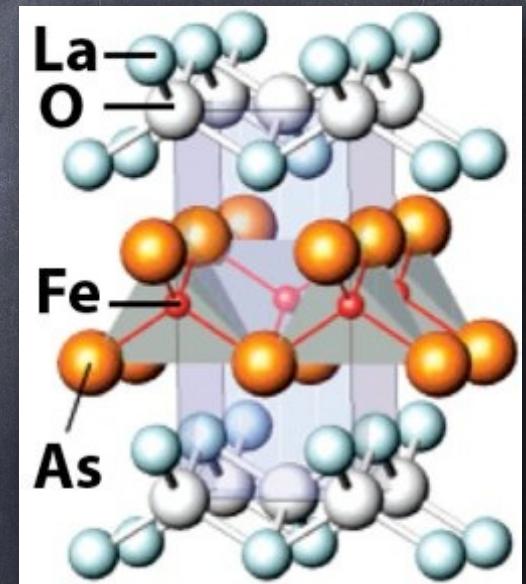
I22 : (Ba,K)Fe₂As₂ ~ 36K

IIII : Gd(O,F)FeAs ~ **54K**

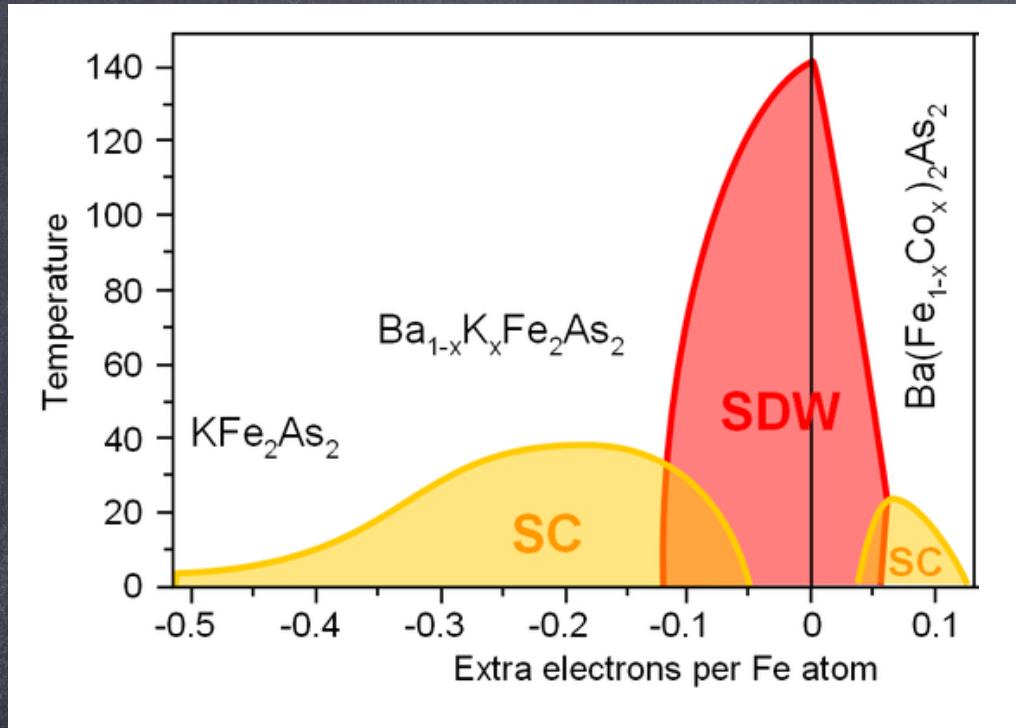
structure en feuillets = **blocs FeAs** (supraconducteurs)

Fe en coordination tétraédrique

séparés par des blocs réservoirs plus ou moins complexes



plutôt de « mauvais » métaux (faible densité superfluide) présentant un ordre magnétique : **onde de densité de spin**



et qui devient, comme pour les cuprates, supraconducteur lorsqu'on le dope

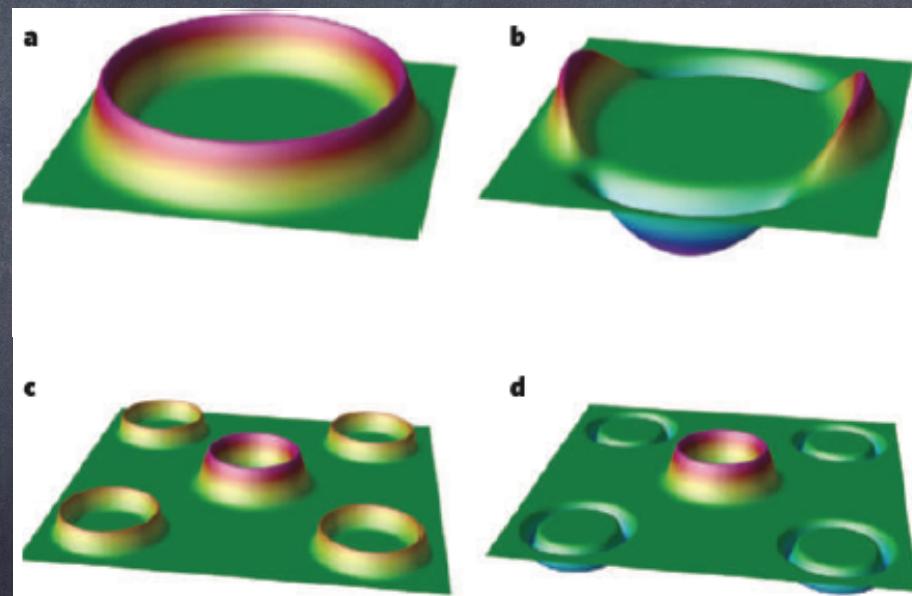
une famille très riche avec de nombreuses possibilités de dopage : en trous (Ba/K), en électrons (Fe/Co) ou même iso-électronique (Fe/Ru)

plutôt de « mauvais » métaux (faible densité superfluide) présentant un ordre magnétique : **onde de densité de spin**

à l'origine d'un mécanisme de couplage « exotique » très probablement basé sur les **fluctuations de spin**

Supraconducteur « traditionnel »
un paramètre d'ordre (gap) isotrope

MgB₂
deux paramètre d'ordre (gap) couplés, isotropes et de même signe, associés à deux nappes distinctes de la SF



Cuprates
un paramètre d'ordre (gap) changant de signe sur **la** SF

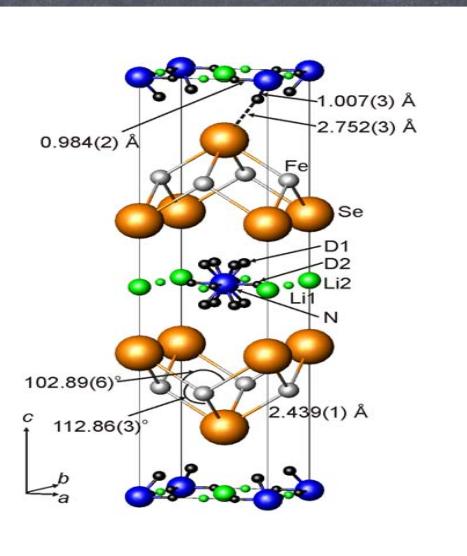
Pnictides
un paramètre d'ordre (gap) changant de signe entre les différentes nappes de la SF

quelques mots sur FeSe : phase II, pas de bloc réservoir (Se et non pas As)
une énergie de Fermi extrêmement basse : $T_c/T_F \sim 1/10$
 et même si $T_c < 8K^*$ c'est donc un système à très haute T_c

à noter.... $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2 \sim 43\text{K}$

Alcoholic beverages induce superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$

K Deguchi^{1,2,3}, Y Mizuguchi^{2,3}, Y Kawasaki^{1,2,3}, T Ozaki^{1,3},
 S Tsuda^{1,3}, T Yamaguchi^{1,3} and Y Takano^{1,2,3}

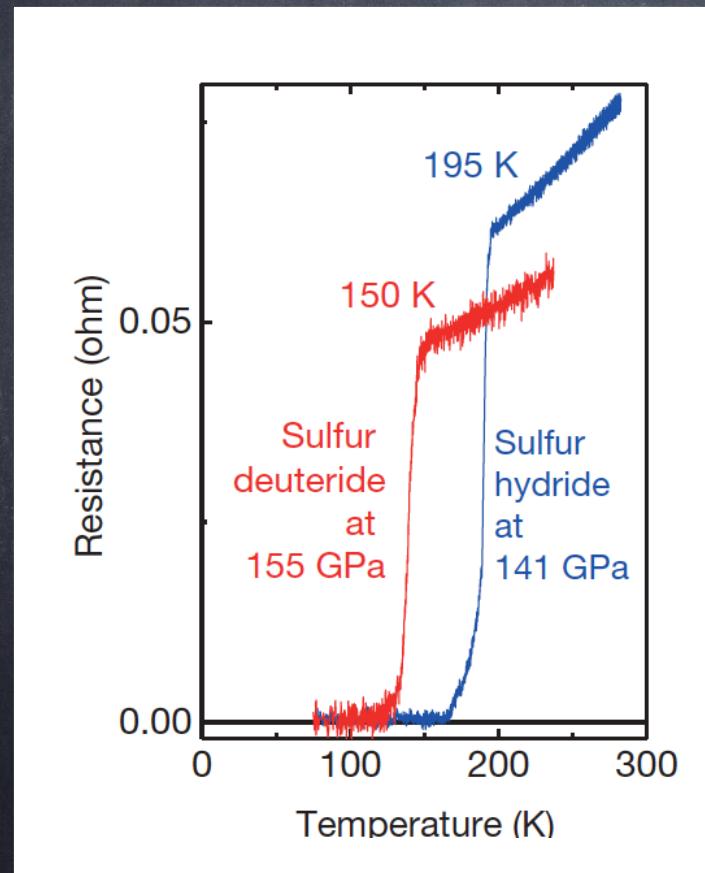


We found that hot alcoholic beverages were effective in inducing superconductivity in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$. Heating the $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ compound in various alcoholic beverages enhances the superconducting properties compared to a pure water–ethanol mixture as a control. Heating with red wine for 24 h leads to the largest shielding volume fraction of 62.4% and the highest zero resistivity temperature of 7.8 K. Some components present in alcoholic beverages, other than water and ethanol, have the ability to induce superconductivity in the $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$.

* $T_c \sim 100\text{K}$ lorsqu'il est déposé sous forme de monocouche (sur SrTiO_3)

et pour finir... la principale « piste » de supraconducteur à haute T_c est :
les éléments légers

et dans ce cas le graal est peut-être **l'hydrogène métallique**
peut-être supraconducteur à température ambiante mais en attendant....



Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system

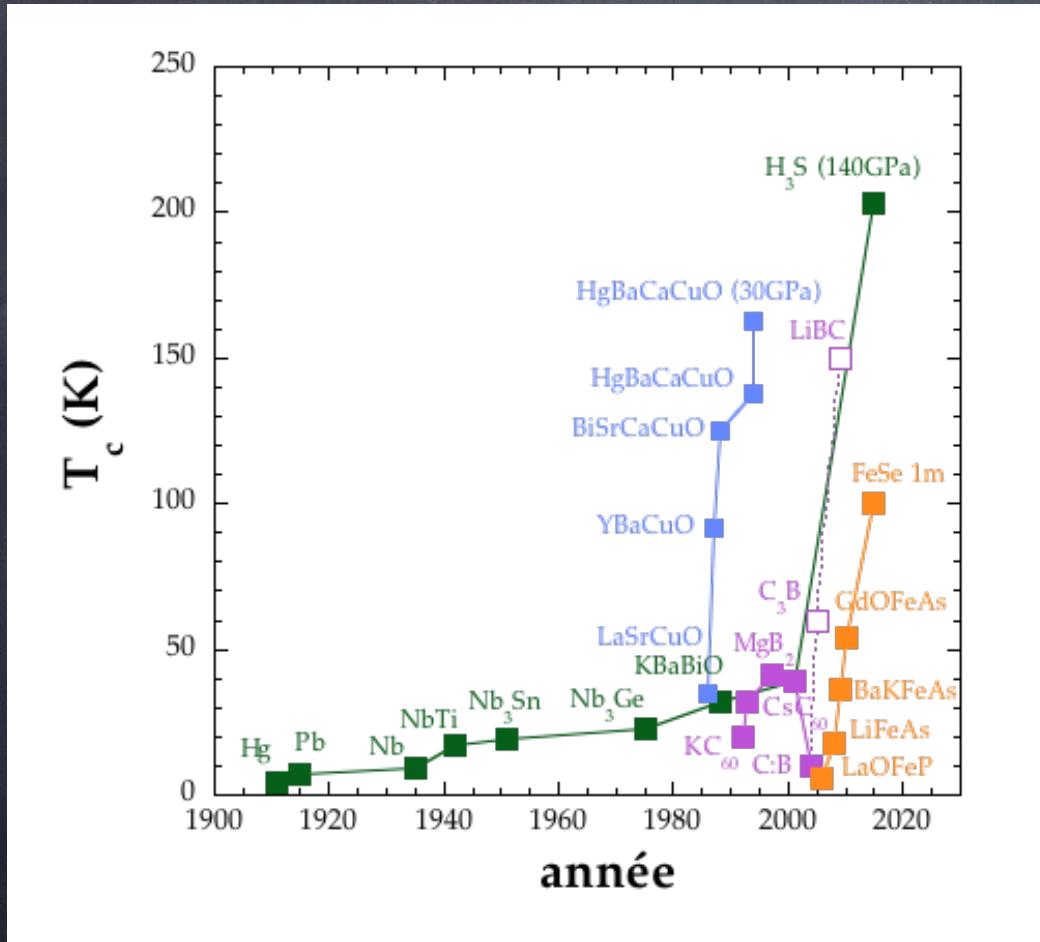
A. P. Drozdov^{1*}, M. I. Eremets^{1*}, I. A. Troyan¹, V. Ksenofontov² & S. I. Shylin² Nature, Septembre 2015



**record battu (et homologué)
mais à 140 GPa**

Une prédiction peu optimiste...

les supraconducteurs **conventionnels**
vers (peut-être) une supraconductivité
à température ambiante
dans les composés légers (**hydrogène**)



Non pas une mais quatre routes vers la supraconductivité à température ambiante...
et de nombreuses questions ouvertes !

les **cuprates** : un mécanisme de couplage toujours mystérieux, l'aventure continue (et passe par une meilleure compréhension de l'état normal)

les **isolants supraconducteurs**
systèmes **covalents**, interfaces
(et surfaces), systèmes désordonnés
(une transition toujours débattue) etc...

les supraconducteurs **magnétiques**
fermions lourds, **pniitures** (et autres
composés à base de fer) qui prouvent que
tout est possible

Pour finir
quelques mots sur quelques applications

- production de champs magnétiques intenses (IRM, CERN, ITER, MagLev)
 - détecteurs (Kinetic Inductance Detectors) : 100-200GHz (astrophysique)
 - Electrotechnique : limiteurs de courants, ligne $R=0$ (Long Island, 600MW-1km)
 - ...
-

Merci pour votre attention