

100 Ans de Découvertes en SUPRACONDUCTIVITE

Julien BOK

ESPCI-ParisTech

ESPCI 17 NOVEMBRE 2011

LA COURSE AUX BASSES TEMPERATURES

VERS LE ZERO ABSOLU

A la fin du XIXème siècle les physiciens ont introduit la notion de zéro absolu (Kelvin, Boltzmann, Gibbs,....).

La température absolue T représente l'énergie d'agitation moyenne des atomes et des molécules,

$E(\text{Joule}) = k_B T(\text{Kelvin})$, $k_B = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Au zéro absolu, tout se fige, les atomes ne bougent plus et on ne peut descendre plus bas.

$T(\text{Kelvin}) = t(\text{Celsius}) + 273,5$

LIQUEFACTION DES GAZ

C'est la première technique utilisée pour atteindre les basses températures.

Azote, N_2 , en 1877 (G. Claude) 77 K

Hydrogène, H_2 , en 1898 (Dewar) 20 K

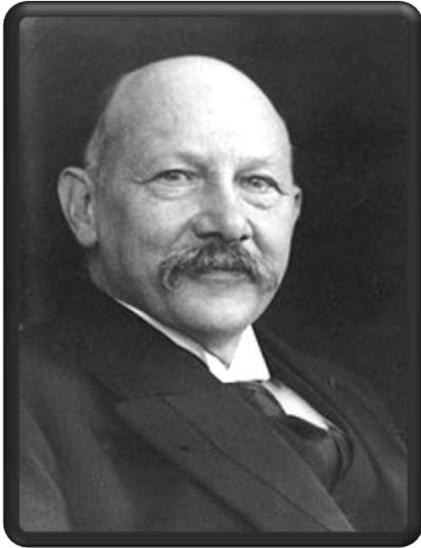
Helium, He, en 1908 (K. Onnes) 4 K

Aujourd'hui on atteint le microkelvin par refroidissement laser des atomes (C. Cohen-Tannoudji).



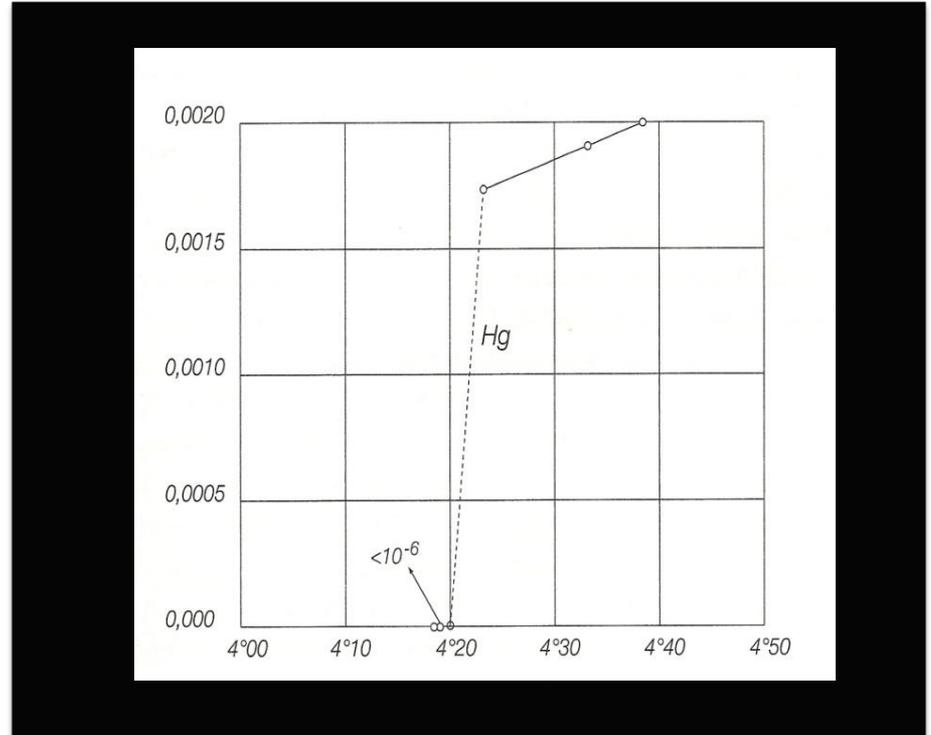
H.K. Onnes (à droite) et G.J. Flim (à gauche), le chef du laboratoire de cryogénie, devant le liquéfacteur d'hélium à l'université de Leyde en 1908.

La résistance nulle est mesurée par Heike Kamerlingh Onnes et Gilles Holst le 8 avril 1911 à Leyden



(21 septembre 1853 – 21 février 1926)
Nobel 1913

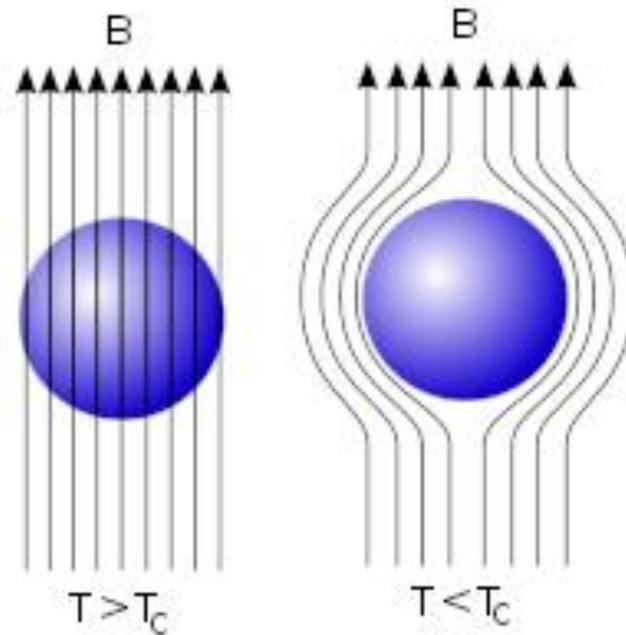
**DOOR METEN
TOT WETEN**



K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ.

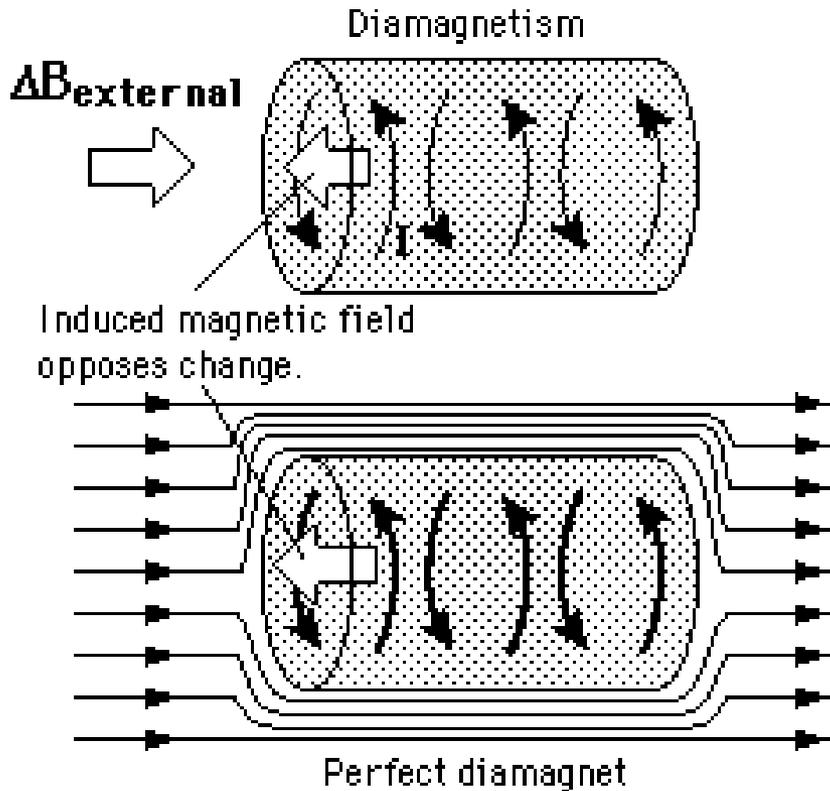
Effet Meissner

Expulsion du champ magnétique



Les physiciens allemands [Walther Meissner](#) et [Robert Ochsenfeld](#) découvrent le phénomène en 1933.

Perfect Diamagnetism



A conductor will oppose any change in externally applied magnetic field. Circulating currents will be induced to oppose the buildup of magnetic field in the conductor ([Lenz's law](#)). In a solid material, this is called [diamagnetism](#), and a perfect conductor would be a perfect diamagnet. That is, induced currents in it would meet no resistance, so they would persist in whatever magnitude necessary to perfectly cancel the external field change. A [superconductor](#) is a perfect diamagnet, but there is more than this involved in the [Meissner effect](#).

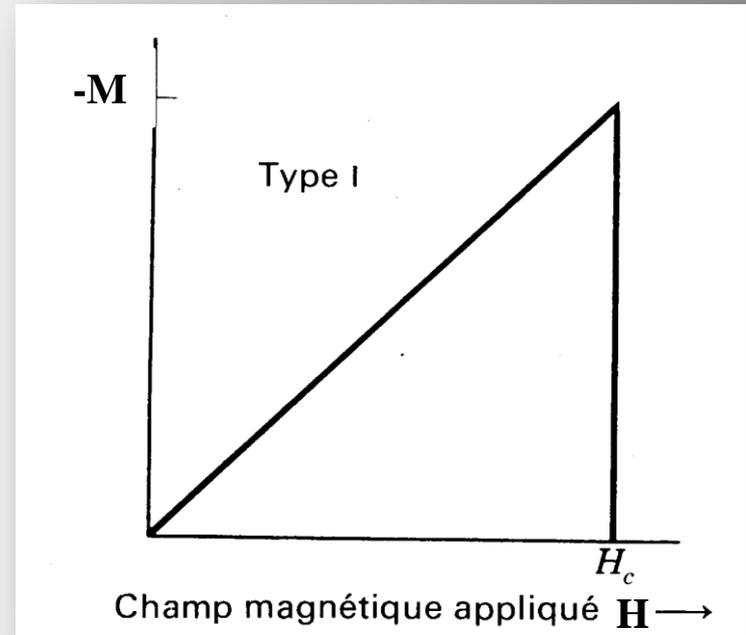
- **Expulsion du champ magnétique**

W. Meissner and R. O. Ochsenfeld, *Naturwiss* 21, 787 (1933)

$$\mathbf{B} = \mu_0 [\mathbf{H} + \mathbf{M}] = 0 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} T < T_c \\ H < H_c \end{cases}$$

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

$\chi = -1$ diamagnétique parfait

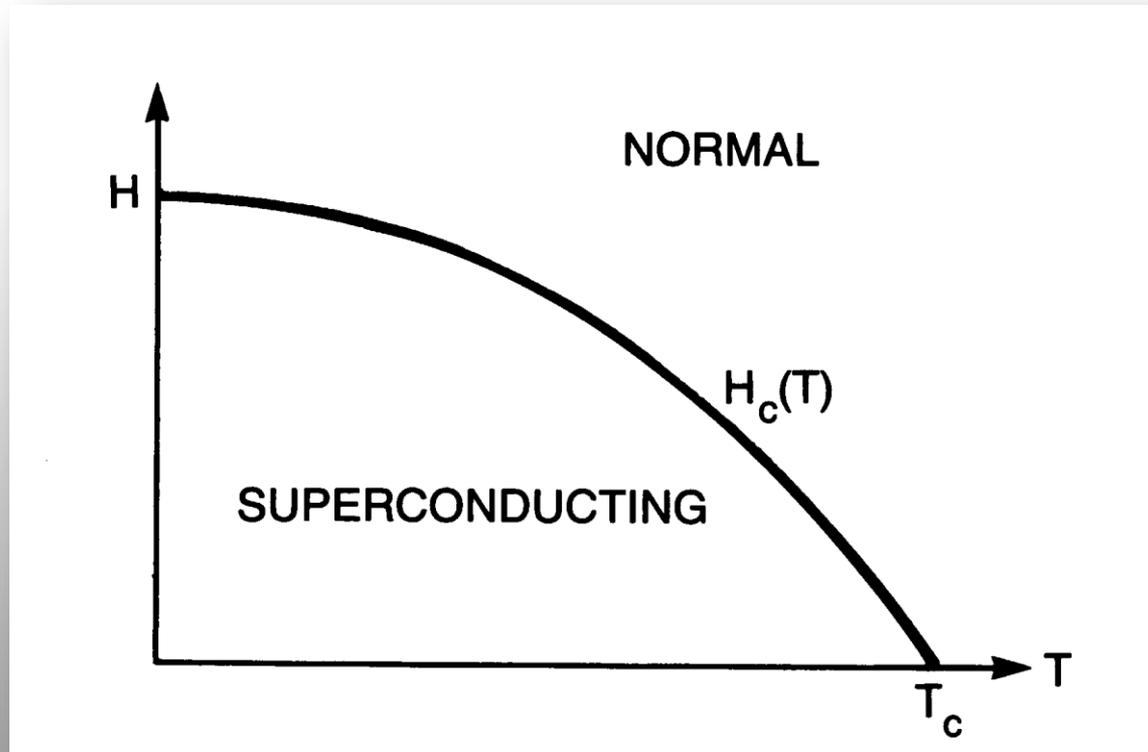


H_c de l'ordre
de quelques centaines de Gauss

Supraconducteurs de type I

$$H_C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ T pour Pb}$$

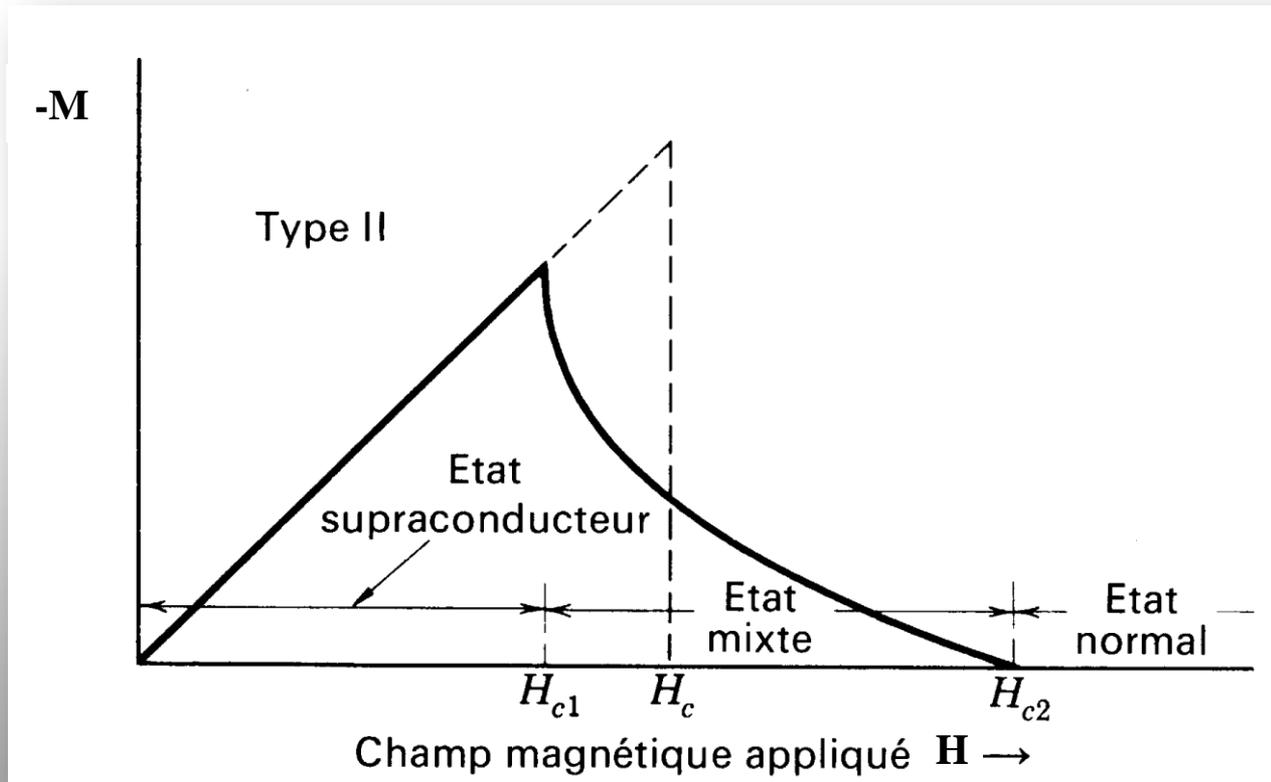
H_C décroît avec la température, on peut tracer un diagramme de phase



Supraconducteurs de type II

Shubnikov (1930)

exemple: NbTi , à $T = 0$ K , $H_{c1} = 0.02$ T , $H_{c2} = 14$ T



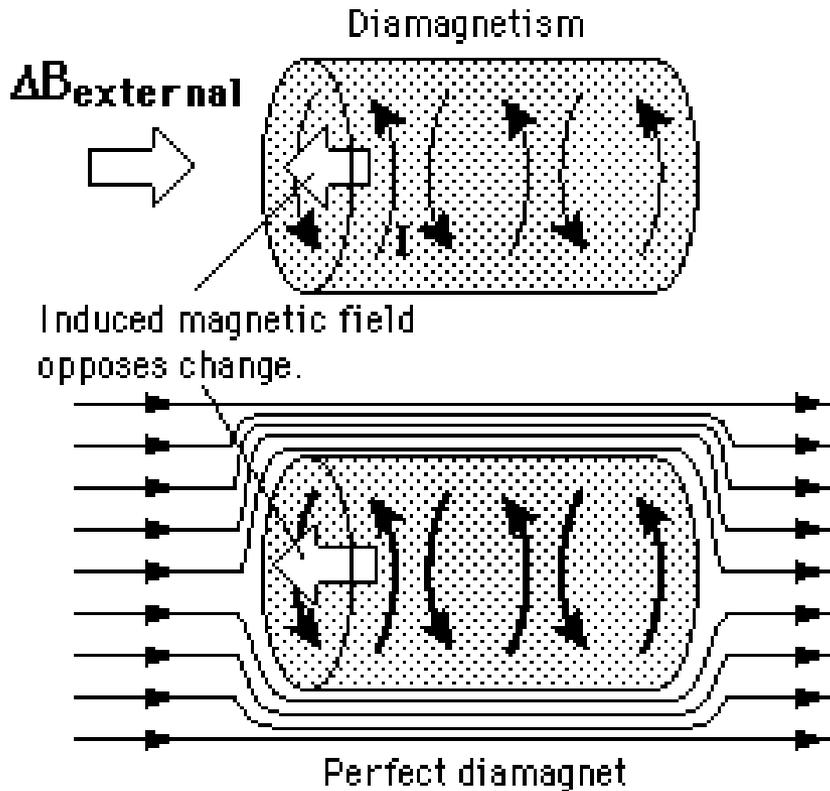
MODELES PHENOMENOLOGIQUES

LONDON – GINZBURG - LANDAU

Fritz London (1935); Lev Landau et Vitaly Ginzburg (1940). London applique les lois de l'hydrodynamique. Il considère que les électrons dans le supraconducteur forment un fluide qui s'écoule sans viscosité. Grâce à cette nouvelle équation, il explique **l'effet Meissner**. Il montre qu'il s'établit des courants électriques superficiels qui écrantent le champ extérieur.

Ginzburg et Landau considèrent les électrons comme un fluide quantique et introduisent la notion de « **fonction d'onde supraconductrice** ». Ils écrivent les équations permettant de calculer cette fonction d'onde.

Perfect Diamagnetism



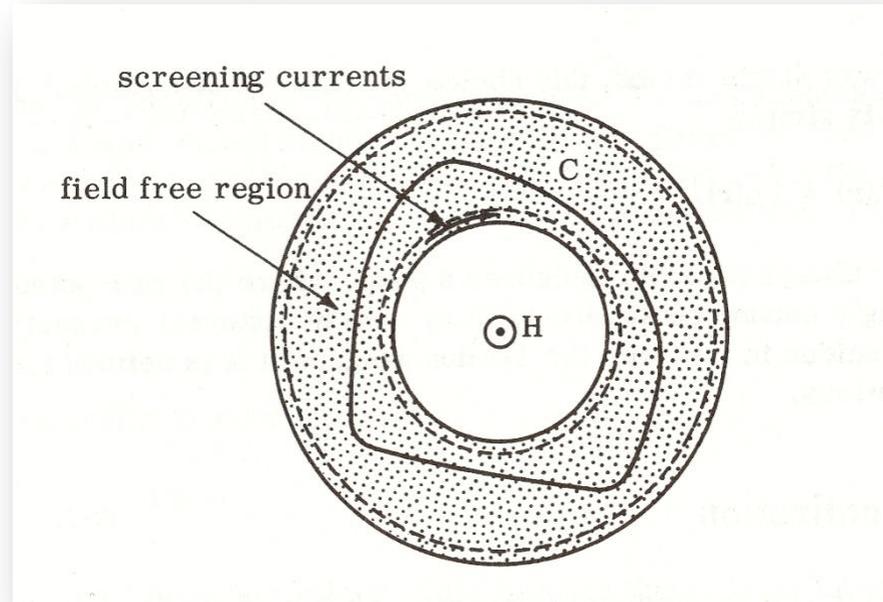
A conductor will oppose any change in externally applied magnetic field. Circulating currents will be induced to oppose the buildup of magnetic field in the conductor ([Lenz's law](#)). In a solid material, this is called [diamagnetism](#), and a perfect conductor would be a perfect diamagnet. That is, induced currents in it would meet no resistance, so they would persist in whatever magnitude necessary to perfectly cancel the external field change. A [superconductor](#) is a perfect diamagnet, but there is more than this involved in the [Meissner effect](#).

PRINCIPAUX RESULTATS

1 - Piégeage et quantification du flux magnétique

Définition du flux, $\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$

Le flux à l'intérieur de l'anneau supraconducteur est piégé, il ne peut varier.



Quantum de flux, $\Phi_0 = h/q$, où h est la constante de Planck et q la charge de la particule qui transporte le courant superfluide. On sait aujourd'hui qu'il s'agit de paires d'électrons et $q=2e$, donc $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Wb (Weber).

2 - Existence de 2 types de supraconducteurs

Type I : L'effet Meissner est total à partir d'un champ magnétique critique, H_c . C'est le cas des métaux purs, Hg, Pb, Al, Sn, etc.

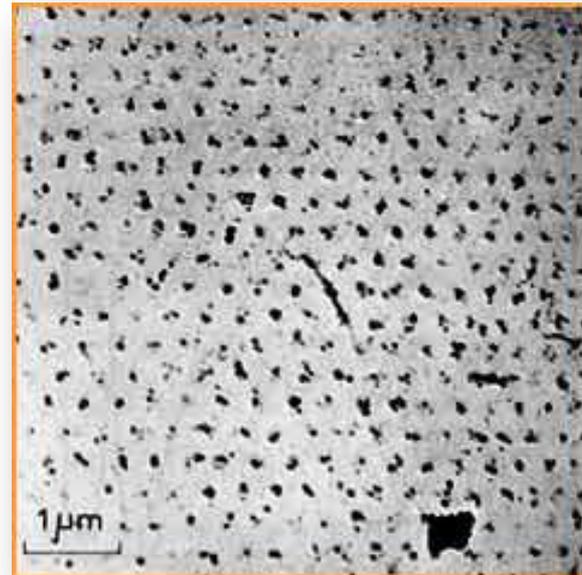
Type II : Le champ magnétique pénètre progressivement entre H_{c1} et H_{c2} . C'est le cas de composés intermétalliques comme Nb_3Sn , Nb_3Ti ou des cuprates.

H_{c2} peut être très élevé, jusqu'à 80 Teslas. Ceci permet la production de champs magnétiques très élevés.

A.A. Abrikosov a montré que le champ magnétique pénétrait sous forme de filaments contenant chacun un quantum de flux et que ces filaments formaient un réseau triangulaire régulier.

Vérification expérimentale :
Décoration par de particules
de Fer colloïdales.

U. Essman and H. Traüble, Max-Planck
Institute, Stuttgart
Phys. Lett. 24A, 526 (1967)



• Applications

L'existence de **supraconducteurs de type II** avec des H_{C2} élevés (de 20 T pour les A15 à 80 T pour les cuprates) a permis la *fabrication de câbles* utilisés pour faire des électroaimants, essentiellement NbTi (jusqu'à 12 T) et Nb₃Sn (jusqu'à 18 T).

Les principales applications sont:

- Les *aimants* pour accélérateurs et confinement de plasmas (CERN (2000 tonnes de NbTi), ITER, etc ... ; et pour imageurs par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM).
- *Electrotechnique*:
 - **moteurs, alternateurs, transformateurs, limiteurs de courant, etc ...** . Ils ont l'avantage d'être compacts et de faible consommation, mais l'inconvénient est l'utilisation à basse température.
 - **trains à lévitation magnétique**. Avec les avantages d'absence de frottement et de faible consommation, mais toujours l'inconvénient de la basse température .

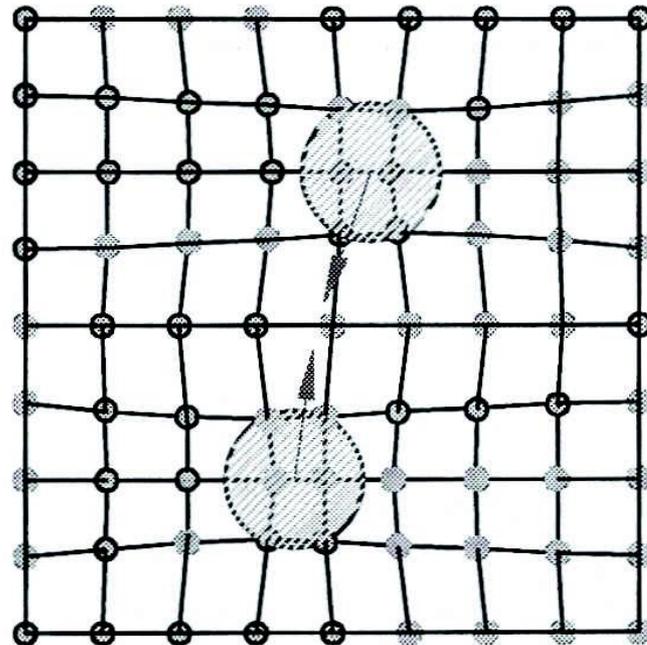
THEORIE B.C.S.

John Bardeen, Leon Cooper, Robert Schrieffer
(Phys. Rev. 108, 1175 (1957))

Leon Cooper a eu une idée géniale :

2 électrons, malgré leur répulsion électrostatique, peuvent former une **paire** liée par interaction avec le réseau cristallin. Un premier électron passe et attire les ions positifs, ceux-ci relaxent lentement et créent localement une charge positive qui attire un deuxième électron.

Le calcul montre que la **paire de Cooper** est formée de 2 électrons de vecteurs d'onde opposés (k , $-k$) et de spins opposés (up, down). Ces paires peuvent se condenser dans le même état quantique.



CONDENSATION DE BOSE-EINSTEIN

La physique quantique classe les particules en 2 catégories :

- **Les fermions**, de spin demi-entier, électrons, protons, neutrons. Ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli : 2 particules ne peuvent occuper le même état quantique.
- **Les bosons**, de spin nul ou entier, atome de He₄, paire de Cooper. Ils se condensent tous dans le même état quantique en dessous d'une température critique T_c. C'est la condensation de Bose-Einstein. Cet état condensé est superfluide.

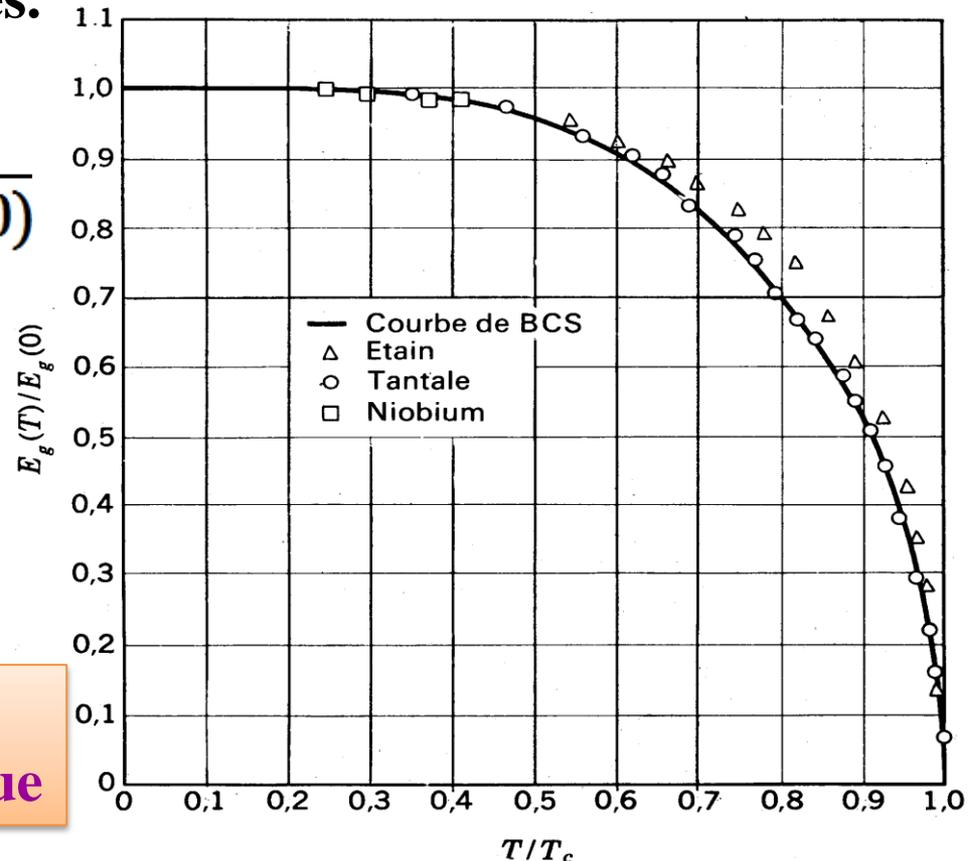
EXISTENCE D'UN « GAP » SUPRACONDUCTEUR

BCS ont montré qu'il fallait fournir **une énergie minimum Δ pour briser une paire**, $\Delta = 1,76 k_B T_c$. Ils donnent également sa variation avec la température $\Delta(T)$. Cette théorie a été remarquablement bien vérifiée par de nombreuses expériences.

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(T=0)}$$

T_c est donnée par $\Delta(T) = 0$

La théorie BCS est un grand succès de la physique

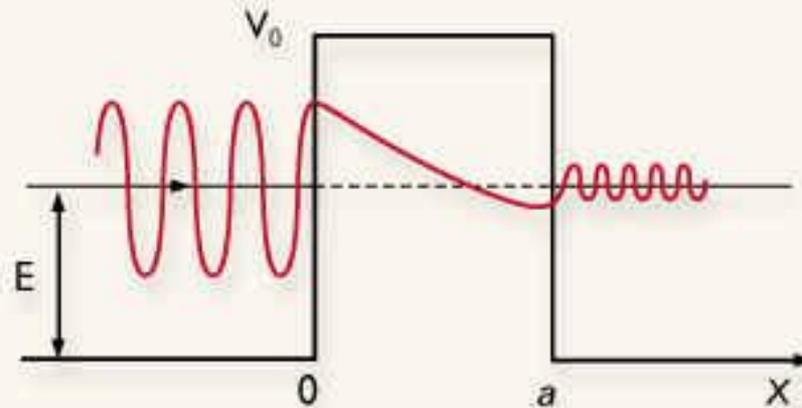


EFFET JOSEPHSON

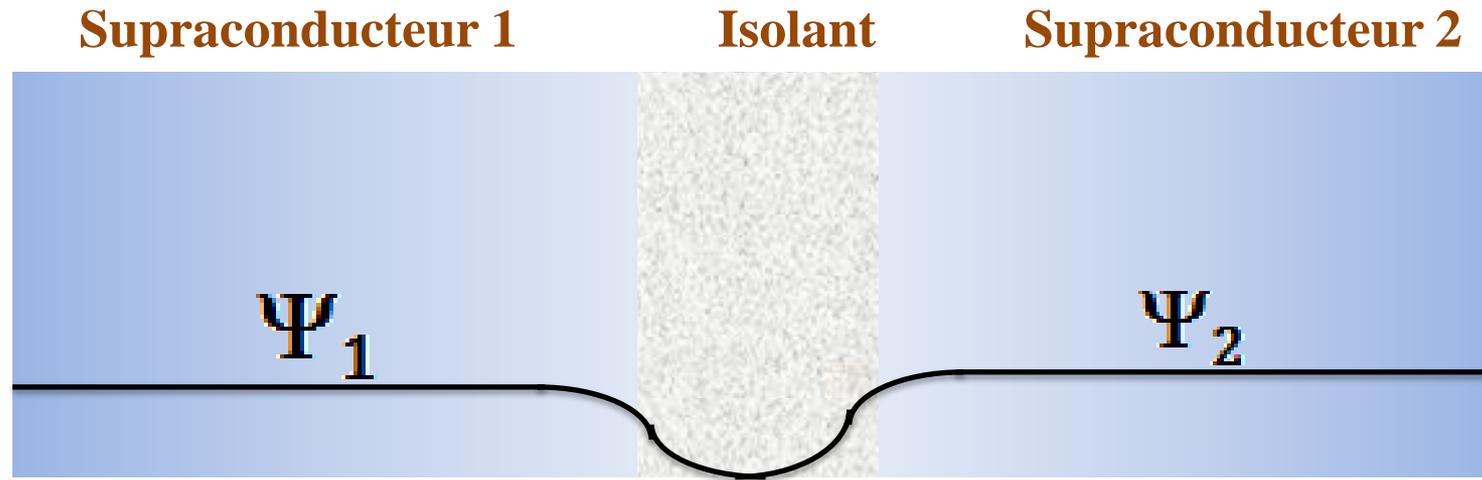
B.D. Josephson, (Phys. Lett. 1, 251 (1962)) a eu l'idée que des paires pouvaient *traverser une barrière isolante par effet tunnel*. La jonction Josephson est constituée de 2 supraconducteurs identiques séparés par une couche isolante (20 à 40 Å). ex: Nb-oxyde-Nb

Rappels sur l'effet tunnel

En mécanique quantique, **une particule peut franchir une barrière de potentiel avec une probabilité non nulle**. A la particule est associée une onde qui est évanescence dans la barrière, mais non nulle à la sortie si la barrière est mince.



Considérons une structure Supraconducteur/Isolant/Supraconducteur (S.I.S), dite **Jonction Josephson**.



B. Josephson prévoit plusieurs effets, tous bien observés:

1 - Existence d'un **supercourant à tension nulle**.

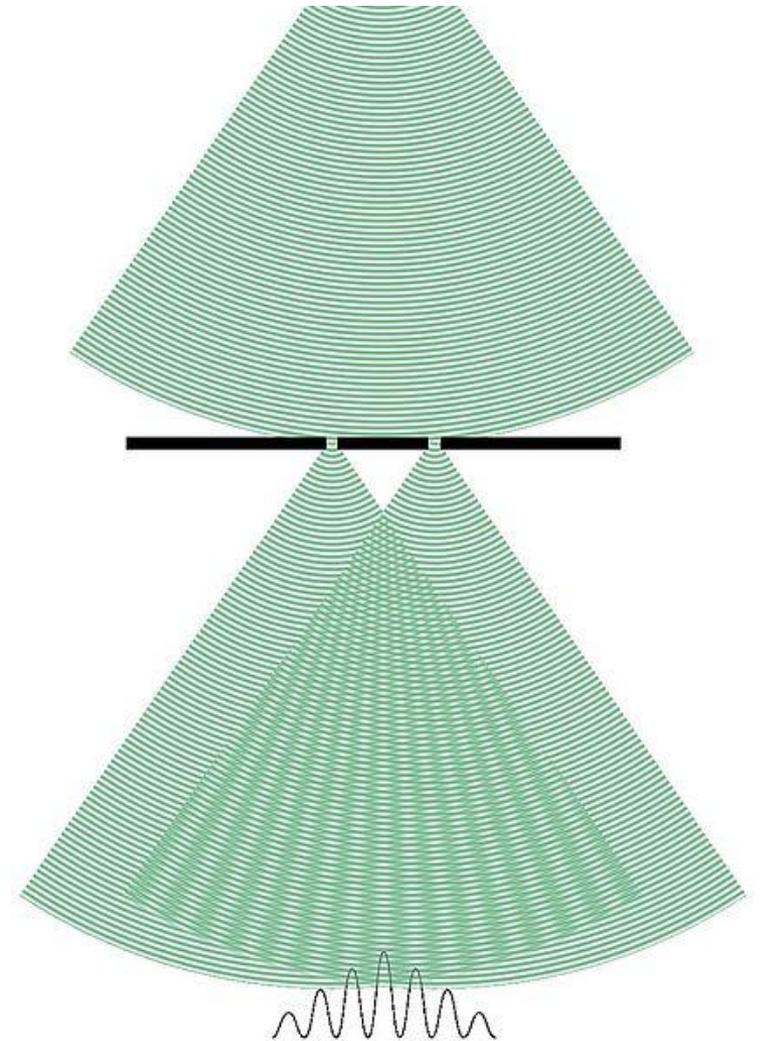
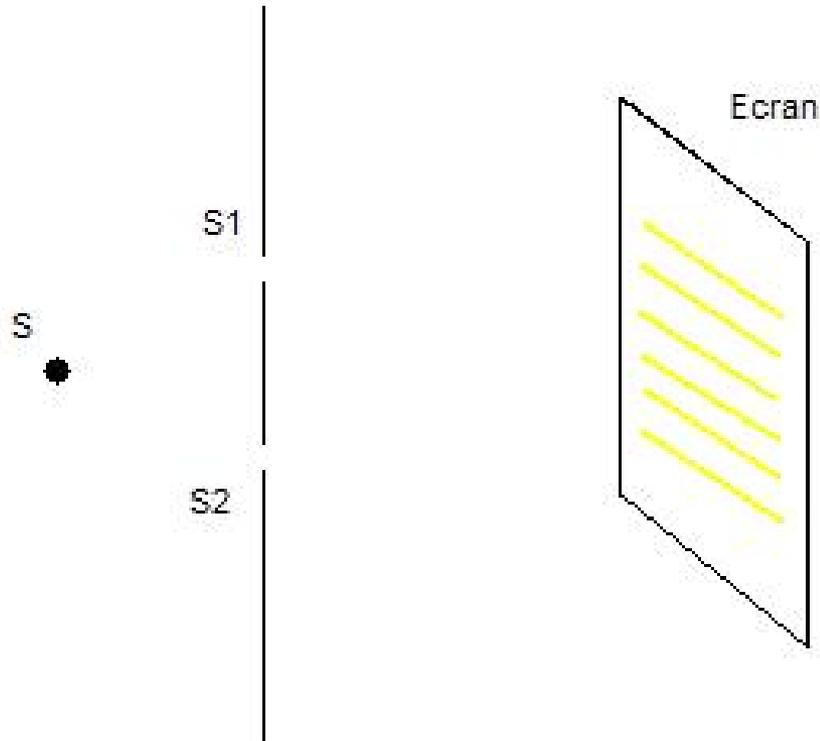
2 - Lorsqu'une tension V est appliquée aux bornes de la jonction, les paires des 2 cotés ont une différence d'énergie $E=2eV$ et d'après Planck un **photon est émis lors du passage d'une paire**, de fréquence

ν donnée par: $E=h \nu$ c.a.d. $\nu = 2eV/h$

ou encore : $\nu = V/\Phi_0$

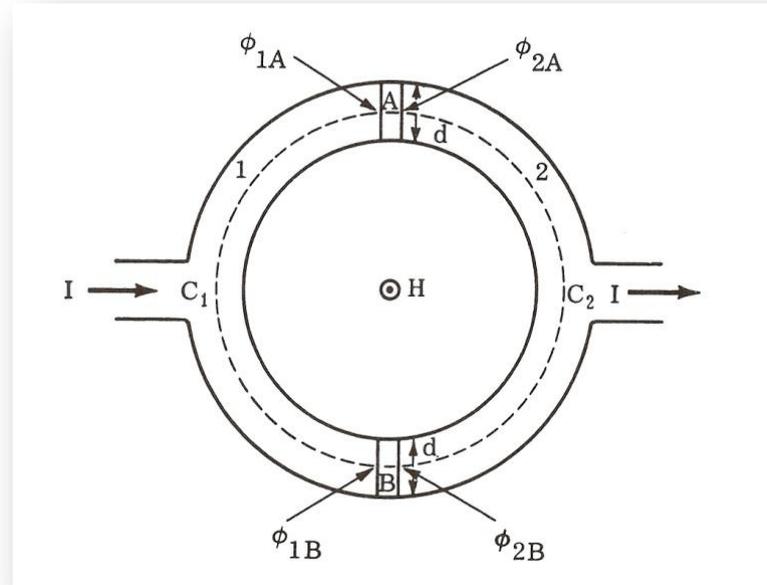
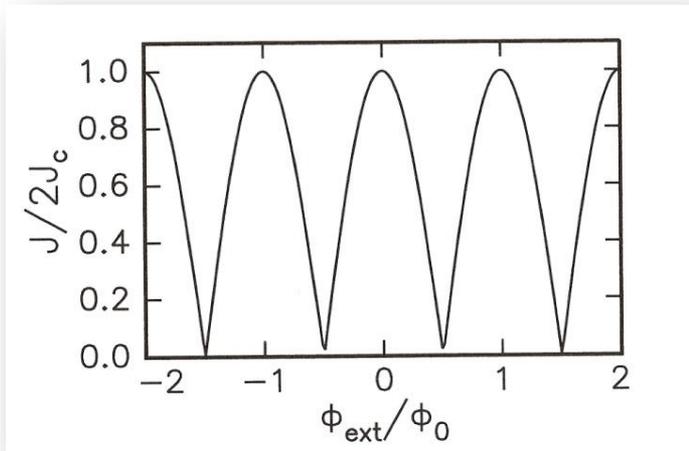
INTERFERENCES QUANTIQUES MACROSCOPIQUES

Rappel sur les interférences optiques



INTERFERENCES QUANTIQUES MACROSCOPIQUES

On peut faire la même chose avec 2 jonctions Josephson, les paires sont décrites par une fonction d'onde et on peut créer un déphasage entre les 2 ondes passant par les deux jonctions. On utilise le dispositif décrit ci-dessous. Le déphasage est contrôlé par le flux magnétique dans la boucle.



Interféromètre quantique
SQUID

(Superconducting QUantum Interferometer Device)

Applications

-Métrologie

le volt étalon est défini par $V = \Phi_0 v$ de l'effet Josephson alternatif,
par mesure de fréquence: $V_{\text{volts}} = 2.06783366(52) 10^{-15} v_{\text{HZ}}$

-Circuits logiques

bit	0	$V = 0$	courant non nul
	1	$V \neq 0$	courant très faible

avantages:

vitesse de commutation $2 \cdot 10^{-14}$ s
consommation très très faible

inconvénients:

basses températures
technologie de très haute intégration, pas au point
pour ordinateurs quantiques

-Quantum bit

-DéTECTEURS et MÉLANGEURS utilisés en radioastronomie dans le domaine de fréquence de 10^{12} à 10^{14} Hz

-SQUID, mesure de très faibles champs magnétiques et donc de très faibles courants. Utilisation pour: - magnétométrie, - magnétoencéphalographie, etc..
la sensibilité est $\approx 10^{-14}$ Tesla

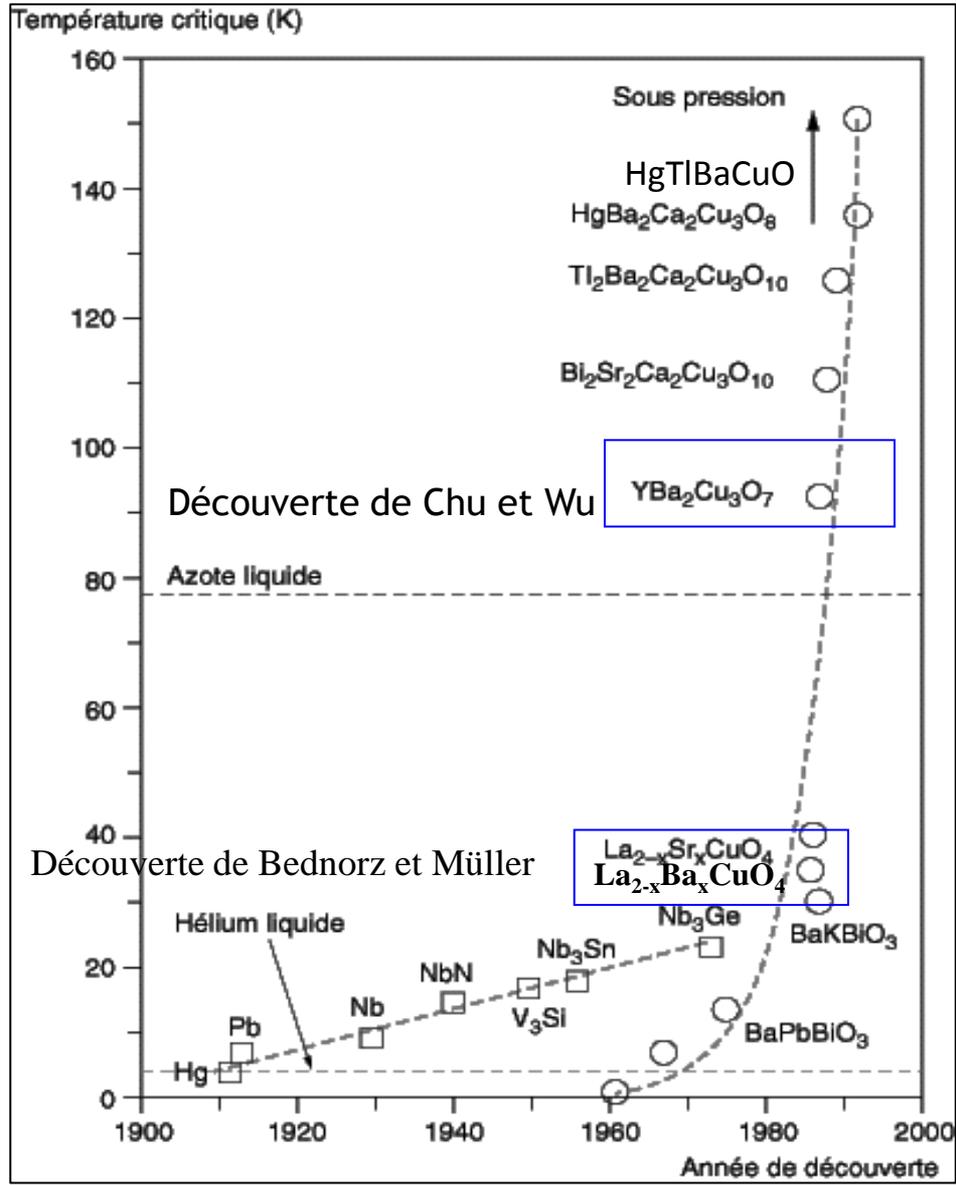
Les cuprates supraconducteurs

Depuis la découverte de la supraconductivité, la quête des physiciens et des chimistes du solide a été *d'augmenter la température critique* (T_C), avec le rêve d'atteindre un jour la température ambiante. Un effort considérable a été fait par les spécialistes des matériaux.

Bernd Mathias a découvert *les A15* en 1967: NbTi, NbSn, NbGe, avec un record de $T_C = 23$ K dans les années 60. Une longue période de 25 ans a suivi, sans progrès notable, et la plupart des physiciens pensaient que le palier théorique des 30 K ne pourrait être dépassé.

Ce sentiment a été fortement ébranlé avec la découverte de la supraconductivité des *cuprates* (Bednorz et Müller, 1986), s'en suivit une formidable vague d'enthousiasme submergeant la communauté « supra ».

J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. A. Phys. B* 64, 189 (1986)

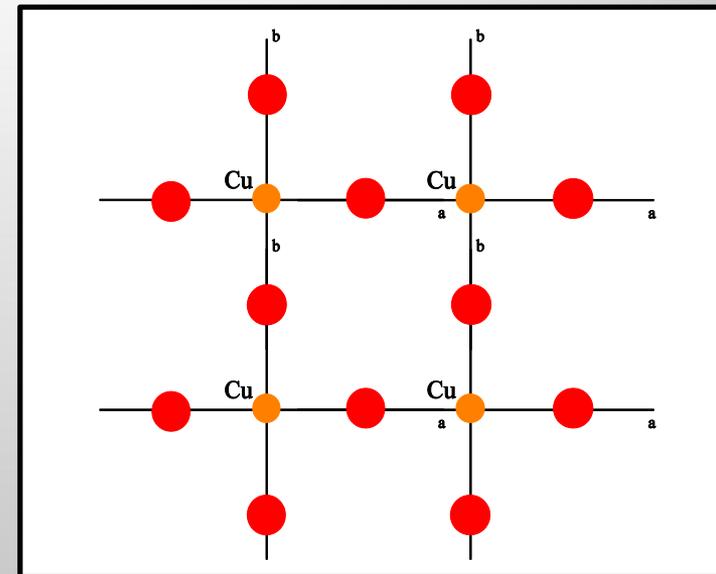
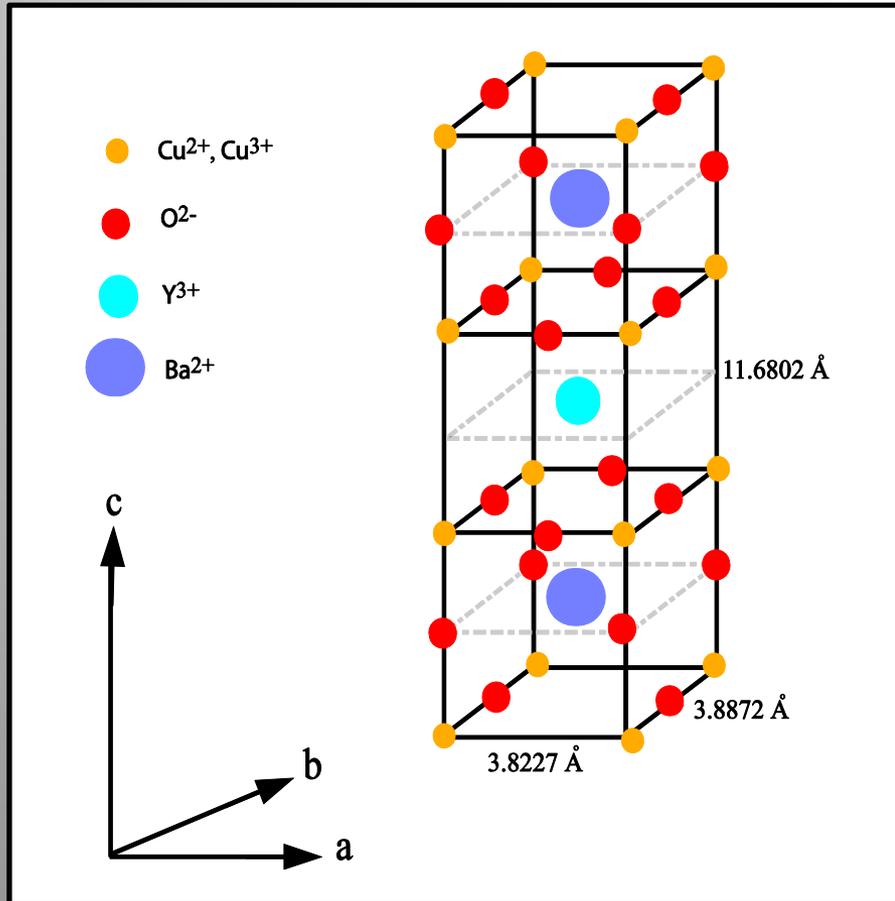


1995

1987

1986

- Les cuprates supraconducteurs sont des *cristaux de type pérovskites*.
L'exemple de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ est donné ci-dessous:



Ils ont tous en commun
 des plans CuO_2
 Cu est à valence mixte

- **Comment rendre une céramique conductrice:**

un peu de chimie: Valence mixte du Cu^{++} \longrightarrow Cu^{+++}

exemple: La_2CuO_4

charges +	La_2	\longrightarrow	2 fois	$3 + = 6 +$	} = neutralité
	Cu	\longrightarrow	1 fois	$2 + = 2 +$	
	O_4	\longrightarrow	4 fois	$2 - = 8 -$	

On **remplace** certains La (trivalent) par Sr (divalent) \longrightarrow

{ manque de charges +
les oxygènes les prennent sur les Cu^{++} \longrightarrow Cu^{+++}

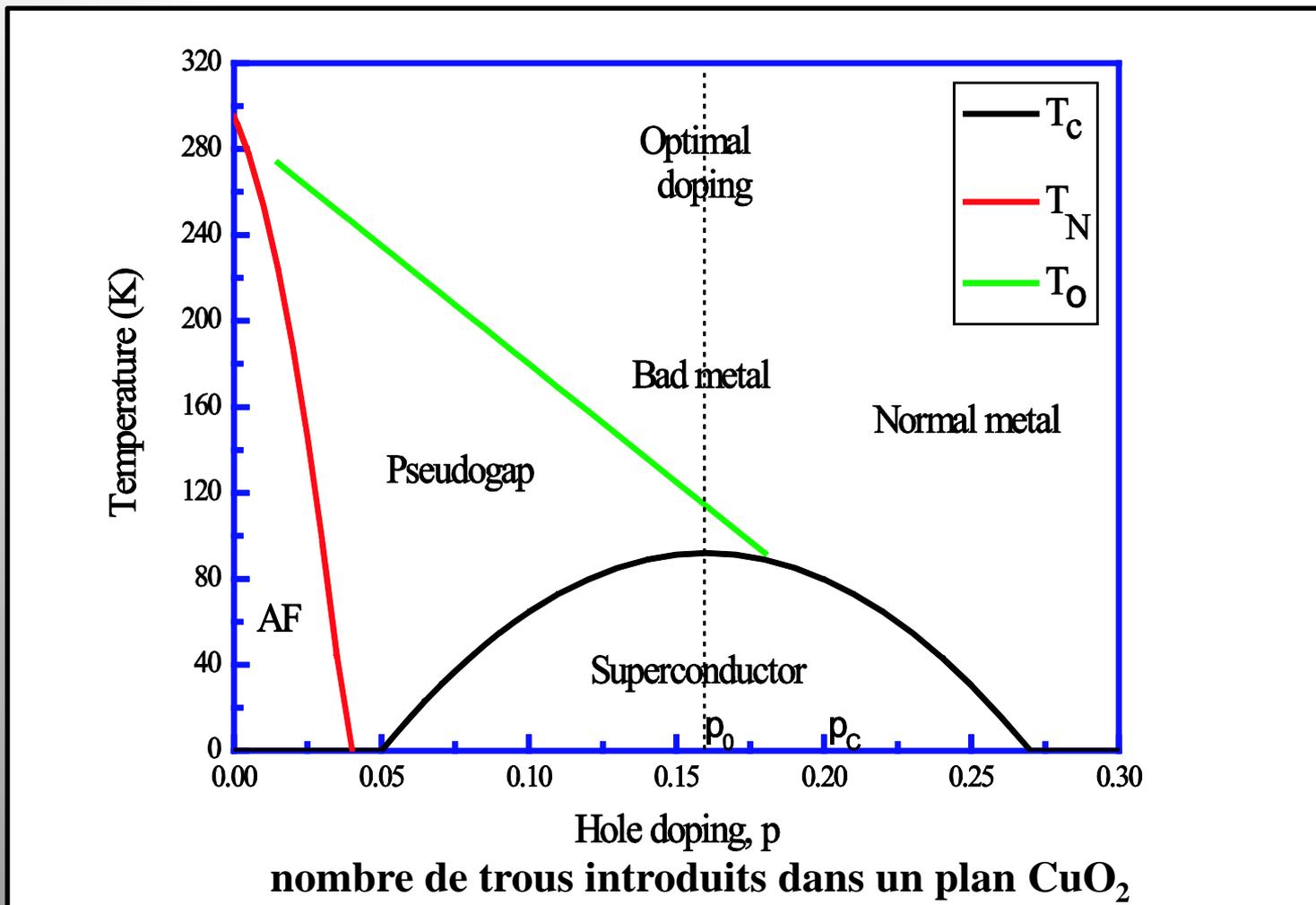
\longrightarrow **trous dans les plans CuO_2** , les électrons peuvent sauter de proche en proche \longrightarrow conduction électrique

méthodes de dopage: **1** – remplacer un trivalent La par un divalent (Sr, Ba), LaSrCuO (B. Raveau, 1983)

2 – mettre de l'oxygène en excès
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Chu et Wu, 1988)

- Propriétés physiques des cuprates dopés

25 ans de recherches ont permis d'établir un diagramme de phase

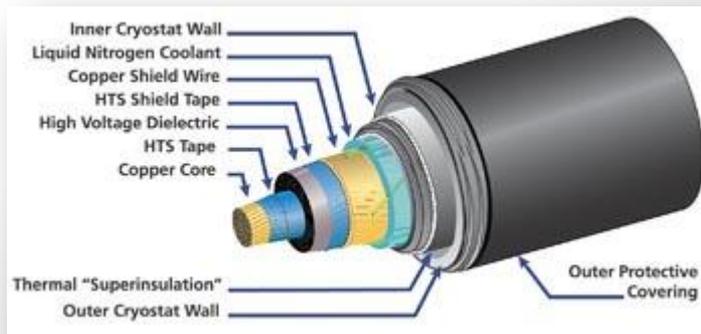
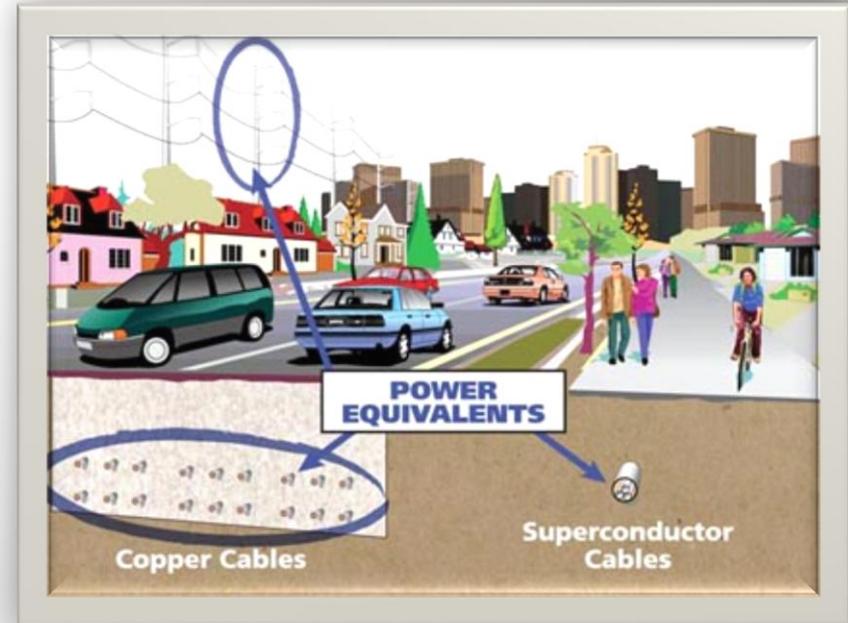


on distingue 4 zones normales et 1 zone supraconductrice

2 VIDEOS

Des progrès importants dans la métallurgie des cuprates ont été également réalisés. Ce sont des céramiques fragiles, le transport du courant électrique est très sensible aux défauts et à l'orientation des grains.

Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus par la société «American Superconductors» pour la *fabrication de câbles supraconducteurs*. Un câble de 600 m (YBCO), avec un courant de 140 A, a été produit. Une installation expérimentale a été construite à Long Island.



a cold dielectric design

Superconductor power cables: Intelligent grid infrastructure

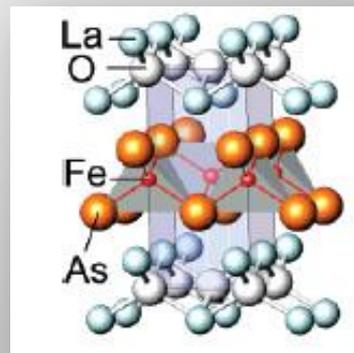
<http://www.amsc.com/products/htswire/HTSCables.html>

Actualités et perspectives

- **La recherche de nouveaux supraconducteurs est toujours très active. Dans les années 2000, on a trouvé:**

- **Le MgB₂ en 2001 par Akimitsu et son équipe.** (Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani and Jun Akimitsu (1 March 2001). "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride". *Nature* 410 (6824): 63.) **C'est un *composé intéressant car simple et peu coûteux.***

- **En 2008, une nouvelle famille a été découverte, les pnictures de Fe, contenant des Fe et de l'As ou du P. Ces matériaux sont intéressants, car ils sont *à la fois magnétiques et supraconducteurs*, dans des régions de température différente. Ils atteignent une T_C maximum de 56 K.**



Le rêve de trouver un jour un supraconducteur à la température ambiante est toujours présent.

Conclusion

Les cent ans écoulés ont été particulièrement riches et enthousiasmants.

Les scientifiques ont découvert un *nouvel état de la matière*, un condensat de paires d'électrons, superfluide. De *nouvelles théories*, très originales et profondes ont été élaborées (BCS, Josephson, etc...).

Les *chimistes et métallurgistes* ont été particulièrement *inventifs* dans la recherche de nouveaux supraconducteurs: A15, composés organiques,

Des *applications importantes* sont déjà *opérationnelles*: SQUID, électroaimants, lignes de distribution de courants, trains à lévitation magnétique. Elles se développeront sûrement dans l'avenir avec l'amélioration de la métallurgie des cuprates.

Enfin, le vieux rêve d'obtenir de la *supraconductivité à l'ambiante* reste présent dans l'esprit des chercheurs.

