



Supraconductivité

S. Hurand

► To cite this version:

S. Hurand. Supraconductivité : Cours de Master 2 - Université de Poitiers. Master. Supraconductivité, Poitiers - Futuroscope, France. 2021. hal-03135765

HAL Id: hal-03135765

<https://hal.science/hal-03135765>

Submitted on 9 Feb 2021

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Supraconductivité

Année 2020-2021

Master 2 Physique
UFR de Sciences Fondamentales et Appliquées
Université de Poitiers

Simon Hurand

Bibliographie

Supraconductivité : introduction

Philippe MANGIN, Rémi KAHN

EDP Sciences, 2013

Physique des électrons dans les solides : I. Structure de bandes, Supraconductivité et Magnétisme

Henri ALLOUL

Les éditions de l'Ecole Polytechnique, 2007

Magnétisme et Supraconductivité

Laurent-Patrick LÉVY

EDP Sciences, 1997

Chapitre 1

Historique

1 Manifestations expérimentales de la supraconductivité

1.1 Résistivité nulle : KAMMERKLINGH ONNES 1911

En 1908, Heike KAMMERKLINGH ONNES réussit pour la première fois à liquéfier de l'Hélium. Son laboratoire à Leiden dispose d'installations quasi-industrielles pour ce faire, cherchant à purifier les gaz pour l'industrie chimique. Il peut alors mener des expériences jusqu'à 1 K ($-272,15^{\circ}\text{C}$).

Il décide de s'attaquer à une des grandes questions qui intéressent les physiciens à l'époque : que vaut la résistance d'un métal à $T = 0\text{ K}$? Trois théories s'opposent :

- James DEWAR (1904) : $R \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$ car les atomes sont immobiles, donc il n'y a plus aucune collision avec les électrons.
- Ludwig MATTHIESEN (1864) : R tend vers une constante : la diffusion par les vibrations des atomes (phonons) s'annule à $T = 0\text{ K}$, donc la résistance diminue, mais il reste toujours la diffusion sur les impuretés (défauts cristallins), qui est indépendante de la température. Donc la résistance peut être petite si le matériau est très pur et très bien cristallisé, mais elle ne vaut jamais zéro.
- William THOMSON (LORD KELVIN) (1902) : R tend vers l'infini car le mouvement des électrons est "gelé" : sans agitation thermique, ils n'ont plus assez d'énergie pour franchir les défauts du cristal et restent piégés sur leur atome d'origine.

On sait aujourd'hui que la vision de MATTHIESEN est la plus réaliste pour la plupart des métaux. KAMMERKLINGH ONNES le montre en mesurant la résistivité du Platine et de l'Or, qui sature à une valeur constante à basse température.

Mais il découvre aussi quelque chose d'encore plus surprenant. En 1911, son élève Gilles HOLST et lui refroidissent du Mercure cette fois, facilement purifiable car liquide à température ambiante. Il annonce dans une courte note que "sous toute réserve, la résistivité du mercure disparaît apparemment juste au-dessous de 4 K". C'est la première manifestation de la supraconductivité : la résistance n'est ni très faible selon MATTHIESEN, ni ne tend vers zéro doucement selon DEWAR, elle vaut exactement zéro (elle est totalement impossible à mesurer même avec les meilleures instruments), et ceci apparaît brutalement en-dessous d'une température appelée la **température critique** T_c , qui apparaît comme la première grandeur caractéristique d'un supraconducteur.

Conséquence : si on fait circuler un courant dans un circuit supraconducteur fermé

sur lui-même, les électrons tournent indéfiniment, toujours à la même vitesse, sans jamais s'arrêter : on a un courant permanent.

KAMMERKLINGH ONNES poursuit ses expériences, et montre qu'il y a 3 façons de détruire la supraconductivité, en appliquant :

- une température $T > T_c$: la **température critique**
- un champ magnétique $H > H_c$: le **champ magnétique critique**
- une densité de courant électrique $j > j_c$: la **densité de courant critique**

1.2 Répulsion du champ magnétique : MEISSNER et OCHSENFELD 1933

Si c'est la plus spectaculaire, la résistivité strictement nulle n'est pas la seule propriété des supraconducteurs. En 1933, à Berlin, Walther MEISSNER et Robert OCHSENFELD montrent que le champ magnétique est totalement nul à l'intérieur d'un supraconducteur : c'est l'effet MEISSNER. Cela le distingue d'un métal parfait, qui a aussi une résistance nulle, mais pour lequel le champ magnétique est **constant au cours du temps**, mais pas forcément **égal à zéro**. Le supraconducteur se comporte comme un diamagnétique parfait ($\chi = -1$).

1.3 Supraconducteurs de type II : SHUBNIKOV 1936

En étudiant la supraconductivité dans des alliages de métaux Pb-Sn et Pb-In, SHUBNIKOV montre en 1936 l'existence de 2 champs magnétiques critiques distincts :

- Un **premier champ critique** H_{c1} , en-dessous duquel le supraconducteur est dans l'état MEISSNER avec $B = 0$
- Un **second champ magnétique critique** H_{c2} : pour un champ extérieur appliqué H tel que $H_{c1} < H < H_{c2}$, le champ magnétique total B à l'intérieur du supraconducteur n'est pas nul, bien que l'on soit encore dans l'état supraconducteur (notamment, $R = 0$). Pour un champ supérieur à H_{c2} cette fois la supraconductivité est totalement détruite.

On distingue alors deux types de supraconducteurs :

- **supraconducteurs de type I** : un seul champ critique H_c . Les métaux purs (Hg, Pb, Sn, In, Al...) sont généralement de type I (à part le Niobium Nb). Le champ critique est toujours assez faible, $\mu_0 H_c$ ne dépassant pas 0,1 Tesla.
- **supraconducteurs de type II** : deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} . Tous les alliages de métaux et tous les matériaux composés sans exceptions sont de type II. H_{c1} correspond à la sortie de l'état MEISSNER, comme pour les types I, et est assez faible également. Par contre, H_{c2} peut atteindre des valeurs très élevées, jusqu'à $\mu_0 H_{c2} \sim 10$ Tesla pour des alliages métalliques comme NbTi (le plus utilisé pour des bobines supraconductrices) ou $\mu_0 H_{c2} \sim 100$ Tesla pour des cuprates !

De la même façon, la densité de courant critique est beaucoup plus élevée pour les types II : jusqu'à 5000 A.mm^{-2} pour NbTi. Ces grandes différences proviennent de la présence de vortex dans les types II, qui permettent de faire rentrer du champ magnétique et du courant à l'intérieur du matériau sans briser la supraconductivité,

comme on le verra plus tard. Ceci est intimement lié à la présence de défauts dans les alliages de métaux, comparés aux métaux purs.

2 Et la théorie ?

La supraconductivité est restée pendant des dizaines d'années une des grandes énigmes de la physique, et tous les grands physiciens de la première moitié du XX^{ème} siècle, parmi lesquels EISENSTEIN, EHRENFEST, LANGEVIN, SCHRÖDINGER ou encore FEYNMAN et bien d'autres s'y sont cassés les dents. EISENSTEIN, que KAMMERLINGH ONNES avait appelé à la rescousse, déclara même en 1922 : "avec notre abyssale ignorance de la mécanique quantique des systèmes composés, nous sommes très loin de composer une théorie à partir de ces vagues idées". Voici pour résumer les principales avancées.

2.1 Théorie électromagnétique : les frères LONDON 1935

Fritz LONDON et son jeune frère Heinz proposent une description purement phénoménologique, c'est-à-dire reproduisant les expériences avec quelques hypothèses *ad hoc*. Tout d'abord, ils proposent de voir le diamagnétisme parfait ($B = 0$) comme la propriété fondamentale des supraconducteurs, ce qui les amène, en formulant l'hypothèse $B = 0$ comme un postulat, à écrire les équations qui portent leur nom. Ils proposent également un modèle à deux fluides : une partie des électrons libres sont supraconducteurs, les autres simplement métalliques. Ils supposent que les électrons supraconducteurs forment ensemble un unique **état quantique macroscopique**, comme un seul et énorme atome, un concept radicalement nouveau.

Ils montrent alors qu'un matériau supraconducteur est parcouru proche de sa surface par des courants suprafluides (sans dissipation), qui créent un champ magnétique égal et opposé au champ extérieur appliqué et maintient un champ $B = 0$ nul à l'intérieur du matériau. La profondeur sur laquelle pénètre le champ magnétique est appelée la **longueur de LONDON**, λ_L . C'est une première longueur caractéristique de la supraconductivité.

2.2 Théorie thermodynamique : GINZBURG et LANDAU 1950

Vitaly GINZBURG et Lev LANDAU proposent en 1950 une théorie associant l'électromagnétisme et la thermodynamique, en généralisant le modèle de LANDAU des transitions de phases. Ils introduisent ainsi un **paramètre d'ordre**, qui peut être identifié à la densité d'électrons supraconducteurs. Ce paramètre est nul en phase normale (au-dessus de T_c par exemple), et non nul en phase supraconductrice.

Ce faisant, ils font apparaître une seconde longueur caractéristique de la supraconductivité, la **longueur de cohérence** ξ , qui s'interprète comme la distance minimale

nécessaire à la variation de la densité des électrons supraconducteurs.

En décrivant les électrons supraconducteurs par une unique fonction d'onde, dont l'amplitude est celle du paramètre d'ordre (la densité d'électrons supraconducteurs), ils montrent que la **phase** de cette fonction est aussi très importante. Son gradient est directement lié au potentiel vecteur (donc au champ magnétique) et au courant suprafluide.

2.3 Théorie microscopique : BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER 1957

Il aura fallu attendre 44 ans après sa découverte en 1908 pour qu'une théorie convaincante expliquant le mécanisme microscopique à l'origine de la supraconductivité soit proposée par John BARDEEN, Leon COOPER et Robert SCHRIEFFER en 1957.

À l'origine de cette théorie, il y a l'observation expérimentale que T_c varie selon l'isotope utilisé. Cela montre que les vibrations du réseau cristallins (les phonons) ont une influence sur la supraconductivité. Herbert FRÖHLICH établit que les phonons peuvent provoquer une attraction effective entre les électrons (qui normalement se repoussent par répulsion électrostatique). Leon COOPER montre alors que cette attraction peut mener à la formation d'une paire d'électrons, appelée **paire de COOPER**, de vecteurs d'onde et de spins opposés.

Le problème est alors de décrire un ensemble de paires de COOPER, qui est un problème à N corps. C'est ce que font John BARDEEN, Leon COOPER et Robert SCHRIEFFER (théorie BCS), en introduisant un hamiltonien et une fonction d'onde macroscopique appropriés. À l'aide d'un nombre très limité de paramètres, ils retrouvent tous les résultats de LONDON et de GINZBURG et LANDAU. Ils établissent de manière définitive que les porteurs de charges sont des paires de COOPER et non pas des électrons individuels.

Ils en déduisent l'existence d'un gap d'excitation Δ , qui est l'énergie minimale qu'il faut apporter au système pour créer un premier état excité sous la forme d'un électron célibataire. C'est Δ , appelé le **gap supraconducteur**, qui explique que la résistivité est nulle en-dessous de T_c .

La théorie BCS est peut-être la plus utile, prédictive et élégante théorie de toute la physique de la matière condensée. En fait, c'est l'une des seules solutions analytiques d'un problème à N corps en mécanique quantique que l'on connaisse. Son cadre dépasse l'étude de la seule supraconductivité et s'applique à tous les systèmes de fermions (gaz d'atomes froids, étoiles à neutrons, etc).

3 Les effets tunnel

3.1 Effet tunnel par les électrons normaux : GIAEVER 1960

Motivé par les idées de BCS, Ivar GIAEVER suggère, puis mesure en 1960, que lors du passage d'électrons par effet tunnel d'un supraconducteur à un métal à travers une fine barrière isolante, il est nécessaire d'appliquer une tension minimale correspondant au gap supraconducteur. C'est la preuve expérimentale directe de l'existence du gap, qui fait de la supraconductivité un phénomène très différent de ceux que l'on connaît dans les métaux : résistivité nulle, décroissance exponentielle (caractéristique d'un gap d'excitation) de la capacité calorifique ainsi que de la susceptibilité magnétique avec la température, etc. Il s'agit là d'un effet tunnel par les électrons normaux, non supraconducteurs.

3.2 Effet tunnel par les paires de COOPER : JOSEPHSON 1962

Un jeune et brillant étudiant en thèse, Brian JOSEPHSON, suggère en 1962 que les paires de COOPER, les porteurs de charge de la supraconductivité, peuvent elles aussi traverser une barrière isolante séparant deux supraconducteurs par effet tunnel. Il confirme expérimentalement cette idée en 1962 : c'est **l'effet JOSEPHSON**.

C'est une manifestation spectaculaire de l'état quantique macroscopique d'un supraconducteur, décrit par une unique fonction d'onde. En particulier, le courant traversant la jonction est piloté par la différence entre les **phases** des fonctions d'ondes supraconductrices des deux côtés de la jonction : la phase apparaît comme une grandeur physique manipulable.

La jonction tunnel JOSEPHSON peut être vue comme un nouveau dispositif électronique, sans équivalent en électronique des matériaux non supraconducteurs, qui permet de manipuler un état quantique macroscopique. Elle au coeur des projets les plus avancés d'ordinateurs quantiques.

4 Au-delà de BCS : une grande diversité de matériaux supraconducteurs

Pendant longtemps, les seuls supraconducteurs connus étaient des métaux ou leurs alliages. Leurs températures critiques ne dépassaient pas 9,2 K pour le Niobium (élément pur ayant la plus haute T_c) et 23,2 K pour Nb_3Ge . Sur le plan théorique, on prédisait que le couplage électron-phonon ne pouvait pas donner lieu à des T_c de plus de quelques dizaines de Kelvin.

4.1 La révolution des cuprates : MÜLLER et BEDNORZ 1986

La révolution viendra des oxydes. En 1986, Karl Alexander MÜLLER et Johannes Georg BEDNORZ mesurent une résistivité nulle en-dessous de 30 K dans un composé de Baryum, Lanthane, Cuivre et Oxygène (Ba-La-Cu-O). Le scepticisme est de mise : comme KAMMERLINGH ONNES, ils publient prudemment leurs résultats sous le titre "Possibilité d'une supraconductivité à haute température dans le système Ba-La-Cu-O". Encore une fois, la surprise vient de l'expérience, et l'incompréhension est totale.

S'ensuit une course effrénée à l'échelle mondiale pour trouver le supraconducteur avec la plus haute température critique. Certains chercheurs n'hésitent pas à publier leur résultats dans un quotidien généraliste comme le New York Times pour aller plus vite ! En 1987 Paul CHU mesure pour la première fois un composé d'Yttrium, Baryum, Cuivre et Oxygène (YBCO) avec une $T_c = 93$ K supérieure à la température de l'azote liquide (77 K), bien moins cher que l'Helium liquide (4,2 K). Suivent BiSrCaCuO ($T_c = 110$ K, 1988) ou encore HgBaCaCuO, la plus haute T_c à pression ambiante connue ($T_c = 133$ K, 1993), qui peut être montée à 164 K sous haute pression ! Tous ces composés ont en commun l'existence de plan d'oxyde de cuivre CuO₂ porteurs de la supraconductivité, d'où leur nom générique de **cuprates**.

4.2 Des supraconducteurs non conventionnels

De nombreuses autres familles de matériaux présentent des propriétés très différentes des métaux et leurs alliages. Citons les supraconducteurs organiques (base carbone, 1980), les fullerènes dopés ($T_c \leq 40$ K, 1991), le composé MgB₂ ($T_c = 39$ K, 2001), la famille des pnictides (composés à base de Fer) ($T_c \leq 55$ K, 2008), ou encore la famille des fermions lourds (composés à base de lanthanides ou d'actinides, éléments très lourds, avec des orbitales f et des masses effectives très grandes).

Du point de vue expérimental, la supraconductivité se manifeste de la même manière dans ces composés que dans les métaux : résistivité nulle, effet MEISSNER, pénétration du champ magnétique sur une longueur de LONDON, champs critiques H_{c1} et H_{c2} , quantification du flux, effet JOSEPHSON. Du point de vue théorique, les porteurs sont toujours des paires de COOPER.

Par contre, le modèle BCS est mis en défaut de diverses manières :

- la supraconductivité peut voisiner avec des fluctuations magnétiques (cuprates ou pnictides), voire coexister avec un état magnétique ordonné (certains fermions lourds), deux propriétés considérées pourtant comme incompatibles, le magnétisme (ferromagnétisme ou antiferromagnétisme) ayant tendance à détruire la supraconductivité (par exemple, les métaux purs que sont le Fer, le Chrome, le Manganèse, le Cobalt ou le Nickel, qui sont tous magnétiques, ne sont pas supraconducteurs).
- le mécanisme d'appariement, les phonons pour BCS, pourrait avoir une autre origine : fluctuations magnétiques (magnons) pour les cuprates, les pnictides ou les fermions lourds, mode de plasmon couplé à un phonon optique pour SrTiO₃, etc.

- le gap, de symétrie s (donc isotrope) dans le calcul BCS, peut être anisotrope, voire multiple : de symétrie d pour les cuprates, de symétrie p pour Sr_2RuO_4 ou les composés à base d'Uranium.
- les électrons d'une paire de COOPER sont de spins opposés dans le calcul BCS (supraconductivité singulet de spin), mais ils pourraient être de même signe (supraconductivité triplet) pour les composés à base d'Uranium ou Sr_2RuO_4 .

Autre limite de BCS : il s'agit d'un calcul pour un supraconducteur tridimensionnel homogène à l'échelle mésoscopique. Les systèmes bi- ou unidimensionnels, les interfaces, ou en général, des systèmes dont les dimensions caractéristiques sont petites devant les longueurs caractéristiques de la supraconductivité λ_L et ξ , peuvent présenter bien des propriétés exotiques qui sont loins d'être parfaitement décrites sur le plan théorique, et pouvant mener à des dispositifs électroniques aux propriétés étonnantes. La jonction JOSEPHSON n'en est qu'un exemple !

5 Les applications

Les applications de la supraconductivité sont nombreuses. Certaines sont spectaculaires :

- réalisation de bobines supraconductrices (donc qui ne dissipent pas le courant) pour générer de fort champs magnétiques, utilisées dans les IRM ou les accélérateurs de particules tels que le LHC du CERN ou le projet ITER de fusion nucléaire.
- la lévitation des supraconducteurs par expulsion du champ magnétiques pour des trains à lévitation magnétique.
- le transport de courant de forte puissance dans des câbles supraconducteurs, donc sans pertes et surtout pouvant supporter de fortes intensités pour de faibles diamètres.
- le Stockage d'Energie Magnétique Supraconductrice (SMES) dans des bobines supraconductrices.

D'autres sont moins connues, mais peut-être plus surprenantes encore :

- le SQUID, composé de une ou deux jonctions JOSEPHSON, permet de détecter des champs magnétiques extrêmement faibles.
- des détecteurs ultrasensibles (détecteurs de photons uniques par exemples).
- des filtres extrêmement fins en fréquence pour séparer les bandes passantes dans les antennes-relais des téléphones portables, réalisés avec des jonctions JOSEPHSON.
- des amplificateurs paramétriques à base de jonctions JOSEPHSON capables d'amplifier un signal en rajoutant un bruit extrêmement faible, proche de la limite quantique.
- des bits quantiques (qubit), brique élémentaire d'un ordinateur quantique, là encore réalisés avec des jonctions JOSEPHSON, et qui constituent aujourd'hui la technologie la plus avancée vers le calcul quantique (projet D-Wave par exemple).

Et la liste pourrait être encore rallongée. Bien que vieille d'un siècle, la supraconductivité est donc encore loin d'être pleinement comprise, et loin d'être appliquée

à son plein potentiel. La recherche de supraconducteurs à température ambiante reste d'actualité, aucun argument théorique ne permettant de l'exclure. La manipulation d'information quantique ou la recherche de nouveaux dispositifs électroniques misent quant à elles sur l'exploitation des propriétés exotiques de supraconducteurs à l'échelle microscopique.

Chapitre 2

Approche électromagnétique : Théorie de LONDON

1 Conducteur parfait

1.1 Conduction électrique dans un conducteur parfait

Dans un conducteur parfait, un électron libre est soumis à la seule force de LORENTZ et l'équation d'évolution de sa vitesse s'écrit ¹ :

$$m_e \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = q_e \vec{E} \quad (1.1)$$

D'autre part, la densité de courant s'écrit :

$$\vec{j} = n_e q_e \vec{v} \quad (1.2)$$

On a donc :

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{n_e q_e^2}{m_e} \vec{E} \quad (1.3)$$

1.2 Champ magnétique dans un conducteur parfait

En présence d'un champ magnétique, on a la première équation de MAXWELL $\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$. En appliquant l'opérateur rotationnel à cette équation et en utilisant l'équation 1.3 on obtient :

$$\vec{\text{rot}} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) = -\frac{n_e q_e^2}{m_e} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

En prenant encore une fois le rotationnel de 1.4, on obtient :

- Pour le terme de gauche : $\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) = \vec{\text{grad}} \text{div} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) - \Delta \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right)$

Or en régime stationnaire, d'après la conservation de la charge, $\text{div} \vec{j} = 0$. Donc en intervertissant les dérivées temporelles et spatiales (qui sont indépendantes), $\vec{\text{grad}} \text{div} (\partial \vec{j} / \partial t) = \vec{\text{grad}} \partial / \partial t (\text{div} \vec{j}) = \vec{0}$, et seul le Laplacien Δ reste.

1. On notera toujours la charge de l'électron $q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et la charge d'une paire de COOPER $q_p = -2e$ pour éviter toute confusion.

- Pour le terme de droite : $\text{rot} \left(-\frac{n_e q_e^2}{m_e} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{n_e q_e^2}{m_e} \frac{\partial}{\partial t} (\text{rot} \vec{B})$, en intervertissant là aussi les dérivées spatiales et temporelles.

Or en régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire lorsque le champ $\vec{E}$ ne varie pas trop vite avec le temps, la quatrième équation de MAXWELL $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ se simplifie en $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$. En remplaçant tous ces résultats dans 1.4 il vient :

$$\Delta \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) = \frac{\mu_0 n_e q_e^2}{m_e} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) \quad (1.5)$$

De la même manière, on peut obtenir exactement la même équation pour $\partial \vec{B} / \partial t$.

On voit ainsi apparaître un terme, homogène à une longueur (ce qui se vérifie facilement puisque le Laplacien Δ est une dérivée seconde par rapport à une longueur), que l'on note λ_L :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_e q_e^2}} \quad (1.6)$$

On peut alors écrire les équations qui gouvernent l'**évolution spatiale des dérivées temporelles** du champ magnétique $\vec{B}$ et de la densité de courant $\vec{j}$ sous la forme :

$$\Delta \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = \frac{1}{\lambda_L^2} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad (1.7)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) = \frac{1}{\lambda_L^2} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) \quad (1.8)$$

1.3 Calcul à l'interface d'un conducteur parfait

On cherche à calculer le champ $\vec{B}$ à l'intérieur du conducteur parfait en présence d'un champ magnétique extérieur.

Considérons un conducteur parfait, dont l'interface avec l'extérieur est un plan infini (Oyz). À l'extérieur ($x < 0$), on applique un champ magnétique uniforme $\vec{B}^0(t)$ dirigé selon (Oz). En raison des symétries du système, le champ $\vec{B}$ à l'intérieur du conducteur parfait n'a qu'une composante $B_z(x)$ dirigée selon (Oz) et qui ne dépend que de la distance x à l'interface. En écrivant le rotationnel en coordonnées cartésiennes pour cette géométrie simple, l'équation 1.7 se réduit à :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial B_z(x)}{\partial t} \right) - \frac{1}{\lambda_L^2} \left(\frac{\partial B_z(x)}{\partial t} \right) = 0 \quad (1.9)$$

Dont les solutions sont des exponentielles réelles :

$$\frac{\partial B_z(x)}{\partial t} = \alpha e^{x/\lambda_L} + \beta e^{-x/\lambda_L} \quad (1.10)$$

Comme les variations de temporelles du champ doivent rester finies quand x tend vers $+\infty$, le terme en exponentielle positive n'est pas physique et donc $\alpha = 0$. D'autre part, à l'interface en $x = 0$ le champ est continu avec l'extérieur : $B_z(x = 0) = B^0$ donc également $\partial B_z(x = 0)/\partial t = \beta = \partial B^0/\partial t$. Finalement, la solution tenant compte des conditions aux limites s'écrit :

$$\frac{\partial B_z(x)}{\partial t} = \frac{\partial B^0}{\partial t} e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.11)$$

La solution est une exponentielle décroissante : une variation du champ extérieur $\partial B^0/\partial t$ provoque donc une variation du champ dans le conducteur parfait $\partial B_z/\partial t$ sur une longueur de l'ordre de λ_L , et tend vers zéro quand x est grand devant λ_L . Cela signifie deux choses :

- À l'intérieur d'un conducteur parfait, la variation temporelle du champ magnétique $\partial \vec{B}/\partial t$ est nulle. Le champ $\vec{B}$ est constant au cours du temps, mais on peut avoir $\vec{B} = \text{cste} \neq \vec{0}$.
- À la surface du conducteur parfait, le champ $\vec{B}$ peut varier au cours du temps, et ce, sur une longueur λ_L qui s'apparente à une **longueur de pénétration des variations du champ $\vec{B}$ dans le conducteur parfait**.

Physiquement, ce phénomène tient à l'apparition, au voisinage de l'interface, de *densité de courants induits* $\vec{j}$ qui agissent comme des courants d'écrantage : c'est le phénomène d'induction, mais ici pour un conducteur parfait (ces courants induits ne s'amortissent jamais).

Calculons $\partial \vec{j}/\partial t$. En dérivant la quatrième équation de MAXWELL par rapport au temps et en intervertissant dérivées spatiales et temporelles, on obtient $\mu_0(\partial \vec{j}/\partial t) = \text{rot}(\partial \vec{B}/\partial t)$, ce qui donne en exprimant le rotationnel en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial j_y(x)}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial B_z(x)}{\partial t} \right) \quad (1.12)$$

On voit que $(\partial \vec{j}/\partial t)$ n'a qu'une composante $(\partial j_y(x)/\partial t)$ dirigée selon (Oy) et qui ne dépend que de x , dont l'expression finale est :

$$\frac{\partial j_y(x)}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L} \frac{\partial B^0}{\partial t} e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.13)$$

Ce qui confirme que pour neutraliser la *variation* du champ magnétique dans le conducteur parfait, il faut une *variation* de densité de courant au voisinage de l'interface.

Ce mécanisme d'induction se rencontre dans tous les métaux. C'est la loi de LENZ : les courants induits engendrent un champ qui s'oppose au champ extérieur. Seulement, dans un métal normal ces courants s'amortissent à cause de la résistivité du matériau au bout d'un temps très court, de l'ordre du temps de relaxation : par

exemple $\tau \sim 10^{-14}$ s dans le cuivre. Au bout de ce temps, une fois les courants dissipés par effet JOULE, le champ magnétique pourra pénétrer dans le conducteur. Pour un conducteur parfait par contre, ces courants ne se dissipent jamais et s'opposent aux variations du champ magnétique à l'intérieur du conducteur parfait au-delà d'une profondeur λ_L . Pour se donner une idée, dans le cuivre où la densité d'électrons libres vaut $n_e = 1,1 \cdot 10^{29}$ électrons.m⁻³, la longueur de pénétration vaut environ $\lambda_L = 16$ nm.

2 Supraconducteur ou conducteur parfait ?

Expérimentalement, on constate que le comportement d'un supraconducteur n'est pas celui que l'on attendrait pour un conducteur parfait. Pour illustrer cette différence, imaginons deux matériaux métalliques présentant, à la température T_c , l'un une transition d'un métal normal vers un conducteur parfait, l'autre d'un métal normal vers un supraconducteur.

2.1 Refroidissement sous champ nul

(i) On part d'une température $T > T_c$, et on refroidit les deux matériaux avec un champ magnétique nul.

(ii) À $T < T_c$, une fois passé la transition, on applique un champ magnétique extérieur B^0 . Des courants induits apparaissent alors à la surface du conducteur parfait comme du supraconducteur, générant un champ opposé au champ extérieur, de sorte que le champ B à l'intérieur des deux matériaux reste nul. Il n'y a aucune différence entre les deux matériaux.

2.2 Refroidissement sous champ magnétique

(i) Cette fois, on applique un champ magnétique B^0 à $T > T_c$. Les deux matériaux étant des métaux normaux, le champ magnétique finit, après un temps de relaxation très court, par s'établir à la valeur B^0 à l'intérieur des deux matériaux.

(ii) On les refroidit ensuite à $T < T_c$ en maintenant le champ magnétique B^0 :

- À l'intérieur du conducteur parfait, le champ B ne peut pas varier ($\partial B / \partial t = 0$) : il reste donc à la valeur B^0 . Aucun courant d'écrantage n'apparaît.

- À la surface du supraconducteur par contre, des courants d'écrantage apparaissent, générant un champ opposé au champ extérieur, de sorte que le champ B à l'intérieur s'annule : on a $B = 0$ comme lors du refroidissement sans champ. Ces courants d'écrantage, appelés **courants de LONDON**, apparaissent spontanément sans qu'il y ait d'induction (le champ B ne varie pas au cours du temps). Le champ B est

donc "expulsé" en-dehors du supraconducteur : c'est l'**effet MEISSNER**.

(iii) Imaginons maintenant que l'on coupe le champ magnétique à l'extérieur :

- À l'intérieur du conducteur parfait, le champ B ne peut pas varier, il reste fixé à sa valeur B^0 . Pour que cela soit possible, des courants d'écrantage apparaissent à sa surface, générant un champ B^0 à l'intérieur et non nul à l'extérieur : le champ magnétique reste "piégé" dans le conducteur parfait.

- Dans le supraconducteur par contre, les courants d'écrantage disparaissent tout aussi spontanément qu'ils sont apparus : on a $B = 0$ à l'intérieur comme à l'extérieur du supraconducteur.

La différence fondamentale entre conducteur parfait et supraconducteur apparaît donc clairement : dans le premier, les courants induits s'opposent aux *variations* du champ magnétique et imposent $\partial \vec{B} / \partial t = \vec{0}$; dans le second les courants de LONDON expulsent le champ magnétique et imposent $\vec{B} = \vec{0}$.

3 La théorie de LONDON

Les résultats expérimentaux ayant montré que les équations de MAXWELL étaient insuffisantes pour expliquer la supraconductivité, il faut introduire d'autres équations, que l'expérience d'abord, la théorie ensuite, devront valider. Ce sont les équations de LONDON, qui sont d'abord posées de manière *phénoménologique*, c'est-à-dire intuitivement pour expliquer les expériences.

3.1 Le modèle à deux fluides

Quels sont les électrons qui participent à la supraconductivité ? À $T = 0$ K, ce sont tous les électrons libres du matériau. Mais à température non nulle, seule une partie des électrons sont supraconducteurs, de densité n_s , tandis que les autres, de densité n_n , sont dans un état métallique normal. Ce modèle à deux fluides, proposé par GORTER et CASIMIR, et inspiré du traitement à deux fluides de l'Hélium superfluide, est repris par les frères LONDON. La densité totale d'électron vaut :

$$n = n_n + n_s \quad (3.1)$$

Du point de vue électrique, ces deux types d'électrons se comportent comme des résistances placées en parallèle : celle des électrons supraconducteurs étant nulle, ils "court-circuitent" les électrons normaux et la résistivité est nulle. Les équations qui suivent s'intéressent uniquement aux électrons supraconducteurs.

3.2 Première équation de LONDON

La **première équation de LONDON** n'est autre que l'équation 1.3 obtenue pour un conducteur parfait, mais en considérant cette fois uniquement les électrons supraconducteurs (qui conduisent en effet parfaitement le courant) :

$$\boxed{\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{n_s q_e^2}{m_e} \vec{E} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E}} \quad (3.2)$$

C'est donc l'équation qui rend compte de la conductivité parfaite d'un supraconducteur.

On a défini la **longueur de LONDON** :

$$\boxed{\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_s q_e^2}}} \quad (3.3)$$

Celle-ci ne dépend que de la densité d'électrons supraconducteurs n_s (les autres paramètres étant des constantes fondamentales) : $\lambda_L \propto 1/\sqrt{n_s}$. Dans la plupart des métaux purs, λ_L vaut quelques dizaines de nanomètres à $T = 0$ K. Dans des matériaux contenant beaucoup moins d'électrons libres, comme les cuprates, les composés organiques, etc, n_s est beaucoup plus petit et donc λ_L peut être beaucoup plus grand, jusqu'à quelques centaines de nanomètres pour les cuprates. D'une manière générale, moins on a d'électrons supraconducteurs, plus il est facile pour le champ magnétique de pénétrer profondément dans le supraconducteur (λ_L est plus grand).

3.3 Seconde équation de LONDON

Les frères LONDON considèrent que c'est l'effet MEISSNER qui est la propriété fondamentale de la supraconductivité, et non pas la résistance nulle. Pour en rendre compte, ils proposent de remplacer "artificiellement" les variations temporelles du champ et de la densité de courant $\partial \vec{B}/\partial t$ et $\partial \vec{j}/\partial t$ par le champ $\vec{B}$ et la densité de courant $\vec{j}$ eux-mêmes dans les équations 1.8 et 1.7, c'est-à-dire d'effectuer la substitution :

$$\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \rightarrow \vec{B} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) \rightarrow \vec{j} \quad (3.4)$$

Ce qui donne les équations :

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (3.5)$$

$$\Delta \vec{j} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{j} \quad (3.6)$$

Ces substitutions se résument de la manière la plus concise en postulant simplement l'équation suivant, que l'on appelle la **seconde équation de LONDON** :

$$\boxed{\mu_0 \operatorname{rot} \vec{j} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}} \quad (3.7)$$

3.4 Calcul à l'interface d'un supraconducteur

En reprenant la géométrie précédente, à l'interface entre un supraconducteur et l'extérieur où règne un champ B^0 , les équations 3.5 et 3.6 se résolvent de la même manière que pour un conducteur parfait, et les solutions s'expriment :

$$B_z(x) = B^0 e^{-x/\lambda_L} \quad (3.8)$$

$$j_y(x) = \frac{B^0}{\mu_0 \lambda_L} e^{-x/\lambda_L} \quad (3.9)$$

Ce sont donc bien le champ $\vec{B}$ et la densité de courant $\vec{j}$ qui décroissent exponentiellement sur une profondeur λ_L , puis s'annulent à l'intérieur du supraconducteur : on a retrouvé l'effet MEISSNER.

3.5 Dépendance en température de la longueur de LONDON

Expérimentalement, la longueur de LONDON tend vers une constante quand on se rapproche de $T = 0 \text{ K}$, et diverge vers l'infini quand on se rapproche de T_c , ce qu'on peut approximer par la loi purement *empirique* :

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2} \quad (3.10)$$

Comme la densité d'électrons supraconducteurs varie comme l'inverse du carré de λ_L , on obtient la loi empirique :

$$n_s(T) = n_s(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right) \quad (3.11)$$

À basse température, typiquement en-dessous de $T_c/2$, la densité d'électrons supraconducteurs est quasiment constante, pratiquement égale à la densité totale d'électrons de conduction dans le cas d'un métal pur. Par contre, quand on se rapproche de T_c , les électrons supraconducteurs redeviennent des électrons normaux, et la supraconductivité disparaît. Le champ magnétique peut pénétrer de plus en plus profondément dans le matériau (λ_L augmente), jusqu'à y pénétrer complètement à $T = T_c$ (λ_L tend vers l'infini).

4 Jauge de LONDON

4.1 Notion de jauge

En électromagnétisme, le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur $\vec{A}$ ne sont pas uniques, ils sont définis à une fonction $\chi(\vec{r}, t)$ près, qui est une fonction scalaire de l'espace et du temps. En effet, on ne change pas les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ qui en résultent (et donc, on ne change pas la physique du système) si l'on change $(V, \vec{A})$ en $(V', \vec{A}')$ tels que :

$$V' = V - \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad ; \quad \vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } \chi(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

Le choix d'une fonction $\chi(\vec{r}, t)$ précise s'appelle un **choix de jauge**. Selon les équations de MAXWELL, on peut choisir arbitrairement la jauge que l'on veut, en général celle qui simplifie le plus les calculs : jauge de COULOMB en électrostatique, jauge de LORENTZ pour la propagation des ondes électromagnétiques, etc. On dit qu'on a une **invariance de jauge**.

4.2 Invariances et changements de phase

La théorie de LANDAU des changements de phase associe à toute transition de phase une rupture de symétrie : la phase à basse température est plus ordonnée, et donc moins symétrique, que la phase à haute température. Par exemple, dans le cas de la transition solide/liquide, on a une invariance par translation dans la phase liquide (les atomes peuvent être n'importe où), tandis que dans la phase solide cette invariance est brisée (les atomes sont à des positions précises : si on se déplace d'une demi-maille cristalline par exemple, on ne retombe pas sur le même système). Dans le cas de la transition paramagnétique à ferromagnétique, on voit apparaître un vecteur aimantation moyen $\langle \vec{M} \rangle$, qui impose une direction privilégiée : l'invariance par rotation est brisée (de manière équivalente, mais c'est plus subtil, on dit aussi que l'invariance par renversement du temps est brisée). Pour la transition paraélectrique/ferroélectrique, c'est l'invariance par une symétrie ponctuelle qui est brisée, etc.

À la manière d'une invariance par translation, par rotation, par renversement du temps, etc, l'invariance de jauge peut être vue comme une symétrie particulière du système considéré. Dans un supraconducteur, cette symétrie est brisée : on n'a plus le choix pour la jauge, mais on doit choisir une jauge particulière appelée la **jauge de LONDON**. C'est une conséquence directe des équations de LONDON, comme on va le voir à présent.

4.3 Jauge de LONDON

En postulant la seconde équation de LONDON, on rajoute une contrainte aux équations de MAXWELL qui impose un choix de jauge particulier. En effet, si on remplace

$\vec{B}$ par $\vec{A}$ dans l'équation 3.7, on obtient :

$$\text{rot} \left(\vec{j} + \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A} \right) = \vec{0} \quad (4.2)$$

Comme le rotationnel d'un gradient est toujours nul, on peut intégrer cette équation en disant que l'intérieur de la parenthèse est égal au gradient d'une fonction de jauge $\chi(\vec{r}, t)$ quelconque : $\vec{j} + \vec{A}/(\mu_0 \lambda_L^2) = \text{grad } \chi(\vec{r}, t)$, ce qui peut encore s'écrire :

$$\vec{j} = \frac{n_s q_e}{m_e} \left(q_e \text{grad } \chi(\vec{r}, t) - q_e \vec{A} \right) \quad (4.3)$$

Le problème, c'est que contrairement à $\vec{A}$ ou χ , la densité de courant $\vec{j}$ n'est pas une grandeur mathématique abstraite, mais bien une grandeur physique mesurable. Elle ne peut donc pas valoir n'importe quoi.

La solution est de choisir une jauge particulière (ie, une contrainte sur $\vec{A}$ et χ) qui s'inspire des contraintes physiques sur $\vec{j}$, à savoir :

- La conservation de la charge qui en régime stationnaire s'écrit :

$$\text{div } \vec{j} = 0 \quad (4.4)$$

- L'impossibilité pour le courant de sortir du supraconducteur, ce qui impose que la composante du vecteur $\vec{j}$ selon la normale à la surface $\vec{n}$ soit nulle :

$$\vec{j} \cdot \vec{n} = 0 \quad (4.5)$$

On choisit alors d'imposer au potentiel vecteur $\vec{A}$ les mêmes contraintes qu'à $\vec{j}$:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \text{div } \vec{A} = 0 & \text{en volume} \\ \vec{A} \cdot \vec{n} = 0 & \text{en surface} \end{array}} \quad (4.6)$$

Ce sont ces équations que l'on appelle la **jauge de LONDON**.

4.4 Expression de la densité de courant en jauge de LONDON

La jauge de LONDON revient, en appliquant l'opérateur divergence et produit scalaire par la normale à l'équation 4.3, et sachant que $\text{div}(\text{grad} \chi) = \Delta \chi$, à imposer à la fonction χ les contraintes : $\Delta \chi = 0$ et $(\text{grad} \chi) \cdot \vec{n} = 0$.

En fait, on verra plus tard que cette fonction χ correspond à la phase de la fonction d'onde macroscopique qui décrit les électrons supraconducteurs. Pour un volume simplement connexe (c'est-à-dire, qui n'a pas de "trou"), la solution à ces équations est simplement une constante. On verra plus tard qu'en présence d'un "trou", la fonction χ (donc la phase du supraconducteur) peut varier d'un multiple de 2π lors d'un "tour" autour du trou : c'est la **quantification de la phase** qui donne lieu aux **vortex**.

Si χ est une constante, son gradient est nul et il disparaît purement et simplement de l'équation 4.3, qui devient :

$$\boxed{\vec{j} = -\frac{n_s q_e^2}{m_e} \vec{A} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A}} \quad (4.7)$$

Autrement dit, **en jauge de LONDON, la densité de courant $\vec{j}$ et le potentiel vecteur $\vec{A}$ sont proportionnels**. Le coefficient de proportionnalité est simplement la densité d'électrons supraconducteurs n_s (les autres termes étant des constantes fondamentales). Comme $\vec{j} = n_s q_e \vec{v}$, on peut se représenter le potentiel vecteur $\vec{A} = (m_e/q_e) \vec{v}$ comme étant la vitesse qu'acquièrent les électrons en présence d'un champ magnétique dans le supraconducteur. Ce n'est cependant qu'une image bien sûr.

Chapitre 3

Thermodynamique des supraconducteurs

1 Transition état supraconducteur - état normal

1.1 Transition de phase en champ magnétique

L'état supraconducteur ne peut exister qu'en dessous d'une température critique T_c et d'un champ critique H_c , au-dessus desquels il revient dans son état normal (métallique). Le champ critique varie approximativement selon la loi semi-empirique, mesurée par KAMMERLINGH ONNES :

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (1.1)$$

Dans un matériau, en présence d'un **champ** $\vec{H}$ (c'est le champ imposé par l'extérieur sur le matériau, par exemple par une bobine parcourue par un courant), une **aimantation** $\vec{M}$ apparaît, de sorte que le **champ magnétique** $\vec{B}$ vaut² :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

Si l'on impose à un matériau la température T , la pression³ P et le champ H , la fonction thermodynamique appropriée est l'**enthalpie libre** (dite de GIBBS) :

$$G = U - TS + PV - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (1.3)$$

Pour une variation $d\vec{H}$ du champ H à température T constante, on a donc une variation d'enthalpie libre :

$$dG = -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (1.4)$$

À (T, H) donnés, la phase la plus stable (normale ou supraconductrice) est celle qui a l'enthalpie libre la plus basse.

2. Dans la littérature, il existe une certaine variété de dénominations pour les champs $\vec{B}$ et $\vec{H}$. Dans ce cours, par convention, on appellera le champ $\vec{B}$ "champ magnétique" et le champ $\vec{H}$ "champ H ", par souci de simplicité.

3. Par la suite, on s'intéressera uniquement à des variations à pression et volume constants.

1.2 Phase normale

Dans la phase normale, le champ magnétique pénètre dans tout le matériau, et vaut $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ partout : l'aimantation $\vec{M}$ est donc nulle⁴. D'après l'équation 1.4, l'enthalpie libre ne varie donc pas avec $\vec{H}$, et prend la même valeur avec ou sans champ appliqué :

$$G_n(T, H) = G_n(T, 0) \quad (1.5)$$

1.3 Phase supraconductrice

Quand le matériau est supraconducteur, le champ magnétique est nul : $\vec{B} = \vec{0}$ partout à l'intérieur du matériau (sauf sur les zones de LONDON, mais elles sont très fines, et leur contribution est négligeable). C'est comme si on avait une aimantation $\vec{M} = -\vec{H}$: on dit qu'on a un **diamagnétisme parfait** car la **susceptibilité magnétique** $\chi_M = M/H$ vaut $\chi_M = -1$.

En réalité, il n'y a pas d'aimantation à l'échelle microscopique : ce sont les courants de LONDON, à la surface du matériau, qui créent un champ (précisément égal à $\vec{M}$) égal et opposé au champ appliqué $\vec{H}$. Mais ces deux visions (courants ou aimantation) sont strictement équivalentes.

Dans la phase supraconductrice, l'enthalpie libre sous champ H se calcule donc en fonction de l'enthalpie libre en champ nul en intégrant l'équation 1.4 entre $H = 0$ et H :

$$G_s(T, H) - G_s(T, 0) = \int_0^H -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} = \int_0^H \mu_0 H dH = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (1.6)$$

1.4 Enthalpie libre de condensation

Lorsqu'on applique un champ H précisément égal au champ critique H_c , les deux états (supraconducteur et normal) peuvent coexister. Ils ont donc la même enthalpie libre : $G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c)$. En réinjectant dans l'équation 1.6, on a donc :

$$G_s(T, 0) = G_n(T, 0) - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1.7)$$

Cela signifie que, en champ nul, faire passer le matériau de l'état normal à l'état supraconducteur permet d'abaisser son enthalpie libre d'une valeur $-\mu_0 H_c^2/2$, que l'on appelle l'**enthalpie libre de condensation**. En champ H non nul, il faut rajouter l'énergie magnétique expulsée $\mu_0 H^2/2$, et l'enthalpie libre du supraconducteur s'écrit :

4. Ou pratiquement nulle : le matériau est la plupart du temps très légèrement paramagnétique, mais cette contribution est en général négligeable.

$G_s(T, H) = G_n(T, 0) - \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 + \frac{1}{2}\mu_0 H^2$
enthalpie libre : supraconducteur normal condensation magnétique

(1.8)

2 Enthalpie libre d'une interface métal normal/supraconducteur

2.1 Enthalpie libre de surface des zones de LONDON

Comme nous venons de le voir, expulser le champ magnétique hors du supraconducteur "coûte" une enthalpie libre égale à l'énergie magnétique $\mu_0 H^2/2$ expulsée. D'après la théorie de LONDON, le champ magnétique pénètre sur une épaisseur λ_L dans le supraconducteur : sur cette épaisseur-là, l'enthalpie libre *par unité de volume* est donc plus basse de $\mu_0 H^2/2$ par rapport au coeur du supraconducteur. Pour une interface extérieur/supraconducteur, ou normal/supraconducteur, *par unité de surface*, on "gagne" donc une **enthalpie libre magnétique surfacique** :

$$G_s^{\text{mag, surface}} = -\frac{1}{2}\mu_0 H^2 \times \lambda_L \quad (2.1)$$

Cette enthalpie libre de surface est *négative*. Cela signifie qu'il est énergétiquement favorable de former le plus d'interfaces possibles : en présence d'un champ $\vec{B}$, on aurait donc intérêt à former pleins de zones normales, qui laissent passer le champ, et qui s'alterneraient avec des zones supraconductrices ! La taille idéale des zones supraconductrices serait donc de l'ordre de λ_L , soit quelques dizaines de nanomètres. À l'échelle macroscopique, on aurait donc une valeur moyenne de $\vec{B}$ non nulle dans le matériau : c'est le contraire de l'effet MEISSNER observé !

2.2 Longueur de cohérence supraconductrice ξ

En fait, il y a une faille dans la théorie de LONDON : celui-ci suppose que la densité d'électrons supraconducteurs n_s passe brutalement de 0 à sa valeur au coeur du supraconducteur $n_{s,\infty}$. En réalité, n_s ne peut pas varier si abruptement : elle passe de 0 à $n_{s,\infty}$ sur une distance finie, appelée la **longueur de cohérence supraconductrice** ξ . C'est une deuxième longueur caractéristique d'un supraconducteur, après la longueur de LONDON.

Dans un modèle simple, on peut considérer que n_s croît exponentiellement de 0 à $n_{s,\infty}$ en fonction de la distance à l'interface x :

$$n_s(x) = n_{s,\infty} \left(1 - e^{-\frac{x}{\xi}} \right) \quad (2.2)$$

Ainsi, à une interface entre une zone normale et une zone supraconductrice, il y simultanément décroissance du champ magnétique $\vec{B}$ sur la longueur de pénétration

de LONDON λ_L , et croissance de la densité d'électrons supraconducteurs sur la longueur de cohérence ξ .

2.2.1 Historique

Historiquement, la longueur de cohérence ξ a d'abord été introduite en 1953 par Brian PIPPARD pour expliquer certains écarts entre la théorie de LONDON et l'expérience, sous la forme d'un traitement non-local : comme si un électron supraconducteur "voyait" non pas le champ $\vec{B}$ qui règne seulement au point où il est (traitement local), mais plutôt le champ $\vec{B}$ moyenné sur une distance ξ autour de lui (traitement non-local).

La longueur de cohérence ξ est ensuite introduite par GINZBURG et LANDAU comme une rigidité de la densité supraconductrice, c'est-à-dire la distance minimale sur laquelle peut varier n_s , comme on vient de le voir.

Du point de vue microscopique, on sait maintenant grâce à la théorie BCS que ξ correspond en fait à la taille d'une paire de COOPER, c'est-à-dire la distance qui sépare deux électrons d'une même paire.

2.2.2 Interprétation géométrique de la longueur de cohérence

Pour former une paire de COOPER centrée à une distance $x < \xi$ de l'interface, toutes les paires d'électrons ne sont pas possibles : un électron ne peut pas s'apparier avec un autre électron situé à $x < 0$ en-dehors du supraconducteur. La densité d'électrons supraconducteurs est donc plus faible qu'à une distance $x > \xi$, où l'on a plus de possibilités pour former une paire. À l'extrême, collé à l'interface, presque aucune paire de COOPER ne peut exister. Par ce modèle géométrique simple, on comprend que la densité d'électrons supraconducteurs $n_s(x)$ doit valoir 0 à l'interface, puis croître continûment sur une distance de l'ordre de ξ , avant de retrouver sa valeur au coeur du supraconducteur $n_{s,\infty}$, typiquement selon l'équation 2.2.

2.3 Enthalpie libre de condensation surfacique

Si la densité d'électrons supraconducteurs est réduite à zéro sur une longueur typique ξ , c'est que sur cette distance le matériau redevient un métal normal. On a vu que le supraconducteur a une enthalpie libre plus basse que le métal normal (c'est pour cela que l'état supraconducteur apparaît) : on "gagne" donc une enthalpie libre de condensation par unité de volume $\mu_0 H_c^2 / 2$, et donc, par unité de surface, une **enthalpie libre de condensation surfacique** :

$$G_s^{\text{cond,surface}} = +\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \times \xi \quad (2.3)$$

Cette enthalpie libre de surface est *positive*. Former une interface normal/supraconductrice a donc un coût énergétique.

2.4 Enthalpie libre surfacique totale

On a donc une compétition entre l'enthalpie libre surfacique de condensation et l'enthalpie libre surfacique magnétique : pour savoir s'il est énergétiquement favorable de former une interface, il faut donc comparer ces deux termes. L'enthalpie libre par unité de surface qu'entraîne la création d'une interface normal/supraconducteur s'écrit donc :

$$G_s^{\text{surface}} = -\frac{1}{2}\mu_0 (\lambda_L H^2 - \xi H_c^2) \quad (2.4)$$

Son signe dépend du champ H appliqué, et du rapport $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi}$ appelé le **paramètre de GINZBURG-LANDAU** :

- Si $G_s^{\text{surface}} > 0$, il est énergétiquement *défavorable* de former une interface : le matériau va chercher à séparer clairement les zones normales et les zones supraconductrices, en minimisant la surface de contact entre eux.
- Si $G_s^{\text{surface}} < 0$, il est énergétiquement *favorable* de former une interface, et le matériau va chercher à créer le plus d'interfaces possibles, en mélangeant des zones normales et supraconductrices au coeur même du matériau. Il le fait en introduisant des vortex, un objet que nous allons à présent détailler.

3 Vortex et supraconducteurs de type II

3.1 Description d'un vortex

Un **vortex** est un tourbillon de courant supraconducteur. Il est très similaire à un tourbillon d'eau qui s'écoule au fond d'une baignoire. Cependant, dans l'eau, un tourbillon finira toujours par s'arrêter à cause de la viscosité, tandis qu'un supraconducteur n'est soumis à aucune force de friction : une fois lancé, il continuera à tourner indéfiniment. Ces boucles de courant génèrent un champ magnétique $\vec{B}$ selon l'axe de révolution z du vortex.

- Sur l'axe du vortex, le champ magnétique est maximal et vaut B_{centre} . La densité d'électrons supraconducteurs tombe à zéro : le matériau est dans l'état normal.
- À grande distance de l'axe, on retrouve l'état MEISSNER : le champ $\vec{B}$ vaut zéro et la densité d'électrons supraconducteurs est maximale et vaut $n_{s,\infty}$.

Un vortex est donc une interface normal/supraconducteur enroulée sur elle-même dans une géométrie cylindrique. Il est formé d'un coeur normal entouré d'une zone

de courants de LONDON.

Dans un modèle simple de vortex, on peut représenter la densité d'électrons supraconducteurs et le champ magnétique comme des fonctions exponentielles de la distance r à l'axe du vortex, comme pour une interface plane :

$$n_s(r) = n_{s,\infty} \left(1 - e^{-\frac{r}{\xi}} \right) \quad ; \quad B(r) = B_{\text{centre}} e^{-\frac{r}{\lambda_L}} \quad (3.1)$$

Un vortex a donc deux longueurs caractéristiques, ξ et λ_L . Pour schématiser, on peut approximer grossièrement ces exponentielles par une fonction marche, qui vaut 1 proche de l'axe et 0 au-delà de ξ ou λ_L . Un vortex est alors constitué :

- D'une **zone normale** : un cylindre de rayon ξ où $n_s = 0$, entouré d'une zone supraconductrice où $n_s = n_{s,\infty}$.
- D'une **zone de LONDON** : un cylindre de rayon λ_L , entouré d'une zone de MEISSNER où aucun courant ne circule.

3.2 Stabilité des vortex

La présence d'un vortex fait repasser un cylindre de section $\pi\xi^2$ dans l'état normal. *Par unité de longueur* le long de l'axe du vortex, l'enthalpie libre augmente donc de (enthalpie libre volumique de condensation $\times$ surface) :

$$+\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \times \pi\xi^2 \quad (3.2)$$

De même, on fait pénétrer le champ magnétique à travers un cylindre de section $\pi\lambda_L^2$. L'enthalpie libre par unité de longueur augmente donc de (enthalpie libre volumique magnétique $\times$ surface) :

$$-\frac{1}{2}\mu_0 H^2 \times \pi\lambda_L^2 \quad (3.3)$$

L'enthalpie libre de formation du vortex (c'est-à-dire, la différence entre l'enthalpie libre du supraconducteur avec vortex moins son enthalpie libre sans vortex) vaut donc, par unité de longueur :

$$G^{\text{vortex}} = \frac{1}{2}\mu_0\pi(\xi^2 H_c^2 - \lambda_L^2 H^2) \quad (3.4)$$

Cette expression est juste à un facteur 2 près, parce qu'on a approximé les exponentielles par une fonction marche. Cela ne change rien à la discussion qui suit.

Un vortex est stable s'il est énergétiquement favorable de le former, c'est-à-dire si $G^{\text{vortex}} < 0$. On distingue alors deux types de supraconducteurs.

3.3 Supraconducteurs de type I et de type II

3.3.1 Supraconducteurs de type I : $\lambda_L < \xi$

Dans ce cas, on a toujours $G^{\text{vortex}} > 0$ puisque $H < H_c$: il est toujours coûteux de former un vortex. Le matériau va chercher à expulser le plus possible le champ magnétique, pour avoir le maximum de volume "de coeur", sans courants de LONDON et de densité d'électrons supraconducteurs $n_{s,\infty}$ maximale.

(i) **Faible champ** H :

Les seules zones de LONDON sont les bords du matériaux : le matériau est totalement dans l'état **MEISSNER**.

(ii) **Fort champ** H :

L'énergie magnétique à expulser devient importante. Certaines zones du matériau deviennent normales pour diminuer le volume où il faut expulser $\vec{B}$. Mais ces zones restent bien séparées des zones supraconductrices : elles font plusieurs micromètres de larges, bien plus que λ_L et ξ qui sont de l'ordre de 10 nm. Ces zones normales s'arrangent de façon à minimiser la surface des interfaces avec les parties supraconductrices : elles se fuient en quelque sorte !

Un tel état "mêlé" est appelé l'état **intermédiaire (type I)**.

3.3.2 Supraconducteurs de type II : $\lambda_L > \xi$

L'état du matériau dépend de la valeur du champ H :

(i) **Faible champ** $H < H_{c1} = \frac{\xi}{\lambda_L} H_c$:

On a toujours $G^{\text{vortex}} > 0$: le matériau est totalement dans l'état **MEISSNER**.

(ii) **Fort champ** $H > H_{c1} = \frac{\xi}{\lambda_L} H_c$:

Cette fois, c'est différent : $G^{\text{vortex}} < 0$, ce qui signifie que le matériau va chercher à maximiser le nombre d'interfaces normal/supraconducteur en formant des vortex !

La taille d'un vortex est de l'ordre de la longueur de LONDON, soit de la dizaine de nanomètre. Un vortex forme donc une interface normal/supraconducteur au coeur même du matériau, qui laisse pénétrer le champ magnétique. Le matériau est alors un mélange de zones MEISSNER et de vortex, d'autant plus nombreux que le champ H est grand.

Un tel état est appelé l'état **mixte (Type II)**, ou encore **phase de SHUBNIKOV**.

Les vortex se forment donc à partir d'un **premier champ critique** H_{c1} inférieur à H_c , tel que :

$$H_{c1} = \frac{\xi}{\lambda_L} H_c \quad (3.5)$$

On le distingue donc du **champ critique thermodynamique** H_c , qui définit l'énergie de condensation.

Si l'on augmente encore le champ magnétique, on finit tout de même par détruire complètement la supraconductivité : il existe donc un **second champ critique** H_{c2} . Contrairement à H_{c1} qui est du même ordre que H_c (au maximum $\sim 10 - 100$ mT), H_{c2} peut être beaucoup plus grand que H_c (jusqu'à $\sim 10 - 100$ T) !

NB : Il ne faut pas confondre l'*état intermédiaire* des type I, où les zones normales (dont les interfaces sont énergétiquement défavorables) ont des tailles micro-métriques et "fuient" les zones supraconductrices, avec l'*état mixte* des type II, où les vortex (énergétiquement favorables) sont beaucoup plus petits, et mélangés avec la phase supraconductrice à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

Remarque : La valeur critique κ_c du paramètre de GINZBURG-LANDAU qui sépare supraconducteurs de types I et II est ici prise égale à $\kappa_c = 1$ ($\lambda_L = \xi$). Une analyse plus élaborée à partir des équations de GINZBURG-LANDAU le porte à $\kappa_c = 1/\sqrt{2}$. Qualitativement, la discussion ci-dessus reste cependant valable.

3.4 Quantification du flux porté par un vortex

Si l'approche thermodynamique présentée ci-dessus fournit de façon satisfaisante les conditions de stabilité d'un vortex, une autre caractéristique fondamentale lui échappe totalement : c'est la **quantification du flux**. On verra en effet au chapitre 5 que l'état de cohérence quantique macroscopique du supraconducteur impose que le flux total du champ magnétique à travers un vortex $\int_0^\infty B(r) 2\pi r dr$ doit être égal à une quantité fixe Φ_0 appelé le **quantum de flux** ou encore **fluxon** :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07.10^{-15} \text{ T.m}^2 \quad (\text{champ magnétique} \times \text{surface}) \quad (3.6)$$

4 Réseau de vortex et champs critiques

4.1 Réseau d'ABRIKOSOV

Imaginons un supraconducteur de type II plongé dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}^0 = \mu_0 \vec{H}^0$. Dans la direction perpendiculaire à $\vec{B}^0$, le matériau présente une surface S , de sorte que le flux magnétique total qui devrait traverser le matériau vaut $B^0 \times S$.

Pour un champ H^0 supérieur à H_{c1} , des vortex vont se former dans le matériau et absorber tout le flux magnétique, laissant ainsi le champ magnétique pénétrer totalement dans l'échantillon. Chaque vortex laissant passer un quantum de flux Φ_0 , il faut donc former N_v vortex, de sorte que le flux total porté par les vortex soit égal à :

$$N_v \Phi_0 = B^0 S \quad (4.1)$$

La densité de vortex par unité de surface $n_v = N_v/S$ vaut donc :

$$n_v = \frac{B^0}{\Phi_0} \quad (4.2)$$

Les vortex se repoussent les uns les autres. Ils vont donc essayer de se répartir le plus uniformément possible dans le matériau, en formant un réseau hexagonal à deux dimensions, appelé **réseau d'ABRIKOSOV**. En notant d_v la distance séparant deux vortex voisins, un rectangle de largeur d_v et de hauteur $d_v\sqrt{3}/2$, donc d'aire $s = d_v^2\sqrt{3}/2$, contient 1 vortex. La densité surfacique de vortex vaut donc :

$$n_v = \frac{1}{s} = \frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_v^2} \quad (4.3)$$

Le flux magnétique porté par chaque vortex est donc égal à la surface s occupée par un vortex, multipliée par le champ magnétique B^0 :

$$\Phi_0 = B^0 \times s = B^0 \times \frac{\sqrt{3}}{2} d_v^2 \quad (4.4)$$

4.2 Premier champ critique H_{c1}

Lorsque le champ vaut précisément H_{c1} , on commence tout juste à former des vortex. Ceux-ci sont suffisamment éloignés les uns des autres pour se comporter comme des vortex isolés, comme ceux décrits précédemment.

Dans notre modèle schématique de vortex, on considère alors que le champ $\vec{B}$ vaut $\vec{B}^0 = \mu_0 \vec{H}_{c1}$ sur un cylindre de rayon λ_L , et 0 en-dehors. Le flux magnétique qui traverse le vortex vaut donc qualitativement :

$$\Phi_0 \sim B^0 \times \pi \lambda_L^2 \quad (4.5)$$

En comparant les équations 4.4 et 4.5, le calcul qualitatif ci-dessus nous montre que les vortex sont alors éloignés d'une distance de l'ordre de la longueur de LONDON :

$$d_v \sim \lambda_L \quad \text{pour } H^0 = H_{c1} \quad (4.6)$$

Autrement dit, dès qu'ils apparaissent à H_{c1} , les vortex se "touchent" : leurs zones de LONDON sont tangentes entre elles.

4.3 Second champ critique H_{c2}

Lorsqu'on augmente le champ H^0 , de plus en plus de flux doit pénétrer dans le matériau, et les vortex se rapprochent de plus en plus. Leurs zones de LONDON s'interpénètrent et la distance entre eux d_v devient inférieure à λ_L .

La limite est atteinte lorsque les coeurs de vortex s'interpénètrent, c'est-à-dire lorsque d_v devient de l'ordre de ξ : dans ce cas, les courants de LONDON ne peuvent plus exister car la densité supraconductrice moyenne est trop faible. Le matériau redevient dans l'état normal : c'est le second champ critique H_{c2} .

$$d_v \sim \xi \quad \text{pour } H = H_{c2} \quad (4.7)$$

Dans notre modèle schématique de vortex, le champ pénètre alors sur un cylindre de rayon ξ égal à celui du coeur de vortex. Le flux porté par chaque vortex vaut environ :

$$\Phi_0 \sim B^0 \times \pi \xi^2 \quad (4.8)$$

4.4 Résultats exacts de la théorie GLAG

La discussion ci-dessus permet de comprendre qualitativement que H_{c1} est lié à λ_L , et que H_{c2} est lié à ξ . En tenant compte de la forme précise des vortex, ABRIKOSOV et GORKOV ont calculé les relations exactes dans le cadre de la théorie de GINZBURG-LANDAU. C'est ce qu'on appelle le modèle de GINZBURG-LANDAU-ABRIKOSOV-GORKOV (GLAG). On obtient alors :

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{2\pi \lambda_L^2} \frac{\ln \kappa}{2} \quad (4.9)$$

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2} \quad (4.10)$$

Comme $\ln \kappa$ est de l'ordre de l'unité, on voit qu'à un facteur géométrique près, lié à la forme exacte des vortex, on a toujours :

- Le champ H_{c1} est atteint lorsqu'un quantum de flux Φ_0 traverse une zone de LONDON non perturbée (celle d'un vortex isolé), d'aire $\sim \lambda_L^2$.
- Le champ H_{c2} est atteint lorsqu'un quantum de flux Φ_0 traverse un coeur de vortex, d'aire $\sim \xi^2$.

Le champ critique thermodynamique H_c , qui caractérise l'énergie de condensation, mais n'est pas directement mesurable, est quant à lui donné dans la théorie GLAG par la formule :

$$\mu_0 H_c = \frac{\Phi_0}{2\pi \lambda_L \xi} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.11)$$

On a donc les relations entre les différents champs critiques :

$$H_c = \frac{\lambda_L}{\xi} H_{c1} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\ln \kappa} = \frac{\xi}{\lambda_L} H_{c2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.12)$$

À un facteur géométrique près, on voit donc que H_c s'obtient à partir de H_{c1} ou H_{c2} en multipliant ou en divisant par le rapport des longueurs caractéristiques $\kappa = \lambda_L/\xi$, comme le montrait déjà qualitativement la relation 3.5.

Enfin, la théorie GLAG donne également l'énergie rajoutée au système par la présence d'un vortex, qui vaut, par unité de longueur du vortex :

$$E_{\text{vortex}} = \frac{\Phi_0^2}{2\pi\mu_0\lambda_L^2} \frac{\ln \kappa}{2} \quad (4.13)$$

5 Transport de courant dans un supraconducteur

Pour un courant trop fort, supérieur au courant critique I_c , le matériau cesse d'être supraconducteur et redevient normal. Contrairement à H_c et T_c qui s'interprètent d'un point de vue énergétique et ne dépendent que de la nature du matériau, le courant I_c est difficile à interpréter. Plusieurs explications sont possibles, selon la géométrie du matériau, selon qu'il est de type I ou de type II, voire selon les valeurs de courant qu'on lui a appliqué antérieurement (comportement hystérétique).

5.1 Courant dans un supraconducteur de type I

Dans un supraconducteur de type I, le courant ne circule que dans les zones de LONDON situées sur les bords du matériau : en-dehors des zones de LONDON, la densité de courant est nulle. Comme celles-ci sont très fines, il est difficile d'y faire circuler de forts courants.

Une des causes les plus simples pouvant donner lieu à un courant critique I_c est la suivante. Un courant supraconducteur, comme tous les courants de charges électriques, génère un champ H . Si celui-ci dépasse localement le champ critique H_c , le matériau repasse dans l'état normal. Cette interprétation est ce qu'on appelle le critère de SILSBEE. Évidemment, le champ H engendré dépend de la distribution exacte des courants supraconducteurs, qu'il faudrait calculer en connaissant sa géométrie.

5.2 Courant dans un supraconducteur de type II

Dans un supraconducteur de type II, lorsque des vortex pénètrent dans le matériau, ils sont eux-mêmes des zones de LONDON capables de porter un courant supraconducteur. En phase de SHUBNIKOV (état mixte), le courant supraconducteur peut donc se "faufiler" au coeur du matériau, entre les vortex, en évitant seulement les coeurs de vortex de rayon ξ , qui sont eux "presque" normaux. Et, puisque les zones de LONDON des vortex sont pratiquement tangentes dès H_{c1} , on peut considérer

que le courant électrique se distribue quasi-uniformément dans les parties du matériau pénétrées par les vortex. Ces parties dépendent de l'histoire des champs et des courants précédemment appliqués. Ce peut être le volume entier du matériau, ou seulement une tranche de matériau située au voisinage de la surface.

Quoiqu'il en soit, le courant que l'on peut transporter est donc beaucoup plus grand que pour les type I ! De plus, les type II peuvent supporter des champs (jusqu'à $H_{c2} > H_c$) beaucoup plus forts que pour les type I (jusqu'à H_c seulement) : jusqu'à 13 T (NbTi) voire 21 T (Nb₃Sn) pour des alliages métalliques (de type II), et même plus de 100 T pour certains cuprates (de type II également) ! Ils sont donc des candidats potentiels pour le transport de forts courants électriques, et pour fabriquer des bobines supraconductrices permettant de générer de forts champ magnétiques.

5.3 Dissipation dans un supraconducteur de type II

Dans un supraconducteur de type II, le mécanisme qui donne lieu à un courant critique I_c est en fait très différent du critère de SILSBEE. Lorsqu'on applique une densité de courant $\vec{j}$, celui-ci génère un champ magnétique. Un vortex, qui est une boucle de courant, peut être vu comme un petit moment magnétique dirigé selon son axe z . Le champ généré par le courant exerce alors une force sur ce moment, perpendiculaire à son axe et à $\vec{j}$, souvent appelée **force de LORENTZ** en raison de sa forme :

$$\vec{f} = \vec{j} \wedge \Phi_0 \vec{u}_z \quad (5.1)$$

Si l'expression 5.1 ci-dessus est correcte et largement admise, son origine exacte n'est en fait pas clairement comprise (voir par exemple l'ouvrage⁵ pour une discussion plus détaillée).

Sous l'effet de cette force, le vortex peut se déplacer dans la direction transverse au courant. Ce déplacement induit au coeur du vortex un champ électrique sous lequel les *électrons normaux* qui s'y trouvent se déplacent, et dissipent de l'énergie par effet JOULE. À l'échelle macroscopique, et bien que le matériau soit toujours dans l'état supraconducteur, le matériau apparaît donc comme dissipatif, comme s'il avait une résistance non nulle : il ne conduit plus parfaitement le courant ! C'est ce qu'on appelle le **régime d'écoulement de vortex**, (en anglais **flux flow**).

Selon un modèle proposé par BARDEEN et STEPHEN, la résistivité ρ_{ff} associée à l'écoulement des vortex en présence d'un champ H vaut :

$$\rho_{ff} = \rho_n \frac{H}{H_{c2}} \quad (5.2)$$

À $H = H_{c2}$, on retrouve la résistivité ρ_n du matériau dans l'état normal. Ce modèle met en évidence l'origine de la dissipation : les électrons normaux au coeur des vor-

5. **Supraconductivité : introduction**, Philippe MANGIN, Rémi KAHN

tex (d'où le terme ρ_n).

5.4 Ancrage des vortex

Pour éviter cette dissipation et transporter le courant sans perte, il faut donc empêcher les vortex de bouger.

- Dans un matériau parfaitement cristallisé, c'est impossible : le moindre courant génèrera une force, même infime, qui mettra en mouvement le vortex si rien ne l'en empêche.

- Dans un matériau réel par contre, tous les défauts du matériau (dislocation, impuretés, microcavités, précipités, etc) ont pour effet de destabiliser localement la supraconductivité. Faire condenser ces zones dans l'état supraconducteur abaisse donc moins l'enthalpie libre que faire condenser des zones sans défaut. Énergétiquement, il sera plus favorable de maintenir les coeurs de vortex, qui sont dans l'état normal, au-dessus de ces zones de défauts, plutôt que de les situer sur des zones sans défaut. Les vortex ont donc tendance à s'"ancrer" sur ces zones présentant des défauts : celles-ci agissent comme des "pièges" à vortex.

Pour désancrer les vortex, il faudra donc appliquer une force suffisante, donc un courant minimum I_c , qui sera le courant critique effectivement mesuré du point de vue macroscopique.

5.5 Dynamique des vortex

La manière dont apparaissent les vortex dans un supraconducteur dépend fortement de la succession de courants et de champs appliqués, ainsi que de sa géométrie. En général, ils apparaissent à partir des bords du matériau lorsqu'on commence pour la première fois à faire passer un courant ou à appliquer un champ extérieur. Cependant, ils peuvent ensuite rester piégés dans le matériau et ne jamais en ressortir, même si l'on coupe le champ ou le courant. Cela dépend évidemment de la forme du matériau et de la direction du courant ou du champ. Ces effets d'hystérèse sont très importants pour les applications. Ils dépassent cependant le cadre de ce cours. On pourra par exemple se référer à l'ouvrage⁶ pour une discussion plus détaillée.

5.6 Conclusion sur le transport de courant

Du point de vue du transport de forts courants ou sous forts champs magnétiques, il apparaît donc que :

6. **Supraconductivité : introduction**, Philippe MANGIN, Rémi KAHN

- Un supraconducteur de type II (avec des vortex) est plus intéressant qu'un supraconducteur de type I (état MEISSNER pur).
- Un matériau très "sale", présentant beaucoup de défauts, est un meilleur supraconducteur qu'un matériau bien cristallisé !

La première propriété explique que les alliages métalliques (NbTi, Nb₃Sn), de type II, sont plus intéressants que les métaux purs (Ti, Pb, Al, ...), de type I.

La deuxième propriété donne des pistes pour optimiser le transport de courant. On peut induire artificiellement des défauts par la métallurgie, par implantation d'ions ou d'électrons énergétiques, etc. Par des techniques de microfabrication, on peut aussi "dessiner" le paysage de vortex que l'on souhaite en définissant des trous dans le matériau ou en induisant localement des défauts par implantation, etc, ce qui ouvre la voie à une grande flexibilité d'usage de la physique des vortex.

Chapitre 4

Approche microscopique : Théorie BCS

1 Attraction effective par les phonons

Dans un métal, les électrons de conduction peuvent être considérés comme des particules libres de charge $q_e = -e$. Comme ils sont tous chargés négativement, normalement, ils devraient se repousser violemment par répulsion électrostatique, selon la loi de COULOMB. Néanmoins, les ions qui forment le cristal, chargés positivement, sont eux attirés par les électrons. Un électron peut alors déformer légèrement la structure cristalline, la mettant en vibration sous la forme d'un phonon. Dans certaines conditions, un second électron peut être à son tour attiré par cette structure cristalline déformée. Il en résulte une attraction effective entre les deux électrons. COOPER a alors montré que dans ce cas, il se formait un état lié entre les deux électrons, appelé une **paire de COOPER**.

Imaginons un électron de conduction, se déplaçant à la vitesse de FERMI v_F dans le métal. Il attire sur son passage les ions de la maille cristalline, chargés positivement. Cependant, ces ions sont liés entre eux par les liaisons du cristal, que l'on peut modéliser comme une force de rappel de type ressort, avec une constante de raideur K , qui les ramène à leur position d'équilibre (leur position dans la maille cristalline). Si les ions ont une masse M , ils vont donc se mettre à osciller autour de leur position d'équilibre avec une pulsation :

$$\omega_D = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (1.1)$$

Un tel mode de vibration s'appelle un mode de **phonon**, et la pulsation associée s'appelle la **pulsation de DEBYE**. Les ions se sont donc "resserés" autour de la zone de passage de l'électron. Mais ce phénomène n'est pas instantané : il leur faut au moins un temps de l'ordre d'une période de vibration $T_D = 2\pi/\omega_D$ pour que les ions aient le temps de s'être effectivement déplacés.

Imaginons maintenant un second électron de conduction, se déplaçant lui aussi à la vitesse v_F :

- Si le second électron arrive au même endroit *trop tôt* après le premier, c'est-à-dire au bout d'un temps typiquement inférieur à T_D , les ions sont toujours à leur position d'équilibre, il n'ont pas eu le temps de se déplacer. Le second électron ne subit aucune force.

- Si le second électron arrive *suffisamment tard* après le premier, c'est-à-dire au bout d'un temps supérieur à T_D , il "voit" des ions "resserés" autour de la zone de passage du premier électron. Ces ions étant chargés positivement, ils l'attirent à son tour. Tout se passe comme si le premier électron "attirait" effectivement le premier, en laissant sur son passage une maille cristalline "déformée" : on a une attraction effective électron-électron par le biais des modes de phonons.

Quelle est la distance qui sépare les deux électrons qui s'attirent ainsi ? La durée qui sépare le passage des deux électrons doit être supérieure à T_D . Or, le second électron se déplace à la vitesse v_F . Il doit donc être à une distance typique $\xi \sim v_F \times T_D$ du premier électron, soit :

$$\xi \sim 2\pi \frac{v_F}{\omega_D} \quad (1.2)$$

Ce raisonnement purement qualitatif nous permet de comprendre qu'une paire de COOPER doit avoir une taille caractéristique ξ , que l'on appelle la **longueur de cohérence supraconductrice**. Sa valeur est liée aux caractéristiques intrinsèques du matériau, à savoir sa vitesse de FERMI (qui dépend du remplissage de la bande de conduction) et sa pulsation de DEBYE (pulsation de vibration du réseau cristallin).

Il nous montre aussi que la fréquence des modes de phonons varie en $1/\sqrt{M}$. La supraconductivité est donc sensible à la masse M des ions du cristal. En particulier, si l'on substitue un atome de la maille cristalline par un de ces isotopes, on ne modifie pas la chimie du matériau, donc ses propriétés, mais on change la masse M de cet élément. Historiquement, des expériences ont montré que la température critique T_c variait alors en $1/\sqrt{M}$, comme ω_D . C'est cet **effet isotopique** qui a mis la puce à l'oreille, d'abord à Herbert FRÖHLICH (1954), puis à Leon COOPER (1956), suggérant que les phonons devaient jouer un rôle dans le mécanisme à l'origine de la supraconductivité.

2 Paire de COOPER

Leon COOPER a montré que, en présence d'une attraction effective entre les électrons d'un métal, si faible soit-elle, se formait un état lié (de plus basse énergie) sous la forme d'une paire d'électron. Un tel résultat ne va pas de soi : si les électrons de conduction étaient vraiment des particules libres, la répulsion électrostatique serait toujours plus forte. Dans un métal cependant, du fait du principe d'exclusion de PAULI, seuls les états électroniques d'énergie proche du niveau de FERMI sont accessibles, les états d'énergie inférieure étant bloqués. La surface de FERMI est alors rendue instable en présence d'un potentiel attractif, si faible soit-il.

2.1 Fonction d'onde d'une paire de COOPER

Pour comprendre cette instabilité, considérons le modèle simple suivant. On prend deux électrons, de coordonnées $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$, qui interagissent entre eux sous l'effet d'un potentiel attractif $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (dû aux phonons). Les autres électrons sont traités comme des particules libres, sans interaction. Cependant, ils ne sont pas totalement absents : à température nulle, leur effet est de forcer les vecteurs d'ondes $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ à pointer sur la sphère de FERMI de rayon k_F , soit :

$$||\vec{k}|| = k_F \quad \text{avec l'énergie de FERMI :} \quad E_F = \frac{\hbar k_F^2}{2m_e} \quad (2.1)$$

En se plaçant dans le référentiel propre de la paire d'électrons (tel que $\vec{r}_1 + \vec{r}_2 = \vec{0}$), la fonction associée à la paire ne dépend que de la distance entre eux ($\vec{r}_1 - \vec{r}_2$) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (2.2)$$

Étant donné la structure de la surface de FERMI, il est plus aisé de raisonner dans l'espace des vecteurs d'onde. On peut décomposer Ψ en série de FOURIER, c'est-à-dire sous forme d'ondes planes :

$$\Psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.3)$$

$g(\vec{k})$ représente la probabilité de trouver un électron dans l'état de vecteur d'onde $\vec{k}$: le second électron est alors dans l'état de vecteur d'onde $-\vec{k}$ (cela découle du fait que Ψ ne dépend que de $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$). Les états de vecteurs d'onde $\vec{k}$ tels que $k < k_F$ sont déjà occupés par les autres électrons, on a donc :

$$g(\vec{k}) = 0 \quad \text{pour} \quad k < k_F \quad \text{à} \quad T = 0 \text{ K} \quad (2.4)$$

Nous voulons calculer l'énergie E de formation de la paire d'électrons, sachant que chacun d'eux a déjà l'énergie de FERMI E_F . L'énergie totale de la paire est donc $E + 2E_F$. Si E est négatif, la paire est stable ; si $E > 0$, c'est l'inverse. $E + 2E_F$ est donc une valeur propre du hamiltonien à deux électrons qui s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_{\vec{r}_1} + \Delta_{\vec{r}_2}) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.5)$$

Où Δ est le laplacien (appliqué à l'électron 1 ou 2), et $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est le potentiel d'attraction entre les deux électrons. Celui-ci ne dépend également que de la distance entre les deux électrons ($\vec{r}_1 - \vec{r}_2$) :

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (2.6)$$

Il peut donc se décomposer dans l'espace des vecteurs d'onde sous la forme :

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.7)$$

L'équation aux valeurs propres de l'énergie (équation de SCHRÖDINGER) s'écrit donc, dans l'espace réel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E + 2E_F)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.8)$$

Ce qui donne dans l'espaces des vecteurs d'onde :

- Pour le premier terme (énergie cinétique) :

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \frac{-\hbar^2}{2m_e} (\Delta_{\vec{r}_1} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} + \Delta_{\vec{r}_2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}) \\ &= \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \frac{-\hbar^2}{2m_e} (-k^2 - k^2) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[g(\vec{k}) \frac{\hbar^2 k^2}{m_e} \right] e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \end{aligned} \quad (2.9)$$

- Pour le deuxième terme (énergie d'interaction) :

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}) V(\vec{k}') e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \\ &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{u} = \vec{k} + \vec{k}'} g(\vec{k}) V(\vec{u} - \vec{k}) e^{i\vec{u} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad \text{en posant } \vec{u} = \vec{k} + \vec{k}' \\ &= \sum_{\vec{u}' = \vec{k}} \sum_{\vec{u}} g(\vec{u}') V(\vec{u} - \vec{u}') e^{i\vec{u} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad \text{en posant } \vec{u}' = \vec{k} \\ &= \sum_{\vec{u}} \sum_{\vec{u}'} g(\vec{u}') V(\vec{u} - \vec{u}') e^{i\vec{u} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad \text{en intervertissant les sommations} \\ &= \sum_{\vec{k}} \left[\sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V(\vec{k} - \vec{k}') \right] e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad \text{en récrivant pour finir } \vec{k} = \vec{u} \text{ et } \vec{k}' = \vec{u}' \end{aligned} \quad (2.10)$$

- Et pour le terme de droite : $\sum_{\vec{k}} \left[g(\vec{k}) (E + 2E_F) \right] e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$

En identifiant terme à terme les coefficients de $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$ (qui sont entre crochets), c'est-à-dire en projetant l'équation de SCHRÖDINGER 2.8 sur l'état de paire de vecteur d'onde $\vec{k}$, on obtient pour chaque valeur de $\vec{k}$ l'équation suivante :

$$g(\vec{k}) \frac{\hbar^2 k^2}{m_e} + \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V(\vec{k} - \vec{k}') = g(\vec{k}) (E + 2E_F) \quad (2.11)$$

Pour résoudre analytiquement cette équation, il faut faire des hypothèses simplificatrices sur la forme du potentiel d'interaction $V(\vec{k}, \vec{k}')$. Comme on l'a vu à la section précédente, l'interaction se fait par l'intermédiaire des phonons, de fréquence caractéristique ω_D , et ne peut pas avoir lieu au bout d'un temps trop court (inférieur à T_D), c'est-à-dire à une fréquence trop élevée, supérieure à ω_D . Le plus simple est donc d'approximer $V(\vec{k}, \vec{k}')$ par une fonction constante $-V$ sur une couronne de largeur $\hbar\omega_D$ autour de la surface de FERMI, et nulle ailleurs. Cette constante $-V$ est négative puisque l'interaction est attractive. Pour résumer :

$$\begin{aligned} V(\vec{k}, \vec{k}') &= -V \quad \text{si} \quad E_F < \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} < E_F + \hbar\omega_D \quad \text{et} \quad E_F < \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_e} < E_F + \hbar\omega_D \\ V(\vec{k}, \vec{k}') &= 0 \quad \text{sinon} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Sous ces hypothèses, le deuxième terme de 2.11 peut se simplifier en :

$$-V \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') = -V \times A \quad (2.13)$$

Où la somme sur les $\vec{k}'$ est effectuée seulement sur la couronne de largeur $\hbar\omega_D$ autour de E_F , comme définie par les équations 2.12. $A = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')$ est donc une constante puisqu'on somme sur tous les états de cette couronne. On peut donc récrire l'équation de SCHRÖDINGER projetée sur $\vec{k}$ 2.11 sous la forme simplifiée :

$$g(\vec{k}) = \frac{VA}{\frac{\hbar^2 k^2}{m_e} - E - 2E_F} \quad (2.14)$$

Les inconnues que l'on cherche à calculer sont d'une part la fonction $g(\vec{k})$, qui nous donnerait la fonction d'onde de la paire d'électrons, mais aussi, ce qui nous intéresse davantage, l'énergie E de cette paire. On va donc chercher à éliminer $g(\vec{k})$ en sommant l'équation 2.14 sur tous les $\vec{k}$ de la couronne, auquel cas le terme de gauche vaut simplement $\sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) = A$:

$$\sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) = A = \sum_{\vec{k}} \frac{VA}{\frac{\hbar^2 k^2}{m_e} - E - 2E_F} \quad (2.15)$$

En simplifiant par A qui est une constante, on obtient ce qu'on appelle la **relation d'auto-cohérence** :

$$1 = V \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{m_e} - E - 2E_F} \quad (2.16)$$

2.2 Energie d'une paire de COOPER

Pour calculer E à partir de l'équation d'auto-cohérence 2.16, commençons pour simplifier par redéfinir l'énergie d'un état $\vec{k}$ à partir du niveau de FERMI, en posant la nouvelle variable ε pour l'énergie :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - E_F \quad (2.17)$$

D'autre part, il faut effectuer la somme sur les $\vec{k}$ en tenant compte de la nature réelle de la surface de FERMI, à savoir une distribution continue d'états $\vec{k}$ (d'énergie ε), caractérisée par une densité d'état $N(\varepsilon)$. Sur la couronne définie par l'équation 2.12, l'énergie varie de $\varepsilon = 0$ ($\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = E_F$) à $\varepsilon = \hbar\omega_D$ ($\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = E_F + \hbar\omega_D$). Il faut remplacer la somme sur les $\vec{k}$ de la couronne par une intégrale sur ε modulée par la densité d'état :

$$\sum_{\vec{k} \in \text{couronne}} \dots = \int_0^{\hbar\omega_D} \dots N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.18)$$

L'équation d'auto-cohérence 2.16 devient alors :

$$1 = V \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{2\varepsilon - E} N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.19)$$

Dans les métaux, l'énergie caractéristique des phonons $\hbar\omega_D$ est très petite comparée à l'énergie de FERMİ, car le nombre d'électrons dans la bande de conduction est très grand. Par exemple, pour le Plomb : $E_F = 10 \text{ eV}$ (soit 100 000 K) tandis que $\hbar\omega_D = 0.1 \text{ eV}$ (soit 100 K) (ce sont les valeurs exactes, à 5 % près). On peut alors considérer que la densité d'état (qui varie en racine de l'énergie comptée à partir du bas de la bande de conduction, pour un métal, en trois dimensions : $N(\varepsilon) \sim \sqrt{(\varepsilon + E_F)}$), est pratiquement constante sur la couronne, égale à sa valeur au niveau de FERMİ E_F (soit $\varepsilon = 0$) :

$$N(\varepsilon) \approx N(0) \quad \text{pour la couronne } 0 < \varepsilon < \hbar\omega_D \quad (2.20)$$

En sortant $N(0)$, la fonction s'intègre en un logarithme :

$$\begin{aligned} 1 &= VN(0) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{2\varepsilon - E} d\varepsilon = VN(0) \left[\frac{1}{2} \ln(2\varepsilon - E) \right]_0^{\hbar\omega_D} \\ &= \frac{VN(0)}{2} \ln \left(\frac{2\hbar\omega_D - E}{-E} \right) = \frac{VN(0)}{2} \ln \left(\frac{2\hbar\omega_D}{-E} + 1 \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

On rappelle que E est l'énergie de formation de la paire d'électron. Si celle-ci se forme effectivement (c'est ce qu'on cherche à montrer dans cette section), c'est qu'elle est énergétiquement favorable. On s'attend donc à avoir E négatif, d'où le terme en $-E > 0$ dans l'équation 2.21. En prenant l'exponentielle de chaque membre, on obtient :

$$e^{2/N(0)V} = \frac{2\hbar\omega_D}{-E} + 1 \approx \frac{2\hbar\omega_D}{-E} \quad (2.22)$$

En effet, dans la plupart des supraconducteurs, il se trouve que le produit $N(0)V$ est toujours faible : au maximum, $N(0)V \leq 0,3$. Cela est dû notamment à la faiblesse du potentiel V de couplage par les phonons. On a alors $2/N(0)V \gg 1$ et donc $\exp(2/N(0)V) \gg 1$, ce qui signifie que l'on peut donc négliger le dernier terme (+1) dans l'équation précédente 2.22. On peut également en conclure que : $2\hbar\omega_D \gg (-E)$. On obtient finalement **l'énergie de formation d'une paire de COOPER** :

$$\boxed{E = -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{N(0)V}}} \quad (2.23)$$

Commentaires :

Résumons les remarques qui s'imposent, dont certaines ont déjà été mentionnées :

- $E < 0$: On a donc prouvé l'existence d'un état lié à deux électrons, d'énergie négative, qu'on appelle une **paire de COOPER**.

- Quelque soit la valeur de V , même s'il est très faible, cet état est stable. En présence du potentiel attractif $(-V) < 0$ (c'est-à-dire $V > 0$), la surface de FERMİ est donc instable, puisque les électrons ne restent pas libres mais au contraire auront tendance à former des paires.

- Le préfacteur de E dans 2.23 est $\hbar\omega_D$: on voit que **l'énergie de formation est proportionnelle à l'énergie des phonons**, puisque ce sont les médiateurs de l'interaction attractive. Cependant, on a $(-E) \ll 2\hbar\omega_D$: **seule une infime partie des modes de phonons disponibles ont été utilisés pour former une paire**. Attention : ce calcul est fait à $T = 0$ K. L'effet de la température est de briser les paires par agitation thermique.

- Plus précisément, le préfacteur est $2 \times \hbar\omega_D$: quand on remonte dans le calcul, on voit que le facteur 2 provient du fait qu'une paire contient deux électrons. La paire "gagne" donc 2 fois l'énergie disponible par les phonons, modulée par le facteur exponentiel.

- L'énergie de formation E croît exponentiellement avec :

(i) **La densité d'état au niveau de FERMİ** $N(0)$: plus on a d'états accessibles, plus il est facile de former une paire.

(ii) **L'intensité du potentiel attractif** V : plus l'attraction effective entre électrons par le biais des phonons est forte, plus il est facile de former une paire.

Retour sur la fonction d'onde

- À partir de l'équation 2.14 qui donne l'expression de la composante $g(\vec{k})$ de la fonction d'onde selon le vecteur d'onde $\vec{k}$, on voit que $g(\vec{k}) = g(-\vec{k})$. Par conséquent, en reportant $g(\vec{k})$ dans 2.3, on a $\Psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$, c'est-à-dire que la partie spatiale de la fonction d'onde (la seule prise en compte jusqu'ici) est paire par rapport à l'échange des deux électrons. Comme ceux-ci sont des fermions, la fonction d'onde associée à la paire d'électrons doit être impaire par échange des deux électrons. Par conséquent, la partie spin de la fonction d'onde (non prise en compte jusqu'ici) doit être impaire, c'est-à-dire que la paire de COOPER est un état **singulet de spin**.

- L'équation 2.14 nous dit aussi que $g(\vec{k}) = VA/(2\varepsilon - E)$ décroît très rapidement pour $\varepsilon > (-E)/2$. La paire ainsi formée est construite à partir d'états de vecteurs d'ondes $\vec{k}$ proches de E_F , éloignés d'au plus $(-E)/2$.

3 État fondamental d'un supraconducteur

Jusqu'à présent, nous avons considéré une unique paire de COOPER. Cette situation est irréaliste : en réalité, tous les électrons de la surface de FERMI sont susceptibles de former des paires. C'est un problème à N corps (N grand), en l'occurrence N électrons, qui sont des fermions, indiscernables, et la fonction d'onde globale doit être antisymétrique sous l'échange d'électrons. Le formalisme approprié pour traiter ce problème est le formalisme dit de *seconde quantification*. Pour faire bref, l'idée est non pas de savoir si l'électron numéro n est dans l'état de vecteur d'onde $\vec{k}$, mais plutôt, puisque tous les électrons sont indiscernables, et puisque l'état $\vec{k}$ ne peut être rempli que par un seul électron (principe de PAULI), de savoir si l'état $\vec{k}$ est rempli ou non, sans se soucier de savoir quel électron y est.

On ne traitera pas ici le calcul complet de BCS, ce qui nécessiterait d'introduire en détail le formalisme de seconde quantification. Voici cependant quelques éléments de ce calcul. L'ensemble des électrons de la surface de FERMI sont corrélés entre eux, et ils sont décrit par une unique fonction d'onde Ψ .

Puisque les électrons forment des paires $(\vec{k}, -\vec{k})$, introduisons une fonction $v_{\vec{k}}$, qui représente l'amplitude de probabilité de former une telle paire : $v_{\vec{k}}$ est un nombre complexe, et $|v_{\vec{k}}|^2$ représente la probabilité que la paire $(\vec{k}, -\vec{k})$ soit formée. On peut aussi introduire $u_{\vec{k}}$, l'amplitude de probabilité que cette paire ne soit pas formée. Par la suite, et en cohérence avec le langage du formalisme de seconde quantification, on distinguera l'*état de paire* $(\vec{k}, -\vec{k})$, qui est rempli ou vide, et une *paire d'électrons*, qui peut venir occuper un état de paire donné.

Comme l'état de paire $(\vec{k}, -\vec{k})$ est ou bien rempli ou bien vide, on a la relation :

$$|v_{\vec{k}}|^2 + |u_{\vec{k}}|^2 = 1 \quad (3.1)$$

À température nulle, l'énergie du système dans l'état fondamental, comptée à partir du niveau de FERMI, est :

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} 2\varepsilon_{\vec{k}} |v_{\vec{k}}|^2 + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}'}^* u_{\vec{k}'}^* v_{\vec{k}} \quad (3.2)$$

La somme porte ici sur les *états de paire*, c'est-à-dire que l'indice $\vec{k}$ représente l'état de paire $(\vec{k}, -\vec{k})$.

- Le premier terme est la somme des énergies cinétiques, soit pour chaque paire $\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{-\vec{k}} = 2\varepsilon_{\vec{k}}$ multiplié par la probabilité que cette paire soit remplie $|v_{\vec{k}}|^2$.
- Le deuxième terme est la somme des énergies d'interaction sous l'effet du potentiel attractif, qui couple les paires entre elles : une paire $(\vec{k}, -\vec{k})$ peut interagir avec un phonon de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ pour changer d'état et devenir une paire $(\vec{k}', -\vec{k}')$. L'énergie associée à cette interaction est le potentiel attractif $V(\vec{k}, \vec{k}')$. Pour que cette interaction ait lieu, il faut que :

- (i) la paire $(\vec{k}, -\vec{k})$ soit remplie *avant* l'interaction (amplitude de probabilité $v_{\vec{k}}$);
- (ii) la paire $(\vec{k}, -\vec{k})$ soit vide *après* (d'où le complexe conjugué) l'interaction ($u_{\vec{k}}^*$);
- (iii) la paire $(\vec{k}', -\vec{k}')$ soit remplie après l'interaction ($v_{\vec{k}'}^*$);
- (iv) la paire $(\vec{k}', -\vec{k}')$ soit vide avant l'interaction ($u_{\vec{k}'}$).

Bien sûr, on ne prétend pas ici justifier chacun de ces termes, mais simplement leur donner un sens physique.

On cherche l'état fondamental du système, c'est-à-dire, les fonctions $v_{\vec{k}}$ et $u_{\vec{k}}$ qui donnent l'énergie E_0 la plus basse possible. On doit donc minimiser la fonction E_0 par rapport aux variables $v_{\vec{k}}$ et $u_{\vec{k}}$.

On ne restreint pas la généralité du problème en choisissant par exemple $u_{\vec{k}}$ réel (ce qui revient à redéfinir la fonction d'onde globale Ψ à un facteur de phase près). La condition de normalisation 3.1 peut alors s'exprimer en disant qu'il existe un angle $\phi_{\vec{k}} \in [0, \frac{\pi}{2}]$ et un angle $\theta_{\vec{k}} \in [0, 2\pi]$ tel que :

$$u_{\vec{k}} = \sin \phi_{\vec{k}} \quad \text{réel} \quad \text{et} \quad v_{\vec{k}} = \cos \phi_{\vec{k}} e^{i\theta_{\vec{k}}} \quad \text{complexe} \quad (3.3)$$

Physiquement, $\phi_{\vec{k}}$ est une paramétrisation de la probabilité pour un état de paire d'être rempli ou non : l'équation de normalisation 3.1 peut s'écrire : $\cos^2 \phi_{\vec{k}} + \sin^2 \phi_{\vec{k}} = 1$. $\theta_{\vec{k}}$ quant à lui représente la phase de la fonction d'onde associée à l'état de paire $(\vec{k}, -\vec{k})$.

En tenant compte des relations $\cos^2 \phi_{\vec{k}} = (1 + \cos 2\phi_{\vec{k}})/2$ et $\sin \phi_{\vec{k}} \cos \phi_{\vec{k}} = (\sin 2\phi_{\vec{k}})/2$, l'équation 3.2 peut se récrire :

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{\vec{k}} 2\varepsilon_{\vec{k}} \cos^2 \phi_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin \phi_{\vec{k}'} \cos \phi_{\vec{k}'} e^{-i\theta_{\vec{k}'}} \sin \phi_{\vec{k}} \cos \phi_{\vec{k}} e^{i\theta_{\vec{k}}} \\ &= \sum_{\vec{k}} 2\varepsilon_{\vec{k}} \frac{1 + \cos 2\phi_{\vec{k}}}{2} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\sin 2\phi_{\vec{k}'}}{2} \frac{\sin 2\phi_{\vec{k}}}{2} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} \\ &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} (1 + \cos 2\phi_{\vec{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Le deuxième terme peut encore se simplifier en tenant compte de la symétrie du potentiel $V_{\vec{k}, \vec{k}'} = V_{\vec{k}', \vec{k}}$:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{V_{\vec{k}, \vec{k}'} + V_{\vec{k}', \vec{k}}}{2} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} \\
&= \frac{1}{4} \frac{1}{2} \left[\sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} + \sum_{\vec{k}', \vec{k}} V_{\vec{k}', \vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} \right] \\
&= \frac{1}{4} \frac{1}{2} \left[\sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} + \sum_{\vec{k}', \vec{k}} V_{\vec{k}', \vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} e^{i(\theta_{\vec{k}'} - \theta_{\vec{k}})} \right] \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} \times \frac{1}{2} \left[e^{i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} + e^{-i(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})} \right] \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} \times \cos(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'})
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Ce qui donne finalement :

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} (1 + \cos 2\phi_{\vec{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}'} \times \cos(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}'}) \tag{3.6}$$

Pour chaque valeur particulière $\vec{k}_0$, les fonctions $\phi_{\vec{k}_0}$ et $\theta_{\vec{k}_0}$ doivent minimiser E_0 , c'est-à-dire que toutes les dérivées partielles $\partial E_0 / \partial \phi_{\vec{k}_0}$ et $\partial E_0 / \partial \theta_{\vec{k}_0}$ doivent être nulles, pour toutes les valeurs de $\vec{k}_0$. Dans le calcul de $\partial E_0 / \partial \theta_{\vec{k}_0}$, le premier terme de 3.6 s'annule car il ne dépend pas de $\theta_{\vec{k}_0}$. Dans le second terme, les seuls termes non nuls dans les sommes sur $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont ceux qui font intervenir une valeur $\vec{k} = \vec{k}_0$ ou $\vec{k}' = \vec{k}_0$:

$$\begin{aligned}
\bullet \quad \frac{\partial E_0}{\partial \theta_{\vec{k}_0}} &= \frac{1}{4} \left[\sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}_0, \vec{k}'} \sin 2\phi_{\vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}'} \times \sin(\theta_{\vec{k}_0} - \theta_{\vec{k}'}) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}_0} \times -\sin(\theta_{\vec{k}} - \theta_{\vec{k}_0}) \right] \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}} \sin 2\phi_{\vec{k}_0} \times 2 \sin(\theta_{\vec{k}_0} - \theta_{\vec{k}}) \quad \text{car } V_{\vec{k}, \vec{k}_0} = V_{\vec{k}_0, \vec{k}} \\
\forall \vec{k}_0, \quad \frac{\partial E_0}{\partial \theta_{\vec{k}_0}} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \forall \vec{k}, \sin(\theta_{\vec{k}_0} - \theta_{\vec{k}}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \theta_{\vec{k}_0} = \theta_{\vec{k}}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Minimiser E_0 par rapport à chaque $\theta_{\vec{k}_0}$ donne $\theta_{\vec{k}_0} = \theta_{\vec{k}}$, c'est-à-dire que **toutes les paires de COOPER ont la même phase**. On peut donc décrire l'état macroscopique qui regroupe tous les électrons par une fonction d'onde Ψ avec une unique phase θ , soit $\theta_{\vec{k}} = \theta$ pour toutes les valeurs de $\vec{k}$.

Pour minimiser E_0 par rapport à $\phi_{\vec{k}_0}$, on applique la même méthode, sachant maintenant que $\cos(\theta_{\vec{k}'} - \theta_{\vec{k}}) = 1$:

$$\begin{aligned}
\bullet \quad \frac{\partial E_0}{\partial \phi_{\vec{k}_0}} &= \varepsilon_{\vec{k}_0} \times -2 \sin 2\phi_{\vec{k}_0} + \frac{1}{4} \left[\sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}_0, \vec{k}'} \times 2 \cos 2\phi_{\vec{k}_0} \times \sin 2\phi_{\vec{k}'} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}} \times 2 \cos 2\phi_{\vec{k}_0} \right] \\
&= \varepsilon_{\vec{k}_0} \times -2 \sin 2\phi_{\vec{k}_0} + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}} \times \cos 2\phi_{\vec{k}_0} \\
\forall \vec{k}_0, \quad \frac{\partial E_0}{\partial \phi_{\vec{k}_0}} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \tan 2\phi_{\vec{k}_0} = \frac{\sin 2\phi_{\vec{k}_0}}{\cos 2\phi_{\vec{k}_0}} = \frac{\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}}}{2\varepsilon_{\vec{k}_0}}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Nous allons résoudre cette équation par une méthode dite "auto-cohérente". On définit la quantité :

$$\Delta_{\vec{k}_0} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \sin 2\phi_{\vec{k}} \tag{3.9}$$

Expliquons le sens physique de ce paramètre. Comme la phase $\theta_{\vec{k}} = \theta$ de tous les états de paire est la même, on peut choisir arbitrairement $\theta = 0$, ce qui ne change pas la physique du problème, la fonction d'onde globale Ψ étant simplement redéfinie à un facteur de phase près. Les coefficients de remplissage sont alors réels (et positifs) : $u_{\vec{k}} = \sin \phi_{\vec{k}}$ et $v_{\vec{k}} = \cos \phi_{\vec{k}}$. Ainsi, $\frac{1}{2} \sin 2\phi_{\vec{k}} = \sin \phi_{\vec{k}} \cos \phi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}$, et donc $\Delta_{\vec{k}_0} = -\sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}$.

L'énergie associée à l'interaction entre électrons s'écrit alors simplement (même expression que le second terme de 3.2, mais sans le facteur de phase) :

$$E_{\text{int}} = \sum_{\vec{k}_0, \vec{k}} V_{\vec{k}_0, \vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}_0} v_{\vec{k}_0} = \sum_{\vec{k}_0} u_{\vec{k}_0} v_{\vec{k}_0} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}_0, \vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} = -\sum_{\vec{k}_0} u_{\vec{k}_0} v_{\vec{k}_0} \Delta_{\vec{k}_0} \tag{3.10}$$

$\Delta_{\vec{k}_0}$ représente donc l'**énergie d'interaction d'un état de paire** ($\vec{k}_0, -\vec{k}_0$) **avec toutes les autres paires**. Le signe $(-)$ dans sa définition (équation 3.9) vient du fait que le potentiel d'interaction $V_{\vec{k}_0, \vec{k}}$ est attractif (donc négatif), ce qui permet de définir $\Delta_{\vec{k}_0}$ comme une énergie positive. L'énergie totale d'interaction (équation 3.10) est alors la somme sur tous les états de paires de leur énergie d'interaction avec toutes les autres paires, multiplié par la probabilité que l'état soit rempli (donc disponible pour envoyer une paire d'électrons vers un autre état), et celle qu'elle soit vide (donc disponible pour recevoir une paire d'électrons provenant d'un autre état).

En fonction de ce nouveau paramètre, l'équation 3.8 devient :

$$\tan 2\phi_{\vec{k}_0} = -\frac{\Delta_{\vec{k}_0}}{\varepsilon_{\vec{k}_0}} \tag{3.11}$$

C'est-à-dire qu'on peut ré-exprimer les $\phi_{\vec{k}_0}$ en fonction de $\Delta_{\vec{k}_0}$, en imaginant un triangle rectangle comprenant un angle $2\phi_{\vec{k}_0}$, de côté adjacent $\varepsilon_{\vec{k}_0}$, de côté opposé $\Delta_{\vec{k}_0}$, et d'hypothénuse $E_{\vec{k}_0}$:

$$\sin 2\phi_{\vec{k}_0} = \frac{\Delta_{\vec{k}_0}}{E_{\vec{k}_0}} \quad ; \quad \cos 2\phi_{\vec{k}_0} = \frac{\varepsilon_{\vec{k}_0}}{E_{\vec{k}_0}} \quad \text{avec : } E_{\vec{k}_0} = \sqrt{\varepsilon_{\vec{k}_0}^2 + \Delta_{\vec{k}_0}^2} \quad (3.12)$$

En substituant ces expressions dans 3.9, on obtient la **relation d'auto-cohérence** :

$$\Delta_{\vec{k}_0} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta_{\vec{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} \quad (3.13)$$

Même sous cette forme, cette équation ne peut être résolue que numériquement. Pour la résoudre analytiquement, on va reprendre les mêmes hypothèses simplificatrices sur la forme du potentiel d'interaction $V_{\vec{k}, \vec{k}_0}$ que lors du calcul pour une seule paire à la section précédente, c'est-à-dire que $V_{\vec{k}, \vec{k}_0}$ est nul pour des états éloignés de plus de $\hbar\omega_D$ de la surface de FERMI, et égale à une constante $-V$ sinon.

Il existe cependant une nuance de taille :

- Pour le calcul d'une paire seule (voir section 2), on avait supposé que tous les états étaient remplis jusqu'au niveau de FERMI : $V_{\vec{k}, \vec{k}_0} = -V$ pour $0 < \varepsilon < \hbar\omega_D$.

- Pour le calcul avec toutes les paires, l'interaction qui fait passer une paire d'électrons de l'état $(\vec{k}_0, -\vec{k}_0)$ à l'état $(\vec{k}, -\vec{k})$ en absorbant un phonon de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ ne peut avoir lieu que si l'état $(\vec{k}_0, -\vec{k}_0)$ est rempli et l'état $(\vec{k}, -\vec{k})$ est vide. L'interaction entre électrons signifie donc que certains états de paire situés sous le niveau de FERMI ($k < k_F$), initialement remplis, se vident partiellement ($u_{\vec{k}} \neq 0$), tandis que certains états de paire situés au-dessus du niveau de FERMI ($k > k_F$), initialement vides, se remplissent partiellement ($v_{\vec{k}} \neq 0$).

La fonction d'onde globale est donc formée d'états de paire situés au-dessus et en-dessous du niveau de FERMI (c'est l'instabilité de la surface de FERMI démontrée précédemment). Il faut donc prendre en compte $V_{\vec{k}, \vec{k}_0}$ des deux côtés de la surface de FERMI :

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}, \vec{k}_0} &= -V & \text{si} & \quad -\hbar\omega_D < \varepsilon_{\vec{k}_0}, \varepsilon_{\vec{k}} < \hbar\omega_D & \quad (\text{la couronne}) \\ V_{\vec{k}, \vec{k}_0} &= 0 & \text{sinon} & \end{aligned} \quad (3.14)$$

En reportant ce potentiel simplifié dans la relation d'auto-cohérence 3.13, il vient :

$$\Delta_{\vec{k}_0} = \frac{V}{2} \left(\sum_{\vec{k} \in \text{couronne}} \frac{\Delta_{\vec{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}} \right) \quad (3.15)$$

On voit que le terme entre parenthèse ne dépend pas de $\vec{k}_0$ et fait intervenir une somme sur tous les états balayés (la couronne de largeur $2\hbar\omega_D$ centrée sur le niveau de FERMI). C'est donc une constante. Autrement dit, **quelque soit le vecteur d'onde $\vec{k}_0$, l'énergie d'interaction avec toutes les autres paires est la même**. Cette quantité, notée Δ , est appelée le **gap supraconducteur** :

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{k}_0} &= \Delta & \text{si} & \quad -\hbar\omega_D < \varepsilon_{\vec{k}_0} < \hbar\omega_D & \text{(la couronne)} \\ \Delta_{\vec{k}_0} &= 0 & \text{sinon} & & \end{aligned} \quad (3.16)$$

En simplifiant par Δ , la relation d'auto-cohérence devient alors :

$$1 = \frac{V}{2} \sum_{\vec{k} \in \text{couronne}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \quad (3.17)$$

Pour calculer Δ , on va effectuer cette somme en tenant compte de la nature réelle de la distribution des états, qui est un continuum de densité d'état $N(\varepsilon)$, c'est-à-dire en substituant (attention, cette fois la couronne a pour largeur $2\hbar\omega_D$) :

$$\sum_{\vec{k} \in \text{couronne}} \dots = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \dots N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.18)$$

En supposant encore que le densité d'état varie peu sur la couronne et reste égale à sa valeur $N(0)$ au niveau de FERMI, on obtient :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2} N(0) V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \\ &= N(0) V \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} && \text{car la fonction à intégrer est paire} \\ &= N(0) V \int_0^{\hbar\omega_D/\Delta} \frac{dx}{\sqrt{1+x^2}} && \text{en posant } x = \varepsilon/\Delta \\ &= N(0) V [\operatorname{argsinh}(x)]_0^{\hbar\omega_D/\Delta} && \text{d'après les bonnes tables d'intégration} \\ &= N(0) V \operatorname{argsinh}\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}\right) && \text{car } \operatorname{argsinh}(0) = 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

En prenant le sinus hyperbolique de chaque côté, on obtient alors :

$$\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} = \sinh\left(\frac{1}{N(0)V}\right) \approx \frac{1}{2} e^{\frac{1}{N(0)V}} \quad (3.20)$$

Car $N(0)V \ll 1$ donc $1/N(0)V \gg 1$ et $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2 \approx e^x/2$ pour $x \gg 1$. On obtient finalement le **gap supraconducteur** :

$$\boxed{\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}} \quad (3.21)$$

Commentaires

- Δ représente l'énergie d'interaction d'un état de paire avec toutes les autres paires, c'est-à-dire, $(-\Delta)$ représente l'énergie de formation d'une paire. Comme l'énergie de formation E dans le calcul pour une seule paire (section 2), $(-\Delta) < 0$, c'est-à-dire que la formation d'une paire est énergétiquement favorable.

- L'expression de $(-\Delta)$ est très proche de celle de E . La seule différence est le facteur 2 à l'intérieur de l'exponentielle, qui, comme on peut le voir dans le calcul de l'intégrale à l'équation 3.19, provient du fait qu'on intègre de $-\hbar\omega_D$ à $+\hbar\omega_D$, soit sur une couronne deux fois plus large. Physiquement, cela est lié au fait qu'on prend en compte toutes les paires, c'est-à-dire que vider un état au-dessous de E_F libère un nouvel état pour former une paire. Dans le calcul de la section 2, on avait négligé cet aspect en considérant que tous les états en-dessous de E_F étaient remplis.

- En conséquence, les commentaires sont les mêmes que ceux sur E à la section 2.

Retour sur la fonction d'onde

Maintenant qu'on a calculé Δ , on peut revenir sur la distribution des paires et calculer $u_{\vec{k}}$ et $v_{\vec{k}}$ à partir des relations 3.12. En utilisant les relations $\sin 2\phi_{\vec{k}} = 2 \cos \phi_{\vec{k}} \sin \phi_{\vec{k}} = 2u_{\vec{k}}v_{\vec{k}}$ et $\cos 2\phi_{\vec{k}} = 2 \cos^2 \phi_{\vec{k}} - 1 = 2u_{\vec{k}}^2 - 1$, et en se rappelant que $u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1$ (rappel : on a choisi $\theta_{\vec{k}} = \theta = 0$, donc $u_{\vec{k}}$ et $v_{\vec{k}}$ sont des réels positifs, compris entre 0 et 1), cela nous donne :

$$v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \right) \quad \text{et} \quad u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \right) \quad (3.22)$$

Les fonctions $v_{\vec{k}}^2$ et $u_{\vec{k}}^2$, qui représentent le remplissage de l'état de paire $(\vec{k}, -\vec{k})$, sont donc des fonctions qui valent 1 ou 0 loin de E_F (par exemple, $v_{\vec{k}}^2 \approx (1 - \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{|\varepsilon_{\vec{k}}|})/2 \rightarrow 0$ pour $\varepsilon_{\vec{k}} \rightarrow \infty$ et $\rightarrow 1$ pour $\varepsilon_{\vec{k}} \rightarrow -\infty$), et qui transitent entre ces deux limites autour du niveau de FERMI ($v_{\vec{k}}^2(\varepsilon_{\vec{k}} = 0) = 1/2$) sur une largeur de l'ordre de Δ .

Comme un état de paire complètement plein ou complètement vide ne contribue pas aux interactions entre paires, la grandeur pertinente pour décrire ces deux aspects contradictoires est l'amplitude de probabilité que l'état de paire soit et vide et plein. On l'appelle **l'amplitude de condensation** :

$$\chi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}v_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \quad (3.23)$$

$\chi_{\vec{k}}$ est une fonction centrée sur E_F ($\varepsilon_{\vec{k}} = 0$), et nulle au-delà d'une largeur typique Δ . Elle la meilleure image possible de ce qu'est le condensat supraconducteur : un ensemble de paires $(\vec{k}, -\vec{k})$, centrées autour du niveau de FERMI sur une largeur typique Δ , qui se remplissent et se vident en permanence en échangeant des phonons d'énergie typique $\hbar\omega_D$.

Pour résumer, on peut dresser la "carte d'identité" d'un état de paire $(\vec{k}, -\vec{k})$:

- $v_{\vec{k}}$: amplitude de probabilité que l'état de paire soit rempli.
- $u_{\vec{k}}$: amplitude de probabilité que l'état de paire soit vide.
- $\chi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}v_{\vec{k}}$: contribution de l'état de paire au condensat supraconducteur.
- $\theta_{\vec{k}}$: phase de la fonction d'onde associée à la paire.

- $\Delta_{\vec{k}}$: énergie d'interaction de l'état de paire avec toutes les autres paires.

Dans l'état fondamental (de plus basse énergie), toutes les paires condensent donc dans un état quantique global caractérisé par la fonction d'onde Ψ . Toutes les paires deviennent alors en phase les unes avec les autres : $\forall \vec{k}, \theta_{\vec{k}} = \theta$. θ est donc la phase la fonction d'onde Ψ .

4 Énergie à température nulle

Le nombre de paires effectivement impliquées dans le condensat supraconducteur est de l'ordre de la densité d'état au niveau de FERMİ $N(0)$ (nombre d'états par unité d'énergie), multipliée par la largeur Δ (énergie) des états qui contribuent effectivement au condensat. Comme on compte les paires et non les électrons, il faut encore diviser par 2. Le nombre de paires du condensat est donc :

$$\frac{N(0)\Delta}{2} \quad (4.1)$$

Chaque paire voit son énergie abaissée de Δ , donc l'énergie totale du système est abaissée de :

$$\frac{N(0)\Delta}{2} \times \Delta \quad (4.2)$$

Il est à noter que le calcul ci-dessus n'est qu'approximatif. Le calcul exact peut s'effectuer en recalculant l'énergie totale E_0 de l'état fondamental à partir de l'équation 3.2, maintenant que l'on connaît les expressions de $u_{\vec{k}}$ et $v_{\vec{k}}$. Cependant, il se trouve que le résultat obtenu à l'équation 4.2 est exact.

Cette expression est à rapprocher de celle obtenue à partir du champ critique thermodynamique H_c au chapitre 3. C'est l'**énergie de condensation supraconductrice** :

$$E_{\text{cond}} = \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = \frac{1}{2}N(0)\Delta^2 \quad (4.3)$$

Cela permet de donner une explication microscopique à l'existence d'un champ critique, et de le relier au gap.

5 Excitations élémentaires

La manière la plus élémentaire de rajouter de l'énergie au système consiste à former un électron célibataire dans un état $\vec{k}_0$. Ce faisant, cela signifie que l'état $(\vec{k}_0, -\vec{k}_0)$ ne peut plus être occupé par une paire d'électrons (l'état $\vec{k}_0$ est plein et l'état $-\vec{k}_0$ est vide).

En repartant de l'équation 3.2, on peut exprimer l'énergie totale de l'état BCS sous la forme :

$$E_0 = \sum_{\vec{k}_0} \left(2\varepsilon_{\vec{k}_0} v_{\vec{k}_0}^2 - 2\chi_{\vec{k}_0} \Delta \right) \quad (5.1)$$

En réinjectant les coefficients $u_{\vec{k}_0}$ et $v_{\vec{k}_0}$ calculés précédemment, on peut montrer que l'énergie associée à un état de paire $(\vec{k}_0, -\vec{k}_0)$ vaut :

$$w_{\vec{k}_0} = \varepsilon_{\vec{k}_0} - E_{\vec{k}_0} \quad \text{avec} \quad E_0 = \sum_{\vec{k}_0} w_{\vec{k}_0} \quad (5.2)$$

Comme un électron célibataire d'état $\vec{k}_0$ a pour énergie $\varepsilon_{\vec{k}_0}$, **l'accroissement d'énergie correspondant à une excitation élémentaire d'un électron célibataire dans un état $\vec{k}_0$ vaut :**

$$E_{\vec{k}_0} = \sqrt{\varepsilon_{\vec{k}_0}^2 + \Delta^2} \quad (5.3)$$

Cette énergie est minimale au niveau de de FERMI, c'est-à-dire pour $k_0 = k_F$ ou encore $\varepsilon_{\vec{k}_0} = 0$. On a alors $E_{\vec{k}_0} = \Delta$: **l'énergie minimale d'excitation est égale au gap supraconducteur Δ .**

La densité d'état de ces excitations élémentaires vaut :

$$\rho(E) = N(0) \frac{E}{\sqrt{E^2 + \Delta^2}} \quad (5.4)$$

On voit l'apparition d'un "gap" de largeur 2Δ autour du niveau de FERMI. Attention : il s'agit ici de la densité d'état des *électrons célibataires* qui sont les excitations élémentaires du système. La densité d'état des paires de COOPER est plus complexe, elle est décrite à la section 3. Ce gap d'excitation fait donc penser au gap des semi-conducteurs, mais sa nature est bien différente.

6 Température critique

Le calcul précédent a été mené à température nulle. Le calcul à température finie nécessite d'inclure la distribution de FERMI-DIRAC $f(\vec{k}) = 1/(1 + \exp(\hbar^2 k^2 / 2m_e k_B T))$, ce qui est beaucoup plus complexe. Le calcul BCS montre alors que le gap est une fonction de la température, qui est pratiquement constant, égal à sa valeur à température nulle $\Delta(0)$, pour $T < T_c/2$, puis qui décroît avec la température T pour finalement s'annuler à $T = T_c$. Au voisinage de T_c , le gap varie comme :

$$\Delta(T) = \Delta(0) \times 1,55 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (6.1)$$

Le calcul BCS nous donne aussi une relation, très importante en pratique, entre le gap à température nulle et la température critique :

$$\boxed{\Delta(0) = 1,76 k_B T_c} \quad (6.2)$$

On peut ainsi écrire la température critique prédite par BCS sous une forme explicite en utilisant l'expression du gap 3.21 :

$$k_B T_c^{\text{BCS}} = 1.13 \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (6.3)$$

Commentaires

- L'expression explicite 6.3 ci-dessus nous montre que T_c est proportionnelle à ω_D , c'est-à-dire à $1/\sqrt{M}$, ce qui permet d'expliquer l'**effet isotopique** :

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (6.4)$$

Ce point est d'une grande importance historique, puisque c'est l'effet isotopique qui a suggéré à COOPER de mettre en avant le rôle des phonons dans la formation des paires de COOPER.

- La relation entre le gap et la température critique telle que prédite par BCS (relation 6.2) est un moyen de tester si un matériau supraconducteur se comporte selon la prédiction de BCS ou non. En pratique, très peu de matériaux se comportent exactement comme des supraconducteurs purement BCS, il y a toujours un certain écart. Les plus proches du calcul sont le Plomb ou encore l'Aluminium. Pour cette raison, ils sont souvent utilisés dans les expériences de physique mésoscopique où l'on cherche à maîtriser absolument tous les paramètres microscopiques du système pour "designer" des circuits à l'échelle nanométrique ayant des propriétés voulues. En ce qui concerne la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs, la fidélité à relation 6.2 est une manière de tester l'écart à un modèle BCS standard.

Chapitre 5

Phase supraconductrice

1 Fonction d'onde macroscopique

Le calcul BCS au chapitre précédent nous montre que l'ensemble des paires de COOPER qui condensent dans l'état supraconducteur peuvent être décrites par une unique **fonction d'onde macroscopique** Ψ , qui dépend éventuellement du point $\vec{r}$ considéré. Ψ est caractérisée par un module et une phase :

- La **phase** $\theta(\vec{r})$ est la phase commune à toutes les paires de COOPER dans l'état fondamental : $\forall \vec{k}, \theta_{\vec{k}} = \theta(\vec{r})$.
- Le module au carré $|\Psi(\vec{r})|^2$ est la probabilité de trouver une paire de COOPER du condensat au point $\vec{r}$, c'est-à-dire la **densité volumique de paires supraconductrices** n_p :

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = n_p(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Cette fonction d'onde en un point $\vec{r}$ peut donc s'écrire :

$$\boxed{\Psi(\vec{r}) = \sqrt{n_p(\vec{r})} e^{i\theta(\vec{r})}} \quad (1.2)$$

Remarque : Ce sont bien les paires de COOPER qui sont pertinentes pour le transport de courant supraconducteur. On distingue les charges, masses et densités volumiques des *électrons* de celles des *paires de COOPER* comme suit :

$$m_p = 2m_e \quad ; \quad q_p = 2q_e = -2e \quad ; \quad n_p = \frac{n_e}{2} \quad (1.3)$$

2 Phase et nombre de particules

D'après la définition de la fonction d'onde, la phase θ et le nombre de paires de COOPER n_p peuvent être vues comme des grandeurs conjuguées, liées par la relation d'incertitude :

$$\Delta n_p \Delta \theta \geq 1 \quad (2.1)$$

Pour un faible nombre de paires de COOPER, on ne peut donc pas définir la phase et le nombre de paires avec une précision absolue, ce qui peut donner lieu à des propriétés quantiques intéressantes dans des expériences de physique mésoscopique impliquant un faible nombre de paires (jonctions Josephson très capacitives par exemple). Pour un système macroscopique contenant un grand nombre de paires par contre, les fluctuations statistiques de n_p sont de l'ordre de $\sqrt{n_p}$ qui est faible

devant n_p , de sorte que θ et n_p peuvent être définies avec suffisamment de précision et être traitées comme des grandeurs semi-classiques.

3 Courant supraconducteur et phase

On cherche à calculer la densité de courant supraconductrice $\vec{j}_s$ en présence d'un champ magnétique. La densité de charges supraconductrices ρ_s est le nombre de paires de COOPER n_p multiplié par leur charge $q_p = -2e$:

$$\rho_s = q_p n_p \quad (3.1)$$

Le courant supraconducteur $\vec{j}_s$ et la densité de charges supraconductrices ρ_s sont liés par la relation de conservation de la charge électrique :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s + \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (3.2)$$

En écrivant $\rho_s = q_p n_p = q_p |\Psi|^2 = q_p \Psi^* \Psi$, on a :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \quad (3.3)$$

Or $\partial \Psi / \partial t$ peut se calculer à l'aide de l'équation de SCHRÖDINGER.

L'impulsion $\vec{p}$ d'une paire de COOPER en l'absence d'un champ magnétique est simplement sa masse multipliée par sa vitesse : $\vec{p} = m_p \vec{v}$. En présence d'un champ magnétique dérivant d'un potentiel vecteur $\vec{A}$, l'impulsion est modifiée et devient :

$$\vec{p} = m_p \vec{v} + q_p \vec{A} \quad (3.4)$$

L'énergie cinétique $\frac{1}{2} m_p \vec{v}^2$ (premier terme du hamiltonien) devient donc $\frac{1}{2m_p} (\vec{p} - q_p \vec{A})^2$, et l'équation de SCHRÖDINGER s'écrit :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m_p} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - q_p \vec{A} \right)^2 \Psi \quad (3.5)$$

On peut alors calculer $\frac{\partial \rho_s}{\partial t}$. Il est possible de montrer qu'il se met sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{2m_p} \Psi^* \left(-i\hbar \vec{\nabla} - q_p \vec{A} \right) \Psi + \text{complexe conjugué} \right] \quad (3.6)$$

Avec la conservation de la charge électrique (relation 3.2), cela permet d'identifier la densité de courant en fonction de Ψ :

$$\vec{j}_s = \frac{1}{2m_p} \left[\Psi^* \left(-i\hbar \vec{\nabla} - q_p \vec{A} \right) \Psi + \text{complexe conjugué} \right] \quad (3.7)$$

Dans le cas où la densité de paires de COOPER est homogène (ce qui est le cas tant qu'on reste dans le même matériau, et loin d'une interface ou d'un vortex), $n_p(\vec{r}) = n_p$ est une fonction constante de l'espace, mais pas forcément $\theta(\vec{r})$. En

exprimant la définition de $\Psi = \sqrt{n_p} e^{i\theta(\vec{r})}$ (relation 1.2) dans l'expression du courant 3.7, on peut montrer que :

$$\vec{j}_s = q_p n_p \times \underbrace{\frac{1}{m_p} (\hbar \vec{\nabla} \theta - q_p \vec{A})}_{\text{vitesse } \vec{v}} \quad (3.8)$$

Commentaires

(i) Le courant supraconducteur $\vec{j}_s$ est donc lié :

- Au potentiel vecteur $\vec{A}$, ce qui n'est guère surprenant, et traduit simplement l'équation de MAXWELL-AMPÈRE de l'électromagnétisme : $\mu_0 \vec{j} = \text{rot} \vec{B}$.

- À la *phase* de la fonction d'onde macroscopique Ψ , et plus précisément aux *gradients de phase* $\vec{\nabla} \theta$.

(ii) Cette expression de $\vec{j}_s$ est à rapprocher de celle obtenue à partir de la deuxième équation de LONDON au chapitre 2 :

$$\vec{j}_s = \frac{q_p n_s}{m_p} (q_p \vec{\nabla} \chi - q_p \vec{A}) \quad (3.9)$$

On voit que la phase θ du supraconducteur s'identifie avec la fonction de jauge χ :

$$\chi = \frac{\hbar}{q_p} \theta \quad (3.10)$$

Ce qui montre que dans un supraconducteur, la fonction de jauge prend un sens physique bien précis, puisqu'elle est liée au courant. C'est le contraire d'un système classique régi par les seules équations de MAXWELL (comme un conducteur parfait par exemple), où la fonction de jauge est définie arbitrairement et où le potentiel vecteur $\vec{A}$ n'a pas de sens physique. Comme mentionné au chapitre 2, dans l'état supraconducteur on a une brisure de l'invariance de jauge : le choix de la jauge est lié au choix de la phase θ , qui détermine le courant.

Si la phase est en plus homogène, ce qui est le cas dans un supraconducteur sans "trou" comme on va le voir bientôt, $\vec{\nabla} \theta = \vec{0}$ et on retrouve l'expression du courant supraconducteur dans la jauge de LONDON obtenue au chapitre 2 :

$$\vec{j}_s = -\frac{n_p q_p^2}{m_p} \vec{A} \quad (3.11)$$

Remarque

Comme $\vec{p} = m_p \vec{v} + q_p \vec{A}$, on peut exprimer l'opérateur vitesse $\vec{v}$ des électrons comme étant :

$$\vec{v} = \frac{1}{m_p} (\vec{p} - q_p \vec{A}) = \frac{1}{m_p} (-i\hbar \vec{\nabla} - q_p \vec{A}) \quad (3.12)$$

On peut donc exprimer le courant en 3.8 sous la forme :

$$\vec{j}_s = \frac{1}{2} q_p [\Psi^* \vec{v} \Psi + \text{complexe conjugué}] \quad (3.13)$$

C'est-à-dire qu'on retrouve la forme familière du courant, en notant $\langle \vec{v} \rangle = \langle \Psi | \vec{v} | \Psi \rangle = [\Psi^* \vec{v} \Psi + \text{complexe conjugué}]$ la valeur moyenne de la vitesse dans l'état Ψ :

$$\vec{j}_s = q_p n_s \langle \vec{v} \rangle \quad (3.14)$$

4 Quantification du flux

4.1 Quantum de flux

Considérons un contour fermé C à l'intérieur du matériau supraconducteur. On veut calculer le flux magnétique à travers C . Si ce contour passe nettement à l'intérieur du matériau, loin des zones de LONDON liées à une interface ou à des vortex, la densité supraconductrice y est homogène ($n_p(\vec{r}) = n_p$) et le courant est alors défini par la relation 3.8.

- La circulation du gradient de la phase de la fonction d'onde le long de ce contour, d'un point A jusqu'à un même point B confondu avec A s'exprime :

$$\oint_C \vec{\nabla} \theta \cdot d\vec{l} = \int_A^B d\theta = \theta(B) - \theta(A) \quad (4.1)$$

Comme les points A et B sont confondus, la fonction d'onde Ψ doit être la même :

$$\Psi(A) = \sqrt{n_p} e^{i\theta(A)} = \Psi(B) = \sqrt{n_p} e^{i\theta(B)} \quad (4.2)$$

Cependant, la phase étant définie à un multiple de 2π près, cela n'implique pas forcément que $\theta(B) = \theta(A)$, mais seulement que $\theta(B) = \theta(A) + 2\pi n$, où n est un entier relatif. On a donc :

$$\oint_C \vec{\nabla} \theta \cdot d\vec{l} = 2\pi n \quad (4.3)$$

- D'autre part, en notant S une surface s'appuyant sur ce contour, la circulation du potentiel vecteur le long de ce contour est donc égale au flux du champ magnétique à travers cette surface Φ :

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint_S \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \Phi \quad (4.4)$$

- Quant au courant supraconducteur $\vec{j}_s$, comme on l'a vu au chapitre 2, au sein du matériau, loin des zones de LONDON liées à une interface ou à des vortex, il est toujours nul. La circulation du vecteur densité de courant est donc nulle, et s'écrit :

$$\oint_C \vec{j}_s \cdot d\vec{l} = \frac{q_p n_s}{m_p} \oint_C (\hbar \vec{\nabla} \theta - q_p \vec{A}) \cdot d\vec{l} = \frac{q_p n_s}{m_p} (\hbar 2\pi n - q_p \Phi) = 0 \quad (4.5)$$

On a donc $\Phi = n \hbar 2\pi / q_p = -n \hbar / 2e$. Le flux Φ du champ magnétique à travers une surface s'appuyant sur un contour fermé C est donc un multiple entier d'une grandeur fondamentale appelé **le quantum de flux** ou encore **fluxon** Φ_0 :

$$\Phi = n \times \Phi_0 \quad \text{avec} \quad \Phi_0 = \frac{\hbar}{2e} = 2,07.10^{-15} \text{ T.m}^2 \quad (4.6)$$

4.2 Supraconducteur simplement connexe

On dit qu'un volume est simplement connexe si toute courbe fermée C contenue dans le volume peut être ramenée par une déformation continue à n'importe quelle autre courbe fermée. En clair, c'est un volume qui n'a pas de "trou". Dans ce cas, le contour C peut toujours être ramené à un circuit quasiment ponctuel. La phase θ en ce point est alors définie de manière unique, ce qui impose $n = 0$. Pour tout contour fermé C , la circulation de la phase est donc nulle.

D'autre part, au sein du matériau supraconducteur, le champ magnétique est nul et dans la jauge de LONDON $\vec{A} = \vec{0}$. Comme $\vec{j}_s = \vec{0}$, cela impose $\vec{\nabla} \theta = \vec{0}$, c'est-à-dire que $\theta(\vec{r}) = \theta$ est une constante au sein du matériau :

Dans un supraconducteur simplement connexe, la phase de la fonction d'onde est uniforme.

4.3 Supraconducteur non simplement connexe

En présence d'un "trou", un contour C qui entoure le trou ne peut plus être ramené à un contour quasiment ponctuel par déformation continue, et le flux magnétique à travers C peut être non nul, égal à un nombre entier de fois Φ_0 , puisque le champ magnétique peut être non nul à l'intérieur du trou.

Dans un supraconducteur non simplement connexe, le flux magnétique à travers un "trou" est un multiple entier du quantum de flux.

4.4 Preuve expérimentale de l'existence des paires de COOPER

Expérimentalement, c'est en mesurant le flux du champ magnétique à travers un cylindre supraconducteur qu'on a pu prouver qu'il était un multiple de $\Phi_0 = \hbar / 2e$: celui-ci fait intervenir deux fois la charge de l'électron, et non pas simplement $\hbar / e$. C'est cette mesure qui prouve que les porteurs de charge dans un supraconducteur sont bien des paires de COOPER, et non pas des électrons seuls.

5 Effet Josephson

Une autre manifestation spectaculaire du caractère quantique à l'échelle macroscopique de l'état supraconducteur est la possibilité pour un courant supraconducteur de passer par effet tunnel à travers une barrière isolante. Contrairement à l'effet tunnel entre deux métaux à travers une barrière, qui fait passer des électrons par effet tunnel et nécessite pour cela d'appliquer une différence de potentiel entre eux (c'est-à-dire une tension), les particules qui passent par effet tunnel sont cette fois des paires de COOPER, qui sont mises en mouvement non pas par une différence de potentiel mais par une *différence de phase*. En particulier, cela signifie qu'on peut avoir un courant, même en appliquant une tension nulle !

5.1 Couplage entre deux blocs supraconducteurs

Considérons deux blocs supraconducteurs 1 et 2 séparés par une barrière isolante. On considérera deux blocs faits du même matériau pour simplifier, de sorte que l'énergie de l'état fondamental par paire d'électrons en l'absence de toute perturbation vaut $E_1 = E_2 = E_0$. Dans chaque bloc, la densité de paires de COOPER (n_1 ou n_2) et la phase (θ_1 ou θ_2) sont homogènes. Ils sont caractérisés par les fonctions d'onde :

$$\Psi_1 = \sqrt{n_1} e^{i\theta_1} \quad ; \quad \Psi_2 = \sqrt{n_2} e^{i\theta_2} \quad (5.1)$$

On peut appliquer une différence de potentiel V entre les deux blocs. En l'absence de couplage, l'énergie par paire de COOPER du bloc 1 vaut alors E_0 et celle du bloc 2 vaut $E_0 + q_p V$.

Si la barrière isolante est suffisamment fine pour que des paires de COOPER la traverse par effet tunnel, il apparaît un couplage entre les deux blocs supraconducteurs. On peut décrire ce couplage par un paramètre K (l'énergie de couplage). K dépend de toutes les caractéristiques physiques des matériaux et de la géométrie du circuit : en particulier, K décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière isolante.

Les deux équations de SCHRÖDINGER décrivant chaque bloc s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} &= E_0 \Psi_1 + K \Psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} &= (E_0 + q_p V) \Psi_2 + K \Psi_1 \end{aligned} \quad (5.2)$$

En dérivant la fonction d'onde définie en 5.1 on a pour Ψ_1 :

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2} n_1^{-1/2} \frac{dn_1}{dt} e^{i\theta_1} + n_1^{1/2} i \frac{d\theta_1}{dt} e^{i\theta_1} = \left[\frac{1}{2n_1} \frac{dn_1}{dt} + i \frac{d\theta_1}{dt} \right] n_1^{1/2} e^{i\theta_1} \quad (5.3)$$

Et on a la même relation pour Ψ_2 . Les deux équations de SCHRÖDINGER 5.2 deviennent alors :

$$\begin{aligned}
i\hbar \left[\frac{1}{2n_1} \frac{dn_1}{dt} + i \frac{d\theta_1}{dt} \right] n_1^{1/2} e^{i\theta_1} &= E_0 n_1^{1/2} e^{i\theta_1} + K n_2^{1/2} e^{i\theta_2} \\
i\hbar \left[\frac{1}{2n_2} \frac{dn_2}{dt} + i \frac{d\theta_2}{dt} \right] n_2^{1/2} e^{i\theta_2} &= (E_0 + q_p V) n_2^{1/2} e^{i\theta_2} + K n_1^{1/2} e^{i\theta_1}
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Soit encore, en divisant par $n_1^{1/2} e^{i\theta_1}$ la première équation et par $n_2^{1/2} e^{i\theta_2}$ la seconde :

$$\begin{aligned}
i\hbar \left[\frac{1}{2n_1} \frac{dn_1}{dt} + i \frac{d\theta_1}{dt} \right] - E_0 &= K \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} e^{i(\theta_2 - \theta_1)} \\
i\hbar \left[\frac{1}{2n_2} \frac{dn_2}{dt} + i \frac{d\theta_2}{dt} \right] - E_0 - q_p V &= K \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} e^{i(\theta_1 - \theta_2)}
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Première équation de JOSEPHSON

Apparemment, nous ne disposons que de 2 équations pour 4 inconnues (n_1 , n_2 , θ_1 et θ_2). Mais en fait, ces équations sont complexes. On peut donc pour chacune évaluer les parties réelles d'une part et les parties imaginaires d'autre part, ce qui nous donne bien 4 équations. Par exemple, en prenant les parties imaginaires de chaque membre, les termes en $d\theta/dt$ et ceux en E_0 et $q_p V$ sont réels, donc disparaissent :

$$\begin{aligned}
\hbar \frac{1}{2n_1} \frac{dn_1}{dt} &= K \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \\
\hbar \frac{1}{2n_2} \frac{dn_2}{dt} &= K \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \sin(\theta_1 - \theta_2)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

On peut à présent calculer le courant qui traverse la jonction. La densité volumique de courant supraconducteur $J = J_{1 \rightarrow 2}$ qui passe du bloc 1 vers le bloc 2 est égale à la variation au cours du temps de la densité volumique de paires de Cooper qui arrivent sur le bloc 2, soit dn_2/dt (ou bien de manière équivalente à celles qui partent du bloc 1, soit $-dn_1/dt$), multipliée par leur charge q_p :

$$J = J_{1 \rightarrow 2} = q_p \frac{dn_2}{dt} = -q_p \frac{dn_1}{dt} \tag{5.7}$$

En utilisant l'équation 5.6, et en notant que $q_p = -2e$, on peut donc écrire :

$$J = \frac{4eK}{\hbar} (n_1 n_2)^{1/2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \tag{5.8}$$

Si les deux supraconducteurs sont identiques, la densité de paires de COOPER dans chacun d'eux sont égales : $n_1 = n_2 = n_p$. On a alors $(n_1 n_2)^{1/2} = n_p$. Cela peut sembler contradictoire avec le fait qu'on ait calculé $dn_{1,2}/dt$, mais ces variations temporelles sont très faibles devant la densité de paires de COOPER n_p , qui est elle intrinsèquement liée au matériau.

En intégrant la densité de courant sur toute la surface S de la jonction, on peut alors définir le **courant critique** I_c :

$$I_c = -\frac{2q_p}{\hbar} K S n_p = \frac{4e}{\hbar} K S n_p \tag{5.9}$$

On peut aussi définir la **différence de phase supraconductrice** entre les deux blocs :

$$\Theta = \theta_2 - \theta_1 \quad (5.10)$$

Ainsi, le courant I traversant la jonction est proportionnel au sinus de la différence de phase entre les deux blocs. C'est la **première équation de JOSEPHSON** :

$$\boxed{I = I_c \sin \Theta} \quad (5.11)$$

Commentaires

- Si l'expression du courant critique 5.9 n'est certes pas à mémoriser, elle montre que celui-ci est (assez logiquement) proportionnel à : la densité de paires du matériau n_p ; la surface de la jonction S ; et l'amplitude du couplage entre les deux blocs K .

- Si les deux blocs supraconducteurs n'ont pas la même phase ($\Theta \neq 0$), **même en l'absence de tension appliquée à ses bornes, un courant supraconducteur traverse la jonction**. Il s'agit là d'un dispositif électronique d'un nouveau genre, dans lequel le courant I est relié non pas à la tension V mais à la différence de phase Θ , qui n'a aucun équivalent en physique classique.

Cette relation rappelle celle obtenue en champ magnétique, où la densité de courant $\vec{j}_s$ était proportionnelle au *gradient* de la phase supraconductrice $\vec{\nabla}\theta$. De manière générale, dans un supraconducteur, ce sont donc les *variations de la phase* qui génèrent un courant supraconducteur.

Seconde équation de JOSEPHSON

Prenons maintenant les parties réelles de chaque membre de 5.5, on obtient :

$$\begin{aligned} -\hbar \frac{d\theta_1}{dt} - E_0 &= K \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \cos(\theta_2 - \theta_1) \\ -\hbar \frac{d\theta_2}{dt} - E_0 - q_p V &= K \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \cos(\theta_1 - \theta_2) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Sachant que $n_1 = n_2$ et que $\cos(\theta_1 - \theta_2) = \cos(\theta_2 - \theta_1)$, les deux termes de droite sont rigoureusement égaux. En faisant la différence entre la seconde et la première équation, on obtient :

$$-\hbar \frac{d(\theta_2 - \theta_1)}{dt} - q_p V = 0 \quad (5.13)$$

En remplaçant q_p par $-2e$, on obtient ainsi la **seconde équation de JOSEPHSON** :

$$\boxed{\frac{d\Theta}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V} \quad (5.14)$$

5.2 Effet JOSEPHSON DC

En l'absence de tension à ses bornes ($V = 0$), la différence de phase ne varie pas au cours du temps ($d\Theta/dt = 0$, donc $\Theta = \text{constante}$), donc le courant I est constant. La jonction est donc parcourue par un courant *continu* (DC) *en l'absence de tension* à ses bornes : c'est ce qu'on appelle l'**effet JOSEPHSON DC** :

$$V = 0 \quad ; \quad \Theta = \text{constante} \quad ; \quad I = \text{constante} \quad (5.15)$$

5.3 Effet JOSEPHSON AC

Si l'on applique maintenant une tension continue V aux bornes de la jonction, en intégrant la seconde équation de JOSEPHSON, la différence de phase varie comme :

$$\Theta(t) = \Theta(0) + \frac{2eV}{\hbar}t \quad (5.16)$$

Selon la première équation de JOSEPHSON, le courant varie comme :

$$I(t) = I_c \sin \left(\Theta(0) + \frac{2eV}{\hbar}t \right) \quad (5.17)$$

On a donc un courant sinusoïdal (alternatif, AC) qui oscille à la **pulsation de JOSEPHSON** :

$$\boxed{\omega_J = \frac{2eV}{\hbar}} \quad (5.18)$$

Cette fréquence est de 485 MHz par μV appliqué, soit typiquement dans le domaine des micro-ondes. On peut remarquer que le quantum d'énergie $\hbar\omega_J$ associé n'est autre que la variation d'énergie potentielle $2eV$ que subit une paire de COOPER lors de son passage d'un bloc à l'autre.

En présence d'une tension *continue* à ses bornes, la jonction est donc traversée par un courant *alternatif* : c'est l'**effet JOSEPHSON AC**.

Application : étalon du Volt

Il est aisé de mesurer des tensions et des fréquences avec une très grande précision. Tellement aisé, que l'effet JOSEPHSON AC est utilisé pour définir la valeur de e/h en métrologie.

5.4 Jonction JOSEPHSON soumise à une onde électromagnétique

Si on applique une tension *alternative* aux bornes de la jonction :

$$V(t) = V_0 + V_1 \cos(\omega t) \quad (5.19)$$

La différence de phase devient par intégration :

$$\Theta(t) = \Theta(0) + \frac{2eV_0}{\hbar}t + \frac{2eV_1}{\hbar\omega} \sin(\omega t) \quad (5.20)$$

Et le courant s'exprime :

$$I(t) = I_c \sin \left(\Theta(0) + \frac{2eV_0}{\hbar}t + \frac{2eV_1}{\hbar\omega} \sin(\omega t) \right) \quad (5.21)$$

On obtient donc un courant alternatif à la pulsation JOSEPHSON $\omega_J = 2eV_0/\hbar$, mais dont la phase est modulée au cours du temps. L'effet de cette modulation de phase est de générer des courants supraconducteurs alternatifs, non seulement à la pulsation ω_J , mais aussi à des fréquences voisines $\omega_n = \omega_J \pm n\omega$, où n est un entier positif, selon un spectre discret. Mathématiquement, on peut montrer que l'expression 5.21 précédente peut se décomposer en une somme discrète de sinusoides de pulsation ω_n (décomposition en séries de FOURIER), dont les coefficients sont exprimés par les fonctions de BESSEL J_n d'ordre n :

$$I(t) = I_c \sum_n (-1)^n J_n \left(\frac{2eV_1}{\hbar\omega} \right) \sin \left((\omega_J \pm n\omega)t + \Theta(0) \right) \quad (5.22)$$

Si on mesure la valeur moyenne au cours du temps du courant $I(t)$ (c'est-à-dire, la composante continue (DC) du courant), ces courants alternatifs sont nuls en moyenne, sauf si la pulsation s'annule, c'est-à-dire pour des valeurs particulières de n telles que $n\omega = \omega_J = 2eV_0/\hbar$. À une fréquence ω fixée, si on augmente progressivement la tension continue V_0 , on voit donc apparaître successivement une succession de "pics" de courant, espacés de $\Delta V_0 = \hbar\omega/2e$. Cet effet a été observé pour la première fois par SHAPIRO. Lorsqu'on trace la courbe du courant continu en fonction de la tension continue (courbe $I - V$), on obtient une succession de "marches" appelées pour cette raison des **marches de SHAPIRO**.

Exercices

Modèle simplifié pour un vortex

Un vortex dans un supraconducteur peut être modélisé de manière simplifiée, mais très proche de la forme exacte, par un objet de symétrie cylindrique comprenant :

(i) un coeur cylindrique de rayon ξ , entièrement dans l'état normal (non supraconducteur), dans lequel règne un champ magnétique homogène $\vec{B}_{\text{centre}}$.

(ii) une zone de LONDON pour une distance r à son axe comprise entre ξ et λ_L . Cette zone est parcourue par des courants supraconducteurs $\vec{j} = j_\theta(r)\vec{u}_\theta$ et il y règne un champ $\vec{B} = B_z(r)\vec{u}_z$.

(iii) une zone où la supraconductivité est complètement rétablie pour $r > \lambda_L$, où les courants comme le champ sont pratiquement nuls.

1. En exprimant en coordonnées cylindriques l'équation d'évolution spatiale du champ magnétique 3.5 $\Delta \vec{B} = \vec{B}/\lambda_L^2$, montrer que l'on obtient l'équation de BESSEL :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dB_z}{dr} \right) = \frac{B_z}{\lambda_L^2} \quad (0.23)$$

2. Lorsque r est faible (proche du coeur), c'est-à-dire pour $\xi < r \ll \lambda_L$, la partie droite de l'équation de BESSEL peut être négligée et remplacée par zéro. Montrer que dans ces conditions la solution est de la forme :

$$B_z(r) = a \ln r + b \quad (0.24)$$

où a et b sont des constantes pour l'instant inconnues.

3. Lorsque r est plus grand (on s'éloigne du coeur de vortex), c'est-à-dire pour $r \approx \lambda_L$ et au-delà, on peut approximer l'équation de BESSEL simplement par :

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{dB_z}{dr} \right) = \frac{B_z}{\lambda_L^2} \quad (0.25)$$

Montrer que la solution est de la forme $B_z(r) = c e^{-r/\lambda_L}$ où c est une constante. Commenter la validité de l'hypothèse faite pour la zone (iii) et décrire la structure générale du vortex. On pourra s'appuyer sur le chapitre 2.

4. En utilisant l'équation de MAXWELL-AMPÈRE, montrer que le courant dans la zone (ii) est égal à :

$$\vec{j} = \frac{a}{\mu_0 r} \vec{u}_\theta \quad (0.26)$$

5. En utilisant l'expression du potentiel vecteur $\vec{A}$ en jauge de LONDON 4.7, calculer $\vec{A}$ dans la zone (ii). Puis, en utilisant la définition du potentiel vecteur $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$ et le théorème de STOKES, calculer le flux Φ du champ magnétique à travers un disque de rayon r dans la zone (ii), et montrer que :

$$\Phi = -2\pi a \lambda_L^2 \quad (0.27)$$

On rappelle par ailleurs le flux magnétique traversant un vortex est toujours égal au quantum de flux $\Phi_0 = h/2e$, ce qu'on supposera par la suite.

6. En déduire l'expression de $\vec{j}$ en tout point de l'espace et tracer le graphe de $j_\theta(r)$.
7. En supposant que le champ s'annule en $r = \lambda_L$ et en utilisant la continuité du champ en $r = \xi$, calculer le champ en tout point de l'espace et le tracer sur un graphe en fonction de r . Préciser la valeur du champ B_{centre} sur l'axe du vortex.
8. La densité de courant supraconducteur $\vec{j}$ est liée à la vitesse moyenne $\vec{v}$ des électrons supraconducteurs selon $\vec{j} = q_e n_s \vec{v}$, où n_s est la densité volumique d'électrons supraconducteurs. L'énergie cinétique qu'ils acquièrent, et qui est donc rajoutée au système par la présence des courants supraconducteurs, vaut donc $n_s \times \frac{1}{2} m_e v^2$ par unité de volume. Montrer, en utilisant les résultats des questions précédentes, que l'énergie rajoutée au système par la présence du vortex vaut, par unité de longueur :

$$E_{\text{vortex}} = \frac{\Phi_0^2}{2\pi \mu_0 \lambda_L^2} \frac{\ln \kappa}{2} \quad (0.28)$$

Malgré le caractère simplifié de ce modèle de vortex, il se trouve que l'énergie de formation d'un vortex calculée ci-dessus correspond à sa valeur exacte calculée dans le cadre de la théorie GLAG.

9. Immédiatement au-dessus de H_{c1} , le champ n'est plus totalement expulsé comme dans l'état MEISSNER (où l'on aurait $\vec{M} = -\vec{H}$). Cependant, il ne pénètre pas non plus totalement dans le matériau (on aurait alors $\vec{M} = \vec{0}$), car il existe une répulsion entre les vortex qui tend à limiter leur pénétration dans le matériau. On peut considérer approximativement que la moitié du champ y pénètre, et l'autre moitié en est expulsée, c'est-à-dire que $\vec{M} \approx -\vec{H}_{c1}/2$. Calculer l'énergie magnétique (par unité de volume) expulsée en présence de vortex $G_{\text{mag}} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$ pour $H = H_{c1}$. En déduire l'énergie magnétique expulsée pour la surface s occupée par un vortex, exprimée par unité de longueur de vortex.
10. Le premier champ critique H_{c1} est atteint lorsque l'énergie magnétique expulsée par le matériau en présence de vortex est égale à l'énergie de formation d'un vortex calculée précédemment. En se rappelant que le flux magnétique introduit par chaque vortex (égal à un quantum de flux Φ_0) est égal à l'amplitude du champ magnétique moyen régnant dans le matériau $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \approx \mu_0 \vec{H}_{c1}/2$ multipliée par la surface qu'occupe un vortex s , montrer que l'on retrouve la valeur du premier champ critique donnée par la théorie GLAG :

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0}{2\pi \lambda_L^2} \frac{\ln \kappa}{2} \quad (0.29)$$