Les propriétés électroniques et la supraconductivité

S. Barišić

► To cite this version:

S. Barišić. Les propriétés électroniques et la supraconductivité. *Revue de Physique Appliquée*, 1969, 4 (4), pp.545-548. 10.1051/rphysap:0196900404054500 . jpa-00243328

HAL Id: jpa-00243328

<https://hal.science/jpa-00243328>

Submitted on 1 Jan 1969

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.

LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET LA SUPRACONDUCTIVITÉ

S. BARIŠIĆ ⁽¹⁾,

Laboratoire de Physique des Solides ⁽²⁾, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France.

Résumé. — On discute brièvement les derniers travaux de thermodynamique des supraconducteurs à partir de la théorie microscopique. On insiste davantage sur les systèmes à hautes températures de transition.

Abstract. — Some recent achievements in thermodynamics of superconductors, viewed from the microscopic theory, are shortly discussed. Emphasis is put on the systems with high transition temperatures.

1. Les faits expérimentaux [1]. — Une grande quantité de faits expérimentaux a été accumulée pendant la période 1911-1956, alors qu'il n'y avait pas encore de théorie microscopique de la supraconductivité. Il est bientôt apparu que le système électronique subit, pratiquement à lui seul, la transformation de phase, le réseau cristallin et ses vibrations étant peu influencés par la transition.

Le changement de l'énergie interne à 0 °K n'est pas de l'ordre de $k_B T_c$ par électron (T_c , température critique de transition), mais de l'ordre de $(k_B T_c)^2/E_F$, où E_F est l'énergie de Fermi des électrons. Ceci indique que le nombre effectif des électrons, qui abaissent leur énergie de $k_B T_c$, est une petite fraction, $k_B T_c/E_F$, des électrons de conduction. Le principe d'exclusion de Pauli joue donc un rôle important dans la construction de la nouvelle phase.

Une loi d'états correspondants se dégage empiriquement :

— Il existe une échelle réduite sur laquelle la plupart des supraconducteurs se comportent de la même façon.

Exemple : Le champ magnétique thermodynamique suit la loi :

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} \simeq 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2.$$

2. La théorie B.C.S. — La nature du nouvel ordre, qui s'établit pour $T < T_c$, a été découverte par Cooper [2] : on peut construire, en présence de la mer de Fermi à 0 °K, un nouvel état pour deux élec-

trons interagissant par un potentiel attractif, dans lequel les électrons abaissent leur énergie d'une quantité finie, $2\Delta_0$. Cet état est une combinaison linéaire des états $|\mathbf{k}\uparrow 1\rangle$ et $|\mathbf{k}\downarrow 2\rangle$ où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde de l'état de Bloch. On prend les spins (dénotés par la flèche) opposés pour éviter la répulsion de Pauli entre les électrons localisés dans l'état de paire.

Par une méthode variationnelle qui utilise l'idée de Cooper, Bardeen, Cooper et Schrieffer ont résolu le problème correspondant à N corps [3]. En particulier, l'énergie de liaison d'une paire à 0 °K est :

$$2\Delta_0 \simeq \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{n_F V}}$$

$\hbar\omega_D$ est l'énergie de Debye et V le potentiel effectif d'interaction électronique, attribué aux phonons [4]; n_F est la densité d'états électroniques supposée constante dans l'intervalle $\pm \hbar\omega_D$ autour du niveau de Fermi. La constante de couplage V s'ajoute aux deux paramètres n_F et ω_D qui caractérisent l'état normal. Toutes les propriétés thermodynamiques s'expriment en fonction de ces trois paramètres. Par élimination de ces trois paramètres entre les différentes relations thermodynamiques, on obtient la loi d'états correspondants [3]. Les relations théoriques indépendantes du matériau sont par exemple :

$$\begin{aligned} 2\Delta_0 &\simeq 3,5k_B T_c \\ C_c^S - C_c^N &\simeq 1,5C_c^N \end{aligned}$$

C_c^S et C_c^N sont les chaleurs spécifiques électroniques de l'état supraconducteur et normal à T_c . Ces relations sont bien vérifiées dans un grand nombre de matériaux (Sn, Al...).

3. Les propriétés électroniques dans la détermination de T_c . — La température de transition T_c est déterminée par n_F , ω_D et V . Il est très difficile de voir

⁽¹⁾ Temporairement détaché de l'Institut de Physique de l'Université de Zagreb, Yougoslavie.

⁽²⁾ Laboratoire associé au C.N.R.S.

dans un matériau réel à quel point ω_D et V dépendent des propriétés électroniques. En effet, une partie de l'interaction électron-phonon peut être réintégrée dans la redéfinition du spectre des électrons et phonons [5-6]. Le spectre de phonons se trouve ainsi modifié en fonction de propriétés électroniques.

Modèle du jellium : La vitesse du son s est déterminée par la vitesse de Fermi v_F :

$$s = \left(\frac{mZ}{3M} \right)^{1/2} v_F$$

m et M sont les masses électronique et ionique, et Z la valence.

Dans ce modèle, la fréquence ω_D est peu différente de la fréquence du plasma ionique, mais dans les métaux polyvalents les fréquences des phonons aux courtes longueurs d'onde sont encore très sensibles à l'écrantage des ions par les électrons (dans les métaux de transition cubique centrés, on trouve expérimentalement ω_D de l'ordre d'un dixième de la fréquence de plasma ionique). Expérimentalement, ω_D augmente avec la densité d'états n_F , mais les calculs sont souvent encore très grossiers.

On se heurte au même genre de difficultés dans le calcul de la constante de couplage. Si l'on néglige tous les effets de retard, c'est-à-dire que l'on suppose que l'échange d'un phonon entre deux électrons est instantané, on trouve dans le modèle du jellium [5] :

$$n_F V_p = \frac{1}{2 + 4,7a_0 |V_0 Z|^{-1/3}}$$

a_0 est le rayon de Bohr et V_0 le volume atomique. Bien que grossier, ce résultat contient déjà la caractéristique principale de calculs plus élaborés, à savoir que $n_F V_p$ dépend essentiellement du nombre d'électrons de valence et est pratiquement indépendant de la masse ionique.

Ce résultat peut être testé, en partie, par les mesures d'effet isotopique. En supposant $V = V_p$, on obtient :

$$\frac{\delta T_c}{T_c} = - \frac{1}{2} \frac{\delta M}{M}.$$

L'effet isotopique observé est en accord avec cette relation, sauf pour les matériaux qui ont des bandes étroites, où il est nettement plus faible. Là, il faut tenir compte de l'interaction de Coulomb à courte portée. La portée de cette interaction est très faible par rapport à la portée de l'interaction due aux phonons, bien que son intensité V_c puisse être forte. On peut introduire une interaction coulombienne effective de portée égale à celle de l'interaction par phonons mais d'intensité U_c plus faible [5-6-7]. Une estimation grossière en est :

$$U_c = \frac{V_c}{1 + n_F V_c \log \frac{\omega_c}{\omega_D}}$$

où ω_c définit la vraie portée de l'interaction de Coulomb dans l'espace de phase ($\omega_c \gg \omega_D$). L'effet

isotopique se trouve maintenant réduit. Avec $V = V_p - U_c$, on obtient :

$$\frac{\delta T_c}{T_c} = - \frac{1}{2} \frac{\delta M}{M} \left[1 - \frac{n_F^2 V_c^2}{1 + n_F V_c \log \frac{\omega_c}{\omega_D}} \right].$$

L'énergie $\hbar\omega_c$, étant de l'ordre de l'énergie caractéristique de la bande, est faible dans les bandes étroites, tandis que $n_F V_c$ est fort.

4. Théorie du couplage fort. — Dans les métaux Pb et Hg la théorie B.C.S. n'est plus très valable. En particulier, on constate un écart sérieux à la loi des états correspondants.

Le Pb, par exemple, se distingue par une très forte anomalie de Kohn indiquant un fort couplage électron-phonon dans l'état normal. Ceci est en accord avec une forte constante de couplage estimée à partir de la transition supraconductrice ($n_F V \sim 1$). Ce fort couplage entre les électrons et les phonons empêche [6, 8] l'utilisation d'états $|\mathbf{k}\rangle$ comme excitations élémentaires de l'état normal, même dans la petite couche $\pm \hbar\omega_D$, autour du niveau de Fermi. C'est avec ces états, supposés avoir un temps de vie infini, que l'on construit, dans la théorie B.C.S., les états de paires. De plus, la vitesse de phonons étant beaucoup plus petite que celle des électrons au niveau de Fermi (§ 3), les effets de retard doivent être pris en ligne de compte.

Eliashberg et Nambu ont discuté la stabilité de l'état normal dans la limite du couplage fort. La formule approchée pour T_c est due à McMillan [9] :

$$T_c \simeq \omega_D \exp \left[- \frac{1 + \lambda}{\lambda - n_F U_c} \right].$$

Dans la limite de faible couplage $\lambda \ll 1$, on retrouve la formule B.C.S. si $\lambda = n_F V_p$. Cependant, l'expression de l'interaction effective V_p change considérablement quand on inclut les effets de retard. Pour une classe de matériaux (par exemple les matériaux de transition cubique centrés) :

$$\lambda = \frac{\text{Cte}}{M\omega_D^2}.$$

Contrairement au résultat du § 3, λ ne dépend plus du nombre des électrons de valence mais essentiellement de la fréquence caractéristique des phonons. Cependant, elle ne dépend pas de la masse isotopique M ; par conséquent, les conclusions concernant l'effet isotopique restent valables.

La température de transition croît quand ω_D décroît à M constant.

Cette conclusion a été vérifiée [10] en comparant T_c des couches très minces (quelques angströms seulement) d'un matériau avec sa valeur pour le matériau massif. Le nombre de liaisons par atome diminue dans une couche très mince et l'effet global est une diminution de ω_D , c'est-à-dire une augmentation de T_c .

Les rapports $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ et $\frac{C_c^S - C_c^N}{C_c^N}$ calculés concordent avec les valeurs anormales trouvées (typiquement 4,2 et 2,5).

5. Les composés du type Nb₃Sn. — Dans tous les composés du type Nb₃Sn à haute T_c , examinés jusqu'ici, on observe une anomalie élastique : le module du cisaillement décroît avec la température [11]. Si cette anomalie influence le spectre jusqu'aux phonons à courte longueur d'onde, ω_D est petit, ce qui expliquerait, par les formules de McMillan, la forte T_c dans les composés anormaux et la faible T_c dans les composés du même type mais sans l'anomalie élastique.

Cependant, dans Nb₃Sn stoechiométrique, la décroissance des constantes élastiques est si forte qu'à 40-50 °K la phase cubique devient instable. Aux températures plus basses, et en particulier à T_c , restée pratiquement inchangée, les constantes élastiques de la phase tétragonale retrouvent l'ordre de grandeur qu'elles avaient à haute température [12].

La constante de couplage est donc pratiquement indépendante de l'existence de l'anomalie élastique, ce qui indique que cette anomalie concerne uniquement les grandes longueurs d'onde.

Une théorie convaincante des composés du type Nb₃Sn doit expliquer les fortes variations de T_c parmi les différents composés, la constance de T_c dans les différents échantillons d'un même composé, tout en supposant la fréquence caractéristique des phonons, concernés par la supraconductivité, comme un paramètre peu variable.

Le modèle de Labbé, Friedel et Barišić permet de comprendre l'essentiel des phénomènes décrits.

Dans ce modèle, les électrons d sont fortement liés aux chaînes denses d'atomes de transition. Ceci se traduit par une structure très fine de la densité d'états, avec des pics très dégénérés aux extrémités des trois bandes d . L'anomalie élastique s'explique si on suppose que le niveau de Fermi est très près d'un des pics [13, 14] (fig. 1).

Dans l'état supraconducteur, la plupart du petit nombre de porteurs reste dans le pic près du niveau de Fermi, dans la région où le concept des quasiparticules est très vraisemblablement justifié. Donc il suffit d'adapter la théorie B.C.S. à la structure fine de la densité d'états [15, 16].

FIG. 1.

A V constant, la température de transition passe par un large maximum en fonction du nombre de porteurs. Dans cette région, T_c dépend de ω_D uniquement par V du fait que ce sont les états de pic, près du niveau de Fermi, qui donnent la contribution prépondérante à T_c . Ceci explique, d'une part, l'absence presque complète d'effet isotopique observée dans Nb₃Sn et, d'autre part, le peu d'influence de la transition martensitique sur la valeur de T_c . En effet, cette transition fait varier le nombre de porteurs dans le pic, mais on reste dans la région du maximum de T_c .

La constante de couplage estimée est plutôt inférieure aux valeurs habituelles : $V \simeq 0,1$ eV/at.

Quand le niveau de Fermi est loin d'un pic, $n_F V$ est faible, et par une formule B.C.S. on trouve une faible température de transition accompagnée de l'effet isotopique.

Un cas intermédiaire est Mo₃Ir avec $T_c = 7$ °K et $\frac{\delta T_c}{T_c} \simeq -0,3 \frac{\delta M}{M}$.

Conclusion. — Si la nature du phénomène de supraconductivité est bien comprise, aujourd'hui on est encore loin de pouvoir « calculer » un supraconducteur fort. Si on peut dire parfois qu'un matériau ne sera pas supraconducteur, on n'a pas encore trouvé une règle empirique indiquant les supraconducteurs et surtout les supraconducteurs forts.

Deux voies semblent cependant intéressantes à prospecter : les composés intermétalliques ou les systèmes organiques quasi unidimensionnels, et les structures isotropes à ω_D petit.

Remerciements. — L'auteur a bénéficié de discussions utiles avec M. le Professeur J. Friedel et le Docteur J. Labbé. Il remercie les organisateurs de la conférence d'Aussois pour leur invitation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LYNTON (E. A.), Superconductivity, London, New York, Wiley & Sons, 1962.
- [2] COOPER (L. N.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1189.
- [3] BARDEEN (J.), COOPER (L. N.) et SCHRIEFFER (J. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1175.
- [4] FRÖHLICH (H.), *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1950, A **215**, 291.
- [5] DE GENNES (P. G.), Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, N.Y.-Amsterdam, 1966.
- [6] SCHRIEFFER (J. R.), Theory of Superconductivity, Benjamin, 1966.
- [7] GARLAND Jr (J. W.), *Phys. Rev. Letters*, 1963, **11**, 114.
- [8] SCALAPINO (D. J.), SCHRIEFFER (J. R.) et WILKINS (J. W.), *Phys. Rev.*, 1966, **148**, 263.

- [9] McMILLAN (W. L.), *Phys. Rev.*, 1968, **167**, 331.
- [10] STRONGIN (M.), KAMMERER (O. F.), CROW (J. E.), PARKS (R. D.), DOUGLASS Jr (D. H.) et JENSEN (M. A.), *Phys. Rev. Letters*, 1968, **21**, 1320.
- [11] TESTARDI (L. R.), SODEN (R. R.), GREINER (E. S.), WERNICK (J. H.) et CHIRBA (V. G.), *Phys. Rev.*, 1967, **154**, 389.
- [12] REHWALD (W.), *Phys. Letters*, 1968, **27 A**, 287.
- [13] LABBÉ (J.) et FRIEDEL (J.), *J. Physique*, 1966, **27**, 153, 303.
- [14] BARIŠIĆ (S.) et LABBÉ (J.), *J.P.C.S.*, 1967, **28**, 2477.
- [15] LABBÉ (J.), BARIŠIĆ (S.) et FRIEDEL (J.), *Phys. Rev. Letters*, 1967, **19**, 1039.
- [16] BONNEROT (J.), HALLAIS (J.), BARIŠIĆ (S.) et LABBÉ (J.), *J. Physique*, 1969, **30**, 701.
-