

CHAPITRE I

Introduction

I Une histoire des hommes

L'histoire de la supraconductivité est certainement l'une des aventures les plus passionnantes et des plus extraordinaires de la physique. Depuis sa découverte jusqu'à son rebondissement avec les céramiques "hautes températures", elle s'étale sur l'ensemble du vingtième siècle en le parsemant de prix Nobel. De façon directe, on ne lui doit pas moins de 4 prestigieuses récompenses:

Heike Kamerlingh Onnes pour la découverte du phénomène (1913),

John Bardeen, Leon Cooper and Robert Schrieffer pour la théorie microscopique (1972),

Brian Josephson and Ivar Giaever pour les effets de cohérence quantique (1973),

Alex Müller et J. Georg Bednorz pour la découverte des supraconducteurs à haute température critique (1987).

D'autres récipiendaires, tels que Lev Landau (1962) ou Pierre-Gilles De Gennes (1991), ont apporté des contributions majeures à la supraconductivité et ont acquis là une part de leur notoriété.

Plusieurs physiciens de renom y ont laissé leur empreinte. Citons Meissner pour l'effet qui porte son nom (1933), les frères Fritz et Heinz London pour la théorie électromagnétique (1935) ou encore Brian Pippard, Alexei Abrikosov et plus récemment Paul Chu, autant de noms qui reviendront dans ce document.

Enfin de nombreux chercheurs lui ont consacré leur temps et leur enthousiasme. Ils continuent de le faire aujourd'hui. Parmi ceux-là, vraisemblablement des prix Nobel sont en gestation, ce sont ceux qui expliqueront de façon définitive la supraconductivité haute température ou ceux qui découvriront de nouveaux matériaux à extrêmement haute température critique.

C'est donc une histoire récente et actuelle que nous racontons maintenant, celle d'un phénomène physique spectaculaire et celle d'hommes et de femmes de ce siècle qui par leur travail et leur imagination ont expliqué ce phénomène et continuent à le faire.

A la suite de la redécouverte de la supraconductivité avec les matériaux haute température critique, plusieurs ouvrages historiques et de vulgarisation ont été publiés et

parmi ceux là: "La guerre du froid", de Jean Matricon et Georges Waysand [MAT]. C'est un véritable livre d'aventure où est retracée l'avancée scientifique avec ses succès et ses fausses routes, mais aussi l'histoire des acteurs qui, dans une Europe en tourmente, ont eu à souffrir des régimes nazis et staliniens. Nombre d'entre eux ont émigrés. Quelques uns ont payé de leur vie le simple fait d'avoir eu des idées.

II Découverte de la supraconductivité

L'histoire de la supraconductivité débute à Leiden en Hollande. Depuis 1908 (le 10 juillet) le groupe de H.K. Onnes sait liquéfier l'hélium et atteindre des températures aussi basses que 4.2K ou même 1K.

Pendant plusieurs années, Onnes est le seul à disposer du rare et précieux élément qu'est l'hélium en quantité suffisante pour le liquéfier. Il le tient de Caroline du Nord aux Etats-Unis où se trouvent l'essentiel des ressources mondiales. Il peut sans concurrence immédiate effectuer les mesures de résistivité électrique des matériaux à basse température. La préoccupation du moment est de déterminer son comportement lorsqu'on s'approche du zéro absolu. La résistivité tend-elle vers 0 avec l'affaiblissement de l'agitation thermique? augmente-t-elle avec une localisation possible des électrons? Ou atteint-elle une valeur limite due aux impuretés comme le prévoit déjà Matthiessen?

La tâche de Gilles Holst, étudiant de Kamerlingh Onnes, est alors de mesurer la résistivité électrique du mercure. Pourquoi le mercure? simplement parce qu'il est possible de le distiller et de l'obtenir à l'état très pur. La difficulté expérimentale est alors de réaliser des fils en coulant le mercure dans des tubes capillaires à température ambiante et en le refroidissant à une température inférieure à sa température de solidification. Cela était le travail de Host. Il débouche par une courte note à l'Académie Royale des Pays Bas le 28 avril 1911 qui annonce "sous toute réserve" que la résistivité du mercure apparemment disparaît juste au-dessus de 4K.

Holst fit et refit les expériences, vérifia les instruments de mesure mais le doute n'était plus permis: le comportement extraordinaire se confirmait. D'ailleurs, l'année suivante, Onnes découvrit que l'étain et le plomb perdaient leur résistance respectivement à 3.7K et à 6K.

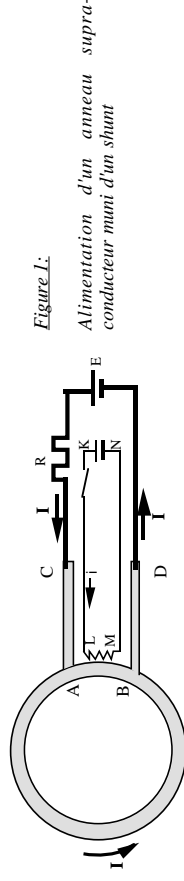
La disparition de la résistivité électrique, en courant continu, est donc la première et la plus spectaculaire manifestation de la supraconductivité. La résistivité ne devient pas faible, très faible, elle devient nulle et apparemment strictement nulle. La dissipation d'énergie par effet joule ne serait qu'un mauvais souvenir.

III Propriété extraordinaire: la résistivité devient nulle

Il devient même possible de faire circuler un courant électrique en circuit fermé sans pile ou batterie sinon pour lancer les électrons. Les électrons lancés dans une bobine de fil supraconducteur circulent indéfiniment, à vitesse constante sans que rien ne les arrête ou ne les freine: une telle bobine génère un champ magnétique qui atteint communément 10T, champ magnétique inaccessible avec des aimants et extrêmement difficile à atteindre avec des bobines résistives.

Penchons nous quelques instants sur la façon de lancer le courant en circuit fermé. L'anneau gris représente la bobine supraconductrice fermée sur elle même, reliée à l'extérieur par les branches AC et BD. La bobine est maintenue dans un cryostat à la température de l'hélium liquide. Dans l'état supraconducteur, la bobine assure le passage d'un courant de plusieurs centaines d'ampères sans la moindre dissipation de chaleur.

Le circuit KLMN est un circuit annexe, résistif entre L et M. Le passage d'un courant i provoque un échauffement de la partie AB de la bobine supraconductrice. Cette partie courte est appelée shunt. Sous l'effet de l'échauffement, le shunt passe à l'état normal.



C'est alors que, par l'intermédiaire du générateur E, un courant I est envoyé entre les bornes C et D. Le courant I évite le shunt AB résistif et circule dans la bobine supraconductrice. Si L est le coefficient d'autoinduction de la bobine, le courant évolue suivant la loi:

$$I = I_0 [1 - \exp(-R/L \cdot t)]$$

La bobine se charge en courant.

Lorsque le courant I recherché est atteint, il ne reste plus qu'à couper le circuit auxiliaire, ce qui a pour effet de ramener le shunt dans l'état supraconducteur. Devant l'absence de résistance du shunt, le courant évite la résistance R et circule dans le solénoïde en boucle fermée. Repassez dans un an, le courant circule toujours, le champ magnétique ne s'est pas affaibli.

Repasser peut-être un peu avant ... juste pour recharger le cryostat en hélium liquide...

IV Matériaux de la supraconductivité

IV-1 Corps purs

Le comportement supraconducteur fut donc découvert en 1911 sur le mercure et observé en 1912 sur l'étain ($T_c = 3.7$) puis sur le plomb ($T_c = 7.2K$) et finalement sur un grand nombre d'éléments purs avec un record de température critique pour le niobium ($T_c = 9.2K$). [BUC p22, BUR p16]

H	He																	
Li	Be	0.02																
Na	Mg																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	He
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ne
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	6.0	0.12	4.48	0.01	1.4	0.65			4.15	2.39	7.19					
			0.39	5.38							0.87	1.09	5.4					
			0.54	9.50	0.92	7.77	0.51				0.56	3.4	3.72					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Tableau I : Les éléments supraconducteurs et leurs températures de transition T_c

Les éléments supraconducteurs à température de transition notable se situent principalement dans deux parties du tableau périodique:

- i) Parmi les métaux des colonnes de droite du tableau périodique avec Sn, In, Pb à la pression atmosphérique ou Si, Ge, Se, Te sous pression (en phase métallique). Ce sont des métaux connus pour être dans leur phase normale de piètres conducteurs électriques.
- ii) Dans les premières colonnes des métaux de transition et en particulier dans la colonne III avec V, Nb, Ta.

Sont exclus de la supraconductivité les métaux porteurs de moments magnétiques de la série des métaux de transition ou des terres rares.

Les métaux nobles, par ailleurs excellents conducteurs électriques, semblent ne pas être supraconducteurs même si on peut toujours se demander si la supraconductivité ne se manifesterait pas à plus basse température.

Les structures cristallines des corps supraconducteurs sont diverses. D'ailleurs, la supraconductivité n'est pas réservée aux matériaux cristallins et bon nombre de matériaux amorphes présentent des propriétés supraconductrices tout à fait honnêtes.

Mentionnons enfin que la pression est pour un certain nombre de corps un facteur engendrant la supraconductivité [BUC-p.21]

IV-2 Alliages

Il fallut attendre 1931 [SIM p70] pour voir le développement des alliages supraconducteurs. La première guerre mondiale avait privé l'Europe d'hélium et les expériences avaient dû cesser. La deuxième guerre mondiale marquera un nouveau coup d'arrêt dans l'étude de ce phénomène si intimement lié à l'histoire des Hommes.

Les alliages furent donc explorés en 1931 par De Haas, à Leiden, dans le laboratoire qui était devenu "Kamerlingh Onnes Laboratory" après la mort du pionnier en 1926. Aujourd'hui, plusieurs milliers d'alliages sont connus pour être supraconducteurs. Outre la recherche d'un matériau à température de transition record, les équipes d'expérimentateurs poursuivaient l'objectif de synthétiser des alliages présentant à la fois des performances supraconductrices et des propriétés en forme satisfaisantes: L'objectif était évident: fabriquer des fils utilisables.

En 1961, Bell-Laboratories pensait tenir avec niobium-zirconium le matériau idéal. En 1962, il était supplanté par l'alliage niobium-titane (Nb-Ti) très ductile, de température critique voisine de 10K. C'est cet alliage qui est utilisé aujourd'hui dans la majorité des bobines supraconductrices. Des fils de cet alliage sont par exemple fabriqués à Belfort par Alsthom.

Au-delà de ces alliages à intérêt technologique, les handbooks spécialisés font état de l'existence de plusieurs milliers d'alliages supraconducteurs. Dans bien des cas, ni l'un ni

l'autre des éléments constituant l'alliage n'est individuellement supraconducteur. Cela montre que cette propriété n'est pas de nature purement atomique.

Alliage	Pb-In	Pb-Bi	Nb-Ti	Nb-N
T_c	7 K	8.3 K	9.5 K	16 K

Tableau II Températures de transition T_c de quelques alliages performants

La recherche des alliages supraconducteurs s'est effectuée un peu comme la pêche à la ligne. Au début, on cherche au hasard, puis on répertorie les bons coins et enfin on leur trouve des dénominateurs communs en terme d'ombrage ou de température de l'eau.

Bernd Matthias fut pêcheur par excellence [MAT-p.292]. A l'écart de toute activité théorique, il procédait par pure empirisme. Il avait établi une corrélation entre la valence d'un alliage et la température critique, à savoir que les composés de valences comprises entre 4 et 5, et dans une moindre mesure entre 6 et 7, présentaient les températures de transition les plus élevées [POO-p.59] [SIM-p.114].

Notons encore l'effet particulièrement néfaste de l'insertion d'ions porteurs de moment magnétique dans les métaux supraconducteurs. Ainsi l'addition au plomb de 2.2% de Mn ou 1% de Fe fait chuter la température d'ordre de 7.19 à 2K. Les concentration c^* conduisant à la disparition de la supraconductivité du plomb sont rappelées au tableau I. [BUC- p.211]

Élément d'addition	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Gd
c^* (%)	1	0.26	1.2	6.3		2.8

Tableau III: Concentration d'éléments magnétiques d'insertion conduisant à la disparition de la supraconductivité du plomb.

IV-3 Composés intermétalliques

Les composés intermétalliques que nous différencions des simples alliages par leur caractère chimiquement ordonnés ont permis d'atteindre de nouveaux records de température critique. Examinons deux types de composés: les alliages A15 et les phases de Chevrel [CYR].

A15 Appelés β -tungstène

La pêche aux supraconducteurs répondant aux règles de Matthias fut très importante dans les années 60-70. Les recherches se focalisèrent autour des éléments de structure A15

(appelée aussi structure bronze de tungstène) de valence comprises entre 4 et 5 qui réputés pour produire des températures critiques record.

Leur composition est A_3B où A est un élément de la fameuse colonne Nb, V et B de la colonne Si, Ge Sn.

V_3Al	V_3Ga	V_3Si	Nb_3Si	Nb_3Sn	Nb_3Al	Nb_3Ga	Nb_3Ge
9.6 K	15.4 K	17.1 K	18 K	18.3 K	18.9 K	20 K	23.2 K

Tableau IV: Température critique des alliages supraconducteurs de structure A15

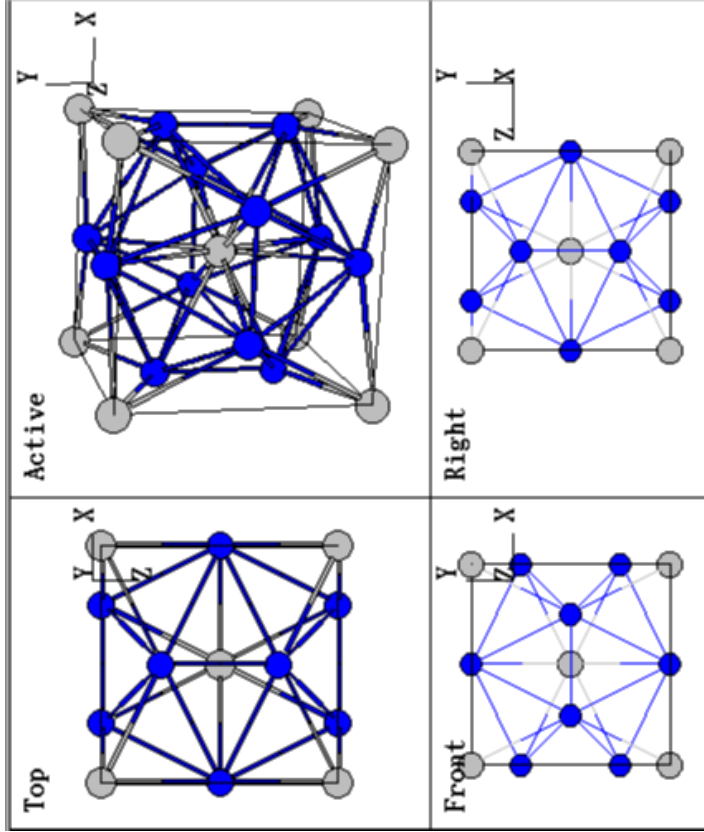


Figure 2: Différentes vues des alliages de structure A15 (A₃B) Les atomes B sont sur les sommets et aux centres des cubes. Les atomes A sont situés par groupes de 2 sur chaque face et forment des chaînes

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
 Prototype: Cr₃Si - Pearson Symbol: cF8 - Strukturbericht Designation: A15
 Space Group: Pm(-3)m (Cartesian and lattice coordinate listings available) -Number: 223

Les atomes B sont situés aux sommets et aux centres de chaque maille cubique.

Les atomes A sont situés par groupe de 2 sur les faces. Tels qu'ils sont disposés, ils forment des chaînes d'atomes faiblement distants. Cette géométrie confère aux A15 un caractère unidimensionnel qui joue un rôle déterminant pour la forte valeur de T_c .

Du point de vue technologique, ces alliages sont très difficiles à mettre en forme et ne sont utilisés que si un champ magnétique supérieur à 8 Teslas est recherché. Les liaisons qui lient les atomes présente un caractère covalent générateur de fragilité.

Phases de Laves

De nombreuses phases de Laves hexagonales ou cubiques sont supraconductrices à basse température. Les températures de transition de quelques composés de phases de Laves cubique de structure C15 sont reportées au tableau V.

Composé	Zr V ₂	Hf V ₂	La Os ₂	Sr Ir ₂	Sc Rh ₂	La Ru ₂	Zr Ir ₂
T_c	9,6	9,4	8,9	6,2	6,2	4,4	4,1

Tableau V: Températures de transition de quelques alliages de phases de Laves cubiques C15

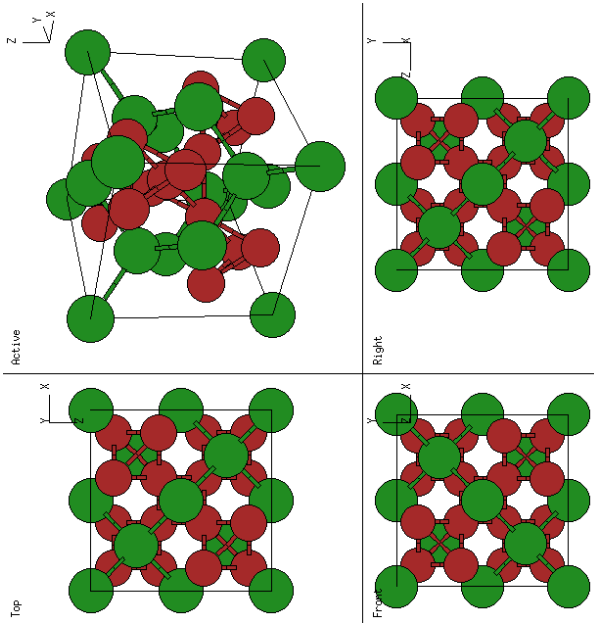


Figure 3: Différentes vue d'un composé de phase de Laves Cubique (C15 CrSi₂)
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/index.html>

Phases de Chevrel

Les phases de Chevrel sont des composés ternaires du type $M_xMo_6X_8$ où X est un chalcogène (S, Se, Te) et M un métal tel que Sn, Pb, La ou une terre rare [CYR-p.12]

Composé	SnMo ₆ S ₈	PbMo ₆ S ₈	LaMo ₆ S ₈	SnMo ₆ Se ₈	PbMo ₆ Se ₈	LaMo ₆ Se ₈
T _c (K)	12	15	7	4.8	3.6	11

Tableau VI: Température critique de quelques alliages supraconducteurs de phases de Chevrel

Les composés à base de terres rares porteurs de moments magnétiques ont beaucoup excité la communauté scientifique dans les années 75-85. Contrairement à ce qui était généralement admis, la présence ici de moments magnétiques ne tue pas la supraconductivité. La raison est que, dans les terres rares, les moments magnétiques sont portés par les électrons 4f peu couplés (hybridés) aux électrons de conduction responsables de la supraconductivité. (ce qui n'était pas vrai avec les métaux de transition dont les moments sont portés par les électrons 3d).

Mieux encore, les composés restent supraconducteurs lors de la mise en ordre à longue distance antiferromagnétique des ions de terres rares, à des températures T_N inférieures à T_c [CYR p.13].

Avec une mise en ordre ferromagnétique à longue distance, le composé HoMo₆S₈ s'est spécialement illustré. En effet, cette mise en ordre ferromagnétique détruit à 0.65K la supraconductivité apparue à 2K. Ce phénomène est appelé supraconductivité réentrante.

IV-4 Supraconducteurs organiques

Ils ont été découverts en 1980. Un élément organique tel que (BEDT-TTF) Cu(CNS)₂ présente une température T_c de 10.4K. (BEDT-TTF = bis-éthylénédithio-tétrathiafulvaline)

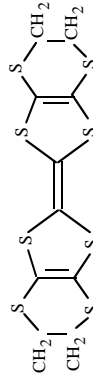


Figure 4: molécule (BEDT-TTF) Cu(CNS)₂

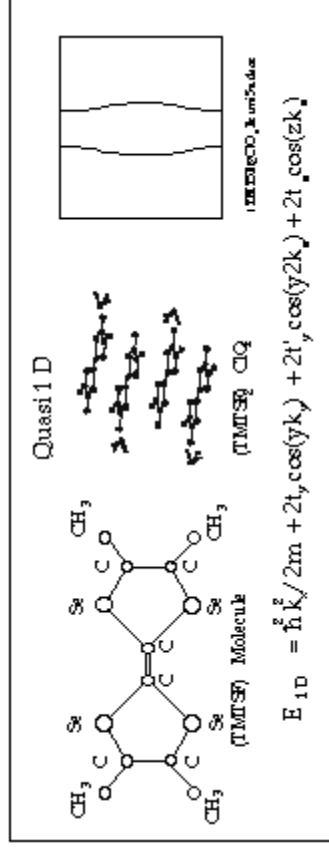


Figure 5: Molécule inorganique à caractère quasi-unidimensionnelle (<http://superconductors.org/guttor:htm>, BUC-p.220, CYR-p.15)

IV-5 Fullérènes

Les fullérènes sont des matériaux composés de "boules" de carbone, le plus fameux et le plus stable étant le C₆₀. Il présente l'aspect d'un ballon de football où les atomes sont répartis sur la surface. L'intérieur de ce ballon est vide. De façon assez extraordinaire, les grosses molécules C₆₀ s'ordonnent comme le font habituellement les atomes, en réseaux cristallins formant des structures cubiques ou cubiques faces centrées. (Dans ce dernier cas, c'est alors un arrangement compact des "molécules" C₆₀.)

En raison de taille des "molécules" C₆₀, les sites interstitiels des structures cristallines sont suffisamment gros pour accueillir des atomes et former des "alliages interstitiels ordonnés". Ainsi les sites tétraédriques peuvent être occupés par des atomes alcalins tels que Na, K, Rb, et former des composés C₆₀A₃.

Ce sont ces composés qui sont supraconducteurs, avec des températures critiques pouvant atteindre 42.5K. | Voir Physics Today Novembre 1991 et DEA Stefan Karagososki)

Composé	K ₃ C ₆₀	Rb ₃ C ₆₀	Cs ₂ Rb C ₆₀	Cs ₃ C ₆₀
T _c	19K	29K	33K	40K (15kBar)

Tableau VII: Température critique de quelques fullérènes C60 avec métaux alcalins interstitiels.

supraconductivité à partir de 30K, soit 7K au dessus du record de l'époque déteûu par le composé $A_{1.5}Nb_3Ge$. En quelques années, la température T_c allait atteindre 125K.

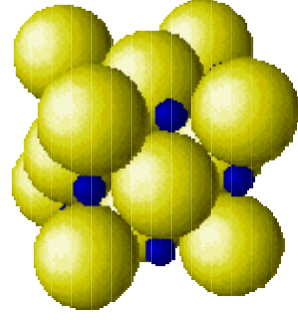
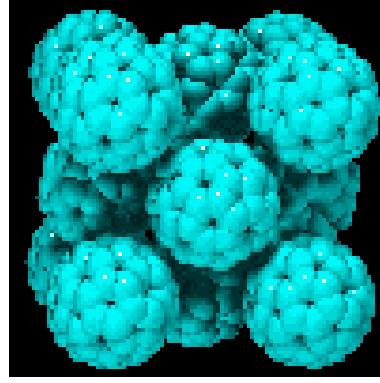


Figure 6 : Fullerène C60, isolé, en réseau et avec atomes interstitiels en sites tétraédriques
<http://sbchem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>

IV-6 Oxydes

IV-7 Oxydes à haute température critique

L'histoire des supraconducteurs à haute T_c vit le jour en janvier 1986 à Zurich avec les travaux de Müller et Bednorz. Le système BaLaCuO indiquait des signes de

Composés	T_c
$La_{1.85}Sr_{0.5}CuO_4$	40 K
$YBa_2Cu_3O_7$	95K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85K
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110K
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125K
$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_9Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138 K

Tableau V III Températures critiques de quelques oxyde haut- T_c

Ces composés sont lamellaires et contiennent des plans CuO_2 dans lesquelles sont confinés les porteurs supraconducteurs. Leur structure sera décrite dans un chapitre spécial. On trouve le détails de histoire de cette découverte dans le passionnant livre de Matricon et G. Waysand, [MAT chap 20 et 21]. Voir aussi les articles de "pour la science" (Aout 1988, Octobre 1990) et "La recherche" consacrés à la structure de ces matériaux.

IV-8 Fermions lourds

Il s'agit d'alliages comprenant un élément un lanthanide (Ce) ou un uranium (Np, U) dont le niveau de Fermi se trouve situé au milieu de la bande très étroite du niveau f fortement hybridé avec la bande d'électrons de conduction. Il s'ensuit une très forte densité d'états au niveau de Fermi et une masse effective très élevée des porteurs de charge.

Composés	T_c	m^* / m
UBe13	8.8	192
UPt3	5	187
CeCu2Si	0.7	220

Tableau IX Températures critiques et masses effectives de quelques alliages fermions lourds.

IV-9 Composé Mg B₂

Il s'agit du dernier composé à la mode. Il a été annoncé par J. Akimitsu le 10 janvier 2001 au symposium de Sandai "Transition metal oxydes". Ce n'est pas un oxyde, il ne contient pas de cuivre et pourtant sa température de transition est de 40K

Pour en savoir plus, consulter le site <http://www.iitap.iastate.edu/htcu/fig2.html>. On y trouve les plus récents résultats concernant la supraconductivité à haute température critique avec des structures telles que celle reportée à la figure 7

Akimitsu_fig2

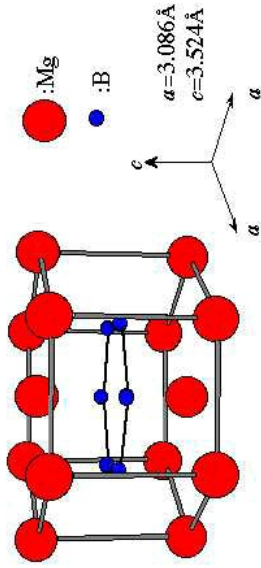


Figure 7:

Structure cristalline du composé Mg B₂

IV-10 Conclusion

Si on a parlé pendant une période des métaux supraconducteurs, il est clair qu'il faut désormais parler de matériaux supraconducteurs, tant le spectre des matériaux qui présente cette propriété est large.

On y trouve bien des métaux purs de toutes structures, des alliages et des composés métalliques classiques mais on y trouve aussi des oxydes très peu conducteurs dans leur état non supraconducteur, des matériaux organiques ou des composés exotiques.

V Comportement magnétique des supraconducteurs

Si la chute à zéro de la résistivité électrique des supraconducteur est le phénomène le plus spectaculaire, leur comportement en présence de champs magnétiques s'est révélé tout aussi inattendu et particulièrement riche.

I-1 Lévitation

Une des expériences les plus amusantes de la supraconductivité est le phénomène de lévitation.

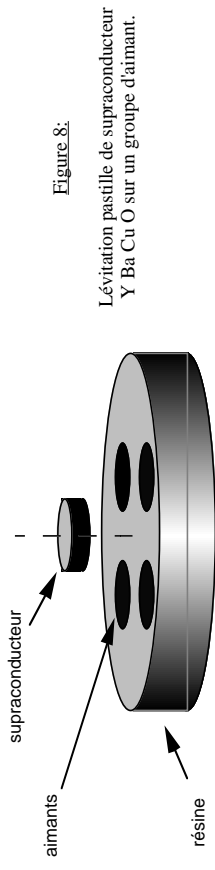


Figure 8:

Lévitation pastille de supraconducteur Y Ba Cu O sur un groupe d'aimant.

On dispose de 4 aimants noyés dans une résine et tous de pôle nord vers le dessus. Leur disposition est telle que le champ magnétique soit maximal à la verticale des aimants et présente un minimum local au centre de la résine. Plaçons sur ce dispositif décrit une pastille de supraconducteur YBaCuO refroidi à la température de l'azote liquide.

On observe un phénomène de lévitation. Le supraconducteur se soulève et vient se placer dans le minimum local de champ magnétique, à la verticale du centre du disque. L'équilibre est stable. Si l'on vient écarter le supraconducteur de sa position d'équilibre, latéralement ou verticalement, il y revient. Manifestement le supraconducteur se place là où le champ magnétique est le plus faible, dans la mesure cependant où son poids le lui permet.

Au bout de quelques minutes, la pastille d'YBaCuO vient se poser sur la résine. Cela correspond à la perte de son état supraconducteur à la suite de son réchauffement dans l'air.

La pastille semble se comporter comme un aimant dont le pôle nord serait vers le bas. Retourner la pastille ne modifie en rien son comportement. Inverser la polarité des aimants conduit toujours à la lévitation. Manifestement une aimantation opposée à celle qui lui donne naissance se produit. Le supraconducteur apparaît comme un matériau diamagnétique particulièrement fort.

Y-2 Effet Meissner

Si la chute brutale de la résistivité reste la manifestation la plus spectaculaire de la supraconductivité, le comportement magnétique tout à fait original des supraconducteurs s'avère être la signature la plus profonde du phénomène.

En 1933, le centre de supraconductivité se déplace de Leiden à Berlin. C'est là que Walther Meissner et Robert Ochsenfeld découvrent que le champ magnétique \mathbf{B} est expulsé des supraconducteurs. Ainsi lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à un matériau supraconducteur, celui-ci régit de telle sorte que le champ magnétique en son sein reste nul.

Une autre façon de présenter les choses est de dire qu'une densité d'aimantation \mathbf{I} égale à l'opposé de l'excitation magnétique \mathbf{H} se développe dans l'échantillon. \mathbf{B} est nul puisque ces grandeurs sont reliées par $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{I})$. Le matériau se comporte comme un diamagnétique parfait ce qui est à la base du phénomène de lévitation

Après bien des incertitudes, il est apparu que l'aimantation \mathbf{I} était égale à $-\mathbf{H}$, quel que soit le chemin suivi: après refroidissant en champ nul et application du champ à une température inférieure à T_c ou après refroidissant de l'échantillon sous champ magnétique.

L'état supraconducteur apparaît comme une véritable phase thermodynamique. La transition phase normale-phase supraconductrice en champ nul est accompagnée d'une anomalie de chaleur spécifique mais n'engendre aucune chaleur latente. Elle sera cataloguée comme une transition du second ordre.

V-3 Champs critiques et supraconducteurs de type I et de type II

En fait l'état supraconducteur déjà limité en température, connaît aussi une limite en champ et se trouve détruit lorsque un champ magnétique suffisamment élevé est appliqué.

La supraconductivité disparaît selon deux scénarios différents. Ces scénarios conduisent à un classement des matériaux en supraconducteurs de type I et de type II.

Supraconducteur de type I

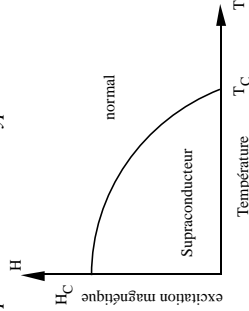


Figure 9

Diagramme des phases d'un supraconducteur de type I

Lorsque, dans un supraconducteur de type I, l'excitation magnétique \mathbf{H} atteint une valeur critique H_c , le matériau devient subitement normal avec une transition abrupte. Cette transition en champ est thermodynamiquement du premier ordre et s'effectue avec une chaleur latente de transformation.

La ligne $H_c(T)$ sépare dans un diagramme (H, T) le domaine de stabilité de la phase normale du domaine de stabilité de la phase supraconductrice.

Les supraconducteurs de type I sont essentiellement des corps purs. Quelques valeurs de H_c sont données dans le tableau X.

Élément	Al	In	Sn	Hg	Pb
T_c (K)	1.19	3.40	3.71	4.15	7.19
$H_c(0)$ (Oe)	99	278	303	412	803

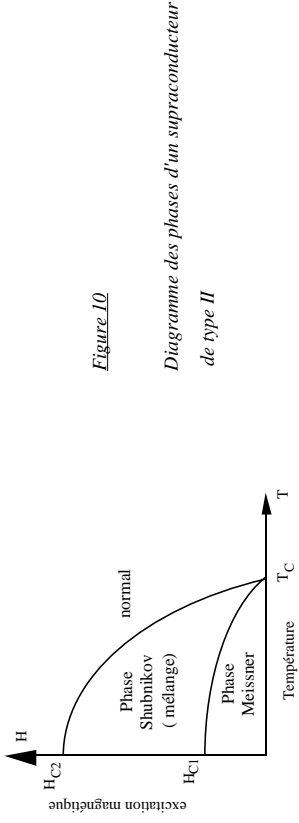
Tableau X Valeurs des champs critiques $H_c(0)$ de quelques métaux supraconducteurs de type I

Les excitations magnétiques critiques sont données en Oersteds ($1 \text{ Oe} = 7.96 \text{ A/m}$; 1 Oe est équivalent à 10^{-4} Tesla). Les champs magnétiques critiques des corps purs, supraconducteurs de type I, sont relativement faibles puisqu'ils ne dépassent pas 0.2 Tesla.

Supraconducteurs de type II

Comme les supraconducteurs du premier type, les supraconducteurs de type II voient sous champ faible leur aimantation \mathbf{I} compenser l'induction magnétique \mathbf{H} et le champ magnétique \mathbf{B} rester nul dans le matériau.

Cependant à la différence des précédents, l'aimantation des supraconducteurs de type II ne chute pas brusquement de $\mathbf{I} = -\mathbf{H}$ à $\mathbf{I} = 0$ au champ critique H_c mais elle décroît lentement à partir d'un premier champ critique inférieur noté H_{c1} pour mourir à 0 à un second champ critique supérieur H_{c2} . Le diagramme des phases devient celui de la figure 10. Il fait apparaître un domaine d'effet Meissner complet, un domaine d'effet Meissner incomplet appelé aussi phase de Shubnikov et un domaine normal.



Il est intéressant de noter (table XI) que le champ critique supérieur peut être très élevé et peut atteindre 60 Tesla. Pour cette raison, les matériaux de type II seront les plus utilisables dans les applications magnétiques et électromécaniques. Les composés autres que les métaux purs sont pratiquement tous des supraconducteurs de type II.

Composés	$T_c(K)$	$\mu_0 H_{c1}(T)$	$\mu_0 H_{c2}(T)$
Nb (fil)	9.3	0.0181	2
Nb (fil écroui)	9.3	0.0248	10
Nb Ti	9.5		13
Nb_3Sn (A15)	18.2	0.0035	23
Nb_3Sn (A15)	23.1		30
$PbMo_6$ Seg(Chevrel)	3.8		3.8
$PbMo_6$ Sg(Chevrel)	15		60
Rb_3C_{60}	29.6	0.0013	32
Y Ba Cu O	91.2	0.0032	115
Hg Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_8	131	0.0045	190

Table XI: Tableau des champs critiques H_{c1} et H_{c2} de quelques supraconducteurs de type II

V-4 Courant critique

Un troisième facteur vient, lorsqu'il dépasse une valeur critique, détruire la supraconductivité: c'est le courant. Lorsque le courant passant dans un fil atteint une valeur

critique I_C , la supraconductivité disparaît. la résistivité passe subitement de la valeur 0 à un valeur non nulle

Dans les supraconducteurs de type I, la densité de courant critique est étroitement liée au champ critique H_C . Dans les supraconducteurs de type II, la situation est beaucoup plus complexe et sera abordée en détail.

VI Effets de Cohérence

La supraconductivité allait subir un nouveau rebondissement en 1962 avec une prédiction de Josephson qui laissa pantois la communauté scientifique.

Selon ce jeune et brillant étudiant en thèse, un courant électrique non nul pouvait circuler d'un bloc de supraconducteur à un second bloc séparé du premier d'une mince couche isolante en l'absence même de différence de potentiel entre les deux blocs.

Mieux encore il prédisait qu'en présence d'une différence de potentiel continu, le courant circulant entre les deux blocs devait être alternatif.

Ces prédictions furent vérifiées expérimentalement quelques années plus tard et pour cette découverte Josephson et Gjaever reçurent le prix Nobel en 1974.

VI Les théories phénoménologiques

VI-1 Modèle phénoménologique

La supraconductivité est née en 1911. Il a fallu attendre 1955 pour qu'apparaisse la théorie microscopique BCS. 44 ans de tentatives de modélisation microscopique. 44 ans qui ont vu les esprits les plus éclairés de la physique y réfléchir plus ou moins longuement sans succès, de Einstein à Feynmann en passant par la plupart des physiciens de l'époque la plus riche de la physique.

En attendant, il a bien fallu faire quelque chose et ce furent les théories phénoménologiques. Ce sont des théories aux fondements peu assurés, qui ont permis de décrire de nombreux résultats expérimentaux. Ce fut en particulier la théorie électromagnétique de London et la théorie très puissante de Ginzburg-Landau. Vu leur aptitude à prévoir les résultats expérimentaux, il fallait bien qu'il y eût quelque chose de bon en elles. Elles ont été justifiées a posteriori par la théorie microscopique de BCS.

VI-2 Théorie électromagnétique de London

Avec la mise en évidence de l'effet Meissner, les physiciens se sont trouvés confrontés à deux propriétés des supraconducteurs :

- la chute à zéro de la résistance électrique,
- l'expulsion du champ magnétique \mathbf{B} qui reste nul dans le matériau supraconducteur.

Et de s'interroger sur la plus fondamentale de ces manifestations.

Jusqu'en 1934, 20 ans après la découverte de Kammerling Onnes, il n'existe pas de description de la supraconductivité et encore moins de théorie microscopique.

C'est avec les équations des frères London qu'apparaissent les premières lois de comportement des électrons dans les supraconducteurs. Des équations qui rendent compte de l'effet Meissner mais n'expliquent en rien la chute à 0 de la résistivité.

Depuis Maxwell les relations entre champ électrique \mathbf{E} , champ magnétique \mathbf{B} en présence de densités de charges ρ et de densités de courant \mathbf{j} sont bien connues. Les équations de Maxwell, sont inattaquables. Elles s'appuient sur des relations de symétrie et des invariants relativistes incontournables.

A ces équations s'ajoute dans les conducteurs la relation phénoménologique $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ liant dans un métal la densité de courant au champ électrique qui y règne. Cette équation repose sur une analyse mécanique du mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique \mathbf{E} en présence de forces de frottement qui apportent le caractère résistif du phénomène.

Face à une résistivité nulle, London et London reconsidèrent le mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique, mais cette fois en l'absence de frottement; c'est ce qui conduit à la première équation de London.

Avec leur seconde équation, les frères London postulent une nouvelle relation entre la densité de courant et le champ magnétique. Cette relation s'inspire du phénomène d'induction mais prend en compte l'aspect de phase thermodynamique de l'état supraconducteur. Cette équation ne sera justifiée que 20 ans plus tard.

Avec les équations de London apparaît une description phénoménologique rendant compte de l'expulsion du champ magnétique.

Leur application montre qu'il existe une zone de transition au voisinage de la surface de l'échantillon dans laquelle le champ magnétique passe de sa valeur \mathbf{B}_0 à l'extérieur de l'échantillon à une valeur \mathbf{B} nulle au sein de l'échantillon. Cette épaisseur dite de London et notée λ_L constitue une des longueurs caractéristiques des problèmes de supraconductivité.

VI-3 Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau

L'approche intuitive exemplaire de Landau allait mener la supraconductivité vers une seconde description phénoménologique en 1950.

Celle-ci est fondée sur l'étude des transitions de phase du second ordre telles que celle qui se produit lors du passage d'un métal de l'état paramagnétique désordonné à haute température vers l'état ferromagnétique ordonné à basse température.

De telles transitions sont caractérisées par un paramètre d'ordre nul en phase désordonné et non nul et croissant lorsque la température diminue en phase ordonné. Dans la transition paramagnétique-ferromagnétique, ce paramètre est l'aimantation.

La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau consiste à utiliser les techniques de description des transitions de phase du second ordre à la transition supraconductrice en affectant comme paramètre d'ordre la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. En incorporant des termes assurant "l'invariance par changement de jauge", Ginzburg et Landau proposeront deux équations très riches permettant de décrire l'état supraconducteur.

Ces équations rendent compte de l'effet Meissner avec la longueur caractéristique de London d'établissement du champ mais elles introduisent une nouvelle longueur caractéristique appelée longueur de cohérence qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur. C'est du rapport entre ces longueurs caractéristiques que dépend le comportement en supraconducteurs de type I ou de type II.

C'est d'ailleurs en résolvant ces équations que Alexei Alexeievitch Abrikosov, au milieu des années 50, prédisait l'existence des supraconducteurs de type II et décrit l'origine de ce phénomène même si 20 ans auparavant [SIM-p.77]. Le groupe de Oxford mené par Mendelsohn avait observé un effet Meissner incomplet et que Shubnikov avait donné son nom à cette partie du diagramme de phase avant de périr dans les prisons de Staline.

Selon cette théorie et cela a été largement vérifié expérimentalement, l'état Meissner incomplet est dû à l'incorporation de filets de phase normale dans le supraconducteur.

La théorie de Ginzburg-Landau apparaît comme un des chefs d'oeuvre d'une théorie initialement phénoménologique et guidée par l'intuition fantastique de Lev Landau. Cette théorie ne fut connue que beaucoup plus tard aux Etats-Unis. En effet comme le rapportent

Jean Matricon et Georges Waysand [MAT-p.207] cet article parut à la pire époque du maccarthysme et de la chasse aux sorcières rouges. L'article paru dans un numéro du "Journal de physique expérimentale et théorique soviétique" qui fut jeté à l'eau par les dockers new yorkais lors de l'arrivée du bateau qui le transportait.

VII La théorie microscopique BCS

Si la supraconductivité était en 1955 riche de résultats expérimentaux et forte de deux théories phénoménologiques successives, aucune explication microscopique du phénomène n'était apparue. Plus de 40 ans s'étaient écoulés depuis la découverte du phénomène, les plus grands esprits de 4 décennies par ailleurs très riche pour la physique s'y étaient penchés et toujours rien. La théorie BCS fut élaborée en trois étapes

VII-1 Rôle des phonons.

Le rôle des vibrations de réseau (phonons) est reconnu au travers de l'effet isotopique et de calculs d'interaction effectués par H. Fröhlich.

Effet isotopique: la température de transition T_c est sensible à l'isotope et en particulier à la masse atomique, ce qui change la fréquence de vibration des atomes.

VII-2 Paires de Cooper

Cooper montre que deux électrons situés au niveau de Fermi et en interaction attractive forment une paire. Les électrons d'une même paire présentent des vecteurs d'onde opposés. C'est un appariement dans l'espace des quantités de mouvement et non pas dans l'espace réel. Les électrons d'une même paire ne sont pas voisins mais sont séparés d'une distance typiquement égale à la longueur de cohérence. Une telle paire s'appelle paire de Cooper.

VII-3 Théorie BCS

John Bardeen, L. Cooper et Robert Schrieffer (BCS) décrivent le comportement collectif des paires de Cooper qui vu la distance qui séparent les constituants d'une même paire s'enchèventrent. ils développent pour cela des techniques du problème à n corps fort complexes.

VIII Les effets de cohérences

Les effets de cohérences se rencontrent dans trois phénomènes physiques spectaculaires: la lumière du Laser, la suprafluidité et la supraconductivité. Le moteur de cet effet est la cohérence quantique des différentes particules et leur blocage de phase en un condensât unique. La phase des fonctions d'onde joue un rôle déterminant naissant aux effets Josephson continue et alternatifs et à de nombreux phénomènes d'une grande subtilité.

Les applications de ces effets sont particulièrement importantes avec le développement de ce que l'on appelle aujourd'hui les SQUID.

IX Applications

Les propriétés extraordinaires des supraconducteurs n'ont cessé de faire rêver. De nombreuses applications ont été imaginées. On peut les classer en quatre groupes définis par la propriété fondamentale qui y conduit: Résistance nulle, effet Meissner, lévitation, effet Josephson.

Applications liées à la résistance nulle

Les aimants supraconducteurs

Les lignes de transport

Les gros engins électromécaniques.

Applications liées à l'Effet Meissner

Blindage magnétique.

Applications liées au phénomène de lévitation

Trains à lévitation supraconductrices allemands et japonais.

Applications liées aux effets de cohérence

Mesures de champs magnétiques (SQUID)

Détecteurs de micro-ondes

Ordinateurs supraconducteur.

A ce jour, deux applications ont véritablement émergées: la fabrication de champs magnétiques intenses et les détecteurs SQUID. L'histoire nous dira si la barrière du froid sera un jour franchie avec l'apparition de nouveaux matériaux supraconducteurs à

température de transition supérieure à la température ambiante. (Voir livre de P. Tixador [TIX] pour les applications électromécaniques)

X Conclusion

Il apparaît que la supraconductivité présente différentes facettes qui couvrent un domaine très large de la physique avec des effets spectaculaires. Ce sont ces différentes facettes que nous allons explorer dans la suite de ce cours.