

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour l'obtention du grade

de DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Dominique BROCHIER

-o-o-

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA LARGEUR DE TRANSITION RESISTIVE DES SUPRACON-
DUCTEURS MASSIFS PURS ---

Soutenu le 23 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen

MM.	B. DREYFUS	Président
	A. LACAZE	
	A. BLANDIN	Examineurs
	M. RENARD	
	P. AVERBUCH	

FACULTE DES SCIENCES DE GRENOBLE

L I S T E D E S P R O F E S S E U R S

Doyen honoraire : M. M. MORET

Doyen : M. E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des champs
	BESSION Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique-Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique

	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse Numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	BONNET Georges	Electronique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique Nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique
	DOLIQUE Jean-Michel	Electronique
	DESRE Georges	Chimie
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	CARLIER Georges	Biologie Végétale
	SIBILLE Robert	Construction mécanique I.U.T.

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	MORITA Susumu	Physique Nucléaire
	RADHAKRISHNA	Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
	KAHANE André	Physique Générale
	BRIERE Georges	Physique
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J. Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées I.P.G.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambéry)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.
	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitative I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E.I.E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. YAMADA Osamu
NAGAO Makoto
MAREZIO Massimo
CHEEKE John
BOUDOURIS Georges
ROZMARIN Georges

Physique du Solide
Mathématiques Appliquées
Physique du Solide
Thermodynamique
Radioélectricité
Chimie Papetière

A ma femme

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur DREYFUS, Directeur du C.R.T.B.T., pour ses utiles conseils dans l'orientation de mon travail, et pour le soutien et les encouragements qu'il m'a apportés dans les moments difficiles.

Je remercie Monsieur le Professeur LCAZE d'avoir bien voulu m'aider dans la partie expérimentale de ce travail, et, de plus, accepté de faire partie du Jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur BLANDIN de s'être intéressé à mes travaux. Sa présence dans le Jury m'est fort agréable.

Ce fut un plaisir pour moi de terminer cette étude sous la direction du Professeur RENARD. Outre son appui constant, il m'a fait bénéficier d'une aide théorique précieuse ; je l'en remercie vivement.

Je remercie Monsieur AVERBUCH de son intérêt pour cette étude, ainsi que d'avoir accepté de siéger dans le Jury.

Je remercie Monsieur GOODMAN qui m'a proposé le sujet de cette étude.

Je remercie enfin tous ceux dont l'aide et les conseils m'ont permis de mener ce travail à bien, et tout particulièrement Monsieur TOURNIER qui par sa foi dans la recherche et sa générosité est pour moi un modèle et un exemple.

S O M M A I R E

	pages
INTRODUCTION.....	1
1 -- TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	4
1 - 1 -- Homogénéité de la température.....	5
1 - 2 -- Equilibre thermique et régulation de température.....	11
1--2--1 - Problèmes thermiques.....	13
1--2--2 - Problèmes électriques.....	17
1--2--3 - Problèmes d'asservissement.....	21
1--2--4 - Performances obtenues.....	27
1 - 3 -- Mesure de la résistivité de l'échantillon....	28
1 - 4 -- Champ magnétique terrestre.....	31
1 - 5 -- Mesure de la résistance électriques des échantillons.....	32
2 -- RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	33
2 - 1 -- Alliages Ta-Mo.....	37
2 - 2 -- Alliages Pb-In.....	37
2 - 3 -- Alliages Ta-N et Nb-N.....	38
2 - 4 -- Métaux purs.....	42
2--4--1 - Niobium.....	42
2--4--2 - Tantale.....	51
2--4--3 - Plomb.....	54
2 - 5 -- Récapitulatif.....	54
3 -- DISCUSSION DES RESULTATS.....	56
3 - 1 -- Théorie phénoménologique.....	57
3 - 2 -- Comparaison avec les résultats expérimentaux.	64
3 - 3 -- Interprétation possible.....	67
CONCLUSION.....	73
ANNEXE	

I N T R O D U C T I O N

Au moment où nous avons commencé ces travaux, sur la suggestion de Monsieur B.B. GOODMAN, les connaissances théoriques sur le sujet étaient très réduites et se résumaient essentiellement à un modèle de PIPPARD (1), dans lequel on considère des fluctuations thermodynamiques d'énergie, étendues arbitrairement dans un volume de l'ordre de ξ_0^3 , où ξ_0 est la longueur de cohérence électromagnétique (très peu variable avec la température). Notons au passage que c'est à l'aide d'une part de ce modèle, d'autre part de la constatation de la largeur apparemment finie de la transition supraconductrice, que PIPPARD a introduit pour la première fois l'idée de longueur de cohérence.

Sur le plan expérimental, les mesures propres étaient inexistantes et nous avons voulu mesurer un paramètre supraconducteur près de T_c , pour différents échantillons avec différentes longueurs de cohérence, dans le but de tester le modèle de PIPPARD et, si possible, de relier la largeur de transition intrinsèque à d'autres paramètres supraconducteurs.

Le choix de la grandeur à mesurer n'était pas évident : le mieux eut été de mesurer une grandeur thermodynamique, par exemple le gap ou la chaleur spécifique, mais cela nous aurait conduit à des difficultés expérimentales inextricables en raison de la précision nécessaire du contrôle de la température. Nous avons donc choisi de mesurer la résistivité électrique, sans illusions sur les difficultés d'interprétation qui pouvaient en résulter.

Le choix des échantillons a été fondé sur les considérations suivantes :

- La transition devant être d'autant moins abrupte que le volume moyen intéressé par une fluctuation est plus petit, nous pouvions espérer observer des transitions mesurables pour les supraconducteurs à faible ξ_0 , donc à K élevé (la profondeur de pénétration ayant toujours à peu près le même ordre de grandeur).

- Le moyen le plus simple de diminuer ξ_0 est d'introduire des impuretés limitant le libre parcours moyen électronique λ , ce qui conduit à $1/\xi'_0 = 1/\xi_0 + 1/\lambda$. C'est ce que nous avons tenté de faire avec des alliages de Ta-Mo, de diverses concentrations, en solution solide. Il s'est malheureusement avéré que les alliages obtenus n'étaient jamais suffisamment homogènes et que les transitions observées, s'étalant sur 0,01 ou 0,1K, étaient le reflet de la variation de T_c en fonction de la concentration de différentes parties de l'échantillon.

- Nous avons alors pris conscience que, dans le cas des supraconducteurs sales, le problème de l'homogénéité de la concentration en impuretés était un problème central : en admettant qu'on soit parvenu à fabriquer des alliages convenables, il aurait été impossible de vérifier par l'analyse avec une précision suffisante que l'homogénéité requise ($\approx 0,01 \%$) était effectivement atteinte en tout point de l'échantillon.

- Les remarques précédentes nous ont conduites à choisir des métaux assez purs pour que les fluctuations, dans le volume de l'échantillon, du taux d'impureté résiduelles n'introduise pas de variation sensible de T_c . Parmi les métaux possédant la plus faible longueur de cohérence nous avons choisi :

- le Niobium, supraconducteur de 2^e espèce ;
- le Tantale, supraconducteur de 1^{ère} espèce ;
- le Plomb, supraconducteur à couplage fort, de 1^{ère} espèce.

Les températures critiques de ces 3 métaux sont comprises entre 4,2 et 10 K, ce qui présente l'intérêt de pouvoir utiliser un appareil unique, adapté à cette gamme de température. De plus les difficultés expérimentales liées à l'absence de liquide bouillant à cette température (sauf dans le cas du Tantale), sont compensées par les diffusivités thermiques élevées. Enfin, aux températures supérieures à celle du point λ , il n'est pas certain que l'immersion dans l'hélium liquide bouillant soit un avantage car elle peut conduire à de graves erreurs en raison :

- du gradient hydrostatique (variation de la température avec la hauteur) de $1,29 \cdot 10^{-4}$ K/cm à 4,2 K et de $0,8 \cdot 10^{-2}$ K/cm à 2,3 K.

-- des fluctuations de température inhérentes à l'ébullition de tout liquide normal.

La première raison peut déjà donner des résultats catastrophiques : si l'échantillon a ses 2 extrémités à 2 niveaux différents de 1 mm, il est quand même soumis à un gradient de température de $0,8 \cdot 10^{-3}$ K (à 2,3 K). Dans le cas où l'échantillon est très petit (whiskers), cet inconvénient peut être évité, mais une variation de seulement 1 cm du niveau du liquide fait varier la température de l'échantillon de $0,8 \cdot 10^{-2}$ K (à 2,3 K).

La deuxième raison est encore plus grave et conduit à mettre en doute toute expérience de ce genre effectuée par immersion dans l'hélium 4, s'il n'est pas démontré préalablement que les fluctuations dues à l'ébullition sont inférieures à la résolution en température nécessaire.

L'un et l'autre écueil disparaissent en dessous du point lambda, mais les supraconducteurs purs dont la température est inférieure à 2,18 K ont des longueurs de cohérence ξ_0 importantes et on pouvait craindre que leur transition soit trop abrupte et non observable expérimentalement.

1 -- TECHNIQUE EXPERIMENTALE

En raison de l'étroitesse de l'intervalle de température dans lequel se situe le phénomène étudié (quelques milli-degrés) nous avons dû porter la plus grande attention aux points suivants :

-- assurer le mieux possible l'homogénéité de la température de l'échantillon ;

-- veiller à conserver l'équilibre thermique, l'exigence d'homogénéité excluant la possibilité de faire des mesures "au vol" en laissant dériver la température ;

-- contrôler la température à l'aide d'un asservissement électronique sensible, rapide et fidèle ,

-- mesurer la température, ou au moins les variations de températures.

Nous allons exposer de manière relativement détaillée les précautions prises à ce sujet. En effet, nous verrons par la suite que les résultats expérimentaux obtenus sont en contradiction avec les prévisions théoriques. Il importe donc d'abord de préciser les conditions expérimentales.

1 - 1 -- Homogénéité de la température

La partie froide de l'appareil est constituée de deux enceintes concentriques isolées par le vide. L'enceinte extérieure est immergée dans l'hélium liquide. L'hélium liquide, dont la température est abaissée par pompage si nécessaire, est toujours maintenu à une température inférieure à celle de l'enceinte intérieure et sert de source froide au système. L'enceinte intérieure, isotherme, est en cuivre, de 2,5 mm d'épaisseur, de 3,5 cm de diamètre et de 12 cm de hauteur.

Contrôler l'homogénéité de la température dans l'enceinte intérieure signifie contrôler les apports de chaleur à cette enceinte. En effet, un flux de chaleur de 1 mW le long de l'enceinte produirait un gradient de 1 m°K entre les 2 extrémités. On est ainsi conduit à concentrer le plus possible en un même point de l'enceinte (situé au sommet) tous les flux de chaleur, contrôlés ou non (principe du radiateur près de la fenêtre !).

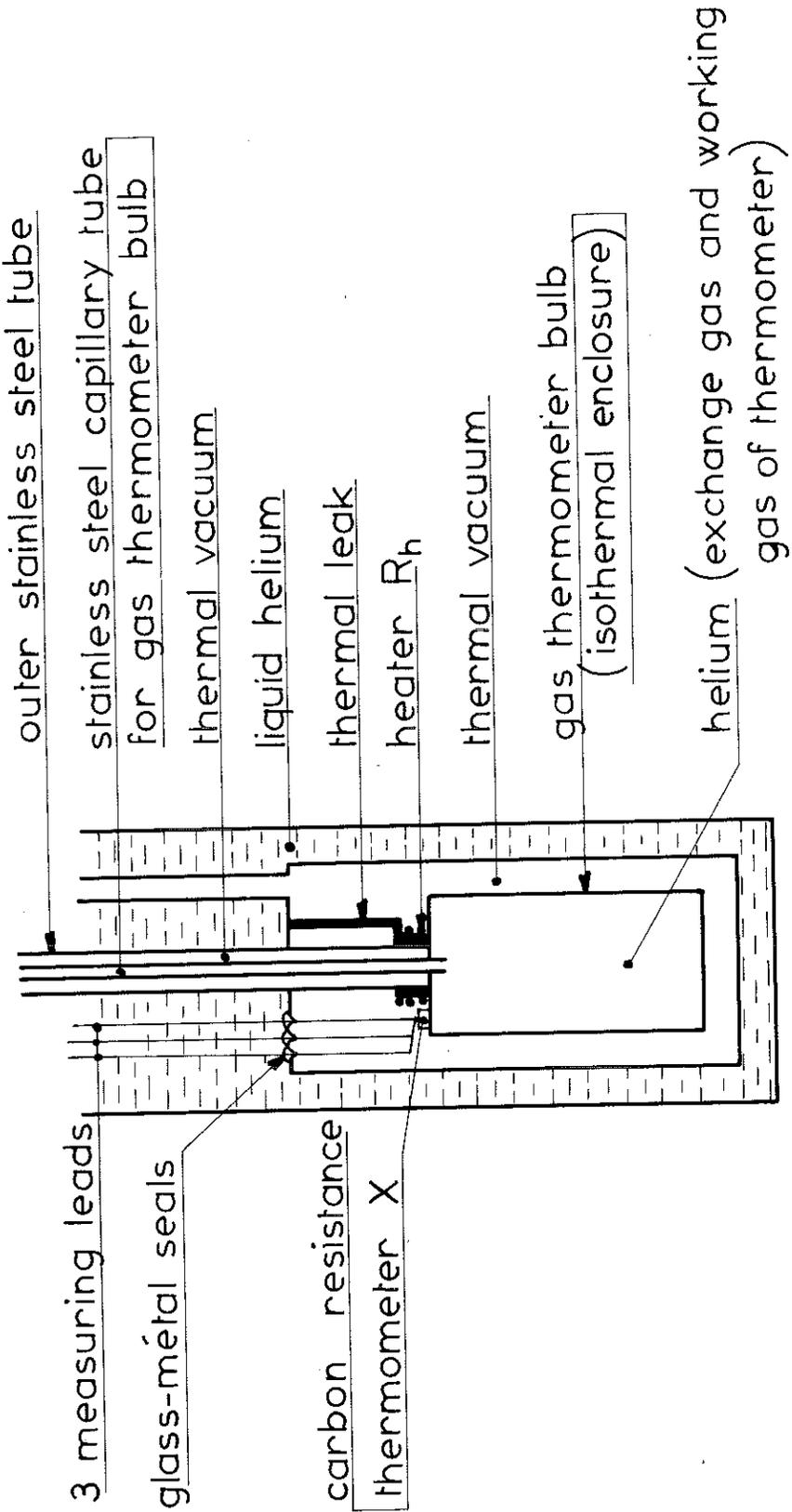


Figure:1 Low temperature part of the apparatus.

Les apports de chaleur non contrôlés se font :

- Le capillaire inox qui sert d'une part à introduire du gaz d'échange dans l'enceinte intérieure, d'autre part à mesurer la pression de ce gaz dans le fonctionnement au thermomètre. Afin de ne pas apporter trop d'imprécision dans les calculs de correction du thermomètre à gaz ce capillaire descend directement (sous vide) de la température ambiante à l'enceinte intérieure et apporte ainsi par conduction et rayonnement un flux de l'ordre de 15 mW.

- Le tube inox de suspension de l'enceinte.

- Le fil de cuivre relié à l'enceinte extérieure à la température du bain (fuite thermique vers la source froide).

- Le rayonnement entre la paroi à la température du bain et la paroi de l'enceinte isotherme.

- Les fils de mesure électrique.

Le capillaire et le tube de suspension sont concentriques, le fil de cuivre de fuite arrive au même point. L'effet global est une fuite thermique si la température du bain est inférieure de 0,5 K à celle de l'enceinte isotherme. Cette fuite est compensée par une résistance de chauffage en constantan bobinée autour du tube de suspension au niveau de la soudure du fil de fuite thermique.

Le rayonnement conduit depuis la température ambiante par le capillaire inox est impossible à calculer. L'estimation expérimentale obtenue par différence entre le flux total d'énergie due au capillaire (mesuré) et la partie de ce flux due à la

conduction (calculée) montre qu'il ne dépasse pas 2 à 3 mW. Ce flux arrivant directement à l'intérieur de l'enceinte il est nécessaire de limiter ses effets, ce qui a été obtenu en plaçant un écran de cuivre épais de 12 mm, de diamètre égal au diamètre intérieur de l'enceinte.

Le rayonnement réparti tout le long de l'enceinte, dû à la différence de température entre l'enceinte et le bain, ne justifie pas l'interposition d'un écran concentrique intermédiaire. Dans le cas le plus défavorable où la température de l'enceinte est la plus élevée qu'on ait eu à utiliser (10 K), et en admettant un pouvoir émissif du cuivre égal à 0,1 (ce qui est sûrement pessimiste), la fuite d'énergie correspondante est inférieure à 10^{-6} W et ne produit pas un gradient supérieur à 10^{-6} K. Les flux d'énergies dus à la conduction thermique des fils de mesure sont dérivés par des "mises à la masse thermiques" en cascade :

- descente dans le bain d'hélium ;
- traversée étanche ;
- mise à la masse thermique à l'extérieur de l'enceinte isotherme (à la température de cette dernière) ;
- traversée étanche ;
- mise à la masse thermique à l'intérieur de l'enceinte isotherme.

Les mises à la masse thermique sont effectuées par bobinage d'une dizaine de tours autour d'une tige de cuivre de 6 mm de diamètre isolée par une mince couche d'araldite. Les fils de prise de tension des échantillons sont montés différemment. La mesure de résistance des échantillons est faite en courant continu à très faible niveau (tension à mesurer inférieure à 1 μ V, parfois de l'ordre

de 0,02 μ V). Bien que les mesures soient effectuées avec intensité positive et négative, ce qui permet d'éliminer l'effet d'une tension parasite constante, les effets thermoélectriques parasites sont gênants par leurs variations. Or, l'expérience montre que des fils qui descendent dans le vide sont le siège de f.e.m. thermoélectriques beaucoup plus lentement variables que des fils traversant le bain d'hélium. Les fils de prise de tension (Cu 5/100) passent donc dans le tube de pompage servant à faire le vide entre les 2 enceintes. Le flux d'énergie correspondant est dérivé vers le bain par une masse thermique du type précédent fixée à l'intérieur de l'enceinte à la température du bain. La suite du trajet est identique à celle des autres fils, avec deux masses thermiques à la température de l'enceinte isotherme. Ainsi tous les apports d'énergie, y compris ceux des dérivations thermiques, se font au sommet de l'enceinte isotherme, tandis que les mesures sont effectuées dans la partie inférieure de cette enceinte. Enfin, l'enceinte est remplie de gaz d'échange (hélium), sous une pression de plusieurs cm de mercure.

Ayant maintenant assuré l'homogénéité de la température de l'enceinte il nous reste à assurer celle de l'échantillon. Il y a en effet un apport inévitable d'énergie au niveau même de l'échantillon : l'effet Joule dans l'échantillon lui-même. Or l'échantillon n'est refroidi que par le gaz d'échange. La puissance électrique de la mesure de résistance doit donc être limitée. Le calcul exact du gradient thermique produit par cette énergie n'est pas possible, aussi est-on amené à faire un calcul approché, mais pessimiste afin que le gradient soit plutôt surestimé que sous-estimé. Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- La température de référence est celle de la paroi de l'enceinte isotherme.

- L'échantillon est cylindrique, vertical, situé au centre de l'enceinte.

-- Les échanges thermiques entre l'échantillon et la paroi se font uniquement par conduction gazeuse.

-- La conductivité thermique de l'hélium est égale à 10^{-4} W cm⁻¹ deg⁻¹ (ce chiffre est valable à 4,2 K et pessimiste aux températures supérieures). On veut que dans ces conditions, la puissance électrique dissipée dans l'échantillon produise un écart de température $\Delta\theta$, entre l'échantillon et la paroi, inférieur à 10^{-5} K. On trouve :

$$\Delta\theta = \frac{2\rho I^2 \text{Log}(D/d)}{k \pi^2 d^2} < 10^{-5} \text{ K}$$

$$I < 2,24 \cdot 10^{-3} \pi d \cdot \frac{k}{\rho \text{Log}(D/d)}$$

$$V < 0,895 \cdot 10^{-2} \frac{\ell}{d} \cdot \frac{k \rho}{\text{Log}(D/d)}$$

ρ = résistivité de l'échantillon à l'état normal (Ω cm)

d = diamètre de l'échantillon (cm)

ℓ = longueur de l'échantillon

I = intensité électrique (A)

V = tension électrique mesurée (V)

D = diamètre de l'enceinte isotherme (3,5 cm)

k = conductivité de l'hélium gazeux (10^{-4} W cm⁻¹ deg⁻¹).

Typiquement, pour un échantillon de 0,25 mm de diamètre, de 5 cm de longueur et dont la résistivité est de 0,05 $\mu\Omega$ cm on a :

$$I < 3,84 \text{ mA}$$

$$V < 1,8 \text{ } \mu\text{V}$$

Nous verrons ultérieurement une autre limitation de l'intensité due au champ magnétique créé par le courant de mesure.

Nous avons vérifié expérimentalement les résultats ci-dessus en mesurant la transition d'un fil de tantale de caractéristiques suivantes :

$$\rho_n = 0,175 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\emptyset = 0,22 \text{ mm}$$

$$l = 5,5 \text{ cm}$$

On a tracé 6 courbes de transition, chacune à intensité constante, pour des intensités de 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1 - 2 et 5 mA. Le décalage observé entre les différentes courbes, proportionnel à I et non pas I^2 , est explicable non par un effet thermique mais par l'effet du champ magnétique produit par le courant de mesure. Enfin, toujours avec un échantillon de tantale, nous avons placé un contact de prise de tension au milieu de l'échantillon et vérifié que les 2 moitiés de l'échantillon avaient des courbes de résistance confondues.

1 - 2 -- Équilibre thermique et régulation de la température

Le temps de mise en équilibre thermique de l'ensemble de l'enceinte isotherme est lié à la diffusivité du cuivre et à celle du gaz d'échange. Cette dernière est considérablement plus faible que la première et détermine en fait la constante de temps τ du système. En admettant une variation instantanée de la température de la paroi on peut calculer l'évolution de la température en tout point intérieur ; en raison de la symétrie cylindrique on obtient un développement en série de fonctions de BESSEL. Les résultats classiques, établis dans le cas de problèmes plans, permettent toutefois d'obtenir plus facilement un ordre de grandeur.

La diffusivité D de l'hélium gazeux, à la température de 4,2 K et à la pression de 7,5 cm Hg est de l'ordre de $0,27 \text{ cm}^2/\text{sec}$. La longueur (a) à considérer est de l'ordre du rayon de l'enceinte, soit 1,75 cm. Dans ces conditions la constante de temps τ est de l'ordre de 113 sec. (soit 2 mn). Il faut donc assurer pendant plusieurs minutes la stabilité de la température de la paroi avant d'obtenir l'équilibre thermique.

Expérimentalement nous avons vérifié cet ordre de grandeur. Lorsqu'on impose une variation rapide de la température du cuivre (en une seconde environ), on observe une variation exponentielle de la température de l'échantillon avec une constante de temps de l'ordre de une minute. Un délai d'environ 3 minutes est nécessaire pour que la température de l'échantillon se stabilise.

Cet effet est particulièrement gênant pour nos mesures. Outre le délai qu'il introduit entre chaque point mesuré il interdit absolument de faire des mesures "au vol" en laissant dériver la température : pendant la durée du régime transitoire la température n'est pas homogène et on ne peut pas définir la température de l'échantillon.

Il a donc été nécessaire de mettre au point un système de régulation de température assurant pendant plusieurs minutes au moins une stabilité de la température de l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} K. Le principe de cette régulation est simple : la température est mesurée à l'aide d'une résistance de carbone (Allen Bradley 47Ω 1/10 watt) ; la puissance électrique dissipée dans la résistance de chauffage en constantan (Rh) est asservie à l'écart entre la valeur réelle de la résistance de carbone et la valeur correspondant à la température désirée. Toutefois la réalisation pratique nous a posé de nombreux problèmes avant d'atteindre des résultats satisfaisants. Ces problèmes peuvent être classés en 3 catégories distinctes :

a) Problèmes typiquement thermiques (constantes de temps, équivalence entre la température de l'échantillon est celle de la résistance de carbone...) ;

b) Problèmes typiquement électriques ou électroniques (fidélité et sensibilité de la mesure, parasites...) ;

c) Problèmes propres aux systèmes asservis (modifications de la fonction de transfert avec la température, oscillations à gain élevé...).

Cette classification est évidemment quelque peu arbitraire et il y a en réalité interpénétration de ces différents aspects, et souvent même apparaissent des exigences contradictoires suivant le point de vue considéré.

1-2-1 -- Problèmes thermiques

Soient C la capacité calorifique de l'enceinte de mesure dans les conditions opératoires (c'est-à-dire remplie de gaz d'hélium sous une pression de plusieurs cm Hg), R_{th} la résistance thermique de fuite reliée au bain. La constante de temps thermique est alors $\tau_{th} = R_{th} \cdot C$. La stabilité thermique naturelle de l'enceinte est d'autant plus grande que τ_{th} est plus grand. On ne peut cependant aller bien loin dans cette voie car :

-- le système devient ingouvernable le temps d'attente avant que la température soit stabilisée devenant trop élevé ;

-- le dispositif de régulation se met à osciller même avec un gain relativement faible.

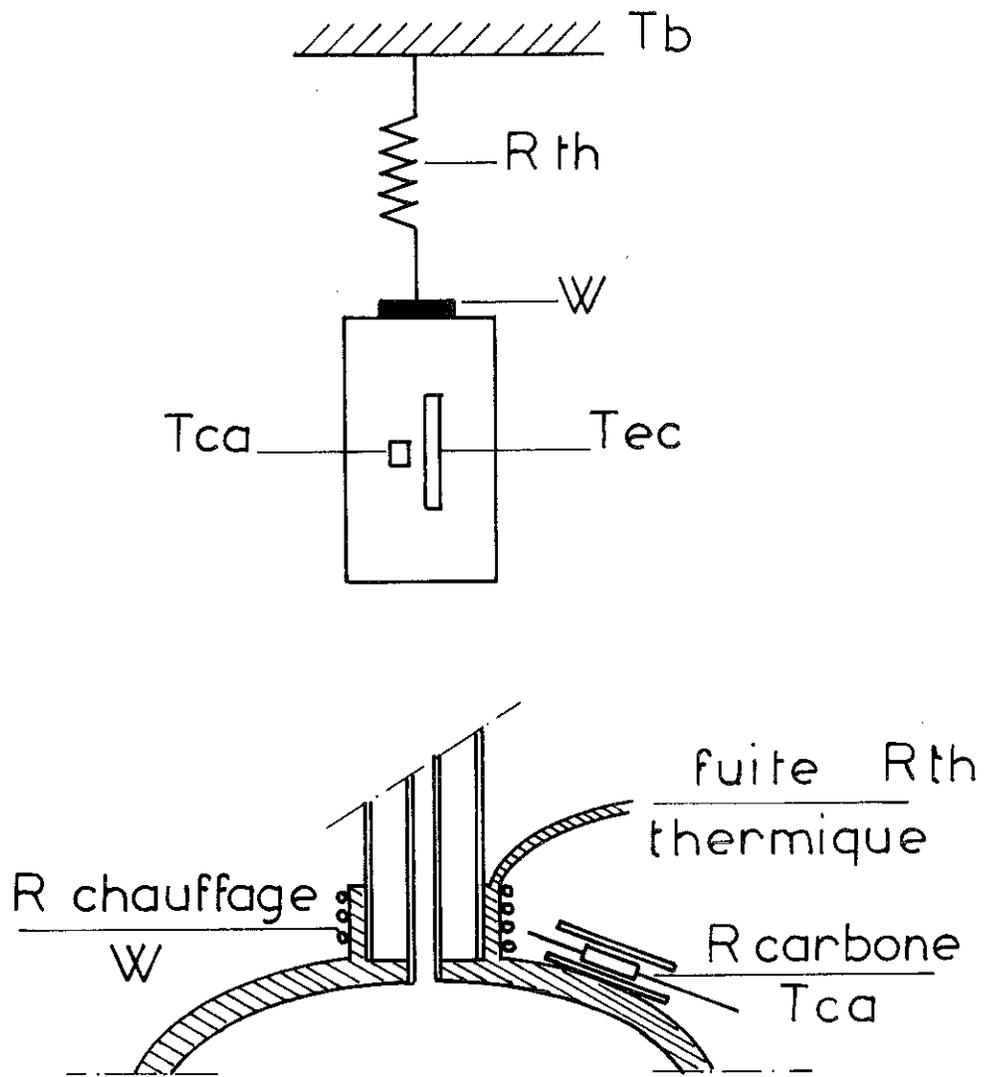


Fig. 4

On a finalement trouvé plus commode de choisir une constante de temps assez faible, avec une fuite thermique relativement importante : $\frac{1}{R} = 20 \text{ mW/deg K}$.

Le problème thermique le plus important est celui de l'emplacement de la résistance de carbone. En effet le dispositif d'asservissement peut tout au plus assurer une stabilité parfaite de la température T_{ca} de la résistance de carbone. Encore faut-il que cela assure la stabilité de la température T_{ec} de l'échantillon. La méthode la plus naturelle, et que nous avons essayée en premier, est de placer la résistance de carbone dans l'enceinte de mesure au voisinage immédiat de l'échantillon. (figure 4). Nous avons finalement abandonné cette solution pour les raisons suivantes :

- La mesure de température effectuée par la résistance de carbone est localisée. Si la température du bain fluctue (ce qui est inévitable) la puissance électrique W sera ajustée automatiquement pour que T_{ca} soit constante. On aura alors des ondes thermiques se propageant dans l'enceinte et la température de l'échantillon (beaucoup plus volumineux que la résistance de carbone) ne sera pas homogène.

- L'immersion de la résistance de carbone dans l'hélium liquide ou gazeux est à éviter : à température constante la valeur de la résistance varie au cours du temps en raison de la diffusion de l'hélium. Cet effet, peu sensible à court terme, affecte gravement la stabilité à long terme.

- La constante de temps, de l'ordre d'une minute, introduite entre une variation de W et la variation de T_{ca} qui en découle, a un effet catastrophique sur la fonction de transfert du système asservi et il devient très difficile

d'éviter les oscillations.

Ce dernier point a été déterminant et nous a conduit à réduire cette constante de temps en situant la résistance de carbone beaucoup plus près de la résistance de chauffage. Il s'est toutefois avéré que si elle était placée trop près elle se trouvait dans un gradient de température petit mais fini, et que la température moyenne à laquelle était stabilisée l'enceinte variait avec le niveau du bain d'hélium c'est-à-dire avec le flux de chaleur arrivant par conduction et rayonnement par l'intermédiaire du capillaire inox. Les meilleures performances ont finalement été obtenues en mettant la résistance de carbone à l'extérieur de l'enceinte, collée à l'araldite à l'intérieur d'un tube de cuivre soudé à environ 1 cm de la résistance de chauffage (figure n° 1). La réponse du système est alors beaucoup plus rapide (≈ 1 sec) que lorsque la résistance de carbone est située au voisinage de l'échantillon (≈ 100 sec).

Un problème nouveau apparaît alors : on n'a à priori aucune garantie que la T_{ca} et T_{ec} soient identiques. On a toutefois vérifié expérimentalement que ces 2 températures sont liées par une loi univoque. Dans la transition supraconductrice T_{ec} est repérée par la mesure de la résistance électrique de l'échantillon. Or il s'avère que si on asservi la puissance électrique W de manière à maintenir constante la valeur de la résistance de carbone (i.e. $T_{ca} = c^{te}$) alors la résistance de l'échantillon reste constante (donc $T_{ec} = c^{te}$). Pour une température T_{ca} donnée la différence si elle existe entre T_{ca} et T_{ec} est donc constante. Nous avons admis que cette différence est une fonction faiblement variable de T_{ca}

et dans nos mesures nous avons porté la résistance de l'échantillon en fonction de T_{ca} . En d'autres termes nous nous sommes servis de la même résistance de carbone pour réguler et pour mesurer la température. Notons qu'il est bien connu des automaticiens que ce procédé est peu recommandable ! Il aurait certes été préférable de prévoir une deuxième résistance de carbone située au voisinage de l'échantillon et servant uniquement à la mesure de T_{ec} . Cela aurait exigé la construction d'un deuxième pont de mesure présentant les mêmes qualités que celui mis au point pour la régulation de la température de la résistance de carbone. Or ce pont de mesure est la partie la plus délicate de notre appareil, et dont la mise au point nous a demandé le plus de travail et de matériel. Nous y avons donc renoncé, d'autant plus que les résultats obtenus avec une seule résistance de mesure étaient satisfaisantes.

1-2-2 -- Problèmes électriques

La mesure de la température T_{ca} à réguler se ramène à la mesure électrique de la résistance de carbone. La diffusivité thermique limitée de la résistance de carbone impose de limiter la puissance électrique de mesure ($\approx 10^{-7}$ watt à 4,2 K) sinon la température apparente de la résistance de carbone dépend de la puissance de mesure. Etant donné que la finesse de régulation de température est proportionnelle à la finesse de la détection thermométrique, la "qualité" de la mesure électrique de la résistance de carbone détermine les performances de l'appareil. C'est d'ailleurs sur ce point que nous avons rencontré le plus de difficultés.

La première régulation de température ayant fonctionné dans le laboratoire a été construite par J. SOULETIE. La

résistance de carbone était mesurée par la méthode potentiométrique classique (dites méthode 4 fils) en courant continu. La puissance de chauffage était asservie à la différence entre la tension affichée au potentiomètre et la tension aux bornes de la résistance de carbone. La stabilité obtenue ($\approx 10^{-3}$ K à 4,2 K) était insuffisante pour nos mesures, mais montrait qu'en perfectionnant le système on pouvait espérer une stabilité 100 fois meilleure. Il est apparu en effet que la cause de l'instabilité thermique constatée provenait des défauts de la mesure électrique en courant continu de la résistance thermométrique :

- instabilité du courant de mesure ;
- instabilité du potentiomètre ;
- forces thermoélectriques parasites dans les fils de mesure.

Alors qu'on pouvait remédier aux deux premiers défauts en utilisant un matériel très coûteux et d'excellente qualité, il était impossible de remédier au dernier sans utiliser une méthode en courant alternatif. Evaluons les performances qu'on pouvait espérer à 4,5 K :

- sensibilité de la résistance = $\alpha = - \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \sim 7/T^2 \sim 0,35$;
- $R \sim 800 \Omega$
- $I \sim 10 \mu A$
- $\Delta V \sim 0,5 \cdot 10^{-7}$ Volts (bruit du meilleur ampli alors disponible sur le marché).

$$dT = \frac{1}{\alpha} \frac{dR}{R} = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{R} \frac{dV}{I} = \frac{1}{0,35} \frac{1}{800} \frac{0,5 \cdot 10^{-7}}{10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}$$

On pouvait donc espérer obtenir une stabilité de l'ordre de 10^{-5} K à condition d'éliminer toutes les erreurs de mesures autres que celles provoquées par le bruit de l'amplificateur. Notons que cela correspond à une précision relative de la mesure de résistance $\frac{\Delta R}{R} \sim 0,6 \cdot 10^{-5}$. Nous avons adopté le schéma classique de mesure en pont de Wheatstone qui présente l'avantage de ne requérir la stabilité que d'éléments passifs. Deux modifications du schéma de principe ont été nécessaires :

a) Dispositif_3_fils

L'inconvénient du pont de Wheatstone est de mesurer non X mais $X + \rho$, où X est la résistance à mesurer et ρ la résistance des fils. Dans un montage cryogénique on ne peut pas trop diminuer ρ à cause de la fuite thermique correspondante. De plus ρ dépend du niveau d'hélium liquide et varie continuellement pendant la durée de l'expérience. Afin de diminuer l'importance de cet effet on fait descendre 3 fils dans le cryostat, dont 2 fils de résistance ρ_1 et ρ_2 aussi identiques que possibles sont reliés, l'un à X l'autre à la résistance de comparaison R. Le 3^{ème} fil dont la résistance importe peu, est relié à l'amplificateur. L'équilibre du pont est alors obtenu pour $X + \rho_1 = R + \rho_2$. Lorsque ρ_1 et ρ_2 varient $X = \Delta(\rho_2 - \rho_1)$. Comme ρ_1 et ρ_2 sont très voisins ($|\rho_1 - \rho_2| < 0,05 \Omega$) les variations $\Delta\rho_2 - \Delta\rho_1$ sont du second ordre. En pratique des résultats satisfaisants ont été obtenus avec des fils de constantan de 1 mm de diamètre, de résistance $\rho = 1 \Omega$. La résistance de constantan varie de 4 % entre 4,2 K et la température ambiante :

$$\Delta(\rho_2 - \rho_1) < |\rho_2 - \rho_1| \times 4/100 = 2 \cdot 10^{-3} \Omega$$

$\frac{\Delta X}{X} < \frac{2 \cdot 10^{-3}}{800} = 0,25 \cdot 10^{-5}$ ce qui est inférieur à l'erreur produite par le bruit de l'amplificateur ($\sim 0,6 \cdot 10^{-5}$).

b) Terre de Wagner

Le courant dérivé dans les capacités réparties (fils et éléments de mesure) sont tels que l'équilibre du pont ne peut pas être obtenu sans précautions particulières. Le dispositif le plus commode, connu sous le nom de terre de Wagner, consiste en deux bras supplémentaires dont les impédances Z_1 et Z_2 doivent en principe être complexes et ajustées à chaque nouvelle valeur de X et R . L'équilibre est alors obtenu par approximations successives, détecteur branché en A et réglage de R , détecteur branché en T et réglage de Z_1 et Z_2 , détecteur en A etc.... En pratique pour $X < 10\ 000 \ \Omega$ on obtient un défaut d'équilibre inférieur au bruit en prenant simplement $Z_1 = Z_2 =$ résistance pure $= 10 \ \Omega$. On évite ainsi les approximations successives qui auraient été bien gênantes pour une régulation.

Le choix de la fréquence de mesure (205 Hz) a été tout à fait empirique. Il nous fallait éviter :

-- les trop basses fréquences (bruit propre de l'amplificateur en $1/f$) ;

-- la fréquence du réseau et ses multiples ;

-- les fréquences trop élevées (effet croissant des capacités réparties) ;

-- les fréquences voisines d'un multiple impair de celle du réseau car nous avons constaté que le bruit Hertzien est beaucoup plus élevé pour les harmoniques impairs que pour les harmoniques pairs.

La fréquence choisie correspond à un compromis entre ces impératifs contradictoires. A l'heure actuelle où, à l'aide des transistors à effet de champ, des progrès considérables ont été obtenus quant au bruit propre des amplificateurs B.F., il serait très probablement préférable de choisir un sous-multiple exact de la fréquence du réseau en utilisant un oscillateur à 12,5 Hz ou à 25 Hz piloté par le réseau.

Les éléments du pont sont standards :

- Générateur B.F. FERRISOL ;
- Amplificateur B.F. sélectif : General radio tuning amplifier and null detector type 1232 A ;
- Têtes de pont (tête principale et terre de Wagner) : A.O.I.P. 10 Ω ;
- Résistance de mesure R : A.O.I.P. R.D. 6.

Les têtes de pont et la résistance R, utilisables jusqu'à 20 K Hz, ont un coefficient de température de $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. La stabilité requise étant de $0,6 \cdot 10^{-5}$ nous les avons thermostatées à $0,5^{\circ}\text{C}$ près ; cette stabilisation a été réalisée de façon très artisanale par contrôle visuel d'un thermomètre et branchement manuel d'un radiateur électrique lorsque c'était nécessaire. Dans ces conditions la fidélité de la mesure de X s'est avérée meilleure que $0,5 \cdot 10^{-5}$, lorsque les conditions étaient favorables en ce qui concerne les parasites électriques ! C'est-à-dire que toutes nos expériences ont été effectuées la nuit ou le dimanche...

1-2-3 -- Problèmes d'asservissement

Lorsqu'on veut thermostatier l'enceinte à la température T_0 (correspondant à la valeur X_0 de la résistance de carbone) on règle la résistance R de comparaison du pont à la valeur $R = R_0 = X_0$. Si la température T de l'enceinte est différente

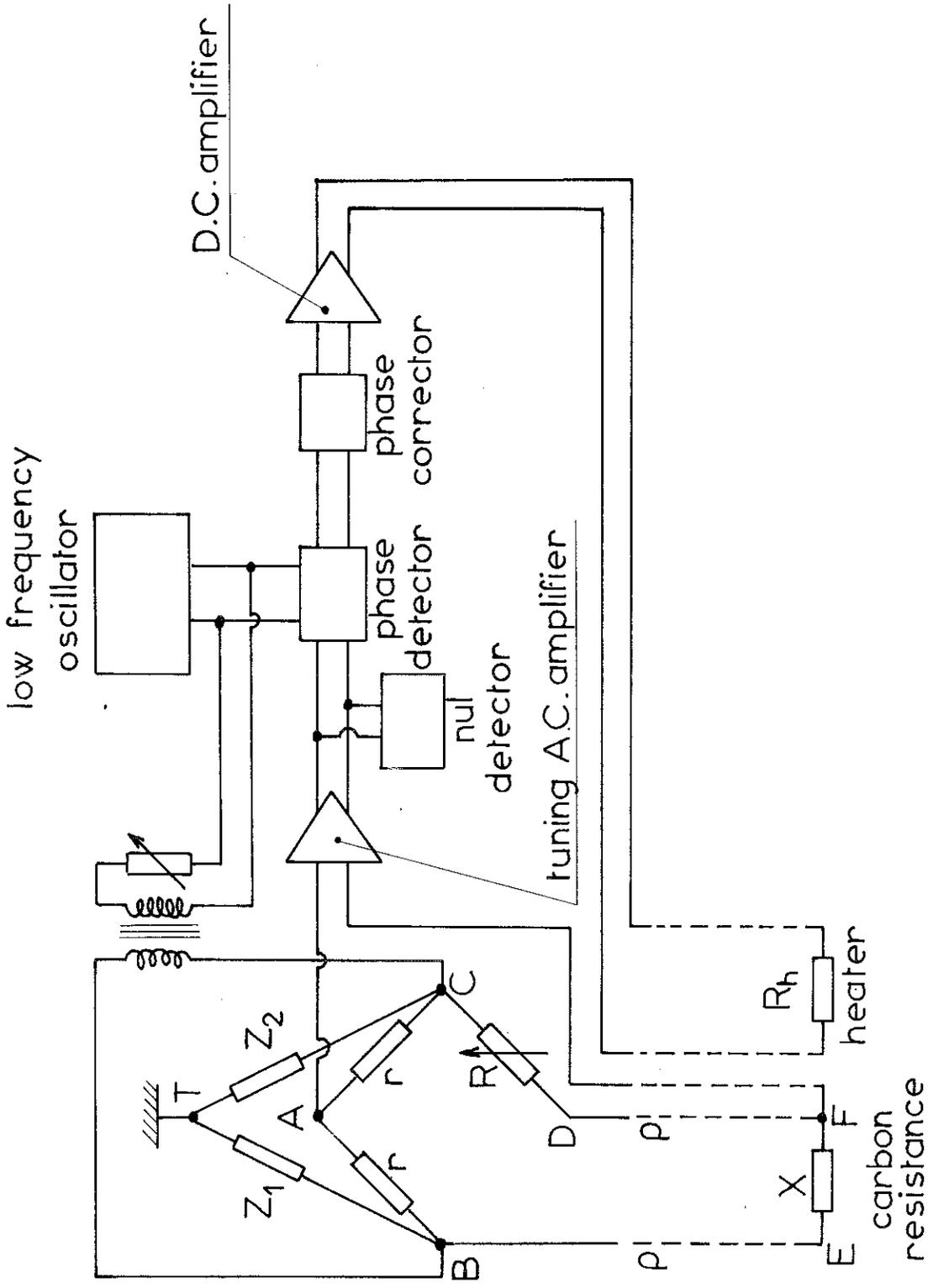


Figure 2: Temperature regulating circuit

de T_0 alors $X \neq X_0$ et le signal d'erreur issu de l'amplificateur est proportionnel à $|X - R| = |X - X_0| \propto |T - T_0|$. Mais ce signal étant alternatif, ne donne pas d'indication sur le signe de $T - T_0$. Or, selon que $X < R$ ($T > T_0$) ou $X > R$ ($T < T_0$) il faut respectivement diminuer ou augmenter la puissance de chauffage W . Il est donc indispensable de repérer la phase du signal d'erreur par rapport à celle du signal délivré par le générateur B.F. (détection synchrone). L'appareillage correspondant n'existait pas sur le marché et nous avons dû le construire nous-mêmes. N'étant pas électroniciens, nous eûmes d'abord à assimiler l'essentiel de la technique des montages transistorisés, puis surtout à concevoir des schémas très simples pour qu'ils puissent fonctionner correctement même avec une réalisation très imparfaite.

Le signal alternatif 205 Hz issu de l'amplificateur est à nouveau amplifié d'un facteur 100 afin que toute la suite de la chaîne fonctionne à niveau élevé (plusieurs volts). Ce signal est redressé à l'aide d'une détection synchrone pilotée par le générateur B.F. Le signal d'erreur issu de la détection synchrone est donc un signal continu dépendant en signe et en amplitude de $X - R$. Ce signal continu, amplifié par un amplificateur à liaison directe, est ajouté à une tension réglable E_1 . La tension totale appliquée à la résistance de chauffage en constantan (50Ω) est ainsi de la forme :

$$E = E_1 + k(X - R)$$

La température T à laquelle l'enceinte se stabilise est déterminée par l'équilibre entre la puissance électrique W_e imposée par la régulation et la puissance évacuée par la fuite thermique.

a) Equations électriques

Soient : $2u = 14 \text{ mV}$ = tension d'alimentation du pont entre B et C.

β le gain électrique total entre l'entrée de l'ampli sélectif et la sortie de l'ampli continu.

δE le signal d'erreur issu du pont.

$$\delta e = u(X - R)/(X + R)$$

$$X - R = X - X_0 = \frac{X - X_0}{T - T_0} (T - T_0) \neq - (T - T_0) \left(- \frac{dX}{dT} \right)_{T_0}$$

$$X - R = - (T - T_0) X_0 \alpha (T_0)$$

$$\text{avec } \alpha (T_0) = - \frac{1}{X_0} \left(\frac{dX}{dT} \right)_{T_0}$$

$$X + R \neq 2 X_0$$

$$\delta e = - u \alpha (T_0) (T - T_0)$$

$$\text{Posant : } \gamma = \beta \mu \alpha (T_0)$$

$$E = E_1 - \gamma (T - T_0)$$

$$W_e = E^2/Rh$$

b) Equations thermiques

Soient : T_b la température du bain

K la fuite thermique ($20 \text{ mW}/^\circ\text{K}$)

W_a la puissance non électrique (et non contrôlée) apportée à l'enceinte

T_e la température d'équilibre de l'enceinte en l'absence de chauffage électrique

$$T_e = T_b + W_a / K$$

$$T = T_e + W_e / K$$

T est déterminée par l'équation :

$$T = T_e + (E_1 - \gamma (T - T_0))^2 / K R_h \quad (1)$$

La solution graphique de cette équation (figure n° 3) montre que $T \neq T_0$ en raison du très grand gain γ de la boucle. Cette figure montre de plus que T est peu sensible aux dérivés de T_e ou E_1 .

En effet à l'équilibre (équation 1 vérifiée) on a :

$$\frac{dT}{dT_e} = \frac{1}{1 + 2\gamma \frac{T - T_e}{K R_h}} \quad \frac{1}{2\gamma} \frac{K R_h}{T - T_e} \approx 0,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{dT}{dE_1} = \frac{(T - T_e)/K R_h}{1 + \gamma / K R_h} \quad \frac{1}{\gamma} K R_h (T - T_e) \approx 10^{-5} \text{ K/Volt}$$

Ainsi l'obtention d'un gain très élevé ($\gamma = 10^5$ correspond à une variation de la puissance de chauffage de 4 KW par degré de variation de la température de l'enceinte) nous a permis d'obtenir des résultats aussi bons que ceux qui auraient pu être obtenus avec un circuit intégrateur parfait. La contrepartie de ce gain très élevé est le risque que l'ensemble se mette à osciller, ce qu'on a pu éviter d'une part en diminuant la constante de temps thermique par le choix de l'emplacement de la résistance de carbone, d'autre part en introduisant une constante de temps de l'ordre de 1 minute dans l'amplificateur continu. Cette constante de temps présente l'inconvénient d'affaiblir la réponse de la régulation vis à vis de variations brusques des conditions extérieures ; nous avons été amené à corriger ce défaut avec un circuit dérivateur de sorte que la puissance électrique dépende non

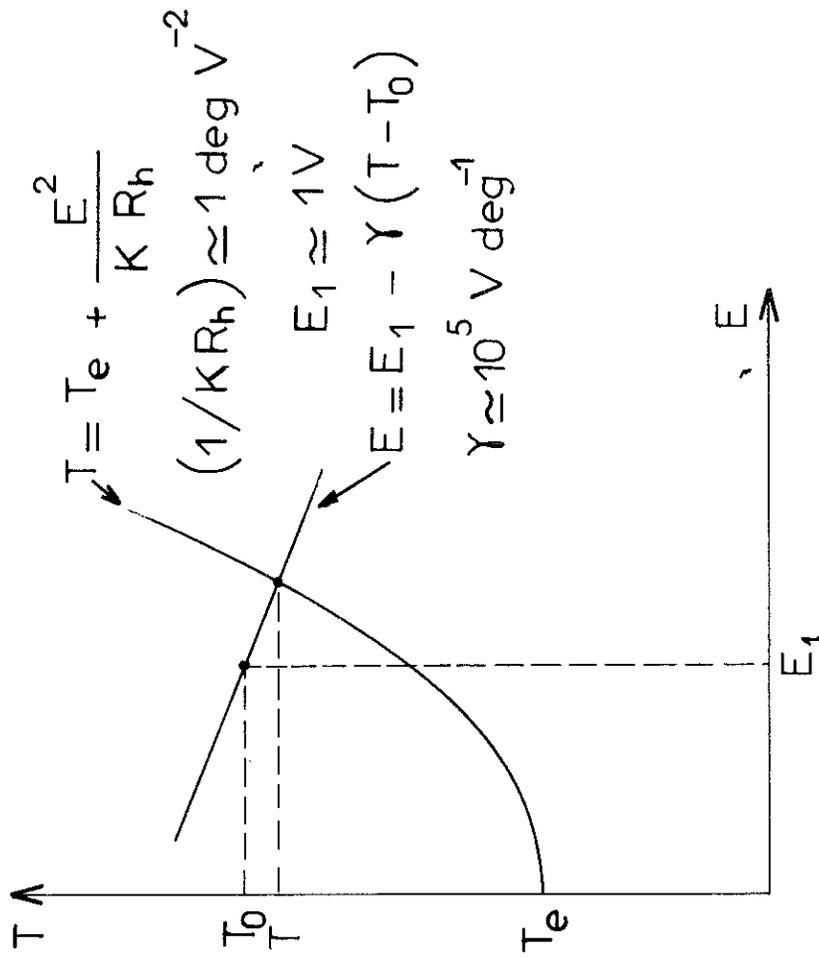


Figure 3: Operating diagram for the isothermal enclosure.

seulement du signal d'erreur mais aussi de sa dérivée.

Le choix optimal de ces divers paramètres peut être calculé théoriquement à condition de connaître de manière assez précise la fonction de transfert du système à toutes les fréquences, y compris la fonction de transfert de la partie thermique. Cette dernière est inaccessible par le calcul et très difficile à évaluer expérimentalement ; nous avons procédé par essais successifs, la théorie des systèmes asservis nous donnant seulement des indications sur le sens dans lequel on pouvait modifier les paramètres avec quelques chances d'améliorer les résultats.

1-2-4 -- Performances obtenues

La sensibilité des résistances de carbone diminue lorsque la température augmente ; il en est de même pour les performances du système de régulation. La tension d'alimentation u peut être maintenue constante : l'augmentation de la puissance de mesure qui en découle lorsque T croît (et que R décroît) est compensée par l'augmentation de la conductibilité thermique et n'affecte pas la validité de la mesure. On a :

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha(T)} \frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{\alpha(T)} \frac{\Delta \mu}{\mu} \approx \frac{T^2}{7} \frac{0,5 \cdot 10^{-7}}{7 \cdot 10^{-3}} \approx T^2 \cdot 10^{-6}$$

Lorsqu'on veut comparer les résultats de dispositifs il faut prendre garde à cet aspect du problème car il est évident que le ΔT obtenu sera bien plus faible à basse température en raison de la loi approximative en T^2 .

Les tests que nous avons effectués à 4,5 K ont montré :

-- une stabilité à court terme (15 minutes) meilleure que 10^{-5} K ;

-- une dérive à long terme de l'ordre de 5.10^{-5} K/heure à 4,2 K et de 3.10^{-4} K/heure à 10 K.

Le terme de dérive ne semble pas imputable à l'ensemble de mesure mais plutôt à la dérive intrinsèque des résistances de carbone. En effet des essais effectués au cours de nos dernières expériences avec une résistance de germanium Honeywell (1 000 Ω à 4,2 K) ont donné une dérive considérablement plus faible (et que nous n'avons pas chiffrée).

Signalons enfin qu'en raison de la simplicité de sa conception et de la qualité des performances obtenues, cet appareil permettait d'envisager la construction de régulations à basse température peu coûteuses et très performantes. Il a d'ailleurs servi de prototype à un appareil développé par le service d'électronique du laboratoire, breveté par l'A.N.V.A.R. le 8/3/1969 (n° 6908388) au nom des inventeurs ALLAIN, BROCHIER et FAURE. Il est actuellement fabriqué sous licence C.E.A.-C.N.R.S. par la Société d'Electronique Industrielle et Nucléaire, et rien que dans le laboratoire plus de 30 appareils sont actuellement en service.

1 - 3 -- Mesure de la température de l'échantillon

Nous avons vu en fin de 1-2-1 que la même résistance thermométrique sert d'une part à la détection et à l'asservissement de la température de l'enceinte, d'autre part au repérage de la température de l'échantillon. Cette résistance a été étalonnée à chaque expérience à l'aide d'un thermomètre à gaz constitué par l'enceinte de mesure elle-même, remplie d'hélium gazeux sous une pression d'environ 1 cm Hg/ K. Nous ne reviendrons pas sur l'utilisation du thermomètre à gaz, et les calculs de correction

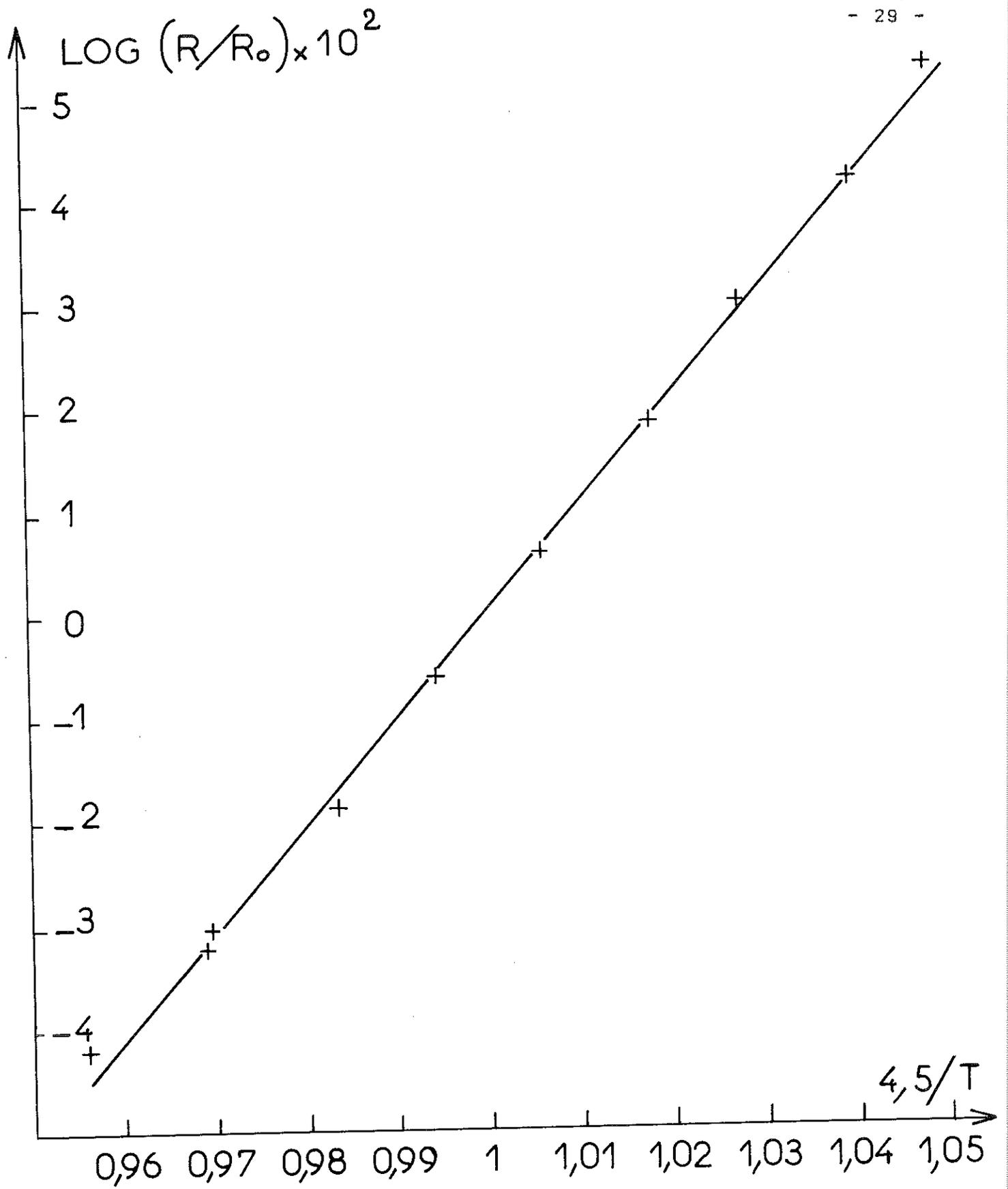


Fig. 5 Etalonnage de la résistance de carbone

relatifs à son emploi qui ont été bien détaillés dans plusieurs travaux précédents (2). Signalons toutefois deux points particuliers à notre appareil :

- Afin de diminuer le temps de réponse du thermomètre et de gagner du temps lors des étalonnages le manomètre est constitué par une colonne de mercure et non d'huile ainsi qu'on le fait le plus souvent ; la hauteur à mesurer est environ 12 fois plus faible ; l'erreur relative sur la mesure de cette hauteur (effectuée avec un cathétomètre) est ainsi 12 fois plus grande.

- Le volume froid du thermomètre, constitué par le calorimètre lui-même, est connu de manière approchée, par le calcul, et varie en fait d'une expérience à l'autre, selon le volume des échantillons et la position exacte de l'enceinte au moment de la soudure. Cette incertitude qu'on a évaluée à 5 %, introduit une incertitude sur les termes correctifs dits "de volume mort", qui font intervenir le rapport entre le volume à température ambiante et le volume froid.

Compte tenu de ces deux remarques, l'incertitude sur la valeur absolue de la température est théoriquement de 0,02 K. En fait, il semble qu'elle soit meilleure car nous retrouvons la température critique du Tantale et du Niobium à mieux que 0,01 K près. C'est-à-dire que nous avons probablement surestimé l'erreur sur le volume froid. De plus l'erreur aléatoire est plus faible ; on peut voir sur la figure 5 qu'elle est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ K.

Cet écart aléatoire empêche néanmoins toute mesure directe de la température de l'échantillon avec le thermomètre à gaz. On utilise le fait que la résistance thermométrique est mesurée avec une bien meilleure précision ; comme on ne s'intéresse qu'à des variations de température, il suffit de déterminer la pente

de $R(T)$. On mesure une dizaine de points $R(T)$ sur un intervalle de 0,2 K encadrant la température critique de l'échantillon mesuré. Dans un intervalle aussi restreint, une résistance semi-conductrice suit une loi de température qu'on peut représenter avec une bonne approximation par une loi de la forme

$$\frac{1}{T} = A + B \text{ Log } R.$$

Afin de faciliter le dépouillement on porte graphiquement $\text{Log } \frac{R}{R_0}$ en fonction de $\frac{T_0}{T}$, où T_0 est une température arbitraire. On ajuste "à l'oeil" la droite qui passe le mieux par les points expérimentaux. Cette droite donne une loi de température $T(R)$, qui évidemment peut contenir une erreur systématique de l'ordre de 0,01 K mais la pente dT/dR au voisinage de T_c est connue avec une très bonne précision.

$$\frac{T_0}{T} = B \text{ Log } \frac{R}{R_0}$$

Dans le cas de la figure 5, on a $B = 1,026 \pm 0,002$

alors : $\frac{d(dT/dR)}{(dT/dR)} = \frac{dB}{B} = 0,002$

C'est-à-dire que lorsque nous porterons ultérieurement sur nos courbes des échelles en mk il pourra y avoir une erreur systématique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ sur la longueur de cette échelle. Ceci est très inférieur à l'erreur aléatoire de l'ordre de 10^{-5} K, introduite sur chaque point par le bruit sur la mesure de R.

1 - 4 -- Champ magnétique

Le champ magnétique terrestre risquait de perturber la transition supraconductrice. En effet, typiquement, avec un dH_c/dT_c de 350 oe/K, un champ de 1 oe introduit un décalage de T_c de $3 \cdot 10^{-3}$ K. Sans qu'il y ait aucun fondement théorique à cette assertion, on pouvait néanmoins craindre un effet du même

ordre de grandeur sur l'élargissement de la transition, et il était préférable d'éliminer cette cause possible d'erreur expérimentale. Nous avons donc construit deux paires de bobines de Helmholtz, à axes perpendiculaires, qui nous permettaient de compenser le champ terrestre à $3 \cdot 10^{-3}$ oe près.

D'un point de vue technique, il y a intérêt à avoir des bobines de grand diamètre si on veut obtenir une bonne uniformité de la compensation dans tout le volume de l'enceinte de mesure. Mais l'usinage de mandrins de grand diamètre est relativement onéreux. Nous avons pris comme mandrin des jantes de bicyclette en duralumin (non magnétique) ! Comme il est impossible que 2 paires de Helmholtz en quadrature aient le même diamètre (elles se couperaient) nous avons utilisé les deux diamètres couramment disponibles, 650 mm pour une paire et 700 mm pour l'autre.

1 - 5 -- Mesure de la résistance électrique des échantillons

Afin d'éliminer l'effet éventuel des contacts nous avons d'abord voulu mesurer la résistivité électrique par une méthode indirecte, en mesurant la susceptibilité apparente de l'échantillon sous champ magnétique faible (0,1 oe), de basse fréquence (20 Hz à 1000 Hz). Après de nombreux déboires nous avons abandonné cette méthode ; elle présentait deux défauts majeurs :

- La détermination de la résistivité à une température donnée nécessite la connaissance de la susceptibilité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence. Cela suppose donc la mesure de ces susceptibilités pour une vingtaine de valeurs de la fréquence. Chaque mesure durait environ 5 minutes. Il fallait donc 2 heures pour mesurer la résistivité à une température. Outre que cela supposait une stabilité thermique exceptionnelle, il

fallait recommencer ce tour de force en une vingtaine de points de la courbe de transition si on voulait la connaître convenablement. Comme de plus le dépouillement de ce genre de mesure est très long (30 minutes par valeur de résistivité), l'efficacité expérimentale du procédé était plus que discutable.

- La forme même des courbes de susceptibilité en fonction de la fréquence ne correspondait pas à un comportement résistif, et la valeur de la résistivité qu'on en tirait était sujette à caution. Cela faisait craindre que le champ alternatif (même faible) perturbe plus la mesure que ne l'auraient fait des contacts.

Nous sommes donc revenus à une méthode plus classique, en mesurant I et V en courant continu. La plupart du temps V était très inférieur à 1 μ V. Néanmoins, avec un montage potentiométrique convenable, et en recommençant les mesures de tension aussi souvent que nécessaire, nous avons une précision de la mesure de tension qui est toujours meilleure que 1 %.

2 -- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons observé la transition de 7 types d'échantillons, tous préparés au laboratoire :

Alliages Ta-Mo jusqu'à 20 % At Mo

Alliages Pb-In jusqu'à 20 % At In

Alliages Nb-N jusqu'à 1 % N

Alliages Ta-N jusqu'à 1 % N

Pb

Nb

Ta

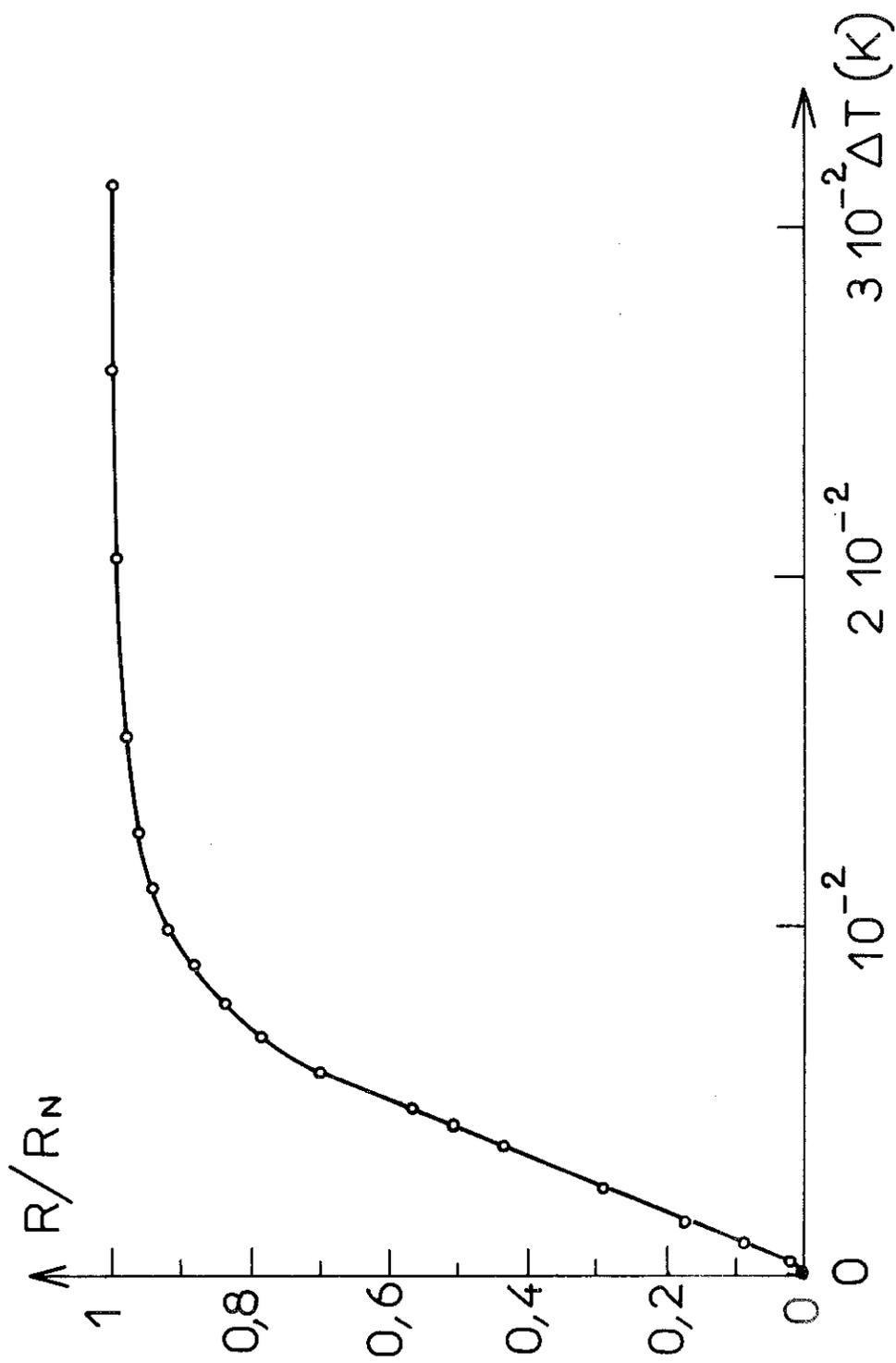


Fig. 6 Pb-In 5 %

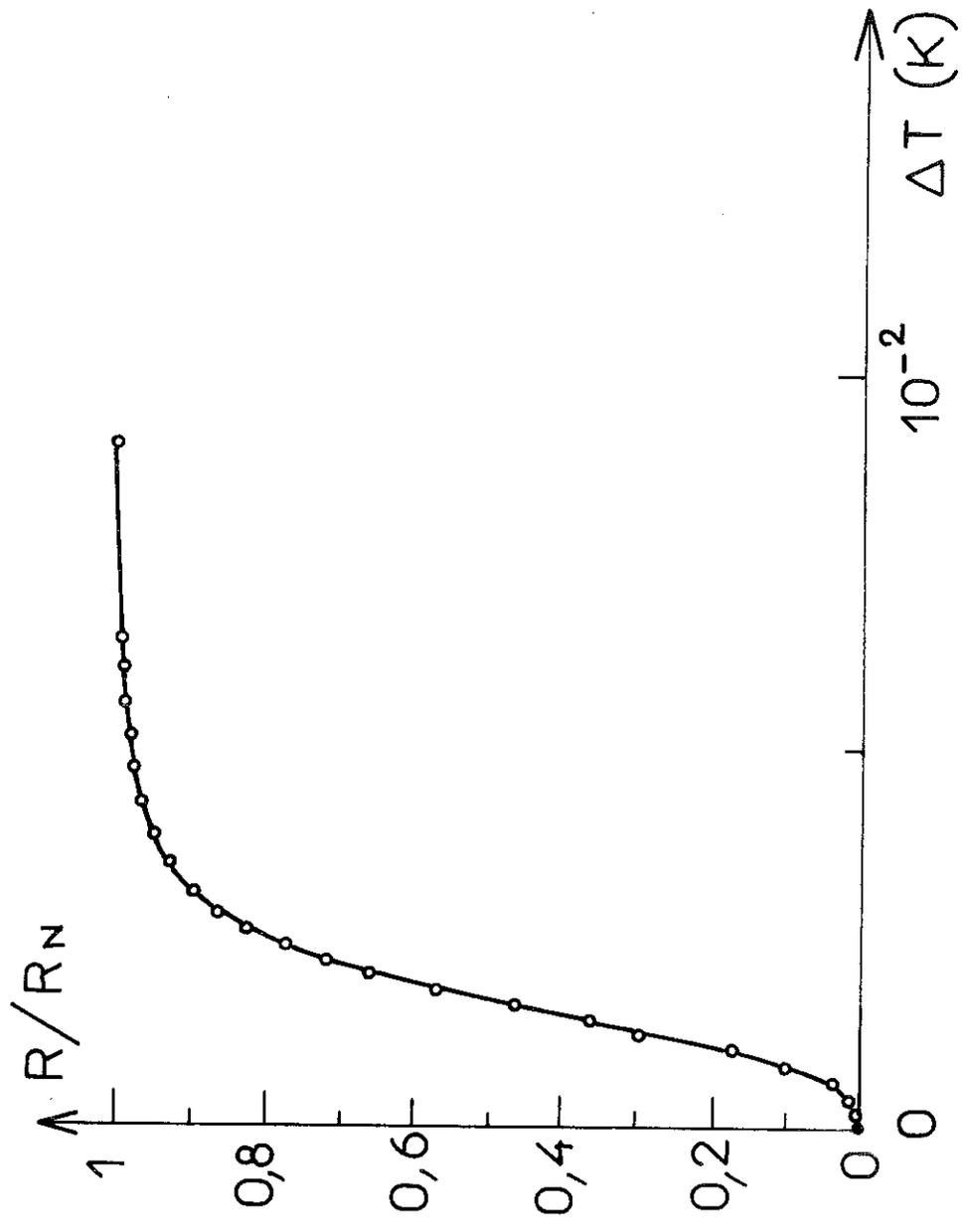


Fig. 7 Pb-In 10 %

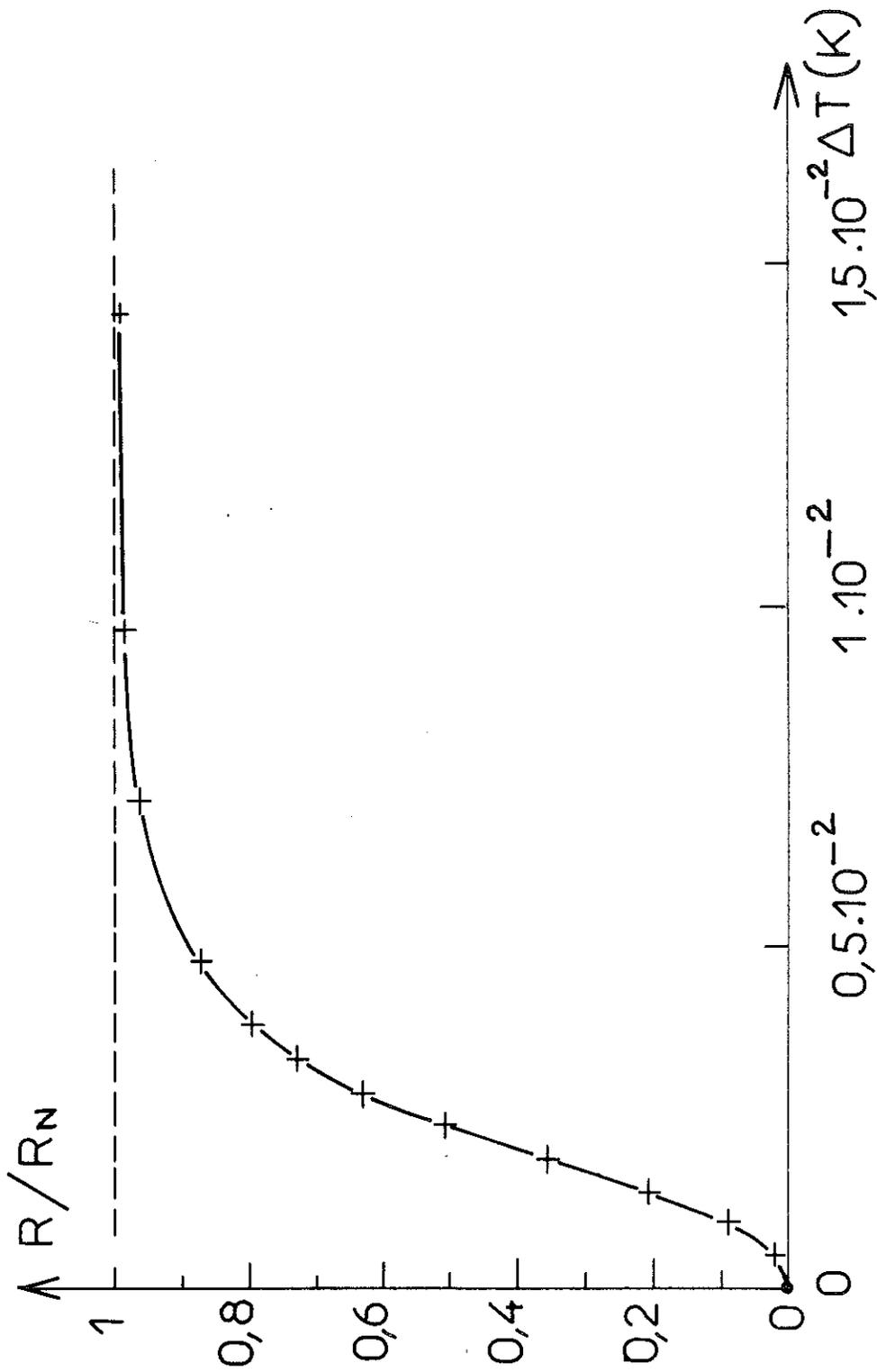


Fig. 8 Pb-In 20 %

2 - 1 -- Alliages Ta-Mo

Les résultats obtenus sur les alliages ont été très décevants. Les alliages Ta-Mo, obtenus par bombardement électronique et fusion de zone flottante montraient des largeurs de transition de 0,1 à 0,2 K dues aux inhomogénéités de concentration. Nous avons dépensé un temps considérable à essayer en vain d'améliorer ces échantillons. L'effet de fusion successive étant en principe accumulatif, il nous fallait procéder à un contrôle non destructif après chaque série de passes. Cela était fait par mesure de la résistivité résiduelle en 10 segments consécutifs du barreau. Nous avons ainsi mis en évidence une aggravation des fluctuations longitudinales avec le nombre de passes. Le seul résultat de nos travaux sur ce sujet a été ainsi d'éviter à d'autres chercheurs du laboratoire de perdre leur temps à essayer de préparer des alliages homogènes par cette méthode...

2 - 2 -- Alliages Plomb-Indium

Les alliages de Plomb-Indium ont été préparés avec une méthode conventionnelle de fusion en creuset refroidi, puis laminés en plaques de 0,4 mm d'épaisseur, et enfin recuits pendant 48 h à quelques degrés C en dessous du point de fusion. Nous avons mesuré la transition de 3 échantillons de concentration nominale 5, 10 et 20 %. Ces 3 alliages sont des solutions solides, avec $K > \frac{1}{2}$, c'est-à-dire supraconducteurs de 2^e espèce. Les courbes de transition résistive correspondantes sont portées sur les figures 6, 7, 8.

L'allure de ces courbes est assez semblable. Il faut cependant noter le raccordement très progressif vers l'état normal dans le cas de l'échantillon à 20 % In. En définissant par $\Delta T_{1/2}$

l'écart de température entre le point où la résistivité est égale au quart de la résistivité normale et celui où elle est égale aux 3/4 de la résistivité normale, on peut résumer ces résultats comme suit :

% In	R_{300}/R_n	$\rho_n \mu\Omega.cm$	$\Delta T_{1/2} / T_c$
5	7,2	2,88	$6 \cdot 10^{-4}$
10	4,1	5,06	$1,73 \cdot 10^{-4}$
20	2,86	7,0	$2,85 \cdot 10^{-4}$

Nous verrons que l'ordre de grandeur de ces résultats n'est pas très différent de ceux obtenus pour le plomb pur, en particulier dans le cas de l'alliage à 10 %. Néanmoins, l'évolution aléatoire de la largeur en fonction de la concentration laisse supposer qu'on a un phénomène parasite. La variation de T_c avec la concentration est de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-2}$ K/At % ; ainsi des fluctuations de concentration de 0,1 % At suffisent à expliquer la largeur de la courbe observée. Or dans un alliage à plusieurs %, il n'existe aucun moyen d'analyse permettant d'assurer cette précision, surtout si on considère qu'il faut détecter les fluctuations de concentration sur des distances de l'ordre de quelques ξ_0 , soit quelques milliers d'Angstroms.

2 - 3 -- Alliages Ta-N et Nb-N

Le Tantale et le Niobium sont réfractaires, et nous n'avons aucune autre possibilité de fabriquer des alliages métalliques, exceptée celle qui avait donné des résultats désastreux avec les alliages Ta-Mo. On sait que même à température ambiante ces métaux absorbent l'azote et l'oxygène de l'air. Aussi

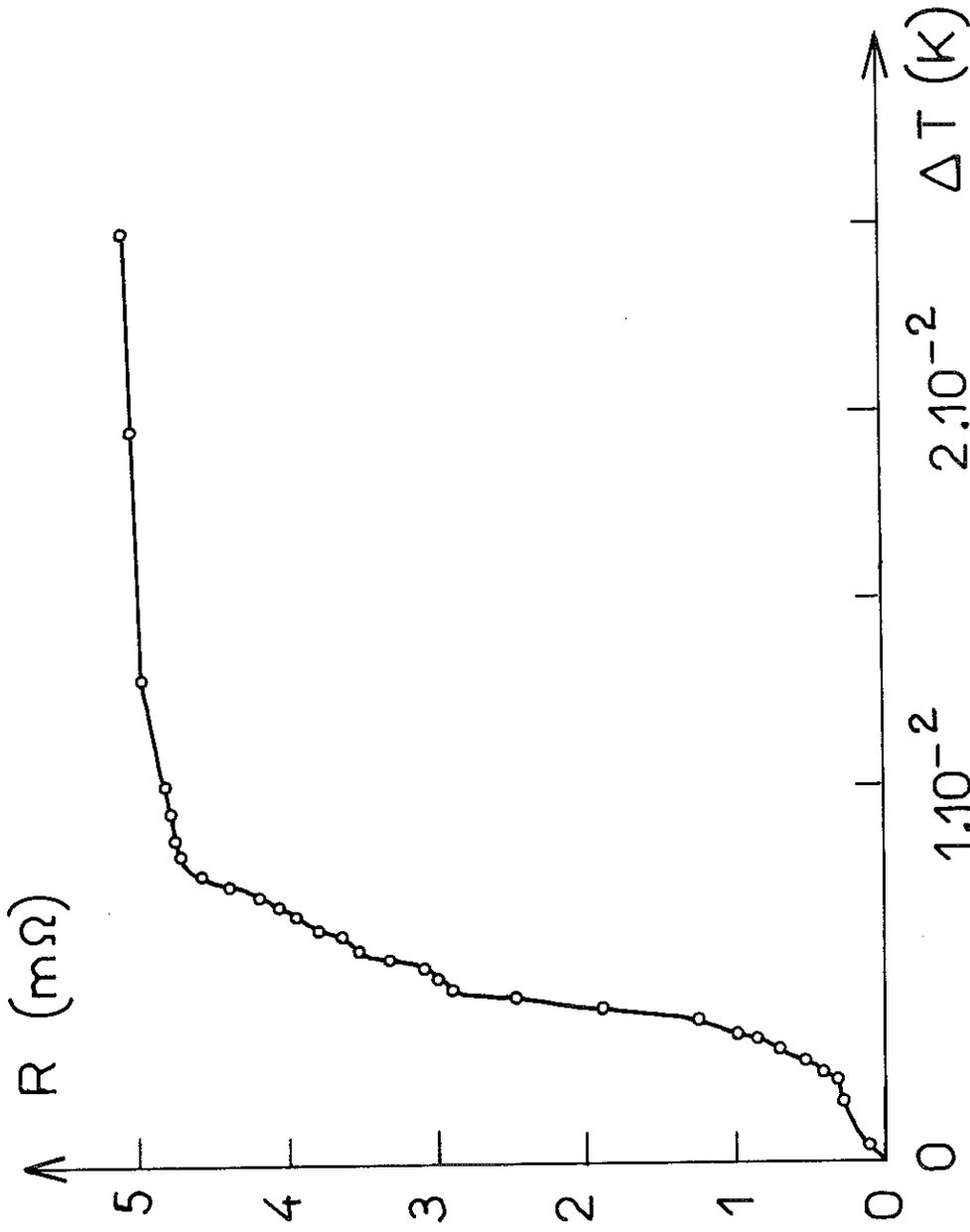


Fig. 10 Nb-N 0,02 %

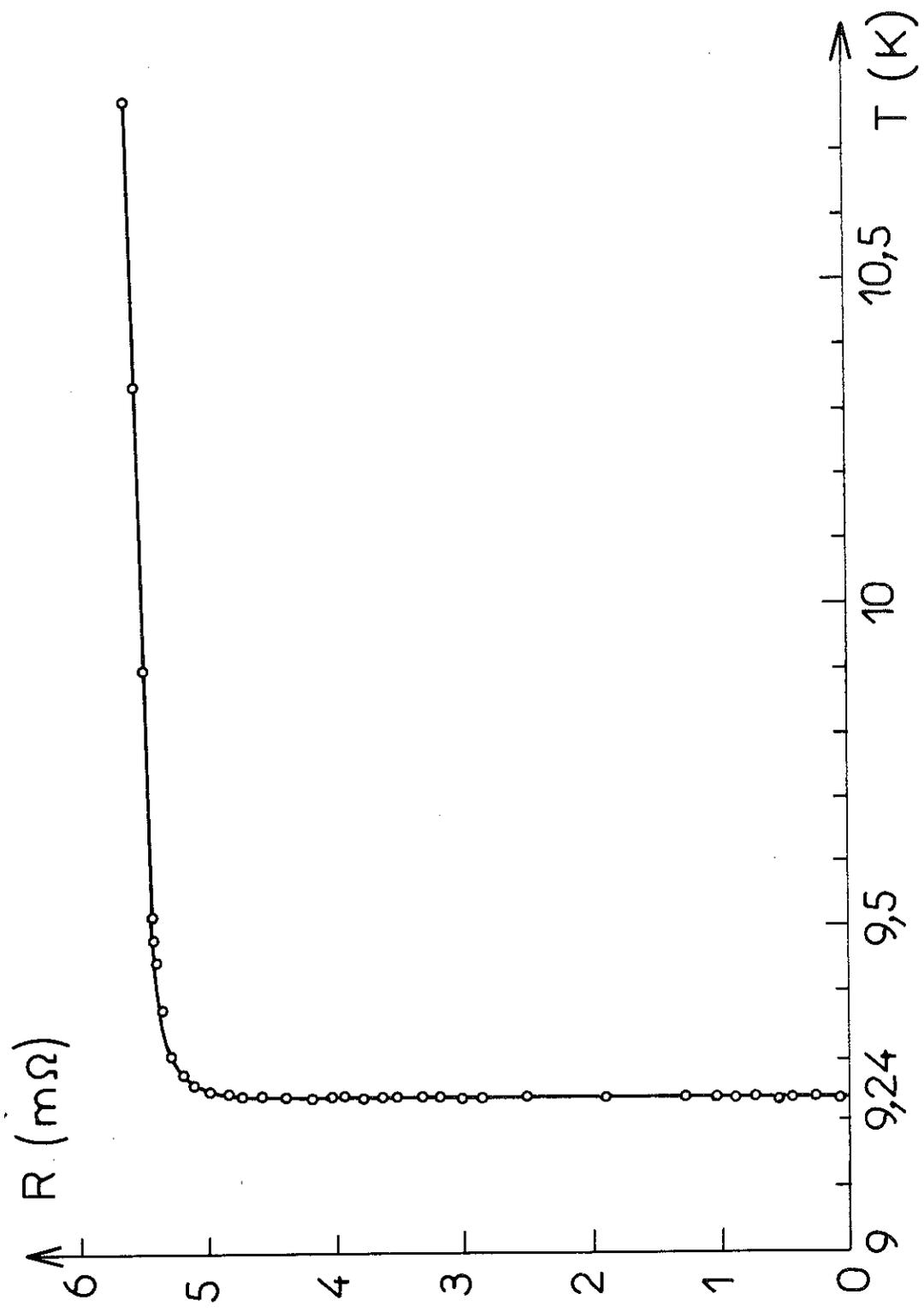


Fig. 9 Nb-N 0,02 %

avons-nous espéré fabriquer des échantillons homogènes et avec un taux d'impureté faible et contrôlable, en recuisant un échantillon, préalablement dégazé, à température très élevée afin d'avoir une bonne diffusion, et sous une très faible pression d'azote (10^{-7} à 10^{-6} Torr). Le résultat n'a pas été très concluant. Nous avons par exemple sur la figure 9 la transition d'un échantillon de Niobium, préalablement dégazé sous ultravide ($p < 10^{-9}$ Torr) à 2 400°C pendant 1 h, puis alors recuit sous une pression d'azote de 10^{-7} Torr à 2 000°C pendant 30 minutes.

$$\varnothing \approx 0,11 \text{ mm}$$

$$L \approx 56 \text{ mm}$$

$$R_{300}/R_n = 178$$

$$\rho_n \approx 8,45 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

pourcentage d'azote de l'ordre de 0,02 % (5 $\mu\Omega/\%$)

On voit sur la figure 9 que la résistivité résiduelle est suffisamment faible pour que la pente thermique apparaisse. La transition semble propre, si on excepte le raccordement vers l'état normal qui s'étale sur 0,3 K. Cependant si on change l'échelle de température, on voit sur la figure 10 que la transition n'est absolument pas régulière et se compose en fait d'une succession de transitions. Cela prouve que malgré le faible taux d'azote et le faible résistivité résiduelle, l'échantillon est inhomogène. Nous n'avons jamais pu obtenir d'échantillon homogène par cette méthode de préparation. Nous avons pourtant essayé le Tantale et le Niobium, avec plusieurs températures de recuit, plusieurs temps, et plusieurs pressions ! Or le coefficient de diffusion de l'azote dans ces métaux, aux températures supérieures à 2 000°C, est tel qu'on aurait dû atteindre l'équilibre en un temps de l'ordre de la minute. On peut penser que l'azote "précipite" préférentiellement aux joints de grains. Cela expliquerait un effet relativement faible sur la résistivité résiduelle et relativement important sur la "température critique locale" au voisinage des joints

de grains. Cependant cette explication n'est pas suffisante en raison de la grande taille des cristallites de nos échantillons (plusieurs mm de longueur).

2 - 4 -- Métaux purs

Le choix des métaux purs que nous avons mesurés a été dicté :

- par la gamme de mesure de l'appareil (4,2 à 10 K) ;
- par l'expérience que nous avons acquise sur la métallurgie du Tantale et du Niobium.

2-4-1 -- Niobium

Le Niobium et le Vanadium sont les seuls métaux purs supraconducteurs naturellement de seconde espèce ; de plus on ne sait pas actuellement purifier le Vanadium à mieux que 98 %. Le Niobium est ainsi le seul métal avec lequel on puisse étudier expérimentalement la transition d'un supraconducteur pur de 2^e espèce. Enfin, le Niobium se présente sous forme isotopiquement pure, contrairement à la majorité des métaux supraconducteurs.

Préparation de l'échantillon

En raison de l'effet constaté précédemment, de l'absorption gazeuse sur la résistivité résiduelle et la transition, nous avons préparé l'échantillon avec le maximum de soins. Au début du traitement, l'échantillon se présentait sous forme d'un fil de 50 cm de longueur et de 0,12 mm de diamètre.

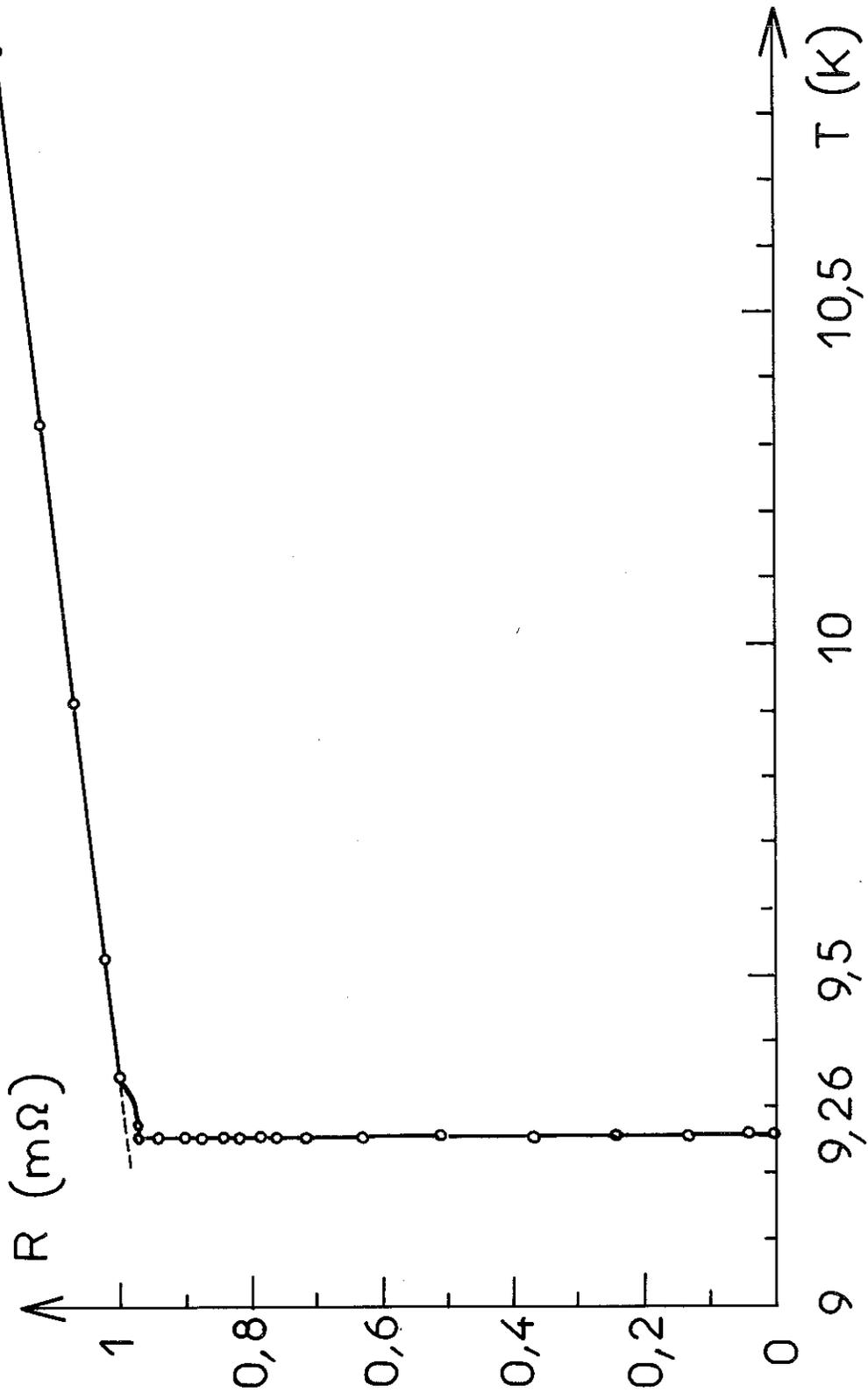
Le fil a été d'abord nettoyé dans une solution diluée d'acide nitrique, puis rincé à l'alcool, pour éviter une éventuelle contamination de surface. Un premier recuit à 2 000°C, sous atmosphère d'oxygène (10^{-5} Torr) élimine le carbone par oxydation. La suite du traitement consiste en un recuit prolongé (18 h) sous ultra-vide ($P < 10^{-9}$ Torr) à 2 000°C et enfin un recuit final

le plus long possible à la température de 2 400°C. (Point de fusion : 2468°C). L'échauffement du fil est obtenu par effet Joule dans le fil lui-même. Il a été nécessaire de contrôler la température avec un pyromètre optique : en effet les meilleurs résultats sont obtenus avec la plus haute température de recuit. Cependant on ne peut pas s'approcher trop du point de fusion, car l'évaporation métallique provoque rapidement la rupture du fil et la fin du traitement thermique. (Le processus cité est d'autant plus effectif s'il existe un point "faible" à section plus étroite, la résistance y est alors plus élevée, la température aussi et c'est en ce point que l'évaporation est la plus importante). Il était donc nécessaire, d'une part de choisir un compromis entre les deux exigences de température élevée et de temps de recuit suffisant, d'autre part de contrôler la température avec précision. Le meilleur résultat (du point de vue de la résistivité résiduelle) a été obtenu avec une température de 2400°C, le recuit ayant alors duré 2 h.

Dès la fin du recuit l'échantillon a été mis en place dans l'appareil cryogénique, mis sous atmosphère d'hélium, et enfin refroidi à la température de l'azote liquide. Comptenu du temps de mise en place, du temps de soudure des enceintes et du temps de pompage, l'échantillon est resté environ 1 h 30 à température ambiante.

Remarquons que la méthode de préparation utilisée permet non seulement le dégazage, mais aussi l'élimination de la plupart des impuretés métalliques car elles sont presque toutes évaporées (2400°C). Les impuretés résiduelles sont très probablement le tantale et le tungstène.

En fin de compte, l'échantillon mesuré a été un fil d'environ 0,11 mm de diamètre, et de 59 mm de longueur. Le diamètre de l'échantillon est très mal défini, en effet le recuit



Nb

Fig. 11

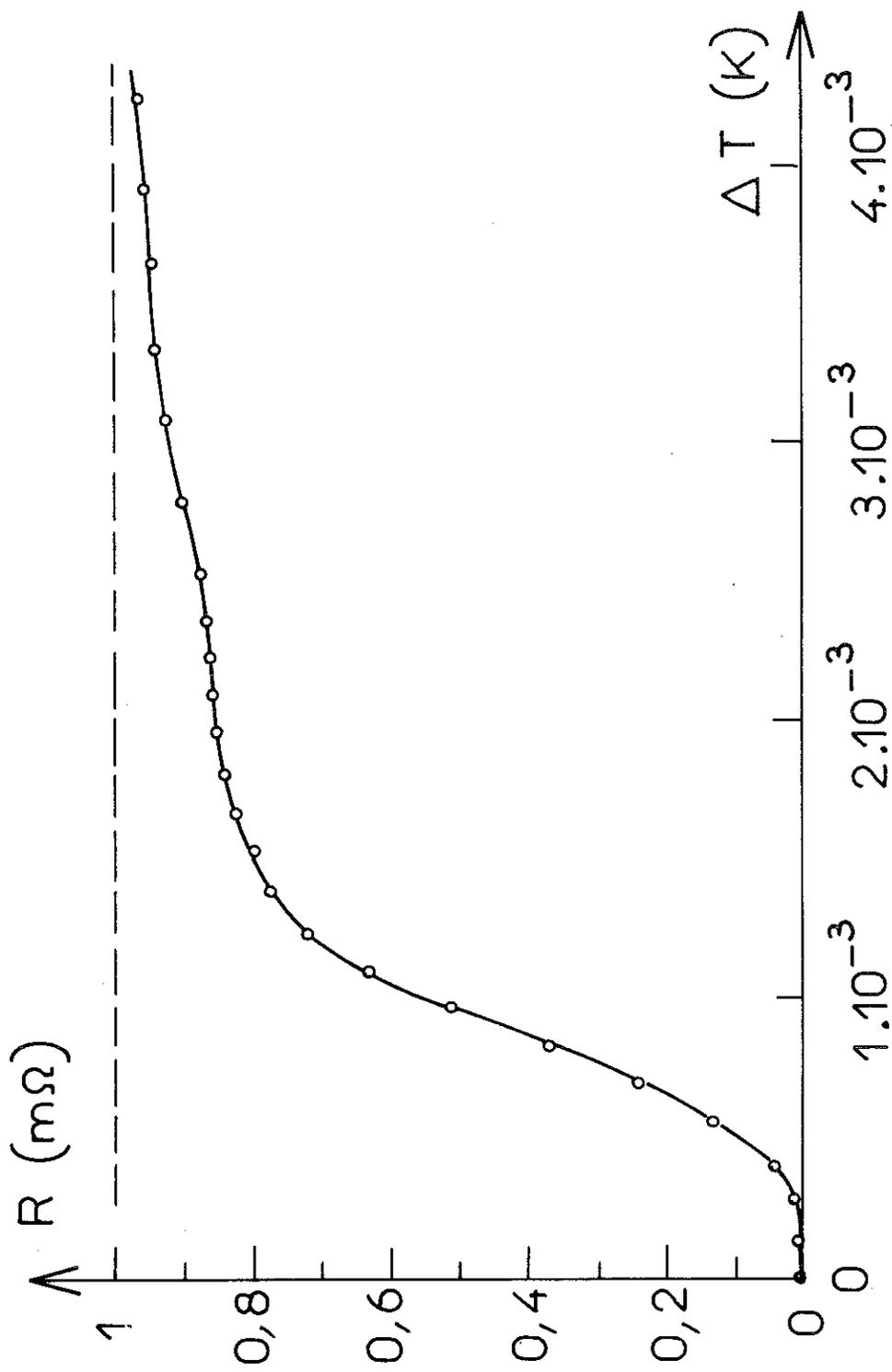


Fig. 12 Nb

provoque une recristallisation, avec formation de grains de quelques millimètres de longueur, et un décalage des grains consécutifs (structure en escalier).

$$R_{300} = 0,964 \Omega$$

$$R_n = 1.0 \cdot 10^{-3} \Omega$$

$$\Gamma = R_{300}/R_n = 964$$

R_n est mesuré à 9,35 K.

On voit sur la figure 11 que la variation thermique de la résistance est encore très apparente. Le rapport de résistivité Γ qu'on tire des mesures brutes est donc sous estimé. Le facteur géométrique étant très mal connu à cause de la mauvaise définition du diamètre, il est plus sûr d'évaluer la résistivité résiduelle à l'aide des valeurs connues de la résistivité à température ambiante (13 à 15 $\mu\Omega$.cm suivant les différents auteurs). On élimine ainsi le rapport géométrique.

En prenant $\rho_{300} = 14 \mu\Omega$ cm on a :

$$\rho_0 < 1,45 \cdot 10^{-2} \mu\Omega$$
.cm.

On peut donc considérer notre échantillon comme propre, et c'est effectivement un des meilleurs résultats obtenus à l'époque de notre expérience. Depuis, il a été obtenu jusqu'à 16 500 de rapport de résistivité (3), en préservant l'échantillon de tout contact avec l'air atmosphérique et en le refroidissant *in situ* à la température de l'azote liquide immédiatement après le recuit. Cela est possible lorsque l'appareil cryogénique est très simple (par exemple pour des mesures de résistivité résiduelle) mais ne pouvait pas être réalisé dans notre cas, où, en raison des exigences thermiques détaillées dans le chapitre précédent, l'échantillon devait être monté dans une enceinte étanche. De plus, du point de

vue supraconducteur, un échantillon peut être considéré comme pur lorsque $\xi_0 \ll \lambda$, ce qui est ici largement vérifié :

$$\frac{\xi_0}{\lambda} = 0.3.10^{-2}.$$

Au sujet de la préparation des échantillons de Niobium, ainsi que des échantillons de tantale dont il sera question par la suite, je tiens à remercier Monsieur O. BETHOUX des conseils utiles et de l'aide effective très importante qu'il a apporté à ce travail.

La courbe de transition de l'échantillon de Niobium, reportée à grande échelle sur la figure 12, donne :

$$\Delta T_{1/2} / T_c = 0.65 \cdot 10^{-4}$$

L'anomalie observée sur la figure 11, entre 9,26 et 9,35 K, peut être due à une erreur de mesure du courant de l'échantillon, car elle n'a pas été contrôlée. En effet, alors que la transition elle-même avait été dépouillée immédiatement, le reste de la courbe ($T > 9,35$ K) a été dépouillé un an après l'expérience (service militaire) ; c'est alors seulement qu'on a remarqué cette anomalie, trop tardivement pour recommencer l'expérience à cause de l'évolution de l'échantillon à température ambiante. Cependant une analyse serrée des résultats bruts de l'expérience n'a donné aucune trace de cette éventuelle erreur. D'autre part cette même anomalie se retrouve, quoique moins visible sur la courbe de transition Nb-N 0,02 % citée plus haut (fig. 9) ; et dans ce dernier cas elle a été contrôlée.

Donc, sans pouvoir écarter formellement la possibilité d'une erreur expérimentale, nous signalons l'existence possible de l'anomalie de la figure 11.

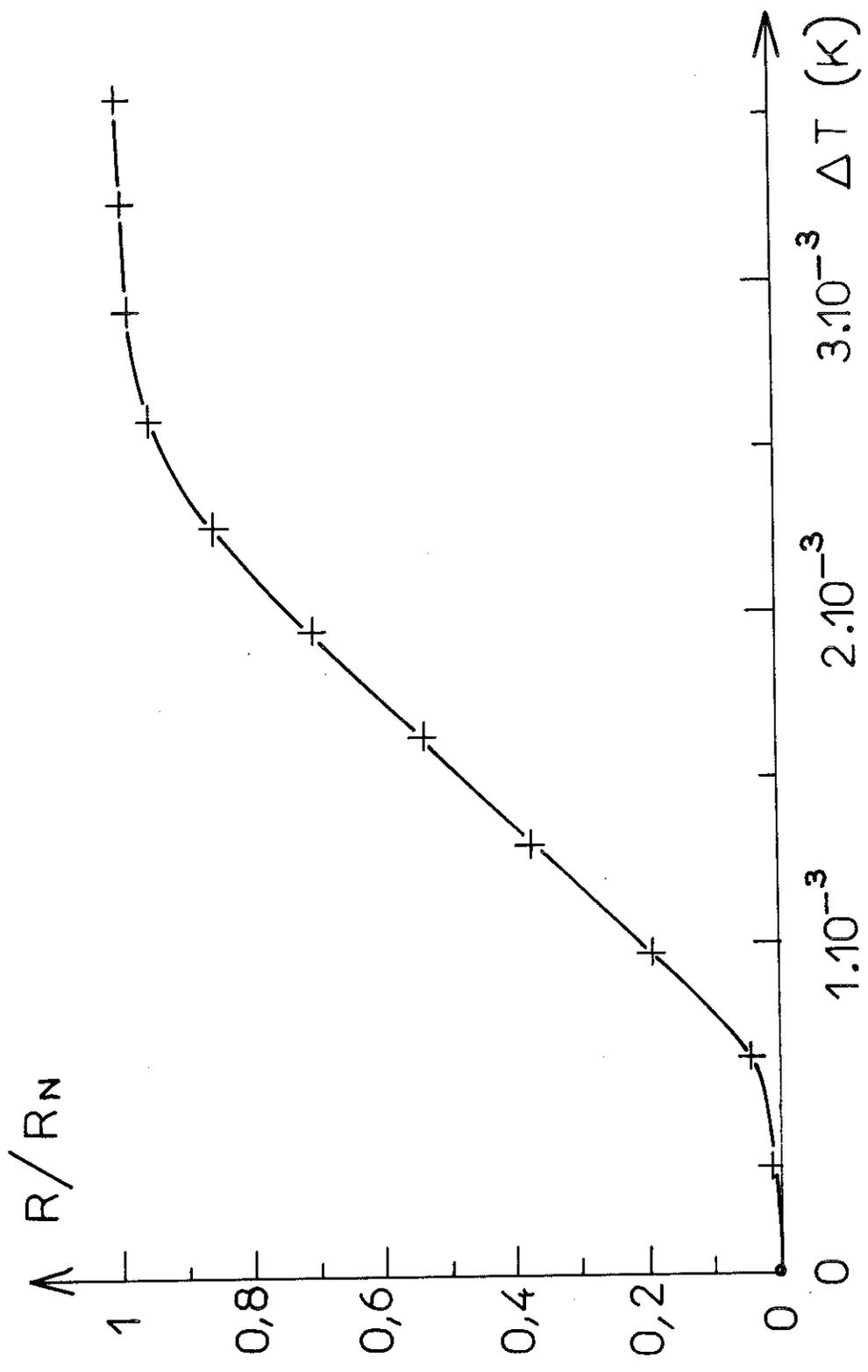


Fig. 13 Ta 1

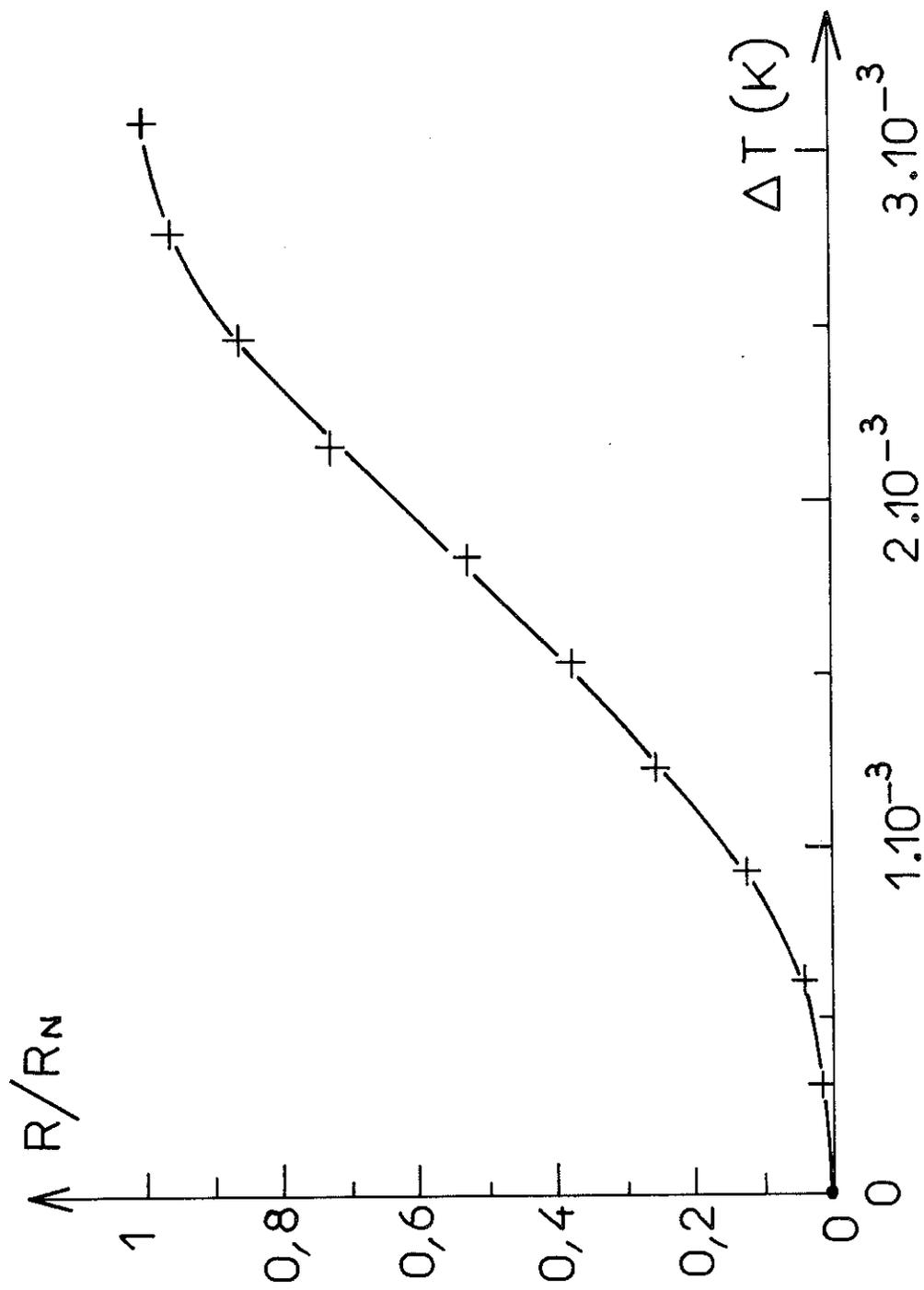


Fig. 14 Ta 2

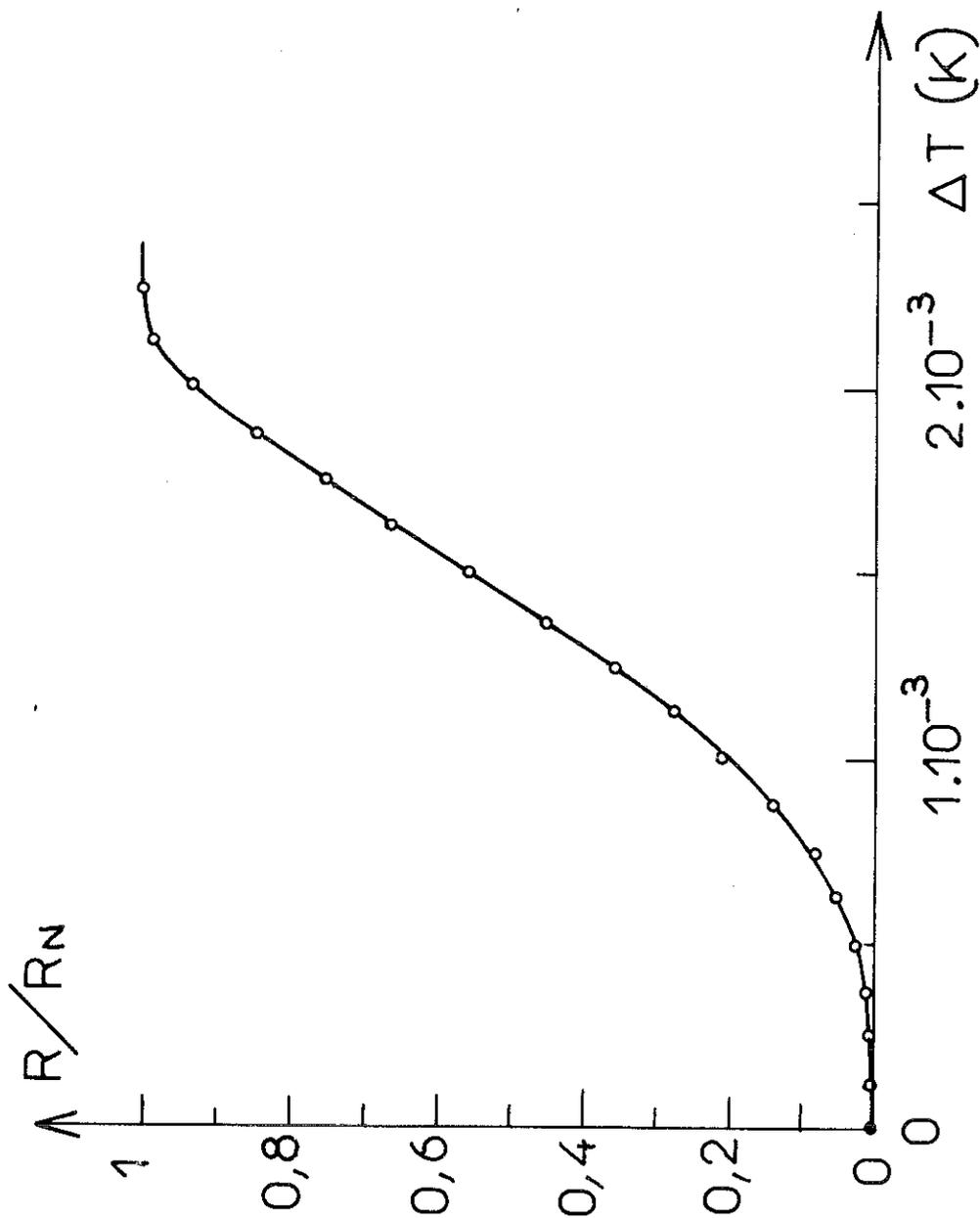


Fig. 15 Ta 3

2-4-2 -- Tantale

La préparation de 3 échantillons de Tantale d'origine commerciale diverse, a été identique à celle qu'on a décrite dans le cas du Niobium, avec une température de recuit final de 2 600°C (température de fusion : 2 996°C). Les 3 échantillons sont des fils de 59 mm de longueur ; leurs courbes de transitions sont présentées sur les figures 13, 14 et 15.

Les caractéristiques de ces échantillons sont les suivantes :

Ech.	Ø mm	R_{300}/R_n	$\rho_n \mu\Omega \cdot \text{cm}$	ξ_0/l	$\Delta T_{1/2} / T_c$
Ta-1	0,12	7430	$0,182 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$
Ta-2	0,12	400	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$
Ta-3	0,25	150	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$

A la précision des mesures près les 2 premiers échantillons ont une transition analogue. Par contre le dernier échantillon, le moins pur, montre une transition plus étroite de 35 %, ce qui est bien au-delà de l'incertitude expérimentale.

Notons toutefois que le libre parcours moyen électronique de Ta-1 est près de 50 fois supérieur à celui de Ta-3 sans qu'il y ait de changement dans l'ordre de grandeur de la largeur de transition. De plus la résistivité de Ta-1 est à ma connaissance la plus faible obtenue à ce jour.

Enfin on aurait pu s'attendre à ce que la transition du Tantale, supraconducteur de 1^{ère} espèce, soit plus étroite que celle du Niobium, ce qui n'est pas du tout le cas.

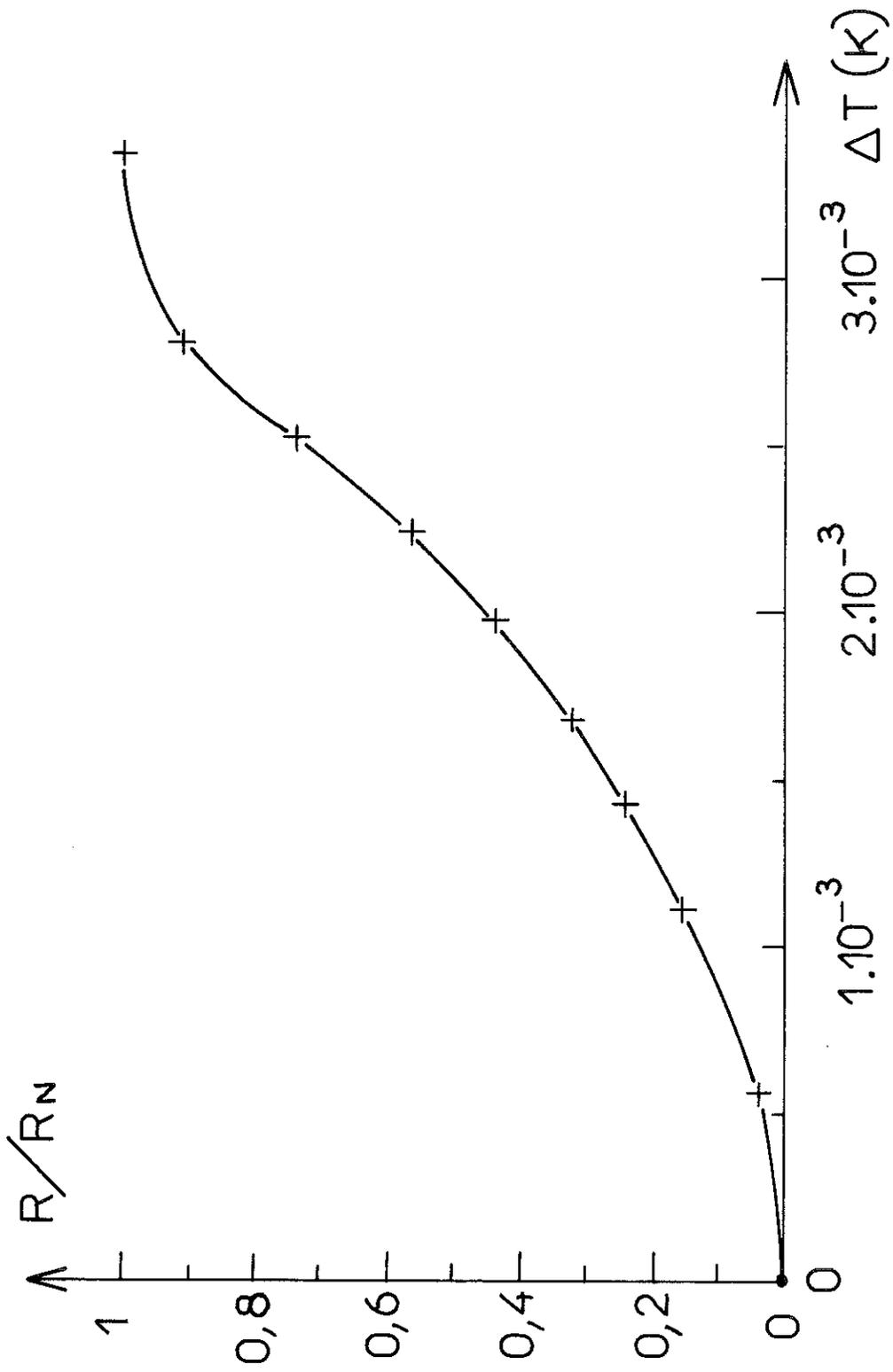


Fig. 16 Pb 1

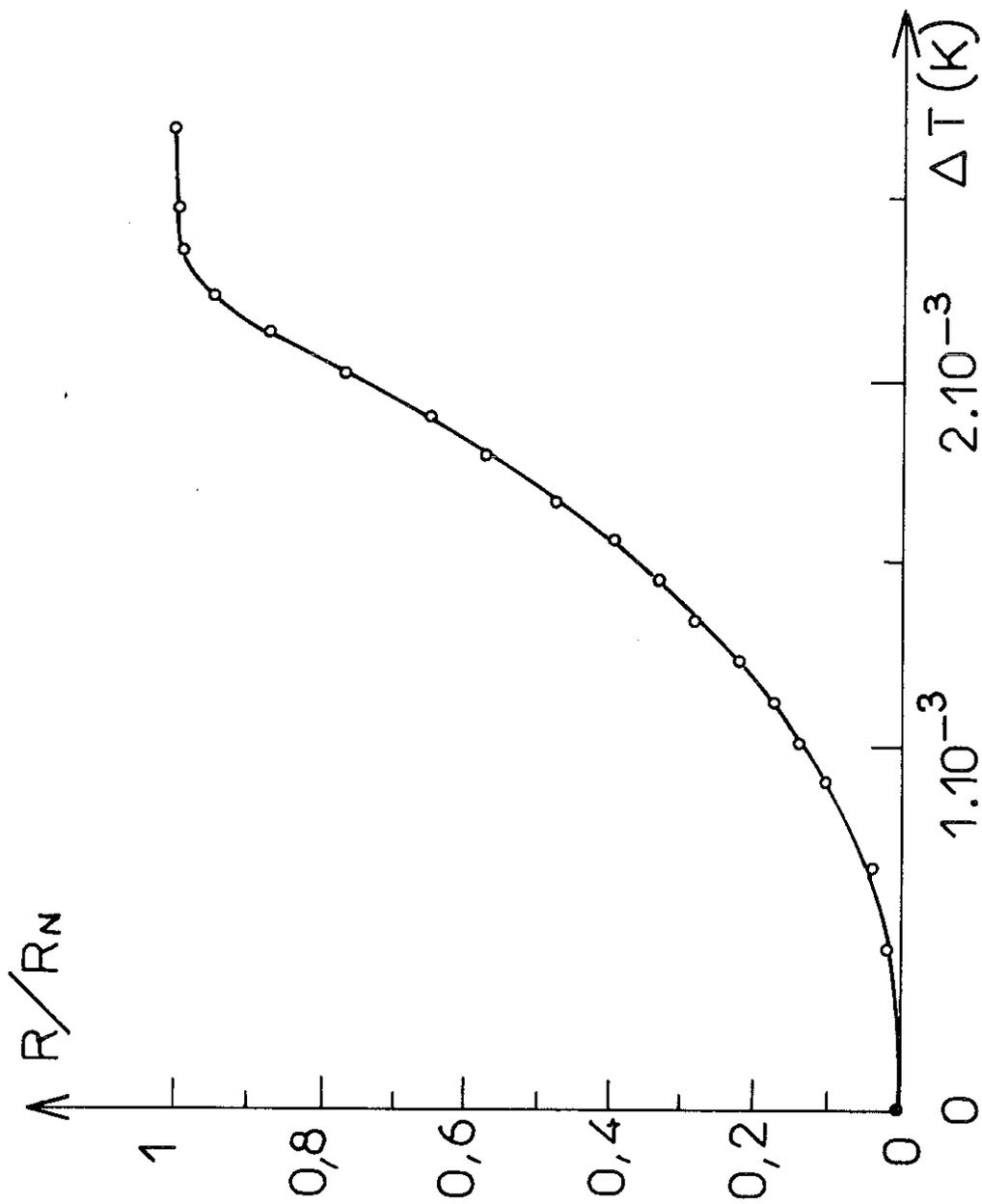


Fig.17 Pb 2

2-4-3 -- Plomb

On a mesuré la transition de deux échantillons de Plomb, afin de tester l'effet éventuel du couplage fort. Ces deux échantillons, comme ceux de Pb-In, sont des plaques laminées et recuites de 0,4 mm d'épaisseur, et m'ont été fournis par P. MONCEAU, que je remercie ici. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

Ech.	R_{300}/R_n	$\rho_n \mu\Omega.cm$	ξ_0/l	$\Delta T_{1/2} / T_c$
Pb-1	1600	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
Pb-2	780	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,015 \cdot 10^{-4}$

Aucun de ces 2 échantillons n'est très pur, car on sait obtenir des Γ de 50 000. Les transitions sont représentées sur les figures 16 et 17. Quoique les deux courbes aient une forme très analogue, on observe à nouveau que la transition de Pb-2 (le moins pur) est plus étroite que celle de Pb-1. Cependant l'ordre de grandeur de $\Delta T_{1/2}/T_c$ est analogue à celui qui avait été obtenu pour Pb-In 10 % et Pb-In 20 %.

2 - 5 -- Récapitulatif - conditions expérimentales

Ech.	R_{300}/R_n	$\rho_n \mu\Omega.cm$	ξ_0/l	$\Delta T_{1/2} / T_c$
Pb-In 5 %	7,2	2,88	1,9	$6 \cdot 10^{-4}$
Pb-In 10%	4,1	5,06	3,3	$1,73 \cdot 10^{-4}$
Pb-In 20%	2,96	7,0	4,6	$2,85 \cdot 10^{-4}$
Pb-1	1600	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
Pb-2	780	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,015 \cdot 10^{-4}$
Nb	964	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Ta-1	7430	$0,182 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$
Ta-2	400	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$
Ta-3	150	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$

Effets du champ magnétique

Nous avons répété les mesures avec le champ magnétique terrestre compensé à $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ oe dans le cas de Nb et Ta. La courbe de transition n'est pas déformée par la présence du champ terrestre (à une translation près). Les échantillons à base de plomb ont été mesurés seulement en présence du champ terrestre.

Dans le cas des mesures en champ compensé, nous avons veillé à limiter le courant de mesure pour qu'il n'induisse pas à la surface de l'échantillon un champ magnétique trop élevé par rapport au champ résiduel ; soit pour un échantillon de diamètre d , et un champ acceptable H :

$$I_A < \frac{5}{2} d_{\text{cm}} \cdot H_{\text{oe}}$$

avec $H = 3 \cdot 10^{-3}$ oe

$$I_A < 0,75 \cdot 10^{-2} d_{\text{cm}}$$

pour un échantillon de 0,12 mm de diamètre $I < 90 \mu\text{A}$

En fait cette condition n'a pas pu être réalisée dans le cas de Ta-1 ; elle aurait conduit à mesurer une tension maximale dans l'état normal de 10^{-8} V. Dans le cas de Ta-2 où elle a été appliquée, la tension maximale mesurée dans l'état normal a été de 0,02 μV . C'est-à-dire que la dispersion observée sur les points de ces courbes ne vient pas de l'incertitude en température mais du bruit de la mesure de tension.

Linéarité :

A la précision de la mesure près, les points représentés sur les courbes précédentes sont bien résistifs, c'est-à-dire qu'à toute température la tension est proportionnelle à l'intensité du courant (tant que ce courant est assez faible pour ne pas

déplacer T_c par effet magnétique, ni chauffer l'échantillon par effet Joule). Nous n'avons pas vérifié cette propriété en tous les points, mais nous l'avons vérifiée en plusieurs points répartis dans la transition pour chacune des transitions citées.

3 -- DISCUSSION DES RESULTATS

Nos résultats sont en contradiction complète avec les théories existantes qui prévoient en effet des largeurs de transition non mesurables, de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-15} K, dans le cas d'échantillons massifs purs. Il existe trois types de théories, fondées sur les propriétés des systèmes quasithermodynamiques, qui recouvrent en fait le même concept de fluctuations thermodynamiques au voisinage d'un équilibre, et donnent des résultats analogues :

- Théories microscopiques (4) ;
- Lois d'échelles, statiques ou dynamiques (5, 6, 7) ;
- Théories phénoménologiques (8, 9, 10).

(Parmi une foule de publications théoriques parues ces dernières années sur le sujet nous ne citons que celles qui nous semblent avoir le plus marqué l'évolution des idées).

L'objet essentiel de ces théories est l'étude de la paraconductivité, c'est-à-dire de l'augmentation de la conductivité de l'état normal, au-dessus de la température critique, en raison des paires condensées par des fluctuations. Les théories microscopiques permettent en principe de prendre en compte toutes les interactions auxquelles on s'intéresse, mais ne conduisent pas toujours à une représentations physique simple.

Les lois d'échelles, fondées sur les propriétés analytiques des fonctions homogènes, permettent, par une analyse dimensionnelle, de relier entre eux les exposants critiques des différentes grandeurs observables. En fin de compte il est nécessaire de connaître au moins un exposante critique pour en déduire les autres. Les lois d'échelles statiques, ne faisant pas intervenir le temps, ne permettent pas d'étudier l'exposant critique de grandeurs comme la conductivité électrique.

Les théories phénoménologiques sont fondées sur un modèle de champ moléculaire, c'est-à-dire dans le cas de la supraconductivité sur l'équation de Ginzburg-Landau (G-L), dépendante ou non du temps selon qu'on étudie la conductivité (ou susceptibilité) ou une grandeur thermodynamique. Pour faciliter la discussion nous reprenons, en la simplifiant l'argumentation phénoménologique de Ferrel (10).

3 - 1 -- Théorie phénoménologique

La probabilité d'observer une grandeur x est proportionnelle à $e^{-\beta \Delta F(x)}$, où ΔF est l'écart à la valeur minimale de l'énergie libre. On a l'expression de G - L de cette énergie libre :

$$F - F_n = \int_V d^3z \left\{ \frac{a}{2} |\eta(z)|^2 + \frac{Z^{-1}}{2} |\nabla \eta(z)|^2 + \frac{b}{4} |\eta(z)|^4 \right\}$$

Le système d'unité est tel que $h = k_B = c = 1$. On ne retient pour l'instant que les 2 premiers termes (G-L linéarisé).

On sait que :

$$a(\tau) = a'(\tau - \tau_c)$$

$$\frac{1}{a'Z} = \tau_c F_0^2$$

$$\frac{1}{aZ} = F^2(\tau)$$

a) Fluctuations de η ($T > T_c$)

$$\langle \eta(\underline{x}) \rangle = 0$$

$$\langle \eta^2(\underline{x}) \rangle = \lim_{\underline{x}' \rightarrow \underline{x}} \langle \eta(\underline{x}) \eta(\underline{x}') \rangle$$

soit

$$G(\underline{x}, \underline{x}') = \langle \eta(\underline{x}) \eta(\underline{x}') \rangle$$

$G(\underline{x}, \underline{x}')$ dépend seulement de $|\underline{x} - \underline{x}'| = |\underline{r}|$, en raison de l'invariance de translation.

$$\langle \eta^2(\underline{x}) \rangle = G(0)$$

Pour calculer la probabilité d'une situation $\eta(\underline{x})$ déterminée dans tout l'échantillon il est commode d'utiliser la transformée de Fourier de $\eta(\underline{x})$:

$$\eta(\underline{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\underline{k}} \eta_{\underline{k}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{x}}$$

$$G(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{k}'} \langle \eta_{\underline{k}} \eta_{\underline{k}'} \rangle e^{i(\underline{k} + \underline{k}') \cdot \underline{r}}$$

Le problème est ramené au calcul de $\langle \eta_{\underline{k}} \eta_{\underline{k}'} \rangle$

$$\Delta F = F - F_n = \frac{1}{V} \int d^3 \underline{x} \left(\frac{a}{2} - \frac{z^{-1}}{2} \underline{k} \cdot \underline{k}' \right) e^{i(\underline{k} + \underline{k}') \cdot \underline{x}}$$

$$\Delta F = \sum_{\underline{k}} \left(\frac{a}{2} + \frac{z^{-1}}{2} k^2 \right) \eta_{\underline{k}} \eta_{-\underline{k}}$$

En l'absence de champ magnétique $A = 0$, η est réel.

$$\eta_{\mathbf{k}} = \eta_{-\mathbf{k}}$$

$$\text{On réécrit } \Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \chi^{-1}(\mathbf{k}) \eta_{\mathbf{k}}^2$$

$$\text{Où on a posé : } \chi(\mathbf{k}) = \frac{1}{a + Z^{-1}k^2} = \frac{Z}{k^2 + F^{-2}}$$

$$\langle \eta_{\mathbf{k}}^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\eta_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^2 \exp(-\beta \chi^{-1}(\mathbf{k}) \eta_{\mathbf{k}}^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\eta_{\mathbf{k}} \exp(-\beta \chi^{-1}(\mathbf{k}) \eta_{\mathbf{k}}^2)}$$

$$\langle \eta_{\mathbf{k}}^2 \rangle = T \chi(\mathbf{k}) = \frac{TZ}{k^2 + F^{-2}} \quad (\text{théorème de l'équipartition})$$

$$\text{de même : } \langle \eta_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}'} \rangle = 0 \quad \begin{cases} \mathbf{k} \neq \mathbf{k}' \\ \mathbf{k} \neq -\mathbf{k}' \end{cases}$$

$$\text{d'où : } G(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \langle \eta_{\mathbf{k}}^2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}}$$

$$G(\underline{r}) = \frac{TZ}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}}}{k^2 + F^{-2}}$$

$$G(\underline{r}) = \frac{TZ}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}}}{k^2 + F^{-2}}$$

$$\boxed{G(\underline{r}) = \frac{TZ}{4\pi r} e^{-r/F}}$$

Il apparaît ainsi que les fluctuations de η sont corrélées sur une distance $\xi(T)$.

pour $r \rightarrow 0$

$$G(\underline{r}) \rightarrow \frac{TZ}{4\pi r} - \frac{TZ}{4\pi \xi(T)}$$

Le premier terme est peu dépendant de T, tandis que le second dépend fortement de T par l'intermédiaire de $\xi(T)$ qui diverge à T_c . Le 1^{er} terme servira seulement à renormaliser a dans l'expression de G - L.

b) Contribution à la chaleur spécifique

$$\langle F - F_n \rangle = \frac{V a'}{2} (T - T_c) \langle \eta^2 \rangle + \text{termes ne contenant pas explicitement } T.$$

$$\langle S - S_n \rangle = - \frac{\partial}{\partial T} (\langle F - F_n \rangle)_T = - \frac{a'}{2} V \langle \eta^2 \rangle$$

$$C - C_n = \frac{1}{V} T \frac{d}{dT} \langle S - S_n \rangle = - \frac{a'}{2} T \frac{d}{dT} \langle \eta^2 \rangle$$

$$C - C_n = - \frac{a'}{2} T_c \frac{dG(0)}{dT}$$

$$C - C_n = \frac{a' Z T_c}{16 \pi \xi_0^2} \xi(T) = \frac{\xi(T)}{16 \pi \xi_0^4}$$

Le saut de chaleur spécifique entre l'état normal et l'état supraconducteur est :

$$\Delta C = a'^2 T_c / 2b$$

Définissons une longueur caractéristique ξ_L , dont nous verrons la signification ultérieurement :

$$\xi_L = \frac{1}{b Z^2 T_c} = \frac{1}{b T_c} a'^2 T_c^2 \xi_0^4 = 2 \Delta C \xi_0^4$$

alors

$$\boxed{\frac{C - C_n}{\Delta C} = \frac{1}{8 \pi} \frac{\xi(T)}{\xi_L} \sim (T - T_c)^{-1/2}} \quad (1)$$

c) Limite de validité

Lorsque $T \rightarrow T_c$ les termes en $\frac{b}{4} |\eta|^4$ qu'on a négligés dans l'expression de F deviennent importants car $a \rightarrow 0$. On doit ainsi ajouter à l'expression linéarisée de F un terme correctif :

$$\frac{b}{4V^2} \int_V d^3x \sum_{\tilde{k}_1, \tilde{k}_2, \tilde{k}_3, \tilde{k}_4} \eta_{\tilde{k}_1} \eta_{\tilde{k}_2} \eta_{\tilde{k}_3} \eta_{\tilde{k}_4}$$

$$= \frac{b}{4V} \sum_{\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_3 + \tilde{k}_4 = 0} \eta_{\tilde{k}_1} \eta_{\tilde{k}_2} \eta_{\tilde{k}_3} \eta_{\tilde{k}_4}$$

Comme $\langle \eta_{\tilde{k}} \eta_{\tilde{k}'} \rangle$ pour $\tilde{k} \neq \tilde{k}'$, on peut en 1^{ère} approximation, ne retenir que les termes tels que :

$$\tilde{k}_1 = -\tilde{k}_2, \quad \tilde{k}_3 = -\tilde{k}_4$$

$$\tilde{k}_1 = -\tilde{k}_3, \quad \tilde{k}_2 = -\tilde{k}_4$$

etc

Le terme correctif devient :

$$\frac{6b}{4V} \sum_{\tilde{k}, \tilde{k}'} \eta_{\tilde{k}} \eta_{-\tilde{k}} \eta_{\tilde{k}'} \eta_{-\tilde{k}'} = \left(\frac{3b}{2V} \sum_{\tilde{k}} \eta_{\tilde{k}}^2 \right) \sum_{\tilde{k}} \eta_{\tilde{k}}^2$$

Ce qui revient à modifier le 1^{er} terme d'énergie libre :

$$\frac{a}{2} \rightarrow \frac{a}{2} (1 + \epsilon) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{3b}{V} \sum_{\tilde{k}} \eta_{\tilde{k}}^2$$

$$\epsilon = \langle \epsilon \rangle = \frac{3b}{a} G(0)$$

$$\epsilon = -\frac{3b}{a} \frac{Z T_c}{4\pi \mathcal{F}} = -\frac{3b}{4\pi} \frac{b Z T_c}{a \mathcal{F}} \frac{Z}{Z} = -\frac{3}{4\pi} \mathcal{F}(b Z^2 T_c)$$

$$\text{avec} \quad \mathcal{F}_L = \frac{1}{b Z^2 T_c} = 2 \Delta C \mathcal{F}_0^4$$

$$\epsilon = \frac{3}{4\pi} \frac{\mathcal{F}(T)}{\mathcal{F}_L}$$

Le calcul utilisant l'expression linéarisée de l'énergie libre est valable tant que $\epsilon \ll 1$ c'est-à-dire :

$$\xi_F < \xi_L \Rightarrow \frac{T - T_c}{T_c} > \left(\frac{\xi_0}{\xi_L} \right)^2 \quad \frac{\Delta T}{T_c} = \left(\frac{\xi_0}{\xi_L} \right)^2$$

Cas d'un échantillon pur :

$$\Delta C \approx P_F^2 / \xi_0 \quad (\text{B.C.S.})$$

$$P_F \xi_0 \approx 10^4$$

$$\frac{\Delta T}{T_c} = \frac{1}{4 (P_F \xi_0)^4} \approx 10^{-16}$$

Ainsi tant que $\frac{T - T_c}{T_c} > 10^{-16}$, l'expression (1) de la chaleur spécifique est correcte, on doit observer un accroissement de la chaleur spécifique en $(T - T_c)^{-1/2}$, qui vaudra au maximum $\frac{\Delta C}{8\pi} \approx 5\% \times \Delta C$.

L'essentiel de la transition se produira dans un intervalle de température très étroit $\frac{\Delta T}{T_c} \sim 10^{-16}$.

Cas d'un échantillon sale :

$$\xi_0 \rightarrow \xi_{0s} = \sqrt{\xi_0 l}$$

$$\xi_L = 2 \Delta C \xi_0^4 \rightarrow \xi_{L_s} = 2 \Delta C \xi_0^2 l^2 = \xi_L \left(\frac{l}{\xi_0} \right)^2$$

$$\left(\frac{C - C_n}{\Delta C} \right)_{\text{sale}} = \left(\frac{\xi_0}{l} \right)^{3/2} \left(\frac{C - C_n}{\Delta C} \right)_{\text{pur}}$$

$$\boxed{\frac{C - C_n}{\Delta C} = \frac{1}{8\pi} \frac{\xi_s(T)}{\xi_{L_s}}} \quad (2)$$

L'équation (2) est valable pour :

$$\frac{T - T_c}{T_c} \gg \frac{\Delta T}{T_c} = \left(\frac{\xi_{0s}}{\xi_{L_s}} \right)^2 = \left(\frac{\xi_0}{\rho} \right)^3 \left(\frac{\xi_0}{\xi_c} \right)^2$$

$$\left(\frac{\Delta T}{T_c} \right)_{\text{sale}} = \left(\frac{\xi_0}{\rho} \right)^2 \left(\frac{\Delta T}{T_c} \right)_{\text{pur}}$$

Même avec un échantillon très sale $\frac{\xi_0}{\rho} = 10^3$, on a : $\frac{\Delta T}{T_c} = 10^{-7}$, c'est-à-dire une largeur non observable.

Echantillons à deux dimensions, d'épaisseur d, sale :

Pour qu'on soit en régime bi-dimensionnel il faut : $d < \xi(T)$.

Il vient alors :

$$\frac{C - C_n}{\Delta C} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\xi(T)}{\xi_L} \right)^2 \sim (T - T_c)^{-1}$$

$$\frac{\Delta T}{T_c} = \frac{1}{(p_F d)(p_F \ell)}$$

typiquement $p_F \ell = 10$, $p_F d = 100$ $\frac{\Delta T}{T_c} = 10^{-3}$

La situation est alors complètement changée. L'excès de chaleur spécifique varie comme $(T - T_c)^{-1}$, et la transition devient observable.

Ainsi la limitation de $\xi(T)$, soit par des impuretés, soit surtout par un effet de taille, augmente les fluctuations de η . On a vu précédemment que ces fluctuations sont corrélées sur une distance $\xi(T)$; le volume intéressé par une fluctuation locale est donc approximativement $\xi^3(T)$. Il est donc nécessaire qu'une limitation de $\xi(T)$ favorise les fluctuations : étendues dans un volume moindre elles exigent une moindre variation de F et sont plus probables.

e) Effet des fluctuations sur la conductivité
(paraconductivité)

Le principe du calcul est similaire à celui qu'on vient de rappeler. Il faut faire intervenir de plus :

- L'équation de G - L dépendante du temps pour déterminer le temps de relaxation des fluctuations ;
- Le théorème de fluctuation dissipation pour relier les fluctuations de η à la conductivité.

On trouve alors un résultat analogue à celui de la chaleur spécifique :

$$3 d \quad \frac{\sigma}{\sigma_n} = \frac{1,43 \pi^2}{384} \frac{F(T)}{F_L} \sim (T - T_c)^{-1/2}$$

$$2 d \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_n d} = \frac{1,43 \pi^2}{192} \frac{F(T)}{F_L} \sim (T - T_c)^{-1}$$

En résumé cette théorie prévoit une variation de la conductivité faible mais observable, très au-dessus de T_c , particulièrement dans le cas des films minces ou celui des échantillons très sales. Mais, sauf dans le cas des films minces, la transition elle-même devrait être restreinte à un intervalle de température très inférieur aux possibilités expérimentales.

3 - 2 -- Comparaison avec les résultats expérimentaux

La théorie est assez bien vérifiée en ce qui concerne les fluctuations à température éloignée de T_c , mais pas du tout en ce qui concerne la largeur de transition, sauf dans le cas des films minces de Bismuth amorphe (11), (12), (13). La dépendance en $(T - T_c)^{-1}$ dans le cas bidimensionnel est bien vérifiée (11).

(12), (14), (15). La dépendance en $(T - T_c)^{-1/2}$ du cas à 3 dimensions est observée par (16) et (17), tandis que (18) et (19) ont mesuré une augmentation de la susceptibilité (18) et de la conductivité (19) qui ne confirme pas cette loi.

La largeur de transition n'a été mesurée que pour des métaux purs, dans le souci d'éviter l'effet des fluctuations de concentration. Les mesures de chaleur spécifique de Ta et Sn (20), de l'aluminium (21), de même que les mesures de susceptibilité de l'étain (22) et de Ga monocristallin (23), montrent toutes une largeur de l'ordre de 10^{-3} K, comme nos propres mesures. Très récemment récemment plusieurs métaux purs ont été mesurés dans le but de déterminer des points fixes thermométriques (25), leurs transitions s'étalent aussi sur un intervalle de l'ordre de 10^{-3} K.

Signalons enfin 2 résultats particuliers :

- une mesure d'un échantillon monocristallin de Ga ; mélange isotopique naturel, dont la largeur de transition est de 10^{-5} K (23)
- une mesure d'un échantillon de Ga isotopiquement pur, dont la largeur de transition très importante ($6 \cdot 10^{-2}$ K) est brutalement réduite par mélange isotopique.

Ainsi, à l'exception des 2 cas précédents, la largeur de transition d'un supraconducteur massif pur est de l'ordre de 10^{-3} K, soit un facteur 10^{10} d'écart entre la réalité et les théories. D'autre part pour le Tantale comme pour le plomb nous n'observons pas que la transition la plus étroite corresponde à l'échantillon le plus pur, effet qui présente peut-être une analogie avec l'effet isotopique du gallium.

On peut certes penser qu'il s'agit d'un effet dû à l'imperfection des échantillons. Cependant, le soin que nous avons pris dans leur préparation (pour Ta et Nb), et la convergence des résultats expérimentaux connus laisse plutôt croire que les théories sont inapplicables dans le cas des métaux purs au voisinage de T_c .

Gor'kov et Elishberg ont montré récemment que les théories citées ne sont valables que dans la mesure où il existe un mécanisme de cassage de paires. Or cela n'est peut-être justement pas le cas dans les échantillons les plus purs. Maki (26), (27), a proposé un calcul dans lequel il tient compte de la diffusion des électrons normaux par les fluctuations du potentiel de paires, mais n'explique pas, non plus, la largeur de transition.

A la lumière de la théorie que nous avons rappelé, il semble que :

- $\xi(T)$ ne diverge pas aussi rapidement qu'on le croit, au voisinage de T_c , ce qui signifierait que la variation du coefficient $a(T)$ (de l'équation de $G - L$) n'est pas linéaire.;
- ou que des fluctuations corrélées sur une distance plus courte que $\xi(T)$ se produisent.

En raison de la généralité du phénomène observé nous pensons qu'il doit exister une explication simple, liée à l'interaction attractive V , responsable de la supraconductivité. En effet ($N_0 V$) ne varie pas sensiblement d'un supraconducteur à l'autre ; si la largeur de transition dépend de $N(0)V$ il n'est pas étonnant qu'elle soit sensiblement la même dans tous les supraconducteurs.

3 - 3 -- Interprétation

Comme nous nous intéressons à la transition en champ magnétique nul, nous pouvons prendre la description de B.C.S. de l'état condensé. L'Hamiltonien s'écrit alors (28)

$$H_0 = \sum_{k, \alpha} \sum_{\xi_k} C_{k, \alpha}^+ C_{k, \alpha} + H_{int}$$

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k' = -k \\ q, \alpha, \beta}} V(k+q, k'-q | k, k') C_{k+q, \alpha}^+ C_{k'-q, \beta}^+ C_{k', \beta} C_{k, \alpha}$$

$$V(k+q, -k-q | k, -k) = \begin{cases} -V & \text{si } |\xi_{k+q}|, |\xi_k| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

On a négligé dans H_{int} tous les termes $k' \neq -k$, qu'on peut écrire comme une perturbation :

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \neq -k \\ q, \alpha, \beta}} V(k+q, k'-q | k, k') C_{k+q, \alpha}^+ C_{k'-q, \beta}^+ C_{k', \beta} C_{k, \alpha}$$

$$V(k+q, k'-q | k, k') = \begin{cases} -V & \text{si } |\xi_{k+q}|, |\xi_{k'-q}|, |\xi_k|, |\xi_{k'}| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

Nous réécrivons $H = H_0 + H'$

où H_0 est l'Hamiltonien B.C.S. standard dont la solution est déterminée par un calcul variationnel. La fonction d'onde de l'état de base s'écrit alors :

$$\phi_b = \prod_k (u_k + v_k C_{k\uparrow}^+ C_{-k\downarrow}^+) \phi_0$$

$\phi_0 =$ état vide

Les excitations orthogonales à ϕ_b sont décrites par les opérateurs de Bogolinbov :

$$\gamma_k^+ = u_k C_k^+ \pm v_k C_k$$

Dans le calcul à température finie, lorsque le nombre d'excitations devient important, on ne peut plus les considérer comme indépendantes si on conserve le même état de base qu'à température nulle. Il est plus simple de les considérer comme des fermions indépendants, il est alors nécessaire de considérer un état de base ϕ'_b qui dépend de la température.

En fin de compte la fonction d'onde à température finie sera la fonction d'onde de l'état de base à cette température

$$\phi'_b = \prod_k [u_k(\tau) + v_k(\tau) c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+] \phi_0$$

à laquelle on a appliqué les opérateurs créateurs d'excitation avec une probabilité f_k .

La raison pour laquelle on néglige normalement H' est que dans l'état de base, les seuls termes $\langle \phi_b | H' | \phi_b \rangle$ non nuls sont :

1) Des termes diagonaux $(k, k' | k, k')$ qui renormalisent l'énergie cinétique ξ_k

2) Des termes d'échange $(k, k' | k', k)$, qui existent aussi bien dans le métal normal et ne donnent ainsi pas de contribution à la différence d'énergie entre les états normaux et supraconducteurs.

Mais il n'en est plus de même à température finie, où la fonction d'onde a été modifiée par action des γ^+ et où tous les termes $(k + q, k' - q | k, k')$ peuvent exister. En admettant même que ces termes ne contribuent pas significativement à l'énergie ils vont induire une durée de vie τ_k de l'état excité k . τ_k est

aussi bien la durée de vie de l'état condensé contenant la paire ($k\uparrow - k\downarrow$).

Soit W_k la contribution de la paire ($k\uparrow - k\downarrow$) à l'énergie du système condensé. Si $\frac{\hbar}{\tau_k} > |W_k|$ il n'y a plus aucune raison de considérer la paire comme condensée : elle dure un temps trop court pour être cohérente.

Estimons d'abord W_k :

$$W_k = 2 \xi_k v_k^2 + U_k v_k \sum_{\ell} v_{k\ell} u_{\ell} v_{\ell} (1 - 2f_{\ell})$$

$$W_k = 2 \xi_k v_k^2 - \Delta \cdot U_k v_k$$

$$W_k = \xi_k \left[1 - \frac{1 + \Delta^2 / 2 \xi_k}{\sqrt{1 + \Delta^2 / \xi_k}} \right]$$

Comme nous sommes très près de T_c , $\Delta \rightarrow 0$, $\Delta \ll |\xi_k|$

$$W_k = - \frac{|\xi_k|}{8} \left(\frac{\Delta}{\xi_k} \right)^4 = - \frac{\Delta}{8} \left(\frac{\Delta}{|\xi_k|} \right)^3 \quad 3-3-1$$

L'estimation directe de τ_k est plus délicate et nous nous contenterons d'un calcul approché. Tenant compte de $\Delta \rightarrow 0$, nous admettrons que la diffusion des excitations est sensiblement la même dans l'état normal que dans l'état supraconducteur. Le calcul de la durée de vie de l'excitation k dans l'état normal donne le résultat suivant (voir annexe) :

$$\frac{\hbar}{\tau_k} \approx 2 [N(0) v]^2 \frac{k_B T_c}{E_F} k_B T_c$$

où $N(0) v$ a sa signification habituelle

La durée de vie de l'état k condensé dépend en plus de la distribution thermique. Si en effet il y a une probabilité nulle d'observer l'excitation k , la durée de vie de l'état k condensé sera infinie. Ainsi pour l'état condensé on écrira :

$$\frac{\hbar}{\tau_k} = \frac{2 [N(0)V]^2}{1 + e^{\beta |\epsilon_k|}} \frac{k_B T_c}{E_F} k_B T_c$$

On a remplacé $\epsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$ par $|\xi_k|$ compte tenu de $\Delta \rightarrow 0$ (les excitations sont présentes jusqu'à $|\xi_k| \approx k_B T_c \gg \Delta$)

Destruction de la cohérence :

La destruction de la cohérence (donc la non participation à l'état condensé) va se produire pour les états k tels de

$$\hbar / \tau_k \geq |W_k|$$

En posant : $|\xi_k| = \xi$

$$\frac{\Delta}{\xi} \left(\frac{\Delta}{\xi} \right)^3 \leq \frac{2 [N(0)V]^2}{1 + e^{\beta \xi}} \frac{k_B T_c}{E_F} k_B T_c$$

Cette inégalité, où la variable est ξ , ne pourra être vérifiée par certaines valeurs de ξ que pour Δ assez petit, c'est-à-dire à une température assez proche de T_c . Déterminons la valeur critique de Δ pour laquelle on commence à avoir une solution ξ possible.

Posant $x = \beta \xi = \xi / k_B T_c$

$$1 + e^x = 16 [N(0)V]^2 \left(\frac{k_B T_c}{\Delta} \right)^4 \cdot \frac{k_B T_c}{E_F} x^3$$

L'équation $1 + e^x = \kappa x^3$ n'a de solutions que si

$$\kappa \geq 0,75$$

$$\kappa = 0,75 \Rightarrow \alpha \approx 3$$

$$16 [N(0) \cdot V]^2 \cdot \left(\frac{\kappa_B T_c}{\Delta}\right)^4 \cdot \frac{\kappa_B T_c}{E_F} > 0,75$$

$$\boxed{\left(\frac{\Delta}{\kappa_B T_c}\right)^4 \leq 21,4 [N(0) V]^2 \frac{\kappa_B T_c}{E_F}} \quad 3-3-2$$

Au voisinage de T_c $\frac{\Delta}{\kappa_B T_c} = 3,2 \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} = 3,2 \varepsilon^{1/2}$

L'inégalité 3-3-2 devient :

$$\boxed{\varepsilon \leq 0,45 (N(0) V) \left(\frac{\kappa_B T_c}{E_F}\right)^{1/2}} \quad 3-3-3$$

$$\varepsilon = (T_c - T) / T_c$$

Les équations microscopiques, donc l'équation de Ginzburg-Landau qui en est dérivée, deviennent non satisfaisantes pour une température assez proche de T_c définie par 3-3-3. Nous pouvons considérer qu'alors "il se passe quelque chose" et définir la largeur de transition avec 3-3-3.

$$\boxed{\frac{\Delta T}{T_c} \approx 0,45 (N(0) \cdot V) \left(\frac{\kappa_B T_c}{E_F}\right)^{1/2}} \quad 3-3-4$$

typiquement : $N(0) \cdot V = 0,2$

$$T_c = 5 \text{ K}$$

$$E_F = 5 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$\boxed{\frac{\Delta T}{T_c} \approx 0,9 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{\Delta T \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}}$$

Le résultat 3-3-4 semble donc rendre compte convenablement des résultats expérimentaux. En réalité nous sommes incapables avec un modèle aussi simple de rendre compte exactement de la courbe de transition, nous avons seulement calculé une limite de validité des calculs habituels.

Sans que nous ayons fait le calcul exact, il nous semble que l'énergie libre ne va varier plus au voisinage de T_c en $(T - T_c)^2$ à cause de la destruction progressive de la cohérence. La variation de $\xi(T)$ étant différente il ne serait alors pas étonnant que la probabilité des fluctuations thermodynamiques soit complètement modifiée. Cela fera l'objet d'une étude ultérieure.

ANNEXE

On calcule la durée de vie de l'excitation k dans l'état normal, en présence de H' . Appliquant la règle d'or du calcul de perturbation dépendante du temps nous aurons besoin des éléments de matrice :

$$\langle \phi_f | H' | \phi_i \rangle^2$$

$$H' = - \frac{V}{2} \sum_{\substack{k, k', q \\ \alpha, \beta}} C_{k'-q, \alpha}^+ C_{k', \alpha} C_{k+q, \beta}^+ C_{k, \beta}$$

(Cette écriture diffère de la précédente par des termes diagonaux qui n'interviennent pas).

$$\text{donc : } \langle \phi_f | H' | \phi_i \rangle^2 = \frac{V^2}{4} \begin{cases} | \xi_{k'-q} | \\ | \xi_{k'} | \\ | \xi_{k+q} | \\ | \xi_k | \end{cases} < \frac{1}{2} \omega_D$$

On appellera $N(0)$ la densité d'état à 1 spin :

$$N(0) = 2\pi \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{k_F^3}{E_F}$$

$$E_f = \xi_{k+q} + \xi_{k'-q}$$

$$E_i = \xi_k + \xi_{k'}$$

$$E = E_f - E_i$$

$$\frac{\hbar}{\tau_k} = 2\pi \sum_{\alpha} \int \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d^3q \int_{E=0} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{dS_{k'}}{|\nabla_{k'} E|} (1-f_{k+q, \alpha})(1-f_{k'-q, \alpha}) f_{k'} \frac{V^2}{4}$$

$$\frac{\hbar}{\tau_k} = \pi \cdot v^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^6 \int_{E=0}^{(1-f_{k+q})} d^3q \int \frac{dS_{k'}}{|\nabla_{k'} E|} (1-f_{k'-q}) f_{k'}$$

où f est la distribution de Fermi.

Intégration en k' (k et q fixés)

$$E = (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) + (\epsilon_{k'-q} - \epsilon_{k'})$$

$$\epsilon_{k+q} - \epsilon_k = \text{cte} = \epsilon_0$$

$$E = \epsilon_{k'-q} - \epsilon_{k'} + \epsilon_0$$

$$\epsilon_{k'-q} - \epsilon_{k'} = \frac{E_F}{k_F^2} (q^2 - 2 \vec{k}' \cdot \vec{q})$$

définissant un axe polaire - \vec{q} , et $\theta = (\vec{k}', -\vec{q})$

$$\epsilon_{k'-q} - \epsilon_{k'} = \frac{E_F}{k_F^2} (q^2 + 2 k' q \cos \theta)$$

$$\frac{dS_{k'}}{|\nabla_{k'} E|} = \frac{2\pi k'^2 \sin \theta dk'}{|\partial E / \partial \theta|}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = -\frac{2 E_F}{k_F^2} k' q \sin \theta$$

$$\frac{dS_{k'}}{|\nabla_{k'} E|} = \frac{\pi}{q} \frac{k_F^2}{E_F} k' dk'$$

$$\frac{\hbar}{\tau} = \frac{\pi V^2}{2} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{N(0)}{k_F} \int d^3q \frac{1}{q} (1 - f_{k+q}) \int_{E=0} k' dk' (1 - f_{k'-q}) f_{k'}$$

mais :

$$\xi_{k'} = \frac{E_F}{k_F^2} (k'^2 - k_F^2)$$

$$d\xi_{k'} = \frac{2E_F}{k_F^2} k' dk'$$

$$I = \int k' dk' (1 - f_{k'-q}) f_{k'} = \frac{k_F^2}{2E_F} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{k'} (1 - f_{k'-q}) f_{k'}$$

avec : $\xi_{k'-q} = \xi_{k'} - \xi_0$

posons : $\beta \xi_{k'} = x$

$\beta \xi_0 = x_0$

$$I = \frac{k_F^2}{2E_F} (k_B T) \int_{-\infty}^{\infty} [1 - f(x - x_0)] f(x)$$

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^x}$$

$$I = \frac{k_F^2}{2} \frac{k_B T}{E_F} \frac{x_0}{e^{x_0} - 1}$$

$$\frac{\hbar}{\tau_k} = \frac{\pi}{4} N(0) V^2 \frac{k_B T}{E_F} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k_F \int \frac{d^3q}{q} (1 - f_{k+q}) \frac{x_0}{e^{x_0} - 1}$$

Intégration en q (\vec{k} donné)

$$\psi_{\vec{k}+\vec{q}} = \frac{E_F}{k_F^2} (2 \vec{k} \cdot \vec{q} + q^2) + \psi_{\vec{k}}$$

$$\frac{\alpha_0}{\beta} = \frac{E_F}{k_F^2} (q^2 + 2 \vec{k} \cdot \vec{q})$$

$$\psi_{\vec{k}+\vec{q}} = \psi_{\vec{k}} + \frac{\alpha_0}{\beta}$$

$$\psi_{\vec{k}} = \text{constante}$$

On intègre sur les surfaces $\psi_{\vec{k}+\vec{q}} = \text{Cte}$

$$q^2 + 2 \vec{k} \cdot \vec{q} = \frac{k_B T_c}{E_F} \alpha_0 k_F^2$$

$$(\vec{k} + \vec{q})^2 - k^2 = k_F^2 \frac{k_B T_c}{E_F} \alpha_0$$

C'est une sphère de rayon $R = \left(k^2 + k_F^2 \frac{T_c}{E_F} \alpha_0 \right)^{1/2}$

$$R \approx k_F$$

$$\frac{T_c}{E_F} \ll 1$$

$$R \approx k_F$$

La sphère est centrée en $-\frac{\vec{k}}{2}$

$$2 R dR = k_F^2 \frac{k_B T_c}{E_F} d\alpha_0$$

$$d^3 q = 4\pi R^2 dR = 2\pi k_F^3 \frac{k_B T_c}{E_F} d\alpha_0$$

La valeur moyenne de $\frac{1}{q}$ sur la surface de la sphère de rayon R est $\frac{1}{k_F}$

$$\frac{\hbar}{\tau_k} = \frac{\pi}{4} [N(0)V]^2 \frac{k_B T_c}{E_F} k_B T_c \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{(x_0+x_k)}}{1+e^{(x_0+x_k)}} \frac{x_0}{e^{x_0}-1} dx_0$$

avec $x_k = \beta \hbar \omega_k$

On aura un ordre de grandeur pour $k = k_F$ ($x_k = 0$) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{e^{2x}-1} \cdot x \cdot dx = \frac{\pi^2}{4}$$

$$\frac{\hbar}{\tau_k} \approx \frac{\hbar}{\tau_{kF}} = \frac{\pi^3}{16} [N(0)V]^2 \frac{k_B T_c}{E_F} k_B T_c$$

$$\boxed{\frac{\hbar}{\tau_k} \approx 2 [N(0)V]^2 \left(\frac{k_B T_c}{E_F} \right) k_B T_c}$$

Noter qu'on n'a pas eu à tenir compte de la borne de V en $\pm \hbar \omega_D$ car les facteurs de pondération thermiques limitent les intégrands dans une bande de l'ordre de $k T_c \ll \hbar \omega_D$.

- 22 R. DOLL, Phys. Letters 29 A, 9, 534 (1969)
- 23 W.D. GREGORY, Phys. Rev., 165, 2, 556 (1968)
- 24 R.E. FASSNACHT and J.R. DILLINGER, Phys. Rev. Letters 24, 19, 1059 (1970)
- 25 R.J. SOULEN, Proceedings of the 12nd Conference on Low Temperature Physics
- 26 K. MAKI, Progr. Theoret. Phys. 39, 897 (1968)
- 27 K. MAKI, Journal of Low Temp. Physics, 1, 5, 513 (1969)
- 28 P.G. DE GENNES, Superconductivity of Metals and Alloys
W.A. BENJAMIN, Inc., New-York (1966)

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences