# SUPRACONDUCTIVITÉ NON-CONVENTIONNELLE

Yann Gallais Université Paris Diderot

### Plan

- > Généralités et Symétries
- > Mécanismes d'appariement électroniques
- > Sondes de la supraconductivité non-conventionnelle
- > Supraconductivité à proximité d'ordres électroniques

#### Supraconducteur conventionnel

Theorie BCS (1957)

- Liquide de Fermi: instabilité de Cooper
- Interaction attractive due au réseau: couplage électron-phonon



J. Bardeen



L. Cooper



J. R. Schrieffer





#### LETT

e Kelvin.



(Received February 18, 1957)

exchange of phonons is attractive when the energy difference between the electrons states involved is less than the phonon energy. A. It is favorable to form a superconducting phase when this attractive interaction of the normal phase is described by the Bloch formed form a linear combined on the superconducting phase in which electrons are virtually excited in pains of opposite spin and momentum, is lower in energy than the normal state by appreximately proportional to an average (abc), consistent with the isotope effect. A mutually critical state is appreand momentum, a houring interpret state is more than thorapper states and the state is appresented by the phonon and momentum and the state is appresented by the state of the approximation of the state state is appresented by the state of the states are stated by the state state is appresented by the state of the state of

ifference using the rest to form a linear combination of virtual pair componen figurations. The theory yields as second-order phase transition and se when a Meissner effect in the form suggested by Pippard. Calculated corrected values of specific heats and pertention depths and their temperabilities, an energy gap for individual-laritcle excitations with derensaus numbers from about  $3.MT_{\rm ext} t = -0^{-1}$ K to zero at  $T_{\rm e}$ . Tables of matrix is the spin end of the spin elements of single-particle operations dependent for expansion expansion in the spin elements of a single-particle operations form and the excited state is approximation and calculations of transition probabilities, are given.

# Supraconducteur conventionnel

- Cohérence macroscopique
- Fonction d'onde BCS: superposition d'états de paires



- État de paires singulet
- Fonction d'onde BCS de symétrie « s »: isotrope
- > Découplage des échelles d'energie des électrons et du réseau:  $E_F >> \omega_D$



#### Supraconducteur conventionnel



Paramètre d'ordre

# Supraconducteur non-conventionnel

#### **Définitions**

- 1. Supraconductivité non-médiée par l'interaction électron-réseau
- 2. Symétrie de la fonction d'onde non « s singulet »

Les deux critères sont souvent équivalents mais pas toujours...

# Symétries

 $\geq$ 

- Etat supra. conventionnel: symétrie de jauge électromagnétique U(1) est brisée
- > Etat supra. non conventionnel: **une symétrie additionnelle est brisée**



- > symétrie d'invariance par rotation des spin: fonction d'onde triplet
- > symétrie d'invariance par renversement du temps: fonction d'onde chirale

# **Symétries**

Contrainte: anti-symétrie de la fonction d'onde de paires (cas avec centre d'inversion, parité bon nombre quantique)

$$\psi_{BCS} = \varphi_{orb} \chi_{spin}$$

- > Partie spatiale symétrique (s, d), partie de spin anti-symétrique : **singulet**
- > Partie spatiale anti-symétrique (p), partie de spin symétrique: **triplet**



 $S = 0 \Longrightarrow \chi_s$ 

# **Symétries**

order parameter : 
$$\psi = \Delta(\vec{k})\chi_{e^0}$$

Contrainte: anti-symétrie de la fonction d'onde de paires (cas avec centre d'inversion, parité bon nombre quantique) – wave:  $\Delta(k) = \Delta_0$  (simplest case; may h  $\psi_{PCS} = \varphi_{corb} \chi_{spin}$ 

> Partie spatiale symétrique (s, d), partie de spin anti-symétrique : 
$$\vec{k}_x^2 - \vec{k}_y^2 / \vec{k}_F^2$$
 (for

> Partie spatiale anti-symétrique (p), partie de spin symétrique: triplet



1 état possible: paramètre d'ordre scalaire



$$S = 1 \Longrightarrow |\uparrow \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \downarrow\rangle + |\downarrow \uparrow\rangle), |\downarrow \downarrow\rangle$$

3 états possibles: paramètre d'ordre vecteur **d** 

s=0

implest case; may have k - dependence)

 $S = 0 \Longrightarrow \chi_s$ 

# **Symétries**

order parameter : 
$$\psi = \Delta(\vec{k})\chi_{e^0}$$

Contrainte: anti-symétrie de la fonction d'onde de paires (cas avec centre d'inversion, parité bon nombre quantique) – wave:  $\Delta(k) = \Delta_0$  (simplest case; may h

> Partie spatiale anti-symétrique (p), partie de spin symétrique: triplet



1 état possible: paramètre d'ordre scalaire



$$S = 1 \Longrightarrow |\uparrow \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \downarrow\rangle + |\downarrow \uparrow\rangle), |\downarrow \downarrow\rangle$$

3 états possibles: paramètre d'ordre vecteur **d** 

s=0

> Cas non centro-symétrique: mélange singulet-triplet possible

implest case; may have k - dependence)

#### Lien avec le gap

Hamiltonien champ moyen BCS généralisé pour inclure le cas triplet

$$\mathscr{H}' = \sum_{\vec{k},s} \xi_{\vec{k}} c_{\vec{k}s}^{\dagger} c_{\vec{k}s} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s_1,s_2} \left[ \Delta_{\vec{k},s_1s_2} c_{\vec{k}s_1}^{\dagger} c_{-\vec{k}s_2}^{\dagger} + \Delta_{\vec{k},s_1s_2}^{*} c_{\vec{k}s_1} c_{-\vec{k}s_2} \right]$$

Equation du gap BCS 
$$\Delta(k, s_1 s_2) = -\sum_{k', s_3 s_4} V(k, k', s_1 s_2 s_3 s_4) b(k', s_3 s_4)$$

 $b(k,ss') = \langle c_{-ks}c_{ks'} \rangle = \varphi_k \chi_{ss'}$  Fonction d'onde d'un paire de Cooper k



#### Lien avec le gap

Hamiltonien champ moyen BCS généralisé pour inclure le cas triplet

$$\mathscr{H}' = \sum_{\vec{k},s} \xi_{\vec{k}} c_{\vec{k}s}^{\dagger} c_{\vec{k}s} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s_1,s_2} \left[ \Delta_{\vec{k},s_1s_2} c_{\vec{k}s_1}^{\dagger} c_{-\vec{k}s_2}^{\dagger} + \Delta_{\vec{k},s_1s_2}^{*} c_{\vec{k}s_1} c_{-\vec{k}s_2} \right]$$
  
Equation du gap BCS  $\Delta(k,s_1s_2) = -\sum_{k',s_3s_4} V(k,k',s_1s_2s_3s_4)b(k',s_3s_4)$ 

 $b(k, ss') = \langle c_{-ks} c_{ks'} \rangle = \varphi_k \chi_{ss'}$  Fonction d'onde d'une paire de Cooper



$$V_{\vec{k},\vec{k}';s_1s_2s_3s_4} = \langle -\vec{k}, s_1; \vec{k}, s_2 | \widehat{V} | -\vec{k}', s_3; \vec{k}', s_4 \rangle$$

élément de matrice d'interaction de paires

Fonction d'onde et gap ont les mêmes propriétés de symétrie

4.3 4.4



singulet 
$$b(k,ss') = b(-k,ss') \longrightarrow \Delta(k,s_1s_2) = \Delta(-k,s_1s_2)$$

triplet 
$$b(k,ss') = -b(-k,ss') \longrightarrow \Delta(k,s_1s_2) = -\Delta(-k,s_1s_2)$$

> Le gap nous donne des informations sur la symétrie de la fonction d'onde de paires

# Anisotropie du gap: cas singulet



s isotrope

s anisotrope avec ou sans noeuds d: nœuds dans le gap imposée par symétrie

La symétrie du gap dépend du mécanisme d'appariement



Lee, Osheroff & Richardson (1971)

- Fermions: superfluidité BCS
- Pas de réseau + neutre: origine de l'appariement ?
- 2 phases superfluides: A et B



Interaction Van der Waals potentiel interatomique

> Interaction magnétique: He possède un spin !

- Interaction d'échange entre spin
- Le spin d'He polarise son environnement créant une interaction attractive pour un autre atome He: **paires triplet**
- Pb auto-cohérent
- Proximité d'une instabilité magnétique (He: ferro.)



Leggett (1975) sur l'attraction effective du à l'intéraction magnétique dipolaire

Just such a phenomenon can also take place in liquid <sup>3</sup>He, the difference being that in this case the polarizable medium is not distinct from the atoms which are attracted. Consider for definiteness the case of spin polarization. A

<sup>3</sup>He atom at point **r** and time *t* will produce a molecular field which in turn produces a spin polarization of the neighboring liquid. This polarization persists for a fair time before dying out (cf. Sec. II). If now at time *t'* a second <sup>3</sup>He atom comes by at point **r'**, it will be either attracted or repelled (depending on its spin) by the liquid polarization. In this way a (spin-dependent) effective interaction is generated between the two <sup>3</sup>He atoms, which is additional to the interaction (4.6).

Attention à l'effet « feedback » à la transition supra.

A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. 47, 331 (1975)



A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. 47, 331 (1975)



$$S = 1 \Longrightarrow |\uparrow \uparrow \rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \downarrow \rangle + |\downarrow \uparrow \rangle), |\downarrow \downarrow \rangle$$

3 états possibles: paramètre d'ordre vecteur **d** 



J. F. Annett, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford University Press. (2004)



Susceptibilité de spin mesurée par RMN

# Un analogue: Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>



Y. Maeno et al., Physics Today 54, 42 (2001)

Knight shift → triplet pairing [ B || ab ] Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>



Fermi surface

#### Supraconductivité non-centrosymétrique



#### Parité n'est plus un bon nombre quantique !

$$\mathcal{E}_k \neq \mathcal{E}_{-k}$$

 Couplage spin-orbite de Rashba: 2 surfaces de Fermi avec deux états de spin

plane  $k_x - k_y$ 

Mélange orbite + spin

#### CePt3Si

Bauer et al. Phys. Rev. Lett. 92, 027003 (2004)

# Supraconductivité non-centrosymétrique



 $\triangle$  FIG. 1 (color online). Crystal structure of CePt<sub>3</sub>Si. The bonds indicate the pyramidal coordination [Pt<sub>5</sub>]Si around the Si atom. Origin shifted by (0.5, 0.5, 0.8532) for convenient comparison

Supra: mélange de triplet et siniguletparent AuCu<sub>3</sub> structure.

Modèle « s+p »





# Plan

Généralités et Symétries

#### > Mécanismes d'appariement électroniques

Sondes de la supraconductivité non-conventionnelle

Supraconductivité à proximité d'ordres électronique

# Appariemment Coulombien: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>



F. Steglich et al. Phys. Rev. Lett. 43, 1892 (1979)

G. Knebel et al. Comptes rendus Physique 12, 542 (2011)

- Supraconductivité de fermions lourds provenant des électrons 4f de Ce
- Proximité d'une phase AF
- Caractère itinérant ou localisé des moments magnétiques

# **Appariemment Coulombien**

BCS: l'effet de retard de l'attraction électron-phonon permet d'éviter l'interaction répulsive Coulombienne de contact

Dans les systèmes corrélés l'effet de retard n'est pas suffisant pour éviter la répulsion Coulombienne car les électrons sont plus localisés (4f du Ce par ex.)

> Symétrie de la fonction d'onde de paire peut permettre d'éviter Coulomb de contact

#### 1965: Kohn-Luttinger (modèle de charge pur)

 Dans un métal, la présence du niveau de Fermi entraîne une oscillation à longue portée du potentiel de Coulomb: oscillation de Friedel



$$(r) = \frac{\cos 2k_F r}{r^3}$$



Local Density of States (LDOS) (Friedel Oscillation) ur certaines valeurs de r le potentiel devient attractif, une fonction de paire BCS non « s » peut profiter de ces zones attractives

### Exemple: d-wave



La partie orbitale de la fonction d'onde permet de minimiser l'interaction Coulombienne de contact

# **Appariemment Coulombien: Hubbard**



**Berk et Schireffer (1966)**; champ moyen « BCS » sur le terme en U (« à la Stoner », couplage faible)



 $\chi_0$ : susceptibilité électron libres

Berk and Schrieffer. Phys. Rev. Lett. 17, 433 (1966)

#### Appariemment et susceptibilité



Importance de la dimensionnalité / topologie de la surface de Fermi



#### **Appariemment Coulombien: Hubbard**

- Modèle de Hubbard plan carré: susceptibilité de spin diverge
- L'interaction de paire diverge aussi



# Appariemment et susceptibilité

Dynamical cluster Approximation (DCA): plans 2D

- Le couplage d'appariement suit la susceptibilité de spin
- Instabilité supra quand la température diminue



D. J. Scalapino, Rev. Mod. Phys. 84, 1383 (2012)

# **Appariemment Coulombien**

Equation du gap BCS: 
$$\Delta(k,s) = -\sum_{k'} \Gamma(k,k')b(k',s)$$
  
AT=0K:  $\Delta(k) = -\sum_{k'} \Gamma(k-k')\frac{\Delta(k')}{2E'_k}$ 

- > Si répulsif,  $\Gamma$  > 0: solution si le gap change de signe entre k et k'
- > Si  $\Gamma$  est piqué en Q alors changement de signe entre k et k+Q

si susceptibilité piqué en  $Q=(\pi,\pi)$ 



Gap d-wave

- si une seule surface de Fermi: appariement coulombien implique nœuds dans le gap
- changement de signe du gap: quasi-signature d'un appariement coulombien

#### Structure du gap et surface de Fermi

- Plusieurs surfaces de Fermi
- Appariement Coulombien « s »



s⁺-gap



Kuroki et al. Phys.Rev.Lett. 101, 087004 (2008) Mazin et al. Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (2008)

Attention: symétrie vs structure du gap !!!!

# **Appariement multi-orbital**



- Généralement appariement intra-orbital dominant
- > Anisotropie du gap due au contenu en orbital des feuillets de Fermi

#### **Appariement multi-orbital**



- Frustration des interactions d'appariement
- Complexité de la structure du gap
## Plan

Généralités et Symétries

Mécanismes d'appariement électroniques

Sondes de la supraconductivité non-conventionnelle

Supraconductivité à proximité d'ordres électronique

### Sondes de la supra non-conventionnelle

- Triplet ou singulet: susceptibilité de spin sous T<sub>c</sub>, effets de B
- Symétrie du gap: anisotropie et phase
- Détecter les fluctuations: la « colle » de l'appariement: phonons, fluctuations de spins...

Développement de nouvelles techniques depuis les années 1990 (cuprates): ARPES, jonctions tunnels, STM, spectroscopies optiques....

# Sonder la symétrie du gap

Sonder le gap permet de discriminer les différents scénario d'appariements: comment le sonder ?

• Présence de noeuds: quasiparticules de basses énergie profondeur de pénétration de London, chaleur specifique, conductivité thermique, spectroscopies optiques, RMN....

 Dépendance angulaire du gap ARPES, Raman, chaleur specifique et conductivité thermique en fonction de la direction de B, conductivité thermique directionnelle ....

Phase du gap

#### Fil conducteur: gap d des cuprates

$$E_{ec k} = \sqrt{\xi_{ec k}^2 + |\Delta_{ec k}|^2}$$

Cuprates: la « guerre » du gap (1989-1995)

Densité d'état





# Profondeur de pénétration de London



Quasiparticules normales thermiquement activées

# Profondeur de pénétration de London



> Hardy et al. (1993): premières preuves de nœuds dans le gap des cuprates

Attention à l'effet du désordre: lois de puissance à basse T

# Conductivité thermique

- Métal: contribution électronique linéaire
- Paires Cooper ne transportent pas de chaleur, contribution des quasiparticules nonappariées uniquement
- Comportements en température et en champs indiquent présence de nœuds ou pas



# Photoémission résolue en angle



$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + |\Delta_{\vec{k}}|^2}$$







Z. X. Shen et al. (1993)

$$\left|\Delta_{k}\right| = \Delta_{0} \left| \left(\cos k_{x} a - \cos k_{y} a\right) \right|$$

- Première mesure directe de l'anisotropie angulaire du gap
- > Sensible à la surface

#### Sonder la phase: résonance neutron

Facteur de cohérence de susceptibilité de spin à Q dans SC:

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\Delta(k)\Delta(k+Q)}{E(k)E(k+Q)} \right)$$

Condition de résonance:  $sgn(\Delta(k + Q)) = -sgn(\Delta(k))$ 



#### Sonder la phase: résonance neutron

#### Fermions lourds





- Universalité de la résonance neutrons dans les SC proche d'une phase AF
- > Indication forte d'un changement de signe du gap: supra non-conventionnelle

#### Sonder la phase: interférométrie SQUID

2 jonctions Josephson entre supra. s et d



#### Sonder la phase: interférométrie SQUID

Wollman et al. (1993)



Décalage de ½ quantum de flux en moyenne

# Sonder la phase: tri-cristal



#### Bosons / fluctuations responsables de l'appariement



J. Carbotte, Rev. Mod. Phys. 62, 1027 (1990)



# Plan

- Généralités et Symétries
- Mécanismes d'appariement électroniques
- Sondes de la supraconductivité non-conventionnelle
- > Supraconductivité à proximité d'ordres électroniques
  - > Diagrammes de phases de la supra. non-conventionnelle
  - > Cuprates
  - > Supraconducteurs au Fer

#### Diagrammes de phases (T, p): exemples



- supraconductivité apparaît proche d'une phase magnétique AF
- coexistence ou pas
- Importance des fluctuations critiques dans la supra.



p (GPa) Lagrammes de pnases (T, p): exemples



- supraconductivité apparaît proche d'une phase magnétique ferromagnétique
- Coexistence entre les ordres ?
- Importance des fluctuations critiques dans la supra.

#### Diagrammes de phases (T, p): exemples



#### Diagrammes de phases (T, dopage): cuprates



Х

M

- Proximité d'un phase isolante de Mott antiferromagnétique
- SC gap d du aux fluctuations AF
- Liquide de Fermi ?
- Phase pseudogap ?

## Cuprates: liquide de Fermi?



# Le pseudogap

STM (Fischer et al. 1998)

#### ARPES (Ding et al. 1998)



- > Un gap s'ouvre au dessus de  $T_c$
- > pseudogap anisotrope « d »: précurseur SC ?

# Le pseudogap







#### Scenario du pseudogap



## Un ordre caché ?





Pseudogap: poche et et pas arc de Fermi Signature d'une reconstruction électronique Ordre à Q fini

# Ordres de charge/spin

PG: nombreuses signatures d'ordre (statique ou pas): neutron (Bourges et al.), Kerr (Kapitulnik et al.), RMN (Julien et al.), RX (Ghiringelli et al, Chang et al....)



Ordre fluctuant stabilisé par un champ B

Ghiringelli et al. Science (2012)

# Supraconducteurs au Fer: diagrammes de Phase



J. Zhao et al. Nature Materials 7, 953-959 (2008)

#### Diagrammes de phase



J. Paglione et R. Greene. Nature Physics 2010

## Supraconductivité et magnétisme



Supraconductivite s<sup>+-</sup>

#### Topologie de la surface de Fermi et gap



#### Coexistence magnétisme supra.



Séparation de phase ?

<sup>75</sup>As NMR  $\underbrace{(9)}_{200}^{400} q a \ _{200}^{\prime\prime}$ 2000  $\nabla H$ 1000 c Gparamagnetic NMR cavity detuning (kHz) 500 0 SC + SDW **SDW** (s<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) 5  $1/T_1T$ 20 30 40 50 0 10 60 Temperature (K) H//ab 0.00 -0.05  $H-H_{A}(T)$ Laplace et al. PRB 80, 140501 (2009) Julien et al. EPL 87, 37001 (2009)

- Raie RMN: élargissement homogène
- ➢ Volume supra. 100%
- Coexistence atomique magnétisme supra

# Compétition magnétisme supra.



 $\succ$  Réduction du moment magnétique sous T<sub>c</sub>: compétition entres ordres électroniques

#### Dégrés de liberté structuraux / orbitaux



### Dégrés de liberté structuraux / orbitaux



- levée de dégénérescence des orbitales xz/yz
- différence d'occupation macroscopique



# Dégrés de liberté structuraux / orbitaux



X

# Supraconductivité non-conventionnel sans magnétisme



- Ordre de charge ferro-quadrupolaire
- Pas de degrés de liberté de spin

Matsubayashi et al. (2012)
## Bibliographie

J. F. Annett, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford University Press. (2004)

- A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. 47, 331 (1975)
- D. J. Scalapino, Rev. Mod. Phys. 84, 1383 (2012)

M. R. Norman, « Unconventional Superconductivity » arXiv1302.3176 (2013)