



**HAL**  
open science

# Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: MgB<sub>2</sub> et PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

Vu Hung Dao

► **To cite this version:**

Vu Hung Dao. Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: MgB<sub>2</sub> et PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00011607

**HAL Id: tel-00011607**

**<https://theses.hal.science/tel-00011607>**

Submitted on 14 Feb 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE**  
présentée par  
**DAO Vu Hung**

pour obtenir le titre de  
**Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I**  
Spécialité : **Physique**

---

**ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ÉTAT DE VORTEX  
DANS DE NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS :  
MGB<sub>2</sub> ET PROS<sub>4</sub>SB<sub>12</sub>**

---

Soutenue publiquement le 17 janvier 2006 devant le jury :

Pr Frank HEKKING	Univ. Joseph Fourier, LPMMC, Grenoble	Président
Pr Alexandre BUZDIN	Univ. Bordeaux I, CPMOH	Rapporteur
Pr Igor LUK'YANCHUK	Univ. de Picardie, LPMC, Amiens	Rapporteur
Dr Jean-Pascal BRISON	CNRS/CRTBT, Grenoble	Examineur
Pr Vladimir MINEEV	CEA/DRFMC/SPSMS, Grenoble	Directeur de thèse
Dr Mike ZHITOMIRSKY	CEA/DRFMC/SPSMS, Grenoble	Directeur de thèse

**Commissariat à l'Energie Atomique**  
Service de **Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité**



## Résumé

Comme illustré par le présent travail de thèse, les anisotropies de la fonction de gap et du cristal se combinent pour influencer les propriétés supraconductrices sous champ magnétique. Afin d'étudier l'état mixte du nouveau supraconducteur multibande  $\text{MgB}_2$ , nous dérivons d'abord la fonctionnelle de Ginzburg-Landau pour un supraconducteur à deux gaps à partir d'un modèle BCS de couplage faible. L'interaction entre les deux condensats est alors décrite par un unique couplage de type Josephson. La théorie à deux gaps permet ensuite d'expliquer la courbure et l'anisotropie du deuxième champ critique, ainsi que le changement d'orientation de  $30^\circ$  du réseau de vortex, observé lorsque le champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe  $\hat{c}$  est augmenté. Par ailleurs, nous nous intéressons à la géométrie du réseau de vortex dans le fermion lourd supraconducteur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . La prise en compte des corrections non-locales, pour un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique avec un gap de symétrie  $s$ , permet d'expliquer la déformation observée du réseau par la symétrie cristalline du composé. Les résultats *ab initio* sur les structures de bandes confirment quantitativement notre analyse.

**Mots clés :** Réseau de vortex, deuxième champ critique, théorie de Ginzburg-Landau, corrections non-locales,  $\text{MgB}_2$ , supraconductivité multibande/multigap,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , symétrie  $T_h$ -tétraédrique.

## Abstract

As illustrated by the present thesis work, gap function anisotropy and crystal anisotropy are combined when influencing superconducting properties under a magnetic field. In order to study the mixed state of the recently discovered multiband superconductor  $\text{MgB}_2$ , we first derive the Ginzburg-Landau functional for a two-gap superconductor from a weak coupling BCS model. The interaction between the two condensates is then described by a unique Josephson-type coupling. The two-gap theory then enables to explain the curvature and the anisotropy of the upper critical field, as well as the  $30^\circ$ -change of orientation for the vortex lattice which is observed when increasing the strength of the magnetic field applied along the  $\hat{c}$ -axis. Besides, we investigate the vortex lattice geometry in the superconducting heavy fermion  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . When taking into account non local corrections for an  $s$ -wave  $T_h$ -tetrahedral superconductor, we can explain the observed deformation of the lattice by the crystal symmetry of the compound. Ab initio results of the band structures confirm quantitatively our analysis.

**Keywords :** Vortex lattice, upper critical field, Ginzburg-Landau theory, non local corrections,  $\text{MgB}_2$ , multiband/multigap superconductivity,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $T_h$ -tetrahedral symmetry.



# Remerciements

Je suis d'abord honoré et reconnaissant que les professeurs Alexandre Buzdin et Igor Luk'yanchuk aient accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi le professeur Frank Hekking et Jean-Pascal Brison pour avoir activement participé au jury.

J'exprime ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Mike Zhitomirsky et Vladimir Mineev, pour avoir éclairé de leurs grandes connaissances scientifiques et de leurs expériences mes trois années de thèse. Je les remercie aussi de leur patience, de leur disponibilité, et de leurs critiques constructives.

Mon travail de thèse a été financé par une allocation couplée attribuée par l'École Normale Supérieure Lyon et le Ministère de la Recherche. Il s'est déroulé à Grenoble, au Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité du Commissariat à l'Énergie Atomique. Merci aux directeurs successifs, Jacques Flouquet, Louis Jansen et Jean-Pierre Sanchez, de m'avoir accueilli dans le laboratoire. Je remercie particulièrement Louis Jansen qui a occupé ce poste durant la majeure partie de ma thèse, et qui a toujours manifesté un intérêt bienveillant pour mon travail. Enfin, je souhaiterais exprimer ma gratitude à Marielle Perrier qui accompli formidablement son rôle de secrétaire du service.

Je suis reconnaissant au professeur Hisatomo Harima de nous avoir gracieusement communiqué les résultats de ses calculs de structures de bandes sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Je remercie aussi les professeurs F. Bouquet et P. Samuely pour nous avoir fourni leurs données expérimentales sur  $\text{MgB}_2$ .

J'ai bénéficié d'enrichissantes discussions, d'ordre scientifique ou d'ordre plus personnel, avec de nombreux membres du service. Un grand merci à Mireille Lavagna, Stephan Roche, Jacques Schweizer, Jacques Villain, Michel Bonnet, Frédéric Bourdarot, Manuel Houzet, Andrew Huxley, et Koichi Isawa. J'ai aussi fortement apprécié l'ambiance amicale et stimulante qui régnait parmi les étudiants du groupe théorie. Je salue donc chaleureusement Pavel, Thierry, Damien, François et Kavita, et leur souhaite bonne chance pour la suite de leurs carrières.

Merci à mes amis, qui souvent ont été des compagnons doctorants, et notamment à mes colocataires Julien et Nathanaël, grands amateurs de physique et de randonnées en montagne (avec ou sans neige), formidables pourvoyeurs de désordre et de polaires au parfum de renard.

Enfin j'ai une pensée particulière pour mes frères, ma soeur et mes parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu. Ces derniers m'ont appris la valeur du travail et du savoir, ce dont je leur en suis chaleureusement reconnaissant.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Introduction à la supraconductivité</b>	<b>13</b>
1.1 Propriétés fondamentales	14
1.1.1 Conduction parfaite	14
1.1.2 Diamagnétisme parfait : deux types de supraconducteur	15
1.1.3 Un peu de thermodynamique	17
1.1.4 Théories phénoménologiques de l'électrodynamique	18
1.1.5 Description microscopique de l'état condensé	20
1.2 Théorie de Ginzburg-Landau	22
1.2.1 La fonctionnelle et les équations de Ginzburg-Landau	22
1.2.2 Les grandeurs caractéristiques	25
1.2.3 L'état mixte des supraconducteurs de type II	27
1.2.4 Limites de validité de la théorie	30
1.2.5 Anisotropie et corrections non-locales	31
<b>2 Description microscopique de la supraconductivité multigap dans MgB<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
2.1 Le nouveau supraconducteur MgB <sub>2</sub>	35
2.1.1 Un supraconducteur conventionnel d'un autre genre	35
2.1.2 Cristal, bandes électroniques, et spectre de phonons	38
2.1.3 Supraconductivité à deux gaps	42
2.2 Modèle BCS effectif à deux bandes	44
2.2.1 Hamiltonien BCS à deux bandes	44
2.2.2 Thermodynamique à champ magnétique nul	49
2.2.3 Dérivation de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau à deux gaps	55
2.3 Conclusion	56
<b>3 Plusieurs propriétés supraconductrices de MgB<sub>2</sub> sous champ magnétique</b>	<b>57</b>
3.1 Théorie de Ginzburg-Landau, deuxième champ critique, vortex isolé et rotation du réseau de vortex	57
ARTICLE : Ginzburg-Landau theory of vortices in a multi-gap superconductor	57
3.1.1 Introduction	58
3.1.2 Two-band BCS model	59



---

3.1.3	Ginzburg-Landau functional . . . . .	62
3.1.4	Two-gap Ginzburg-Landau theory . . . . .	64
3.1.5	Orientation of vortex lattice . . . . .	70
3.1.6	Conclusions . . . . .	75
3.1.7	Appendix : Anisotropy in $\sigma$ -bands . . . . .	76
3.2	Anisotropie de $H_{c2}$ dans le régime de Ginzburg-Landau . . . . .	76
	ARTICLE : Anisotropy of the upper critical field in $\text{MgB}_2$ : the two-gap Ginzburg-Landau theory . . . . .	76
3.2.1	Introduction . . . . .	77
3.2.2	Upward curvature of $H_{c2}^{ab}(T)$ . . . . .	78
3.2.3	Angular dependence of out-of-plane $H_{c2}$ . . . . .	83
3.2.4	In-plane modulation of $H_{c2}$ . . . . .	84
3.2.5	Conclusions . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Réseau de vortex d'un supraconducteur à cristal <math>T_h</math>-tétraédrique</b>	<b>89</b>
4.1	Le fermion lourd supraconducteur $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	89
4.2	Fonctionnelle GL pour un supraconducteur $T_h$ -tétraédrique . . . . .	92
4.3	Réseau de vortex près de $H_{c2}$ . . . . .	94
4.4	Diagramme de phase général . . . . .	98
4.5	Application à $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . . . . .	103
4.6	Conclusion . . . . .	104
	<b>Conclusion générale</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Dérivation de la fonctionnelle GL non-locale avec un gap de symétrie <math>s</math></b>	<b>111</b>
A.1	Modèle microscopique BCS . . . . .	111
A.2	Développement du potentiel grand canonique en puissances du gap . . . . .	112
A.3	Termes en $\Delta^2$ avec les corrections non-locales . . . . .	113
A.4	Terme en $\Delta^4$ . . . . .	116
A.5	Expression de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau . . . . .	117
<b>B</b>	<b>Quantification du fluxoïde</b>	<b>119</b>

# Introduction

La supraconductivité est un phénomène surprenant, non seulement du point de vue scientifique, mais aussi du point de vue historique. Elle se manifeste par la disparition à basse température de toute résistance au passage d'un courant électrique constant. L'absence de dissipation qui la caractérise, doit être ce qui se rapproche le plus de la concrétisation du vieux rêve de mouvement perpétuel. Depuis sa découverte par H. Kamerlingh Onnes en 1911, cette propriété n'a cessé de susciter un vif intérêt pour ses applications technologiques : le transport de courant sans perte sur de grandes distances, le stockage quasi-éternel de l'énergie, la génération de puissants champs magnétiques, la lévitation, l'isolation électromagnétique et thermique, les appareils de détection ultra-sensibles (mesure de quantum de flux magnétique, de photon unique...), et tout récemment, une possible réalisation de l'ordinateur quantique. Mais c'est aussi et surtout pour la compréhension plus profonde du monde physique, apportée par les travaux menés en rapport avec elle, qu'elle continue à être un des domaines majeurs de la matière condensée. Son étude nécessite en particulier l'emploi de la mécanique quantique et de la physique statistique des systèmes fortement corrélés. Elle est continûment et intimement liée au développement de nouvelles techniques expérimentales et d'originales approches théoriques. En témoignent les nombreux prix Nobel qui sont venus honorer les découvertes liées à la supraconductivité : (1913) H. Kamerlingh Onnes pour la liquéfaction de l'hélium, (1972) John Bardeen, Leon N. Cooper et J. Robert Schrieffer pour leur développement de la théorie microscopique BCS, (1973) Ivar Giaever pour ses expériences de conduction tunnel dans les supraconducteurs, (1987) J. Georg Bednorz et Alexander Müller pour leur découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique  $T_c$ , (2003) Vitaly Ginzburg pour la théorie de Ginzburg-Landau, Alexei Abrikosov pour son explication théorique de la supraconductivité de type II, et Anthony Leggett pour sa contribution dans la théorie de la superfluidité.

Il s'est écoulé presque un demi-siècle entre le moment de sa découverte et le développement d'une théorie microscopique qui puisse expliquer ce phénomène de nature quantique se manifestant pourtant à l'échelle macroscopique. Le modèle proposé repose sur une attraction effective indirecte entre les électrons, qui peut être due à l'interaction de ces derniers avec les vibrations du réseau cristallin (nommées phonons). Baptisée théorie BCS (d'après les initiales de ses auteurs), elle décrit la supraconductivité comme une sorte de condensation de Bose-Einstein des paires d'électrons, qui engendre un gap dans le spectre en énergie des excitations élémentaires. Il a aussi fallu presque 80 années pour que le seuil limite de 30 K pour la température critique soit dépassé avec la découverte des cu-

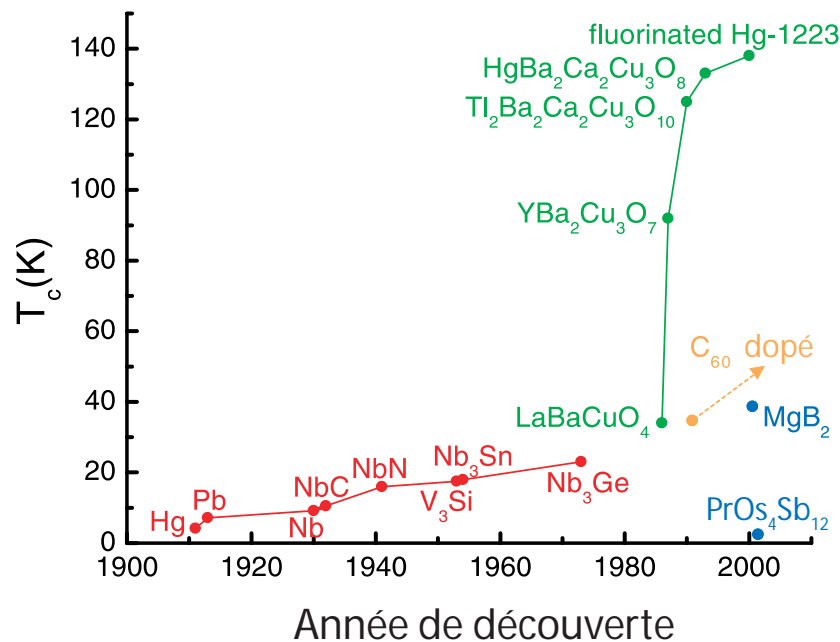


FIG. 1 – Température critique  $T_c$  en fonction de l'année de découverte de plusieurs supraconducteurs [1] : (rouge) supraconducteurs classiques à basse  $T_c$ , (vert) cuprates, (orange) fullerènes dopés, (bleu)  $\text{MgB}_2$  et  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

prates supraconducteurs par Berdnorz et Müller, alors qu'à peine un dizaine d'années par la suite a suffi pour porter le record à 138 K. L'histoire de la supraconductivité est donc semée de surprises. La dernière en date est sans doute l'explosion de nouvelles classes de supraconducteurs (fermions lourds, cuprates à haute  $T_c$ , nanotubes, fullerènes, supraconducteurs magnétiques) qui pourraient présenter des nouveaux mécanismes d'appariement d'électrons, autres que celui issu des échanges de phonons. Parmi ceux-ci, deux composés ont été étudiés durant ma thèse :  $\text{MgB}_2$  et  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Notre travail s'est porté sur leurs propriétés supraconductrices sous champ magnétique. En particulier, nous avons appliqué la théorie de Ginzburg-Landau pour l'investigation de l'état mixte des supraconducteurs en question. Dans cette phase, le champ magnétique pénètre l'échantillon sous forme de tubes de flux, aussi appelés vortex, qui s'organisent en réseau. Les anisotropies des propriétés magnétiques traduisent à la fois l'anisotropie du potentiel d'interaction entre électrons, et à la fois celle du cristal. Leur étude permet donc de remonter indirectement aux propriétés des mécanismes d'appariement.

Le mémoire est organisé en quatre chapitres :

**Chapitre 1** Le premier chapitre introduit les connaissances de base sur la supraconductivité et s'adresse à une large public. Il a pour but de présenter les phénomènes fondamentaux, les concepts et la terminologie nécessaires à la compréhension de la suite du mémoire. La seconde partie du chapitre est consacrée à la théorie de Ginzburg-Landau et à la description de l'état mixte, essentiellement pour la supraconductivité conventionnelle dans les matériaux isotropes, de sorte à mettre en relief les anomalies

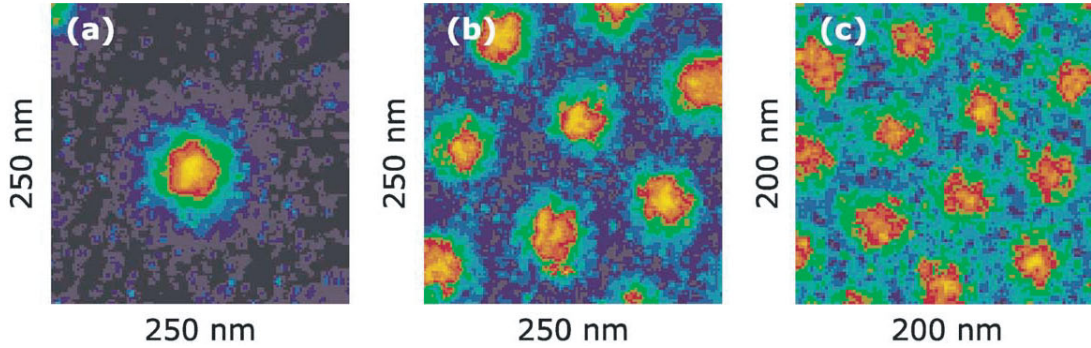


FIG. 2 – Images de vortex dans  $\text{MgB}_2$  obtenues par spectroscopie tunnel à balayage à 2 K sous respectivement (a) 0.05, (b) 0.2 et (c) 0.5 T. La distribution de la conductance est représentée au moyen de la couleur (l'échelle de couleur est différente pour chaque image) [2].

observées dans la physique des nouveaux supraconducteurs  $\text{MgB}_2$  et  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

**Chapitre 2** Les données expérimentales sur  $\text{MgB}_2$  sont présentées et mettent en évidence sa supraconductivité multibande issue de l'interaction électron-phonon. Les travaux basés sur la théorie de Migdal-Eliashberg parviennent à expliquer sa haute température critique  $T_c = 39$  K et montrent l'existence de deux gaps distincts dans les bandes  $\sigma$  et  $\pi$ . Pour parvenir à la description de ses propriétés sous champ magnétique, nous considérons d'abord un modèle effectif BCS à deux bandes, où plusieurs des propriétés supraconductrices possèdent des anomalies par rapport aux résultats standard de la théorie isotrope. La chaleur spécifique montre notamment une dépendance thermique inhabituelle en dessous de  $T_c$ . Ensuite, à partir du modèle microscopique adapté à  $\text{MgB}_2$ , nous dérivons la fonctionnelle de Ginzburg-Landau non-locale à deux gaps.

**Chapitre 3** Ce chapitre est composé de deux articles publiés dans des journaux de langue anglaise. Avec le formalisme de Ginzburg-Landau, nous étudions plusieurs propriétés de  $\text{MgB}_2$  sous champ magnétique qui mettent en lumière sa supraconductivité multigap. Le premier article traite de la courbure de la dépendance thermique du deuxième champ critique  $H_{c2}(T)$ , de la rotation de  $30^\circ$  du réseau de vortex accompagnant la variation d'amplitude du champ magnétique appliqué, et de la taille du coeur d'un vortex isolé. Dans le second article, nous approfondissons l'étude de la dépendance angulaire de  $H_{c2}$  et observons l'influence de la compétition entre les différentes anisotropies intrinsèques à chaque bande. Nous en profitons aussi pour estimer le domaine de validité de la théorie de Ginzburg-Landau à deux gaps.

**Chapitre 4** Les données expérimentales sur la symétrie du potentiel d'appariement dans le fermion lourd  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  sont présentées. Cette dernière est actuellement le

sujet d'une controverse. L'étude de la géométrie du réseau de vortex dans ce composé peut alors apporter un éclaircissement. Pour cela, nous dérivons l'expression non-locale de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau pour un supraconducteur avec un appariement de symétrie  $s$  et dont le groupe de symétries du point cristallin est le groupe tétraédrique  $T_h$ . La forme et l'orientation du réseau de vortex sont ensuite obtenues au voisinage du deuxième champ critique. Le diagramme de phase, qui contient des transitions entre des réseaux à cellule isocèle et rectangulaire, est construit dans l'espace des paramètres de la fonctionnelle. La théorie développée peut expliquer la géométrie inhabituellement stable observée dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  par diffusion de neutrons. Cette affirmation est supportée quantitativement par l'analyse des calculs de structure des bandes appropriées.

**Notations et conventions d'unités :** Dans le mémoire, nous adoptons le système gaussien d'unités électromagnétiques. La charge de l'électron est notée  $e < 0$ .

# Chapitre 1

## Introduction à la supraconductivité

*Ce premier chapitre s'adresse à une large public. Il introduit les connaissances de base sur la supraconductivité. Il a pour but de présenter les phénomènes, les concepts et la terminologie nécessaires à la compréhension de la suite du mémoire, dans laquelle nous étudierons principalement les propriétés sous champ magnétique des supraconducteurs de type II avec le formalisme de la théorie de Ginzburg-Landau. La première partie du chapitre traite des phénomènes fondamentaux décrivant la supraconductivité ainsi que des grandes lignes des théories s'y rapportant. Sa seconde partie se concentre sur la théorie de Ginzburg-Landau et la description de l'état mixte. Les résultats présentés concernent essentiellement la supraconductivité conventionnelle dans les matériaux isotropes, de sorte à mettre en relief les anomalies observées dans la physique du supraconducteur multigap  $\text{MgB}_2$  et du supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , qui ont été découverts ces dernières années.*

*Un exposé plus vaste et détaillé de la supraconductivité peut être trouvé par exemple dans les livres*

- *Theory of Superconductivity*, de Schrieffer [3]
- *Superconductivity of Metals and Alloys*, de De Gennes [4]
- *Introduction to Superconductivity*, de Tinkham [5]

*qui sont des classiques, ainsi que la collection plus récente de monographies*

- *The Physics of Superconductors*, éditée par Bennemann et Ketterson [6]

*et les traités plus spécialisés*

- *Introduction to Unconventional Superconductivity*, de Mineev et Samokhin [7]
- *Type II superconductivity*, de Saint-James, Sarma et Thomas [8]
- *Anisotropy effects in superconductors*, édité par Weber [9]

*qui constituent la source des informations présentées dans ce chapitre d'introduction.*

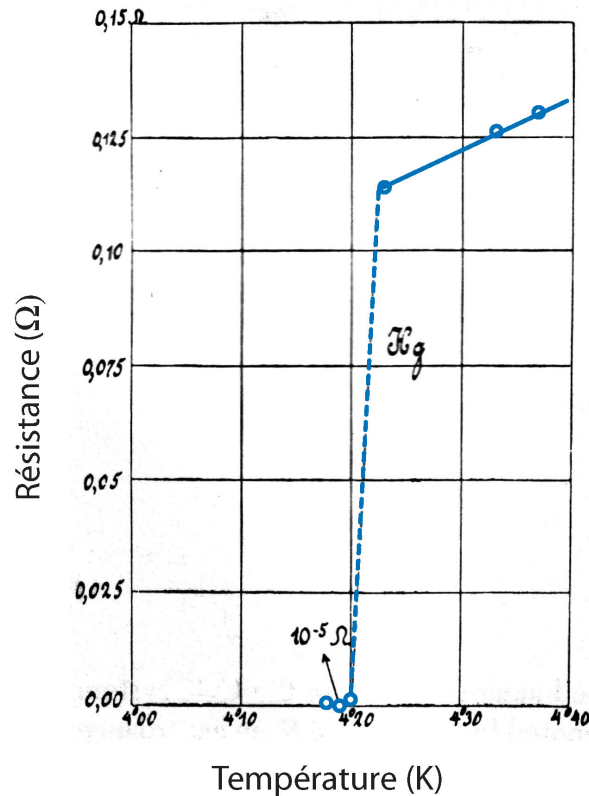


FIG. 1.1 – Courbe de résistance d’un échantillon de mercure en fonction de la température, extraite de l’article historique de H. Kamerlingh Onnes marquant la découverte de la supraconductivité [10]

## 1.1 Propriétés fondamentales

### 1.1.1 Conduction parfaite

Depuis sa découverte en 1911 par H. Kamerling Onnes à Leiden[10], la supraconductivité demeure un domaine majeur de la physique de l’état solide, dont l’histoire est continûment jalonnée de surprises. Ce phénomène étonnant est d’origine quantique. Il est caractérisé par l’absence à basse température de résistance au passage d’un courant électrique continu : il se produit une chute brutale à zéro de la résistivité quand l’échantillon est refroidi en dessous d’une température critique  $T_c$  dépendant du matériau. Grâce à la technique de liquéfaction de l’hélium qu’il avait mise au point en 1908, le chercheur néerlandais étudiait à l’époque les propriétés électriques du mercure à basse température : il découvrit que sa résistance disparaissait quand il était refroidi à environs 4K. Depuis on a observé ce phénomène dans plusieurs centaines de matériaux différents allant de métaux purs à des alliages, des composés organiques et même des semi-conducteurs fortement dopés. La conséquence immédiate de cette conduction parfaite est l’existence de courants permanents. On a ob-

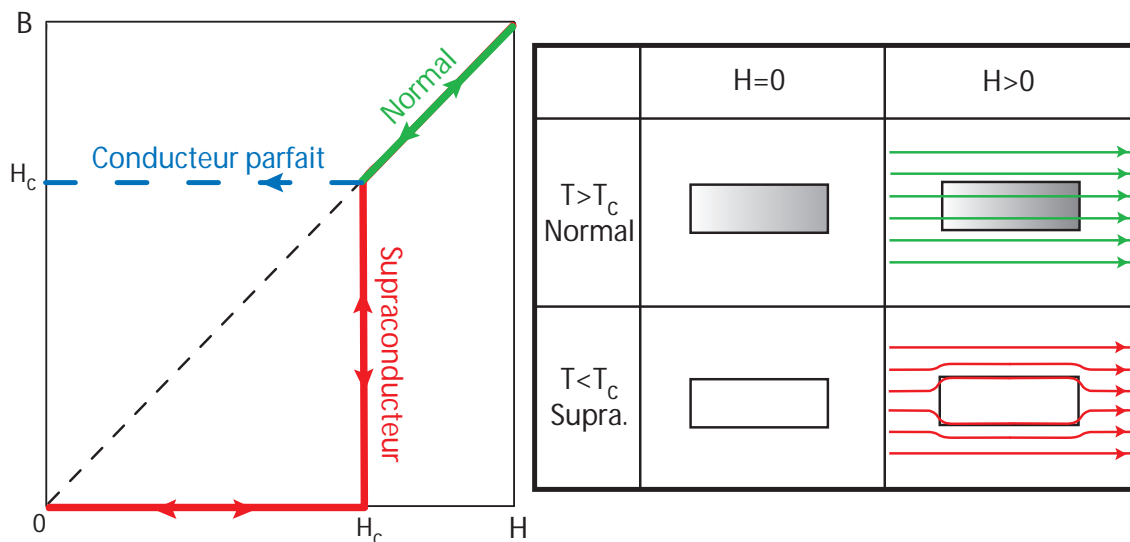


FIG. 1.2 – Effet Meissner : (gauche) variation de l'induction magnétique, (droite) distribution des lignes de champ magnétique.

servé des courants enfermés dans un anneau supraconducteur circuler sans dissipation sur une période de plusieurs années. En mesurant précisément par résonance nucléaire une possible baisse du champ magnétique créé, on estime que ce temps excède  $10^5$  années. Ces travaux fixent une limite supérieure à la résistivité dans le supraconducteur qui est de  $10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$  [11]. Récemment une expérience a apporté une preuve directe de la résistivité nulle [12], en s'affranchissant de l'incertitude sur la mesure de petite résistance. Elle se base sur le partage d'un courant d'intensité fixe entre deux fils de NbTi mis en parallèle et de longueurs différentes  $l_A \ll l_B$ . Au-dessus de la température critique, le rapport des intensités circulant dans chaque branche est égal à l'inverse du rapport des résistances des fils, et donc à l'inverse du rapport des longueurs :  $i_B/i_A = l_A/l_B \ll 1$ . En revanche, en dessous de  $T_c$ , les deux fils sont conducteurs parfaits, et par conséquent, le courant est le même dans les deux :  $i_A = i_B$ . Si la résistivité avait été non nulle, aussi petite eut elle été, le rapport serait resté  $i_B/i_A = l_A/l_B$ . Mais c'est bien  $i_A = i_B$  qui a été mesurée, confirmant la conduction parfaite dans le supraconducteur.

### 1.1.2 Diamagnétisme parfait : deux types de supraconducteur

La supraconductivité est cependant bien plus qu'un état de résistance nulle. En 1933, Meissner et Ochsenfeld ont découvert que ce phénomène est aussi caractérisé par un diamagnétisme parfait, appelé effet Meissner [13]. Non seulement, le champ magnétique ne peut pénétrer à l'intérieur du supraconducteur (ce qui peut être expliqué par la conductivité infinie) mais en plus le champ, initialement présent dans le conducteur à l'état normal, est expulsé quand ce dernier est refroidi en dessous de  $T_c$ . Cette expulsion ne peut être due à la conductivité parfaite car cette dernière tendrait plutôt à piéger le flux dans le conducteur.



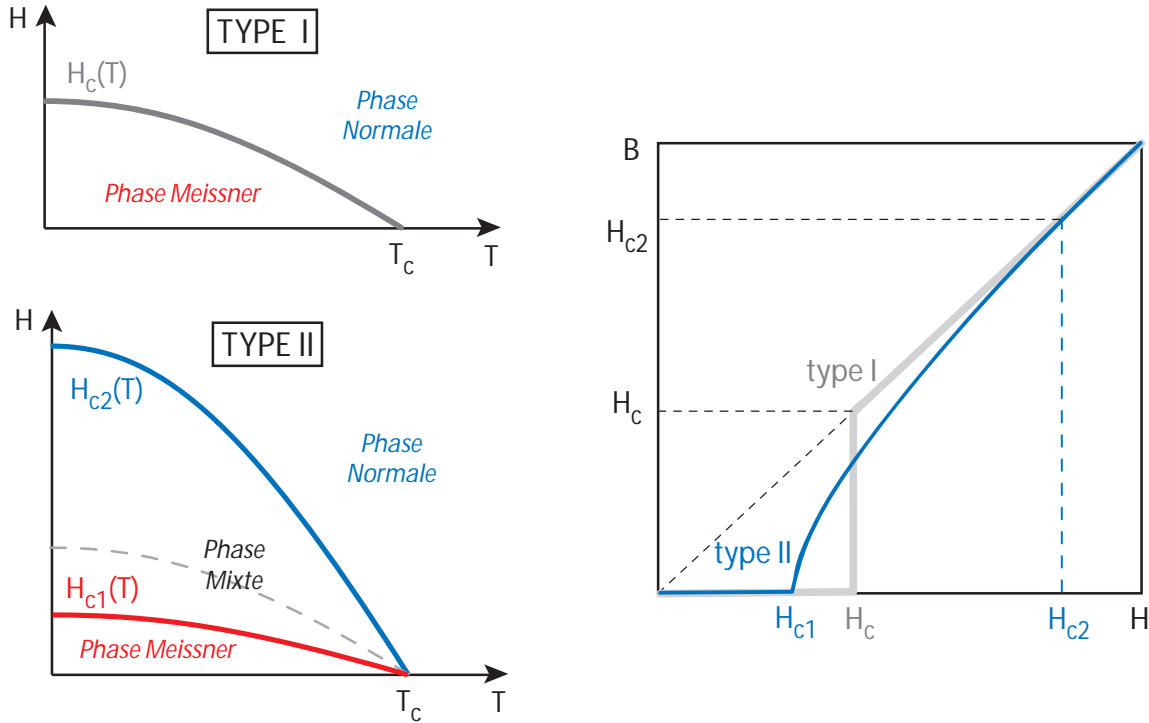


FIG. 1.3 – Deux types de supraconducteurs : (gauche) diagrammes de phase  $H$ - $T$  et (droite) induction  $B$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ .

L'induction magnétique  $B$  présente dans l'échantillon ne dépend pas de l'historique de ce dernier et l'effet Meissner est réversible. Cela prouve que la supraconductivité est un état thermodynamique stable.

Quant l'échantillon est dans la phase Meissner, le champ magnétique appliqué donne naissance à des courants permanents dans le matériau qui l'écrantent en retour. L'augmentation d'énergie cinétique engendrée défavorise la supraconductivité et il existe donc un champ thermodynamique critique  $H_c$  au-delà duquel l'échantillon devient normal. On trouve expérimentalement que la courbe  $H_c(T)$  décrit à peu près une parabole :

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

La densité critique de courant associée est simplement celle qui produit le champ critique  $H_c(T)$  à la surface (critère de Silbee [14]). Il y a donc trois façons de détruire la supraconductivité en régime permanent : on peut augmenter soit la température, soit le champ magnétique, soit le courant électrique.

On peut classer les supraconducteurs en deux catégories suivant leur réponse au champ magnétique (nous ignorons d'éventuelles effets de démagnétisation liés à la géométrie de l'échantillon et considérons ce dernier en forme de long ellipsoïde dont l'axe est parallèle au champ magnétique appliqué). Ceux du type I se comportent selon la précédente des-

cription. Parmi eux se trouvent la plupart des métaux simples qui constituent les premiers supraconducteurs étudiés. Par contre, la quasi-totalité des supraconducteurs découverts par la suite font partie du type II. Pour eux, il existe une seconde phase supraconductrice qui sépare la phase Meissner de la phase normale dans le diagramme  $H$ - $T$ . Dans cet état appelé mixte ou de Shubnikov [15], l'expulsion du champ n'est que partielle. De ce fait, les supraconducteurs de type II supportent des champs magnétiques plus élevés que ceux du premier type, et sont ceux employés dans la fabrication des puissantes bobines électroaimants pouvant générer plusieurs Teslas. Les premier et deuxième champs critiques qui séparent respectivement la phase Meissner de la phase mixte, et la phase mixte de la phase normale, sont désignés par  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ .

### 1.1.3 Un peu de thermodynamique

Appelons  $f_{n0}$  et  $f_{s0}$  les densités d'énergies libres à champ nul associées respectivement à l'état normal et à l'état supraconducteur. La baisse d'énergie  $f_{n0}(T) - f_{s0}(T)$ , accompagnant le passage dans l'état supraconducteur, peut être reliée au champ critique  $H_c(T)$ . En toute rigueur, la présente discussion n'est valable que pour un supraconducteur de type I. Pour le type II, la relation trouvée sert plutôt de définition pour le champ thermodynamique  $H_c$ . Quand le champ magnétique extérieur  $H$  est généré par des bobines solénoïdes, le potentiel thermodynamique est donné par l'énergie libre de Gibbs

$$g(H, T) = f_0(T) + \frac{B^2}{8\pi} - \frac{\mathbf{B}\mathbf{H}}{4\pi} \quad (1.2)$$

Dans l'état supraconducteur,  $B = 0$  pour  $H < H_c$  (en négligeant les effets de surface) donc

$$g_s(H, T) = f_{s0}(T) \quad (1.3)$$

Dans l'état normal,  $B = H$  et

$$g_n(H, T) = f_{n0} - \frac{H^2}{8\pi} \quad (1.4)$$

Lorsque  $H = H_c(T)$ , les deux potentiels sont égaux d'où la relation désirée

$$f_{n0}(T) - f_{s0}(T) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \quad (1.5)$$

A  $T = 0$ , la différence  $(f_{n0}(0) - f_{s0}(0)) = H_c^2(0)/8\pi$  est appelée énergie de condensation. Nous verrons en effet qu'elle correspond à une sorte de condensation des électrons du voisinage de la surface de Fermi (seule une fraction des électrons, de l'ordre de  $k_B T_c / E_F \sim 10^{-3}$  où  $E_F$  est l'énergie de Fermi, a son énergie modifiée dans la condensation).

La densité d'entropie étant  $s = -(\partial g / \partial g)_H$ , la chaleur latente par unité de volume est

$$q = T(s_s - s_n) = \frac{T}{4\pi} H_c \frac{H_c}{dT} \quad (1.6)$$

Comme  $dH_c/dT < 0$ , la chaleur  $q$  est négative, c'est à dire que l'échantillon libère de l'énergie lors de la transition de phase de l'état normal à l'état supraconducteur. Par contre, il n'y a pas de chaleur latente lors de la transition en champ nul car  $H_c = 0$  et  $dH_c/dT \neq 0$  à  $T = T_c$ . Cette dernière est du deuxième ordre et il existe une discontinuité dans la chaleur spécifique :

$$c_n - c_s = T \left[ \frac{\partial^2 g_s}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 g_n}{\partial T^2} \right]_H = -\frac{T}{8\pi} \frac{d^2(H_c^2)}{dT^2}. \quad (1.7)$$

Contrairement au type I, la transition de phase du deuxième ordre n'a pas lieu qu'à  $(H, T) = (0, T_c)$  mais tout le long de  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$  pour les supraconducteurs de type II.

### 1.1.4 Théories phénoménologiques de l'électrodynamique

#### Théorie de London

La première théorie décrivant les deux propriétés fondamentales, conduction et diamagnétisme parfaits, fut proposée en 1935 par les frères F. et H. London [16]. Elle est basée sur deux équations phénoménologiques qui gouvernent les champs locaux électrique  $\mathbf{e}$  et magnétique  $\mathbf{b}$ , et les relient au courant supraconducteur  $\mathbf{j}_s$

$$\mathbf{e} = \frac{\partial(\Lambda \mathbf{j}_s)}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{b} = -c \nabla \times (\Lambda \mathbf{j}_s) \quad (1.9)$$

où

$$\Lambda = \frac{4\pi \lambda_L^2}{c^2} = \frac{m_e}{n_s e^2} \quad (1.10)$$

est un paramètre phénoménologique contenant la densité  $n_s$  d'électrons supraconducteurs. Cette dernière est supposée croître continûment de 0 quand  $T = T_c$  jusqu'à environs la densité normale d'électrons de conduction  $n_e$  pour  $T \ll T_c$ . Pour un métal isotrope,  $n_e = 2m_e v_F^2 N(0)/3$  de sorte que la longueur de pénétration à  $T = 0$  est donnée par

$$\lambda_L(0) = \sqrt{\frac{3c^2}{8\pi N(0)v_F^2 e^2}} \quad (1.11)$$

où  $v_F$  est la vitesse de Fermi,  $m_e$  la masse de l'électron, et

$$N(0) = \frac{m_e^2 v_F}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (1.12)$$

est la densité d'états par spin au niveau de Fermi. La première équation donne la conduction parfaite tandis que la seconde, combinée avec l'équation de Maxwell  $\nabla \times \mathbf{b} = 4\pi \mathbf{j}/c$ , conduit à

$$\nabla^2 \mathbf{b} = \frac{\mathbf{b}}{\lambda_L^2} \quad (1.13)$$

qui implique que le champ magnétique extérieur est écranté à l'intérieur de l'échantillon au delà d'une longueur de pénétration  $\lambda_L$  (allant typiquement de la centaine à plusieurs milliers d'Angströms), c'est à dire l'effet Meissner. La théorie de London, ainsi que son extension non-locale due à Pippard [17], ne décrit pas les variations de la densité  $n_s$  et par conséquent est limitée au bas champ magnétique.

### Théorie de Ginzburg-Landau

Proposé en 1950 [18], sept ans avant la théorie BCS, ce formalisme est basé sur une remarquable intuition physique. Ginzburg et Landau (GL) introduisirent une pseudo fonction d'onde complexe  $\Psi(\mathbf{r})$  pour décrire la thermodynamique du condensat d'électrons supraconducteurs. Dans l'esprit de la théorie des transitions de phase du deuxième ordre de Landau, elle constitue le paramètre d'ordre du développement en puissances de l'énergie libre. Sa norme est reliée à la densité  $n_s$  par

$$n_s(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.14)$$

et le courant supraconducteur est donné par

$$\mathbf{j}_s = \frac{e^* \hbar}{i2m^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (1.15)$$

où  $e^*$  est la charge effective et  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge. Nous n'entrons pas ici dans les détails de la théorie puisque la deuxième partie du chapitre lui est entièrement consacrée. Nous notons juste que non seulement la théorie GL se réduit à la théorie de London dans le domaine de validité de cette dernière, mais qu'en plus elle permet de traiter de problèmes au-delà, tels la supraconductivité à haut champ magnétique ou les inhomogénéités de  $n_s$ . Comme elle est de nature phénoménologique, il a fallu attendre que Gor'kov montre en 1959 qu'elle est la limite exacte près de  $T_c$  de la théorie microscopique BCS [19], pour qu'elle soit considérée dans toute son importance en Occident. Ses équations sont en effet beaucoup plus simples à résoudre que les équations microscopiques, et elle constitue un élégant formalisme adapté à l'étude de l'électrodynamique des supraconducteurs. Elle introduit naturellement deux grandeurs qui sont la longueur de cohérence  $\xi(T)$  et la longueur de pénétration  $\lambda(T)$ , caractérisant respectivement les distances de variation de  $\Psi(\mathbf{r})$  et du potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Ces longueurs varient comme  $(1 - T/T_c)^{-1/2}$  près de  $T_c$  et leur rapport

$$\kappa = \lambda(T)/\xi(T) \quad (1.16)$$

est indépendant de la température. Il est donc caractéristique du matériau et constitue un critère pour différencier les deux types de supraconducteurs. En effet, Abrikosov a montré en 1957 que  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  pour ceux de type I, tandis que  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  pour ceux de type II [20]. Toujours avec la théorie GL, il a aussi prédit que dans l'état mixte, le champ magnétique pénètre le supraconducteur sous la forme de tubes microscopiques dont le coeur est normal, chaque tube transportant un quantum de flux

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2|e|} = 2.07 \times 10^{-7} \text{G.cm}^2 \quad (1.17)$$

( $h$  est la constante de Planck), et que ces tubes s'organisent pour former un réseau. Ses conclusions ont été confirmées expérimentalement plusieurs années après par diffusion de neutrons en 1964 [21] et par la technique de décoration en 1967 [22].

### 1.1.5 Description microscopique de l'état condensé

Développée en 1957, la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer [23] (BCS) décrit d'un point de vue microscopique la supraconductivité dans les composés métalliques usuels. Elle repose sur une attraction effective entre les électrons de conduction qui les incite à s'apparier en états liés (paires de Cooper), et qui déstabilise ainsi l'état normal formé par la mer de Fermi (dans lequel les excitations élémentaires se comportent comme des quasi-particules presque indépendantes). L'état fondamental du système électronique est alors donné approximativement par la solution BCS où toutes les paires d'électrons se condensent sur un unique état  $\psi(x_1, x_2)$ , c'est à dire une sorte de condensation de Bose-Einstein des paires de Cooper. La taille de ces paires est appelée la longueur de cohérence  $\xi_0$ , qui est de l'ordre de

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}. \quad (1.18)$$

Cette distance va de la dizaine d'Angströms à plusieurs milliers suivant le matériau. Cela veut dire que les paires ne sont pas isolées les une des autres. A  $T = 0$ , il y a environ  $10^6$  paires dans une sphère de rayon  $\xi_0 \approx 100 \text{ \AA}$ . Elles s'interpénètrent donc fortement, confirmant que la supraconductivité est un phénomène quantique collectif.

Dans sa formulation originelle, l'attraction est le résultat indirect de l'interaction des électrons avec les vibrations du réseau cristallin (phonons), comme suggéré par l'effet isotope [24]. Elle ne supprime la répulsion coulombienne que pour les électrons dans une fine couche d'énergie  $\sim \hbar\omega_D \ll E_F$  autour de la surface de Fermi (où  $\omega_D$  est la fréquence caractéristique des phonons médiateurs de l'attraction, de l'ordre de la fréquence de Debye, et  $E_F$  est l'énergie de Fermi). De façon imagée, un électron polarise le long de sa trajectoire le réseau des ions du cristal et l'excès engendré de charge positive attire un second électron qui lie donc indirectement son mouvement avec celui du premier. Les électrons d'une même paire ont leurs impulsions opposées ainsi que leurs spins. L'attraction est ponctuelle et isotrope de sorte que la paire se forme dans un état de moment angulaire nul (symétrie s).

Une des prédictions clé de la théorie est qu'une énergie minimale  $E_g = 2\Delta(T)$  est requise pour casser une paire afin de créer deux quasi-particules. La théorie donne aussi la variation correcte avec la température de  $\Delta(T)$ , le gap en énergie dans le spectre des excitations élémentaires. Il croît de zéro, à  $T_c$ , jusqu'à une valeur limite

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528k_B T_c \quad (1.19)$$

à  $T = 0$ . La longueur de cohérence  $\xi_0$  est définie en fonction de  $\Delta(0)$  par la relation

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)} \quad (1.20)$$

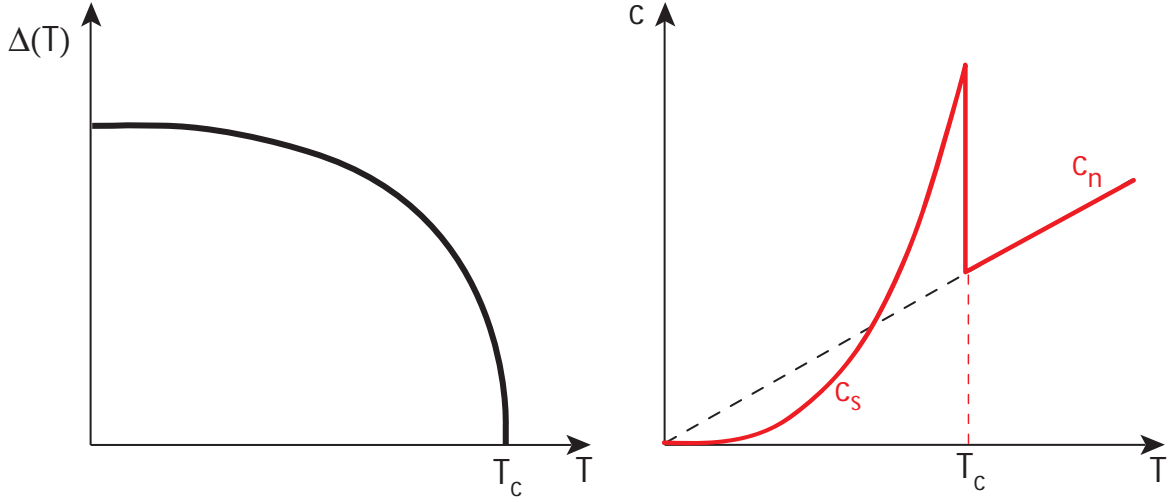


FIG. 1.4 – Variations schématiques du gap et de la chaleur spécifique en fonction de la température dans la théorie BCS.

(dans la littérature, on peut trouver une autre définition de la longueur de cohérence qui est  $\xi_0 = \hbar v_F / 2\pi k_B T_c$ ). Dans les supraconducteurs purs et homogènes,  $|\Delta(T)|^2$  est directement proportionnel à la densité de paires de Cooper. Les électrons condensés forment un état cohérent macroscopique et ne participent plus au comportement normal du conducteur. L'existence de ce gap induit donc des anomalies dans la réponse électronique comme par exemple l'absence de résistance électrique ou la décroissance exponentielle de la chaleur spécifique  $\sim e^{-\Delta/k_B T}$  à basse température. Par ailleurs, le saut en chaleur spécifique à  $T_c$  a une valeur bien déterminée

$$\left[ \frac{c_s - c_n}{c_n} \right]_{T_c} = \frac{12}{7\zeta(3)} \approx 1.43 \quad (1.21)$$

dans la limite de couplage électron-phonon faible. En fait, le gap normalisé  $\Delta(T/T_c)/\Delta(0)$  et les autres quantités judicieusement normalisées qui en dépendent, comme la chaleur spécifique  $c_s(T/T_c)/c_n(T_c)$ , sont des fonctions universelles dans la théorie BCS.

Généralisée par Eliashberg dans le domaine de couplage fort [25] où les détails du spectre des phonons et de leur interaction avec les électrons de la surface de Fermi sont pris en compte, la théorie est en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les supraconducteurs classiques à basse température critique. Mais il semble que la théorie BCS avec une attraction d'origine phononique ne puisse expliquer la supraconductivité des cuprates et autres matériaux non conventionnels. Dans les cuprates par exemple, la température critique est plus haute que la limite définie par l'amplitude observée du couplage électron-phonon. Par ailleurs, la fonction d'onde de paire  $\psi$  n'a pas la symétrie  $s$  mais elle est de type  $d$ , donnant naissance à des lignes nodales (*i.e.* où  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ ) dans la distribution angulaire du gap à la surface de Fermi. Cependant il est généralement accepté que, quel que soit l'origine de l'attraction, il existe toujours un mécanisme d'appariement en

paires de Cooper. Un des arguments en faveur de cette affirmation est la valeur constante du quantum de flux  $\Phi_0$  observé, dans l'expression duquel apparaît clairement la charge  $2e$ . Dans la dérivation de la théorie GL à partir de la théorie microscopique, Gor'kov a montré que le paramètre d'ordre  $\Psi$  peut être interprété comme la fonction d'onde du centre de masse des paires. Tant que l'on s'intéresse à des phénomènes où le détail du spectre des excitations élémentaires joue un rôle mineur, la théorie GL se révèle donc l'outil le plus pratique pour l'exploration de tels problèmes.

## 1.2 Théorie de Ginzburg-Landau

### 1.2.1 La fonctionnelle et les équations de Ginzburg-Landau

#### Fonctionnelle de Ginzburg-Landau

Dans la théorie générale des transitions de phases du deuxième ordre proposée par Landau en 1937, le système passe d'un état de haute symétrie vers un état de moindre symétrie lors de la transition. Il existe un paramètre d'ordre  $\Psi$  décrivant une nouvelle propriété du système qui brise une ou plusieurs symétries. Il est nul dans la phase de haute symétrie et se développe continûment dans l'autre phase quand les paramètres extérieurs imposés au système varient, comme la température ou le champ magnétique. Un exemple bien connu est l'aimantation spontanée qui apparaît dans un matériau ferromagnétique. De plus, l'énergie libre est supposée se comporter régulièrement à la transition et être développable en puissances de  $\Psi$ .

Pour la supraconductivité, le rôle du paramètre d'ordre est joué par l'amplitude complexe de probabilité des paires de Cooper  $\psi(\mathbf{r})$  (ou une quantité proportionnelle), qui décrit les densités de paires et de courant supraconducteur. La cohérence de phase, liée à la fonction d'onde macroscopique  $\psi$ , fixe le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  et brise donc l'invariance de jauge électromagnétique. Remarquons que d'autres symétries peuvent aussi être brisées lors de la transition supraconductrice, comme par exemple des symétries du cristal, donnant lieu à la supraconductivité non conventionnelle. Les électrons ne s'appartiennent alors plus uniquement dans l'état singulet et la structure interne de la paire n'a pas la symétrie  $s$ . Le gap en énergie  $\Delta = \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  peut alors varier aussi bien dans l'espace réel pour un système inhomogène (dépendance en la position  $\mathbf{r}$ ) que sur la surface de Fermi (dépendance en l'impulsion  $\mathbf{k}$ ). Enfin le paramètre d'ordre peut avoir plusieurs composantes et le diagramme de phases devient plus complexe avec des transitions de phases supplémentaires.

En présence d'un champ magnétique  $\mathbf{b} = \nabla \times \mathbf{A}$ , l'énergie libre s'écrit

$$\mathcal{F} = \int d^3r \left( F_n + F_{GL} + \frac{\mathbf{b}^2}{8\pi} \right) \quad (1.22)$$

où  $F_n$  est la partie normale, et  $F_{GL}$  est la fonctionnelle de Ginzburg-Landau donnant la contribution de la phase supraconductrice. Pour simplifier la discussion, nous ne considérons ici que la supraconductivité avec un appariement conventionnel de symétrie  $s$  dans un métal

isotrope. Dans ce cas, la fonctionnelle s'écrit

$$F_{GL} = \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + K|\Pi\Psi|^2 \quad (1.23)$$

avec l'opérateur différentiel vectoriel  $\Pi$  défini par ses composantes

$$\Pi_j = -i\partial_j + \frac{2\pi}{\Phi_0}A_j \quad , \quad j = x, y, z \quad (1.24)$$

La charge  $2e$  dans l'expression du quantum de flux  $\Phi_0 = -hc/2e$  est caractéristique de l'implication des paires de Cooper dans la supraconductivité. Les coefficients  $\beta$  et  $K$  sont positifs et les contributions associées défavorisent donc les distributions inhomogènes et piquées de  $\Psi$ . Ils dépendent peu de la température dans la limite GL au voisinage de  $T_c$ , au contraire de  $\alpha$  qui est une fonction décroissante de  $T$ , s'annulant à  $T_c$ .

Enfin, rappelons que dans les expériences qui nous intéressent, le champ appliqué  $\mathbf{H}$  est généré par des bobines électro-aimants, et donc que le potentiel thermodynamique à minimiser est l'énergie libre de Gibbs

$$\mathcal{G} = \mathcal{F} - \int d^3r \left( \frac{\mathbf{B}\mathbf{H}}{4\pi} \right) \quad (1.25)$$

( $\mathbf{B}$  est la moyenne macroscopique du champ local  $\mathbf{b}$  dans l'échantillon).

### Expressions microscopiques des coefficients

La fonctionnelle  $F_{GL}$  peut être obtenue à partir de la théorie BCS en développant le potentiel thermodynamique en puissances du potentiel de paires

$$\Delta(\mathbf{r}) = g\psi(\mathbf{r}) = g\langle \hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{r})\hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.26)$$

où  $g$  est l'amplitude effective de l'attraction entre les électrons (voir l'annexe A). Dans un supraconducteur pur et homogène,  $|\Delta(\mathbf{r})|$  est égal au gap en énergie du spectre des excitations élémentaires. Quand  $\Delta(\mathbf{r})$  est choisi comme paramètre d'ordre, les coefficients apparaissant dans  $F_{GL}$  sont reliés aux paramètres microscopiques, près de  $T_c$ , par

$$\alpha = N(0) \ln \left( \frac{T}{T_c} \right) \approx N(0) \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad , \quad \beta = \frac{7\zeta(3)N(0)}{8\pi^2(k_B T)^2} \quad (1.27)$$

avec  $\zeta(3) \approx 1.202$ .

Le coefficient  $K$  dépend de la pureté de l'échantillon, caractérisée par le paramètre  $k_B T_c \tau / \hbar$  où  $\tau$  est le temps de libre parcours moyen de l'électron entre deux diffusions par les impuretés. Le supraconducteur est qualifié de propre ou pur quand ce paramètre est grand, et de sale dans la limite opposée.

$$K = \frac{\pi N(0)\hbar D}{8k_B T} \quad Y \left( \frac{\tau k_B T}{\hbar} \right) \quad (1.28)$$



où  $D = v_F^2 \tau / 3$  est le coefficient de diffusion, et

$$Y(x) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 [(2n+1)2\pi x + 1]}. \quad (1.29)$$

Dans les deux cas limites, la formule se simplifie :

$$K_{\text{propre}} = \frac{7\zeta(3)N(0)}{48} \left( \frac{\hbar v_F}{\pi k_B T} \right)^2 \quad (1.30)$$

$$K_{\text{sale}} = \frac{\pi N(0)\hbar D}{8k_B T} \quad (1.31)$$

### Equations de Ginzburg-Landau

Les conditions de minimum  $\delta\mathcal{G}/\delta\Psi^* = 0$  et  $\delta\mathcal{G}/\delta\mathbf{A} = 0$  de l'énergie libre  $\mathcal{G}$  donne, en mettant de côté les intégrales de surface, les deux équations de Ginzburg-Landau

$$(\alpha + K\Pi_j\Pi_j + \beta|\Psi|^2)\Psi = 0 \quad (1.32)$$

$$\frac{1}{4\pi}\nabla \times \mathbf{b} + \frac{2\pi K}{\Phi_0} \left( \Psi^*\Pi\Psi + (\Pi\Psi)^*\Psi \right) = 0 \quad (1.33)$$

La deuxième relation correspond à l'équation de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{b} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s, \quad (1.34)$$

où l'on définit le supercourant  $\mathbf{j}_s$  par

$$\mathbf{j}_s = \frac{2eK}{\hbar} \left( \Psi^*\Pi\Psi + (\Pi\Psi)^*\Psi \right) = \frac{2eK}{\hbar} \left( i(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) + \frac{4\pi}{\Phi_0} |\Psi|^2 \mathbf{A} \right). \quad (1.35)$$

Bien que dans les chapitres suivants du mémoire, nous ne nous intéresserons qu'aux propriétés de volume, il est intéressant d'ajouter une note sur les conditions à l'interface entre l'échantillon et le milieu extérieur. Elles sont liées aux intégrales de surface que nous avons négligées. Dans le cas où le milieu extérieur est un isolant comme l'air, la condition au limite est

$$\mathbf{n} \cdot (\Pi\Psi)|_{\text{interface}} = 0, \quad (1.36)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface. Elle assure qu'il n'y a pas de courant qui passe à travers. A partir de la théorie microscopique, De Gennes a généralisé la condition pour une interface métal-supraconducteur sans courant la traversant :

$$\mathbf{n} \cdot (\Pi\Psi)|_{\text{interface}} = \frac{i}{d_{\text{ext}}} \Psi \Big|_{\text{interface}}. \quad (1.37)$$

La constante  $d_{\text{ext}}$  est la distance à laquelle le paramètre d'ordre  $\Psi$  s'annulerait s'il décroissait au delà de l'interface avec la même pente qu'il avait à celle-ci. La valeur exacte de  $d_{\text{ext}}$  dépend de la nature du milieu extérieur, approchant zéro pour un matériau magnétique et l'infini pour un isolant, avec une valeur intermédiaire pour un métal normal.

### 1.2.2 Les grandeurs caractéristiques

En l'absence de champ magnétique et de courant, la solution à la première équation GL (1.32) donnant le minimum de l'énergie libre est homogène. Les inhomogénéités du paramètres d'ordre sont en effet défavorables car  $K > 0$ . Lorsque  $T > T_c$ ,  $\alpha$  est positif donc la seule solution est  $\Psi = 0$  qui correspond à l'état normal. Quand  $T < T_c$  et  $\alpha < 0$ , il apparaît une deuxième solution, non nulle,

$$|\Psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.38)$$

associée à l'abaissement d'énergie engendré par le condensat supraconducteur

$$f_n - f_s = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (1.39)$$

Le champ magnétique thermodynamique correspondant est

$$H_c = |\alpha| \sqrt{\frac{4\pi}{\beta}} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.40)$$

Quand il y a une distribution de champ magnétique et de courant, le paramètre d'ordre varie dans l'espace. Les équations de Ginzburg-Landau font apparaître deux échelles de longueurs. Pour voir cela, considérons deux cas limites. D'abord près de la transition supraconducteur-normal,  $\Psi$  est petit et le terme non linéaire peut être négligé dans la première équation GL (1.32) qui s'écrit alors

$$\Psi + \xi^2 \Pi^2 \Psi = 0 \quad (1.41)$$

où la longueur de cohérence

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{|\alpha|}} \quad (1.42)$$

apparaît. C'est la distance caractéristique d'évolution du paramètre d'ordre. Elle est reliée à  $\xi_0$ , la longueur de cohérence BCS (1.20), par

$$\xi(T) = 0.74 \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \quad (\text{pur}) \quad (1.43)$$

$$\xi(T) = 0.855 \sqrt{\xi_0 \ell} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \quad (\text{limite sale}) \quad (1.44)$$

avec  $\ell = \tau v_F$  la longueur de libre parcours moyen électronique. D'autre part, à bas champ magnétique, les variations d'amplitude de  $\Psi \approx |\Psi_\infty| e^{i\chi}$  sont faibles, de sorte que la deuxième équation GL (1.33) peut s'écrire

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \approx -\lambda^{-2} \left( \mathbf{A} + \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \chi \right) \quad (1.45)$$

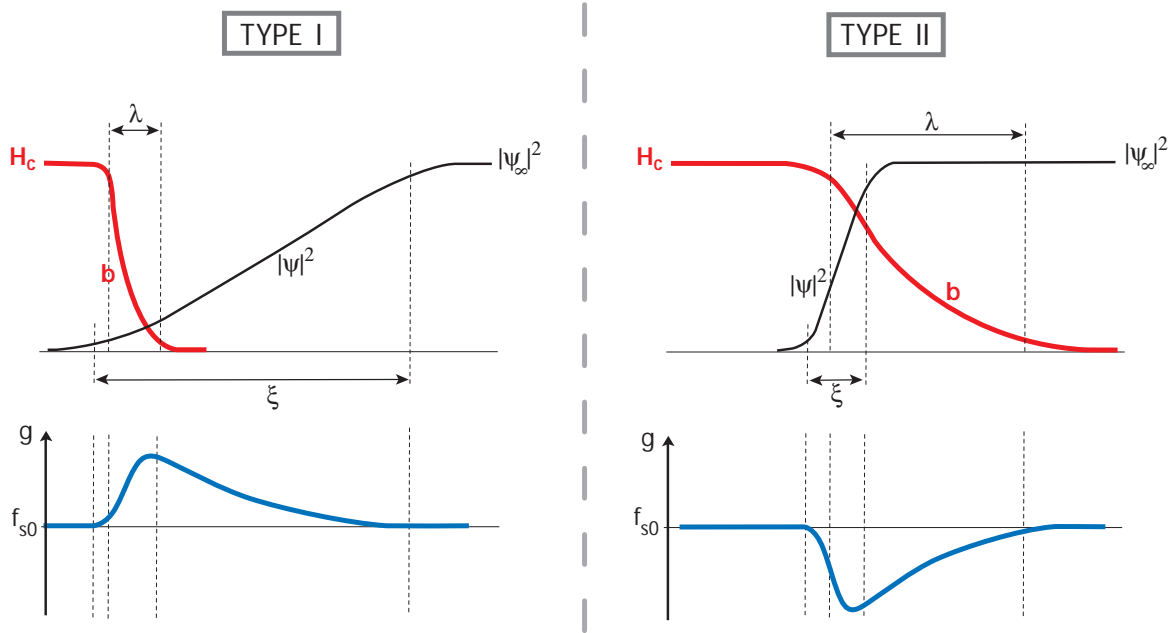


FIG. 1.5 – Distributions schématiques du paramètre d'ordre  $\Psi$ , du champ magnétique  $h$  et de la densité d'énergie libre  $g$  au niveau de la frontière entre un domaine normal et un domaine supraconducteur.

avec la longueur de pénétration

$$\lambda = \frac{\Phi_0}{4\pi} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi|\alpha|K}} \quad (1.46)$$

qui définit donc l'échelle de distance sur laquelle le champ magnétique varie. Cette distance est reliée à  $\lambda_L(0)$ , la longueur de pénétration de London à température nulle (1.11), par

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \quad (\text{pur}) \quad (1.47)$$

$$\lambda(T) = \lambda_L(0) \sqrt{\frac{\xi_0}{2.66\ell}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \quad (\text{limite sale}) \quad (1.48)$$

Près de  $T_c$ , la densité de paires  $n_s(T) \propto |\Psi_\infty|^2$  et le champ thermodynamique  $H_c(T)$  évoluent linéairement avec la température, alors que les longueurs  $\xi(T)$  et  $\lambda(T)$  se comportent comme  $(T_c - T)^{-1/2}$ . Par contre, le rapport  $\kappa$  de ces dernières est indépendant de la température

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \frac{\Phi_0}{4\pi K} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \quad (1.49)$$

Il est appelé le paramètre de Ginzburg-Landau. La figure 1.5 illustre schématiquement les variations de  $\Psi$  et de  $\mathbf{b}$  au passage d'une région normale à une région supraconductrice,

pour le type I avec  $\kappa \ll 1$  et pour le type II avec  $\kappa \gg 1$ . A la frontière entre les deux régions, une variation de l'énergie libre est engendrée par la différence entre l'énergie de condensation supraconductrice et l'énergie d'expulsion du champ magnétique. Elle est approximativement proportionnelle à  $(\xi - \lambda)$  et positive dans un supraconducteur de type I. Ce dernier a donc tendance à minimiser la surface de séparation pour un même volume de domaine supraconducteur. Au contraire, la situation est opposée dans le type II où l'énergie surfacique est négative. La limite exacte entre les deux types se situe à  $\kappa = 1/\sqrt{2}$ . Pour un supraconducteur propre conventionnel,  $\kappa$  est généralement petit,  $\kappa \ll 1$  ou de l'ordre de l'unité. Par contre dans les fermions lourds ou les cuprates, il est très grand, ce qui en fait toujours des supraconducteurs de type II. Remarquons enfin que  $\kappa \propto K^{-1}$  dépend de la pureté de l'échantillon. Ceci apparaît plus clairement si nous l'écrivons en fonction des longueurs à température nulle :

$$\kappa = 0.96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \quad (\text{pur}) \quad (1.50)$$

$$\kappa = 0.715 \frac{\lambda_L(0)}{\ell} \quad (\text{limite sale}) \quad (1.51)$$

Dans le cas où  $\ell < \lambda_L(0) < \xi_0$ , un supraconducteur de type I dans la limite propre peut donc se transformer en type II dans la limite sale.

### 1.2.3 L'état mixte des supraconducteurs de type II

Dans l'état mixte d'un supraconducteur de type II, la région à travers laquelle passe le flux magnétique, se subdivise en un grand nombre de domaines car l'énergie surfacique est négative. D'après le résultat classique d'Abrikosov, la géométrie énergétiquement optimum est obtenue quand le supraconducteur est traversé par des tubes individuels microscopiques de champ magnétique, appelés lignes de flux, transportant chacun un quantum de flux  $\Phi_0$  (voir l'annexe B). Pour  $H > H_{c1}$ , le champ magnétique commence à pénétrer dans le supraconducteur sous la forme de lignes de flux isolées. On les nomme aussi vortex car des courants supraconducteurs tournent autour de l'axe de chacun d'eux et font écran au champ magnétique au delà d'une distance de l'ordre de  $\lambda$ .  $\mathbf{b}$  est maximal au centre du tube où il vaut approximativement  $2H_{c1}$ . Le paramètre d'ordre a son amplitude  $|\Psi_\infty|$  sauf au voisinage du coeur (presque normal) du vortex, de rayon  $\sim \xi$ , où il décroît pour s'annuler le long de l'axe.

Chaque ligne de flux isolée apporte une densité linéique d'énergie qui, dans la limite de grand  $\kappa$ , est égale à

$$\varepsilon_L = \left( \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \left( \ln \frac{\lambda}{\xi} + \epsilon \right) \quad (1.52)$$

où la contribution logarithmique principale provient des supercourants d'écrantage, tandis que la petite constante numérique  $\epsilon \approx 0.08$  est issue de l'énergie du coeur de vortex. Le

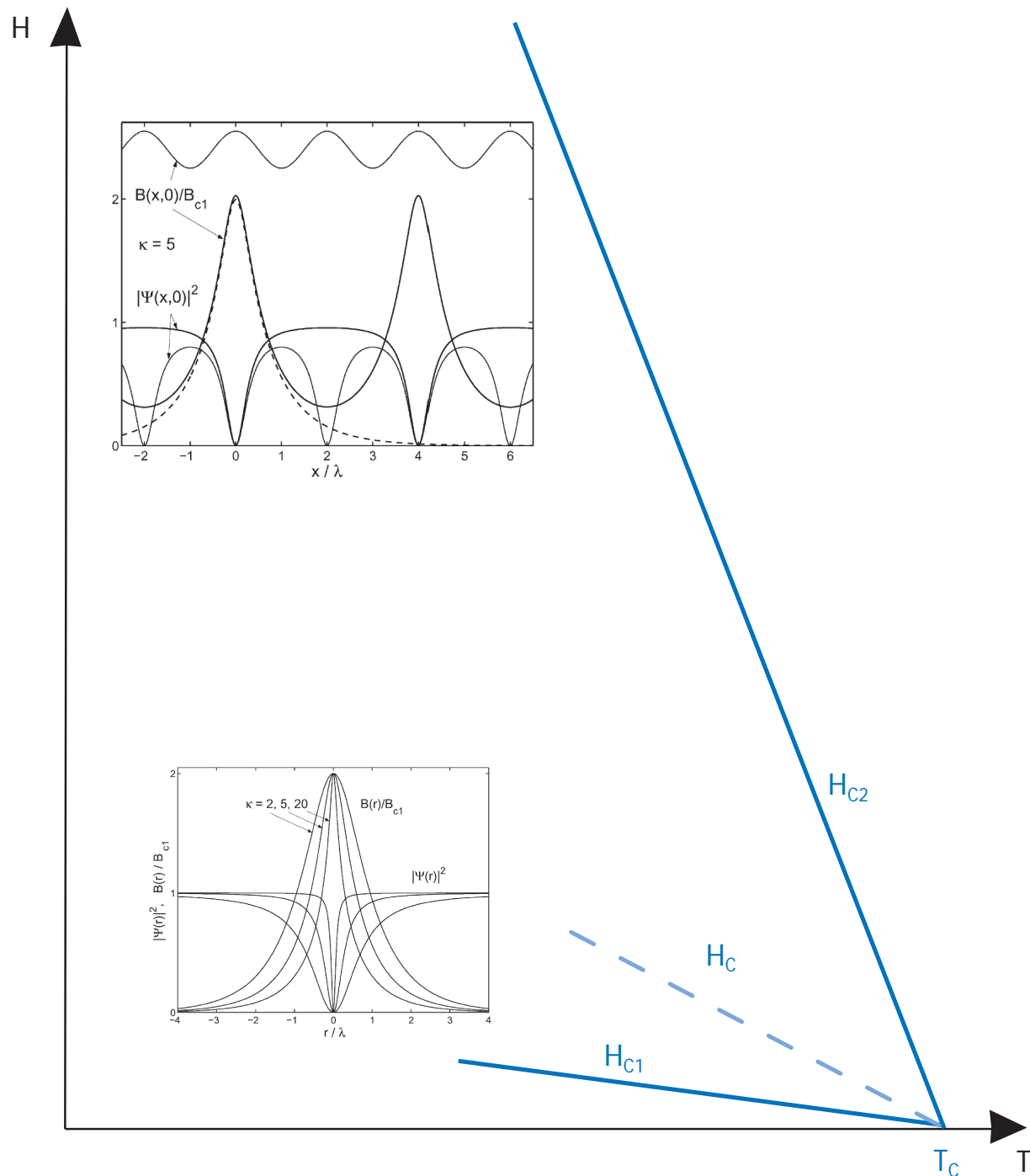


FIG. 1.6 – Phase de vortex : les encadrés sont issus de la Ref. [26] où la champ magnétique local est noté  $B(r)$  à la place de  $b(r)$ . Celui du bas donne les profils de  $b(r)$  et de  $|\Psi(r)|^2$  dans un vortex isolé, calculés avec la théorie de Ginzburg-Landau pour  $\kappa=2, 5$  et  $20$ . Celui du haut donne les profils (dans la direction du plus proche voisin) des mêmes quantités pour un réseau de vortex avec les espacements  $r_L = 4\lambda$  (trait épais) et  $r_L = 2\lambda$  (trait fin) ; la distribution de champ magnétique d'un vortex isolé est ajoutée en tirets.

premier champ critique est alors défini par l'expression

$$H_{c1} = \frac{4\pi}{\Phi_0} \varepsilon_L = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \left( \ln \frac{\lambda}{\xi} + \epsilon \right) \quad (1.53)$$

$$H_{c1} = \frac{\ln \kappa + \epsilon}{\sqrt{2}\kappa} H_c \quad (1.54)$$

Puisque que les vortex transportent chacun un unique quantum de flux, leur nombre est proportionnel au flux total traversant l'échantillon supraconducteur. Augmenter le champ  $H$  appliqué fait par conséquent diminuer la distance  $r_L$  entre lignes de flux. Quand  $r_L > \lambda$ , la physique des vortex peut être décrite au moyen un potentiel d'interaction répulsif  $U = \Phi_0/4\pi b(r_L)$  entre plus proches voisins. Dans la région intermédiaire  $\xi \ll r_L \leq \lambda$ , les lignes de flux s'organisent régulièrement en un dense réseau. Lorsque  $H = H_{c2}$ , la distance  $r_L$  atteint une dimension de l'ordre de  $\xi$  et la supraconductivité est détruite. Pour un supraconducteur isotrope, les vortex forment un réseau hexagonal régulier (ou triangulaire équilatéral) dans l'intervalle de champ compris entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  : chaque vortex est au centre d'un hexagone régulier dont les sommets sont occupés par les vortex voisins. Les défauts distribués aléatoirement dans le cristal engendrent cependant des centres d'ancrage pour les vortex et peuvent perturber plus ou moins l'arrangement régulier.

Afin de calculer la valeur du deuxième champ critique, il suffit de considérer la version linéarisée de l'équation de GL (1.32) avec le champ  $\mathbf{b} \approx \mathbf{H}$ . En effet, au seuil de la transition quand le paramètre d'ordre est sur le point de s'annuler, le champ diamagnétique généré par les courants supraconducteurs et le terme non linéaire sont négligeables. L'équation à résoudre est alors

$$\alpha\Psi = -K \left( -i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \quad (1.55)$$

avec la condition  $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ , qui correspond formellement à l'équation de Schrödinger pour une particule chargée dans un champ magnétique. Les solutions forment un ensemble discret de niveaux de Landau  $\phi_n$  et de champs critiques  $H_n$  associés, avec

$$H_n = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \frac{1}{2n+1}. \quad (1.56)$$

Le deuxième champ critique est obtenu avec le plus grand  $H_n$ , c'est à dire celui correspondant au plus bas niveau de Landau avec  $n = 0$  :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0|\alpha|}{2\pi K} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (1.57)$$

$$H_{c2} = \sqrt{2}\kappa H_c \quad (1.58)$$

Si l'on arrive à la transition en décroissant le champ magnétique,  $H_{c2}$  est, de ce point de vue, le champ de nucléation supraconductrice dans le volume. La relation (1.58) montre que  $H_{c2}$  est toujours supérieur à  $H_c$  pour un supraconducteur de type II. Par contre, un supraconducteur de type I peut être surrefroidi jusqu'à  $H_{c2} < H_c$  en restant dans l'état normal.

En pratique, les défauts dans l'échantillon limitent les possibilités de surrefroidissement. Enfin, ajoutons pour être complet qu'il existe un troisième champ critique  $H_{c3} = 1.695H_{c2}$ , le champ de nucléation en surface. Entre  $H_{c2}$  et  $H_{c3}$ , la supraconductivité n'est présente que dans une fine couche d'épaisseur  $\sim \xi$  à la surface de l'échantillon.

### 1.2.4 Limites de validité de la théorie

#### Fluctuations au seuil de $T_c$

Jusqu'à présent, nous avons ignoré les fluctuations dans la discussion sur la théorie GL. Or dans la théorie des transitions de phases du deuxième ordre de Landau, les fluctuations deviennent importantes à  $T_c$  et il existe donc autour un intervalle de température où la théorie n'est plus valable. Heureusement, comme nous allons le voir, cet intervalle est négligeable pour les supraconducteurs classiques. Considérons une fluctuation d'origine thermique et d'énergie  $\delta\mathcal{F} \sim k_B T_c$  dans un volume  $\delta V$ , autour de la moyenne à l'équilibre  $\mathcal{F}_{\text{eq}} = -\delta V \alpha^2 / 2\beta$  :

$$\delta\mathcal{F} = \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta \Psi^2} \right|_{\Psi_\infty} (\delta\Psi)^2 = -4\alpha \delta V (\delta\Psi)^2 \quad (1.59)$$

Elle est donc associée à une fluctuation du paramètre d'ordre  $(\delta\Psi)^2 \sim -k_B T_c / 4\alpha \delta V$  dont l'amplitude relative par rapport à la distribution d'équilibre  $|\Psi_\infty|^2 = -\alpha/\beta$  est

$$\frac{(\delta\Psi)^2}{|\Psi_\infty|^2} \sim \frac{\beta k_B T_c}{4\alpha^2 \delta V} \sim \frac{k_B T_c}{H_c^2(T) \delta V} \quad (1.60)$$

où nous avons introduit le champ thermodynamique  $H_c(T) = -\alpha \sqrt{4\pi/\beta}$ . Dans un échantillon macroscopique, la taille de la fluctuation est typiquement  $\delta V \sim \xi^3 \sim \xi_0^3 (1 - T/T_c)^{-3/2}$  donc l'approximation de champ moyen de la théorie de Ginzburg-Landau est valable quand

$$\left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \gg \left( \frac{k_B T_c}{H_c^2(0) \xi_0^3} \right)^2 \equiv \text{Gi} \quad (1.61)$$

Gi est nommé le nombre de Ginzburg. C'est le carré du rapport de la température critique sur l'énergie de condensation à température nulle dans un cube de côté  $\xi_0$ . Il est minuscule ( $\sim 10^{-10}$ ) dans les supraconducteurs classiques et donc pour eux, les fluctuations peuvent être négligées. Par contre, ce n'est plus le cas dans les cuprates qui ont une haute température critique et une petite longueur de cohérence.

#### Validité du développement en puissances à basse température

La dérivation de la fonctionnelle GL à partir de la théorie microscopique BCS met en évidence les limites d'application de la théorie GL (voir l'annexe A). Pour obtenir l'expression (1.23), trois approximations sont nécessaires :

1. Le paramètre d'ordre  $\Delta$  doit être petit devant l'échelle caractéristique d'énergie thermique pour que le potentiel thermodynamique puisse être développé en puissances de  $\Delta$ . Ceci est traduit par la condition

$$\Delta(T) \ll k_B T \quad (1.62)$$

qui limite donc la validité de la théorie GL au voisinage d'une transition du deuxième ordre, c'est à dire près de  $T_c$  ou près de  $H_{c2}$  (à plus basse température).

2.  $\Delta$  doit aussi varier sur une distance grande devant  $\xi_0$ , la longueur de cohérence BCS :

$$\xi(T) \gg \xi_0 \quad (1.63)$$

Comme  $\xi(T) \approx \xi_0(1 - T/T_c)^{-1/2}$ , cette condition restreint la théorie au voisinage de  $T_c$ .

3. Le champ magnétique doit pouvoir être considéré comme constant sur la distance  $\xi_0$  donc :

$$\lambda(T) \gg \xi_0 \quad (1.64)$$

Pour les supraconducteurs de type II qui nous intéressent, cette dernière condition est moins contraignante puisqu'elle est remplie dès lors que  $\xi(T) \gg \xi_0$  ou que  $\lambda_L(0) \gg \xi_0$ .

Dans la théorie BCS, le courant et le potentiel vecteur sont reliés par une équation intégrale dont le noyau s'évanouit au delà d'une distance  $\sim \xi_0$  (comme l'avait supposé Pippard). Les deux approximations sur les longueurs caractéristiques sont par conséquent nécessaires pour obtenir la forme GL exactement locale (1.35). Cependant la non-localité est atténuée en présence d'impuretés, jusqu'à disparaître dans la limite sale. Qui plus est, aux vues des mesures expérimentales, les conclusions qualitatives de la théorie ont souvent un domaine de validité plus large que ne le laissent penser ces conditions restrictives. Des résultats semi-quantitatifs peuvent être généralement obtenus, même quand la non-localité est importante, en utilisant les valeurs effectives de  $\lambda$  et  $\xi$  données par l'expérience.

### 1.2.5 Anisotropie et corrections non-locales

#### Théorie de Ginzburg-Landau anisotrope

La plupart des supraconducteurs sont anisotropes. Au plus bas ordre dans la fonctionnelle de Ginzburg-Landau, le terme de gradients isotrope  $K|\Pi\Psi|^2$  est alors remplacé par

$$K_{ij}\Psi^*\Pi_i\Pi_j\Psi \quad (1.65)$$

avec

$$K_{ij} = \frac{7\zeta(3)N(0)\hbar^2}{16(\pi k_B T)^2} \langle v_i v_j \rangle_{FS} \quad (\text{limite propre}) \quad (1.66)$$

$$K_{ij} = \frac{\pi N(0)\hbar\tau}{8k_B T} \langle v_i v_j \rangle_{FS} \quad (\text{limite sale}) \quad (1.67)$$



où  $\langle v_i v_j \rangle_{FS}$  est la moyenne sur la surface de Fermi du produit des composantes de la vitesse de Fermi. Le cristal possède généralement des plans de réflexions orthogonaux aux axes cristallins, de sorte que le tenseur  $K_{ij}$  est diagonal. Dans le cas fréquent où l'anisotropie est uni-axiale, les propriétés dans la direction  $c$  sont différentes de celles dans la plan  $ab$ , et  $\langle v_{Fa}^2 \rangle = \langle v_{Fb}^2 \rangle$ . Toute l'anisotropie est alors décrite par le seul rapport

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_{ab}}{K_c}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{H_{c2}^{\parallel ab}}{H_{c2}^{\parallel c}} = \frac{H_{c1}^{\parallel c}}{H_{c1}^{\parallel ab}} \quad (1.68)$$

qui est indépendant de la température (dans le régime près de  $T_c$ ). Notons que  $\lambda_i$  est la distance d'écrantage engendrée par des courants s'écoulant parallèlement à l'axe  $i$  (et non celle d'écrantage du champ magnétique le long de l'axe  $i$ ). La valeur du deuxième champ critique est donnée par

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2}^{\parallel ab}}{\sqrt{\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta}} \quad (1.69)$$

lorsque le champ est appliqué dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $c$ . Par ailleurs, dans les directions des axes principaux,

$$H_{c2}^{\parallel c} = \frac{\Phi_0 |\alpha|}{2\pi K_{ab}} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2} \quad (1.70)$$

$$H_{c2}^{\parallel ab} = \frac{\Phi_0 |\alpha|}{2\pi \sqrt{K_{ab} K_c}} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab} \xi_c} \quad (1.71)$$

Enfin, dans la situation du champ magnétique appliqué dans le plan basal, un raisonnement basé sur un changement d'échelle permet de revenir formellement à la théorie isotrope et donc d'utiliser ses résultats. Pour fixer les choses, convenons que  $\hat{c} \parallel \hat{z}$  et  $\mathbf{H} \parallel \hat{x}$ . Alors le changement de variables  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = (x, y/\sqrt{\gamma}, \sqrt{\gamma}z)$  et  $(\tilde{A}_x, \tilde{A}_y, \tilde{A}_z) = (A_x, \sqrt{\gamma}A_y, A_z/\sqrt{\gamma})$  permet par exemple de prédire que le réseau de vortex anisotrope est obtenu en étirant la solution isotrope dans la direction  $z$  avec le facteur  $1/\sqrt{\gamma}$  et dans la direction  $y$  avec  $\sqrt{\gamma}$ .

### Corrections non-locales

Les corrections non-locales doivent être prises en compte dans la théorie du réseau de vortex pour deux raisons. Comme évoqué précédemment, elles deviennent importantes à basse température dans un supraconducteur pur car les variations du paramètre d'ordre et du champ magnétique ne sont plus négligeables sur une distance de l'ordre de  $\xi_0$ . De ce fait, la réponse électromagnétique du supraconducteur n'est plus locale et on s'attend donc à ce que les prédictions obtenues près de  $T_c$  doivent être modifiées. Il en est ainsi du deuxième champ critique qui perd sa dépendance linéaire à basse température. Helfand et Werthamer [28, 29] furent les premiers à inclure la non-localité dans le calcul de  $H_{c2}$  en 1964, avec les effets des impuretés. Werthamer et Hohenberg [30] y ajoutèrent l'influence de la géométrie de la surface de Fermi en 1967 (pour une faible anisotropie). L'essentiel de ces études a été tournée vers les cristaux cubiques qui ont un tenseur  $K_{ij}$  isotrope ne

pouvant expliquer les modulations cubiques de  $H_{c2}$  observée dans les échantillons purs [27]. Par la suite le formalisme fut raffiné en incluant d'autres effets comme le couplage fort, l'anisotropie du potentiel d'appariement ou le paramagnétisme de Pauli. Butler a notamment réussi en 1980 à calculer précisément le deuxième champ critique mesuré dans le niobium pur à basse température [31] (une expérience postérieure a cependant trouvé une valeur légèrement différente de la moyenne angulaire de  $H_{c2}$  dans les échantillons de Nb très purs). Un historique plus détaillé est présent dans le récent article de Kita et Arai [32] qui propose une nouvelle procédure numérique pour calculer  $H_{c2}(T)$  à partir des résultats *ab initio*, en incluant plusieurs de ces effets.

La deuxième raison pour considérer les extensions non-locales vient de la constatation que pour un supraconducteur idéalement isotrope, l'orientation du réseau de vortex hexagonal est dégénérée. La théorie locale prédit le même résultat dans la symétrie cubique car le tenseur  $K_{ij}$  y est isotrope. Or la réalité est tout autre. Dans les cristaux cubiques, les mesures expérimentales [33, 34] ont montré qu'il existe une orientation bien définie par rapport aux axes du cristal, et qu'en plus, le réseau est carré à basse température. Pour expliquer ces résultats, Takanaka a pris en compte les premières corrections non locales traduisant l'anisotropie, due au cristal, de l'interaction entre les vortex [36, 37, 38]. Il les a introduites au moyen des termes en gradients d'ordres supérieurs dans la partie quadratique de la fonctionnelle GL (voir l'annexe A) qui devient

$$F_2 = \Psi^*(\alpha + \hat{f}_\Pi)\Psi. \quad (1.72)$$

L'anisotropie cristalline s'exprime via

$$\hat{f}_\Pi = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_{2n}} K_{i_1 \dots i_{2n}} \Pi_{i_1} \dots \Pi_{i_{2n}} \quad (1.73)$$

(les indices de coordonnées  $i$  prennent pour valeurs  $\{x, y, z\}$ ). Dans la limite propre,

$$K_{i_1 \dots i_{2n}} = (-1)^{n+1} \left(2 - \frac{1}{2^{2n}}\right) \zeta(2n+1) N(0) \left(\frac{\hbar}{2\pi k_B T}\right)^{2n} \langle v_{i_1} \dots v_{i_{2n}} \rangle_{\text{FS}}, \quad (1.74)$$

où  $\zeta$  est la fonction de Riemann et la notation  $\langle v_{i_1} \dots v_{i_{2n}} \rangle_{\text{FS}}$  représente la moyenne sur la surface de Fermi du produit des composantes de la vitesse de Fermi. L'énergie libre acquiert alors une dépendance angulaire, fonction de l'orientation du réseau de vortex, et de plus, suivant la température, le minimum de l'énergie est obtenu pour une géométrie autre que celle du réseau hexagonal régulier.

Les effets des corrections non-locales ont été ensuite étudiés dans d'autres symétries cristallines soit avec la théorie GL, soit dans l'approximation de London. Ils sont responsables par exemple de la transition entre le réseau hexagonal et le réseau carré, observée dans les borocarbures supraconducteurs qui ont une structure tétragonale [39, 40, 41, 42, 43, 44]. Ces effets sont déterminés par la géométrie de la surface de Fermi mais l'anisotropie de la fonction d'onde des paires de Cooper donne aussi naissance à des distorsions du réseau. Les lignes nodales du gap supraconducteur  $d_{x^2-y^2}$  dans les cuprates à haute  $T_c$  favorisent

par exemple le réseau carré [45, 46]. L'étude de la géométrie du réseau de vortex donne donc des informations combinées sur la surface de Fermi et sur l'anisotropie du paramètre d'ordre, comme illustrée par la discrimination entre les différentes symétries d'appariement possibles dans UPt<sub>3</sub> [47].

# Chapitre 2

## Description microscopique de la supraconductivité multigap dans $\text{MgB}_2$

*Dans ce chapitre, nous considérons un modèle effectif BCS à deux bandes pour le nouveau supraconducteur  $\text{MgB}_2$ , qui présente une haute température de transition  $T_c = 39\text{K}$  ainsi que la forme rare de supraconductivité multibande/multigap. Plusieurs de ses propriétés supraconductrices se distinguent donc par des anomalies par rapport aux résultats standard de la théorie BCS isotrope. Sa chaleur spécifique montre notamment une dépendance thermique inhabituelle en dessous de  $T_c$  qui peut être expliquée par notre théorie. Afin d'étudier les propriétés de  $\text{MgB}_2$  sous champ magnétique, nous dérivons la fonctionnelle de Ginzburg-Landau à deux gaps à partir du modèle microscopique qui lui est adapté.*

### 2.1 Le nouveau supraconducteur $\text{MgB}_2$

#### 2.1.1 Un supraconducteur conventionnel d'un autre genre

Bien que le diborure de magnésium soit connu depuis les années 50 [48], ce n'est que récemment que sa supraconductivité fut découverte. Ce fut donc une réelle surprise quand elle fut annoncée par le groupe de J. Akimitsu en janvier 2001 lors d'une conférence à Sendai [49]. L'étonnement fut d'autant plus grand que  $\text{MgB}_2$  se révèle posséder une température critique  $T_c = 39\text{K}$  qui est plus élevée que celles des supraconducteurs conventionnels [50]. En fait, elle se situe au dessus de la limite approximative de 30K communément admise pour la supraconductivité (médiée par les phonons [51]) avant la découverte des cuprates à haute  $T_c$ . Seuls ces derniers ont à ce jour des températures de transition plus hautes que celle de  $\text{MgB}_2$ . Pour cette raison, il est naturel de se demander si la supraconductivité de ce dernier prend naissance dans l'interaction électron-phonon ou dans un mécanisme original à l'instar des cuprates.

Cette question conduisit rapidement à faire des mesures de l'effet isotope sur les proprié-

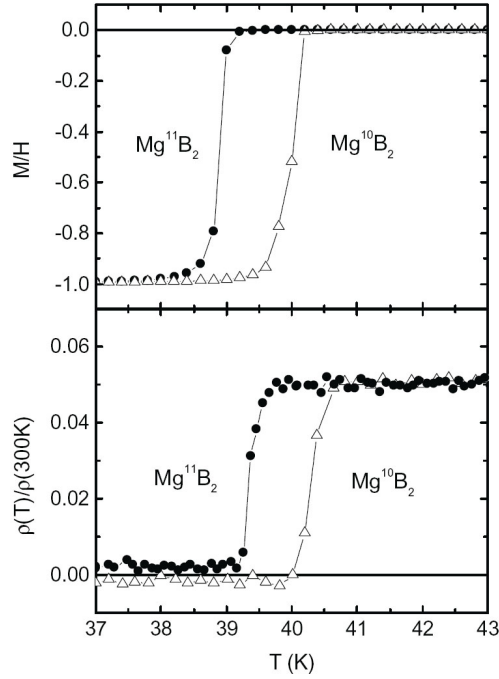


FIG. 2.1 – Effet isotope sur l’aimantation (panneau du haut) et la résistance (panneau du bas) dans  $\text{MgB}_2$  [60].

tés supraconductrices dans  $\text{MgB}_2$ . Puisque le bore est l’élément chimique le plus léger dans  $\text{MgB}_2$ , il est fort probable qu’il soit responsable de la haute température critique dans un scénario basé sur l’interaction électron-phonon. Par conséquent, les premières expériences furent menées sur les isotopes du bore avec  $\text{Mg}^{11}\text{B}_2$  et  $\text{Mg}^{10}\text{B}_2$ . L’effet de la substitution sur la température critique fut ainsi observée par des mesures de chaleur spécifique et d’aimantation [63]. Des expériences complémentaires confirmèrent ces résultats [64] et trouvèrent qu’il n’y avait virtuellement aucun décalage lié aux isotopes de magnésium. Ces observations mettent en évidence la participation des vibrations cristallines dans le mécanisme d’appariement, bien que l’exposant trouvé  $\alpha_B = \Delta \ln T_c / \Delta M_B \approx 0.3$  (où  $M_B$  est la masse de l’élément bore) est plus petit que la valeur de 0.5 prévue dans la théorie BCS. La petite valeur de l’exposant est expliquée théoriquement par l’anharmonicité des modes de phonons mis en jeu (le mode  $E_{2g}$  pour être précis) [95, 59]. La déduction par l’effet isotope du rôle joué par l’interaction électron-phonon est de plus corroborée par la symétrie du potentiel d’appariement qui se reflète dans celle du gap en énergie. Les observations expérimentales des décroissances exponentielles à basse température de la chaleur spécifique [70, 71, 72, 73] et de la longueur de pénétration [65], ainsi que les mesures de conduction tunnel [66, 67] et de conduction par contact ponctuel [68, 69] montrent l’absence de nœud (*i.e.* où  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ ) dans la structure du gap, en faveur donc d’une symétrie  $s$  caractérisant la supraconductivité conventionnelle.

Les résultats de ces mêmes expériences présentent cependant des anomalies par rapport aux prédictions de la théorie BCS isotrope standard. La courbe de chaleur spécifique nor-

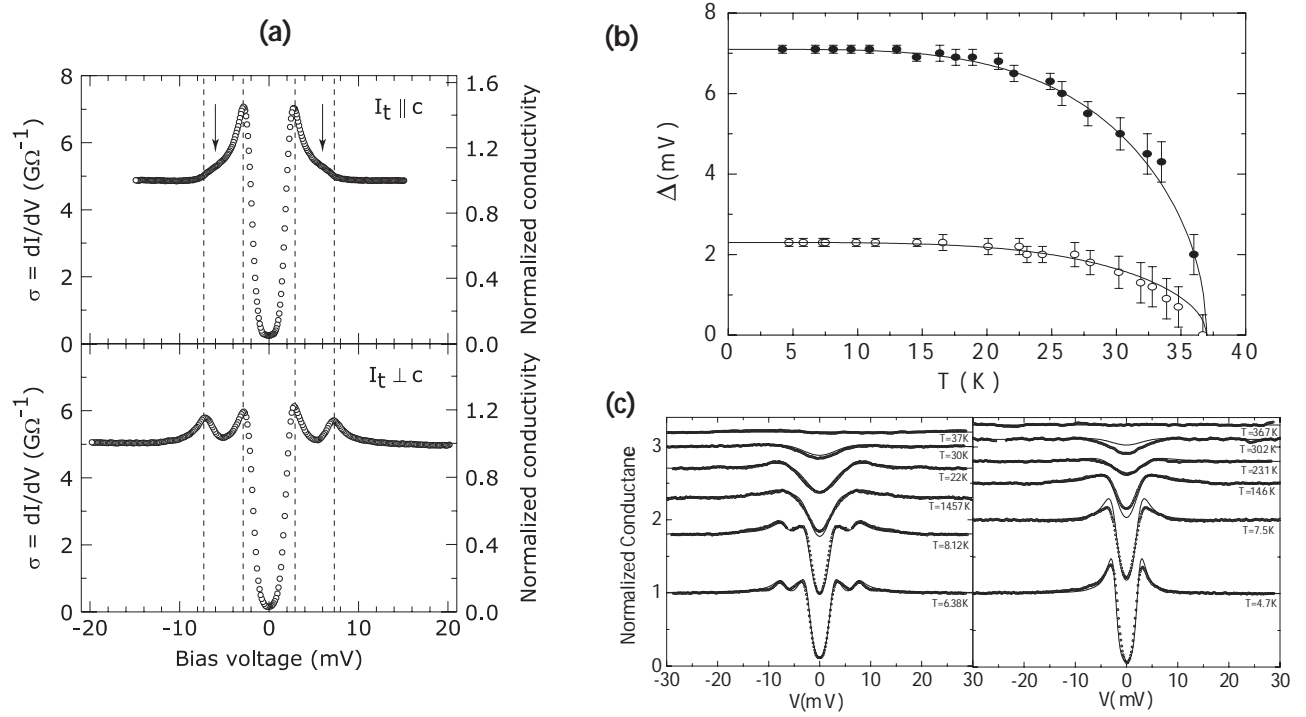
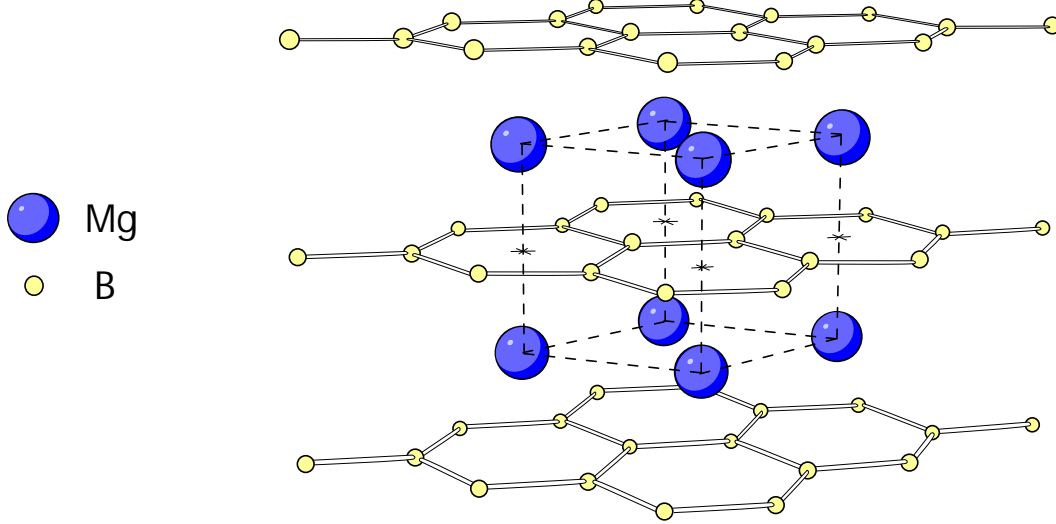


FIG. 2.2 – Conduction tunnel dans MgB<sub>2</sub> sous champ magnétique nul : (a) spectre obtenu à  $T = 0.3K$  avec un courant parallèle et perpendiculaire à l’axe cristallin  $c$  [2]; évolution en fonction de la température de ces spectres (c) et des deux gaps associés (b) [67].

malisée  $[C_s(T) - C_n(T)]/C_n(T)$  présente par exemple des déviations par rapport à la courbe BCS, sous la forme d’un épaulement inhabituel aux alentours de  $T = 10K$  et d’un saut à  $T_c$  plus petit. Par ailleurs, il existait aussi un problème pour déterminer la valeur exacte du gap supraconducteur dans MgB<sub>2</sub>. D’après la formule BCS  $\Delta_{BCS} = 1.76k_B T_c$ , on s’attend à un gap de 6 meV, ou plus si l’on considère un couplage électron-phonon fort. Mais les mesures obtenues à partir de différentes techniques expérimentales semblaient couvrir une large gamme de valeurs comprise entre 2 meV et 8 meV, et ceci même avec des monocristaux de grande qualité (confirmant que cet étalement de valeurs est une propriété intrinsèque à MgB<sub>2</sub> et non un artefact expérimental). Ces divergences suggérèrent la possibilité d’une structure anisotrope du gap  $\Delta(\mathbf{k})$ . En fait, tous ces résultats peuvent être interprétés de façon cohérente si l’on considère que MgB<sub>2</sub> exhibe une forme rare de supraconductivité, appelée multibande ou multigap, avec non pas un mais deux gaps de symétrie  $s$  s’ouvrant à la même température critique :  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_1$  sur une première partie de la surface de Fermi et  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_2$  sur une seconde ayant une géométrie différente. Le diborure de magnésium a par chance une structure cristalline relativement simple et ne présente pas de complications comme de fortes corrélations électrons-électrons ou des interactions magnétiques, au contraire des cuprates. Les calculs *ab initio* de structure des bandes électroniques et des modes de phonons donnent par conséquent des résultats fiables et ils permettent de vérifier la précédente affirmation sur la base d’un modèle microscopique.

FIG. 2.3 – Structure cristalline de  $\text{MgB}_2$ 

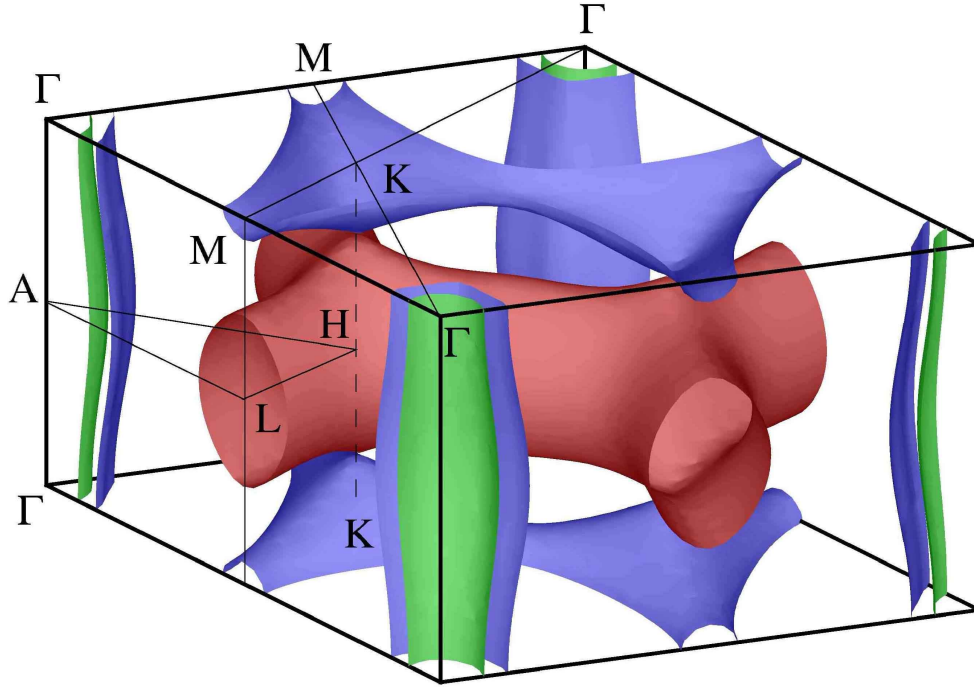
## 2.1.2 Cristal, bandes électroniques, et spectre de phonons

### Structure cristalline

Le diborure de magnésium est un métal dont le cristal est composé de couches alternées de bore et de magnésium (Fig. 2.3). Les atomes de bore s'organisent en plans de type graphite (en réseau en nid d'abeille) superposés sans déplacement, formant des prismes à base hexagonale au centre desquels sont localisés les atomes de magnésium qui constituent un sous-réseau hexagonal. Les vecteurs de translation de la maille élémentaire sont  $\mathbf{a} = (\sqrt{3}/2, 1/2, 0)a$ ,  $\mathbf{b} = (0, a, 0)$ ,  $\mathbf{c} = (0, 0, c)$ , avec  $a = 3.083$  et  $c/a = 1.142$ . En fait,  $\text{MgB}_2$  a la même structure que les composés de graphite contenant des intercalations de couches de dopant, avec les atomes de bore à la place du carbone (son voisin dans le tableau périodique des éléments).

### Structure de bandes électroniques

Les calculs *ab initio* montrent que quatre bandes traversent le niveau de Fermi, donnant naissance à quatre parties disjointes de la surface de Fermi [57]. Deux de ces bandes sont issues des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  du bore. Nommées  $\sigma$ , elles ont une dispersion quasi-bidimensionnelle et engendrent les surfaces presque cylindriques centrées autour de l'axe  $\Gamma A$ , en bleu et en vert, de la figure 2.4 (de type trou toutes les deux). Les deux autres bandes viennent des orbitales  $p_z$  des atomes de bore et ont une dispersion plus isotrope. Elles forment les bandes désignées  $\pi$ , dont les surfaces associées sont les réseaux tubulaires en rouge (de type électron) et en bleu (de type trou). Selon les calculs de Kong *et al.* [94], les bandes  $\sigma$  et  $\pi$  peuvent être décrites près de l'énergie de Fermi  $\varepsilon_F = 0$  avec une précision raisonnable en utilisant l'approximation des liaisons fortes, avec les orbitales  $p_z$  de B et les

FIG. 2.4 – Surface de Fermi de MgB<sub>2</sub> [57].

orbitales des liaisons B-B formées à partir des hybridations  $sp^2$  de B : les énergie pour les bandes  $\pi$  sont

$$\varepsilon_\pi(\mathbf{k}) = \varepsilon_z + 2t_z^\perp \cos ck_z \pm t_z \sqrt{1 + 4 \cos(ak_y/2) \left[ \cos(ak_y/2) + \cos(ak_x\sqrt{3}/2) \right]} \quad (2.1)$$

avec  $\varepsilon_z = 0.04$  eV,  $t_z^\perp = 0.92$  eV,  $t_z = 1.60$  eV, et l'hamiltonien pour les bandes  $\sigma$  est

$$H_\sigma(\mathbf{k}) = t_{sp^2} - 2t_b^\perp \cos ck_z - 2t_b \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & \cos \gamma_k + r \cos(\alpha_k + \beta_k) & \cos \alpha_k + r \cos(\beta_k + \gamma_k) \\ \text{c.c.} & 0 & \cos \beta_k + r \cos(\alpha_k - \gamma_k) \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & 0 \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

dans la représentation de trois orbitales de liaison par cellule, avec  $t_{sp^2} = -12.62$  eV,  $t_b^\perp = 0.094$  eV,  $t_b = 5.69$  eV,  $rt_b = 0.91$  eV,  $\alpha_k = \frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ ,  $\beta_k = \frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}$ , et  $\gamma_k = \frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot (\mathbf{b} - \mathbf{a})$ . Des trois valeurs propres de cet hamiltonien, deux s'annulent et donnent naissance à des surfaces de Fermi quasi-cylindriques axées autour de  $\Gamma A$ , qui peuvent être décrites en développant au plus bas ordre en  $(k_x^2 + k_y^2)$  par

$$\varepsilon_{\sigma n}(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t_b^\perp \cos ck_z - (k_x^2 + k_y^2)/m_{\sigma n}, \quad (2.3)$$

où  $\varepsilon_0 = t_{sp^2} + 2t_b(1 + r) = 0.58$  eV, et les masses des trous *légers* et *lourds* sont respectivement  $m_{\sigma l} = 4/(t_b a^2) = 0.28m_e$  et  $m_{\sigma h} = 4/(rt_b a^2) = 0.59m_e$ .

Toutes ces bandes sont donc dominées par les orbitales  $p$  du bore, alors que les contributions des orbitales des atomes de magnésium sont négligeables au niveau de Fermi. Le



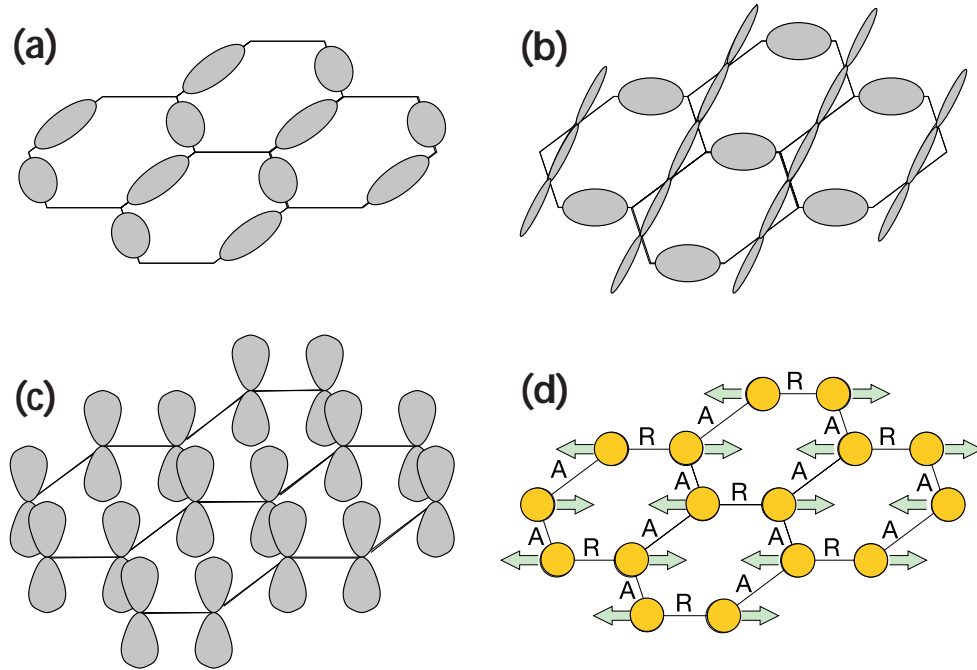


FIG. 2.5 – États électroniques de liaison  $\sigma$  dérivés des orbitales  $p_{x,y}$  (**a**, **b**), un état électronique de liaison  $\pi$  dérivé des orbitales  $p_z$  (**c**), et un mode de vibration des atomes de bore (**d**) : les liaisons raccourcies (marquées A) deviennent attractives pour les électrons tandis que les liaisons allongées (marquées R) deviennent répulsives ; les états de liaison  $\sigma$  se couplent fortement avec le mode de vibration car ils sont localisés en grande partie dans les liaisons déformées, au contraire des états de liaison  $\pi$  [93].

magnésium est ionisé et sert essentiellement de donneur d'électron à la manière des dopants intercalés entre les couches de graphites [58]. Par ailleurs, il a un second important impact sur la structure électronique de  $\text{MgB}_2$ . Puisque le potentiel attractif des ions  $\text{Mg}^{2+}$  est plus fortement ressenti par les électrons des états délocalisés  $\pi$ , issus des liaisons métalliques entre couches, que par les états de liaisons covalentes planaires  $\sigma$ , il engendre un décalage relatif des énergies des bandes. Ceci conduit au remplissage incomplet des bandes  $\sigma$ , en contraste avec la situation rencontrée dans le graphite (avec ou sans intercalation). Enfin entre 55 et 60 pour cent de la densité d'états au niveau de Fermi réside dans les bandes  $\pi$ , ce qui fait que les bandes  $\sigma$ , de caractère covalent et quasi-bidimensionnel, et  $\pi$ , de type métallique et tridimensionnel, ont une importance égale dans les propriétés électroniques de  $\text{MgB}_2$ .

### Spectre de phonons et couplage avec les électrons

Les calculs de fonctionnelle de densité [94, 95] montrent que la plus grande densité de phonons se trouve dans un intervalle d'énergie autour de 35 meV. Mais ces phonons ne se couplent que faiblement avec les électrons du niveau de Fermi et ne contribuent donc

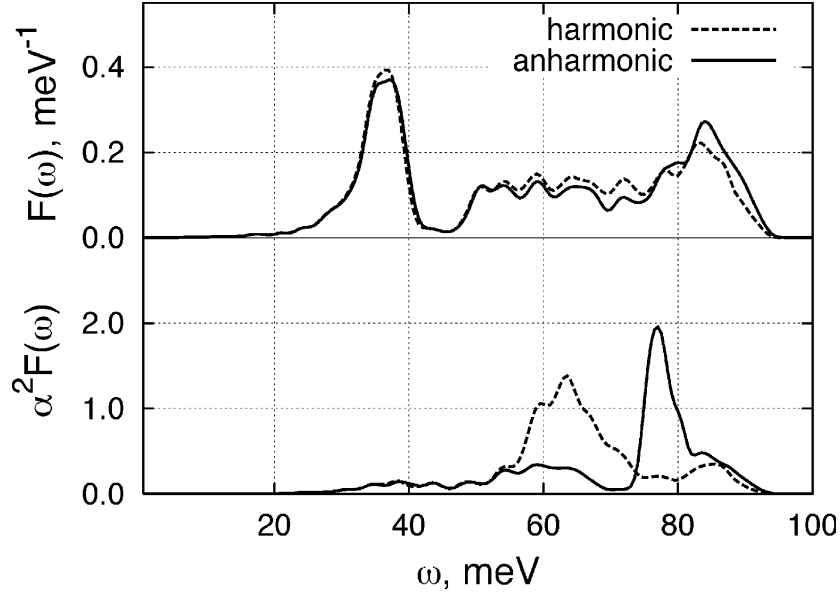


FIG. 2.6 – Densité d'états de phonon  $F(\omega)$  et fonction d'Eliashberg isotrope  $\alpha^2 F(\omega)$ , calculées dans l'approximation harmonique et au-delà [59].

pas beaucoup à la supraconductivité. En fait, le couplage le plus important se fait dans un intervalle d'énergie autour de 70 meV. Les phonons en question viennent des modes  $E_{2g}$  au point  $\Gamma$  qui sont fortement anharmoniques et correspondent aux vibrations qui étirent et contractent les liaisons B-B au sein des plans [59]. Leur contribution apparaît par un pic important vers 75 meV dans la fonction d'Eliashberg  $\alpha^2 F(\omega)$  qui est le produit de la force de couplage par la densité d'états de phonons, et qui décrit l'interaction d'appariement médiée par les phonons. Cette fonction se différencie donc très nettement de la densité de phonons, ce qui singularise de nouveau MgB<sub>2</sub> par rapport aux supraconducteurs conventionnels.

Les études expérimentales de la structure électronique, avec la spectroscopie par photo-émission résolue en angle (ARPES) [52] et avec la mesure des oscillations d'aimantation dans l'effet de Haas-van Alphen (dHvA) [53], sont en bon accord avec les calculs théoriques. La comparaison de ces derniers avec les mesures dHvA [54, 55, 56] montre que seule l'interaction électron-phonon produit une renormalisation notable des masses effectives des électrons de conduction et confirme que les interactions électron-électron sont faibles dans MgB<sub>2</sub>. Le facteur de renormalisation  $(1 + \lambda^{(ep)})$  est de plus différent selon les bandes et reflète les variations de l'interaction électron-phonon : il conduit à une constante de couplage  $\lambda^{(ep)} \approx 1.1$  pour les bandes  $\sigma$  et  $\lambda^{(ep)} \approx 0.4$  pour les bandes  $\pi$ , concordant avec les valeurs calculées théoriquement de (1.25 ; 0.47) [95], (1.57 ; 0.5) [94] et  $\sim(1.1 ; 0.33)$  [93, 59]. Avec une telle disparité entre bandes, on s'attend donc à un appariement supraconducteur anisotrope conduisant à une valeur du gap variant d'une partie à l'autre de la surface de Fermi. Choi *et al.* [59] ont montré que cette anisotropie contribue à la haute température critique de MgB<sub>2</sub>. En effet, la théorie BCS peut être interprétée comme un problème variationnel et

donc laisser la liberté au gap de varier sur la surface de Fermi donne des solutions de plus basses énergies. De son côté, l'influence exacte de l'anharmonicité des modes de phonons sur  $T_c$  reste controversée [59, 96]. En somme, la haute valeur  $T_c = 39\text{K}$  est le fruit de la combinaison heureuse de plusieurs ingrédients dans MgB<sub>2</sub> : un appariement anisotrope, des bandes avec des densités d'états au niveau de Fermi non négligeables, et un fort couplage électronique avec des modes de phonons de hautes fréquences.

### 2.1.3 Supraconductivité à deux gaps

#### Remarques historiques sur les modèles de supraconductivité multibande

La possibilité que la supraconductivité prenne naissance dans deux bandes (ou plus), en produisant des gaps différents, fut envisagée dès les premières années qui suivirent l'édification de la théorie BCS [74, 75]. Ces premiers modèles furent proposés pour les métaux dont les bandes  $s$  et  $d$  traversent le niveau de Fermi. Mais les manifestations de gaps multiples dans les métaux de transition furent rarement rapportées et entachées de doutes [76]. L'observation la plus convaincante d'une possible supraconductivité à deux gaps avant MgB<sub>2</sub> fut faite dans SrTiO<sub>3</sub> dopé au Nb [78], où un double pic fut constaté dans la conduction tunnel. En fait, pour qu'apparaisse un effet multibande, l'existence de plusieurs bandes traversant le niveau de Fermi n'est pas suffisante mais il faut aussi que celles-ci soient d'origines physiques différentes [77]. Plusieurs modèles de supraconductivité multibande furent par ailleurs proposés pour décrire les propriétés des composés de graphite avec intercalation d'éléments métalliques [79, 80] et aussi pour les supraconducteurs non conventionnels dont les cuprates à haute  $T_c$  (*e.g.* Ref. [81, 82, 83, 84, 85]). Bien qu'il existe des indices expérimentaux pouvant suggérer l'existence de gaps multiples, aucun d'eux ne peut être attribué sans équivoque à ce scénario dans les supraconducteurs antérieurs à MgB<sub>2</sub>. Depuis 2001, l'étude de la supraconductivité multibande/multigap a été ravivée et de plus en plus de supraconducteurs sont annoncés comme possédant cette propriété (*e.g.* MgCNi<sub>3</sub> [86], Nb<sub>3</sub>Sn [87], V<sub>3</sub>Si [88], NbSe<sub>2</sub> [89, 90], YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [91, 92]).

#### Calculs avec la théorie de Migdal-Eliashberg à champ magnétique nul

En décomposant la constante de couplage électron-phonon suivant les contributions venant des quatre bandes de conduction, Liu *et al.* [95] ont montré que dans le cadre de la théorie de Migdal-Eliashberg, l'interaction d'appariement dans les bandes  $\sigma$  de MgB<sub>2</sub> est beaucoup plus forte que celle dans les bandes  $\pi$ . La raison en est que les modes de phonons  $E_{2g}$  correspondent à des vibrations dans le plan des atomes de bore. Ils se couplent donc préférentiellement avec les états électroniques quasi-planaires des bandes  $\sigma$  et beaucoup plus faiblement avec les bandes  $\pi$  tridimensionnelles. Par ailleurs, du fait de cette forte disparité entre les groupes de bandes et des similarités entre bandes d'un même groupe, la supraconductivité dans MgB<sub>2</sub> peut être décrite avec un modèle effectif à deux gaps. A partir des résultats *ab initio* des structures électroniques et phononiques, les calculs basés sur la théorie de Migdal-Eliashberg [57, 58, 105, 94, 95, 93, 59, 106] ont trouvé qu'un

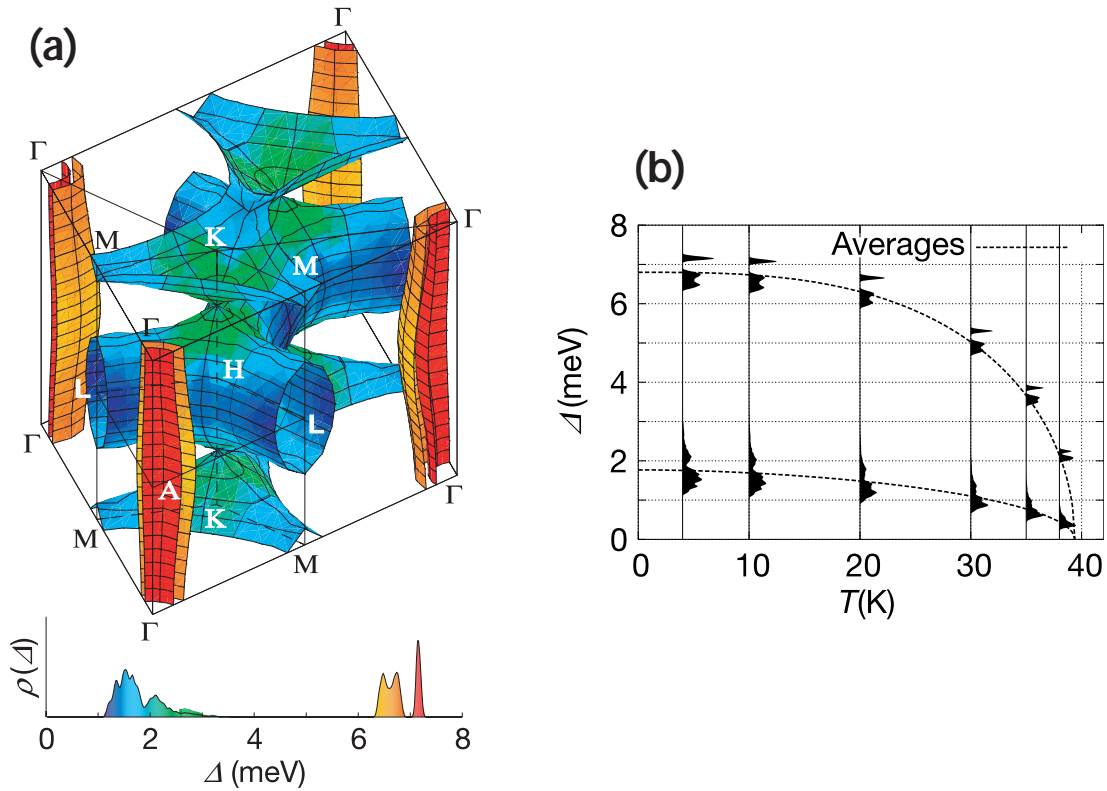


FIG. 2.7 – Distribution du gap en énergie sur la surface de Fermi de MgB<sub>2</sub> (a) et évolution de la distribution suivant la température (b) [93].

grand gap s'ouvre dans les bandes  $\sigma$  en même temps qu'un petit dans les bandes  $\pi$ , et ils sont ainsi parvenus à reproduire les anomalies observées dans MgB<sub>2</sub> (à champ magnétique nul) par rapport à la théorie BCS isotrope. Choi *et al.* [93, 59] ont en particulier résolu les équations d'Eliashberg dans la limite idéalement propre où la dépendance du gap en fonction de l'impulsion est totalement prise en compte : ils ont ainsi obtenu les valeurs de moyennes de 7 meV et 2 meV respectivement pour le grand et le petit gap (la dispersion des valeurs qu'ils trouvent au sein d'un même bande n'est pas observable dans un échantillon réel à cause de la diffusion intrabande par les impuretés qui tend à l'uniformisation). Cette distribution anisotrope du gap en fonction des bandes est confirmée par les expériences ARPES [61, 62] qui peuvent mesurer la dépendance du gap en fonction de l'impulsion : elles montrent clairement que les bandes  $\sigma$  et  $\pi$  ont deux gaps différents se refermant à la même température critique.

### Effet des impuretés

Quelle soit due aux phonons ou aux impuretés, la diffusion des électrons à travers la surface de Fermi tend à égaliser la valeur du gap sur celle-ci. Ces mécanismes d'uniformisation expliquent pourquoi la supraconductivité multigap est rarement observée. De plus,

les impuretés même non-magnétiques réduisent la température critique dans les supraconducteurs multigap (contrairement à ce qui se passe pour un seul gap isotrope [97]), le processus responsable étant la diffusion interbande [98, 99]. Cependant dans MgB<sub>2</sub>, cette dernière est très faible. La raison, donnée par Mazin *et al.* [100], est que les fonctions d'onde électroniques dans les bandes  $\sigma$ , issues des orbitales  $p_{x,y}$ , ont un caractère fortement symétrique par rapport aux plans de bore alors que dans les bandes  $\pi$ , elles sont à peu près antisymétriques car formées à partir des orbitales  $p_z$ . Cela rend les éléments de matrice de diffusion interbande par les impuretés exceptionnellement petits (un à deux ordre de grandeur d'écart) devant ceux de diffusion intrabande. La grande disparité entre les taux de diffusion interbandes et intrabandes explique donc pourquoi des échantillons de MgB<sub>2</sub> de résistivités résiduelles très différentes possèdent à peu près la même température critique [100]. Le caractère multibande de la supraconductivité dans MgB<sub>2</sub> est par conséquent particulièrement robuste et on s'attend donc à ce que seule une forte concentration d'impuretés puisse diminuer significativement  $T_c$ , tout en réduisant l'écart entre les deux gaps jusqu'à aboutir à un seul.

## 2.2 Modèle BCS effectif à deux bandes

Pour simplifier la notation, nous allons dorénavant utiliser un système d'unités dans lequel  $k_B = 1$  et  $\hbar = 1$ .

### 2.2.1 Hamiltonien BCS à deux bandes

#### Théorie BCS renormalisée

Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore évoqué le comportement de MgB<sub>2</sub> sous champ magnétique. Le diborure de magnésium se révèle être un supraconducteur de type II avec un grand paramètre de Ginzburg-Landau  $\kappa \approx 25$  [104]. Nous nous attendons à ce que la présence des deux gaps (sur des parties de la surface de Fermi ayant des géométries différentes) influence de façon originale les propriétés de transport électronique et donne donc naissance à des phénomènes inhabituels. Du point de vue théorique, le formalisme de Migdal-Eliashberg n'est pas approprié à la description de l'état supraconducteur sous un fort champ magnétique. Ses équations doivent être simplifiées dans un premier temps pour obtenir des équations BCS renormalisées [106, 101, 102]. Nous utilisons un modèle BCS anisotrope à deux bandes qui peut être dérivé de la théorie de Migdal-Eliashberg en approximant le potentiel d'appariement par un potentiel constant jusqu'à une énergie de coupure  $\omega_D$ , ce qui aboutit à des gaps et des facteurs de renormalisation indépendants de la fréquence. Cette approximation par des puits carrés se révèle capable de capturer l'essentiel des propriétés des calculs d'Eliashberg [101, 102]. Les constantes de couplage sont reliées au spectre électron-phonon par

$$\lambda_{nn'}^{(ep)} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F_{nn'}(\Omega)}{\Omega} d\Omega \quad (2.4)$$

où  $n, n'$  sont des indices de bandes et les facteurs de renormalisation pour chaque bande sont

$$Z_n = 1 + \sum_{n'} \lambda_{nn'}^{(ep)}. \quad (2.5)$$

Ceci conduit à un modèle BCS multibande où les constantes de couplage effectives sont données par

$$\lambda_{nn'} = \frac{\lambda_{nn'}^{(ep)} - \mu_{nn'}^*}{Z_n} \quad (2.6)$$

avec  $\mu_{nn'}^*$  qui est le potentiel de Coulomb répulsif effectif. Il existe une certaine dispersion dans les valeurs des constantes de couplage calculées *ab initio* et le potentiel  $\mu_{nn'}^*$  n'est pas donné par la théorie. Nous optons par la suite pour considérer les valeurs de  $\lambda_{nn'}$  comme des paramètres effectifs de notre modèle. Les vitesses de Fermi et les densités d'états au niveau de Fermi dans chaque bande sont renormalisées comme

$$v_{Fn}^* = \frac{v_{Fn}}{Z_n}, \quad \text{et} \quad N_n^* = Z_n N_n. \quad (2.7)$$

Nous serons aussi amenés à travailler dans l'approximation de couplage faible. Nicol et Carbotte [101] ont montré que cela peut engendrer des divergences avec les solutions de Migdal-Eliashberg de l'ordre de 10 à 20 pour cent pour MgB<sub>2</sub>, qui est un supraconducteur à couplage modéré. Comme nous étudierons les propriétés supraconductrices sur un intervalle restreint de température au voisinage de  $T_c$ , nous pensons que les différences seront moindres en utilisant des paramètres effectifs adaptés. Les équations BCS obtenus restent microscopiques et encore peu commodes à manipuler. Elles doivent être partiellement intégrées afin d'aboutir au formalisme de Ginzburg-Landau qui est plus adapté à l'étude de l'état mixte près de  $T_c$ , sujet du chapitre suivant.

## Hamiltonien modèle

L'hamiltonien modèle BCS de départ

$$\hat{H}_{\text{BCS}} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{BCS}} \quad (2.8)$$

que nous utilisons pour décrire la supraconductivité multibande est composé d'un hamiltonien d'électrons indépendants  $\hat{H}_0$  qui s'écrit en seconde quantification

$$\hat{H}_0 = \sum_{n, \mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}'\beta} \langle n\mathbf{k}\alpha | \hat{h} | n\mathbf{k}'\beta \rangle a_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{n\mathbf{k}'\beta} \quad (2.9)$$

où  $\hat{h}$  est l'hamiltonien d'un électron et s'écrit

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e} \left( -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + U(\mathbf{r}) - \mu \quad (2.10)$$

avec le potentiel électrostatique  $U(\mathbf{r})$  généré par le réseau des ions du cristal. Le potentiel chimique  $\mu$  traduit le fait que nous travaillons dans l'ensemble grand canonique. A température nulle et à l'équilibre, il est égal à l'énergie de Fermi  $E_F$ . En l'absence de champ

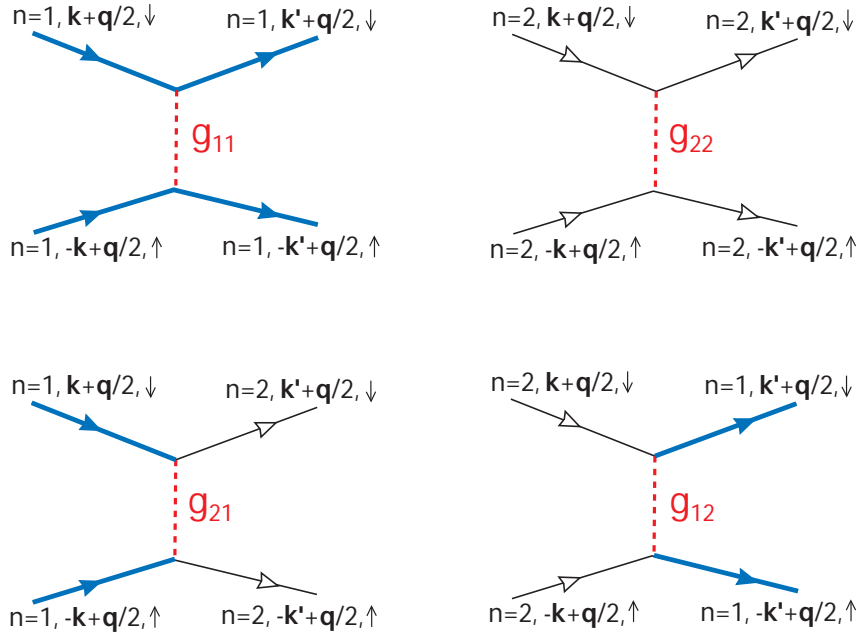


FIG. 2.8 – Interactions électron-électron intrabandes ( $g_{11}$ ,  $g_{22}$ ) et interbandes ( $g_{12}$ ,  $g_{21}$ ) dans le modèle BCS à deux bandes.

magnétique, les états de Bloch  $|n\mathbf{k}\alpha\rangle$  sont les états propres de  $\hat{h}$  et diagonalisent ce dernier, de sorte que

$$\hat{H}_0 = \sum_{n\mathbf{k}\alpha} \xi_{n\mathbf{k}\alpha} a_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{n\mathbf{k}\alpha}. \quad (2.11)$$

Ils sont référencés par l'indice de bande  $n$ , l'impulsion  $\mathbf{k}$  et la projection du spin  $\alpha$ . Puisque que nous comptons appliquer ce modèle à l'étude de MgB<sub>2</sub>, nous ne considérons que deux bandes :  $n = 1$  pour la bande  $\sigma$  et  $n = 2$  pour la bande  $\pi$ .

Le deuxième terme de  $\hat{H}_{\text{BCS}}$  est l'attraction effective entre deux électrons, résultat du couplage électron-phonon et de la répulsion coulombienne entre électrons,

$$\hat{V}_{\text{BCS}} = - \sum_{n,n'} g_{n,n'} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{(\omega_D)} a_{n,-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\uparrow}^\dagger a_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\downarrow}^\dagger a_{n',\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2,\downarrow} a_{n',-\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2,\uparrow} \quad (2.12)$$

qui engendre un appariement dans l'état de spin sigulet et de symétrie orbitale interne  $s$ . Cette forme simple de  $\hat{V}_{\text{BCS}}$  [74, 75] repose sur la condition que les amplitudes de diffusion  $g_{nn'}$  dépendent faiblement de l'impulsion au sein d'une même bande. Nous nous plaçons aussi dans l'hypothèse que la bande active a l'interaction d'appariement  $g_{11} = g_1$  la plus forte en comparaison avec l'interaction dans la bande passive  $g_{22} = g_2$  et avec la diffusion interbande des paires de Cooper  $g_{12} = g_{21} = g_3$ . L'attraction effective et donc la somme sur les impulsions dans  $\hat{V}_{\text{BCS}}$  sont restreintes aux états d'énergies voisines de l'énergie de Fermi dans un intervalle dont la largeur est l'énergie caractéristique des phonons échangés :  $|\xi_{\mathbf{k}}| \leq \omega_D$  (où  $\xi_{\mathbf{k}}$  est mesurée à partir de  $E_F$ ). Les paires de Cooper se forment essentiellement dans

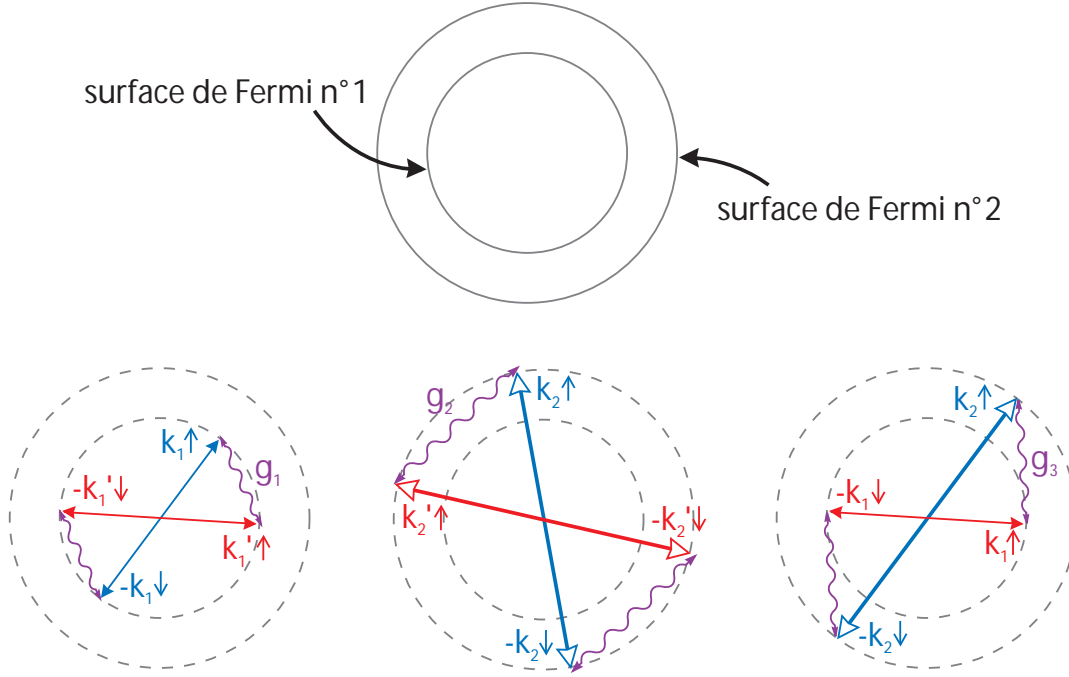


FIG. 2.9 – Les trois processus de diffusion de paires de Cooper.

des états d'impulsion totale  $\mathbf{q}$  nulle ou petite devant le vecteur d'onde de Fermi, *i.e.*  $qv_F \lesssim \omega_D \ll E_F$ . Nous avons écrit l'interaction d'appariement sous une forme générale qui prend en compte l'inhomogénéité du paramètre d'ordre en présence d'un champ magnétique. A cause des conditions sur l'impulsion et l'énergie (et à la condition que les surfaces de Fermi des deux bandes soient bien séparées), les électrons ne s'apparient qu'entre ceux d'une même bande et l'unique échange d'électrons entre bandes provient de la diffusion interbande de paires de Cooper.

### Approximation de champ moyen

L'état fondamental BCS est de la forme

$$\Psi_{\text{BCS}} = \prod_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} (u_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} + v_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2, \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2, \downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (2.13)$$

où  $v_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}$  est l'amplitude de probabilité que l'état de paire  $(-\mathbf{k} + \mathbf{q}/2, \uparrow; \mathbf{k} + \mathbf{q}/2, \downarrow)$  est occupé, et  $u_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}$  est celle que l'état est vacant (les amplitudes  $u$  et  $v$  satisfont à la condition  $|u|^2 + |v|^2 = 1$ ). Dans l'état supraconducteur, ces probabilités sont non nulles et la fonction BCS est la combinaison linéaire d'états avec des nombres différents d'électrons appariés,



de sorte que les moyennes anormales du type  $\langle a_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\downarrow} a_{n',-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\uparrow} \rangle$  <sup>(1)</sup> sont finies, contrairement à l'état normal où elles sont nulles. Nous définissons alors les fonctions de gap pour les deux bandes

$$\Delta_n(\mathbf{q}) = \sum_{n'} g_{n,n'} \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} \langle a_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\downarrow} a_{n',-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\uparrow} \rangle \quad (2.14)$$

qui constituent le paramètre d'ordre supraconducteur. Afin de diagonaliser l'hamiltonien total dans l'approximation de champ moyen, nous supposons que les déviations des produits des opérateurs de création et d'annihilation dans  $\hat{V}_{\text{BCS}}$  par rapport à leurs valeurs moyennes sont petites. En substituant les identités

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} &= \langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle + (a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle) \\ a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger &= \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle + (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle) \end{aligned} \quad (2.15)$$

dans  $\hat{V}_{\text{BCS}}$  et en négligeant les carrés des déviations, ce dernier devient

$$\hat{V}_{\text{MF}} = E_{\text{const}} + \sum_{n,\mathbf{q}} \left( \Delta_n(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} a_{n,-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\uparrow}^\dagger a_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\downarrow}^\dagger + h.c. \right) \quad (2.16)$$

Les moyennes du type  $\langle a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}'\beta} \rangle$  donnent la contribution de Hartree-Fock  $U_{\text{HF}}$  au potentiel et n'ont pas été prises en compte. Cette approximation est basée sur l'hypothèse que  $U_{\text{HF}}$  est le même dans l'état normal et dans l'état supraconducteur, et qu'il n'affecte donc pas la comparaison entre eux. Le terme constant  $E_{\text{const}}$  est une forme quadratique des moyennes anormales  $\langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle$ . Il peut être écrit en fonction des gaps

$$E_{\text{const}} = \frac{1}{G} \sum_{\mathbf{q}} \left[ g_2 |\Delta_1(\mathbf{q})|^2 + g_1 |\Delta_2(\mathbf{q})|^2 - g_3 (\Delta_1^*(\mathbf{q}) \Delta_2(\mathbf{q}) + \Delta_2^*(\mathbf{q}) \Delta_1(\mathbf{q})) \right] \quad (2.17)$$

où  $G = \det\{g_{nn'}\} = g_1 g_2 - g_3^2$ . L'expression précédente doit être modifiée lorsque  $G = 0$ . Dans ce cas, les deux équations (2.14) sont linéairement liées. Par conséquent, le rapport des deux gaps est constant quel que soit la température et le champ magnétique  $\Delta_2/\Delta_1 = g_3/g_1$ , tandis que le terme constant se réduit à  $E_{\text{const}} = \sum_{\mathbf{q}} |\Delta_1(\mathbf{q})|^2/g_1$ .

Au final, l'hamiltonien de champ moyen est diagonal selon l'indice de bande

$$\hat{H} = E_{\text{const}} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.18)$$

avec

$$\hat{H}_n = \sum_{\mathbf{k}\alpha,\mathbf{k}'\beta} \langle n\mathbf{k}\alpha | \hat{h} | n\mathbf{k}'\beta \rangle a_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{n\mathbf{k}'\beta} + \sum_{\mathbf{q}} \left( \Delta_n(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} a_{n,-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\uparrow}^\dagger a_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}/2,\downarrow}^\dagger + h.c. \right) \quad (2.19)$$

<sup>(1)</sup>Les moyennes thermodynamiques, notées par les crochets anguleux, sont définies comme

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{A} e^{-\hat{H}/T})}{\text{Tr}(e^{-\hat{H}/T})} = \frac{\sum_i A_{ii} e^{-E_i/T}}{\sum_i e^{-E_i/T}}$$

qui est la contribution partielle restreinte à la bande  $n$  et qui possède la forme BCS standard en champ moyen (à l'exception du terme  $\sum_{\mathbf{q}} |\Delta_n(\mathbf{q})|^2 / g_n$ ). Le couplage entre les bandes apparaît seulement dans le terme constant  $E_{\text{const}}$  et la définition auto-cohérente (2.14) des gaps  $\Delta_n$ . Ces dernières et l'expression de l'hamiltonien de champ moyen forment les équations de base du modèle de supraconductivité multibande qui est utilisé dans la thèse.

## 2.2.2 Thermodynamique à champ magnétique nul

### Transformation canonique de Bogoliubov

Le système est homogène en l'absence de champ magnétique, et les équations se réduisent à

$$\Delta_n = \sum_{n'} g_{n,n'} \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} \langle a_{n',\mathbf{k},\downarrow} a_{n',-\mathbf{k},\uparrow} \rangle \quad (2.20)$$

pour les définitions des gaps, et  $\hat{H} = E_{\text{const}} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  avec

$$E_{\text{const}} = \frac{1}{G} \left[ g_2 |\Delta_1|^2 + g_1 |\Delta_2|^2 - g_3 (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1) \right], \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_n = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \xi_{n\mathbf{k}} a_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{n\mathbf{k}\alpha} + \left( \Delta_n \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} a_{n,-\mathbf{k},\uparrow}^\dagger a_{n,\mathbf{k},\downarrow}^\dagger + h.c. \right). \quad (2.22)$$

Les hamiltoniens partiels peuvent être diagonalisés en exprimant les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  en fonction de nouveaux opérateurs fermioniques  $b$  et  $b^\dagger$  au moyen de la transformation canonique de Bogoliubov :

$$\begin{cases} a_{n\mathbf{k}\uparrow} &= u_{n\mathbf{k}} b_{n\mathbf{k}\uparrow} + v_{n\mathbf{k}} b_{n(-\mathbf{k})\downarrow}^\dagger \\ a_{n(-\mathbf{k})\downarrow} &= u_{n\mathbf{k}} b_{n(-\mathbf{k})\downarrow} - v_{n\mathbf{k}} b_{n\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ \text{h.c.} & \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} b_{n\mathbf{k}\uparrow} &= u_{n\mathbf{k}} a_{n\mathbf{k}\uparrow} - v_{n\mathbf{k}} a_{n(-\mathbf{k})\downarrow}^\dagger \\ b_{n(-\mathbf{k})\downarrow} &= u_{n\mathbf{k}} a_{n(-\mathbf{k})\downarrow} + v_{n\mathbf{k}} a_{n\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ \text{h.c.} & \end{cases} \quad (2.23)$$

Pour les états d'énergie  $|\xi_{n\mathbf{k}}| \leq \omega_D$ ,

$$u_{n\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{n\mathbf{k}}}{E_{n\mathbf{k}}} \right)}, \quad v_{n\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{n\mathbf{k}}}{E_{n\mathbf{k}}} \right)}, \quad E_{n\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{n\mathbf{k}}^2 + |\Delta_n|^2} \quad (2.24)$$

et pour les autres

$$u_{n\mathbf{k}} = 1, \quad v_{n\mathbf{k}} = 0, \quad E_{n\mathbf{k}} = \xi_{n\mathbf{k}}. \quad (2.25)$$

Ces nouveaux opérateurs vérifient les relations de la statistique de Fermi-Dirac

$$\begin{aligned} \{\hat{b}_{n\mathbf{k}\alpha}, \hat{b}_{n'\mathbf{k}'\beta}^\dagger\} &= \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\beta} (|u_{n\mathbf{k}}|^2 + |v_{n\mathbf{k}}|^2) = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\beta} \\ \{\hat{b}_{n\mathbf{k}\alpha}, \hat{b}_{n'\mathbf{k}'\beta}\} &= \{\hat{b}_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger, \hat{b}_{n'\mathbf{k}'\beta}^\dagger\} = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Après un peu de calcul, les hamiltoniens partiels sont alors écrits comme

$$\hat{H}_n = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} E_{n\mathbf{k}} b_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger b_{n\mathbf{k}\alpha} - |\Delta_n|^2 \sum_{\mathbf{k}}^{(\omega_D)} \frac{1}{E_{n\mathbf{k}} + \xi_{n\mathbf{k}}} \quad (2.27)$$

Les opérateurs  $b_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger$  et  $b_{n\mathbf{k}\alpha}$  sont donc les opérateurs de création et d'annihilation des excitations élémentaires, d'énergie  $E_{n\mathbf{k}}$ , de l'état supraconducteur.

### Équations des gaps et température critique

La statistique sur un système de fermions indépendants peut être appliquée pour obtenir

$$\langle b_{n\mathbf{k}\alpha}^\dagger b_{n\mathbf{k}\alpha} \rangle = n_F(E_{n\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{E_{n\mathbf{k}}/T} + 1} \quad (2.28)$$

et

$$\langle a_{n\mathbf{k}\downarrow} a_{n, -\mathbf{k}, \uparrow} \rangle = u_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}} \left( 1 - 2n_F(E_{n\mathbf{k}}) \right) = \sqrt{1 - \frac{\xi_{n\mathbf{k}}^2}{E_{n\mathbf{k}}^2}} \left( \frac{1}{2} - n_F(E_{n\mathbf{k}}) \right) \quad (2.29)$$

En approximant la somme sur les impulsions par une intégrale et en appliquant la coupure en énergie à  $\omega_D$ , les deux gaps supraconducteurs sont alors liés par les équations de gaps auto-cohérentes qui s'écrivent

$$\Delta_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} \Delta_{n'} I(\Delta_{n'}, T) = \sum_{n'} \lambda_{nn'} \Delta_{n'} \int_0^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_{n'}^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_{n'}^2}}{2T} \quad (2.30)$$

avec les constantes de couplage adimensionnelles  $\lambda_{nn'} = g_{nn'} N_{n'}$ ,  $N_n$  étant la densité d'états au niveau de Fermi pour chaque bande. Une solution non triviale des ces équations annule donc le déterminant de la matrice  $\lambda_{nn'} I(\Delta_{n'}, T)$ .

La plus haute température qui rend la matrice  $\lambda_{nn'} I(0, T)$  dégénérée, correspond à la température de transition  $T_c$ . Avec l'approximation de faible couplage  $I(0, T_c) \approx \ln(2\omega_D e^C / \pi T_c)$  valable lorsque  $T_c \ll \omega_D$ , nous obtenons

$$T_c = \frac{2\omega_D e^C}{\pi} e^{-1/\lambda}, \quad (2.31)$$

où  $C \approx 0.577$  est la constante d'Euler et  $\lambda$  est la plus grande valeur propre de la matrice  $\lambda_{nn'}$  :

$$\lambda = (\lambda_{11} + \lambda_{22})/2 + \sqrt{(\lambda_{11} - \lambda_{22})^2/4 + \lambda_{12}\lambda_{21}}.$$

Puisque  $\lambda > \lambda_{11}$ , la diffusion interbande tend toujours à augmenter la température de transition par rapport à une instabilité apparaissant dans une seule bande. Le rapport des deux gaps à  $T = T_c$  est  $\Delta_2/\Delta_1 = \lambda_{21}/(\lambda - \lambda_{22})$ . A température nulle, les équations de gaps (2.30) se simplifient en

$$\Delta_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} \Delta_{n'} \ln \frac{2\omega_D}{\Delta_{n'}}. \quad (2.32)$$

En substituant  $\Delta_n = 2\omega_D r_n e^{-1/\lambda}$ , l'équation ci-dessus se transforme en

$$r_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} r_{n'} \left( \frac{1}{\lambda} - \ln r_{n'} \right). \quad (2.33)$$

Pour  $1/\lambda \gg \ln r_n$ , nous pouvons négliger les logarithmes apparaissant à droite de l'égalité et obtenir pour le rapport des deux gaps la même équation que celle à  $T_c$ , ce qui implique que  $\Delta_2/\Delta_1$  est indépendant de la température [116]. Cette approximation n'est valide que pour  $r_n \simeq 1$ , *i.e.*, si toutes les constantes de couplage  $\lambda_{nn'}$  ont le même ordre de grandeur. Pour  $g_3^2 = g_1 g_2$  la propriété précédente est exacte : le rapport des gaps ne change ni avec la température, ni avec le champ magnétique. Cependant, pour  $g_3 \ll g_2 < g_1$ , le gap passif  $\Delta_2$  est significativement plus petit que le gap actif  $\Delta_1$  et  $r_2 \ll 1$ , de sorte que le logarithme correspondant ne peut pas être négligé. L'équation (2.33) implique alors que le rapport  $\Delta_2/\Delta_1$  augmente entre  $T = T_c$  et  $T = 0$  pour  $g_3$  petit. De telles variations sont plus prononcées dans les supraconducteurs avec de grandes valeurs de  $\lambda$ , qui sont loin de la limite de faible couplage  $\lambda \ll 1$ . Les calculs *ab initio* indiquent que MgB<sub>2</sub> possède une force intermédiaire de couplage électron-phonon avec  $\lambda_{12(21)} \ll \lambda_{11} \lesssim 1$ , ce qui fait de ce supraconducteur le système idéal pour observer les effets liés aux variations du rapport des deux gaps.

### Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est calculée avec la formule

$$C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T} = 2 \sum_{n\mathbf{k}} E_{n\mathbf{k}} \frac{dn_F(E_{n\mathbf{k}})}{dT}, \quad (2.34)$$

où  $E_{n\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{n\mathbf{k}}^2 + \Delta_n^2}$  est l'énergie des quasi-particules dans chaque bande et  $n_F(\varepsilon)$  est la distribution de Fermi-Dirac.

En utilisant le développement pour  $T \approx T_c$  et  $\Delta \approx 0$ ,

$$I(\Delta, T) \approx \frac{1}{\lambda} + \ln \frac{T_c}{T} - \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2, \quad (2.35)$$

le saut en chaleur spécifique à  $T_c$  peut être exprimé analytiquement par [75, 116, 117]

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{12}{7\zeta(3)} \frac{(N_1 \Delta_1^2 + N_2 \Delta_2^2)^2}{(N_1 + N_2)(N_1 \Delta_1^4 + N_2 \Delta_2^4)}, \quad (2.36)$$

où la limite  $T \rightarrow T_c$  est prise pour le rapport des deux gaps. Le saut en chaleur spécifique est toujours plus petit que le résultat BCS à un gap  $\Delta C/C = 12/7\zeta(3) \approx 1.43$ , sauf quand  $\Delta_1 = \Delta_2$ .

Pour illustrer la thermodynamique en champ nul d'un supraconducteur à deux gaps, nous avons résolu numériquement les équations des gaps pour différentes constantes de

couplage adimensionnelles  $\lambda_{nn'}$ . La constante de couplage de la bande dominante est fixée à une valeur modérée  $\lambda_{11} = 0.5$ , et les densités partielles sont prises égales  $N_1 = N_2$  (ce qui est proche des paramètres dans MgB<sub>2</sub>). Nous avons ensuite itéré les équations de gaps (2.30) jusqu'à converger vers les solutions non nulles de point fixe. Les variations des gaps et de la chaleur spécifique en fonction de la température sont tracées dans les figures 2.10 et 2.11. Les gaps sont normalisés par la valeur du gap BCS à température nulle  $\Delta_0 = 2\omega_D e^{-1/\lambda}$  qui correspondrait au même  $T_c$ , et la chaleur spécifique est normalisée par la chaleur spécifique dans l'état normal  $C_N(T) = C(\Delta \equiv 0, T) = \pi^2(N_1 + N_2)T/3$ . Sur chaque figure, les courbes sont tracées pour différentes valeurs de couplage interbande  $g_3$ . Quand il n'y a pas de couplage ( $g_3 = 0$ ), les deux bandes se comportent comme des systèmes indépendants, et il existe deux transitions supraconductrices distinctes avec deux sauts de chaleur spécifique. Lorsque  $g_3 \neq 0$ , il n'existe qu'une unique transition : le petit gap ne s'annule pas avant  $T_c$ , bien qu'il peut être fortement diminué au-dessus de la température intrinsèque de supraconductivité intrabande. Dans la courbe de chaleur spécifique, le saut lié à l'annulation du petit gap laisse place à un épaulement qui se résorbe quand on augmente le couplage interbande  $g_3$ . Ce type d'épaulement se retrouve sur les courbes expérimentales de chaleur spécifique mesurée dans MgB<sub>2</sub> vers  $T \approx T_c/4$ . Dans le chapitre suivant, nous allons d'ailleurs reproduire les données expérimentales avec notre modèle afin d'estimer les paramètres effectifs pour MgB<sub>2</sub>. Quand  $g_1 \approx g_2 \approx g_3$ , nous retrouvons un comportement BCS à un seul gap. Dans la figure 2.10,  $g_2$  est du même ordre de grandeur que  $g_1$  alors que dans la figure 2.11,  $g_2 = g_1/10$ . Du fait de la dépendance exponentielle des températures critiques en fonction des constantes de couplage, la transition intrinsèque de la bande passive est envoyée vers les très basses températures dans ce second cas.

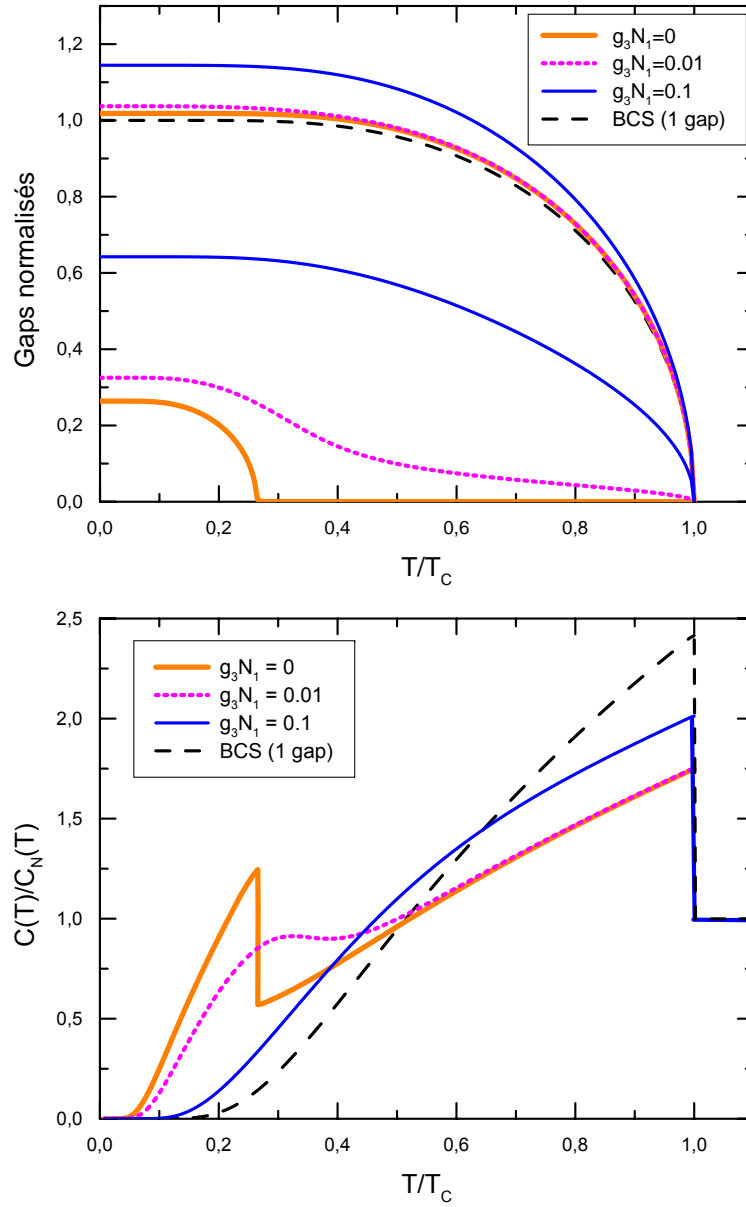


FIG. 2.10 – Gaps et chaleur spécifique normalisés avec  $N_1 = N_2$ ,  $g_1 N_1 = 0.5$  et  $g_2 N_2 = 0.3$  pour différentes valeurs de  $g_3$ .

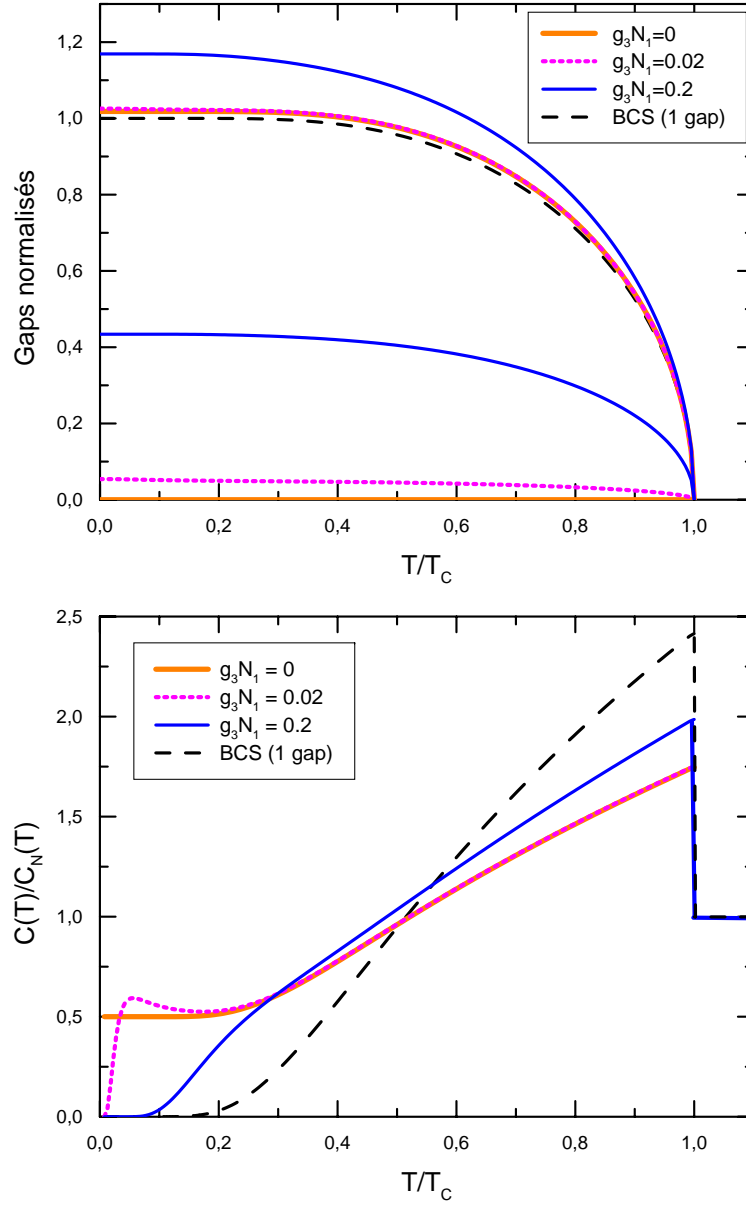


FIG. 2.11 – Gaps et chaleur spécifique normalisés avec  $N_1 = N_2$ ,  $g_1 N_1 = 0.5$  et  $g_2 N_2 = 0.05$  pour différentes valeurs de  $g_3$ .

### 2.2.3 Dérivation de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau à deux gaps

#### Réduction à un problème à une bande

Rappelons d'abord que dans notre modèle à deux bandes, l'espace de Hilbert total des nombres d'occupation des états est le produit tensoriel des espaces des nombres d'occupation des états des bandes 1 et 2 :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ . Puisque les hamiltoniens partiels de  $\hat{H} = E_{\text{const}} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  commutent *i.e.*  $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 0$ , et que pour tout état  $|\psi_n\rangle \in \mathcal{E}_n$ ,

$$\langle \psi_1, \psi_2 | \hat{H}_1^p \hat{H}_2^q | \psi_1, \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{H}_1^p | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \hat{H}_2^q | \psi_2 \rangle, \quad (2.37)$$

alors la trace

$$\text{Tr}_{\mathcal{E}} \left( e^{-\hat{H}/T} \right) = e^{-E_{\text{const}}/T} \text{Tr}_{\mathcal{E}_1} \left( e^{-\hat{H}_1/T} \right) \text{Tr}_{\mathcal{E}_2} \left( e^{-\hat{H}_2/T} \right) \quad (2.38)$$

et le potentiel thermodynamique grand canonique s'exprime comme

$$\Omega = -T \ln \text{Tr}_{\mathcal{E}} \left( e^{-\hat{H}/T} \right) = E_{\text{const}} + \Omega_1 + \Omega_2 \quad (2.39)$$

avec le potentiel partiel de la n-ième bande

$$\Omega_n = -T \ln \text{Tr}_{\mathcal{E}_n} \left( e^{-\hat{H}_n/T} \right). \quad (2.40)$$

La dérivation de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau est alors facilitée car la méthode standard peut être directement appliquée à chaque bande séparément pour obtenir la forme limite des  $\Omega_n$  au voisinage de  $T_c$ .

#### La fonctionnelle totale

En représentation d'espace, le développement des potentiels partiels en puissances des gaps donne l'expression en couplage faible (voir l'annexe A)

$$\Omega_n - \Omega_{n0} \approx \int d^3x \Delta_n^*(\mathbf{x}) \left( -N_n \ln \left( \frac{2\omega_D e^C}{\pi T} \right) + \hat{f}_{\Pi n} + \frac{\beta_n}{2} |\Delta_n(\mathbf{x})|^2 \right) \Delta_n(\mathbf{x}) \quad (2.41)$$

En sommant ces contributions avec le terme

$$E_{\text{const}} = \frac{1}{G} \int d^3x [g_2 |\Delta_1|^2 + g_1 |\Delta_2|^2 - g_3 (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1)], \quad (2.42)$$

nous obtenons la fonctionnelle de Ginzburg-Landau à deux gaps sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{GL} = & \int d^3x \left[ \alpha_1 |\Delta_1|^2 + \alpha_2 |\Delta_2|^2 - \gamma (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \beta_1 |\Delta_1|^4 + \frac{1}{2} \beta_2 |\Delta_2|^4 + \Delta_1^* \hat{f}_{\Pi 1} \Delta_1 + \Delta_2^* \hat{f}_{\Pi 2} \Delta_2 \right], \end{aligned} \quad (2.43)$$



où

$$\alpha_{1,2} = \frac{g_{2,1}}{G} - N_{1,2} \ln \frac{2\omega_D e^C}{\pi T}, \quad \beta_n = \frac{7\zeta(3)N_n}{8\pi^2 T_c^2}, \quad \gamma = \frac{g_3}{G}, \quad (2.44)$$

et le développement en gradients, contenant les corrections non-locales de la partie quadratique de la fonctionnelle, est

$$\hat{f}_{\Pi n} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_{2\nu}} K_{n,i_1 \dots i_{2\nu}} \Pi_{i_1} \dots \Pi_{i_{2\nu}}, \quad \Pi_i = -i\partial_i - \frac{2\pi}{\Phi_0} A_i, \quad (2.45)$$

$$K_{n,i_1 \dots i_{2\nu}} = (-1)^{\nu+1} \left(2 - \frac{1}{2^{2\nu}}\right) \zeta(2\nu + 1) N_n \left(\frac{1}{2\pi T}\right)^{2\nu} \langle v_{i_1} \dots v_{i_{2\nu}} \rangle_{\text{FS}n}. \quad (2.46)$$

avec  $\langle v_{i_1} \dots v_{i_{2\nu}} \rangle_{\text{FS}n}$  qui est la moyenne sur la surface de Fermi de la bande  $n$  des produits des composantes de la vitesse de Fermi  $v_{i_1} \dots v_{i_{2\nu}}$ .

## 2.3 Conclusion

Le composé MgB<sub>2</sub> possède une supraconductivité multibande dont le mécanisme d'appariement provient du couplage électron-phonon. La haute valeur  $T_c = 39\text{K}$  est le résultat de plusieurs facteurs combinés : un appariement anisotrope, dans des bandes avec des densités d'états importantes au niveau de Fermi, et un fort couplage électronique avec des modes de phonons de hautes fréquences pour les bandes  $\sigma$ . La structure électronique particulière, en deux groupes de bandes aux propriétés bien distinctes, est à l'origine des deux gaps différents de symétrie  $s$  qui ont été détectés avec une grande variété de techniques expérimentales. Cette dualité engendre des déviations dans les propriétés supraconductrices par rapport aux prédictions de la théorie BCS à un seul gap isotrope. Ainsi en est-il, par exemple, de la dépendance inhabituelle de la chaleur spécifique en fonction de la température. Nous avons montré qu'un modèle BCS effectif à deux bandes est capable de reproduire le genre d'anomalies observées dans MgB<sub>2</sub>. Le modèle considéré nous a ensuite servi à dériver l'expression de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau non-locale à deux gaps, en couplage faible et limite propre. Nous laissons la discussion générale sur la fonctionnelle, dont l'étude des conséquences sur les propriétés sous champ magnétique, pour le chapitre suivant où nous effectuons une estimation des paramètres relatifs à MgB<sub>2</sub>.

# Chapitre 3

## Plusieurs propriétés supraconductrices de $\text{MgB}_2$ sous champ magnétique

*Ce chapitre est formé de deux articles publiés dans des revues scientifiques de langue anglaise. A partir de la théorie de Ginzburg-Landau développée au chapitre précédent dans le cadre d'une théorie BCS à deux bandes, nous étudions plusieurs propriétés non conventionnelles de  $\text{MgB}_2$  sous champ magnétique, caractéristiques de sa supraconductivité multigap. Dans le premier article, nous estimons les constantes de couplage à partir des données sur la chaleur spécifique de ce composé. Puis avec les paramètres d'anisotropie obtenus à partir de la géométrie multiconnexe de sa surface de Fermi, nous parvenons à expliquer la courbure du deuxième champ critique  $H_{c2}$ , ainsi que la rotation de  $30^\circ$  du réseau de vortex accompagnant la variation d'amplitude du champ magnétique appliqué. Nous étudions aussi les conséquences de la présence des deux gaps sur la taille du coeur d'un vortex isolé. Dans le second article, nous approfondissons l'étude de la dépendance angulaire de  $H_{c2}$  et observons l'influence de la compétition entre les différentes anisotropies intrinsèques à chaque bande. Nous en profitons aussi pour estimer le domaine de validité de la théorie de Ginzburg-Landau à deux gaps.*

### 3.1 Théorie de Ginzburg-Landau, deuxième champ critique, vortex isolé et rotation du réseau de vortex

**Ginzburg-Landau theory of vortices in a multi-gap superconductor**

M.E. Zhitomirsky and V.H. Dao

*Article publié dans Physical Review B 69, 054508 (2004).*

**Abstract.** The Ginzburg-Landau functional for a two-gap superconductor is derived within the weak-coupling BCS model. Interaction between the two

condensates is described by a unique Josephson-type mixing term. The two-gap Ginzburg-Landau theory is, then, applied to investigate various magnetic properties of MgB<sub>2</sub> including an upturn temperature dependence of the transverse upper critical field and a core structure of an isolated vortex. Orientation of vortex lattice relative to crystallographic axes is studied for magnetic fields parallel to the *c*-axis. A peculiar 30°-rotation of the vortex lattice with increasing strength of an applied field observed by neutron scattering is attributed to the multi-gap nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub>.

### 3.1.1 Introduction

Superconductivity in MgB<sub>2</sub> discovered a few years ago [50] has attracted a lot of interest both from fundamental and technological points of view.[104] Unique physical properties of MgB<sub>2</sub> include  $T_c = 39$  K, the highest among *s*-wave phonon mediated superconductors, and the presence of two gaps  $\Delta_1 \approx 7$  meV and  $\Delta_2 \approx 2.5$  meV evidenced by the scanning tunneling[66, 67] and the point contact[68, 69] spectroscopies and by the heat capacity measurements.[70, 71, 72, 73] The latter property brings back the concept of a multi-gap superconductivity[74, 75] formulated more than forty years ago for materials with large disparity of the electron-phonon interaction for different pieces of the Fermi surface.

Theoretical understanding of normal and superconducting properties of MgB<sub>2</sub> has been advanced in the direction of first-principle calculations of the electronic band structure and the electron-phonon interaction, which identified two distinct groups of bands with large and small superconducting gaps.[57, 58, 105, 94, 95, 93, 106] Quantitative analysis of various thermodynamic and transport properties in the superconducting state of MgB<sub>2</sub> was made in the framework of the two-band BCS model. [107, 108, 100, 109, 110, 111, 112, 113, 114] An outside observer would notice, however, a certain lack of effective Ginzburg-Landau or London type theories applied to MgB<sub>2</sub>. This fact is explained of by quantitative essence of the discussed problems, though effective theories can often give a simpler insight. Besides, new experiments constantly raise different types of questions. For example, recent neutron diffraction study in the mixed state of MgB<sub>2</sub> has found a strange 30°-reorientation of the vortex lattice with increasing strength of a magnetic field applied along the *c*-axis.[115] Such a transition represents a marked qualitative departure from the well-known behavior of the Abrikosov vortex lattice in single-gap type-II superconductors. Nature and origin of phase transitions in the vortex lattice are most straightforwardly addressed by the Ginzburg-Landau theory.

In the present work we first derive the appropriate Ginzburg-Landau functional for a two-gap superconductor from the microscopic BCS model. We, then, investigate various magnetic properties of MgB<sub>2</sub> using the Ginzburg-Landau theory. Our main results include demonstration of the upward curvature of  $H_{c2}(T)$  for transverse magnetic fields, investigation of the vortex core structure, and explanation of the reorientational transition in the vortex lattice. The paper is organized as follows. Section 2 describes the two-band BCS model and discusses the fit of experimental data on the temperature dependence of the specific heat. Section 3 is devoted to derivation of the Ginzburg-Landau functional for a

two-gap weak-coupling superconductor. In Section 4 we discuss various magnetic properties including the upper critical field and the structure of an isolated vortex. Section 5 considers the general problem of an orientation of the vortex lattice in a hexagonal superconductor in magnetic field applied parallel to the  $c$ -axis and, then, demonstrates how the multi-gap nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub> determines a reorientational transition in the mixed state.

### 3.1.2 Two-band BCS model

#### A. General theory

In this subsection we briefly summarize the thermodynamics of an  $s$ -wave two-gap superconductor with the aim to extract subsequently microscopic parameters of the model from available experimental data for MgB<sub>2</sub>. We write the pairing interaction as

$$\hat{V}_{\text{BCS}} = - \sum_{n,n'} g_{nn'} \int dx \Psi_{n\uparrow}^\dagger(x) \Psi_{n\downarrow}^\dagger(x) \Psi_{n'\downarrow}(x) \Psi_{n'\uparrow}(x) , \quad (3.1)$$

where  $n = 1, 2$  is the band index. A real space representation (3.1) is obtained from a general momentum-space form of the model[74, 75] under assumption of weak momentum dependence of the scattering amplitudes  $g_{nn'}$ . We also assume that the active band has the strongest pairing interaction  $g_{11} = g_1$  compared to interaction in the passive band  $g_{22} = g_2$  and to interband scattering of the Cooper pairs  $g_{12} = g_{21} = g_3$ . Defining two gap functions

$$\Delta_n(x) = - \sum_{n'} g_{nn'} \langle \Psi_{n'\downarrow}(x) \Psi_{n'\uparrow}(x) \rangle \quad (3.2)$$

the total Hamiltonian is transformed to the mean-field form

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{MF}} = & E_{\text{const}} + \sum_n \int dx \left[ \Psi_{n\sigma}^\dagger(x) \hat{h}(x) \Psi_{n\sigma}(x) \right. \\ & \left. + \Delta_n(x) \Psi_{n\uparrow}^\dagger(x) \Psi_{n\downarrow}^\dagger(x) + h.c. \right] , \end{aligned} \quad (3.3)$$

$\hat{h}(x)$  being a single-particle Hamiltonian of the normal metal. The constant term is a quadratic form of anomalous averages  $\langle \Psi_{n\downarrow}(x) \Psi_{n\uparrow}(x) \rangle$ . Using Eq. (3.2) it can be expressed via the gap functions

$$E_{\text{const}} = \frac{1}{G} \int dx [g_2 |\Delta_1|^2 + g_1 |\Delta_2|^2 - g_3 (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1)] \quad (3.4)$$

with  $G = \det\{g_{nn'}\} = g_1 g_2 - g_3^2$ . The above expression has to be modified for  $G = 0$ . In this case the two equations (3.2) are linearly dependent. As a result, the ratio of the two gaps is the same for all temperatures and magnetic fields  $\Delta_2(x)/\Delta_1(x) = g_3/g_1$ , while the constant term reduces to  $E_{\text{const}} = \int dx |\Delta_1|^2/g_1$ .

The standard Gorkov's technique can then be applied to derive the Green's functions and energy spectra in uniform and nonuniform states with and without impurities. In a clean superconductor in zero magnetic field the two superconducting gaps are related via the self-consistent gap equations

$$\Delta_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} \Delta_{n'} \int_0^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_{n'}^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_{n'}^2}}{2T} \quad (3.5)$$

with dimensionless coupling constants  $\lambda_{nn'} = g_{nn'} N_{n'}$ ,  $N_n$  being the density of states at the Fermi level for each band. The transition temperature is given by  $T_c = (2\omega_D e^C / \pi) e^{-1/\lambda}$ , where  $\omega_D$  is the Debay frequency,  $C$  is the Euler constant and  $\lambda$  is the largest eigenvalue of the matrix  $\lambda_{nn'}$  :

$$\lambda = (\lambda_{11} + \lambda_{22})/2 + \sqrt{(\lambda_{11} - \lambda_{22})^2/4 + \lambda_{12}\lambda_{21}} .$$

Since  $\lambda > \lambda_{11}$ , the interband scattering always increases the superconducting transition temperature compared to an instability in a single-band case. The ratio of the two gaps at  $T = T_c$  is  $\Delta_2/\Delta_1 = \lambda_{21}/(\lambda - \lambda_{22})$ . At zero temperature the gap equations (3.5) are reduced to

$$\Delta_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} \Delta_{n'} \ln \frac{2\omega_D}{\Delta_{n'}} . \quad (3.6)$$

By substituting  $\Delta_n = 2\omega_D r_n e^{-1/\lambda}$  the above equation is transformed to

$$r_n = \sum_{n'} \lambda_{nn'} r_{n'} \left( \frac{1}{\lambda} - \ln r_{n'} \right) . \quad (3.7)$$

For  $1/\lambda \gg \ln r_n$ , one can neglect logarithms on the right hand side and obtain for the ratio of the two gaps the same equation as at  $T = T_c$  implying that  $\Delta_2/\Delta_1$  is temperature independent.[116] This approximation is valid only for  $r_n \simeq 1$ , *i.e.*, if all the coupling constants  $\lambda_{nn'}$  have the same order of magnitude. (For  $g_3^2 = g_1 g_2$  the above property is an exact one : the gap ratio does not change neither with temperature nor in magnetic field.) However, for  $g_3 \ll g_2 < g_1$ , the passive gap  $\Delta_2$  is significantly smaller than the active gap  $\Delta_1$  and  $r_2 \ll 1$  so that the corresponding logarithm cannot be neglected. It follows from Eq. (3.7) that the ratio  $\Delta_2/\Delta_1$  increases between  $T = T_c$  and  $T = 0$  for small  $g_3$ . Such variations become more pronounced in superconductors with larger values of  $\lambda$ , which are away from the extreme weak-coupling limit  $\lambda \ll 1$ . Ab-initio calculations indicate that MgB<sub>2</sub> has an intermediate strength of the electron-phonon coupling with  $\lambda_{12(21)} \ll \lambda_{11} \lesssim 1$ , making this superconductor an ideal system to observe effects related to variations of the ratio of two gaps.

The jump in the specific heat at the superconducting transition can be expressed analytically as[75, 116, 117]

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{12}{7\zeta(3)} \frac{(N_1 \Delta_1^2 + N_2 \Delta_2^2)^2}{(N_1 + N_2)(N_1 \Delta_1^4 + N_2 \Delta_2^4)} , \quad (3.8)$$

where the limit  $T \rightarrow T_c$  has to be taken for the ratio of the two gaps. The specific heat jump is always smaller than the single-band BCS result  $\Delta C/C = 12/7\zeta(3) \approx 1.43$ , unless  $\Delta_1 = \Delta_2$ .

## B. Fit to experimental data

One of the striking experimental evidences of the double-gap behavior in MgB<sub>2</sub> is an unusual temperature dependence of the specific heat with a shoulder-type anomaly around  $0.25T_c$ . [70, 71, 72, 73] We use here the multi-band BCS theory to fit the experimental data for  $C(T)$ . The Fermi surface in MgB<sub>2</sub> consists of four sheets : two nearly cylindrical hole sheets arising from quasi two-dimensional  $p_{x,y}$  boron bands and two sheets from three-dimensional  $p_z$  bonding and antibonding bands. [118, 57] The electronic structure of MgB<sub>2</sub> is now well understood from a number of density-functional studies, [57, 58, 105, 94, 95, 93, 106] which generally agree with each other, though differ in certain details. Specifically, we choose as a reference the work of Kong *et al.*, [94] where the tight-binding fits for all Fermi surface sheets in MgB<sub>2</sub> are provided. Using these fits we have calculated various Fermi surface averages for each band. The density of states at the Fermi level is  $N(0) = 0.41$  states/eV/cell/spin, which includes  $N_\sigma(0) = 0.16 = 0.049 + 0.111$  states/eV/cell/spin in light and heavy  $\sigma$ -bands and  $N_\pi(0) = 0.25 = 0.124 + 0.126$  states/eV/cell/spin in the two  $\pi$ -bands. Note, that the obtained  $N_\pi(0)$  is somewhat larger than the number 0.205 cited by Kong *et al.*, [94] while the results for the  $\sigma$ -bands agree. Because of a strong mismatch in the electron-phonon coupling between two group of bands, [105, 94, 95, 93] the two  $\sigma$ -bands can be represented as a single active band, which has  $N_1 = 0.4N(0)$  of the total density of states and drives superconducting instability, whereas a combined  $\pi$ -band contributes  $N_2 = 0.6N(0)$  to the total density of states and plays a passive role in the superconducting instability. The above numbers are consistent with  $N_1 = 0.45N(0)$  and  $N_1 = 0.42N(0)$  for the partial density of states of the of the electrons in the  $\sigma$ -bands obtained in the other studies. [95, 58]

The gap equations (3.5) have been solved self-consistently for  $N_2/N_1 = 1.5$  and various values of coupling constants. The specific heat is calculated from

$$C(T) = \sum_{nk} E_{nk} \frac{dn_F(E_{nk})}{dT}, \quad (3.9)$$

where  $E_{nk} = \sqrt{\varepsilon_k + \Delta_n^2}$  is a quasiparticle energy for each band and  $n_F(\varepsilon)$  is the Fermi distribution. Figure 3.1 shows two theoretical fits to the experimental data of Geneva group [70, 73] using a weak  $g_1N_1 = 0.4$  and a moderate  $g_1N_1 = 0.8$  strength of the coupling constant in the active band. Constants  $g_2$  and  $g_3$  have been varied to get the best fits. In the first case the gap ratio changes in the range  $\Delta_1/\Delta_2 = 3.-2.5$  between  $T = T_c$  and  $T = 0$ , while in the second case  $\Delta_1/\Delta_2 \simeq 2.7$ . Both theoretical curves reproduce quite well the qualitative behavior of  $C(T)$ . Somewhat better fits can be obtained by increasing the partial density of states in the  $\sigma$ -band. Quantitative discrepancies between various theoretical fits and the experimental data are, however, less significant than differences between different

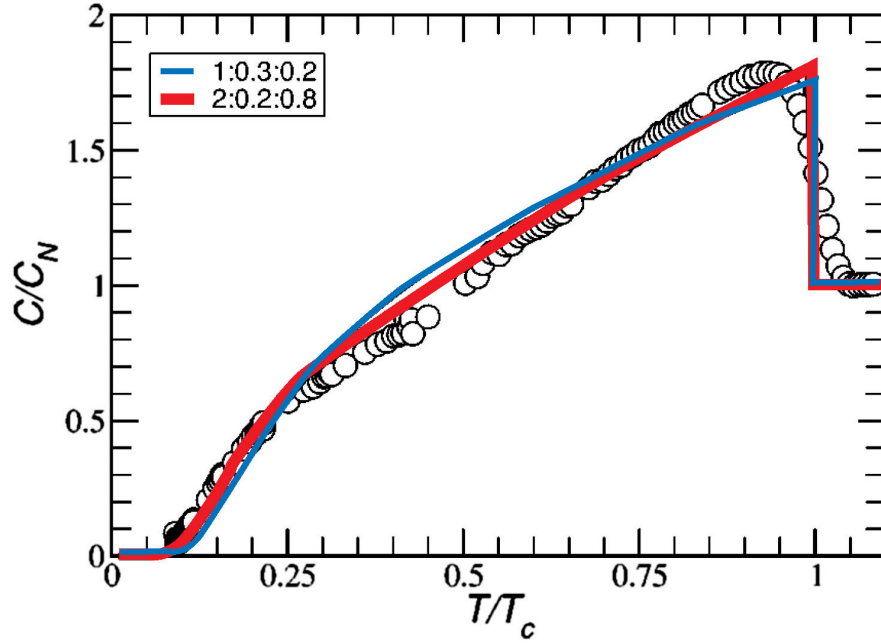


FIG. 3.1 – Theoretical dependence of the specific heat in the two-band BCS model. Numbers for each curve indicate values of  $g_1$ ,  $g_2$ , and  $g_3$  ( $N_1 = 0.4$ ,  $N_2 = 0.6$ ). Open circles are the experimental data. [70, 73]

samples. [73] We, therefore, conclude that though the specific heat data clearly agree with the two-gap superconducting model in the regime of weak interband interaction, a unique identification of coupling constants is not possible from available data.

### 3.1.3 Ginzburg-Landau functional

We use the microscopic theory formulated in the previous section to derive the Ginzburg-Landau functional of a two-gap superconductor. In the vicinity of  $T_c$  the anomalous terms in the mean-field Hamiltonian (3.3) are treated as a perturbation  $V_a$ . Then, the thermodynamic potential of the superconducting state is expressed as

$$\Omega_s = E_{\text{const}} - \frac{1}{\beta} \ln \left\langle T_\tau \exp \left[ - \int_0^\beta V_a(\tau) d\tau \right] \right\rangle, \quad (3.10)$$

where  $\beta = 1/T$ . Expansion of Eq. (3.10) in powers of  $V_a$  yields the Ginzburg-Landau functional. Since the normal-state Green's functions are diagonal in the band index, the Wick's decoupling of  $V_a$  in  $\Omega_s$  does not produce any mixing terms between the gaps. As a result, the weak-coupling Ginzburg-Landau functional has a single Josephson-type

interaction term :

$$\begin{aligned}
 F_{GL} &= \int dx \left[ \alpha_1 |\Delta_1|^2 + \alpha_2 |\Delta_2|^2 - \gamma (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \beta_1 |\Delta_1|^4 + \frac{1}{2} \beta_2 |\Delta_2|^4 + K_{1i} |D_i \Delta_1|^2 + K_{2i} |D_i \Delta_2|^2 \right], \\
 D_i &= \partial_i + i \frac{2\pi}{\Phi_0} A_i, \quad \alpha_{1,2} = \frac{g_{2,1}}{G} - N_{1,2} \ln \frac{2\omega_D e^C}{\pi T}, \\
 \beta_n &= \frac{7\zeta(3)N_n}{8\pi^2 T_c^2}, \quad \gamma = \frac{g_3}{G}, \quad K_{ni} = \frac{7\zeta(3)N_n}{16\pi^2 T_c^2} \langle v_{Fni}^2 \rangle,
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

$\Phi_0$  being the flux quantum. For  $\gamma > 0$ , the interaction term favors the same phase for the two gaps. For  $\gamma < 0$ , if, *e.g.*, the Coulomb interactions dominate the interband scattering of the Cooper pairs and  $g_3 < 0$ , the smaller gap acquires a  $\pi$ -shift relative to the larger gap.[85, 119]

The gradient term coefficients depend in a standard way on the averages of Fermi velocities  $\mathbf{v}_{Fn}$  over various sheets of the Fermi surface. Numerical integration of the tight-binding fits[94] yields the following results : for the  $\sigma$ -band  $\langle v_{Fx}^2 \rangle = 2.13$  (3.55, 1.51) and  $\langle v_{Fz}^2 \rangle = 0.05$  (0.05, 0.05); for the  $\pi$ -band  $\langle v_{Fx}^2 \rangle = 1.51$  (1.47, 1.55) and  $\langle v_{Fz}^2 \rangle = 2.96$  (2.81, 3.10) in units of  $10^{15} \text{ cm}^2/\text{s}^2$ , numbers in parentheses correspond to each of the constituent bands. The effective masses of the quasi two-dimensional  $\sigma$ -band exhibit a factor of 40 anisotropy between in-plane and out of plane directions. In contrast, the three-dimensional  $\pi$ -band has a somewhat smaller mass along the  $c$ -axis. Using  $N_2/N_1 = 1.5$  we find that the in-plane gradient constants for the two bands are practically the same  $K_{2\perp}/K_{1\perp} \approx 1.06$ , while the  $c$ -axis constants differ by almost two orders of magnitude  $K_{2z}/K_{1z} \approx 90$ . These estimates for  $K_{2i}/K_{1i}$  do not include the effect of electron-phonon interaction. Due to a moderate strength of electron-phonon coupling and its large disparity between the bands, the effective mass of the  $\sigma$ -band is twice larger than a band theory estimate, whereas the electron mass of the  $\pi$ -band is only slightly renormalized.[106] As a result, the ratio  $K_2/K_1$  can significantly increase compared to the above values based on the density-functional calculations.

A very simple form of the two-gap weak-coupling Ginzburg-Landau functional is somewhat unexpected. On general symmetry grounds, there are possible various types of interaction in quartic and gradient terms between two superconducting condensates of the same symmetry, which have been considered in the literature.[120, 121, 122, 123] The above form of the Ginzburg-Landau functional is, nevertheless, a straightforward extension of the well-known result for unconventional superconductors. For example, the quartic term for a momentum-dependent gap is  $|\Delta(\mathbf{k})|^4$  in the weak-coupling approximation.[124, 125] In the two-band model  $\Delta(\mathbf{k})$  assumes a step-like dependence between different pieces of the Fermi surface, which immediately leads to the expression (4.1).

The Ginzburg-Landau equations for the two-gap superconductor, which are identical to those obtained from Eq. (4.1), have been first derived by an expansion of the gap equations in powers of  $\Delta$ .[116] Recently, a similar calculation has been done for a dirty superconductor, with only *intraband* impurity scattering and the corresponding form of the



Ginzburg-Landau functional has been guessed, though with incorrect sign of the coupling term.[112] Here, we have directly derived the free energy of the two-gap superconductor. The derivation can be straightforwardly generalized to obtain, e.g. higher-order gradient terms, which are needed to find an orientation of the vortex lattice relative to crystal axis (see below). We also note that strong-coupling effects, e.g., dependence of the pairing interactions on the gap amplitudes, will produce other weaker mixing terms of the fourth order in  $\Delta$ . The *interband* scattering by impurities can generate a mixing gradient term as well.

Finally, for  $G = (g_1 g_2 - g_3^2) < 0$  a number of spurious features appears in the theory : the matrix  $\lambda_{nn'}$  and the quadratic form (3.4) acquire negative eigenvalues, while a formal minimization of the Ginzburg-Landau functional (4.1) leads to an unphysical solution at high temperatures. Sign of  $\Delta_2/\Delta_1$  for such a solution is opposite to the sign of  $g_3$ . The origin of this ill-behavior lies in the approximation of positive integrals on the right-hand side of Eq. (3.5) by logarithms, which can become negative. Therefore, negative eigenvalues of  $\lambda_{nn'}$  and  $E_{\text{const}}$  yield no physical solution similar to the case when the BCS theory is applied to the Fermi gas with repulsion. The consequence for the Ginzburg-Landau theory (4.1) is that one should keep the correct sign of  $\Delta_2/\Delta_1$  and use the Ginzburg-Landau equations, *i.e.*, look for a saddle-point solution rather than seeking for an absolute minimum.

### 3.1.4 Two-gap Ginzburg-Landau theory

In order to discuss various properties of a two-gap superconductor in the framework of the Ginzburg-Landau theory we write  $\alpha_1 = -a_1 t$  with  $a_1 = N_1$ ,  $t = \ln(T_1/T) \approx (1 - T/T_1)$  and  $T_1 = (2\omega_D e^C/\pi) e^{-g_2/GN_1}$  for the first active band and  $\alpha_2 = \alpha_{20} - a_2 t$  with  $a_2 = N_2$ ,  $\alpha_{20} = (\lambda_{11} - \lambda_{22})/GN_1$  for the passive band.

#### A. Zero magnetic field

For completeness, we briefly mention here the behavior in zero magnetic field. The transition temperature is found from diagonalization of the quadratic form in Eq. (4.1) :

$$t_c = \frac{\alpha_{20}}{2a_2} - \sqrt{\frac{\alpha_{20}^2}{4a_2^2} + \frac{\gamma^2}{a_1 a_2}} . \quad (3.12)$$

For small  $\gamma$ , one finds  $t_c \approx -\gamma^2/(a_1 \alpha_{20})$ . Negative sign of  $t_c$  means that the superconducting transition takes place above  $T_1$ , which is an intrinsic temperature of superconducting instability in the first band. The ratio of the two gaps  $\rho = \Delta_2/\Delta_1 = \gamma/(\alpha_{20} - a_2 t_c)$ . Below the transition temperature, the gap ratio  $\rho$  obeys

$$\alpha_2 \rho - \gamma + \frac{\beta_2}{\beta_1} \rho^3 (a_1 t + \gamma \rho) = 0 . \quad (3.13)$$

For small  $\gamma$ , one can approximate  $\rho \approx \gamma/\alpha_2$  and due to a decrease of  $\alpha_2$  with temperature, small to large gap ratio  $\rho$  increases away from  $t_c$ .

## B. Upper critical field

### B1. MAGNETIC FIELD PARALLEL TO THE $c$ -AXIS

Due to the rotational symmetry about the  $c$ -axis, the gradient terms in the  $a$ - $b$  plane are isotropic with single constant  $K_{n\perp} \equiv K_n$  for each band. The linearized Ginzburg-Landau equations describe a system of two coupled oscillators and have a solution in the form  $\Delta_1 = c_0 f_0(x)$  and  $\Delta_2 = d_0 f_0(x)$ , where  $f_0(x)$  is a state on the zeroth Landau level. The upper critical field is given by  $H_{c2} = h_{c2} \Phi_0 / 2\pi$

$$h_{c2} = \frac{a_1 t}{2K_1} - \frac{\alpha_2}{2K_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1 t}{2K_1} + \frac{\alpha_2}{2K_2}\right)^2 + \frac{\gamma^2}{K_1 K_2}} \quad (3.14)$$

The ratio of the two gaps  $\rho = d_0/c_0$  along the upper critical line is

$$\rho = \frac{\gamma}{\alpha_2 + K_2 h_{c2}}. \quad (3.15)$$

The above expression indicates that an applied magnetic field generally tends to suppress a smaller gap. Whether this effect overcomes an opposite tendency to an increase of  $\Delta_2/\Delta_1$  due to a decrease of  $\alpha_2$  with temperature depends on the gradient term constants. For example, in the limit  $\gamma \ll \alpha_{20}$  we find from (3.15)  $\rho \approx \gamma/[\alpha_{20} - (a_2 - a_1 K_2/K_1)t]$ . If  $K_2$  is significantly larger than  $K_1$ , while  $a_2 \simeq a_1$ , the smaller gap is quickly suppressed along the upper critical field line. The situation in MgB<sub>2</sub> is not clear at the moment. The density-functional theory suggests  $K_2/K_1 \approx 1$ , however, the electron-phonon interaction yields  $K_2/K_1 = 3-4$ . Impurity scattering can also affect the above ratio. For example, Mg disorder strongly affects the  $\pi$ -band[100] and can significantly reduce the gradient constant  $K_2$ . Measurements performed on different samples also give contradictory results : with observations of a suppression [126] of the small gap by  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  and reports of no relative suppression of  $\Delta_2$ . [127]

### B2. TRANSVERSE MAGNETIC FIELD

We assume that  $\mathbf{H} \parallel \hat{\mathbf{y}}$  and consider a homogeneous superconducting state along the field direction. The gradient terms in two transverse directions  $\hat{\mathbf{x}}$  and  $\hat{\mathbf{z}}$  have different stiffness constants  $K_n$  and  $K_{nz}$ , respectively. In a single band case, rescaling  $x \rightarrow x(K_x/K_z)^{1/4}$  and  $z \rightarrow z(K_z/K_x)^{1/4}$  allows to reduce an anisotropic problem to the isotropic one in rescaled coordinates. A multi-gap superconductor has several different ratios  $K_n/K_{nz}$  and the above rescaling procedure does not work. In other words, coupled harmonic oscillators described by the linearized Ginzburg-Landau equations have different resonance frequencies. To solve this problem we follow a variational approach, which is known to give a good accuracy in similar cases. The vector potential is chosen in the Landau gauge  $\mathbf{A} = (Hz, 0, 0)$  and we look for a solution in the form

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix} = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\lambda z^2/2} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

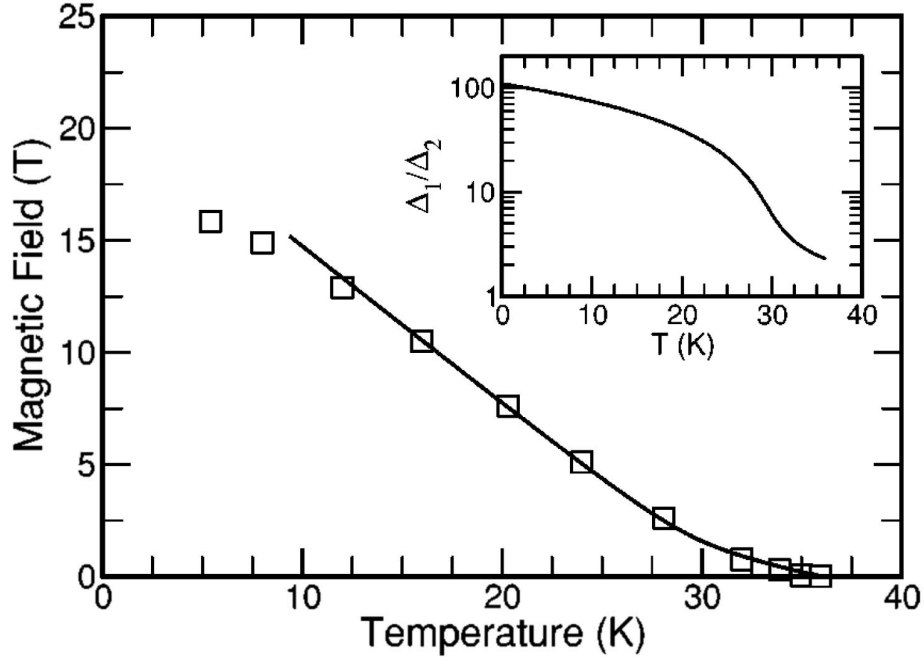


FIG. 3.2 – Temperature dependence of the upper critical field in MgB<sub>2</sub> for magnetic field in the basal plane. Solid line : the two-gap Ginzburg-Landau theory with parameters given in the text, squares : experimental data by Lyard *et al* [130]. The inset shows variation of the gap ratio along the  $H_{c2}(T)$  line for the same set of parameters.

where  $\lambda$ ,  $c$ , and  $d$  are variational parameters. After spatial integration and substitution  $\lambda = h/\mu$ ,  $h = 2\pi H/\Phi_0$ , the quadratic terms in the Ginzburg-Landau functional become

$$F_2 = (-a_1 t + h\tilde{K}_1)|c|^2 + (\alpha_2 + h\tilde{K}_2)|d|^2 - \gamma(c^*d + d^*c), \quad \tilde{K}_n = \frac{1}{2}(K_n\mu + K_{nz}/\mu) \quad (3.17)$$

The determinant of the quadratic form vanishes at the transition into superconducting state. Transition field is given by the same expression as in the isotropic case (3.14), where  $K_n$  have to be replaced with  $\tilde{K}_n$ . The upper critical field is, then, obtained from maximizing the corresponding expression with respect to the variational parameter  $\mu$ . In general, maximization procedure has to be done numerically. Analytic expressions are possible in two temperature regimes. At low temperatures  $t \gg |t_c|$ , the upper critical field is entirely determined by the active band and

$$h_{c2} = \frac{a_1 t}{\sqrt{K_1 K_{1z}}}. \quad (3.18)$$

In the vicinity of  $T_c$ , an external magnetic field has a small effect on the gap ratio  $\rho = d/c \approx \gamma/\alpha_{20}$  and an effective single-gap Ginzburg-Landau theory can be applied. The upper

critical field is given by a combination of the gradient constants  $K_{ni}$  weighted according to the gap amplitudes :

$$h_{c2} = \frac{a_1(t - t_c)}{\sqrt{(K_1 + \rho^2 K_2)(K_{1z} + \rho^2 K_{2z})}}. \quad (3.19)$$

Since, in MgB<sub>2</sub> one has  $K_{1z} \simeq 0.01K_{2z}$  and  $\rho^2 \simeq 0.1$ , the slope of the upper critical field near  $T_c$  is determined by an effective gradient constant  $K_z^{\text{eff}} \approx \rho^2 K_{2z} > K_{1z}$  (while  $(K_1 + \rho^2 K_2) \approx K_1$ ). Thus, the upper critical field line  $H_{c2}(T)$  shows a marked upturn curvature between the two regimes (3.19) and (3.18). Such a temperature behavior observed experimentally in MgB<sub>2</sub>[128, 129, 130] has been recently addressed in a number of theoretical works based on various forms of the two-band BCS theory.[110, 111, 112, 113] We suggest here a simpler description of the above effect within the two-gap Ginzburg-Landau theory.

Finally, we compare the Ginzburg-Landau theory with the experimental data on the temperature dependence of the upper critical field for magnetic field parallel to the basal plane.[130] We choose ratios of the gradient term constants and the densities of states in accordance with the band structure calculations[94] and change parameters  $\gamma$  and  $\alpha_{20}$ , which are known less accurately, to fit the experimental data. The best fit shown in Fig. 3.2 is obtained for  $\alpha_{20}/a_1 = 0.65$  and  $\gamma/a_1 = 0.4$ . The prominent upward curvature of  $H_{c2}(T)$  takes place between  $t_c = -0.18$  ( $T_c = 36$  K) and  $t \simeq 0.2$  ( $T = 26$  K), i.e. well within the range of validity of the Ginzburg-Landau theory. The above values of  $\alpha_{20}$  and  $\gamma$  can be related to  $g_2/g_1$  and  $g_3/g_1$  and they appear to be closer to the second choice of  $g_n$  used for Fig. (3.1). The ratio of the two gaps, as it changes along the  $H_{c2}(T)$  line, is shown on the inset in Fig. 3.2. It varies from  $\Delta_1/\Delta_2 \approx 2.3$  near  $T_c = 36$  K to  $\Delta_1/\Delta_2 \approx 45$  at  $T = 18$  K, where the Ginzburg-Landau theory breaks down. Due to a large difference in the  $c$ -axis coherence lengths between the two bands, the smaller gap is quickly suppressed by transverse magnetic field. Also, the strong upward curvature of  $H_{c2}(T)$  leads to temperature variations of the anisotropy ratio  $\gamma_{\text{an}} = H_{c2}^{\perp}(T)/H_{c2}^c(T)$ , which changes from  $\gamma_{\text{an}} = 1.7$  near  $T_c$  to  $\gamma_{\text{an}} = 4.3$  at  $T = 18$  K. These values are again consistent with experimental observations,[131] as well as with theoretical studies.[110, 111, 112]

### C. Structure of a single vortex

The structure of an isolated superconducting vortex parallel to the  $c$ -axis has been studied in MgB<sub>2</sub> by the scanning tunneling microscopy.[132] Tunneling along the  $c$ -axis used in the experiment probes predominantly the three-dimensional  $\pi$ -band and the obtained spectra provide information about a small passive gap. A large vortex core size of about 5 coherence lengths  $\xi_c = \sqrt{\Phi_0/2\pi H_{c2}^c}$  was reported and attributed to a fast suppression of a passive gap by magnetic field, whereas the  $c$ -axis upper critical field is controlled by a large gap in the  $\sigma$ -band.[132] The experimental observations were confirmed within the two-band model using the Bogoliubov-de Gennes[109] and the Usadel equations.[114] We have, however, seen in the previous Subsection that a  $\pi$ -gap in MgB<sub>2</sub> is not suppressed near  $H_{c2}(T)$  for fields applied along the  $c$ -axis. To resolve this discrepancy we present here a systematic study of the vortex core in a two-gap superconductor in the framework of the Ginzburg-Landau theory.

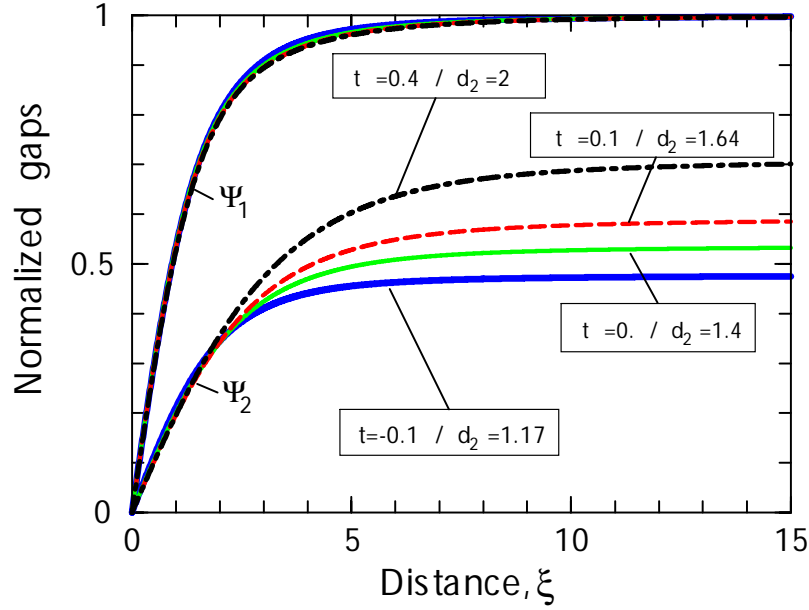


FIG. 3.3 – Spatial dependencies of the gaps for various temperatures with  $t = \ln T_1/T \approx 1 - T/T_1$  and  $K_2/K_1 = 9$ .

We investigate the structure of a single-quantum vortex oriented parallel to the hexagonal  $c$ -axis. The two gaps are parametrized as  $\Delta_n(\mathbf{r}) = \psi_n(r)e^{-i\theta}$ , where  $\theta$  is an azimuthal angle and  $r$  is a distance from the vortex axis. Since the Ginzburg-Landau parameter for MgB<sub>2</sub> is quite large, [104]  $\kappa \simeq 25$ , magnetic field can be neglected inside vortex core leading to the following system of the Ginzburg-Landau equations

$$\alpha_n \psi_n - \gamma \psi_{n'} + \beta_n \psi_n^3 - K_n (\psi_n'' + \psi_n'/r - Q^2 \psi_n) = 0 \quad (3.20)$$

for  $n = 1, 2$  ( $n' = 2, 1$ ) and  $Q \approx 1/r$ . Away from the center of a vortex, the two gaps approach their asymptotic amplitudes  $\psi_{0n}$

$$\psi_{01} = \sqrt{\frac{a_1 t + \gamma \rho}{\beta_1}}, \quad \psi_{02} = \sqrt{\frac{\gamma/\rho - \alpha_2}{\beta_2}} \quad (3.21)$$

with  $\rho$  obeying Eq. (3.13). All distances are measured in units of a temperature-dependent coherence length derived from the upper critical field Eq. (3.14). In order to solve Eq. (3.20) numerically, a relaxation method has been used [133] on a linear array of 4000 points uniformly set on a length of  $80\xi$  from the vortex center. An achieved accuracy is of the order of  $10^{-6}$ .

The obtained results are shown in Figures 3–5, where amplitudes  $\psi_n(r)$  are normalized to the asymptotic value of the large gap  $\psi_{01}$ . To quantify the size of the vortex core for

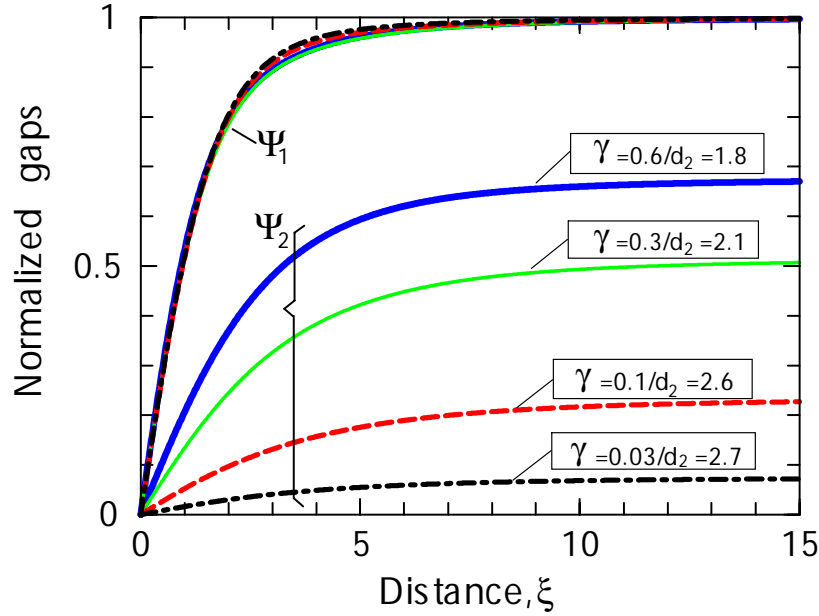


FIG. 3.4 – Spatial dependencies of the gaps for various values of  $\gamma$  (given in units of  $a_1$ ) for  $t = 0.3$  and  $K_2/K_1 = 9$ .

each component we determine the distance  $d_n$ , where  $\psi_n(r)$  reaches a half of its maximum value  $\psi_{0n}$ . In the case of a single-gap superconductor such a distance is given within a few percent by the coherence length. In a two-gap superconductor the characteristic length scale for the large gap  $d_1$  remains close to  $\xi$ , while  $d_2$  can substantially vary. Size of the vortex core is given by  $d_v = \max(2d_1, 2d_2)$ .

Results for temperature dependence of the vortex core are presented in Fig. 3.3. The parameters  $\alpha_{20}$  and  $\gamma$  are taken the same as in the study of the upper critical field, while we choose  $K_2/K_1 = 9$  in order to amplify effect for the small gap. As was discussed above, the equilibrium ratio of the two gaps  $\psi_{02}/\psi_{01}$  grows with decreasing temperature (increasing  $t$ ). Simultaneously, the small gap becomes less constrained with its interaction to the large gap and the half-amplitude distance  $d_2$  shows a noticeable growth. For  $K_2 \approx K_1$  such a less constrained behavior of  $\psi_2(r)$  at low temperatures does not lead to an increase of the core size because both gaps have similar intrinsic coherence lengths.

This trend becomes more obvious if the coupling constant  $\gamma$  is changed for fixed values of all other parameters, see Fig. 3.4. For vanishing  $\gamma$ , the distance  $d_2$  approaches asymptotically an intrinsic coherence length in the passive band. This length scale depends on  $K_2$  ( $d_2/d_1|_{\gamma=0} \simeq \sqrt{K_2/K_1} = 3$ ), but is not directly related to an equilibrium value of the small gap : the small gap is reduced by a factor of 7 between  $\gamma = 0.6$  and  $\gamma = 0.03$ , while the core size increases by 50% only. Therefore, the single-band BCS estimate  $\xi_2 = v_F/(\pi\Delta_2)$  for the characteristic length scale of the small gap sometimes used for interpretation of

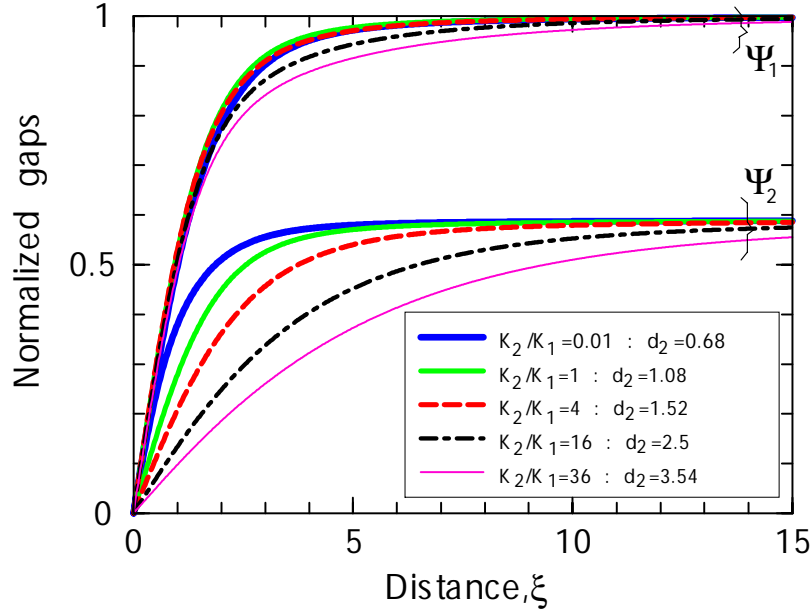


FIG. 3.5 – Spatial dependencies of the gaps for various values of  $K_2/K_1$  for  $t = 0.3$ .

experimental data[132] is not, in fact, applicable for a multi-gap superconductor.

Finally, Fig. 3.5 presents evolution of the vortex core with varying ratio  $K_2/K_1$ , where again  $\alpha_{20}/a_1 = 0.65$  and  $\gamma/a_1 = 0.4$ . The apparent size of the vortex core  $d_v \simeq 2d_2$  becomes about 5–6 coherence lengths for  $K_2$  exceeding  $K_1$  by an order of magnitude. For  $K_2/K_1 \simeq 1$ –4, which follows from the band structure calculations, the vortex core size does not change significantly compared to the standard single-gap case. These results generally agree with the previous study,[114] though we conclude that unrealistically large values of  $K_2/K_1$  are required to explain the experiment.[132] Different strength of impurity scattering in the two bands cannot explain this discrepancy either. It is argued that the  $\pi$ -band is in the dirty limit.[100] The coefficient  $K_2$  in Eq. (4.1) is accordingly replaced by a *smaller* diffusion constant. The numerical results (Fig. 3.5) as well as qualitative consideration show that in such a case the core size for  $\psi_2(r)$  can only decrease. Note, that the spatial ansatz  $\psi(r) \sim \tanh(r/a)$  with  $a = \xi$  used to fit the experimental data[132] should be applied with  $a = 1.8\xi$  even for a single-gap superconductor in the large  $\kappa$  limit.[134]

### 3.1.5 Orientation of vortex lattice

Recent neutron scattering measurements[115] in MgB<sub>2</sub> for fields along the hexagonal  $c$ -axis have discovered a new interesting phase transition in the mixed state of this superconductor : a triangular vortex lattice rotates by 30° such that below the first transition field (0.5 T at  $T = 2$  K) a nearest-neighbor direction is aligned perpendicular to the crystal



$a$ -axis, whereas above the second transition field (0.9 T) the shortest intervortex spacing is parallel to the  $a$ -axis.[115] We show in this section that such a peculiar behavior is determined by the two-gap nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub>.

### A. Single-gap superconductor

An orientation of the flux line lattice in tetragonal and cubic superconductors has been theoretically studied by Takanaka.[135] Recently, such a crystal field effect was found to be responsible for the formation of a square vortex lattices in the borocarbides.[40, 43] The case of a single-gap hexagonal superconductor is treated by a straightforward generalization of the previous works. Symmetry arguments suggest that coupling between the superconducting order parameter and a hexagonal crystal lattice appears at the sixth-order gradient terms in the Ginzburg-Landau functional. For simplicity, we assume that gap anisotropy is negligible. Then, the six-order gradient terms derived from the BCS theory are

$$F_6 = \frac{\zeta(7)N_0}{32\pi^6 T_c^6} \left(1 - \frac{1}{27}\right) \langle v_{Fi} v_{Fj} v_{Fk} v_{Fl} v_{Fm} v_{Fn} \rangle \times (D_i D_j D_k \Delta^*) (D_l D_m D_n \Delta). \quad (3.22)$$

The above terms can be split into isotropic part and anisotropic contribution, the latter being

$$\begin{aligned} F_6^{\text{an}} &= -\frac{\zeta(7)N_0}{64\pi^6 T_c^6} \left(1 - \frac{1}{27}\right) (\langle v_{Fx}^6 \rangle - \langle v_{Fy}^6 \rangle) \\ &\times \Delta^* [D_x^6 - 15D_x^4 D_y^2 + 15D_x^2 D_y^4 - D_y^6] \Delta \\ &= -\frac{1}{2} K_6 \Delta^* [(D_x + iD_y)^6 + (D_x - iD_y)^6] \Delta. \end{aligned} \quad (3.23)$$

In this expression  $\hat{\mathbf{x}}$  is fixed to the  $a$ -axis in the basal plane. (An alternative choice is the  $b$ -axis.) If  $\hat{\mathbf{x}}$  and  $\hat{\mathbf{y}}$  are simultaneously rotated by angle  $\varphi$  about the  $c$ -axis,  $(D_x \pm iD_y)^6$  acquires an extra factor  $e^{\pm 6i\varphi}$ . In the following we always make such a rotation in order to have  $\hat{\mathbf{x}}$  pointing between nearest-neighbor vortices. Periodic Abrikosov solutions with chains of vortices parallel to the  $x$ -axis are most easily written in the Landau gauge  $\mathbf{A} = (-Hy, 0, 0)$ . [8]

The higher order gradient terms Eq. (3.23) give a small factor  $H^2 \sim (1 - T/T_c)^2$  and can be treated as a perturbation in the Ginzburg-Landau regime. The Landau levels expansion yields  $\Delta(x) = c_0 f_0(x) + c_6 f_6(x) + \dots$ , where the coefficient for the admixed sixth Landau level is  $c_6/c_0 \approx -(\sqrt{6!}/3)h^2 e^{6i\varphi} K_6/K$ . When substituted into the quartic Ginzburg-Landau term, this expression produces the following angular dependent part of the free energy :

$$\delta F(\varphi) = -\frac{2\sqrt{6!}K_6}{3K} h_{c2}^2 \beta |c_0|^4 \langle |f_0|^2 f_0^* f_6 \rangle \cos(6\varphi), \quad (3.24)$$



with  $|c_0|^2 = K(h_{c2} - h)\langle |f_0|^2 \rangle / (\beta \langle |f_0|^4 \rangle)$ . Spatial averaging of the combination of the Landau levels is done in a standard way

$$\begin{aligned} \frac{\langle |f_0|^2 f_0^* f_6 \rangle}{\langle |f_0|^2 \rangle^2} &= \frac{\sqrt{\sigma}}{12\sqrt{5}} \sum_{n,m} \cos(2\pi\rho nm) e^{-\pi\sigma(n^2+m^2)} \\ &\times \left[ \pi^3 \sigma^3 (n-m)^6 - \frac{15}{2} \pi^2 \sigma^2 (n-m)^4 \right. \\ &\left. + \frac{45}{4} \pi \sigma (n-m)^2 - \frac{15}{8} \right], \end{aligned} \quad (3.25)$$

where summation goes over all integer  $n$  and  $m$  and parameters  $\rho$  and  $\sigma$  describe an arbitrary vortex lattice.[8] For a hexagonal lattice ( $\rho = 1/2$ ,  $\sigma = \sqrt{3}/2$ ), the numerical value of the lattice factor is  $\langle |f_0|^2 f_0^* f_6 \rangle / \langle |f_0|^4 \rangle = -0.279$ . Hence,  $\delta F(\varphi) \simeq +K_6 \cos(6\varphi)$  and for  $\langle v_{F_x}^6 \rangle > \langle v_{F_y}^6 \rangle$  ( $K_6 > 0$ ) the equilibrium angle is  $\varphi = \pi/2$  ( $\pi/6$ ), which means that the shortest spacing between vortices in a triangular lattice is oriented perpendicular to the  $a$ -axis, while for the other sign of anisotropy the shortest side of a vortex triangle is along the  $a$ -axis. Thus, the Fermi surface anisotropy fixes uniquely the orientation of the flux line lattice near the upper critical field.

## B. Two-gap superconductor

In a multiband superconductor effect of crystal anisotropy may vary from one sheet of the Fermi surface to another. We apply again the tight-binding representation [94] to obtain a quantitative insight about such effects in MgB<sub>2</sub>. Explicit expressions for dispersions of the two hole  $\sigma$ -bands are presented in the Appendix. Hexagonal anisotropy in the narrow  $\sigma$ -cylinders is enhanced by a nonanalytic form of the hole dispersions. Combined anisotropy of the  $\sigma$ -band is  $\langle v_{F_x}^6 \rangle = 4.608$ ,  $\langle v_{F_y}^6 \rangle = 4.601$ , while for the  $\pi$ -band  $\langle v_{F_x}^6 \rangle = 1.514$ ,  $\langle v_{F_y}^6 \rangle = 1.776$  in units of  $10^{46}$  (cm/s)<sup>6</sup>. According to the choice of the coordinate system,[94] the  $\hat{x}$ -axis is parallel to the  $b$ -direction and the  $\hat{y}$ -axis is parallel to the  $a$ -direction in the boron plane. The above values might be not very accurate due to uncertainty of the LDA results, however, they suggest two special qualitative features for MgB<sub>2</sub>. First, relative hexagonal anisotropy of the Fermi velocity  $v_{F_n}(\varphi)$  differs by almost two orders of magnitude between the two sets of bands. Second, corresponding hexagonal terms have different signs in the two bands. In Appendix, we have shown that the sign difference is a robust feature of the tight-binding approximation and cannot be changed by a small change of the tight-binding parameters.

We investigate equilibrium orientation of the vortex lattice in MgB<sub>2</sub> within the two-gap Ginzburg-Landau theory. Anisotropic sixth-order gradient terms of the type (3.23) have to be added to the functional (4.1) separately for each of the two superconducting order parameters. As was discussed in the previous paragraph the anisotropy constants have different signs  $K_{61} > 0$  and  $K_{62} < 0$  and obey  $|K_{61}| \ll |K_{62}|$ . In the vicinity of the upper critical field the two gaps are expanded as  $\Delta_1(x) = c_0 f_0(x) + c_6 f_6(x)$  and  $\Delta_2(x) = d_0 f_0(x) + d_6 f_6(x)$ . Solution of the linearized Ginzburg-Landau equations yields the following

amplitudes for the sixth Landau levels :

$$\begin{aligned} c_6 &= -4\sqrt{6!}h^3 e^{6i\varphi} \frac{K_{61}\tilde{\alpha}_2 c_0 + K_{62}\gamma d_0}{\tilde{\alpha}_1\tilde{\alpha}_2 - \gamma^2}, \\ d_6 &= -4\sqrt{6!}h^3 e^{6i\varphi} \frac{K_{62}\tilde{\alpha}_1 d_0 + K_{61}\gamma c_0}{\tilde{\alpha}_1\tilde{\alpha}_2 - \gamma^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

with  $\tilde{\alpha}_{1,2} = \alpha_{1,2} + 13K_{1,2}h$ . Subsequent calculations follow closely the single-gap case from the preceding subsection. The angular dependent part of the free energy is obtained by substituting (3.26) into the fourth-order terms :

$$\delta F(\varphi) = \left[ \beta_1 c_0^3 (c_6 + c_6^*) + \beta_2 d_0^3 (d_6 + d_6^*) \right] \langle |f_0|^2 f_0^* f_6 \rangle. \quad (3.27)$$

The resulting expression can be greatly simplified if one uses  $(\Delta_2/\Delta_1)^2 \simeq 0.1$  as a small parameter. With accuracy  $O[(\Delta_2/\Delta_1)^4]$  we can neglect the angular dependent part determined by the small gap. This yields in a close analogy with Eq. (3.24) the following anisotropy energy for the vortex lattice near  $H_{c2}$

$$\begin{aligned} \delta F(\varphi) &= -\frac{2\sqrt{6!}}{3K_1} h_{c2}^2 \beta_1 |c_0|^4 \langle |f_0|^2 f_0^* f_6 \rangle K_6^{\text{eff}} \cos(6\varphi), \\ K_6^{\text{eff}} &= K_{61} + K_{62} \frac{\gamma^2}{(\alpha_2 + K_2 h)(\alpha_2 + 13K_2 h)}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Despite the fact that we have omitted terms  $\sim d_0^3 d_6$ , the Fermi surface anisotropy of the second band still contributes to the effective anisotropy constant  $K_6^{\text{eff}}$  via linearized Ginzburg-Landau equations. Along the upper critical line this contribution decreases suggesting the following scenario for MgB<sub>2</sub>.

In the region near  $T_c$  the second band makes the largest contribution to  $K_6^{\text{eff}}$  : a small factor  $\gamma^2/\alpha_2^2 \sim 0.1$  is outweighed by  $|K_{61}/K_{62}| < 0.1$ . As a result,  $K_6^{\text{eff}}$  is negative and  $\varphi = 0$ , which means that the shortest intervortex spacing is parallel to the  $b$ -axis. At lower temperatures and higher magnetic fields the second term in  $K_6^{\text{eff}}$  decreases and the Fermi surface anisotropy of the first band starts to determine the (positive) sign of  $K_6^{\text{eff}}$ . In this case,  $\varphi = \pi/2$  ( $\pi/6$ ) and the side of the vortex triangle is parallel to the  $a$ -axis. The very small  $|K_{61}/K_{62}| = 1.8 \cdot 10^{-2}$ , which follows from the band structure data,[94] is insufficient to have such a reorientation transition in the Ginzburg-Landau region. Absolute values of anisotropy coefficients are, however, quite sensitive to the precise values of the tight-binding parameters and it is reasonable to assume that experimental values of  $K_{6n}$  are such that the reorientation transition is allowed.

The derived sequence of the orientations of the flux line lattice in MgB<sub>2</sub> completely agrees with the neutron scattering data,[115] though we have used a different scan line in the  $H$ - $T$  plane in order to demonstrate the presence of the 30°-orientational transformation, see Fig. 6. Condition  $K_6^{\text{eff}} = 0$ , or similar one applied to Eq. (3.27), defines a line  $H^*(T)$  in the  $H$ - $T$  plane, which has a negative slope at the crossing point with  $H_{c2}(T)$ . The six-fold anisotropy for the vortex lattice vanishes along  $H^*(T)$  and all orientations

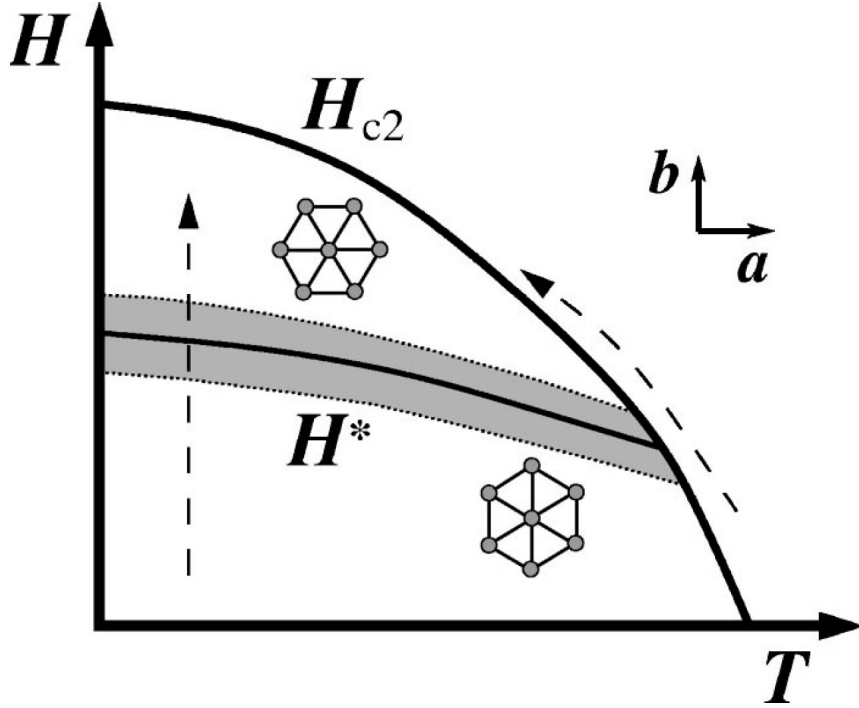


FIG. 3.6 – Phase diagram of MgB<sub>2</sub> for fields parallel to the  $c$ -axis. Shaded region corresponds to intermediate orientations of the vortex lattice separated by dotted lines of the second-order transitions. Dashed lines indicate the scans used in the experiment (vertical) and in the presented theory.

with different angles  $\varphi$  become degenerate in the adopted approximation. The sequence of orientational phase transition in such a case depends on weaker higher-order harmonics. One can generally write

$$\delta F(\varphi) = K_6 \cos(6\varphi) + K_{12} \cos(12\varphi) , \quad (3.29)$$

where the higher-order harmonics comes with a small coefficient  $|K_{12}| \ll |K_6|$ . Depending on the sign of  $K_{12}$  transformation between low-field  $\varphi = 0$  and high-field  $\varphi = \pi/6$  ( $\pi/2$ ) orientations, when  $K_6$  changes sign, goes either via two second-order transitions ( $K_{12} > 0$ ) or via single first-order transition ( $K_{12} < 0$ ). In the former case the transitions take place at  $K_6 = \pm 4K_{12}$ , whereas in the latter case the first-order transition is at  $K_6 = 0$ . These conclusions are easily obtained by comparing the energy of a saddle-point solution  $\cos(6\varphi) = -K_6/(4K_{12})$  for Eq. (3.29), which is  $\delta F_{sp} = -K_6^2/(8K_{12})$ , to the energies of two extreme orientations.

In order to determine sign of the higher-order harmonics for a two-gap superconductor we expand the fourth-order terms in the Ginzburg-Landau functional (4.1) to the next order

$$\delta F'(\varphi) = \frac{1}{2} \left[ \beta_1 c_0^2 (c_6^2 + c_6^{*2}) + \beta_2 d_0^2 (d_6^2 + d_6^{*2}) \right] \langle f_0^{*2} f_6^2 \rangle . \quad (3.30)$$

These terms are responsible for a  $\cos(12\varphi)$  anisotropy introduced before. Similar angular dependence is also induced by higher-order harmonics of the Fermi velocity  $v_F(\varphi)$ , though our estimate shows that even for the  $\pi$ -bands corresponding modulations are very small.[136] Sign of  $\cos(12\varphi)$  term in Eq. (3.30) depends only on a geometric factor, spatial average of the Landau levels wave functions. We find for a perfect triangular lattice  $\langle f_0^{*2} f_6^2 \rangle / \langle |f_0|^2 \rangle^2 = 0.804$ . Thus, the twelfth-order harmonics in Eq. (3.29) has a positive coefficient and transformation between the low-field state with  $\varphi = 0$  and the high-field state  $\varphi = \pi/6$  goes via a phase with intermediate values of  $\varphi$  separated by two second order transitions.

The anisotropy terms of the type (3.23) also produce a six-fold modulation of the upper critical field in the basal plane. Sign of the corresponding modulations of  $H_{c2}(\varphi)$  should also change at a certain temperature, which is determined by a suppression of the small gap in transverse magnetic field and is not, therefore, related to the intersection point of  $H_{c2}(T)$  and  $H^*(T)$  lines on the phase diagram for  $H \parallel c$ , Fig. 6.

### 3.1.6 Conclusions

We have derived the Ginzburg-Landau functional of a two-gap superconductor within the weak-coupling BCS theory. The functional contains only a single interaction term between the two superconducting gaps (condensates). This property allows a meaningful analysis of various magnetic properties of a multi-gap superconductor in the framework of the Ginzburg-Landau theory. Apart from confirming the previous results on an unusual temperature dependence of the transverse upper critical field in  $\text{MgB}_2$ , we have presented detailed investigation of the vortex core structure and have shown that the orientational phase transitions observed in the flux line lattice in  $\text{MgB}_2$  is a manifestation of the multi-band nature of superconductivity in this material. The proposed minimal model for the  $30^\circ$ -rotation of the vortex lattice includes only anisotropy of the Fermi surface. An additional source of six-fold anisotropy for the vortex lattice can arise from angular dependence of the superconducting gap. It was argued that the latter source of (four-fold) anisotropy is essential for physics of the square to distorted triangular lattice transition in the mixed state of borocarbides.[137] For phonon-mediated superconductivity in  $\text{MgB}_2$ , the gap modulations should be quite small, especially for the large gap on the narrow  $\sigma$ -cylinders of the Fermi surface. Experimentally, the role of gap anisotropy can be judged from the position of  $H^*(T)$  line in the  $H$ - $T$  plane.  $H^*(T)$  does not cross  $H_{c2}(T)$  line in scenarios with significant gap anisotropy.[137] A further insight in anisotropic properties of different Fermi surface sheets in  $\text{MgB}_2$  can be obtained by studying experimentally and theoretically the hexagonal anisotropy of the upper critical field in the basal plane.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge useful discussions with R. Cubitt, M. R. Eskildsen, V. M. Gvozdkov, A. G. M. Jansen, S. M. Kazakov, K. Machida, I. I. Mazin, and V. P. Mineev. We also thank F. Bouquet and P. Samuely for providing their experimental data.

### 3.1.7 Appendix : Anisotropy in $\sigma$ -bands

We present here expressions for the dispersions and Fermi surface anisotropies in the two  $\sigma$ -bands, which are derived from the tight-binding fits of Kong *et al.*[94] The in-plane  $p_{x,y}$  boron orbitals in MgB<sub>2</sub> undergo an  $sp^2$ -hybridization with  $s$ -orbitals and form three bonding bands. At  $\mathbf{k}_\perp = 0$  these bands are split into a nondegenerate  $A$ -symmetric band and doubly-degenerate  $E$ -symmetric band, which lies slightly above the Fermi level. Away from the  $\mathbf{k}_\perp = 0$ -line the  $E$ -band splits into light and heavy hole bands. Their dispersions are obtained by expansion of the tight-binding matrix[94] in small  $k_\perp$  :

$$\begin{aligned}\varepsilon_l(\mathbf{k}) &= \varepsilon(k_z) - 2t_\perp \left[ \frac{1}{8}k_\perp^2 + dk_\perp^4 \frac{2g(\mathbf{k}) + 1 - 1/d}{384(1+d)} \right], \\ \varepsilon_h(\mathbf{k}) &= \varepsilon(k_z) - 2t_\perp \left[ \frac{3}{8}dk_\perp^2 - dk_\perp^4 \frac{2g(\mathbf{k}) + 7 + 9d}{384(1+d)} \right],\end{aligned}$$

where  $\varepsilon(k_z) = \varepsilon_0 - 2t_z \cos k_z$  and  $g(\mathbf{k}) = (k_x^6 - 15k_x^4k_y^2 + 15k_x^2k_y^4 - k_y^6)/k_\perp^6$ . The tight-binding parameters presented in Ref. [94] are  $\varepsilon_0 = 0.58$  eV,  $t_\perp = 5.69$  eV,  $t_z = 0.094$  eV, and  $d = 0.16$ . The six-fold anisotropy is given by unusual nonanalytic terms, which are formally of the fourth order in  $k$ . Appearance of such nonanalytic terms is a direct consequence of the degeneracy of the two bands at  $k = 0$ . For example, a nonanalytic form of  $\varepsilon(\mathbf{k})$  is known for four-fold degenerate hole bands of Si and Ge,[138] which have cubic anisotropy already in  $O(k^2)$  order. Nonanalyticity of  $\varepsilon_{l,h}(\mathbf{k})$  leads to a relative enhancement of the hexagonal anisotropy on two narrow Fermi surface cylinders. The hexagonal harmonics have opposite signs in the light- and the heavy-hole bands. The net anisotropy of the combined  $\sigma$ -band is determined mostly by the light-holes, which have larger in-plane Fermi velocities.

## 3.2 Anisotropie de $H_{c2}$ dans le régime de Ginzburg-Landau

### Anisotropy of the upper critical field in MgB<sub>2</sub> : the two-gap Ginzburg-Landau theory

V.H. Dao and M.E. Zhitomirsky

*Article publié dans The European Physical Journal B 44, 183-188 (2005).*

**Abstract.** The upper critical field in MgB<sub>2</sub> is investigated in the framework of the two-gap Ginzburg-Landau theory. A variational solution of linearized Ginzburg-Landau equations agrees well with the Landau level expansion and demonstrates that spatial distributions of the gap functions are different in the two bands and change with temperature. The temperature variation of the ratio of two gaps is responsible for the upward temperature dependence of in-plane  $H_{c2}$  as well as for the deviation of its out-of-plane behavior from the standard angular dependence. The hexagonal in-plane modulations of  $H_{c2}$  can change sign with decreasing temperature.

### 3.2.1 Introduction

Multigap superconductivity [74, 75] has been discussed in the late 1950's for materials with a varying strength of electron-phonon interactions between different pieces of the Fermi surface. After the discovery of superconductivity in MgB<sub>2</sub> [50] in 2001, an impressive collection of experimental and theoretical works [139] has established that this compound is the first unambiguous example of a multigap superconductor. In MgB<sub>2</sub> the charge carriers are distributed between two sets of bands : the  $\sigma$ -bands with quasi-2D cylindrical Fermi sheets and the  $\pi$ -bands with 3D sheets forming a tubular network. The electron-phonon coupling is stronger in the  $\sigma$ -bands than in the  $\pi$ -bands, and gives rise to an  $s$ -wave phonon-mediated superconductivity with two gaps  $\Delta_1 \sim 7$  meV and  $\Delta_2 \sim 2.5$  meV. Since the two sets have different characteristics (interaction with phonons, geometry of the Fermi sheets, impurity dependence etc.), an interplay between them results in deviations from the standard BCS theory. The most striking consequences of the two gaps are the unusual anisotropic features of MgB<sub>2</sub> under magnetic field, for example, inequality between the penetration depth and the upper critical field anisotropies, and their variations with temperature [128, 130, 115, 140, 141, 142, 113, 110, 143, 111, 112, 144], and the 30°-reorientation of the flux line lattice with increasing magnetic field applied along the  $c$ -axis [131, 145].

The two-gap Ginzburg-Landau (GL) theory for MgB<sub>2</sub> developed in Ref. [145] (see also the preceding works [146, 116]) is the exact limit of the microscopic theory in the vicinity of the transition temperature. It can thus account for most of the observed properties in a clear and coherent way near  $T_c$ , while its simplicity compared to earlier studies is useful to understand the physics in this material. In the present paper we extend our previous analysis of the two-band effects [145] on angular and temperature dependence of the upper critical field  $H_{c2}$ . We minimize the GL functional using a variational procedure, which highlights separate spatial anisotropies of the gap in each band. This is an improvement compared to the earlier solutions where only one common distortion for both gaps is considered [113, 111]. This method is compared to a solution based on the Landau level expansion. We then estimate the temperature range of the GL regime. The present study covers the out-of-plane  $H_{c2}$  anisotropy. By going beyond the ellipsoid Fermi sheet approximation of Refs. [110, 111], we also calculate in-plane modulation of the upper critical field arising from the hexagonal crystal symmetry.

For a clean two-band BCS superconductor with two gaps  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$ , the GL functional [145] has the form

$$\begin{aligned}
 F_{GL} &= \int dx \left[ \alpha_1 |\Delta_1|^2 + \alpha_2 |\Delta_2|^2 - \gamma (\Delta_1^* \Delta_2 + \Delta_2^* \Delta_1) \right. \\
 &\quad \left. + K_{1i} |\Pi_i \Delta_1|^2 + K_{2i} |\Pi_i \Delta_2|^2 + \frac{1}{2} \beta_1 |\Delta_1|^4 + \frac{1}{2} \beta_2 |\Delta_2|^4 \right], \\
 \Pi_i &= -i \partial_i + \frac{2\pi}{\Phi_0} A_i, \quad \alpha_{1,2} = \frac{g_{2,1}}{G} - N_{1,2} \ln \frac{2\omega_D e^C}{\pi T}, \\
 \gamma &= \frac{g_3}{G}, \quad K_{ni} = \frac{7\zeta(3)N_n}{16\pi^2 T_c^2} \langle v_{Fni}^2 \rangle, \quad \beta_n = \frac{7\zeta(3)N_n}{8\pi^2 T_c^2}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$



where repeating index  $i$  implies a sum,  $\Phi_0$  is the quantum flux,  $\mathbf{A}$  the potential vector,  $g_1$  and  $g_2$  the intraband pairing coefficients ( $n=1,2$  for the  $\sigma,\pi$ -band),  $g_3$  the interband pairing coefficient,  $G = g_1g_2 - g_3^2$ ,  $N_n$  the density of states at the Fermi level in the band  $n$ ,  $\omega_D$  the Debye frequency,  $C$  the Euler constant, and  $\langle v_{Fni}^2 \rangle$  the square of the Fermi velocity  $i$ -component averaged on the sheet  $n$ . It is then convenient to write  $\alpha_1 = -a_1 t$  with  $a_1 = N_1$ ,  $t = \ln(T_1/T)$  and  $T_1 = (2\omega_D e^C/\pi) e^{-g_2/GN_1}$  for the first active band and  $\alpha_2 = \alpha_{20} - a_2 t$  with  $a_2 = N_2$  for the passive band. In MgB<sub>2</sub> the active and passive bands correspond to the  $\sigma$  and  $\pi$  bands, respectively.

The crystal structure of MgB<sub>2</sub> is uniaxial, so the gradient coefficients are the same for all directions in the basal plane, and  $K_{na} = K_{nb} = K_n$ . LDA calculations [94] yield for the highly anisotropic  $\sigma$ -band  $\langle v_{F1ab}^2 \rangle = 2.13$  and  $\langle v_{F1c}^2 \rangle = 0.05$ , while for the  $\pi$ -band  $\langle v_{F2ab}^2 \rangle = 1.51$  and  $\langle v_{F2c}^2 \rangle = 2.96$ , all numbers are in units of  $10^{15} \text{ cm}^2/\text{s}^2$ . With the provided ratio  $N_2/N_1 = 1.5$ , the in-plane gradient constants for the two bands are practically the same  $K_2/K_1 \approx 1.06$ , whereas the  $c$ -axis constants differ by almost two orders of magnitude  $K_{2c}/K_{1c} \approx 90$ . A crude estimate for  $H_{c2}$  at zero temperature by  $\frac{N_1}{\sqrt{K_1 K_{1c}}} \frac{\Phi_0}{2\pi} \approx 4\text{T}$  is substantially smaller than the experimental value  $H_{c2}^{ab}(0\text{K}) \approx 18\text{T}$ , which suggests the gradient constants based on LDA data are over-estimated by a factor of four. Such a discrepancy is due to a significant renormalization of effective masses by the electron-phonon coupling. The electron-phonon coupling leads to effective masses twice larger than the LDA prediction in the  $\sigma$ -band, whereas they are only slightly renormalized in the  $\pi$ -band [106]. The reduction of gradient term coefficients is given by squares of the mass renormalization factors.

The interband impurity scattering in MgB<sub>2</sub> is exceptionally small due to its particular electronic structure, even in low quality samples [100]. The clean limit two-gap GL theory described above is straightforwardly extended to include the effect of s-wave intraband scattering by non-magnetic impurities [147] : the GL functional keeps the same form wherein the expression for  $K_{ni}$  has to be replaced by  $K_{ni} = \pi N_n \langle v_{Fni}^2 \rangle \Lambda(\tau_n)/8T_c$  with

$$\Lambda(\tau_n) = \tau_n \frac{8}{\pi^2} \sum_m \frac{1}{(2m+1)^2 ((2m+1)2\pi\tau_n T_c + 1)}, \quad (3.32)$$

where  $\tau_n$  is the transport collision time in the band  $n$ . The intraband anisotropy is then the same as in the clean limit, while the renormalization factor  $\Lambda(\tau_n)$  can vary between the two bands due to different sensitivity to impurities. The resulting GL equations are naturally found as the limit of Usadel equations near  $T_c$ . [113, 112].

### 3.2.2 Upward curvature of $H_{c2}^{ab}(T)$

In this section the  $z$ -axis is fixed along the crystal  $c$ -axis and the  $y$ -axis is taken parallel to the magnetic field applied in the  $ab$ -plane. The vector potential is chosen in the Landau gauge as  $\mathbf{A} = (Hz, 0, 0)$ . The coupled linearized GL equations for solutions homogeneous along the field direction are

$$(\alpha_n + K_n h^2 z^2 - K_{nc} \partial_z^2) \Delta_n - \gamma \Delta_{n'} = 0 \quad (3.33)$$

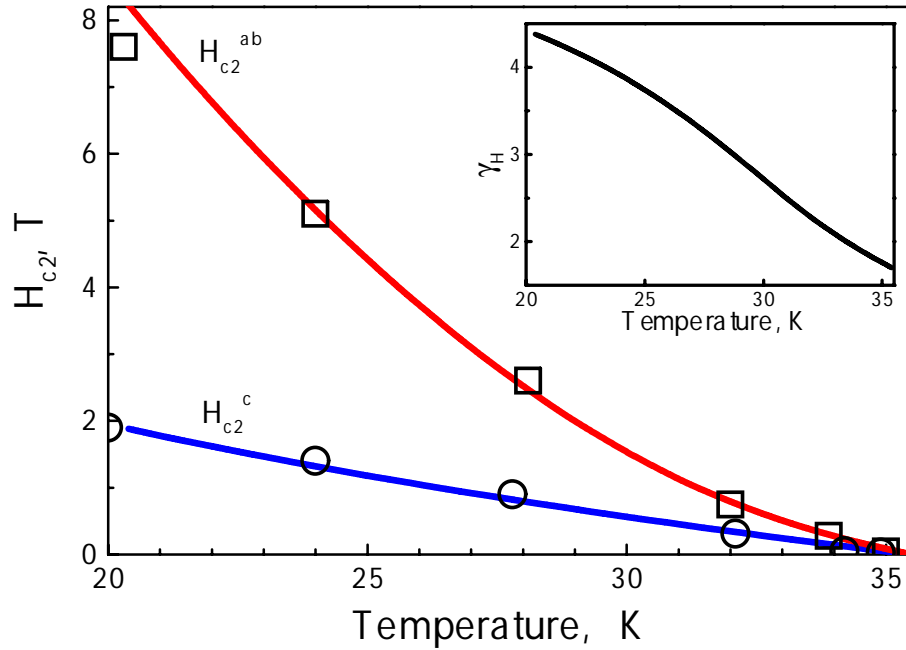


FIG. 3.7 – The upper critical field in  $\text{MgB}_2$  : experimental data from Lyard *et al.* [130] (symbols) and the GL computations with parameters  $\alpha_{20} = 0.65a_1$  and  $\gamma = 0.4a_1$  (solid lines). The inset shows the anisotropy ratio  $\gamma_H = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$ .

for  $n = 1, 2$ ,  $n' = 2, 1$ , with the reduced magnetic field  $h = 2\pi H/\Phi_0$ . Since  $K_{1c}/K_1 \neq K_{2c}/K_2$ , an analytic solution can not be obtained by rescaling distances as in the single-gap case. We, therefore, search for an approximate solution of the form

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \tilde{\xi}_1^{-\frac{1}{2}} \Psi_0(z/\tilde{\xi}_1) \\ d \tilde{\xi}_2^{-\frac{1}{2}} \Psi_0(z/\tilde{\xi}_2) \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

where the Landau level wave functions are defined by

$$\Psi_p(z) = \frac{1}{\sqrt{p!}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (-\partial_z + z) \right]^p \frac{e^{-z^2/2}}{\pi^{1/4}} \quad (3.35)$$

Different coherence lengths for each band are allowed with the parameterization  $\tilde{\xi}_n^2 = \mu_n/h$  where  $\mu_n$  quantifies the distortion of the spatial distribution of the  $n$ -th component (in the single-gap case,  $\mu$  is the stretching factor of the flux line lattice at the upper critical field and is independent from temperature). The following quadratic form in the GL functional is then found :

$$\begin{aligned} F_2 = & (\alpha_1 + h\tilde{K}_1)|c|^2 + (\alpha_2 + h\tilde{K}_2)|d|^2 \\ & - \tilde{\gamma}(c^*d + d^*c) \end{aligned} \quad (3.36)$$



with  $\tilde{K}_n = \frac{1}{2}(K_n\mu_n + K_{nc}/\mu_n)$  and  $\tilde{\gamma}^2 = \gamma^2 \frac{2\sqrt{\mu_1\mu_2}}{\mu_1+\mu_2}$ . At the transition field, the determinant in Eq. (3.36) vanishes. This condition leads to

$$\tilde{h}(\mu_1, \mu_2) = -\frac{\alpha_1}{2\tilde{K}_1} - \frac{\alpha_2}{2\tilde{K}_2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2\tilde{K}_1} - \frac{\alpha_2}{2\tilde{K}_2}\right)^2 + \frac{\tilde{\gamma}^2}{\tilde{K}_1\tilde{K}_2}} \quad (3.37)$$

In order to find the (nucleation) upper critical field,  $\tilde{h}$  is maximized  $\tilde{h}_{c2} = \max_{\mu_1, \mu_2} \tilde{h}(\mu_1, \mu_2)$ .

Within the above variational scheme, the analytic expressions for the in-plane transition field are possible in two temperature regimes. Near  $T_c$ , vanishing  $\tilde{h}$  implies that the superconducting gaps have the same variation length in each band. The condition  $\mu_1 = \mu_2$  yields

$$\tilde{h}_{c2}^{ab} \approx \frac{a_1(t - t_c)}{\sqrt{(K_1 + \rho^2 K_2)((K_{1z} + \rho^2 K_{2z})} \quad (3.38)$$

with the gap ratio  $\rho = |d/c| \approx \sqrt{\alpha_1/\alpha_2}$  and  $t_c = \ln(T_1/T_c)$ . Since  $K_{1c} \sim 0.01K_{2c}$  in MgB<sub>2</sub>, whereas  $\rho^2 \approx 0.1$ , we can simplify the above expression to

$$\tilde{h}_{c2}^{ab} \approx \frac{a_1(t - t_c)}{\rho\sqrt{K_1 K_{2c}}} \quad (3.39)$$

In the second temperature regime for  $T < T_1$ , the first active band is dominant and

$$\tilde{h}_{c2}^{ab} \approx \frac{a_1 t}{\sqrt{K_1 K_{1c}}} \quad (3.40)$$

The line  $H_{c2}^{ab}(T)$  exhibits, therefore, a marked upturn curvature between the two regimes, in contrast to  $H_{c2}^c(T)$ . The two upper critical fields are plotted in Fig. 3.7. In order to fit the experimental data, we have renormalized all gradient constants obtained from the LDA data by a factor of five. The corresponding mass enhancement  $\sqrt{5} \approx 2.2$  roughly agrees with the electron-phonon renormalization factor[106]. For simplicity, the same value has been applied for both bands.

In order to verify an accuracy of the variational method, we alternatively proceed by expanding the gap functions in terms of the the Landau levels :  $\Delta_n = \sum_p c_{n,p} \phi_{n,p}$  where  $\phi_{n,p}(z) = \xi_n^{-1/2} \Psi_p(z/\xi_n)$  and  $\xi_n^2 = \sqrt{K_{nc}/K_n}/h$ . For the upper critical field this expansion is restricted to the even order levels. The quadratic part of the GL functional has the following matrix element in this base :

$$M_{2p+n, 2q+n'}^{F_2} = \left( \alpha_n + (4p+1)h\sqrt{K_n K_{nc}} \right) \delta_{n,n'} \delta_{p,q} - \gamma \int dx \phi_{n,2p}^*(x) \phi_{n',2q}(x) (1 - \delta_{n,n'}) \quad (3.41)$$

with  $n, n' \in \{1, 2\}$ , and  $p, q \geq 0$ . The upper critical field  $h_{c2}$  is then approximated by the largest root of the sub-matrix determinant corresponding to the desired expansion up to the order  $N_{\max}$ .

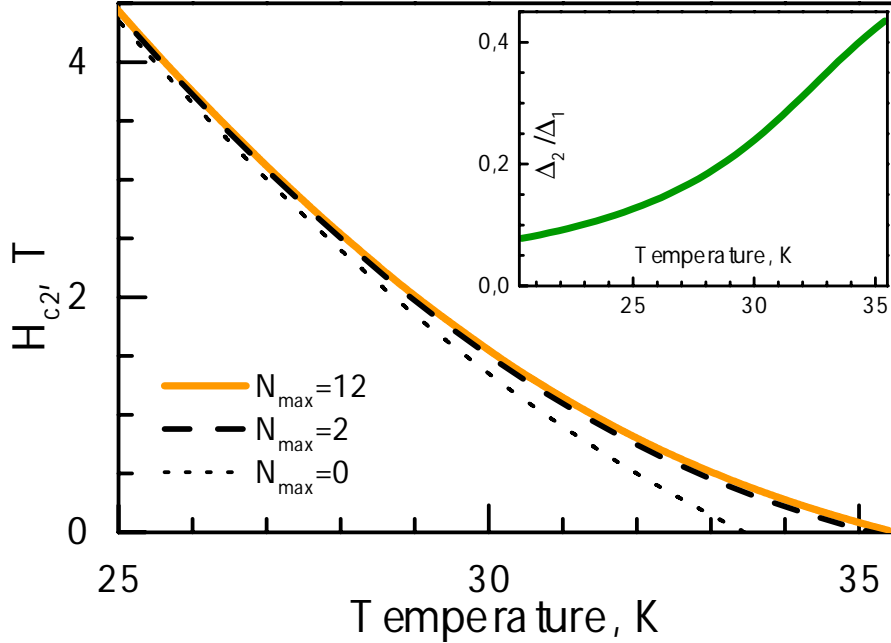


FIG. 3.8 – In-plane  $H_{c2}$  calculated with the Landau level expansion to the order  $N_{\max}$  for the same parameters as in Fig. 3.7. The inset displays the gap ratio  $\rho = \Delta_2/\Delta_1$  found with the highest expansion order.

Although the zeroth order approximation significantly deviates near  $T_c$  (see Fig. 3.8), the procedure is rapidly converging with increasing the expansion order, even in the case of a great disparity between the two bands (e.g.,  $\xi_1^2/\xi_2^2 \geq 100$  or  $\leq 0.01$ ). The expansion to the order  $N_{\max} \geq 12$  yields the upper critical field curve in excellent agreement with the variational solution (the two curves are indistinguishable on the scale of Fig. 3.8).

Fig. 3.9 displays the behavior of the parameters  $\mu_n$  defining the effective anisotropy of the variation lengths  $\tilde{\xi}_n$  in the plane perpendicular to the magnetic field, i. e.  $\mu_n = \tilde{\xi}_{nc}/\tilde{\xi}_{nab}$  for the magnetic field applied in the basal plane. This confirms the above analytic predictions : the order parameter varies on different length scales for each band, and  $\mu_n$  can change with temperature contrary to the single-gap case. At  $T_c$ , the two parameters have the same value  $\sqrt{(K_{1z} + \rho^2 K_{2z})/(K_1 + \rho^2 K_2)} = 0.59$  with  $\rho = 0.44$ , while  $\mu_1 \approx \sqrt{K_{1c}/K_1} = 0.15$  below  $T_1 = 29$  K. We should stress that periodic vortex structures for the two gaps have the same lattice parameters for arbitrary ratio of  $\mu_1/\mu_2$ . However, spatial distributions of  $|\Delta_1(r)|^2$  and  $|\Delta_2(r)|^2$  become quite different at low temperatures once  $\mu_1 \ll \mu_2$ . Such a behavior is demonstrated on the top panel of Fig. 3.9. The different spatial distributions of the two gaps can be probed by scanning tunneling microscopy. Also, magnetic field generated by superconducting currents  $h_s(r) \sim (|\Delta_1(r)|^2 + |\Delta_2(r)|^2)$  should deviate significantly for a distribution expected for an anisotropic single-gap superconductor. Muon spin relaxation measurements can in principle verify such a behavior.

We shall now estimate the temperature range of the GL regime from the above com-

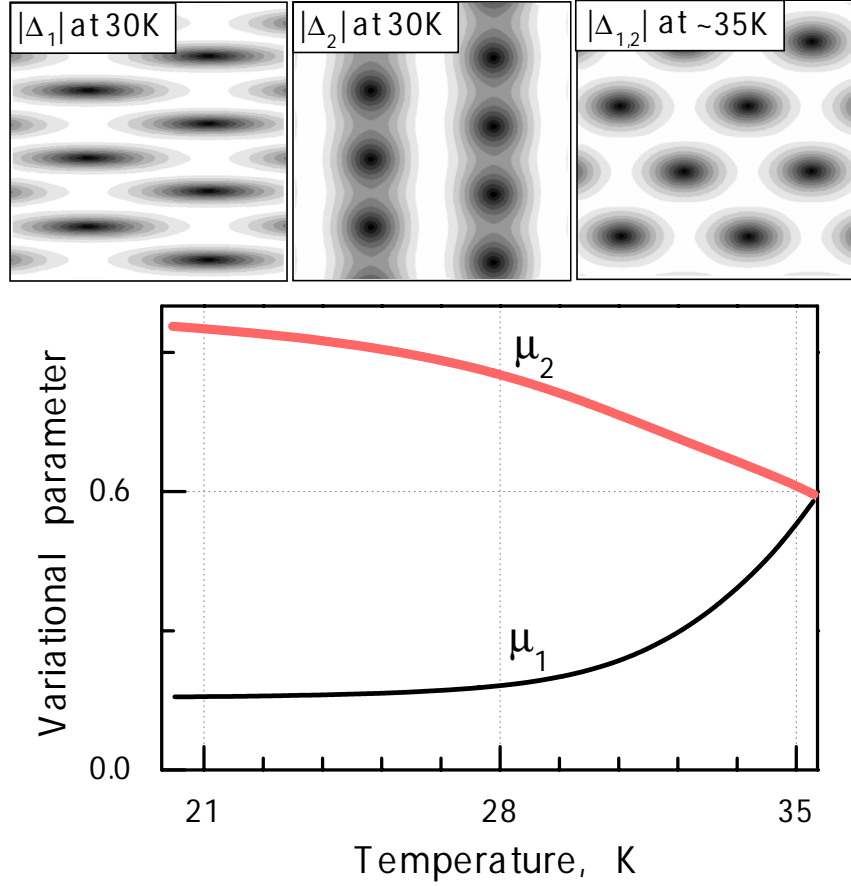


FIG. 3.9 – Lower panel : temperature dependence of variational parameters for in-plane magnetic field and the same set of GL parameters as in Fig. 3.7; Upper panel : absolute values of the two gaps in the vicinity of  $H_{c2}$  near to and away from the transition temperature.

putations. The gradient expansion is valid as long as  $|K_{ni}\partial_i^2\Delta_n| < \Delta_n$  for all  $n$  and  $i$ . This condition is approximately replaced with  $K_{ni}/\xi_{ni}^2 < 1$ . The most restrictive case is for  $K_{2c}/\tilde{\xi}_{2c}^2 = K_{2c}h_{c2}^{ab}/\mu_2$ , which becomes  $\sim 1$  below  $\sim 30$  K, well beyond a narrow temperature regime suggested for the GL theory by Golubov and Koshelev [113]. The discrepancy is partially terminological, since in Ref. [113] the GL approximation always corresponds to an effective (anisotropic) single-gap GL theory, which is correct only when the ratio of the two gaps is constant. As we have demonstrated above, the full two-gap GL theory is valid in a much wider temperature range and describes adequately temperature variation of  $\Delta_2/\Delta_1$  (Fig. 3.8) and of the two coherence lengths (Fig. 3.9).

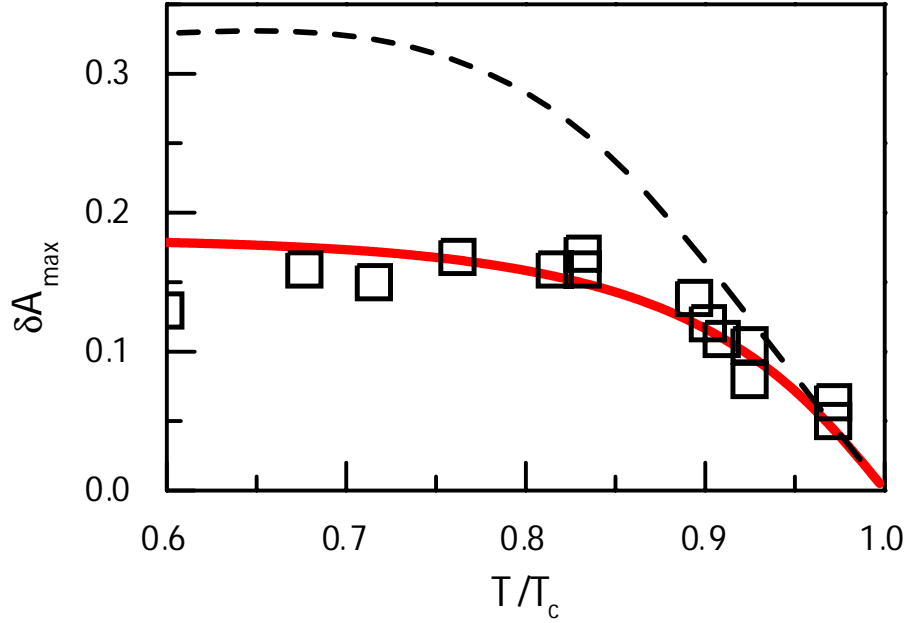


FIG. 3.10 – Maximum deviation from the single-gap GL scaling law : squares are experimental data [141] and lines are obtained from the two-gap GL theory.

### 3.2.3 Angular dependence of out-of-plane $H_{c2}$

Let us now discuss the out-of-plane behavior of the upper critical field. In the single-gap anisotropic GL theory, when  $\mathbf{H}$  is tilted from the  $c$ -axis by an angle  $\theta$ , the upper critical field has an elliptic (effective mass) angular dependence

$$H_{\text{SAGL}}(\theta, T) = \frac{H_{c2}^c(T)}{\sqrt{\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)\gamma_H^{-2}}}, \quad (3.42)$$

where  $\gamma_H = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  is a temperature independent constant  $\sqrt{K_c/K_{ab}}$ . Experimental measurements in  $\text{MgB}_2$  have shown that not only  $\gamma_H$  changes with temperature (Fig. 3.7) but deviations from the elliptic angular dependence (3.42) grow with decreasing temperature [128, 140, 141]. Such a behavior has been reproduced within quasi-classical Usadel equations [113]. The methods we have employed for  $H_{c2}^{ab}$  are still valid to find  $H_{c2}(\theta)$  : one needs only to replace  $K_{nc}$  by an angular dependent  $K_n(\theta) = \cos^2(\theta)K_n + \sin^2(\theta)K_{nc}$  in the previous formula. Expression (3.37) for  $\tilde{h}$  shows that the deviation grows with the disparity between the  $\tilde{K}_n(\theta)$ , so it increases when departing from  $T_c$ . The deviations can be quantified by  $\delta A(\theta) = 1 - (H_{c2}(\theta)/H_{\text{SAGL}}(\theta))^2$ . Fig. 3.10 displays the maximum deviation  $\delta A_{\text{max}} = \max_{\theta} \delta A(\theta)$ . The dashed line is obtained from the two-gap GL theory with the parameters used above to fit the  $H_{c2}$ -data by Lyard *et al.*[130] in Fig. 3.7. The calculation qualitatively reproduces experimental data from Rydh *et al.* [141] :  $\delta A_{\text{max}}$  increases with decreasing temperature and then saturates. But a quantitative discrepancy appears below

$0.9T_c$  and becomes important at lower temperature. This deviation can be partially explained by the fact that experimental results are strongly sample dependent. At the present, the origin of the discrepancy remains an opened question. The full line is obtained with a modified interband coupling  $\gamma^* = 0.3a_1$  and  $K_{c2}^* = K_{2c}/3$  corresponding to a smaller anisotropy in the  $\pi$ -band.

### 3.2.4 In-plane modulation of $H_{c2}$

In a hexagonal crystal, the transition magnetic field should exhibit a six-fold modulation when rotated about the  $c$ -axis [148]. The crystal field effect on superconductivity can be incorporated to the GL theory by including higher order (non-local) gradient terms [30]. Symmetry arguments suggest that coupling between the superconducting order parameter and the hexagonal crystal lattice appears at the sixth-order gradient terms. For a two-gap superconductor like MgB<sub>2</sub>, the additional sixth-order part of the free energy is a sum of separate contributions from each band :  $F_{GL} \longrightarrow F_{GL} + F_{6,1} + F_{6,2}$ . The correction derived from the BCS theory [145, 36] is (omitting the index  $n = 1, 2$  for brevity)

$$F_6 = \frac{\zeta(7)N}{32\pi^6 T_c^6} \left(1 - \frac{1}{2^7}\right) \langle v_{F_i} v_{F_j} v_{F_k} v_{F_l} v_{F_m} v_{F_n} \rangle \times (\Pi_i \Pi_j \Pi_k \Delta)^* (\Pi_l \Pi_m \Pi_n \Delta). \quad (3.43)$$

Setting the  $z$ -axis perpendicular to the basal plane, the above terms can be split into isotropic in-plane part

$$F_6^{\text{iso}} = K_6^i \Delta^* \left[ \Pi_x^2 + \Pi_y^2 \right]^3 \Delta \quad (3.44)$$

with  $K_6^i = \frac{\zeta(7)N}{64\pi^6 T_c^6} \left(1 - \frac{1}{2^7}\right) (\langle v_{F_x}^6 \rangle + \langle v_{F_y}^6 \rangle)$ , and anisotropic in-plane contribution

$$F_6^{\text{an}} = \frac{1}{2} K_6^a \Delta^* \left[ (\Pi_x + i\Pi_y)^6 + (\Pi_x - i\Pi_y)^6 \right] \Delta \quad (3.45)$$

with  $K_6^a = \frac{\zeta(7)N}{64\pi^6 T_c^6} \left(1 - \frac{1}{2^7}\right) (\langle v_{F_x}^6 \rangle - \langle v_{F_y}^6 \rangle)$ . This expression of  $F_6^{\text{an}}$  assumes that the  $x$ - and the  $y$ -axes are parallel to the reflection lines in the  $ab$ -plane. With the  $x$ -axis parallel to the  $b$ -direction, tight-binding calculations [145] yield  $\langle v_{F_x}^6 \rangle = 4.608$ ,  $\langle v_{F_y}^6 \rangle = 4.601$  for the  $\sigma$ -band, while for the  $\pi$ -band,  $\langle v_{F_x}^6 \rangle = 1.514$ ,  $\langle v_{F_y}^6 \rangle = 1.776$  in units of  $10^{46}$  (cm/s)<sup>6</sup>. The different sign of the hexagonal harmonics of the Fermi velocities in the two bands is responsible for a unique 30-degree orientational transition of the vortex lattice in MgB<sub>2</sub>. [145] No theory can describe at present the electron-phonon effect on the hexagonal modulation of the Fermi surface. We use, therefore, the raw LDA values for all gradient coefficients in the consideration below. If we rotate now the orthogonal axes so that the  $y$ -axis is parallel to the magnetic field  $\mathbf{H}$  when the latter forms an angle  $\phi$  with the  $a$ -axis, the terms in  $F_6$  change in a simple way :  $F_6^{\text{iso}}$  is preserved while  $F_6^{\text{an}}$  turns into

$$F_6^{\text{an}} = \frac{1}{2} K_6^a \Delta^* \left[ e^{i6\phi} (\Pi_x + i\Pi_y)^6 + e^{-i6\phi} (\Pi_x - i\Pi_y)^6 \right] \Delta \quad (3.46)$$

Since  $\Pi_y = 0$ , the extra term can be written as  $F_6 = \sum K_{6,n} \Delta_n^* \Pi_x^6 \Delta_n$  with  $K_{6,n} = K_{6,n}^i + K_{6,n}^a \cos(6\phi)$ . For the variational approximation, the new functional yields the quadratic form

$$F_2 = (\alpha_1 + \tilde{K}_1 h + \tilde{K}_{6,1} h^3) |c|^2 + (\alpha_2 + \tilde{K}_2 h + \tilde{K}_{6,2} h^3) |d|^2 - \tilde{\gamma} (c^* d + d^* c) \quad (3.47)$$

with  $\tilde{K}_{6,n} = \frac{15}{8} K_{6,n} \mu_n^3$ . While in the expansion method, this results in the new matrix element

$$M_{2p+n, 2q+n'}^{F_2+F_6} = M_{2p+n, 2q+n'}^{F_2} + h^3 K_{6,n} \left( \frac{K_{nc}}{K_n} \right)^{3/2} M_{2p, 2q}^{(6)} \delta_{n,n'} \quad (3.48)$$

with  $M_{p,q}^{(6)} = \frac{1}{8} \langle \Psi_p | (\hat{a}^\dagger + \hat{a})^6 | \Psi_q \rangle$  where  $\hat{a}$  is the annihilation operator of Landau levels.

In the weakly anisotropic regime  $F_6 \ll F_2$ , we expect

$$H_{c2}(\phi) \approx H_{c2}^\circ (1 + \eta^i + \eta^a \cos(6\phi)) \quad (3.49)$$

The isotropic parts yield a  $\phi$ -independent shift of  $H_{c2}$  (and ensure  $K_{6,n} > 0$  for the numerical solution converging) while the anisotropic parts are responsible for the six-fold modulation of the correction.  $\eta^a$  can change sign when the temperature varies because the anisotropies in each band are opposite. Fig. 3.11 displays the corrections brought by the isotropic parts of  $F_6$ . The deviations become important below 30K as expected out of the estimated GL regime, which implies the necessity to retain higher order terms in the gradient expansion of the GL functional.

The extra  $h^3$  terms prevent from deriving an analytical expression for the magnetic field correction  $\delta h_{c2} = h_{c2}(\phi) - h_{c2}(\pi/12)$ . We can however partially estimate the latter. Let us name the quantities related to the quadratic form ( $F_2 + F_6^{\text{iso}}$ ) with the superscript "o", and the ones for ( $F_2 + F_6^{\text{iso}} + F_6^{\text{an}}$ ) without it. Within the variational method, we then find with a perturbation expansion

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{h}_{c2}}{\tilde{h}_{c2}^\circ} &\approx \frac{1}{\tilde{h}_{c2}^\circ} \frac{d\tilde{h}_{c2}^\circ}{dT} \frac{\langle \Delta^\circ | F_6^{\text{an}} | \Delta^\circ \rangle}{\langle \Delta^\circ | \partial(F_2 + F_6^{\text{iso}}) / \partial T | \Delta^\circ \rangle} \Big|_{\tilde{h}_{c2}^\circ} \\ &\approx \frac{15}{8} \cos(6\phi) T \frac{d\tilde{h}_{c2}^\circ}{dT} \tilde{h}_{c2}^{\circ 2} \frac{K_{6,1}^a \mu_1^{\circ 3} + K_{6,2}^a \mu_2^{\circ 3} \rho^2}{a_1 + a_2 \rho^2} \end{aligned} \quad (3.50)$$

where  $\rho^2 = |c^\circ/d^\circ|^2$ . The expansion method provides in a similar way

$$\frac{\delta h_{c2}}{h_{c2}^\circ} \approx \frac{T}{h_{c2}^\circ} \frac{dh_{c2}^\circ}{dT} \frac{(1 + \rho^2) \langle \Delta^\circ | F_6^{\text{an}} | \Delta^\circ \rangle}{a_1 + a_2 \rho^2} \Big|_{h_{c2}^\circ} \quad (3.51)$$

but  $\langle \Delta^\circ | F_6^{\text{an}} | \Delta^\circ \rangle$  has a more complicated expression.

In Fig. 3.12, we have plotted the relative modulation amplitude

$$\eta^a = \frac{h_{c2}(0) - h_{c2}(\pi/6)}{h_{c2}(0) + h_{c2}(\pi/6)} \quad (3.52)$$

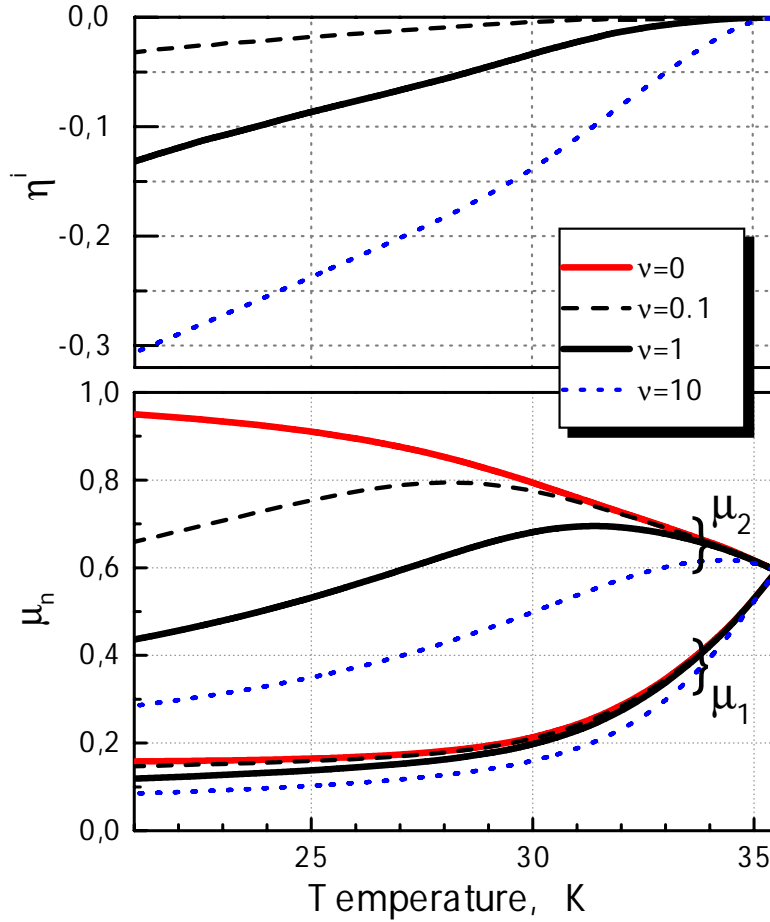


FIG. 3.11 – Influence of the isotropic correction  $F_6$  with  $(\langle v_{F1}^6 \rangle, \langle v_{F2}^6 \rangle) = \nu(4.6, 1.6)$  (in units of  $10^{46} \text{ (cm/s)}^6$ ) for different magnitudes  $\nu$  : relative shift of the upper critical field  $\eta^i = (H_{c2}^\nu - H_{c2}^o)/H_{c2}^o$  and corresponding variational parameters  $\mu_n$ .

with the hexagonal anisotropy  $\langle v_{Fb}^6 \rangle = \langle v_F^6 \rangle^i + \langle v_F^6 \rangle^a$  and  $\langle v_{Fa}^6 \rangle = \langle v_F^6 \rangle^i - \langle v_F^6 \rangle^a$  where  $(\langle v_{F1}^6 \rangle^i, \langle v_{F2}^6 \rangle^i) = (4.6, 1.6)$  while  $(\langle v_{F1}^6 \rangle^a, \langle v_{F2}^6 \rangle^a) = (0.3\nu_1, -0.2\nu_2)$  (in units of  $10^{46} \text{ (cm/s)}^6$ ). Ab initio calculations provides  $\langle v_{F1}^6 \rangle^a \ll \langle v_{F2}^6 \rangle^a$  for MgB<sub>2</sub> which corresponds around to the couple  $(\nu_1, \nu_2) = (0; 1)$  in Fig. 3.12. Due to the LDA results uncertainty and also to illustrate the interplay between the two bands, the plots for other values of  $(\nu_1, \nu_2)$  are displayed. Note the results at low temperature should be taken with caution since they are obtained out of the GL regime. When the hexagonal anisotropies of each band are of the same order,  $\eta^a$  sign can change with temperature. But this modulation is too small to be detected experimentally in the GL regime, which agrees with measurements reported by Shi *et al.* [140]. Estimation (3.50) gives three reasons for this. First,  $\eta^a$  grows as  $h_{c2}^2$  contrary to the four-fold symmetry crystal case where the increase is linear. Then the anisotropies of the two bands oppose each other. And finally, even though  $\langle v_{F1}^6 \rangle^a$  would be too small

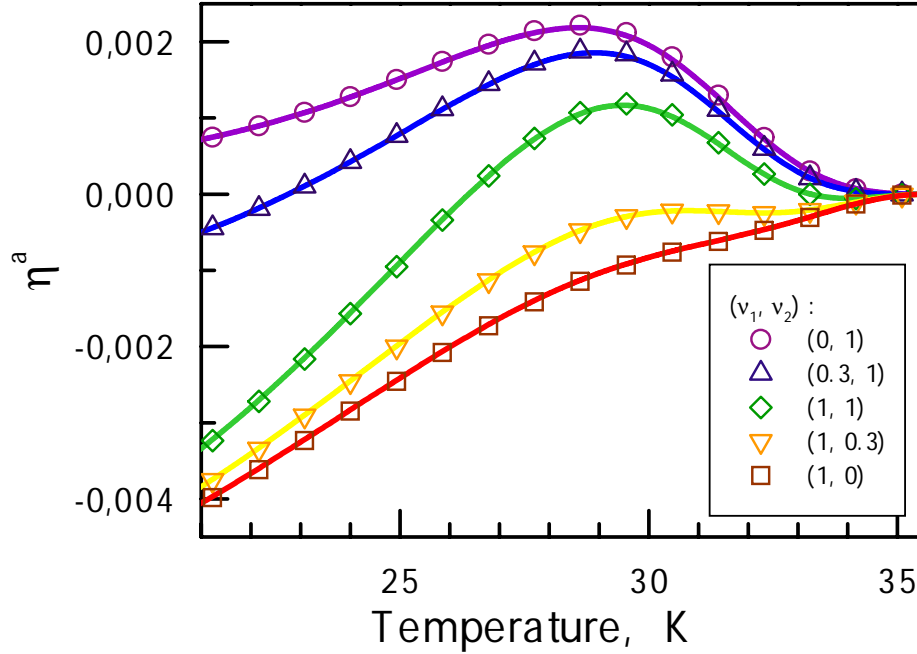


FIG. 3.12 – Relative modulation amplitude for different pairs  $(\nu_1, \nu_2)$  : solid lines are obtained with the variational method and symbols with estimate (3.50).

to compete with  $\langle v_{F2}^6 \rangle^a$ , the contribution from the second band is reduced by the rapidly decreasing factor  $\rho^2$  and, below 30K, by  $\mu_2^3$ .

### 3.2.5 Conclusions

Angular and temperature dependence of the upper critical field of MgB<sub>2</sub> have been determined within the two-gap GL theory. We have used two different numerical methods which are in excellent agreement with each other and yield an unconventional anisotropy of  $H_{c2}$  observed in the superconductor MgB<sub>2</sub>. Such a behavior reflects the different Fermi sheet geometries and the varying importance of the small  $\pi$ -gap. The zeroth Landau levels employed in the variational approach are sufficient for accurate description of the continuous transition at  $H_{c2}$ . Contrary to the single-gap case, spatial anisotropy of the gap functions in the plane perpendicular to the magnetic field changes with temperature and can be different for each band. This explains the deviation from the effective mass angular dependence (3.42) applicable to ordinary superconductors. Existence of two different characteristic lengths should also affect the vortex core shape,[145] especially when an applied field is perpendicular to the  $c$ -axis. The gap functions have an effective single-component behavior only in a temperature region near  $T_c$  significantly narrower than the range for the validity of the two-gap GL theory  $\sim (T_c - T)/T_c \sim 1/7$ . At last, the hexagonal  $ab$ -plane modulation of  $H_{c2}$  arising from the crystal symmetry can result in a change of the sign of



the hexagonal harmonics of  $H_{c2}(\theta)$  when the temperature is decreased.

# Chapitre 4

## Réseau de vortex d'un supraconducteur à cristal $T_h$ -tétraédrique

*La forme et l'orientation du réseau de vortex au voisinage du deuxième champ critique sont étudiés dans un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique avec un appariement de symétrie  $s$ . Le diagramme de phase, qui présente des transitions entre des réseaux à cellule isocèle et rectangulaire, est construit dans l'espace des paramètres de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau. La théorie développée est appliquée à l'étude du fermion lourd supraconducteur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Pour une large plage de paramètres, la forme de réseau de vortex ne varie que peu avec la température. Le réseau observé par diffusion de neutrons dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  peut être expliqué par la symétrie tétraédrique  $T_h$  particulière à ce composé. Cette affirmation est supportée quantitativement par l'analyse des calculs de structure des bandes appropriées.*

### 4.1 Le fermion lourd supraconducteur $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

Le composé  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  (Praséodyme Osmium Antimoine), de la famille des skutterudites remplis (*filled skutterudite* en anglais), a suscité un intérêt significatif ces quelques dernières années car il est le premier exemple de fermion lourd supraconducteur à base de praséodyme, avec une température critique  $T_c = 1.85$  K [151]. L'importante renormalisation de la masse effective dans ce matériau ( $m^* \sim 50m_e$ ) a été attribuée aux larges fluctuations quadrupolaires électriques [152, 153] qui pourraient aussi être à l'origine d'un mécanisme d'appariement supraconducteur non conventionnel. En effet, une phase ordonnée antiferroquadrupolaire supplantant la supraconductivité a été trouvée à haut champ magnétique entre 4.5 et 16 T [152, 153, 154, 155, 156]. Actuellement, il subsiste une controverse sur la symétrie et la structure du gap supraconducteur dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . D'un côté, les expériences de spectroscopie tunnel à balayage à basse température par Suderow *et al.* [157] montrent sans ambiguïté un gap non nul sur une grande partie de la surface de Fermi. Ce résultat est confirmé indépendamment par la décroissance exponentielle à basse température du taux

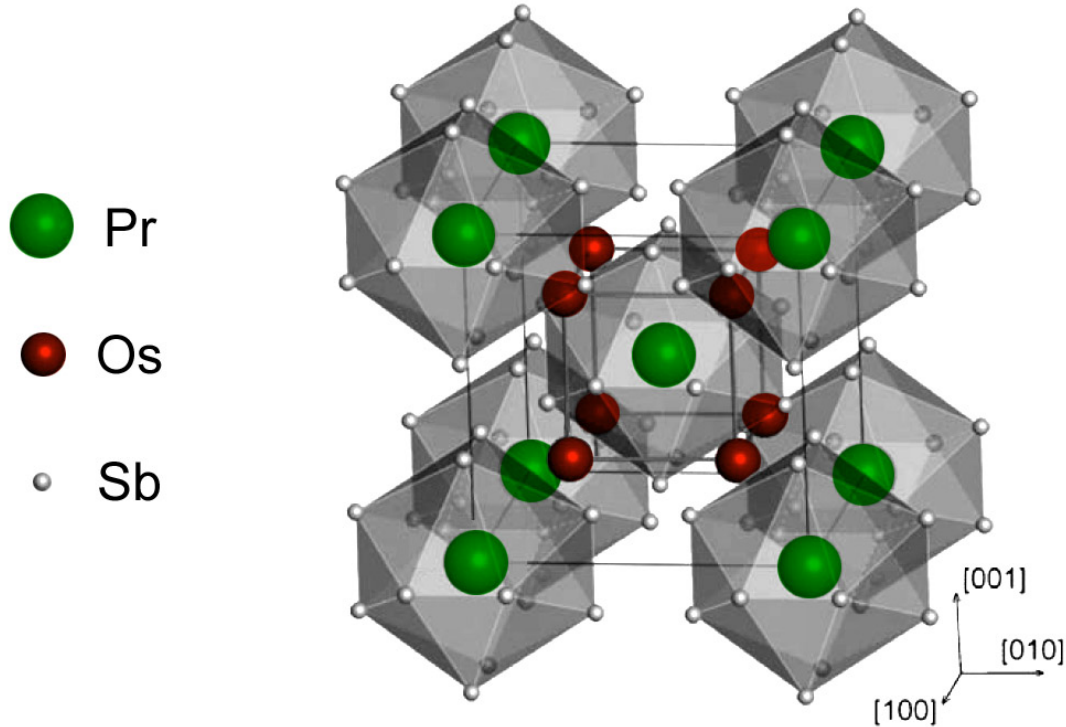


FIG. 4.1 – Maille élémentaire du cristal de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [150].

de relaxation nucléaire  $1/T_1$  [158], bien que l'absence de pic de cohérence pourrait indiquer un appariement anisotrope. Cette dernière possibilité est cependant en contradiction avec la dépendance remarquablement faible de la température de transition en fonction de la concentration en impuretés non-magnétiques [159]. De l'autre côté, la dépendance angulaire de la conductivité thermique sous champ magnétique qui est curieusement bi-périodique [160] et les données sur la longueur de pénétration [161] ont été interprétées comme des indices en faveur de noeuds ponctuels dans la structure du gap supraconducteur. Ces faits apparemment contradictoires pourraient être en partie conciliés dans une interprétation multibande qui est supportée par la variation en température du deuxième champ critique [162] et par la dépendance en champ du transport thermique [163]. La double transition de phase supraconductrice observée [153], qui fut aussi portée au crédit d'un paramètre d'ordre à plusieurs composantes, semble être apparentée à une sorte d'in-homogénéité intrinsèque [162] et pourrait être complètement absente dans des cristaux de très grande qualité [164]. Enfin, une analyse détaillée de la symétrie [165] montre que le dédoublement de  $T_c$  et l'anisotropie d'ordre deux de la phase à basse température ne peuvent pas être expliqués simultanément par un appariement supraconducteur non-conventionnel dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ .

Récemment, des mesures de diffusion de neutrons sous petit angle ont trouvé un réseau de vortex déformé dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  à bas champ et basse température [166]. La déformation observée fut attribuée par Huxley *et al.* [166] à un paramètre d'ordre anisotrope à plusieurs

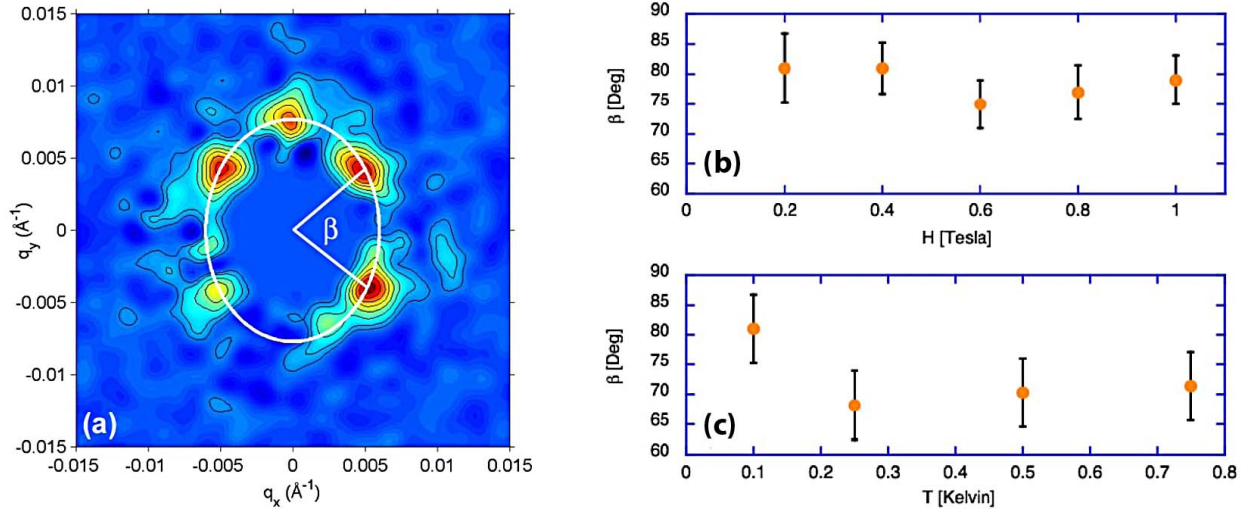


FIG. 4.2 – Mesures diffusion de neutrons effectuées sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  par Huxley *et al.* [166] : (a) différence entre les intensités de diffusions enregistrées à 0.2 T et à champ nul, à 100 mK ;  $\beta$  est l'angle entre deux vecteurs du réseau réciproque au réseau de vortex ; (b) variation de  $\beta$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  à température fixe  $T = 0.1$  K ; (c) variation de  $\beta$  en fonction de la température  $T$  à champ fixe  $H = 0.2$  T.

composantes, présentant des noeuds ponctuels. Le cristal de ce fermion lourd possède cependant un groupe de symétries du point plutôt inhabituel qui est  $T_h$ . En l'absence d'une nomination fixe se référant à ce groupe, nous allons utiliser le qualificatif  $T_h$ -tétraédrique (*tetrahedral*, dans la littérature de langue anglaise). Pour le décrire, considérons un cube et un tétraèdre inscrit dont les arêtes sont des diagonales de faces du cube. Le groupe  $T_h$  est le groupe généré par les symétries du tétraèdre  $T$  et par l'inversion par le centre.  $T_h$  contient donc, notamment, l'inversion à travers le centre du cube et les trois réflexions à travers les plans médians de ce dernier. Ses transformations directes sont l'identité, les trois rotations d'angle  $\pi$  autour des axes passant par les centres des faces du cube, et les huit rotations d'angle  $\pm 2\pi/3$  autour des diagonales du cube, mais aucune rotation d'angle  $\pm\pi/2$ , en contraste avec les groupes cubiques  $O$  et  $O_h$ . A notre connaissance, l'investigation de la forme du réseau de vortex n'a jamais été menée dans ce type de supraconducteur. Nous allons donc étudier la géométrie du réseau de vortex dans les supraconducteurs à cristal  $T_h$ -tétraédrique avec la théorie de Ginzburg-Landau non-locale pour un paramètre d'ordre conventionnel de symétrie  $s$ . Nous dériverons et étudierons d'abord la forme de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau compatible avec ce groupe de symétries. Puis, nous présenterons les propriétés générales des réseaux de vortex au voisinage de  $H_{c2}$ . Les conséquences de la symétrie tétraédrique  $T_h$  sur les réseaux de vortex seront ensuite résumées sous la forme d'un diagramme de phase. Enfin, nous appliquerons les résultats obtenus au cas spécifique de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  en fondant notre analyse sur les paramètres quantitatifs issus des calculs *ab initio* de la structure des bandes électroniques.

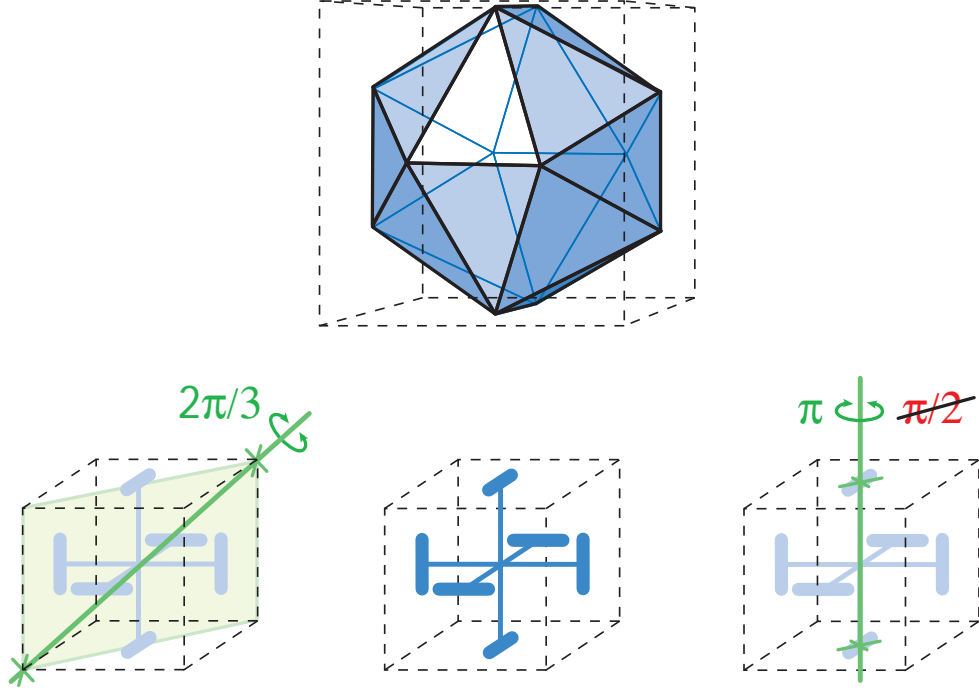


FIG. 4.3 – Symétries de rotation du groupe tétraédrique  $T_h$  : (haut) polyèdre semi-régulier invariant par les transformations de  $T_h$ ; (bas) rotations du groupe  $T_h$ .

## 4.2 Fonctionnelle GL pour un supraconducteur $T_h$ -tétraédrique

La fonctionnelle de Ginzburg-Landau pour un paramètre d'ordre  $\Psi$  de symétrie  $s$ , qui est dérivée de la théorie BCS, prend la forme standard

$$F_{GL} = N(0) \left[ \Psi^*(\mathbf{x}) \left( \alpha + \hat{f}_{\Pi} \right) \Psi(\mathbf{x}) + \frac{\beta}{2} |\Psi(\mathbf{x})|^4 \right] + \frac{b^2}{8\pi}, \quad (4.1)$$

dans laquelle

$$\alpha = \ln(T/T_c) \approx (1 - T/T_c) \quad (4.2)$$

est le seul coefficient qui dépend significativement de la température. Ici,  $T_c$  est la température de transition et  $\beta = 7\zeta(3)/(4\pi T_c)^2$ . Les termes en gradient

$$\hat{f}_{\Pi} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_{2n}} K_{i_1 \dots i_{2n}} \Pi_{i_1} \dots \Pi_{i_{2n}} \quad (4.3)$$

sont développés en puissances paires des opérateurs différentiels  $\Pi_i = -i\partial_i + (2\pi/\Phi_0)A_i$ ,  $\Phi_0$  étant le quantum de flux. Les coefficients du développement sont exprimés en fonction des moyennes sur la surface de Fermi des composantes de la vitesse de Fermi  $\mathbf{v}_F$  comme

$$K_{i \dots j} = \frac{(-1)^{n+1}}{(2\pi T_c)^{2n}} \left( 2 - \frac{1}{2^{2n}} \right) \zeta(2n+1) \langle v_{Fi} \dots v_{Fj} \rangle_{FS}. \quad (4.4)$$

La symétrie du cristal  $T_h$  impose certaines relations entre les coefficients  $K_{i\dots j}$ . Le moyen le plus simple de voir cela est d'écrire les polynômes invariants de plus bas ordre [169]

$$\begin{aligned}\hat{P}_2 &= \Pi_x^2 + \Pi_y^2 + \Pi_z^2, & \hat{P}_4 &= \Pi_x^4 + \Pi_y^4 + \Pi_z^4, \\ \hat{P}_{61} &= \Pi_x^2 \Pi_y^2 \Pi_z^2, & \hat{P}_{62} &= (\Pi_x^2 - \Pi_y^2)(\Pi_y^2 - \Pi_z^2)(\Pi_z^2 - \Pi_x^2).\end{aligned}\quad (4.5)$$

qui génèrent par produit l'ensemble des autres. Les axes des coordonnées sont choisis parallèles aux axes principaux du cristal. Le développement dans l'équation (4.3) doit être mené (au moins) jusqu'à l'ordre six car ce n'est qu'à cet ordre que la fonctionnelle GL pour un cristal  $T_h$ -tétraédrique diffère de celle pour un cristal cubique. En conséquence,  $\hat{f}_\Pi = \hat{f}_2 + \hat{f}_4 + \hat{f}_6$  où

$$\begin{aligned}\hat{f}_2 &= b \hat{P}_2, & \hat{f}_4 &= c_1 \hat{P}_2^2 + c_2 \hat{P}_4, \\ \hat{f}_6 &= d_1 \hat{P}_2^3 + d_2 \hat{P}_2 \hat{P}_4 + d_3 \hat{P}_{61} + d_4 \hat{P}_{62}.\end{aligned}\quad (4.6)$$

A partir des équations ci-dessus, on en déduit immédiatement

$$\begin{aligned}K_{x^2} &= K_{y^2} = K_{z^2}, & K_{x^4} &= K_{y^4} = K_{z^4}, \\ K_{x^2 y^2} &= K_{x^2 z^2} = K_{y^2 z^2}, & K_{x^6} &= K_{y^6} = K_{z^6}, \\ K_{x^4 y^2} &= K_{y^4 z^2} = K_{z^4 x^2}, & K_{x^2 y^4} &= K_{y^2 z^4} = K_{z^2 x^4}.\end{aligned}\quad (4.7)$$

Remarquons que pour le groupe tétraédrique  $T_h$ ,  $K_{x^4 y^2} \neq K_{x^2 y^4}$ .

Plaçons nous maintenant dans la situation où le champ magnétique externe est appliqué parallèlement à l'axe  $\hat{z}$ . En ne considérant que les solutions qui sont uniformes le long de la direction du champ ( $\Pi_z \Psi \equiv 0$ ), les termes en gradient se simplifient en

$$\begin{aligned}\hat{f}_2 &= K_{x^2} (\Pi_x^2 + \Pi_y^2), \\ \hat{f}_4 &= K_{x^4} (\Pi_x^4 + \Pi_y^4) + K_{x^2 y^2} \{\Pi_x^2 \Pi_y^2\}, \\ \hat{f}_6 &= K_{x^6} (\Pi_x^6 + \Pi_y^6) + K_{x^4 y^2} \{\Pi_x^4 \Pi_y^2\} + K_{x^2 y^4} \{\Pi_x^2 \Pi_y^4\}.\end{aligned}\quad (4.8)$$

Dans ces expressions,  $\{\dots\}$  représente la somme sur toutes les permutations possibles des opérateurs différentiels  $\Pi_i$  et  $\Pi_j$ .

Le deuxième champ critique  $H_{c2}$  est déterminé à partir de l'équation GL linéarisée. Cette dernière peut être écrite plus commodément en fonction des opérateurs d'annihilation  $\hat{a}$  et de création  $\hat{a}^\dagger$  des niveaux de Landau :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{4\pi H}} (\Pi_x - i\Pi_y).\quad (4.9)$$

Une rotation d'angle  $\varphi$  autour de l'axe  $\hat{z}$  transforme ces opérateur en  $e^{-i\varphi}\hat{a}$  et  $e^{i\varphi}\hat{a}^\dagger$ . Après un peu de calcul, les termes de gradient (4.8) s'expriment comme

$$\begin{aligned}\hat{f}_2 &= h(2\hat{n} + 1), \\ \hat{f}_4 &= h^2 [k_{40}(2\hat{n}^2 + 2\hat{n} + 1) + k_{44}(\hat{a}^4 + \hat{a}^{\dagger 4})], \\ \hat{f}_6 &= h^3 [k_{60}\hat{n}_{60} + k_{62}(\hat{n}_{62}\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2}\hat{n}_{62}) \\ &\quad + k_{64}(\hat{n}_{64}\hat{a}^4 + \hat{a}^{\dagger 4}\hat{n}_{64}) + k_{66}(\hat{a}^6 + \hat{a}^{\dagger 6})],\end{aligned}\quad (4.10)$$

où

$$h = \frac{2\pi K_{x^2}}{\Phi_0} H \quad (4.11)$$

est l'expression adimensionnelle du champ magnétique et

$$\begin{aligned} k_{40} &= 3(K_{x^4} + K_{x^2y^2})/2K_{x^2}^2, \\ k_{44} &= (K_{x^4} - 3K_{x^2y^2})/2K_{x^2}^2, \\ k_{60} &= (2K_{x^6} + 3K_{x^4y^2} + 3K_{x^2y^4})/8K_{x^2}^3, \\ k_{62} &= (K_{x^4y^2} - K_{x^2y^4})/8K_{x^2}^3, \quad k_{66} = -15k_{62}, \\ k_{64} &= (2K_{x^6} - 5K_{x^4y^2} - 5K_{x^2y^4})/8K_{x^2}^3. \end{aligned} \quad (4.12)$$

L'opérateur de nombre de niveaux  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  et ses polynômes  $\hat{n}_{60} = (20\hat{n}^3 + 30\hat{n}^2 + 40\hat{n} + 15)$ ,  $\hat{n}_{62} = (15\hat{n}^2 + 63\hat{n} + 45)$ ,  $\hat{n}_{64} = (6\hat{n} + 15)$  sont invariants par n'importe quelle rotation d'axe  $\hat{z}$ . Les rotations discrètes du groupe du point du cristal sont responsables de la présence de termes  $\hat{a}^n$ . En particulier, les opérateurs  $\hat{a}^2$  et  $\hat{a}^6$  brisent la symétrie de rotation d'ordre quatre autour de l'axe  $\hat{z}$  et engendre une discrimination entre les axes  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$ .

### 4.3 Réseau de vortex près de $H_{c2}$

Nous utilisons la procédure standard pour déterminer la géométrie du réseau de vortex au voisinage du deuxième champ critique [20, 8, 36]. Une telle approche a été appliquée auparavant dans des supraconducteurs possédant des structures cristallines tétragonale [170, 43, 171, 44], orthorhombique [172] et hexagonale [145]. La solution des équations GL linéarisées, issues des relations (4.1) et (4.10), est développée jusqu'à l'ordre six sur la base des niveaux de Landau :

$$\Psi = \lambda\psi, \quad \psi = f_0 + c_2 e^{2i\varphi} f_2 + c_4 e^{4i\varphi} f_4 + c_6 e^{6i\varphi} f_6, \quad (4.13)$$

où

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n f_0 \quad \text{et} \quad \hat{a} f_0 = 0. \quad (4.14)$$

Afin de construire une structure périodique de vortex, il est pratique de passer du référentiel du laboratoire, calé sur les axes cristallins, à celui dans lequel le nouvel axe  $\hat{x}$  pointe dans la direction définie par le vortex au centre du repère et un de ses plus proches voisins. Dans ce nouveau référentiel tourné d'un angle  $\varphi$  par rapport aux axes du cristal, le vecteur potentiel est choisi dans la jauge de Landau

$$\mathbf{A} = (-Hy, 0, 0), \quad (4.15)$$

et la solution périodique avec un quantum de flux par cellule élémentaire peut être écrite au moyen de

$$f_0(\mathbf{r}) = \sum_m \exp \left[ -\pi i \rho m^2 + \frac{2\pi}{a} i m x - \frac{\pi H}{\Phi_0} (y - m a \sigma)^2 \right]. \quad (4.16)$$

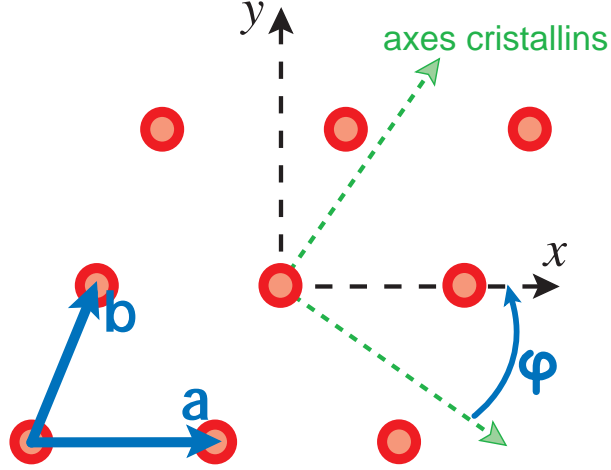


FIG. 4.4 – Dans le repère lié à la solution périodique, qui est tourné d'un angle  $\varphi$  par rapport aux axes cristallins, les vecteurs de base du réseau sont  $\mathbf{a} = (a, 0, 0)$  et  $\mathbf{b} = (a\rho, a\sigma, 0)$ .

Les vecteurs de base du réseau sont  $(a, 0, 0)$  et  $(a\rho, a\sigma, 0)$  dans le repère tourné et satisfont à la condition du quantum de flux unitaire

$$Ha^2\sigma = \Phi_0. \quad (4.17)$$

Les coefficients du développement dans la relation (4.13) sont déterminés par la solution propre de l'équation GL linéarisée, obtenue via un développement perturbatif en puissances du paramètre infinitésimal  $\alpha$  :

$$c_4 = \frac{\sqrt{6}}{4}k_{44}\alpha, \quad c_2 = -\frac{45}{2\sqrt{2}}k_{62}\alpha^2, \quad c_6 = -\sqrt{5}k_{66}\alpha^2, \quad (4.18)$$

en même temps que le deuxième champ critique donné par

$$h_{c2} = -\alpha - k_{40}\alpha^2 + (15k_{60} - 2k_{40}^2 - 3k_{44}^2)\alpha^3. \quad (4.19)$$

En négligeant la contribution du champ magnétique à l'énergie libre,  $b^2/8\pi$ , dans la limite de grand  $\kappa$ , nous obtenons pour la densité d'énergie

$$\langle F_{GL} \rangle = N(0) \left[ \lambda^2 \langle \psi^* (\alpha + \hat{f}_\Pi) \psi \rangle + \lambda^4 \frac{\beta}{2} \langle |\psi|^4 \rangle \right] \quad (4.20)$$

où  $\langle f \rangle = \int d^3r f(\mathbf{r}) / \int d^3r$ . Le calcul du terme quadratique dans l'expression ci-dessus donne  $\langle |f_0|^2 \rangle (h - h_{c2})(1 - 2k_{40}\alpha)$ . Ensuite, une minimisation de la densité d'énergie (4.20) en fonction de  $\lambda$  conduit de façon immédiate à

$$\langle F_{GL} \rangle = -\frac{N(0)(h - h_{c2})^2(1 - 2k_{40}\alpha)^2}{2\beta \langle |\psi|^4 \rangle / \langle |f_0|^2 \rangle^2}. \quad (4.21)$$



La distribution à l'équilibre du paramètre d'ordre  $\Psi(\mathbf{r})$  est trouvée en minimisant le facteur géométrique

$$\beta_A = \langle |\psi|^4 \rangle / \langle |f_0|^2 \rangle^2 . \quad (4.22)$$

Ce paramètre d'Abrikosov généralisé est fonction seulement des trois variables  $\rho$ ,  $\sigma$ , et  $\varphi$ . Un calcul explicite donne

$$\beta_A = \sqrt{\sigma} \sum_{m,n} \exp [2\pi i \rho (m^2 - n^2) - 2\pi \sigma (m^2 + n^2)] I_{m,n} , \quad (4.23)$$

où la somme s'étend sur les paires d'entiers et de demi-entiers  $(m, n)$ . La fonction  $I_{m,n}$  est définie par une intégrale

$$\begin{aligned} I_{m,n} = & \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int dy e^{-2y^2} P(y + \sqrt{2\pi\sigma}m) P(y - \sqrt{2\pi\sigma}m) \\ & \times P^*(y + \sqrt{2\pi\sigma}n) P^*(y - \sqrt{2\pi\sigma}n) , \end{aligned} \quad (4.24)$$

où

$$P(y) = 1 + c_2 e^{2i\varphi} H_2(y) + c_4 e^{4i\varphi} H_4(y) + c_6 e^{6i\varphi} H_6(y) \quad (4.25)$$

et les  $H_n(y)$  sont les polynômes d'Hermite

$$\begin{aligned} H_2(y) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2y^2 - 1) \\ H_4(y) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (4y^4 - 12y^2 + 3) \\ H_6(y) &= \frac{1}{12\sqrt{5}} (8y^6 - 60y^4 + 90y^2 - 15). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Si nous gardons pour simplifier seulement les termes linéaires en  $c_n$ , le paramètre d'Abrikosov se réduit à

$$\beta_A \approx \beta_0 + 4\Re(c_2 e^{2i\varphi} \beta_2 + c_4 e^{4i\varphi} \beta_4 + c_6 e^{6i\varphi} \beta_6) , \quad (4.27)$$

avec

$$\beta_k = \langle f_0^{*2} f_0 f_k \rangle / \langle |f_0|^2 \rangle^2 . \quad (4.28)$$

La fonction  $\beta_0(\rho, \sigma)$  est le paramètre d'énergie standard pour un supraconducteur isotrope [20], dont l'expression est donnée par l'équation (4.23) avec  $I_{m,n}^{(0)} = 1$  [8]. Les autres  $\beta_k$  sont obtenus à partir de la relation (4.23) en substituant les  $I_{m,n}^{(k)}$  correspondants :

$$\begin{aligned} I_{m,n}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 4\pi\sigma n^2 - \frac{1}{2} \right) , \\ I_{m,n}^{(4)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( 8\pi^2\sigma^2 n^4 - 6\pi\sigma n^2 + \frac{3}{8} \right) , \\ I_{m,n}^{(6)} &= \frac{1}{3\sqrt{5}} \left( 16\pi^3\sigma^3 n^6 - 30\pi^2\sigma^2 n^4 + \frac{45}{4}\pi\sigma n^2 - \frac{15}{32} \right). \end{aligned} \quad (4.29)$$

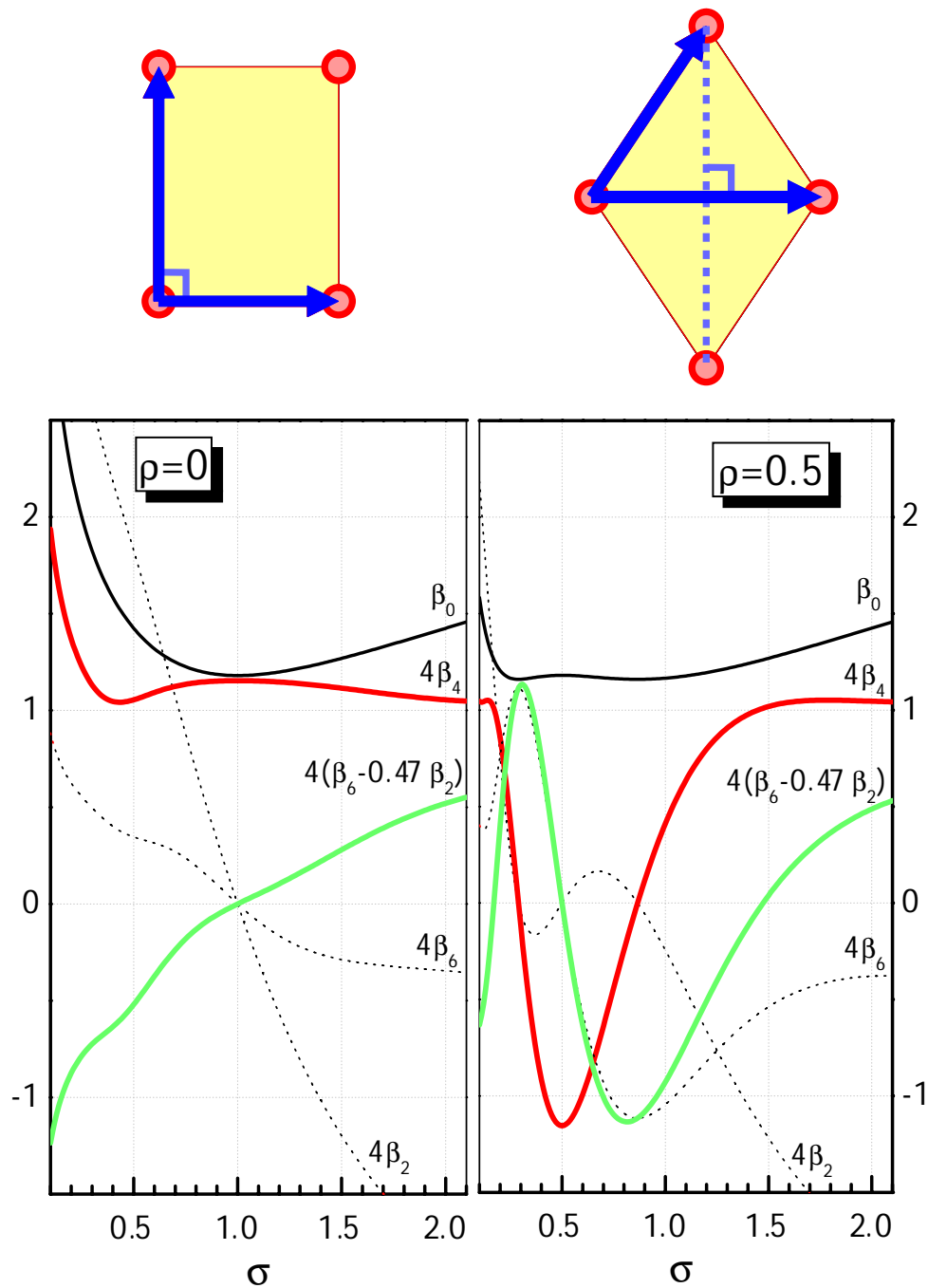


FIG. 4.5 – Contributions linéaires  $\beta_k$  au paramètre d'Abrikosov  $\beta_A$  en fonction de  $\sigma$ , quand la cellule élémentaire prend la forme d'un rectangle ( $\rho = 0$ ) et d'un losange ( $\rho = 1/2$ ).

Le réseau de vortex hexagonal régulier, avec  $\rho = 1/2$  et  $\sigma = \sqrt{3}/2$ , correspond au minimum absolu des fonctions  $\beta_0(\rho, \sigma)$  et  $\beta_6(\rho, \sigma)$ . Les deux autres fonctions  $\beta_4$  et  $\beta_2$  tendent à stabiliser respectivement des réseaux carré et triangulaire déformé. La compétition entre ces différentes contributions produit un diagramme de phase riche dans le cas d'un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique. Pour les valeurs de  $\rho = 0$  et  $1/2$  qui correspondent respectivement aux configurations symétriques du rectangle et du losange pour la cellule élémentaire, les contributions  $\beta_k$  sont réelles et nous les avons tracées en fonction de  $\sigma$  dans la figure 4.5. Ces fonctions de  $\sigma$  obéissent aux relations de parité

$$\begin{aligned}\beta_{2n}(0, 1/\sigma) &= (-1)^n \beta_{2n}(0, \sigma), \\ \beta_{2n}(1/2, 1/4\sigma) &= (-1)^n \beta_{2n}(1/2, \sigma)\end{aligned}\tag{4.30}$$

qui expriment la rotation d'angle  $90^\circ$  du rectangle et du losange (pour  $\varphi$  fixe). Puisque  $\beta_2$  et  $\beta_6$  sont impaires, elles brisent la symétrie par rotation de  $90^\circ$ . Ceci implique que la cellule élémentaire du réseau ne peut être rigoureusement carré que sur la ligne de paramètres  $c_6 = 0$  du diagramme de phase. Notons enfin que dans la procédure de minimisation numérique de l'énergie du réseau de vortex, dont les résultats sont présentés dans la section suivante, nous avons gardé tous les termes dans  $\beta_A$ , et pas seulement ceux linéaires en  $c_n$ . En comparant les résultats numériques avec l'analyse au premier ordre, nous avons constaté une bonne concordance sauf pour la prédiction de l'orientation de la forme rectangulaire. Pour  $\rho = 0$ , la somme  $(\beta_6 - 0.47\beta_2)$  décroît avec  $\sigma$ , ce qui donnerait une moindre énergie pour un rectangle allongé dans la direction  $\hat{x}$ . Or l'évaluation complète de  $\beta_A$  est minimale pour  $\sigma_{\min} > 1$  qui correspond à la direction  $\hat{y}$ .

## 4.4 Diagramme de phase général

La forme et l'orientation à l'équilibre du réseau de vortex dans un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique devraient, en principe, être étudiés en minimisant  $\beta_A(\rho, \sigma, \varphi)$  sur l'ensemble des paramètres  $\alpha$  et  $k_{ij}$  de la fonctionnelle GL. La tâche est considérablement simplifiée si le développement de  $\psi$  dans l'équation (4.13) converge rapidement, *e.g.*, près de  $T_c$  ou pour un supraconducteur avec une anisotropie faible. Dans ce cas, l'ensemble des paramètres effectifs peut être réduit à  $c_4$ , qui est déterminé au plus bas ordre par l'anisotropie des termes quartiques, et  $c_6$ , qui quantifie la discrimination  $x$ - $y$  introduite par la symétrie tétraédrique  $T_h$ . Puisque  $c_2 \propto c_6$  à l'ordre dominant en  $\alpha$ , nous fixons

$$c_2 = -3/(2\sqrt{10})c_6 \approx -0.47c_6.\tag{4.31}$$

Le terme  $\beta_A$  dans l'énergie est alors minimisé numériquement avec la méthode des gradients conjugués. L'espace des paramètres est restreint par la suite à  $c_6 \geq 0$  parce qu'un changement de signe de  $c_6$  correspond à une rotation d'angle  $\varphi = 90^\circ$  du repère de coordonnées.

Nos principaux résultats sont présentés dans la figure 4.6, où la géométrie adoptée par le réseau de vortex est donnée pour différentes valeurs de  $c_4$  et  $c_6$ . La région considérée dans l'espace des paramètres est divisée en deux parties correspondant à des réseaux de vortex

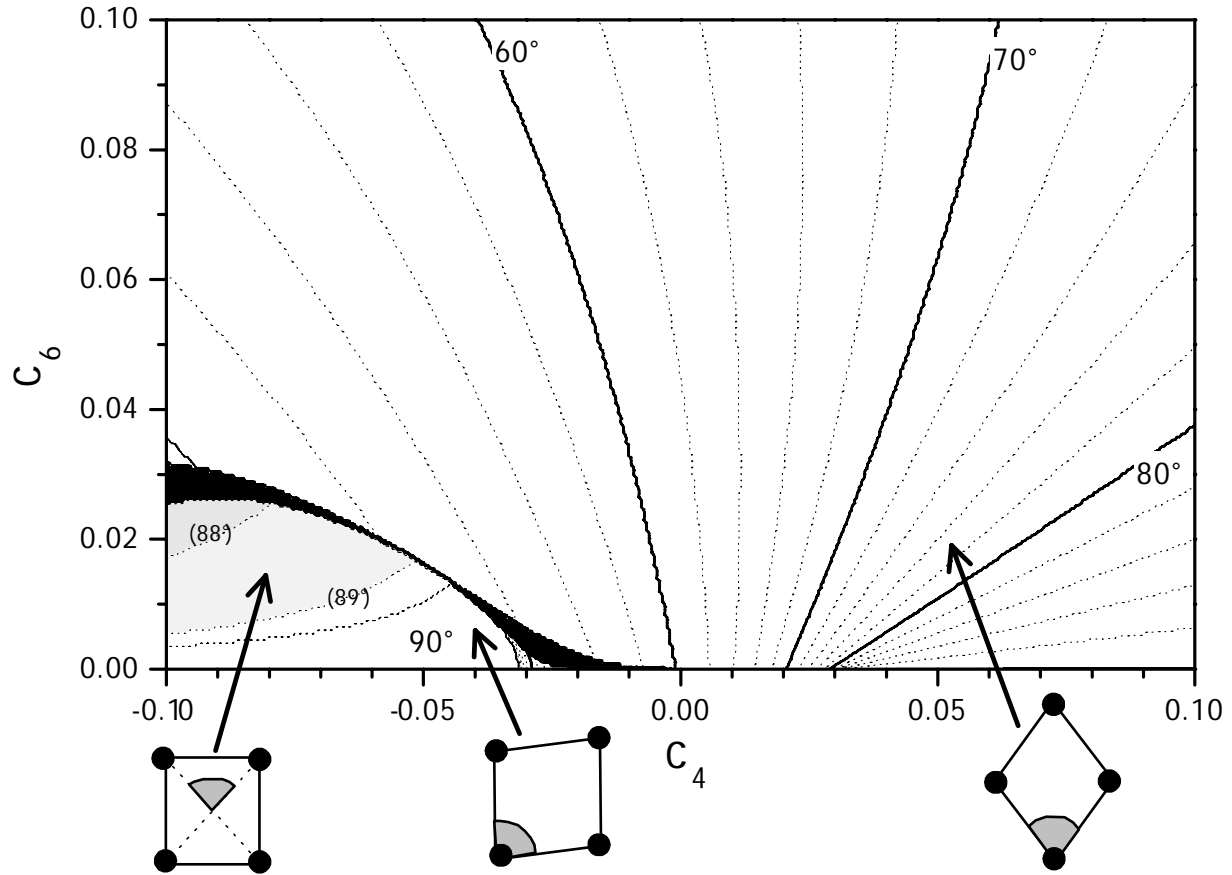


FIG. 4.6 – Géométrie de la cellule élémentaire du réseau de vortex en fonction de  $c_4$  et  $c_6$ . Les lignes indiquent les valeurs correspondantes de l'angle qui caractérise soit la cellule rectangulaire, soit la cellule en losange.

hautement symétriques, et séparées par une région de transition colorée en noir. Dans la plus grande zone, qui s'étend sur presque tout le plan  $(c_4, c_6)$  à l'exception du coin inférieur gauche, la cellule élémentaire prend la forme d'un losange dont la diagonale la plus longue est parallèle à l'axe  $\hat{y}$ . Le petit angle  $\theta$  au sommet du losange y varie de  $50^\circ$  à  $90^\circ$ , comme indiqué par les lignes en pointillés.

Puisque  $c_4 = \mathcal{O}(\alpha)$  et  $c_6 = \mathcal{O}(\alpha^2)$ , une évolution le long de la courbe  $H_{c_2}(T)$  décrit approximativement un chemin parabolique dans le diagramme de phase  $(c_4, c_6)$ , en partant de l'origine en  $c_4 = 0$  et  $c_6 = 0$ . Pour une certaine gamme de paramètres, l'angle au sommet  $\theta$  est significativement peu sensible aux variations de la température le long d'un tel chemin  $H_{c_2}(T)$ . Par exemple,  $\theta$  reste entre  $70^\circ$  et  $80^\circ$  dans la région sombre de la figure 4.7, qui est composée par la famille de paraboles définies par la relation  $c_6/c_4^2 = -16\sqrt{5}k_{66}/6k_{44}^2$  avec

$$-5 \leq k_{66}/k_{44}^2 \leq -0.6 . \quad (4.32)$$

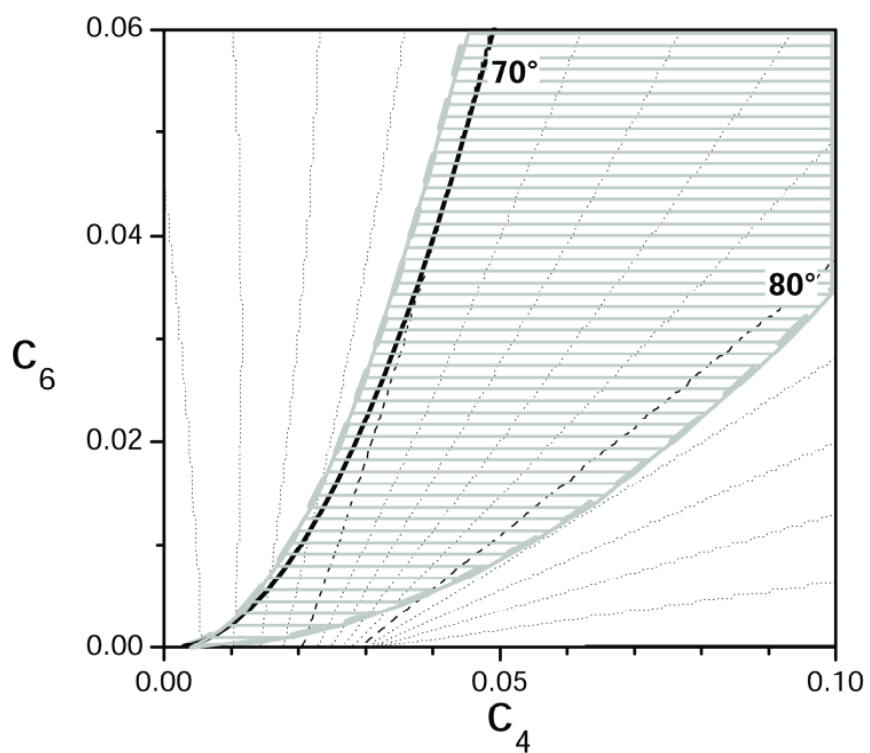


FIG. 4.7 – La région sombre est composée de paraboles  $c_6(T) \propto c_4(T)^2$ ; la ligne noire est définie par  $c_6 = 25c_4^2$ .

C'est l'opposition entre les deux tendances déterminées par  $\beta_4(\rho, \sigma)$  et  $\beta_6(\rho, \sigma)$  qui est responsable de cette si faible dépendance (voir l'équation (4.28)). Si le cristal avait la symétrie cubique ou tétragonale, le coefficient  $c_6$  serait nul et l'angle au sommet croîtrait presque linéairement de  $60^\circ$  à  $90^\circ$ , avec *in fine* une transition de phase vers le réseau carré. La présente étude montre que la symétrie tétraédrique  $T_h$  introduit une différence fondamentale via les termes en gradients d'ordre six.

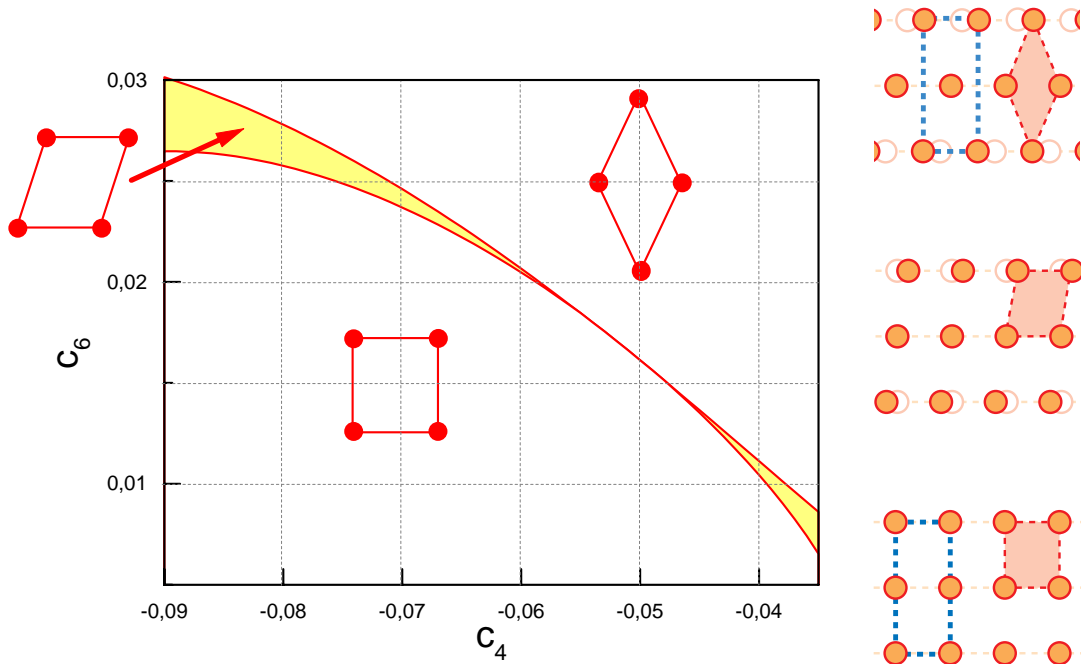


FIG. 4.8 – La région de transition entre la forme rectangulaire et celle en losange (à gauche), et différentes configurations que le réseau de vortex adopte dans cette région (à droite).

Dans le coin inférieur gauche du diagramme de phase, pour  $c_4 < 0$  et  $c_6$  petit, la cellule élémentaire se déforme via une transition du deuxième ordre : d'abord en forme d'un losange dont la plus grande diagonale fait un angle de  $45^\circ$  avec l'axe  $\hat{x}$ , elle se transforme en un rectangle dont le plus long côté est parallèle à l'axe  $\hat{y}$ . Quand  $c_4$  décroît de zéro vers les valeurs négatives dans cette région de paramètres, l'angle au sommet du losange varie de  $60^\circ$  à  $90^\circ$ . Les deux domaines du diagramme de phase sont séparés par une zone de transition colorée en noire, dans laquelle la cellule élémentaire ne possède pas de symétrie de réflexion. Comme illustré sur la figure 4.8, la déformation de la cellule correspond à une instabilité de cisaillement du réseau de vortex : les chaînes de vortex du réseau rectangulaire glissent les unes le long des autres de telle sorte que ce dernier se change en un réseau rectangulaire centré, possédant une cellule élémentaire en losange de surface identique. Cette transformation s'effectue via deux transitions du deuxième ordre sauf pour  $-0.055 < c_4 < -0.048$  où la transition est du premier ordre. En dernier commentaire, nous souhaiterions faire remarquer la possibilité pour un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique, avec  $c_4$  négatif, d'une séquence de transformations assez inhabituelle. Dans ce cas de figure

particulier, quand on abaisse la température en maintenant le champ appliqué au voisinage de la courbe  $H_{c2}(T)$ , le réseau de vortex d'abord triangulaire isocèle se change en un réseau rectangulaire (ce qui est courant) puis il redevient triangulaire isocèle à plus basse température (ce qui l'est moins).

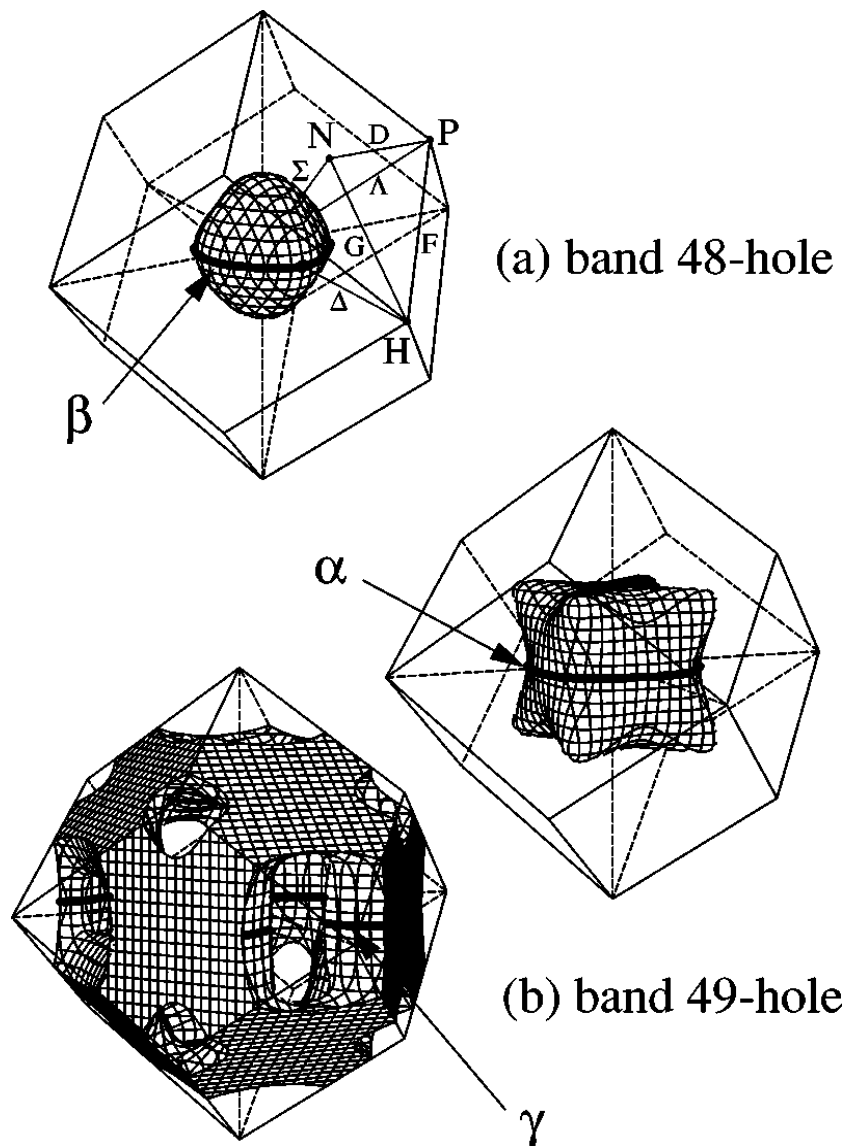


FIG. 4.9 – La surface de Fermi de  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  est composée de trois parties disjointes : (a) la surface  $\beta$  provenant de la bande 48, (b) les surfaces  $\alpha$  et  $\gamma$  issues de la bande 49 [167].

TAB. 4.1 – Moyennes sur la surface de Fermi de différents produits des composantes de la vitesse de Fermi  $\langle v_{F_x}^k v_{F_y}^l v_{F_z}^m \rangle_{\text{FS}}$  pour la 49<sup>ème</sup> bande, en (m/s)<sup>k+l+m</sup>.

$klm$	surface $\alpha$	surface $\gamma$	moyenne pondérée
200	$2.19 \times 10^{10}$	$1.46 \times 10^{10}$	$1.61 \times 10^{10}$
400	$1.47 \times 10^{21}$	$6.36 \times 10^{20}$	$8.11 \times 10^{20}$
220	$1.51 \times 10^{20}$	$1.63 \times 10^{20}$	$1.60 \times 10^{20}$
600	$1.27 \times 10^{32}$	$4.50 \times 10^{31}$	$6.22 \times 10^{31}$
420	$5.69 \times 10^{30}$	$3.74 \times 10^{30}$	$4.15 \times 10^{30}$
240	$4.49 \times 10^{30}$	$8.75 \times 10^{30}$	$7.85 \times 10^{30}$
222	$1.03 \times 10^{30}$	$6.30 \times 10^{29}$	$7.14 \times 10^{29}$

## 4.5 Application à PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

Nous allons appliquer les résultats précédemment obtenus à l'analyse de la supraconductivité dans PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. La topologie de la surface de Fermi de ce matériau a été étudiée par des mesures de l'effet de Haas-van Alphen, qui ont été comparées aux résultats de calculs de structure de bandes électroniques par Sugawara *et al.* [167, 168] avec la méthode LDA+*U*. La surface de Fermi est composée de trois sous-ensembles disjoints : un provenant de la 48<sup>ème</sup> bande et deux de la 49<sup>ème</sup> bande. La contribution de la 48<sup>ème</sup> à la densité d'états au niveau de Fermi est relativement faible :  $N_{48}(0) \sim 0.04N_{49}(0)$ . Par ailleurs, seule la vitesse de Fermi dans la 49<sup>ème</sup> bande est suffisamment faible pour produire la grande valeur du deuxième champ critique  $H_{c2}(0) = 2.2$  T mesurée à température nulle [151]. Après considération de ces faits, nous assumons que la bande active, celle responsable de la supraconductivité dans PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, doit être la 49<sup>ème</sup> bande, alors que la 48<sup>ème</sup> bande doit jouer un rôle passif et pourrait avoir un gap de plus petite amplitude, comme suggéré par Seyfarth *et al* [163].

Les données sur la structure des bandes, réparties en 195 points dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin de PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, nous ont été aimablement fournies par l'équipe du professeur Harima. Elles ont été utilisés auparavant pour comparer les résultats LDA avec les mesures de Haas-van Alphen [167]. Nous avons d'abord interpolé la distribution discrète de valeurs théoriques avec les harmoniques appropriées au réseau réciproque (*i.e.* fonctions régulières, symétriques et périodiques), et nous avons calculé ensuite les moyennes sur la surface de Fermi, en intégrant numériquement sur un maillage plus fin dans l'espace des impulsions. Les moyennes totales ont été obtenues en sommant les contributions des surfaces  $\alpha$  et  $\gamma$  provenant de la bande 49<sup>ème</sup>, pondérées selon les densités d'états partielles  $N_{49}^\alpha/N_{49}^\gamma \approx 0.27$ . Les résultats sont résumés dans le tableau 4.1. En utilisant les équations (4.4) et (4.12), nous trouvons pour les constantes de gradients adimensionnelles



$k_{44} = -0.29$  et  $k_{66} = -0.35$ , de sorte que  $k_{66}/k_{44}^2 = -4.3$  et

$$c_6(T)/c_4(T)^2 \approx 25.0 . \quad (4.33)$$

La relation ci-dessus est représentée dans la figure 4.7 par la ligne en trait plein. Pour  $c_4(T) \geq 0.02$ , qui correspond à  $|\alpha| \geq 0.12$  et  $T < 0.9T_c$ , le réseau de vortex adopte une cellule élémentaire en losange avec un angle au sommet  $\theta = 70^\circ$  presque indépendant de la température. Dans la géométrie en losange, cet angle coïncide exactement avec l'angle entre deux vecteurs du réseau réciproque. Ce dernier a été mesuré dans une expérience de diffusion de neutrons [166] et est égal à  $\theta \approx 75 \pm 5^\circ$ . Il y a donc un bon accord entre nos calculs et les données expérimentales sur  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Nous souhaitons insister de nouveau sur le fait que, dans un supraconducteur  $T_h$ -tétraédrique, une telle stabilité de la déformation du réseau de vortex hexagonal est due à la compétition entre plusieurs termes de gradient anisotropes. En comparant les résultats ci-dessus avec les observations expérimentales, on doit bien sûr garder à l'esprit que les régions d'applicabilité sont quelque peu différentes. Formellement, nos calculs sont restreints au voisinage de  $H_{c2}$ , mais dans les matériaux ayant un grand  $\kappa$  tels que  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\kappa \approx 29$ ), leurs résultats sont valides sur un domaine plus étendu de valeurs du champ appliqué  $H \gtrsim 0.2H_{c2}$ . Par ailleurs, l'intervalle de température se situe dans le régime GL avec  $0.7T_c < T < 0.9T_c$ , tandis que les mesures aux neutrons ont été effectuées à  $T < 0.45T_c$ . Des études supplémentaires sur la forme du réseau de vortex dans les supraconducteurs  $T_h$ -tétraédriques dans la limite de London aux basses températures se révéleraient par conséquent utiles.

Une confirmation de notre analyse peut être apportée de manière différente au moyen de la dépendance angulaire du deuxième champ critique. En effet, les amplitudes des modulations de celui-ci peuvent être reliées à l'anisotropie de la surface de Fermi [173, 36, 174]. Par exemple, un calcul perturbatif donne la contribution principale à la modulation d'ordre quatre dans le plan [001] :

$$\frac{H_{c2}(\phi)}{H_{c2}(0)} = 1 + \frac{3}{8} \alpha k_{44} (\cos 4\phi - 1) , \quad (4.34)$$

où  $\phi$  est l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe  $\hat{x}$ .

## 4.6 Conclusion

Nous avons déterminé la fonctionnelle de Ginzburg-Landau non locale, puis nous avons étudié la forme et l'orientation du réseau de vortex qui se stabilise au voisinage du deuxième champ critique, pour un supraconducteur à cristal  $T_h$ -tétraédrique possédant un paramètre d'ordre de symétrie  $s$ . Les considérations de symétrie montrent que le groupe  $T_h$ -tétraédrique  $T_h$  introduit des différences fondamentales dans la dépendance géométrique  $\beta_A$  de l'énergie du réseau, par rapport à la symétrie du cube. Au premier ordre,  $\beta_A$  est la somme du terme isotrope  $\beta_0$ , qui est minimal dans la configuration du réseau hexagonal régulier, et de  $e^{i4\varphi}\beta_4$ , qui favorise le réseau carré et fixe un angle  $\varphi_{\min}$  de rotation par rapport aux axes du cristal. La symétrie  $T_h$  introduit d'autres contributions dont notamment

$e^{i2\varphi}\beta_2$  et  $e^{i6\varphi}\beta_6$  qui favorisent des réseaux triangulaires isocèles et entrent donc en conflit avec les termes précédents. En fonction de la géométrie de la surface de Fermi et de la température, cette compétition entre les différentes contributions produit un diagramme de phase riche que nous avons exploré numériquement, en ne retenant que  $c_4$  et  $c_6$  comme paramètres pertinents dans la limite des corrections non-locales modérées. Pour une grande plage des paramètres de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau, nous avons constaté que le réseau adopte une cellule élémentaire en losange avec l'angle au sommet plus petit que  $90^\circ$  et qui ne varie pas beaucoup avec la température. Cette faible dépendance est essentiellement due à l'opposition entre les termes  $\beta_4$  et  $\beta_6$ . Nous avons aussi découvert la possibilité de transitions de phases multiples le long de la courbe  $H_{c2}(T)$  pour les matériaux de paramètre  $c_4 < 0$  : lorsque la température décroît à partir de  $T_c$ , le réseau, d'abord hexagonal régulier, se déforme en réseau rectangulaire puis redevient triangulaire isocèle aux basses températures. Enfin, nous avons appliqué les résultats précédents à l'analyse de la supraconductivité dans le fermion lourd  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Le réseau de vortex observé par diffusion de neutrons peut être expliqué par la symétrie  $T_h$ -tétraédrique particulière à ce composé. Cette affirmation est supportée quantitativement par l'analyse des calculs de structure des bandes appropriées. Les résultats théoriques et expérimentaux suggèrent que seule la bande 49 participe significativement à la supraconductivité dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Après évaluation des moyennes sur la surface de Fermi, nous avons trouvé que c'est la géométrie clairement  $T_h$ -tétraédrique de la surface  $\gamma$  qui est responsable de la forme inhabituelle du réseau de vortex observé dans ce supraconducteur. Notre étude étant limitée au régime de Ginzburg-Landau avec  $0.7T_c < T \leq T_c$ , elle serait judicieusement complétée par une analyse dans la limite de London à bas champ magnétique et basse température.



# Conclusion générale

Le présent manuscrit résume les travaux menés durant ma thèse. Au cours de ces trois années, nous nous sommes particulièrement intéressés à la supraconductivité dans deux composés,  $\text{MgB}_2$  et  $\text{PrOS}_4\text{Sb}_{12}$ , dont les récentes découvertes témoignent de l'actuelle effervescence autour de la recherche sur de nouvelles classes de supraconducteurs. Ces derniers sont susceptibles de présenter de nouveaux mécanismes générateurs de supraconductivité. L'étude de l'anisotropie du potentiel d'appariement peut alors aider à leur détermination. Cependant, comme le montrent les résultats théoriques que nous avons obtenus sur les propriétés dans l'état mixte, l'anisotropie du cristal se combine avec la première et l'exploitation des expériences ne peut alors être qu'indirecte. Afin de décrire le comportement supraconducteur sous champ magnétique, révélateur de l'anisotropie, nous avons utilisé la théorie de Ginzburg-Landau. La fonctionnelle est dérivée de la théorie microscopique BCS, en tenant compte, si nécessaire, de la présence de multiples gaps et des corrections non-locales.

Après un premier chapitre consacré à l'introduction des résultats standard de la supraconductivité, nous nous sommes penchés, dans le deuxième chapitre, sur les preuves expérimentales et les arguments théoriques montrant que le composé  $\text{MgB}_2$  possède une supraconductivité multibande. Le couplage électron-phonon y engendre un appariement de symétrie  $s$ , avec une force de couplage pour le groupe de bandes électroniques  $\sigma$  bien supérieure à celle des bandes  $\pi$ . Ceci a pour conséquence la présence de gaps distincts pour les deux groupes de bandes :  $\Delta_\sigma \approx 7$  meV et  $\Delta_\pi \approx 2.5$  meV. L'anisotropie du potentielle d'appariement, le fort couplage avec des modes de phonons de hautes fréquences pour les bandes  $\sigma$ , et les densités d'états importantes au niveau de Fermi des bandes mises en jeu, sont responsables de la haute température critique  $T_c \approx 39$  K. Par ailleurs, la coexistence des deux gaps engendre des déviations dans les propriétés supraconductrices par rapport aux prédictions de la théorie BCS à un seul gap isotrope. Ainsi en est-il de la dépendance inhabituelle de la chaleur spécifique en fonction de la température. Nous avons montré qu'un modèle BCS effectif à deux bandes est capable de reproduire le genre d'anomalies observées dans  $\text{MgB}_2$ . Le modèle microscopique considéré nous a ensuite servi à dériver l'expression de la fonctionnelle GL non-locale à deux gaps, en couplage faible et limite propre. Dans celle-ci, la seule interaction entre les gaps supraconducteurs apparaît sous la forme d'un couplage de type Josephson dans le terme quadratique. Cette propriété nous donne accès à une analyse riche d'enseignements sur différentes propriétés magnétiques d'un supraconducteur multigap.

MgB<sub>2</sub> est particulièrement intéressant car non seulement le rapport des deux gaps varie sensiblement avec la température et le champ magnétique, mais en plus, ses deux groupes de bandes possèdent des anisotropies très différentes. Les bandes  $\sigma$  sont quasi-bidimensionnelles alors que les bandes  $\pi$  sont plus isotropes, de sorte que  $\Delta_\sigma$  supporte des champs magnétiques bien plus élevés que  $\Delta_\pi$ . La compétition entre les anisotropies intrinsèques des bandes et l'importance variable du petit gap expliquent la plupart des particularités observées dans les propriétés que nous avons étudiées. En plus de confirmer l'importante courbure de la variation en température du deuxième champ critique appliqué dans le plan basal, nous avons présenté une analyse détaillée de la structure du coeur de vortex, et nous avons montré que la transition de phase à  $H^*(T)$  se traduisant par le changement d'orientation observé sur le réseau de vortex dans MgB<sub>2</sub>, est une manifestation de la nature multibande de la supraconductivité de ce matériau. Le modèle minimal proposé pour la rotation de 30° inclue seulement l'anisotropie de la surface de Fermi. Une source additionnelle d'anisotropie peut provenir de la dépendance angulaire du gap, même si elle semble peut probable avec la supraconductivité de MgB<sub>2</sub> basée sur les phonons, surtout pour le grand gap qui s'ouvre sur les étroites surfaces de Fermi cylindriques des bandes  $\sigma$ . Expérimentalement, le rôle de l'anisotropie du gap peut être estimé à partir de la position de la ligne  $H^*(T)$  dans le plan  $H$ - $T$  : elle ne croise pas la ligne  $H_{c2}(T)$  dans les scénarii avec une anisotropie du gap significative. Enfin, nous avons déterminé les dépendances angulaire et thermique du deuxième champ critique, à l'aide de deux méthodes différentes de résolutions numériques en très bon accord l'une avec l'autre. Nous avons en particulier trouvé que la modulation hexagonale de  $H_{c2}$  dans le plan basal, qui provient de la symétrie cristalline, peut changer de signe quand la température est modifiée. Au passage, nous avons estimé que la plage de validité en température de la théorie GL à deux gaps est  $\sim (T_c - T)/T_c \sim 1/7$  pour MgB<sub>2</sub>. Nous avons par ailleurs constaté que, contrairement à la situation avec un seul gap, l'anisotropie de la distribution spatiale des gaps dans le plan perpendiculaire au champ magnétique change avec la température et peut être différente pour chaque bande. Ceci explique la dépendance thermique du rapport d'anisotropie  $H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  observé dans MgB<sub>2</sub>, ainsi que les déviations par rapport à la dépendance angulaire de  $H_{c2}$  prédite par la théorie GL anisotrope à un seul gap.

Le quatrième et dernier chapitre est motivé par la découverte de la supraconductivité dans la fermion lourd PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> à cristal  $T_h$ -tétraédrique, dont le mécanisme d'appariement pourrait provenir des fluctuations quadrupolaires électriques, et pour lequel il existe actuellement une controverse sur la structure du gap. Nous avons alors déterminé la forme et l'orientation du réseau de vortex au voisinage du deuxième champ critique, pour un supraconducteur à cristal  $T_h$ -tétraédrique possédant un gap de symétrie  $s$ . Les considérations générales de symétrie montrent que le groupe tétraédrique  $T_h$  introduit des différences fondamentales dans la dépendance géométrique  $\beta_A$  de l'énergie du réseau, par rapport aux groupes cubiques. Les contributions supplémentaires favorisent des réseaux triangulaires isocèles et entrent donc en conflit avec les termes stabilisant le réseau carré à basse température. En fonction de la géométrie de la surface de Fermi et de la température, cette compétition produit un diagramme de phase riche que nous avons exploré numériquement, dans la limite des corrections non-locales modérées. Pour une grande plage des paramètres

de la fonctionnelle GL, nous avons trouvé que le réseau adopte une cellule élémentaire en losange avec l'angle au sommet plus petit que  $90^\circ$  et qui ne varie pas beaucoup avec la température. Nous avons aussi découvert la possibilité de transitions de phases multiples le long de la courbe  $H_{c2}(T)$ . Enfin, nous avons appliqué cette analyse à  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Les résultats théoriques et expérimentaux suggèrent que seule la bande 49 participe significativement à la supraconductivité dans  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Après évaluation des moyennes sur la surface de Fermi, nous avons constaté que c'est la géométrie clairement  $T_h$ -tétraédrique de la surface  $\gamma$  qui est responsable de la forme du réseau de vortex, inhabituellement peu sensible à la température et au champ magnétique, observée dans ce supraconducteur. Une analyse dans la limite de London, à bas champ magnétique et basse température, pourrait compléter notre étude au delà du régime de Ginzburg-Landau.



# Annexe A

## Dérivation microscopique de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau non-locale pour un supraconducteur pur avec un gap de symétrie $s$

### A.1 Modèle microscopique BCS

Nous partons de l'expression de l'hamiltonien de champ moyen en représentation d'espace

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_a + E_0 \quad (\text{A.1})$$

où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien à un électron, le potentiel anormal  $\hat{V}_a$  pour un gap de symétrie  $s$  s'écrit

$$\hat{V}_a = \left[ - \int d^3x \Delta(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\uparrow^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\downarrow^\dagger(\mathbf{x}) - \int d^3x \Delta^*(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{x}) \right] \quad (\text{A.2})$$

à l'aide des opérateurs de champ  $\hat{\Psi}_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} a_{\mathbf{k}\alpha}$  et  $\hat{\Psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$  (pour simplifier les notations, le volume du système est pris égal à 1), et  $E_0$  est une constante dont nous ne précisons pas pour l'instant la valeur, de sorte à pouvoir utiliser le résultat intermédiaire pour obtenir l'expression de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau avec deux gaps.

Pour dériver la fonctionnelle à partir de la théorie BCS, la définition auto-cohérente de la fonction de gap  $\Delta(\mathbf{x}) = g \langle \hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{x}) \rangle$  n'est pas directement utilisée. Nous allons développer le potentiel thermodynamique

$$\Omega = -T \ln \text{Tr} \left( e^{-\hat{H}/T} \right) = E_0 - T \ln \text{Tr} \left( e^{-(\hat{H}-E_0)/T} \right) \quad (\text{A.3})$$



en puissances du gap. Pour cela, nous avons juste besoin des fonctions de Green de l'état normal  $\mathcal{G}^\circ$  (en champ magnétique nul) ou  $\tilde{\mathcal{G}}$  (en champ non nul). Celles-ci sont diagonales selon les indices de spin et vérifient

$$\mathcal{G}(\mathbf{x}_1, \tau_1, \mathbf{x}_2, \tau_2) = -\langle T_\tau [\hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{x}_1, \tau_1) \hat{\Psi}_\downarrow^\dagger(\mathbf{x}_2, \tau_2)] \rangle_0 = -\langle T_\tau [\hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{x}_1, \tau_1) \hat{\Psi}_\uparrow^\dagger(\mathbf{x}_2, \tau_2)] \rangle_0, \quad (\text{A.4})$$

où les notations présentes signifient

$$\hat{O}(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\tau \hat{H}_0} \hat{O} e^{-\tau \hat{H}_0}, \quad \langle \hat{O} \rangle_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{Tr} \left( e^{-\hat{H}_0/T} \hat{O} \right)}{\text{Tr} \left( e^{-\hat{H}_0/T} \right)}, \quad (\text{A.5})$$

et  $T_\tau$  est l'opérateur d'ordre selon le paramètre  $\tau$ . En l'absence de champ magnétique, la fonction de Green de l'état normal s'exprime comme

$$\mathcal{G}^\circ(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \tau_1 - \tau_2) = T \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n(\tau_1 - \tau_2)} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}} \quad (\text{A.6})$$

où les fréquences de Matsubara fermioniques sont  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ . Lorsque la dispersion en énergie  $\xi_{\mathbf{k}}$  est quadratique,

$$\mathcal{G}^\circ(\mathbf{r}, \omega_n) \approx \frac{\pi N(0)}{k_F r} \exp \left( ik_F r \text{sign} \omega_n - \frac{|\omega_n|}{v_F} r \right). \quad (\text{A.7})$$

Elle oscille sur une période  $\sim 1/k_F$  et s'amortie sur une distance de l'ordre de la taille des paires de Cooper  $\xi_0 \sim v_F/T_c$ . En présence d'un champ magnétique qui varie sur une distance grande devant  $\xi_0$ , on montre que la fonction de Green de l'état normal peut s'écrire

$$\tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \omega_n) \approx \mathcal{G}^\circ(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \omega_n) \exp \left( \frac{ie}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_1) \cdot (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \right) \quad (\text{A.8})$$

(voir par exemple [7]).

## A.2 Développement du potentiel grand canonique en puissances du gap

Introduisons l'opérateur  $\hat{S}(\tau) = e^{\tau \hat{H}_0} e^{-\tau(\hat{H} - E_0)}$ , défini à partir de l'hamiltonien BCS en champ moyen  $\hat{H}$  et l'hamiltonien des électrons indépendants  $\hat{H}_0$ . L'équation d'évolution de cet opérateur est alors

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial \tau} = e^{\tau \hat{H}_0} \left( \hat{H}_0 + E_0 - \hat{H} \right) e^{-\tau(\hat{H} - E_0)} = -\hat{V}_a(\tau) \hat{S}(\tau) \quad (\text{A.9})$$

où le potentiel anormal  $V_a(\tau)$  s'écrit

$$\hat{V}_a(\tau) = e^{\tau \hat{H}_0} \left[ - \int d^3x \Delta(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\uparrow^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\downarrow^\dagger(\mathbf{x}) - \int d^3x \Delta^*(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{x}) \hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{x}) \right] e^{-\tau \hat{H}_0}. \quad (\text{A.10})$$

L'intégration de l'équation d'évolution donne par conséquent

$$e^{t\hat{H}_0} e^{-t(\hat{H}-E_0)} = \hat{S}(t) = T_\tau \exp \left( - \int_0^t d\tau \hat{V}_a(\tau) \right) \quad (\text{A.11})$$

et nous obtenons

$$\Omega = \Omega_B[\Delta, \Delta^*] = E_0 - T \ln \text{Tr} \left[ e^{-\hat{H}_0/T} T_\tau \exp \left( - \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right) \right]. \quad (\text{A.12})$$

La fonctionnelle  $\Omega_B[\Delta, \Delta^*]$  fut introduite par Bogoliubov. Elle dépend de  $\Delta$  et  $\Delta^*$  à travers le potentiel anormal  $\hat{V}_a$  et le terme constant  $E_0$ . Le développement de l'exponentielle en puissances de  $\hat{V}_a$  donne

$$\begin{aligned} \Omega_B[\Delta, \Delta^*] &= \Omega_0 + E_0 - T \ln \left\langle T_\tau \exp \left( - \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right) \right\rangle_0 \\ &= \Omega_0 + E_0 - T \ln \left\langle T_\tau \left[ 1 - \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) + \frac{1}{2} \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^2 + \dots \right] \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

où le potentiel dans l'état normal est défini par

$$\Omega_0 = -T \ln \text{Tr} \left( e^{-\hat{H}_0/T} \right). \quad (\text{A.14})$$

Comme  $\hat{H}_0$  préserve le nombre de particules alors que  $(\hat{V}_a(\tau))^{2n+1}$  ne le fait pas, les valeurs moyennes des termes de puissance impaire sont nulles. La fonctionnelle de Ginzburg-Landau est obtenue en retenant les termes jusqu'au quatrième ordre dans le développement de  $(\Omega_B - \Omega_0)$  :

$$\Omega_B - \Omega_0 \approx \mathcal{F}_{GL} = E_0 + \delta\Omega_2 + \delta\Omega_4. \quad (\text{A.15})$$

La somme partielle donne une bonne approximation quand  $\Delta$  est petit devant la température  $T$ , c'est à dire près d'une transition du deuxième ordre comme au voisinage de la température critique ou du deuxième champ critique. C'est le premier critère d'applicabilité de la théorie de Ginzburg-Landau.

### A.3 Termes en $\Delta^2$ avec les corrections non-locales

Le développement limité au deuxième ordre du logarithme dans l'équation (A.13) donne, en ne gardant que les termes qui préservent le nombre de particules dans le développement du carré,

$$\delta\Omega_2 = -\frac{T}{2} \left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^2 \right\rangle_0 = -T \left\langle T_\tau \left[ \int_1 \int_2 (\Delta^* \hat{\Psi}_\downarrow \hat{\Psi}_\uparrow)_1 (\Delta \hat{\Psi}_\uparrow^\dagger \hat{\Psi}_\downarrow^\dagger)_2 \right] \right\rangle_0 \quad (\text{A.16})$$

où nous utilisons la notation condensé

$$\int_j \dots \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{1/T} d\tau_j \int d^3x_j \dots \quad \text{et} \quad (\hat{O})_j \stackrel{\text{def}}{=} \hat{O}(\mathbf{x}_j, \tau_j). \quad (\text{A.17})$$

Le théorème de Wick simplifie cette relation en

$$\delta\Omega_2 = -T \int_1 \int_2 \Delta^*(\mathbf{x}_1) \Delta(\mathbf{x}_2) \tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}_1, \tau_1; \mathbf{x}_2, \tau_2)^2 = \sum_{\omega_n} \delta\Omega_2(\omega_n) \quad (\text{A.18})$$

qui peut être exprimée comme une somme sur les fréquences de Matsubara fermioniques  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$  à l'aide de

$$\delta\Omega_2(\omega) = -T \int d^3x_1 d^3x_2 \Delta^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, -\omega) \tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \omega) \Delta(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.19})$$

La fonction de Green  $\tilde{\mathcal{G}}$  est la fonction de Green de l'état normal en présence du même champ magnétique que dans l'état supraconducteur. Dans l'approximation de faible variation spatiale du champ sur la longueur de cohérence  $\xi_0$ , cette fonction s'écrit

$$\tilde{\mathcal{G}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \omega) = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}}{i\omega - \xi_{\mathbf{p}}} e^{i\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}_1) \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}. \quad (\text{A.20})$$

Le développement en cours est donc valable lorsque la longueur de pénétration magnétique est grande devant la taille des paires de Cooper, ce qui est réalisé au voisinage de  $T_c$ . Nous pouvons alors exprimer  $\delta\Omega_2(\omega)$  sous la forme

$$\delta\Omega_2(\omega) = -T \int d^3x_1 d^3x_2 \int \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_2}{(2\pi)^3} \Delta^*(\mathbf{x}_1) \frac{e^{i(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)} e^{-i\frac{2e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}_1)(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}}{(i\omega - \xi_{\mathbf{p}_1})(-i\omega - \xi_{\mathbf{p}_2})} \Delta(\mathbf{x}_2). \quad (\text{A.21})$$

La dérivation de termes non-locaux est issue des articles de Helfand et Werthamer [29], de Hohenberg et Werthamer [30] et de Takanaka et Nagashima [35]. En utilisant l'égalité  $\Delta(\mathbf{x}_2) = e^{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \cdot \nabla} \Delta(\mathbf{x}_1)$ , la relation précédente devient

$$\delta\Omega_2(\omega) = T \int d^3x_1 d^3R \int \frac{d^3p_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3p_2}{(2\pi)^3} \Delta^*(\mathbf{x}_1) \frac{e^{i(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot \Pi_{\mathbf{x}_1}}}{(i\omega - \xi_{\mathbf{p}_1})(i\omega + \xi_{\mathbf{p}_2})} \Delta(\mathbf{x}_1) \quad (\text{A.22})$$

avec  $\Pi_{\mathbf{r}} = (-i\nabla_{\mathbf{r}} - \frac{2e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}))$ , le changement de variable  $\mathbf{R} = (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)$ , et l'aide de la relation [29]

$$\exp\left[i\frac{2e}{c} \int_{\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}\right] \exp[(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla] = \exp\left[(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\nabla - i\frac{2e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}))\right]. \quad (\text{A.23})$$

Par la suite, en prenant pour nouvelles variables d'impulsion la somme  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$  et la différence  $\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$ , nous obtenons

$$\delta\Omega_2(\omega) = T \int d^3R \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left\langle \Delta \left| \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{R} \cdot \Pi}}{(i\omega - \frac{1}{2}\mathbf{v}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p})^2 - \xi_{\mathbf{q}}^2} \right| \Delta \right\rangle \quad (\text{A.24})$$

en remarquant que l'impulsion  $\mathbf{p}$  des paires participant à la sommation est petite par rapport au vecteur d'onde de Fermi, et où  $\mathbf{v}(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}}\xi_{\mathbf{q}}$  est la vitesse des particules.

$$\delta\Omega_2(\omega) = -T \int d^3R \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left\langle \Delta \left| \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}(1 - (\mathbf{R}\cdot\Pi)^2/2 + (\mathbf{R}\cdot\Pi)^4/24 + \dots)}{(\omega + \frac{i}{2}\mathbf{v}(\mathbf{q})\cdot\mathbf{p})^2 + \xi_{\mathbf{q}}^2} \right| \Delta \right\rangle. \quad (\text{A.25})$$

L'intégration en  $\mathbf{R}$ , suivie de celle en  $\mathbf{p}$ , donne ensuite

$$\delta\Omega_2(\omega) = -T \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left\langle \Delta \left| 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2}\mathbf{v}(\mathbf{q})\cdot\Pi \frac{\partial}{\partial\omega} \right)^2 + \frac{1}{24} \left( \frac{1}{2}\mathbf{v}(\mathbf{q})\cdot\Pi \frac{\partial}{\partial\omega} \right)^4 + \dots \right| \Delta \right\rangle \frac{1}{\omega^2 + \xi_{\mathbf{q}}^2}, \quad (\text{A.26})$$

en utilisant la relation

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \int d^3R e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} R_1 \dots R_j f(\mathbf{p}) = \left[ \frac{i\partial}{\partial p_1} \dots \frac{i\partial}{\partial p_j} f(\mathbf{p}) \right]_{\mathbf{p}=0}. \quad (\text{A.27})$$

L'intégration en  $\mathbf{q}$  est scindée en une intégration angulaire et une intégration en énergie

$$\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} = \int d\hat{q} N(\hat{q}) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{\hat{q}} \quad (\text{A.28})$$

où  $d\hat{q} = \sin\theta d\theta d\phi$ , et  $N(\hat{q}) = q_F^2(\hat{q})/(2\pi)^3 |v_F(\hat{q})|$  est la densité locale d'états sur la surface de Fermi dans la direction  $\hat{q}$ . Cette approximation repose sur le fait que les fonctions à intégrer sont fortement piquées au voisinage de l'énergie de Fermi et donnent une contribution négligeable ailleurs. En intégrant sur l'énergie  $\xi$ , nous obtenons

$$\delta\Omega_2(\omega) = -\frac{\pi T}{|\omega|} \int d\hat{q} N(\hat{q}) \left\langle \Delta \left| 1 - \left( \frac{\mathbf{v}(\hat{q})\cdot\Pi}{2\omega} \right)^2 + \left( \frac{\mathbf{v}(\hat{q})\cdot\Pi}{2\omega} \right)^4 + \dots \right| \Delta \right\rangle. \quad (\text{A.29})$$

Finalement, la sommation sur les fréquences de Matsubara (jusqu'à la fréquence de coupure  $\omega_D$  lorsque la somme est formellement divergente) conduit à

$$\delta\Omega_2 = \langle \Delta | (\alpha' + \hat{f}_{\Pi}) | \Delta \rangle \quad (\text{A.30})$$

avec

$$\alpha' = -N(0) \ln \frac{2\omega_D e^C}{\pi T}, \quad (\text{A.31})$$

la densité d'états au niveau de Fermi  $N(0) = \int d\hat{q} N(\hat{q})$ , et la constante d'Euler  $C \approx 0.577$ . La géométrie de la surface de Fermi détermine cette forme quadratique via

$$\hat{f}_{\Pi} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_{2n}} K_{i_1 \dots i_{2n}} \Pi_{i_1} \dots \Pi_{i_{2n}} \quad (\text{A.32})$$

(les indices de coordonnées  $i$  prennent pour valeurs  $\{x, y, z\}$ ), avec

$$K_{i_1 \dots i_{2n}} = (-1)^{n+1} \left(2 - \frac{1}{2^{2n}}\right) \zeta(2n+1) N(0) \left(\frac{1}{2\pi T}\right)^{2n} \langle v_{i_1} \dots v_{i_{2n}} \rangle_{\text{FS}}, \quad (\text{A.33})$$

où  $\zeta$  est la fonction de Riemann et la notation

$$\langle v_{i_1} \cdots v_{i_{2n}} \rangle_{\text{FS}} = \frac{1}{N(0)} \int d\hat{q} N(\hat{q}) v_{i_1}(\hat{q}) \cdots v_{i_{2n}}(\hat{q}) \quad (\text{A.34})$$

représente la moyenne sur la surface de Fermi du produit des composantes de la vitesse de Fermi.

## A.4 Terme en $\Delta^4$

$$\delta\Omega_4 = -T \left[ \frac{1}{24} \left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^4 \right\rangle_0 - \frac{1}{8} \left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^2 \right\rangle_0^2 \right] \quad (\text{A.35})$$

L'expression de la contribution d'ordre quatre est dérivée dans la situation homogène car suffisamment près d'une transition du second ordre, cette contribution est toujours plus petite que les termes en  $\Delta^2$ , et les corrections liées aux variations spatiales de  $\Delta^4$  sont encore plus petites (près de  $T_c$ ,  $\Pi^n \Delta \sim \Delta/\xi(T)^n \sim (1 - T/T_c)^{n/2} \Delta$ ). L'expression formelle des corrections non-locales pour ce terme peut être trouvée dans l'article de K. Takana et T. Nagashima [35].

En ne retenant que les termes qui préservent le nombre de particules, nous obtenons

$$\left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^4 \right\rangle_0 = 6|\Delta|^4 \int_1 \cdots \int_4 \left\langle T_\tau [(\hat{\Psi}_\downarrow \hat{\Psi}_\uparrow)_1 (\hat{\Psi}_\downarrow \hat{\Psi}_\uparrow)_2 (\hat{\Psi}_\uparrow \hat{\Psi}_\downarrow)_3 (\hat{\Psi}_\uparrow \hat{\Psi}_\downarrow)_4] \right\rangle_0 \quad (\text{A.36})$$

qui peut être simplifié en appliquant le théorème de Wick pour donner

$$\left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^4 \right\rangle_0 = 12|\Delta|^4 \left[ \left( \iint (\mathcal{G}_{1,2}^o)^2 \right)^2 - \iiint \mathcal{G}_{1,3}^o \mathcal{G}_{1,4}^o \mathcal{G}_{2,3}^o \mathcal{G}_{2,4}^o \right] \quad (\text{A.37})$$

en utilisant la notation  $\mathcal{G}_{i,j}^o$  pour désigner la fonction de Green dans l'état normal sans champ magnétique  $\mathcal{G}^o(\mathbf{x}_i, \tau_i, \mathbf{x}_j, \tau_j)$ . Puisque

$$\begin{aligned} \iiint \mathcal{G}_{1,3}^o \mathcal{G}_{1,4}^o \mathcal{G}_{2,3}^o \mathcal{G}_{2,4}^o &= \sum_{\omega_n} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\omega_n^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2)^2} \approx \sum_{\omega_n} 2N(0) \int_0^{+\infty} \frac{d\xi}{(\omega_n^2 + \xi^2)^2} \\ &= \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2 T^3} N(0), \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

alors

$$\left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^4 \right\rangle_0 = 12|\Delta|^4 \left[ \left( \frac{\alpha'}{T} \right)^2 - \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2 T^3} N(0) \right]. \quad (\text{A.39})$$

Et comme  $\left\langle T_\tau \left( \int_0^{1/T} d\tau \hat{V}_a(\tau) \right)^2 \right\rangle_0 = 2\alpha' |\Delta|^2 / T$  dans le cas uniforme, nous obtenons finalement

$$\delta\Omega_4 = \frac{\beta}{2} |\Delta|^4 = \frac{7\zeta(3)N(0)}{16\pi^2 T^2} |\Delta|^4. \quad (\text{A.40})$$

## A.5 Expression de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau

En combinant les résultats précédents, la fonctionnelle de Ginzburg-Landau s'écrit

$$\mathcal{F}_{GL} = E_0 + \int d^3x \Delta^*(\mathbf{x}) \left( \alpha' + \hat{f}_\Pi + \frac{\beta}{2} |\Delta(\mathbf{x})|^2 \right) \Delta(\mathbf{x}) \quad (\text{A.41})$$

avec  $\alpha' = -N(0) \ln(2\omega_D e^C / \pi T)$ . Lorsque  $E_0 = \int d^3x |\Delta(\mathbf{x})|^2 / g$ , nous retrouvons finalement l'expression

$$\mathcal{F}_{GL} = \int d^3x \Delta^*(\mathbf{x}) \left( \alpha + \hat{f}_\Pi + \frac{\beta}{2} |\Delta(\mathbf{x})|^2 \right) \Delta(\mathbf{x}) \quad (\text{A.42})$$

avec  $\alpha = N(0) \ln(T/T_c)$  et  $T_c = \frac{2e^C}{\pi} \omega_D e^{-1/gN(0)}$ .



# Annexe B

## Quantification du fluxoïde

En supraconductivité, le fluxoïde  $\Phi'$  est défini par

$$\Phi' = \Phi + \frac{4\pi}{c} \oint \lambda^2 \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{l}, \quad (\text{B.1})$$

où la flux magnétique est

$$\Phi = \int \mathbf{b} \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}. \quad (\text{B.2})$$

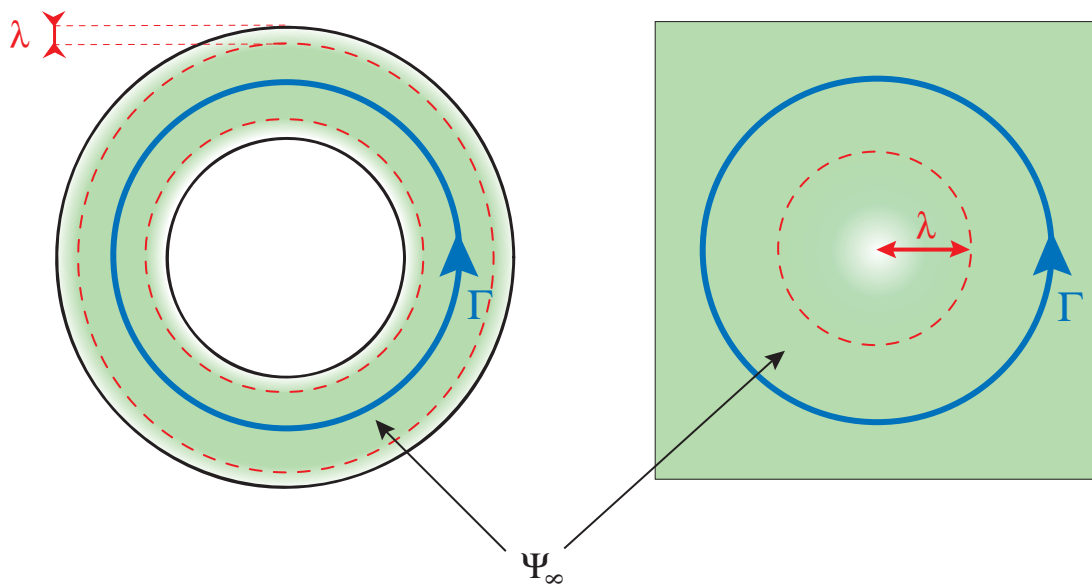


FIG. B.1 – Chemins d'intégration  $\Gamma$  dans un cylindre creux supraconducteur d'épaisseur  $\gg \lambda$  (à gauche) et autour d'un vortex isolé (à droite).



Le premier est quantifié en multiple du quantum de flux

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{G.cm}^2 \\ &= 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}\end{aligned}\tag{B.3}$$

Du point de vue de la théorie de Ginzburg-Landau, cette quantification traduit simplement l'existence d'un paramètre d'ordre supraconducteur  $\Psi$  qui est une fonction complexe monovaluée. Dans un cylindre supraconducteur creux (où on n'injecte pas de courant) d'épaisseur beaucoup plus large que la profondeur de pénétration  $\lambda$ , ou autour d'un vortex isolé (Fig B.1), ou encore pour une cellule élémentaire du réseau de vortex (Fig B.2), cela revient à la quantification du flux  $\Phi$ . Pour montrer cette propriété, il suffit de considérer la deuxième équation GL (1.33) sur un chemin fermé adéquate  $\Gamma$ . Lorsque le paramètre d'ordre  $\Psi = |\Psi|e^{i\chi}$  ne s'y annule pas, cette dernière équation donne

$$\frac{\Phi_0^2}{32\pi^2 K} \frac{\nabla \times \mathbf{b}}{|\Psi|^2} + \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \chi = \mathbf{A}\tag{B.4}$$

La circulation sur le chemin  $\Gamma$  est alors

$$\frac{\Phi_0^2}{32\pi^2 K} \oint_{\Gamma} \frac{\nabla \times \mathbf{b}}{|\Psi|^2} \cdot d\mathbf{l} + n\Phi_0 = \oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \Phi\tag{B.5}$$

puisque la phase  $\chi$  du paramètre d'ordre doit varier d'un multiple entier de  $2\pi$  au bout d'un tour. Pour les trois cas illustrés sur les figures, le premier terme du membre de gauche de l'égalité est nul, ce qui démontre la quantification de  $\Phi$  en multiple de  $\Phi_0$ . En effet, dans la figure B.1, les chemins traversent le domaine supraconducteur au delà de  $\lambda$  où  $\mathbf{b} = 0$ . Pour le réseau de vortex de la figure B.2, c'est la périodicité qui assure la nullité de l'intégrale.

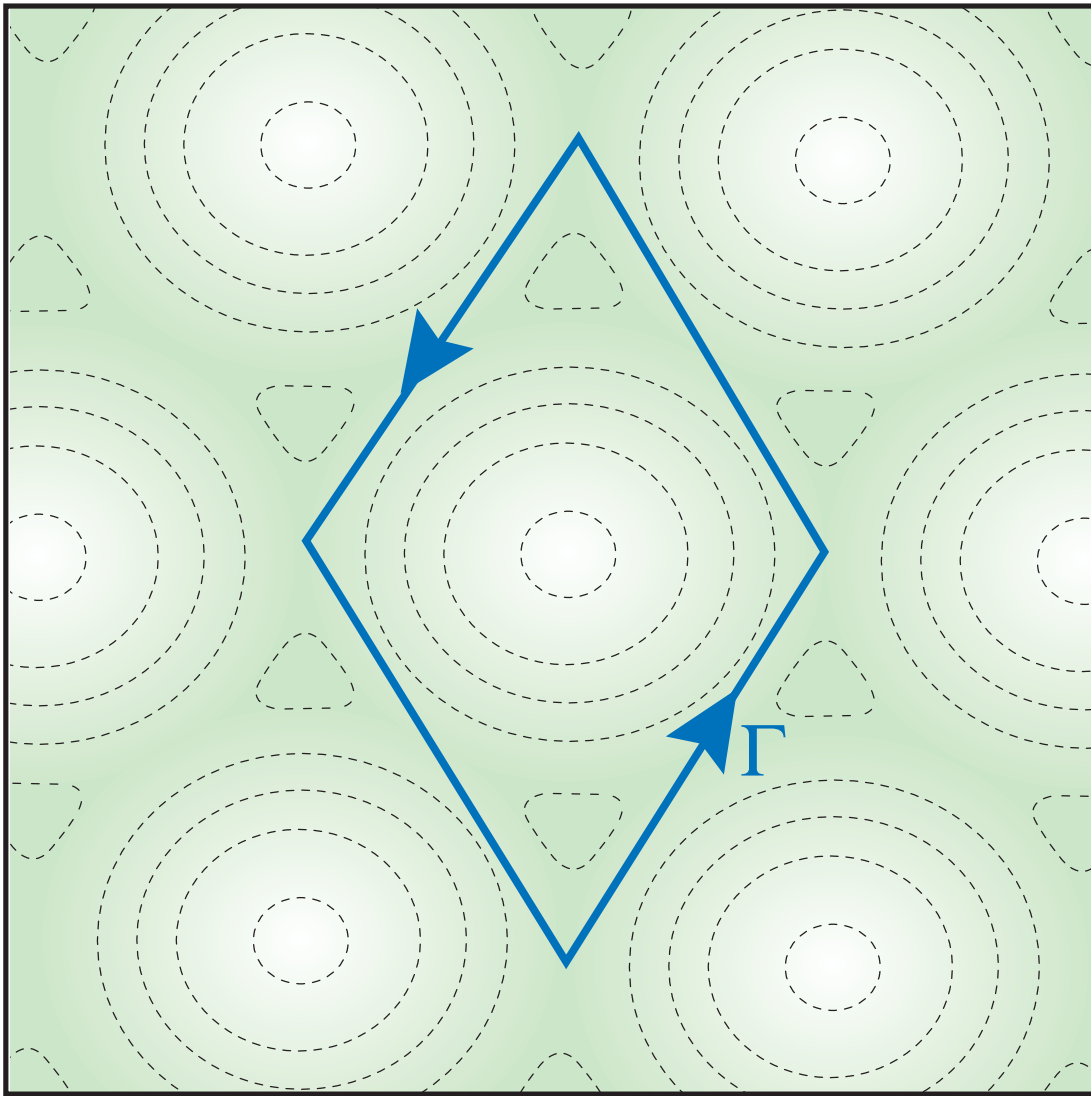


FIG. B.2 – Chemin d'intégration  $\Gamma$  autour d'une cellule élémentaire du réseau de vortex (où les lignes de niveau de  $|\Psi|^2$  sont schématiquement représentées en tirets).



# Bibliographie

- [1] B.J. Baelus, *Vortex matter in mesoscopic superconductors*, PhD thesis, UIA, Antwerpen, 2002.
- [2] M.R. Eskildsen, M. Kugler, G. Levy, S. Tanaka, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, & ø. Fischer, *Physica C* **385**, 169-176 (2003).
- [3] J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (W.A. Benjamin, New York, 1965).
- [4] P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (W.A. Benjamin, New York, 1966; réimprimé chez Perseus Books Publishing, 1999).
- [5] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity (second edition)* (McGraw-Hill International Editions, New York, 1996).
- [6] *The Physics of Superconductors*, édité par K.H. Bennemann & J.B. Ketterson (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 2003).
- [7] V.P. Mineev & K. V. Samokhin, *Introduction to Unconventional Superconductivity* (Gordon and Breach, New York, 1999).
- [8] D. Saint-James, G. Sarma, & E.J. Thomas, *Type II superconductivity* (Pergamon Press, 1969).
- [9] *Anisotropy Effects in Superconductors*, édité par H.W. Weber (Plenum Press, New York/London, 1977).
- [10] H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [11] W.J. Yeh, L. Chen, F. Xu, B. Bi, & P. Yang, *Phys. Rev. B* **36**, 2414 (1987).
- [12] S. Sarangi, S.P. Chockalingam, R.G. Mavinkurve, & S.V. Bhat, *cond-mat 0506426* (2005).
- [13] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [14] F.B. Silbee, *J. Wash. Acad. Sci.* **6**, 597 (1916).
- [15] L.W. Shubnikov, V.I. Khotkevich, J.D. Shepelev, & J.N. Rjabinin, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz* **7**, 221 (1937).
- [16] F. & H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149**, 71 (1935).
- [17] A.B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216**, 547 (1953).
- [18] V.L. Ginzburg & L.D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz* **20**, 1064 (1950).

- [19] L.P. Gor'kov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **36**, 1918 (1959) [Sov. Phys.-JETP **9**, 1364 (1959)].
- [20] A.A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957) [Sov. Phys.-JETP **5**, 1174 (1957)].
- [21] D. Cribier, B. Jacrot, L.M. Rao, & B. Farnoux, Phys. Letters **9**, 106 (1964).
- [22] U. Essmann & H. Träuble, Phys. Lett. **24A**, 526 (1967).
- [23] J. Bardeen, L.N. Cooper, & J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [24] E. Maxwell, Phys. Rev. B **78**, 477 (1950).
- [25] G. M. Eliashberg, JETP **11**, 696 (1960).
- [26] E.H. Brandt, J. Low Temp. Phys. **139**, 21 (2005).
- [27] D.R. Tilley, G.J. van Gorp, & C.W. Berghout, Phys. Lett. **12**, 305 (1964).
- [28] E. Helfand & N.R. Werthamer, Phys. Rev. Lett. **13**, 686 (1964).
- [29] E. Helfand & N.R. Werthamer, Phys. Rev. **147**, 288 (1966).
- [30] N.R. Hohenberg & N.R. Werthamer, Phys. Rev. **153**, 493 (1967).
- [31] W.H. Butler, Phys. Rev. Lett. **44**, 1516 (1980).
- [32] T. Kita & M. Arai, Phys. Rev. B **70**, 224522 (2004).
- [33] J. Schelten, M Ullmaier, & W. Schmatz, Phys. Stat. Sol. (b) **48**, 619 (1971).
- [34] M. Trauble & U. Essmann, Phys. Stat. Sol. **18**, 813 (1966).
- [35] K. Takanaka & T. Nagashima, Prog. Theor. Phys. **43**, 18 (1970).
- [36] K. Takanaka, Prog. Theor. Phys. **46**, 1301 (1971).
- [37] K. Takanaka, Prog. Theor. Phys. **49**, 64 (1973).
- [38] K. Takanaka, dans *Anisotropy Effects in Superconductors*, édité par H. Weber (Plenum, New York, 1977).
- [39] U. Yaron, P. L. Gammel, A. P. Ramirez, D. A. Huse, D. J. Bishop, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, K. Mortensen, and M. R. Eskildsen, Nature (London) **382**, 236 (1996).
- [40] Y. De Wilde, M. Iavarone, U. Welp, V. Metlushko, A. E. Koshelev, I. Aranson, and G. W. Crabtree, Phys. Rev. Lett. **78**, 4273 (1997).
- [41] M. R. Eskildsen, A. B. Abrahamsen, V. G. Kogan, P. L. Gammel, K. Mortensen, N. H. Andersen, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett **86**, 5148 (2001).
- [42] V. G. Kogan, A. Gurevich, J. H. Cho, D. C. Johnston, M. Xu, J.R. Thompson, and A. Martynovich, Phys. Rev. B **54**, 12386 (1996).
- [43] K. Park and D. A. Huse, Phys. Rev. B **58**, 9527 (1998).
- [44] A. D. Klironomos and A. T. Dorsey, Phys. Rev. Lett. **91**, 097002 (2003).
- [45] H. Won and K. Maki, Europhys. Lett. **30**, 421 (1995).

- [46] I. Affleck, M. Franz, and M. Amin, Phys. Rev. B **55**, R705 (1997).
- [47] T. Champel and V. P. Mineev, Phys. Rev. Lett. **86**, 4903 (2001).
- [48] V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda, & A.J.King, Acta Cryst. **6**, 870 (1953).
- [49] J. Akimitsu , *Symposium on Transition Metal Oxides*, 10 January 2001, Sendai, Japan.
- [50] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, & J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [51] M.I. Cohen & P.W. Anderson, Comments on the maximum superconducting temperature, p.17 in : *Superconductivity in d- and f-Metals*, edited by D.H. Douglas (AIP, New York, 1972).
- [52] H. Uchiyama, K.M. Shen, S. Lee, A. Damascelli, D.H. Lu, D.L. Feng, Z.-X. Shen, & S. Tajima, Phys. Rev. Lett. **88**, 157002 (2002).
- [53] E.A. Yelland, J.R. Cooper, A. Carrington, N.E. Hussey, P.J. Meeson, S. Lee, A. Yamamoto, & S. Tajima, Phys. Rev. Lett. **88**, 217002 (2002).
- [54] H. Harima, Physica C **378-381**, 18 (2002).
- [55] H. Rosner, J.M. An, W.E. Pickett, & S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **66**, 024521 (2002).
- [56] I.I. Mazin & J. Kortus, Phys. Rev. B **65**, 180510 (2002).
- [57] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, & L. L. Boyer, Phys. Rev. Lett. **86**, 4656 (2001).
- [58] K. D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde, & V. P. Antropov, Phys. Rev. B **64**, 092503 (2001).
- [59] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.I. Cohen, & S.G. Louie, Phys. Rev. B **66**, 020513 (2002).
- [60] P.C. Canfield, S.I. Bud'ko, & D.K. Finnemore, Physica C **385**, 1-7 (2003).
- [61] S. Souma *et al.*, Nature **423**, 65 (2003).
- [62] S. Tsuda, T. Yokoya, Y. Takano, H. Kito, A. Matsushita, F. Yin, J. Itoh, H. Harima, and S. Shin, Phys. Rev. Lett. **91**, 127001 (2003).
- [63] S.I. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, & P.C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **86** 1877 (2001).
- [64] D.G. Hinks, H. Claus, J.D. Jorgensen, Nature **411**,457 (2001).
- [65] R. Prozorov, R.W. Giannetta, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield, Phys. Rev. B **64**, 180501(R) (2001).
- [66] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D. X. Thanh, J. Klein, S. Miraglia, D. Fruchart, J. Marcus, and P. Monod, Phys. Rev. Lett. **87**, 177008 (2001).
- [67] M. Iavarone, G. Karapetrov, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, W. N. Kang, E.-M. Choi, H. J. Kim,, H. J. Kim, and S. I. Lee, Phys. Rev. Lett. **89**, 187002 (2002).

- [68] P. Szabo, P. Samuely, J. Kacmarcik, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Mercenat, and A. G. M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137005 (2001).
- [69] H. Schmidt, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray and D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 127002 (2001).
- [70] Y. Wang, T. Plackowski, and A. Junod, *Physica C* **355**, 179 (2001).
- [71] F. Bouquet, R. A. Fisher, N. E. Phillips, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 47001 (2001).
- [72] H. D. Yang, J.-Y. Lin, H. H. Li, F. H. Hsu, C. J. Liu, S.-C. Li, R.-C. Yu, and C.-Q. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167003 (2001).
- [73] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod and N. E. Phillips, *Europhys. Lett.* **56**, 856 (2001).
- [74] H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 552 (1959).
- [75] V. A. Moskalenko, *Fiz. Met. Metalloved.* **8**, 503 (1959) [*Sov. Phys. Met. Metallogr.* **8**, 25 (1959)].
- [76] J.R. Carlson and C.B. Satterthwaite, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 461 (1970).
- [77] W.H. Butler and P.B. Allen, *Superconductivity in d- and f- metals*, ed. D.H. Douglass (Plenum, New York, 1976).
- [78] G. Binnig, A. Baratoff, H.E. Hoenig, and J.G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1352 (1980).
- [79] R. Al-Jishi, *Phys. Rev. B* **28**, 112 (1983).
- [80] R. Al-Jishi & M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 12465 (1992).
- [81] V. Z. Kresin & S. A. Wolf, *Phys. Rev. B* **41**, 4278 (1990).
- [82] O.K. Andersen *et al.*, *Physica C* **185-189**, 147 (1991).
- [83] S.H. Liu and R.A. Klemm, *Phys. Rev. B* **45**, 415 (1992).
- [84] I.I. Mazin *et al.*, *Physica C* **209**, 125 (1993).
- [85] A.A. Golubov & I.I. Mazin, *Physica C* **243**, 153-159 (1995).
- [86] K. Voelker & M. Sigrist, cond-mat 0208367 (2002).
- [87] V. Guritanu, W. Goldacker, F. Bouquet, Y. Wang, R. Lortz, G. Goll and A. Junod, *Phys. Rev. B* **70**, 184526 (2004).
- [88] Yu.A. Nefyodov, A.M. Shuvaev, and M.R. Trunin, cond-mat 0509244 (2005).
- [89] E. Boaknin, M.A. Tanatar, J. Paglione, D. Hawthorn, F. Ronning, R.W. Hill, M. Sutherland, L. Taillefer, J. Sonier, S.M. Hayden, and J.W. Brill, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117003 (2003).
- [90] J.G. Rodrigo and S. Vieira, *Physica C* **404**, 306 (2004).>
- [91] S. V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke, and K. Krug, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1730 (1998).

- [92] S. Mukhopadhyay, Goutam Sheet, P. Raychaudhuri, & H. Takeya, *Phys. Rev. B* **72**, 014545 (2005).
- [93] H. J. Choi, D. Roudny, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [94] Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen, & O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **64**, 020501 (2001).
- [95] A. Y. Liu, I. I. Mazin, & J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087005 (2001).
- [96] L. Boeri, G.B. Bachelet, E. Cappelluti, and L. Pietronero, *Phys. Rev. B* **65**, 214501 (2002).
- [97] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
- [98] N. Schopohl and K. Scharnberg, *Solid State Comm.* **22**, 371 (1977).
- [99] A. A. Golubov and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **55**, 15146 (1997).
- [100] I.I. Mazin, O.K. Andersen, O. Jepsen, O.V. Dolgov, J. Kortus, A.A. Golubov, A. B. Kuz'menko, and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107002 (2002).
- [101] E.J. Nicol & J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **71**, 054501 (2005).
- [102] E.J. Nicol & J.P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **72**, 014520 (2005).
- [103] T.M. Mishonov, V.L Pokrovsky, & H. Wei, *Phys. Rev. B* **71**, 012514 (2005).
- [104] see for review P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, and D. K. Finnemore, *Physica C* **385**, 1 (2003) and other articles in this issue.
- [105] J. M. An and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).
- [106] I. I. Mazin and V. P. Antropov, *Physica C* **385**, 49 (2003).
- [107] A. A. Golubov, J. Kortus, O. V. Dolgov, O. Jepsen, Y. Kong, O. K. Andersen, B. J. Gibson, K. Ahn, and R. K. Kremer, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 1353 (2002).
- [108] A. Brinkman, A. A. Golubov, H. Rogalla, O. V. Dolgov, J. Kortus, Y. Kong, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **65**, 180517 (2002).
- [109] A. Nakai, M. Ichioka, and K. Machida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 23 (2002).
- [110] P. Miranovic, K. Machida, and V. G. Kogan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 221 (2003).
- [111] T. Dahm and N. Schopohl, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017001 (2003); T. Dahm, S. Graser, and N. Schopohl, [cond-mat/0304194](#).
- [112] A. Gurevich, *Phys. Rev. B* **67**, 184515 (2003).
- [113] A. A. Golubov and A. E. Koshelev, *Phys. Rev. B* **68**, 104503 (2003).
- [114] A. E. Koshelev and A. A. Golubov, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177002 (2003).
- [115] R. Cubitt, M. R. Eskildsen, C. D. Dewhurst, J. Jun, S. M. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 047002 (2003).
- [116] B. T. Geilikman, R. O. Zaitsev, V. Z. Kresin, *Fiz. Tverd. Tela* **9**, 821 (1967) [*Sov. Phys. Solid State* **9**, 642 (1967)].



- [117] T. Mishonov and E. Penev, *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 3573 (2002).
- [118] J. K. Burdett and G. J. Miller, *Chem. Mater.* **2**, 12 (1989); A. I. Ivanovskii and N. I. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **45**, 1234 (2000).
- [119] M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1218 (2001).
- [120] H. Doh, M. Sigrist, B. K. Cho, and S. I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5350 (1999).
- [121] I. N. Askerzade, A. Gencer, and N. Güclü, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, L13 (2002).
- [122] J. J. Betouras, V. A. Ivanov, and F. M. Peeters, *Eur. J. Phys.* **31**, 349 (2003).
- [123] A. Gurevich and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047004 (2003).
- [124] L. P. Gor'kov and T. K. Melik-Barkhudarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **45**, 1493 (1963) [*Sov. Phys. JETP* **18**, 1031 (1964)].
- [125] A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331 (1975).
- [126] R.S. Gonnelli, D. Daghero, A. Calzolari, G.A. Ummarino, V. Dellarocca, V.A. Stepanov, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, e-print : cond-mat/0308152.
- [127] I. K. Yanson and Yu. G. Naidyuk, e-print : cond-mat/0309693.
- [128] M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, J. Roos, and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167004 (2002).
- [129] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, A. Wisniewski, and H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **66**, 052505 (2002).
- [130] L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K. H. P. Kim, C. U. Jung, H.-S. Lee, B. Kang, S. Choi, S.-I. Lee, J. Marcus, S. Blanchard, A. G. M. Jansen, U. Welp, G. Karapetrov, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **66**, 180502 (2002).
- [131] R. Cubitt, S. Levett, S. L. Bud'ko, N. E. Anderson, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157002 (2003).
- [132] M. R. Eskildsen, M. Kugler, S. Tanaka, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187003 (2002).
- [133] *Numerical-recipes in Fortran : the art of scientific computing*, W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Cambridge University Press (2002).
- [134] C.-R. Hu, *Phys. Rev. B* **6**, 1756 (1972).
- [135] K. Takanaka, *Prog. Theor. Phys.* **46**, 1301 (1971); **50**, 365 (1973).
- [136] the corresponding geometric factor  $\langle |f_0|^2 f_0^* f_{12} \rangle \approx -0.026$  is also an order of magnitude smaller, see G. Lasher, *Phys. Rev.* **140**, A523 (1965).
- [137] N. Nakai, P. Miranovic, M. Ichioka, and K. Machida, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237004 (2002).
- [138] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
- [139] See for review on MgB<sub>2</sub> the special issue *Physica C* **385**, 1-305 (2003).
- [140] Z. X. Shi, M. Tokunaga, T. Tamegai, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, and H. Ihara, *Phys. Rev. B* **68**, 104513 (2003).

- [141] A. Rydh, U. Welp, A. E. Koshelev, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, R. Brusetti, L. Lyard, T. Klein, C. Marcenat, B. Kang, K. H. Kim, K. H. P. Kim, H.-S. Lee, and S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **70**, 132503 (2004).
- [142] A. A. Golubov, A. Brinkman, O. V. Dolgov, J. Kortus, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **66**, 054524 (2002).
- [143] V. G. Kogan and S. L. Bud'ko, *Physica C* **385**, 131-142 (2003).
- [144] M. Arai and T. Kita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2924 (2004).
- [145] M. E. Zhitomirsky and V. H. Dao, *Phys. Rev. B* **69**, 054508 (2004).
- [146] D. R. Tilley, *Proc. Phys. Soc.*, **84**, 573 (1964).
- [147] S. V. Pokrovsky and V. L. Pokrovsky, *Phys. Rev. B* **54**, 13275 (1996).
- [148] M. R. Skokan, R. C. Morris, and W. G. Moulton, *Phys. Rev. B* **13**, 1077 (1976).
- [149] T. M. Mishonov, E. S. Penev, J. O. Indekeu, and V. L. Pokrovsky, *Phys. Rev. B* **68**, 104517 (2003).
- [150] Y. Aoki, H. Sugawara, H. Hisatomo, & H. Sato, *J. Phys. Soc. Jap.* **74**, 209 (2005).
- [151] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P. C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **65**, 100506 (2002).
- [152] M. B. Maple, P.-C. Ho, V. S. Zapf, N. A. Frederick, E. D. Bauer, W. M. Yuhasz, F. M. Woodward and J. W. Lynn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 23 (2002).
- [153] R. Vollmer, A. Faißt, C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, E. D. Bauer, P.-C. Ho, V. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057001 (2003).
- [154] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, N. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J.-M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki, and, H. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1002 (2003).
- [155] P.-C. Ho, N. A. Frederick, V. S. Zapf, E. D. Bauer, T. D. Do, M. B. Maple, A. D. Christianson, and A. H. Lacerda, *Phys. Rev. B* **67**, 180508(R) (2003).
- [156] N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Weickert, I. Zerec, P. Thalmeier, and F. Steglich, E. D. Bauer, N. A. Frederick, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **69**, 235108 (2004).
- [157] H. Suderow, S. Viera, J. D. Strand, S. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **69**, 060504 (2004).
- [158] H. Kotegawa, M. Yogi, Y. Imamura, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, S. Ohsaki, H. Sugawara, Y. Aoki, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027001 (2003).
- [159] N. A. Frederick, T. D. Do, P.-C. Ho, N. P. Butch, V. S. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **69**, 024523 (2004).
- [160] K. Izawa, Y. Nakajima, J. Goryo, Y. Matsuda, S. Osaki, H. Sugawara, H. Sato, P. Thalmeier, and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117001 (2003).
- [161] E. M. Chia, M. B. Salamon, H. Sugawara, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247003 (2003).
- [162] M.-A. Méasson, D. Braithwaite, J. Flouquet, G. Seyfarth, J. P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, H. Sugawara, and H. Sato, *Phys. Rev. B* **70**, 064516 (2004).

- [163] G. Seyfarth, J. P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 107004 (2005).
- [164] M.-A. Méasson *et al.*, proceedings of SCES'05.
- [165] I. A. Sergienko and S. H. Curnoe, *Phys. Rev. B* **70**, 144522 (2004); S. H. Curnoe and I. A. Sergienko, *Physica B* **359-361**, 889 (2005).
- [166] A. D. Huxley, M.-A. Measson, K. Izawa, C. D. Dewhurst, R. Cubitt, B. Grenier, H. Sugawara, J. Flouquet, Y. Matsuda, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187005 (2004).
- [167] H. Sugawara, S. Osaki, S. R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, H. Harima, and K. Oikawa, *Phys. Rev. B* **66**, 220504 (2002).
- [168] H. Harima and K. Takegahara, *Physica B* **359-361**, 920 (2005).
- [169] J. C. Tolédano and P. Tolédano, *The Landau theory of phase transition* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1987).
- [170] D. Chang, C.-Y. Mou, B. Rosenstein, and C. L. Wu, *Phys. Rev. B* **57**, 7955 (1998).
- [171] D. F. Agterberg, *Phys. Rev. B* **58**, 14484 (1998).
- [172] Q. Han and L. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 11579 (1999).
- [173] H. Teichler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **69**, 501 (1975).
- [174] V. H. Dao and M. E. Zhitomirsky, *Eur. Phys. J. B* **44**, 183 (2005).