

T0164
1992 / DU

THESE

présentée par

Thierry GRENET

pour obtenir le titre de Docteur de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER GRENOBLE I

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

ETUDE D'EFFETS DE GRANULARITE DANS LES NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS DE LA FAMILLE DE Nd-Ce-Cu-O

Soutenue le 29 janvier 1992 devant la commission d'examen:

Monsieur	D. Jérôme	<i>Président</i>
Messieurs	J. Beille	<i>Examineurs</i>
	M. Cyrot	
	G. Deutscher	
	A. Gerber	
	B. Pannetier	

Thèse préparée au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel

- CNRS Grenoble -

Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé à Grenoble, au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS. Je remercie son directeur monsieur Rémy LEMAIRE de m'y avoir accueilli.

Je remercie très sincèrement monsieur Denis JEROME, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris XI (Orsay), qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Je suis très sensible à l'intérêt qu'il manifeste ainsi pour notre travail.

Monsieur Guy Deutscher, professeur au Département de Physique et d'Astronomie de l'Université de Tel-Aviv (Israël), éminent spécialiste des supraconducteurs granulaires, me fait également l'honneur de participer à ce jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Je veux également remercier monsieur Bernard PANNETIER, Directeur de Recherche au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (Grenoble), pour le concours qu'il nous apporte en voulant bien juger notre travail.

Il est banal de dire que la préparation d'une thèse n'est pas une oeuvre solitaire, et n'est possible que dans le cadre d'un travail d'équipe. Je veux remercier José BEILLE, Chargé de Recherche, qui m'a proposé de venir travailler au sein du Groupe Magnétisme et Supraconductivité du Laboratoire. Notre collaboration s'est déroulée dans une ambiance fort sympathique, et le soutien qu'il nous a apporté a souvent été d'un grand secours. Alexander GERBER a effectué un séjour post-doctoral au Laboratoire qui a heureusement coïncidé avec la préparation de cette thèse. Son expérience des effets granulaires dans les supraconducteurs, et le dynamisme dont il a fait preuve pour guider mes premiers pas dans la Recherche, sont à l'origine de la présente étude. Je lui en suis très sincèrement reconnaissant. Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir que je remercie monsieur Michel CYROT, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, théoricien, pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail expérimental, et les contributions essentielles qu'il a apporté à l'interprétation de leurs résultats. J'ai

notamment apprécié la disponibilité et la compétence dont il a fait preuve à chacune des nombreuses discussions que nous avons eues ensemble.

Bernard BARBARA a également manifesté de l'intérêt pour notre travail, et son avis nous a souvent été utile.

Une mention spéciale pour Ange DRAPERI, ingénieur CNRS, qui nous a toujours soutenu techniquement avec amitié et efficacité. Son professionnalisme, sa compétence et son intelligence sont rares.

Phillippe LETHUILLIER, Jean Claude GENNA et Michel BOUVIER ont souvent été mis à contribution pour solutionner les multiples tracasseries instrumentales que nous avons créés. Qu'hommage leur en soit rendu. Monsieur PELO et monsieur JOJO nous ont souvent prêté main forte en diverses occasions, et nous ont initié à l'usinage (et au nettoyage du tour après s'en être servi . . .).

Je veux remercier sans détour mon collègue de bureau, Alex WAIN TAL, qui a toujours su rendre ses instants de présence aussi agréables que ses longues absences (toujours justifiées). J'associe à mes remerciements Pierre BOUTRON pour l'amitié qu'il m'a témoigné.

Une seconde mention spéciale pour JESUS ("rézousse"), dont la solide et sincère amitié a souvent été d'un grand secours. Intarissable sur la chaleur spécifique des composés magnétiques à amplitude modulée (entre autres!), son bureau était devenu par habitude un passage obligé avant de quitter le Laboratoire le soir.

Je pense aussi à MARIA ANGELS. Notre collaboration a été un moment important lors de la préparation de cette thèse, même si ses fruits n'apparaissent pas dans ce mémoire.

J'espère que les autres personnes ne m'en voudrons pas trop de me contenter de citer leur nom (dans l'ordre alphabétique, ou presque): ANDREW, CHRISTOPHE, CLAIRE, DAVID, KEN, OLIVIER, PIERRE ANTOINE, PASCALE, STEPHANE, YUN, ainsi bien entendu qu'ORAN et 義近 . Je n'oublie ni maman YVETTE, ni ISABELLE et MURIEL (pardon à ceux ou celle que j'ai oublié ou que je n'ai pas cité, de peur de passer pour avoir recopié l'annuaire du Laboratoire). Merci de m'avoir supporté jusqu'au bout .

Pour finir, je veux exprimer ma reconnaissance à mes parents qui ont fait preuve de patience, et m'ont trop peu vu durant ces deux dernières années.

Remarque préliminaire

Comme son titre l'indique, ce mémoire relate le travail que nous avons effectué durant plus de deux ans, concernant les effets de granularité présents dans les échantillons polycristallins d'oxydes supraconducteurs dits "dopés en électrons".

Nous voulons cependant mentionner une autre activité à laquelle nous avons pris part pendant plusieurs mois, et qui n'apparaît malheureusement pas dans les pages qui vont suivre. Il s'agit d'un travail d'instrumentation, dans lequel étaient engagés José Beille, Ange Draperi, Jean Claude Genna et Jean Alexandre (des services techniques centraux du CNRS). L'objet de cette collaboration était la conception, la construction et la mise au point d'une expérience de mesure d'effet Hall sous pression hydrostatique. Les expériences d'Ange Draperi et de José Beille ont été primordiales lors des étapes de conception et de dessin technologique, lesquelles étaient soumises à la fois aux exigences des hautes pressions, de la cryogénie et des mesures électriques. Très sommairement, le dispositif consiste en une cellule de haute pression (quasi)hydrostatique, montée sur un dispositif tournant commandé mécaniquement. L'ensemble est adapté à un cryostat à circulation d'hélium équipé d'une bobine supraconductrice. Il permet ainsi d'effectuer des mesures de transport (résistances longitudinale et de Hall) sous pression (jusqu'à 20 kBar), à basse température (jusqu'à 1,6 K) et sous champ magnétique (jusqu'à 60 kOe) avec possibilité d'orienter l'échantillon par rapport à ce dernier depuis l'extérieur du cryostat. Jean Alexandre a assuré une réalisation mécanique de grande qualité. Jean Claude Genna nous a secondé lors de l'étape de câblage électrique, au cours de laquelle nous avons également bénéficié de l'expérience de Guy Foucaudot (du Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques des Solides). Nous avons effectué des mesures test (notamment mesure de la résistance de Hall d'un échantillon de cuivre) et quelques mesures préliminaires sur des monocristaux de $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ dont les résultats étaient encourageants. Nous regrettons de n'avoir pas pu poursuivre ce travail dans le cadre de la préparation de cette thèse (faute de temps), mais sommes très satisfait d'avoir pris part à un projet d'aspect technique et d'avoir ainsi été sensibilisé aux exigences de compétence et à la quantité de travail nécessaire à la construction d'un dispositif nouveau.

Note au lecteur

Le présent mémoire est émaillé de citations de grands personnages versés dans la physique. Celles-ci n'ont été choisies ni pour leur profondeur métaphysique, ni pour la légèreté de leur esprit, et encore moins pour leur intérêt scientifique. Le lecteur qui rechercherait un lien quelconque entre leur contenu et celui des chapitres de ce mémoire perdrait assurément son temps. Leur présence est essentiellement destinée à compenser les piètres qualités d'orateur de l'auteur, et à égayer la lecture de son "oeuvre" (il ose avouer que certaines l'ont fait rire).

Sommaire

Introduction générale

PREMIERE PARTIE: rappels introductifs

Chapitre I: La supraconductivité et les effets tunnel dans les supraconducteurs.....**P1**

Chapitre II: Les nouveaux supraconducteurs à haute température critique et la famille des composés dopés en électrons.....**P21**

DEUXIEME PARTIE: étude expérimentale des effets granulaires dans les composés dopés en électrons

Chapitre III: Quelques généralités sur les effets granulaires dans les supraconducteurs.....**P 37**

Chapitre IV: Mise en évidence et interprétation d'effets granulaires originaux dans les composés dopés en électrons.....**P49**

Chapitre V: Quelques remarques sur la température critique des composés "dopés en électrons".....**P96**

Bilan.....**P 107**

TROISIEME PARTIE: modélisation des effets granulaires

Chapitre VII: Elaboration d'un modèle de milieu effectif.....P109

Chapitre VIII: Applications du modèle.....P125

Conclusion générale:.....P144

Introduction générale

Les nouveaux oxydes supraconducteurs découverts il y a maintenant presque six ans recèlent encore de nombreux secrets. Il semble que toutes les techniques d'investigation et toutes les approches théoriques que l'on puisse concevoir leur aient été appliquées, sans pour autant permettre d'élucider de manière définitive leur nature réelle. Dès le début il a été souligné que le caractère polycristallin des échantillons couramment préparés peut avoir des conséquences importantes, voire inhabituelles, sur leur propriétés macroscopiques. Le travail que nous présentons s'inscrit dans cette ligne, et porte sur les effets de granularité observés dans les propriétés de transport de ces nouveaux matériaux. Nous avons plus particulièrement considéré le cas de la famille des composés dits "dopés en électrons", découverts il y a moins de trois ans.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous avons réservé la première partie de ce mémoire à des rappels généraux.

Le Chapitre I est essentiellement destiné aux éventuels lecteurs non spécialistes: nous y présentons les principales notions concernant le phénomène de supraconductivité, et les effets tunnels supraconducteurs. Cet exposé ne se veut pas exhaustif, et se contente d'introduire les notions auxquelles il est fait appel par la suite. Le Chapitre II est une présentation rapide des nouveaux oxydes supraconducteurs, et plus particulièrement de la famille de composé générique $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale des effets granulaires dans des échantillons frittés de ces composés dits "dopés en électrons".

Nous définissons dans le Chapitre III ce que nous entendons par "effets granulaires", et illustrons quelques notions importantes qui ont été mises en évidence et étudiées depuis plusieurs décennies dans le cas des supraconducteurs conventionnels, et plus récemment dans celui des nouveaux supraconducteurs. Le Chapitre IV est consacré à la présentation de résultats expérimentaux que nous avons obtenus, qui font apparaître des effets inhabituels et parfois complexes du champ magnétique sur les propriétés de transport électrique. Nous développons une explication qualitative générale de ces effets,

prenant en compte les divers mécanismes de transfert de charge entre grains voisins, et l'influence de la température et du champ magnétique sur ceux-ci. Nous discutons en particulier les conditions de changement de régime en fonction de ces paramètres. Le chapitre V est quelque peu à part. Il illustre à quel point l'analyse des effets extrinsèques que sont les effets granulaires est importante pour la discussion de propriétés intrinsèques, dont la manifestation peut être masquée ou déformée. A titre d'exemple, nous reconsidérons la dépendance de la température critique des composés "dopés en électrons" avec la nature de la terre rare qui entre dans leur composition.

Dans la troisième partie, nous nous efforçons de donner un support quantitatif aux analyses essentiellement qualitatives qui sont apparues dans les chapitres précédents.

Dans le Chapitre VI, nous proposons une description de nos échantillons par une approche de "milieu effectif", et montrons comment nous calculons leurs courbes de résistivité sous champ magnétique. Le Chapitre VII est consacré à l'exploitation de ce modèle. Nous discutons en particulier les valeurs attribuées aux paramètres physiques intervenant dans les calculs, qui permettent de reproduire les comportements observés, et en tirons quelques enseignements sur la nature des contacts intergranulaires de nos échantillons.

Nous terminons en présentant un argument qualitatif qui suggère un comportement nouveau des systèmes contenant des jonctions semiconductrices entre les grains supraconducteurs.

N.B: le lecteur voudra bien nous pardonner quelques abus de langage simplificateurs. Ainsi nous utilisons l'abréviation "SHTc" pour "supraconducteurs à haute température critique". De même des mots anglais du jargon scientifique apparaissent parfois sous une forme francisée, tels le "fittage" des courbes expérimentales, ou les transitions supraconductrices "réentrantes". Enfin, lorsque nous parlons de "jonctions présentant l'effet Josephson" sans plus de précision ou de "jonctions supraconductrices", nous désignons celles dont la tension aux bornes est nulle et qui sont le siège de l'effet Josephson continu.

PREMIERE PARTIE

RAPPELS INTRODUCTIFS

"C'est dur la Recherche scientifique"

(A. D.)

CHAPITRE I

La supraconductivité et les effets tunnel dans les supraconducteurs

Nous nous proposons dans ce chapitre de rappeler brièvement quelques caractéristiques de l'état supraconducteur et des différents régimes de transfert de charge qui peuvent exister entre un supraconducteur et un métal normal, ou entre deux supraconducteurs placés "à proximité" l'un de l'autre.

Il ne s'agit en aucun cas de dresser ici un tableau complet du sujet, mais plutôt d'introduire les quelques notions dont il sera fait usage dans la suite de ce mémoire.

D) L'état supraconducteur

Découvert en 1911 dans le mercure [I-1], le phénomène de supraconductivité a ensuite été observé dans une large gamme de composés: corps purs métalliques (Pb, Al, Sn ...) et alliages, composés "A15" (Nb₃Sn...), phases de Chevrel (LMo₆S₈ où L peut être Pb ou une terre rare), composés organiques (famille (ET)₂X)* et oxydes (essentiellement les nouveaux supraconducteurs à haute température critique décrits dans le chapitre suivant).

Le premier caractère de l'état supraconducteur mis en évidence en 1911 est l'annulation de toute résistance électrique lorsque l'échantillon est refroidit au dessous d'une température critique T_C. Cette absence de dissipation n'est observée que si la densité de courant électrique imposée à l'échantillon est inférieure à une valeur critique j_C.

Un pas important a été accompli en 1933 [I-2] avec la découverte de l'effet Meissner: lors du refroidissement sous un champ magnétique **H** d'un supraconducteur massif, il s'établit, au dessous de la température critique T_C(H), une circulation de supercourants de surface qui produit une aimantation exactement opposée au champ extérieur, de sorte que l'induction magnétique **B** est nulle à l'intérieur de l'échantillon:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \quad \text{d'où} \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$$

Le terme magnétique de l'enthalpie libre d'un corps diamagnétique parfait placé dans un champ extérieur **H** est:

$$G_m = \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

* pour les spécialistes, ET signifie bis(éthylènedithiolo)tétrathiafulvalène et X est un groupement anionique comme par exemple Cu(NCS)₂

Ce terme croissant comme le carré du champ magnétique, il existe un champ critique H_c au dessus duquel il est énergétiquement plus favorable pour le matériau de transiter dans l'état normal non magnétique. Ce champ critique thermodynamique est fonction de la température et l'on peut tracer un diagramme de phase (H, T) définissant le domaine d'existence de la supraconductivité (Fig. I-1).

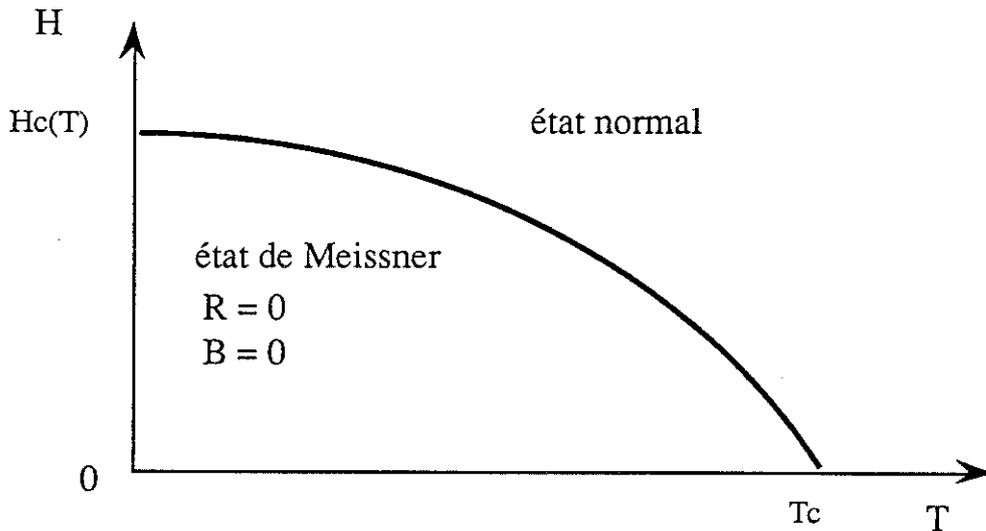


Figure I-1: diagramme de phase d'un supraconducteur de type I

On a dit plus haut que le diamagnétisme est dû à l'écrantage du champ magnétique extérieur par des supercourants de surface. Ceux-ci circulent essentiellement sur une épaisseur λ_L , ce qui signifie que le champ magnétique extérieur pénètre dans le supraconducteur sur une distance de l'ordre de λ_L . F. London et H. London ont suggéré [I-3] que le champ magnétique dans le matériau obéit à l'équation:

$$\lambda_L^2 \Delta H = H$$

ce qui conduit à une décroissance de type exponentielle du champ à partir de la surface. λ_L est la profondeur de pénétration de London. Elle croît avec la température et diverge au voisinage de T_c . Observons qu'un échantillon dont la dimension est inférieure à λ_L ne présente qu'un faible diamagnétisme.

Ginzburg et Landau [I-4] ont appliqué la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre au cas de la supraconductivité. Ils ont pour cela défini un paramètre d'ordre complexe $\psi = |\psi| e^{i\theta}$ qui peut être interprétée comme une fonction d'onde macroscopique du supraconducteur [I-5, I-13]. Son module représente alors une "densité volumique d'électrons supraconducteurs". Nous discuterons dans le paragraphe suivant le rôle physique joué par la phase. Le développement de l'enthalpie libre en un polynôme pair du paramètre d'ordre prend la forme:

$$G_s = G_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar \text{grad} - 2e\mathbf{A})\psi|^2 + \frac{1}{2} \mu_0 \left(\mathbf{H}_{\text{ext}} - \frac{1}{\mu_0} \text{rot}(\mathbf{A}) \right)^2$$

où l'avant dernier terme représente l'énergie cinétique associée aux variations spatiales de ψ et le dernier terme est l'énergie diamagnétique (\mathbf{A} est le potentiel vecteur et \mathbf{H}_{ext} est le champ magnétique extérieur). Par minimisation par rapport à \mathbf{A} et ψ on obtient deux équations différentielles dont l'une est l'analogue de la formule du courant en mécanique quantique et dont l'autre s'écrit:

$$\alpha |\psi| + \beta |\psi|^3 - \frac{1}{2m} |(-i\hbar \text{grad} - 2e\mathbf{A})\psi|^2 = 0$$

En l'absence de champ magnétique (en choisissant $\mathbf{A} = 0$) et en se plaçant à une dimension, cette équation prend la forme:

$$\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0 \quad \text{où} \quad f = \sqrt{-\frac{\beta}{\alpha}} \psi \quad (1)$$

On est alors amené à définir une seconde longueur caractéristique du supraconducteur:

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}}$$

que l'on appelle longueur de cohérence, et qui représente d'après l'équation (1) la distance caractéristique minimale pour laquelle le paramètre d'ordre peut varier de manière significative. Cette longueur diverge également au voisinage de T_c .

Il est intéressant de comparer les valeurs de λ_L et ξ . L'état diamagnétique parfait que nous avons décrit plus haut concerne les supraconducteurs dits de type I. Lorsque le

rapport $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ (qui est essentiellement indépendant de la température) est supérieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$,

il existe des solutions des équations de Ginzburg-Landau qui décrivent un état mixte où coexistent des zones supraconductrices et des zones normales. On a alors affaire à un supraconducteur dit de type II. La structure de l'état mixte, qui existe au dessus d'un champ critique H_{c1} , est schématisée Fig. I-2-a. Les zones normales apparaissent comme des tubes de champ magnétique contenant chacun un quantum de flux, autour desquels circulent les courants d'écrantage.

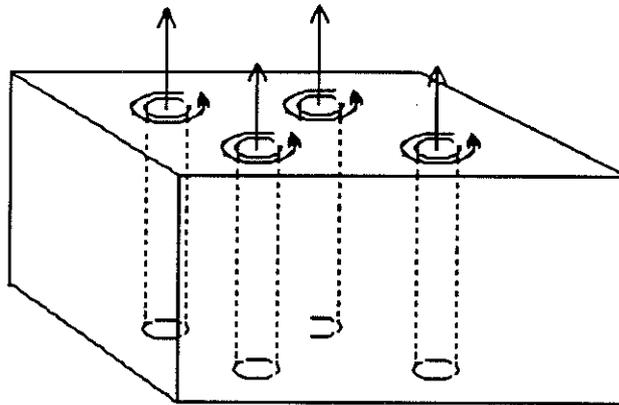


Figure I-2-a: réseau de vortex dans un supraconducteur de type II

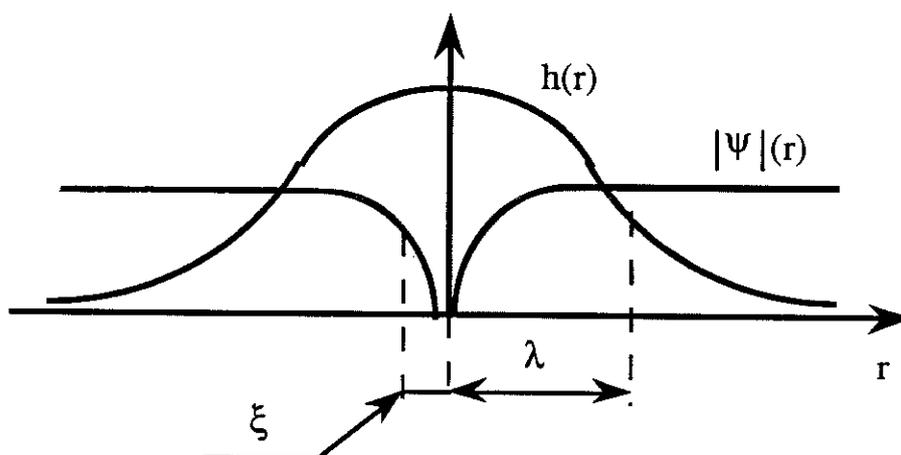


Figure I-2-b: structure d'un vortex isolé. $h(r)$ est le champ magnétique local, r est la distance au cœur du vortex, mesurée perpendiculairement à son axe.

Le diagramme de phase des supraconducteurs de type II est présenté Fig. I-3. Si l'on suit une courbe isotherme au dessous de T_c en partant d'un champ nul, on traverse d'abord l'état de Meissner (écranage total), puis l'état mixte, dans lequel l'aimantation diminue continuellement jusqu'à s'annuler au champ critique $H_{c2}(T)$, point où se produit la transition vers l'état normal.

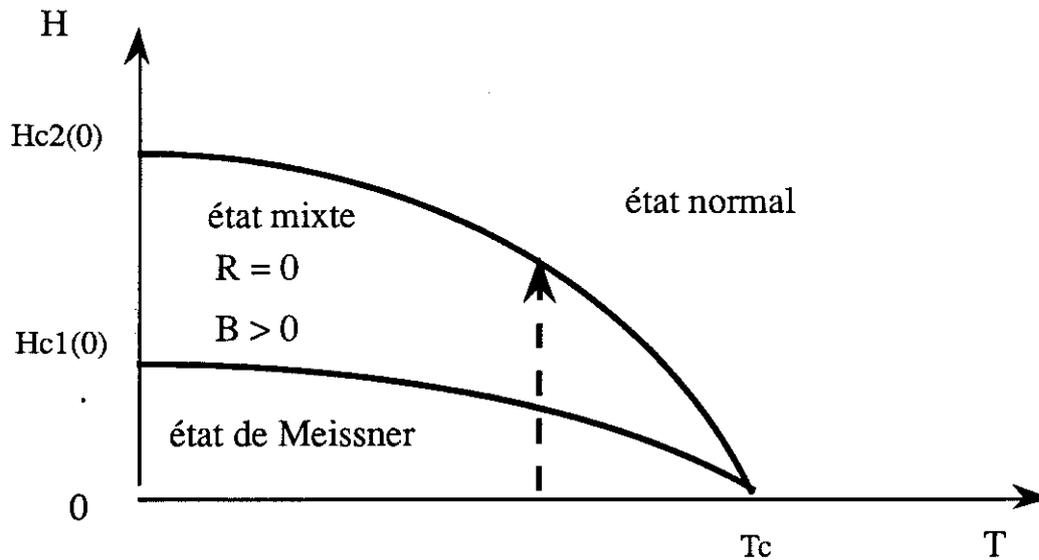


Figure I-3: diagramme de phase d'un supraconducteur de type II

Les bases d'une description microscopique de l'état supraconducteur ont été développées en 1957 [I-6] avec la théorie dite de BCS. Il n'est pas de notre propos de décrire de façon détaillée ce modèle. Disons simplement qu'il a été montré que la présence d'une interaction attractive entre les constituants d'un gaz d'électrons change ses propriétés et conduit à l'existence d'un état de type lié. Dans le modèle de BCS, l'origine de cette attraction est l'interaction effective entre électrons médiée par les phonons, qui peut être négative et l'emporter sur les forces de répulsion pour des paires d'électrons d'énergies suffisamment proches. Les auteurs ont alors montré que l'état fondamental d'un tel système, qui représente le supraconducteur à $T = 0$, correspond à un remplissage des états de Bloch par paires du type $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$, et que cet état est séparé du continuum des états excités par un gap d'énergie 2Δ . L'étude des propriétés de ces états a justifié a posteriori les résultats des théories phénoménologiques que nous avons cités précédemment.

L'origine et les caractéristiques de la supraconductivité dans les nouveaux supraconducteurs à haute température critique (hauts T_c) sont encore aujourd'hui loin

d'être élucidés. Nous supposons cependant, ce qui semble être vérifié au moins qualitativement, qu'une description de type BCS est adéquate pour ces matériaux.

Dans ce cadre, le gap Δ a essentiellement la même signification que le paramètre d'ordre supraconducteur. Il s'agit donc d'une fonction décroissante de la température qui s'annule à T_C (transition du second ordre). On peut l'approximer dans toute la gamme de température en utilisant l'expression:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2}$$

On a de plus la relation:

$$\Delta(0) = n k_B T_C$$

où n est de l'ordre de l'unité (1,7 dans la limite du couplage faible).

Bogoliubov et Valatin [I-7, I-8] ont introduit indépendamment un formalisme de quasiparticules qui a grandement simplifié l'étude des supraconducteurs à température non nulle. L'état fondamental de BCS correspond au vide, et l'on obtient les états excités en créant des quasiparticules (d'énergies E_k toutes supérieures à Δ). Ces quasiparticules obéissent à une statistique de Fermi-Dirac, et leur densité d'état, qui diverge au voisinage du gap, est de la forme:

$$D(E_k) = \frac{E_k}{\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}} N(E_F)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi du métal normal et les E_k sont mesurées à partir de E_F .

Dans un supraconducteur isolé, la conservation du nombre de particules impose que les quasiparticules soient créées par paires (correspondant à la rupture de paires de Cooper). En terme de modèle à deux fluides, les quasiparticules constituent le **fluide** normal et les paires de Cooper le superfluide.

II) Effets tunnels

Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes de transfert de charge entre deux métaux placés à proximité l'un de l'autre et séparés par une fine couche isolante

(d'une épaisseur typiquement de quelques dizaines d'Angströms). Nous considérerons les cas où aucun, puis l'un, puis les deux échantillons sont dans l'état supraconducteur. Nous désignerons les types de jonction par leur abréviation avec la convention suivante: M = métal normal, I = isolant, S = métal supraconducteur. Comme précédemment, nous nous contenterons de rappeler quelques résultats généraux. Le lecteur intéressé par la dérivation de ces résultats et par une étude plus approfondie peut se reporter aux références I-9, I-10, I-11.

a) Jonction de type M-I-M:

L'effet tunnel est un phénomène purement quantique qui permet à une particule incidente de "traverser" une barrière de potentiel (coefficient de transmission non nul) même si son énergie totale initiale est inférieure à la valeur du potentiel dans la barrière. Il est pratique de discuter l'effet tunnel dans les solides à l'aide de diagrammes d'énergie. En Fig. I-4, nous représentons une barrière de potentiel (couche isolante) et les états électroniques des métaux de part et d'autre de la barrière. La probabilité de transfert d'un électron d'indice k_g à gauche dans un état d'indice k_d à droite est proportionnelle au taux d'occupation de l'état k_g et au taux de vacance de l'état k_d . On voit qu'en l'absence de tension appliquée à la jonction (cas correspondant à la Fig. I-4-a), les transferts d'électrons dans les deux sens sont équiprobables et il n'existe aucun courant net. Par contre, si une tension δV est appliquée (Fig. I-4-b), le déséquilibre instauré provoque l'apparition d'un courant tunnel net dans le sens du potentiel décroissant. Dans la limite des faibles tensions, le comportement de la jonction est ohmique (courant tunnel total proportionnel à δV). Notons que le courant est également une fonction exponentiellement décroissante de l'épaisseur de la barrière.

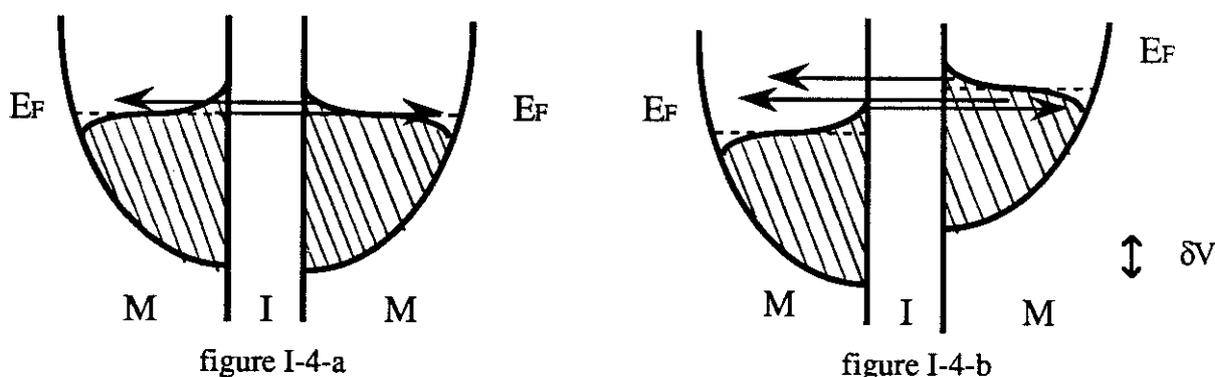


Figure I-4: effet tunnel entre deux métaux à travers une barrière isolante (a- en l'absence de tension appliquée; b- avec une tension δV)

b) Jonction de type S-I-M:

Nous allons maintenant discuter l'effet tunnel de quasiparticules qui peut avoir lieu entre un supraconducteur et un métal normal à travers une couche isolante. Nous nous limiterons à l'effet tunnel élastique et passerons sous silence les divers effets assistés (par photons, phonons ...). Le modèle le plus simple est celui dit de la "représentation en semiconducteur du supraconducteur". Nous admettrons pour cela que tout se passe comme si le supraconducteur était un semi conducteur de gap 2Δ , comportant une bande de valence et une bande de conduction symétriques par rapport au niveau de Fermi du métal, et dont les densités d'état sont celles des quasiparticules du supraconducteur. A température nulle, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide. A température non nulle, les niveaux des deux bandes sont occupés selon une statistique de Fermi-Dirac. On est alors ramené au problème classique de l'effet tunnel entre un semiconducteur et un métal, à la différence près que le gap supraconducteur dépend de la température.

La situation est représentée en Fig. I-5-a. On voit qu'à température nulle un courant ne peut circuler que si la différence de potentiel appliquée à la jonction est supérieure à $\delta V = \Delta/e$ où e est la charge de l'électron. Du fait de la coïncidence du niveau de Fermi du métal avec la singularité de densité d'état du supraconducteur, le courant augmente rapidement dès que δV excède Δ/e . La caractéristique $I(V)$ correspondante est représentée Fig. I-5-b. A température non nulle, un courant existe pour toute tension appliquée du fait de la population de la bande de conduction (Fig. I-5-b). Dans la limite des faibles températures et des faibles tensions, le courant tunnel prend la forme [I-10, page 39]:

$$I_{M-I-S} = I_{M-I-M} \sqrt{\frac{2\pi\Delta}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ce qui signifie que la résistance de la jonction tend exponentiellement vers l'infini quand T tend vers zéro.

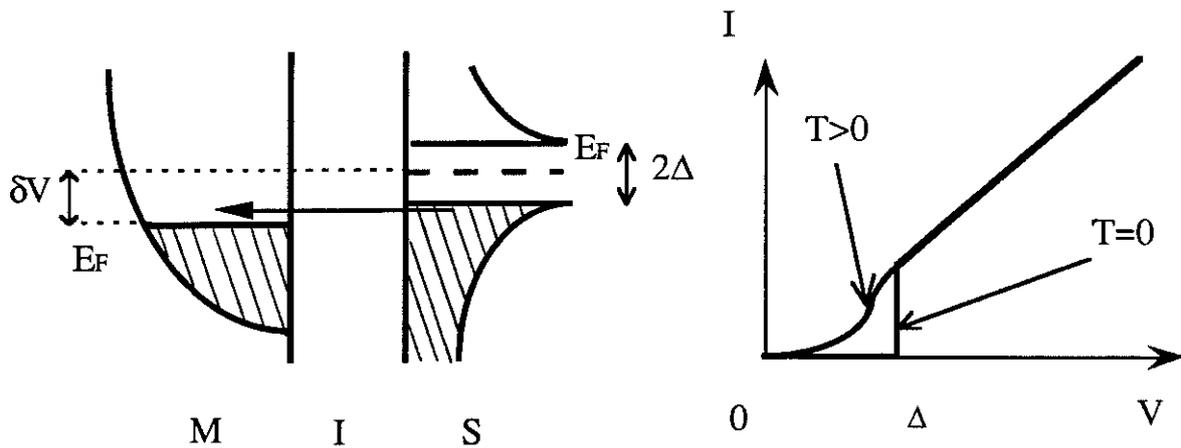


figure I-5-a

figure I-5-b

Figure I-5: effet tunnel de quasiparticules entre un métal normal et un supraconducteur à travers une barrière isolante. En -a: diagramme d'énergie; en -b: caractéristiques I-V.

c) Jonction S-I-S:

Lorsque les deux métaux de part et d'autre de la jonction sont supraconducteurs, deux types de transfert de charge peuvent exister: l'effet tunnel de quasiparticules et l'effet tunnel de paires de Cooper (effet Josephson). Après avoir brièvement mentionné le premier, nous discuterons plus en détail les caractéristiques et les conditions d'existence du second.

c-1) Effet tunnel de quasiparticules entre deux supraconducteurs:

Cet effet est tout à fait analogue à celui décrit pour les jonctions S-I-M. Les diagrammes d'énergie et les caractéristiques $I(V)$ correspondantes sont représentées schématiquement Fig. I-6. La principale différence réside dans le fait qu'à $T=0$, un courant n'apparaît que pour $\delta V > 2\Delta/e$ (au lieu de Δ/e).

A température non nulle, lorsque les deux gaps supraconducteurs de part et d'autre de la barrière sont différents, la coïncidence des singularités de densité d'état des "bandes de conduction" fait apparaître un maximum dans la caractéristique $I(V)$ Fig. I-7.

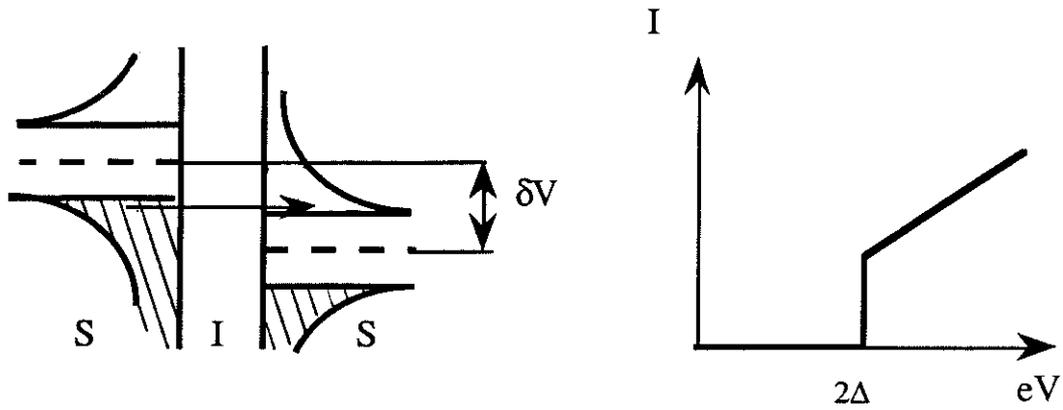


Figure I-6: effet tunnel de quasiparticules entre deux supraconducteurs identiques (à 0 K)

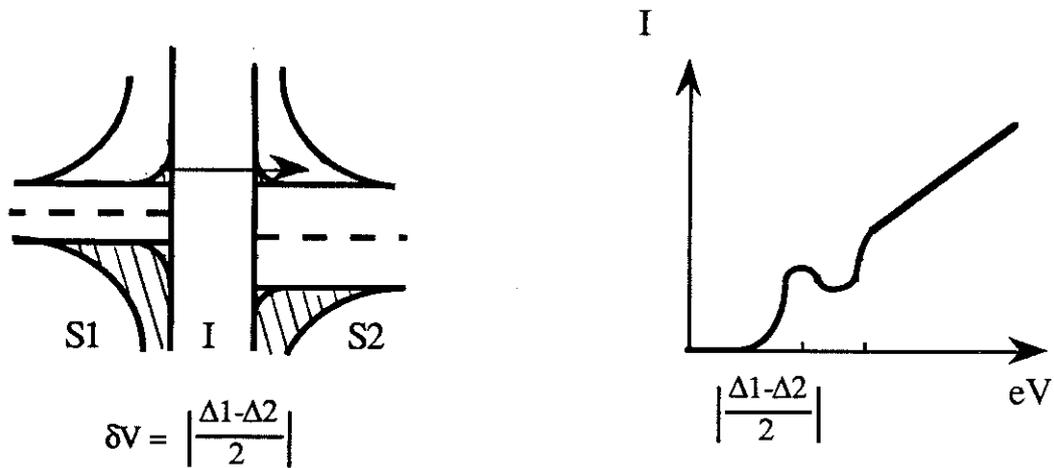


Figure I-7: effet tunnel de quasiparticules entre deux supraconducteurs différents

c-2) Effet Josephson:

En 1962, Josephson [I-12] a montré que dans certaines conditions un supercourant peut circuler par effet tunnel de paires de Cooper à travers la barrière isolante. Bien que mettant en jeu le transfert de paires de particules, il s'agit d'un effet du premier ordre qui peut donner naissance à un courant d'intensité comparable à celui des quasiparticules. Nous allons discuter quelques aspects de cet effet, renvoyant à la référence [I-11] le lecteur désireux d'une plus ample information.

La cohérence de l'état supraconducteur est reflétée par la phase du paramètre d'ordre, qui, lorsqu'elle est connue en un point du supraconducteur, peut l'être en tout autre point. Par contre lorsque deux supraconducteurs sont complètement découplés, leur phases sont indépendantes. L'effet Josephson concerne le cas intermédiaire où deux échantillons sont suffisamment rapprochés pour que les phases commencent à se corrélérer. Ceci se produit quand l'épaisseur de la barrière isolante est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence des supraconducteurs. Josephson a montré qu'il peut exister un supercourant de densité:

$$j(r) = j_c(r) \sin(\Delta\theta(r)) \quad (3)$$

où $\Delta\theta(r)$ est la différence de phase des paramètres d'ordre des deux supraconducteurs au point considéré de la jonction (supposée infiniment mince). Le courant total est la somme de $j(r)$ sur toute la surface en regard.

Les propriétés des jonctions Josephson sont qualitativement très semblables à celles des supraconducteurs massifs. En particulier, on voit que $j_c(r)$ est une densité de courant critique, qui ne peut être dépassée. C'est une fonction décroissante de la température qui s'annule à T_c (lorsque les supraconducteurs deviennent normaux). L'expression obtenue par Ambegaokar et Baratoff pour le courant critique de la jonction est [I-14]:

$$I_c = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR_{M-I-M}} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right)$$

L'application d'un champ magnétique extérieur affecte également I_c . La différence de phase $\Delta\theta(r)$ dépend du potentiel vecteur A et varie spatialement dans la jonction si un champ magnétique est appliqué. Le terme $\sin(\Delta\theta(r))$ n'est à sa valeur maximale **qu'en** certains points de la jonction, le courant critique total est donc inférieur à sa valeur en champ nul.

On peut montrer que si H est inférieur à une valeur H_{cj1} , les supercourants circulent aux limites de la jonction et produisent un écrantage (analogue à l'effet Meissner). On peut définir une profondeur de pénétration de Josephson qui s'écrit:

$$\lambda_j = \sqrt{\frac{\hbar}{2e\mu_0 j_c (d+2\lambda_L)}}$$

où d est l'épaisseur de la couche isolante.

Pour $H > H_{cj1}$, le champ magnétique pénètre dans la jonction. La Fig. I-8 représente certaines distributions spatiales de champ magnétique et de densité de courant possibles

(voir la figure I-10 pour la géométrie du système). Le courant critique total en fonction du champ magnétique a l'allure indiquée Fig. I-9.

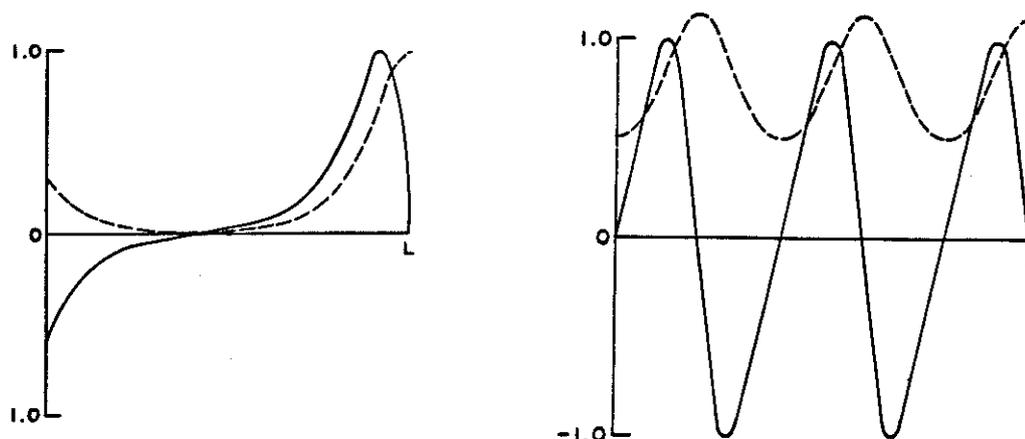


Figure I-8: exemples de distribution du champ local $h(x)$ (pointillés) et du supercourant (trait continu) dans une jonction de Josephson, pour deux valeurs du champ appliqué (unités arbitraires). Les oscillations de $h(x)$ correspondent à des vortex, analogues à ceux observés dans les supraconducteurs massifs de type II. La longueur L est défini en figure I-10.

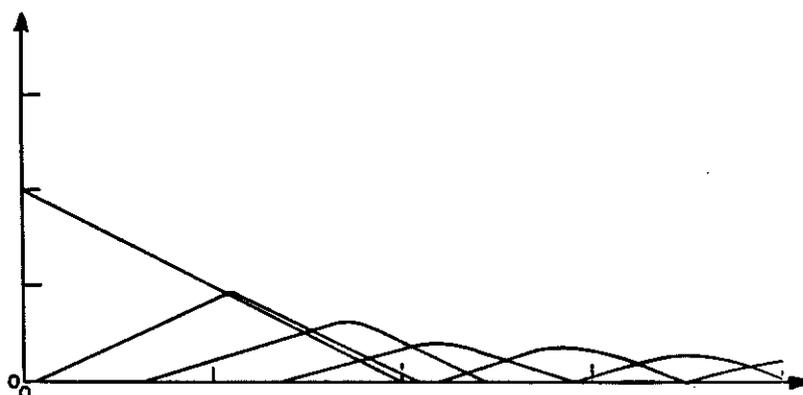


Figure I-9: courant critique d'une jonction de Josephson en fonction du champ magnétique appliqué. Les différentes courbes correspondent aux divers modes de réponse possibles de la jonction, dépendant du nombre de quanta de flux présents. Le courant critique observé expérimentalement est l'enveloppe de l'ensemble.

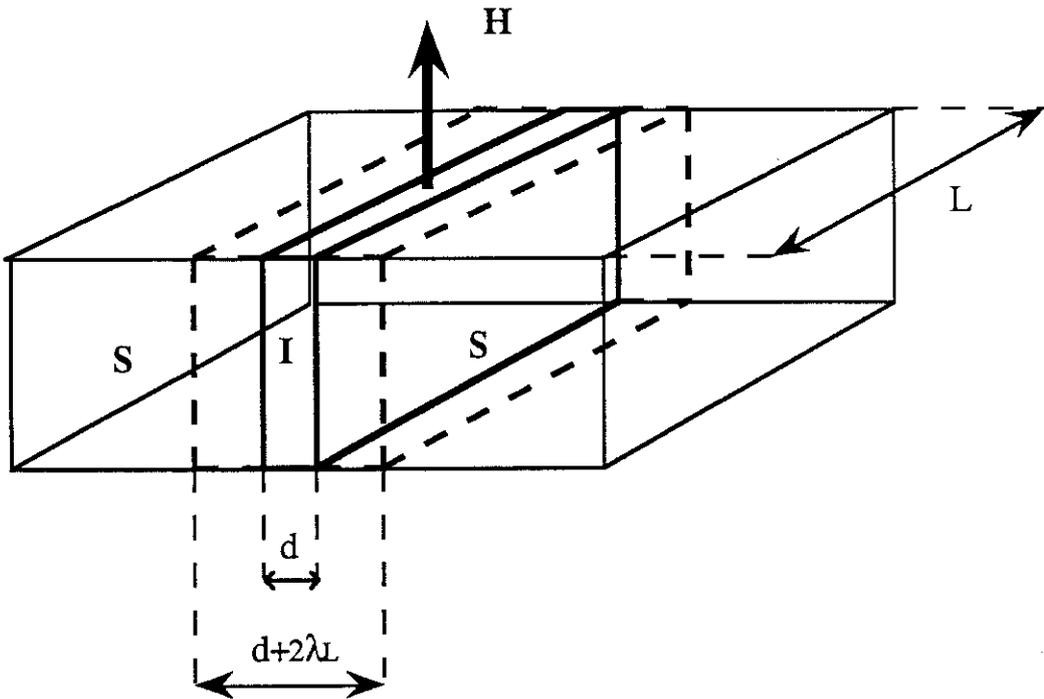


Figure I-10: géométrie de la jonction rectangulaire considérée dans le texte

Dans le cas où la dimension L de la jonction définie en Fig. I-10 est inférieure à λ_j , il n'y a pas d'écrantage et l'on peut supposer que le champ H y est uniforme. Dans ces conditions, pour une jonction rectangulaire plongée dans un champ H parallèle à son plan et perpendiculaire à son côté de longueur L , (Fig. I-10) on peut facilement montrer que la dépendance du courant critique est donnée par:

$$I_c(H) = I_c(0) \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|$$

où $\Phi = \mu_0 H (d+2\lambda_L) L$. Le courant critique s'annule chaque fois qu'un nombre entier de quanta de flux traverse la jonction. Ceci correspond à une exacte compensation des courants qui circulent dans les deux sens. D'une façon générale, l'enveloppe de la courbe est en $1/H^\alpha$ où le coefficient α dépend de la géométrie. Il vaut par exemple 1,5 pour une jonction circulaire ou ellipsoïdale.

En présence d'une tension δV , la différence de phase $\Delta\theta$ évolue au cours du temps suivant la relation:

$$\frac{\partial(\Delta\theta)}{\partial t} = \frac{2e\delta V}{\hbar} \quad (4)$$

Dans le cas où δV est constant, (3) et (4) montrent qu'il existe un supercourant alternatif de fréquence $\frac{2e\delta V}{\hbar}$. Il s'agit de l'effet Josephson alternatif.

c-3) Effet des fluctuations:

D'après ce qui précède, il est possible de faire circuler un supercourant continu entre deux supraconducteurs s'ils sont suffisamment proches l'un de l'autre. Ce supercourant est toujours inférieur à une valeur limite, qui est affectée par la température et le champ magnétique, mais qui reste non nulle tant que les deux métaux sont supraconducteurs.

Les conditions d'existence de l'effet Josephson sont rendues plus restrictives si l'on prend en compte les fluctuations de phase des supraconducteurs. Nous nous contenterons ici d'une présentation très simple. Pour un exposé plus rigoureux et des références sur le sujet, le lecteur peut se reporter à [I-9, page 509].

Pour discuter ces effets, il convient d'évaluer les diverses énergies mises en jeu:

Energie de barrière: Nous appelons énergie de barrière la différence d'énergie qui existe entre le système constitué de deux blocs supraconducteurs en contact parfait (équivalents à un seul bloc double) et les deux mêmes blocs séparés par une barrière isolante. L'énergie de barrière par unité de surface s'écrit* [I-13]:

$$f(r) = \frac{\hbar}{2e} j_c(r) (1 - \cos(\Delta\theta(r))) + \frac{1}{2} (\lambda_j)^2 (\text{grad}\Delta\theta(r))^2$$

Le terme en **grad** représente l'énergie propre du champ magnétique dans la jonction et l'énergie cinétique des courants d'écrantage [I-13]. Dans la limite des petites jonctions ($L \ll \lambda_j$) il n'y a pas d'écrantage et le champ magnétique est uniforme. Le terme en cosinus est une "énergie de couplage" des supraconducteurs. Considérons le cas où $\Delta\theta(\mathbf{r}) = \Delta\theta$ (champ nul). Si l'on impose un courant total $I < I_c$ à la jonction, alors $\Delta\theta = \arcsin\left(\frac{I}{I_c}\right)$, et la corrélation des phases abaisse l'énergie du système de la quantité $E_j \cos\left(\arcsin\left(\frac{I}{I_c}\right)\right)$ où $E_j = \frac{\hbar}{2e} I_c$, qui tend vers zéro quand I tend vers I_c . En présence d'un champ magnétique uniforme, la sommation sur toute la surface de la jonction (dans les conditions définies Fig. I-10 et en supposant $j_c(r)$ constant) conduit à l'expression :

* pour $\Delta\theta$ indépendant du temps

$$F_{\text{couplage}} = \int f_{\text{couplage}}(\tau) = - E_j \cos(\Delta\theta_{B=0}) \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \quad (5)$$

On voit que l'énergie de couplage présente la même dépendance en champ que le courant critique total* .

Energie de charge: Une relation d'incertitude relie le nombre de paires de Cooper et la phase d'un supraconducteur. La prise en compte de l'énergie de charge $\frac{Q^2}{2C}$ de la capacité que constitue la jonction interdit les trop grandes fluctuations de charge et par conséquent impose des fluctuations de phase non nulles, même à $T = 0$. L'effet Josephson continu ne peut être observé dans une jonction que si cet effet est suffisamment faible, soit typiquement si l'énergie caractéristique $\frac{e^2}{2C}$ est petite devant l'énergie de couplage de Josephson.

Energie thermique: les fluctuations thermiques jouent également un rôle important, et l'on n'observe l'effet Josephson continu que si l'énergie thermique $k_B T$ est également faible devant l'énergie de couplage.

c-4: Caractéristique I(V) réelle:

On pourrait supposer que la caractéristique I(V) complète d'une jonction S-I-S résulte de la simple superposition de la courbe de la Fig.I-6 et d'un segment de droite vertical de hauteur I_C placé à l'origine (courant de Josephson). En fait le comportement obtenu est en général plus complexe. Nous allons discuter un cas particulier en guise d'illustration.

Nous nous plaçons dans le cas d'une jonction alimentée par un générateur idéal de courant continu. L'intensité totale qui la traverse comporte trois composantes:

- le courant tunnel de quasiparticules
- le courant de Josephson
- le courant de charge du condensateur que la jonction constitue

Le circuit électrique équivalent est représenté Fig. I-11-a. Nous allons d'autre part supposer pour simplifier que le courant de quasiparticules est ohmique (ce qui est presque vrai près de T_C) et est caractérisé par une conductance constante G . Mc Cumber [I-15] a défini le paramètre sans dimension suivant:

* Dans la limite des champs forts, il faut également tenir compte de la dépendance de E_j qui décroît et tend vers zéro quand H tend vers H_{c2} (effet de la diminution du paramètre d'ordre supraconducteur).

$$\beta_c = \frac{2eI_c C}{\pi G^2}$$

La Fig. I-11-b montre quelques courbes calculées pour différentes valeurs de β_c . Dans les cas réels G n'est pas constant et l'on retrouve une caractéristique similaire à celle présentée Fig. 6-a lorsque β_c tend vers l'infini. Le comportement général reste cependant le même. En particulier, on observe que si le paramètre de Mc Cumber est petit, le courant de quasiparticules et une composante continue du supercourant peuvent coexister, alors que si β_c est très grand, ces deux contributions ne sont présentes que de manière exclusive.

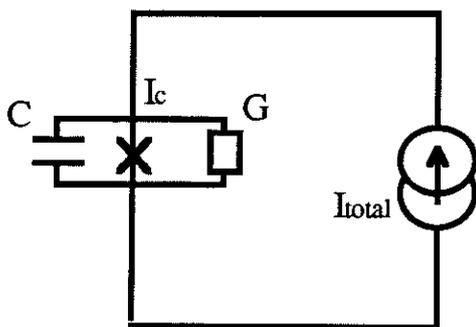


figure I-11-a

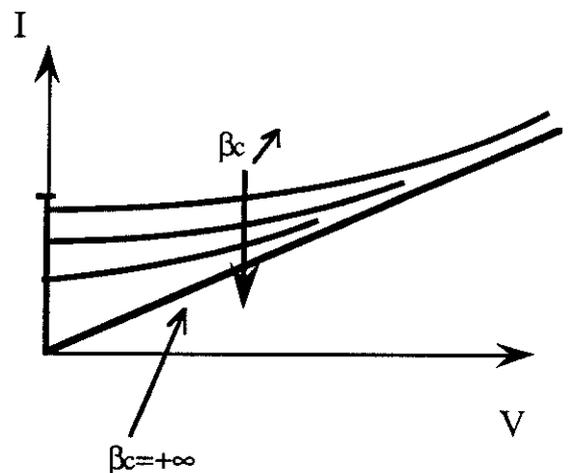


figure I-11-b

Figure I-11: circuit électrique équivalent à une jonction Josephson alimentée par une source de courant idéale (-a), et évolution de la caractéristique I-V de ce système en fonction du paramètre de Mc Cumber (voir texte).

Supposons que nous enregistrons une caractéristique $I(V)$ en augmentant le courant à partir de zéro. Le point de fonctionnement de la jonction suit d'abord le segment de droite vertical, puis rejoint une des courbes de la Fig. I-11b lorsque le courant critique est dépassé. Le chemin suivi lors de ce changement de régime dépend des caractéristiques réelles du générateur utilisé. De plus il sera en général différent selon que l'enregistrement est effectuée en augmentant le courant ou en le diminuant. Il existe ainsi un intervalle de tension dans lequel le comportement de la jonction est hystérétique.

d) Jonctions faibles:

Tout ce qui a été dit plus haut concerne les jonctions **tunnel**, c'est à dire celles comportant une couche isolante. Mais celles-ci ne constituent en fait qu'une catégorie de ce que l'on appelle plus généralement les jonctions **faibles**. Cette famille comporte entre autres les jonctions S-M-S, les jonctions S-S'-S où S' est un supraconducteur "plus faible" que S et les contacts ponctuels entre deux supraconducteurs. Le comportement de ces systèmes est moins bien compris que celui des jonctions tunnel, et est très spécifique des cas étudiés.

Les structures S-M-S représentent cependant un cas simple, qui présente à la fois des analogies et des différences avec les jonctions S-I-S [I-16].

Le point commun principal est l'existence dans ces structures d'un supercourant qui se comporte qualitativement comme dans les jonctions tunnel (en particulier la relation (3) est vérifiée près de T_c), avec le trait particulier suivant: du fait du plus fort effet de proximité (supraconductivité induite) dans les métaux que dans les isolants, l'épaisseur de la couche métallique peut être très élevée (jusqu'à plusieurs milliers d'Angströms).

Une différence importante réside dans le transfert de charge dans l'état résistif (lorsque le courant total est supérieur au courant critique): le transfert d'électrons célibataires fait appel à des mécanismes différents et ne donne pas lieu à la décroissance exponentielle de l'équation (2) quand T tend vers zéro. Il produit en fait une résistance ohmique essentiellement indépendante de la température. Compte tenu de la composante continue éventuelle du supercourant, la résistance globale de la jonction est en général inférieure à la résistance intrinsèque de la couche métallique, même à basse température.

On peut remarquer de manière simple que la couche métallique apparaît comme une barrière tunnel aux "électrons superfluides" (paires de Cooper) puisqu'ils n'y sont pas stables, alors que tel n'est pas le cas pour les "électrons normaux" (quasiparticules) des supraconducteurs qui peuvent s'y propager librement.

Le transfert d'électrons célibataires met en jeu deux processus. Grossièrement, à température élevée, on peut avoir un transfert direct des quasiparticules d'un supraconducteur à l'autre via les niveaux d'énergie du métal normal situés au dessus des gap supraconducteurs. D'autre part il existe un courant d'électrons normaux mettant en jeu le mécanisme d'Andreev [I-17]: un électron de vecteur d'onde k du métal normal peut traverser l'interface M-S en entraînant avec lui un électron $-k$ pour former une paire de Cooper dans le supraconducteur (avec émission d'un trou $-k$ dans le métal). Ce mécanisme (et son inverse) existe à toute température et permet le transfert d'électrons célibataires même en l'absence de quasiparticules dans les supraconducteurs, d'où l'absence de divergence de la résistance de la jonction lorsque T tend vers zéro.

REFERENCES

- [I-1] H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), **14**, 113, 818 (1911)
- [I-2] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Naturwiss., **21**, 787 (1933)
- [I-3] F. London et H. London, Proc. Roy. Soc. (Londres), **A149**, 72 (1935)
- [I-4] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz., **20**, 1064 (1950)
- [I-5] *The Feynman Lectures on Physics*, Feynman, Leighton et Sands, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts (1963)
- [I-6] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957)
- [I-7] N. N. Bogoliubov, Nuovo Cimento, **7**, 794 (1958)
- [I-8] J. G. Valatin, Nuovo Cimento, **7**, 843 (1958)
- [I-9] *Tunneling Phenomena in Solids*, Plenum Press, New-york (1969)
- [I-10] L. Solymar, *Superconducting tunneling and Applications*, Chapman and Hall Ltd, London (1972)
- [I-11] *Physics and Applications of the Josephson effect*, A. Barone et G. Paternò Wiley interscience (1982)
- [I-12] B. D. Josephson, Phys. Rev. Letters, **1**, 251 (1962)
- [I-13] B. D. Josephson, Advan. Phys., **14**, 419 (1965)
- [I-14] V. Ambegaokar et A. Baratoff, Phys. Rev. Letters, **10**, 486 (1963)
- [I-15] D. E. McCumber, J. Appl. Phys., **39**, 3113 (1968)

[I-16] J. Clarke, Phys. Rev., **B4**, 2963 (1971)

[I-17] A. F. Andreev, Sov. Phys. JETP, **19**, 1228 (1964)

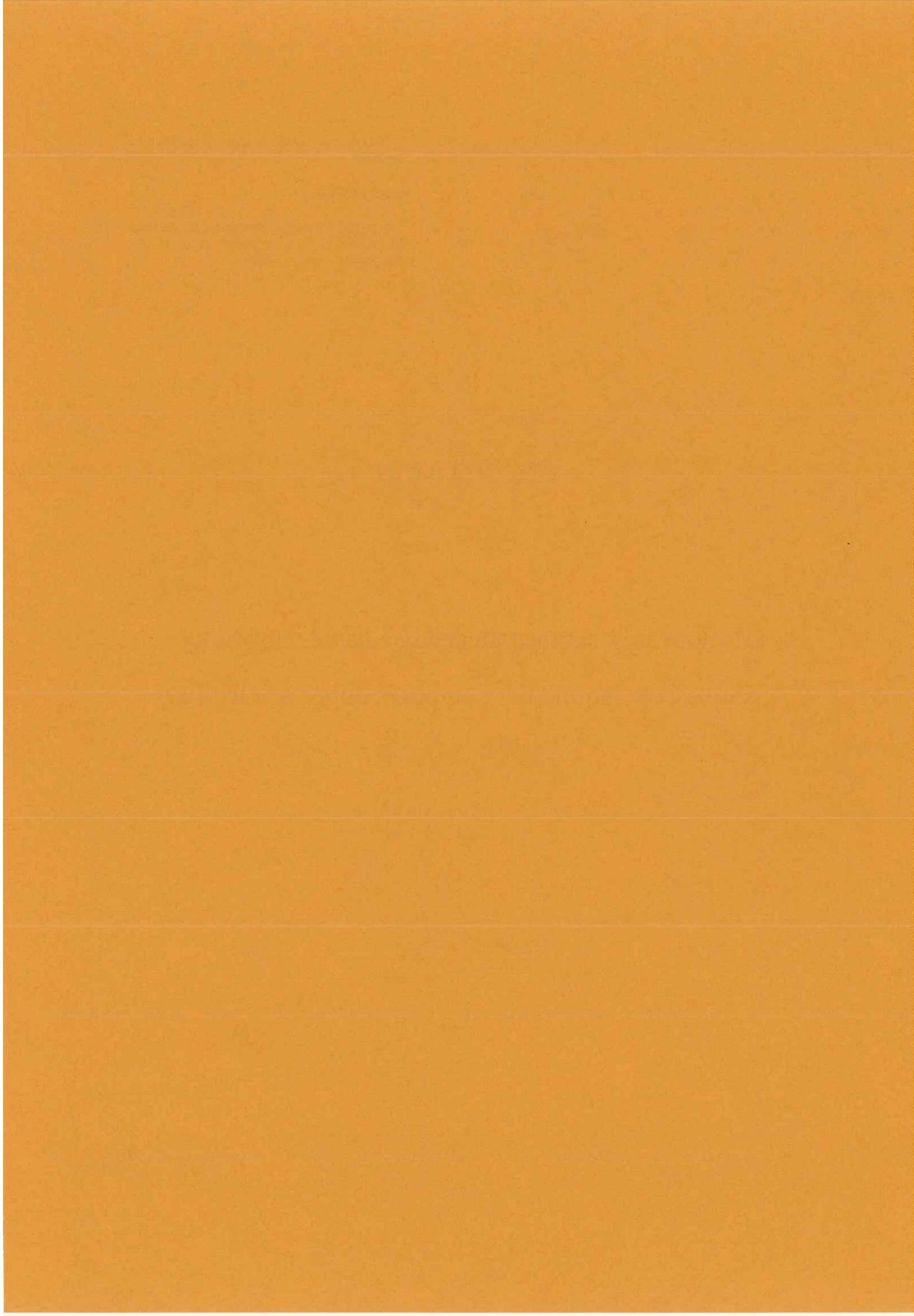
" Dire que je pourrais être agriculteur en Ardèche . . ." (A. D.)

(pâle) pastiche de:

" Je pense, bien sincèrement, que j'aurais été aussi heureux comme notaire de campagne" (Louis Néel)

CHAPITRE II

Les nouveaux supraconducteurs à haute température critique et la famille des composés dopés en électrons



Depuis la découverte de la supraconductivité dans $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ en janvier 1986 [II-1], un engouement et une activité exceptionnels se sont développés dans la communauté des physiciens et des chimistes de l'état solide. On a estimé à dix mille le nombre de publications scientifiques parues sur le sujet au cours des deux premières années qui ont suivi la découverte de Bednortz et Müller. Il est par conséquent hors de notre propos de donner une vue complète de l'ensemble des études tant expérimentales que théoriques qui ont été menées. On peut pour cela se reporter à la série *Studies of high temperature Superconductors* éditée par A. Narlikar [II-2]. Nous nous contenterons de rappeler quelques généralités sur les SHTc dans leur ensemble, puis nous décrirons plus en détails la famille dite des composés "dopés en électrons".

I) Les nouveaux oxydes supraconducteurs:

a) Composés et structures cristallographiques:

Depuis 1986, un nombre important de nouveaux composés supraconducteurs a été mis en évidence. Mis à part un cas particulier ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$) tous présentent le même type de structure cristallographique: il s'agit de cuprates lamellaires constitués de "feuillettes" de couches CuO_2 adjacentes (réseaux plans-carrés ou rectangulaires), séparés par des "blocs" comprenant des cations métalliques (métaux alcalino-terreux, terres rares et quelques métaux de transition) et des anions oxygène ou halogène. On peut classer ces composés selon le nombre de plans CuO_2 premiers voisins dans les feuillettes, et la nature des blocs séparateurs [II-3]. Le tableau II-1 présente une sélection restreinte de composés et la Fig.II-1 illustre le type de structure cristallographique rencontré.

structure de base	substitutions	Tc (K)	remarques
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	Ca ou Sr	20-40	la céramique étudiée par Bednorz et Müller était composée de Ba, La, Cu et O
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y-z}\text{F}_z$	Pr, Sm ou Eu Th	10-25	cette série ne contient que des supraconducteurs de type N
$\text{La}_{1.8-x}\text{SmSr}_{0.2}\text{CuO}_4$	Eu, Gd, Tb ou Dy	20	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	La, Nd, Sm, Eu Gd, Dy, Ho, Er Tm, Yb ou Lu Cu_4O_8 ou Cu_7O_{15}	80-93	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	CaCu_2O_8 ou $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	0-110	
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	CaCu_2O_8 ou $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	80-125	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ a la plus haute température de transition connue
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	CaCu_2O_7 $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ $\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	0-122	
$\text{Pb}_2\text{Sr}_{2+x}\text{Pr}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_8$	Nd, Sm, Eu, Gd Tb, Dy, Ho, Er ou Tm	70-85	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Sm}_{2-2x}\text{Ce}_{2x}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	Eu ou Gd	20-25	
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$		60	

Tableau II-1: quelques exemples de cuprates supraconducteurs à haute température critique

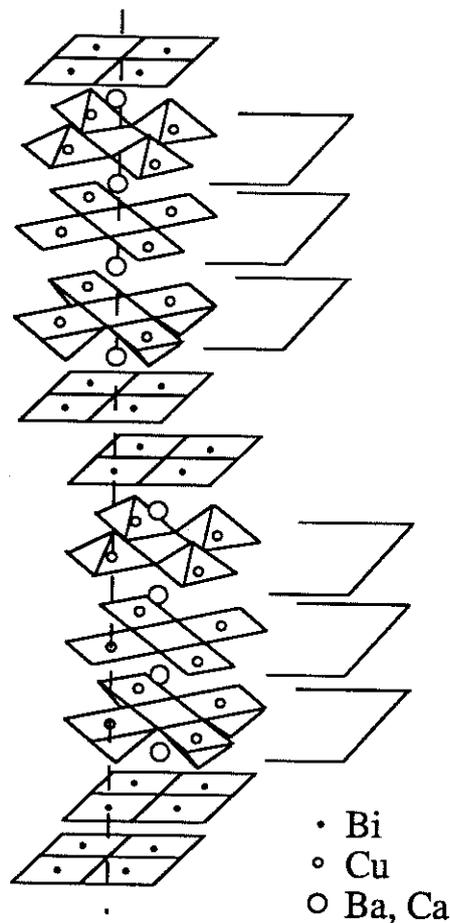


Figure II-1: maille élémentaire du composé $(\text{BiO})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Les feuillettes de plans de CuO_2 sont soulignés (triplets de plans adjacents).

b) Propriétés physiques générales:

Les propriétés physiques des SHTc sont très sensibles à leur composition chimique. En général les composés stoechiométriques sont isolants, et les caractères métallique et supraconducteur ne sont obtenus que si des substitutions cationiques adéquates sont effectuées, et les concentrations anioniques ajustées (par des recuits en atmosphère oxydante par exemple). Il est généralement admis qu'alors la conductivité métallique et la supraconductivité sont confinées dans les feuillettes CuO_2 dont la concentration en porteurs de charge a ainsi été optimisée. Exception faite du cas de la famille de Nd_2CuO_4 présentée en détails dans le paragraphe suivant, les modifications de composition conduisent à un dopage de type P des plans d'oxyde de cuivre. L'apport de trous positifs fait passer de la situation d'isolant de Mott antiferromagnétique à celle de métal

supraconducteur non magnétique (avec toutefois possibilité d'un ordre magnétique dans les "blocs séparateurs").

Nous n'allons pas aborder ici les propriétés de l'état normal, renvoyant le lecteur aux références [II-2], [II-4], [II-7] et à celles incluses. Nous allons par contre souligner quelques traits particuliers des propriétés supraconductrices.

Plus de cinq ans après la découverte initiale, et en dépit de la profusion de modèles proposés, il n'existe pas de théorie définitive de la supraconductivité dans les SHTc ([II-5], [II-6] et [II-7]). Il semble cependant que le comportement général soit "de type BCS" (sans pour autant préjuger du mécanisme microscopique qui en est à l'origine). Ainsi nous admettrons dans la suite de ce mémoire l'existence d'un gap de l'ordre de $k_B T_C$ dans le spectre des excitations élémentaires. Les SHTc se singularisent alors essentiellement par:

- leur grande anisotropie
- les valeurs inhabituelles prises par les principales grandeurs caractéristiques. Outre les valeurs élevées des températures critiques (jusqu'à 125 K, voir le tableau II-1), on observe en général un caractère "type II" très prononcé, impliquant des longueurs de cohérence ξ très faibles (quelques Angströms selon l'axe c perpendiculaire aux feuillets) et des champs critiques $H_{C2}(0)$ très élevés (vraisemblablement au moins plusieurs dizaines de Teslas en champ parallèle aux feuillets).

Deutscher [II-8] a souligné que la faiblesse de la longueur de cohérence peut avoir des conséquences importantes à l'échelle macroscopique. Nous discuterons plus en détail certains aspects de ces effets dans les chapitres à venir. Remarquons pour le moment que la supraconductivité étant affectée par des inhomogénéités de dimensions égales ou supérieures à ξ , les défauts cristallographiques et les joints de grains des échantillons polycristallins peuvent être le siège d'une réduction du paramètre d'ordre supraconducteur. Outre l'influence que ceci peut avoir sur le piégeage des vortex dans l'état mixte, la présence de "jonctions" analogues aux structures décrites dans le chapitre précédent est favorisée, facteurs déterminants pour les propriétés de transport sous champ magnétique.

II) Les composés "dopés en électrons":

C'est en janvier 1989 qu'a été annoncée la découverte d'une nouvelle famille de supraconducteurs dans lesquels les porteurs de charge sont des électrons et non des

trous, comme c'était le cas avec les autres SHTc alors connus [II-9]. Il s'agissait de trois composés de formule générique $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ où Ln pouvait être Pr, Nd ou Sm. Dans les mois qui suivirent, quatre autres composés vinrent enrichir la famille: $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ avec Ln = Pr, Nd ou Sm. Au cours de la même année les premières couches minces et les premiers monocristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ furent obtenus, ainsi que les variantes fluorées $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$.

Nous allons présenter quelques caractéristiques importantes de ces composés.

a) Structure cristalline:

Tous ont la structure quadratique de Nd_2CuO_4 , dite structure T'. La maille élémentaire correspondante est représentée en Fig.II-2, ainsi que celle voisine du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (structure T). Dans ces exemples les "feuillets" sont constitués d'un seul plan CuO_2 isolé. Mais alors que dans la structure T les ions cuivre possèdent des oxygènes seconds voisins alignés avec eux le long de l'axe c (oxygènes "apicaux"), dans la structure T' ils ont une coordination purement plan-carrée. Cette particularité n'est observée que dans cette famille* et semble à l'origine de la possibilité de dopage en électrons.

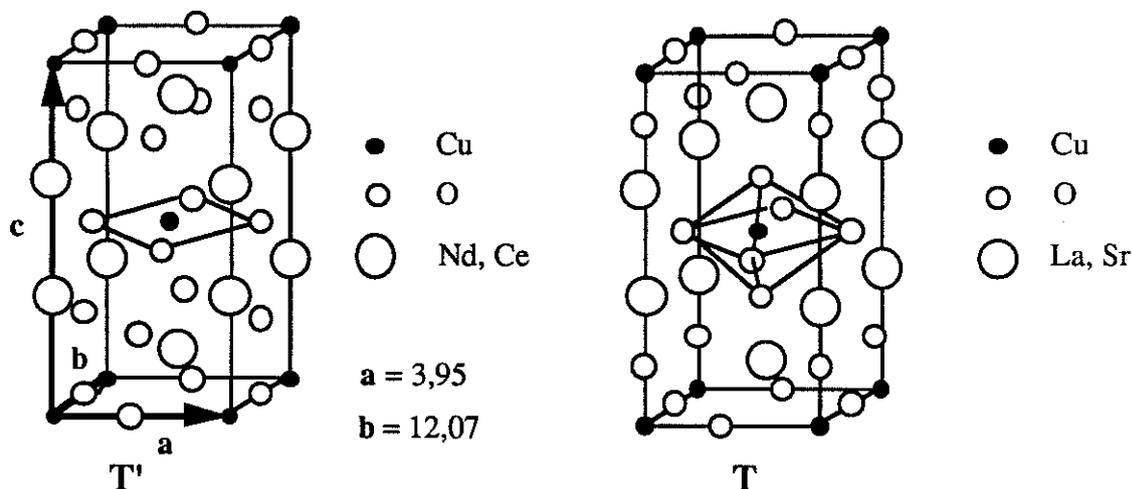


Figure II-2: mailles élémentaires des composés $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (structure T') et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ (structure T)

* Dans les composés dopés P où les "feuillets" sont constitués de plus de deux plans CuO_2 adjacents, il est clair que les cuivres des plans internes ont également une coordination plan-carrée, mais ceux des deux plans externes des feuillets ont un oxygène apical (Fig.II-1).

b) Propriétés physiques:

Du fait de leurs températures critiques modestes (toutes inférieures à 30 K) les composés "dopés en électrons" ne présentent guère d'intérêt du point de vue des applications. Par conséquent leurs propriétés macroscopiques (en particulier dynamique du réseau de vortex et courants critiques) ont été peu étudiées en comparaison des autres SHTc. Leur intérêt est d'origine plus fondamentale et est relié à la nature de leurs porteurs de charge: existe-t-il une "symétrie électron/trou" pour les propriétés physiques des SHTc? La supraconductivité des composés dopés en électrons est elle de même nature que celle des composés dopés en trous? Aussi la nature du dopage et son effet sur les propriétés électroniques ont ils été les principaux sujets d'étude. Il existe encore peu de données expérimentales précises sur les propriétés supraconductrices, en particulier parce que des monocristaux de bonne qualité commencent seulement à apparaître et à être étudiés.

b-1) Nature du dopage:

Dans leur article original, Tokura et al. ont annoncé la découverte de nouveaux supraconducteurs à **porteurs de charge électroniques** en se basant sur les points suivants:

- i) la supraconductivité n'est observée que si une fraction suffisante des ions de terre rare (Nd^{3+} par exemple) est remplacée par des ions cérium (dont la charge est vraisemblablement proche de +4)
- ii) un déficit d'ions oxygène est également nécessaire (obtenu par traitement thermique en atmosphère réductrice)
- iii) les résistances de Hall mesurées sont négatives*

Un simple décompte des **charges électriques** montre qu'il résulte de i) et ii) une augmentation du **nombre d'électrons** sur les ions restants (Nd, Cu ou O). Il est naturel de penser que ces électrons supplémentaires sont essentiellement transférés aux plans CuO_2 et y assurent les propriétés de transport.

* Nous verrons plus loin que pour des taux de dopage trop importants, **la supraconductivité** disparaît et la résistance de Hall devient positive

La nature des porteurs de charge mis en jeu dans la supraconductivité a pourtant prêté à polémique. Ainsi une étude spectroscopique [II-10] a-t-elle révélé dans des échantillons dopés la présence de trous localisés sur les ions oxygène, et une absence d'ions Cu^+ . D'autre part, des résistances de Hall positives et dépendant anormalement de la température ont été observées dans des monocristaux supraconducteurs** [II-11], et expliquées en terme de modèle à deux bandes où coexistent des électrons qui contribuent de façon majoritaire à la conductivité électrique, et des trous qui déterminent le comportement de R_H . Les auteurs ont suggéré que ce sont ces trous et non les électrons qui sont à l'origine de la supraconductivité.

Il semble cependant que la situation se clarifie et donne raison aux "découvreurs" des composés. Ainsi des calculs de structure électronique [II-12] ont prévu un remplissage incomplet des orbitales p des oxygènes des plans CuO_2 (présence de trous), et une répartition des électrons de dopage dans des états issus de l'hybridation des orbitales $d(x^2-y^2)$ des cuivres et p des oxygènes, avec un caractère d prononcé. Ces prédictions sont en accord avec les nombreuses études spectroscopiques effectuées depuis, qui, outre la confirmation de la présence de trous sur les oxygènes, ont pu mettre en évidence les ions Cu^+ [II-13]. D'autre part, Hagen et al. [II-14] ont mesuré l'effet Hall de monocristaux supraconducteur de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ et ont obtenu des valeurs négatives en accord avec l'ensemble des résultats obtenus auparavant sur échantillons polycristallins, montrant que la contribution positive et fortement dépendante en température décrite dans [II-11] n'est pas nécessaire à l'obtention de la supraconductivité. Elle pourrait être due à des portions de l'échantillon non supraconductrices parce qu'ayant une concentration de cérium trop importante (voir la Fig.II-3) [II-15].

Des incertitudes subsistent cependant concernant l'aspect chimique du dopage. En particulier, les écarts à la stoechiométrie en oxygène sont très faibles (correspondant à des valeurs de "y" inférieures à 0.1) et très difficiles à mesurer avec précision. Ainsi selon certains auteurs [II-16] il existerait un excès d'oxygène même dans les échantillons réduits, correspondant à la présence d'ions O^{2-} apicaux interstitiels (sans pour autant remettre en cause le caractère électronique du dopage, essentiellement dû à la présence du cérium ou du thorium)*. De plus, se basant sur des mesures de diffraction

** Nous entendons par là des échantillons devenant supraconducteurs à basse température. Les mesures citées ont été effectuées dans l'état normal.

* Si elle se vérifiait, cette hypothèse permettrait d'expliquer une constatation étonnante: la substitution cationique seule ne suffit pas à l'obtention de la supraconductivité, alors qu'elle apporte l'essentiel des électrons de dopage. Il se pourrait que ces derniers soient confinés dans les "blocs séparateurs", du fait de l'augmentation du potentiel électrostatique engendrée au niveau des plans CuO_2 par les ions O^{2-} interstitiels, et que le transfert de charge n'intervienne qu'après élimination au moins partielle de l'excès d'oxygène.

neutronique, Lightfoot et al. [II-17] ont remis en cause la solution solide $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et prétendu avoir mis en évidence un composé défini de composition $\text{Nd}_{1.835}\text{Ce}_{0.165}\text{CuO}_4$ qui serait la phase supraconductrice.

b-2) Diagramme de phase et propriétés physiques générales:

Nous reproduisons en Fig.II-3 le diagramme de phase (T, x) généralement admis pour $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, qui permet d'illustrer les points suivants:

- de manière analogue aux composés dopés en trous, la substitution cationique "arbitre" la compétition entre l'antiferromagnétisme et la supraconductivité

- le domaine d'existence de l'état supraconducteur est très restreint et sa disparition aux forts taux de dopage semble coïncider avec un changement de signe de l'effet Hall

Les sept composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ dans lesquels la supraconductivité a été observée présentent un comportement analogue. En particulier, la valeur optimale de "x" (celle pour laquelle T_c et le pourcentage d'effet Meissner sont maximums) ne dépend pas du dopant (cérium ou thorium) et est proche de $x = 0.15$ [II-18]. Comme nous l'avons souligné précédemment, la valeur de "y" est difficile à mesurer avec précision. Selon les auteurs de [II-18], la valeur optimale est comprise entre 0.01 et 0.03.

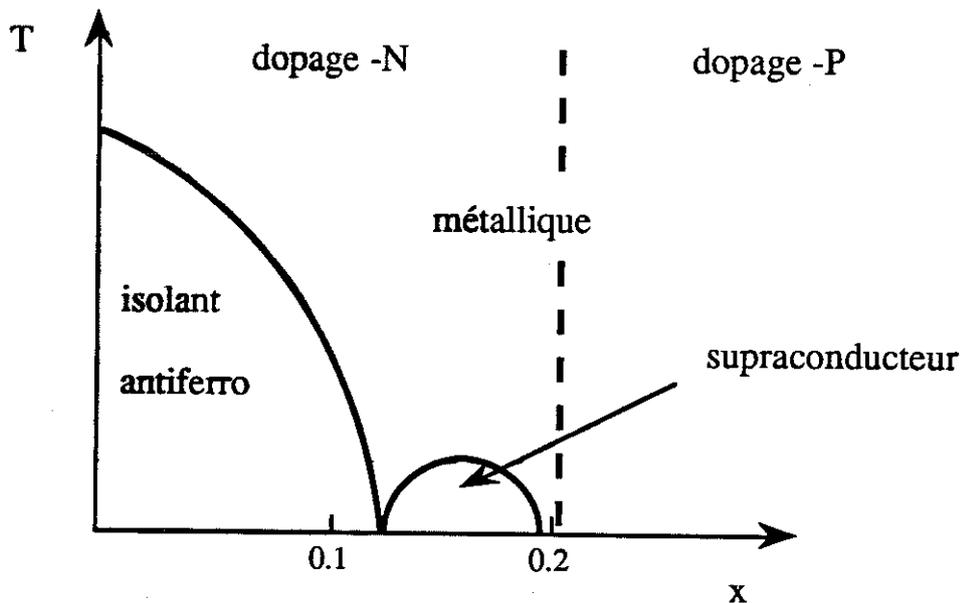


Figure II-3: diagramme de phase (T, x) de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

La Fig.II-4 illustre l'influence de la nature de Ln et M sur la supraconductivité [II-19]. On note deux faits marquants:

- la température critique (déterminée ici par mesure de résistivité sur des échantillons polycristallins) diminue et s'annule lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente
- le dopage au cérium est plus favorable que celui au thorium

Les auteurs remarquent que T_c ne semble pas directement corrélée au moment magnétique de la terre rare, mais plutôt à son rayon ionique (mettant hors de cause des effets de depairing magnétique).

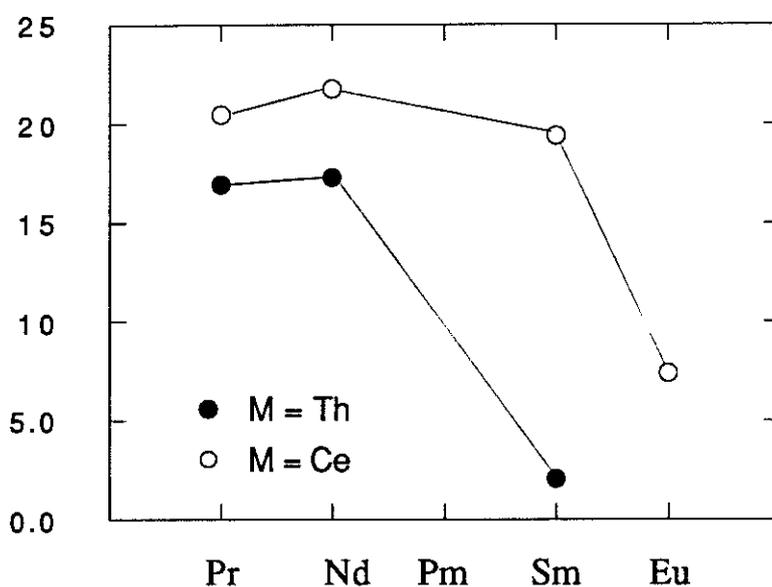


Figure II-4: températures critiques des composés $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$, d'après [II-19].

Une autre particularité de la famille réside dans le signe de l'effet de pression sur la température critique: alors que dans les autres SHTc la quantité $\frac{dT_c}{dP}$ est positive ou nulle, elle est négative dans le cas des composés dopés en électrons et semble d'autant plus élevée en valeur absolue que T_c est faible [II-19].

Notons pour finir l'existence d'un ordre antiferromagnétique de la terre rare dans $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ et $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (avec $T_N = 1,5$ K et $T_N = 6$ K respectivement) qui semblent coexister avec la supraconductivité [II-20].

b-3) Quelques ordre de grandeur:

Nous donnons dans le tableau II-2 quelques valeurs de paramètres de l'état normal et de l'état supraconducteur, et les références correspondantes. Sauf mention contraire elles concernent des monocristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, qui a été le plus étudié. La disparité des valeurs reportées dans la littérature reflète à la fois celle de la qualité des échantillons et les difficultés inhérentes aux SHTc pour la détermination de certains de leurs paramètres physiques (le cas de la mesure du gap supraconducteur est assez éloquent à ce sujet, voir par exemple [II-21]).

grandeur	valeurs	remarques	références
$\rho_{a,b}$	0.4 m Ω cm (20 K) 1 m Ω cm (300 K)	cristal de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$	[II-20]
	0.1 m Ω cm (20 K) 0.6 m Ω cm (300 K)		[II-25]
	0.4 m Ω cm (20 K) 1 m Ω cm (300 K)		[II-11]
	1 m Ω cm (20 K) 3 m Ω cm (300 K)		[II-27]
ρ_c	550 m Ω cm (20 K) 1400 m Ω cm (300 K)	estimations	[II-27]
$H_{c1}^c(0)$	1.3 kOe	à 5 K	[II-26]
$H_{c1}^{a,b}(0)$	25 Oe	à 5 K	[II-26]

Tableau II-2: valeurs de quelques paramètres physiques, déterminés sur des monocristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ supraconducteurs, sauf mention contraire.

grandeur	valeurs	remarques	référence
$H_{c2}^c(0)$	52.3 kOe	cristal de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$	[II-20]
	66.9 kOe		[II-25]
$H_{c2}^{a,b}(0)$	282 kOe	cristal de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$	[II-20]
	1370 kOe		[II-25]
$\xi_{a,b}$	79 Å	cristal de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$	[II-20]
	70.5 Å		[II-25]
ξ_c	14.7 Å	cristal de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$	[II-20]
	3.4 Å		[II-25]
$\sqrt{\lambda_{a,b}\lambda_c}$	2430 Å	polycristal	[II-22]
$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	5.5±1.2	polycristal	[II-23]
	3.9±0.4	polycristal	[II-24]

Tableau II-2 (suite)

REFERENCES

- [II-1] J. G. Bednorz et K. A. Müller, *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986)
- [II-2] *Studies of high temperature Superconducteurs*, Nova Science Publishers, New York (6 volumes édités à de jour)
- [II-3] Y. Tokura et T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2388 (1990)
- [II-4] B. Battlog, *Proc. of the 19th Int. Conf. on Low Temperature Physics*, *Physica*, **B169**, 7 (1991)
- [II-5] M. Cyrot, *Proceedings of the Int. Conf. on Magnetism (Paris, july 1988)*, *Journal de Physique*, Colloque C8, 2215 (1988)
- [II-6] *Proc. of the Adriatico Research Conf. and Workshop: Towards the theoretical understanding of high Tc superconductors*, *Int. J. of Mod. Phys.*, **2** (5) (1988)
- [II-7] V. J. Emery, *Proc. of the 19th Int. Conf. on Low Temperature Physics*, *Physica*, **B169**, 17 (1991)
- [II-8] G. Deutscher, *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity*, Springer Series in Solid-State Sciences, vol.90, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [II-9] Y. Tokura, H. Takagi et S. Uchida, *Nature*, **337**, 345 (1989)
- [II-10] N. Nücker, P. Adelman, M. Alexander, H. Romberg, S. Nakai, J. Fink, H. Rietschel, G. Roth, H. Schmidt et H. Spille, *Z. Phys.*, **B75**, 421 (1989)
- [II-11] Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon et E. Wang, *Phys. Rev.*, **B43**, 3020 (1991)

- [II-12] R. Gupta et M. Gupta, *Physica*, **C160**, 129 (1989)
- [II-13] Y. Hwu, M. Marsi, A. Terrasi, D. Rioux, Y. Chang, J. T. McKinley, M. Onellion, G. Margaritondo, M. Capozzi, C. Quaresima, A. Campo, C. Ottaviani, P. Perfetti, N. G. Stoffel et E. Wang, *Phys. Rev.*, **B43**, 3678 (1991)
- [II-14] S. J. Hagen, J. L. Peng, Z. Y. Li et R. L. Greene, *Phys. Rev.*, **B43**, 13606, (1991)
- [II-15] N. A. Fortune, K. Murata, Y. Yokoyama, M. Ishibashi et Y. Nishihara, *C178*, 437 (1991)
- [II-16] E. Moran, A. I. Nazzal, T. C. Huang et J. B. Torrance, *Physica*, **C160**, 30, (1989)
- [II-17] P. Lightfoot, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. G. Hinks, S. Pei, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Y. Zheng et J. D. Jorgensen, *Physica*, **C168**, 627 (1990)
- [II-18] N. Y. Ayoub, J. T. Markert, E. A. Early, C. L. Seaman, L. M. Paulius et M. B. Maple, *Physica*, **C165**, 469 (1990)
- [II-19] J. T. Markert, J. Beille, J. J. Neumeier, E. A. Early, C. L. Seaman, T. Moran et M. B. Maple, *Phys. Rev. Letters*, **64**, 80 (1990)
- [II-20] Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert et M. B. Maple, *Phys. Rev. Letters*, **64**, 599 (1990)
- [II-21] M. Tinkham, *Solid State Physics*, série éditée par H. Ehrenreich et D. Turnbull, vol. **42**, Academic Press. Inc, San Diego California (1990)
- [II-22] M. Klauda, J. P. Ströbel, M. Lippert, G. Saemann-Ischenko, W. Gerhäuser et H. W. Neumüller, *Physica*, **C165**, 251 (1990)

- [II-23] I. Takeuchi, J. S. Tsai, T. Manako et Y. Kubo, *Phys. Rev.*, **B40**, 9286 (1989)

- [II-24] Q. Huang, J. F. Zasadzinski, N. Tralshawala, K. E. Gray, D. G. Hinks, J. L. Peng et R. L. Greene, *Nature*, **347**, 369 (1990)

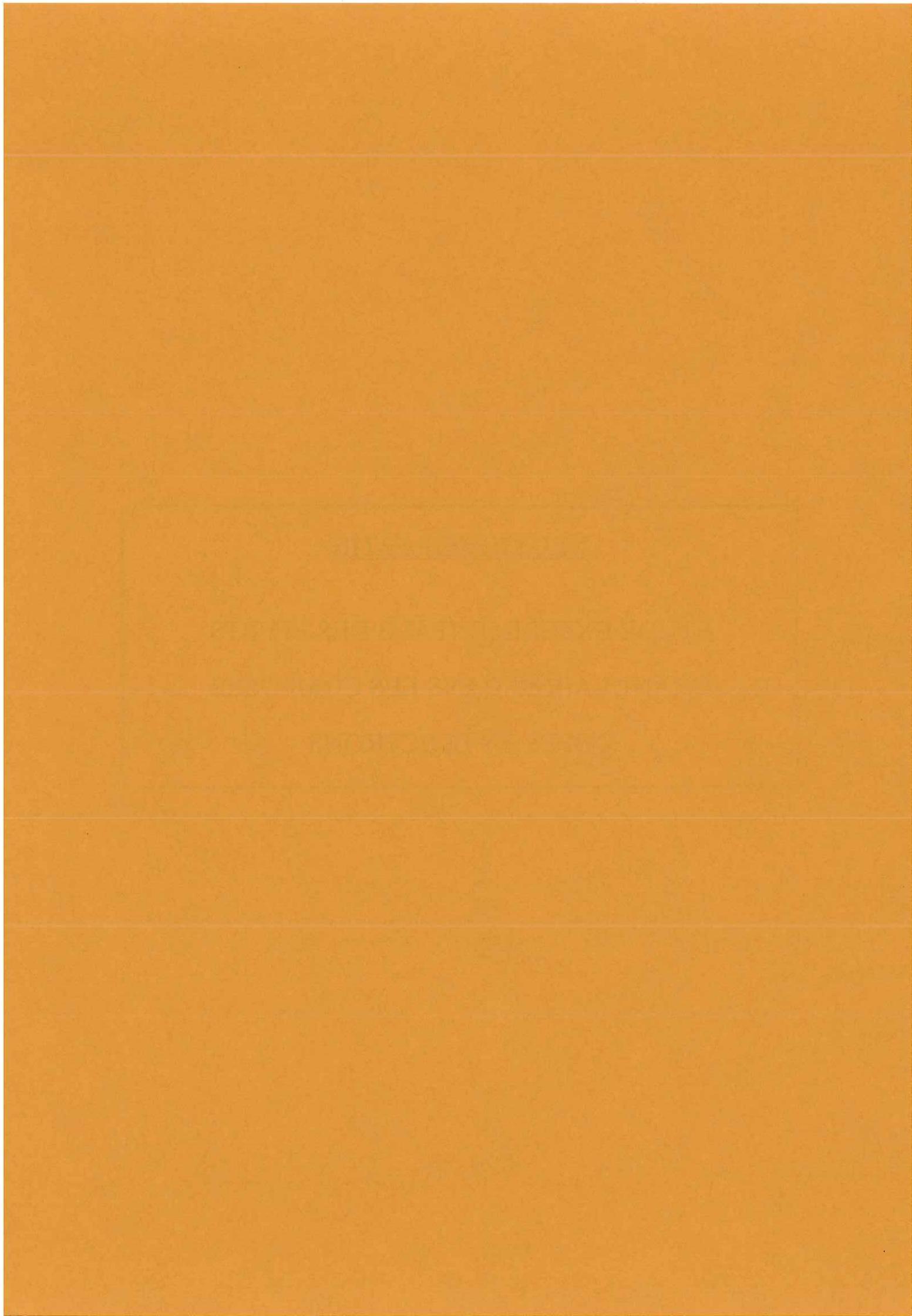
- [II-25] Y. Hidaka et M. Suzuki, *Nature*, **338**, 635 (1989)

- [II-26] G. Balakrishnan, C. K. Subramaniam, D. McK. Paul, S. Pinol et R. Vijayaraghavan, *Physica*, **C177**, 310 (1991)

- [II-27] M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Pinol, T. Grenet et J. Beille, *Physica*, **C180**, 313 (1991)

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS
GRANULAIRES DANS LES COMPOSES
DOPES EN ELECTRONS



Cette partie est consacrée à la présentation et à l'interprétation qualitative d'effets granulaires originaux observés dans des échantillons polycristallins des composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$.

Dans un premier temps (chapitre III), nous précisons la notion "d'effet granulaire", nous relatons les études et principaux concepts développés dans le cas des supraconducteurs conventionnels (c'est à dire "non SHTc") et nous donnons un bref aperçu des études récentes concernant les SHTc. Dans le chapitre IV nous présentons les résultats d'une étude des propriétés de transport sous champ magnétique d'échantillons frittés des composés "dopés en électrons". Nous mettons ainsi en évidence une transition résistive inhabituelle "en double pic", dont la compréhension nous permet de préciser la nature et le rôle des ingrédients physiques importants dans ces systèmes. Nous pouvons alors extraire des grandeurs physiques intrinsèques, "débarassées" des contributions extrinsèques liées au caractère granulaire. A titre d'exemple, nous déterminons le champ critique moyen des grains à partir des courbes de magnétorésistance. De même nous discutons dans le Chapitre V le problème de l'influence de la terre rare sur la température critique.

" Les Anglais sont comme les autres,
mais un peu moins"
(Weisskopf)

CHAPITRE III

Quelques généralités sur les effets granulaires
dans les supraconducteurs

I) Définition générale des effets granulaires:

Les effets granulaires dans les supraconducteurs polycristallins constituent un volet du problème plus général de la supraconductivité en milieu inhomogène. Pour discuter les types de comportement rencontrés, il est utile de comparer la longueur caractéristique des inhomogénéités à la longueur de cohérence supraconductrice.

Considérons tout d'abord l'exemple d'un échantillon monocristallin ne présentant aucun "défaut", c'est à dire aucun centre de diffusion pour les électrons normaux. Dans ce cas, le libre parcours moyen l est grand devant la longueur de cohérence supraconductrice intrinsèque ξ_0 (définie par Pippard, et de l'ordre de $\frac{\hbar v_F}{\Delta}$), et l'on parle de "limite propre". Si au contraire, du fait de la présence de nombreuses imperfections cristallines ou impuretés, on a $l \ll \xi_0$, on se trouve dans la limite "sale" et les grandeurs caractéristiques ξ et λ sont "renormalisées**".

Considérons maintenant un échantillon polycristallin composé d'un empilement compact de grains de taille moyenne "d". Si l'inégalité $d \ll \xi_0$ est vérifiée alors la situation est équivalente à celle d'un supraconducteur homogène de type "sale". Si par contre on a: $d \gg \xi_0$, le paramètre d'ordre supraconducteur peut varier de façon importante sur des distances inférieures à la taille des grains, et des effets de granularité peuvent apparaître. En particulier la supraconductivité peut être affaiblie au niveau des joints de grain et $|\psi|$ y présenter des minima plus ou moins marqués. On est alors en présence d'îlots supraconducteurs (grains) plus ou moins faiblement couplés (via les joints de grains). Les propriétés macroscopiques d'un tel système peuvent être radicalement différentes des caractéristiques intrinsèques du composé concerné, puisqu'elles résultent des comportements combinés des grains et des zones de couplage intergrains**. Nous entendons par effets granulaires ces "écarts" de comportement .

* Gorkov a montré que pour T proche de T_c , on a, dans la limite propre: $\xi = 0,74 \xi_0 / (1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}$ et $\lambda = 0,707 \lambda_L(0) / (1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}$; et dans la limite sale: $\xi = 0,85 (l \xi_0)^{1/2} / (1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}$ et $\lambda = 0,615 \lambda_L(0) (\xi_0 l)^{1/2} / (1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}$ [III-1]. Remarquons que le rapport $\frac{\lambda}{\xi}$ est augmenté et que l'on peut passer d'un supraconducteur de type I à un supraconducteur de type II par simple augmentation du taux d'impuretés.

II) Cas des supraconducteurs conventionnels:

Nous nous proposons ici d'illustrer quelques aspects des études et outils conceptuels qui ont été mis à contribution pour la compréhension des supraconducteurs granulaires depuis deux décennies. Là encore il ne s'agit pas de procéder à une revue détaillée, mais plutôt, par quelques exemples, de donner un "goût général" du sujet.

a) Systèmes typiques:

Les systèmes qui se prêtent le mieux au contrôle et à l'étude des effets granulaires dans les supraconducteurs conventionnels sont certainement les films minces, du fait de la possibilité d'ajuster la microstructure des échantillons en jouant sur les conditions de dépôt. A titre d'exemple, si la **déposition** est suffisamment brève, on obtient un film discontinu formé de **clusters métalliques** plus ou moins étendus, dont on peut moduler la connectivité et, par exemple, étudier les propriétés au voisinage du seuil de percolation [III-2] (voir Fig.III-1). Dans une autre optique, Kobayashi [III-3] a préparé des films granulaires d'étain en alternant des phases de dépôt et d'oxydation pour obtenir finalement un ensemble d'îlots métalliques de petite taille séparés par des barrières isolantes (oxyde) (Fig.III-2). Le cycle dépôt partiel-oxydation est en général répété plusieurs fois. Via la durée des phases d'oxydation, il est possible de contrôler l'épaisseur des barrières isolantes et donc la qualité du couplage entre les îlots.

Notons que des systèmes granulaires tridimensionnels ont également été préparés par compactage de grains de Nb faiblement oxydés dans de la résine époxy. La pression mise en jeu lors de l'assemblage permet d'ajuster la résistance globale de l'échantillon [III-4].

** Notons que les propriétés des grains elles aussi peuvent différer des propriétés intrinsèques si des effets de géométrie interviennent (effets dus à la petite taille, au caractère fractal si l'on a des clusters de grains...).

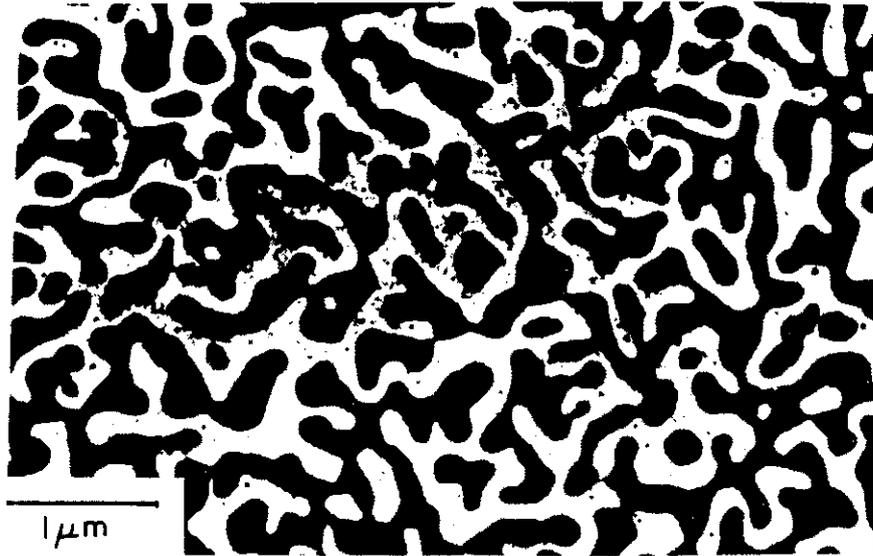


Figure III-1: film granulaire de plomb au voisinage du seuil de percolation (d'après A. Gerber)

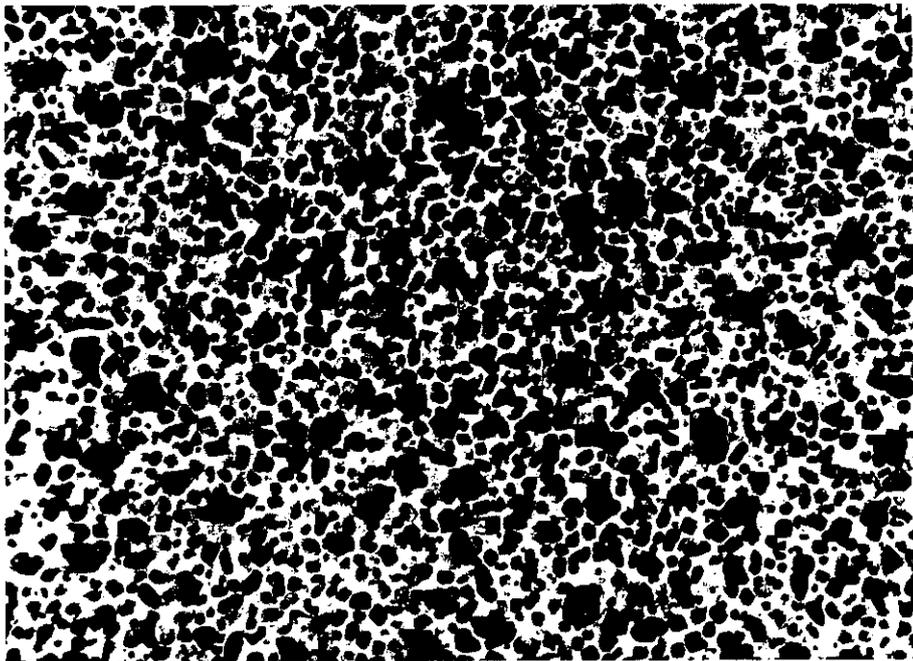


Figure III-2: film granulaire d'étain préparé par Kobayashi [III-3].
La grande dimension de la photographie correspond à 2 μm

b) Quelques notions importantes:

On peut discuter la transition supraconductrice de tels systèmes en terme d'établissement de la cohérence de phase du paramètre d'ordre. Si les grains sont supraconducteurs sans être couplés par l'effet Josephson, leurs phases sont indépendantes les unes des autres et l'on a une cohérence localisée (à l'échelle de chaque grain). Par contre l'établissement de l'effet Josephson fixe les phases des grains les unes par rapport aux autres (selon la relation (3) du premier chapitre p.12), et l'on parle de cohérence étendue dès qu'il existe un chemin de percolation qui traverse l'échantillon en n'empruntant que des grains supraconducteurs et des jonctions couplées. La résistance macroscopique de l'échantillon s'annule alors.

On peut également décrire ce processus d'une autre façon en différenciant un milieu intragranulaire et un milieu intergranulaire ayant chacun leur transition supraconductrice propre. Cette description est justifiée du fait de l'analogie de comportement qui existe entre une jonction Josephson et un supraconducteur massif (analogie que nous avons soulignée dans le premier chapitre). Nous verrons cependant qu'elle est surtout adaptée aux SHTc. En effet, dans le cas des films granulaires conventionnels (Pb, Al ou Sn), il arrive que la contribution des grains à la résistance normale soit négligeable devant celle des espaces intergrains. Ainsi la transition supraconductrice du milieu intragranulaire ne s'accompagne en général d'aucune baisse observable de la résistance globale de l'échantillon. Une telle diminution ne se produit que lorsque l'effet Josephson s'établit entre les grains. On peut donc négliger en première approximation le milieu intragranulaire, et le film est équivalent à un réseau désordonné de jonctions (Fig.III-3).

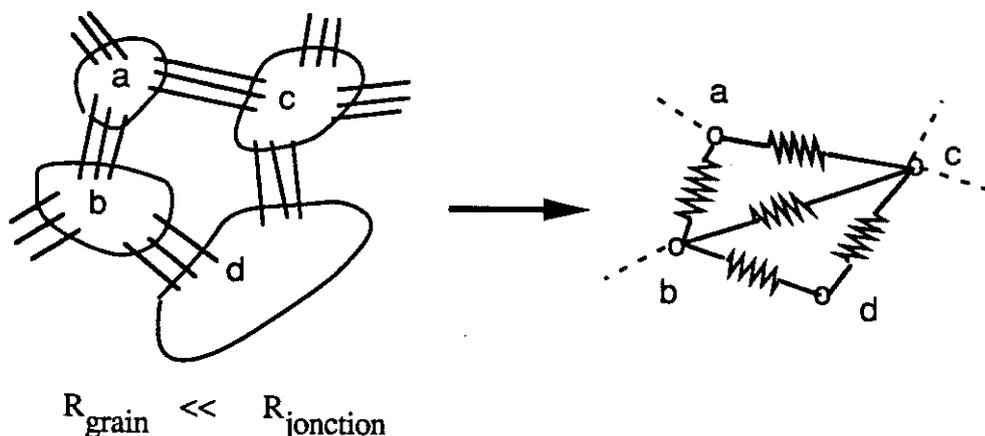


Figure III-3: représentation des systèmes granulaires par des réseaux de jonctions

Nous allons illustrer quelques uns des problèmes physiques qui ont pû être étudiés à l'aide de ces systèmes. Considérons d'abord le cas des échantillons préparés par Kobayashi (décrits dans le paragraphe précédent), constitués de petits grains métalliques enrobés dans une matrice isolante. La qualité du couplage des échantillons peut être caractérisée par la valeur de la résistance planaire R_{\square} * des films dans l'état normal. Ceux pour lesquels R_{\square} est faible présentent une transition résistive monotone avec annulation de la résistance au dessous de T_C . Dans le cas des échantillons mal couplés la résistance ne s'annule pas: au contraire, elle augmente rapidement lorsque la température est abaissée au dessous de T_C . Il existe une gamme intermédiaire de films pour lesquels on observe une transition dite "quasi-réentrante" caractérisée par un minimum dans la courbe $R(T)$. Ces situations sont illustrées Fig.III-4. Ce type d'études fait apparaître que la résistance planaire des échantillons quasi-réentrants est toujours proche d'une valeur universelle qui est de l'ordre de $\frac{\pi}{4e^2}$ (soit environ 6,5 kOhm) [III-5].

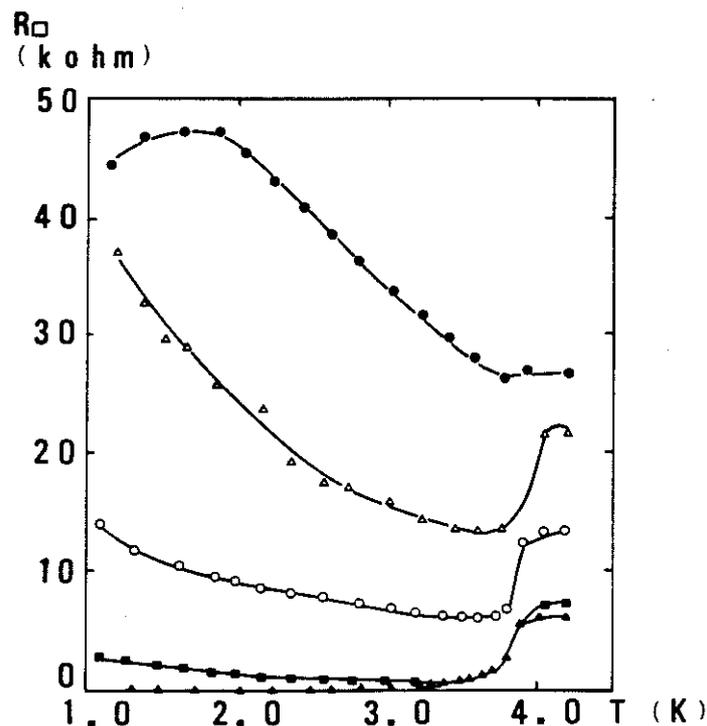


Figure III-4: courbes de résistivité de films granulaires d'étain d'après Kobayashi [III-3]

* Du fait de la difficulté de mesure ou de définition de l'épaisseur d'un film discontinu, on considère la résistance R_{\square} d'un film de forme carrée, quantité indépendante de sa taille.

Gerber [III-2] a étudié les propriétés de transport et de champ critique de films discontinus de plomb en fonction du taux de recouvrement du substrat. Quant on augmente celui-ci pour s'approcher du seuil de percolation, les îlots métalliques qui étaient initialement des grains isolés situés aux points de germination, deviennent des clusters de plus en plus étendus dont certaines propriétés géométriques (comme le caractère fractal) sont à l'origine de propriétés supraconductrices inhabituelles. En particulier, l'auteur a vérifié que le champ critique $H_{c2}(T)$ n'est plus linéaire au voisinage de T_c mais obéit à une loi d'échelle du type $H_{c2} \sim (T_c - T)^u$. Le comportement critique de réseaux de jonctions a également été étudié dans le cas tridimensionnel par Raboutou et collaborateurs [III-4], par le biais de mesures de la profondeur de pénétration en fonction de la température dans des échantillons granulaires. D'une façon générale la détermination expérimentale des exposants critiques permet de tester les prédictions théoriques et les relations censées les relier entre eux. Ce domaine de recherche est d'autant plus développé qu'il existe une analogie formelle avec les systèmes magnétiques relevant du modèle "X-Y", qui ont beaucoup été étudiés.

Les échantillons de Gerber situés au dessous du seuil de percolation ont une résistance qui est une fonction décroissante de T , et ce à toute température. On observe pour ceux-ci une magnétorésistance négative prononcée à basse température. Elle-ci s'interprète de la façon suivante. Lorsque les grains et clusters de grains deviennent supraconducteurs, les jonctions du type M-I-M qui les séparent deviennent du type M-I-S ou S-I-S, et contribuent à une forte augmentation de la résistance totale quand T tend vers zéro, du fait de la décroissance exponentielle de la conductivité en régime d'effet tunnel de quasiparticules. L'application d'un champ magnétique diminue la valeur des gaps supraconducteurs et "ramène" la résistance de l'échantillon vers sa valeur (plus faible) de l'état normal (Fig.III-5).

Un sujet beaucoup discuté est l'existence d'une transition isolant/supraconducteur, c'est à dire du passage d'une résistivité du type $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{C}{T^a}\right)$ à $\rho = 0$ par simple abaissement de la température. Les échantillons granulaires sont de bons candidats et une telle transition a été reportée dans des films hétérogènes de Al-Ge [III-6]. Il apparaît que si la concentration totale en métal est suffisamment faible, on observe à haute température un comportement de type isolant dû au caractère thermiquement activé des sauts électroniques d'un îlot métallique à l'autre. Si de plus la taille des grains est suffisante, l'énergie de charge $\frac{e^2}{2C}$ est minimisée et lorsque les grains sont supraconducteurs le couplage de Josephson peut conduire à un état cohérent étendu, donnant lieu à la transition isolant / supraconducteur. Ce domaine de recherche est encore aujourd'hui très ouvert.

Mentionnons pour clore ce paragraphe les études des réseaux de jonctions artificiels, qui constituent les équivalents ordonnés des systèmes que nous venons de décrire [III-7].

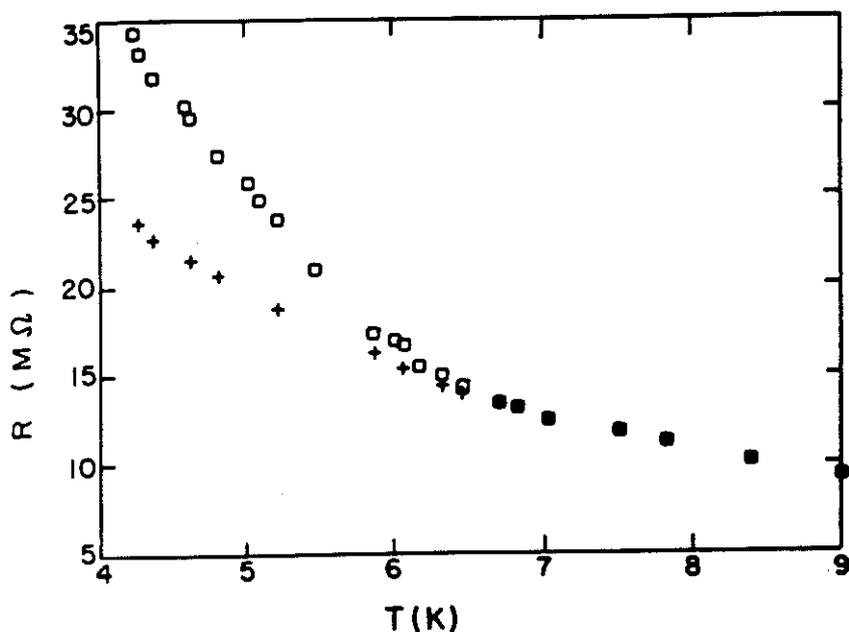


Figure III-5: Résistances d'un film granulaire de plomb situé au dessous du seuil de percolation, mesurées en champ nul (carrés) et sous 4 T (croix) (d'après [III-2]).

III) Le cas des SHTc:

Comme nous venons de le voir, les effets granulaires ne sont importants dans les supraconducteurs conventionnels que si les échantillons ont été spécialement conçus pour cela, généralement dans le cadre d'études fondamentales destinées à tester des idées théoriques concernant par exemple les relations entre la supraconductivité et la percolation ou la localisation. Par opposition, ces phénomènes sont incontournables dans les SHTc. La principale raison réside dans le fait qu'il est difficile de préparer des monocristaux et que par conséquent la majorité des études a d'abord été effectuée sur des échantillons frittés. Or il se trouve que les effets granulaires sont quasiment inévitables dans ces

systèmes du fait de la faiblesse des longueurs de cohérence. On a même proposé leur existence au sein de monocristaux mâclés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [III-8].

D'autre part cet aspect est crucial pour les applications éventuelles de ces matériaux. Celles-ci mettrons essentiellement en oeuvre des couches minces et des échantillons polycristallins texturés, dont les capacités de transport électrique peuvent être réduites du fait de la présence de jonctions faibles. Ainsi un des paramètres les plus étudiés de ces types de matériaux est leur courant critique et sa dépendance en champ magnétique. Nous nous limiterons ici à présenter ce seul aspect, parce qu'il occupe une place importante dans la "littérature" consacrée aux propriétés macroscopiques des SHTc et parce qu'il suffit à illustrer et à préciser leur nature granulaire.

Nous rappelons tout d'abord rapidement les diverses causes de limitation du supercourant que de tels systèmes peuvent transporter. Il existe tout d'abord une limite intrinsèque au courant critique intragranulaire. Il s'agit du "courant de depairing". On peut l'évaluer en admettant qu'il correspond à une vitesse des électrons superfluides telle que leur énergie cinétique est égale à l'énergie de condensation supraconductrice. En général, pour les supraconducteurs de type II, les courants critiques mesurés sont beaucoup plus faibles que ceux que l'on peut prévoir à l'aide de cet argument. En effet, du fait du champ magnétique propre induit par le courant ou d'un champ extérieur appliqué, l'échantillon est dans l'état mixte. Or, on peut montrer qu'un courant électrique exerce une force sur le réseau de vortex, et que son déplacement est un phénomène dissipatif, entraînant l'apparition d'une différence de potentiel, et donc d'une résistance électrique. Ainsi le courant critique réel est celui pour lequel la force exercée sur les vortex est supérieure à leur force d'ancrage par les défauts du matériau. D'une façon analogue, le milieu intergranulaire possède une densité de courant critique intrinsèque J_c (lié au courant critique de l'effet Josephson), et un champ critique H_{cJ1} au delà duquel des vortex apparaissent. Ceux-ci sont peu piégés comparativement à leurs analogues intragranulaires, et peuvent conduire à une dissipation pour des densités de courant intergranulaires inférieures à J_c .

Dès les premières études d'échantillons polycristallins de SHTc, il a été observé que leurs courants critiques sont faibles comparativement à ceux des supraconducteurs conventionnels, et qu'ils sont très sensibles aux champs magnétiques (des diminutions de deux ordres de grandeur ont été observées pour des champs magnétiques de 10^{-4} à 10^{-2} Tesla). Ceci a été immédiatement attribué à la présence de jonctions faibles, dont on sait que les courants critiques sont diminués de façon significative dès que le flux magnétique qui les traverse est de l'ordre de Φ_0 . De nombreuses études ont confirmé que les espaces intergrains se comportent effectivement comme des jonctions Josephson. Ainsi la

dépendance des courants critiques d'échantillons d'YBaCuO dans la limite des faibles champs a pu être reproduite par le calcul en considérant un ensemble de jonctions caractérisé par une distribution de tailles, conduisant à un moyennage du comportement individuel des petites jonctions donné par la formule classique $I_c = I_c(0) \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}$

[III-9]. De même, les courants critiques présentent la dépendance en température $I_c \sim (1 - \frac{T}{T_c})^2$ [III-10], qui est celle attendue assez près de T_c pour des jonctions S-M-S, ou S-I-S ayant un paramètre d'ordre réduit aux interfaces [III-8].

Notons que l'interprétation des données n'est pas toujours simple. Ainsi, il a souvent été observé que dans la limite des forts champs, le courant critique sature à une valeur non nulle au lieu de tendre vers zéro, comportement généralement attribuée à l'existence de chemins de percolation empruntant des jonctions "parfaitement" couplées. De plus les résultats des mesures dépendent de l'histoire magnétique des échantillons. Les jonctions sont en effet soumises au champ démagnétisant des grains qui présente une hystérésis du fait du piégeage des vortex intragranulaires [III-11]. Enfin il ne faut pas oublier l'existence des effets liés à la dynamique des vortex qui peuvent également intervenir.

Certains auteurs ont cependant pu étudier de façon directe les propriétés de transport de joints de grains uniques, et vérifier qu'ils constituent bien des jonctions faibles "classiques" [III-12, III-13].

L'essentiel des références données plus haut concernent des études mettant en jeu des mesures de transport électrique. Il faut également citer les mesures de susceptibilité alternatives et les mesures inductives qui ont été développées et qui permettent de façon puissante de séparer et d'étudier individuellement les courants critiques inter- et intragranulaires [III-14].

REFERENCES

- [III-1] L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JEPT*, **7**, 505 (1958), **9**, 1364 (1959), **10**, 998 (1960)
- [III-2] A. Gerber et G. Deutscher, *Phys. Rev. Letters*, **63**, 1184 (1989)
- [III-3] S. Kobayashi, *Physica*, **B152**, 223 (1988)
- [III-4] A. Raboutou, J. Rosenblatt et P. Peyral, *Phys. Rev. Letters*, **45**, 1035 (1980)
- [III-5] B. G. Orr, H. M. Jaeger, A. M. Goldman et C. G. Kuper, *Phys. Rev. Letters*, **56**, 378 (1986)
- [III-6] Y. Shapira et G. Deutscher, *Phys. Rev.*, **B27**, 4463 (1983)
- [III-7] voir par exemple: D. H. Sanchez et J. L. Berchier, *J. of Low Temp. Phys.*, **43**, 65 (1981); R. F. Voss et R. A. Webb, *Phys. Rev.*, **B25**, 3446 (1982)
- [III-8] G. Deutscher et K. A. Müller, *Phys. Rev. Letters*, **59**, 1745 (1987)
- [III-9] R. L. Peterson et J. W. Ekin, *Phys. Rev.*, **B37**, 9848 (1988)
- [III-10] H. H. Wen, J. Fang, J. H. Lu, X. W. Cao, J. Z. Shi, W. Z. Shi, W. G. Yao et Z. Z. Qi, *Physica*, **C167**, 75 (1990)
- [III-11] J. E. Evetts et B. A. Glowacki, *Cryogenics*, **28**, 641 (1988)
- [III-12] G. Schindler, B. Seebacher et K. Andres, preprint et poster présenté à: E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (29mai-1juin 1990)
- [III-13] D. Dimos, P. Chaudhari et J. Mannhart, *Phys. Rev.*, **B41**, 4038 (1990)

- [III-14] H. Küpfer, I. Apfelstedt, R. Flüfiger, C. Keller, R. Meier-Himer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech et T. Wolf, *Cryogenics*, **28**, 650 (1988)

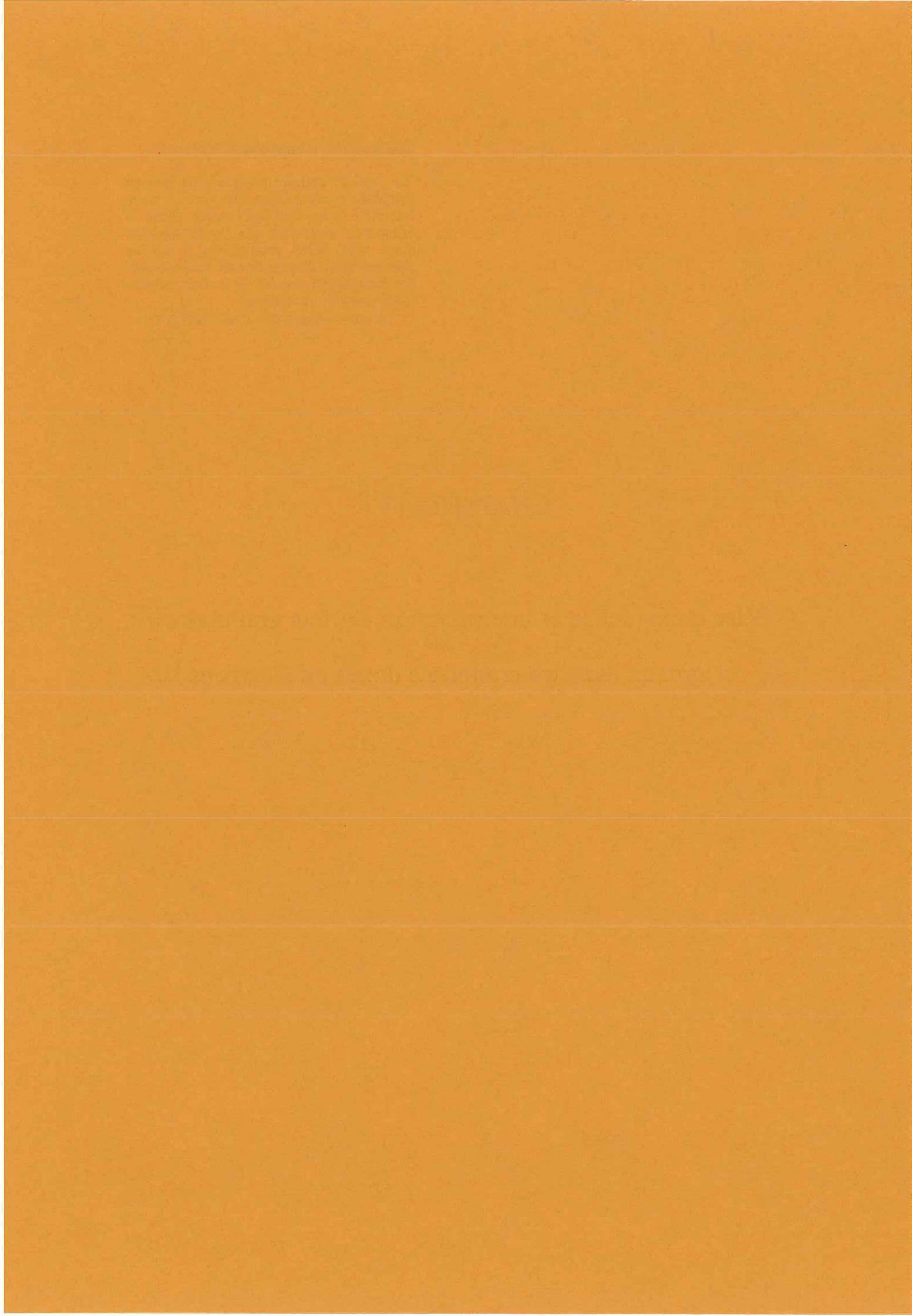
Dialogue entre scientifiques et littéraires:

"Le fond de l'affaire est que vous êtes un analphabète scientifique, que vous le savez fort bien et ne vous en souciez guère. Il m'apparaît seulement que l'intransigeance dont vous faites preuve vis à vis de l'incompétence d'autrui devrait vous éloigner des domaines où vous n'avez le choix qu'entre le lieu commun et l'ânerie."

(Anatole Abragham à Jean-Paul Sartre)

CHAPITRE IV

Mise en évidence et interprétation d'effets granulaires
originaux dans les composés dopés en électrons



Dans le chapitre précédent, nous nous sommes volontairement limité à présenter les conséquences de la granularité des SHTc sur leur courants critiques, parce qu'il s'agit de la cause principale de souci concernant leurs possibilités d'application. En général, I_c est défini arbitrairement comme étant le courant qui provoque une différence de potentiel de $1 \mu\text{V}$ aux bornes de l'échantillon. Ceci revient à n'étudier que le "pied de la transition" des courbes $R(T)$ mesurées à différents courants et différents champs. Or il est souvent très intéressant et instructif de considérer ces courbes dans leur ensemble, car les effets granulaires peuvent y être présents sur de larges intervalles de température. C'est ce type d'étude que nous avons mené sur des échantillons polycristallins de supraconducteurs "dopés en électrons" et que nous allons maintenant présenter.

Ce chapitre est organisée de la façon suivante: après avoir rapidement présenté les échantillons étudiés et les techniques expérimentales mises en oeuvre, nous procéderons à une présentation de réseaux de courbes $R(T)$ mesurés sous divers champs magnétiques. Nous développerons ensuite un cadre général pour l'interprétation de ces résultats, que nous discuterons notamment à la lumière de comparaisons avec d'autres systèmes.

D) Echantillons et méthodes expérimentales:

Les échantillons que nous avons étudiés ont été préparés par J. T. Markert et collaborateurs aux Etats Unis (à l'Université de Californie, San Diego). Nous indiquons la méthode générale de préparation qui a été utilisée (pour plus de détails, voir [IV-1]). Elle met en oeuvre une réaction à l'état solide entre les oxydes de base (Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 et ThO_2). Ceux-ci, sous forme de poudre, sont mélangés dans les proportions voulues (pour l'essentiel des échantillons, la composition nominale est $\text{Ln}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_4$), chauffés à 900°C pendant deux fois 20 heures (avec un broyage intermédiaire), compactés sous forme de pastilles qui sont alors recuites à 1100°C pendant une quinzaine d'heures, tous ces traitements étant effectués sous air. Afin d'introduire le déficit en oxygène nécessaire à l'apparition de la supraconductivité, les échantillons sont ensuite recuits en atmosphère réductrice (hélium) à des températures allant de 880°C à 950°C selon les cas. Les principales techniques utilisées pour caractériser les échantillons sont la diffraction des rayons X, qui démontre la présence d'une seule phase cristallographique (à la précision près de cette méthode, qui est de

l'ordre du pourcent), et des mesures de résistivité $R(T)$ et d'aimantation $M(T)$ qui mettent en évidence la supraconductivité.

Nous avons pu disposer des sept composés supraconducteurs $Ln_{1,85}M_{0,15}CuO_{4-y}$ * (M=Ce / Ln=Pr,Nd,Sm,Eu et M=Th / Ln=Pr,Nd,Sm), ainsi que d'échantillons non supraconducteurs de $Gd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ et $Eu_{1,85}Th_{0,15}CuO_{4-y}$. Nous en avons complété la caractérisation en collaboration avec T. Fournier (du Laboratoire de Cristallographie du CNRS-Grenoble) qui a réalisé des micrographies en microscopie électronique à balayage.

L'essentiel des études de résistivité et d'aimantation a été effectué sur les appareillages conçus au Laboratoire par P. Lethuillier. Le lecteur peut en trouver une description détaillée dans [IV-2], nous en donnons ici les grandes lignes. Les mesures sont effectuées dans des cryostats à flux d'hélium. Dans ces derniers, le fluide réfrigérant est pompé à travers un capillaire et subit une détente qui le fait passer de l'état liquide à l'état gazeux en abaissant sa température à 1,5 K. Cette dernière est ensuite ajustée à la valeur voulue à l'aide de résistances chauffantes dont la puissance dissipée est pilotée par un micro-ordinateur. L'hélium traverse alors un anticryostat dans lequel se trouve le porte échantillon, dont on mesure la température à l'aide de sondes de carbone et de platine (résistances calibrées en fonction de T). La gamme accessible s'étend ainsi de 1,5 K à 300 K. Les anticryostats se trouvent de plus dans l'axe d'une bobine supraconductrice en alliage Nb-Ti, qui peut générer un champ magnétique maximum de 70 kOe. Les alimentations de courant sont elles aussi pilotées par ordinateur et les cycles de mesures $R(T, H)$ et $M(T, H)$ se déroulent de manière entièrement automatique.

Dans le cas des mesures de transport, on travaille en courant alternatif, en général à 80 Hertz. La tension aux bornes de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une détection synchrone, qui permet d'extraire les composantes en phase et en quadrature. L'étape délicate de la mise en oeuvre de telles mesures, et notamment pour les SHTc, est la préparation des contacts électriques sur les échantillons. Leur résistance doit en effet être suffisamment faible pour minimiser les effets de bruit et de chauffage par effet Joule. Nous avons appliqué la procédure suivante: après polissage de la surface de l'échantillon et rinçage dans un solvant (acétone ou baltane), de la peinture à l'or est appliquée aux endroits choisis pour les contacts, elle est alors séchée par chauffage à 400°C pendant quelques minutes. Des fils de platine (diamètre: 50 μ m) sont ensuite fixés au moyen d'une résine époxy à l'argent, que l'on fait durcir par chauffage à 300°C pendant quelques minutes. En fonction des échantillons et de la "réussite" lors de la préparation, les valeurs des résistances de contact varient de quelques ohms à quelques dizaines

* sauf mention contraire, la valeur du déficit en oxygène déterminée par les auteurs de [IV-1] est $y = 0,02 (\pm 0,01)$.

d'ohms. Nous avons vérifié qu'avec l'intensité de courant électrique utilisée pour les mesures (de quelques dizaines à quelques centaines de microampères), les effets de chauffage sont négligeables même dans les cas les plus défavorables. Les échantillons se présentent sous la forme de parallélépipèdes d'environ 1mm^2 de section et de 3 à 4 mm de long. Compte tenu de ces dimensions, leur résistance dans l'état normal est de l'ordre de 0,1 ohm. On voit que cette valeur est très inférieure à celle obtenue pour les contacts électriques, et il est nécessaire d'utiliser la "configuration à quatre fils" qui assure que l'intensité qui traverse les contacts de tension est très faible devant celle qui traverse l'échantillon, de façon à ne pas perturber la mesure (Fig.IV-1) .

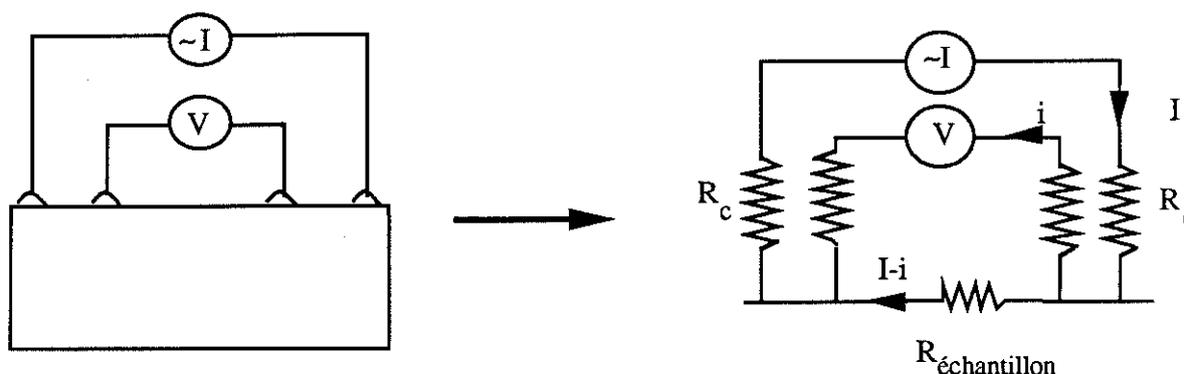


Figure IV-1: illustration de l'intérêt de la mesure de résistance en configuration "quatre fils". On a $R_{\text{échantillon}} \ll R_c$ mais $R_{\text{échantillon}} * (I - i) \gg R_c * i$

Les mesures d'aimantation sont effectuées à l'aide d'un SQUID. L'élément sensible est une boucle supraconductrice contenant une jonction faible. Celle-ci est couplée à un circuit oscillant entretenu, dont la tension aux bornes dépend périodiquement du flux magnétique Φ continu qui traverse la boucle. Lorsque celui-ci varie, un circuit de contre-réaction impose un courant i_{cr} au circuit oscillant de manière à maintenir la tension à une valeur constante. Si le flux initial est fixé, la connaissance de $i_{cr}(t)$ permet de remonter à la fonction $\Phi(t)$. La boucle du SQUID est également couplée à un bobinage qui comprend notamment des spires dans lesquelles on déplace l'échantillon. Si celui-ci est aimanté, la variation de flux qui accompagne le mouvement induit un courant dans le bobinage, donc modifie le flux magnétique à travers la boucle du SQUID et active le courant de contre réaction du circuit oscillant. L'intégration en fonction du temps de $i_{cr}(t)$ pendant la durée

du mouvement de l'échantillon permet de remonter à la valeur de son moment magnétique et donc à sa susceptibilité. Pour plus de détails sur les SQUIDS, voir par exemple [I-10].

II) Mise en évidence d'effets granulaires:

a) Microstructure des échantillons étudiés:

Nous avons observé nos échantillons en microscopie électronique à balayage. Ils présentent tous le même aspect caractéristique illustré en Fig.IV-2. Ils sont constitués de grains de forme arrondie encastrés les uns dans les autres et formant un empilement compact (Fig.IV-2-a). Cet aspect diffère radicalement de celui des composés au bismuth par exemple, pour lesquels la croissance est très anisotrope et donne lieu à un enchevêtrement de plaquettes dont la forme nuit beaucoup à leur densification [IV-3]. Nos échantillons présentent une porosité importante puisque leur densité est de l'ordre de 70% à 80% de la valeur théorique. Cependant on voit en Fig.IV-2-b que le diamètre des pores est largement supérieur au diamètre moyen des grains. Ainsi les espaces vides ne sont pas distribués uniformément autour des grains individuels, mais forment de "grandes" cavités et n'altèrent pas la qualité des contacts entre les grains voisins. A ce propos, il est intéressant de comparer les figures III-2 et IV-2. Dans le premier cas, les grains ont une taille moyenne de l'ordre de 500 angströms et sont nettement séparés les uns des autres par des zones isolantes, dans le second leur "diamètre" moyen est proche de 3 microns, et de larges zones de contacts existent (Fig.IV-2-c). On peut donc s'attendre à ce que dans l'état normal, le rapport des contributions inter- et intragranulaire à la résistance globale soit très différent dans les deux cas. Il s'avère effectivement que la résistance intragranulaire des films de [III-3] est négligeable devant celle intergranulaire, alors que comme nous allons le voir, ces deux contributions sont du même ordre de grandeur dans nos propres échantillons.

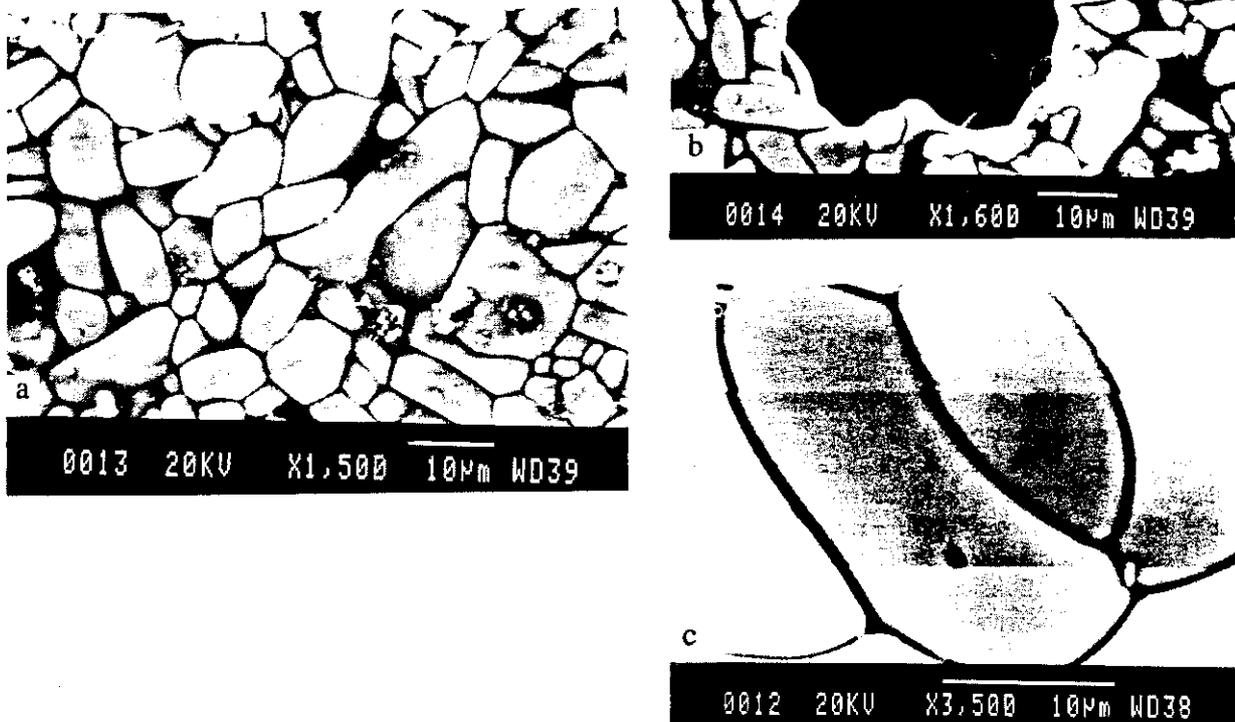


Figure IV-2: micrographies électroniques d'échantillons de NdThCuO (a) et (b), et PrCeCuO (c)

b) Mesures de résistivité à champ constant:

Des réseaux de courbes $R(T)$ à différents champs sont présentés en Fig.IV-3*, qui illustrent les types de comportement que nous avons observé. Dans un premier temps, nous allons en souligner les caractéristiques importantes et comparer les divers cas de figure.

- la Fig.IV-3-a correspond à un échantillon de $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$. Celui-ci présente un caractère métallique à l'état normal (soit $\frac{dR}{dT} > 0$). L'effet du champ magnétique est "conventionnel", en ce sens que, sauf l'élargissement à champ faible, la transition résistive est translatée parallèlement à elle-même vers les plus basses températures. On peut définir un champ critique effectif H_{c2}^* en repérant la position des points pour

* Nous présentons les résistances normalisées $R/R(30K)$. Les valeurs absolues mesurées varient entre quelques dizaines et quelques centaines de milliohms selon les cas. Compte tenu de la géométrie des échantillons, il n'est pas possible de calculer les résistivités avec une précision raisonnable. Typiquement, ρ est de l'ordre de 1 m Ω cm.

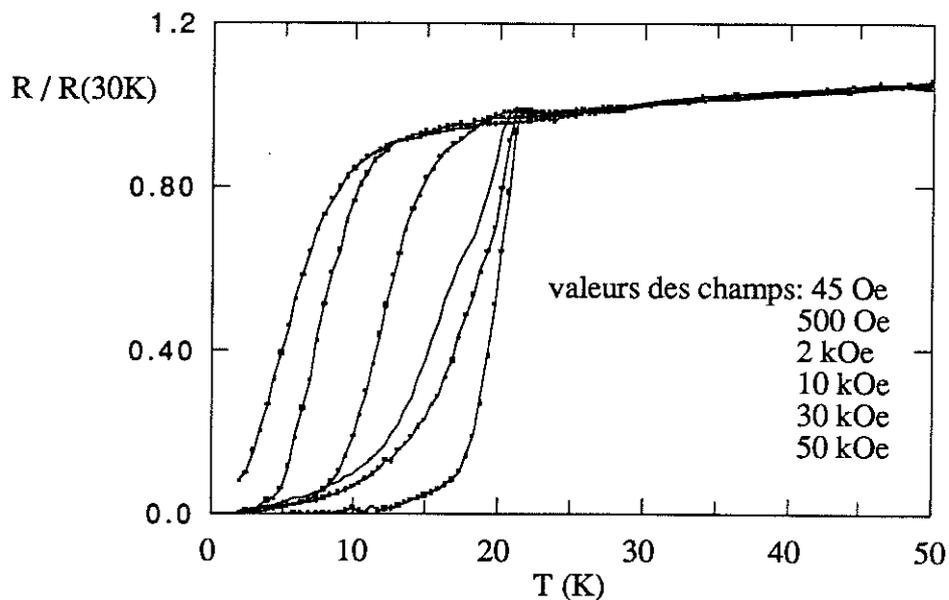


Figure IV-3-a: résistance normalisée d'un échantillon de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ enregistrée sous divers champs

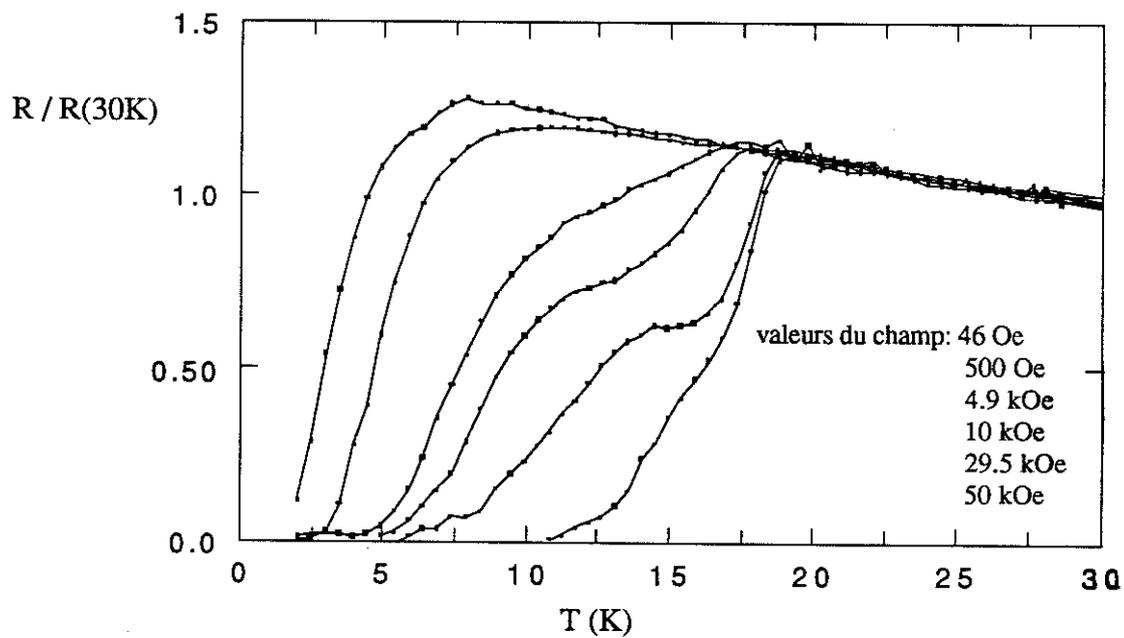


Figure IV-3-b: résistance normalisée d'un échantillon de $Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-y}$ enregistrée sous divers champs

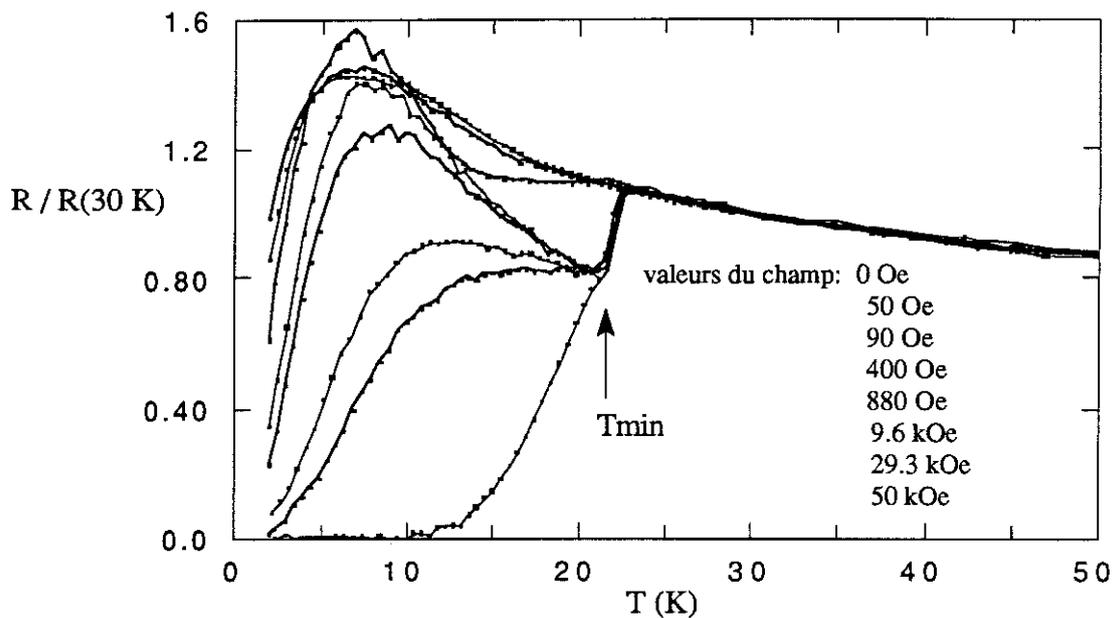


Figure IV-3-c: résistance normalisée d'un échantillon de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.98}$ enregistrée sous divers champs

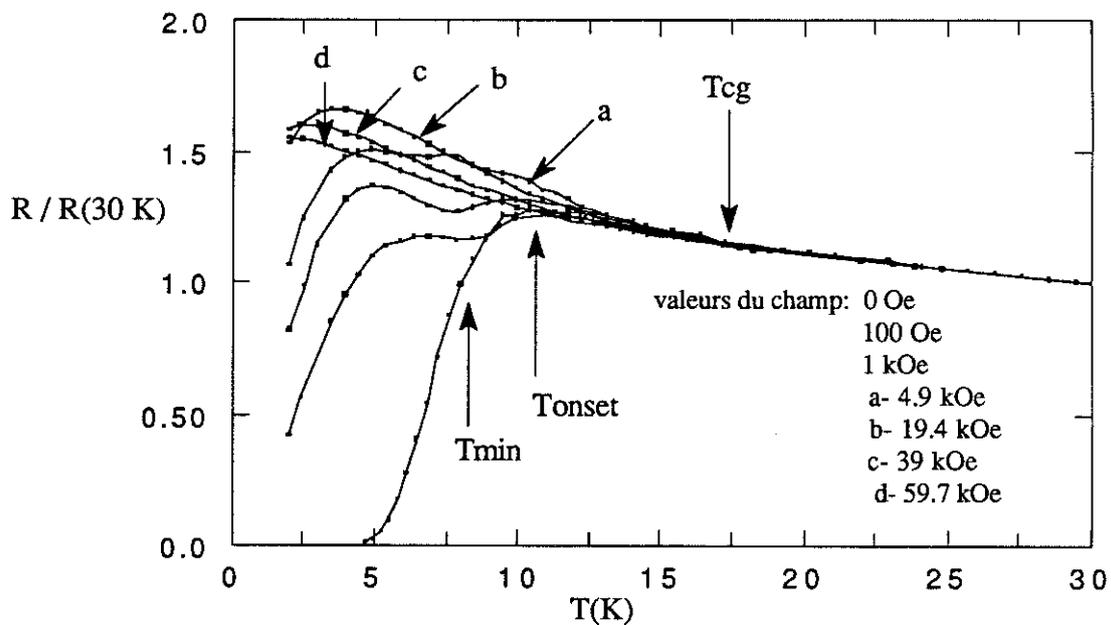


Figure IV-3-d: résistance normalisée d'un échantillon de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (S1 dans le texte) à divers champs

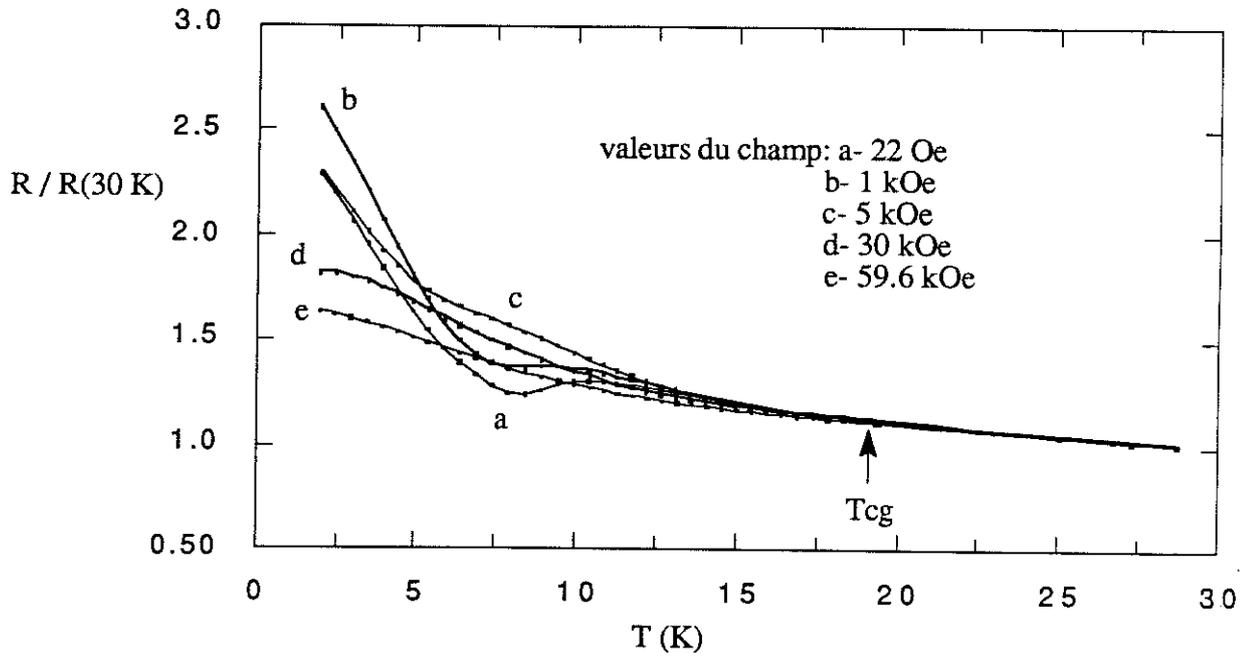


Figure IV-3-e: résistance normalisée d'un échantillon de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ enregistrée à divers champs (S2 dans le texte)

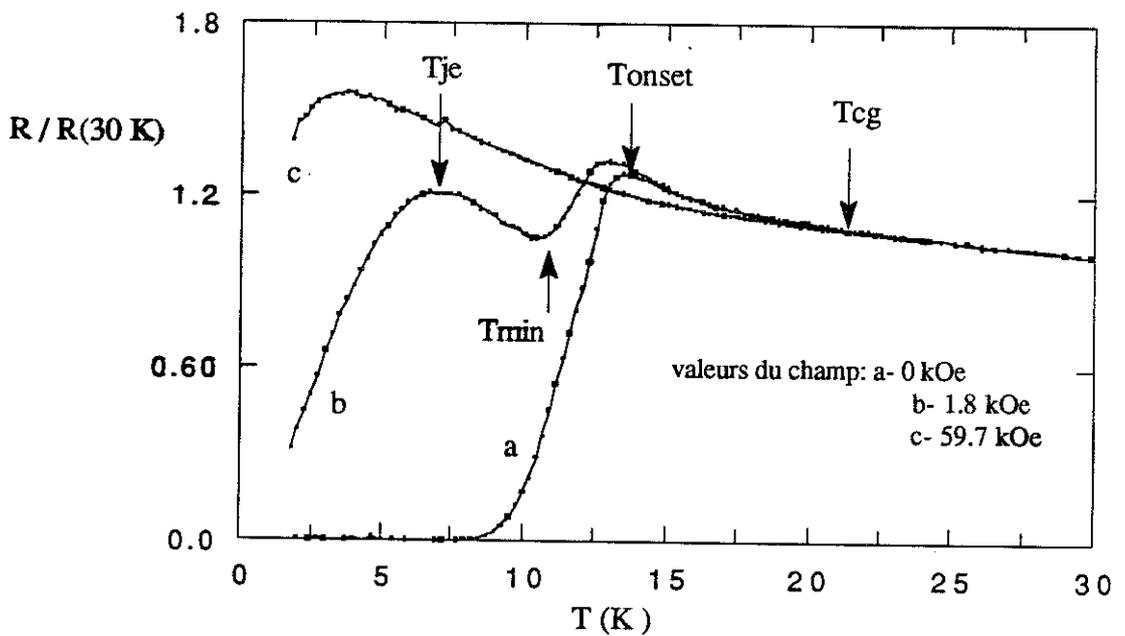


Figure IV-4: résistance normalisée d'un échantillon de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.97}$ enregistrée sous 0 kOe, 1.8 kOe et 60 kOe.

lesquels la résistance vaut la moitié de sa valeur à l'état normal (à 30 K par exemple), en fonction du champ appliqué. La courbe $H_{c2}^*(T)$ obtenue présente une courbure positive près de T_c (à bas champ), la pente $\frac{dH_{c2}}{dT}$ se stabilise au delà de 10-20 kOe et est de l'ordre de $-0,8 \text{ T K}^{-1}$. A titre de comparaison, des mesures effectuées sur monocristal au Laboratoire [IV-4] ont donné un comportement qualitativement équivalent, avec des pentes* $\frac{dH_{c2}(c)}{dT}$ et $\frac{dH_{c2}(a,b)}{dT}$ respectivement égales à $-0,4 \text{ T K}^{-1}$ et $-2,5 \text{ T K}^{-1}$ au delà de 10 kOe.

- les courbes obtenues pour l'échantillon de $\text{Pr}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ sont présentées en Fig. IV-3-b. On note deux différences importantes avec l'exemple précédent. Tout d'abord, la résistivité à l'état normal n'est pas métallique ($\frac{dR}{dT} < 0$). C'est en fait le cas pour la majorité des échantillons que nous avons mesurés, et la courbe $R(T)$ suit assez bien une loi logarithmique $R(T) = R_0(1 - a \text{ Log}T)$ au dessous de 60 K environ. D'autre part, sous l'effet du champ magnétique, il apparaît un "palier" dans la transition, qui disparaît ensuite lorsque H excède 10 kOe.

- Ce palier est beaucoup plus proéminent dans les autres échantillons. En particulier, on voit en Fig. IV-3-c qu'il peut donner naissance à un minimum de résistance très marqué à la température T_{\min} , et à un "pic" assez spectaculaire à plus basse température. Celui-ci se développe quand on augmente le champ de zéro jusqu'à quelques kiloOersteds, alors que la partie de la courbe située à $T > T_{\min}$ reste rigoureusement inchangée. Si l'on poursuit l'augmentation de H , le minimum de résistance s'estompe et disparaît.

Ceci indique clairement que la résistance de cet échantillon comporte deux composantes, dont l'une s'annule à T_{\min} et n'est sensible qu'aux champs magnétiques supérieurs à plusieurs kOe, et dont l'autre s'annule à $T < T_{\min}$ et est influencée par des champs beaucoup plus faibles (quelques dizaines d'Oersteds).

- les choses se compliquent quelque peu si l'on considère la Fig. IV-3-d, qui correspond à un échantillon S1 de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. On y retrouve le pic de résistance en champ intermédiaire au dessous de T_{\min} , mais on note en plus une magnétorésistance négative relativement importante à faible température, lorsque le champ magnétique est de l'ordre de quelques dizaines de kOe et que le minimum de résistance a disparu. Cette magnétorésistance est présente dans un large intervalle de température, qui s'étend de 2 K

* les lettres en gras indiquent la direction cristallographique à laquelle le champ est parallèle (voir Fig.I-2)

(température minimale atteinte) à une valeur T_{cg} proche de 20 K, c'est à dire nettement supérieure à la température d'onset de la transition résistive en champ nul (voir figure).

- pour compléter la présentation, nous donnons en Fig. IV-3-e les courbes avec un autre échantillon de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (S2). Il a été découpé dans la même pastille que l'échantillon S1, mais son comportement est différent. Jusqu'aux plus basses températures atteintes, on n'observe pas d'annulation de la résistance. Au contraire, en champ faible, celle-ci semble tendre vers l'infini lorsque T tend vers zéro. Du point de vue des analogies, on retrouve le minimum de résistance, que l'application de champs de plusieurs dizaines de kOe efface, ainsi que magnétorésistance négative en fort champ qui est présente dans la même gamme de température. Elle est ici très importante à basse température puisqu'elle supprime la divergence de R.

Nous ne connaissons pas de présentation et de discussion détaillée d'un tel ensemble de réseaux de courbes. Cependant, la littérature sur les effets granulaires dans les systèmes à base de supraconducteurs conventionnels est abondante, et des études et résultats apparentés aux nôtres mettant en jeu des SHTc ont également été relatés. Nous établirons donc des comparaisons et discuterons certains d'entre eux dans un prochain paragraphe. Mais auparavant, nous allons élaborer une explication qualitative qui va nous permettre d'interpréter l'ensemble des effets que nous avons mis en évidence en faisant usage d'un minimum d'ingrédients physiques [IV-18].

III) Interprétation qualitative des résultats:

a) Explication générale:

Nous résumons les points qu'il nous faut comprendre:

- i) la sensibilité d'une portion des courbes de résistance aux faibles champs magnétiques
- ii) en champ intermédiaire, le développement d'un minimum de résistance et d'un pic parfois très marqués, au lieu d'un simple palier
- iii) en champ fort, la disparition de ces caractères, et

- iv) l'existence d'une magnétorésistance négative dans une large gamme de température
- v) la dépendance thermique de la résistance dans l'état normal

Tous ces effets sont très clairement présents dans le cas d'un échantillon de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (pour lequel $y = 0,03$), et ses courbes de résistances mesurées à 0, 1.8 et 50 kOe reproduites en Fig.IV-4 vont servir de support à notre discussion.

Cet exemple nous permet également d'illustrer le point suivant: la plupart des effets que nous observons sont extrinsèques, en ce sens qu'ils ne semblent pas être directement reliés à la nature des composés et peuvent différer dans plusieurs échantillons d'un même supraconducteur. Nous l'avons déjà remarqué à propos des deux échantillons de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ S1 et S2. Ici on voit que les échantillons de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ peuvent eux aussi présenter une magnétorésistance négative pourtant absente dans le cas de la Fig. IV-3-c.

Nous discutons tout d'abord le point i). La cause d'effets extrinsèques la plus évidente dans ces échantillons est leur caractère granulaire. Nous avons déjà souligné le fait que les propriétés supraconductrices du milieu intergranulaire constitué des zones de contact entre grains sont qualitativement analogues à celles du milieu intragranulaire. La principale différence réside dans leur plus grande "fragilité" vis à vis des contraintes extérieures. Ainsi il est raisonnable de penser que les modifications subies par les courbes $R(T)$ dans la gamme des faibles champs reflètent la réponse des jonctions intergranulaires, et que l'altération de certains caractères de ces courbes aux forts champs signale le domaine de sensibilité des grains eux-mêmes. Nous avons vu dans le premier chapitre que l'effet Josephson est affaibli de façon significative dès que le champ magnétique appliqué correspond à un quantum de flux à travers la surface caractéristique de la jonction $S = L(d + 2\lambda_L)$ (Fig.I-10). En prenant $\lambda_L = 5000$ angströms, et en supposant que $d \ll \lambda_L$ et que L est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des grains (soit $L = 1 \mu\text{m}$), on obtient pour l'induction correspondante $B = 2 \text{ mT}$. Cette valeur étant très faible devant les champs critiques H_{c2} des grains, on déduit qu'il existe une gamme de champ magnétique pour laquelle **les transitions supraconductrices des milieux inter- et intragranulaires sont séparées**, la première étant repoussée à des températures beaucoup plus faibles qu'en champ nul, alors que la T_c des grains n'est quasiment pas modifiée. Ceci est réalisé dans le cas de la courbe -b de la Fig. IV-4. La baisse de résistance qui a lieu entre T_{onset} et T_{min} est liée à l'annulation de la contribution des grains, la valeur résiduelle de $R(T_{\text{min}})$ provient des jonctions dont la majorité se trouve dans un état résistif; au dessous de T_{j_e} l'établissement de l'effet

Josephson entre un nombre croissant de grains rend l'échantillon supraconducteur à l'échelle macroscopique.

Avant de poursuivre, nous faisons deux remarques:

- tout d'abord, la résistivité normale de nos échantillons est toujours comparable aux valeurs publiées pour la résistivité $\rho(a,b)$ des monocristaux (qui est en général de l'ordre de 0,1 m Ω cm à 30 K). Ceci est tout à fait cohérent avec les valeurs de $R(T_{\min})$ observées qui indiquent que les résistances normales inter- et intragranulaires sont du même ordre de grandeur.

- d'autre part, le fait qu'en champ nul la transition résistive se produise en une seule étape indique qu'il existe suffisamment de jonctions dont l'énergie de couplage $E_j(T=0)$ est au moins de l'ordre de $k_B T_C$, ce qui permet à l'effet Josephson de s'établir entre les paires de grains dès que celles-ci transitent dans l'état supraconducteur.

On peut faire passer une jonction de Josephson dans un état résistif à température et champ appliqué constants en augmentant le courant électrique imposé jusqu'à une valeur supérieure à son courant critique. Si les densités de courant critique intergranulaires sont nettement inférieures à leurs homologues intragranulaires, alors on dispose là d'un autre moyen de séparer les deux transitions supraconductrices. Il existe peu de données sur les courants critiques intrinsèques (intragranulaires) des composés dopés en électrons. Seaman et collaborateurs [IV-5] ont évalué les courants critiques d'un échantillon polycristallin de $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ par mesure magnétique en utilisant le modèle de Bean*. Selon que la dimension caractéristique utilisée dans le calcul est la taille de l'échantillon (limite du fort couplage entre les grains) ou le diamètre moyen des grains (limite des grains isolés) les auteurs obtiennent 10^4 A cm⁻² ou 10^6 A cm⁻² respectivement, à 4,2 K et dans la limite des faibles champs. Nous avons obtenu des valeurs d'un ordre de grandeur plus faibles sur un échantillon de $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ par la même méthode. On peut également tenter d'évaluer la densité de courant critique des jonctions de Josephson intergranulaires. Nous utilisons pour cela l'expression de l'énergie caractéristique de couplage en fonction du courant critique : $E_j = \frac{\hbar I_c}{2e}$. Compte tenu du fait que les transitions résistives inter- et intragranulaires ne sont pas séparées en champ nul, l'énergie $E_j(T=0)$ moyenne des jonctions doit être au moins de l'ordre de

* Cette méthode est basée sur l'enregistrement de courbes d'hystérésis magnétiques. L'irréversibilité des propriétés magnétiques des supraconducteurs est due à l'ancrage des vortex. Or on a vu qu'en général la limitation du courant critique des échantillons massifs résulte de la dissipation d'énergie qui accompagne le mouvement des vortex provoqué par le courant imposé. Ainsi l'amplitude de l'hystérésis magnétique est reliée à celle du courant critique. Dans le modèle le plus simple (modèle de Bean) on a une relation du type: $j_c = f \frac{\Delta M}{d}$ où ΔM est l'hystérésis d'aimantation mesurée à température constante, d est la dimension caractéristique de l'échantillon et f est un facteur géométrique.

$k_B T_C$. En prenant $\frac{E_j}{k_B} = 20$ K et une surface de jonction égale à $1 \mu\text{m}^2$ on obtient: $j_c = 10^2$ A m^{-2} . Ces estimations sont très approximatives, mais la comparaison des résultats permet de penser qu'il existe effectivement une gamme de courant affectant sélectivement le transport intergranulaire. On doit donc s'attendre, si les hypothèses que nous avons formulées sont correctes, à ce que l'application de courants électriques convenablement choisis élimine l'annulation de résistance au dessous de T_{\min} sans perturber la baisse qui prend place entre T_{onset} et T_{\min} . C'est précisément ce que l'on observe sur l'exemple de la Fig. IV-5 où l'on a mesuré la résistance en fonction de T dans un champ de 0,4 kOe en faisant varier l'amplitude de I de $10 \mu\text{A}$ à 5 mA.

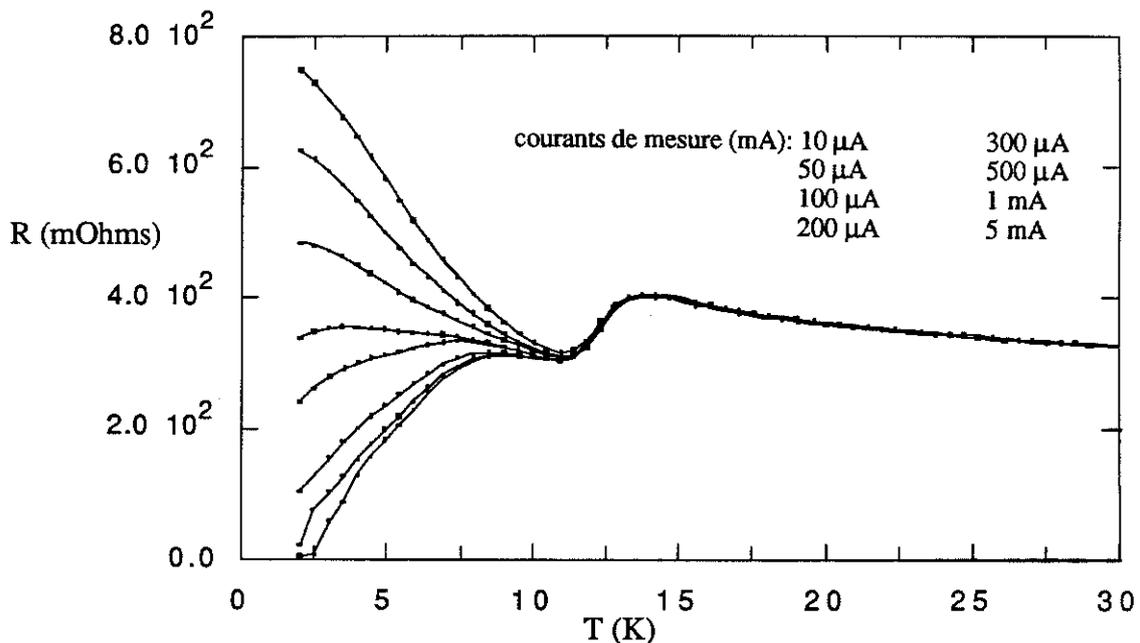


Figure IV-5: influence du courant de mesure sur les courbes $R(T)$ de l'échantillon de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.97}$ de la Fig. IV-4

Nous allons maintenant discuter les points ii) et iv) concernant la possibilité d'avoir un pic de résistance aigu au dessous de T_{\min} et une magnéto-résistance négative au dessous de T_{cg} . Nous avons évoqué au début de ce chapitre des études effectuées par Gerber sur des films granulaires d'aluminium. Pour les échantillons dont le taux de recouvrement est situé en deça du seuil de percolation le coefficient $\frac{dR}{dT}$ est négatif dans

l'état normal et aucune baisse de résistance n'accompagne la transition supraconductrice des grains. On observe une magnétorésistance négative à basse température, que l'auteur interprète comme un effet du champ magnétique H sur le courant tunnel de quasiparticules entre clusters normaux et supraconducteurs, ou entre clusters supraconducteurs voisins, séparés par des zones isolantes. La probabilité totale de transfert de quasiparticules est une fonction décroissante du paramètre d'ordre des supraconducteurs (comme rappelé dans le premier chapitre), or celui-ci étant déprécié par H , l'effet résultant est une diminution de la résistance des jonctions interclusters sous champ. Il s'agit donc là d'un effet typiquement granulaire, mais dont la sensibilité à H est la même que celle des grains, et est déterminée par le champ critique intrinsèque du supraconducteur si toutefois des effets de taille ne viennent compliquer les choses. On observe sur la Fig. IV-3-d que la magnétorésistance négative n'apparaît véritablement dans nos propres échantillons que pour des champs magnétiques du même ordre ou supérieurs à ceux qui causent la disparition de la baisse de résistance entre T_{onset} et T_{min} . Or nous avons attribué cette dernière à la transition supraconductrice des grains. La magnétorésistance que nous observons possède donc ce point commun avec celle décrite par Gerber, qu'elle apparaît en même temps que l'affaiblissement de la supraconductivité intragranulaire. Il est tentant d'en déduire qu'elle a la même origine. Dans ce cas, il nous faut admettre que **la supraconductivité apparaît dans l'échantillon à la température T_{cg} et non à T_{onset}** . Dans la limite des champs très importants, la température critique des grains est fortement abaissée et la courbe de résistance au dessous de T_{cg} tend vers celle de l'état normal. On voit donc que l'apparition de la supraconductivité dans notre échantillon se signale par une augmentation anormale de la résistance électrique au dessus de la valeur normale et non par une diminution.

Une contradiction semble s'être introduite dans nos propos. Comment la transition des grains de l'état normal à l'état supraconducteur peut-elle à la fois provoquer une augmentation de résistance entre T_{cg} et T_{onset} , et une diminution brutale entre T_{onset} et T_{min} ? Avant d'essayer de répondre à cette question, assurons-nous de son bien fondé.

Le moyen le plus simple de vérifier nos suppositions est d'effectuer des mesures d'aimantation afin de déterminer à quelle température un signal diamagnétique apparaît. C'est ce que nous avons fait systématiquement avec tous nos échantillons à l'aide du SQUID du Laboratoire. Il s'avère que dans tous les cas où la plage de température $T_{\text{cg}}-T_{\text{onset}}$ est importante (plusieurs degrés), le signal diamagnétique apparaît à partir d'une température T_{χ} certes inférieure à T_{cg} , mais proche d'elle et en tous cas nettement supérieure à T_{onset} . Un cas représentatif est celui de l'échantillon S1 de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. On voit en Fig. IV-6-a que l'onset de l'annulation de résistance a lieu à 11 K en champ nul, et que la magnétorésistance négative démarre au dessous de

20K. Or il est clair sur la Fig. IV-6-b que l'aimantation dévie de sa valeur à l'état normal et comporte une contribution diamagnétique dès 17 K.

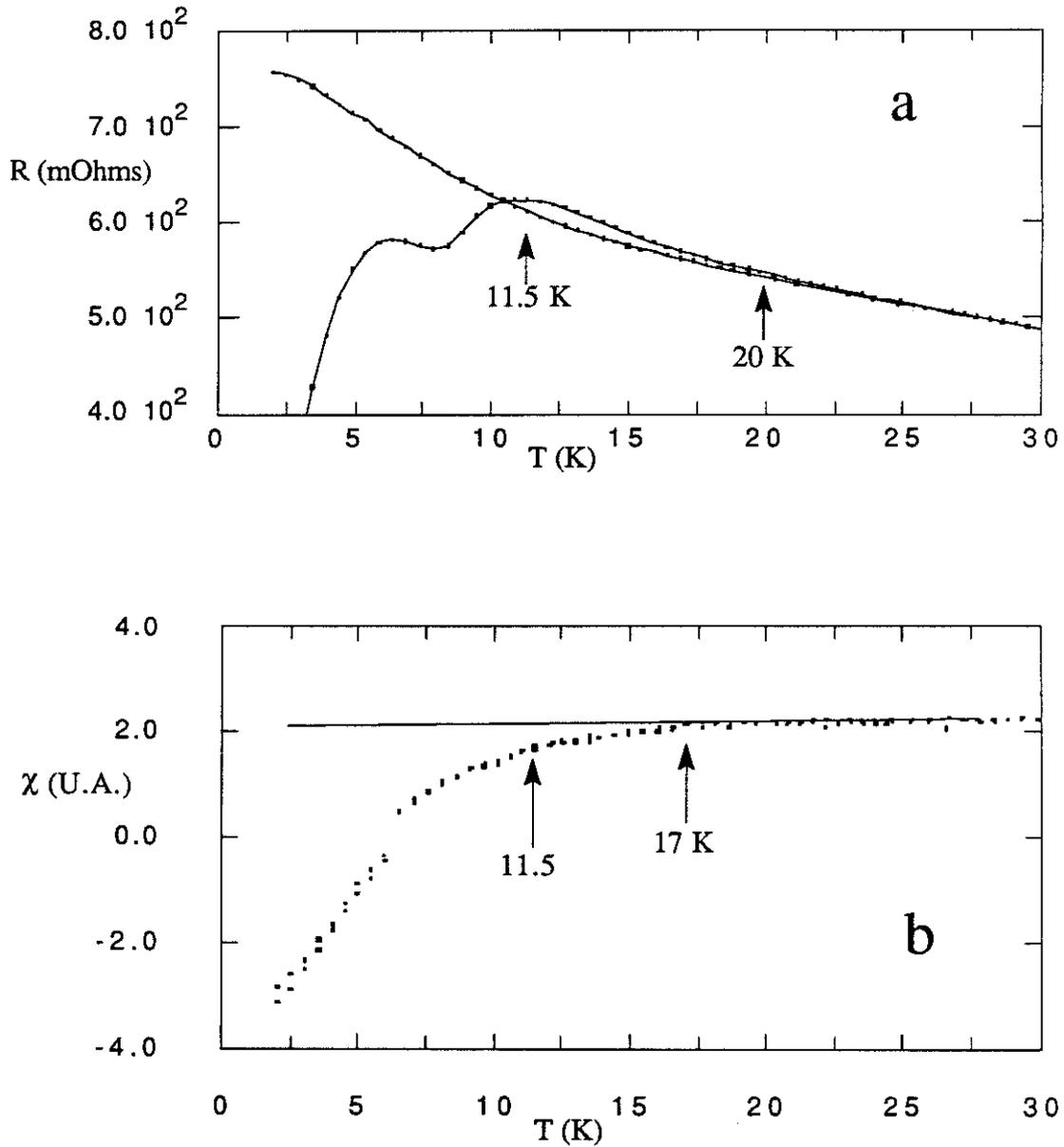


Figure IV-6: a - courbes $R(T)$ enregistrées à 100 Oe et 59 kOe;
 b - susceptibilité mesurée en conditions de refroidissement sous champ
 ($H = 30$ Oe).

En général le signal magnétique d'un supraconducteur apparaît à une température égale ou inférieure à celle de la transition résistive, mais jamais supérieure. En effet, on peut imaginer un cas extrême où du fait d'inhomogénéités du matériau, on a une supraconductivité filamentaire dans la zone de transition entraînant une annulation de la résistance électrique mais un signal magnétique négligeable car ce dernier est proportionnel au volume de l'échantillon ayant transité, lequel peut être très faible. Ainsi l'apparition du signal diamagnétique à 17 K nous semble-t-elle confirmer l'idée que la supraconductivité apparaît dans l'échantillon S1 à 20 K. D'une façon générale, nous admettons que les premiers grains à transiter dans nos échantillons le font à la température T_{cg} à laquelle les courbes de résistivité mesurées en champ nul (ou faible) et en champ fort se séparent.

Nous discutons maintenant le paradoxe apparent que nous avons mentionné précédemment. Attribuer à la fois la magnétorésistance négative au dessous de T_{cg} et la chute de résistance au dessous de T_{onset} , à la transition supraconductrice des grains, implique que cette dernière ne se produit pas à une température précise mais s'étend sur une plage qui va au moins de T_{cg} à T_{onset} . C'est d'ailleurs ce que semble indiquer la courbe d'aimantation de la Fig. IV-6 où l'on voit que l'établissement du diamagnétisme est très progressif. On a rappelé dans un chapitre précédent que la température critique des SHTc, et notamment celle des composés dopés en électrons, est très sensible à leur composition chimique. Il est très probable que des différences de concentration en cation dopant (Ce ou Th) existent d'un grain à l'autre. De même leurs différences de taille s'accompagnent vraisemblablement de différences du taux de réduction (défaut d'oxygène). Ainsi un échantillon macroscopique présente-t-il en général une distribution de températures critiques. Supposons un instant que cette fonction de distribution soit très étendue (situation illustrée en Fig. IV-7-a). Si l'essentiel des jonctions intergranulaires est du type S-I-S, on peut imaginer que l'annulation de la résistance des grains soit compensée par l'augmentation de celle des jonctions en régime d'effet tunnel de quasiparticules, et que la résistance globale de l'ensemble augmente dès que les premiers grains transitent. Dans la situation opposée où tous les grains ont la même température critique (Fig. IV-7-b), il est clair que quelle que soit la nature des jonctions, la résistance totale chute à T_c lors de l'annulation brutale de la contribution intragranulaire. Un cas intermédiaire, et peut être plus réaliste, est représenté en Fig. IV-7-c. Par combinaison des arguments précédents on peut s'attendre à ce qu'une telle distribution de T_c conduise d'abord à une augmentation, puis à une diminution de la résistance du système quand T est abaissée de T_{cg} à T_{min} . Cette situation est celle qui correspond à l'échantillon de la Fig. IV-4.

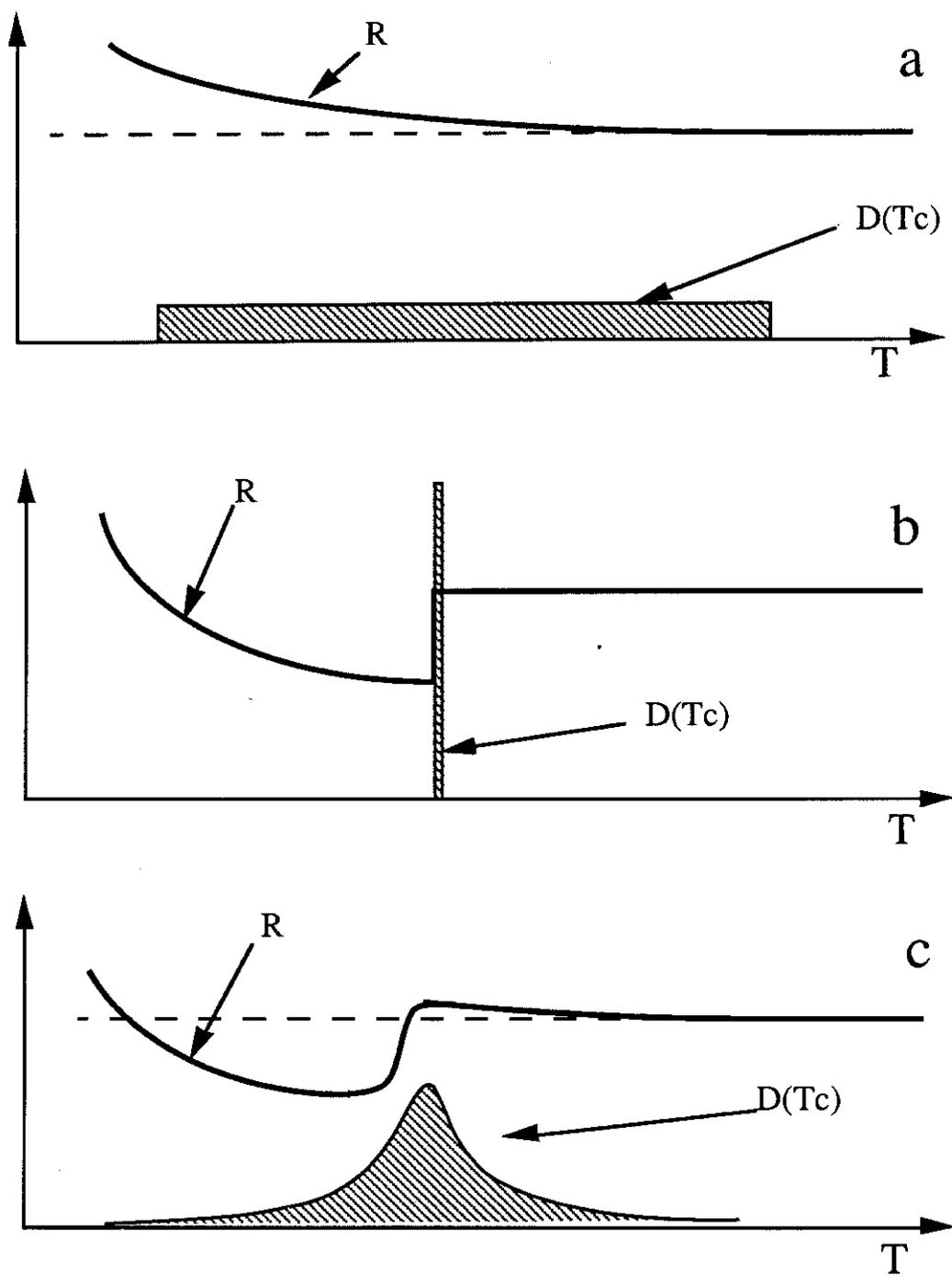


Figure IV-7: diverses formes de distribution de température critique intragranulaire $D(T_c)$, et courbes de résistance associées (en l'absence d'effet Josephson)

Nous pouvons maintenant également comprendre pourquoi la transition supraconductrice du milieu intergranulaire, une fois séparée de celle des grains, ne donne pas uniquement lieu à un simple palier au dessous de T_{\min} mais à une remontée de la résistance parfois très abrupte, comme par exemple sur les Fig. IV-3-c ou IV-5 (à fort courant). La raison en est qu'au comportement logarithmique de la résistance observé dans l'état normal, s'est substituée la dépendance exponentielle $R = R_0 \exp\left(\frac{2\Delta}{k_B T}\right)$ caractéristique de l'effet tunnel de quasiparticule. Celle-ci débute à partir de T_{Cg} (magnétorésistance négative) et se poursuit au dessous de T_{\min} . En Fig. IV-8 nous avons tracé la résistance de l'échantillon de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-4 mesurée à champ nul, en fonction de $\text{Ln}(T)$. Dans cette représentation le changement de régime est clair et il n'est pas nécessaire de comparer cette courbe avec celle mesurée en champ fort pour déterminer la valeur de T_{Cg} .

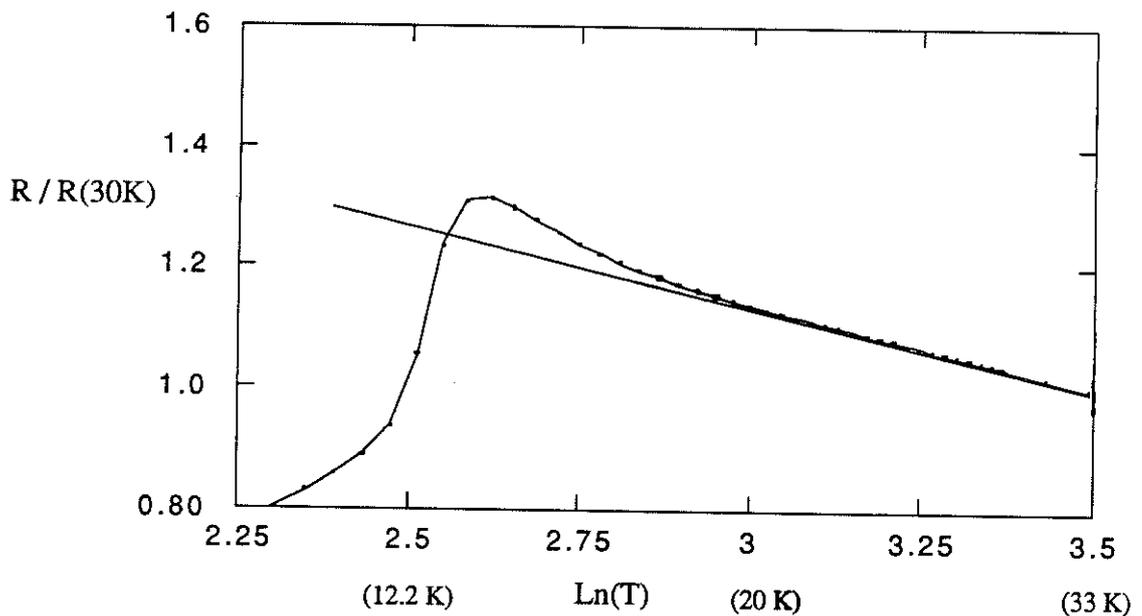


Figure IV-8: résistance normalisée de l'échantillon de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{3,97}$ en fonction de $\text{Ln}(T)$ à champ nul, faisant apparaître un changement de régime au dessous de 20 K.

Remarquons pour nuancer notre description qu'en général, il n'est pas possible d'ajuster de manière satisfaisante les portions de courbes $R(T)$ situées à basse température (au dessous de T_{\min}) avec une loi exponentielle. La dépendance réelle est plus faible, et l'on peut invoquer deux raisons pour cela. Tout d'abord, au fur et à mesure que l'on abaisse T , un nombre croissant de jonctions deviennent supraconductrices. Cet effet s'oppose à la hausse de résistance, et devient prédominant au dessous d'une température T_{je} (voir Fig. IV-4). D'autre part la loi exponentielle n'est en toute rigueur valable que pour des "jonctions tunnel" S-I-S, mais on peut imaginer que les joints de grains ont un caractère "jonction faible" S-M-S, ce qui affaiblit la dépendance thermique du transfert des quasiparticules.

L'origine du comportement logarithmique dans l'état normal n'est pas claire. Il a été observé dans des films de granulaires de plomb [IV-6]. D'autres auteurs en ont fait état dans des échantillons frittés de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ [IV-7], dont ils ont ajustée la résistance avec la loi $R = R_0 (1 - \alpha \text{Log}T)$ en remarquant que le paramètre " α " est surtout important pour les échantillons qui sont non supraconducteurs. Ils évoquent la possibilité d'effets intrinsèques comme le scattering magnétique, ou d'effets de joints de grains, sans que des conclusions claires ne soient tirées. Nous savons que la résistivité $\rho(a,b)$ mesurée dans le plan de monocristaux dopés présente toujours un caractère essentiellement métallique, avec en général une courbure positive et une tendance à la saturation au dessous de 50K-100K. La mesure de la résistivité $\rho(c)$ dans la direction perpendiculaire est plus difficile et sa dépendance thermique a prêté à discussion [IV-8], cependant dans un échantillon polycristallin constitué de grains identiques bien couplés, l'anisotropie de résistivité $\left(\frac{\rho(c)}{\rho(a,b)} \gg 1\right)$ assure que la contribution majoritaire au transport est celle parallèle aux plans cristallographiques, et que le comportement global est métallique. La résistance de nos échantillons s'annulant à basse température, il existe des chemins de percolation empruntant des grains à la composition convenable pour la supraconductivité, donc métalliques dans l'état normal. Ainsi la seule explication possible au "caractère isolant" est que le mauvais couplage entre ces grains impose sa propre dépendance thermique à l'ensemble. Cependant des jonctions du type M-I-M ont une résistance en $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ dans la limite des faibles tensions et le comportement observé en $\text{Log}T$ demande à être éclairci.

Nous commentons enfin brièvement l'effet des champs magnétiques élevés (plusieurs kOe et dizaines de kOe) sur le minimum de résistance. Les champs critiques de nos composés, comme ceux de tous les SHTc, sont très anisotropes (voir les valeurs citées

dans le tableau 2). D'autre part la forme assez arrondie des grains constitutifs des échantillons laisse penser que leur orientation est aléatoire. Le principal effet des champs magnétiques élevés est donc d'élargir fortement la distribution de températures critiques intragranulaires. A supposer que les grains sont monocristallins, ceux dont l'axe cristallographique c est parallèle au champ appliqué voient leur T_C diminuer beaucoup plus vite que ceux pour lesquels H est parallèle au plan (a, b) . Ceci explique pourquoi la chute de résistance entre T_{Onset} et T_{min} , même si elle est très brusque à champ nul, s'élargie rapidement sous champ jusqu'à provoquer la disparition du minimum de résistance au delà de 10 kOe environ et redonner un caractère monotone à la transition résistive.

b) Particularités des différents cas de figure rencontrés:

Nous avons vu que l'allure générale des courbes de résistivité varie d'un échantillon à l'autre. Le modèle qualitatif que nous avons développé permet d'expliquer assez facilement les différences observées, et donne accès à des renseignements qualitatifs sur les paramètres physiques invoqués.

Ainsi l'existence d'une magnétorésistance négative dans les échantillons des Fig. IV-3-d, IV-3-e et IV-4 indique qu'ils possèdent des distributions de température critique, dont on peut estimer la largeur d'après l'écart $T_{Cg} - T_{\text{Onset}}$. Par contre, dans le cas de l'échantillon de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-3-c, l'absence de cet effet au dessus de T_{Onset} montre que les grains qui participent au transport du courant transitent tous à la même température en champ nul (à T_{Onset}). Bien sûr du fait de l'anisotropie de H_{C2} , une distribution de T_C est induite par les champ élevés et une magnétorésistance analogue apparaît à basse température.

A propos des jonctions, nous rappelons que le caractère monotone de l'annulation de résistance à champ nul indique que l'énergie moyenne de couplage de Josephson $E_j(H=0)$ est au moins de l'ordre de $k_B T_{\text{Onset}}$. D'autre part, la différence de comportement des deux échantillons de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ des Fig. IV-3-d et IV-3-e vient de ce que dans le premier cas, la fraction de jonctions pouvant transiter dans la limite des températures accessibles est inférieure au seuil de percolation du réseau intergranulaire, alors qu'elle lui est supérieure dans le second cas. Remarquons que la première situation peut à priori être créée dans n'importe quel échantillon en utilisant un courant de mesure suffisamment élevé. Il suffit pour s'en convaincre de noter la similarité de la courbe obtenue à fort courant en Fig. IV-5 avec celle de la Fig. IV-3-e enregistrée en champ nul.

Le caractère modeste du palier de résistance de l'échantillon de $\text{Pr}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Fig. IV-3-b), et son absence dans le cas de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ correspondent à une moindre sensibilité du couplage intergranulaire au champ magnétique. Cet état de fait peut à priori correspondre à deux situations:

- une plus petite taille des jonctions (on s'attend en effet à ce que le paramètre important soit le flux magnétique à travers la jonction, voir les rappels du chapitre I et la discussion du chapitre suivant)

- de meilleurs contacts entre grains, correspondant à des énergies de couplage E_j plus élevées, et des jonctions plutôt du type S-M-S ou S-S'-S

L'observation micrographique des différents échantillons ne fait apparaître aucune différence morphologique notable entre eux. Le type d'empilement et le diamètre moyen des grains sont sensiblement les mêmes, et l'on imagine mal que les tailles de jonctions puissent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un spécimen à l'autre. La seconde hypothèse est par contre beaucoup plus plausible. Tout d'abord, la métallicité de l'échantillon de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ supporte effectivement l'idée d'un meilleur couplage intergranulaire. D'autre part on sait que la qualité des liens entre grains dépend grandement de la "propreté" chimique de leur surface, laquelle est très versatile et peut assurément varier d'un échantillon à l'autre.

Une bonne illustration de cette versatilité est donnée par l'évolution des échantillons au cours du temps. Nous avons répété les mesures de résistance de plusieurs d'entre eux plus d'un an après les premières études (soit plus deux ans après leur préparation) et présentons quelques courbes en Fig. IV-9. On observe par exemple que l'échantillon de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-3-a n'est plus métallique dans l'état normal. Sa transition en champ nul est notablement élargie et un palier apparaît sous champ. L'échantillon de $\text{Pr}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la figure IV-3-b a également évolué et ne percole plus à champ nul. Il est possible de restaurer partiellement sa qualité par un recuit sous argon à 450°C comme le montre la courbe c de la Fig. IV-9-b. Cette température est trop faible pour modifier le taux de réduction des grains (Ref.[1.13]), ce qui démontre le caractère intergranulaire des modifications subies (noter la baisse de résistance due au recuit). On peut attribuer la dégradation des couplages entre grains à une réaction de leur surface avec l'atmosphère environnante conduisant à la formation d'hydroxydes ou de carbonates par interaction avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, processus facilité par la porosité des échantillons.

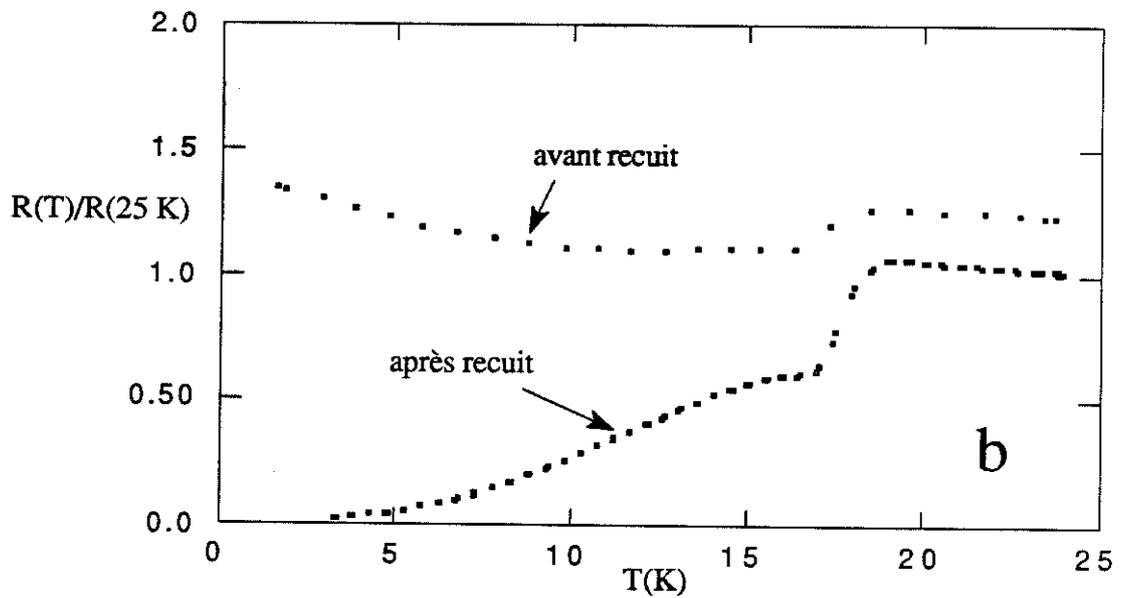
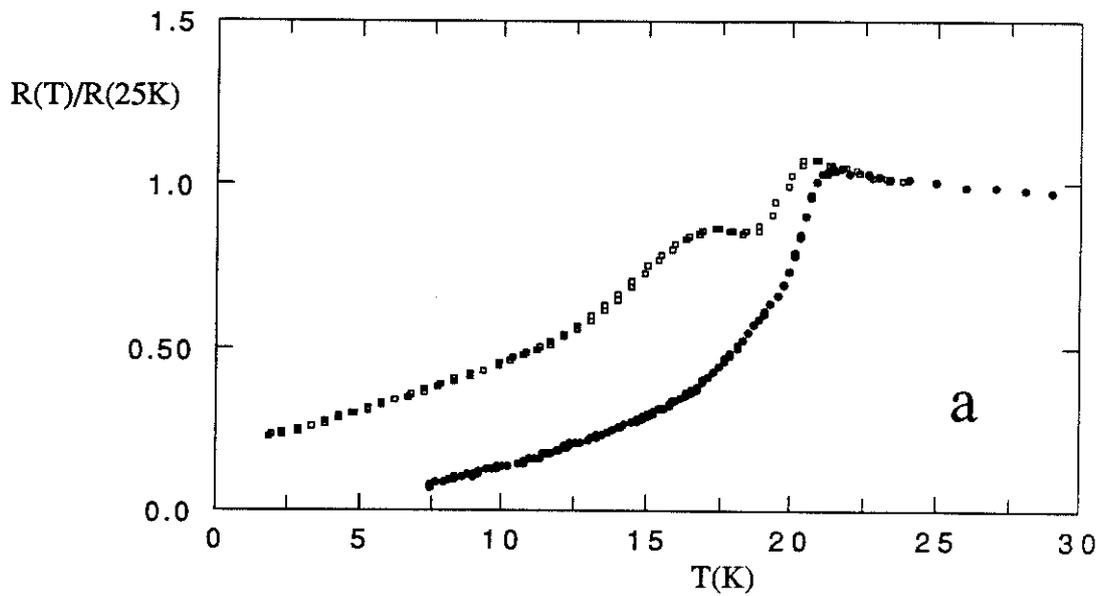


Figure IV-9: a - résistance normalisée de l'échantillon de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ après plus d'un an de vieillissement mesurée à $H = 0$ et $H = 2$ kOe
 b - résistance de l'échantillon de $\text{Pr}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ mesurée après vieillissement, avant et après recuit à 450°C (normalisation par rapport à la courbe après recuit) $H = 0$.

IV) Comparaison avec les autres familles de supraconducteurs:

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes limités à décrire les faits expérimentaux les plus caractéristiques que nous avons observé, et à en proposer une explication générale. Il est maintenant intéressant d'établir des comparaisons avec d'autres systèmes afin de déterminer si nos observations sont spécifiques des composés dopés en électrons, ou si d'autres classes d'échantillons peuvent se comporter de façon analogue et se voir appliquer le même type d'interprétation. Nous considérons tout d'abord les systèmes à base de supraconducteurs conventionnels, puis nous discuterons quelques résultats concernant les SHTc.

a) Cas des supraconducteurs conventionnels:

Les ingrédients physiques auxquels nous faisons appel pour expliquer le comportement de nos échantillons sont classiques, en ce sens qu'ils ne leur sont pas spécifiques et peuvent à priori intervenir dans n'importe quel autre supraconducteur granulaire. De fait, des similarités existent entre par exemple les Fig. III-4 et III-5 et celles relatives à nos échantillons: minimum de résistance, magnétorésistance négative. Cependant les comportements complexes tels celui de la Fig. IV-4 n'ont à notre connaissance jamais été observés auparavant. Il semble en fait que l'originalité de notre système granulaire réside dans les ordres de grandeur des paramètres en jeu et la manière dont ceux-ci se combinent entre eux.

Par exemple, les échantillons à base de supraconducteurs conventionnels ne présentent en général pas de distributions de température critique étendues, d'où l'absence de larges plages de magnétorésistance négative au dessus de T_{onset} .

D'autre part, reprenant l'exemple des films de plomb granulaire étudiés par Gerber [IV-6], aucun de ceux qui exhibent une transition quasi-réentrante ne présente d'annulation de la résistance quand T tend vers zéro. Cette différence par rapport à nos échantillons est peut être une indication que la nature de la quasi-réentrance est différente dans les deux cas. Nous avons déjà souligné que la petite taille des grains métalliques dans les films granulaires conventionnels augmente l'incidence des effets capacitifs

(l'énergie de charge d'un grain $\frac{Q^2}{2C}$ est est d'autant plus élevée que sa taille est faible).

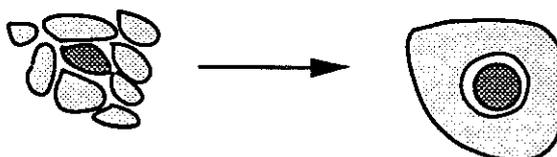
Simanek [IV-9] a montré qu'en présence d'effets de charge, un réseau de jonctions de Josephson peut présenter une transition supraconductrice rééminente, qui consiste en une **annulation** de la résistance au dessous d'une température T_{C2} et en une réapparition d'un état résistif au dessous d'une température T_{C1} plus faible. La perte de la cohérence de phase à basse température est due aux fluctuations de phase de point zéro provoquées par les effets de charge, et intervient si l'on a $E_C \geq E_j$, où E_C est l'énergie de charge et E_j est l'énergie de couplage de Josephson (pour une discussion plus complète voir [IV-10]). Une telle transition n'a jamais été observée expérimentalement. Par contre, les transitions quasi-rééminentes ont été interprétées comme des versions partielles du comportement rééminent, dans lesquelles la cohérence entre T_{C1} et T_{C2} n'est pas complète [IV-11].

Nous voulons insister sur le fait que les minima de résistance que nous avons observé sont d'une toute autre nature. Un calcul d'ordre de grandeur montre que dans nos échantillons on a $E_C \ll E_j$. L'énergie de charge pour un grain sphérique du matériau peut en effet s'écrire* : $E_C = \frac{4e^2}{4\pi\epsilon D} \frac{d}{d+\frac{1}{2}D}$ où D et d sont respectivement le diamètre et

l'espacement des grains et ϵ est la constante diélectrique du milieu intergrain. En prenant $D = 6 \mu\text{m}$, $d < 0.1 D$, et, pour fixer les idées $\epsilon = 10 \epsilon_0$, on obtient $\frac{E_C}{k_B} < 0.2 \text{ K}$, valeur cent fois plus faible que T_{onset} , qui est un minorant de $\frac{E_j}{k_B}$ dans dans la plupart de nos échantillons. En fait "notre" transition quasi-rééminente met en jeu les **jonctions et les grains**. Son observation est rendue possible par la réunion des trois conditions suivantes:

- séparation des transitions inter- et intra-granulaires
- résistances intra- et intergranulaires du même ordre de grandeur
- résistance intergranulaire croissante lorsque T diminue entre T_C et T_{je}

* Cette expression correspond à l'énergie électrostatique d'un condensateur constitué d'une boule métallique de rayon $\frac{D}{2}$ située au centre d'une cavité sphérique de rayon $\frac{D}{2} + d$ creusée au sein d'une seconde masse métallique, chargé avec $Q = 2e$.



Dans le cas des films de plomb de Gerber, et à la différence de nos propres échantillons, la résistance est essentiellement intergranulaire et sa baisse entre T_{onset} et T_{min} provient essentiellement des jonctions. La quasi-réentrance semble donc dans ce cas une propriété du seul réseau de jonctions.

Nous nous tournons maintenant vers le cas des autres SHTc. En général les échantillons polycristallins sont préparés par des méthodes analogues à celles mises en oeuvre pour nos propres échantillons (réaction à chaud de mélanges de poudres suivie de traitements de recuit) et les tailles de grains obtenues sont toujours de l'ordre du micron ou de la dizaine de microns. Si d'autre part la réactivité chimique des diverses familles présente est analogue, on s'attend à ce que les problèmes de couplage entre grains soient les mêmes pour tous les SHTc et conduisent aux mêmes effets. On doit en particulier retrouver des courbes similaires à celles que nous avons présentées précédemment.

Meszaros et coll. [IV-12] ainsi que Svoboda et coll. [IV-13] ont étudié l'influence du courant de mesure et du champ magnétique sur les propriétés de transport d'échantillons polycristallins de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et de composés au bismuth BiSrCaCuO respectivement et ont observé des effets similaires. Nous reproduisons en Fig. IV-10 un ensemble de courbes $R(T)$ typique extrait de [IV-12].

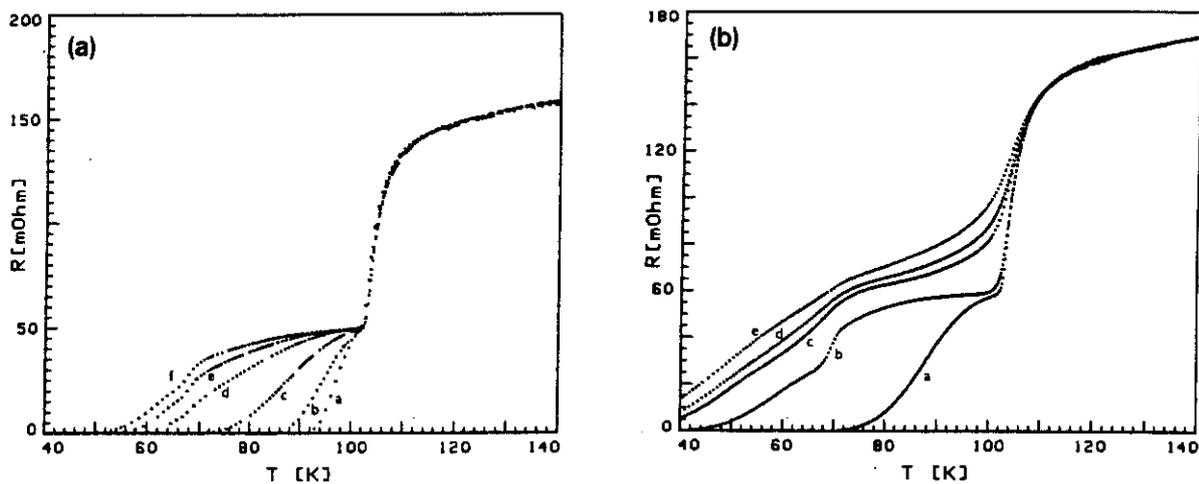


Figure IV-10: courbes de résistance d'un échantillon de Bi-Sr-Ca-Cu-O, illustrant l'effet du courant (a- I variant de 0.1 mA à 150 mA) et du champ magnétique (b- B variant de 0 à 2 T, I = 1 mA) (d'après [IV-13])

En courant élevé ou sous champ magnétique, il apparaît un "pied de transition", qui s'étend relativement lentement lorsque le champ magnétique augmente (noter l'échelle de température), et qui conserve à la transition résistive son caractère monotone. Les auteurs distinguent deux régimes qu'ils attribuent aux contributions intragranulaire (au dessus de la ligne pointillée) et intergranulaire (au dessous de cette ligne). Cette figure est à comparer à la Fig. IV-3-b, qui présente également un faible plateau sous champ, caractéristique d'un couplage "relativement bon", avec la différence que les champs critiques H_{C2} des composés au bismuth sont plus élevés que ceux des composés dopés en électrons, ce qui facilite la séparation des contributions inter- et intra-granulaires à champ fort.

Un cas intéressant est celui reporté par Huang et coll. [IV-14] qui concerne des mesures de résistivité sous haute pression effectuées sur des échantillons de $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (supraconducteurs au dessous de 30K). Les auteurs ont observé l'émergence d'un comportement quasi-réentrant lorsque la pression appliquée devient de l'ordre ou supérieure à 10 kBar. Ils ont d'autre part remarqué que l'existence de cette quasi-réentrance dépend du courant de mesure: elle est d'autant plus marquée que celui-ci est élevé, pouvant conduire à basse température à des résistances plus élevées que celle de l'état normal, ainsi qu'à l'apparition de bruit dans le signal (Fig.IV-11). Ils concluent à la mise en évidence d'un nouveau phénomène sous pression.

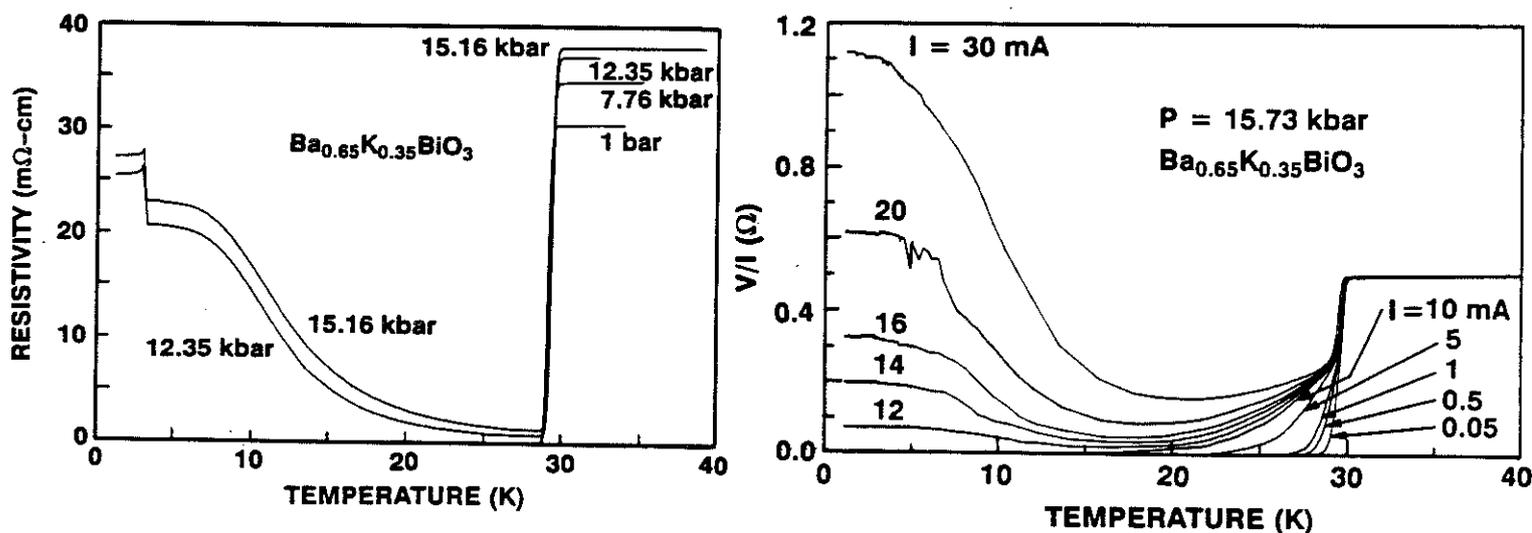


Figure IV-11: courbes de résistance d'un échantillon de $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. A gauche: émergence d'un comportement quasiréentrant sous pression, à droite effet du courant de mesure à 15.7 kBar (d'après [IV-14]).

En fait, on peut trouver une explication relativement simple à ces observations: la pression appliquée, du fait des contraintes qu'elle génère nécessairement au sein des échantillons qui sont vraisemblablement inhomogènes, provoque une décohésion intergranulaire partielle. Cette détérioration des couplages entre grains se traduit par la destruction de la supraconductivité intergranulaire (sauf pour les courants suffisamment faibles). Le transport électrique se fait alors par effet tunnel de quasiparticules, ce qui explique la hausse importante de la résistance à basse température. Cette hypothèse de décohésion intergranulaire est confortée par l'augmentation de la résistance à l'état normal sous pression, qui semble apparaître en même temps que le comportement quasi-réentrant.

A notre connaissance il n'existe pas dans la littérature d'exemple d'échantillon quasi-réentrant présentant une magnétorésistance négative au dessus de T_{Onset} . Chaillout et coll. [IV-15] ont cependant observé une magnétorésistance entre 15K et 26K dans un échantillon de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ayant "vieilli" plusieurs mois après sa préparation.

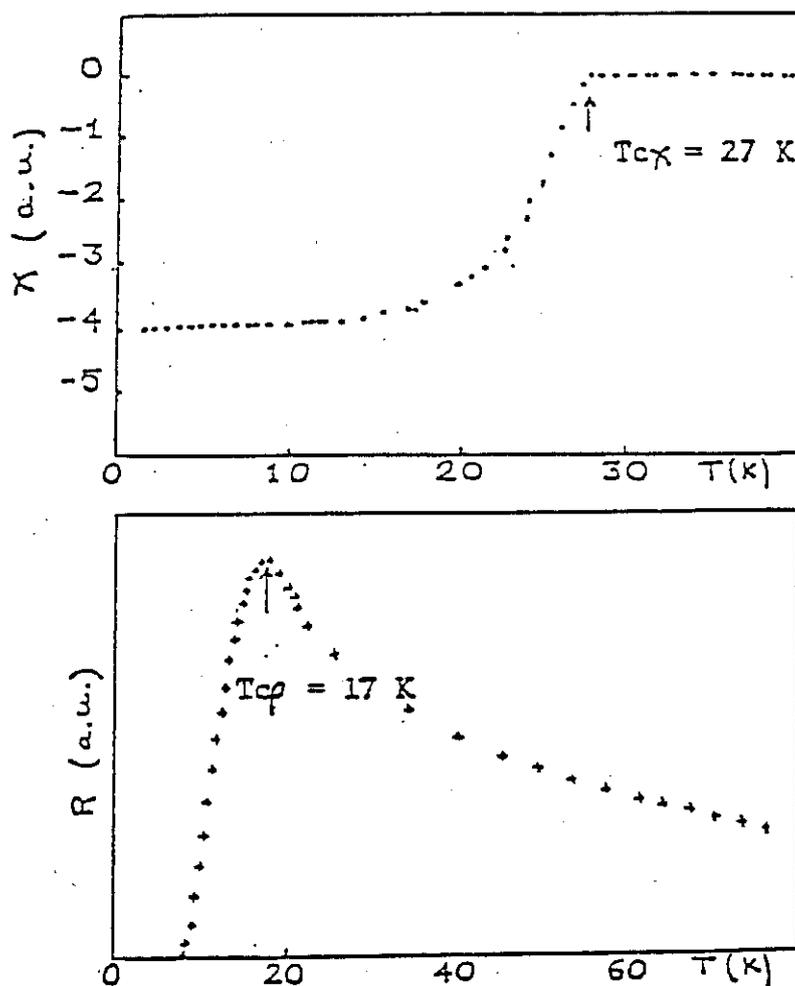


Figure IV-12: variations en fonction de la température, de l'aimantation et de la résistance d'un échantillon de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (d'après [IV-15]).

La résistance de l'échantillon croît quand on abaisse la température à partir de l'état normal pour atteindre un maximum marqué à 17K et s'annuler vers 10K (Fig. IV-12). Des mesures d'aimantation ont mis en évidence l'existence de la supraconductivité dès 27K. Les auteurs interprètent ces phénomènes en terme d'effets granulaires. De fait, si la distribution de températures critiques de cet échantillon est suffisamment étalée, la transition supraconductrice progressive des grains à partir de 27K provoque une augmentation de la résistance globale (cas illustré en Fig. IV-7-a), qui ne s'interrompt que lorsque le couplage de Josephson devient efficace (au dessous de 17K).

Ces quelques exemples illustrent (de façon très partielle) que des effets granulaires analogues à ceux que nous avons observés peuvent être présents dans les échantillons polycristallins des autres SHTc. L'allure précise des courbes de résistivité dépend évidemment de la méthode de préparation et de l'histoire des échantillons, mais il s'avère en général que les contributions intra- et inter-granulaires sont du même ordre de grandeur et sont facilement séparables. Notons cependant pour finir que les résultats se rapprochant le plus des nôtres ont été obtenus avec des frittés de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [IV-16]. Ils présentent un palier sous champ dont la forme et l'évolution rappelle le plus ceux que nous avons nous même mis en évidence. Il semble ainsi que les caractéristiques précises de chaque famille d'échantillons (valeur et anisotropie des champs critiques, microstructure généralement obtenue, et dans notre cas éventuelle spécificité de la réactivité chimique liée à la déficience en oxygène) imprime aux courbes $R(T, H)$ une allure qui leur est caractéristique.

V) Discussion de la stabilité de la supraconductivité intergranulaire:

Dans tout ce qui précède, nous avons attribué l'existence de paliers et de pics de résistance à des températures nettement inférieures aux T_C des grains, à l'absence ou au caractère incomplet de la supraconductivité du milieu intergranulaire. Nous allons dans ce paragraphe préciser la nature des effets que cette formule sous entend, et définir avec plus de précision les conditions d'existence d'une supraconductivité globale de l'échantillon.

a) Effet du champ magnétique sur le milieu intergranulaire:

Nous discutons dans ce paragraphe le mécanisme à l'origine de la séparation des transitions supraconductrices inter- et intra-granulaires.

Considérons pour commencer le cas de l'échantillon de la Fig. IV-3-e. L'absence d'annulation de la résistance en champ nul indique que jusqu'aux plus basses températures mises en oeuvre, la fraction de jonctions dont l'énergie de couplage de Josephson E_j est plus élevée que l'énergie thermique (condition d'absence de dissipation), est inférieure au seuil de percolation du réseau de jonctions*.

Considérons maintenant l'effet du champ magnétique sur les échantillons qui sont supraconducteurs au dessous de T_{Onset} à $H = 0$. En général, les discussions de l'élargissement sous champ des transitions résistives observé dans les échantillons polycristallins, font intervenir deux ingrédients: la dynamique des vortex intergranulaires, et la sensibilité des courants critiques de Josephson à H . Discutons d'abord le premier. Dans la mesure où le mouvement des vortex est dû à la force de Lorentz qu'il subissent de la part du courant électrique, on s'attend à ce que l'effet global dépende fortement de l'orientation relative du champ magnétique appliqué et du courant électrique macroscopique, et soit maximal quand ceux-ci sont perpendiculaires. Or ce n'est pas le cas, comme l'illustre la coïncidence des courbes de la Fig. IV-13, obtenues pour $H//I$ et $H \perp I$ (conditions réalisées par rotation de l'échantillon).

* On peut objecter que cela est plutôt dû au fait que la fraction de grains supraconducteurs est inférieure au seuil de percolation du réseau de grains. De fait l'effet Meissner de cet échantillon est très faible. Cependant cette objection ne peut s'appliquer au cas de l'échantillon de PrThCuO après son évolution au cours du temps (Fig. IV-9-b).

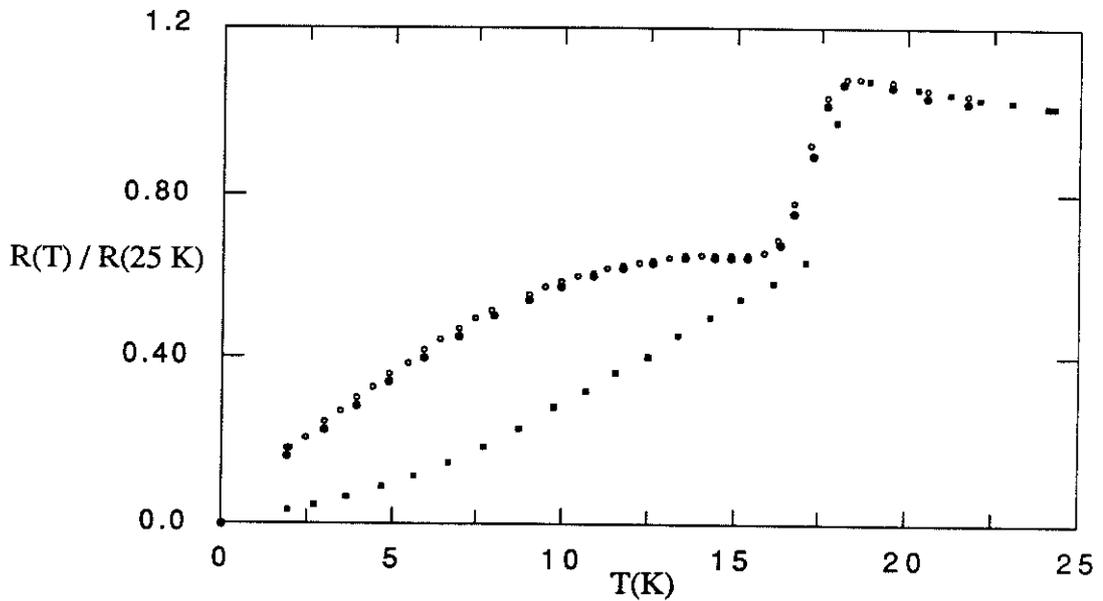


Figure IV-13: résistance normalisée d'un échantillon de $\text{Pr}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ mesurée à $H = 0$ et $H = 1.8$ kOe pour les deux orientations $H // I$ et $H \perp I$.

Reste le **second ingrédient**. Il est clair que pour un échantillon donné, la fraction des jonctions traversées par un courant supérieur à leur courant critique I_c , et donc siège de dissipation, **augmente** avec le courant total imposé I_{total} et avec le champ magnétique appliqué du fait de l'allure globalement décroissante de la fonction $I_c(H)$. D'où la perte de la supraconductivité macroscopique obtenue par augmentation du champ à I_{total} constant. Dans cette optique, l'apparition de la résistance intergranulaire est un effet extrinsèque lié au courant de mesure qui impose toujours une densité de courant non nulle aux jonctions. On s'attend donc à observer une restauration de la supraconductivité sous champ lorsque I_{total} tend vers zéro. Or on voit sur la Fig. IV-5 que cela n'est pas le cas: la résistance intergranulaire ne **disparaît pas** quand on diminue le courant de mesure à champ constant,

mais semble au contraire tendre vers une courbe limite (proche de celle obtenue avec $I_{\text{total}} = 10 \mu\text{A}$). Il existe donc un autre effet, intrinsèque.

Nous l'attribuons à la décroissance de l'énergie de couplage des jonctions sous champ. Il est en effet clair que l'effet Josephson est d'autant plus sensible aux fluctuations thermiques que E_j est faible. Il est naturel d'appliquer le critère présenté au chapitre I pour l'absence de dissipation dans une jonction, et de dire que chacune d'elle devient supraconductrice au dessous d'une température $T_{cj}(H) = \frac{E_{cj}(T_{cj},H)}{k_B}$. En utilisant l'expression de Baratoff du courant critique et en tenant compte du résultat (5) du chapitre I, on obtient la relation* :

$$T_{cj}(H) = \frac{1}{k_B} \frac{\hbar}{2e} \frac{\pi}{2eR_{M-I-M}} * \Delta(T_{cj},H) \tanh\left(\frac{\Delta(T_{cj},H)}{2k_B T_{cj}}\right) * \frac{\sin(\pi SH/\Phi_0)}{\pi SH/\Phi_0} \quad (6)$$

où $S = L(2\lambda_L + d)$. On met en évidence trois facteurs. Le premier ne dépend que de la résistance normale de la jonction. Le second prend en compte l'effet de la température et du champ magnétique sur le paramètre d'ordre supraconducteur, et le troisième est le "terme d'interférence" des jonctions sous champ. Il est le seul à influencer notablement le comportement de T_{cj} si le champ n'est pas trop proche de H_{c2} .

b) Diagramme de phase (H,T):

Dans le prolongement de la discussion qui précède, nous construisons ci dessous un diagramme de phase qualitatif (H, T) qui décrit le comportement des systèmes obéissant au critère de supraconductivité $E_j(H) < k_B T$ et qui permet de discuter de façon plus "visuelle" certaines de leurs propriétés.

Nous considérons un système constitué de grains caractérisés par une température critique unique T_c et des champs critiques H_{c1} et H_{c2} . Nous supposons que le milieu intergranulaire est constitué de jonctions identiques dont l'énergie de couplage Josephson vaut $E_j(0) = \frac{\pi\hbar}{4e^2} \frac{\Delta(0)}{R_{M-I-M}}$ à température et champ nul. Il est assez facile d'imaginer l'allure générale de la surface d'équation $Z = E_j(T,H)$ qui représente l'énergie de couplage

* Cette formule devrait faire intervenir un paramètre d'ordre effectif pour tenir compte de l'inhomogénéité spatiale de Δ dans l'état mixte.

moyenne des jonctions en fonction de la température et du champ magnétique. Elle est schématisée en Fig.IV-14.

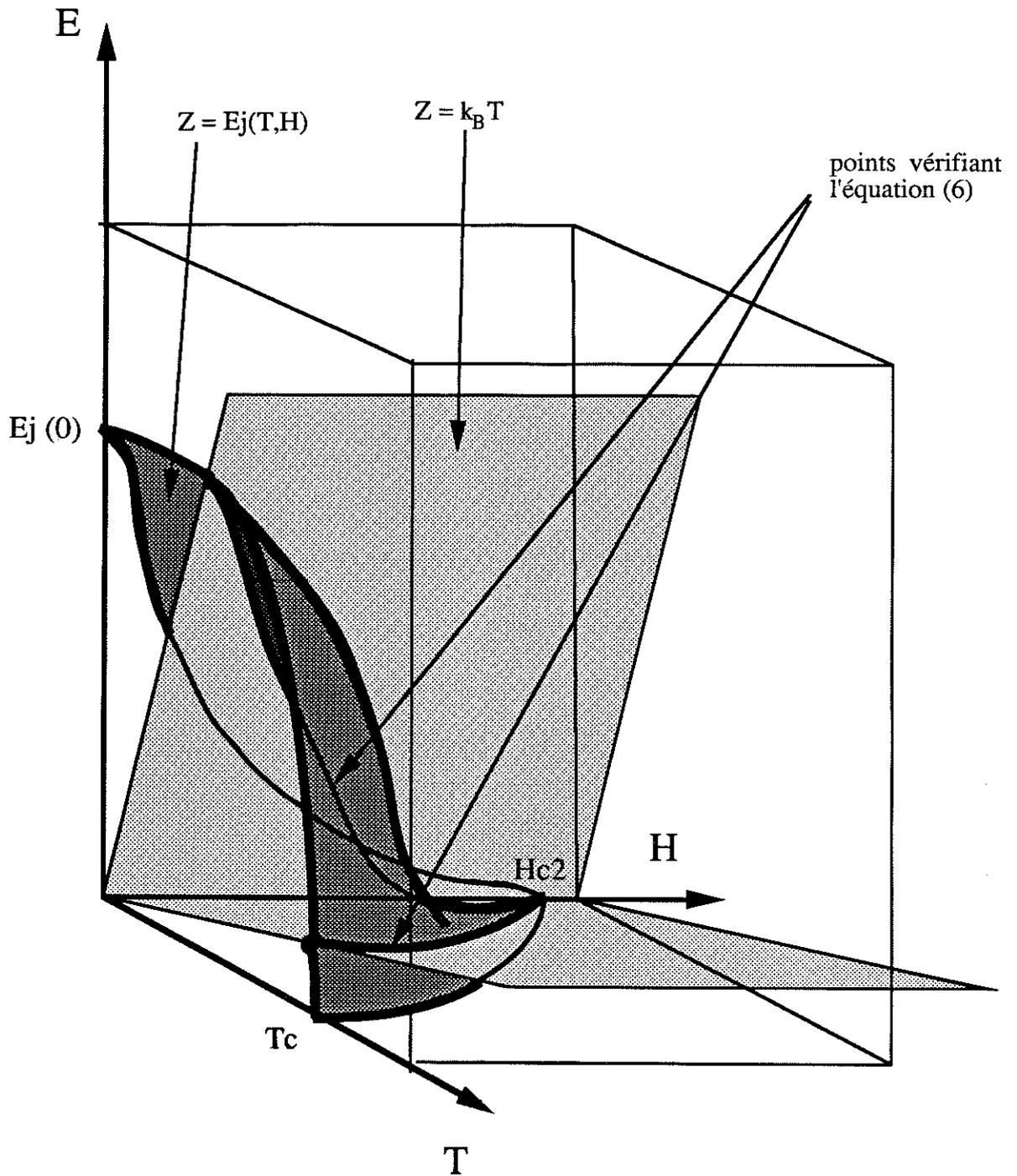


Figure IV-14: résolution graphique de l'équation (6)

Son intersection avec le plan d'équation $H = 0$ est une courbe qualitativement analogue à celle représentant la variation thermique du paramètre d'ordre supraconducteur. Elle est pratiquement constante à basse température et tend rapidement vers zéro quand T s'approche de T_c . L'intersection avec le plan d'équation $T = 0$ est une courbe en "forme de cloche" qui résulte du moyennage des fonctions $E_j(H)$ des jonctions individuelles*. Dans l'essentiel du domaine de champ magnétique elle est proportionnelle à $\frac{1}{H}$ sauf au voisinage de H_{c2} où sa courbure s'inverse et où elle s'annule (du fait de l'annulation du paramètre d'ordre des grains supraconducteurs).

La surface totale peut être décrite par la rotation autour de l'axe des Z d'une courbe génératrice qui se déforme et évolue continuellement entre ces deux extrêmes. On note en particulier que sa courbure doit s'inverser quand elle passe du plan $T = 0$ au plan $H = 0$.

Les points de cette nappe qui obéissent à la condition $E_j(T,H) = k_B T$ constituent son intersection avec le plan d'équation $Z = k_B T$. Pour les systèmes bien couplés (R_{M-I-M} faible donc $E_j(0)$ élevée) la nappe est très allongée le long de l'axe des Z et pour ceux faiblement couplés la nappe est "ramassée". Il ne s'agit là en fait que d'un effet d'échelle de l'axe des Z par rapport à celui des températures (la coordonnée selon Z de tous les points de la nappe étant proportionnelle à $E_j(0)$) et l'on peut tout aussi bien dessiner une seule nappe et jouer sur la **pente du plan $Z = k_B T$** . Sur la figure IV-14, le plan peu pentu correspond au cas d'un système bien couplé et l'autre à celui d'un système mal couplé. On obtient le diagramme de phase du milieu intergranulaire en projetant la courbe d'intersection de la nappe avec le plan $Z = k_B T$ sur le plan (T, H) ($Z = 0$): ceci nous donne une représentation d'un champ critique effectif H_{cj} des jonctions en fonction de la température. On peut également imaginer l'effet de la taille des jonctions. Plus celle-ci est élevée, plus l'énergie de couplage est dépréciée sous champ et plus la surface $E_j(T,H)$ est "creusée" et se rapproche du plan $H = 0$.

Les diagrammes de phase correspondant à ces divers cas sont représentés en Fig.IV-15. Ceux-ci ont été obtenus par résolution numérique de l'équation (6) (par une méthode de dichotomie). Le but de ce calcul n'étant pas d'obtenir des informations quantitatives précises mais plutôt d'illustrer l'allure des courbes $H_{cj}(T)$ que l'on peut obtenir, nous avons utilisé les approximations suivantes:

$$-\Delta(T,H) = 1.8 k_B T_c(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c(H)}\right)^2} \quad \text{avec} \quad T_c(H) = T_c(0) \sqrt{1 - \left(\frac{H}{H_{c2}(0)}\right)^2}$$

* Un moyennage est inévitable, ne serait-ce que parce que la distribution d'orientation des jonctions par rapport au champ magnétique cause une distribution de flux, et donc de $E_j(\Phi)$.

- nous représentons l'effet de moyennage de $\frac{\sin(\pi SH/\Phi_0)}{\pi SH/\Phi_0}$ par la fonction:

$$\frac{1}{1 + \pi SH/\Phi_0}$$

La description des grains bien couplés devrait faire intervenir le comportement de structures S-M-S et S-S'-S. Nous nous limitons à considérer des jonctions tunnel S-I-S, dont nous modulons la sensibilité au champ magnétique en jouant sur leur "surface effective" S. Cette approche est évidemment trop réductrice*, mais elle nous suffit pour illustrer les comportements qualitatifs possibles.

Dans la limite du bon couplage ($E_j(0) > k_B T_C$ et $SH_{C2}(0) < \Phi_0$), le diagramme de phase se réduit à celui des grains: la courbe $H_{Cj}(T)$ est quasiment confondue avec celle de $H_{C2}(T)$ (Fig.IV-15-a, courbe 1). Au contraire dans la limite des grains faiblement couplés ($E_j(0) > k_B T_C$ ou $E_j(0) < k_B T_C$ mais $SH_{C2}(0) \gg \Phi_0$) ce sont les jonctions qui limitent la supraconductivité dans toute la gamme de température (courbes 2 figures IV-15-a et IV-15-b).

Un cas intermédiaire intéressant est représenté par les courbes 3 des deux figures. A suffisamment haute température ($T > T^*$) le système est mal couplé puisque la supraconductivité disparaît d'abord dans les jonctions quand on augmente le champ. Il se produit un changement de régime à T^* et au dessous de cette température le système devient de type bien couplé, le facteur limitant provenant des grains et non plus de leur couplage. La largeur totale de la transition supraconductrice de l'échantillon (milieux inter- et intra-granulaires compris) est représentée sur la Figure IV-15-a par les segments de droite horizontaux. On voit que celle-ci n'est pas une fonction monotone du champ magnétique. On prévoit un élargissement de la transition aux faibles champs, puis un rétrécissement à champ plus élevé lorsque la transition des grains "rattrape" celle des jonctions. Ce caractère est clairement présent dans les courbes de résistivité que nous avons présentées dans le chapitre précédent, et correspond à l'apparition puis à la disparition des paliers et pics de résistance quand le champ magnétique augmente.

Dans les systèmes réels, le champ critique des grains est anisotrope, et les effets de dynamique du réseau de vortex produisent une dissipation au dessus d'un champ H_{irr} inférieur à H_{C2} . La température T^* est alors plus élevée et correspond à l'intersection des courbes $H_{Cj}(T)$ et $H_{irr}(T)$. Intervient également la nature du champ magnétique senti par

* Dans le cas des SHTc, H_{C2} est élevé. Ainsi, il faudrait attribuer à S des valeurs peu réalistes pour se placer dans la limite du bon couplage. Par exemple, avec $H_{C2} = 100$ kOe, la courbe 1 de la figure V-3-a est obtenue si $L = 1$ Å. Notons cependant que cette approche peut être justifiée si l'effet "d'écrantage collectif" décrit dans le paragraphe suivant est présent. Dans ce cas la faiblesse de la surface effective S illustre celle du champ magnétique vu par les jonctions, en comparaison de celui appliqué à l'échantillon.

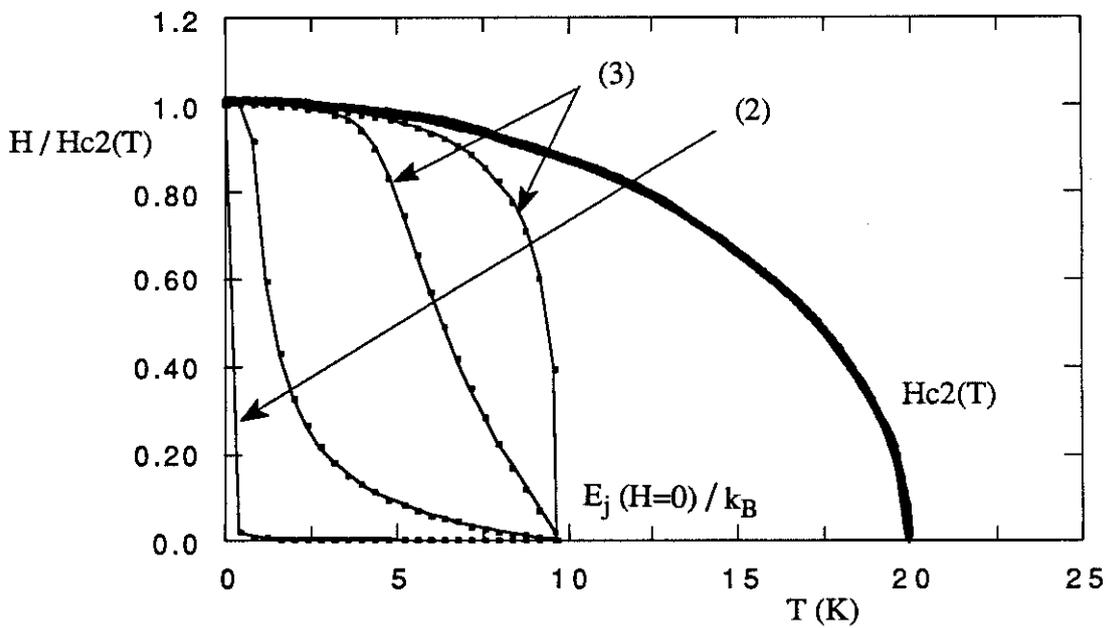
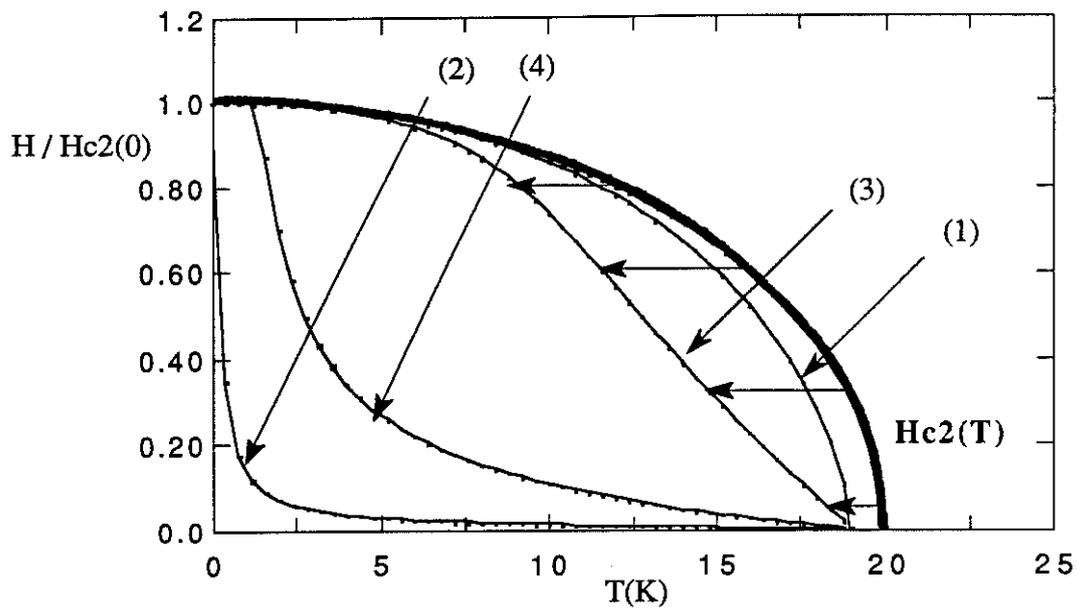


Figure IV-15: a- courbes $H_{cj}(T)$ dans le cas $E_j(0) > k_B T_C$ ($E_j(0) = 10 k_B T_C$) calculées pour $S H_{c2} / \Phi_0 = 0.1, 1, 10, 100$.

b- courbes $H_{cj}(T)$ calculées dans le cas $E_j(0) = 0.5 k_B T_C$ pour $S H_{c2} / \Phi_0 = 0.1, 1, 10, 1000$

les jonctions, qui peut être très différent de celui appliqué à l'échantillon à l'échelle macroscopique. Nous discutons ce point dans le paragraphe suivant.

c) Effets de champ démagnétisant:

La taille des grains étant supérieure à la profondeur de pénétration de London (sauf évidemment au proche voisinage de T_c), ceux-ci sont diamagnétiques et le champ réel au niveau des jonctions intergranulaires est la somme du champ appliqué à l'échantillon et des champs démagnétisants des grains*. L'effet du champ démagnétisant d'un ensemble de sphères diamagnétiques a été discuté récemment [IV-17] et mérite quelques remarques. Le flux magnétique étant conservatif, on s'attend intuitivement à ce que les jonctions du matériau soient soumises à un champ plus élevé que celui appliqué à l'échantillon lorsque les grains sont tous dans l'état de Meissner. Les auteurs montrent qu'en fait pour un système constitué d'un grand nombre de sphères, la compression de flux est essentiellement située aux bords de l'échantillon, et la majorité des espaces intersphères, situés au coeur de l'échantillon, possède un champ magnétique **inférieur** au champ appliqué. Cet effet d' "écrantage coopératif" est une propriété de l'agrégat de sphères et existe en l'absence de tout courant d'écrantage intergranulaire (voir la Fig. IV-16-a). Les auteurs suggèrent également les effets suivants: un échantillon ayant un coefficient de champ démagnétisant faible possède une répartition homogène de la compression de flux, au contraire un coefficient de champ démagnétisant élevé correspond à une compression de flux localisée aux bords de l'échantillon et à une "extension" de flux en son centre (Fig. IV-16-b).

Nous avons effectué la quasitotalité des mesures de résistivité sous champ dans la configuration de la Fig. IV-16-b. Ainsi selon l'écartement des contacts de tension, on peut mesurer le comportement des jonctions protégées du champ extérieur (contacts rapprochés), ou au contraire celui des jonctions soumises à un champ supérieur au champ appliqué (elles limitent le transport électrique dans le cas des contacts placés aux extrémités). L'absence de sensibilité de nos courbes à l'orientation relative de H et de l'échantillon (Fig. IV-13) semble indiquer que ces effets sont peu importants dans notre cas. Une raison que l'on peut invoquer est la présence d'une fraction importante de grains qui ne sont supraconducteurs à aucune température, ce qui affaiblirait l'effet d'écrantage "coopératif".

* Nous nous plaçons dans le cas où le champ extérieur est suffisamment élevé pour ne pas être écranté à l'échelle de l'échantillon par les courants intergrains, et pénètre tout le milieu intergranulaire.

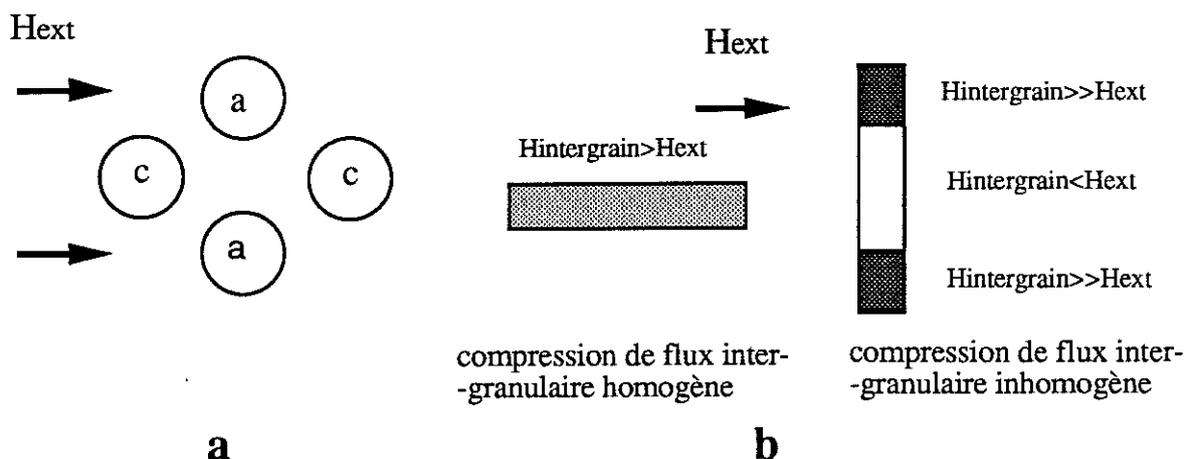


Figure IV-16: a - effet d'écrantage coopératif: en présence d'une ligne de sphères "a", il se produit une compression de flux donnée par le rapport du diamètre des sphères à la valeur de l'espace vide qui les sépare. Avec des sphères "c", le champ entre deux sphères "a" est diminué, les lignes de flux étant repoussées à l'extérieur du cluster.

b - effet de l'orientation de l'échantillon (cluster de forme allongée)

Nous voulons également mentionner d'autres effets possibles. Supposons que le comportement électrique observé soit majoritairement déterminé par des jonctions subissant une compression de flux. Associé aux phénomènes de piégeage des vortex dans les grains, cet état de fait peut, selon l'histoire magnétique de l'échantillon, affaiblir ou renforcer le couplage intergranulaire et donner lieu à des effets d'hystérésis. Un exemple en est donné en Figure IV-17. La résistance de l'échantillon est mesurée dans un champ extérieur de 100 Oe. On se place dans des conditions "zero-field cooled", c'est à dire que le champ magnétique est appliqué à basse température (en A). Lors de l'enregistrement de la portion de courbe $R(T)$ selon le chemin $A \rightarrow B'$ (1) ou $A \rightarrow B''$ (3) le champ magnétique local au niveau des jonctions est supérieur au champ appliqué. L'effet est d'autant plus fort que l'aimantation des grains est élevée, c'est à dire que le piégeage des vortex retarde leur pénétration en leur coeur et que le champ appliqué est petit devant H_{C2} . Par contre lors du trajet inverse ($B' \rightarrow A$ (2) ou $B'' \rightarrow A$ (4)), le champ "vu" par les jonctions est plus faible car une partie des vortex qui ont pu pénétrer les grains lors de la hausse de température est piégée et diminue leur aimantation par rapport à la valeur d'équilibre. De retour à A, on peut même imaginer

baisser le champ appliqué jusqu'à ce que sa contribution directe et celle des vortex piégés se compensent. Les jonctions sont alors "protégées" et ne sentent aucun champ magnétique (Fig.IV-18).

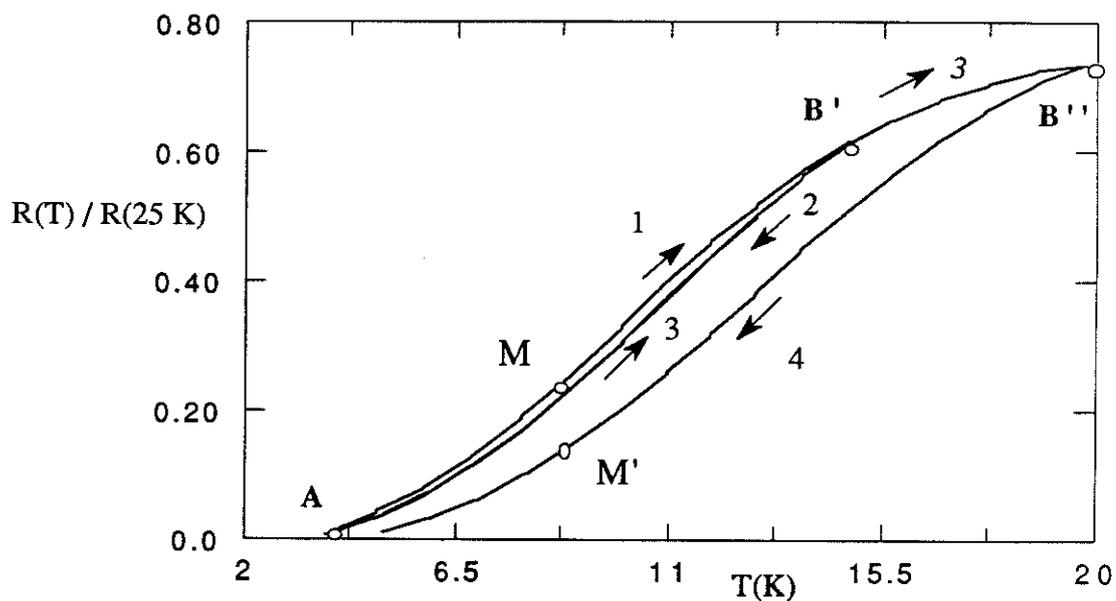


Figure IV-17: effets d'hystérésis observés dans la courbe $R(T)$ d'un échantillon de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Le champ est initialement établi au point A à la valeur de 70 Oe, puis les cycles de mesure sont effectués dans l'ordre de la numérotation.

Ces remarques ont pour but de souligner que le comportement des jonctions intergranulaires n'est pas aussi simple à interpréter qu'on ne pourrait l'imaginer de prime abord. Il est difficile d'avoir une idée précise de la valeur réel du champ magnétique "vu" par les jonctions. En plus de la valeur du courant de mesure, la géométrie du système et la façon dont les mesures $R(T, H)$ sont enchaînées détermine les résultats obtenus. Ces effets ne modifient cependant pas les évolutions qualitatives observées, et l'interprétation des résultats que nous avons développée est assez générale pour ne pas en souffrir.

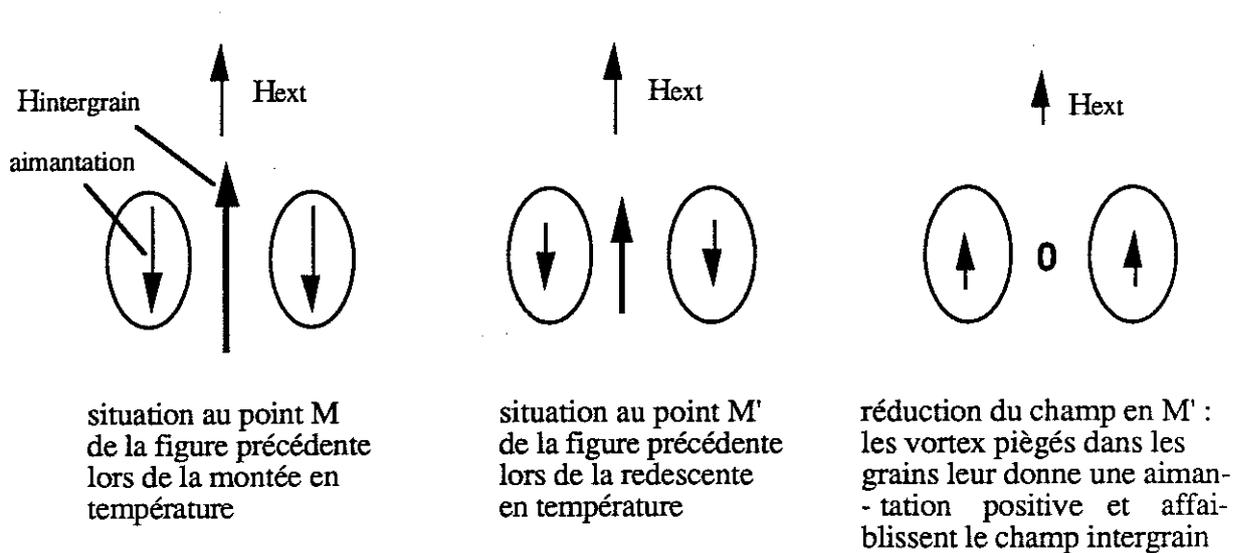


Figure IV-18: mécanisme des effets d'hystérésis. Les variations de l'aimantation des grains sont liées à celle du nombre de vortex qui y sont piégés.

VI) Courbes de magnétorésistance:

Jusqu'à présent nous avons discuté les effets granulaires à partir des réseaux de courbes $R(T)$ mesurés à champ magnétique constant. On peut également le faire en présentant les courbes de magnétorésistance isothermes $R(H)$ enregistrées à diverses températures. Bien qu'il s'agisse des mêmes résultats présentés différemment, ceci n'est pas dénué d'intérêt. Tout d'abord parce que les allures des courbes $R(T)$ étant parfois inhabituelles, il est intéressant de voir à quel point les courbes de magnétorésistance correspondantes peuvent elles aussi sortir de l'ordinaire. D'autre part elles constituent une illustration complémentaire des effets qui nous intéressent.

Nous présentons quelques-unes de ces courbes. Le cas de l'échantillon de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ correspondant à la fig.IV-3-d du chapitre précédent est illustré en Fig.IV-19. On observe une magnétorésistance positive en champ faible qui correspond à la destruction des couplages de Josephson existant dans l'échantillon, puis à une magnétorésistance négative en champ fort qui signale la destruction progressive de la supraconductivité dans les grains. Ces caractères disparaissent évidemment lorsque les

courbes sont mesurées à des températures suffisamment élevées (au dessus de T_{cg}) les échantillons ne présentant pas de magnétorésistance notable dans l'état normal. A priori, si l'on repère pour chaque température la valeur du champ magnétique à laquelle la courbe $R(H)$ se stabilise à la valeur de l'état normal, alors on peut déterminer les variations de $H_{C2}(a,b)$ (T) pour les grains de l'échantillon qui ont la plus haute T_c . Ceci est impossible pratiquement du fait de la valeur trop élevée de $H_{C2}(a,b)$ dès que l'on abaisse la température.

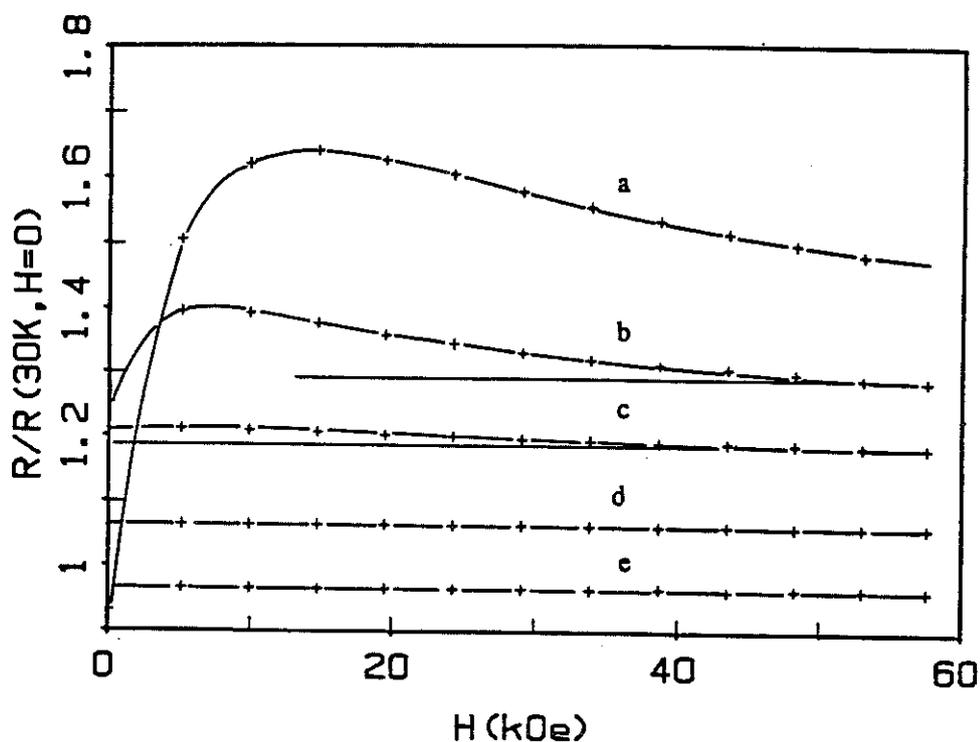


Figure IV-19: résistance normalisée de l'échantillon EuCeCuO de la Fig. IV-3-d, en fonction du champ magnétique, à: (a) $T = 5$ K; (b) $T = 10$ K; (c) $T = 14.5$ K; (d) $T = 24$ K et (e) $T = 33$ K

Les courbes de magnétorésistance sont plus riches dans le cas des échantillons qui présentent une "quasi-réentrance" marquée (minimum de résistance de $R(T)$). Pour ceux-ci les transitions inter- et intra-granulaires induites par le champ sont mieux séparées, et peuvent même donner lieu, si la température est convenablement choisie, à une "quasi-réentrance" induite par le champ (minimum de résistance dans la courbe

$R(H)$). On observe un tel effet en Fig.IV-20 dans le cas de l'échantillon de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig.IV-3-c. Le schéma de la Fig.IV-21 illustre son obtention à partir des courbes $R(T)$.

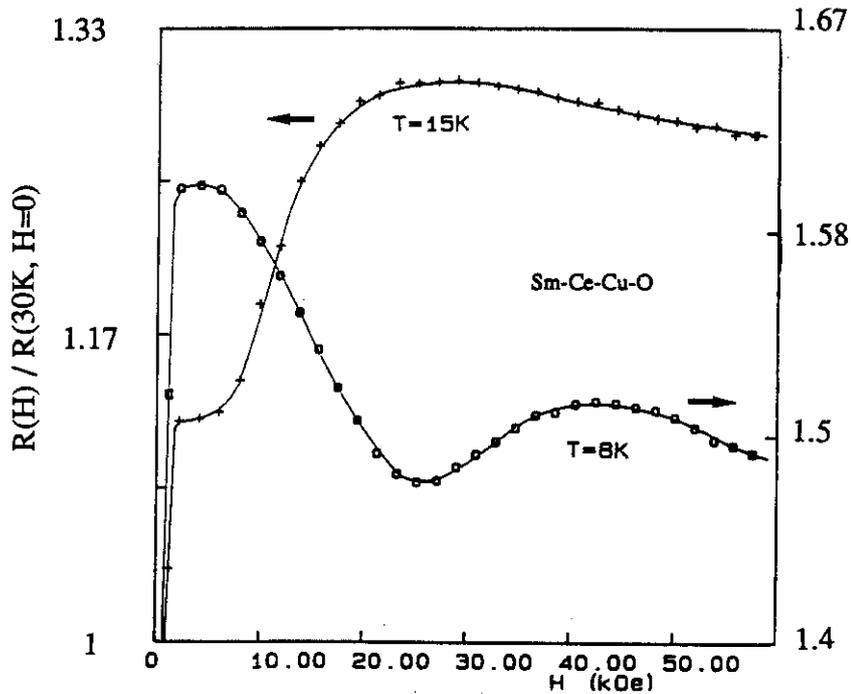


Figure IV-20: courbes $R(H)$ normalisées de l'échantillon de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-3-c, exhibant une transition "de type quasiréentrante" en fonction du champ.

A plus haute température, les courbes $R(H)$ présentent un palier qui sépare la destruction des couplages de Josephson, de celle de la supraconductivité intragranulaire (Fig.IV-22). De telles courbes permettent (au moins au voisinage de T_{onset}) de déterminer la variation thermique du champ critique $H_{c2}(c)$. Dans le cas de cet échantillon, on observe une dépendance linéaire jusqu'à 15 K, avec une pente $\frac{dH_{c2}(c)}{dT} = 0.1 \text{ T/K}$, en accord avec les résultats de mesures sur monocristaux [II-20].

détermine les variations de $H_{cj}(T)$, en définissant H_{cj} comme la limite minimale du palier de résistance (Fig.IV-22), on met en évidence une dépendance du type $H_{cj} \sim \frac{1}{T}$, conforme aux discussions des paragraphes précédents de ce chapitre. Cette dépendance n'est claire qu'au dessus de 10 K, qui semble ainsi être la température T^* définie au paragraphe b).

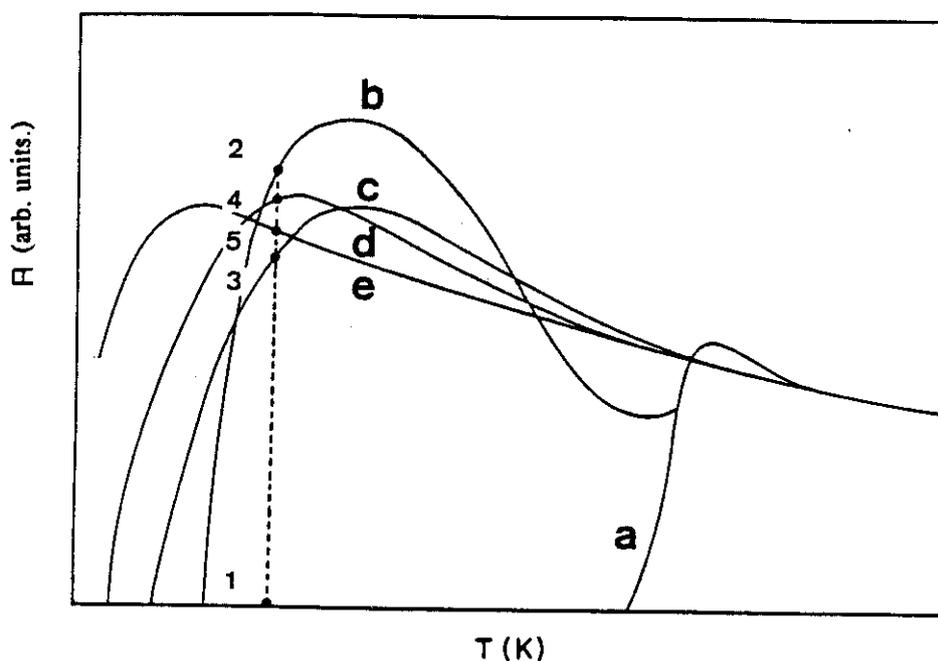


Figure IV-21: représentation schématique d'un réseau $R(T, H)$, illustrant l'obtention du comportement de type quasiréentrant dans les courbes de magnétorésistance. Le champ croît quand on passe des courbes (a) à (e), et la résistance mesurée à T passe successivement par les valeurs (1) à (5).

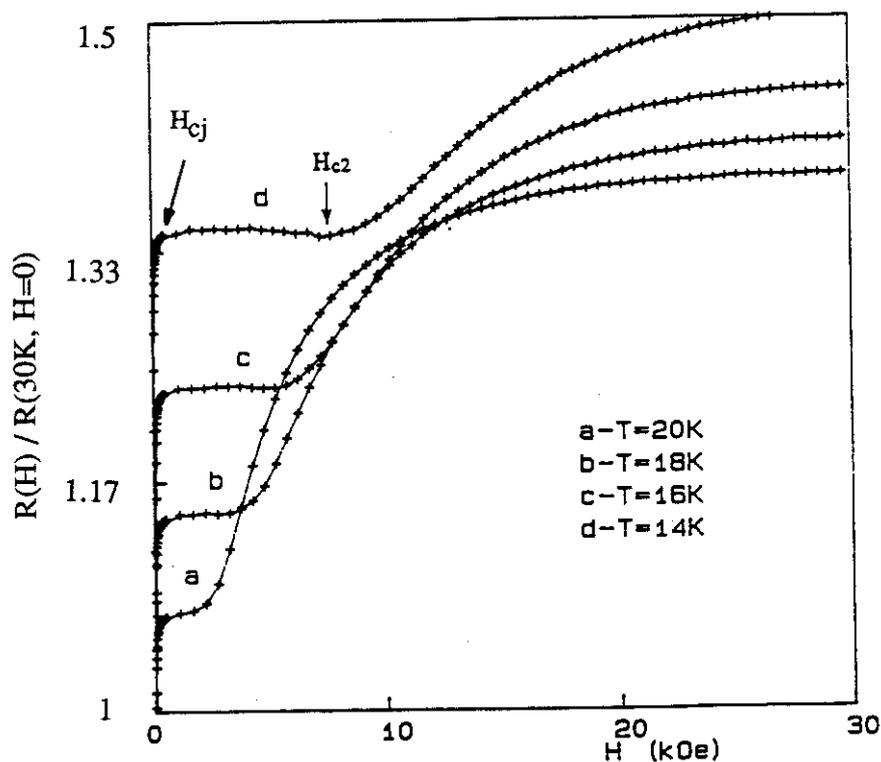


Figure IV-22: courbes $R(H)$ de l'échantillon de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la Figure IV-3-c au voisinage de T_{\min} , permettant de déterminer le champ critique effectif $H_{c2}(T)$.

Ces dernières remarques parachèvent la présentation et la discussion de nos résultats expérimentaux. Nous avons pu développer une explication qualitative cohérente de l'ensemble des faits observés, qui semble également pouvoir s'appliquer à d'autres études relatives dans la littérature. Avant d'aborder la seconde partie de ce mémoire, dans laquelle nous tenterons d'aborder la question d'un point de vue plus quantitatif, nous allons nous permettre une petite digression dans le chapitre suivant, et reconsidérer le problème de la valeur de la température critique des composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$.

REFERENCES

- [IV-1] J. T. Markert et B. Maple, *Solid State Commun.*, **70**, 145 (1989)
J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjornholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman et B. Maple, *Physica*, **C158**, 178 (1989)
- [IV-2] H. Dupendant, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (avril 1991)
- [IV-3] D. W. Johnson et W. W. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2346 (1989)
- [IV-4] M. A. Crusellas, communication privée
- [IV-5] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai et M. B. Maple, *Physica*, **C159**, 391 (1989)
- [IV-6] A. Gerber, preprint, à paraître dans *J. of Physics*
- [IV-7] V. Radhakrishnan, C. K. Subramaniam, V. Sankaranarayanan, G. V. Subba Rao et R. Srinivasan, *Physica*, **C167**, 53 (1990)
- [IV-8] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido et S. Uchida, *Nature*, **350**, 596 (1991)
- [IV-9] E. Simanek, *Solid State Commun.*, **31**, 419 (1979)
- [IV-10] E. Simanek, *Phys. Rev.*, **B23**, 5762 (1980) ; M. V. Simkin, *Phys. Rev.*, **B44**, 7074 (1991)
- [IV-11] S. Kobayashi, Y. Tada et W. Sasaki, *Physica*, **B107**, 129 (1981)

- [IV-12] S. Meszaros, K. Vad et G. Halasz, *Physica*, **C167**, 139 (1990)
- [IV-13] P. Svoboda, P. Vasek, O. Smrckova et Sykorova, *Physica*, **C167**, 188 (1990)
- [IV-14] Z. J. Huang, C. Y. Huang, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Y. Y. Xue, C. W. Chu, B. Dabrowski et D. G. Hinks, *Mod. Phys. Lett.*, **B4**, 935 (1990)
- [IV-15] C. Chaillout, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, C. Escribe-Filippini, G. Fourcaudot, G. Deutcher, J. Beille, M. Cyrot, H. Dupendant, M. Godinho et J. L. Tholence, preprint
- [IV-16] J. P. Ströbel, M. Klauda, J. Markl et G. Seamann-Ischenko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1439 (1990)
- [IV-17] M. L. Hodgdon, R. Navarro et L. J. Campbell, *Europhys. Lett.*, **16**, 677 (1991)
- [IV-18] A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot et J. Beille, *Phys. Rev.*, **B43**, 12935 (1991)

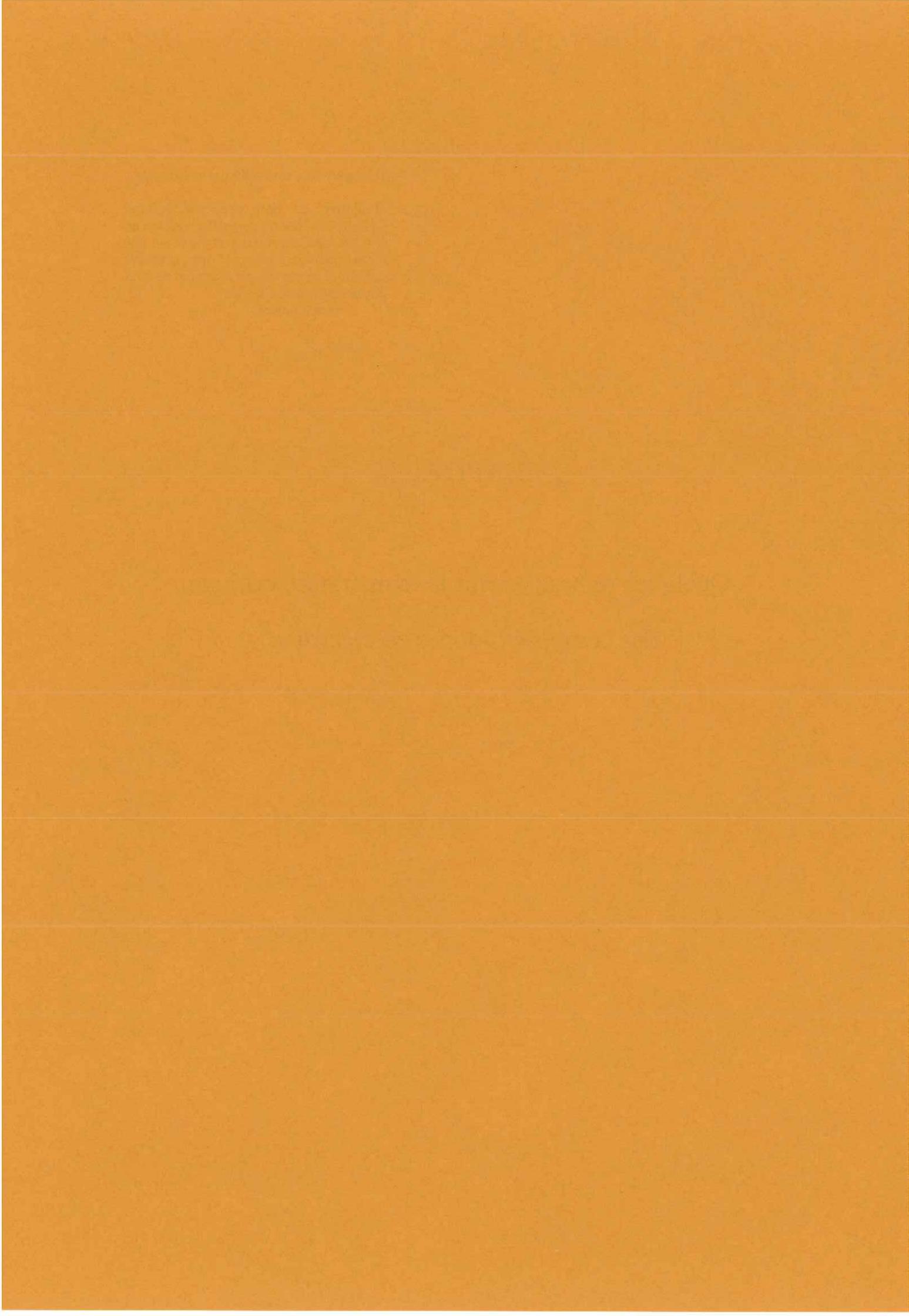
Dialogue entre disciplines scientifiques:

"J'admire un bon chimiste comme j'admire une bonne cuisinière, quelqu'un qui fait bien son métier et rien que son métier, mais je n'aime pas une cuisinière qui fait de la philosophie, et pour moi un physicochimiste, c'est ça."

(Lev Landau)

CHAPITRE V

Quelques remarques sur la température critique
des composés "dopés en électrons"



Afin d'illustrer l'importance que revêt la compréhension des effets granulaires, nous discutons dans ce court chapitre la dépendance de la température critique des composés "dopés -N" avec leur composition chimique, et montrons comment notre étude, sans résoudre les problèmes qui sont liés à cette question, en modifie le contexte.

D Positionnement du problème:

Dans le chapitre II, nous avons présenté en Fig.II-4 les valeurs des températures critiques des sept composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ supraconducteurs, déterminées à partir de mesures de résistivité en champ nul [II-19]. On y observe une forte décroissance de T_C avec le numéro atomique de la terre rare, la supraconductivité n'étant observée que pour les plus légères d'entre elles. Diverses hypothèses ont été avancées pour expliquer ce fait. Markert et coll. [V-1] ont suggéré qu'il s'agit d'un effet de taille des ions, la température critique présentant un maximum pour un rayon ionique optimal, et décroissant lorsqu'on s'en éloigne (essentiellement quand on se déplace vers les terres rares lourdes, l'optimum étant obtenu avec les terres rares légères).

Les mêmes auteurs [V-2] ont remarqué que l'effet de la pression sur la température critique est d'autant plus faible en valeur absolue, que la T_C des composés est élevée. Mis à part une différence de signe ($\frac{dT_C}{dP}$ est négatif pour les "dopés en électrons"), ce comportement est qualitativement similaire à celui observé avec les autres familles de SHTc. Cette analogie tend à confirmer le caractère intrinsèque de la dépendance de T_C , sans pour autant en éclairer les raisons.

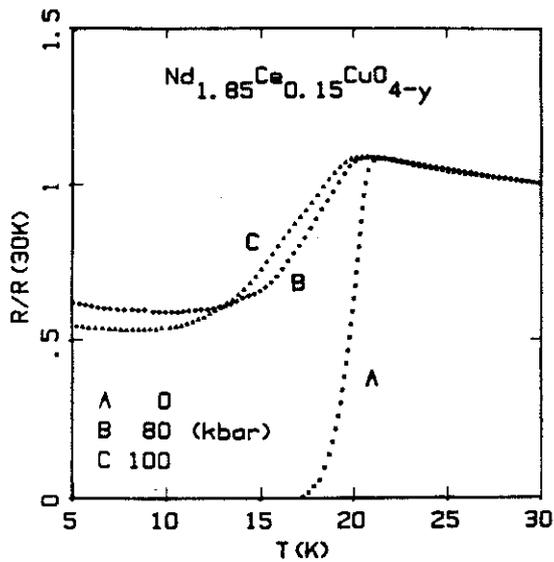
Une explication basée sur un effet de depairing magnétique dû aux moments des ions de terre rare semble exclue, compte tenu des faits suivants:

- l'ion Eu^{3+} est non magnétique dans son état fondamental, la T_C de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ devrait donc être la plus importante de la série
- aucune contribution d'effet Hall anormal n'a été observé dans cette famille [V-3], indiquant une faible interaction des électrons des plans CuO_2 avec les ions de terre rare.

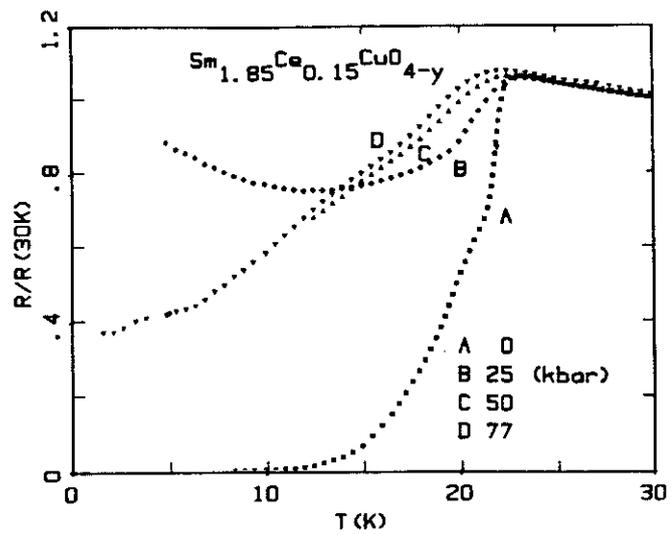
II) Mesures sous pression et effets granulaires:

L'étude de la résistivité sous pression peut permettre de tester l'hypothèse selon laquelle le seul effet en jeu est celui de la taille des ions de terre rare. En effet, dans une telle optique, la diminution des paramètres cristallins, qu'elle soit due à l'application d'une pression extérieure ou à la substitution d'ions de terre rare de rayon ionique plus faible (effet dit "de pression chimique"), devrait conduire aux mêmes résultats. Des mesures effectuées au Laboratoire [V-4] indiquent que ce n'est pas le cas.

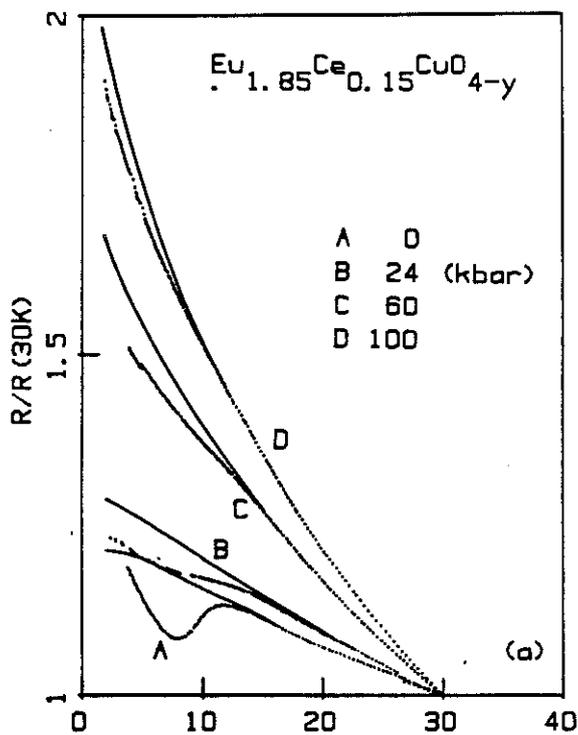
Nous avons étudié l'effet d'une pression quasihydrostatique sur la transition supraconductrice d'échantillons polycristallins de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, et ce jusqu'à 100 kBar. Le détail des conditions expérimentales est donné en [V-4]. Les résultats obtenus pour ces trois composés sont présentés en Fig.V-1. L'interprétation des résultats est compliquée par l'intervention d'effets granulaires, analogues à ceux que nous avons déjà évoqué à propos des échantillons de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. On peut comprendre les courbes des Fig. V-1-a et V-1-b de la façon suivante. L'application d'une pression quasihydrostatique de valeur moyenne (de 10 à 20 kBar) produit une décohésion intergranulaire du fait des gradients de contrainte qu'elle génère, et entraîne la disparition de l'annulation de résistance à basse température. Au contraire dans la limite des pressions élevées, l'effet de compactage devient prédominant et les contacts intergranulaires s'en voient améliorés. L'onset de la baisse de résistance est de nature intragranulaire, et son évolution permet de déterminer le coefficient $\frac{dT_c}{dP}$. On trouve respectivement $-1,2 \cdot 10^{-2}$ K/kBar et $-1,9 \cdot 10^{-2}$ K/kBar pour $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Le cas de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ est plus difficile à interpréter. L'échantillon mesuré présente une transition quasi-réentrante à pression nulle, laquelle devient imperceptible sous pression. Nous avons donc effectué les mesures à champ nul et sous 5 T, suivi l'évolution du point de déviation des deux courbes en fonction de la pression. Les résultats obtenus sont illustrés Fig.V-1-c. Il apparaît là encore un effet négatif de la pression, avec un coefficient $\frac{dT_c}{dP} = -7,9 \cdot 10^{-2}$ K/kBar. La supraconductivité intragranulaire est cependant encore présente à 100 kBar.



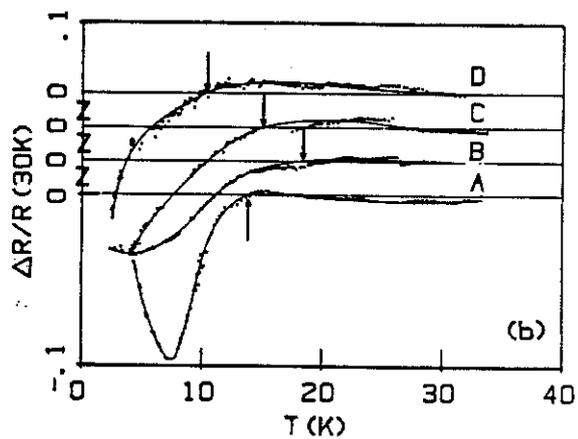
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure V -1: effet de la pression sur la dépendance en température de la résistance normalisée d'un échantillon: (a) - de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$
 (b) - de $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$
 (c) - de $Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$
 (d) - effet de la pression sur la variation relative de la résistance de l'échantillon de $Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ entre $H = 0$ et $H = 5$ T.

Si l'on compare les températures critiques à champ nul de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, et si l'on attribue la baisse de T_C à la seule diminution du volume de la maille élémentaire, alors on prévoit une disparition de la supraconductivité dans $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ pour une pression critique de l'ordre de 30 kBar*. Cette estimation est en flagrante contradiction avec les résultats mentionnés plus haut: les effets de pressions mesurés sont beaucoup plus faibles que ceux prédits par ce simple argument de pression chimique. On eut attribuer ces différences à deux types de cause:

- soit les modifications structurales induites par la pression externe et la pression chimique ne sont pas les mêmes, auquel cas la comparaison n'a pas de sens (il faudrait en particulier comparer les variations des trois paramètres cristallins, qui peuvent être différentes du fait de la forte anisotropie des composés en question)
- soit la raison profonde de la diminution et l'annulation de T_C pour les terres rares lourdes n'est pas un simple effet de nature cristallographique.

Dans toutes ces discussions il est essentiel de se rappeler que les échantillons étudiés sont inhomogènes et peuvent présenter des distributions de température critique intragranulaire très larges. Nous savons que la borne supérieure de telles distributions est déterminée expérimentalement par la température d'apparition d'une magnétorésistance négative. Bien sûr si la distribution est très étroite, la résistance totale baisse dès que les grains deviennent supraconducteurs et la magnétorésistance qui apparaît quand on diminue T est d'emblée positive. Il est très intéressant de comparer les températures d'apparition de magnétorésistance pour tous les composés.

Nous avons effectué une étude systématique de tous nos échantillons. Les deux "composés limites" $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Sm}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ qui possèdent des températures T_{Onset} nettement plus faibles que les autres membres de leur famille ($\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Ln}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$) présentent tous deux une magnétorésistance négative dans un large domaine de température, délimité dans les deux cas par $T_{\text{Cg}} \approx 20$ K. Un examen minutieux des autres échantillons fait apparaître que tous possèdent également une zone de magnétorésistance négative, même si celle-ci est plus réduite que pour les "échantillons limites" (typiquement quelques degrés). De manière plus précise, la magnétorésistance négative observée au dessus de T_{Onset} à fort champ est parfois précédée d'une faible magnétorésistance positive à faible champ, que l'on peut attribuer à la destruction du petit nombre de couplages de Josephson qui peut exister au dessus de T_{Onset} **. La conséquence de ceci est que la détermination des T_{Cg} est plus

* En supposant le module élastique égal à 1600 kBar, comme dans Pr_2CuO_4 .

** Nous n'avons pas signalé ceci dans les chapitres précédents afin d'éviter d'alourdir la discussion générale avec un effet qui est toujours très faible.

facile si l'on compare les courbes $R(T)$ mesurées à champ fort (6 T) à celles mesurées à un champ faible convenablement choisi (typiquement quelques kiloOersted), plutôt qu'à celles mesurées en champ nul. Malgré cette amélioration, la détermination reste assez imprécise, les courbes se séparant très progressivement, et pourrait être améliorée par l'utilisation de champs magnétiques plus élevés. La Fig.V-2 illustre les cas de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (de la Fig. IV-3-a) qui présente pourtant peu d'effets granulaires.

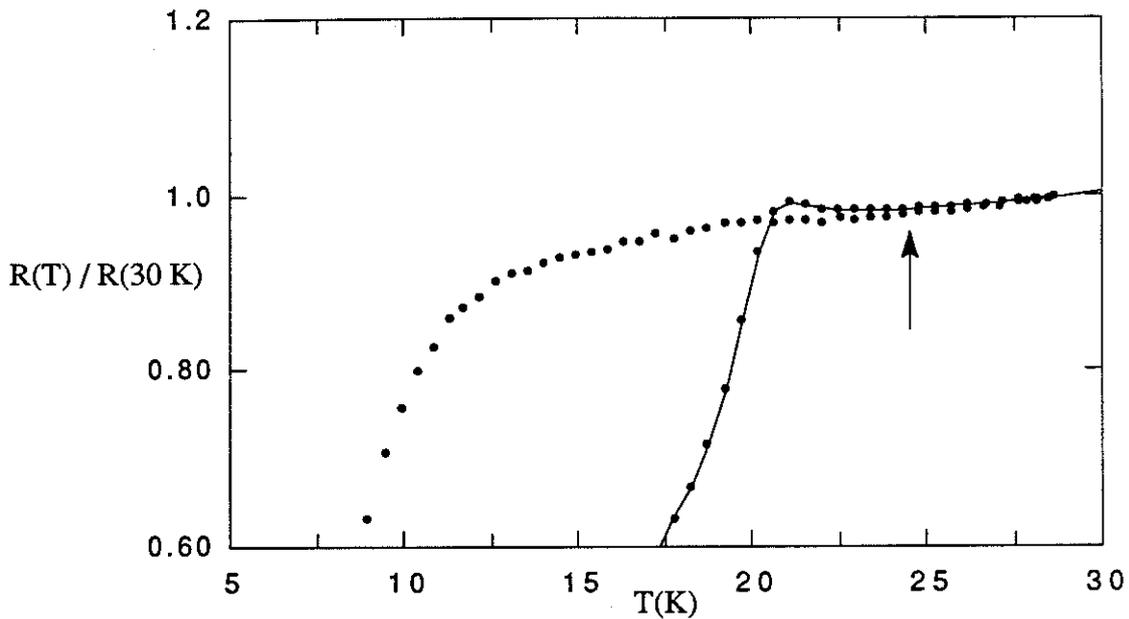


Figure V-2: résistance normalisée de l'échantillon de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-3-a mesurée à $H = 1.8$ kOe et $H = 29$ kOe.

Nous reproduisons en Fig.V-3 l'ensemble des températures critiques ainsi déterminées. A titre de comparaison, nous donnons également les températures d'apparition du signal diamagnétique $T_{C\chi}$ déterminées à l'aide de mesures au SQUID. Le point remarquable est la faible dépendance des températures critiques T_{Cg} et $T_{C\chi}$ en fonction de la nature de la terre rare, en opposition avec les résultats de la Fig.II-4. On n'observe pas la nette tendance à l'annulation pour les "composés limites" $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Sm}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Ces résultats indiquent que dans tous les composés, il existe une fraction de l'échantillon dont la transition supraconductrice se produit à une même température, de l'ordre ou supérieure à 20 K [V-9].

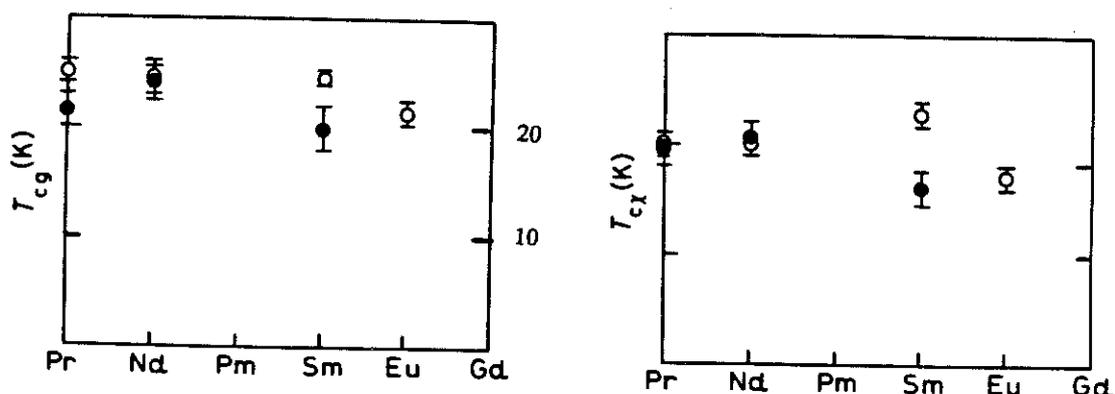


Figure V-3: températures critiques T_{cg} et T_{χ} (onset du diamagnétisme) pour les sept composés de "type -N" supraconducteurs

Se pose alors la question de la nature précise de ces zones supraconductrices, et de leur importance dans les échantillons. Les mesures d'aimantation ont été effectuées en condition de refroidissement sous champ. H était fixé à 30 Oe, mais sa valeur réelle n'est pas connue avec une grande précision à cause du champ rémanent du système, du même ordre de grandeur. Mis à part le cas des deux "échantillons limites", les signaux diamagnétique maximaux mesurés varient de 6% à 18% de celui correspondant à un écrantage total. Les signaux des deux "échantillons limites" sont beaucoup plus faibles (0.2 %). Il faut noter que ces valeurs sous-estiment les volumes supraconducteurs réels, car une fraction non négligeable des grains a une taille comparable à la profondeur de pénétration de London, et contribue donc peu à l'écrantage. Nous avons déjà présenté la courbe $M(T)$ de l'échantillon de EuCeCuO en Fig.IV-6 (page 64). Le signal diamagnétique à T_{onset} , qui provient des portions de l'échantillon ayant transité entre cette température et T_{cg} , représente 0.02 % du diamagnétisme total. Cette valeur est assurément très faible, mais il faut rappeler que le volume supraconducteur réel est certainement plus élevé, et remarquer que cela représente tout de même 10% du signal total obtenu à 2 K. Si cette supraconductivité est d'origine volumique et provient de la transition de grains (ou de cristallites les constituant), la discussion de l'influence de la nature de la terre rare sur la supraconductivité doit être révisée.

On peut envisager qu'il s'agisse d'un effet dû à la présence d'impuretés dans les produits de départ utilisés pour la préparation des échantillons. L'oxyde d'euporium utilisé contient 0.01% d'impuretés, qui sont essentiellement d'autres terres rares. Cependant, il est peu vraisemblable que celles-ci se concentrent en certains grains pour donner un composé à la T_C plus élevée ($Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ou $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$) et sont certainement dilués dans l'échantillon. On est alors amené à supposer qu'une certaine fraction des grains de $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ possède une T_C comparable à celle observée dans les composés de terre rare plus légère. Les conditions de réduction des grains dépendent entre autre de leur taille, et l'on peut supposer que lors de la préparation de l'échantillon, une faible fraction d'entre eux a été traitée dans les conditions optimales conduisant à la meilleure valeur de T_C , à la différence de la majorité de l'échantillon. Notons d'ailleurs que les températures de réduction mises en oeuvre sont plus faibles pour les terres rares lourdes que pour les terres rares légères. La raison en est la baisse de la température eutectique du composé quand le numéro de la terre rare augmente, ce qui limite d'autant la température de recuit [V-5]. Ainsi les divers composés dont on compare les T_C ont été réduits à des températures différentes! On peut imaginer que la mise en oeuvre d'une méthode de réduction "douce" (par voie électrochimique par exemple) permette d'obtenir les conditions de préparation optimales pour les sept composés supraconducteurs, et leur confère des propriétés semblables.

Nous profitons de cette discussion pour citer des résultats publiés par Liang et coll. [V-6]. Les auteurs ont préparé des échantillons de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ et $Nd_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ ayant différentes valeurs de x . Nous reproduisons leurs courbes de résistivité en Fig.V-4. On y observe une "détérioration" des propriétés supraconductrices quand x s'éloigne de la valeur optimale $x = 0.15$. Il faut cependant noter un point important, souligné par les auteurs: ici, la "détérioration des propriétés supraconductrices" consiste en une diminution de la fraction de grains supraconducteurs (mise en évidence par mesure d'aimantation), et en un élargissement et une évolution vers la quasi-réentrance de la transition résistive. Cependant la température T_{onset} est la même dans tous les échantillons, ce qui signifie qu'une certaine fraction des grains du matériau se "débrouille" toujours pour posséder la composition optimale et avoir une T_C de 24 K. Nous n'interprétons pas autrement les valeurs élevées de T_{Cg} dans les "composés limites". Ceci pourrait être dû à l'existence d'un composé défini supraconducteur de composition bien déterminée, comme Lightfoot et coll. l'ont suggéré [V-7].

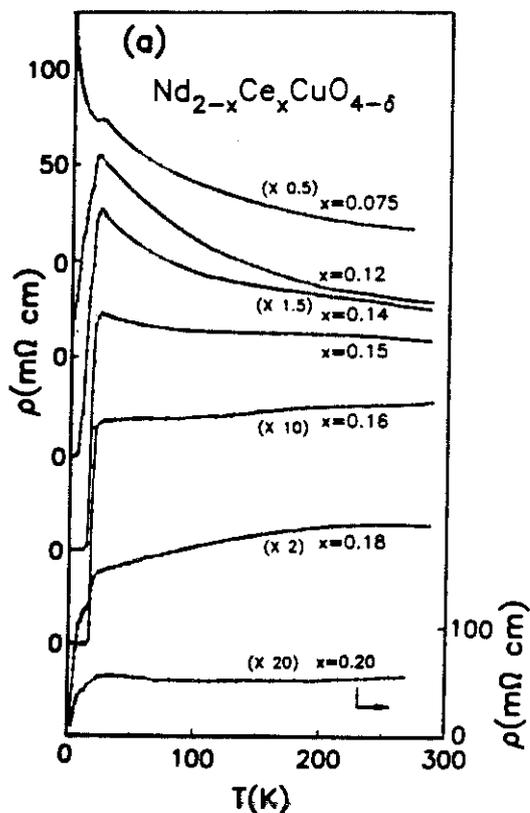


Figure V-4: résistivités d'échantillons de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de différents taux de dopage (d'après [V-6])

Nous remarquons pour finir qu'une faible dépendance de T_c avec le numéro atomique de la terre rare pourrait réconcilier les mesures sous pression avec l'argument de pression chimique. Si tel était le cas, il resterait cependant à expliquer pourquoi aucune trace de supraconductivité n'est observée dans les composés $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ et $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Notons à ce propos qu'il a été proposé que l'absence de supraconductivité avec les terres rares lourdes soit liée à une distortion de l'arrangement antiferromagnétique des moments du cuivre qu'on y observe et qui donne lieu à une faible composante ferromagnétique [V-8].

Nous sommes conscient du caractère spéculatif de certaines des remarques ou suggestions que nous avons développées dans ce chapitre. Nous rappelons que notre but n'était pas de résoudre le problème posé par les différences de températures critiques

observées dans la famille des composés dopés en électrons, mais de montrer qu'une analyse précise des résultats obtenus sur des échantillons polycristallins est nécessaire si l'on veut pouvoir discuter de façon sérieuse leurs propriétés intrinsèques.

REFERENCES

- [V-1] J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjornholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman et M. B. Maple, *Physica*, **C 158**, 178 (1989)
- [V-2] J. T. Markert, J. Beille, J. J. Neumeier, E. A. Early, C. L. Seaman, T. Moran et M. B. Maple, *Phys. Rev. Letters*, **64**, 80 (1990)
- [V-3] N. P. Ong, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors II*, ed. D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore 1990)
- [V-4] J. Beille, A. Gerber, Th. Grenet, M. Cyrot, J. T. Markert, E. A. Early et M. B. Maple, *Solid State Commun.*, **77**, 141 (1991)
- [V-5] S. Pinol, communication privée
- [V-6] G. Liang, J. Chen, M. Croft, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt M. Hedge, *Phys. Rev. B*, **40**, 2646 (1989)
- [V-7] P. Lightfoot, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. G. Hinks, S. Pei, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Y. Zheng et J. D. Jorgensen, *Physica*, **C168**, 627 (1990)
- [V-8] J. Beille, G. Fillion, B. Barbara, T. Grenet, M. Cyrot, A. Gerber et J. L. Martinez, preprint, soumis à *Physica C*
- [V-9] A. Gerber, J. Beille, T. Grenet et M. Cyrot, *Europhys. Lett.*, **12** (5), 441 (1990)

BILAN

Avant d'entamer la troisième partie de cet exposé, il est bon de faire le point et de formuler quelques remarques sur les résultats et les discussions que nous venons de présenter.

Le point de départ de cette étude est une série de réseaux de courbes $R(T, H)$ enregistrée avec des échantillons frittés d'oxydes supraconducteurs $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$. Elle met en évidence une gamme de comportements dont certains sortent de l'ordinaire. A notre connaissance, la coexistence d'une magnétorésistance négative dans une large gamme de température au dessus de la transition résistive en champ nul, d'un comportement de type quasiréentrant, et d'une annulation de résistance à basse température, n'a jamais été relatée ou discutée auparavant.

Pour l'interpréter, nous divisons nos échantillon en un milieu intragranulaire et un milieu intergranulaire, chacun présentant une transition supraconductrice qui lui est propre. Pour les grains, le comportement est celui classique d'un supraconducteur massif anisotrope. Le milieu intergranulaire peut connaître trois situations, qui correspondent à trois régimes de transfert de charges entre grains voisins:

- i) conductivité normale ou tunnel entre grains normaux
- ii) effet tunnel de quasiparticules entre grains normaux et supraconducteurs, ou entre grains supraconducteurs
- iii) effet Josephson continu

La transition supraconductrice intragranulaire est facilement caractérisée par la **distribution de température critique des grains à champ nul** et les champs critiques $H_{C2}(a,b)$ et $H_{C2}(c)$. L'état du milieu intergranulaire est déterminé par:

- celui du milieu intragranulaire
- la compétition entre l'énergie de couplage de Josephson et l'énergie thermique

Toutes les anomalies de transport observées trouvent une explication simple dans ce cadre général:

- hausses anormales de la résistance quand on abaisse la température dûes au caractère thermiquement activé de la conductivité tunnel de quasiparticules
- compétition entre cette augmentation et la tendance à la baisse due à l'annulation de la résistance des grains, arbitrée par la forme de la distribution de T_c
- annulation de la résistance totale lorsque un nombre suffisant de jonctions est couplé par l'effet Josephson, ce qui se produit à une température d'autant plus faible que l'énergie de couplage de Josephson est diminuée sous champ magnétique

On voit que les arguments qui précèdent sont "conventionnels" et ne font appel à aucune caractéristique exotique des nouveaux supraconducteurs. Nous avons cependant montré que ces ingrédients se combinent de façon originale dans les SHTc, pour donner des comportements parfois plus riches que ceux qui ont été observés auparavant avec les supraconducteurs conventionnels.

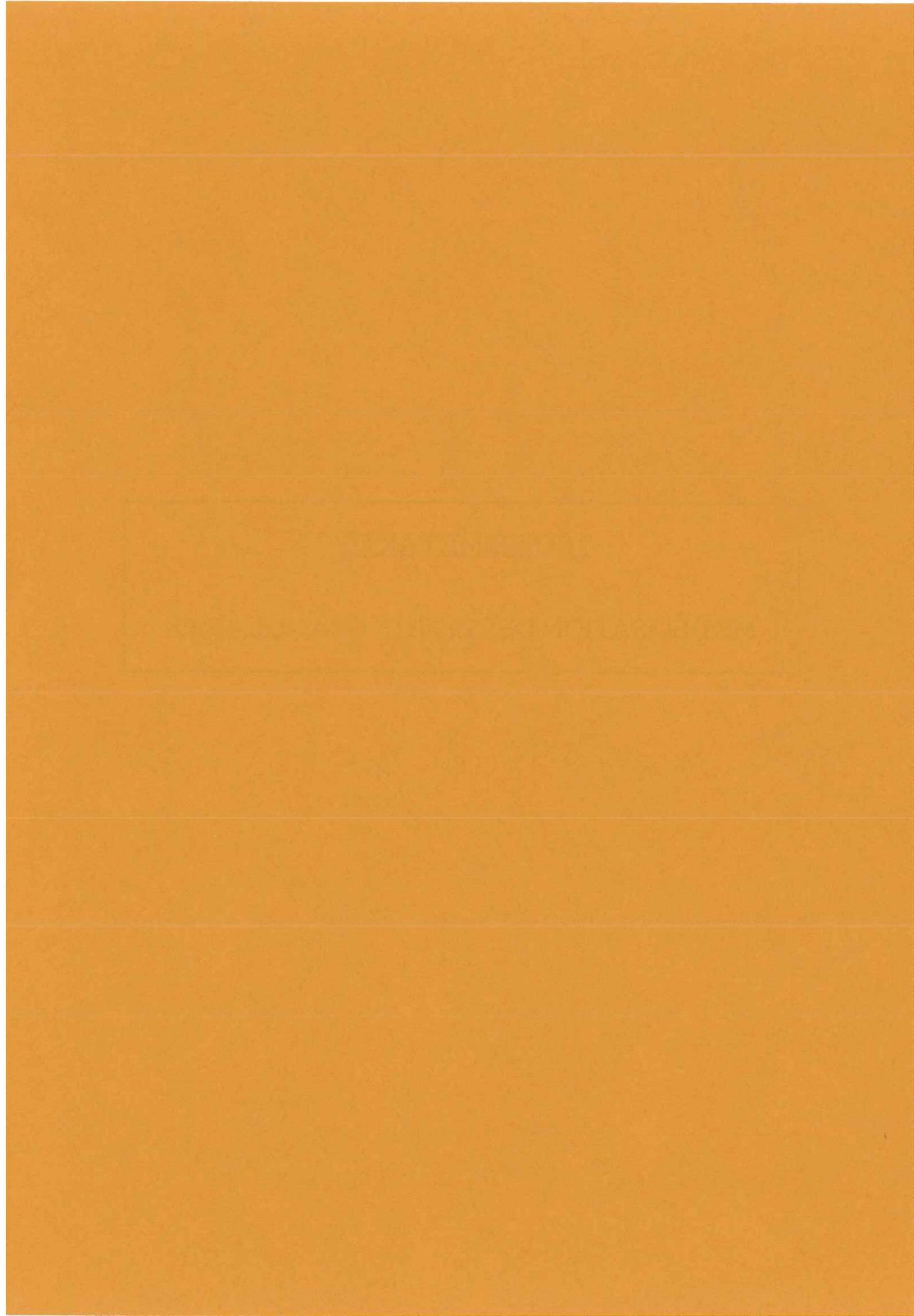
Tout modèle physique est une représentation simplifiée des phénomènes qui ne prend en compte qu'une partie de la réalité. Cette interprétation de nos résultats n'échappe pas à cette règle. Ainsi, nous avons "laissé de côté" de nombreux aspects qui nous semblent jouer un rôle négligeable ou que nous ne savons pas prendre en compte de façon précise ou simple:

- les effets de champ démagnétisant
- la dynamique des vortex inter- et intra-granulaires
- l'aspect collectif du comportement des jonctions de Josephson, lié à la quantification du flux magnétique qui traverse les zones normales isolées

Dans la troisième partie de ce mémoire, nous tentons une approche quantitative. Celle-ci est la suite directe des analyses qualitatives que nous venons de rappeler et s'appuie sur les mêmes ingrédients physiques et les mêmes approximations.

TROISIEME PARTIE

MODELISATION DES EFFETS GRANULAIRES



Dialogue au sein d'une même discipline scientifique:

Ayant demandé à un de ses amis spécialiste de physique théorique comment il voyait la Nature, Roszak aurait obtenu une réponse qu'il résume ainsi: " 1-Quelque part dans le monde se trouve une chambre de Wilson. 2-Les évènements qui se produisent dans cette chambre sont photographiés. 3-Des assistants payés pour cela épluchent de façon routinière les clichés pour y découvrir certaines traces caractéristiques. 4-Les résultats sont confiés à un ordinateur qui les digère. 5-Une bande de papier sort de l'ordinateur. 6-Un expérimentateur de haut niveau examine quelques clichés sélectionnés et la bande de papier; il décide quoi est quoi; et il le dit à un chercheur de moindre niveau faisant partie de l'équipe. 7-Celui-ci écrit un rapport. 8-Le rapport est publié. 9-Un abstract en est fait. 10-Mon ami a un assistant qui dépouille la littérature relative au sujet et fait des "abstracts d'abstracts". 11-Mon ami lit ces "abstracts d'abstract" et se met à faire de la Recherche Fondamentale".

CHAPITRE VI

Elaboration d'un modèle de milieu effectif

Nous allons présenter un modèle permettant de calculer la résistivité moyenne $\rho(T, H)$ de systèmes granulaires similaires à ceux que nous avons étudiés. Le but poursuivi est double. D'une part il est important de soumettre les considérations qualitatives développées précédemment à un test quantitatif, et de vérifier qu'il est possible de simuler les résultats expérimentaux en attribuant aux ingrédients physiques mis en jeu des valeurs numériques "raisonnables". D'autre part il est intéressant de disposer d'un outil qui permette de "jouer" avec les valeurs des paramètres importants, et d'explorer les comportements à priori possibles.

Dans ce chapitre nous décrivons de façon détaillée l'élaboration de ce modèle, c'est à dire le type de description mis en oeuvre et la manière dont les ingrédients physiques y ont été incorporés.

D) Les divers types d'approche possibles:

Le problème posé est celui du calcul d'une propriété macroscopique moyenne (ici la conductivité électrique) d'un système composite constitué d'éléments aux propriétés individuelles différentes. Il n'est pas nouveau, et diverses techniques s'offrent à qui veut le résoudre. Nous voulons les mentionner rapidement et justifier le choix que nous avons fait.

On peut envisager trois approches, qui ne sont d'ailleurs pas indépendantes:

- la simulation numérique
- la théorie de la percolation
- l'approximation de champ **moyen**

Nous avons déjà mentionné le fait que, au moins en ce qui concerne l'étude du milieu intergranulaire, les systèmes qui nous intéressent peuvent être modélisés comme des réseaux de résistances. On peut à priori calculer la résistance totale résultante en résolvant numériquement le système d'équations obtenu par l'application des lois de Kirchhoff à chaque noeud et boucle du circuit. On simule un échantillon réel en attribuant à chaque résistance une valeur fonction de la température et du champ magnétique qui reproduise les phénomènes physiques qui entrent en jeu. Nous n'avons pas envisagé cette approche purement numérique, désirant une méthode plus légère à mettre en oeuvre.

Le concept de percolation intervient inévitablement lorsque l'on étudie les propriétés de transport de milieux hétérogène. Les résultats de la théorie qui s'y rattache ont été appliqués depuis longtemps aux supraconducteurs granulaires conventionnels [VI-1], et plus récemment aux SHTc [VI-2, VI-3]. Si l'on suppose par exemple que la résistance des grains est négligeable, ou que ceux-ci sont d'emblée tous supraconducteurs, on ne prend que les jonctions en compte et l'on se ramène à un problème de percolation de liaisons. L'application de lois d'échelle donne par exemple la conductivité du réseau en fonction de la fraction des jonctions supraconductrices [VI-2]. Une telle approche permet en retour de déterminer des distributions réelles de température critiques de Josephson, par "fittage" de courbes expérimentales. Dans une situation opposée on peut supposer que les contacts entre grains sont parfaits (problème de percolation de sites) et reproduire le comportement du système lors de la transition intragranulaire [VI-3]. Le problème qui nous intéresse est plus complexe. Comme nous l'avons déjà souligné, la "quasiréentrance" que nous avons observée provient d'un "mélange" des contributions des jonctions et des grains, de sorte que si nous voulons la décrire, il nous faut résoudre un problème où coexistent percolation de sites et percolation de liaison, de surcroît corrélées. Il n'existe pas de solution analytique dans ce cas, et il nous faut explorer une autre voie.

Il existe une autre façon de se représenter l'ensemble des contacts entre grains. Au lieu de l'image d'un réseau de résistances individuelles, on peut utiliser celle d'un milieu continu (le milieu intergranulaire, ou encore milieu de Josephson) dont on peut calculer les propriétés supraconductrices effectives par analogie avec les supraconducteurs massifs (température critique, champs critiques, profondeur de pénétration...). Une telle approche a été appliquée récemment aux SHTc [VI-4, VI-5]. Malheureusement il y est supposé que toutes les jonctions sont identiques, hypothèse trop réductrice pour être utilisable dans notre cas.

Nous souhaitons en fait, de façon un peu paradoxale, pouvoir traiter les jonctions individuellement de façon à leur attribuer des caractéristiques différentes, tout en restant dans le cadre d'une approximation de champ moyen, pour des raisons de simplicité.

L'approximation "du milieu effectif" telle qu'elle a été utilisée par R. Landauer pour le calcul de la conductivité électrique moyenne* de systèmes composites [VI-6], constitue une solution simple et d'utilisation souple, qui peut permettre une description globale incluant les diverses composantes des systèmes granulaires. Nous en rappelons très brièvement le principe sur un exemple simple [VI-7]. Considérons un milieu constitué de

* On peut aussi l'utiliser pour calculer la constante diélectrique, la perméabilité magnétique, ou la conductivité thermique moyenne, tous ces cas étant formellement équivalents.

l'empilement aléatoire de deux types de grains A et B, différenciés par leur conductivité électrique σ_A et σ_B . Traversé par un courant électrique constant, il est le siège d'un champ électrique moyen E_m , relié à sa conductivité effective σ_m par la loi d'Ohm. Si la répartition des grains est aléatoire, on peut faire une approximation de milieu effectif, en disant qu'un grain A particulier se comporte exactement comme s'il était plongé dans un milieu continu et homogène de conductivité σ_m . En particulier, σ_m étant différente de σ_A , le grain est polarisé et possède une distribution de charges de surface qui lui confère un moment dipolaire électrique (Fig. VI-1). En supposant une géométrie sphérique, celui-ci prend la forme:

$$p_A = \frac{a^3(\sigma_A - \sigma_m)}{(\sigma_A + 2\sigma_m)} E_m \quad \text{où } a \text{ est le rayon de la sphère.}$$

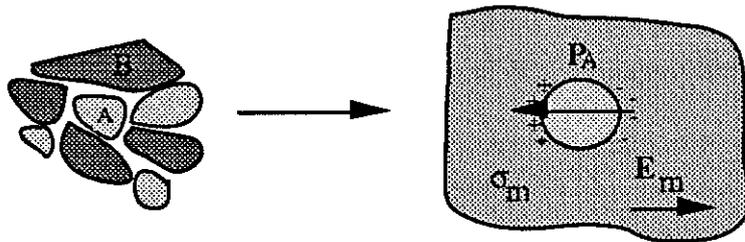


Figure VI-1: principe de l'approximation de milieu effectif

Les grains A et B, présents en concentrations x_A et x_B produisent en moyenne une polarisation P égale à $P = x_A p_A + x_B p_B$, qui doit être nulle puisque le champ moyen est E_m . On obtient ainsi une équation d'autoconsistance qui s'écrit:

$$x_A \frac{(\sigma_A - \sigma_m)}{(\sigma_A + 2\sigma_m)} + x_B \frac{(\sigma_B - \sigma_m)}{(\sigma_B + 2\sigma_m)} = 0 \quad (6)$$

et qui permet de déterminer σ_m en fonction de x_A , σ_A et σ_B .

Supposons que les grains A sont supraconducteurs et les autres normaux. Alors en tenant compte du fait que $\sigma_B \ll \sigma_A$ et $\sigma_m \ll \sigma_A$, l'équation (6) donne:

$$\rho_m = \left(1 - \frac{x_A}{1/3}\right) \rho_B$$

où ρ désigne la résistivité et x_A une fraction en nombre. On voit apparaître deux caractéristiques du modèle: une décroissance linéaire de la résistivité en fonction de la fraction des grains supraconducteurs, et une annulation lorsque celle-ci vaut $\frac{1}{3}$, valeur qui constitue le seuil de percolation du système.

II) Modèle incorporant les contributions intra- et inter-granulaires:

a) Modèle de Yoshida:

Si l'on veut tenir compte des contributions des jonctions, il faut adapter le modèle simple décrit plus haut, et choisir de façon adéquate la géométrie des "cellules élémentaires" constitutives du système. Les micrographies présentées dans le chapitre III indiquent qu'il est raisonnable de conserver une géométrie sphérique pour décrire les grains du matériau. Une manière simple d'incorporer le milieu intergranulaire est de reprendre le modèle utilisé par Yoshida pour calculer la conductivité d'alliages métalliques [VI-8]. Chaque cellule élémentaire est ainsi constituée d'un coeur sphérique de rayon R_{coeur} et de conductivité σ_{coeur} , et d'une calotte externe concentrique de rayon extérieur R_{ex} et de conductivité σ_{calotte} . Les coeurs représentent les grains, et les calottes les jonctions intergranulaires (Fig. VI-2).

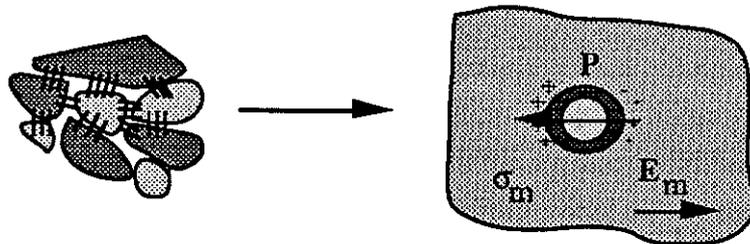


Figure VI-2: application du modèle de Yoshida

Les grains pouvant être normaux ou supraconducteurs, la valeur attribuée à σ_{coeur} est soit la conductivité du métal normal, soit l'infini. La représentation des jonctions mérite d'être discutée plus en détail.

L'introduction d'une calotte sphérique est justifiée par l'importance des zones de contact entre grains, qui occupe la quasi-totalité de leur surface (revoir les micrographies du chapitre III). Connaissant les divers régimes de transfert de charge intergranulaires possibles, on sait que selon les cas on doit attribuer à σ_{calotte} une valeur constante (état normal), une dépendance exponentielle en température (effet tunnel de quasiparticules) ou une valeur infinie (effet Josephson).

Cette description du transfert de charge entre deux grains voisins A et B fait intervenir quatre éléments: les deux coeurs et leur calottes externes. Dans une description réaliste, les états de ces quatre éléments devraient être liés. Par exemple, on ne peut attribuer une conductivité infinie à la calotte A (effet Josephson) que si les trois autres éléments ont également une conductivité infinie. Cependant le principe même de l'approximation de milieu effectif nous empêche de tenir compte des corrélations entre les états des différentes cellules, si ce n'est d'une manière statistique, et nous ne pouvons relier explicitement l'état de la calotte d'un grain qu'à celui du coeur du même grain. Dans le même ordre d'idée, le fait d'attribuer une conductivité uniforme à l'ensemble d'une calotte donnée revient à supposer que toutes les jonctions auquel participe le grain concerné sont toujours dans le même état, et en changeant simultanément, ce qui n'est pas forcément vrai en réalité. On peut cependant espérer que le comportement moyenné d'un grand nombre de grains soit représenté de manière satisfaisante, dans le cadre de ces approximations.

Ces remarques importantes étant faites, nous revenons à l'aspect quantitatif du modèle. Nous partons des résultats de Yoshida. Celui-ci a introduit la "conductivité normalisée" S d'une cellule, proportionnelle à son moment dipolaire. Dans la géométrie choisie elle prend la forme:

$$S = \frac{9(\sigma_{\text{coeur}} - \sigma_m)\sigma_{\text{calotte}}\sigma_m}{A} + \frac{3\sigma_m(\sigma_{\text{calotte}} - \sigma_m)(\sigma_{\text{coeur}} + 2\sigma_{\text{calotte}})}{A} \left(\left(\frac{R_{\text{ex}}}{R_{\text{co}}} \right)^3 - 1 \right) \quad (7)$$

$$\text{où } A = (2\sigma_m + \sigma_{\text{calotte}})(\sigma_{\text{coeur}} + 2\sigma_{\text{calotte}}) + 2\left(\frac{R_{\text{co}}}{R_{\text{ex}}}\right)^3 (\sigma_{\text{calotte}} - \sigma_m)(\sigma_{\text{coeur}} - \sigma_{\text{calotte}})$$

Il convient de procéder à l'inventaire des types de cellules possibles et de déterminer leur fractions en nombre respectives, afin d'écrire l'équation d'autoconsistance, qui est de

la forme: $\sum_i x_i S_i = 0$ où l'indice repère le type de cellule.

b) Décompte des types de cellules élémentaires:

Dans un échantillon réel on peut rencontrer les situations suivantes:

- deux grains normaux reliés par une jonction résistive
- deux grains supraconducteurs reliés par une jonction supraconductrice
- deux grains supraconducteurs reliés par une jonction résistive (si $k_B T > E_j$)
- un grain normal et un grain supraconducteur reliés par une jonction résistive

Les deux dernières configurations conduisent à un comportement quantitatif qui dépend des caractéristiques de la jonction (voir la discussion des caractéristiques $I(V)$ et la distinction entre jonction tunnel et jonction faible dans le premier chapitre). Pour en tenir compte, nous supposons que les échantillons comportent un mélange de jonctions tunnel dont la conductivité en régime d'effet tunnel de quasiparticules dépend exponentiellement de la température, et de jonctions faibles dont la conductivité est essentiellement indépendante de T .

Nous simulons alors les diverses situations possibles en introduisant les quatre types de cellules suivants:

- i) coeur normal entouré d'une calotte normale (conductivités constantes)
- ii) coeur supraconducteur entouré d'une calotte supraconductrice
- iii) coeur supraconducteur entouré d'une calotte dont la conductivité obéit à une loi d'activation thermique (jonctions tunnel)
- iv) coeur supraconducteur entouré d'une calotte de conductivité constante (jonctions faibles)

Les types iii) et iv) se divisent en deux sous-groupes, dans le but de distinguer les jonctions qui séparent un grain supraconducteur et un grain normal, et celles qui séparent deux grains supraconducteurs mais sont résistives parce qu'elles vérifient $E_j < k_B T$. Si l'on différencie d'autre part les coeurs normaux dont la T_c est inférieure à T ("normaux à cause de leur T_c "), et ceux pour lesquels $T_c > T$ mais $H_{c2}(T) < H$ ("normaux à cause du champ"), on comptabilise sept types de cellules différents. Le tableau VI-1 en dresse l'inventaire, et indique la fraction en nombre de chacun d'eux en fonction des fractions de grains supraconducteurs, de jonctions dont $E_j > k_B T$ et de jonctions de type tunnel.

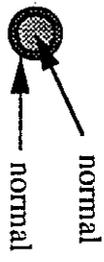
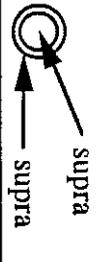
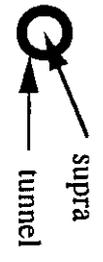
cellule	état du coeur	cause	état de la calotte	cause	fraction en nombre x_i
	N	$T_c(0) < T$ $H_{c2}(T) < H$	N	coeur normal	$1 - C_s$
	S	$H_{c2}(T) > H$	S	voisin supra et $T_j > T$	$C_s * C_s * C_j$
	S	$H_{c2}(T) > H$	T	voisin supra mais $T > T_j$ voisin normal	$f_T * C_s * C_s * (1 - C_j)$ $f_T * (1 - C_s) * C_s$
	S	$H_{c2}(T) > H$	JF	voisin supra mais $T > T_j$ voisin normal	$(1 - f_T) * C_s * C_s * (1 - C_j)$ $(1 - f_T) * (1 - C_s) * C_s$
TOTAL:					1

Tableau VI -1: tableau récapitulatif des cellules élémentaires prises en compte ainsi que leur fraction en nombre x_i .

Notations utilisées: N = état normal, S = état supraconducteur, T = effet tunnel de quasiparticules, J F = jonction faible
 C_s : fraction de coeurs supraconducteurs, C_j : fraction de jonctions de $T_j > T$, f_T : fraction de jonctions de type tunnel

Nous voulons faire trois remarques sur l'inventaire présenté dans le tableau:

- pour évaluer les fractions x_i , nous avons relié l'état de chaque calotte externe à celui du coeur qu'elle entoure et, de manière statistique, à celui des coeurs des cellules voisines. Ainsi, par exemple, la fraction de cellules (5) représentant un grain supraconducteur entouré de jonctions tunnel résistives le couplant à des grains normaux, est proportionnelle au produit des fractions de coeur normaux et supraconducteurs.

- nous n'incorporons pas les cellules formées d'un coeur normal entouré de calottes de type tunnel le couplant à des voisins supraconducteurs. La raison de cet oubli volontaire est la suivante: la conductivité de la calotte devrait être du type $\sigma_{ex} * \exp(-\frac{\Delta}{k_B T})$ où le gap, à la différences des cellules 5 du tableau, n'est pas déterminé par le coeur central mais par ceux des cellules voisines, ce que nous ne pouvons pas prendre en compte de façon simple*.

- nous n'introduisons aucune corrélation entre les calottes des cellules voisines

L'équation d'autoconsistance s'écrit :

$$\sum_{i=0}^7 x_i (p_i, p_j, T, H) S_i (p_i, \sigma_m, T, H) = 0 \quad (8)$$

où p_i désigne les paramètres caractéristiques de la cellule "i" (dimensions, conductivités intrinsèques du coeur et de la calotte) et p_j ceux des cellules voisines. Sa résolution permet de déterminer la fonction $\sigma_m (p_i, T, H)$.

c) Calcul des conductivités normalisées S_i :

L'expression des conductivités normalisées est celle donnée par l'équation (7). Nous les calculons pour chaque cellule en faisant les suppositions suivantes, essentiellement destinées à limiter le nombre de paramètres intervenants:

- toutes les cellules ont les mêmes rayons R_{CO} et R_{ex}
- les coeurs ont la même conductivité normale σ_{CO}

* Remarquons que le même problème se pose pour les cellules de type 4. Nous l'éviterons en attribuant aux calottes une conductivité proportionnelle à $\exp(-\frac{2\Delta}{k_B T})$ où Δ est le gap du coeur central.

- les calottes ont la même conductivité normale σ_{ex}
- les jonctions faibles résistives entourant les grains supraconducteurs conservent leur conductivité σ_{ex}
- les jonctions tunnel résistives entourant les grains supraconducteurs ont des conductivités égales à : $\sigma_{tu} = \sigma_{ex} \exp\left(-\frac{(2)\Delta(T, T_c)}{k_B T}\right)$ avec:

$$\Delta = 1.8 k_B T_c \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2} \quad (*)$$

d) Nombre de cellules de chaque type:

Nous avons vu dans la première partie de ce mémoire que l'existence de la magnétorésistance négative est le signe de distributions de températures critiques granulaires relativement larges. D'autre part, il est clair que pour prendre en compte l'effet du champ magnétique sur les jonctions, il est nécessaire de considérer une distribution de "taille de jonction" (L) afin de reproduire le comportement moyenné $E_j(H)$ qui conduit à une dépendance monotone en champ. Enfin, du fait de cette distribution de taille, et des inévitables différences de couplage entre les divers grains des échantillons, il semble souhaitable d'introduire une distribution de températures critiques de jonction à champ nul, équivalente à une distribution de résistance normale des jonctions. Nous notons ces distributions (normalisées) $D_0(T_c)$, $D(L)$ et $D_0(T_j)$ respectivement. Connaissant les champs critiques $H_{c2}(a, b)$ et $H_{c2}(c)$, on peut déduire la distribution sous champ $D_H(T_c)$. De même on peut calculer $D_H(T_j)$ à partir de $D_0(T_j)$ et $D(L)$. Dans ce contexte, les fractions de grains supraconducteurs et de jonctions supraconductrices (dans le cas où tous les grains sont supraconducteurs) s'expriment de la façon suivante :

$$C_s(T, H) = \int_T^{+\infty} D_H(T_c) dT_c \quad \text{et} \quad C_j(T, H) = \int_T^{+\infty} D_H(T_j) dT_j \quad (9)$$

* Nous n'incorporons pas de dépendance explicite du gap en champ magnétique, pour la raison suivante: afin de reproduire l'élargissement de la transition intragranulaire sous champ, nous tiendrons compte de l'anisotropie du champ critique lors de l'évaluation de la fraction de coeurs supraconducteurs. Ceci apporte une complication à la prise en compte de l'effet de H sur Δ , qu'il ne nous semble pas utile d'introduire. Le fait de rendre les grains normaux lorsque $H > H_{c2}(T)$ revient implicitement à choisir une fonction $\Delta(H)$ "en marche d'escalier".

Si de plus les "conductivités normalisées" S_i dépendent des paramètres possédant une distribution, l'équation d'autoconsistance (8) doit être réécrite sous la forme plus générale:

$$\sum_{i=0}^7 \int_{T_{Cmin}(i)}^{T_{Cmax}(i)} \int_{T_{jmin}(i)}^{T_{jmax}(i)} D_H(T_C) D_H(T_j) * S_i (p_i, T_C, T_j, \sigma_m, T, H) dT_C dT_j = 0 \quad (10)$$

Il nous reste à écrire explicitement chacun des sept termes de cette somme.

e) Expression des termes de l'équation d'autoconsistance:

Nous passons en revue les sept intégrales (notées I_j) de l'équation (10). Les numéros caractérisant les cellules sont ceux du tableau VI-1.

e-1) Cellules de type 1: on a $I_1 = \int_0^T D_0(T_C) dT_C * S_1$

où S_1 est une constante donnée par (7), avec $\sigma_{cœur} = \sigma_{CO}$ et $\sigma_{calotte} = \sigma_{ex}$

e-2) Cellules de type 2: on a $I_2 = \int_T^{+\infty} (1 - C(H,T,T_C)) D_0(T_C) dT_C * S_2$

où $S_2 = S_1$, et $(1 - C(H,T,T_C))$ est la fraction des grains de température $T_C > T$ qui sont dans l'état normal du fait du champ magnétique, l'anisotropie de H_{c2} étant prise en compte. Cette fonction est définie par:

- $C(H,T,T_C) = 1$ si $H < H_{c2}(c)(T)$

- $C(H,T,T_C) = \sqrt{\frac{(H_{c2}(a,b)/H)^2 - 1}{(H_{c2}(a,b)/H_{c2}(c))^2 - 1}}$ si $H_{c2}(c)(T) < H < H_{c2}(a,b)(T)$

- $C(H,T,T_C) = 0$ si $H > H_{c2}(a,b)(T)$

Nous faisons l'approximation linéaire: $H_{c2}(T) = (T_c - T) \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}$

e-3) Cellules de type 3:

Pour l'estimation du nombre de jonctions supraconductrices, plutôt que de travailler sur les températures (comparaison de $T_j(H)$ et T), nous discutons la valeur de leur résistance à l'état normal. Ceci revient strictement au même, mais il semble plus naturel de partir d'une distribution de résistances pour les jonctions. Ainsi par exemple, la condition $T_j < T$ s'écrit $R_j > R_c(T, T_c)$ où $R_c(T, T_c)$ est définie par $k_B T = \frac{\hbar}{2e} \frac{\pi \Delta(T, T_c)}{2e R_c(T, T_c)}$. L'effet du champ magnétique sur l'énergie de couplage de Josephson revient formellement à définir des "résistances normales effectives" de jonction, dont la variation en fonction de H est donnée par celle de T_j . Ainsi, la fonction de distribution sous champ de ces résistances effectives est donnée en fonction de la distribution réelle $D_0(R_j)$, en tenant compte de la distribution de tailles de jonction, par la formule:

$$D_H(R_j) = \int_0^{L_{\max}} D(L) \left| \frac{\sin(\pi \Phi / \Phi_0)}{\pi \Phi / \Phi_0} \right| D_0(R_j \left| \frac{\sin(\pi \Phi / \Phi_0)}{\pi \Phi / \Phi_0} \right|) dL$$

avec comme d'habitude $\Phi = \mu_0 L (2\lambda_L + d)H$ (nous nous plaçons dans la limite des petites jonctions). Moyennant ces conventions, l'intégrale I_3 s'écrit:

$$I_3 = C_S(T, H) \int_T^{+\infty} \left\{ C(H, T, T_c) D_0(T_c) \int_0^{R_c(T, T_c)} D_H(R_j) dR_j \right\} dT_c * S_3$$

Le terme S_3 est la limite de l'équation (7) lorsque $\sigma_{\text{coeur}} \rightarrow +\infty$ et $\sigma_{\text{calotte}} \rightarrow +\infty$.

Rappelons que la fraction totale de grains supraconducteurs est donnée par:

$$C_S(T, H) = \int_T^{+\infty} D_0(T_c) C(H, T, T_c) dT_c$$

e-4) Cellules de type 4:

$$I_4 = f_T C_s(T, H) \int_T^{+\infty} \left\{ C(H, T, T_c) D_0(T_c) \int_{R_c(T, T_c)}^{+\infty} D_H(R_j) dR_j * S_4(T, T_c) \right\} dT_c$$

où $S_4(T, T_c)$ est donné par (7) avec: - $\sigma_{\text{coeur}} \rightarrow +\infty$

$$- \sigma_{\text{calotte}} = \sigma_{\text{ex}} \exp\left(-\frac{\Delta(T, T_c)}{k_B T}\right)$$

e-5) Cellules de type 5:

$$I_5 = f_T (1 - C_s(T, H)) \int_T^{+\infty} \left\{ C(H, T, T_c) D_0(T_c) * S_5(T, T_c) \right\} dT_c$$

où $S_5(T, T_c)$ est donné par (7) avec: - $\sigma_{\text{coeur}} \rightarrow +\infty$

$$- \sigma_{\text{calotte}} = \sigma_{\text{ex}} \exp\left(-\frac{\Delta(T, T_c)}{k_B T}\right)$$

e-6) Cellules de type 6:

$$I_6 = (1 - f_T) C_s(T, H) \int_T^{+\infty} \left\{ C(H, T, T_c) D_0(T_c) \int_{R_c(T, T_c)}^{+\infty} D_H(R_j) dR_j \right\} dT_c * S_6$$

où S_6 est donné par (7) avec: - $\sigma_{\text{coeur}} \rightarrow +\infty$

$$- \sigma_{\text{calotte}} = \sigma_{\text{ex}}$$

e-5) Cellules de type 7:

$$I_7 = (1 - f_T)(1 - C_s(T, H)) \int_T^{+\infty} C(H, T, T_c) D_0(T_c) dT_c * S_7 \quad \text{avec } S_7 = S_6$$

III) Récapitulatif et discussion des paramètres physiques intervenants:

La relative lourdeur de l'inventaire qui précède ne doit pas masquer la grande simplicité du principe général à la base de ce modèle. La complexité de l'équation à

résoudre ($\sum_{i=1}^7 I_i(\sigma_m) = 0$ où σ_m est l'inconnue) vient de la multitude des effets et paramètres qui régissent le comportement des systèmes étudiés, qui complique à plaisir l'énumération et le décompte des cellules élémentaires à prendre en compte. L'important est de n'introduire que les éléments qui sont strictement nécessaires à la description des résultats expérimentaux, afin d'éviter la profusion de paramètres "libres". Nous faisons ci-dessous l'inventaire des grandeurs et fonctions dont nous avons fait usage, et discutons leur "degré d'indétermination":

- 1- R_{CO} (rayon des coeurs)
- 2- λ_L (profondeur de pénétration de London)
- 3- $\left(\frac{dH_{C2}(c)}{dT}\right)_{T=T_c}$
- 4- $\left(\frac{dH_{C2}(a,b)}{dT}\right)_{T=T_c}$
- 5- σ_{CO} (conductivité électrique des coeurs)

- 6- $D_0(T_c)$ (fonction distribution de température critique des grains)
- 7- $D(L)$ (fonction distribution de "taille" de jonction)
- 8- $D_0(R_j)$ (fonction distribution de résistance normale de jonction)
- 9- R_{ex} (rayon total des cellules)
- 10- σ_{ex} (conductivité électrique des calottes)
- 11- f_T (fraction de jonctions de type tunnel)

R_{CO} est essentiellement le rayon des grains réels, lequel est facilement estimable à partir de micrographies des échantillons. Les quatre paramètres suivants (2 à 5) sont des caractéristiques intrinsèques des composés que l'on considère, et leurs valeurs peuvent être trouvées dans la littérature relatant les études sur monocristaux.

La distribution $D_0(T_c)$ est à priori inconnue. Cependant selon la discussion du chapitre IV illustrée en Fig. IV-7, les valeurs de T_{cg} , T_{onset} et T_{min} permettent d'en avoir une image assez précise.

La situation est analogue pour la distribution de taille des jonctions. Celle-ci inclue en fait divers effets dont nous n'avons pas tenu compte explicitement, et qui contribuent à la dispersion des "surfaces effectives" des jonctions, comme leurs différentes orientations par rapport au champ magnétique, ou l'anisotropie de λ_L . On peut s'attendre à ce que la borne inférieure L_{min} soit proche de zéro, et la borne supérieure limitée par la taille des grains.

Il est plus difficile de deviner l'allure de la distribution $D_0(R_j)$. Il semble cependant que sa borne inférieure doit être nulle pour représenter les grains qui sont bien couplés. D'autre part, on sait qu'à la température à laquelle la résistance de l'échantillon s'annule en champ nul, la fraction de jonctions supraconductrices est au moins égale au seuil de percolation du réseau de jonctions. Sa valeur donne donc une bonne indication sur l'ordre de grandeur de la résistance où se situe le centre de $D_0(R_j)$.

Les paramètres pour lesquels la plus grande incertitude réside sont les trois derniers, concernant l'épaisseur, la conductivité normale et la nature des jonctions. La simulation des courbes expérimentales peut donner accès à leurs ordres de grandeur, à priori inconnus.

Notons qu'ils ne sont pas indépendants. En effet, la résistance normale des jonctions est reliée à leur géométrie et à leur conductivité. La fraction de jonctions de type "tunnel" doit également être consistante avec leurs autres paramètres caractéristiques: ainsi, si l'on a principalement des jonctions de type "jonctions faibles", leur conductivité et leur épaisseur peuvent être beaucoup plus importantes que si l'on a surtout des jonctions tunnel. D'autre part, on doit avoir une relation du type:

$$\langle R_j \rangle \sim \frac{1}{\sigma_{ex}} \frac{R_{ex} - R_{co}}{\langle L^2 \rangle} \quad (11)$$

Remarquons pour finir que les valeurs caractéristiques des jonctions doivent permettre de reproduire non seulement l'allure et le comportement sous champ des paliers et "pics" de résistance, mais aussi le rapport des contribution inter- et intra-granulaires à la résistance totale dans l'état normal.

Beaucoup de grandeurs physiques interviennent inévitablement dans notre modèle. Cependant les valeurs précises ou les ordres de grandeur de la majorité d'entre elles sont à priori connus. Pour les autres, des contraintes existent qui restreignent le choix. L'intérêt d'une telle situation est double: d'une part l'utilisation du modèle est simplifiée, d'autre part la validation des considérations qualitatives des chapitres précédents prend plus de poids.

REFERENCES

- [VI-1] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, S. Fishman et Y. Shapira, *Phys. Rev. B*, **21**, 5041 (1980)
- [VI-2] E. Meilikhov et Y. Gershanov, *Physica*, **C157**, 431 (1989)
- [VI-3] L. I. Glazman, A. E. Koshelev et A. G. Lebed, *Sov. Phys. JETP*, **67**, 1235 (1988)
- [VI-4] M. Tinkham, *Solid State Physics*, série éditée par H. Ehrenreich et D. Turnbull, vol. **42**, Academic Press. Inc., San Diego California (1990)
- [VI-5] J. R. Clem, *Physica*, **C153-155**, 50 (1988)
- [VI-6] R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952)
- [VI-7] pour le principe général voir aussi [VI-8], et la discussion récente de T. W. Noh, P. H. Song et A. J. Sievers, *Phys. Rev. B*, **44**, 5459 (1991)
- [VI-8] K. Yoshida, *Phil. Mag. B*, **53**, 55 (1986)

Vertex Model in d Dimensions: an Exact Result.

S. M. BHATTACHARJEE

Institute of Physics - Bhubaneswar-751005, India

(*Europhys. Lett.*, 15 (8), pp. 815-820 (1991))

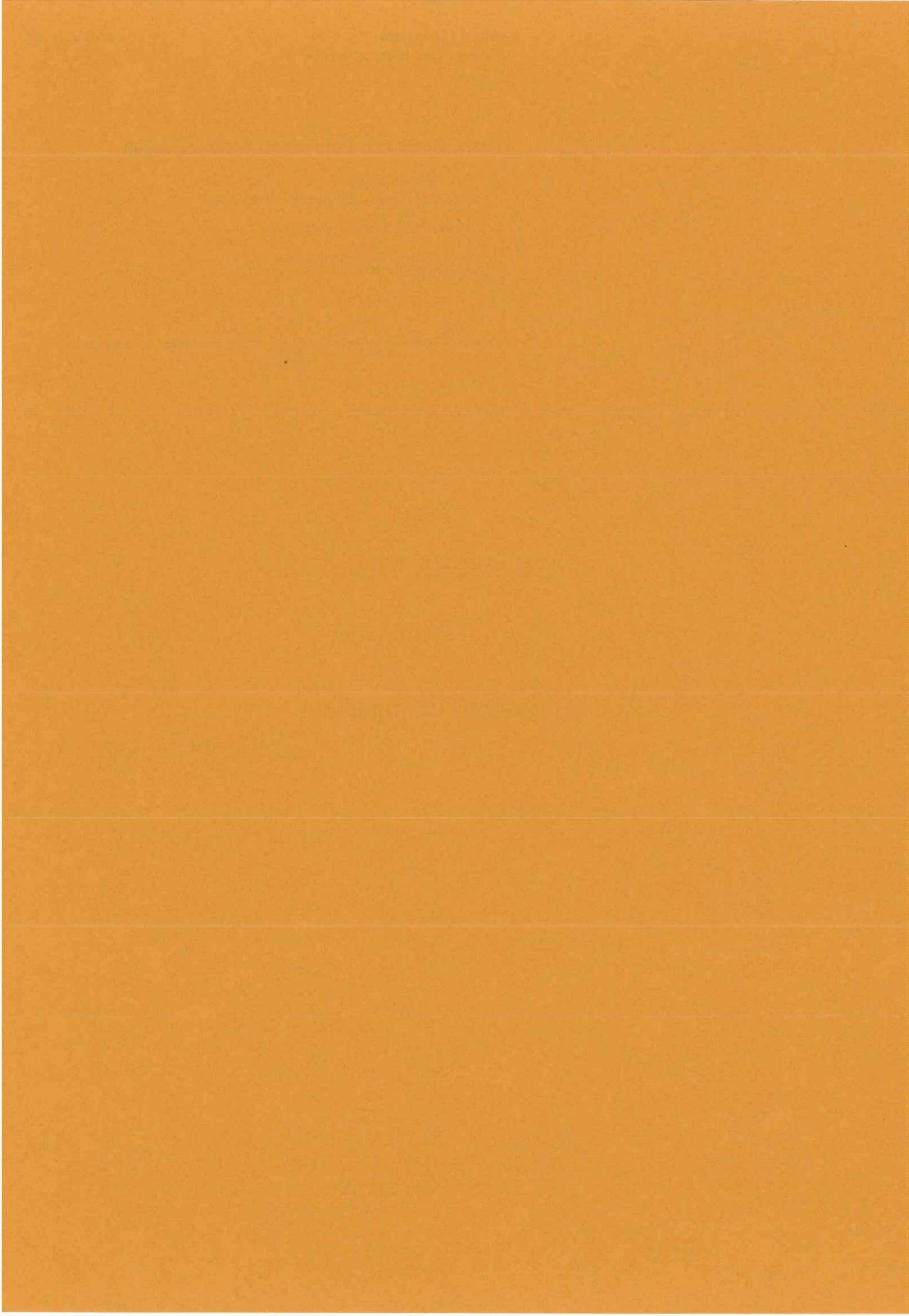
PACS. 05.70J - Critical point phenomena.

PACS. 64.60 - General studies of phase transitions.

The word «anion(s)» throughout the paper should be replaced by «anyon(s)».

CHAPITRE VII

Applications du modèle



Ce chapitre est consacré à la présentation de réseaux de courbes $R(T,H)$ obtenus à l'aide du modèle décrit précédemment. Dans un premier temps nous donnons une description rapide de la procédure de calcul mise en oeuvre, et de quelques applications dans des cas simples. Nous montrons ensuite qu'il est possible de reproduire les effets granulaires que nous avons observé expérimentalement, et discutons les valeurs numériques attribuées aux paramètres de calcul. Nous pouvons alors discuter la nature des jonctions que contiennent nos échantillons. Quelques calculs complémentaires illustrent d'autres types de courbes possibles. Nous terminons par une discussion qualitative qui suggère un comportement nouveau pour un réseau de jonctions contenant des jonctions S-Sc-S où Sc est un semiconducteur.

D) Procédure de calcul et exemples simples:

La description détaillée de l'équation d'autoconsistance à laquelle nous avons abouti au chapitre précédent enlève toute velléité de résolution analytique, au profit d'une méthode numérique. Nous décrivons la procédure que nous avons mise en oeuvre. L'équation à résoudre peut s'écrire sous la forme: $F(p_i, H, T, \sigma_m) = 0$, où p_i désigne l'ensemble des paramètres de toutes les cellules du système. Un jeu $\{p_i\}$ étant fixé, nous voulons déterminer pour n'importe quel couple (T, H) la valeur de σ_m qui assure la nullité de F . Nous supposons pour cela que F est une fonction monotone de σ_m qui change de signe dans l'intervalle de recherche s'il est convenablement défini. On peut alors très simplement approximer la valeur de σ_m par dichotomie, procédé itératif qui consiste à partager l'intervalle de recherche en deux parties égales, et à conserver le demi intervalle pour lequel le produit des valeurs de F aux bornes est négatif. L'incertitude sur le résultat après N itérations est $\frac{\Delta\sigma_m}{2^N}$, où $\Delta\sigma_m$ est la largeur de l'intervalle de départ. La répétition de cette procédure pour plusieurs valeurs du champ magnétique et de la température conduit à l'obtention d'un réseau de courbes $R(T, H)$. Le calcul des intégrales se fait par la méthode classique dites "des trapèzes". Le programme a été écrit en turbobasic, et les calculs ont été effectués sur un microordinateur Apricot QI 660.

Avant d'entrer réellement dans le vif du sujet, nous présentons quelques calculs de systèmes simples, qui permettent en quelque sorte d'illustrer le "comportement du

modèle". Les courbes présentées en Fig. VII-1 concernent le cas simple du mélange de deux types sphères A et B discuté dans le chapitre précédent (on ramène le calcul de la polarisation à celui d'une simple sphère en prenant $R_{CO} = R_{EX}$). Nous représentons la résistivité de l'ensemble en fonction de la composition du mélange. On note l'évolution vers un comportement linéaire lorsque le rapport des résistivités $\frac{\rho_A}{\rho_B}$ tend vers l'infini (ce qui est le cas pour un mélange de sphères normales et supraconductrices). On retrouve également le seuil de percolation égal à $\frac{1}{3}$ déjà mentionné.

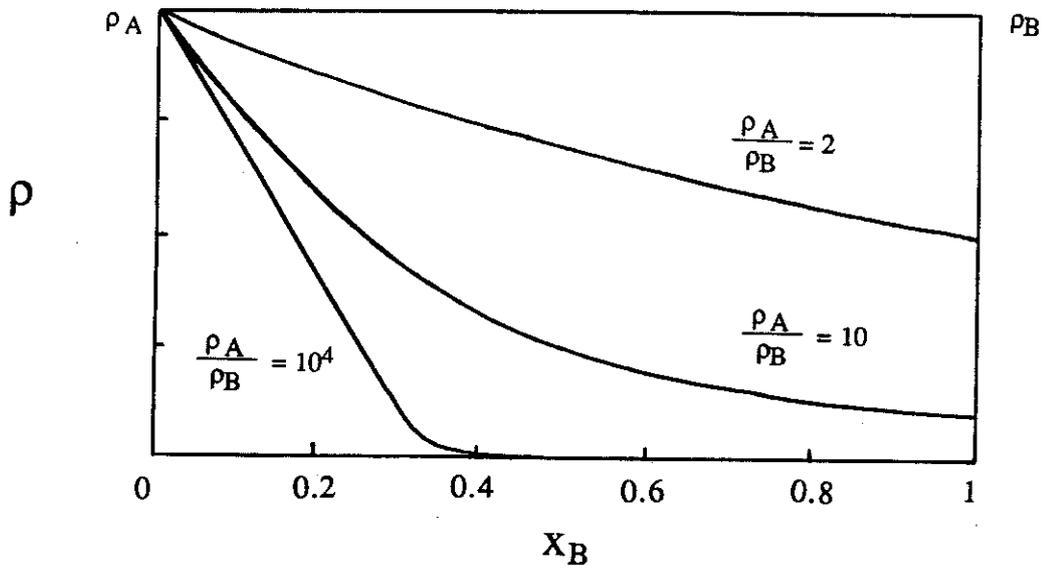


Figure VII-1: résistivité d'un mélange de deux types de sphères, de résistivités ρ_A et ρ_B , en fonction de sa composition et du rapport $\frac{\rho_A}{\rho_B}$.

Nous anticipons quelque peu sur la suite en présentant les courbes de la Fig. VII-2. Le système considéré est un mélange de deux types de cellules: les une comportant un coeur entouré d'une calotte de type "jonction faible", et les autres constituées d'un coeur entouré d'une calotte de type "jonction tunnel". Tous les coeurs ont la même conductivité normale σ_{CO} et deviennent supraconducteurs à la même température T_C . Les calottes restent résistives à toutes températures ($T_j = 0$). Leur conductivité est égale à σ_{EX} au dessus de T_C , puis selon leur nature, à σ_{EX} ou $\sigma_{EX} \cdot \exp(-\frac{\Delta(T_C, T)}{k_B T})$ au dessous de T_C . Dans les cas où la fraction de calottes de type "jonction faible" est supérieure à $\frac{1}{3}$, la

résistance du système tend vers une valeur finie quand T tend vers zéro, alors que dans le cas contraire elle diverge. On a là une autre manifestation du seuil de percolation du système, dont la valeur $\frac{1}{3}$ est déterminée par la symétrie sphérique des cellules et est donc la même pour un ensemble de coeurs ou pour un ensemble de calottes.

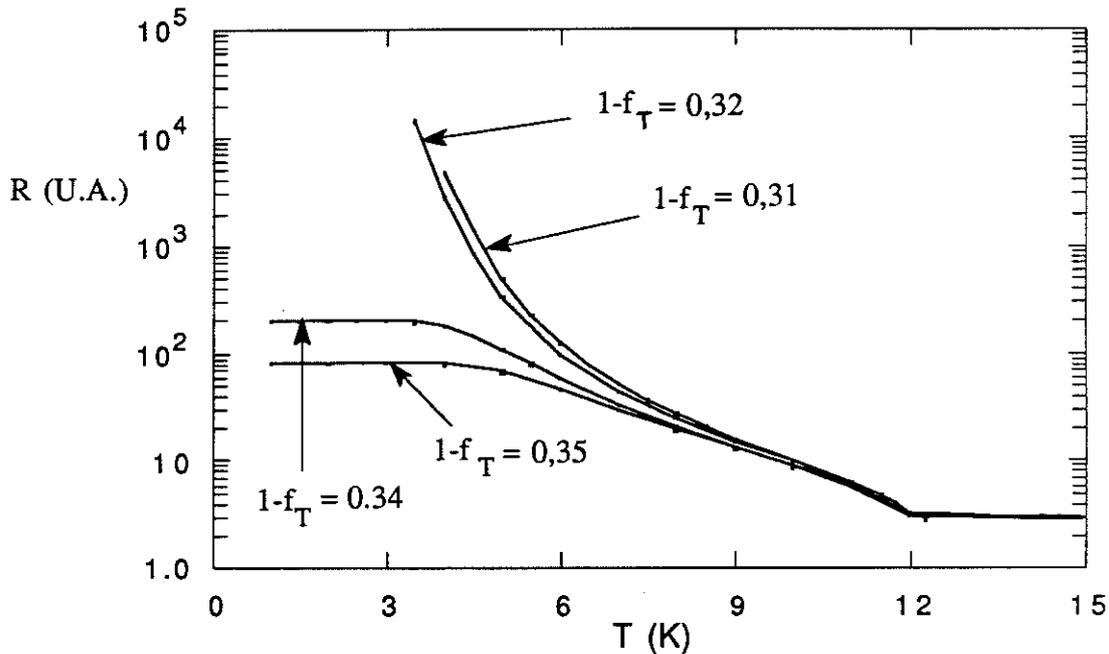


Figure VII-2: résistance calculée en fonction de T pour un ensemble de cellules à coeurs supraconducteurs au dessous de 12 K et à calottes à conductivité constante (fraction $1-f_T$) ou à conductivité thermiquement activée (fraction f_T).

Nous illustrons enfin en Fig. VII-3 l'élargissement sous champ de la transition d'un ensemble de coeurs (là encore $R_{CO} = R_{EX}$) de même température critique (12.5 K) en champ nul, et de champ critique anisotrope. Nous supposons que B_{c2} varie linéairement avec la température et est caractérisé par: $\frac{dB_{c2}(c)}{dT} = -0.2 \text{ T/K}$ et $\frac{dB_{c2}(a,b)}{dT} = -5 \text{ T/K}$, valeurs qui sont en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature concernant les composés dopés en électrons.

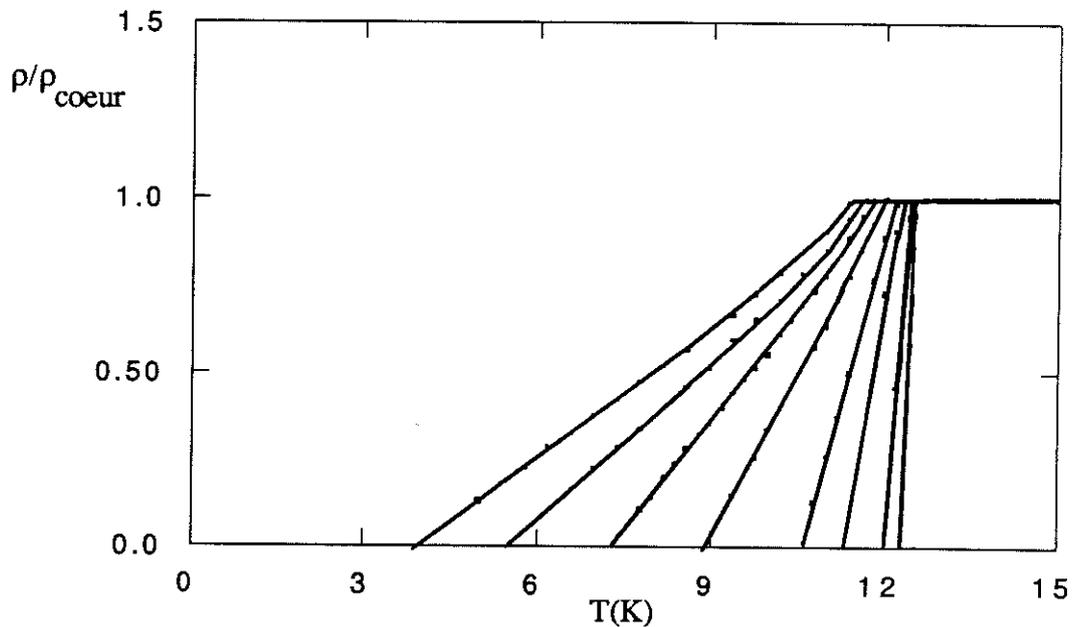


Figure VII-3: courbes de résistivité sous champ calculées pour un ensemble de coeurs supraconducteurs ayant un champ critique anisotrope (voir le texte). $B = 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$ et 5 Tesla.

II) Calculs de réseaux $R(T, H)$:

a) Nombres de paramètres "libres":

Nous rappelons ici la liste des paramètres qui interviennent dans l'équation d'autoconsistance:

- R_{CO} (rayon des coeurs)
- λ_L (profondeur de pénétration de London)
- $\frac{dB_{c2}(c)}{dT}$ (champs critiques supposés linéaires)
- $\frac{dB_{c2}(a,b)}{dT}$

- σ_{CO} (conductivité électrique des coeurs)
- $D_0(T_C)$ (fonction distribution de température critique des grains)
- $D(L)$ (fonction distribution de "taille" de jonction)
- $D_0(R_j)$ (fonction distribution de résistance normale de jonction)
- R_{ex} (rayon total des cellules)
- σ_{ex} (conductivité électrique des calottes)
- f_T (fraction de jonctions de type tunnel)

Dans les calculs que nous allons présenter, nous avons utilisé les valeurs suivantes:

- $R_{CO} = 3 \mu m$
- $\lambda_L = 5000 \text{ \AA}$
- $\sigma_{CO} = 1,2 \cdot 10^5 (\Omega m)^{-1}$ soit $\rho_{CO} = 0.83 \text{ m}\Omega \text{ cm}$
- $\frac{dB_{C2}(c)}{dT} = -0.2 \text{ T/K}$ et $\frac{dB_{C2}(a,b)}{dT} = -5 \text{ T/K}$

L'expérience montrant que la forme exacte des distributions D influence peu l'allure générale des courbes calculées, nous utilisons des fonctions de distribution rectangulaires (Fig. VII-4). Conformément à la discussion qualitative des paramètres présentés dans le chapitre précédent, nous prenons:

$$- D(L) = \frac{1}{L_{\max}} \quad \text{si } L \leq L_{\max} \quad \text{et } D(L) = 0 \quad \text{si } L > L_{\max}$$

$$- D_0(R_j) = \frac{1}{R_{j\max}} \quad \text{si } R_j \leq R_{j\max} \quad \text{et } D_0(R_j) = 0 \quad \text{si } R_j > R_{j\max}.$$

- $D_0(T_C)$: pour les échantillons qui ne présentent pas de magnétorésistance négative au dessus de T_{Onset} , nous choisissons arbitrairement une distribution centrée sur T_{Onset} et de largeur 0.5 K.

pour les autres, nous adoptons la fonction schématisée Fig. VII-4, de la forme:

$$- D_0(T_C) = \frac{K}{K(T_2 - T_1) + (T_3 - T_2)} \quad \text{si } T_C \in [T_1, T_2]$$

$$- D_0(T_C) = \frac{1}{K(T_2 - T_1) + (T_3 - T_2)} \quad \text{si } T_C \in [T_2, T_3]$$

L'intervalle $[T_1, T_2]$ est centré sur T_{Onset} et sa largeur est fixée à 3 K; T_3 est déterminé par T_{cg} . Nous oublions volontairement la partie comprise entre T_1 et T_4 puisqu'à T_1 la majorité des coeurs sont supraconducteurs, et la transition de ceux qui restent n'influence notablement ni la résistance intragranulaire, ni la résistance intergranulaire.

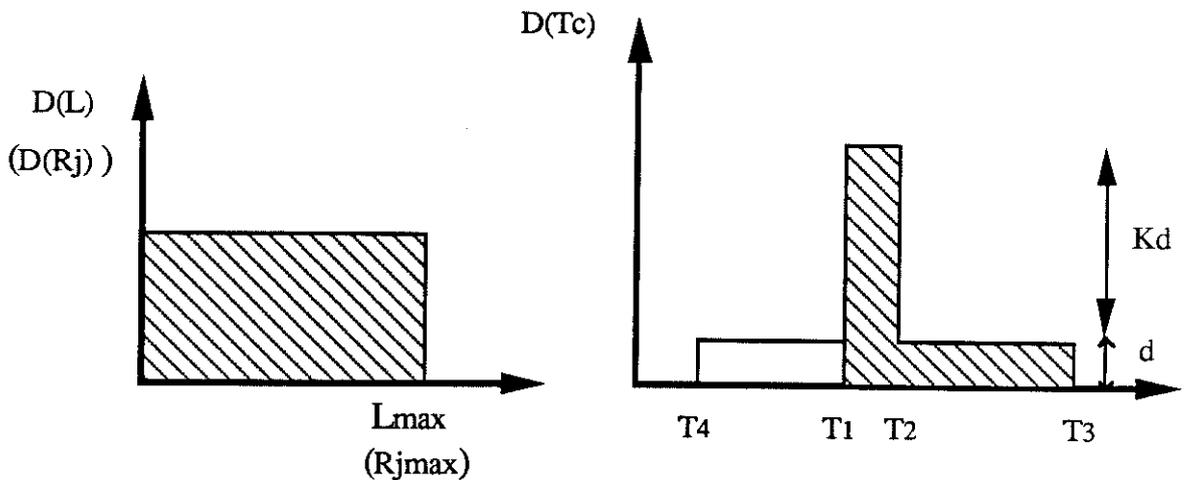


Figure VII-4: distributions de paramètres utilisées dans les calculs de réseaux de courbes $R(T, H)$.

Les trois derniers paramètres (R_{ex} , σ_{ex} et f_T) sont déterminés "empiriquement" par ajustage des courbes expérimentales. Avec L_{max} , R_{jmax} et éventuellement K , nous devons gérer jusqu'à 6 paramètres "libres".

b) Simulation du pic de résistance observé sous champ au dessous de T_{min} :

Il n'est pas question pour nous de chercher à "fitter" les courbes expérimentales avec précision dans le but d'obtenir les valeurs numériques exactes des paramètres libres. Une telle approche aurait peu de sens pour les raisons suivantes:

- nous avons fait de nombreuses simplifications dans l'élaboration du modèle et les modalités de son utilisation
- nous n'incorporons pas de dépendance thermique de la résistance normale, son origine n'étant pas claire
- les valeurs que nous avons attribué à priori à certains paramètres sont certainement proches des valeurs réelles, mais devraient elles aussi être ajustées

Notre principal objectif est donc le suivant: montrer que l'on peut obtenir des réseaux de courbes $R(T, H)$ comparables à ceux expérimentaux, avec des valeurs raisonnables des paramètres libres du modèle.

Nous présentons en Fig.VII-5 un réseau de courbes calculé dans les conditions suivantes:

- $R_{j\max} = 9000 \Omega$: compte tenu de l'émergence rapide de la résistance intergranulaire généralement observée en champ faible, $R_{j\max}$ a été fixé à la valeur maximale compatible avec une transition résistive directe en champ nul
- les valeurs attribuées aux autres paramètres sont les suivantes:

$$L_{\max} = 0.5 \mu\text{m}$$

$$R_{\text{ex}} = R_{\text{CO}} + 500 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{\text{ex}} = 10^{+3} (\Omega\text{m})^{-1} \text{ soit } \rho_{\text{ex}} = 10^{+2} \text{ m}\Omega \text{ cm}$$

$$f_{\text{T}} = 0.30$$

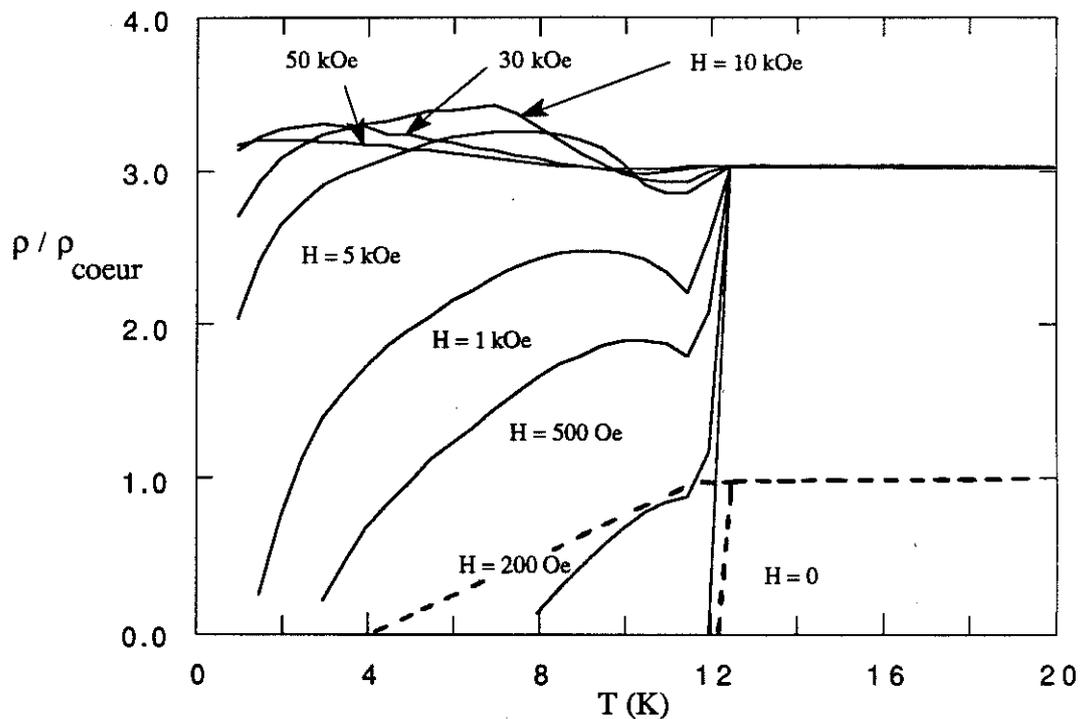


Figure VII-5: réseau $R(T, H)$ calculé pour un ensemble de cellules possédant une distribution de T_c étroite et une fraction effective de jonctions tunnel $f_{\text{T}} = 0,3$. En pointillé, nous donnons les courbes correspondant au seul réseau de coeurs afin de mieux apprécier l'effet des calottes externes.

La valeur de L_{\max} détermine la sensibilité de la distribution de T_j au champ magnétique et a été ajustée de manière à reproduire la sensibilité du "pic de résistance

intergranulaire" au champ magnétique. La valeur obtenue est tout à fait compatible avec la taille des grains des échantillons. Les valeurs de R_{ex} et σ_{ex} déterminent l'importance de la contribution intergranulaire à la résistance normale totale. Il apparait que le résultat dépend surtout du rapport de l'épaisseur des calottes et de leur conductivité $(R_{ex} - R_{co}) / \sigma_{ex}$, si bien que l'on peut s'écarter du couple de valeurs proposé en gardant le rapport constant, sans beaucoup influencer le résultat des calculs. Enfin, la valeur de f_T est déterminée de façon à reproduire l'amplitude du "pic de résistance intergranulaire" (plus f_T est élevé, plus celui-ci est important). Nous pouvons soumettre les valeurs obtenues au test que nous avons mentionné dans le chapitre précédent, à savoir que les quantités $\langle R_j \rangle$ et $\frac{1}{\sigma_{ex}} \frac{R_{ex} - R_{co}}{\langle L^2 \rangle}$ doivent être du même ordre de grandeur. Avec les valeurs utilisées pour le calcul, nous avons:

$$\langle R_j \rangle = 7.5 * \frac{1}{\sigma_{ex}} \frac{R_{ex} - R_{co}}{\langle L^2 \rangle}, \quad \text{accord qui semble raisonnable.}$$

La signification réelle de la valeur de f_T est quelque peu ambiguë. Nous avons rappelé dans le premier chapitre qu'une jonction de Josephson dans l'état résistif peut présenter une composante continue du supercourant simultanément au courant de quasiparticules, si son paramètre de Mc Cumber β_C est fini. Ce courant d'excès diminue notablement la résistance des jonctions par rapport au cas du transport de quasiparticules pur, effet notamment important pour les jonctions tunnel S-I-S. Dans le cadre de notre modèle, nous avons supposé que les jonctions qui transitent dans l'état résistif perdent tout supercourant. De ce fait la valeur que nous avons déterminée pour le paramètre f_T surestime la fraction de jonctions de type jonctions faibles S-M-S, de manière à compenser la non prise en compte du courant d'excès. Un traitement plus rigoureux aurait nécessité la prise en compte des caractéristiques $I(V)$ réelles des jonctions, avec β_C comme paramètre. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que nous pouvons tout de même obtenir des renseignements plus précis sur la nature des jonctions de nos échantillons.

Quoi qu'il en soit, ce premier calcul montre que notre interprétation qualitative du pic de résistance observé sous champ est tout à fait plausible d'un point de vue quantitatif. Subsiste cependant l'indétermination concernant les valeurs individuelles de $(R_{ex} - R_{co})$ et σ_{ex} .

c) Simulation de la magnétorésistance au dessus de T_{onset} :

Nous voulons maintenant vérifier que dans le cas d'une distribution de T_c étendue, la baisse de résistance occasionnée par la transition supraconductrice des coeurs peut effectivement être masquée par l'augmentation de la résistance intergranulaire liée au terme d'activation thermique des jonctions de type tunnel. Pour cela, nous avons refait le calcul précédent en prenant une distribution de T_c étendue caractérisée par:

$$T_1 = 10 \text{ K}; T_2 = 13 \text{ K} \text{ et } T_3 = 25 \text{ K}$$

Si l'on veut obtenir sous champ une baisse de résistance intragranulaire entre T_1 et T_2 compatible avec celles observées expérimentalement entre T_{onset} et T_{min} , le nombre de coeurs qui transitent entre T_1 et T_2 doit être suffisamment important, c'est à dire que le coefficient K de la distribution de T_c doit être suffisamment élevé. La valeur $K = 35$ permet d'obtenir des résultats raisonnables.

D'autre part il est clair que la fraction f_T de jonctions de type tunnel joue un rôle. Il apparaît que l'on peut effectivement obtenir une augmentation de résistance entre T_3 (T_{cg}) et T_2 (T_{onset}) si f_T est supérieur à 0,6. Cette valeur est nettement plus élevée que celle que nous avons déterminée dans le calcul précédent, et conduit à un "pic de résistance" au dessous de T_{onset} plus important que ceux que l'on observe dans les échantillons réels (voir par exemple la Fig. VII-6 correspondant à $f_T = 0.5$). Ceci se comprend facilement. Au dessus de T_2 la fraction de grains supraconducteurs est faible, et le courant de quasiparticules qui contribue à l'augmentation de résistance entre T_1 et T_2 a essentiellement lieu dans des jonctions S-I-M ou S-M-M qui ne présentent aucun courant d'excès. De ce fait la fraction effective de jonctions de type tunnel f_T est plus élevée au dessus de T_2 qu'elle ne l'est au dessous de T_1 .

Nous donnons en Fig. VII-7 un réseau qui reproduit assez bien le comportement complexe observé par exemple avec l'échantillon de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la figure IV-4 (chapitre IV). Nous l'avons calculé en supposant que tous les coeurs qui transitent entre T_3 et T_2 sont exclusivement entourés de calottes de type "tunnel" ($f_T = 1$), et que le reste des calottes se répartit uniformément entre les autres grains (avec un f_T global de 0.3).

On pourrait arguer que cette dépendance apparente de f_T en température vient également du fait que les grains dont la température critique la plus élevée sont préférentiellement couplés à leurs voisins par des jonctions tunnel (isolantes), et les autres par des jonctions faibles. Une telle corrélation entre la T_c granulaire et le couplage avec les voisins ne peut être rejetée a priori, cependant les mécanismes physicochimiques pouvant en être la cause ne nous sont pas clairs.

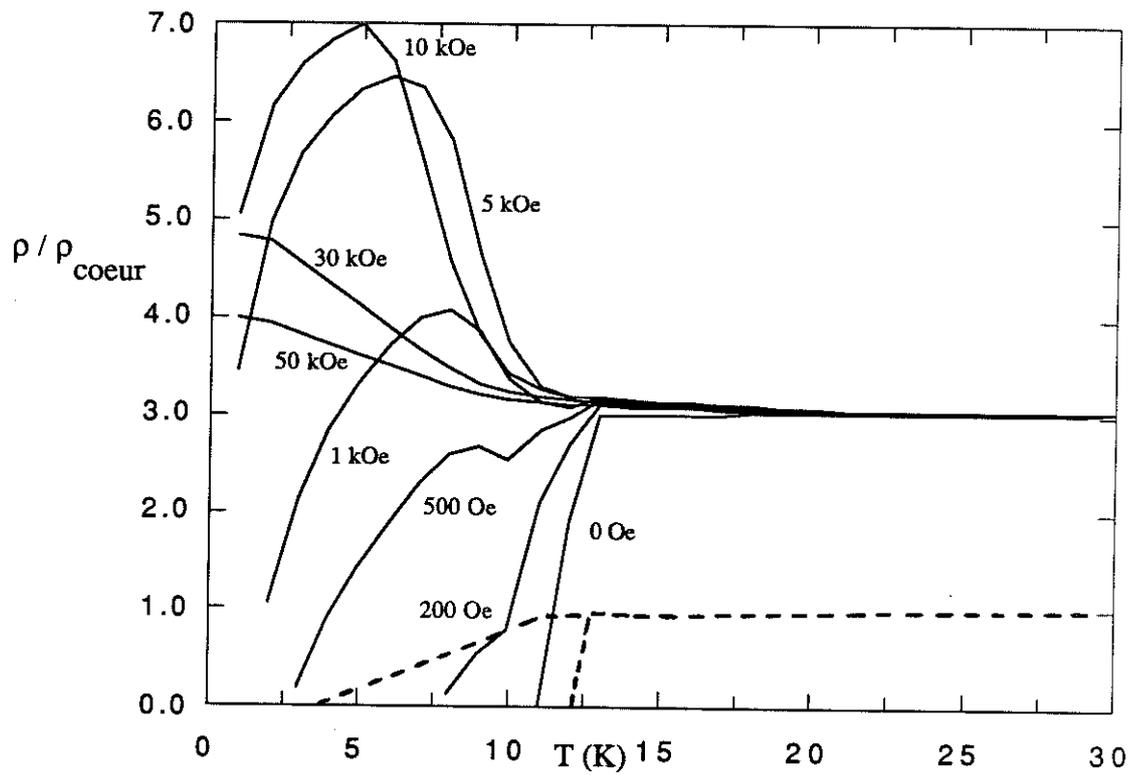


Figure VII-6: réseau $R(T, H)$ calculé en attribuant aux coeurs une distribution de T_c étendue et en prenant $f_T = 0.5$.

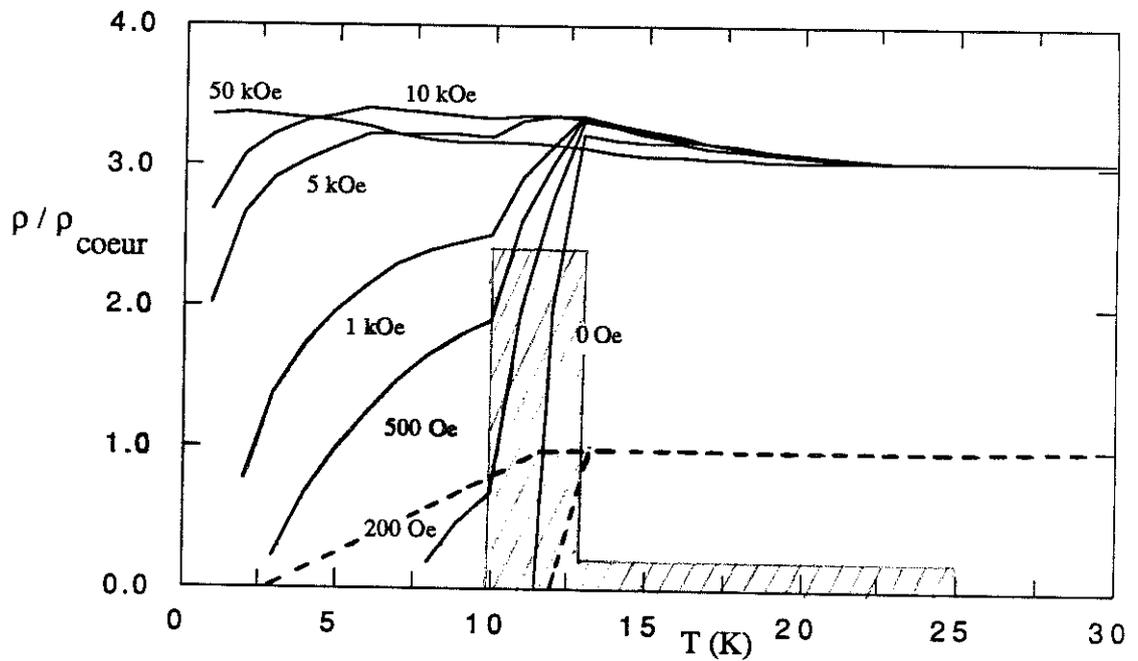


Figure VII-7: réseau $R(T, H)$ calculé en attribuant aux coeurs une distribution de T_c étendue et en prenant $f_T = 1$ pour $T > T_2$ et $f_T = 0.30$ pour $T < T_2$.

Nous concluons donc que la majorité des jonctions de nos échantillons sont du type S-I-S, puisque c'est la valeur de f_T au dessus de T_3 qui est la plus représentative. Ceci implique que les valeurs de $(R_{ex} - R_{CO})$ et σ_{ex} sont certainement plus faibles que celles utilisées pour le calcul. Par exemple $(R_{ex} - R_{CO}) = 5 \text{ \AA}$ et $\rho_{ex} = 10 \text{ \Omega cm}$ donnent les mêmes courbes.

d) Forme des courbes calculées:

Nous venons de voir qu'il est possible de reproduire de façon cohérente les effets importants observés sur les courbes expérimentales. Ajoutons que les courbes calculées présentent également au dessus de T_{onset} la magnétorésistance positive en champ faible, qui précède celle négative observée en champ fort, et que nous avons signalée dans les courbes expérimentales au chapitre VI (page 100).

On note cependant une différence importante entre les courbes expérimentales et celles calculées. Elle concerne la formation du pic de résistance intergranulaire aux faibles champs. Dans le cas des courbes calculées, la valeur de la résistance intergranulaire à la température T_{min} augmente progressivement à partir de zéro, traduisant en quelque sorte l'émergence progressive de la distribution de T_j au dessous de T_{onset} quand on applique le champ (voir les courbes calculées pour $H = 200 \text{ Oe}$). Par contre dans le cas des courbes expérimentales, $R(T_{min})$ semble être à sa valeur maximale dès le début du processus, ceci étant particulièrement clair dans le cas de l'échantillon de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ de la Fig. IV-3-c où l'on voit que toutes les courbes mesurées en champ faible passent par un point commun. Nous n'avons pas effectué de mesures de résistivité dans des champs plus faibles que ceux présentés. Il est possible que la croissance de $R(T_{min})$ sous champ se produise pour ces valeurs de H plus faibles que celles mises en oeuvre. Cela signifie alors que la surface effective des jonctions est plus grande que celle utilisée pour les calculs. Pourtant, la concordance des courbes calculées et expérimentales en champ intermédiaire indique le contraire. Ces points de vue peuvent être réconciliés si l'on suppose que la majorité des jonctions sont soumises une compression de flux, qui est maximale à très faible champ (lorsque le champ local au voisinage de la surface des grains est inférieur à leur champ de première pénétration), et est plus faible en champs plus élevés, donnant ainsi une surface effective de jonctions décroissant sous champ. Ces effets sont cependant difficiles à quantifier (voir la discussion des effets de champ démagnétisant du chapitre IV).

e) Quelques autres cas de figure:

Pour finir, nous présentons quelques réseaux de courbes obtenus en variant certains paramètres*. En Fig. VII-8 nous reproduisons un réseau de courbes calculé avec $f_T = 0$ et un autre pour lequel $f_T = 1$, afin d'illustrer l'influence du type de jonction présent sur les courbes de résistivité (tous les autres paramètres sont les mêmes que pour la Fig. VII-5). De même on peut illustrer l'effet de la qualité du couplage entre les grains en jouant sur les valeurs de ρ_{ex} et R_{ex} . Les réseaux a) et b) de la Fig. VII-9 ont ainsi été calculés avec des valeurs cinq fois plus faibles (bon couplage) ou cinq fois plus élevées (mauvais couplage) que dans le cas de la Fig. VII-5 (tous les autres paramètres pris égaux par ailleurs).

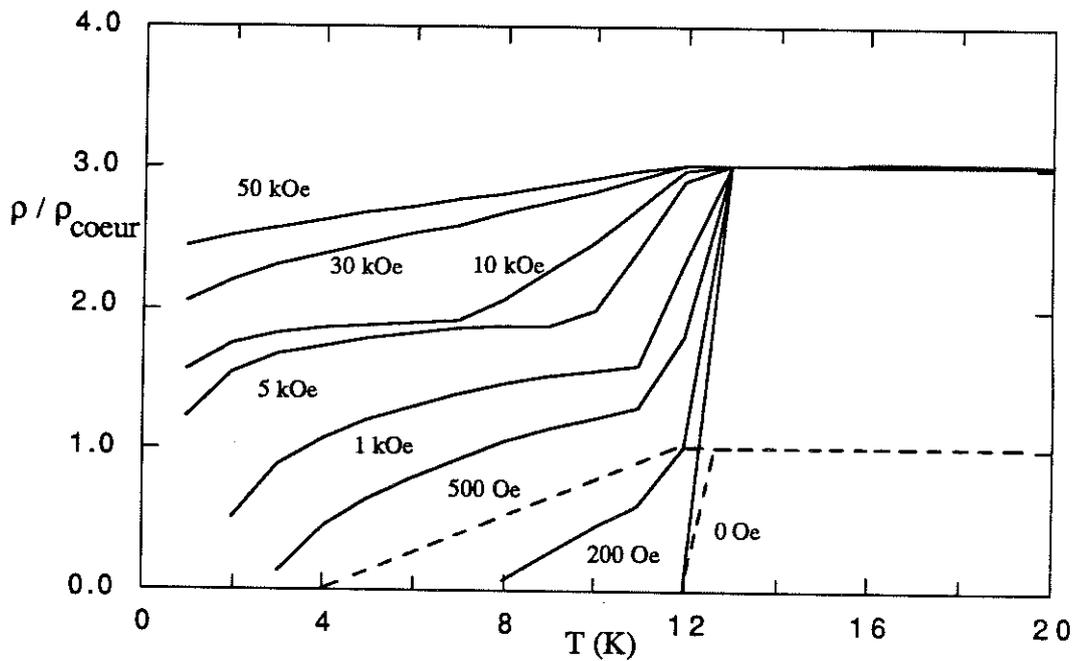


Figure VII-8-a: réseau $R(T, H)$ calculé en attribuant aux coeurs une distribution de T_c étroite, et avec $f_T = 0$.

* Les valeurs non spécifiées explicitement sont les mêmes que celles utilisées pour la Fig. VII-5 (page 132)

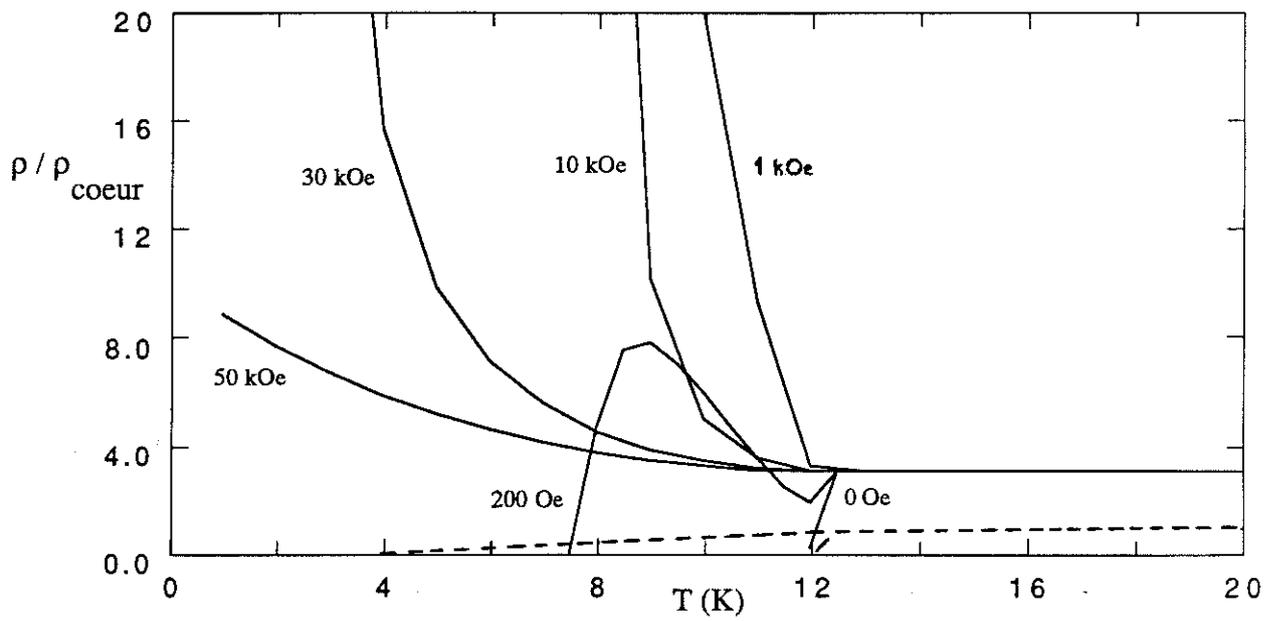


Figure VII-8-b: réseau $R(T, H)$ calculé en attribuant aux coeurs une distribution de T_C étroite et en prenant $f_T = 1$.

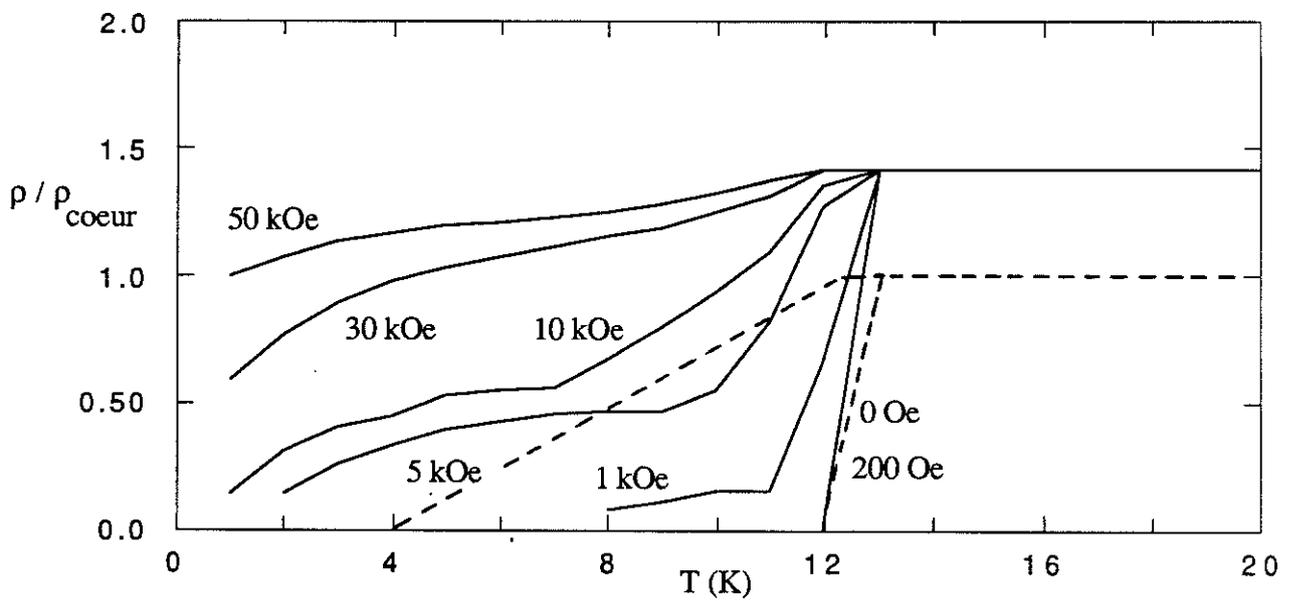


Figure VII-9-a: réseau $R(T, H)$ calculé avec une distribution de T_C étroite, $f_T = 0.2$, et $R_{jmax} = 1800 \Omega$, $\sigma_{ex} = 5000 (\Omega m)^{-1}$.

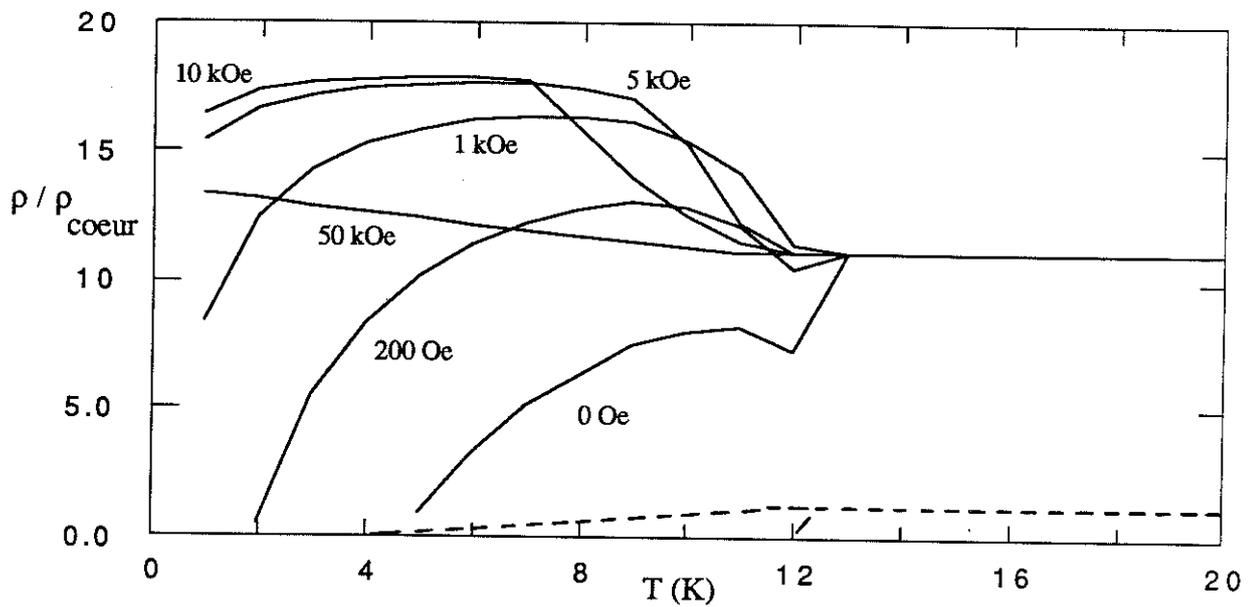


Figure VII-9-b: réseau $R(T, H)$ calculé avec une distribution de T_c étroite, $f_T = 0.2$, et $R_{j\text{max}} = 45000 \Omega$, $\sigma_{\text{ex}} = 200 (\Omega\text{m})^{-1}$.

Nous avons présenté dans ce chapitre un nombre limité de courbes calculées. Nous n'estimons évidemment pas avoir exploré tous les cas de figure possibles. Il serait intéressant de poursuivre cette étude et de discuter à sa lumière les divers comportements sous champ qui ont été observés dans différents systèmes, et abondent dans la littérature. Nous espérons seulement avoir montré que notre modèle constitue un outil d'emploi facile et suffisamment adaptable pour mener une telle étude.

III) Suggestion d'un comportement inédit dans les réseaux de jonctions:

Ce paragraphe se situe quelque peu en marge des autres et peut être considéré comme une récréation finale. Nous y reprenons et étendons la proposition émise il y a quelques années, selon laquelle des jonctions de type S-Sc-S (où Sc désigne un semiconducteur) peuvent conduire à une transition réentrante d'un nouveau type dans les systèmes granulaires.

L'idée de départ est très simple. Dans une jonction de Josephson de type S-I-S, la dépendance thermique du courant critique vient de celle du paramètre d'ordre supraconducteur: $I_C(T)$ est donc une fonction décroissante qui s'annule à T_C . Mais le courant critique est également inversement proportionnel à la résistance normale R_N de la jonction, et si celle-ci présente une forte dépendance thermique, le comportement de $I_C(T)$ peut s'en trouver modifié. Nous nous intéressons au cas où R_N croît fortement quand T tend vers zéro. Ceci peut à priori être réalisé avec une jonction S-Sc-S où Sc est un semiconducteur. Nous allons présenter un argument qualitatif qui suggère un comportement original pour un réseau désordonné de jonctions comportant des structures S-Sc-S.

Nous considérons pour simplifier un réseau constitué d'îlots supraconducteurs de température critique T_C , séparés par des jonctions S-M-S et S-Sc-S répondant au critère $E_g \leq k_B T_C$ (où E_g est le gap du semiconducteur). Pour rester dans l'esprit général des chapitres précédents, nous caractérisons chaque jonction par une température critique T_j inversement proportionnelle à sa résistance normale, et supposons que l'imperfection du réseau se traduit par une distribution de T_j .

Nous illustrons dans la Figure VII-10 la transition d'un tel réseau, en représentant en fonction de la température le nombre de jonctions de chaque type qui sont supraconductrices.

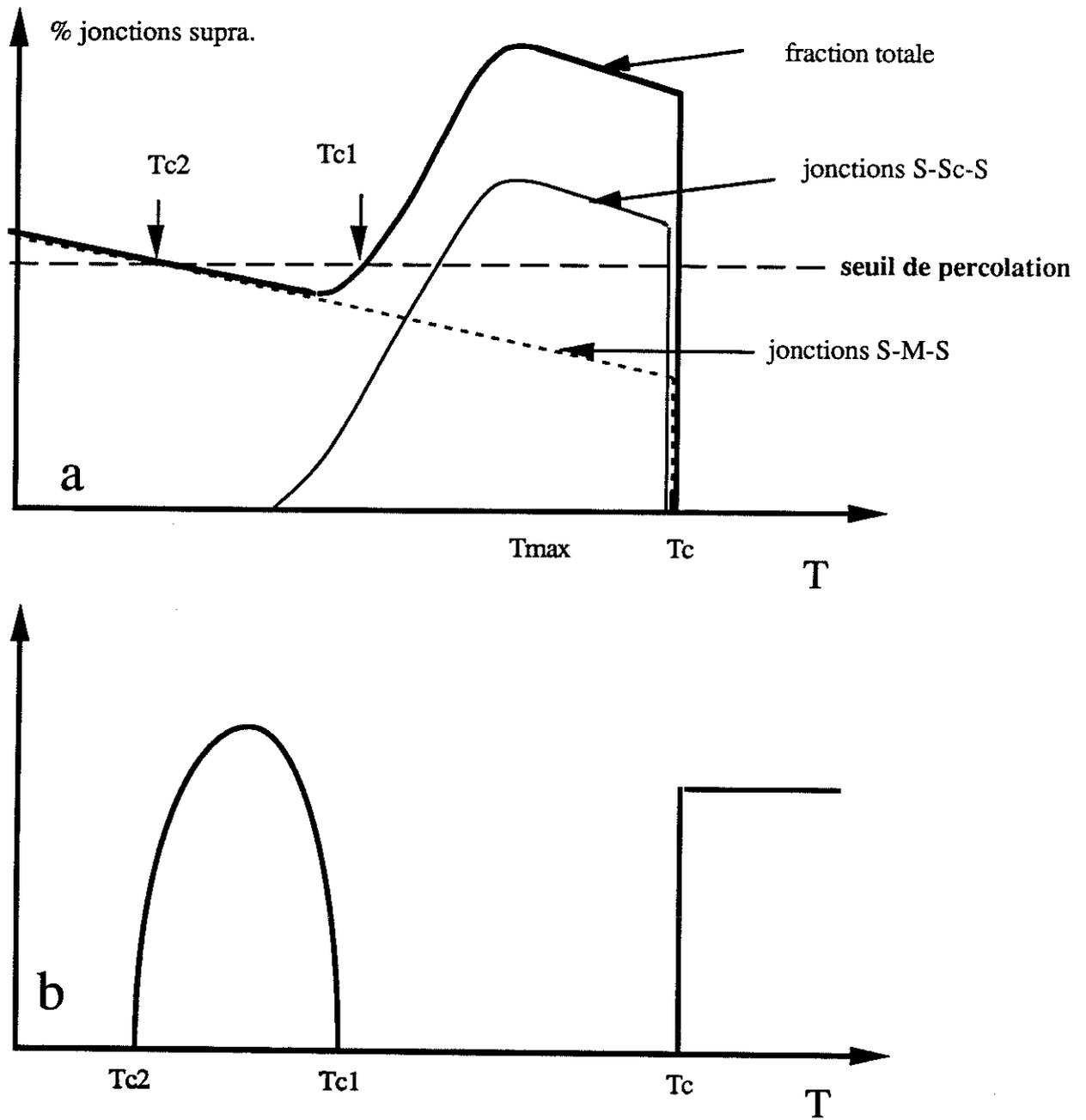


Figure VII-10: transitions supraconductrices possibles pour un réseau inhomogène de jonctions S-M-S et S-Sc-S (a : évolution du nombre de jonctions supraconductrices, b: courbe de résistance du réseau)

Si une fraction suffisante des îlots est bien couplée, le système peut devenir supraconducteur dès T_C . Il suffit pour cela que cette fraction soit supérieure au seuil de percolation du réseau. Au fur et à mesure que la température est abaissée, le nombre de jonctions faibles siège de l'effet Josephson augmente régulièrement du fait de la distribution de T_j . Les jonctions S-Sc-S se comportent de façon analogue jusqu'à une température T_{max} , en deçà de laquelle la tendance s'inverse et un nombre croissant d'entre elles redeviennent normales. On peut dire de façon imagée que leur T_j , initialement supérieure à T , a décliné plus vite que la température (du fait de la croissance exponentielle de R_N) et l'a rattrapée à T_{max} . Ceci diminue évidemment le nombre total de jonctions supraconductrices, et s'il devient inférieur au seuil de percolation, l'échantillon redevient résistif. Tout n'est cependant pas perdu, puisque si la fraction de jonctions faibles est supérieure au seuil de percolation, l'échantillon peut redevenir supraconducteur à une température plus basse. On aboutit à la courbe de résistance inhabituelle schématisée en Fig. VII-10-b.

Si le couplage des îlots est en moyenne un peu plus faible, ou si l'on applique un champ magnétique pour décaler les distributions de T_j vers les plus basses températures, on peut obtenir le comportement schématisé en Fig. VII-11

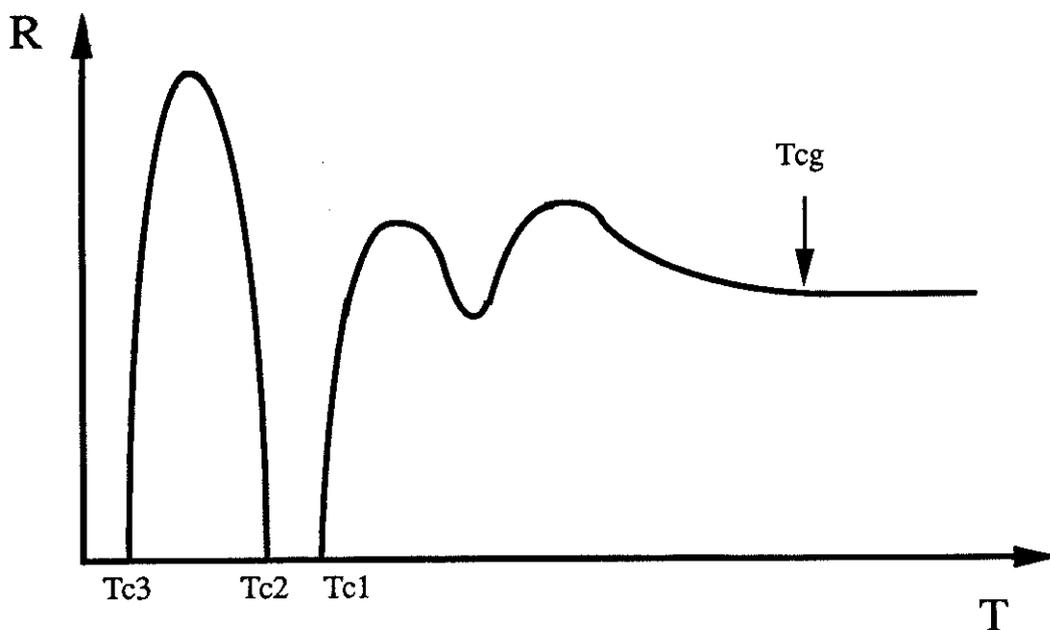


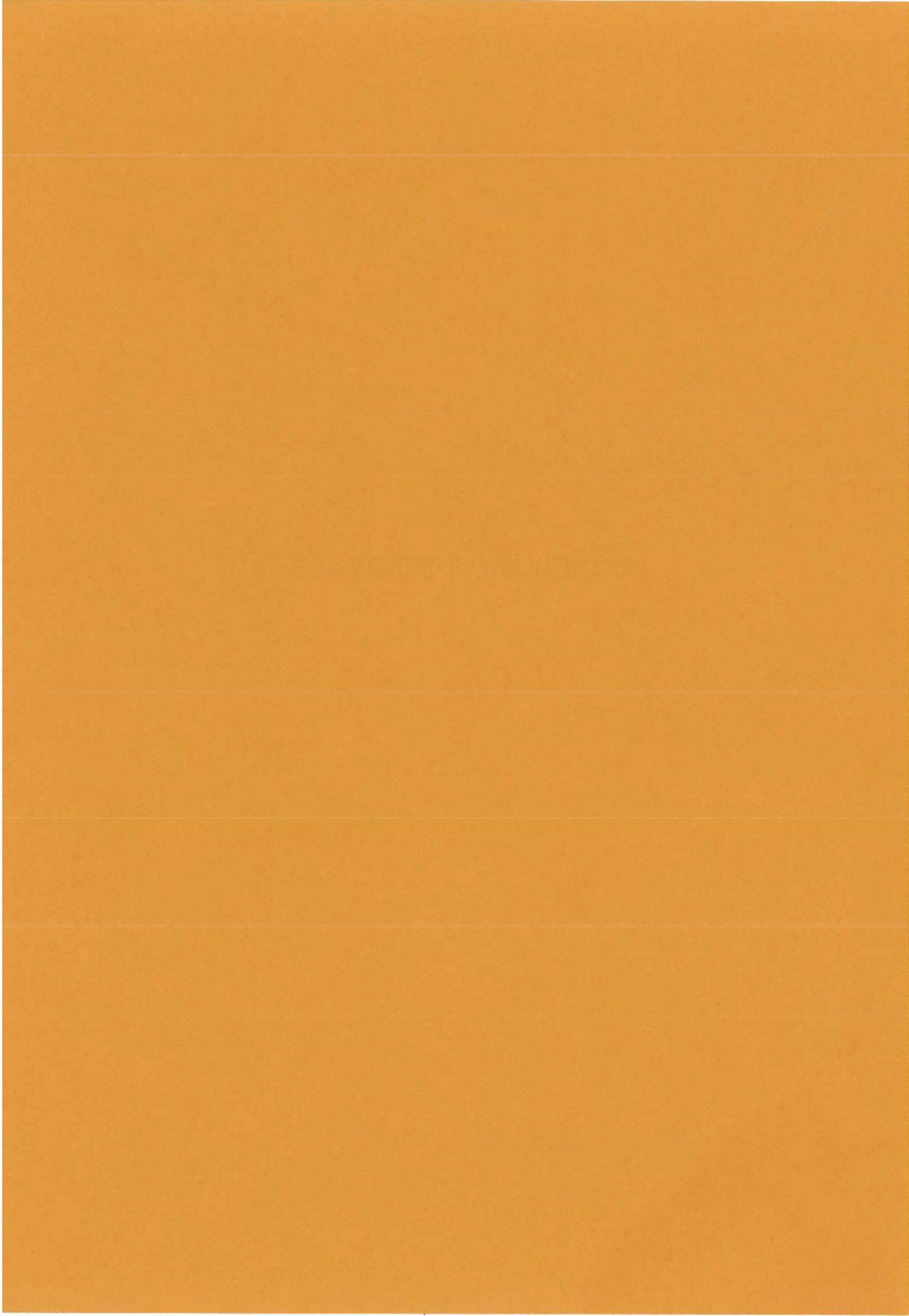
Figure VII-11: courbe de résistance hypothétique d'un échantillon granulaire présentant une distribution de T_C et un réseau de contacts intergrains analogue à celui de la Fig. VII-10.

Nous n'avons bien évidemment pas résisté à la tentation d'y incorporer également une distribution de T_C et l'augmentation de résistance sous T_{CG} que nous avons discuté dans le chapitre IV.

L'observation dans un réseau de jonctions, d'une telle transition réentrante suivie d'un retour à l'état supraconducteur à plus basse température constituerait à notre connaissance une première. Il ne faut cependant pas se cacher, que même si des effets que nous n'avons pas pris en compte ne viennent pas compliquer le raisonnement simple qui précède, ou le rendre inopérant, la vérification expérimentale de son existence n'est pas chose facile. Notons cependant pour terminer sur une note d'optimisme, que Lin et coll. ont observé une transition résistive réentrante dans un échantillon granulaire de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ *, qu'ils ont attribué à la hausse de résistance normale de jonctions S-Sc-S à basse température. Il est très tentant d'imaginer que la saturation brutale de résistance que leurs résultats font apparaître aux plus basses températures mises en oeuvre, constitue les prémices d'un retour à l'état supraconducteur au dessous d'une température T_{C3} non atteinte dans l'expérience présentée, mettant en jeu le mécanisme que nous venons de suggérer.

* T. H. Lin, X. Y. Shao, M. K. Wu, P. H. Hor, X. C. Jin, . W. Chu, N. Evans et R. Bayuzic, Phys. Rev. B, 29, 1493 (1984)

CONCLUSION GENERALE



Dans un premier temps, nous avons présenté les résultats de mesures de résistivité sous champ magnétique, effectuées sur des échantillons frittés des nouveaux oxydes supraconducteurs dits "dopés en électrons". Nous avons observé une grande diversité de comportements, illustrée par les situations suivantes:

- comportement "conventionnel": caractérisé par un état normal métallique et une transition résistive monotone, dont la température T_{Onset} s'abaisse en présence d'un champ magnétique au rythme fixé par le champ critique H_{c2} du composé

- comportement "quasiréentrant": observé dans des échantillons présentant une résistance normale de "type isolant". Il consiste en une baisse partielle de la résistance entre T_{Onset} et une température T_{min} , suivie d'une hausse rapide quand T tend vers zéro. L'effet des champs magnétiques élevés (quelques dizaines de kOe) est dans ce cas de faire disparaître le minimum de résistance (magnétorésistance positive), et d'atténuer la hausse de $R(T)$ au dessous de T_{min} (magnétorésistance négative). On peut également observer parfois une magnétorésistance négative au dessus de T_{min} , dans un intervalle de température $[T_{\text{min}}, T_{c2}]$.

- comportement intermédiaire en "double pic": en champ nul, la résistance s'annule brutalement au dessous de T_{Onset} , mais dès que l'on applique un champ de quelques dizaines ou centaines d'Oersteds, un "palier" ou bien un "pic" de résistance se développe, repoussant l'annulation de résistance à des températures plus faibles. Là encore le minimum apparu en champ faible à T_{min} est éliminé par les champs plus élevés. Dans tous les cas, les magnétorésistances négatives observées en champ fort sont précédées en champ faible par des effets positifs.

Nous avons pu expliquer qualitativement toutes ces observations en terme d'effets granulaires. Nous avons attribuée leur manifestation:

- d'une part à la faible longueur de cohérence supraconductrice, qui a pour conséquence un affaiblissement inévitable du paramètre d'ordre supraconducteur aux joints de grain, et la différenciation des milieux intragranulaire et intergranulaire
- d'autre part à la microstructure des échantillons qui assure que les résistances de ces deux milieux sont du même ordre de grandeur et peuvent donc se manifester simultanément dans les courbes $R(T)$.

La transition supraconductrice du milieu intragranulaire est progressive, son déroulement étant déterminé par la fonction de distribution de T_c en champ nul (qui peut être large du fait de la grande sensibilité aux inhomogénéités chimiques), et le champ critique H_{c2} anisotrope.

Nous avons attribué au milieu intergranulaire un comportement plus complexe. Les jonctions intergrains transitent dans un régime d'effet tunnel de quasiparticules lorsque

les grains deviennent supraconducteurs, puis dans un régime d'effet tunnel de paires de Cooper dès que l'énergie thermique $k_B T$ devient inférieure à l'énergie de couplage de Josephson. Le premier changement de régime présente la même sensibilité au champ magnétique que les grains, alors que le second est beaucoup plus "fragile", l'énergie de couplage de Josephson d'une jonction étant très diminuée dès que le flux magnétique la traversant vaut un quantum de flux.

Nous avons alors expliqué les courbes expérimentales de la façon suivante:

- comportement "conventionnel": les couplages intergrains sont de bonne qualité et l'effet Josephson est opérant dans la majorité des paires de grains supraconducteurs

- comportements "quasiréentrant" et en "double pic": les premiers grains à transiter dans l'état supraconducteur le font à la température T_{CG} . La résistance totale augmente par rapport à sa valeur dans l'état normal du fait du comportement thermiquement activé de la conductivité tunnel de quasiparticules, qui compense l'annulation de la contribution des grains. Des effets de forme de la distribution de T_C inversent la tendance au voisinage T_{onset} où c'est une baisse rapide de résistance globale que l'on obtient. A plus basse température, il ne subsiste que la résistance intergranulaire. Dans les échantillons quasiréentrants celle-ci ne s'annule pas et conserve un comportement isolant, alors qu'elle le fait dans les autres, à une température qui diminue avec le champ magnétique comme l'énergie de couplage de Josephson.

En terme de magnétorésistance, nous avons observé:

- en champ faible un effet positif qui correspond à la destruction des couplages de Josephson entre grains supraconducteurs

- en champ fort, une magnétorésistance liée à la destruction de la supraconductivité intragranulaire, et dont le signe dépend de la comparaison de la hausse de résistance intragranulaire et de la baisse de celle des jonctions.

En marge de cette discussion des courbes expérimentales, nous nous sommes intéressé à la stabilité de la supraconductivité intergranulaire, déterminée par celle du milieu intragranulaire et par les fluctuations thermiques de la différence de phase des paramètres d'ordre supraconducteur. Nous avons illustré la situation à l'aide de diagrammes de phase (H , T), qui nous ont permis de souligner certains caractères généraux des systèmes granulaires: la non monotonie de la largeur totale de transition en fonction du champ magnétique, et le passage effectif d'un système de grains mal couplé à un système bien couplé par abaissement de la température.

Nous avons de même reconsidéré le problème de la température critique des différents composés $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$, qui apparaît sous un jour nouveau lorsque l'on remarque que T_{CG} (température d'apparition de la supraconductivité) est quasiment la

même dans toute la famille. Nous avons discuté ce point en relation avec d'autres observations (en particulier la non concordance des effets de pression réelle et chimique) et suggéré que tous les membres de la famille qui sont supraconducteurs possèdent une T_C optimale voisine.

Dans une dernière partie, nous avons montré comment, en adaptant le modèle de milieu effectif de Yoshida, on peut décrire les supraconducteurs granulaires en incorporant "à volonté" les divers ingrédients physiques qui s'y manifestent. Par résolution numérique d'une équation d'autoconsistance, nous avons pu reproduire les effets observés dans nos échantillons, et ainsi conforter notre explication qualitative générale avec une approche quantitative. Nous sommes en particulier arrivé à la conclusion que les jonctions de nos échantillons sont essentiellement du type "tunnel" S-I-S. Nous avons illustré la maniabilité du modèle en calculant quelques réseaux $R(T, H)$ qui s'éloignent des comportements observés expérimentalement.

Pour finir, nous avons considéré un échantillon granulaire hypothétique comprenant des jonctions faibles S-M-S et semiconductrices S-Sc-S, et, à l'aide de quelques arguments qualitatifs simples, suggéré **un comportement nouveau**: une transition résistive réentrante (annulation de la résistance **suivie d'un retour à un état résistif**) à laquelle succède une seconde transition supraconductrice à plus basse température.



RESUME:

Le centre d'intérêt de cette thèse est la manifestation des effets de granularité dans les propriétés de transport des supraconducteurs polycristallins. Plus spécifiquement, nous étudions les effets combinés de la température et du champ magnétique sur la résistance électrique d'échantillons frittés des composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ et $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$). Nous mettons des comportements inhabituels en évidence. Ainsi, sous quelques kOe, lorsque la température de certains échantillons est abaissée depuis l'état normal, nous observons successivement une hausse anormale de la résistance, une chute partielle jusqu'à une valeur résiduelle qui constitue un minimum local, une hausse rapide jusqu'à une valeur maximale, finalement suivie par une baisse et une annulation aux plus basses températures. Nous discutons ces transitions résistives non monotones, et leur évolution en fonction du champ magnétique, en terme d'effets granulaires. Nous montrons que cette situation résulte de la combinaison des contributions intragranulaire et intergranulaire à la résistance totale de l'échantillon. Nous discutons en particulier les régimes d'effet tunnel de quasiparticules et de paires de Cooper entre grains voisins, les critères de passage de l'un à l'autre sous champ magnétique, et les caractères spécifiques aux nouveaux oxydes supraconducteurs.

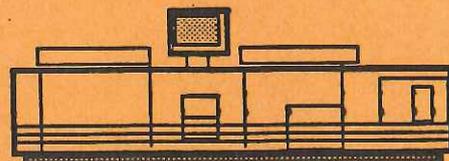
Afin d'illustrer l'importance de l'analyse de ces effets, nous reprenons la discussion de l'influence de la nature de la terre rare Ln sur la température critique des composés $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$. Nous montrons que dans le contexte de notre analyse les conclusions établies antérieurement à partir de mesures de $R(T)$ en champ nul doivent être sinon révisées, du moins fortement nuancées.

Dans une seconde partie nous construisons un modèle de milieu effectif adapté à la description de nos systèmes granulaires. Nous l'utilisons pour simuler les comportements expérimentaux que nous avons observés, dans le double but de tester sur des bases quantitatives la validité de l'explication que nous en avons donnée, et d'en retirer des précisions sur les valeurs des grandeurs physiques en jeu.

Pour finir, nous imaginons un échantillon granulaire comprenant des zones de contact intergrain à comportement semiconducteur dans l'état normal. A l'aide de quelques arguments simples, nous suggérons un comportement inédit pour un tel système.

MOTS CLEFS: oxydes supraconducteurs
supraconducteurs hétérogènes
transport électrique

effet tunnel
milieu effectif
percolation



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

