

T0367
1983/3°C

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SPÉCIALITÉ (3^e cycle)
en INSTRUMENTATION THERMIQUE

par

Monsieur Roland LEPETIT

SUJET

AUTOMATISATION D'UNE EXPÉRIENCE
DE RÉSISTIVITÉ ET DE MAGNÉTORÉSISTANCE
APPLICATION À L'ÉTUDE
DE $TiBe_2$ ET DE QUELQUES PHASES DE CHEVREL

Soutenue le 4 janvier 1983 devant la commission d'Examen

Président A. LACAZE

Examineurs G. CHOUTEAU
G. CREUZET
O. LABORDE
P. MONCEAU
M. SERGENT

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

année universitaire 1981-1982

Président de l'Université : M. TANCHE

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

M^{lle} AGNIUS DELORD Claudine

ALARY Josette

MM. AMBLARD Pierre

AMBROISE THOMAS Pierre

ARNAUD Paul

ARVIEU Robert

AUBERT Guy

AYANT Yves

MME BARBIER Marie-Jeanne

MM. BARBIER Jean-Claude

BARJON Robert

BARNOLD Fernand

BARRA Jean-René

BEAUDOING André

BELORISKY Elie

BENZADEN Claude

MME BIEREL Hélène

MM. BERNARD Alain

MME BERTRANDIAS Françoise

MM. BERTRANDIAS Jean-Paul

BEZES Henri

BILLET Jean

BONNET Jean-Louis

BONNET EYMARD Joseph

MME BONNIER Jane Marie

MM. BOUCHERLE André

BOUCHET Yves

Biophysique

Chimie analytique Fac. LA TRONCHE

Clinique dermatologique CHR LES SABLONS

Parasitologie CHR LES SABLONS

Chimie organique

Physique nucléaire I.S.N.

Physique C.N.R.S.

Physique approfondie

Electrochimie

Physique expérimentale C.N.R.S.

(labo. de magnétisme)

Physique nucléaire I.S.N.

Biosynthèse de la cellulose-Biologie

Statistiques - Maths appliquées

Clinique pédiatrie et puériculture-LATREILLE-

Physique C.E.N.G. - D.R.F.

Mathématiques pures

Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE

Mathématiques pures

Mathématiques pures

Mathématiques pures

Clinique chirurgicale & traumat. Hôp. SUD

Géographie

Clinique ophtalmologie Fac. LES SABLONS

Clinique hépato-gastro-entérolo Fac. SABLONS

Chimie générale

Chimie et toxicologie Fac. MEVLAN

Anatomie Fac. "La Merci"

MM. BOUCHEZ Robert
BRAVARD Yves
BUTEL Jean
CABANEL Guy
CARLIER Georges
CAU Gabriel
CAUQUIS Georges
CHARACHON Robert
CHAMPETIER Jean
CHATEAU Robert
CHIBON Pierre
COLIN DE VERDIERE Yves
COUDERC Pierre
CRABBE Pierre
CUSSAC Max
CYROT Michel
DAUMAS Max
DEBELMAS Jacques
DEGRANGE Charles
DELOBEL Claude
DELORMAS Pierre
DEMENGÉ Charles
DENIS Bernard
DEPORTES Charles
DESRE Pierre
DODU Jacques
DOLIQUE Jean-Michel
DUCROS Pierre
FAURE Jacques
FONTAINE Jean-Marc
GAGNAIRE Didier
GASTINEL Noël
GAVEND Jean-Michel
GEINDRE Michel
GERBER Robert
GERMAIN Jean-Pierre
GIRAUD Pierre
IDELMAN Simon

Physique nucléaire I.S.N.
Géographie
Orthopédie CHR LES SABLONS
Clinique rhumatologie et hydro. SABLONS -
Biologie végétale
Médecine légale et toxicologie Fac. SABLONS
Chimie organique
Clinique O.R.L. CHR LES SABLONS
Anatomie topographique et app. Fac. "La Merci"
Clinique neurologique CHR LES SABLONS
Biologie animale
Mathématiques pures
Anatomie pathologique CHR LES SABLONS
C.E.R.M.O.
Chimie thérapeutique Fac. LA TRONCHE
Physique du solide
Géographie
Géologie générale
Zoologie
M.I.A.G. Mathématiques appliquées
Pneumo-phtisiologie CHR Pav. D1
Pharmacodynamique Fac. LA TRONCHE
Clinique cardiologique CHR LES SABLONS
Chimie minérale
Electrochimie
Mécanique appliquée IUT 1
Physique des plasmas
Cristallographie
Médecine légale (interne & toxicologie) SABLON
Mathématiques pures
Chimie physique
Analyse numérique Mathématiques appliquées
Pharmacologie Fac. "La Merci"
Electro-radiologie CHR LES SABLONS
Mathématiques pures
Mécanique
Géologie
Physiologie animale

MM. JANIN Bernard
 JEANNIN Charles
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 KAHANNE André
 Mme KAHANNE Josette
 MM. KLEIN Joseph
 KOSZUL Jean-Louis
 KRAKOWIAK Sacha
 KUPTA Yvon
 LACAZE Albert
 LACHARME Jean
 Mme LAJZEROWICZ Jeannine
 MM. LAJZEROWICZ Joseph
 LATREILLE René
 LATURAZE Jean
 LAURENT Pierre
 DE LEIRIS Joël
 LE NOC Pierre
 LLIBOUTRY Louis
 LOTSEaux Jean-Marie
 LOUP Jean
 LUU DUC Cuong
 MACHE Régis
 MALINAS Yves
 Mlle MARIOTTE Anne-Marie
 MM. MAYNARD Roger
 MAZARE Yves
 MICHEL Robert
 MICOUD Max
 MOURIQUAND Claude
 NEGRE Robert
 NOZIERES Philippe
 OMONT Alain
 OZENDA Paul
 PAYAN Jean-Jacques
 PEBAY PEYROULA Jean-Claude
 PERRET Jean
 PERRIAUX Jacques

Géographie
 Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
 Mathématiques pures
 Mathématiques appliquées
 Physique
 Physique
 Mathématiques pures
 Mathématiques pures
 Mathématiques appliquées
 Mathématiques pures
 Thermodynamique
 Biologie cellulaire Fac. MEYLAN
 Physique
 Physique
 Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
 Biochimie pharmaceutique Fac. LA TRONCHE
 Mathématiques appliquées
 Biologie
 Bactériologie virologie Fac. "La Merci"
 Géophysique
 Sciences nucléaires I.S.N.
 Géographie
 Chimie générale et minérale Fac. LA TRONCHE
 Physiologie végétale
 Clinique obstétricale CHR pav. maternité
 Pharmacognosie Fac. LA TRONCHE
 Physique du solide
 Clinique médicale A CHR pav. D. Villars
 Minéralogie et pétrographie (géologie)
 Clinique maladie infectieuses CHR LES SABLONS
 Histologie Fac. "La Merci"
 Génie civil IUT 1
 Spectrométrie - Physique
 Astrophysique
 Botanique (biologie végétale)
 Mathématiques pures
 Physique
 Sémiologie médicales (neurologie)
 Géologie

MM. PERRIER Guy
 PIERRARD Jean-Marie
 RACHAIL Michel
 RASSAT André
 RENARD Michel
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM. REVOL Michel
 RICHARD Lucien
 Mme RINAUDO Marguerite
 MM. ROCHAT Jacques
 DE ROUGEMONT Jacques
 SARRAZIN Roger
 Mme SEIGLE MURANDI Françoise
 MM. SENDEL Philippe
 SERGERAERT Francis
 SIBILLE Robert
 SOUTIF Michel
 TANCHE Maurice
 VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAN CUTSEM Bernard
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAINE Alice
 MM. VERAINE André
 VIGNAIS Pierre
 VIALON Pierre

Géophysique
 Mécanique
 Clinique médicale B CHR Calmettes Guérin
 Chimie systématique
 Thermodynamique
 Bactériologie Fac. LA TRONCHE
 Urologie CHR LES SABLONS
 Biologie végétale
 Chimie CERMAV
 Hygiène et hydrologie Fac. LA TRONCHE
 Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
 Clinique chirurgicale B CHR LES SABLONS
 Botanique et cryptogamie Fac. MEYLAN
 Biologie animale
 Mathématiques pures
 Construction mécanique IUT 1
 Physique
 Physiologie Fac. "La Merci"
 Zoologie
 Physique nucléaire I.S.N.
 Mathématiques appliquées
 Mathématiques appliquées
 Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
 Biophysique Fac. "La Merci"
 Biochimie médicale Fac. "La Merci"
 Géologie

PROFESSEURS DE 2^{ème} CLASSE

MM. ABIBA Michel
 ARMAND Yves
 ARMAND Gilbert
 AURIAULT Jean-Louis
 BEGUIN Claude
 BOEHLER Jean-Paul
 BOITET Christian
 BORNAREL Jean
 BOUTHINON Michel
 BRUGEL Lucien
 CASTAING Bernard
 CHARDON Michel

Mathématiques pures
 Chimie IUT 1
 Géographie
 Mécanique
 Chimie organique
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique
 EEA. IUT 1
 Energétique IUT 1
 Physique
 Géographie

MM. CHEHIKIAN Alain

CHENAVAS Jean

COHENADDAD Jean-Pierre

CONTE René

DENEUVILLE Alain

DEPASSEL Roger

DOUCE Roland

DUFRESNOY Alain

GASPARD François

GAUTRON René

GIDON Maurice

GIGNOUX Claude

GOSSE Jean-Pierre

GROS Yves

GUITTON Jacques

HACQUES Gérard

HERBIN Jacky

HICTER Pierre

JOSELEAU Jean-Paul

KERCKOVE Claude

KUHN Gérard

LEBRETON Alain

Mme LONGEQUEUE Nicole

MM. LUCAS Robert

LUNA Domingo

MASCLE Georges

MICHOULIER Jean

Mme MINIER Colette

MM. NEMOZ Alain

NOUGARET Marcel

OUDET Bruno

PEFFEN René

PELMONT Jean

PERARD Jacques

PERRAUD Robert

PERRIN Claude

PFISTER Jean-Claude

PIBOULE Michel

PIERRE Jean-Louis

EEA IUT 1

Physique IUT 1

Physique

Physique IUT 1

Physique

Mécanique des fluides

Physiologie végétale

Mathématiques pures

Physique

Chimie

Géologie

Sciences nucléaires I.S.N.

EEA IUT 1

Physique IUT 1

Chimie

Mathématiques appliquées

Géographie

Chimie

Biochimie

Géologie

Physique IUT 1

Mathématiques appliquées

Sciences nucléaires I.N.S.

Physiques

Mathématiques pures

Géologie

Physique IUT 1

Physique IUT 1

Thermodynamique (CNRS - CRTBT)

Automatique IUT 1

Mathématiques appliquées

Métallurgie IUT 1

Biochimie

EEA IUT 1

Chimie IUT 1

Sciences nucléaires I.S.N.

Physique du solide

Géologie

Chimie organique

Mlle PIERV Yvette
MM. RAYNAUD Hervé
ROBERT Gilles
ROBERT Jean-Bernard
ROSSI André
SAKAROVITCH Michel
SARROT RFYNAUD Jean
SAXOD Raymond
Mlle SOUTIF Jeannne
MM. SCHOOL Pierre-Claude
STUTZ Pierre
SUBRA Robert
VIDAL Michel
VIVIAN Robert

Physiologie animale
Mathématiques appliquées
Mathématiques pures
Chimie physique
Physiologie végétale
Mathématiques appliquées
Géologie
Biologie animale
Physique
Mathématiques appliquées
Mécanique
Chimie
Chimie organique
Géographie

PROFESSEURS SANS CHAIRE (médecine)

MM. BARGE Michel
BOST Michel
BOUCHARLAT Jacques
CHAMBAZ Edmond
COLOMB Maurice
COULOMB Max
Mme ETERRADOSSI Jacqueline
MM. GROULADE Joseph
HOLLARD Daniel
HUGONOT Robert
JALBERT Pierre
MAGNIN Robert
PHELIP Xavier
RACINET Claude
REYMOND Jean-Charles
STIEGLITZ Paul
VROUSOS Constantin

Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
Pédiatrie CHR Enfants 1
Psychiatrie Hôpital Sud
Biochimie (hormonologie) CHR Pav. P. Gérin
Biochimie Hôpital Sud
Radiologie Hôpital Sud
Physiologie Fac. "La Merci"
Biochimie (A) CHR LES SABLONS
Hématologie CHR LES SABLONS
Gérontologie CHR Pav. Chatin
Histologie Fac. "La Merci"
Hygiène Fac. "La Merci"
Rhumatologie CHR LES SABLONS
Gynécologie obstétrique Hôpital Sud
Chirurgie générale 1, rue de la Liberté
Anesthésiologie CHR LES SABLONS
Radiothérapie CHR LES SABLONS

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (médecine)

MM. BACHELOT Yvan
BENABID Alim Louis
BERNARD Pierre
CONTAMIN Charles
CORDONNIER Daniel

Endocrinologie CHR LES SABLONS
Médecine et chirurgie CHR LES SABLONS
Gynécologie obstétrique CHR Pav. P. Gérin
Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
Néphrologie CHR LES SABLONS

MM. CROUZET Guy
DEBRU Jean-Luc
DUPRE Alain
DYON Jean-François
FAURE Claude
FAURE Gilbert
FLOYRAC Roger
FOURNET Jacques
GIRARDET Pierre
GUIDICELLI Henri
GUIGNIER Michel
JUNIEN-LAVILLAULOY Claude
KOLODIE Lucien
LETOUBLON Christian
MASSOT Christian
MOUILLON Michel
PARAMELLE Bernard
RAMBAUD Pierre
RAPHAEL Bernard
SCHAERER René
SEIGNEURIN Jean-Marie
SOTTO Jean-Jacques
STOEBNER Pierre

Radiologie CHR LES SABLONS
Médecine interne CHR LES SABLONS
Chirurgie générale CHR LES SABLONS
Chirurgie infantile CHR LES SABLONS
Anatomie et organogénèse Fac. "La Merci"
Urologie CHR LES SABLONS
Biophysique Fac. "La Merci"
Hépto-gastro-entérologie CHR LES SABLONS
Anesthésiologie CHR LES SABLONS
Chirurgie générale CHR LES SABLONS
Thérapeutique (réanimation) CHR LES SABLONS
Clinique ORL CHR LES SABLONS
Hématologie biologie CHR LES SABLONS
Chirurgie générale CHR LES SABLONS
Médecine interne CHR Pav. D. Villars
Ophtalmologie CHR LES SABLONS
Pneumologie CHR Pav. D2
Pédiatrie CHR Médecine Néonatale
Stomatologie CHR LES SABLONS
Cancérologie CHR LES SABLONS
Bactériologie-virologie Fac. "La Merci"
Hématologie CHR LES SABLONS
Anatomie-pathologique CHR LES SABLONS

A mes parents ainsi qu'à tous mes amis

REMERCIEMENTS

Après plus de trois ans passés dans le cadre stimulant du C.R.T.B.T., il m'est particulièrement agréable de remercier ceux qui ont témoigné de l'intérêt à mon travail et tout d'abord les membres du jury réunis sous la présidence de Monsieur le Professeur LCAZE et notamment Messieurs CREUZET et SERGENT.

Je sais gré à Messieurs TOURNIER et THOULOUSE de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et à Monsieur LABORDE d'avoir guidé attentivement mes recherches.

Ce travail a été effectué en grande partie au S.N.C.I., je remercie donc Messieurs PAUTHENET et AUBERT (Directeurs de laboratoire) de m'avoir permis d'effectuer mes expériences dans l'enceinte de leur laboratoire.

Les mesures magnétiques sur le composé $TiBe_2$ ont été effectuées en étroite collaboration avec Monsieur CHOUTEAU, tandis que les mesures de champ critique avec et sans pression sur le composé $Tl_2Mo_6Se_6$ avec Monsieur MONCEAU. Qu'ils sachent combien je leur suis reconnaissant.

J'ai apprécié la gentillesse et l'efficacité de Mademoiselle MAHIEUX qui a su transformer mon manuscrit en un mémoire présentable.

Je remercie enfin tous les membres des laboratoires qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à mener à bien ce travail. En particulier, l'automatisation de l'expérience n'aurait pu se faire sans la participation active des personnes du service d'Electronique et de Monsieur WAKSMANN pour la partie programmation.

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
 . Chapitre I - Méthodes expérimentales utilisées	5
I - - Appareillage	7
A. Cannes de mesure	11
B. Le champ magnétique	13
C. Thermométrie	
1. Résistance de platine	15
2. Résistance de carbone	
II - Dispositif de mesure	19
A. Mesures de résistances	
1. Résistances à mesurer	
2. Pont de mesure alternatif	
3. Multiplieur hybride	21
4. Interface : convertisseur analogique-numérique	
B. Mesure de champ magnétique	22
1. Bobine supraconductrice	
2. Commande de champ	
C. Microordinateur	
D. Organes d'enregistrement et de contrôle	23
1. Enregistreur quatre voies	
2. Ecran de contrôle	
3. Disquettes magnétiques	24
III - Opérations élémentaires et problèmes particuliers rencontrés au cours de l'élaboration du programme	25
A. Cycle 1 : acquisition suivie d'un calcul	
1. Description du cycle 1	
2. Détails sur le cycle 1	28
3. Calcul de régression	29
4. Précision de la mesure de résistance obtenue avec cette méthode	31

B. Cycle 2 : enregistrement direct sans traitement du bruit	32
1. Description du cycle 2	33
2. Détails sur le cycle 2	
C. Compensation des dérives thermiques et déclenchement de la mesure	35
D. Intervalle de mesure	38
E. Commutation des thermomètres et variation du courant dans le thermomètre	41
IV - Programme de mesure	
A. Liste des clefs et leurs fonctions	
1. Série des clefs accessibles au cours du test numéro 1 de la figure 9	
B. Principe général et déroulement du programme	45
C. Particularités des différents programmes de mesure	48
1. Mesures de résistances en fonction de la température	
2. Mesures de magnétorésistance à température constante	50
3. Mesures des transitions supraconductrices en champ nul	52
4. Mesures des transitions supraconductrices à température constante sous champ	54
5. Mesures de résistivité avec la méthode Van der Pauw	56
D. Structures des différents fichiers	57
1. Mesure de résistivité en fonction de la température avec le cycle 1	
2. Mesure de transition supraconductrice avec le cycle 2	
3. Mesure sous champ avec le cycle 2	58
Ensemble des références du chapitre I	59

DEUXIEME PARTIE

. Chapitre II - Etude du composé TiBe_2	61
I - Introduction	63
II - Etudes expérimentales	65
A. Mesures magnétiques	67
B. Mesures de résistivité	69
III - Discussion des résultats	75
A. Mesures magnétiques	
B. Mesures de résistivité	77

IV - Discussion du modèle	84
V - Conclusion	94
Ensemble des références du chapitre II	97
 . Chapitre III - Etude des composés $Gd_{1,2}Mo_6S_8$ et $Eu_{1-x}Sn_xMo_6S_8$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	101
I - Introduction : propriétés générales des phases de Chevrel	103
II - Problèmes expérimentaux : étude de l'effet des contraintes et conception du porte-échantillon	110
III - Etude du $Gd_{1,2}Mo_6S_8$	115
IV - Etude des composés $Eu_{1-x}Sn_xMo_6S_8$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	125
A. Les mesures	
1. Mesures de résistances	
2. Mesures de magnétorésistance	133
a. $EuMo_6S_8$	
b. $Eu_{0,9}Sn_{0,1}Mo_6S_8$	135
c. $Eu_{0,8}Sn_{0,2}Mo_6S_8$	137
d. $Eu_{0,5}Sn_{0,5}Mo_6S_8$	139
B. Discussion des résultats	141
1. Contribution positive	
2. Contribution négative	143
3. Contribution positive de supraconductivité	144
C. Conclusion	148
Ensemble des références du chapitre III	151
 . Chapitre IV - Etude du composé $Tl_2Mo_6Se_6$	153
I - Introduction	155
II - Mesure de transport	
III - Anisotropie des champs critiques	159
IV - Conclusion	163
Ensemble des références du chapitre IV	165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les développements récents en microélectronique permettent maintenant d'envisager favorablement l'automatisation d'un certain nombre d'expériences.

Notre travail a porté sur l'automatisation de l'acquisition de données à l'aide d'un microordinateur d'un appareillage de mesure de résistivité.

Cette expérience fonctionne entre 1,6 K et 300 K et permet aussi d'effectuer des mesures de magnétorésistance :

- soit dans une bobine supraconductrice ($H \leq 7,6 \text{ T}$),
- soit dans une bobine résistive ($H \leq 18 \text{ T}$).

Nous avons ensuite utilisé cet appareil pour étudier différents composés métalliques.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'étude de l'automatisation proprement dite. Nous exposons dans celui-ci les différents problèmes que nous avons rencontrés au cours de ce travail et les solutions que nous avons adoptées pour les résoudre.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions l'influence des défauts sur les propriétés du composé renforcé d'échange TiBe_2 . Nous avons effectué des mesures d'aimantation et de résistivité sur cinq échantillons présentant des rapports de résistivité différents. Ces résultats nous permettent de tirer un certain nombre de conclusions sur le comportement des propriétés magnétiques et de transport de ce composé vis-à-vis des défauts.

Dans le troisième chapitre, nous étudions les propriétés de transport, résistivité entre 1,6 K et 300 K avec et sans champ ($H \leq 7,6 \text{ T}$), de plusieurs composés de la famille des phases de Chevrel : GdMo_6S_8 et $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

Ces composés présentent des propriétés très intéressantes. En particulier, la supraconductivité et l'ordre magnétique coexistent à très basses températures dans de nombreux composés de cette famille. Ces composés présentent des températures supraconductrices souvent supérieures à 10 K (PbMo_6S_8 : $T_c = 15,2$ K) et aussi parfois les champs critiques les plus élevés observés à ce jour ($\text{Pb}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$: $H_{c2} = 60$ T à 2 K).

Dans le dernier chapitre, nous étudions l'anisotropie d'un nouveau composé quasi-unidimensionnel $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ dérivé de la famille des phases de Chevrel. Nous présentons des mesures de résistivité à pression normale et sous pression hydrostatique jusqu'à 15 kbar ainsi que les mesures de champ critique.

On observe une très forte anisotropie du champ critique qui peut aller jusqu'à un rapport de 24 lorsque le champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement aux chaînes de Molybdène qui existent dans ce composé.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

I - APPAREILLAGE

A. Cannes de mesure.

Nous disposons de deux cannes cryogéniques en inox de diamètre $\varnothing$ 32 mm et de longueur 180 cm pouvant être utilisées soit dans une bobine supraconductrice ($H < 76$ kOe), soit dans une bobine résistive du Service National des Champs Intenses ($H < 180$ kOe)

Elles sont équipées chacune de deux thermomètres, une résistance de carbone pour les températures inférieures à 30 K et une résistance de platine au-dessus de cette température.

Une canne a été construite pour être utilisée principalement entre 1,6 K et 4,2 K. Cette gamme de températures est obtenue en la plongeant dans un bain d'hélium dont on fixe la température en réglant la pression de vapeur en ouvrant plus ou moins la vanne de réglage du débit de pompage.

L'autre canne a été spécialement conçue pour les mesures sous champ entre 4,2 K et 300 K.

Sur la figure 1, nous avons tracé le schéma de principe du dispositif de mesure (1).

L'échantillon est placé dans une enceinte isotherme ($\varnothing$ 21 mm, $h = 64$ mm) remplie d'hélium gazeux et séparée du bain d'hélium par un vide d'isolement.

Nous refroidissons le porte-échantillon en reliant celui-ci à un bloc de cuivre lui-même en contact avec l'hélium liquide, par une fuite thermique en cuivre.

Pour amener notre système à la température que nous désirons nous réglons la puissance de chauffage dissipée dans un fil de constantan ($R = 170 \Omega$) enroulé autour de la cellule.

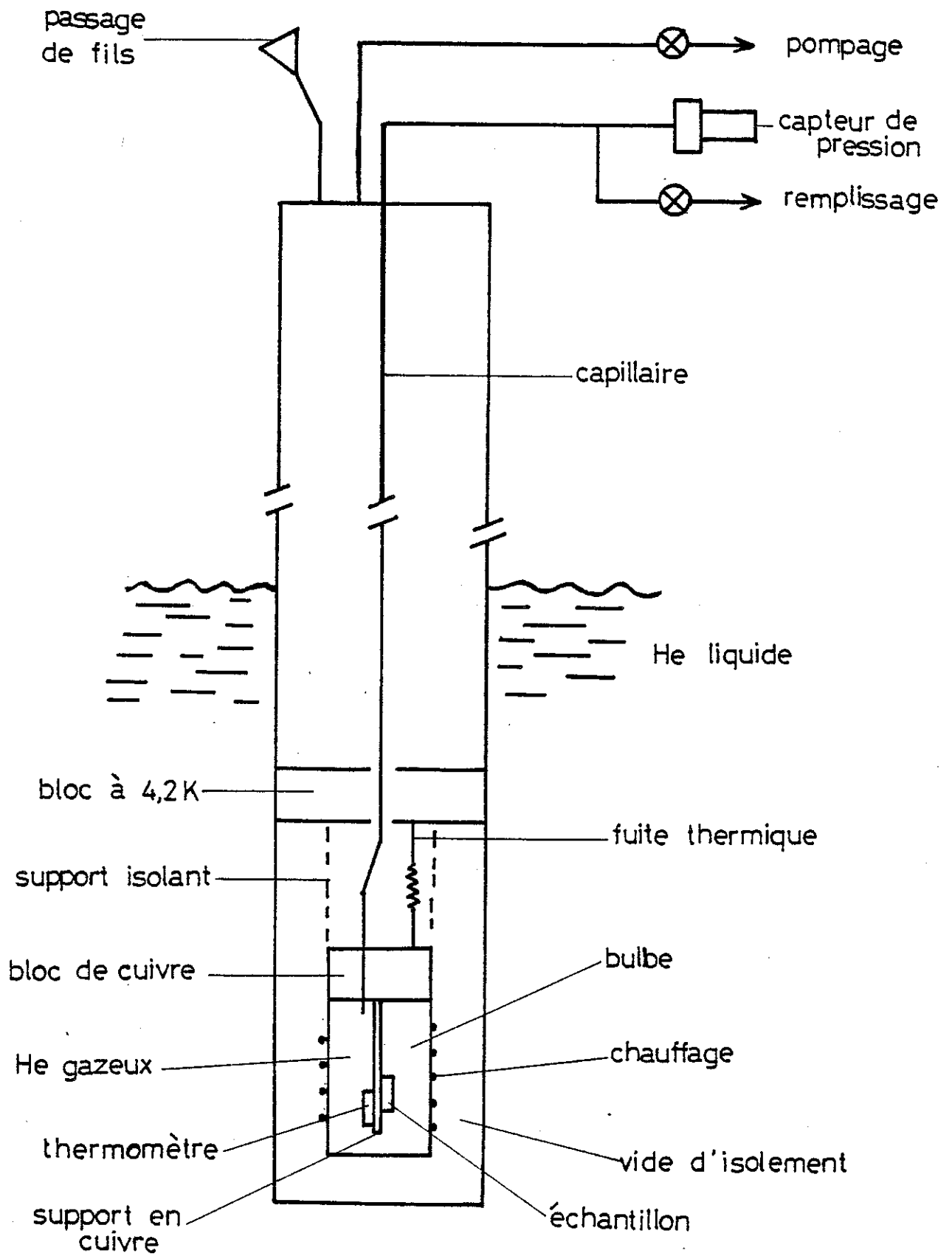


Figure 1 : Schéma de principe du bulbe et de la canne ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

La régulation en température se fait à partir de la pression du gaz, cette dernière ne dépendant pas du champ magnétique.

La pression du bulbe est transmise au moyen d'un capillaire en cuivre-nickel (de diamètres 1 mm intérieur et 1,5 mm extérieur) jusqu'au capteur de pression situé au sommet de la canne.

Le capteur de pression est constitué d'une résistance semi-conductrice évaporée sur une membrane ayant d'un côté le vide et de l'autre la pression de la cellule de mesure.

Une variation de pression entraîne une variation proportionnelle de la résistance du capteur.

La résistance du capteur est sensible aux variations de la température ambiante ce qui nous oblige à réguler la température du capteur à une valeur voisine de 40°C, pour éliminer l'effet des variations de la température de la pièce.

Le capteur fonctionne entre 0 et 1,5 atm, la résistance de celui-ci varie alors entre 16,5 k Ω et 19 k Ω .

En utilisant cette méthode de régulation nous obtenons une dérive de température de l'ordre de $\frac{\Delta T}{T} \approx 10^{-4}/h$ ce qui est suffisant pour faire nos mesures. Le temps s'écoulant entre la montée et la descente à champ maximum est d'environ 30 mn.

Les deux cannes peuvent être utilisées soit en fixant la température, on peut alors faire des mesures de magnétorésistance ou de champ critique, soit en laissant dériver lentement la température ce qui nous permet d'enregistrer des transitions supraconductrices ou la variation de la résistance avec la température.

Nous ne pouvons utiliser cette façon de mesurer que si le thermomètre et l'échantillon sont à la même température. Pour remplir cette condition, il faut en particulier que la dérive soit très faible. Cela peut être obtenu en couplant très faiblement la cellule de mesure à une source à température constante plus élevée ou plus

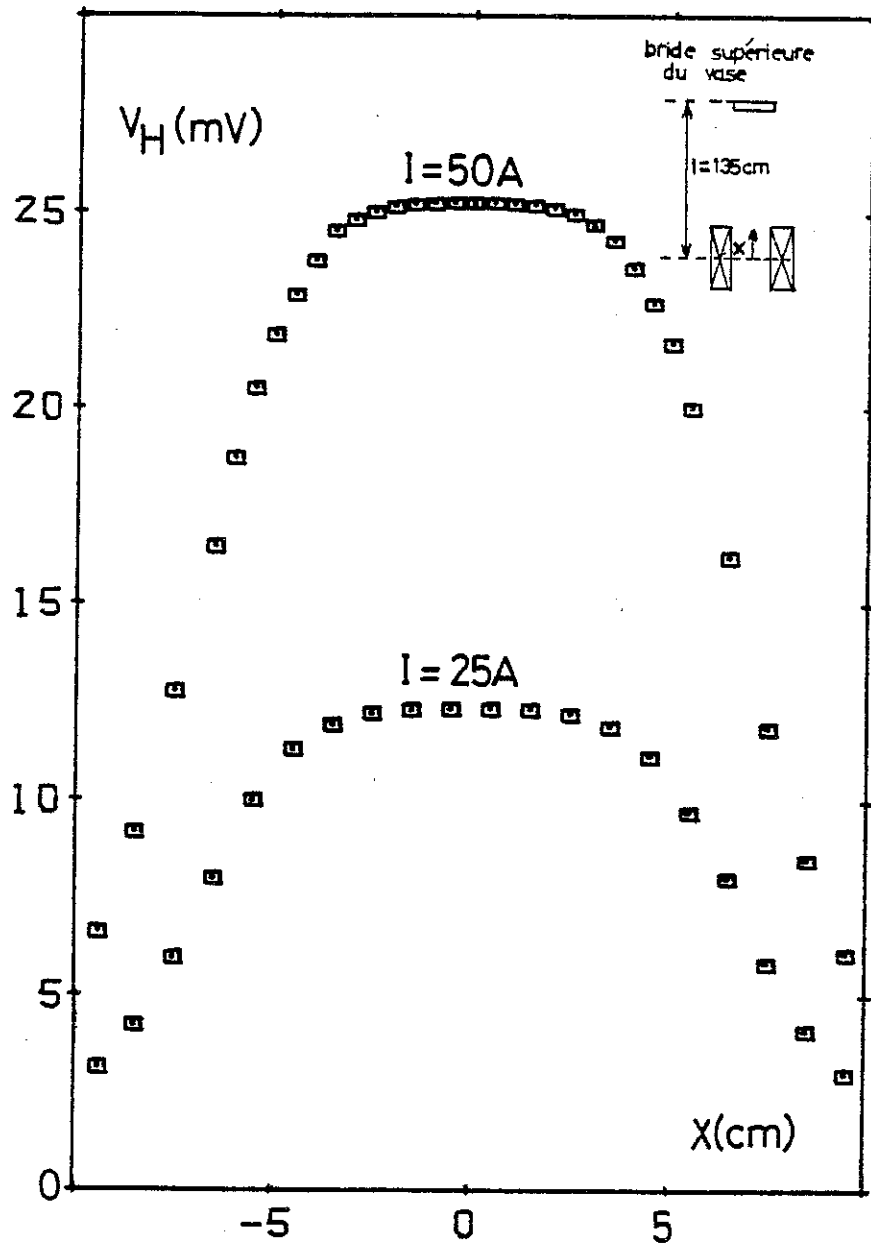


Figure 2 : Carte de champ de la bobine supraconductrice. Nous avons indiqué la variation de la tension de Hall d'une sonde à 4,2 K en fonction de sa position dans notre cryostat et cela pour deux valeurs du courant d'alimentation de la bobine.

faible. On observe par exemple en pompant les vides d'isolements :

- lorsque l'ensemble de notre cryostat est à la température ambiante et que l'on remplit le vase d'azote, il faut une vingtaine d'heures pour que la cellule de mesure parvienne à 77 K ;
- de même, lorsqu'il ne reste plus d'hélium liquide dans le cryostat, le vase d'azote restant plein, il faut de l'ordre de cinquante heures pour que le porte-échantillon passe de 4,2 à 77 K.

B. Le champ magnétique.

Nous pouvons utiliser deux sortes de bobines pour nos expériences soit une des bobines résistives du SNCI, soit la bobine supraconductrice de notre cryostat.

. Bobines de Bitter du SNCI :

Elles fournissent un champ maximum de 18 T mais ne sont accessibles que pendant de courtes périodes et elles dépensent beaucoup d'énergie (10 MW).

. Bobine supraconductrice :

Nous utilisons pour les expériences préliminaires une bobine supraconductrice (en NbTi). Elle donne un champ maximum de 76 kOe pour un courant de 140 A.

Nous avons tracé la carte de champ de la bobine et mesuré son facteur H/I. Pour cela, nous avons utilisé une sonde de Hall étalonnée à 4,2 K.

Sur la figure 2, nous avons tracé la tension de Hall en fonction de la position de la sonde le long de l'axe de la bobine et cela pour des courants d'alimentation de la bobine de 25 A et 50 A.

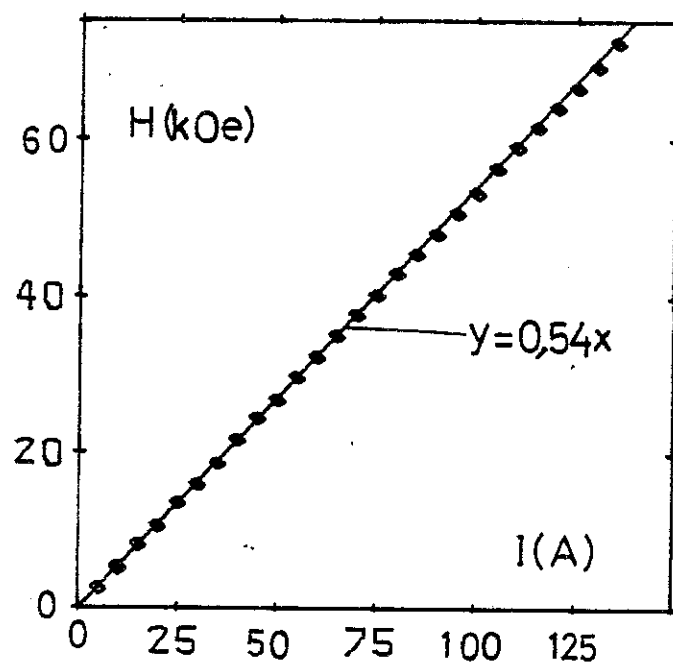


Figure 3 : Rapport H/I de la bobine supraconductrice. Nous avons indiqué la variation du champ en fonction du courant d'alimentation de la bobine. Nous avons aussi tracé la droite de pente $0,54 \text{ kOe/A}$

Nous trouvons une variation de l'ordre de 1 % sur 5 cm. Cette expérience nous permet aussi de connaître exactement où est situé le centre de la bobine. Il se trouve à 135 cm de la bride supérieure de notre vase. Nous pouvons donc centrer l'échantillon.

Ce centrage de la cellule de mesure peut être aussi effectué en mesurant la magnétorésistance des thermomètres à 4,2 K en fonction de la position de la canne.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 2, pour les deux courants utilisés, les courbes sont homothétiques.

Nous avons tracé sur la figure 3 la tension de Hall au centre de la bobine en fonction du courant d'alimentation. Comme on peut le voir, le champ varie linéairement avec le courant.

La pente de cette courbe nous donne le coefficient :

$$(H/I)_{\text{exp}} = 0,54 \text{ kOe/A}$$

Nous pouvons le comparer à la valeur calculée :

$$(H/I)_{\text{calc}} = 0,545 \text{ kOe/A}$$

L'accord entre les deux valeurs est satisfaisante.

Pour nos mesures, nous avons utilisé la valeur du H/I mesurée.

C. Thermométrie.

1. Résistance de platine :

Pour les températures supérieures à 30 K, nous utilisons une résistance de platine. Les lois de variation des résistances de platine en fonction de la température sont bien connues. Pour une résistance de platine particulière, ces lois se déduisent connaissant simplement

sa valeur à la température du point triple de l'eau ainsi que sa valeur résiduelle à basse température.

On se contente de mesurer la résiduelle à 4,2 K ($R_{Pt} = 0,0800 \Omega$ pour la canne haute température ($T > 4,2$ K) et $R_{Pt} = 0,0738 \Omega$ pour la canne basse température ($T \leq 4,2$)), et de prendre 100Ω comme valeur pour les deux résistances au point triple de l'eau.

Pour déterminer la température à partir des valeurs de nos résistances de platine, nous procédons de la manière suivante.

Pour les températures inférieures à 90 K, nous utilisons une table de correspondance, résistance-température comprenant un point tous les degrés.

Pour une valeur donnée de la résistance, nous prenons les cinq points les plus proches de notre résistance et nous faisons un calcul de régression par une méthode de moindres carrés en ajustant une parabole :

$$R(T) = AT^2 + BT + C$$

Une fois les coefficients A, B et C calculés, il suffit de résoudre l'équation du second degré en T correspondante.

Au-dessus de 90 K, nous utilisons l'équation de Callendar-Van-Dusen.

$$R(T^{\circ}C) = 1 + \alpha \left[T - \delta \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \left(\frac{T}{100} \right) - \beta \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \left(\frac{T}{100} \right)^3 \right] \quad (1)$$

avec les coefficients $\alpha = 0,0392506$; $\delta = 1,4927$, $\beta = 0$ quand la température est au-dessus de $T = 0^{\circ}C$ (273,15 K) et $\beta = 1,1035$ au-dessous de cette température.

Connaissant la valeur de la résistance, nous calculons la valeur de la température par une méthode d'approximation successive.

2. Résistance de carbone :

Nous utilisons une résistance radio Allen-Bradley de 48Ω à l'ambiante mais nous devons nous méfier des variations de la caractéristique qui peuvent intervenir après plusieurs cycles en température, la résistance étant constituée par un agglomérat de grains de carbone graphitix.

D'où la nécessité de vérifier l'étalonnage et le cas échéant de refaire celui-ci.

Suivant les gammes de températures, nous utilisons différentes méthodes pour étalonner nos résistances.

Pour les températures au-dessus de 4,2 K; la résistance est plongée dans l'hélium liquide. Nous mesurons la tension de vapeur du bain et utilisons les valeurs données par l'échelle 1958 des températures de ^4He .

Entre 4,2 K et 15 K nous utilisons comme référence de température une résistance de Germanium étalonnée au CENG avec un thermomètre à gaz. Et au dessus de 15 K, nous utilisons une résistance de platine (§1) qui nous donne la température avec une précision suffisante.

Nous possédons alors un ensemble de points d'étalonnage pour la résistance de carbone. Nous avons ajusté cinq courbes de formule générale :

$$\log R_c = A_i (\log T)^2 + B_i \log T + C_i \quad (2)$$

Nous avons cité dans le tableau 1 (p18) un exemple de coefficients utilisés avec les intervalles de températures correspondants.

Ces cinq courbes nous donnent une précision suffisante. Comme on le voit sur la figure 4. où nous avons tracé $(R_{\text{mes}} - R_{\text{cal}})/R_{\text{cal}}$ en fonction

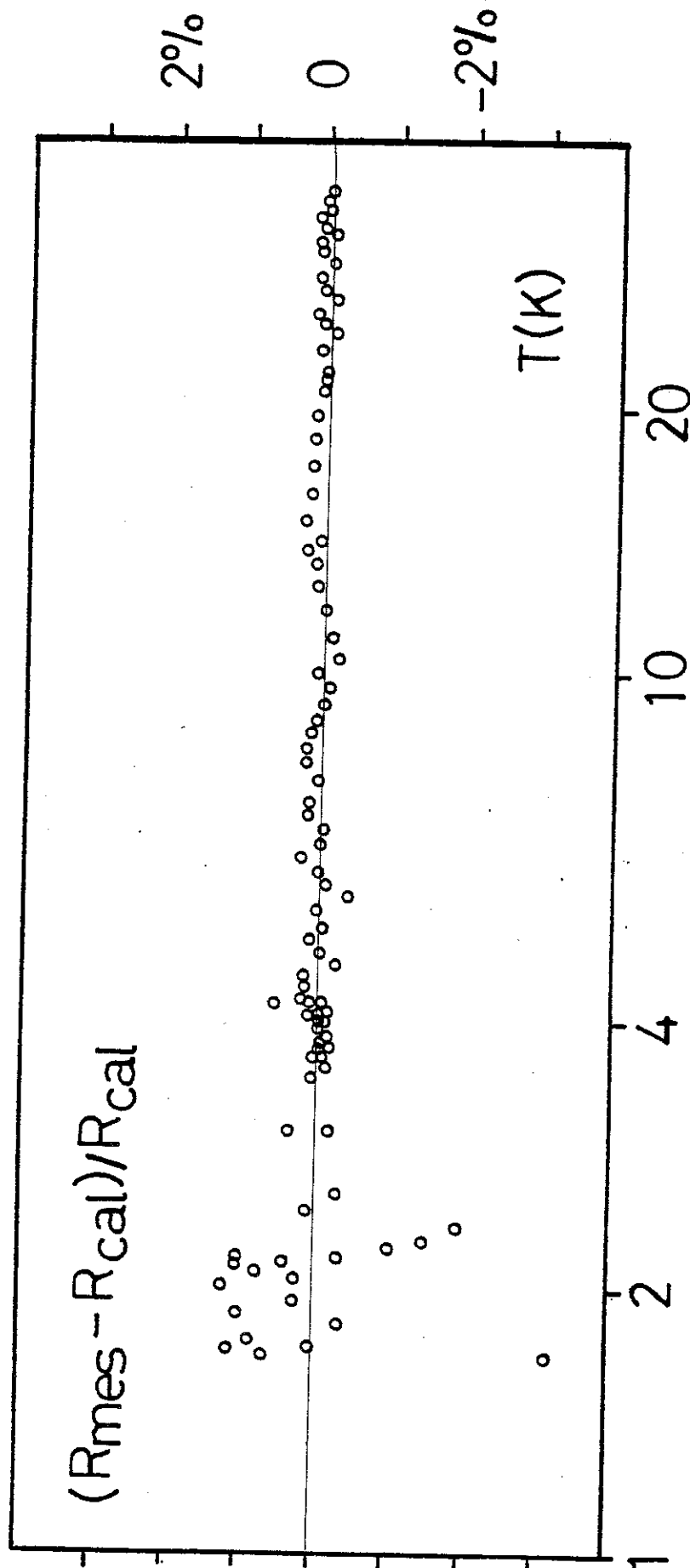


Figure 4 : Ecart entre les cinq courbes calculées et les points d'étalonnages de la résistance de carbone.
 Nous avons tracé le $\Delta R/R$ en fonction du logarithme de la température.

du logarithme de la température pour les différentes valeurs d'étalonnage R_{mes} de la résistance; R_{cal} correspond aux valeurs trouvées en prenant les courbes calculées avec l'expression précédente (2) (pour les cinq gammes de températures). L'écart entre les points d'étalonnage et les courbes calculées est de l'ordre de 0,5 % pour les températures supérieures à 4,2 K, pour les températures inférieures il augmente progressivement jusqu'à atteindre 1 % à 2 K.

R _{carbone} en Ω	Intervalle de températures en K	A	B	C
300 80,04	110,6 - 20	.1306	-1.2903	7.2826
80,04 56,32	20 - 10	.2020	-1.708	7.8934
56,32 39,31	10 - 4	.3484	-2.4030	8.7161
39,31 31,28	4 - 2	.6781	-3.3811	9.4355
31,28 29,2	2 - 1,6	.7553	-3.6612	9.6223

Tableau 1 : Etalonnage de la résistance de carbone (exemple de coefficients utilisés).

II. DISPOSITIF DE MESURE

Sur la figure 5, nous avons schématisé l'ensemble du dispositif de mesure et l'acquisition des données. Nous allons décrire le mode de fonctionnement de cet ensemble ainsi que les principes généraux de mesure.

A. Mesures de résistances.

1. Résistance à mesurer :

Les résistances que nous mesurons sont celles de nos thermomètres (typiquement $10\text{ k}\Omega$ à $1\ \Omega$) ainsi que celles d'échantillons métalliques (quelques Ω à quelques $\text{m}\Omega$).

Ce qui nous impose de posséder deux ponts de mesure un basse impédance et un haute impédance.

Quelque soit la résistance à mesurer, nous utilisons une méthode de mesure en quatre fils.

2. Pont de mesure alternatif :

Ce type de pont de mesure a été développé par le service Electronique et est d'utilisation courante dans le laboratoire. Il utilise une méthode de zéro avec une détection synchrone.

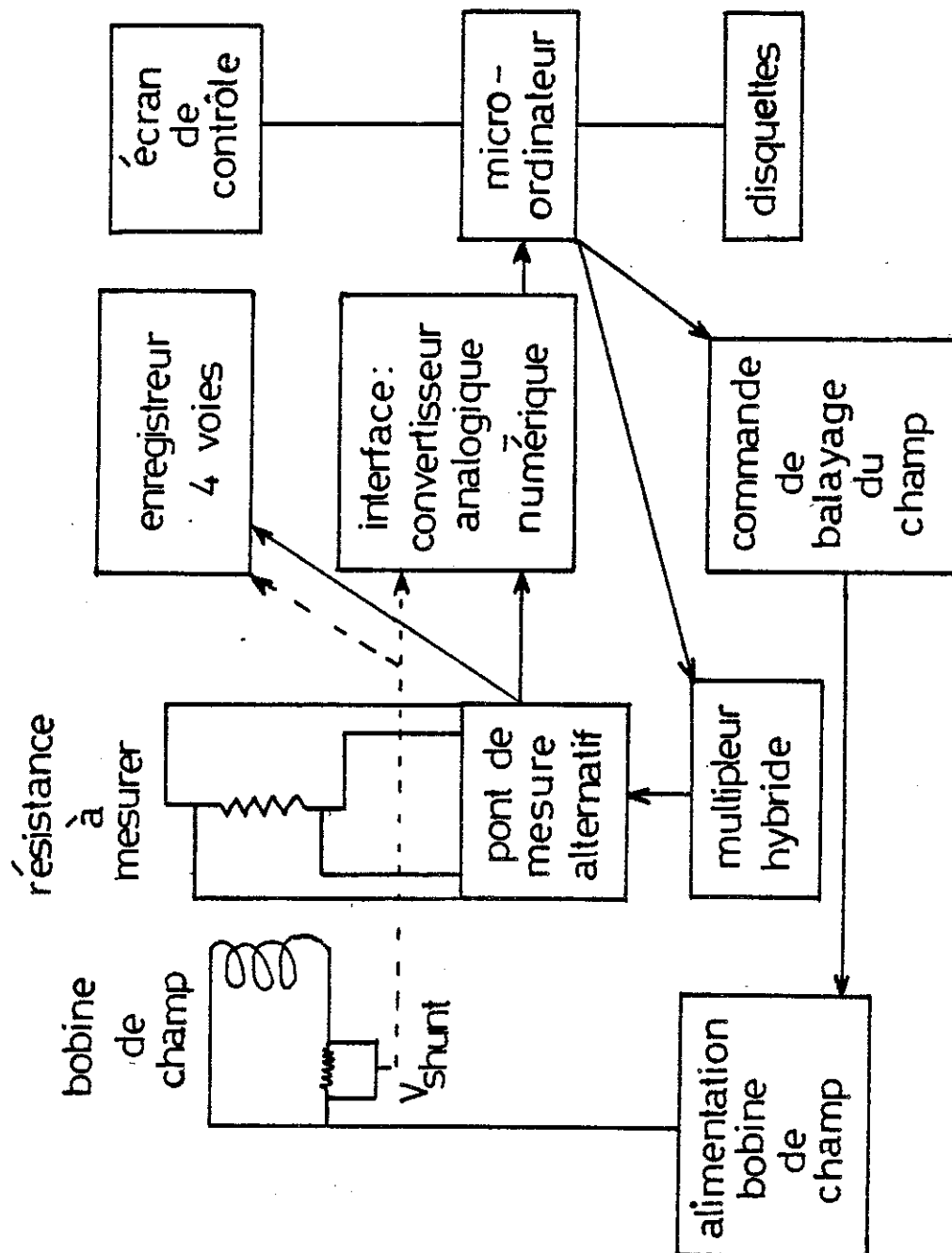


Figure 5 : Schéma de principe du dispositif de mesure et d'acquisition de données.

Les fréquences de mesures sont de 32 Hz pour le pont basse impédance et de 85 Hz pour le pont haute impédance.

Les valeurs typiques des courants de mesure sont de 1 mA pour l'échantillon et de 10 μ A pour le thermomètre.

Ces ponts de mesures nous donnent une résolution de l'ordre du milliohm pour les résistances des thermomètres et de un à dix microohms sur celles des échantillons selon la valeur du courant.

3. Multiplieur hybride :

Le pont dans sa version manuelle compare la tension qui vient de la résistance à une tension de référence qui lui est fournie par un diviseur inductif.

Pour automatiser le système de mesure, nous avons remplacé le diviseur inductif par un multiplieur hybride.

Celui-ci délivre une tension proportionnelle à la consigne numérique que lui envoie le microordinateur.

Cette tension de référence est équivalente à une résistance que l'on appellera résistance affichée (R_{aff}).

4. Interface : convertisseur analogique-numérique

Lorsque la résistance affichée est différente de celle de la résistance à mesurée (R_{mes}), le pont fournit une tension de déséquilibre proportionnelle à la différence de résistance ($\Delta R = R_{\text{mes}} - R_{\text{aff}}$).

Cette tension est envoyée à l'ordinateur après avoir été convertie en une information digitale par le convertisseur analogique numérique.

Ce convertisseur possède huit voies en parallèles, nous en utilisons trois pour la mesure de l'échantillon, du thermomètre et du champ magnétique.

B. Mesure de champ magnétique.

1. Bobine supraconductrice :

Le courant dans la bobine supraconductrice est commandé par une alimentation classique ($I_{\max} = 250 \text{ A}$) qui délivre un courant proportionnel à une tension externe de commande.

Pour connaître ce courant, nous mesurons la tension aux bornes du shunt (100 mV - 250 A) de la bobine.

Cette tension est alors transcrite sous forme digitale par la carte de conversion et est ensuite envoyée au calculateur.

2. Commande de champ :

Le microordinateur commande les variations du champ magnétique, de la façon suivante : il envoie des impulsions à la carte de balayage en champ qui délivre alors une tension proportionnelle au nombre d'impulsions qu'elle a reçu .

Remarque : Dans le cas de l'utilisation d'une bobine de Bitter, les principes de mesure et de commande du champ sont les mêmes, seules les valeurs des tensions sont modifiées.

C. Microordinateur.

Avec l'ensemble de ce dispositif, le microordinateur est capable de :

- faire varier le champ et de le mesurer ;
- commander la résistance affichée (référence du pont) ;
- mesurer la tension et le déséquilibre du pont correspondant à la différence de résistance, ΔR ;
- donc de calculer la valeur de la résistance mesurée ($R_{\text{mes}} = R_{\text{aff}} + \Delta R$) à partir des mesures des différentes tensions .

$$(U_{\text{mes}} = U_{\text{aff}} + U_{\Delta R}).$$

D. Organes d'enregistrement et de contrôle.

1. Enregistreur quatre voies :

Celui-ci nous permet d'enregistrer les variations des différentes tensions :

- les tensions de déséquilibre des ponts de mesures
 - . pour l'échantillon,
 - . pour le thermomètre
 - . et pour le capteur de pression ;
- la tension aux bornes du shunt de la bobine supraconductrice proportionnelle à la valeur du champ magnétique.

2. Ecran de contrôle :

Nous lui faisons afficher toutes les opérations exécutées par le microordinateur ainsi que les différentes données de l'expérience. Ceci nous permet de contrôler le bon déroulement de l'expérience et le bon fonctionnement du programme.

3. Disquettes magnétiques :

Nous enregistrons les résultats des mesures sur des disquettes magnétiques.

Nous pouvons ensuite les traiter (dépouillement, calcul numérique, etc) et tracer les résultats sur un traceur de courbes.

III - OPERATIONS ELEMENTAIRES ET PROBLEMES PARTICULIERS RENCONTRES AU COURS DE L'ELABORATION DU PROGRAMME

Pour utiliser le dispositif de mesure décrit précédemment, afin de faire des mesures de résistance (thermomètre ou échantillon) et de magnétorésistance, nous avons été amenés à construire différents cycles de mesure que nous utilisons dans nos différents programmes.

Nous avons utilisé deux sortes de modes d'acquisitions de données :

. Cycle n° 1 :

Acquisition essentiellement pour les mesures de la résistivité en fonction de la température, le bruit est moyenné avant l'enregistrement. La température peut dériver lentement.

. Cycle n° 2 :

Acquisition par ensemble de points (maximum 300 points) sans moyenner le bruit. Ce mode est utilisé pour les mesures de magnétorésistance ou de champ critique et pour l'enregistrement des transitions supraconductrices.

A. Cycle 1: acquisition suivie d'un calcul.

Nous avons construit une suite d'opérations qui nous permettent d'augmenter la précision en moyennant plusieurs mesures, en intégrant le bruit et qui nous permettent également de nous affranchir de la dérive de température.

1. Description du cycle 1 :

Nous montrons sur la figure 6, au cours du déroulement du cycle 1, l'enregistrement des tensions de déséquilibre des ponts de

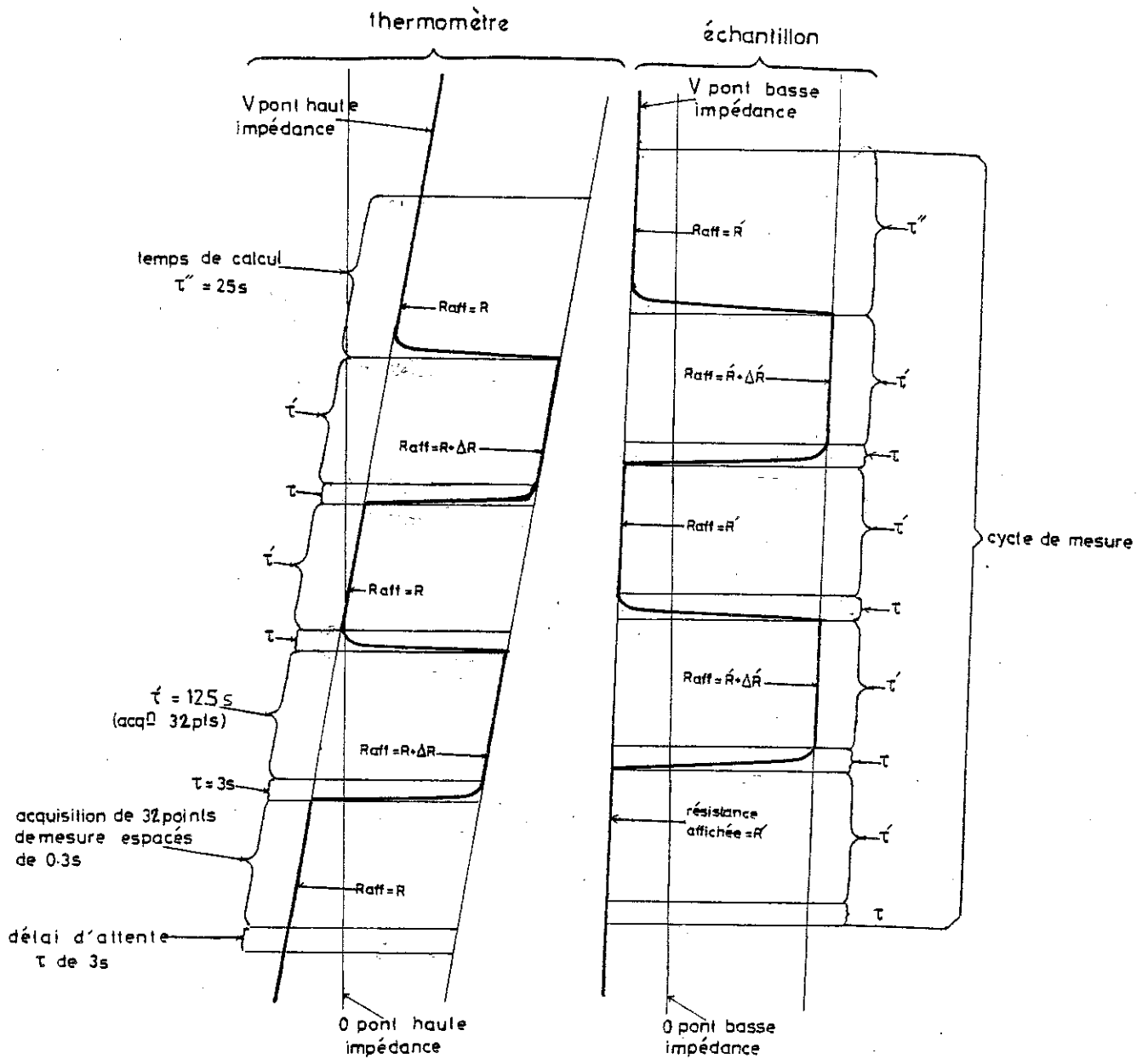


Figure 6 : Enregistrement des tensions de déséquilibre V des différents ponts de mesure au cours du cycle de mesure n° 1.

mesures pour l'échantillon et le thermomètre.

Ce cycle commence par un délai d'attente de 3s. Pour éliminer l'impulsion électrique parasite résultant d'une opération précédente, comme par exemple, le changement de la valeur R_{aff} .

Ensuite, avec les valeurs des résistances affichées R_{aff} du thermomètre et R'_{aff} de l'échantillon, nous enregistrons alternativement tous les 0,1 s, les valeurs de la tension de déséquilibre. Cette opération s'effectue pour 32 valeurs successives de chacun des deux ponts.

Nous augmentons les valeurs des résistances affichées R et R' par le multiplieur des incréments ΔR et $\Delta R'$ que nous avons choisis auparavant.

Nous laissons un délai d'attente τ de 3 s pour que les tensions de sorties des ponts puissent se stabiliser.

Puis nous enregistrons une nouvelle série de 32 points sur le thermomètre et l'échantillon.

Nous revenons aux valeurs R et R' de départ.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 6, les opérations se succèdent encore, dans l'ordre suivant :

- nous avons un nouveau délai d'attente de 3s ;
- nous mettons en mémoire une série de 32 points supplémentaires pour chacune des valeurs R et R' ;
- nous affichons les valeurs $(R + \Delta R)$ et $(R' + \Delta R')$;
- nous laissons 3s de délai ;
- puis nous enregistrons une série de 32 points pour les valeurs $(R + \Delta R)$ et $(R' + \Delta R')$;
- nous revenons aux valeurs affichées au départ du cycle, c'est-à-dire R et R' ;
- nous faisons une régression linéaire sur l'ensemble des points comme nous le détaillerons plus loin.

Ce calcul nous donne deux valeurs une pour le thermomètre et une pour l'échantillon, elles constituent notre point de mesure. Nous pouvons enregistrer ces deux valeurs sur disquettes magnétiques.

2. Détails sur le cycle 1 :

Nous avons constitué le cycle précédent pour les raisons que nous allons expliquer maintenant.

Un des buts dans l'élaboration de ce cycle a été de réduire le bruit de la mesure de résistance.

Ce bruit est intégré par la détection synchrone du pont avec une constante de temps réglable de 0,3 à 10 secondes. Dans le cas des mesures manuelles avec enregistrement sur l'enregistreur de la tension de sortie, la valeur convenable est d'ordinaire de 3s. Elle permet d'intégrer raisonnablement le spectre du bruit et s'affranchit relativement vite des variations rapides dues à la variation de la résistance affichée ou aux impulsions électriques parasites.

Dans le cas de l'automatisation, l'expérience a montré qu'il était préférable de travailler avec la plus petite constante de temps du pont (0,3 s) et de faire l'intégration du bruit par le calcul.

Cela nous permet de limiter le délai d'attente après modification de R_{aff} à 3s (10 fois la constante de temps) et de limiter ainsi la durée de l'acquisition pour éviter d'avoir un écart de température trop important entre le début et la fin de cette opération.

Pour éliminer le bruit, nous moyennons une centaine de points (128 points pour chaque résistance), ce qui le réduit d'environ d'un facteur dix.

Nous enregistrons ces points tous les 0,1 s car si nous prenions des mesures plus rapprochées, la tension n'aurait pas le temps de varier de façon significative.

Nous ne prenons pas plus de points pour ne pas allonger déraisonnablement le temps de calcul qui est ici de 25 s. Pendant ce temps, l'ordinateur ne contrôle plus le déroulement de l'expérience.

3. Calcul de régression :

Après l'acquisition, nous avons en mémoire pour chacune des résistances, thermomètre et échantillon, 64 points qui correspondent à $R_{\text{aff}} = R$ et 64 points qui correspondent à $R_{\text{aff}} = R + \Delta R$.

Comme nous l'indiquons sur la figure 7, nous faisons pour le premier ensemble une régression linéaire sur ces points avec la loi $V(t) = At + B$ et pour le second ensemble avec la loi $V(t) = At + C$, $V(t)$ étant la tension mesurée à l'instant t .

A correspond à la dérive thermique supposée linéaire, tandis que B-C représentent la tension de déséquilibre équivalente à ΔR .

Après la détermination des 3 coefficients A, B et C, nous avons deux droites parallèles correspondant aux tensions de déséquilibre pour $R_{\text{aff}} = R$ et pour $R_{\text{aff}} = R + \Delta R$.

Après ce calcul, nous pouvons déterminer la résistance mesurée à chaque instant avec la formule suivante :

$$R_{\text{mesurée}} = R_{\text{aff}} + gV_{\text{mesurée}}$$

où g est donné par $\frac{\Delta R}{B-C}$.

Pour minimiser l'influence des termes non linéaires de la dérive de température, nous prenons comme résultat de la mesure, le point à l'instant intermédiaire t_m correspondant à la moitié de la durée de l'acquisition.

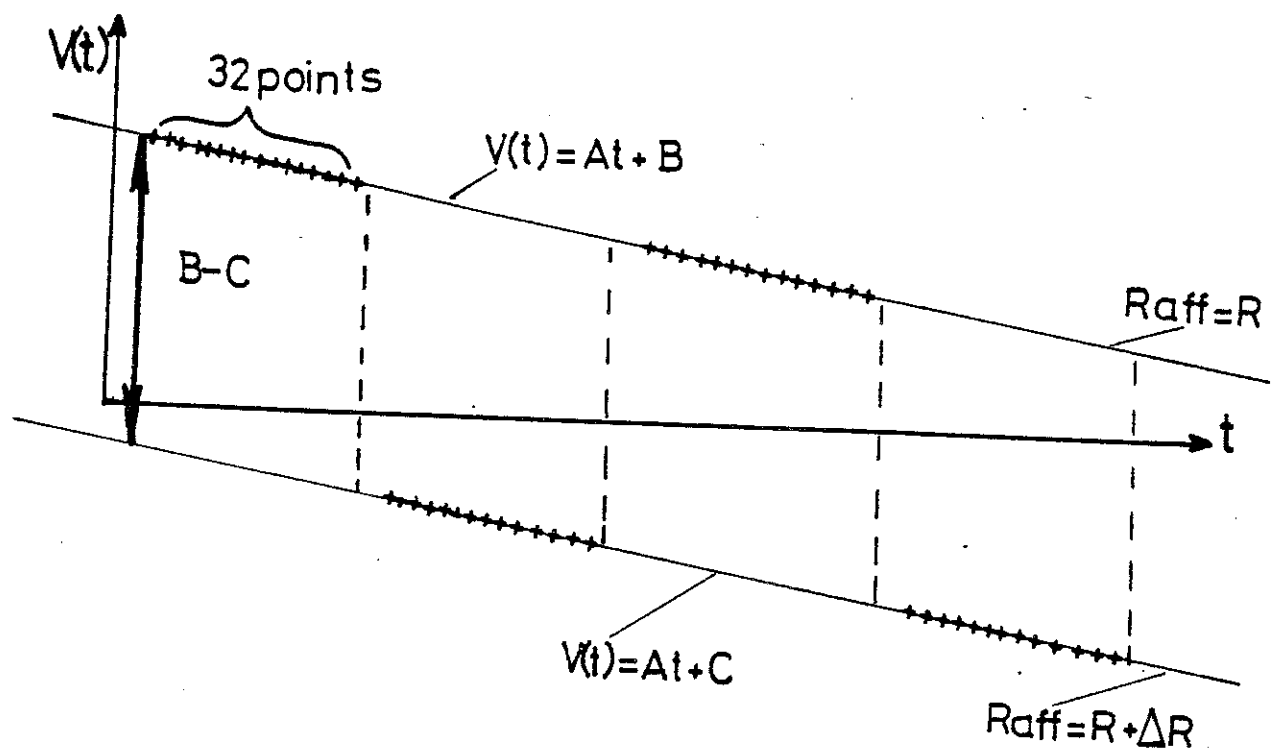


Figure 7 : Principe de la régression linéaire sur l'ensemble du cycle 1.

La résistance est alors donnée par :

$$R(t_m) = R + \frac{\Delta R}{B-C} (A t_m + B)$$

Nous faisons ce calcul pour le thermomètre et l'échantillon. Nous obtenons alors deux valeurs de résistances qui correspondent au même instant t_m et qui constitue le point de mesure.

4. Précision de la mesure de résistance obtenue avec cette méthode :

Lorsque nous affichions manuellement les valeurs des résistances de références, le diviseur inductif nous donnait une résolution de $0,5 \times 10^{-6}$ de la gamme de mesure utilisée. La précision étant limitée essentiellement par la linéarité des amplificateurs du pont de mesure qui est de l'ordre de 2×10^{-5} . Nous avons essayé de conserver les valeurs de ces caractéristiques dans notre nouveau dispositif de mesure, en choisissant judicieusement les nouveaux appareils et la méthode utilisée.

Quels sont les éléments qui vont principalement limiter la précision et la résolution de la mesure ?

- nous avons gardé le même pont de mesure ;
- nous avons remplacé le diviseur inductif, le pas minimal de variation du multiplieur hybride qui affiche maintenant la tension de référence au pont est seulement de 2×10^{-5} de la gamme de mesures utilisée, sa linéarité est dans le cas le plus défavorable de $1,5 \times 10^{-5}$ et est acceptable ;
- nous mesurons la tension de déséquilibre entre la valeur réelle et celle affichée avec la carte analogique-digitale dont le faux zéro et la linéarité sont de l'ordre de 0,1 mV sur la gamme utilisée (400 mV).

De façon à ne pas être gênée par le faux zéro de la carte sans la saturer pour autant, la tension de déséquilibre est typiquement de

l'ordre de 100 mV. Ce qui permet alors de mesurer la tension au millième, si nous choisissons un incrément tel que $\frac{\Delta R}{R}$ soit de l'ordre de 1 %.

La résolution du système pourra être de 10^{-5} à 10^{-6} selon le courant de mesure que l'on emploie, qui fixe le rapport signal sur bruit.

Le cycle 1 nous permet donc d'avoir une bonne précision, de réduire le bruit; seulement il dure 75 s pour l'acquisition d'un point de mesure et ne prend en compte qu'une variation linéaire de la résistance.

B. Cycle 2 : enregistrement direct sans traitement du bruit.

Le cycle précédent qui convient très bien pour les mesures de résistances en fonction de la température n'est plus approprié pour nos autres mesures.

Au cours des mesures de transition supraconductrice, alors que la variation du thermomètre est assez linéaire la valeur de la résistance de l'échantillon varie, par exemple, lors du réchauffement, brusquement depuis une valeur nulle jusqu'à la valeur de l'état normal et cela dans une gamme de températures très étroite. Il faut donc, si l'on veut mesurer correctement la transition pouvoir prendre un grand nombre de points en peu de temps, ce qui n'est pas possible avec le cycle 1.

Dans le cas des mesures sous champ, alors que l'on peut faire varier le champ magnétique de manière linéaire, la résistance de l'échantillon ne varie généralement pas de manière linéaire ce qui nous interdit l'utilisation du cycle 1.

Pour ces raisons, nous avons construit un deuxième cycle d'acquisition des données, mieux adapté à ces expériences. Nous ne moyennons plus la mesure.

1. Description du cycle 2 :

Avec chacune des voies de la carte de conversion analogique digitale correspondantes au thermomètre, à l'échantillon et au champ, nous faisons une mesure simultanée des tensions V_{th} , V_{ech} et V_H . Ce qui permet de déduire les valeurs du champ, de la résistance du thermomètre et de celle de l'échantillon. Nous attendons ensuite de façon à prendre de l'ordre d'un point de mesure par seconde :

- et l'on recommence la mesure ;
- nous mettons en mémoire ces résultats tous les n cycles de mesure.
L'intervalle de temps entre deux points chargés est donc $T = n \times 1s$;
- le cycle peut être interrompu manuellement. Dans le cas contraire, le cycle se termine lorsqu'un maximum de 300 points a été chargé. Les points chargés en mémoire peuvent être enregistrés sur disquette.

2. Détails sur le cycle 2 :

Pour le calcul des résistances mesurées au cours du cycle 2, nous utilisons le gain ($g = \frac{\Delta R}{B-C}$) correspondant à la dernière mesure effectuée avec le cycle 1. Les valeurs des résistances mesurées sont alors :

$$R_{mes} = R_{aff} + g V_{mes}.$$

Pour les mesures de champ, on enregistre la valeur de la tension V_H correspondante au champ magnétique H que l'on déduit ensuite par la relation : $H = (coef) \times V_H$, la valeur de ce coefficient étant connue.

Nous faisons donc simplement des mesures de tension. La fréquence de mesure de ces tensions est limitée par le temps de commutation de la carte multivoies qui est de l'ordre de 40 mS.

Nous mesurons successivement les tensions correspondants au champ, au thermomètre, à l'échantillon et de nouveau au thermomètre,

puis au champ. Nous faisons les moyennes des deux mesures de champ et des deux mesures du thermomètre, ces mesures ne pouvant être rigoureusement simultanées sur les trois voies.

Le nombre maximum de points de mesure pour l'ensemble du cycle 2 est de 300. Ce qui limite la longueur des fichiers correspondants à l'ensemble du cycle 2.

Nous avons fait ceci pour les raisons suivantes :

- une fois ce cycle total effectué, nous avons à enregistrer les données en mémoire dans le microordinateur, sur disquette. Au cours de cette opération qui dure 30 à 40 secondes, le programme ne contrôle plus l'expérience. Notamment, il ne peut ni mesurer un éventuel phénomène intéressant ni compenser une dérive trop forte qui risque de compromettre le déroulement ultérieur de la mesure ;
- il est aussi préférable que les fichiers ne soient pas trop volumineux, car leur traitement lors des tracés des courbes expérimentales devient alors fastidieux. Le nombre choisi permet toutefois de prendre suffisamment de points de mesure comme nous le verrons par la suite.

Ce cycle permet donc d'acquérir rapidement de nombreux points de mesure en peu de temps, leur variation pouvant ne pas être linéaire. Cependant, la précision comparativement au cycle 1 diminue d'un facteur 10, le bruit de la mesure n'étant pas moyenné. Ceci peut quand même être fait lors du traitement des données par ordinateur.

C. Compensation des dérives thermiques et déclenchement de la mesure.

Lorsque la température dérive, il faut pouvoir contrôler la valeur de R_{aff} . Pour le thermomètre et l'échantillon, afin d'éviter que la tension de sortie du pont ne devienne trop grande et ne sature la carte, il faut donc modifier R_{aff} en fonction de la valeur prise par la résistance.

Pour faire cette opération, nous avons choisi le processus indiqué sur les enregistrements (figure 8), il est tel que :

quand $R_{\text{mes}} < (R_{\text{aff}} - \frac{\Delta R}{2})$ on remplace R_{aff} par $(R_{\text{aff}} - \Delta R)$ (figure 8b) et
 quand $R_{\text{mes}} > (R_{\text{aff}} + \frac{3\Delta R}{2})$ on remplace R_{aff} par $(R_{\text{aff}} + \Delta R)$ (figure 8a).

En prenant les conditions précédentes, l'écart entre les valeurs affichées et la valeur réelle de la résistance reste inférieure à $(\frac{3\Delta R}{2})$.

Le déclenchement de la mesure peut se faire manuellement par accès à une touche du clavier pour le cycle 1 ou pour le cycle 2. Pour la mesure de la résistance en fonction de la température, le cycle 1 peut être aussi déclenché automatiquement par les valeurs prises par le thermomètre.

Le processus a été choisi pour que les points de mesure soient distants d'environ ΔR .

Comme on peut le constater sur les enregistrements, figures 8a et 8b, nous prenons un point de mesure à chaque fois que la résistance du thermomètre vérifie les relations suivantes :

- quand la valeur de la résistance du thermomètre augmente et que sa valeur R_{mes} est telle que R_{mes} est supérieure à $(R_{\text{aff}} + \Delta R)$;
- lorsque sa résistance diminue et que R_{mes} est inférieure à R_{aff} .

Comme nous le voyons sur les enregistrements lorsque le micro-ordinateur déclenche la mesure, il change d'abord la valeur affichée pour le thermomètre de façon que le déséquilibre soit toujours de part et d'autre du zéro :

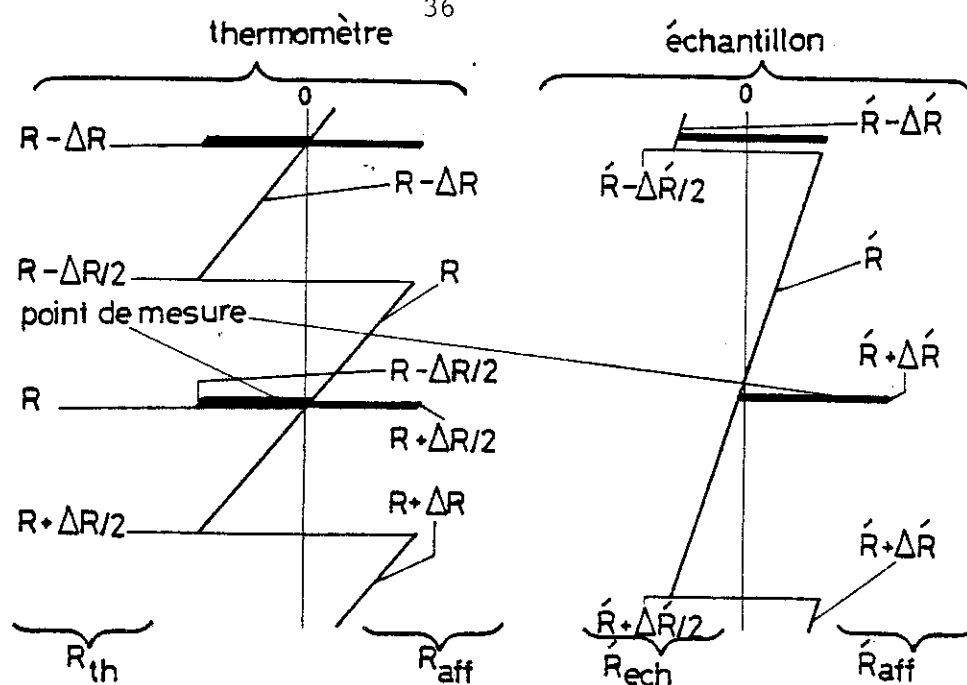
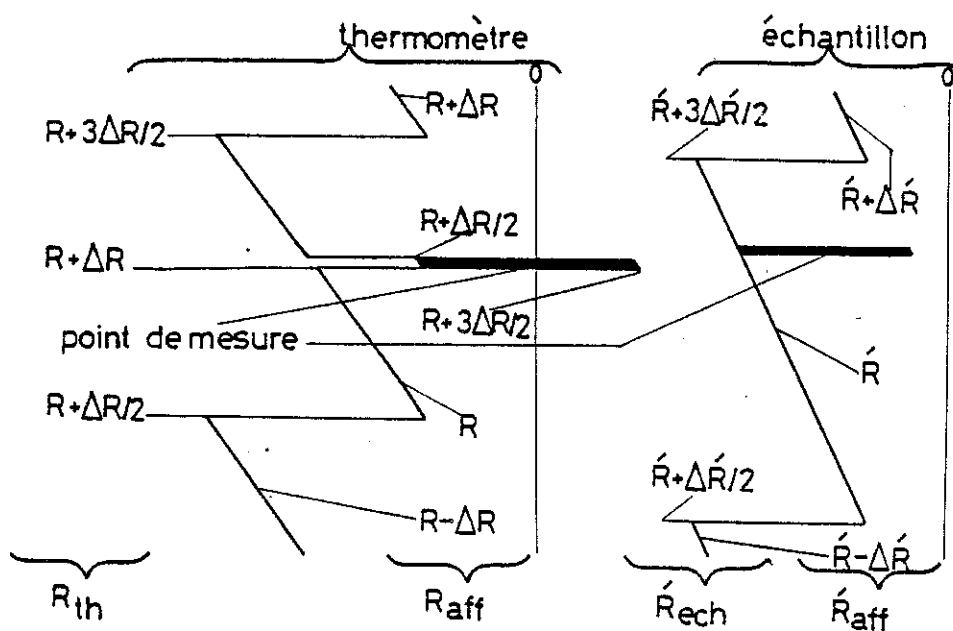


Figure 8 : Exemple de compensation des dérives thermiques et déclenchement de la mesure.
 Nous avons indiqué deux enregistrements des tensions de déséquilibre des ponts de mesure :
 a) lorsque les valeurs des résistances mesurées diminuent ;



b) lorsque les valeurs des résistances mesurées augmentent.
 Nous avons indiqué pour chaque pont les valeurs affichées par le multiplieur (R_{aff} et R'_{aff}) ainsi que les valeurs instantanées des résistances (R_{th} et R_{ech}).

- lorsque la résistance augmente, il affiche $(R + \frac{\Delta R}{2})$ et quand elle diminue $(R - \frac{\Delta R}{2})$;
- lorsque la dérive thermique est très forte et qu'après les 75 s du cycle de mesure la valeur du thermomètre R_{mes} devient supérieure à deux fois l'incrément ΔR ou inférieure à $(R_{aff} - \Delta R)$, on modifie R_{aff} pour que la tension de sortie prenne une valeur comprise entre 0 et $(\Delta R/g)$, g étant le gain, et le programme déclenche aussitôt un cycle de mesure.

D. Intervalle de mesure.

Comme nous venons de le voir (§ C) les mesures sont effectuées toutes les fois que la résistance du thermomètre varie approximativement de ΔR . C'est donc cette valeur qui fixe l'écart en température entre les points de mesure. Cependant la sensibilité des thermomètres varie d'un thermomètre à l'autre et évolue aussi avec la température.

Pour obtenir des intervalles réguliers entre les différents points de mesure, nous pouvons changer les valeurs des incréments suivant la température et le thermomètre utilisé.

Nous avons mentionné dans le tableau 2 ces valeurs des incréments pour chacun des thermomètres ainsi que les gammes de températures et les résistances auxquelles nous les utilisons. Nous avons aussi indiqué les différents T et $\frac{\Delta T}{T}$ correspondants, nous constatons que les intervalles ΔT pour le platine et $\frac{\Delta T}{T}$ pour le carbone restent à peu près constants.

E. Commutation des thermomètres et variation du courant dans le thermomètre.

Lorsque l'on utilise la méthode de mesure avec variation de l'incrément R décrite (§ D), nous rencontrons deux problèmes qui peuvent entraîner une diminution de la précision de la mesure.

1. Quand on change ΔR et que l'on garde le courant constant, la tension de déséquilibre ΔV varie dans le même rapport puisque $\Delta V \sim I \Delta R$. Comme on veut travailler à tension constante de façon à avoir la meilleure sensibilité sur la carte sans le faire saturer, il faut modifier dans le même rapport le courant.
2. Pour avoir la meilleure précision, nous utilisons la résistance de carbone aux basses températures et la résistance de platine aux autres températures; nous devons permuter les deux thermomètres à environ 30 K.

$T^{\circ} K$	$R_{\text{platine}} \Omega$	$\Delta R \Omega$	ΔT * $^{\circ}K$ à la base inférieure de T	$\frac{\Delta T}{T}$ en %
300 - 80,04	110,6 - 20	1	2,3	1,9
80,04-56,32	20 - 10	0,5	1,25	3,0
56,32-39,31	10 - 4	0,3	1	2,5
39,31-31,28	4 - 2	0,2	0,25	2,2
31,28-29,2	2 - 1,6	0,1	0,55	2,9
	$R_{\text{carbone}} \Omega$			
30,46-17,78	78 - 100	2	0,69	3,9
17,78-8,95	100 - 160	3	0,2	2,2
8,95 - 3,51	160 - 500	5	0,02	0,6
3,51 - 2,89	500 - 700	10	0,02	0,8
2,89 - 2,43	700 - 1000	20	0,02	0,9
2,43 - 2,25	1000 - 1200	40	0,03	1,4
2,25 - 1,69	1200 - 2600	50	0,01	0,7

* Remarque : le ΔT correspondant à la borne supérieure est dans le rapport des résistances ΔR .

Tableau 2 : Intervalles de mesure $\Delta R(T)$.

Cette dernière température étant située entre 4,2 K et 77 K n'est fonction que de la dérive thermique de notre appareillage. La détermination du moment où l'on doit effectuer cette opération de commutation n'est pas aisée à prévoir longtemps à l'avance car il dépend, par exemple, de la quantité d'He restant dans notre cryostat.

Pour résoudre ces différents problèmes, nous avons monté un atténuateur de courant programmable sur le pont de mesure du thermomètre et des relais qui peuvent être commandés par le microordinateur, ce qui nous permet de choisir le thermomètre que nous mesurons et de faire varier le courant à partir du calculateur.

Nous utilisons un atténuateur logarithmique ce qui nous permet de couvrir une large gamme de courant. L'atténuateur délivre un courant qui correspond à la valeur maximum de la gamme utilisée multipliée par un facteur d'atténuation. Nous avons programmé la variation du courant en fonction des incréments ΔR ce qui permet d'obtenir une tension correspondante ΔV à peu près constante, d'environ 100 mV.

IV - PROGRAMME DE MESURE

Nous avons fait plusieurs programmes qui permettent d'effectuer les différents types de mesure de résistivité et de magnéto-résistance.

Les opérations précédentes se succèdent suivant un ordre particulier à chacun de ces programmes. Il est indiqué sur le schéma de principe de la figure 9.

Pour déclencher chacune des opérations particulières ou pour modifier la marche du programme, nous avons à notre disposition un ensemble de clefs. Comme on peut le voir figure 9, ces clefs sont accessibles à deux étapes du programme, lorsque celui-ci teste le clavier.

Nous allons d'abord décrire les fonctions de ces clefs et nous reviendrons ensuite sur le déroulement du programme.

A. Liste des clefs et de leurs fonctions.

1. Série des clés accessibles au cours du test numéro 1 de la figure 9 :

- R fait revenir au début du programme.
- F et G : changent les valeurs de la résistance R affichée pour le thermomètre. Cette variation se fait en utilisant la valeur de l'incrément ΔR correspondant au thermomètre. La clé F diminue R qui devient $(R - \Delta R)$ tandis que la clé G augmente R qui devient $(R + \Delta R)$.
- V : permet de régler la phase du pont haute impédance. Pour cela, une variation du déséquilibre du pont ne doit apparaître que sur la phase et non sur la quadrature. Quand on actionne la clef V, la valeur de la résistance affichée varie alternativement toutes les 4 secondes entre R et $(R + \Delta R)$ ce qui permet de faire le réglage.

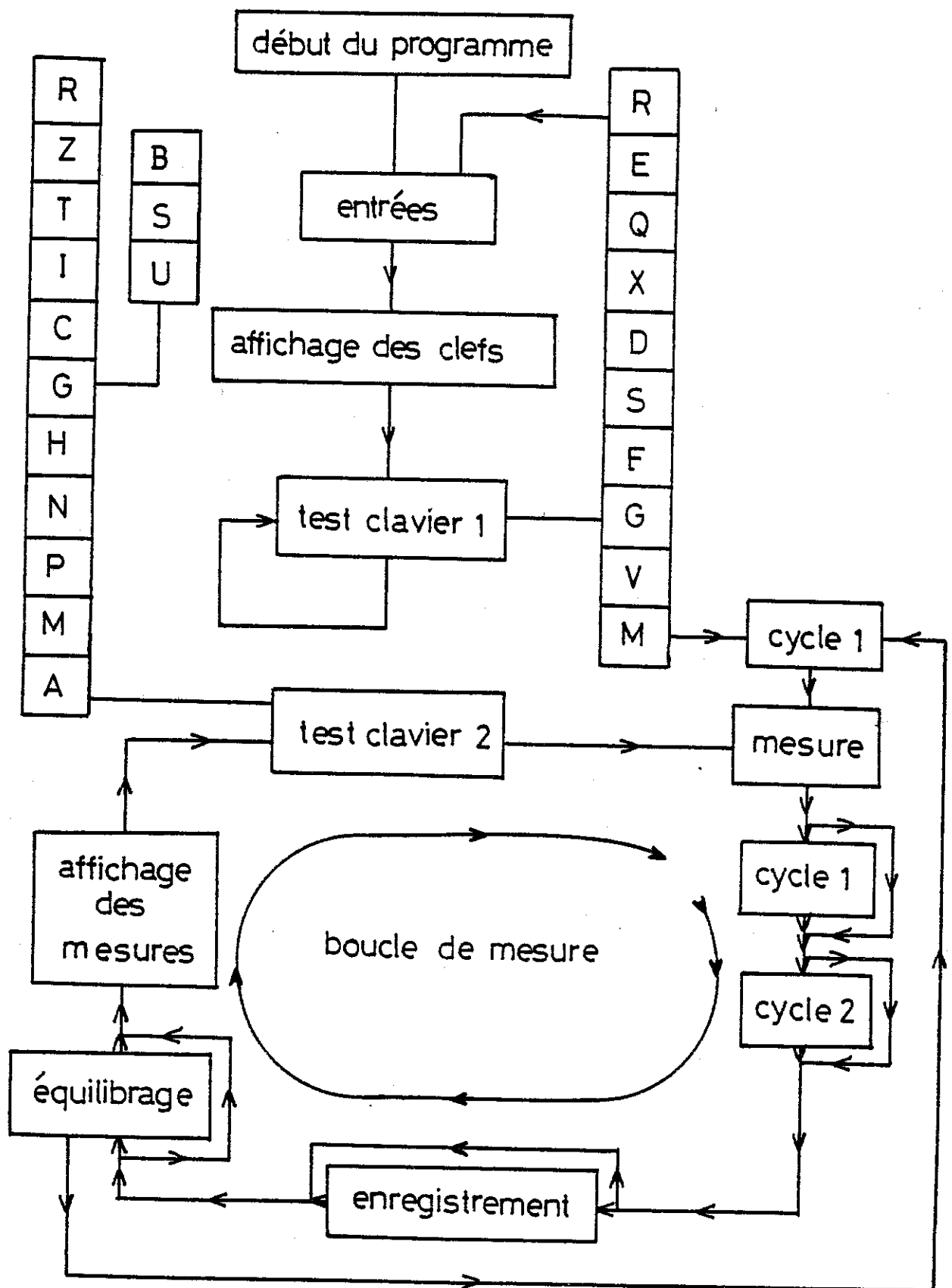


Figure 9 : Schéma de principe des programmes de mesure.

Les trois clefs précédentes (F, G et V) ont leurs homologues (S, D et X) pour le pont basse impédance.

- S et D : variations des tensions de référence pour l'échantillon.
Avec la clé S, la valeur affichée passe de R' à $(R' - \Delta R')$ tandis qu'avec la clé D, R' prend les valeurs $(R' + \Delta R')$.
- X : réglage de phase de l'échantillon. X fait afficher alternativement la valeur R' puis $(R' + \Delta R')$.
- E : fait basculer le flag d'enregistrement entre la position avec enregistrement et sans enregistrement quand celui-ci est sur "avec enregistrement", les points mesurés avec le cycle (1) ou (2) sont enregistrés sinon ils ne le sont pas.
- Q : fait basculer le flag baptisé "équilibre" entre la position avec équilibre et sans équilibre quand nous sommes sur la position "avec équilibre", pour compenser la dérive de température, le programme modifie les valeurs affichées, R et R' comme nous l'avons indiqué (§CIII), sinon ces valeurs sont inchangées.
- T : permet de modifier la fréquence de mesure utilisée au cours du cycle (2). Elle est initialisée, dans le programme, à trois secondes qui est la valeur la plus couramment utilisée au cours de nos mesures.
- Z : met à zéro, la tension de commande de l'alimentation de la bobine supraconductrice. Dans le cas où le courant dans la bobine n'est pas nul, la décroissance de celui-ci se fait à une vitesse suffisamment lente ($\frac{1kOe}{mn}$) qui ne fait pas transiter la bobine et n'induit pas des courants de Foucault trop importants.
- 2 : série de clefs accessibles au cours du test n° 2 de la figure .
- G : donne accès aux clefs $\rightarrow$, $\leftarrow$, U, S et B qui permettent de faire varier la tension de commande du champ.
- U : déclenche la variation du champ à la vitesse V_H , augmente sa valeur si V_H est positif et le diminue s'il est négatif.
- S : arrête la variation du champ.
- B : change le signe de la vitesse de variation du champ.

→ et ← : permettent respectivement d'augmenter et de diminuer la valeur V_H de variation du champ, cette variation se fait par pas d'environ 0,5 kOe/mm.

C : bascule le flag correspondant aux deux thermomètres, carbone et platine.

Cette clef est utilisée parallèlement à la clef I.

I : fait basculer le flag de "l'incrément" du thermomètre entre la position automatique et normal. Quand ce flag est sur automatique, le programme change l'incrément selon le thermomètre (repéré par la clef C) et selon la valeur de la résistance de celui-ci de la manière indiquée (§ DIII); lorsque le flag est sur normal, le microordinateur garde l'incrément constant.

Plusieurs clefs nous permettent de choisir le mode de mesure, à chacune correspond un type de mesure particulier :

- M : mesure en mode manuel. Cette clef déclenche le cycle 1, le programme revient ensuite en mode attente qui sera décrit plus loin.
- P : mesure en "mode P/P". Dans ce mode, c'est la dérive du thermomètre qui déclenche le cycle 1, chaque fois que la valeur de la résistance répond aux conditions indiquées (§ CIII). Parallèlement, les valeurs des résistances affichées pour le thermomètre et l'échantillon sont aussi modifiées pour compenser la dérive de température comme nous l'avons indiqué (§ CIII).
- N : mesure en "mode NPT". Cette clef déclenche le cycle 2 en enregistrant les valeurs des résistances du thermomètre et de l'échantillon. Le cycle s'interrompt lorsque l'on a stocké 300 points ou que l'on appuie sur la clef A.
- H : mesure en "mode RDH". Cette clef déclenche le cycle 2, en enregistrant les valeurs du champ et de la résistance de l'échantillon, tout en commandant la variation du champ de la manière que nous préciserons par la suite.

- A : bascule les flags des modes cités précédemment, ce qui interrompt leur déroulement, arrête l'acquisition des points de mesure et permet après l'enregistrement de revenir en mode attente. Dans ce mode, le programme se contente de surveiller la dérive de température, en mesurant et en affichant, environ toutes les secondes, les valeurs du thermomètre et de l'échantillon. Il attend qu'un ordre vienne modifier le déroulement des opérations.

B. Principe général et déroulement du programme.

Les différentes opérations se déroulent dans le programme, comme nous l'avons indiqué dans l'organigramme de la figure 9.

Le programme affiche d'abord les différentes gammes de mesure utilisées pour le thermomètre et l'échantillon. Elles doivent correspondre aux gammes de mesure que nous choisissons manuellement sur les ponts de mesure et qui elles sont modifiables dans une ligne du début du programme:

- le microordinateur demande ensuite les valeurs des résistances à afficher R et R', respectivement pour le thermomètre et l'échantillon ainsi que les valeurs des différents incréments ΔR et $\Delta R'$.
- il affiche la liste des clefs disponibles au cours du texte clavier n° 1 dont les fonctions sont indiquées (§ A) ;
- il teste le clavier à intervalle régulier et attend un ordre pour continuer.

La clé M fait sortir du test 1 et déclenche une mesure avec le cycle 1. (elle envoie comme l'indique le schéma dans la boucle de mesure). Cette mesure permettra de connaître la correspondance entre la tension de déséquilibre et la valeur de la résistance,

Les opérations se succèdent dans la boucle de mesure de la manière suivante :

- le programme mesure les valeurs instantanées des différents V_H , V_{th} et V_{ech} ;
- il calcule les valeurs correspondantes de R_{th} , R_{ech} et H ;
- il teste successivement les différents flags.

Dans le cas du mode de mesure P/P, selon la valeur du thermomètre qu'il vient de mesurer, il compense la dérive de température ou déclenche le cycle de mesure n° 1.

Dans le cas du mode de mesure NPT ou RDH, il exécute le cycle 2, c'est-à-dire qu'il stocke les mesures tous les n cycles, dans la limite de 300 points de mesure.

Si le flag d'enregistrement est mis, il enregistre les points de mesure sur disquette:

- il teste le flag d'"équilibre" et compense éventuellement la dérive;
- il affiche le tableau de la figure 10, dans lequel il indique le résultat de la mesure et différentes informations nécessaires au contrôle du déroulement du programme ;
- il teste le clavier, ce qui permet d'avoir accès à la deuxième série de clefs et de changer ainsi le déroulement du programme ;
- et il recommence la boucle de mesure.

C. Particularités des différents programmes de mesure.

L'enchaînement que nous venons de décrire correspond au principe général du programme qui est commun à l'ensemble des programmes que nous utilisons. Les différences entre eux résident dans certaines particularités d'utilisation que nous indiquons dans le tableau 3 et que nous allons préciser.

Elles permettent de bien adapter le programme aux différentes mesures.

1. Mesures des résistances en fonction de la température :

Ces mesures se font avec le mode P/P. Nous utilisons pour ces mesures des dérives de température extrêmement lentes comme nous l'avons indiqué (§ A.I).

Le mode P/P permet, comme nous l'avons vu précédemment, au microordinateur d'enregistrer, avec le cycle 1, les valeurs de résistance du thermomètre et de l'échantillon lorsque la température dérive. Il peut aussi choisir les écarts des points de mesure selon la température et le thermomètre. Le mode P/P existe dans presque tous les programmes.

La particularité de MESAUTO réside dans l'automatisation de la commutation des thermomètres vers 30 K et de la modification de la valeur du courant dans le thermomètre avec l'incrément.

De plus ce programme demande initialement de choisir le thermomètre (platine ou carbone) avant d'entrer les données. Ensuite, le courant étant initialisé à zéro, nous pouvons utiliser deux clefs supplémentaires pour le faire varier : (→) permet de l'augmenter jusqu'au courant maximum de la gamme de mesure que nous utilisons tandis que (←) de la diminuer. Les clefs C et I ont encore des rôles différents :

Nom du programme	Modes de mesures	Particularités
MESAUTO	P/P	Commutation des thermomètres et variation du courant du thermomètre
MESTR	P/P ; NPT ; RDH _{bis}	Mesure des transitions supraconductrices avec et sans champ
MESMR1	P/P ; RDH	Mesure des résistances avec et sans le champ, d'une bobine supraconductrice
MESMR2	P/P ; RDH	Mesure des résistances avec et sans le champ d'une bobine de Bitter
MESWDP	WDP et WDH	Mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw avec ou sans champ, à température et à champ constant

Tableau 3 : Récapitulatif des programmes et de leurs particularités.

- . C : permet de changer directement le thermomètre qui est mesuré par le pont haute impédance ;
- . I : change l'incrément du thermomètre comme précédemment. Elle change aussi la valeur du courant du thermomètre pour que la tension de sortie reste constante et commute les thermomètres vers 30 K, comme nous l'avons détaillé § E.III . Nous avons accès à cette clef lorsque l'on est déjà en mode P/P.

2. Mesures de magnétorésistance à température constante :

Les mesures se font avec le mode RDH et le programme MESMR. On fait tout d'abord une mesure en champ nul avec le cycle 1, qui permet de connaître la température initiale et les gains des différents ponts :

- on déclenche le cycle 2 en utilisant la clé H ;
- nous enregistrons alors au cours de cette mesure les valeurs de la tension correspondant au champ et de la résistance de l'échantillon, tous les n cycles ;
- au cours des dix premiers points de mesure, le champ reste constant, il augmente ensuite à la vitesse V_H , lorsqu'il a atteint le champ maximum H_M il ne varie plus le temps d'enregistrer dix points de mesure puis il redescend à la vitesse $(-V_H)$; quand il est nul il enregistre encore dix points. On peut ensuite faire une mesure avec le cycle 1 pour déterminer la dérive thermique ;
- pour la bobine supraconductrice (MESMR1), le champ maximum est égal à 76 kOe(560 digits), la vitesse de variation est approximativement de 5 kOe/mm, la fréquence d'acquisition de 3s permet avec ces valeurs d'enregistrer typiquement 298 points ;
- pour la bobine résistive (MESMR2), le champ maximum est de 180 kOe (1860 digits) et la vitesse est d'environ 15 kOe/mm.

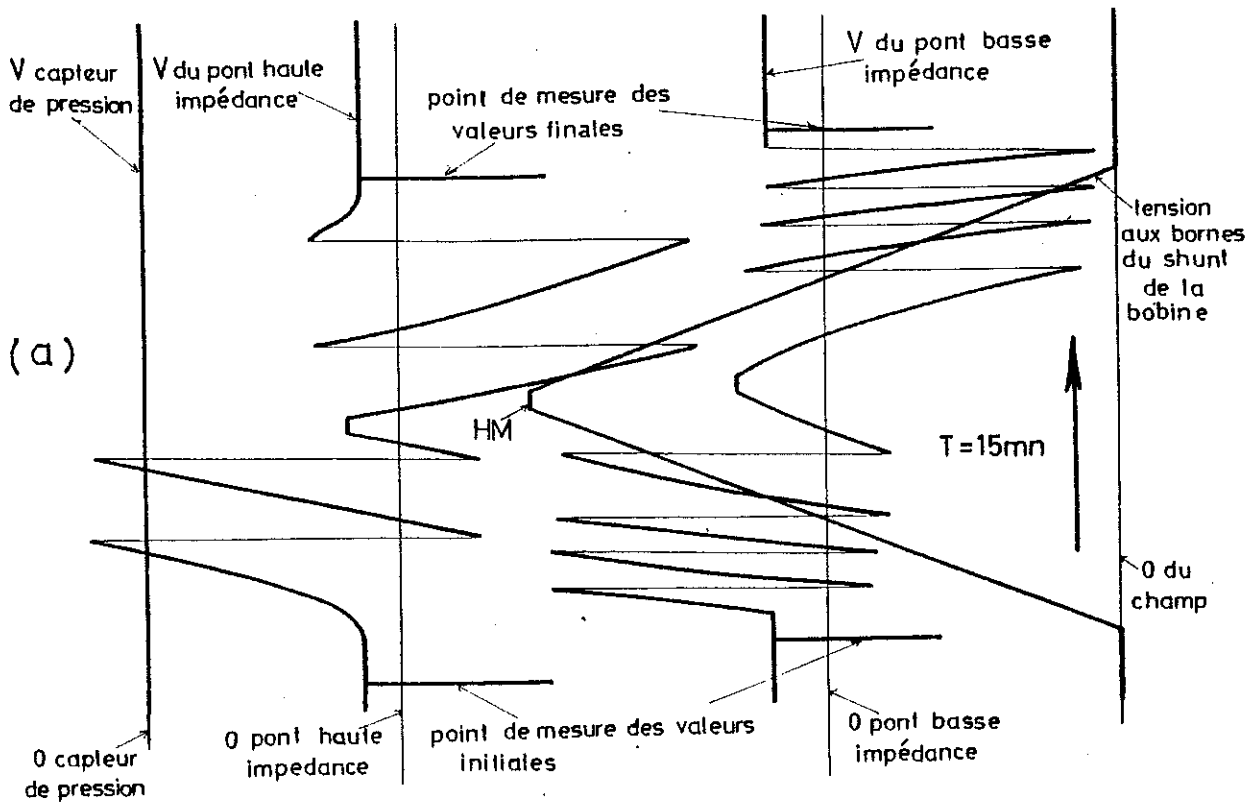


Figure 11 : (a)

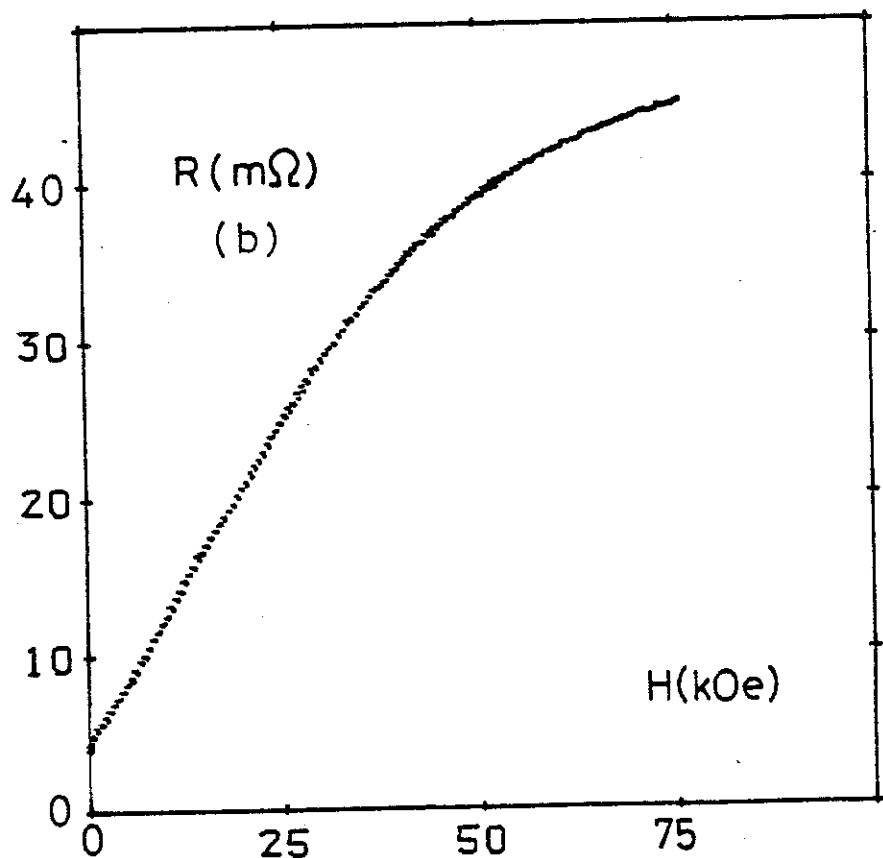


Figure 11 : (b)

Exemple de mesures de magnétorésistance à température constante.
 Sur la figure (a), nous avons indiqué un enregistrement des différentes tensions de déséquilibre V des ponts au cours de la mesure.
 On peut constater que le miniordinateur change la valeur affichée par le multiplieur à chaque fois que la valeur de la résistance R s'écarte de plus de $\frac{3}{2} \Delta R$ de la valeur affichée.
 Sur la figure (b), nous indiquons le résultat expérimental définitif que nous avons obtenu après traitement des données.

Comme on peut le constater sur la figure 11 représentant l'enregistrement des différentes tensions au cours d'une mesure de magnétorésistance, nous chargeons les valeurs des résistances affichées, tous les $2\Delta R$, lorsque les valeurs des résistances vérifient les conditions suivantes :

- quand $R_{mes} > R_{aff} + \Delta R$ on transforme R_{aff} en $(R_{aff} + 2\Delta R)$ et lorsque $R_{mes} < R_{aff} - 2\Delta R$ on remplace R_{aff} par $(R_{aff} - 2\Delta R)$. En prenant ces conditions, la valeur du déséquilibre n'est jamais supérieure à $2\Delta R$.

3. Mesures des transitions supraconductrices en champ nul :

Ces mesures se font avec le mode NPT et le programme MESTR. Nous utilisons pour ces mesures une dérive de température comme pour les mesures § 1.

Le mode NPT permet d'enregistrer les valeurs des résistances du thermomètre et de l'échantillon, au cours d'une transition supraconductrice, avec le cycle 2 et d'enregistrer un maximum de 300 points à la fréquence d'un point tous les n cycles de mesure.

Cette fréquence de mesure variable permet d'adapter la durée du cycle à la vitesse de variation de la résistance de l'échantillon, c'est-à-dire à la largeur de transition en température.

Nous avons indiqué sur la figure 12 l'enregistrement des tensions de déséquilibre au cours d'une transition supraconductrice.

Nous utilisons la procédure suivante :

- nous affichons un déséquilibre sur chacun des ponts sachant que le programme ne change pas les valeurs de déséquilibre. Nous choisissons celles-ci de façon que les tensions varient de part et d'autre des zéros lors de la transition. On utilise un gain et un courant suffisamment faible pour ne pas saturer la carte entre le début et la fin de la transition. Nous n'utilisons pas la précision maximum du dispositif de mesure, mais celle-ci est cependant suffisante pour une transition supraconductrice ;

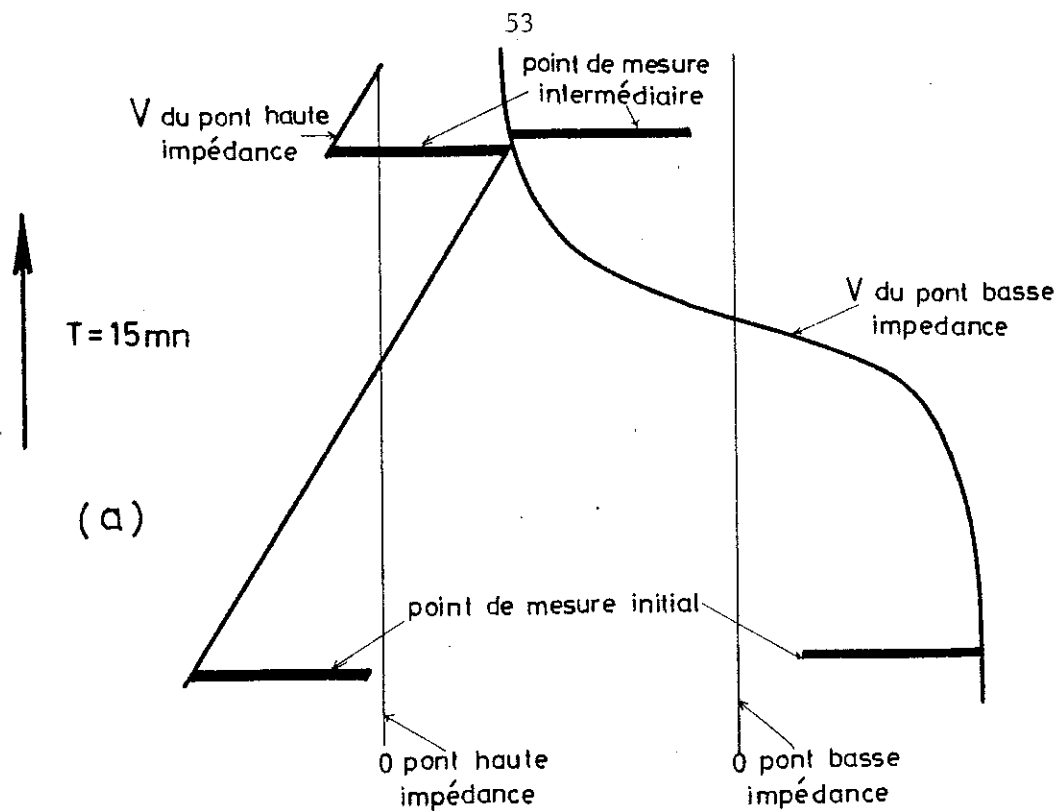


Figure 12 (a)

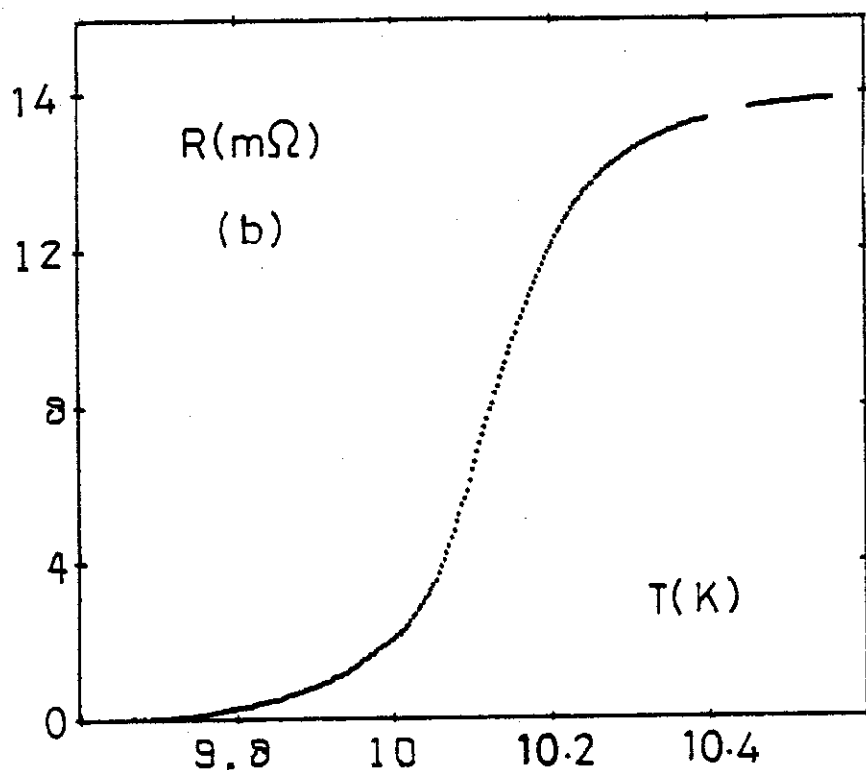


Figure 12 (b)

Exemple de mesure de transition supraconductrice en champ nul.
 Sur la figure (a), nous avons indiqué un enregistrement des différentes tensions de déséquilibre V des ponts au cours de la mesure. On peut constater que la tension de déséquilibre du pont basse impédance se trouve de part et d'autre du zéro et que l'on prend un point de mesure intermédiaire pour vérifier que le gain du pont n'a pas changé au cours de la transition.
 Sur la figure (b), nous avons indiqué les résultats expérimentaux définitifs que nous avons obtenus après traitement des données.

- nous enregistrons un point de mesure avec le cycle 1, ce qui permet de connaître la température de départ et les gains des différents ponts ;
- nous déclenchons le cycle 2 avec la clé N ;
- une fois l'enregistrement effectué, nous pouvons prendre un point de mesure avec le cycle 1 (clé M), pour vérifier que les gains n'ont pas changé au cours de la transition.

Ce qui pourrait se produire si la résistance dans l'état normal étant de l'ordre de 1 à 10 Ω .

4. Mesures des transitions supraconductrices à température constante sous champ :

Les mesures se font avec le mode RDH_{bis} et le programme MESTR. Nous mesurons la résistance de l'échantillon dans des conditions identiques à celles du paragraphe précédent, § 3. Mais dans ce cas, la température est constante et le champ varie.

Au cours de la mesure du champ critique, l'échantillon transite généralement dans un faible intervalle de champ, l'acquisition des points de mesure doit se faire dans cet intervalle.

La clé G nous permet d'entrer les valeurs du champ de début d'acquisition HI et de fin HS.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 13, représentant les enregistrements de tensions au cours d'une mesure de champ critique, la procédure de mesure est la suivante :

Nous enregistrons au préalable en champ nul un point avec le cycle 1 (clef M) ce qui nous donne la température initiale et les gains des ponts.

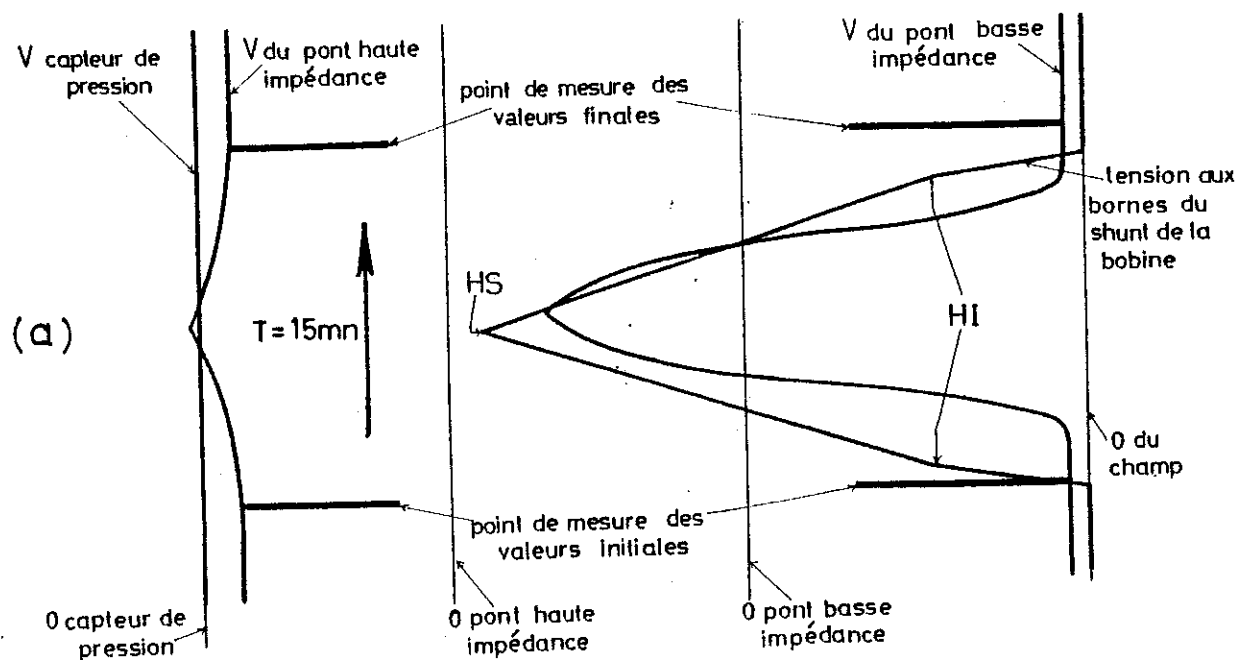


Figure 13 (a)

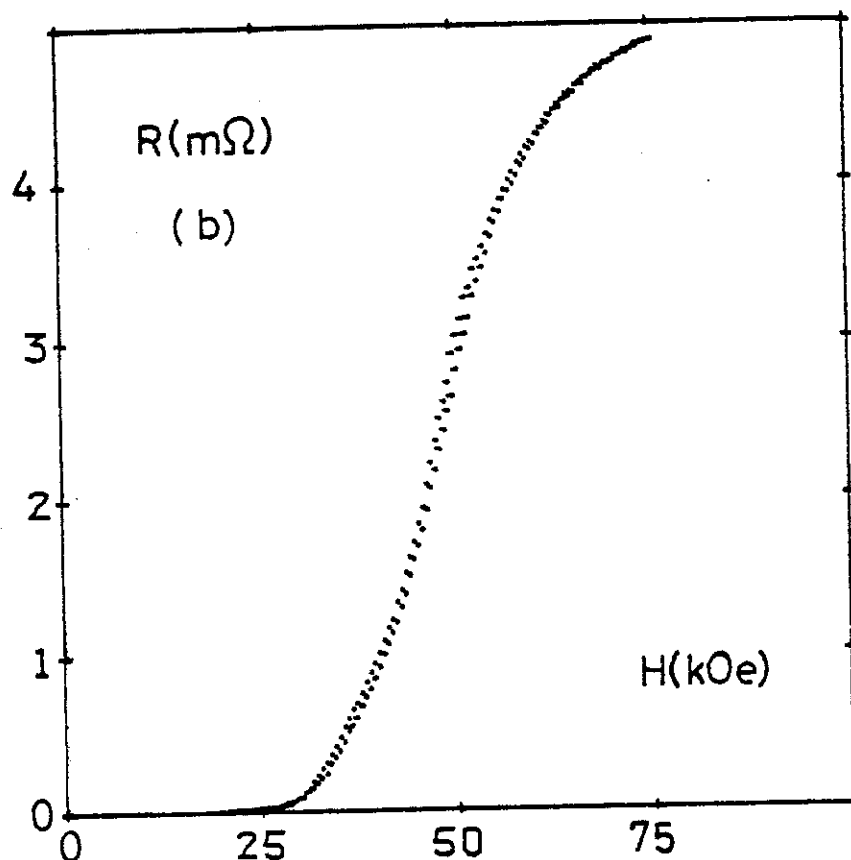


Figure 13(b)

Exemple de mesure de champ critique à température constante.
 .Sur la figure (a), nous avons indiqué un enregistrement des différentes tensions de déséquilibre V des ponts au cours de la mesure .On peut constater que la vitesse de variation du champ change à $H = H_I$.
 .Sur la figure (b), nous indiquons le résultat expérimental définitif que nous avons obtenu après traitement des données.

Puis nous déclenchons, avec la clef H, les opérations correspondantes au mode RDH_{bis}.

Le champ augmente rapidement sans enregistrement avec la vitesse $2V_H$ jusqu'au champ HI.

A partir de HI, l'acquisition avec le cycle 2 commence et le champ varie à la vitesse V_H . On enregistre les valeurs des tensions du champ et de la résistance de l'échantillon à la fréquence d'un point de mesure tous les n cycles.

Quand le champ atteint le champ maximum HS, il redescend à la vitesse V_H et l'acquisition continue.

Une fois arrivé à la valeur du champ HI, l'acquisition des points de mesure s'arrête et le champ diminue à la vitesse $-2V_H$.

Lorsque le champ est revenu à zéro, on peut effectuer un point de mesure avec le cycle 1 ce qui permet de connaître la dérive thermique et d'enregistrer les points.

5. Mesures de résistivité avec la méthode Van der Pauw :

Les mesures se font avec le programme MESWDP et avec les modes WDP ou WDH respectivement sans ou avec champ.

Ce type de mesure permet de connaître pour un échantillon suffisamment mince la valeur de la résistivité en mesurant R_1 et R_2 qui correspondent à deux configurations des prises de courant et de tension.

Un calcul numérique permet de tirer directement la résistivité (2).

Pour cela, nous avons fait ce programme qui permet la commutation des amenées de tension et de courant et d'effectuer le calcul de

la résistivité. Les mesures de R_1 et de R_2 se font à température et à champ constant .

D. Structures des différents fichiers.

A chaque type de mesure correspond une sorte de fichier qui a sa structure propre :

1. Mesure de résistivité en fonction de la température avec le cycle 1 :

Ce fichier peut avoir autant de points que l'on veut jusqu'à saturation de la disquette d'enregistrement.

Le nom du fichier est créé de la manière suivante :
MANIP-"DATE"-P/P.

exemple : MANIP-10/7/82 - P/P.

Ce fichier est constitué du nombre de points de mesure suivi des valeurs correspondantes des résistances du thermomètre et de l'échantillon.

Les fichiers suivants ne peuvent contenir plus de 300 points de mesure et leurs noms sont constitués de la manière suivante :
MANIP - "DATE" - "MODE" - "NUMERO DU FICHIER".

2. Mesure de transition supraconductrice avec le cycle 2 :

exemple : MANIP - 1/3/81 - NPT - 1.

Ce fichier est constitué des valeurs suivantes :

- le nombre de points,
- les gains du thermomètre et de l'échantillon,

- les résistances affichées et les incréments du thermomètre et de l'échantillon ;
- les différentes valeurs prises par le thermomètre et l'échantillon.

3. Mesures sous champ avec le cycle 2 :

exemple : MANIP - 2/4/80 - RDH - 2

Ce fichier comprend :

- le nombre de points,
- les valeurs initiales et finales du thermomètre et de l'échantillon,
- le coefficient de champ,
- la résistance affichée et l'incrément de l'échantillon,
- le gain de l'échantillon,
- les différentes valeurs prises par la tension de la bobine de champs et par la résistance de l'échantillon.

ENSEMBLE DES REFERENCES DU CHAPITRE I

- (1) X. ZOTOS, Thèse de 3ème Cycle, Université de Grenoble, 1979, p. 15.
- (2) L.J. VAN DER PAUW, Philips Technical Review 20 (1958), 220.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPOSE TiBe_2

I - INTRODUCTION

Jusqu'en 1978 les résultats publiés sur TiBe_2 étaient peu nombreux (1,2). On savait que ce composé cristallisait dans la structure cubique C15 (phases de laves) et qu'il n'était pas supraconducteur au-dessus de 1 K. On avait noté une forte variation de sa susceptibilité magnétique, peut-être en relation avec le fait que TiBe_2 et ZrZn_2 ont le même nombre d'électrons de conduction par atome ($2,67 e^-/\text{at}$). Ce dernier composé qui cristallise dans la même structure est connu pour être le prototype des systèmes faiblement ferromagnétiques. B.T. Mathias en considérant le pic de susceptibilité, la non-saturation de l'aimantation dans TiBe_2 et en utilisant une théorie basée sur l'analogie avec ZrZn_2 , déclarait que TiBe_2 était le premier antiferromagnétique itinérant (3). Cette annonce allait susciter de nombreuses études sur ce composé. Depuis cette dernière conclusion a été très controversée. En effet, ni les mesures aux neutrons (4) ni les mesures de résonances E.S.R. (5) et R.M.N. (6,7) n'ont révélé d'ordre magnétique, ce composé n'est donc pas antiferromagnétique. Les mesures magnétiques (8,9,10) ne montrent pas de saut dans l'aimantation. Ce composé n'est donc pas métamagnétique. Par contre, les mesures de chaleur spécifique (11) et la courbure positive de l'aimantation pourrait s'interpréter par la présence de fluctuations de spin comme dans YCo_2 , Pd, UAl_2 , etc... (12,13). Bien que cette interprétation semble plausible, elle ne fait pas l'unanimité (14,15).

Un grand nombre de composés qui cristallisent dans la structure C15 sont supraconducteurs (1). Ils sont caractérisés par une forte densité d'état et une interaction électron-phonon importante. L'absence de supraconductivité dans TiBe_2 pourrait très bien être due à la présence d'un trop grand nombre de paramagnons dans ce composé.

Dans le Pd par exemple, lorsqu'on supprime les paramagnons en ajoutant de l'hydrogène dans le composé, on voit apparaître la supraconductivité. Contrairement au Pd dont les effets des paramagnons sur l'aimantation devraient commencer à apparaître vers 40 T, TiBe_2 lui se révèle être un composé idéal pour une étude en température et en champ.

Nous avons constaté qu'une certaine dispersion des résultats expérimentaux apparaissait dans la littérature. Il semblait que ce composé était sensible aux défauts, nous avons donc entrepris de faire l'étude du rôle des défauts sur les variations de l'aimantation et de la résistivité en fonction de la température.

Nous avons effectué ces mesures sur des échantillons de diverses origines et nous avons utilisé le rapport de résistivité pour caractériser la présence faible ou importante de défauts dans les échantillons.

Tableau I

Liste des échantillons avec quelques caractéristiques : recuit , rapport de résistivité, liste des publications et résistance à l'ambiante.

Numéro des échantillons	Recuit	$\rho_{273}/\rho_{4.2}$	Publications	$R_{273} \mu\Omega.cm$
1	Oui	88,2	Stewart (11) Alloul (7) Acker (9)(10)	9 624,92
2	Oui	61,6	Alloul (7)	5 026,44
3	Oui	34,3	Alloul (7)	500,62
4	Non	30,1		383,04
5	Non	12,7	Chouteau (8) Shaltiel (5)	93,5394

II - ETUDES EXPERIMENTALES

Nous présentons les mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ et de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ pour cinq échantillons qui ont les caractéristiques suivantes :

- le n° 1 provient du "National Laboratory" de Los Alamos et a été fabriqué par J.L. Smith. Il a été préparé par fusion à l'arc des constituants purs. Les impuretés prédominantes dans les matériaux de départ étaient du Fe (25 at. ppm) et de l'Al (30 at. ppm). La fluorescence X de l'échantillon actuel a été mesurée et confirme qualitativement (à 100 at. ppm) l'absence d'impureté plus lourde que le Si. L'échantillon est enveloppé dans une feuille de tantale, et scellé dans un tube de quartz sous atmosphère d'hélium ou d'argon, et recuit 40 heures à 900°C ;
- les autres échantillons proviennent du "Racah Institute of Physics", Université de Jérusalem et ont été fabriqués par I. Felner et D. Shaltiel. Ils ont été préparés dans un four à induction. Une analyse par absorption atomique n'a pas permis de détecter de Cu dans l'échantillon n° 5.

Nous n'avons recuit que la moitié de ces 4 échantillons dans les mêmes conditions que le n° 1. Nous avons indiqué leurs caractéristiques dans le tableau n° 1. Les n° 3 et 4 proviennent du même échantillon qui a été découpé en deux morceaux et dont la partie correspondante au n° 3 a été recuite .

Après traitement , nous avons effectué les mesures d'aimantation sur ces échantillons . Puis nous les avons découpés avec une scie à étinceler de façon à obtenir une forme plus adaptée aux mesures de résistivité .

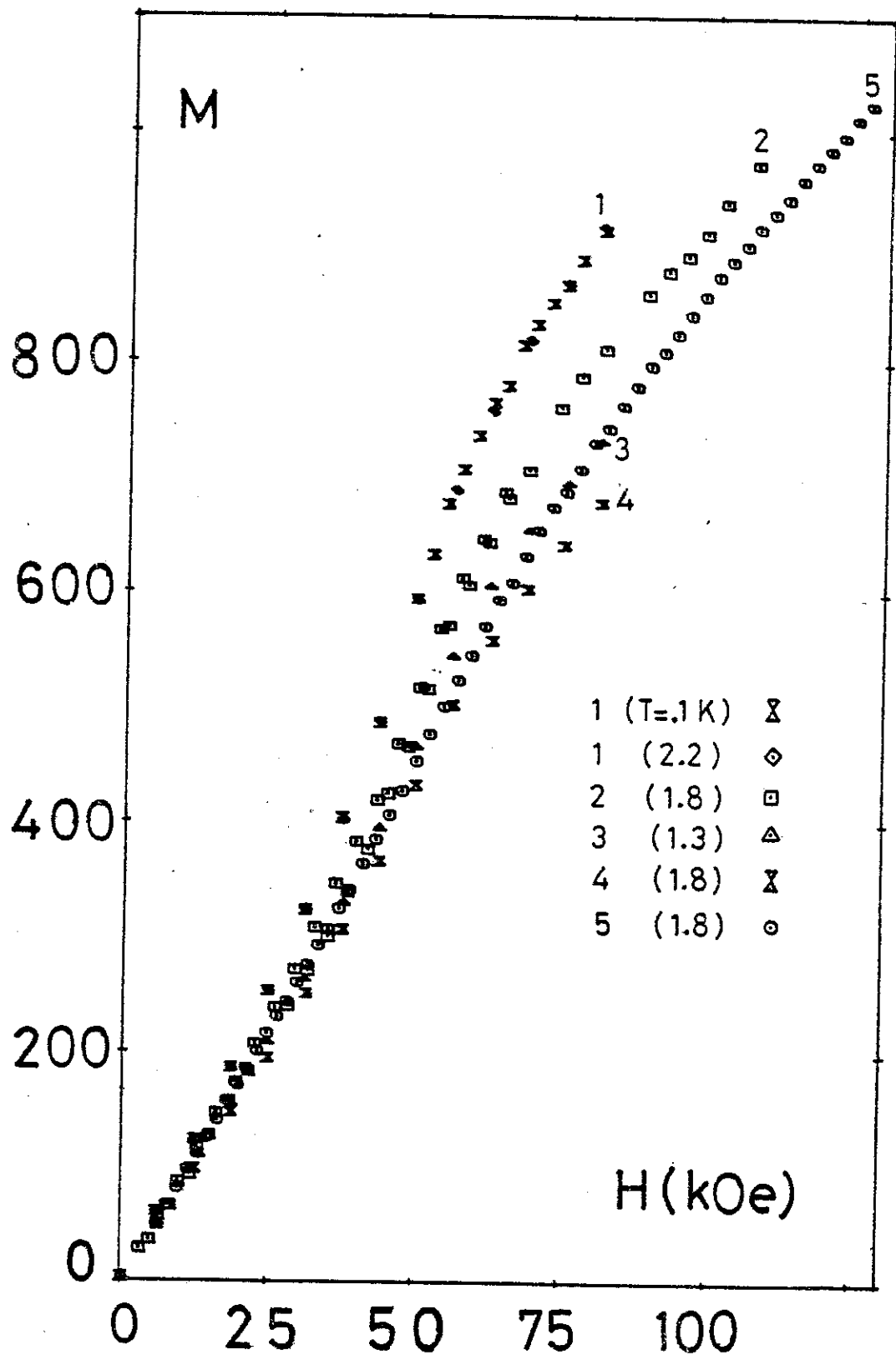


Figure 1 : Mesures d'aimantation du composé TiBe_2 . Nous avons indiqué les mesures d'aimantation M en uem/mole en fonction du champ pour l'ensemble des cinq échantillons.

A. Mesures magnétiques.

Nous avons mesuré l'aimantation des échantillons n° 1, 3 et 4 par une méthode d'extraction (16) entre 70 mK et 2,2 K jusqu'à 80 kOe. Les très basses températures sont obtenues par désaimantation adiabatique.

Nous avons indiqué les résultats que nous avons obtenus sur la figure 1.

Nous voulions étudier la variation de l'aimantation à $T = 0$ K en fonction du champ. Celle-ci variant avec la température (7), nous avons fait des mesures d'aimantation sur les échantillons n° 1, 3 et 4 pour des températures comprises entre 70 mK et 2,2 K, avec des champs allant jusqu'à 80 kOe de façon à observer leur évolution dans cette gamme de température.

Comme nous pouvons le voir pour l'échantillon n° 1 (figure 1), l'aimantation ne varie pas de façon notable ou du moins sa variation est de l'ordre de précision de nos mesures. Cette précision faible à bas champs n'est pas inférieure à 1 % de la valeur de l'aimantation.

Nous avons donc comparé l'aimantation des différents échantillons pour des températures inférieures à 2,2 K. Nous indiquons ces résultats figure 1.

Ces mesures sont raisonnablement en accord avec celles trouvées dans la littérature ((7), (8), (9)) pour les mêmes échantillons.

Nous avons aussi indiqué les mesures faites par Chouteau sur les échantillons n° 2 et 5 (7) sur un appareil utilisant une méthode d'extraction en alternatif (bobine vibrante) avec un champ magnétique maximum de 130 kOe à 1,8 K.

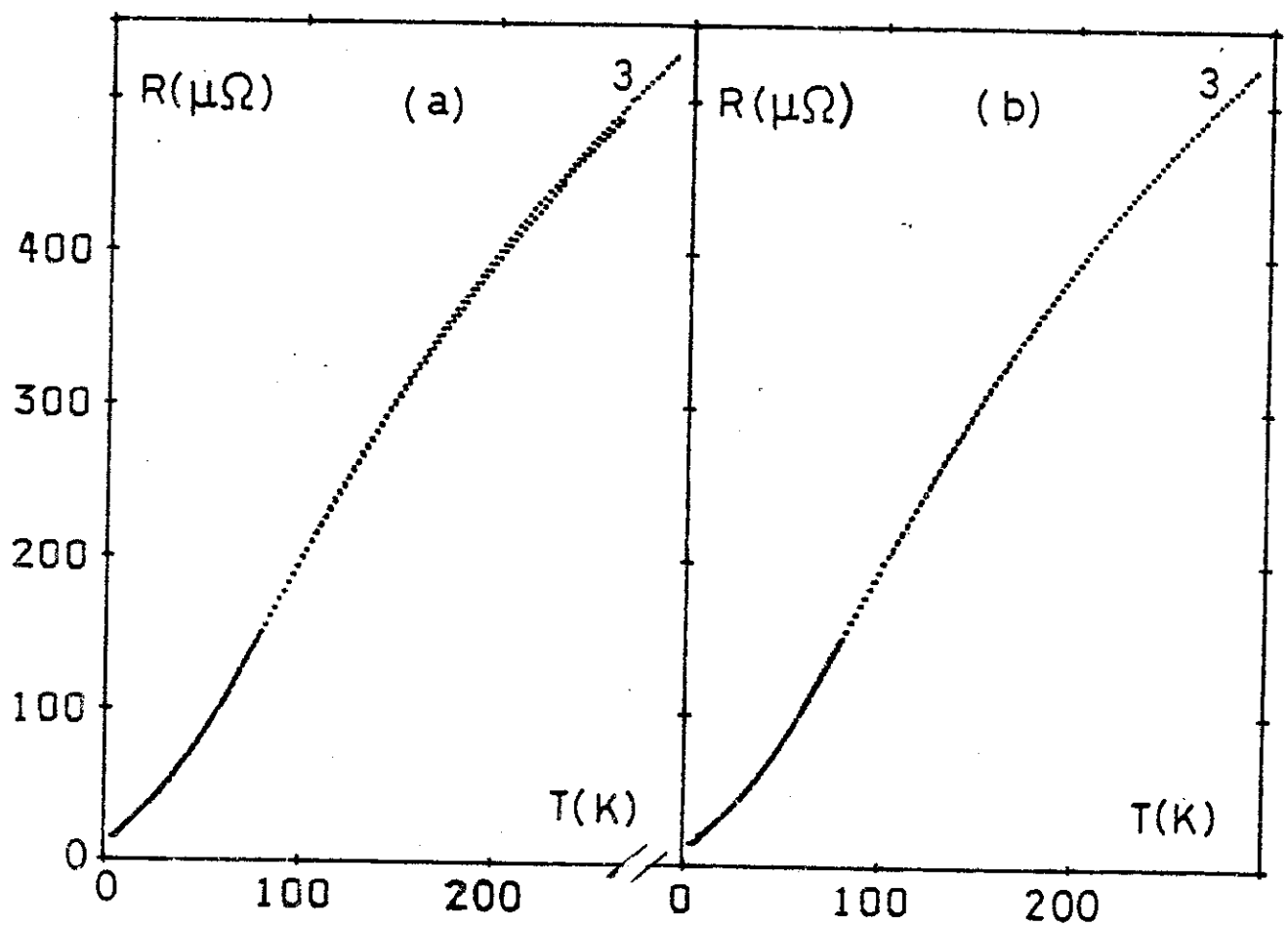


Figure 2 : Exemple de résultats bruts (a) puis corrigés (b) pour les mesures de résistance en fonction de la température de l'échantillon n° 3.

B. Mesures de résistivité.

Nous avons effectué sur l'ensemble de ces échantillons des mesures de résistivité entre 4,2 K et l'ambiante. Nous avons utilisé pour cela l'appareil et les méthodes décrites au cours du chapitre I.

Au cours de ces expériences, nous avons rencontré un certain nombre de difficultés :

- les échantillons ayant des formes irrégulières, nous les avons découpés sous forme de parallélépipède dans le meilleur des cas, avec des dimensions typiques de 0,8 x 0,8 x 6 mm mais la quantité d'échantillons dans certains cas n'était pas suffisante pour obtenir des surfaces parallèles et bien définies ;
- nous avons fait les contacts en utilisant de la laque d'argent, qui donne des prises de tensions larges et donc pas très bien définies. A cause de cela, la précision sur la résistivité n'est que de 20 à 30 % alors que la résolution est de 10^{-4} à 10^{-5} lorsque la résistance mesurée est suffisamment importante ;
- lors du refroidissement ou du réchauffement, on a observé parfois de brusques variations de la résistance provenant de légers déplacements des contacts dus aux différences de contraction entre les diverses parties de l'échantillon ;
- nous pouvons corriger ces effets en multipliant les valeurs trouvées par un facteur convenable. Ces corrections ne sont valables que lorsqu'elles sont peu nombreuses et pas trop importantes. Aussi nous ne les tolérons que quand cela n'intervient que 2 ou 3 fois et que la valeur ne bouge alors que de quelques % pour chaque échantillon ;
- nous avons éliminé un certain nombre de points aberrants qui sont quelques fois dus à une défaillance du système de mesure. En effet lorsque la valeur de la résistance prend exactement la valeur affichée, parfois le calcul donne un résultat faux à cause des erreurs d'arrondis cumulées dans le calcul ;

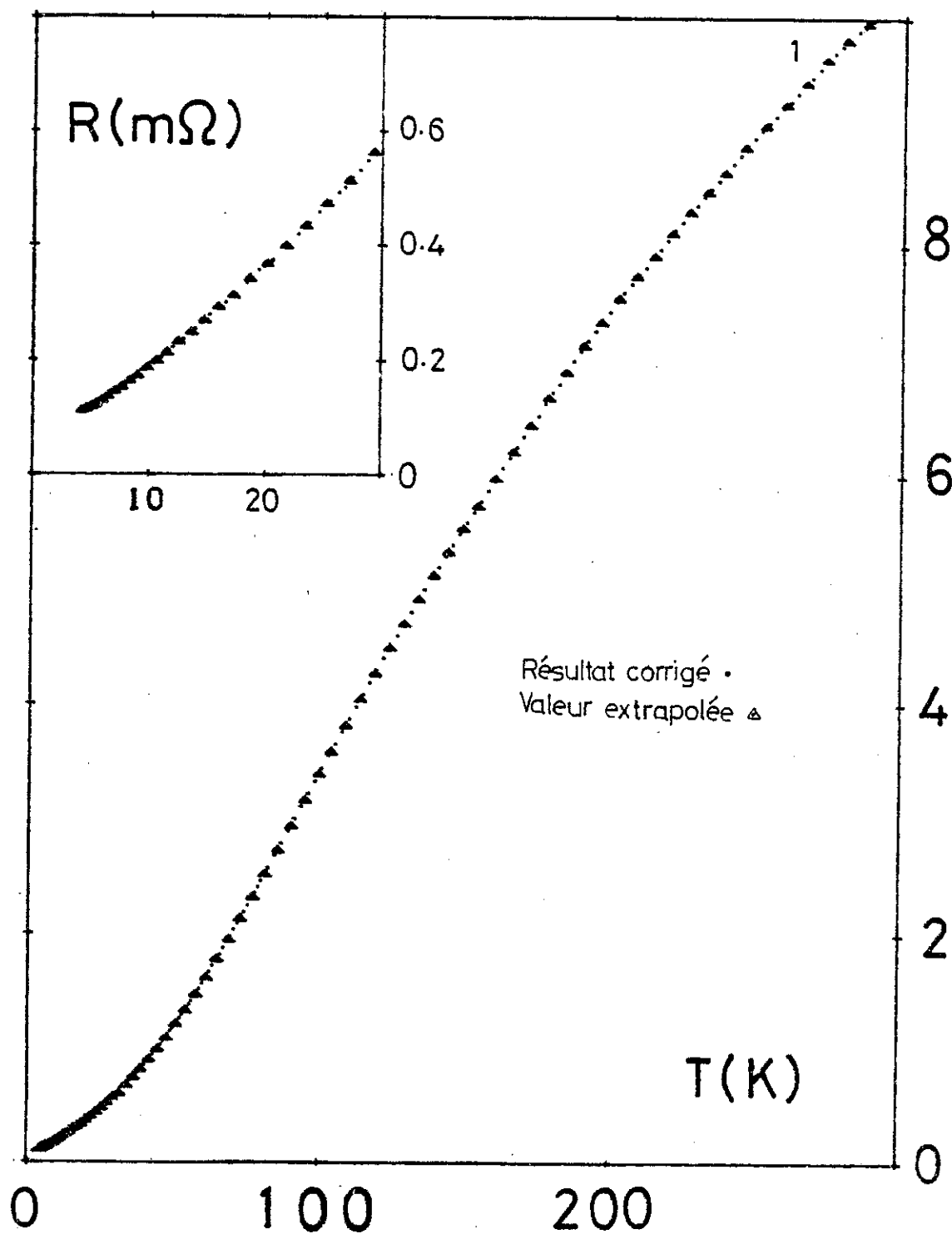


Figure 3 : Exemple de résultats corrigés puis des valeurs extrapolées correspondant pour les mesures de résistance en fonction de la température de l'échantillon n° 1.

- nous montrons sur la figure 2 un exemple de résultat brut puis les valeurs corrigées comme indiqué précédemment.

Pour comparer ces résultats entre eux, nous avons extrapolé la résistivité, pour une suite de températures déterminées, à partir des points de mesure voisins pour chacun des échantillons. Le résultat de cette opération est indiqué sur la figure 3, où nous avons porté les points corrigés et les points extrapolés pour l'échantillon n° 1.

Nous avons indiqué les résultats définitifs pour les 5 échantillons sur la figure 4. On peut remarquer que les échelles sont les mêmes pour chacun des échantillons et que pour l'échantillon n° 4, de trop grandes irréversibilités, nous ont amené à éliminer les points de mesures au-dessus de 230 K.

Les résultats précédents nous permettent de déterminer les différents rapports de résistivité. En utilisant $\rho(273)/\rho(4,2)$, nous avons trouvé les valeurs que nous avons portées dans le tableau 1. Pour l'échantillon n° 4 dont nous ne connaissions pas la valeur à 273 K, à cause des problèmes de contact cités précédemment, nous avons déterminé celle-ci en extrapolant à partir de ses valeurs connues et en considérant qu'il avait le même comportement que l'échantillon n° 3 qui lui est le plus proche.

L'ensemble de ces valeurs est systématiquement sous-évalué par rapport à celles que l'on trouve dans la littérature pour la valeur ambiante puisque nous prenons la valeur à 273 K mais cette différence peut aussi provenir des problèmes que nous avons cités précédemment et qui n'ont peut-être pas été pris en compte pour la détermination de ces valeurs.

En règle générale, le rapport de résistivité permet de classer les échantillons selon la quantité de défauts qu'ils contiennent. En effet, lorsque le rapport de résistivité est grand, la résistivité est faible ; il y a peu de défauts et on peut espérer que l'échantillon est de bonne qualité. Au contraire, lorsque le rapport de résistivité est petit, il y a beaucoup de défauts et on peut considérer que la qualité de l'échantillon est moins bonne.

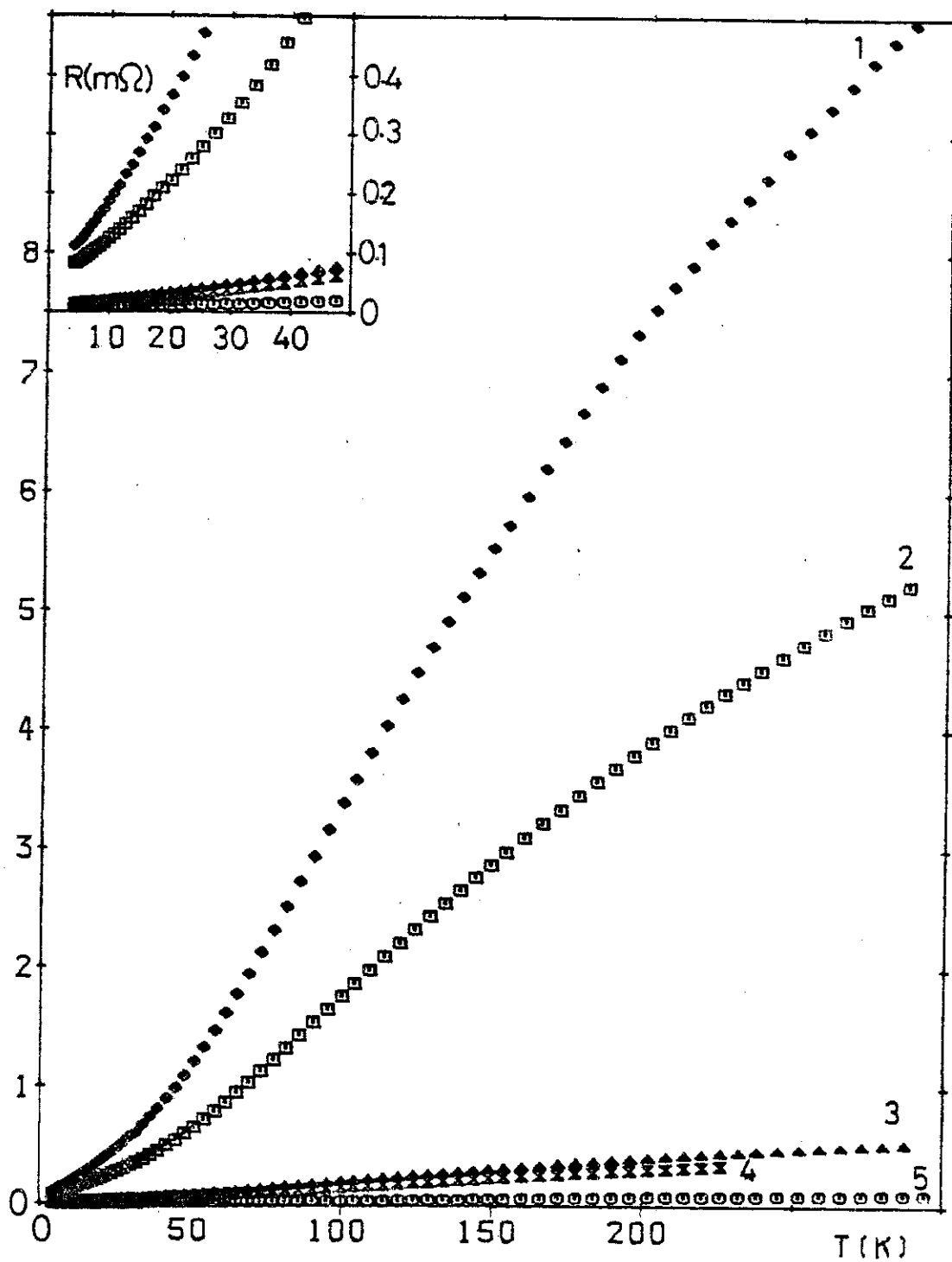


Figure 4 : Ensemble des valeurs extrapolées à partir des mesures de résistance en fonction de la température des cinq échantillons de $TiBe_2$.

C'est pour cette raison que nous avons numéroté les différents échantillons dans l'ordre du rapport de résistivité décroissant .

Tableau 2

Variations des valeurs α , β et H_M provenant des mesures d'aimantation pour les cinq échantillons de $TiBe_2$.

Numéro des échan- tillons	α uem/moles.KOe	β uem/moles (KOe) ³	β/α (KOe) ⁻²	H_M kOe
1	9,6	$0,85 \times 10^{-3}$	89×10^{-6}	58
2	8,8	$0,55 \times 10^{-3}$	63×10^{-6}	61
3	8,1	$0,5 \times 10^{-3}$	62×10^{-6}	62
4	7,7	$0,35 \times 10^{-3}$	45×10^{-6}	60
5	8,5	$0,2 \times 10^{-3}$	24×10^{-6}	66

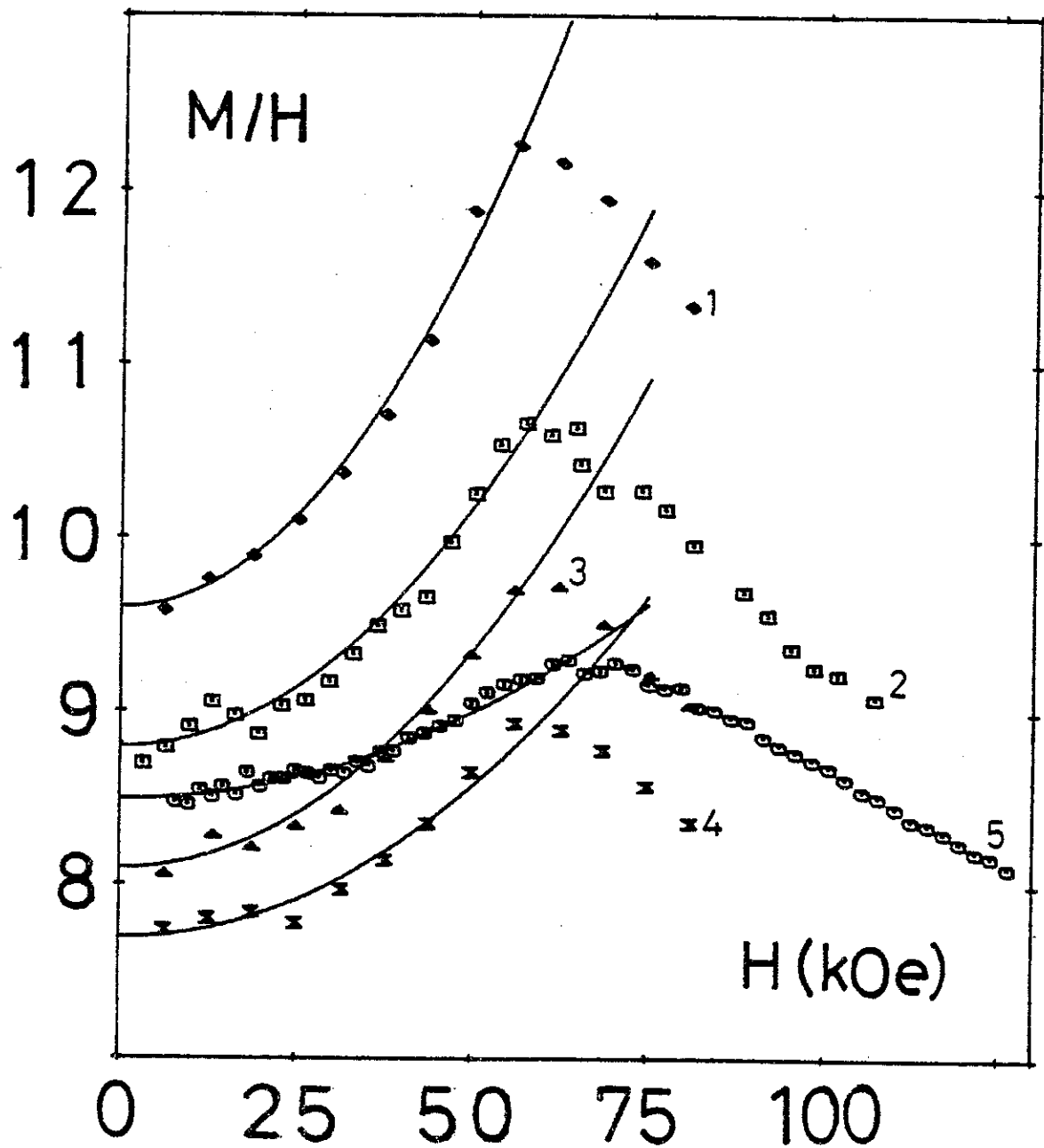


Figure 5 : M/H en uem/mole.K en fonction du champ appliqué pour les cinq échantillons de $TiBe_2$.

Nous avons indiqué aussi les courbes $F = \alpha + \beta H^2$ calculées pour les valeurs des champs faibles, les valeurs α et β correspondantes sont indiquées dans le tableau 2.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

A. Mesures magnétiques.

Sur la figure 1 (p66) , nous avons porté l'aimantation en fonction du champ pour des températures inférieures à 2 K pour les 5 échantillons étudiés. Nous voyons ainsi une variation systématique de ces différentes courbes avec le rapport de résistivité.

Pour un échantillon donné, l'aimantation varie initialement en fonction du champ avec une courbure vers le haut qui est observable vers 3T et semble d'autant plus importante que le rapport de résistivité est grand; un point d'inflexion apparaît ensuite vers 50 kOe; pour les champs supérieurs on observe une tendance à la saturation de l'aimantation.

Ce comportement apparaît de manière plus explicite lorsque l'on trace les courbes M/H en fonction de H comme sur la figure 5 où l'on voit apparaître un maximum entre 50 et 60 kOe.

Afin de mettre en évidence ces variations, de manière quantitative, nous avons, pour les plus faibles champs ($H < 50$ kOe), cherché une loi d'aimantation de la forme :

$$M = \alpha H + \beta H^3$$

Nous avons indiqué les coefficients α et β pour chacun des échantillons dans le tableau 2 (p73) et nous avons tracé les lois correspondantes sur la figure 5.

Lorsque le rapport de résistivité décroît, on observe :

- une diminution du coefficient β ;
- une évolution du champ H_M correspondant au maximum de M/H , ces valeurs de champ sont indiquées dans le tableau 2;
- pour les quatre premiers échantillons, une légère diminution du coefficient $\alpha = \chi$ ($T=0$, $H=0$). Ce dernier résultat a déjà été observé par Stewart (11).

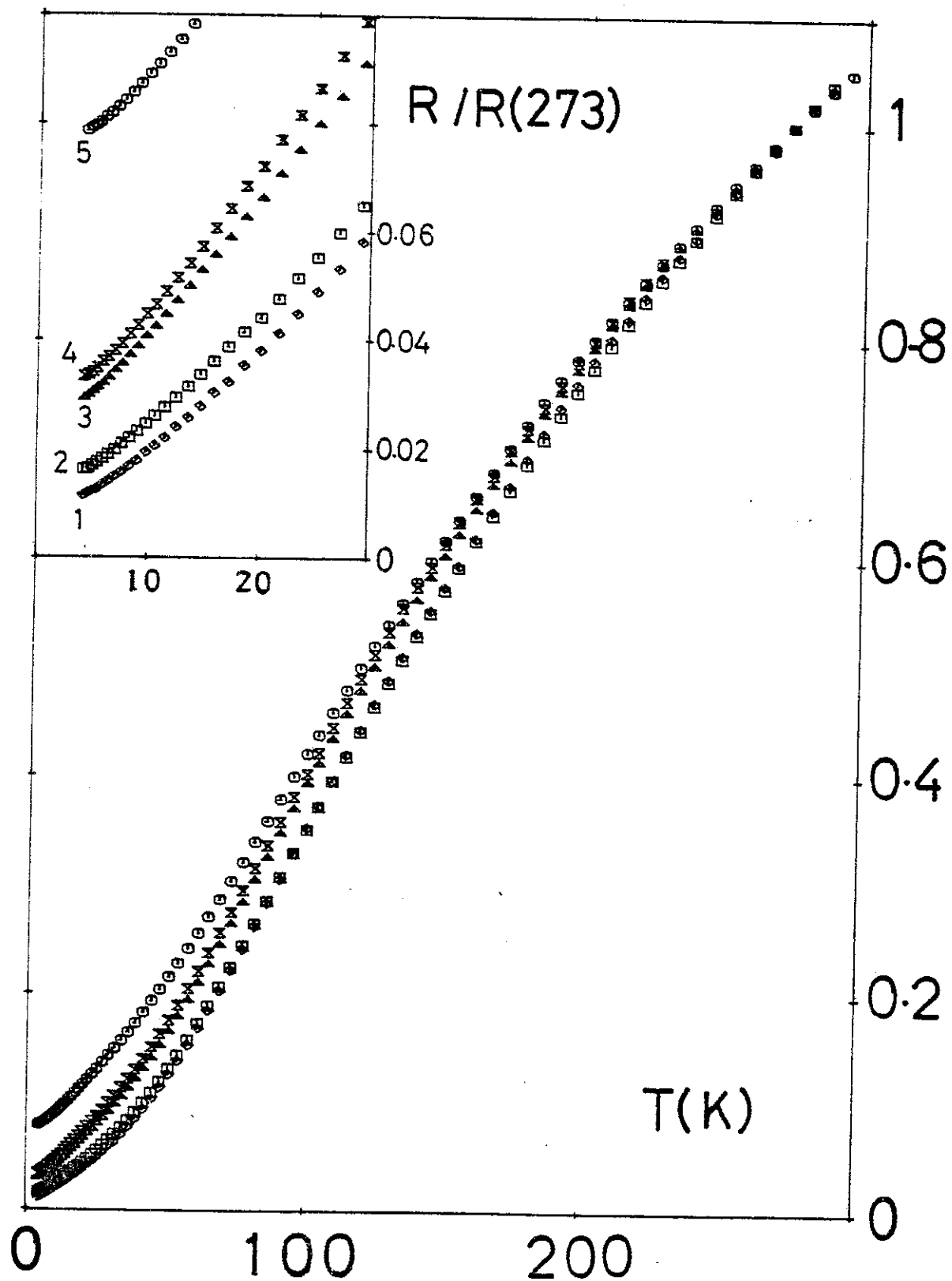


Figure 6 : Ensemble des courbes de résistances normalisées à la valeur à l'ambiante $R(273\text{ K})$ en fonction de la température pour les cinq échantillons de TiBe_2 .

B. Mesures de résistivité.

Sur la figure 4, nous avons tracé la variation de la résistance des 5 échantillons en fonction de la température. On observe une variation initiale en T^2 suivie à plus haute température d'une variation linéaire et aux températures supérieures on voit apparaître une courbure vers l'axe des températures. Ceci n'est pas nouveau et a été déjà observé par Mathias (3), Shaltiel (5) et Chouteau (8).

Nous allons exposer le principe général avec lequel nous avons analysé l'ensemble de nos résultats; les détails et la justification de notre raisonnement est indiqué (réf. 17).

La grande incertitude sur le facteur de forme ne nous permet pas de déterminer la résistivité. Mais la précision est suffisante pour mettre en évidence les variations qui apparaissent entre les différents échantillons.

Pour mettre en évidence ces variations, nous avons choisi de comparer les différentes courbes (fig. 6) en les normalisant à la température $T = 273$ K. Nous travaillons avec $\rho = R(T)/R(273)$ pour chaque échantillon. Les valeurs $R(273)$ sont indiquées dans le tableau 1 voir page 64 .

Pour les températures inférieures à 24 K, nous supposons que la contribution magnétique des paramagnons qui diffusent les électrons de conduction est donnée par l'expression :

$$\rho = A + B R_{KD} (T/T_{SF}) \quad (1)$$

$$\text{où } R_{KD}(t) = \frac{1}{t} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{(e^{\omega/t} - 1)(1 - e^{-\omega/t})(1 + \omega^2)}$$

$$\text{avec } t = \frac{T}{T_{SF}} .$$

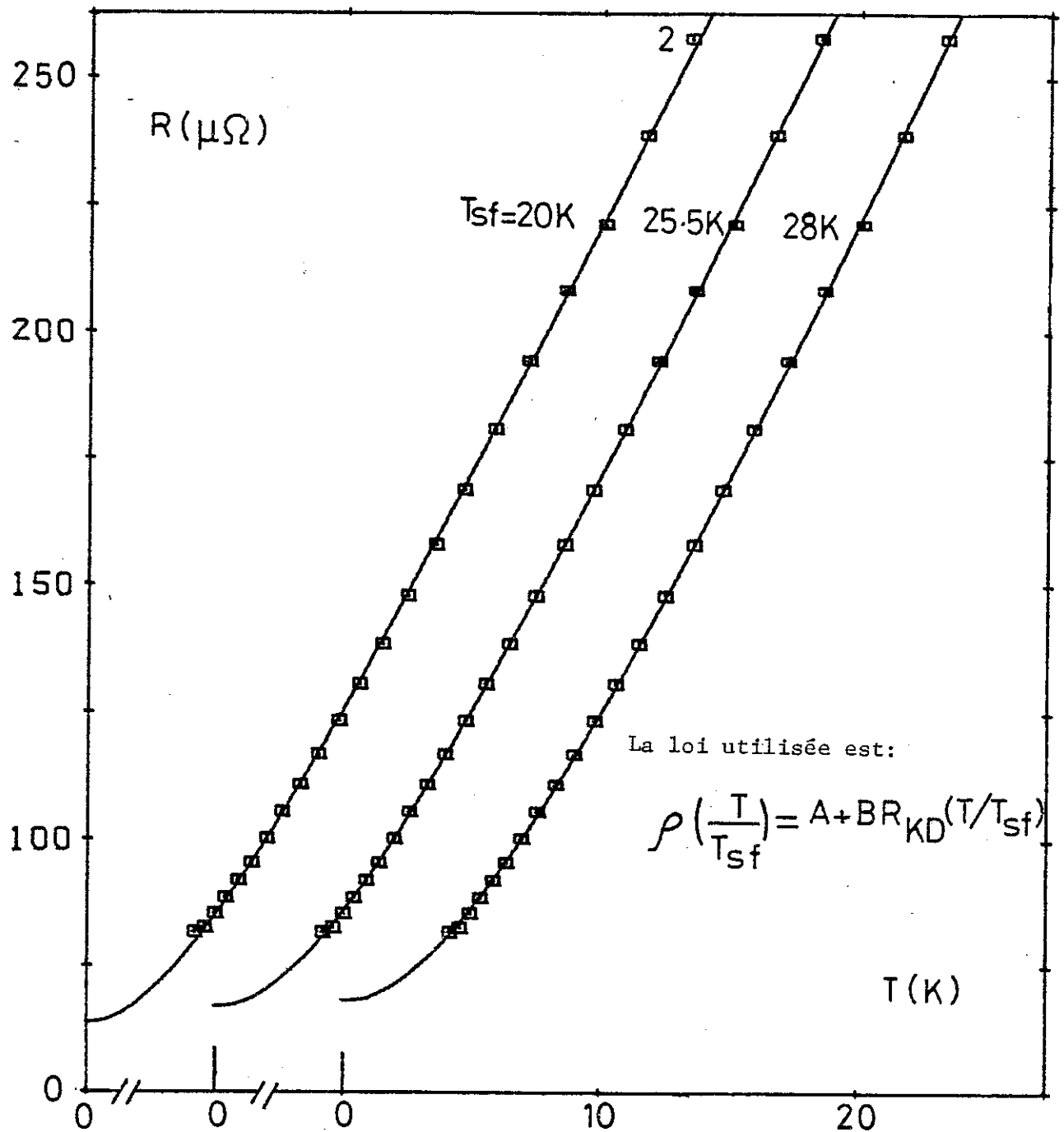


Figure 7 : Exemple d'ajustement de T_{SF} à partir des mesures de résistance sur l'échantillon n° 2. La valeur $T_{SF} = 25,5$ K correspond au minimum de l'erreur dans le calcul de $\rho(T/T_{SF})$ pour cet échantillon.

Cette expression théorique de la contribution des fluctuations magnétiques $R_{KD}(t)$ a été calculée par Kaiser-Doniach (18).

Dans cette formule,

A est la résistance résiduelle,

B est l'amplitude de la contribution, et

T_{SF} est la température de fluctuation de spin.

$R_{KD}(t)$ peut être calculé et tabulé.

Un calcul de moindre carré permet de déterminer A et B.

Dans ce calcul, T_{SF} est le seul paramètre des paramagnons que nous allons considérer comme un paramètre ajustable et donc à chaque valeur de T_{SF} correspond une valeur de l'erreur quadratique moyenne pour un couple de valeur A et B.

Nous avons indiqué dans le tableau 3 l'ensemble des valeurs de T_{SF} correspondant au minimum de cette erreur pour chacun des échantillons.

Un exemple de cet ajustement ci-dessus est indiqué sur la figure 7 où nous avons porté pour l'échantillon n° 2 les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour T_{SF} égales à 20; 25,5 et 28 K. La deuxième valeur correspond au minimum de l'erreur pour cet échantillon. Comme on peut le constater dans le tableau 3, il apparaît une légère variation de T_{SF} suivant les échantillons mais comme on peut le voir sur la figure 7, la courbure de $R(T)$ dans l'intervalle considéré n'est pas suffisamment importante pour déterminer T_{SF} avec une grande précision, ainsi les variations observées d'un échantillon à un autre ne sont pas réellement significatives car en fait T_{SF} n'a pas de raison de varier, puisque c'est une caractéristique propre du composé.

Pour des raisons que nous exposerons par la suite, nous avons pris une valeur unique $T_{SF} = 28$ K. Les coefficients A et B correspondant à cette température pour chacun des échantillons sont indiqués dans le tableau 3.

Pour les températures supérieures à 24 K, la contribution des phonons à la résistivité devient appréciable. Nous avons donc supposé que

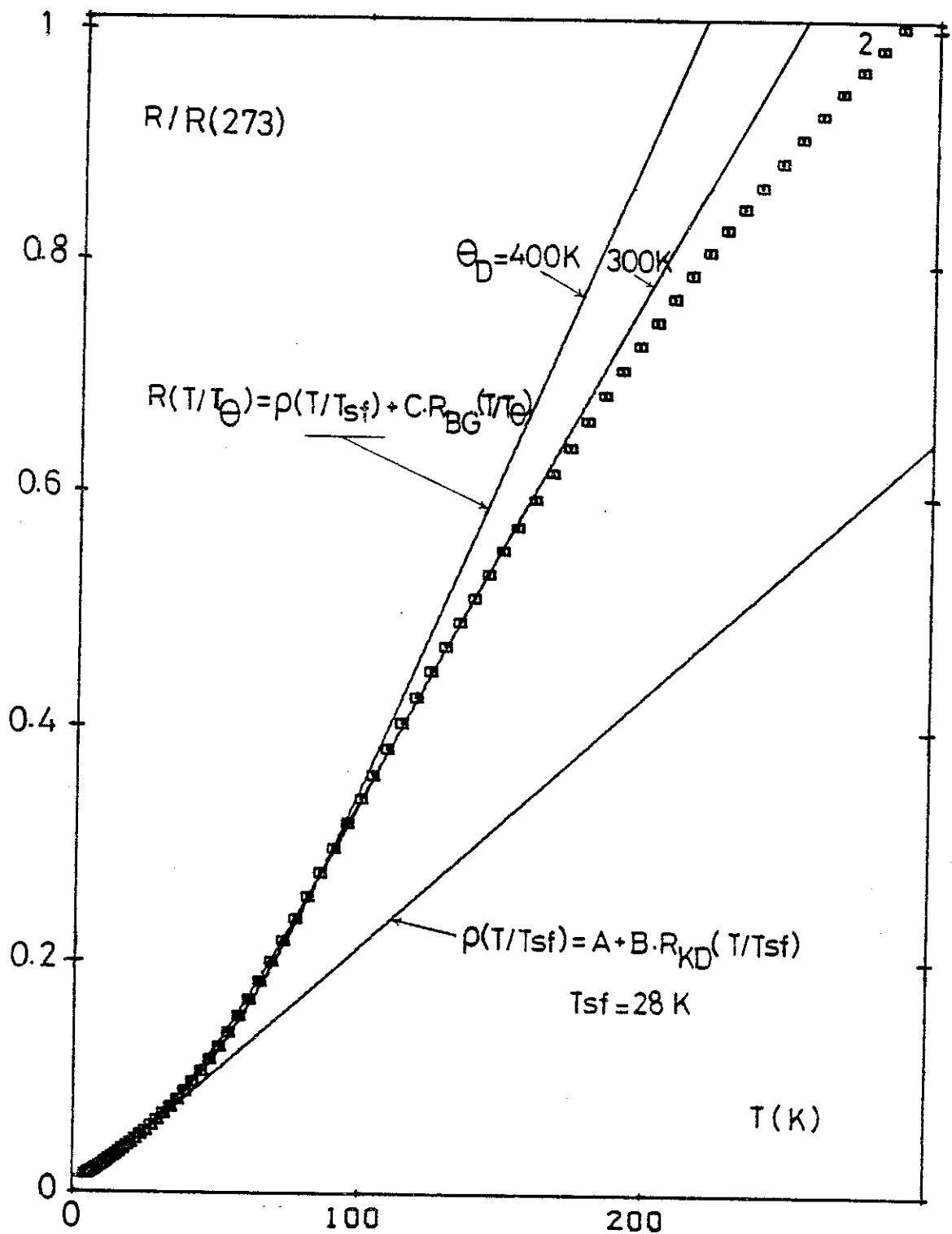


Figure 8 : Exemple d'ajustement de θ_D à partir des mesures de résistance de l'échantillon n° 2. La valeur $\theta_D = 340 K$ correspond au minimum de l'erreur dans le calcul de $R(T/T_0)$ pour cet échantillon.

pour les températures inférieures à 100 K la résistance peut s'écrire de la manière suivante :

$$R(t) = A + B R_{KD} \left(\frac{T}{T_{SF}} \right) + C R_{BG} \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \quad (2)$$

où A, B et $R_{KD} (T_{SF})$ conservent les valeurs déterminées pour $T < 24$ K, C est l'amplitude de la contribution des phonons.

$$R_{BG}(t) = t^5 \int_0^t \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

avec $t = \frac{T}{\theta_D}$, définie par la loi de Bloch-Grüneisen (19),
et θ_D la température de Debye.

Un nouveau calcul de moindre carré en fonction de θ_D permet de déterminer C et l'erreur quadratique moyenne. Nous avons indiqué les valeurs de θ_D correspondant au minimum de l'erreur pour chacun des échantillons dans le tableau 3 (p83) .

Un exemple de ce nouvel ajustement est indiqué sur la figure 8 où nous avons porté pour l'échantillon n° 2 les valeurs expérimentales et les contributions calculées pour $T_{SF} = 28$ pour $\theta_D = 300$ et 400 K.

Comme on peut le constater sur la figure précédente, il n'est pas possible de déterminer précisément la valeur de θ_D .

Nous avons donc pris pour θ_D la valeur intermédiaire 350 K ce qui nous a permis de calculer C pour chacun des échantillons. Nous avons indiqué ces valeurs dans le tableau 3. Il est nécessaire d'introduire les 2 contributions pour prendre en compte la cassure qui intervient vers 35 K dans les courbes de résistivité en fonction de la température.

Au-dessus de 100K, nous pouvons constater sur les résultats expérimentaux (figure 9) une courbure vers le bas de la résistivité en fonction de la température qui est due à une saturation de la contribution magnétique. Ceci a été discuté par Kaser et Doniach (18) et l'ordre de grandeur de cet effet est compatible avec la valeur S du renforcement d'échange et de la température de Fermi T_F de $TiBe_2$ (17).

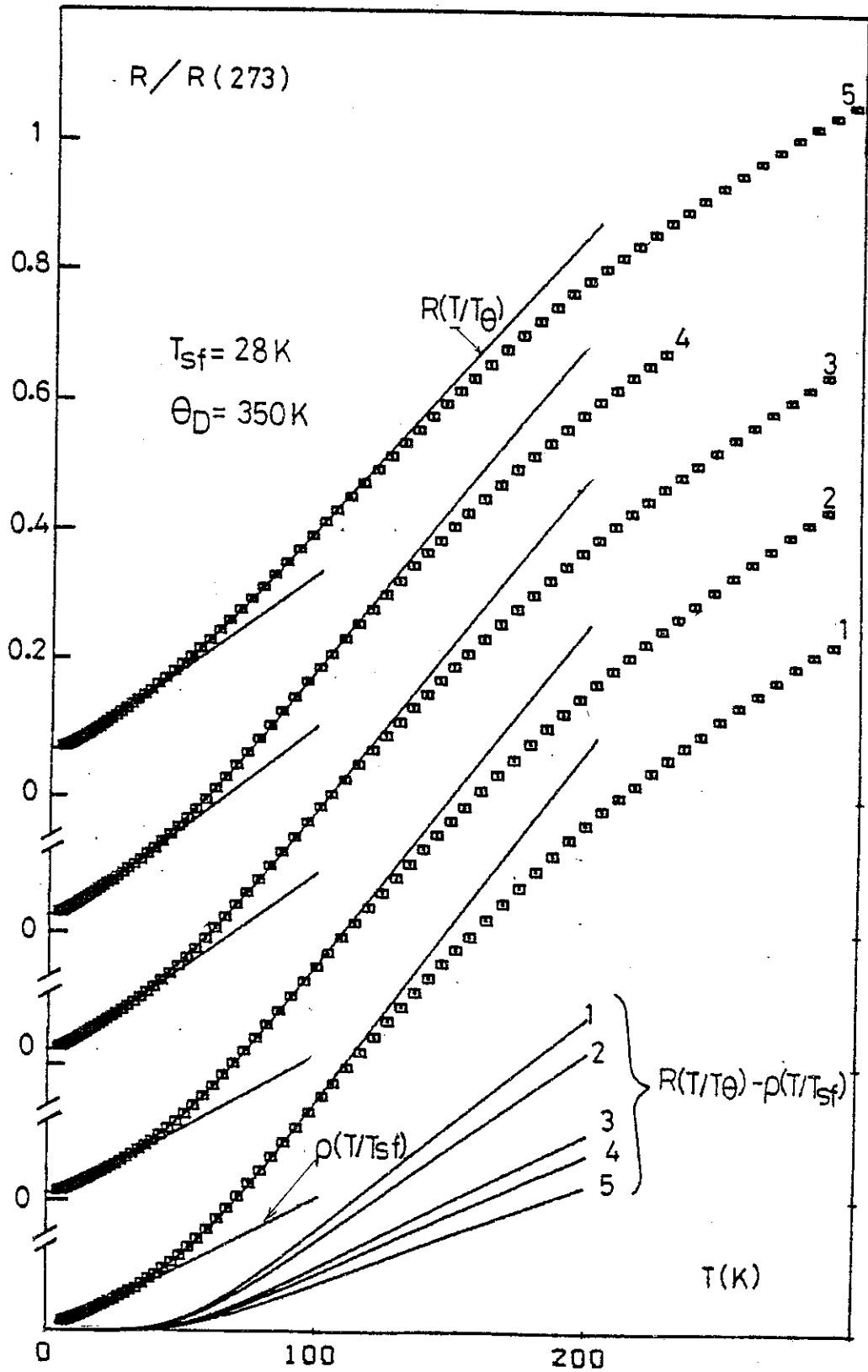


Figure 9 : Ensemble des résultats expérimentaux et des contributions calculées avec $T_{sf} = 28 K$ et $\theta_D = 350 K$ pour les cinq échantillons de $TiBe_2$.

Une analyse identique avec cependant une expression plus compliquée de la contribution magnétique a été utilisée par Jullien et al. (20) pour expliquer la résistivité en fonction de la température du Pd et du Pu qui sont aussi des systèmes presque magnétiques.

Tableau 3

Variations des différentes valeurs calculées $T_{SF \text{ mini}}$, A, B, $\theta_D \text{ mini}$ et C en fonction des différents échantillons de $TiBe_2$.

N° d'échantillons		1	2	3	4	5
$T_{SF \text{ mini}}$ (K)		29	25,5	20,5	26,5	36
$T_{SF} = 28 \text{ K}$	Ax100	0,88	1,35	2,59	2,92	7,46
	Bx100	3,83	4,03	5,30	5,63	5,37
$\theta_D \text{ mini}$ (K)		325	340	375	375	340
$\theta_D = 350 \text{ K}$	Cx100	391,9	348,5	247,6	221,8	183,6

IV - DISCUSSION DU MODELE

Les résultats que nous avons rappelés dans l'introduction ont permis de conclure que TiBe_2 est un système presque magnétique itinérant analogue au Pd ou à UAl_2 . Pour discuter nos résultats, nous allons partir d'un modèle (13) qui s'appuie sur des résultats théoriques et des calculs de bandes très élaborés (21 et 22) pour expliquer les propriétés des systèmes renforcés d'échanges.

M.T. Beal-Monod et Daniel (23) ont montré qu'à température suffisamment faible l'aimantation d'un tel système pouvait s'écrire :

$$M [T=0, H] = S \chi_{\text{Pauli}} H \left[1 - \beta_0 \frac{S^3 H^2}{T_F^2} + \dots \right] \quad (3)$$

où $S = \frac{1}{1 - \bar{I}}$ est le facteur de renforcement,

$\bar{I} = I N(E_F)$ l'interaction (sans dimension) entre les électrons,

$\chi_{\text{Pauli}} = 2N(E_F) \mu_B^2$ la susceptibilité de Pauli

$N(E_F)$ est la densité d'état à E_F pour une direction de spin donné,

et

$$\beta_0 = - \frac{T_F^2}{6} \left(\frac{N''}{N} - 3 \frac{N'^2}{N^2} \right), \quad N' \text{ et } N'' \text{ sont respectivement les dérivées première et seconde de la densité d'état prise au niveau de Fermi.}$$

Ils ont aussi pu faire apparaître qu'à ces températures les fluctuations de spin (paramagnons) n'affectent pas le comportement du système et que l'aimantation était celle d'un modèle de Stoner-Wolfarth.

Dans l'expression de l'aimantation, β_0 prend en compte les courbures de bandes et vaut $\frac{1}{6}$ dans le cas d'une bande parabolique. C'est ce terme qui peut être à l'origine, pour certaines valeurs de N' et de N'' , de la courbure vers le haut de la susceptibilité en fonction du champ.

Si on applique à cette expression les valeurs obtenues par les calculs de structures de bandes (12) et (13) :

- largeur de bandes :

$$E_F = 17 \text{ m Ryd} \approx 0,23 \text{ eV} ; E_F = k_B T_F$$

$$T_F = 2684 \text{ K}$$

$$N(E_F) = 59 \text{ états/Rydberg pour une cellule contenant 2 TiBe}_2$$

$$\left(\frac{N'}{N}\right)^2 = \frac{1}{(5107)^2}$$

$$\left(\frac{N''}{N}\right)^2 = \frac{1}{(1306)^2}$$

On obtient :

$$\chi_{\text{Pauli}} = 0,14 \times 10^{-3} \text{ uem/mole}$$

Comme nous avons écrit l'aimantation varie en fonction du champ avec l'expression suivante :

$$M_{\text{exp}} = \alpha H \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} H^2 \right]$$

Nous pouvons comparer χ_{Pauli} théorique avec la valeur de la susceptibilité initiale à bas champs $\chi(0,0)_{\text{exp}}$ qui correspond à α dans notre formule, elle vaut environ :

$$8 \text{ à } 9 \times 10^{-3} \text{ uem/mole}$$

Ceci nous permet de calculer le facteur de renforcement puisque

$$\chi(0,0)_{\text{exp}} = S \chi_{\text{Pauli}}$$

qui est donc $S \approx 61$.

Nous pouvons alors en utilisant les paramètres N' et N'' calculés pour TiBe_2 et connaissant S , calculer $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$ qui est en fait égal à

$$\left(-\frac{\beta_0 S^3}{T_F^2}\right)$$

Cette valeur est :

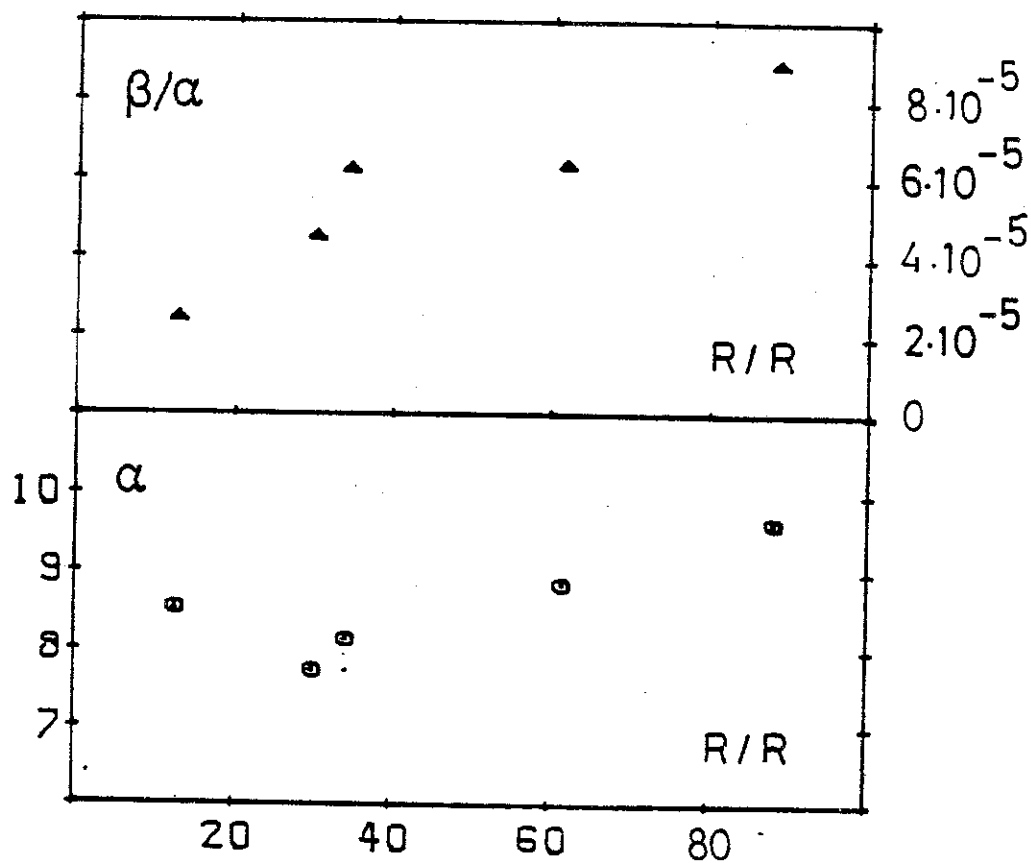


Figure 10 : α en uem/mole.kOe et β/α en $(\text{kOe})^{-2}$ en fonction du rapport de résistivité $R/R = \rho(273)/\rho(4,2)$ pour les cinq échantillons de TiBe_2 .

$$\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_{\text{cal}} = 82 \times 10^{-6} (\text{kOe})^{-2}$$

Si nous avons pris dans ce calcul pour β_0 sa valeur dans le cas d'une bande parabolique mais en gardant les mêmes valeurs pour S et T_F , nous aurions obtenu :

$$\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_{\text{Para}} = -24 \cdot 10^{-6} (\text{kOe})^{-2}$$

Afin de comparer les résultats expérimentaux avec celles du modèle, nous avons tracé sur la figure 10 les valeurs α et β/α que nous avons mesurées en fonction du rapport de résistivité : $R(273)/R(4,2)$.

On observe que $\alpha = \chi(0,0)$ varie peu d'un échantillon à un autre (au maximum 15 %) tandis que β diminue très fortement lorsque l'échantillon contient beaucoup de défauts.

Ces résultats tendent à prouver que ces défauts n'affectent que faiblement la largeur de bande (T_F), la densité d'état à E_F et l'interaction, cependant une variation systématique est observable ainsi qu'un léger minimum vers un rapport de résistivité de 30, alors que la structure fine (pic) de la bande semble fortement affectée. On peut remarquer aussi que lorsque le rapport de résistivité est très grand, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen est grand à basse température, donc que les électrons sont peu diffusés, la valeur expérimentale prise par $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$ tend raisonnablement vers celle obtenue $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)_{\text{cal}} = 82 \times 10^{-6} (\text{kOe})^{-2}$ à partir des paramètres de structures calculés pour TiBe_2 .

D'autre part, lorsque le rapport de résistivité devient petit, $\frac{\beta}{\alpha}$ tend vraisemblablement vers la valeur calculée pour une bande parabolique, c'est-à-dire lorsque les "aspérités" de la bande tendent à disparaître et que l'on tend vers un modèle d'électrons libres.

Cette interprétation de l'effet des défauts ou du désordre qui affectent la résistivité résiduelle, sur la structure électronique du système est un résultat vraisemblable qui a pu être justifié théoriquement dans certains cas particuliers ; notamment, Labbé et Van Reuth (24)

ont montré que dans le cas de la structure A15 des pics de densités d'états s'élargissaient et s'applatissaient sous l'effet du désordre.

Il faut remarquer enfin que la faible variation de $\alpha = \chi(0,0)$ donc de S et de T_F entraîne une faible modification de

$$T_{SF} = \frac{T_F}{S} \sim \frac{1}{\chi(0,0)}$$

On obtient en prenant les valeurs de T_F et de S déterminées plus haut :

$$T_{SF} = \frac{2684}{61} \approx 44 \text{ K}$$

Nous avons supposé dans cette analyse que la résistivité était constituée de la somme de trois contributions (règle de Matthiesen) :

1. Un terme dû à la diffusion des électrons par les défauts (résistance résiduelle) indépendant de la température.
2. Une contribution magnétique due à la diffusion des électrons par les paramagnons. Pour rendre compte de cet effet, nous avons utilisé le modèle de Kaiser-Doniach qui n'est applicable en toute rigueur que pour des fluctuations magnétiques localisées (PdNi). Il a cependant l'avantage de nous donner une loi suffisamment simple pour être comparé aux résultats expérimentaux. Tandis que les calculs plus sophistiqués qui s'appliquent dans le cas des métaux et alliages renforcés d'échanges (20) donnent des variations identiques de $\rho(T)$; dans le modèle que nous utilisons la résistivité est tout d'abord proportionnelle au carré de la température à basse température puis ensuite proportionnelle à la température pour les températures supérieures. Les paramètres que nous déterminons ainsi doivent être interprétés avec prudence ; par exemple, T_{SF} qui caractérise la position en énergie du pic des paramagnons ne prétend donner qu'un ordre de grandeur de cette valeur T_{SF} . Cependant les variations relatives des paramètres d'un échantillon à l'autre pourront donner des informations significatives et exploitables.

3. Une contribution de réseau due à la diffusion des électrons par les phonons. Il faut noter qu'en toute rigueur l'expression utilisée pour décrire cette variation n'est valable que pour les électrons avec une surface de Fermi sphérique, pour les phonons avec un spectre de Debye et qu'elle ne tient pas compte des diffusions par les processus Um Klapp.

Nous avons tracé sur la figure 9 la résistance en fonction de la température ainsi que les différentes contributions calculées. Ces différentes contributions ont été déterminées comme nous l'avons indiqué précédemment. La contribution magnétique a été calculée en utilisant un T_{SF} de 28 K et en supposant que dans la gamme des températures inférieures à 24 K l'influence des phonons est négligeable. Pour la contribution des phonons, nous avons pris pour le calcul $\theta_D = 350$ K, pour les températures inférieures à 100 K en considérant que la courbure vers le bas du terme magnétique peut être négligée pour ces températures.

Nous avons tracé sur la figure 11 en fonction du rapport de résistivité des différents échantillons, le T_{SF} correspondant au minimum de l'erreur déterminée comme cela a été indiqué plus haut, l'inverse de $\chi(0,0)$ mesuré en aimantation ainsi que les champs H_m correspondant au maximum de H/M sur la figure 5.

Nous avons estimé en utilisant le modèle de Kaiser-Doniach que la valeur

$$T_{SF} = 28 \text{ K}$$

était une valeur raisonnable pour la température de fluctuation. Celle-ci s'accorde assez bien avec la valeur déterminée par les mesures d'aimantation :

$$T_{SF(mag)} = 44 \text{ K}$$

Cependant on constate figure 11 que les faibles variations de T_{SF} selon que ce paramètre est déterminé par des mesures magnétiques ($T_{SF} = \frac{1}{\chi(0,0)}$) ou en résistivité (minimum de l'erreur) évoluent dans des sens opposés. Ce désaccord peut être dû aux insuffisances des modèles que nous avons

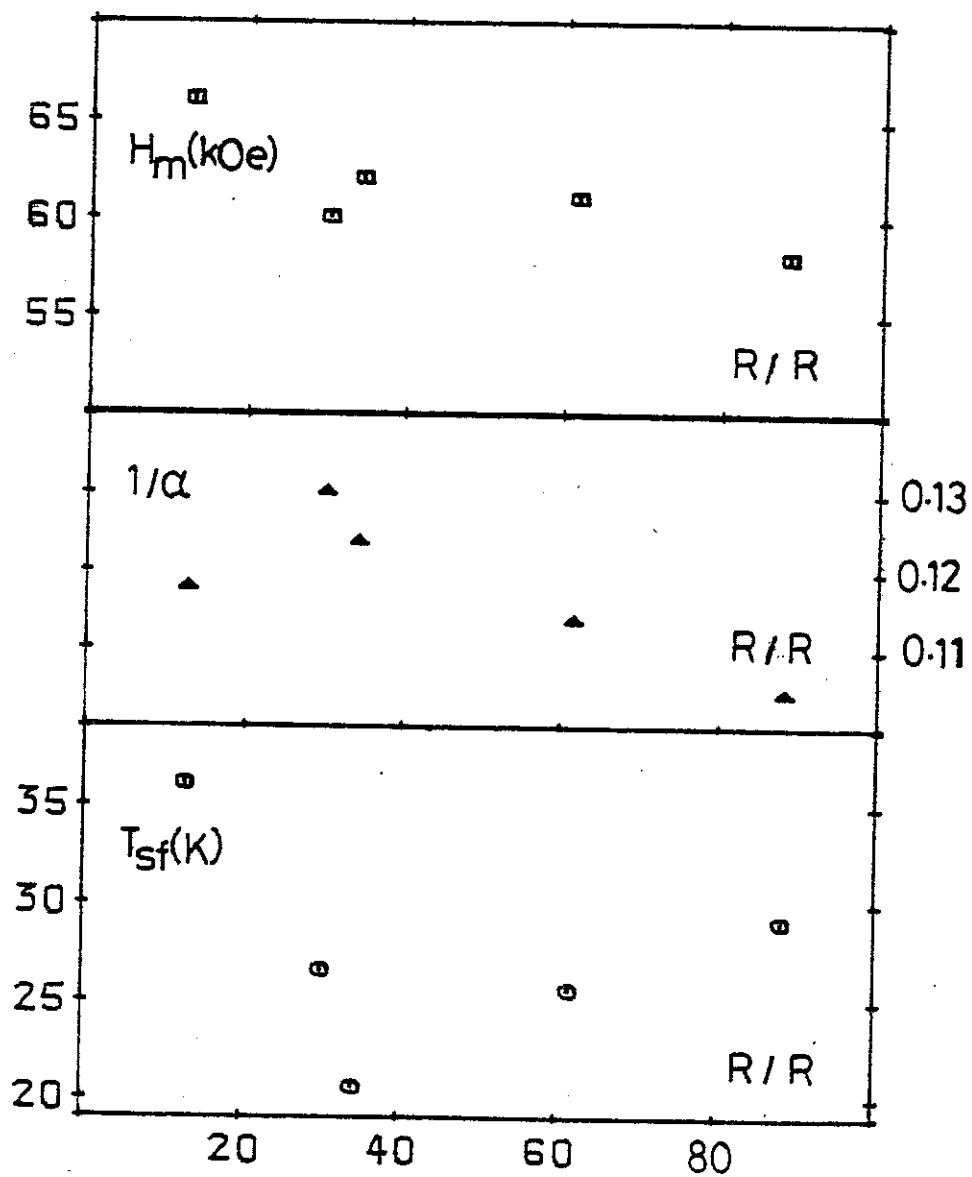


Figure 11 : T_{SF} , H_m et $1/\alpha$ en mole.kOe/ueu en fonction du rapport de résistivité R/R pour les cinq échantillons de $TiBe_2$.

utilisés mais il faut remarquer que la faible courbure de la résistance en fonction de la température qui permet de calculer T_{SF} peut être affectée par des causes ici négligées (déviations à la loi de Matthiessen, influence du terme des phonons dès 20 K, etc...).

Il faut noter en tout état de cause que T_{SF} varie relativement peu d'un échantillon à un autre. Ce résultat est en accord avec un calcul théorique de Jullien (25) qui a étudié l'influence de la limitation du libre parcours moyen sur la résistivité des paramagnons.

Les raisons qui limitent la précision de la détermination de T_{SF} à partir de la variation de la résistance avec la température interviennent aussi de la même manière sur le calcul de θ_D . Cependant la valeur que nous avons prise $\theta_D = 350$ K est raisonnable et est en accord avec celle obtenue en chaleur spécifique (11). On doit cependant remarquer que l'on s'attendrait à une valeur plus élevée ; le Be ayant un θ_D de 1440 K (26). On obtient en effet un résultat plus élevé pour θ_D si l'on essaie de prendre en compte la courbure vers le bas de la contribution magnétique à haute température (17).

Mais il est à noter que nous obtenons un résultat significatif important qui est la forte variation du rapport entre les contributions des phonons et celle des paramagnons avec le rapport de résistivité. Ce résultat est apparent sur la figure 12 où nous avons tracé B, C et C/B en fonction du rapport de résistivité, T_{SF} et θ_D étant laissés identiques pour tous les échantillons. C/B représente correctement le rapport entre les deux contributions. Mais il faut noter que d'un échantillon à un autre les valeurs B et C ne représentent pas rigoureusement la valeur absolue des contributions magnétiques et de réseau car la normalisation des courbes de résistances par rapport aux valeurs prises à 273 K peut altérer ce résultat. Néanmoins il semble, comme on peut le voir sur la figure 12, que la contribution magnétique change peu d'un échantillon à un autre alors que la contribution des phonons diminue d'un facteur 2 à 3 pour les rapports de résistivité extrême lorsqu'on passe de $\frac{R(273)}{R(4,2)} = 1$ à 5.

On peut supposer que ce résultat est en relation avec la forte diminution observée du terme en H^3 de l'aimantation et pourrait

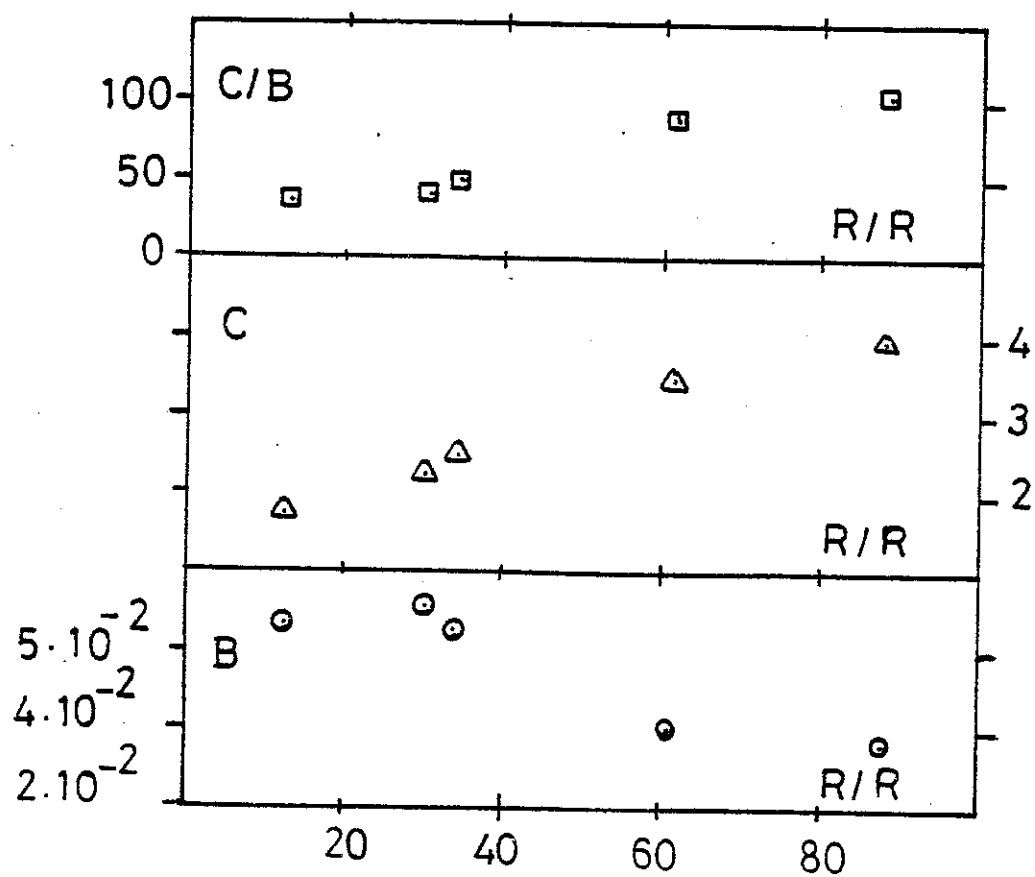


Figure 12 : Coefficient B, C et $\frac{C}{B}$ de la contribution à la résistance calculée en fonction du rapport de résistivité R/R pour les cinq échantillons de $TiBe_2$.

résulter d'une modification du spectre de phonons qui est certainement affecté par le désordre d'une manière analogue à celle du spectre électronique, comme nous l'avons montré précédemment. Cette saturation de la contribution des phonons avec les défauts, bien que généralement observée (27) reste très mal expliquée (28)(29).

Finalement, nous nous sommes limités dans l'analyse des résultats que nous avons obtenus aux effets qui apparaissent soit à faible champ, soit aux basses températures du système renforcé d'échange TiBe_2 . D'autres problèmes se posent dans le régime de fort champ (blocage des fluctuations magnétiques)(30). La limite entre les deux domaines pouvant être caractérisée par H_m que nous avons défini précédemment et qui est indiqué en fonction du rapport de résistivité sur la figure 11.

V - CONCLUSION

Nous avons effectué sur une série d'échantillons de diverses provenances, et pour lesquels le rapport de résistivité varie dans une large gamme, des mesures soignées d'aimantation et de résistivité.

Nous avons montré que lorsque le rapport de résistivité diminue, c'est-à-dire lorsque la quantité de défauts augmente, la susceptibilité initiale décroît légèrement et le coefficient du terme H^3 de l'aimantation diminue très fortement. Nous avons pu séparer les diverses contributions de la résistivité, et nous avons notamment déterminé le rapport entre la contribution des phonons et celle des paramagnons. La contribution des paramagnons diminue quand le rapport de résistivité diminue.

Nos résultats confirment le fait que $TiBe_2$ est un système renforcé d'échange. La température de fluctuation et la température de Debye que nous avons tiré de nos résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats de la littérature.

La forte variation du coefficient en H^3 de l'aimantation que nous avons observée confirme l'existence d'un pic important dans la structure de bande qui s'arrondit avec les défauts.

Cependant diverses questions restent ouvertes :

- les résultats expérimentaux à forts champs et à températures élevées (chaleur spécifique (29) et magnétorésistance (17)) ont montré des phénomènes inattendus et il n'existe pas encore de calcul théorique pour les interpréter ;
- nos résultats peuvent être également utiles à résoudre la question d'une éventuelle localisation des fluctuations magnétiques, en effet les résultats de neutrons (31) ont montré qu'un moment magnétique apparaît sur le Ti dans le $TiBe_{2-x}Cu_x$ et on peut se demander si les extrêmums qui apparaissent dans la variation des différents paramètres que nous avons déterminés par un rapport de résistivité de l'ordre de 30 sont une manifestation de cet effet ou sont liés à des problèmes

métallurgiques comme, par exemple, l'existence de phases parasites dans les échantillons de plus grand rapport de résistivité.

L'analyse de nos mesures de résistivité a montré que nous étions capables de séparer les différentes contributions (magnétique et phonon). Ce point est important pour résoudre le problème toujours d'actualité de l'existence de la supraconductivité de type P dans les métaux et alliages ((32)(33)(15)) et pour lequel une certaine confusion règne dans la littérature à propos des contributions à la supraconductivité de l'interaction électron-phonon et électron-électron (34) (35) .

ENSEMBLE DES REFERENCES DU CHAPITRE II

1. B.T. MATTHIAS, T.H. GEBALLE et V.B. COMPTON : Review of Modern Physics, 35 (1963), 1.
2. H. SAJI, T. YAMADAYA et M. ASANUMA : J. Phys. Soc. Jap. 21 (1966), 255.
3. B.T. MATTHIAS, A.L. GIORGI, V.O. STRUEBING et J.L. SMITH : J. Phys. Lett. (Paris) 39 (1978), L 441.
4. V.C. RAKHECHA, G.P. FELCHER, S.K. SINHA, J.L. SMITH et B.T. MATTHIAS : Sol. State Comm. 33 (1980) 495.
5. D. SHALTIEL, P. MONOD et I. FELNER : J. Phys. (Paris) Lett 41 (1980) L 567.
6. S. TAKAGI, H. YASUOKA, C.Y. HUANG et J.L. SMITH : J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 2137.
7. H. ALLOUL et L. MIHALY : Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1420.
8. P. MONOD, I. FELNER, G. CHOUTEAU et D. SHALTIEL : J. Phys. (Paris) Lett. 41 (1980) L511.
9. F. ACKER, Z. FISK, J.L. SMITH et C.Y. HUANG : J. Magn. Magn. Mat. 22, (1981) 250.
10. F. ACKER, R. HUGUENIN, M. PELIZZONE et J.L. SMITH, Phys. Rev. B 24 (1981), 5404.
11. G.R. STEWART, J.L. SMITH, A.L. GIORGI et Z. FISK, Phys. Rev. B25 (1982) 5907.
12. M.T. BEAL-MONOD, Physica 109-110 B (1982) 1837.
13. M.T. BEAL-MONOD, Phys. Review B24 (1981), 261.
14. E.P. WOLFARTH, J. Phys. Lett. (Paris), 41 (1980), L563.
15. E.P. WOLFARTH, Comm. Solid State Phys. 10 (1981), 45.
16. B. TISSIER, Thèse d'Etat, Université de Grenoble, 1977, p. 5.
17. G. CHOUTEAU et O. LABORDE, à publier.
18. A.B. KAISER et S. DONIACH, Int. J. Magnetism. 1 (1970) 11.
19. GRIMWALL, The electron phonon interaction in metals, North-Holland, 1981, p. 218.
20. R. JULLIEN, M.T. BEAL-MONOD et B. COQBLIN, Phys. Rev. B9 (1974), 144
21. T. JARLBORG et A.J. FREEMAN, Phys. Rev. B 22 (1980) 2332.
22. R.A. de GROOT, D.D. KOELLING et F.M. MUELLER, J. Phys. F 10 (1980), L235.
23. M.T. BEAL-MONDO et E. DANIEL, à publier : M(T,M) and $\gamma(H)$ in a nearly magnetic system : liquid ^3He and strong Pauli paramagnets.

24. J. LABBE et E.C. Van REUTH, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1232.
25. R. JULIEN, J. Low Temp. Phys. 42 (1981), 207.
26. C. KITTEL, Introduction to solid State Physics, 4e édition, John Wiley and Sons, p. 219.
27. L.R. TESTARDI, J.M. POATE et H.J. LEVINSTEIN, Phys. Rev. B15 (1977), 2570.
28. H. WIESMANN, M. GURVITCH, H. LUTZ, A. GHOSH, B. SCHWARZ, M. STRONGIN, P.B. ALLEN et J. WHALLEY, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 782.
29. L.V. MEISEN and P.J. COTE, Phys. Rev. B19 (1979), 4514
30. G.R. STEVARD, J.L. SMITH et B.L. BRANDT, à publier: Suppression of spin fluctuations in titanium beryllium by high magnetic fields.
31. G.D. FELCHER, J.W. CABLE et J.L. SMITH, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 751.
32. C.P. ENZ et B.T. MATTHIAS, Science 201 (1978), 829.
33. C.P. ENZ et B.T. MATTHIAS, Z. Phys. B33 (1979), 129.
34. I.F. FOULKES et B. L. GYORFFY, Phys. Rev. B15 (1977) 1395.
35. D. FAY et J. APPEL, Phys. Rev. B26 (1982) 432.

CHAPITRE III

ETUDE DES COMPOSES $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$
($0 \leq x \leq .5$)

I - INTRODUCTION : PROPRIETES GENERALES DES PHASES DE CHEVREL

Les composés que nous avons étudiés dans ce chapitre appartiennent à la classe des matériaux appelés : "phases de Chevrel".

En 1971, R. Chevrel et al. (1) synthétisèrent une nouvelle classe de chalcogénures dont les propriétés physiques se révélèrent particulièrement intéressantes. Ces composés ont une formule générale $M_x^{n+} Mo_6 X_8$ où X est un chalcogène (S, Se ou Te), M correspond à un grand nombre de métaux de charge n allant de 1 à 4 et où x est souvent voisin de 1.

Beaucoup de ces phases sont supraconductrices avec des températures de transition T_c , relativement élevées. Par exemple, on a trouvé dans le cas de $PbMo_{6.4}S_8$ une température T_c de 15,2 K (2) et surtout dans certains cas des champs critiques H_{c2} les plus élevés; par exemple, on observe un champ H_c supérieur à 60 T à 2 K dans $Pb_{0.7}Eu_{0.3}Mo_6S_8$ (3). Pour certains composés, lorsque le métal est une terre rare, on constate une coexistence entre la supraconductivité et le magnétisme à basse température, par exemple pour $GdMo_6Se_8$, $ErMo_6Se_8$ et $YbMo_6S_8$ pour les températures respectivement inférieures à 0,75 K (4), 1,07 K (5) et 2,6 K (6).

Les propriétés physiques et structurales de ces phases sont exposées en détail dans les articles de Fisher (7) et de Yvon (8). Nous allons rappeler ici les propriétés les plus importantes et plus précisément celles des composés que nous avons étudiés.

Ces phases cristallisent dans une structure hexagonale-rhomboédrique dont les paramètres de la maille cristalline sont voisins de 90° pour l'angle α_{rh} et de 6,5 Å pour le paramètre a_{rh} . Cette structure peut être décrite schématiquement par une matrice presque cubique formée par les chalcogènes, dans laquelle les espaces laissés libres sont remplis alternativement soit avec des octaèdres de molybdène Mo_6 , soit avec les métaux M. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure 1 (p104) la structure de $InMo_6S_8$ (9). On doit noter que les distances entre molybdène dans un octaèdre Mo_6 sont du même ordre que celles du molybdène métallique ($a \approx 2,7$ Å). En revanche, la distance entre les molybdènes dans des tétraèdres Mo_6 voisins est de 15 à 30 % plus grande que la précédente.

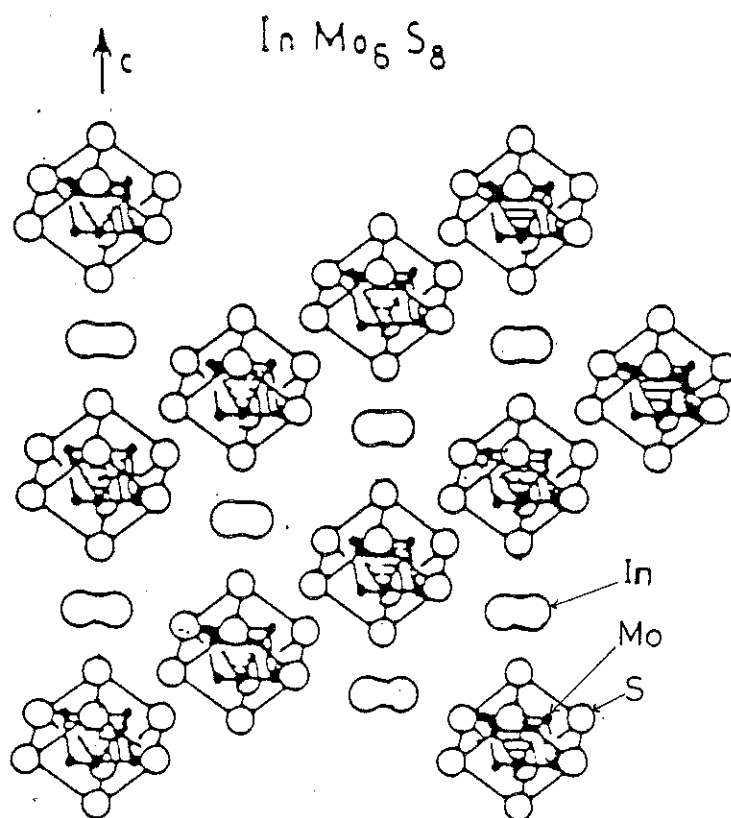


Figure 1 : Structure de InMo_6S_8 (9). Projection sur le plan hexagonal $(11\bar{2}0)$.

Ceci est à l'origine des propriétés supraconductrices de ces composés. En effet, les faibles distances entre molybdènes dans un octaèdre Mo_6 sont à l'origine des grandes densités d'états ce qui permet d'obtenir de hautes températures T_c (10). Et la grande distance séparant deux octaèdres entraîne que les électrons de conduction qui proviennent du molybdène (11)(12) passent difficilement d'un octaèdre à l'autre et ceci se traduit expérimentalement par une conduction électrique, relativement faible de ces matériaux. La résistivité mesurée a une valeur de l'ordre de $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ juste au-dessus de la température de transition supraconductrice, ce qui conduit à un libre parcours moyen de l'électron dans ces matériaux de l'ordre de quelques dizaines d'Å. Ce petit libre parcours moyen entraîne une petite longueur de cohérence et donc un fort champ critique (13).

Cette structure permet aussi de comprendre qualitativement les propriétés magnétiques des composés où le métal M est une terre rare. En effet la terre rare se trouve placée loin des octaèdres Mo_6 , dans le cas de $\text{Pb}_{0,9}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$ la distance la plus petite entre les atomes de Pb et ceux de Mo est de 4,23 Å (14). Ceci entraîne un faible couplage entre les électrons de conduction. Pour la même raison, le couplage entre les moments magnétiques qui résulte de l'interaction RKKY via les électrons de conduction est faible, les ions de terres rares étant distants d'à peu près 6,5 Å.

En effet, les mesures magnétiques (15) montrent que dans les composés TRMo_6S_8 (TR = terre rare), la susceptibilité correspond généralement à celle du moment magnétique d'un ion libre trivalent de la terre rare avec des températures de Curie-Weiss de l'ordre du degré lorsque les effets du champ cristallin peuvent être négligés.

Ce faible couplage entre les ions de terres rares et les électrons de conduction peut être aussi observé dans les propriétés supraconductrices. Nous avons indiqué sur la figure 2 (p106) la variation de la température T_c avec la terre rare. Sur cette figure, on observe une variation non linéaire de T_c .

L'abaissement par rapport à l'extrapolation linéaire est proportionnel au spin de l'ion de terre rare comme le prévoit le modèle d'Abrikosov-Gorkov (16). Cependant on note trois exceptions à ce comportement

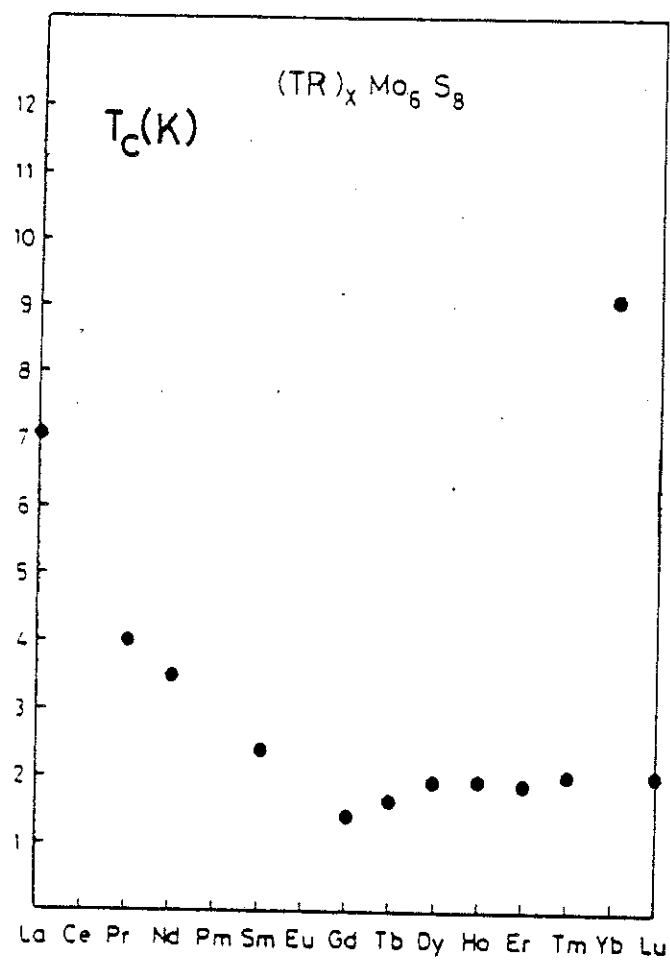


Figure 2 : Température critique T_c en fonction de la terre rare (TR) pour les composés $(TR)_x Mo_6 S_8^c$ (7).

celui de l'Ytterbium qui a une température T_c anormalement haute ainsi que ceux de l'Europium et du Cérium qui n'ont jamais été trouvés supraconducteurs jusqu'aux plus basses températures à la pression normale.

Le comportement anormal de ces derniers composés par rapport aux autres composés de terres rares s'accompagne d'une anomalie des paramètres de structure, qui peut être observé dans la figure 3 (p108) où nous avons tracé la variation des paramètres a et c en fonction de la terre rare (7).

Ce dernier résultat laisse supposer que l'Europium est dans l'état divalent alors que les autres composés de terres rares sont eux dans l'état trivalent, le rayon ionique de l'ion TR^{2+} étant plus grand que celui de TR^{3+} . Ceci est confirmé par les mesures magnétiques (15) qui montrent que pour le composé $Eu_{1,2}Mo_6S_8$, 12 % des atomes sont dans l'état non magnétique ($J = 0$) trivalent tandis que les atomes restant sont dans l'état magnétique divalent ($J = 7/2$).

Les propriétés particulières de l'Europium qui se caractérisent par une forte anomalie de résistivité dans le composé $EuMo_6S_8$ (16)(17) sont restées longtemps inexpliquées. L'absence de supraconductivité dans $EuMo_6S_8$ ne peut pas s'expliquer par ses paramètres de maille puisque ceux-ci sont très proches de ceux de $PbMo_6S_8$ qui, lui, a une température T_c très élevée.

La supraconductivité apparaît dans ce composé $EuMo_6S_8$ lorsque l'on applique une pression hydrostatique supérieure à 7 kbar (17)(18). On l'observe aussi en substituant de l'Europium par l'Etain dans les composés $Eu_{1-x}Sn_xMo_6S_8$ pour les valeurs de x supérieures à 0,1.

On observe dans l' $EuMo_6S_8$ une anomalie de résistivité à 100 K qui s'accompagne d'un pic de chaleur spécifique (22), d'un changement de signe de l'effet Hall (18 bis) et une forte remontée de la résistivité aux basses températures (17)(20). Les mesures de rayons X montrent que ce composé subit une transition structurale à cette température. La modification basse température représente une distorsion triclinique de la phase rhomboédrique haute température (19). Les calculs de structure de bandes (16) expliquent aussi une telle transformation et suggèrent que la déformation des octaèdres qui en résulte permet de lever la dégénérescence

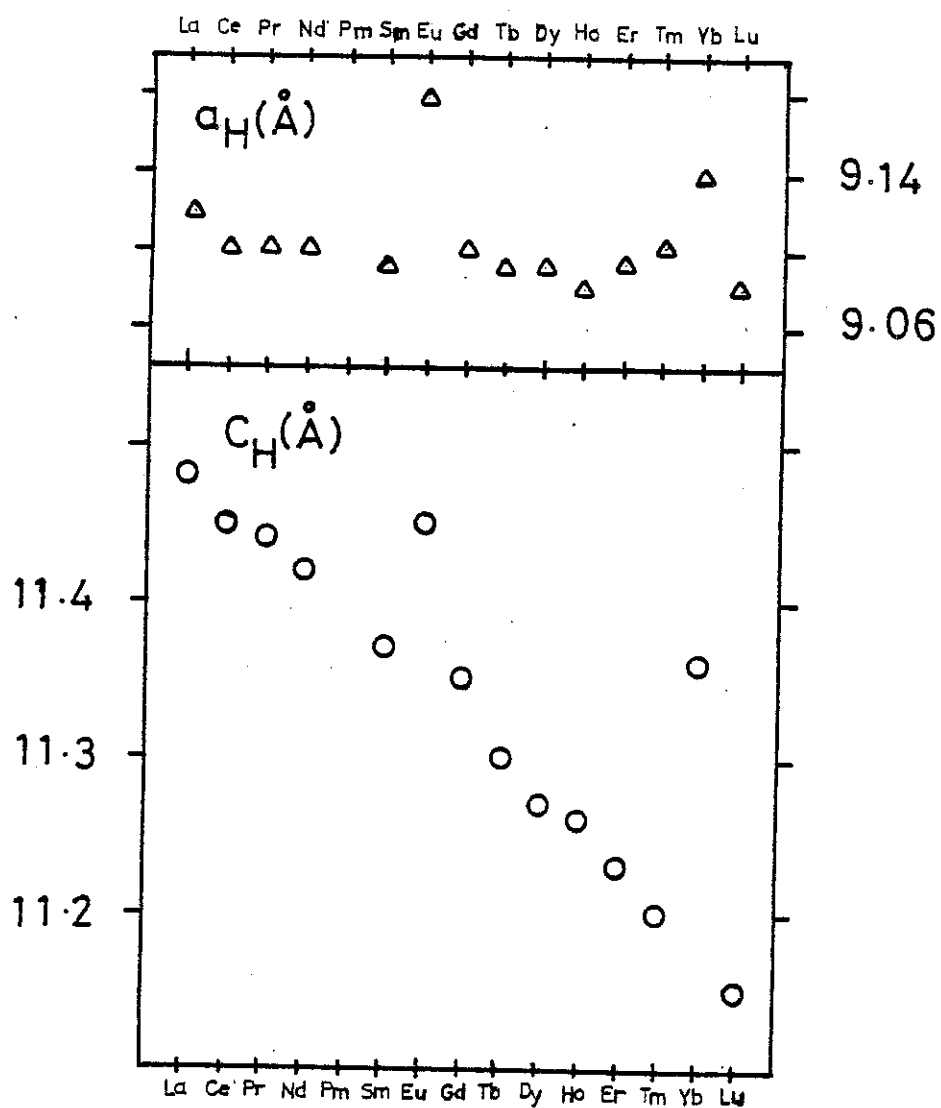


Figure 3 : Variations des paramètres de maille a_H et C_H dans les composés $(TR)_x Mo_6 S_8$ en fonction de la terre rare (7).

des bandes de conduction et entraîne une instabilité de la structure électronique du type Jahn-Teller avec apparition d'un gap aux basses températures.

Une telle transformation a aussi lieu dans le composé BaMo_6S_8 dans lequel le Baryum est divalent comme l'Europium.

Afin de comprendre un peu mieux ces diverses propriétés, nous avons entrepris des mesures sur le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ qui était étudié également dans le laboratoire. Mazuer a effectué des mesures de pouvoir thermoélectrique. Laaboudi et Chouteau ont effectué des mesures magnétiques. Des mesures de magnétorésistance avaient déjà été effectuées, au-dessous de 12 K (20)(21), sur des composés de composition proche..

II - PROBLEMES EXPERIMENTAUX : ETUDE DE L'EFFET DES CONTRAINTES ET CONCEPTION DU PORTE ECHANTILLON

Nous avons mesuré la résistivité entre 1,6 K et la température ambiante d'une série d'échantillons $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ et $0,5$ et pour un échantillon de $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$.

Nous avons aussi effectué dans cette gamme de températures des mesures de magnétorésistance lorsque l'échantillon est normal ou de champ critique quand il est supraconducteur, avec des champs allant jusqu'à 7,6 T et pour la plupart de ces échantillons.

Ces échantillons sont fabriqués au laboratoire de Chimie Minérale B, de l'Université de Rennes, par Chevrel, Sargent et Peña. Ils se présentent sous forme de poudres frittées en cylindre de 3,6 mm de diamètre et de longueur comprise entre 4 et 8 mm.

Nous avons utilisé pour effectuer les mesures des contacts mécaniques. Les prises de tension sont des aiguilles munies de ressort, les pointes de ces dernières sont disposées sur les génératrices du cylindre tandis que les amenées de courant sont faites avec des lames de bronze-béryllium qui occupent les bases du cylindre. Le système que nous venons de décrire s'est révélé, au prix d'un certain nombre de précautions que nous décrirons plus loin, très satisfaisant d'emploi.

Du fait que nous ne disposions que d'échantillons en poudre frittée, nous n'avons pas pu déterminer le facteur de forme et donc connaître la valeur absolue de la résistivité. Cependant pour les dimensions qui sont utilisées, pour des distances entre les prises de tension comprises entre 3 et 5 mm, les résistances à la température ambiante sont toujours comprises entre 10 et 20 m Ω ce qui correspondrait dans le cas d'un échantillon massif de mêmes dimensions à une résistivité de 4 m Ω .cm. Ceci peut être comparé aux valeurs prises dans le cas des échantillons polycristallins des phases de Chevrel quand ils existent, qui sont typiquement de 1 m Ω .cm (22).

Comme les résultats de la littérature montrent que le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ est très sensible à la pression (17)(18), il nous est

apparu primordial de construire un porte-échantillon qui exerce, au cours des mesures, des contraintes les plus faibles possibles et aussi de caractériser cet effet. Afin de tester l'effet des contraintes mécaniques sur les mesures de résistivité, nous avons fabriqué un ensemble de porte-échantillons de diverses matières plastiques qui ont des contractions différentes à basse température : plexiglass, téflon et araldite.

Tableau 1

En fonction des différents porte-échantillons indiqués figure 4, variation du rapport de résistivité et de l'irréversibilité des mesures à l'ambiante pour le composé EuMo_6S_8 .

N° de l'expérience	R/R273	Irréversibilité à l'ambiante
1	17,2	3 %
1'	17,2	3 %
2	13,8	6
3	12,8	6 %
4	7	60 %
5	3,9	80 %

Effectivement l'échantillon est placé dans un bloc de plastique qui supporte les amenées de courant. Celles-ci appuient plus ou moins sur l'échantillon suivant le support, les contraintes sont alors différentes.

Dans le cas du porte-échantillon en araldite, nous avons placé une vis qui permet de faire varier la contrainte que nous exerçons. Alors que dans le cas du porte-échantillon en plexiglass, nous avons conçu une forme (géométrie) qui permet à l'élasticité des lames de bronze-béryllium de compenser en partie la contraction de l'isolant.

Les résultats obtenus pour un échantillon d' EuMo_6S_8 avec les différents porte-échantillons et de deux états de contrainte différents dans le cas du support en araldite sont indiqués sur la figure 4 où nous avons tracé la variation du rapport entre la valeur de la résistance et sa valeur à la température ambiante en fonction de la température.

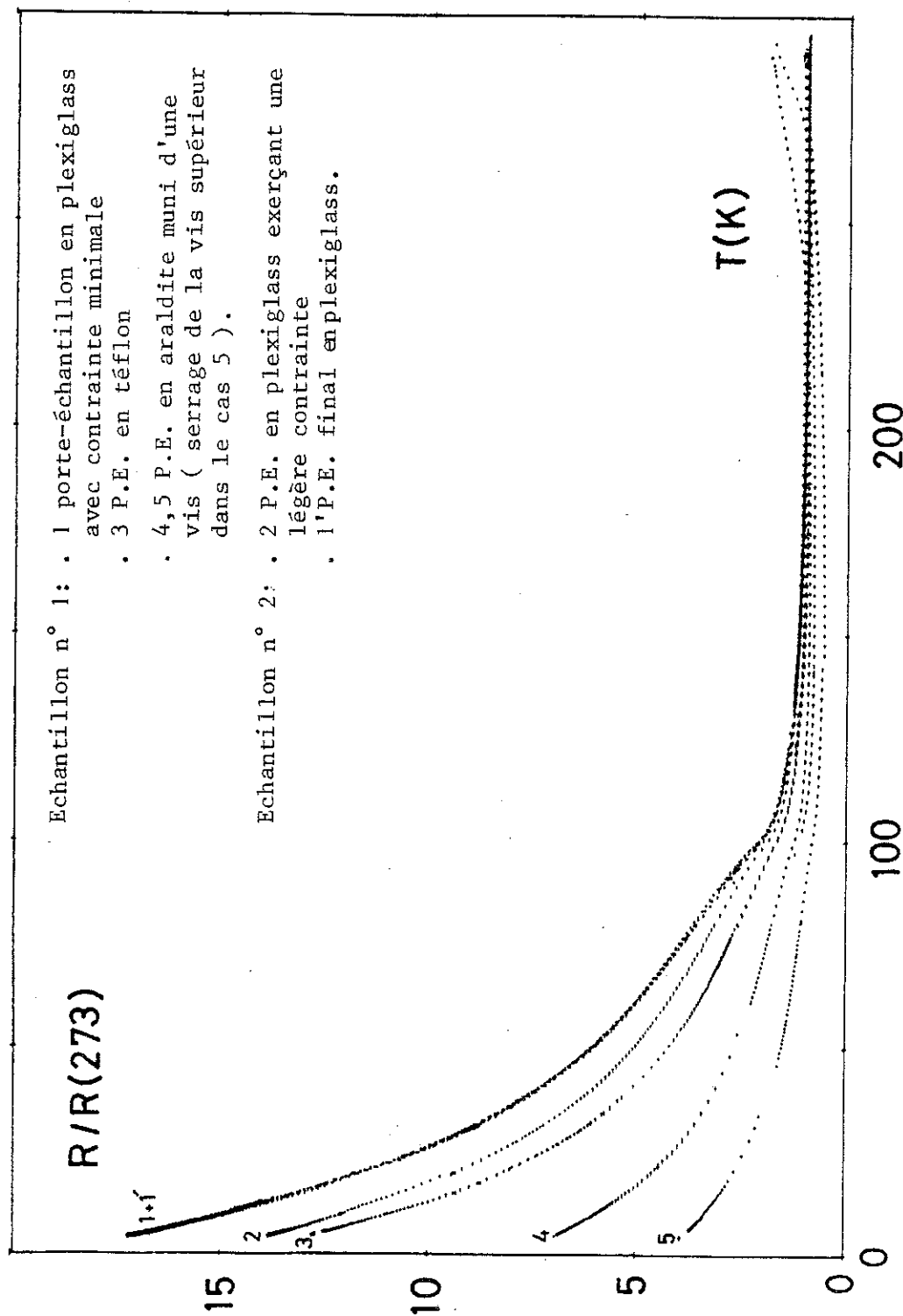


Figure 4 : Etude de l'effet des contraintes exercées par le porte-échantillon au cours de la mesure de résistance. Nous avons indiqué la variation du rapport de résistivité $R/R(273)$ en fonction de la température dans le cas du composé EuMo_6S_8 pour des mesures effectuées avec cinq porte-échantillons différents.

Il est vraisemblable que l'état de contrainte augmente pour les courbes repérées de 1 à 5. On observe ainsi que lorsque l'état de contrainte augmente la valeur du rapport entre la valeur de la résistance à 4,2 K et celle de la température ambiante diminue très fortement comme on peut le constater dans le tableau 1. On peut encore observer dans le tableau 1 et sur la figure 4 que l'irréversibilité entre les valeurs des résistances avant et après un refroidissement jusqu'à 4,2 K augmente très fortement avec l'état de contrainte.

Après la 5ème expérience, l'échantillon s'effritait, ce qui nous a obligé à changer celui-ci. Nous avons réalisé une nouvelle expérience avec le porte-échantillon n° 1 en plexiglass avec un deuxième échantillon d' EuMo_6S_8 provenant d'une même préparation que le précédent échantillon, et nous avons retrouvé exactement la courbe n° 1 comme on le voit sur la figure 4. Cette dernière expérience étant satisfaisante, nous avons décidé d'effectuer la suite des mesures avec le porte-échantillon n° 1.

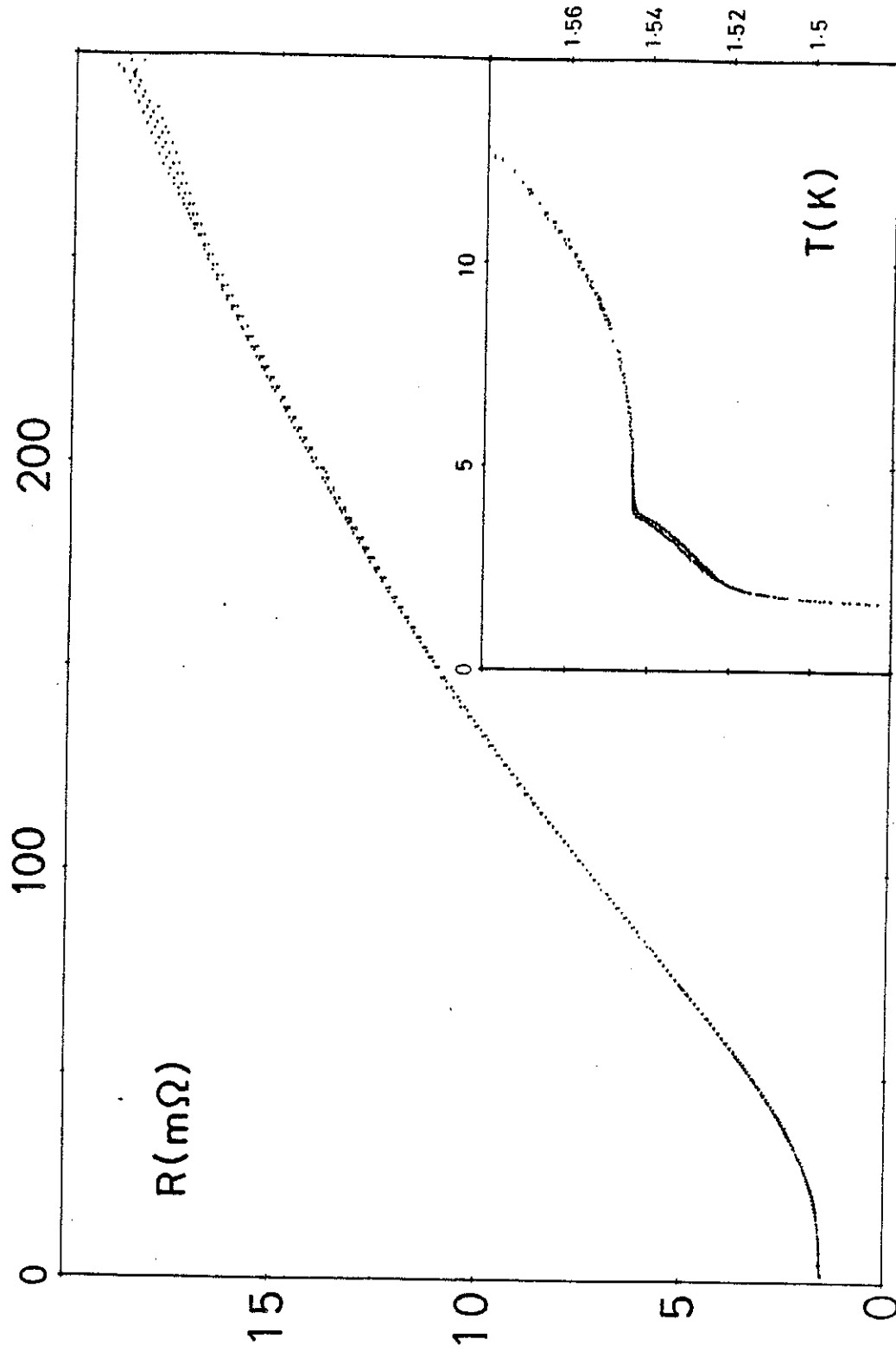


Figure 5 : Variation de la résistance du composé $Gd_{1,2}Mo_6S_8$ en fonction de la température.

III - ETUDE DE $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Nous allons d'abord présenter et discuter les résultats obtenus sur le $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ qui présente l'avantage d'être un système beaucoup plus simple que EuMo_6S_8 . En effet, les mesures magnétiques montrent que Gd est dans l'état 3^+ ($S = 7/2$, $L = 0$), car la susceptibilité (15) de ce composé suit une loi de Curie-Weiss entre 1,3 et 300 K, avec un moment effectif de $7,55 \mu_B$ (valeur théorique = $7,94 \mu_B$) et une température de Curie $\theta \approx -1$ K.

$\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ est supraconducteur en dessous de 1,4 K. Un ordre antiferromagnétique s'établit à $T_N = 0,9$ K (23) qui coexiste avec la supraconductivité.

Nous avons mesuré pour ce composé la résistivité entre 1,7 K et la température ambiante et la magnétorésistance jusqu'à 7,6 T pour 14 températures comprises entre 1,9 K et 100 K avec le dispositif expérimental décrit au chapitre I.

Dans la figure 5, nous avons tracé la variation de la résistance en fonction de la température, l'ensemble des points de cette figure est le résultat de trois expériences. On a observé un écart maximum de l'ordre de 10 % entre ces trois expériences, dû vraisemblablement à un déplacement des contacts de tension que l'on a corrigé en utilisant un coefficient multiplicatif mais il reste encore une irréversibilité à haute température apparente sur les courbes (figure 5).

On observe que l'échantillon a un comportement métallique et que la résistance varie d'un rapport 11,6 entre 4,2 K et la température ambiante. Ce comportement a été généralement observé dans la plupart des phases de Chevrel (24). On observe enfin qu'à l'approche de la température critique de transition supraconductrice, les fluctuations supraconductrices se manifestent dès 3 à 4 K et provoquent une diminution notable de la résistivité ce qui est mis en évidence dans l'encart de la figure 5.

Nous montrons dans la figure 6 la mesure de magnéto-résistance à 4,2 K. Sur cette figure, nous avons tracé la résistance en fonction du champ pour 298 points comme nous l'avons indiqué au chapitre I.

Nous avons extrapolé pour 39 points espacés tous les 2 kG, la valeur de la résistance déterminée à partir des points expérimentaux aux champs voisins. Nous indiquons sur la figure 7 les valeurs des points expérimentaux initiaux ainsi que les valeurs des points extrapolés.

Ce procédé a l'avantage d'intégrer une partie du bruit sans altérer pour autant l'information contenue dans la courbe. Il permet enfin de travailler avec des fichiers de taille plus petite ce qui rend le traitement des données plus rapide.

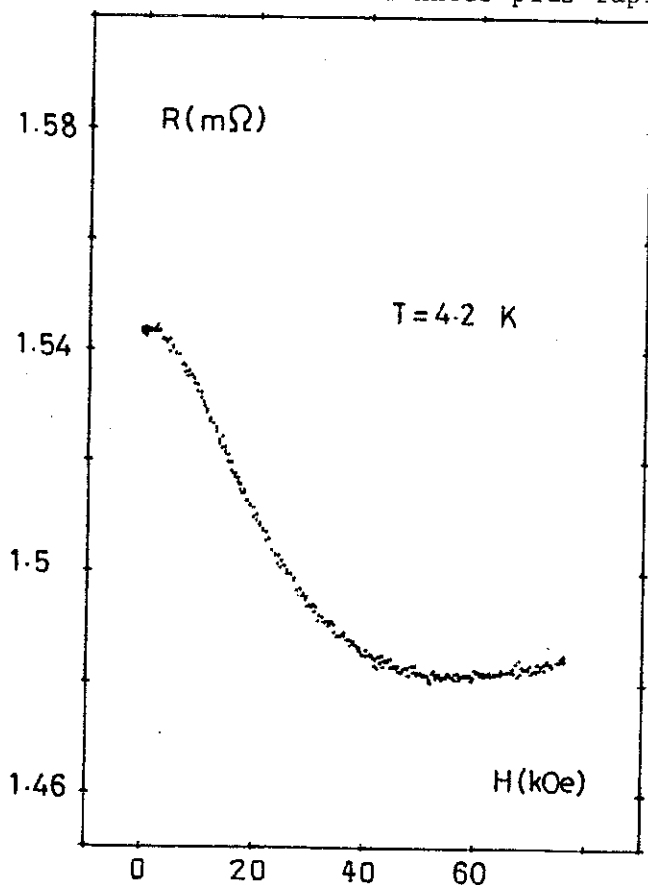


Figure 6 : Mesure de magnéto-résistance à $T = 4,2$ K du composé $Gd_{1,2}Mo_6S_8$.

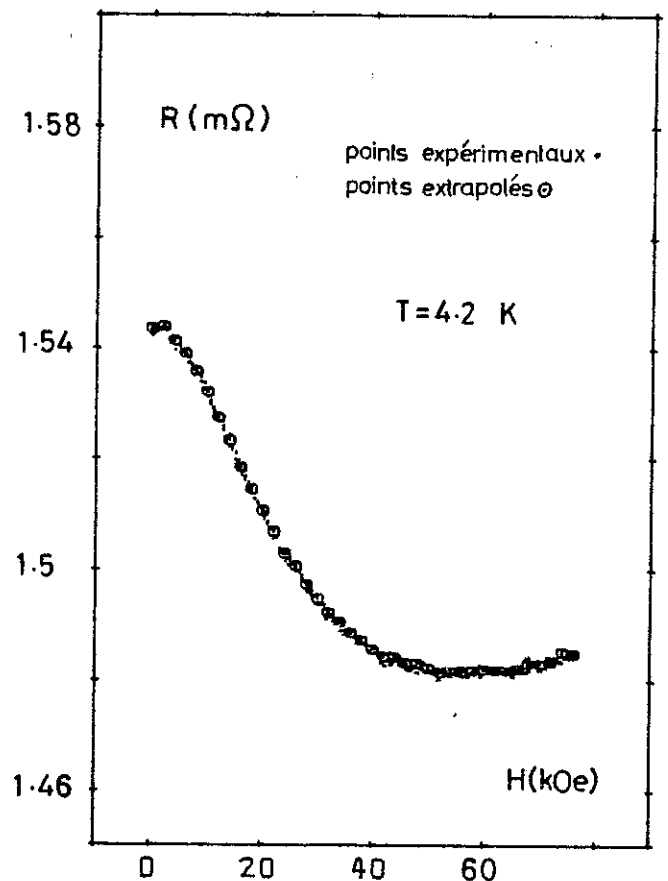


Figure 7 : Points expérimentaux puis valeurs extrapolées tous les 2 kOe pour la mesure de magnéto-résistance à 4,2 K (fig. 6) du composé $Gd_{1,2}Mo_6S_8$.

Nous avons porté l'ensemble des résultats de magnétorésistance ainsi dépouillés dans les figures 8 et 9.

Dans la figure 8, nous avons tracé la résistance en fonction du champ pour six températures : 1,9 ; 2,6 ; 3,4 ; 4,2 ; 7,8 et 13,3 K. Nous avons aussi indiqué deux courbes à 4,2 K résultant de deux expériences différentes ce qui montre l'excellente reproductibilité de nos mesures.

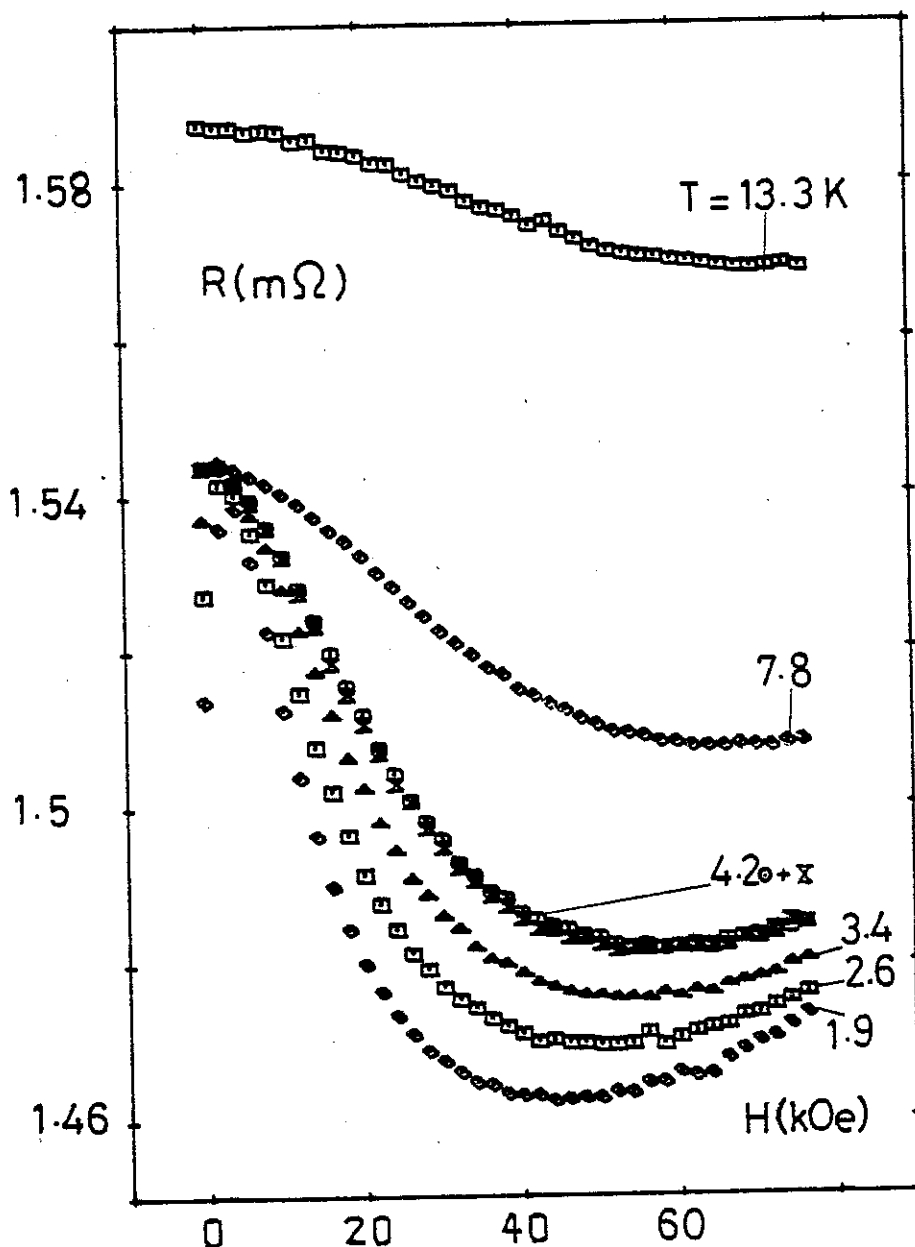


Figure 8 : Mesures de magnétorésistance du composé $Gd_{1.2}Mo_6S_8$ pour six températures comprises entre 1,9 K et 13,3 K.

Dans la figure 9, nous avons tracé la variation de résistance : $\Delta R = R(H) - R(H=0)$, en fonction du champ pour onze températures : 4,2 ; 7,8 ; 13,3 ; 17,9 ; 23,8 ; 29,9 ; 39,7 ; 49,7 ; 59,8 ; 80,1 et 99,8 K. Nous noterons que sur cette figure l'échelle des ordonnées est dilatée d'un facteur cinq par rapport à celle de la figure précédente.

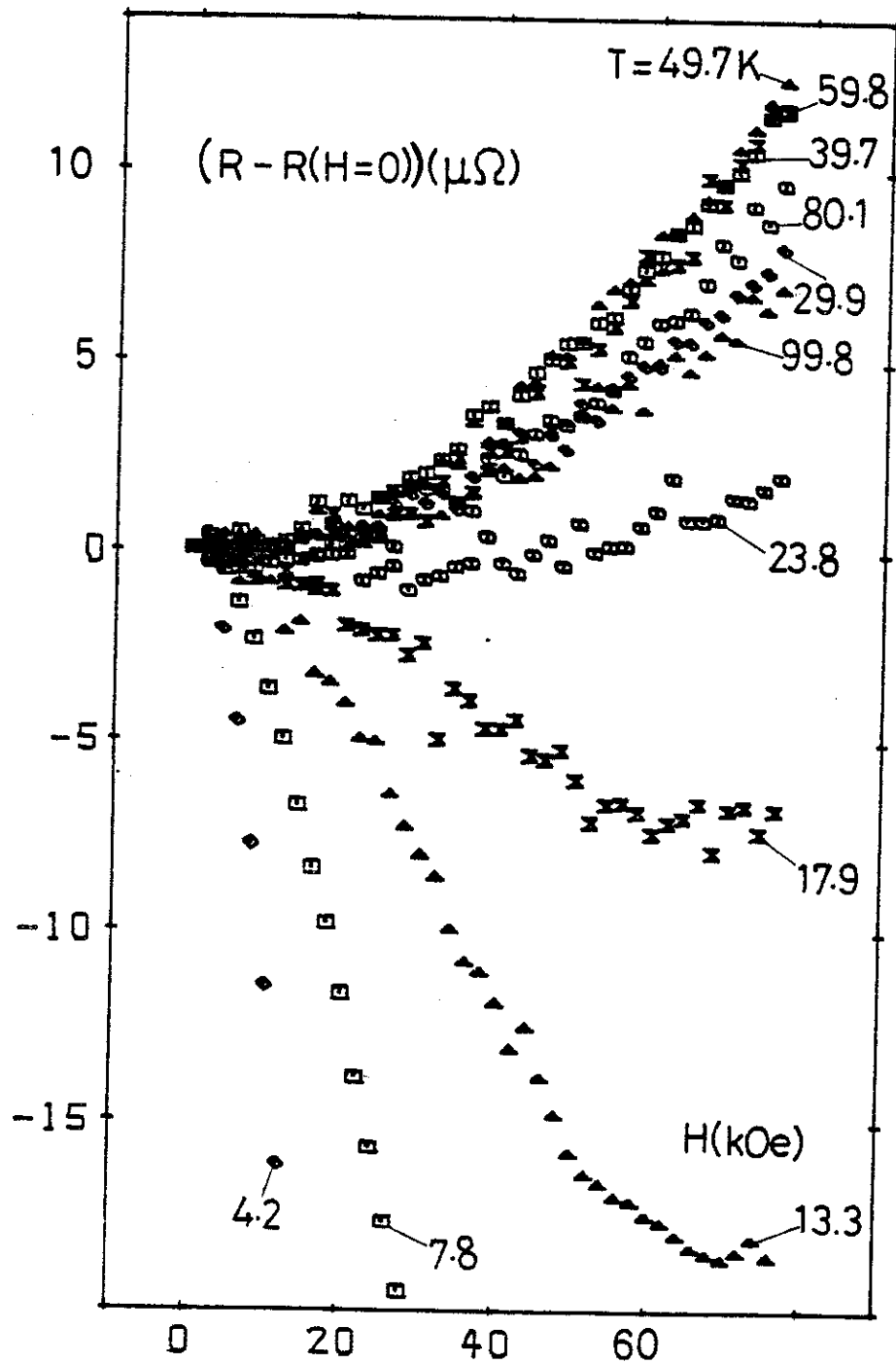


Figure 9 : Variation de la résistance en fonction du champ du composé $\text{Gd}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ pour onze températures comprises entre 4,2 K et 99,8 K.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que la magnéto-résistance est composée de trois contributions différentes :

1. Pour les plus faibles températures ($T < 4$ K) et les plus faibles champs ($H < 5$ kOe), la résistance augmente très vite avec le champ et passe ensuite par un très large maximum. On constate aussi sur la figure 8 et l'encart de la figure 5 que ce phénomène ne se produit que lorsqu'on s'approche de la température critique T_c dans la zone de température où les fluctuations supraconductrices affaiblissent la valeur de la résistance résiduelle qui reste ensuite constante pour les températures comprises entre 4 et 6 K. On peut donc attribuer cette première contribution sans ambiguïté aux fluctuations supraconductrices. Cette contribution qui n'est présente que dans un très petit domaine de champs et de températures est facilement séparable des autres contributions comme on peut le constater sur la figure 8.
2. Pour les températures inférieures à 20 K, comme on peut le voir sur la figure 8, la contribution prédominante de la magnéto-résistance est fortement négative. Cette contribution varie initialement en H^2 (la contribution 1 précédente étant éliminée), on observe une inflexion pour un champ d'autant plus faible que la température est basse et une tendance à la saturation à fort champ pour les plus basses températures. Cette variation suggère que cette contribution a une origine magnétique ($\rho \sim M^2$). L'amplitude de cette contribution semble décroître lorsque T augmente.
3. Pour les températures supérieures à 20 K, on constate ensuite sur la figure 9 que la contribution à la magnéto-résistance dominante est positive, la contribution 2 précédente étant devenue négligeable puisqu'elle décroît quand la température augmente.

Mais l'on constate aussi pour les températures les plus basses et pour les fortes valeurs de H/T sur la figure 8 qu'il existe encore une contribution positive qui elle aussi diminue quand la température augmente. On peut être tenté d'interpréter celle-ci comme étant la loi ordinaire des métaux ; elle devrait suivre la loi de Köhler :

$$\frac{\Delta R}{R(H=0)} = f \left[\frac{H}{R(H=0)} \right]$$

Afin de séparer les contributions 2 et 3, nous avons tracé sur la figure 10 la variation relative de résistance $\Delta R/R(H=0)$ en fonction de $H/R(H=0)$.

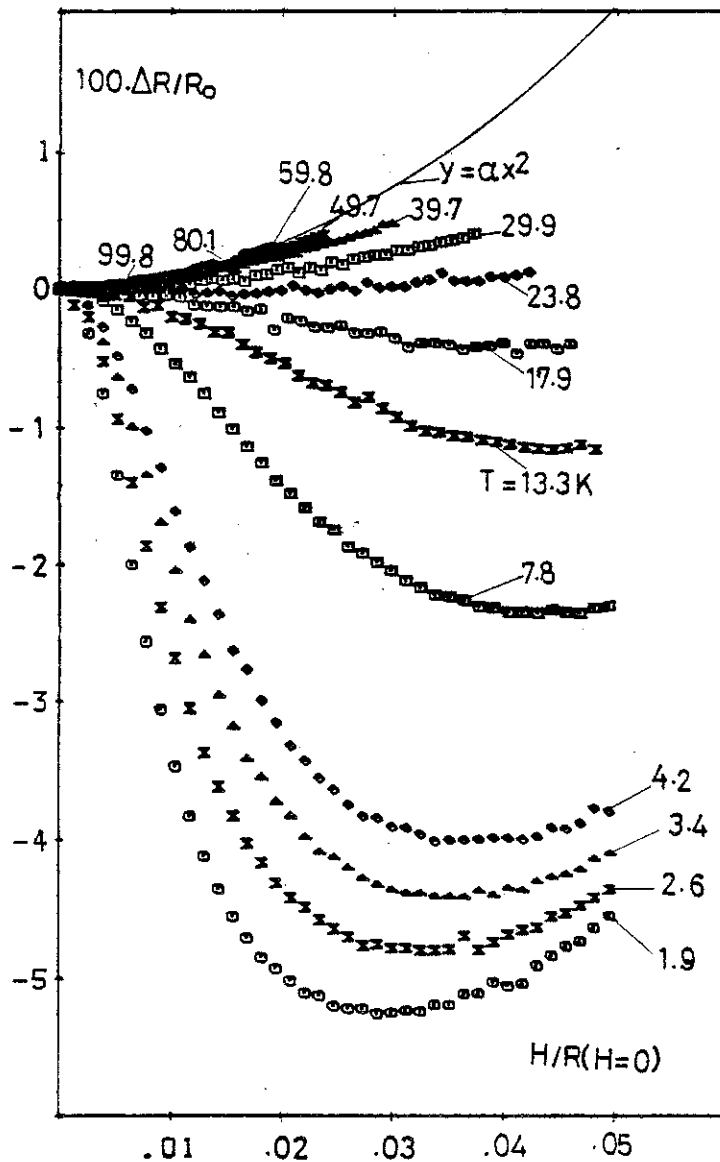


Figure 10 : Variation relative de la résistance $\frac{100(R-R(H=0))}{R(H=0)}$ en fonction de $H/R(H=0)$, pour l'ensemble des mesures entre 1,9 K et 99,8 K pour le composé $Gd_{1.2}Mo_6S_8$. Nous avons aussi tracé la courbe correspondant à la contribution de Kolher avec $\alpha = 8 \mu\Omega/(kOe)^2$.

Sur cette figure, seule devrait subsister à haute température la contribution de Köhler et celle-ci devrait être aussi à l'origine de la variation de la magnétorésistance pour les forts H/T lorsque la contribution 2 est saturée. Pour prendre en compte ces deux aspects, nous avons utilisé comme valeur de la contribution 3 :

$$\Delta R_3 = \alpha \cdot \frac{(\Delta H)^2}{R} \quad \text{avec} \quad \alpha = 8 \mu\Omega/kOe^2$$

et nous avons tracé $\Delta R_3/R(H=0)$ en fonction de $H/R(H=0)$ sur la figure 10.

Nous avons ainsi mis en évidence la contribution 2 sur la figure 11 où nous avons tracé $\Delta R - 8(\Delta H)^2/R(H=0)$ en fonction du champ H pour onze températures pour l'ensemble des résultats. On peut remarquer que sur cette figure, pour les températures inférieures à 4,2 K, nous avons pris comme valeur de la résistance à champ nul $R(H=0)$ la valeur de la résistance résiduelle à 4,2 K ($R[H=0, T=4,2]$), ce qui revient à enlever la valeur de la composante 1 de la valeur de la magnétorésistance totale.

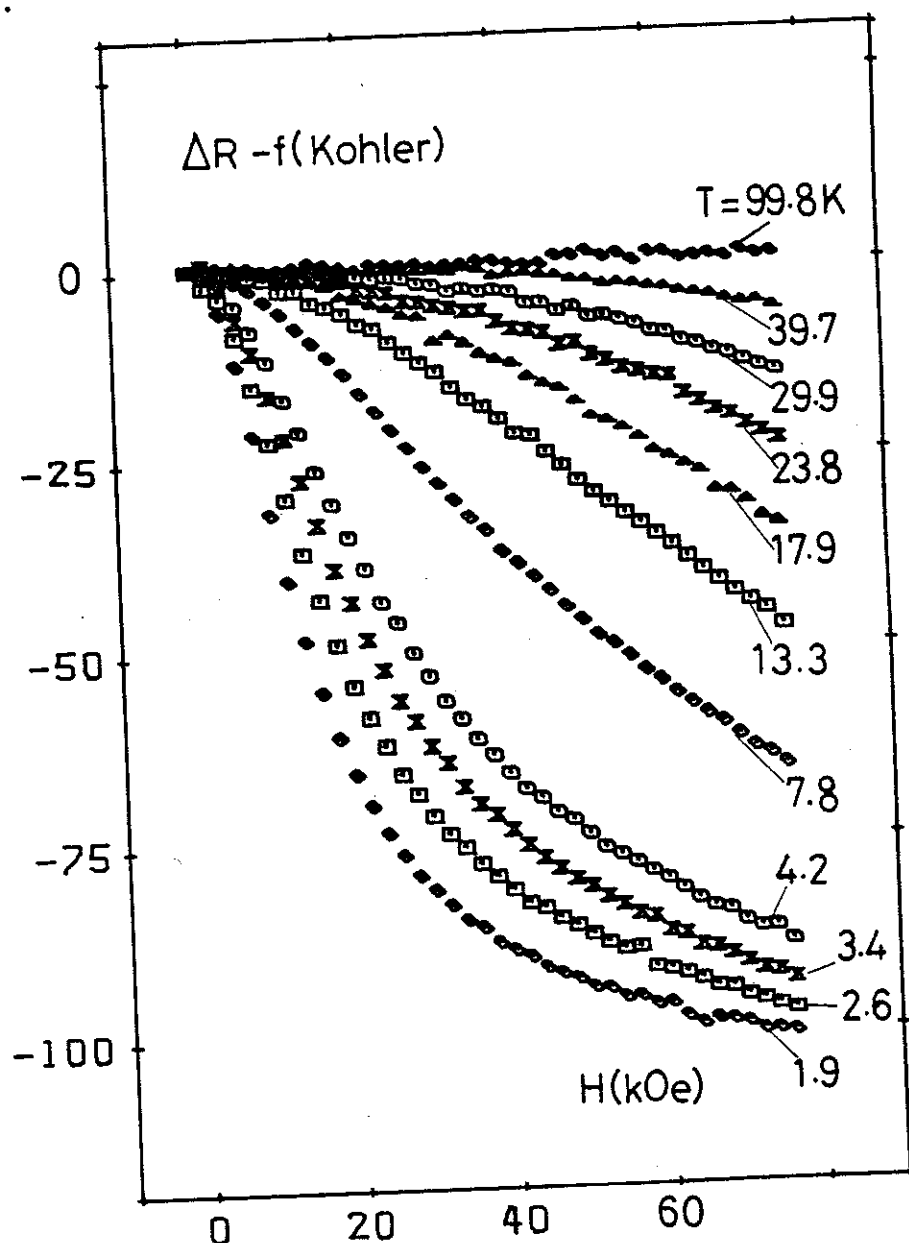


Figure 11 : Variation de $[R - R(H=0)] - 8(\Delta H)^2/R(H=0)$ en $\mu\Omega$ en fonction du champ pour onze températures comprises entre 4,2 K et 99,8 K pour le composé $Gd_{1,2}Mo_6S_8$. Pour les températures inférieures à 4,2 K nous avons pris la valeur $R(H=0)$ correspondant à celle à 4,2 K.

Sur la figure 12, nous avons tracé la contribution 2 (ΔR_2) en fonction de H/T . Ce qui nous permet d'observer une superposition raisonnable de l'ensemble des courbes.

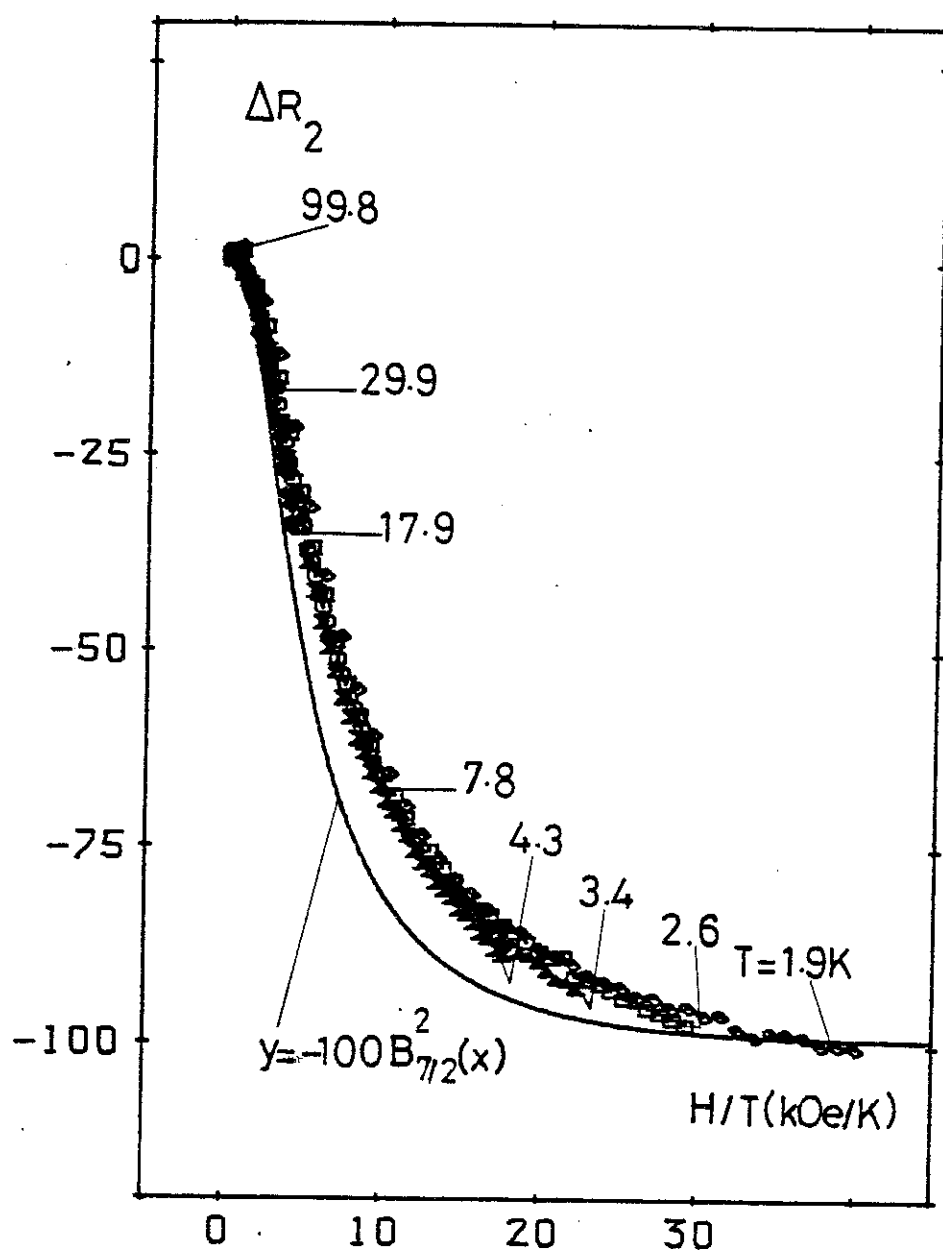


Figure 12: Variation de la contribution 2 (ΔR_2) en $\mu\Omega$ en fonction de H/T pour le composé $Gd_{1.2}Mo_6S_8$. Nous avons tracé la fonction $\Delta R_{cal} = -100B^2_{7/2}(H/T)$.

Kasuya, Friedel et De Gennes (25) ont calculé la résistivité due à la diffusion des électrons par les ions de terres rares. Ils ont montré que dans la limite paramagnétique (spins désordonnés) :

$$\rho = \frac{\hbar k_F}{4\pi z} \left(\frac{m^* \Gamma}{e \hbar^2} \right)^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

où les symboles ont leur signification habituelle et notamment :

Γ est la constante de couplage entre les électrons de conduction et les moments localisés sur l'ion,

m^* est la masse effective,

k_F est le vecteur d'ondes au niveau de Fermi, et

g_J est le facteur de Landé qui est donné par l'expression suivante :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Lorsque les moments sont alignés sous l'effet du champ appliqué ou du champ moléculaire dû aux interactions, l'expression précédente est à corriger du coefficient suivant :

$$1 - \frac{\langle \vec{S}^2 \rangle}{S(S+1)}$$

et il apparaît par conséquent dans la magnétorésistance une contribution négative, proportionnelle au carré de l'aimantation.

Dans les conditions de nos mesures, c'est-à-dire pour les températures $T \gg T_N$ ($T_N = 0,9$), donc lorsque l'effet des interactions entre les moments est faible, qu'il y a peu d'interactions, on peut espérer que l'aimantation suit une loi de Brillouin et n'est fonction que de H/T . Nous avons montré figure 12 que la contribution 2 suivait une propriété identique. Nous avons tracé sur cette figure :

$$\Delta R_{cal} = -100 B_{7/2}^2 (H/T)$$

$$\text{où } B_{(J=7/2)}(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

est la loi de Brillouin qui décrit le comportement d'un spin $S = 7/2$ (comme dans le cas du Gadolinium) sans interaction. On peut constater

que le seul paramètre que nous avons introduit pour être en accord avec la valeur à saturation est l'amplitude de ΔR_{cal} . L'accord est donc satisfaisant ce qui nous permet de justifier l'origine magnétique de ΔR_2 , d'autant plus que les déviations observées sur la figure 12 entre ΔR_{cal} et les résultats expérimentaux vont bien dans le sens de l'existence d'une interaction antiferromagnétique qui s'oppose à l'alignement des moments dans le champ. Il est cependant difficile de tirer des renseignements de la valeur de l'amplitude de cette contribution magnétique (6,5 % de la valeur de la résiduelle à 4,2 K) et de comparer éventuellement le Γ obtenu avec cette valeur avec la valeur de T_N , car notre échantillon est constitué de poudres frittées.

Néanmoins, nous avons pu analyser de façon cohérente les résultats de magnétorésistance en trois contributions comme dans un métal homogène :

- une contribution positive due aux fluctuations supraconductrices aux températures 2 à 3 fois supérieures à $T_c = 1,4$ K (25bis) ;
- une contribution de Köhler positive qui résulte de la déviation des trajectoires des électrons de conduction dans le champ, contribution qui existe dans les métaux normaux ;
- une contribution magnétique négative qui résulte de l'alignement des moments de Gadolinium dans le champ .

IV - ETUDE DES COMPOSES $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq .5$)

A. Les mesures.

1. Mesures de résistances :

Les courbes de résistivité que nous avons obtenues pour les composés $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq .5$) sont tracées sur les figures 13, 14, 15 et 16.

Sur les figures 13, 14 et 15, nous avons tracé la résistance en fonction de la température et aussi en fonction du logarithme de la température pour les valeurs de x égales à 0 ; 0,1 et 0,2.

Sur la figure 16, nous avons tracé la résistance en fonction de la température pour x égal à 0,3 ; 0,4 et 0,5.

Pour pouvoir comparer l'ensemble de ces résultats, nous avons indiqué sur la figure 17 la variation du rapport de résistance avec la valeur à la température ambiante $R(T)/R(273)$ en fonction de la température. Comme nous l'avons vu précédemment la valeur de la résistance à l'ambiante est à peu près constante, elle ne varie que d'un facteur deux entre tous les échantillons. Ce qui montre que le rapport $R(T)/R(273)$ est un paramètre significatif.

On constate comme cela a déjà été observé dans la littérature (20) que lorsque l'on remplace Sn par Eu la pente de la résistivité à l'ambiante passe progressivement d'une valeur négative à une valeur positive. On observe aussi que l'anomalie associée à la transition structurale (22) qui apparaît à peu près vers 100 K dans l' EuMo_6S_8 se déplace vers les basses températures en s'arrondissant et donne une forte remontée de la résistivité pour les températures inférieures à :

75 K pour $x = 0,1$

50 K pour $x = 0,2$

et 30 K pour $x = 0,3$.

L'amplitude de cette remontée commence à augmenter avec $x = 0,1$ puis diminue fortement quand x croît.

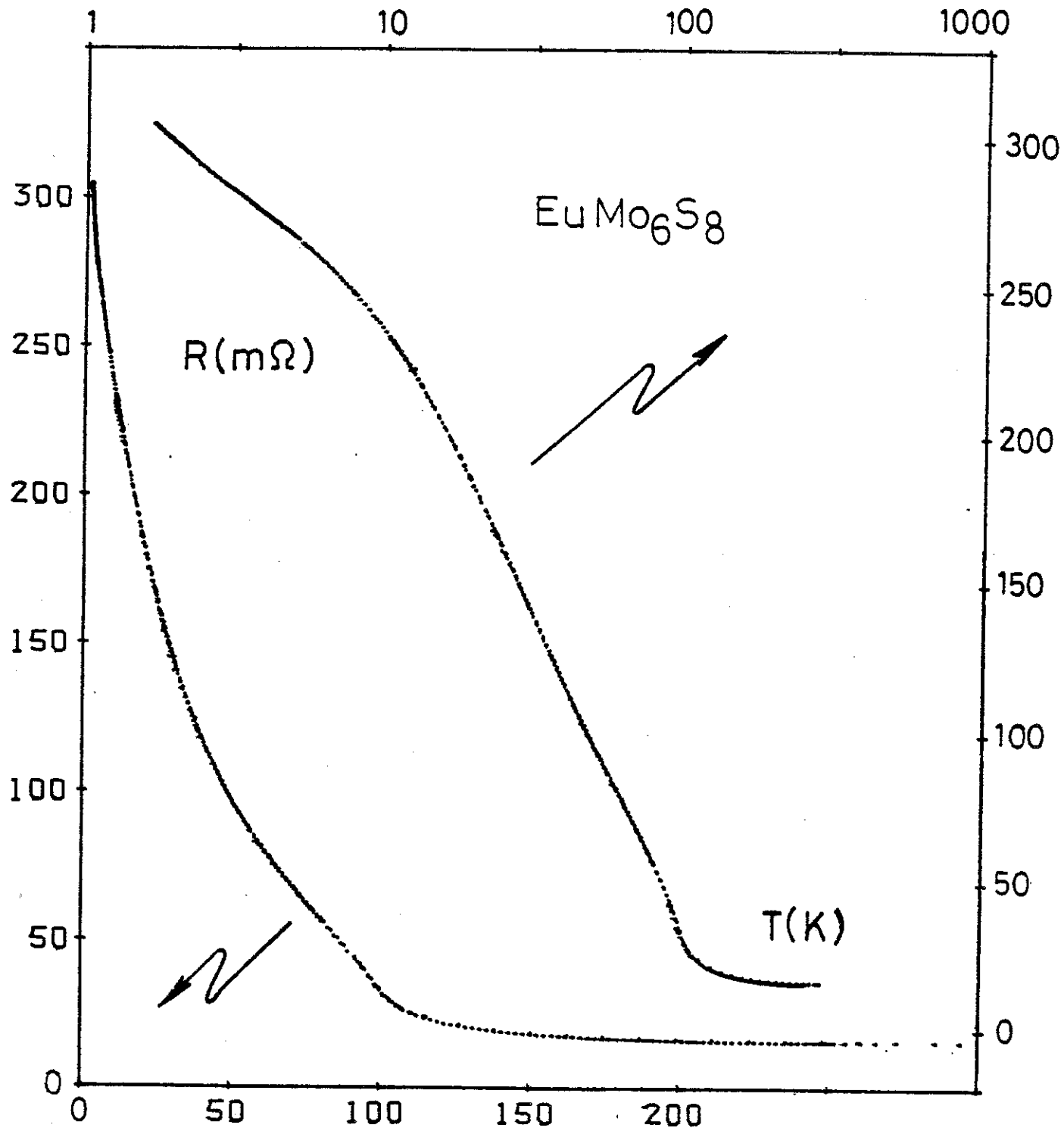


Figure 13 : Variation de la résistance du composé EuMo_6S_8 en fonction de la température T et de $\text{Log } T$.

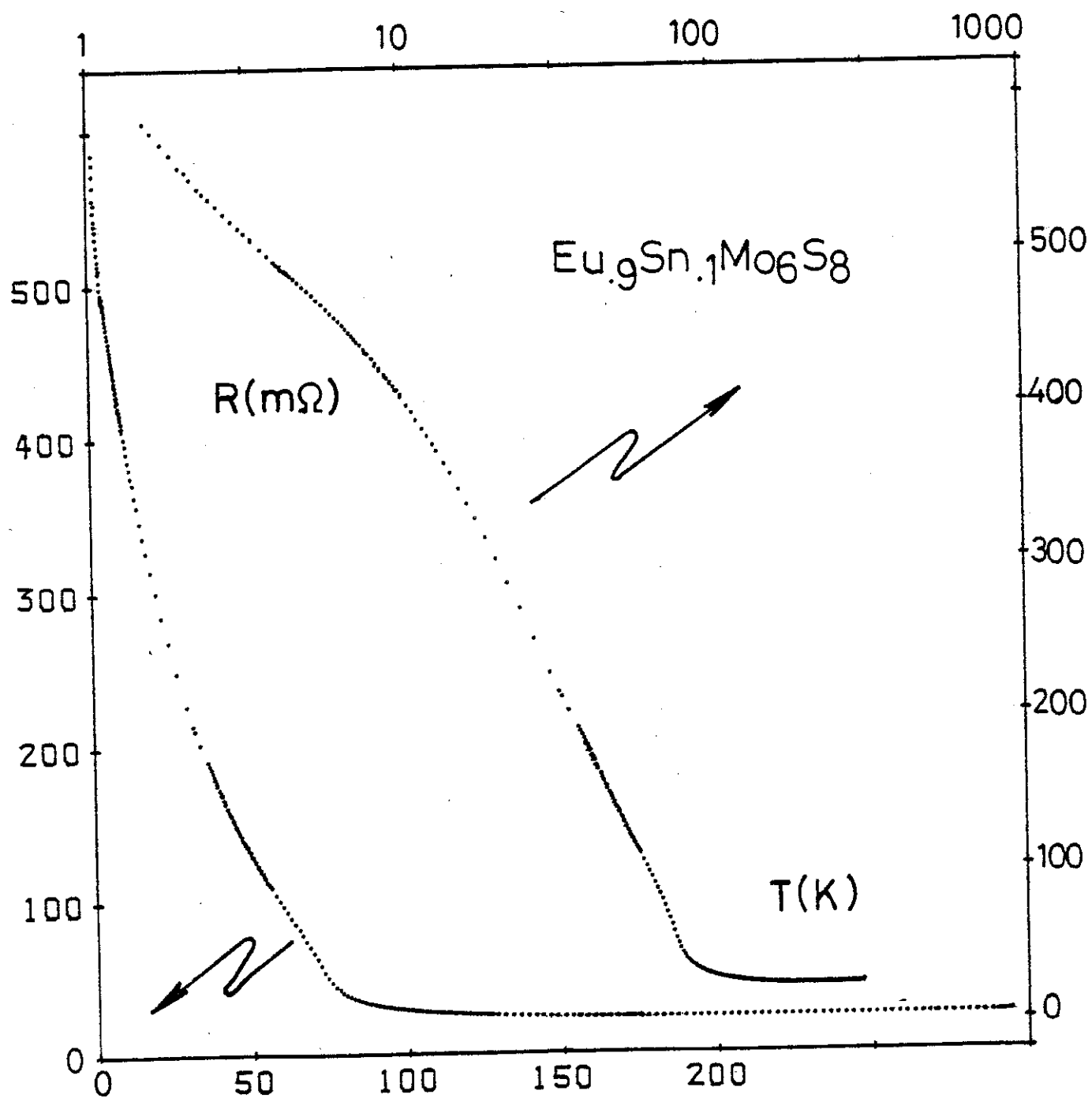


Figure 14 : Variation de la résistance du composé $\text{Eu}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ en fonction de la température T et de $\text{Log } T$.

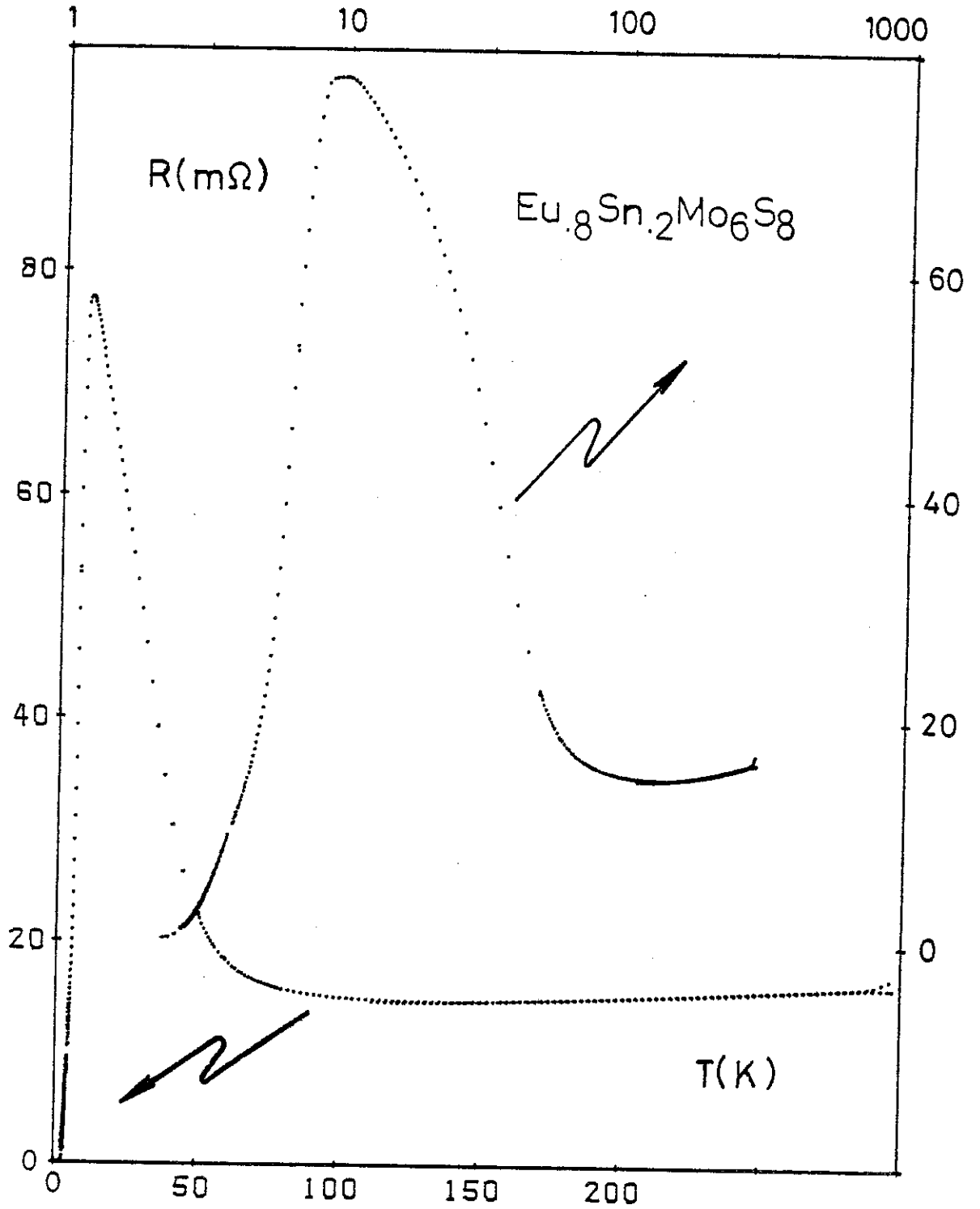


Figure 15 : Variation de la résistance du composé $\text{Eu}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ en fonction de la température T et de $\text{Log} T$.

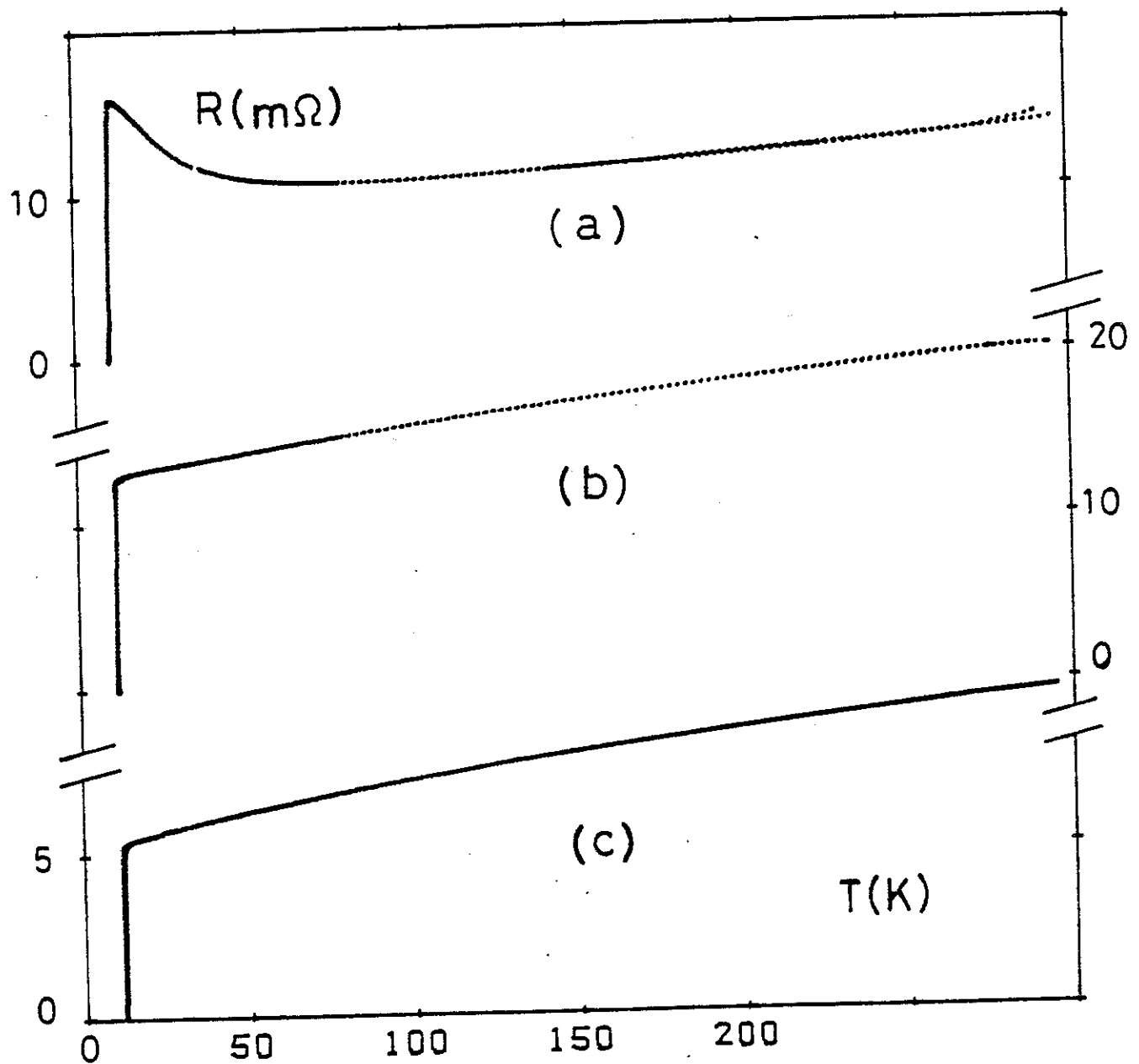


Figure 16 : Variation de la résistance des composés $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$
 pour a) $x = 0,3$
 b) $x = 0,4$
 c) $x = 0,5$
 en fonction de la température T .

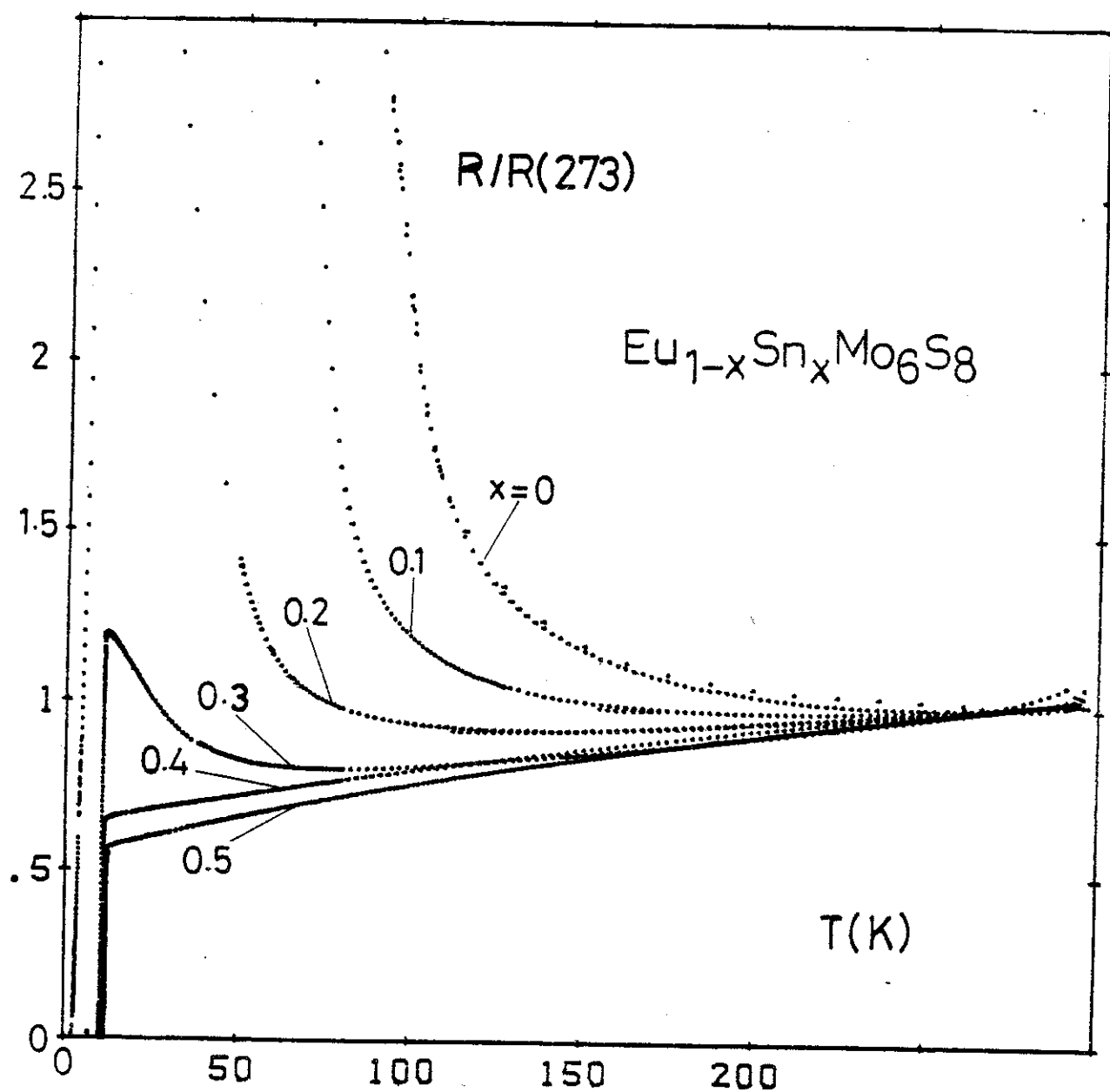


Figure 17 : Variation du rapport de résistivité $R/R(273)$ en fonction de la température pour les composés $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec $0 \leq x \leq 0,5$.

On remarque aussi que par rapport à un échantillon cristallin (22), cette anomalie se trouve très arrondie. On constate sur les figures 14, 15 et 16 que suffisamment loin de l'anomalie la résistivité varie approximativement logarithmiquement avec la température, cette variation pourrait suggérer un comportement du type Kondo pour le moment magnétique.

Aux plus faibles températures, à partir d'une concentration d'étain de 0,2 cette remontée de résistivité est interrompue par l'apparition de l'état supraconducteur (fig. 18a). On observe cependant que la variation de résistivité à T_c est identique à celle d'un supraconducteur classique, bien que la largeur de transition supraconductrice soit relativement grande : 0,3 K pour $x = 0,3$. Pour $x = 0,2$ lorsque la température diminue, il apparaît un maximum, une chute rapide de la résistivité entre 8,5 et 6,5 K puis une décroissance plus lente, la résistivité ne s'annulant que pour une température de 3,8 K.

Pour $x = 0,2$ nous avons observé pour deux mesures faites à un an d'intervalle deux résultats différents que nous avons indiqués (figure 18a). On constate sur cette figure que la température de transition est plus faible d'environ un degré pour les résultats les plus anciens.

Sur la figure 18b, nous avons tracé la température critique en fonction de la concentration en Europium (pour nos résultats et ceux de la littérature).

L'ensemble de nos résultats est en bon accord avec les résultats que l'on trouve dans la littérature. En effet, les variations de la résistance en fonction de la température et les températures critiques que nous avons observées sur les échantillons d' $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ sont très proches des valeurs que J.D. Thompson et al. (20) rapportent pour le système $\text{Eu}_y\text{Sn}_{1.2(1-y)}\text{Mo}_6\text{S}_8$ comme on peut le constater sur la figure 18b.

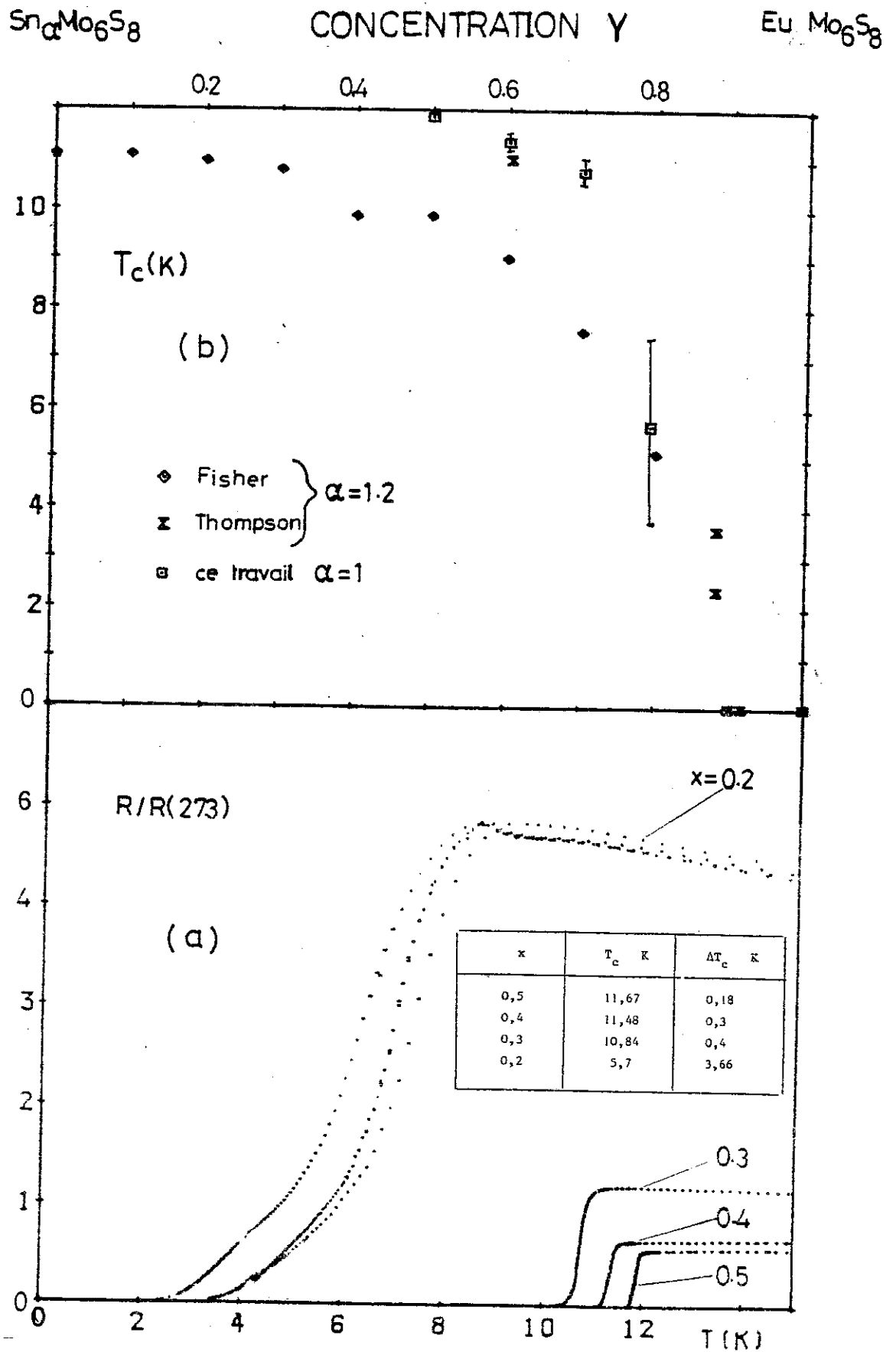


Figure 18 : Variations :

- a) du rapport de résistivité en fonction de la température pour nos mesures ;
 et b) de la température critique T_c en fonction de la concentration γ en europium dans les Composés $\text{Eu}_\gamma \text{Sn}_{\alpha(1-\gamma)} \text{Mo}_6\text{S}_8$ pour nos mesures et celles de la littérature (20,3).

2) Mesures de magnétorésistance :

Nous avons mesuré la magnétorésistance pour des champs allant jusqu'à 7,6 T pour un ensemble de quatre échantillons :

- pour $1'\text{EuMo}_6\text{S}_8$ à 17 températures différentes :
 $T = 1,8 ; 2 ; 2,6 ; 3,36 ; 4,2 ; 4,3 ; 7,8 ; 13,3 ; 17,9 ; 23,8 ; 29,9 ; 39,7 ; 49,8 ; 59,9 ; 79,9 ; 99,7$ et 111,4 K.
- pour $1'\text{Eu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 16 températures différentes :
 $T = 1,75 ; 2,45 ; 3,4 ; 4,2 ; 4,3 ; 6,2 ; 7,8 ; 13,3 ; 17,9 ; 23,8 ; 29,9 ; 39,5 ; 49,7 ; 59,8 ; 79,8$ et 100 K.
- pour $1'\text{Eu}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 21 températures différentes :
 $T = 1,9 ; 2,33 ; 2,57 ; 3,4 ; 3,74 ; 4,3 ; 4,9 ; 5,8 ; 6,8 ; 7,7 ; 8,7 ; 9,6 ; 13,3 ; 18 ; 23,8 ; 29,9 ; 39,5 ; 49,7 ; 59,9, 79,9$ et 99,6 K.
- et enfin pour $1'\text{Eu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 2 températures différentes :
 $T = 18$ et 59,9 K
 ainsi que pour ce dernier échantillon les transitions supraconductrices pour 8 températures différentes :
 $T = 10,53 ; 10,77 ; 10,91 ; 11,23 ; 11,30 ; 11,66 ; 11,74$ et 11,89.

a) EuMo_6S_8 :

Nous avons tracé sur la figure 19a la variation de la résistance à température constante en fonction du champ appliqué pour l'ensemble de nos mesures sur cet échantillon. Sur les figures 19b et 19c, nous avons indiqué avec des échelles de résistances différentes et dilatées par rapport à celle de la figure 19a, les valeurs de la différence entre la résistance et sa valeur à champ nul, $\Delta R = R - R(H=0)$ en fonction du champ H : sur la figure 19b, nous avons indiqué les valeurs correspondant à 8 températures comprises entre 4,2 K et 111,4 K tandis que sur la figure 19c ceci a été effectué pour 7 températures comprises entre 23,5 K et 111,4 K.

L'ensemble de ces figures permet de suivre l'évolution de la magnétorésistance et suggère que la magnétorésistance est composée de deux contributions .

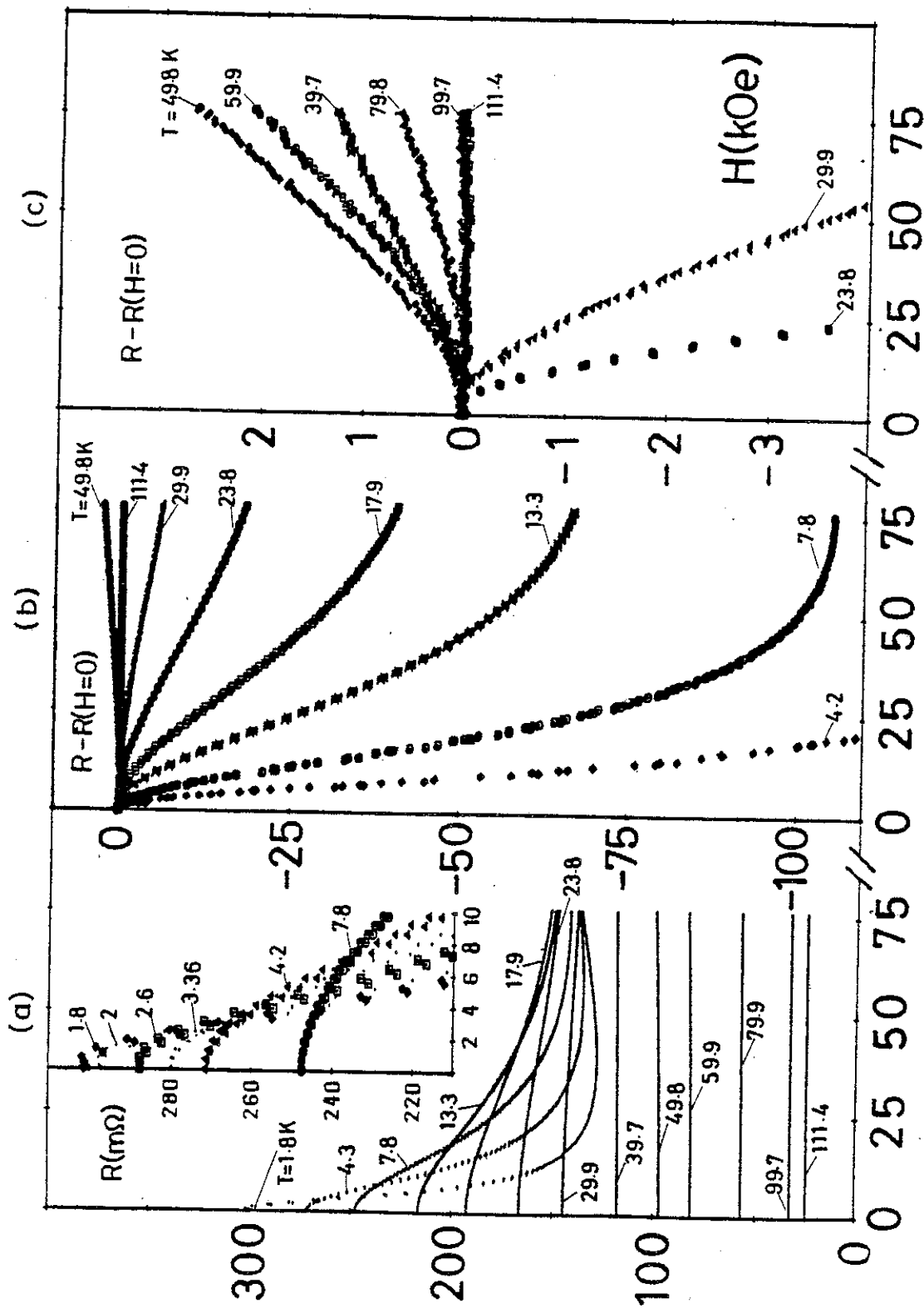


Figure 19 : Mesures de magnétorésistance sur le composé EuMo_8S_8 .

- a) Résistance en fonction du champ en kOe pour 19 températures comprises entre 1,8 K et 111,4 K ;
- variations de la résistance en $\text{m}\Omega$ en fonction du champ en kOe pour 8 températures comprises entre 4,2 K et 111,4 K et
- b) entre 23,8 K et 111,4 K pour deux échelles de résistance différentes.

* Pour les températures inférieures à 35 K, comme on peut le voir sur la figure 19b, la contribution prédominante à la magnétorésistance est fortement négative. Cette contribution varie initialement en H^2 , puis on observe une inflexion pour un champ d'autant plus faible que la température est plus basse et une tendance à la saturation à fort champ pour les plus basses températures. Cette variation suggère que cette contribution a une origine magnétique ($\rho \sim M^2$). L'amplitude de cette contribution semble décroître lorsque T augmente.

* Pour les températures supérieures à 35 K, on constate ensuite sur la figure 19c que la contribution à la magnétorésistance dominante est positive, la contribution négative précédente étant devenue négligeable puisqu'elle décroît quand la température augmente. Mais l'on constate aussi que pour les températures inférieures et pour les fortes valeurs de H/T sur les figures 19a et 19b qu'il existe encore une contribution positive qui elle aussi diminue quand la température augmente.

b) $\text{Eu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$:

Nous avons tracé sur la figure 20a la variation de la résistance à température constante en fonction du champ appliqué pour l'ensemble de nos mesures sur cet échantillon. Sur les figures 20b et 20c, nous avons indiqué avec des échelles différentes et dilatées par rapport à celle de la figure 20a, les valeurs de la différence entre la résistance et sa valeur à champ nul.

$\Delta R = R - R(H = 0)$ en fonction du champ H : sur la figure 20b, nous avons indiqué les valeurs correspondantes à 9 températures comprises entre 4,2 K et 49,7 K tandis que sur la figure 20c, ceci a été effectué pour 8 températures comprises entre 17,9 K et 100 K.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que la magnétorésistance est composée de trois contributions comme pour le $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$.

* Une contribution positive à faible champ pour les températures inférieures à 4,2 K et due aux fluctuations supraconductrices. On peut constater cet effet dans l'encart de la figure 20a où nous avons tracé les variations de la résistance aux faibles champs et pour

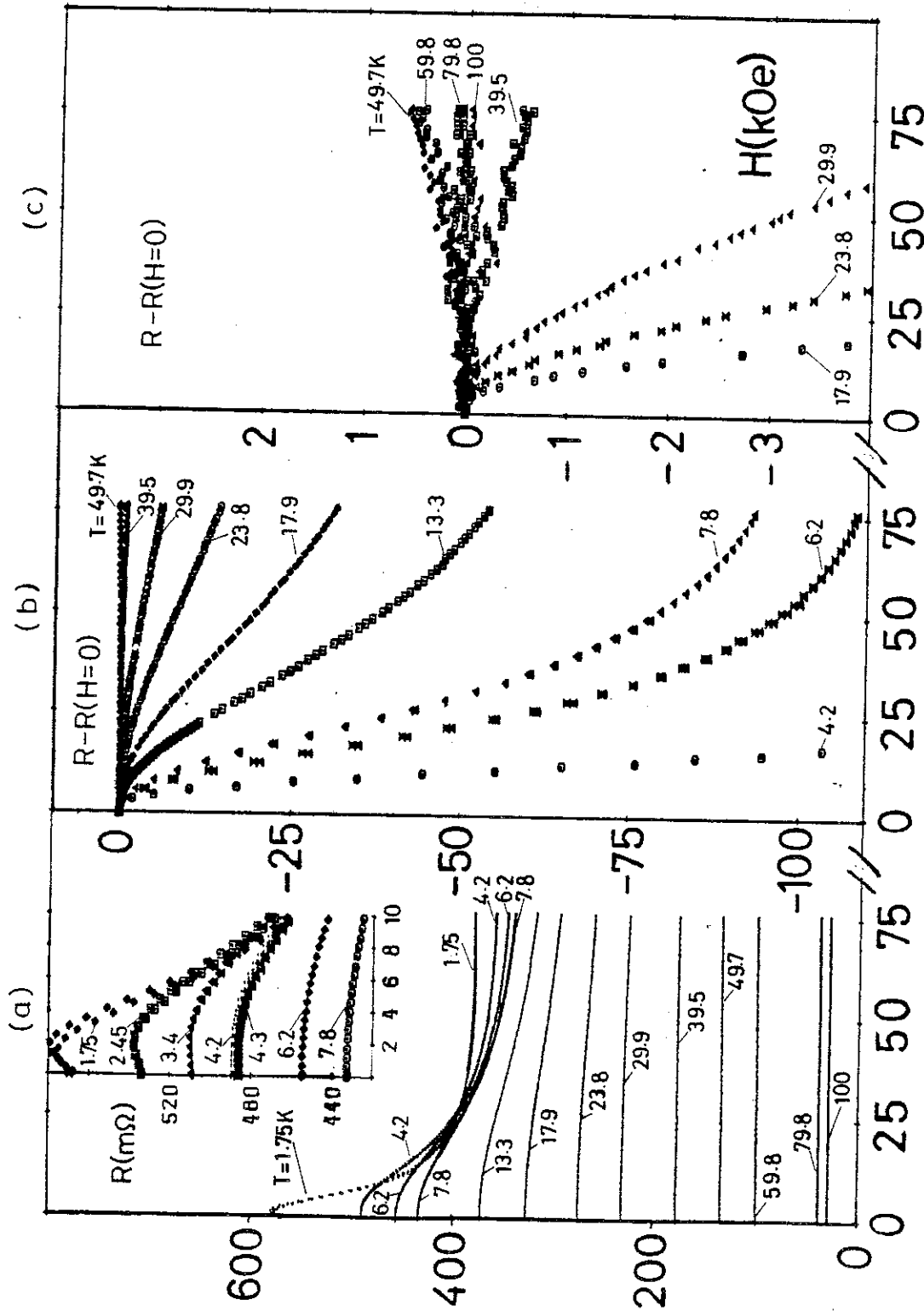


Figure 20 : Mesures de magnétorésistance sur le composé $\text{Eu}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MoS}_8$
 a) résistance en fonction du champ en kOe pour 16 températures comprises entre 1,75 K et 100 K ;
 - variations de la résistance en $\text{m}\Omega$ en fonction du champ en kOe pour
 b) 9 températures comprises entre 4,2 K et 49,7 K ;
 c) 8 températures comprises entre 17,9 K et 100 K pour deux échelles de résistance différentes.

des températures comprises entre 1,75 K et 7,8 K.

* Pour les températures inférieures à 40 K, comme on peut le voir sur les figures 20b et 20c, la contribution prédominante à la magnéto-résistance est fortement négative. Cette contribution qui varie en H^2 à champ faible, s'infléchit et se sature quand le champ augmente pour des champs de plus en plus faibles lorsque la température diminue.

* Pour les températures supérieures à 40 K, on constate ensuite sur la figure 20c que la contribution à la magnéto-résistance dominante est positive et qu'elle décroît quand la température augmente.

c) $\text{Eu}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$:

Nous avons tracé sur la figure 21a la variation de la résistance à température constante en fonction du champ appliqué pour l'ensemble de nos mesures sur cet échantillon. Sur la figure 21c, nous avons indiqué avec une échelle différente et dilatée par rapport à celle de la figure 21a, les valeurs de la différence entre la résistance et sa valeur à champ nul $\Delta R = R - R(H = 0)$ en fonction du champ pour les valeurs correspondantes à 8 températures comprises entre 9 et 100 K.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que la magnéto-résistance est composé de deux contributions.

* Une contribution positive jusqu'à 8 K qui est due aux fluctuations supraconductrices. Cette contribution s'infléchit pour des champs de plus en plus faibles lorsque la température augmente et disparaît à 9 K.

* Vers 9 K, lorsque le champ a saturé la première contribution, apparaît une contribution négative. Cette contribution varie initialement en H^2 et diminue en fonction de la température jusqu'à disparaître à 40 K.

Pour les températures supérieures à 40 K, la précision de nos mesures ne nous permet pas de détecter une variation positive de la magnéto-résistance comme c'était le cas dans les échantillons précédents.

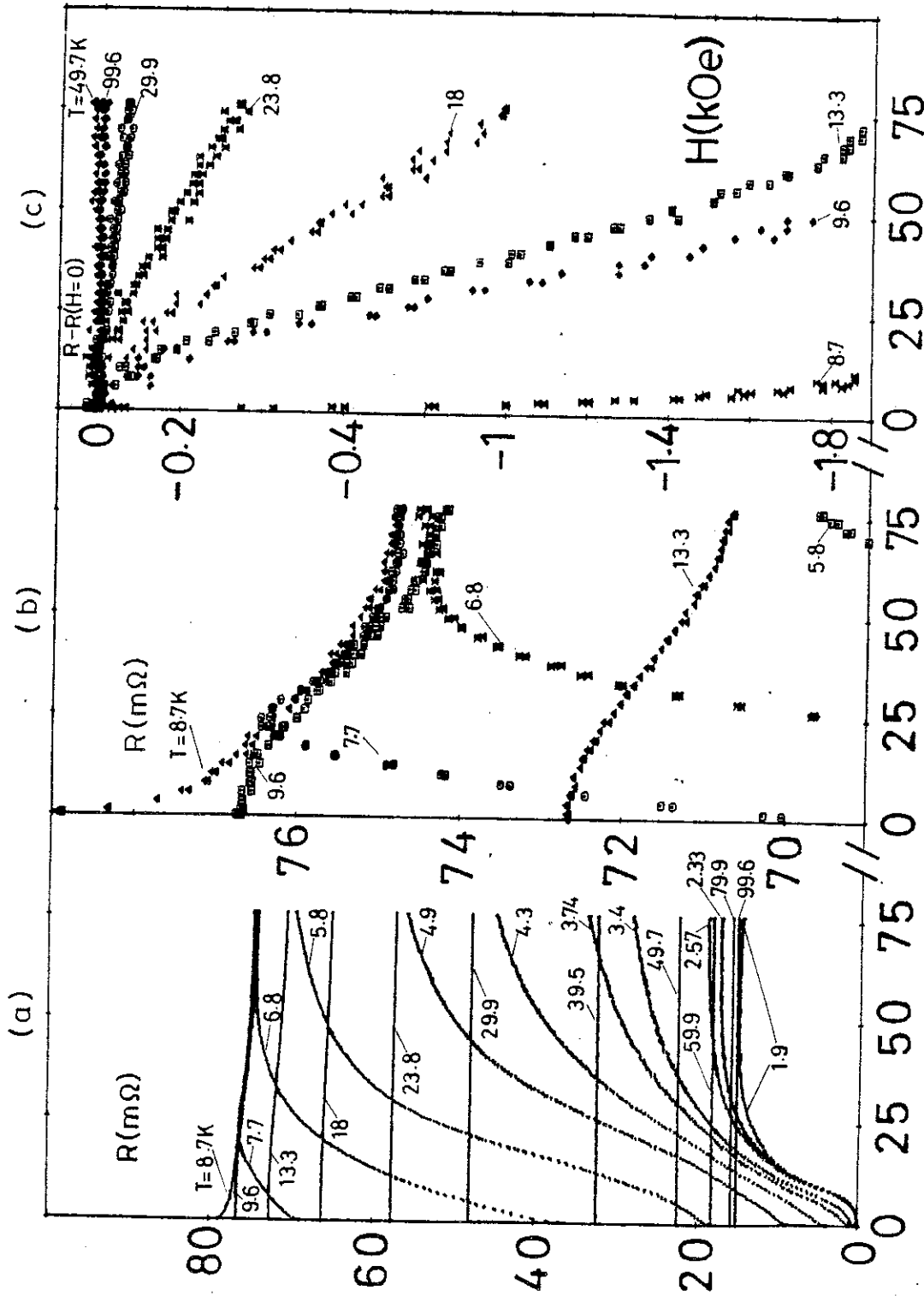


Figure 21 : Mesures de magnétorésistance sur le composé $\text{Eu}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Résistance en mΩ en fonction du champ en kOe
 a) pour 21 températures comprises entre 1,9 K et 99,6 K et
 b) pour 6 températures comprises entre 5,8 K et 99,6 K ;
 c) variation de la résistance en mΩ en fonction du champ pour 8 températures comprises entre 8,7 K et 99,6 K.

d) $\text{Eu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$:

Nous avons tracé sur la figure 22a la variation de la résistance à température constante en fonction du champ appliqué pour l'ensemble de nos mesures sur cet échantillon. Nous avons tracé 22b la courbe de champ critique en fonction de la température.

Cet ensemble de résultats ne fait apparaître qu'une seule contribution due à la supraconductivité. Nous ne détectons aucune contribution à la magnéto-résistance au-dessus de la transition supraconductrice pour des températures allant jusqu'à 60 K.

Nous trouvons une température critique supérieure de presque 1,8 K avec le $\text{Eu}_{0,5}\text{Sn}_{1,2(0.5)}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (7) mais les courbes de champ critique sont assez similaires. Cet écart en température de T_c est certainement dû à la différence de composition entre les deux échantillons.

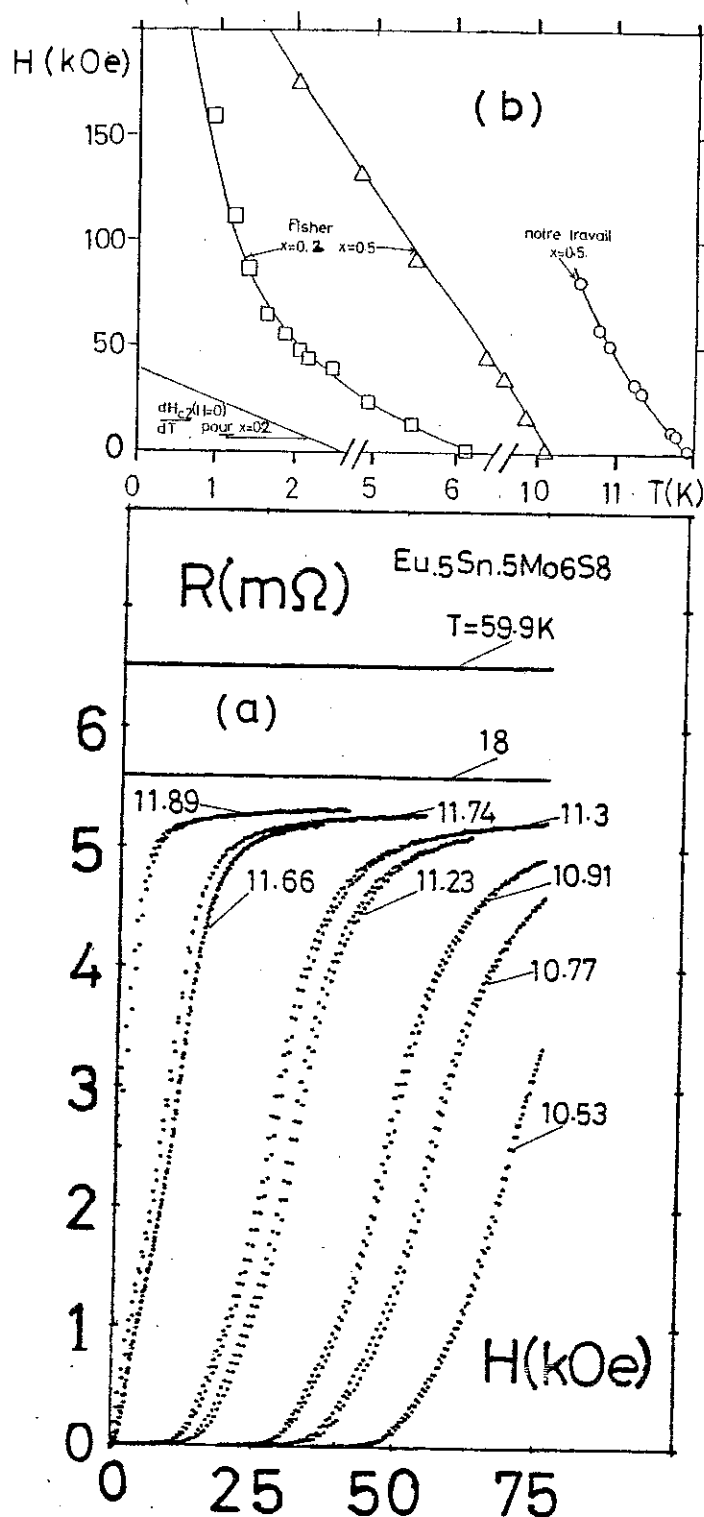


Figure 22 : a) Courbes de magnétorésistance pour deux températures 18 et 59,9 K et champ critique pour 8 températures comprises entre 10,53 K et 11,89 K pour le composé $Eu_{0.5}Sn_{0.5}Mo_6S_8$. -La légère irréproductibilité que l'on constate sur certaines courbes est uniquement due à une très faible dérive en température.

b) Variation du champ critique H_{c2} en fonction de la température pour les composés $Eu_{1-x}Sn_xMo_6S_8$ de concentration $x = 0,2$; $x = 0,5$ pour les mesures de Fisher (7). Nous avons aussi indiqué nos mesures sur le composé de concentration $x = 0,5$ et uniquement le $\frac{dH_{c2}(H=0)}{dT}$ pour $x=0,7$.

B. Discussion des résultats

Comme nous venons de le voir dans la présentation des résultats, la magnéto-résistance de ces composés semble être constituée de trois contributions :

- une contribution due à la supraconductivité,
- une contribution magnétique,
- et enfin une contribution positive.

1. Contribution positive :

Dans l' EuMo_6S_8 et l' $\text{Eu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ aux plus hautes températures ($T > 35$ K pour $x = 0$ et $T > 40$ K pour $x = 0,1$), on observe une magnéto-résistance positive. Pour les autres échantillons, nous n'avons pu observer cette contribution dans la limite de précision de nos mesures.

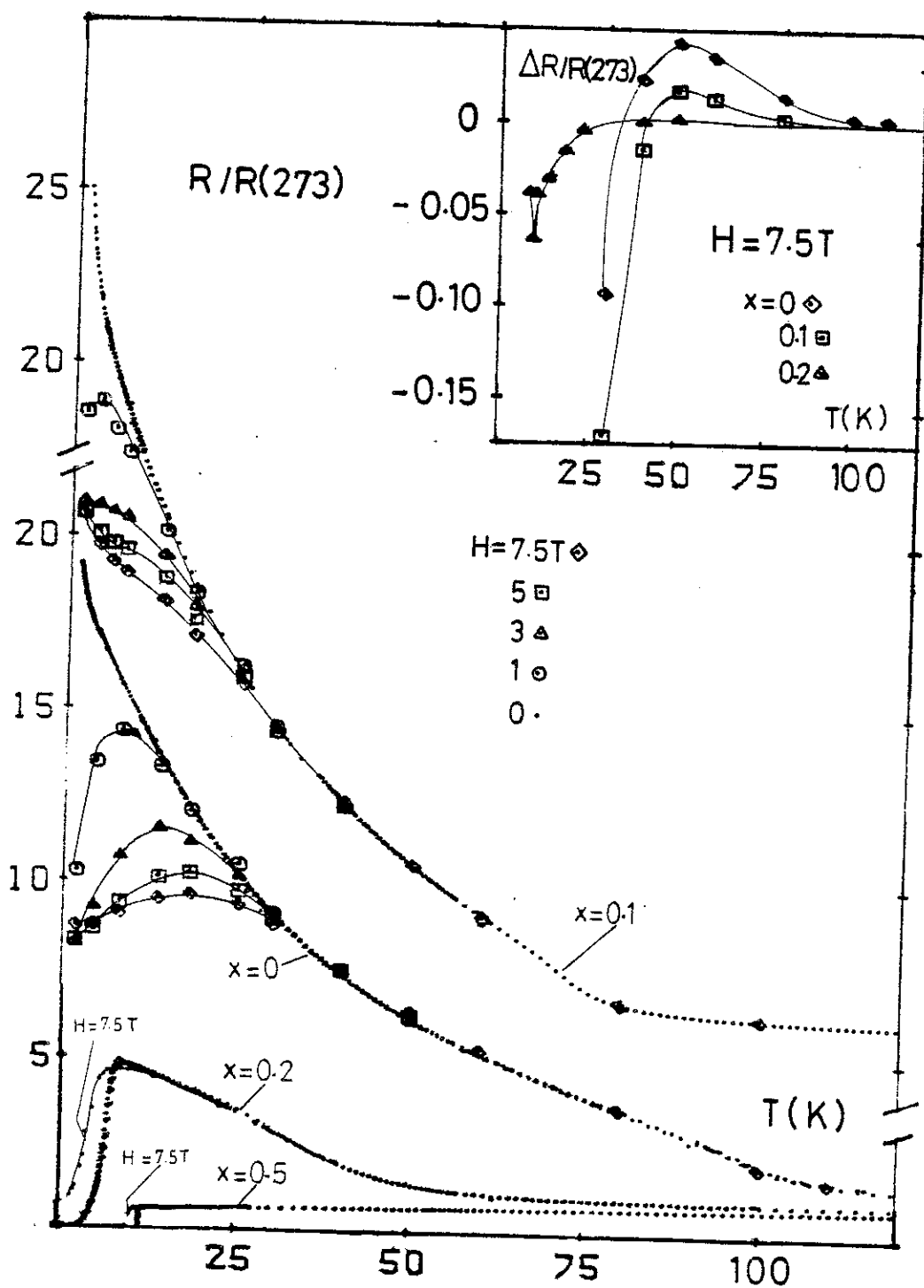
Dans l'encart de la figure 23, nous avons tracé la magnéto-résistance relative $(R(7,6 \text{ T}) - R(H = 0)) / R(T = 273)$ en fonction de la température pour ces hautes températures, ce qui nous permet de voir l'évolution avec la température de cette contribution positive.

Dans le cas du composé $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ nous avons interprété cette contribution comme étant une contribution de Kohler. Seulement la résistivité de cet échantillon était très faible à basse température. Puisque la résistance vaut environ $1,5 \text{ m}\Omega$ à 2 K ce qui correspond en utilisant la formule $\frac{\Delta R}{R} = 8 x \left(\frac{H}{R}\right)^2$ à une contribution de Kohler de $30 \text{ }\mu\Omega$ à 2 K. Dans le cas du composé EuMo_6S_8 la valeur de la résistance est beaucoup plus importante, environ $300 \text{ m}\Omega$ à 2 K donc 200 fois plus grande que celle de $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à la même température, ce qui aurait donné une contribution très faible qui n'aurait pas été détectable alors.

D'autre part, on voit que cette contribution positive, pour $x = .1$ et $x = 0$, varie beaucoup entre 50 et 100 K alors que la résistivité elle varie peu. Cette contribution n'est donc pas de Kohler .

Figure 23 : Variation du rapport de résistivité en fonction de la température pour différents champs pour les composés $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec $x = 0 ; 0,1 ; 0,2$ et $0,5$.

Dans l'encart nous avons tracé la magnétorésistance relative $\frac{R(H = 7,6 \text{ T}) - R(H = 0)}{R(T = 273)}$ en fonction de la température pour les concentrations $x = 0 ; 0,1$ et $0,2$.



Par contre, cette contribution positive pourrait très bien s'expliquer si l'on admet qu'au-dessous de la transition structurale l'échantillon est dans un état semi-conducteur. En effet dans les semiconducteurs, on peut trouver une magnétorésistance importante, positive ou négative suivant la nature des porteurs, mais beaucoup plus importante que ce que nous observons.

Par ailleurs, cet effet étant petit, il ne faut pas oublier que les échantillons sont faits de poudres frittées et cette magnétorésistance positive peut être due à cette nature mal contrôlée du matériau (réseau de jonctions semiconductrices). Le passage du courant d'un grain à l'autre, ou par la surface du grain peut être affecté par le champ d'une façon que l'on ne connaît pas.

2. Contribution négative :

La variation de cette contribution avec la température et avec le champ identique à celle observée dans le cas du $Gd_{1,2}Mo_6S_8$ suggère une origine magnétique. Il faut remarquer que dans ce composé $EuMo_6S_8$, la plupart des Eu (78 %) sont dans l'état divalent. Le moment magnétique est dû uniquement au spin ($S = \frac{7}{2}$), l'interprétation est facilitée par l'absence du moment orbital ($L = 0$) qui pourrait faire varier différemment la magnétorésistance. Ce qui est le cas, par exemple, dans les terres rares diluées dans les matrices nobles (26).

Cependant l'interprétation ultime de ce terme magnétique n'est pas tout à fait claire. On peut suggérer une explication en termes d'effet Kondo. On peut remarquer dans le cas de l' $EuMo_6S_8$ sur la figure (19a) qu'aux forts champs lorsque le terme magnétique est saturé, la résistivité reste à peu près constante avec une valeur 3 à 4 fois plus grande que celle de la valeur à l'ambiante.

On pourrait donc en conclure qu'au-dessous de la transition structurale le composé reste métallique avec simplement 3 à 4 fois moins d'électrons de conduction ce qui n'est pas incompatible avec la structure de bandes dans laquelle il existe des bandes étroites.

Lorsque la concentration en Eu varie de seulement 20 % (quand x passe de 0 à 0,2), on obtient une anomalie Kondo d'autant plus forte qu'il y a peu d'électrons de conduction. Ce résultat expérimental est bien connu pour les impuretés 3d dans les matrices nobles (27).

Cependant on ne peut pas écarter une interprétation en termes de semiconducteurs, semimagnétiques (28). L'exemple-type d'un tel système étant $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans lequel les moments localisés de manganèse lorsqu'ils sont alignés par un champ magnétique induisent, par échange, un effet Zeeman sur les bandes de valence et de conduction, entraîne ainsi une modification de gap avec le champ magnétique et par suite une forte magnétorésistance négative dans le composé. On pourrait aussi supposer qu'il existe un gap partiel au niveau de la surface de Fermi avec apparition d'une onde de densité de charge comme dans NbSe_3 (28 bis). Ces dernières explications auraient l'avantage d'expliquer la remontée de résistivité dans $\text{Eu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ qui persiste à basse température même quand la contribution magnétique a été saturée.

Remarquons que cette remontée peut aussi s'expliquer par une distribution des températures de transition structurale due aux contraintes locales inhomogènes dans l'échantillon, qui comme on a pu le voir plus haut modifie cette remontée.

3. Contribution positive de supraconductivité :

Contrairement au composé $\text{Gd}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ où nous avons observé une contribution supraconductrice, dans le cas de EuMo_6S_8 cette contribution n'apparaît pas au-dessus de 1,5 K.

Par contre, cette contribution existe dans $\text{Eu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ comme cela a déjà été observé précédemment (17). Dans cet échantillon, il apparaît un pic dans la magnétorésistance à faible champ qui peut être dû à des fluctuations supraconductrices dans l'échantillon. Cette contribution diminue quand la température augmente, mais est encore présente à 4 K et donne une résistivité très plate à faible champ. On peut douter que l'échantillon devienne supraconducteur et l'on peut même se demander si ce n'est pas en fait un effet dû à des inhomogénéités.

Ces inhomogénéités ont été mises incontestablement en évidence dans l' $\text{Eu}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ comme nous l'avons indiqué précédemment.

Lorsque l'on compare sur la figure 22b pour le composé $\text{Eu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, les résultats que nous avons obtenus et ceux de Fisher (7), on constate un accord raisonnable. Nous retrouvons bien la même pente $\frac{dH_{c2}(H=0)}{dT}$ que Fisher bien que la température de transition ne soit pas la même, ce qui peut s'expliquer par les écarts de compositions. Dans le cas de l'échantillon d' $\text{Eu}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$, comme on peut le voir sur la figure 24 où nous avons tracé la résistance en fonction de la température et du champ, il est très difficile de déterminer la température critique. Mais l'on constate que si l'on définit $\frac{dH_{c2}}{dT}$ comme le déplacement en température des courbes avec le champ, on retrouve la valeur de la pente initiale trouvée par Fisher (figure 22b).

Le renforcement du champ critique dans le composé $\text{Eu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ peut s'interpréter comme Jaccarino et Peter l'ont fait dans $\text{PbEu}(\text{MoS})$ et $\text{LaEu}(\text{MoS})$ (29). En supposant que l'alignement des moments d'Eu par le champ induit une polarisation négative au niveau des sites de Molybdène, polarisation à l'origine d'un champ d'échange effectif, s'opposant au champ appliqué. Cette polarisation négative due à l'Europium a été observée par Mössbauer (30) et est compatible avec les signes négatifs de l'échange qui est aussi responsable de l'effet Kondo.

L'effet dans la supraconductivité de l'alignement des moments par le champ apparaît également aux très basses températures dans la magnétorésistance de l'échantillon d' $\text{Eu}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$:

On observe sur la figure 21a que la magnétorésistance entre 1,9 K et 2,6 K est pratiquement indépendante du champ et se sature, lorsque les moments sont alignés avec un champ de 3T. Il faut enfin noter (est-ce une coïncidence ?) qu'à ce champ la résistivité est revenue à la valeur à la température ambiante et que la résistivité à champ nul varie très peu entre 60 K et 300 K.

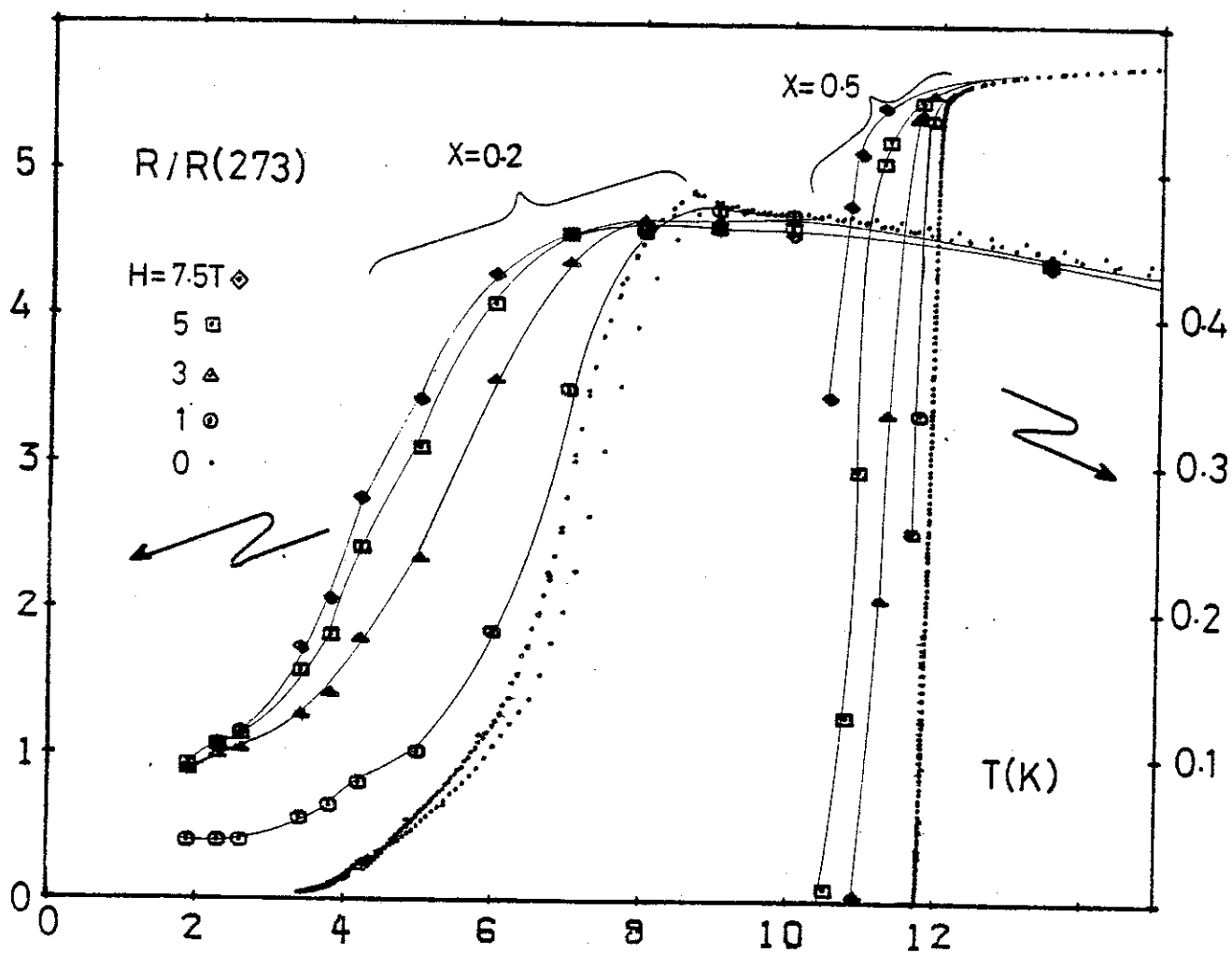


Figure 24 : Rapport de résistivité en fonction de la température pour différents composés $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec $x = 0.2$ et 0.5 . Nous avons utilisé deux échelles de résistance différentes pour chacun des échantillons.

Nous devons remarquer que la courbure vers le haut du champ critique peut encore s'expliquer en la reliant à la forte augmentation de la résistivité dans l'état normal. Puisque pour un supraconducteur sale de type II, le champ H_{c2} peut être exprimé en fonction de la résistivité à l'état normal ρ_n (31).

$$H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_0 l} = 3,11 \times 10^3 \gamma \rho_n T_c \quad \text{pour } \kappa \gg 1 \quad \text{ref (32)}$$

où γ est le coefficient du terme en T de la chaleur spécifique électronique,

κ étant le coefficient de Ginzburg-Landau (les différents termes étant en unité S.I.)

On voit que lorsque la résistivité dans l'état normal augmente, par exemple avec la température, le terme H_{c2} croît aussi.

Cet effet est d'ailleurs très souvent observé dans les supraconducteurs de faibles dimensions, comme on peut le voir dans le chapitre IV et a aussi été observé récemment dans le système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (33), qui selon la valeur de x est métallique ou semiconducteur, et est supraconducteur près de cette transition tout en montrant une forte variation de la résistivité dans l'état normal.

C. Conclusion

Depuis que nous avons entrepris ce travail sur les propriétés magnétiques et supraconductrices des phases de Chevrel, un certain nombre de travaux ont été publiés dans la littérature. A défaut de répondre à la grande question posée sur ce système : pourquoi le composé EuMo_6S_8 est-il ou n'est-il pas supraconducteur ? Certains problèmes semblent avoir trouvé une solution bien établie, d'autres restent encore ouverts. Ce sont ces points que nous allons essayer de préciser.

Une explication du comportement anormal de l' EuMo_6S_8 peut se faire sans faire intervenir le caractère magnétique de la terre rare. Il est en effet bien établi que les deux systèmes EuMo_6S_8 et BaMo_6S_8 dans lesquels les ions métalliques Eu et Ba sont dans leur état divalent (34) subissent une transformation structurale (22). On peut remarquer qu'il existe une corrélation très étroite pour les sulfures de molybdène dans lesquels le cation est dans un état divalent, entre les paramètres du réseaux et la supraconductivité. On peut classer ceux-ci en trois groupes (Fisher, table A1):

- Mg, Zn et Cd pour lesquels les paramètres de la maille hexagonale sont voisins de $a \approx 9,5 \text{ \AA}$ et $c \approx 10,5 \text{ \AA}$ tandis que la température de transition T_c est de l'ordre 3,5 K.
- Ca, Sr, Ba et Eu pour lesquels $a \approx 9,2 \text{ \AA}$, $c \approx 11,5 \text{ \AA}$ et qui n'ont pas été observés supraconducteur.
- et enfin, Sn et Pb avec des paramètres voisins des précédents mais avec un T_c d'environ 14 K.

Il faut cependant noter que dans le cas du troisième groupe les cations proviennent de la colonne IV du tableau périodique des éléments et amènent donc 4 électrons de valence alors que dans les autres groupes ils sont issus des colonnes II et n'amènent donc que deux électrons seulement.

Les résultats s'expliquent phénoménologiquement en considérant deux arrangements cristallins (un pour les groupes I et un autre pour les groupes II et III) pour ces composés, caractérisés aussi par un angle rhomboédrique $\alpha_r < 90^\circ$ pour la première structure et un angle $\alpha_r > 90^\circ$ pour la seconde. L'application de la règle de Matthias entre les composés du groupe II et III caractérisés par des valeurs différentes de c/a permet de comprendre simplement pourquoi ils ont un comportement supraconducteur différent. Il est ainsi bien établi que la diminution du volume offert à Eu^{2+} (par exemple, en appliquant une pression hydrostatique) tend à faire passer celui-ci dans l'état Eu^{3+} et à délocaliser l'électron $4f$ correspondant. Les mesures de compressibilité permettent d'estimer à 26,7 kbar la pression nécessaire à cet effet (35).

On observe bien une transition de l'Eu sous pression de 7 à 14 kbar (à $T_c = 10$ K), cependant cela reste discuté expérimentalement: car dans le cas d'une transition de l'Eu vers un état trivalent le composé EuMo_6S_8 devrait avoir un T_c de 2 K comme la figure (2) le laisse plutôt supposer. Cette expérience a été expliquée par l'existence dans les échantillons de grains de Molybdène supraconducteurs qui tendent à percoler sous pression. Le magnétisme de l'Eu peut aussi être à l'origine des résultats observés qui ont, il faut le remarquer, beaucoup d'analogies avec ce que l'on observe dans les composés de valence intermédiaire comme SmS qui présente une transition isolant-métal avec la température et avec la pression et où la valence de la terre rare joue un rôle important (36).

D'autres questions ne sont pas encore résolues : à la vue de nos résultats expérimentaux, la polarisation négative des sites de Mo induite par l'Eu ne semble absolument pas certaine, de même que la présence ou non d'un état semiconducteur aux basses températures en dessous de la transition structurale.

Il semble donc nécessaire, surtout pour les mesures de transport, de travailler sur des échantillons polycristallins, à défaut de monocristaux, ceux-ci devant être aussi bien contrôlés du point de vue de la composition chimique.

ENSEMBLE DES REFERENCES DU CHAPITRE III

1. R. CHEVREL, M. SERGENT, et J. PRIGENT, J. Sol. State Chem. 3, 515 (1971).
2. B.T. MATTHIAS, M. MAREZIO, E. CORENZWIT, A.S. COOPER, et H.E. BARZ :
J. Phys
Science 175, 1465 (1972).
3. Ø. FISCHER, M. DECROUX, S. ROTH, R. CHEVREL, et M. SERGENT : C 8, 1474 (1975).
4. M.B. MAPLE, L.D. WOOLF, C.F. MAJKRZAK, G. SHIRANE, W. THOMLINSON, et
D.E. MONCTON, Phys. Letters 77A, 487 (1980).
5. R.W. MCCALLUM, D.C. JOHNSTON, R.N. SHELTON, W.A. FERTIG, et M.B. MAPLE :
Solid State Commun. 24, 501 (1977).
6. N.E. ALEKSEEVSKII, G. WOLF, N.M. DOBROVOLSKII, et C. HOHLFELD :
7. Ø. FISCHER, Appl. Phys. 16, 1 (1978).
8. K. YVON, Current Topics in Material Sciences, 3 (1979).
9. R. CHEVREL, M. POTEL, et M. SERGENT : Ternary Superconductors, Proceeding
of the international conference on ternary superconductors held
September 24-26 1980, Lake Geneva, Wisconsin, USA, p7.
10. O.K. ANDERSEN, W. KLOSE, H. NOHL : Phys. Rev. B17, 1209 (1978).
11. Ø. FISCHER, Proceedings of Physics in High Magnetic Fields Conference
Grenoble (september 1974).
12. R. CHEVREL, M. SERGENT, et Ø. FISCHER : Mat. Res. Bull. 10; 1169 (1975).
13. SAINT JAMES, THOMAS et SARMA, Type II superconductivity (Pergamon
Press, Oxford), 1969.
14. M. MAREZIO, P.D. DERNIER, J.P. REMEIK, E. CORENZWIT, et B.T. MATTHIAS :
Mat. Res. Bull. 8, 657 (1973).
15. M. PELIZZONE, A. TREYVAUD, P. SPITZLI, et Ø. FISCHER : J. of Low Temp. Phys.
29, 453 (1977).
16. M.B. MAPLE, Proc. Int. Conf; on Valence Instabilities and related
Narrow Band Phenomena, Rochester, N.Y. (1976).
17. C.W. CHU, S.Z. HUANG, C.H. LIN, R.L. MENG, M.K. WU, et P.H. SCHMIDT : Phys.
Rev. Letters 46, 276 (1981).
18. K.C. LIM, J.D. THOMPSON, D.W. HARRISON, C.Y. HUANG, et H.L. LUO :
J. Appl. Phys. 53, 2177 (1981).
- 18bis. D.W. HARRISON, K.C. LIM, J.D. THOMPSON, C.Y. HUANG, P.D. HAMBOURGER, et
H.L. LUO : Phys. Rev. Letters 46, 280 (1981).
19. R. BAILLIF, A. DUNAND, J. MULLER, et K. YVON : Phys. Rev. Letters 47, 672 (1981).
20. J.D. THOMPSON, M.P. MALEY, C.Y. HUANG, J.O. WILLIS, J.L. SMITH, et H.L. LUO :
J. of Low Temp. Phys. 43, 243 (1981).
21. J.O. WILLIS, J.D. THOMPSON, C.Y. HUANG, et H.L. LUO : J. Appl. Phys.
53, 2174 (1981).
22. R. BAILLIF, A. JUNOT, B. LACHAL, J. MULLER, et K. YVON : Sol. State Comm.
40, 603 (1981).
23. S. QUEZEL, F. TCHEOU, J. ROSSAT-MIGNOD, R. CHEVREL, et M. SERGENT :
Sol. State Comm. 38, D1003 (1981).

24. R. MARTIN, K.R. MOUNTFIELD et L.R. CORRUCINI : J. Phys. (Paris), C6, 371, (1978).
25. B. COQBLIN, "The electronics structures of rare-earth metals and alloys", Academic Press, 1977, p. 25.
- 25 bis, M. ISHIKAWA, dans réf. 9, p. 43.
26. A. FERT, R. ASOMOZA, D.H. SANCHEZ, D. SPANJAARD et A. FRIEDRICH : Phys. Rev. B16, 5040 (1977).
27. A.J. HEEGER : Solid State Phys. 23, 283 (1969).
28. J.A. GAJ : J. Phys. Soc. Japan, 49, Suppl. A, 797 (1980).
- 28 bis. R.C. LACOE, S.A. WOLF, P.M. CHAIKIN, C.Y. HUANG et H.L. LUO : Phys. Rev. Lett. 48, 1212 (1982).
29. M.S. TORIKACHVILI, et M.B. MAPLE : Solid State Comm. 40, 1, (1981).
30. J. BOLZ, G. CRECELIUS, H. MALETTA et F. POBELL : J. Low Temp. Phys. 28, 61 (1977).
31. D. DEW HUGUES : "Metallurgy of superconducting materials", ed Academic Press (1979), p. 19 .
32. Y.B. KIM , C.F. HEMPSTEAD et A.R. STRNAD : Phys. Rev. 139 , 1163 (1965).
33. T.D. THANH, A. KOMA et S. TANAKA, Appl. Phys. 22, 205 (1980),
34. R.W. Mc CALLUM, W.A. KALSBACH, T.S. RADHAKRISHNAN, F. POBELL, R.N. SHELTON et P. KLAVINS : Solid State Comm. 42, 819 (1982).
35. R.N. SHELTON et A.R. MODDENBAUGH : Phys. Rev. B 24, 2863 (1981).
36. F. LAPIERRE, M. RIBAUT, J. FLOUQUET et F. HOLTZBERG: Proc. Conf. Magnetism , Kyoto (1982) .

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPOSE $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$

I - INTRODUCTION

Une nouvelle famille de composés de formule $M_2Mo_6X_6$ ($M = In, Tl, Ba, Na, K, Rb, Cs$; $X = S, Se, Te$) a été récemment synthétisée (1,2). Ces composés sont préparés à partir des éléments simples dans des tubes de silice sous vide à des températures comprises entre 850° et $1200^\circ C$. La cellule unité est hexagonale (groupe spatial $P6_3/m$) et les paramètres cristallins sont : $a_H \approx 9 \text{ \AA}$ et $c_H \approx 4,5 \text{ \AA}$. Ces composés cristallisent sous forme d'aiguilles suivant l'axe hexagonal c . La structure cristalline (3) est formée de chaînes unidimensionnelles constituées par la condensation d'un nombre infini d'unités $|Mo_6X_6|$ le long de l'axe hexagonal $\vec{c}$ et qui sont séparées par les ions de thallium (figure 1). Le nouveau cluster unidimensionnel $|M_{6/2}|_\infty^1$ est le terme ultime résultant de la condensation progressive le long de l'axe c du cluster octaédrique Mo_6 : $Mo_6 \rightarrow Mo_9 \rightarrow Mo_{12} \dots |M_{6/2}|_\infty^1$. Les distances intra-cluster Mo-Mo sont très voisines de celles que l'on observe dans les chalcogénures ternaires de molybdène ($Mo-Mo \sim 2,7 \text{ \AA}$). La distance inter-cluster entre chaînes adjacentes est supérieure à $6,3 \text{ \AA}$ (figure 2). Cette anisotropie structurale conduit à une grande anisotropie des propriétés de transport. Il a été montré que le rapport des résistivités obtenues pour un courant appliqué parallèle et celle obtenue quand celui-ci est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ est de l'ordre de 10^3 (4).

De récents calculs de bande utilisant l'approche de clusters X_α indiquent aussi une anisotropie de la structure électronique (5). $Tl_2Mo_6Se_6$ est supraconducteur. Armici et al (5) trouvèrent deux sortes de composés $Tl_2Mo_6Se_6$ avec différentes propriétés de transport. Ils mesurèrent les propriétés supraconductrices d'échantillons ayant des T_c compris entre 2.6 et 3.2 K.

II - MESURE DE TRANSPORT

La résistivité des échantillons à la température ambiante est de l'ordre de $1 - 10 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$. Nous avons mesuré la résistance absolue de

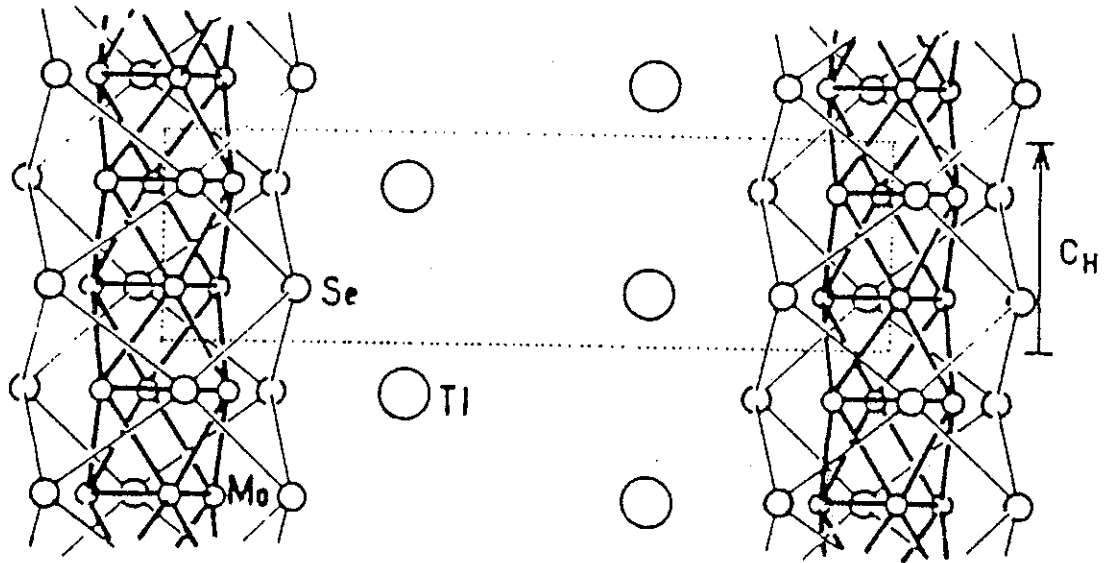


Figure 1 : Projection de la structure du $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ sur le plan (110)

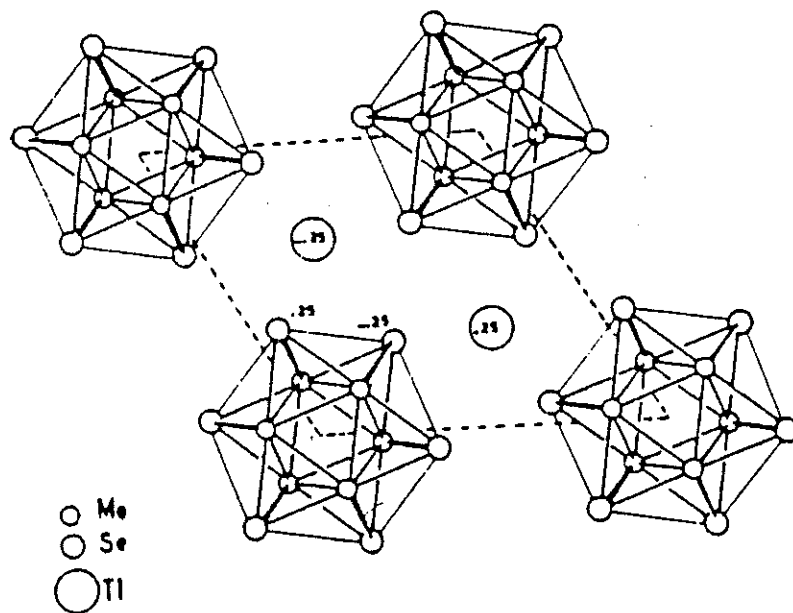


Figure 2 : Projection de la structure du $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ sur le plan (001).

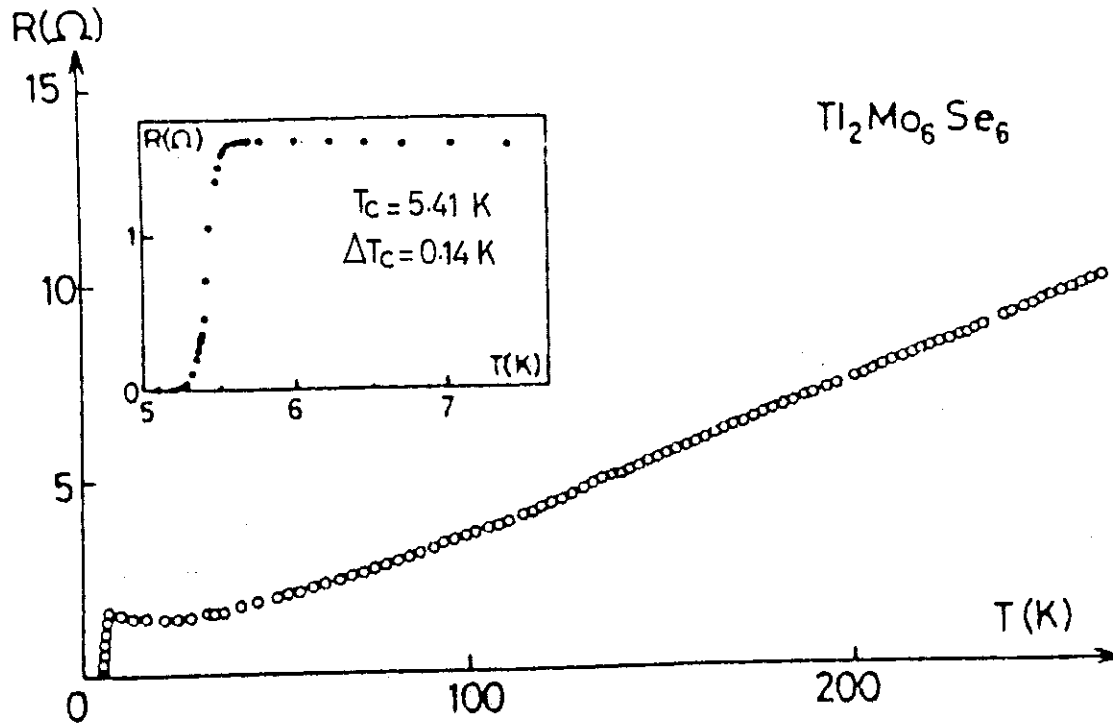


Figure 3 : Variation de la résistance de $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ le long de l'axe c en fonction de la température.

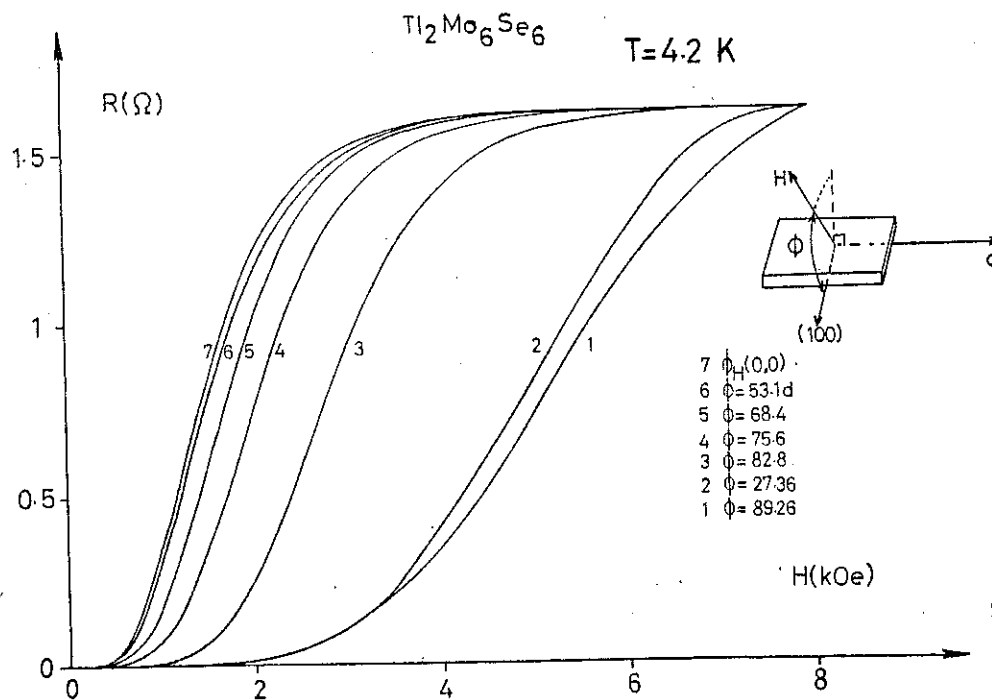


Figure 4 : Variation de la résistance du composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ en fonction du champ appliqué, pour plusieurs angles ϕ entre H et la direction (100) lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

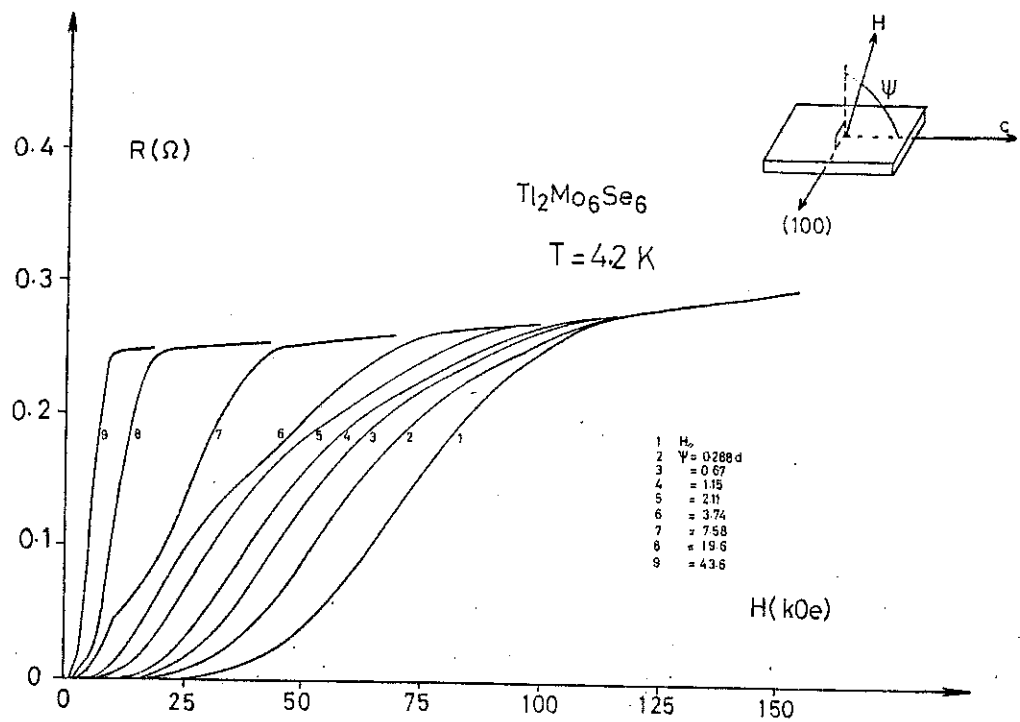


Figure 5 : Variation de la résistance du composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ en fonction du champ appliqué, pour plusieurs angles ψ lorsque le champ tourne dans le plan (a, c) entre la position parallèle et celle perpendiculaire.

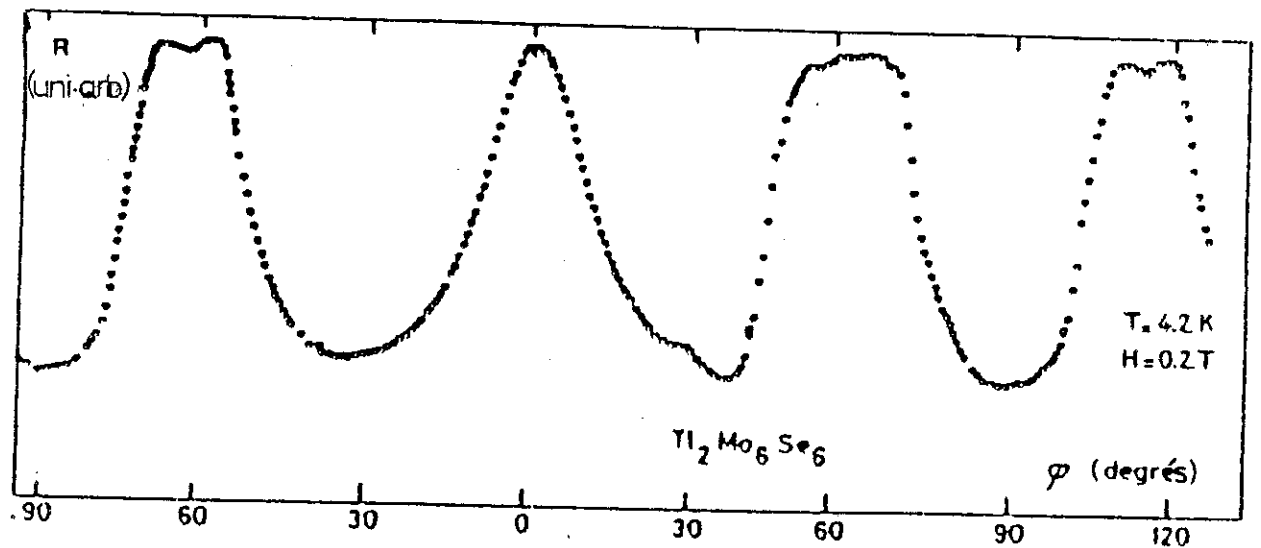


Figure 6 : Anisotropie de la résistance du composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ en fonction de l'angle entre H et la direction (100) pour une valeur fixée du champ $H < H_{c2}$.

plusieurs échantillons avec quatre contacts et leur section transverse en utilisant un microscope électronique à balayage ; on montre dans la figure 3 la variation de la résistance le long de l'axe en fonction de la température . La résistivité décroît presque linéairement avec la température et montre un léger et large minimum aux environs de 25 à 30 K. Tous les échantillons (12 aiguilles) que nous avons mesurés sont supraconducteurs avec des T_c compris entre 5.4 et 6 K. Une transition supraconductrice typique est indiquée dans l'encart de la figure 3 avec un $T_c = 5.41$ K. Les monocristaux peuvent se représenter sous la forme d'une plaque mince dont le plan de base est la face (010) sans qu'il ait été déterminé par les mesures aux rayons X.

III - ANISOTROPIE DES CHAMPS CRITIQUES

Nous avons étudié l'anisotropie du champ critique supérieur H_{c2} en faisant tourner le champ sur deux plans : Premièrement, autour de l'axe $\vec{c}$ en fonction de l'angle ϕ entre H et la direction $[100]$ (figure 4) et deuxièmement dans le plan (a,c) (figure 5). Quand le champ tourne autour de $\vec{c}$, nous avons observé une anisotropie du champ critique en fonction de ϕ (figure 6). R est maximum quand $\phi = 0$ (H_{c2} est minimum), c'est-à-dire quand H est parallèle à la direction $[100]$. La périodicité est de 60° , reflétant la symétrie de la cellule unité. L'anisotropie entre $H_{c2\perp}$ à $\phi = 0$ et celui à $\phi = 30^\circ$ [$H_{c2}(\phi=30^\circ)/H_{c2}(\phi=0^\circ)$] est voisine de 3. Nous avons tourné le champ H entre les orientations perpendiculaire et parallèle dans le plan (a,c) . A 4,2 K le rapport entre $H_{c2\parallel}$ et $H_{c2\perp}$ est de 24. La dépendance angulaire de H_{c2} peut être décrite sous la forme du modèle de masse effective anisotrope de Ginzburg-Landau. Un excellent lissage de la dépendance angulaire est obtenu avec un rapport $(m_{\perp}/m_{\parallel})^{1/2} = 27$, comme nous pouvons le voir sur la figure n° 7.

Nous avons dessiné, sur la figure 8, les dépendances en température de $H_{c2\perp}$ à $\phi = 30^\circ$ et de $H_{c2\parallel}$. Le rapport de la masse effective que nous avons mesuré est à peu près le même que celui obtenu par Armici et al. sur un échantillon ayant une température

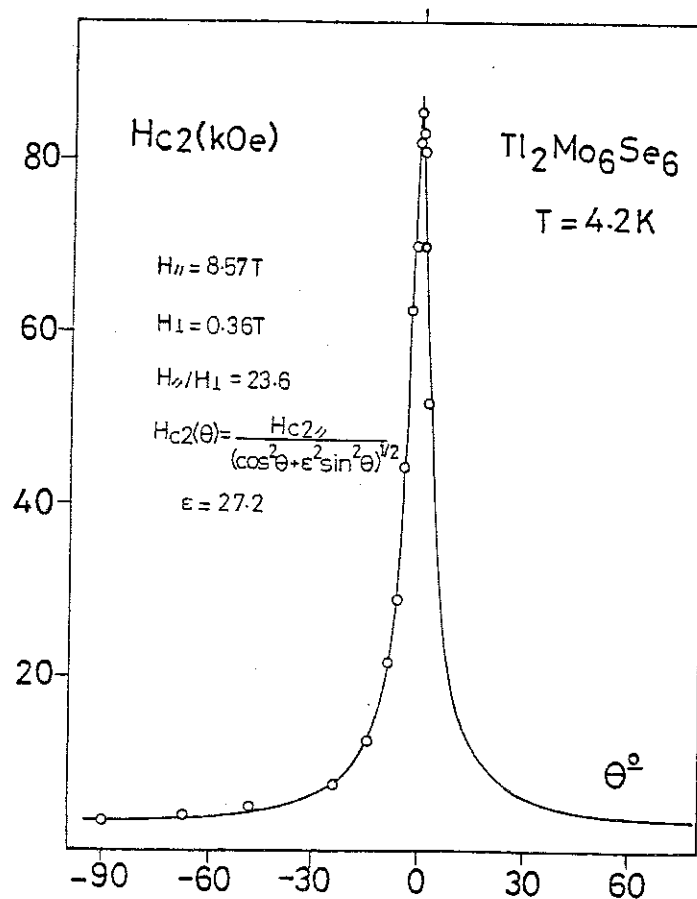


Figure 7 : Dépendance angulaire de H_{c2} pour le composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$. Nous avons indiqué le lissage de la courbe expérimentale obtenu en utilisant le rapport $(m/m_{//})^{1/2} = 27$.

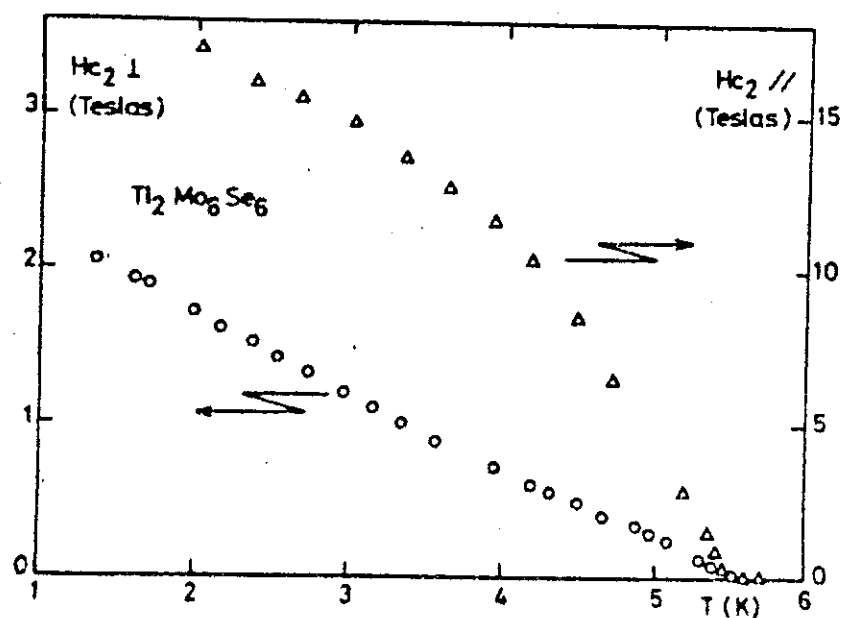


Figure 8 : Variation de H_{c2} ($\phi = \pi/6$) et $H_{c2 //}$ en fonction de la température pour $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$.

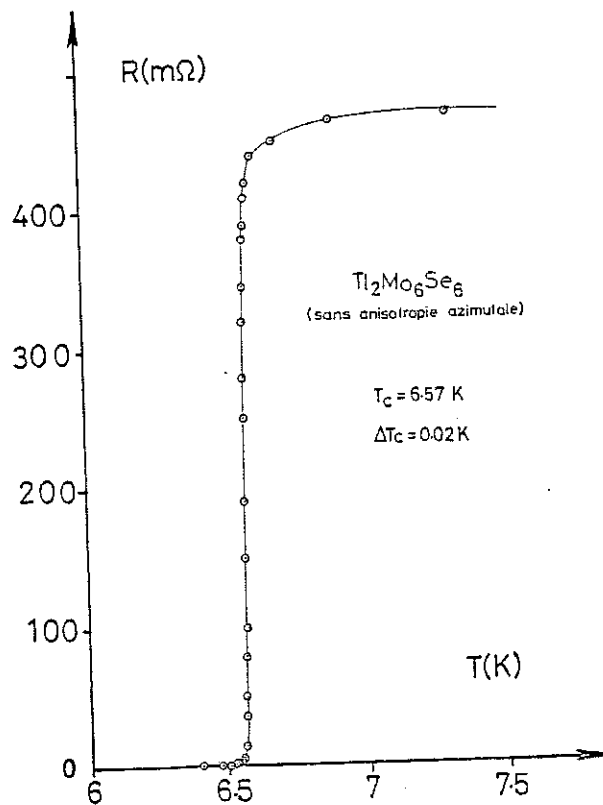


Figure 9 : Variation de la résistance en fonction de la température pour le composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ (sans anisotropie azimutale).

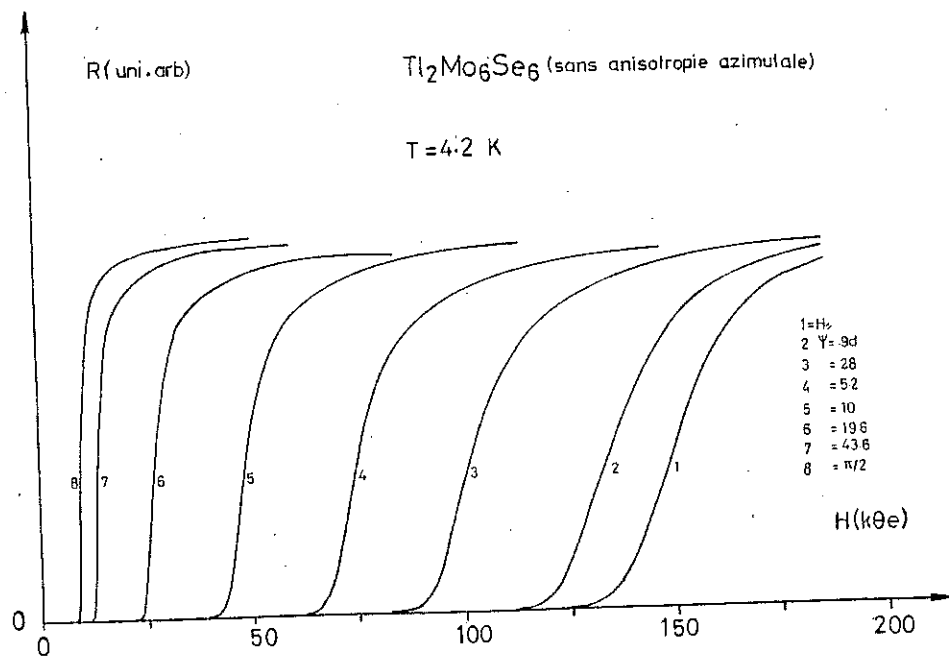


Figure 10 : Variation de la résistance du composé $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ (sans anisotropie azimutale) en fonction du champ appliqué, pour plusieurs angles ψ lorsque le champ tourne dans le plan (a,c) entre la position parallèle et celle perpendiculaire.

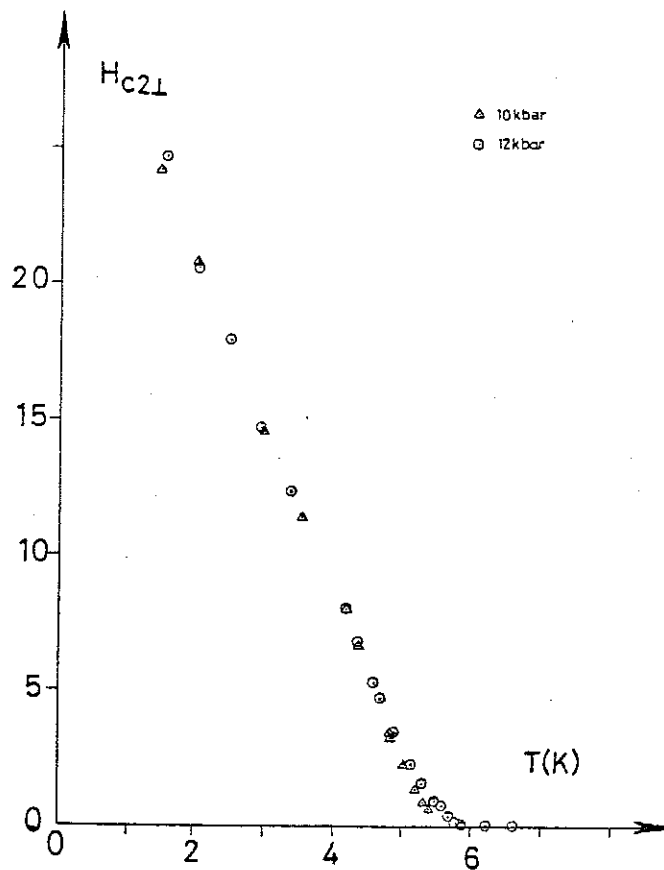


Figure 11 : Variation du champ critique perpendiculaire H_{c2} du composé $Tl_2Mo_6S_6$ en fonction de la température et pour différentes pressions hydrostatiques appliquées.

critique $T_c \approx 3$ K. On doit noter que l'anisotropie en fonction de ϕ dans le plan perpendiculaire n'a pas été observée sur des échantillons pris dans une préparation contenant un excès de thallium. Cependant, ces échantillons présentent les mêmes caractéristiques de diffraction aux Rayons X et un T_c de 6,57 K avec une très faible largeur de transition comme nous l'indiquons figure 9. L'étude de la dépendance de H_{c2} avec l'angle θ est indiquée dans la figure 10. Finalement, nous avons étudié les propriétés supraconductrices de $Tl_2Mo_6Se_6$ sous pression : T_c et $H_{c2\perp}$ n'ont pas été affectés jusqu'à une pression de 15 kbar appliquée à la température ambiante comme nous l'indiquons sur la figure 11.

IV - CONCLUSION

Nous avons résumé dans le tableau suivant les caractéristiques des trois sortes d'échantillons mesurés jusqu'à présent.

	Armici et al	Notre travail	
T_c	2,5 - .3 K	5.5 - 6.5 K	6.57 K
$\frac{dH_{c2\perp}}{dT}$ (T/K)	0.1	$\left\{ \begin{array}{l} \phi = \frac{\pi}{6} \quad 0.43 \\ \phi = 0 \quad 0.2 \end{array} \right.$	0.6 sans anisotropie azimutale
$\frac{dH_{c2//}}{dT}$ (T/K)	2.6	6	8

Le composé $Tl_2Mo_6S_6$ présente des propriétés remarquables. C'est un supraconducteur très anisotrope, ce qui est la conséquence de sa structure. Cependant des travaux restent à faire pour comprendre les différentes propriétés de ces composés qui ont la même structure (cristaux avec $T_c = 3$ K et cristaux avec $T_c = 6$ K). L'absence d'anisotropie transverse avec un excès de thallium reste aussi à comprendre.

Le rôle de la stoechiométrie et du couplage entre les chaînes par l'intermédiaire des atomes de thallium reste à étudier plus profondément.

ENSEMBLE DES REFERENCES DU CHAPITRE IV

- (1) M. POTEL, R. CHEVREL, M. SERGENT, M. DECROUX et Ø. FISCHER,
C.R. Acad. Sci. 288C, 429 (1979).
- (2) M. POTEL, R. CHEVREL, M. SERGENT, J.C. ARMICI, M. DECROUX et Ø. FISCHER,
J. Solid State Chem. 35, 286 (1980).
- (3) M. POTEL, R. CHEVREL et M. SERGENT, Acta Cryst. B36, 1545 (1980).
- (4) J.C. ARMICI, M. DECROUX, Ø. FISCHER, M. POTEL, R. CHEVREL et M. SERGENT,
Solid State Comm. 33, 607 (1980).
- (5) A. LE BEUZE, R. LISSILOUR, H. CHERMETTE, M. POTEL, R. CHEVREL et M. SERGENT,
Solid State Comm. 43, 19 (1982) .

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 13-12-82

Le Président de la thèse



Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale

Le Président
M. TANCHE



R E S U M E

Dans la première partie, nous présentons l'automatisation de l'acquisition des données d'une expérience de résistivité ($1,6 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) qui peut également fonctionner dans les champs magnétiques d'une bobine supraconductrice ($H \leq 7,6 \text{ T}$) ou dans les champs des bobines résistives du SNCI ($H \leq 18 \text{ T}$).

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé notre dispositif expérimental pour étudier TiBe_2 et diverses phases de Chevrel : GdMo_6S_8 , $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($0 \leq x \leq 0,5$) et $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$.

Nous avons montré que TiBe_2 est bien un composé renforcé d'échange, que la courbure (positive) en H^3 qui apparaît dans l'aimantation est d'autant plus importante que l'échantillon contient moins de défauts. Nous avons observé que la résistivité de ce composé est la somme de deux contributions, l'une magnétique et l'autre des phonons. La température de fluctuations ainsi déterminée est $T_{\text{SF}} \approx 28 \text{ K}$.

Nous avons mis en évidence une très importante contribution négative, qui peut aller jusqu'à 60 % de $\rho(4,2 \text{ K})$, dans la magnétorésistance de l' EuMo_6S_8 qui est attribuée à l'alignement des moments sous l'effet du champ.

Nous avons étudié l'anisotropie du champ critique supraconducteur de $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ qui résulte de l'anisotropie structurale du composé dans lequel existent des chaînes de molybdène. Le rapport entre les champs critiques mesurés parallèlement et perpendiculairement à la direction de celles-ci peut atteindre 24 .

Mots clés: automatisation, résistivité, TiBe_2 , phases de Chevrel, GdMo_6S_8 , $\text{Eu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$, aimantation, magnétorésistance, champ critique, anisotropie, renforcement d'échange, température de fluctuations .
