

T0260
1979/3e C

1979.1
(043) 3°C

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Xénophon ZOTOS

SUJET

Etude des propriétés magnétiques et de
transport -résistivité, magnétorésistance - des
supraconducteurs à haut T_c de structure A15;
 V_3Si et Nb_3Ge

Soutenue le 20 mars 1979 devant la commission d'Examen

Président M. RENARD

Examineurs J.P. BURGER
O. LABORDE
J.P. SENATEUR
R. TOURNIER

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM. VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAINE Alice
 MM. VERAINE André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BIAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAKOWIAC Sacha
 KUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECC Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
MARTIN-BOUYER Michel
MASSOT Christian
NEMOZ Alain
NOUGARET Marcel
PARAMELLE Bernard
PECCOUD François

PEFFEN René
PERRIER Guy
PHELIP Xavier
RACHAIL Michel
RACINET Claude
RAMBAUD Pierre
RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline
ROBERT Jean-Bernard
ROMIER Guy

SAKAROVITCH Michel
SCHAEERER René
Mme SEIGLE-MURANDI Françoise
STOEBNER Pierre
STUTZ Pierre
VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. DEVINE Roderick
KANEKO AKIRA
JOHNSON Thomas
RAY Tuhina

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Mécanique (IUT I)
Chimie (CUS)
Médecine interne
Thermodynamique
Automatique (IUT I)
Pneumologie
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
habilitée à être directeur
de thèse).

Métallurgie (IUT I)
Géophysique-Glaciologie
Rhumatologie
Médecine Interne
Gynécologie et Obstétrique
Pédiatrie
Stomatologie
Bactériologie (Pharmacie)
Chimie-Physique
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran-
gère habilitée à être
directeur de thèse.)

Maths appliquées
Cancérologie
Cryptogamie
Anatomie Pathologie
Mécanique
Radiologie

Spectro Physique
Maths pures
Maths appliquées
Physique

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
*en congé pour études.	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORYN François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
HERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
MmeCHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

*
* *
*

R E M E R C I E M E N T S

Après plus de deux 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 RENARD et notamment Monsieur le Professeur BURGER et le Dr SENATEUR.

Je sais gré au Dr TOURNIER, Directeur du Laboratoire, de m'avoir proposé un sujet ouvrant de larges perspectives et au Dr LABORDE d'avoir guidé attentivement mes recherches.

J'ai pu disposer de tous les échantillons souhaitables grâce à la courtoisie du Dr FRUCHART, du Dr SPITZ et de leurs collaborateurs. Je les en remercie vivement.

Les mesures magnétiques ont été effectuées en étroite collaboration avec MM. CHOUTEAU et TUR et c'est Mr PILON qui m'a aidé à surmonter toutes les difficultés expérimentales que j'ai rencontrées. Qu'ils sachent combien je leur en suis reconnaissant.

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

Je remercie enfin tous les membres du Laboratoire qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à mener à bien ce travail.

P L A N

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE I :</u>	
Quelques propriétés physiques des supraconducteurs de structure A 15.....	1
I - T_c , chaleur spécifique, susceptibilité.....	5
II - Propriétés élastiques.....	7
III - Résistivités.....	9
IV - Modèles théoriques.....	9
V - Résultats récents.....	10
<u>CHAPITRE II :</u>	
Appareil de mesure de résistivité et magnétorésistance.....	13
I - Principe de mesure.....	15
II - Description de l'appareil.....	16
III - Performances.....	20
<u>CHAPITRE III :</u>	
Résultats expérimentaux.....	27
I - Préparation des échantillons.....	29
A) V_3Si monocristallin.....	29
B) $V_{3-x}Si$ polycristallin.....	29
C) Nb_3Ge	30
D) Nb_3Si	37
II - Résistivités.....	37
A) V_3Si	37
B) Nb_3Ge	47
III - Magnétorésistance.....	49
A) V_3Si	59
B) Nb_3Ge	69
IV - Transitions supraconductrices.....	75
A) V_3Si	75
B) Nb_3Ge	81
V - Mesures magnétiques.....	83
<u>CONCLUSION</u>	87
<u>REFERENCES</u>	91

CHAPITRE I

QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES SUPRACONDUCTEURS DE
STRUCTURE A15

Les composés de structure A15 depuis leur découverte en 1953 (Hardy et al., 1953) ont été très étudiés. Depuis cette date ces alliages détiennent le record du plus haut T_c , avec successivement Nb_3Sn ($T_c \approx 18,3$ K), Nb_3Al ($T_c \approx 18,9$ K) et maintenant Nb_3Ge ($T_c \approx 23$ K). Ils possèdent également de hauts champs critiques (260 kG à 4,2 K pour Nb_3Sn), ce qui les rend intéressant pour certaines applications technologiques, en particulier pour la construction des bobines supraconductrices.

Il existe un très grand nombre d'articles, dans la littérature scientifique, consacrés à ces composés, en raison :

- de leur intérêt technologique;
- de leur métallurgie difficile : ces structures ne sont stables que dans un domaine restreint du diagramme de phase ;
- de leurs propriétés physiques particulières tant dans l'état normal que supraconducteur.

En particulier, plusieurs articles de revue sont parus sur ces composés (Weger et al., 1973; Testardi, 1973; Izyumov et al., 1974; Dew Hughes, 1975).

On connaît plus d'une soixantaine de composés A15 qui, pour la plupart, sont supraconducteurs. Ces composés ont pour formule chimique A_3B où A est un métal de transition et B appartient généralement aux groupes III B et IV B du tableau périodique. Nous indiquons dans le tableau 1 (Dew Hughes, 1975) un certain nombre de composés qui cristallisent avec la structure A15.

La structure A15 est représentée sur la fig. 1. Les atomes B sont situés sur les sommets et au centre d'un cube. Les atomes A sont situés 2 par 2 sur les faces du cube parallèlement aux arêtes (voir fig. 1). La cellule primitive contient 8 atomes. La maille cubique est de l'ordre de 5 Å pour tous les composés (Weger et al., 1973). La caractéristique essentielle de la structure est l'existence de chaînes formées par les atomes A. On observe 3 familles de chaînes parallèles aux axes de coordonnées (voir fig. 1). La distance minimale des atomes A appartenant à une même chaîne est d'environ 20 % inférieure à celle de 2 atomes situés dans deux chaînes voisines, d'orientation différente, et deux fois plus petite que la distance entre 2 chaînes parallèles. On

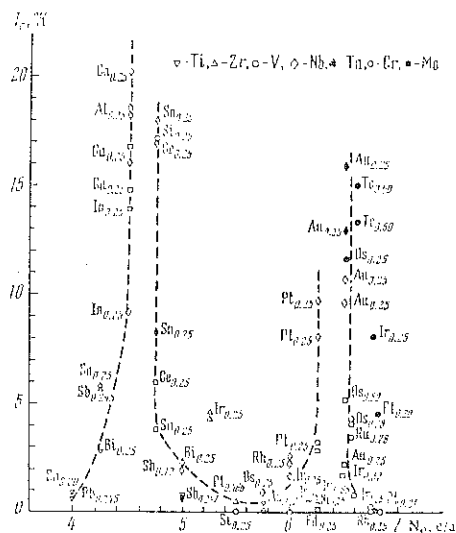


FIGURE 2

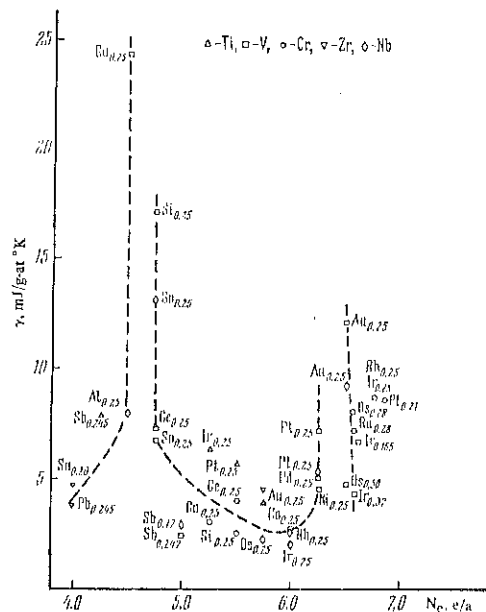


FIGURE 3

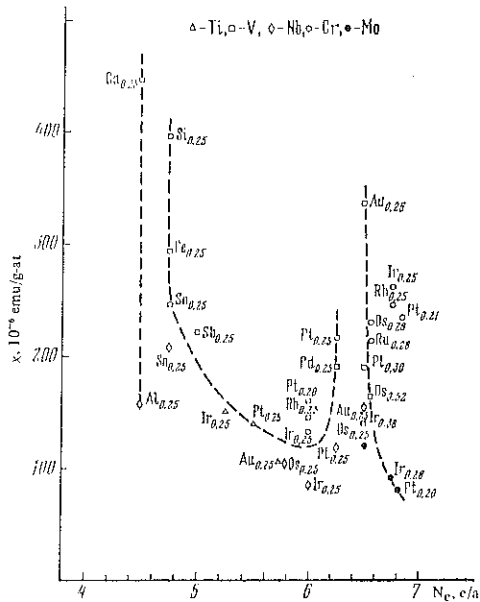
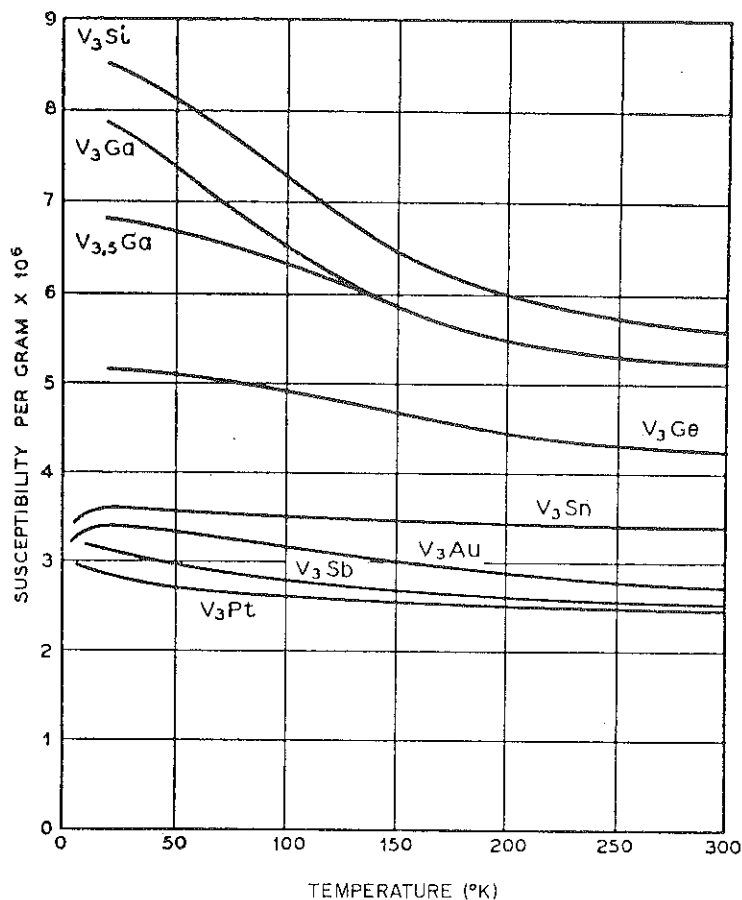


FIGURE 4



Temperature dependence of the magnetic susceptibility of some V_3X compounds. The superconducting transition temperatures are: V_3Si , 17.1; V_3Ga , 16.5; $V_{3.5}Ga$, 13.4; V_3Ge , 6.0; V_3Pt , 2.8; V_3Sn , V_3Au , and V_3Sb all < 1 (all in degrees Kelvin. Note that the anomalous temperature dependence occurs for the high T_c compounds. (After Williams and Sherwood, 1960.)

FIGURE 5

obtient ainsi des distances interatomiques très courtes, par exemple, 2,36 Å entre 2 vanadium dans V_3Si alors que l'on a 2,62 Å entre 2 proches voisins dans le vanadium métallique.

Nous ne ferons pas l'inventaire de tous les résultats de la littérature. Nous nous contenterons de rappeler brièvement les propriétés de certains composés A15 qui nous semblent les plus caractéristiques.

I - T_c , CHALEUR SPECIFIQUE, SUSCEPTIBILITE

Sur les figures 2, 3 et 4 sont portés respectivement T_c , γ et χ en fonction du nombre d'électrons de valence par atome pour un grand nombre de composés A15 (Izyumov et al., 1974).

T_c est la température de la transition supraconductrice, γ le coefficient du terme linéaire de la chaleur spécifique et χ la susceptibilité magnétique. On observe pour les 3 courbes un comportement identique avec deux pics centrés autour de 4,5 - 4,7 et 6,25 - 6,6 électrons/atome. Dans le premier cas, l'élément B est soit non métallique, soit un métal simple, dans le deuxième cas B est soit un élément de transition, soit un métal noble. Dans un métal, γ et χ sont tous les deux proportionnels à la densité d'états électroniques $N(E_F)$ au niveau de Fermi. Dans le modèle BCS (Bardeen et al., 1957) T_c est donné par $T_c = 1,14 \theta_D \exp(-\frac{1}{N(E_F)V})$ où θ_D est la température de Debye et V l'interaction électron-phonon. T_c est d'autant plus élevé que $N(E_F)$ est grand. Il semble donc que les hauts T_c puissent s'expliquer en terme de grande densité d'états. Cependant une corrélation quantitative des différents résultats posent quelques problèmes. Notamment le modèle BCS semble peu applicable dans le cas de forts T_c (Mc Millan, 1968) et des effets de renforcement peuvent modifier la susceptibilité.

Sur la fig. 5 nous avons porté les mesures de susceptibilité en fonction de la température de Clogston et al. (1961) pour des composés A15 à base de vanadium V_3X .

On observe encore que un haut T_c correspond à une forte susceptibilité mais aussi que dans ce cas χ varie beaucoup plus vite avec la température que ne le laisserait prévoir une loi de Pauli classique. Les auteurs ont supposé pour interpréter cette forte variation qu'il

V₃Si

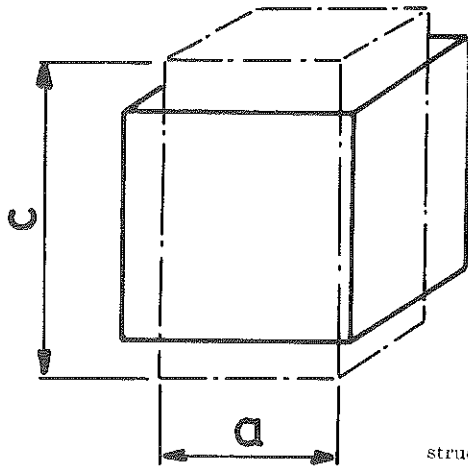
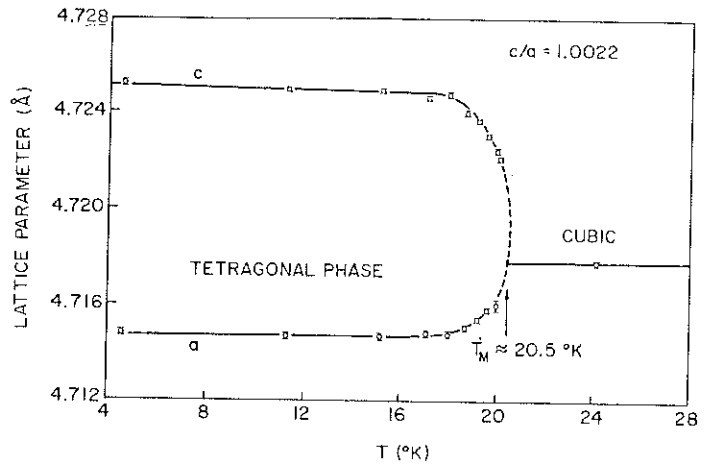


FIGURE 6



The c and a lattice parameters of V_3Si vs. T showing the cubic to tetragonal structural transformation at $T_m \approx 20.5$ K. Data in the dashed region were difficult to obtain, but all evidence indicates that the change is rapid but smooth in this region. The values of c/a and T_m are representative of transforming V_3Si . Somewhat different values of c/a and T_m are found for different samples, and not all samples undergo this structural transformation. Note that on cooling, the increasing tetragonal distortion is arrested with the onset of superconductivity at $T_c \approx 17$ K. (After Batterman and Barrett, 1966.)

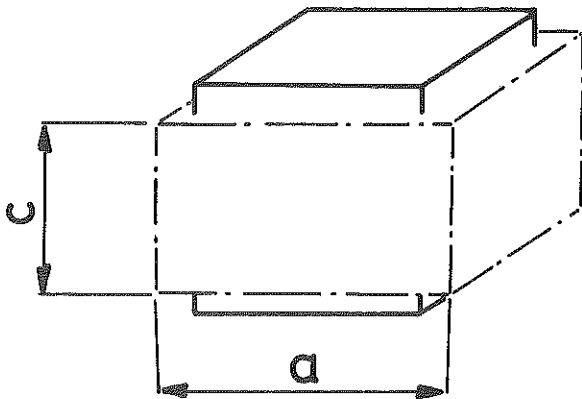
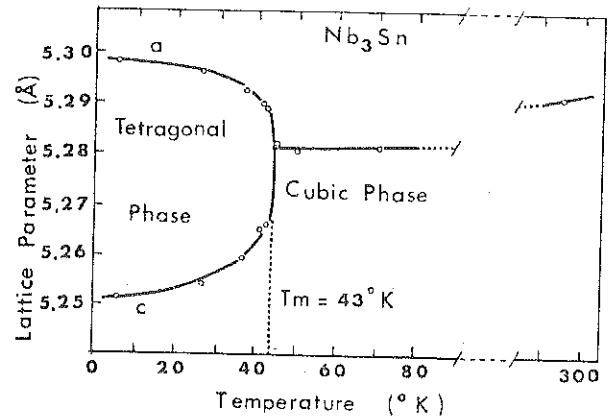


FIGURE 7



Lattice parameter versus temperature for Nb_3Sn single crystal determined with film technique.

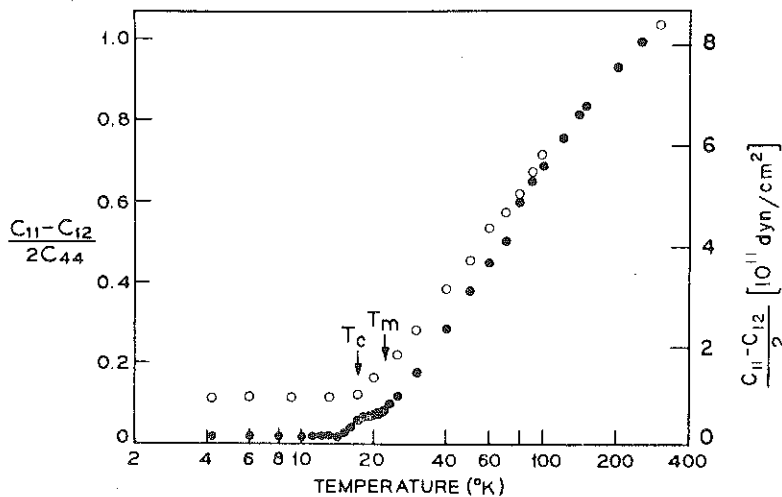


FIGURE 8

Temperature dependence of the elastic moduli $(c_{11} - c_{12})/2$ and the inverse anisotropy factor $2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ for transforming (●) and nontransforming (○) V_3Si . T_m and T_c are the structural and superconducting transition temperatures. (After Testardi and Bateman, 1967.)

existait un pic très étroit (200-300 K) dans la structure de bande. Nous devons cependant remarquer que les composés Nb_3X qui ont des T_c comparables aux V_3X ont des susceptibilités inférieures et une variation de χ avec la température beaucoup plus faible.

II - PROPRIETES ELASTIQUES

Une propriété remarquable des A15 est l'apparition dans certains composés d'une transition structurale. Cette transformation est de type martensitique, c'est-à-dire qu'elle s'effectue sans diffusion de matière. Le cristal, cubique à haute température, devient tétragonal au-dessous de T_m . Le cube "s'allonge" dans le cas de V_3Si (fig. 6 $\frac{c}{a} > 1$) (Battermann et al., 1964) et "s'écrase" dans le cas de Nb_3Sn (fig. 7 $\frac{c}{a} < 1$) (Mailfert et al., 1967). La transformation est réversible, elle se fait sans variation détectable de volume. Elle a été observée dans V_3Si ; V_3Ga ; Nb_3Sn et $Nb_3Ge_{1-x}Al_x$. La température T_m varie pour les différents composés, mais elle est toujours plus grande que T_c . La transformation peut être étalée en température, n'affecter qu'une partie du cristal, être présente ou absente d'un échantillon sans corrélation évidente avec les autres propriétés.

La nature monocristalline de l'échantillon n'est pas conservée pendant la transformation. Une structure en domaines apparaît dans la phase tétragonale. La transformation martensitique est observée principalement dans les A15 à hauts T_c . Ceci pose la question de la relation entre T_m et T_c . Remarquons enfin que la transformation conduit à diverses anomalies dans la résistivité (Taub et al., 1974), dans la chaleur spécifique, dans la susceptibilité et est affectée par le champ magnétique (Maita et al., 1972).

Une autre propriété élastique anormale est observée dès les plus hautes températures. On observe une très forte atténuation du son suivant certaines directions de propagation et de polarisation bien déterminées. Ce qui se traduit par un "ramollissement" des constantes élastiques qui diminuent très vite avec la température comme le montre la fig. 8 (Testardi et al., 1967).

Ce comportement est observé que l'échantillon soit transformant ou non. La décroissance des constantes élastiques cesse lorsque le

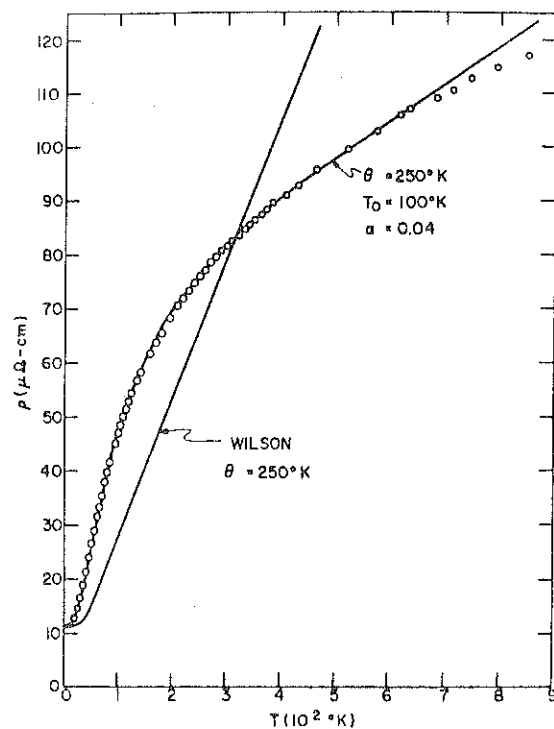


FIGURE 9

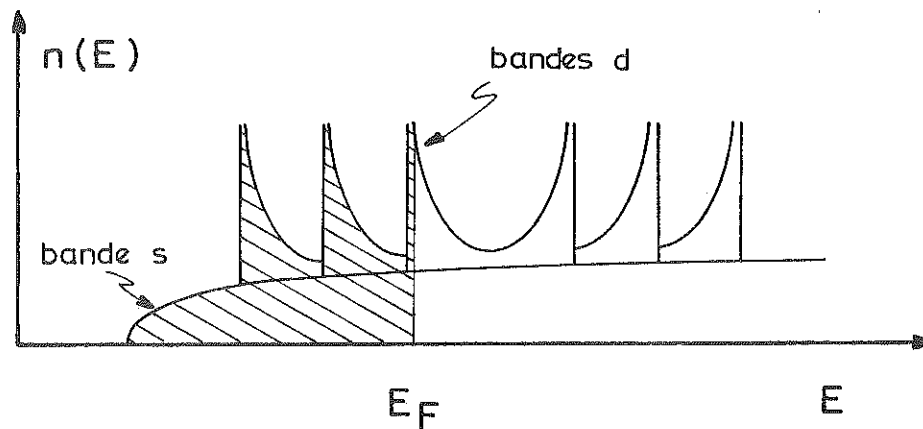


FIGURE 10a

$n(E)$ du modèle de Labbé-Friedel dans la phase cubique. Chaque bande d est 3 fois dégénérée. Les 3 directions de l'espace sont équivalentes.

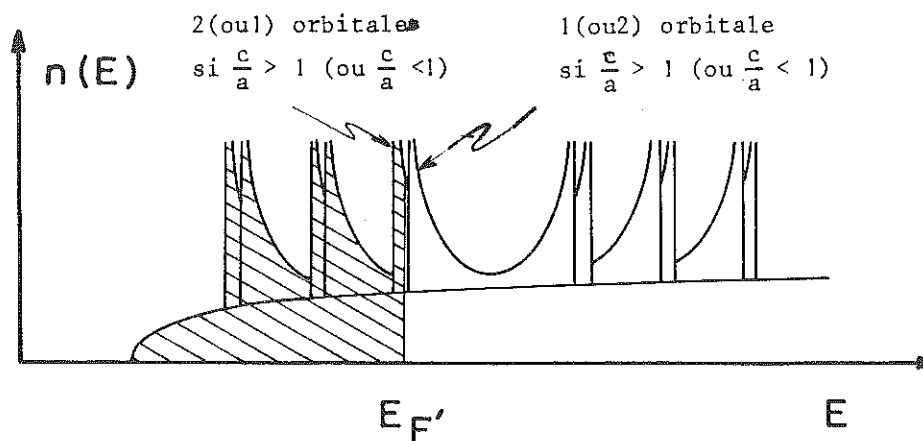


FIGURE 10b

$n(E)$ dans la phase tétragonale. Levée de la dégénérescence (les 3 directions ne sont plus équivalentes).

cristal devient supraconducteur. Cette propriété apparaît dans la plupart des A15, en particulier dans les V_3X et Nb_3X à hauts T_c . Cela a conduit certains auteurs à chercher une corrélation entre les propriétés supraconductrices de ces composés et leurs propriétés élastiques anormales (Testardi, 1975).

III - RESISTIVITES

La résistivité des A15 possède un certain nombre de caractéristiques communes à tous les composés (Sarachik et al., 1963). Sur la fig. 9, sont portés les résultats de Cohen et al. (1967) pour le Nb_3Sn .

La résistivité à l'ambiante, très forte pour un métal, est de l'ordre de 50 à 100 $\mu\Omega\text{cm}$, ce qui correspond à un libre parcours moyen très petit, de l'ordre de grandeur de la distance interatomique. Comme l'illustre la fig. 9, on n'observe pas à haute température la loi en T due à la diffusion des électrons de conduction par les phonons comme dans un métal ordinaire, mais une saturation de la résistivité vers les plus hautes températures. On n'observe pas non plus à basses températures, juste au-dessus de T_c , la variation en T^5 donnée par la loi de Wilson, mais une variation en T^2 (Marchenko, 1973) et (Webb et al., 1977).

IV - MODELES THEORIQUES

Comme nous l'avons vu, les résultats expérimentaux s'interprètent facilement s'il existe un pic dans la densité d'état électronique. Il importe donc de justifier à partir des premiers principes l'existence de ce pic. Weger (1964) remarqua le premier que l'existence des chaînes d'atomes A donnait au composé un caractère uni-dimensionnel, et que un tel système possédait un pic dans la densité d'états. Labbé et Friedel (1966) ont développé cette idée dans un modèle de liaisons fortes et ont calculé une distribution de densité d'états qui est indiquée sur la fig. 10. A partir de ce résultat on peut constater que lorsque le niveau de Fermi est situé près d'un pic il en résulte, à cause de la grande densité d'état, une grande susceptibilité et un

grand T_c mais aussi une forte variation de χ avec T comme cela a été observé dans les composés de vanadium.

Ce modèle permet aussi d'expliquer simplement la transformation martensitique. En effet, dans l'état cubique (fig. 10a), chaque orbitale est triplement dégénérée à cause des 3 familles de chaînes équivalentes dans les 3 directions de coordonnées.

Dans l'état tétragonal (fig. 10b), les distances interatomiques dans les chaînes sont selon la direction augmentées ou diminuées. Il en résulte une levée de la dégénérescence avec une diminution de l'énergie moyenne pour 2 (ou 1) orbitales (selon que $\frac{c}{a}$ est plus grand ou plus petit que 1). Si cet abaissement est suffisamment important, il peut compenser le fait que les électrons ne disposent plus de 3 mais 2 (ou 1) orbitales et entraîner une diminution de l'énergie totale du système, stabilisant ainsi l'état tétragonal à $T = 0$ K.

On se convainc aisément que cette transition est d'autant plus facile que le niveau de Fermi est situé près d'un pic.

V -- RESULTATS RECENTS

Des expériences récentes de diffraction des rayons X sur V_3Si permettent de connaître la distribution des charges électroniques à l'intérieur du composé (Staudenmann, 1978). La surface de Fermi de divers composés A15 a été explorée par annihilation de positrons (Samoilov et al., 1977), par mesure des oscillations de Haas-van Alphen (Arko et al., 1978) et peut être comparée à des calculs de structure de bandes de plus en plus élaborés (Mattheiss, 1975 ; Kessel et al., 1978). Les mesures du spectre des phonons sont obtenues à la fois par diffraction de neutrons (Schweiss et al., 1976) et par effet tunnel (Buitrago et al., 1979). Certains composés A15 peuvent être préparés maintenant dans l'état amorphe et divers résultats sont publiés (Tsuei et al., 1978 ; Tsuei, 1978).

L'étude des A15 après irradiation, avec des neutrons et avec des particules α , a également donné lieu à un grand nombre d'articles (Testardi et al., 1977). Un des résultats importants de ces expériences est d'établir une corrélation entre T_c et la résistivité résiduelle. Pour un composé donné, T_c est d'autant plus élevé que $\rho(T_c)$ dans l'état

normal est faible. Ce résultat met en évidence une des relations qui peuvent exister entre les propriétés de l'état normal et de l'état supraconducteur.

Nous avons entrepris une série d'études systématiques des propriétés magnétiques ($\chi(T)$, $M(H)$) et de transport ($\rho(T)$ et $\rho(H,T)$) dans l'état normal pour essayer de les corréler aux propriétés supraconductrices (T_c , $H_{c2}(T)$).

Nous avons étudié sur V_3Si l'influence de la composition (écart à la stoechiométrie et des conditions d'élaboration (polycristallin ou monocristallin). Les échantillons ont été préparés par l'équipe de Mr Fruchart (Madar, Sénateur) à Saint Martin d'Hères. Nous avons étudié également Nb_3Ge et Nb_3Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D.) par l'équipe de Mr Spitz (Païdassi) au C.E.N.G. Nb_3Ge a été obtenu avec un T_c record de 23 K comme dans quelques autres laboratoires spécialisés.

Cependant les difficultés métallurgiques dans l'élaboration de Nb_3Ge et Nb_3Si sont encore considérables et ne permettent pas pour l'instant, comme dans le cas de V_3Si une étude très détaillée.

CHAPITRE II

APPAREIL DE MESURE DE RESISTIVITE ET MAGNETORESISTANCE

I - PRINCIPE DE LA MESURE

Nous avons construit un appareil pour mesurer la résistivité entre 4,2 et 300 K dans un champ magnétique variant de 0 à 180 kGauss. Il s'agit d'une canne qui peut être utilisée soit dans un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice ($H \leq 80$ kGauss), soit dans une bobine résistive du Service National des Champs Intenses ($H \leq 180$ kGauss).

En raison du coût important du fonctionnement de la bobine résistive et de la difficulté d'accès du site, nous utilisons la bobine supraconductrice pour les expériences préliminaires et nous n'utilisons la bobine résistive que lorsque nous avons besoin de champs plus élevés.

Dans les métaux, les phénomènes de magnétorésistance sont généralement faibles. Typiquement $\frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$ est de l'ordre de quelques % dans un champ de 100 kGauss (Ziman, 1960), où $R(0)$ est la résistance en champ nul et $R(H)$ la résistance sous champ.

Si on veut avoir la magnétorésistance avec une précision raisonnable de 1 % il faut donc pouvoir mesurer la résistance avec une précision relative de 10^{-4} ce qui ne présente pas de difficultés. D'autre part dans les composés métalliques la résistivité varie à peu près linéairement avec la température, c'est-à-dire, $\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{\Delta T}{T}$. Si nous voulons mesurer l'effet du champ avec la précision envisagée plus haut nous devons stabiliser la température à mieux que 10^{-4} pendant la durée de l'application du champ magnétique.

Ceci par contre n'est pas aisé à résoudre car une telle stabilisation n'est pas facile à obtenir sous champ magnétique. Il existe différentes méthodes de régulation de température sous champ que nous allons rapidement passer en revue.

A) On peut réguler à partir d'une sonde thermométrique parfaitement étalonnée en champ. Cependant si l'effet du champ est important, il est nécessaire pour chaque valeur de celui-ci de restabiliser le système si l'on veut retrouver la température de départ. Et d'autre part, le problème de l'étalonnage sous champ reste posé.

B) Une autre solution est de créer un ΔT constant entre l'échantillon et le bain d'hélium à 4,2 K en amenant au niveau du calorimètre une puissance de chauffage constante et en plaçant entre le calorimètre et le bain une fuite thermique dont la conductivité thermique soit indépendante du champ magnétique. L'inconvénient de cette méthode réside dans l'impossibilité de contrôler si le champ perturbe l'équilibre thermique.

C) Une autre méthode est d'utiliser une sonde de régulation dont la valeur est indépendante du champ. Il existe des condensateurs qui offrent une telle possibilité. Leur capacité varie avec la température mais dans la limite de précision de la mesure, reste indépendante du champ magnétique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 200 kGauss (Lawless, 1971) . Ce système présente cependant un grave inconvénient : la capacité passe par un maximum autour de 100 K ce qui rend impossible la régulation au voisinage de cette température. De plus ces sondes sont peu reproductibles. Elles doivent être utilisées avec un autre thermomètre pour la mesure de température en champ nul.

D) Enfin et c'est la méthode que nous avons choisie, on peut utiliser comme dans un thermomètre à gaz le fait que la pression d'un gaz à volume constant dépend de la température mais pas du champ magnétique.

L'échantillon est placé dans une enceinte isotherme remplie d'hélium gazeux. La puissance qui sert à fixer la température de ce volume est régulée à partir de la pression du gaz. Celle-ci, proportionnelle à T et indépendante du champ, est mesurée à l'ambiante par un capteur relié au bulbe par l'intermédiaire d'un capillaire. La mesure absolue de la température à partir de la pression nécessite de nombreuses et difficiles corrections. C'est pourquoi nous mesurons la température en champ nul avec une sonde de Ge ou de Pt.

II - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Nous avons construit une canne en inox d'environ 180 cm de long. Elle plonge directement dans l'hélium liquide à 4,2 K. Elle s'adapte soit dans un grand cryostat qui contient la bobine

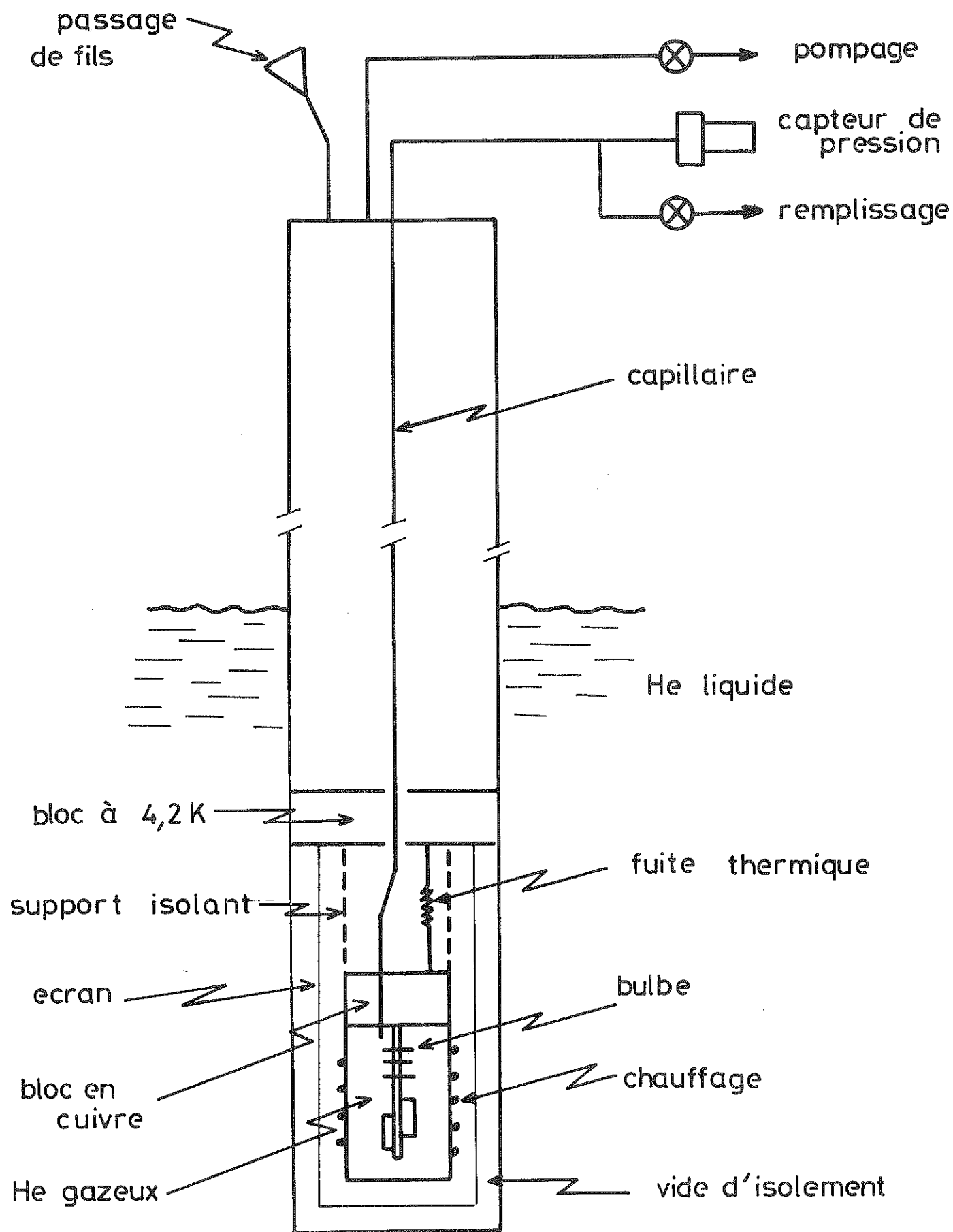


FIGURE 1

Schéma de principe de la canne

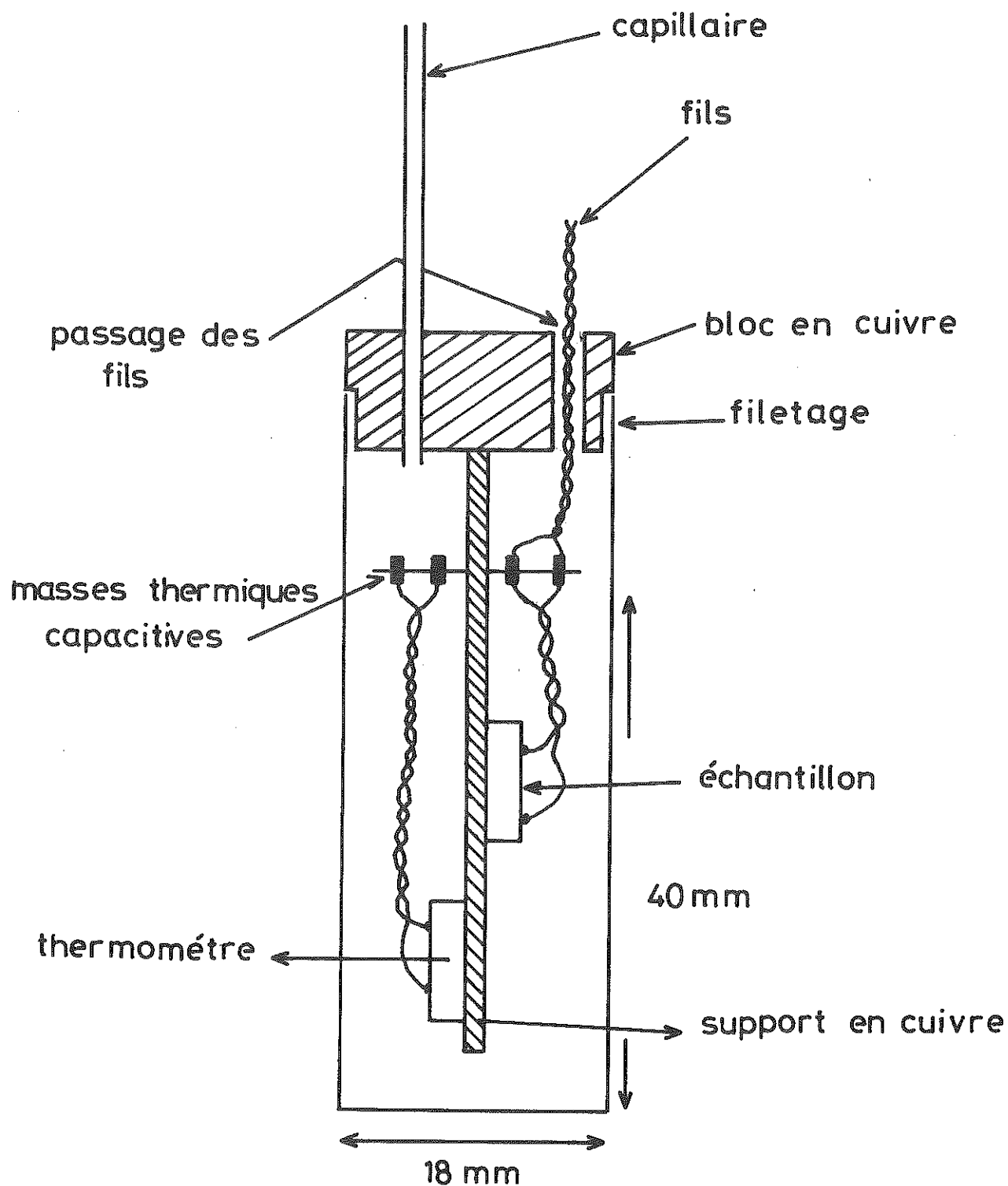


FIGURE 2

Schéma de principe du bulbe

supraconductrice, soit dans un petit cryostat dont la queue pénètre dans le trou de champ de la bobine résistive. Ces contraintes nous ont imposé un diamètre extérieur de 32 mm.

Le schéma de principe est donné sur la fig. 1.

Un bloc de laiton est en contact avec le bain à 4,2 K. Le bulbe est suspendu à cette pièce par l'intermédiaire d'un support thermiquement isolant.

Le bulbe (voir fig. 2), en cuivre pour assurer une grande homogénéité de température, a une longueur de 80 mm et un diamètre extérieur de 20 mm. Les thermomètres et les échantillons sont fixés sur une plaque de cuivre soudée à l'argent, pour assurer un bon contact thermique, sur un bloc en cuivre qui sert de masse thermique. Ce bloc est percé de trous pour assurer le passage des fils et du capillaire. L'étanchéité est assurée par de la résine époxyde chargée (Stycast) pour les fils et par brasure à l'argent pour le capillaire.

La thermalisation des fils de mesure est assurée par des masses thermiques de très grande surface d'échange thermique (condensateurs).

L'hélium gazeux qui remplit le bulbe améliore encore l'homogénéité de température de l'ensemble.

L'étanchéité entre la partie fixe et la partie démontable est assurée par un filetage enduit de caoutchouc silicone polymérisable (silastène). Une résistance de chauffage en constantan ($\sim 80 \Omega$) est bobinée sur la surface extérieure du bulbe.

Une fuite thermique en cuivre de 1 mm de diamètre et 30 à 40 mm de long relie le bulbe au bloc de laiton.

Un écran thermique en cuivre est fixé sur le bloc en laiton. Le capillaire, qui relie le bulbe au capteur de pression situé au sommet de la canne à température ambiante, est en cuivre-nickel de 1 mm de diamètre intérieur et de 1,5 mm de diamètre extérieur. Les dimensions approximatives de la partie disponible pour les échantillons sont indiquées sur la fig. 2.

Le capteur de pression à membrane affleurante a un volume mort négligeable. D'un côté de la membrane se trouve un vide scellé et de l'autre la pression à mesurer. Une résistance semiconductrice est évaporée sur la membrane. Lorsque celle-ci se déforme la variation de la résistance qui en résulte est proportionnelle à la pression appliquée.

Le capteur qui peut supporter une surcharge de 4,5 atm fonctionne entre 0 et 1,5 atm.

La résistance vaut 13 600 Ω à pression nulle et 17 400 Ω à 1 atm. Comme dans le cas d'un thermomètre ordinaire, on ramène la mesure de la température du bulbe à la mesure d'une résistance.

Cela nous permet d'utiliser un pont de régulation classique dans le laboratoire.

Le vide dans l'ensemble de la canne et du bulbe est obtenu avec un groupe de pompage auxiliaire. Le bulbe vidé avant l'expérience jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-7} torr est ensuite rempli d'hélium gazeux.

La température en champ nul est mesurée

- au-dessous de 30 K avec une sonde Ge étalonnée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
- au-dessus de 30 K avec une sonde de Pt dont le rapport de résistivité entre l'ambiante et 4,2 K est de l'ordre de 1200.

Nous mesurons les thermomètres avec un pont quatre fils en alternatif. Nous utilisons un pont similaire spécialement étudié pour les basses impédances pour la mesure de la résistance des échantillons. La précision relative de cet appareil est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} pour les gammes 10 m Ω et 100 m Ω , avec le courant de 10 mA que nous utilisons pour éviter le chauffage de l'échantillon.

Le plus grand soins est apporté à la réalisation des cablages des circuits de mesures ; notamment les fils qui descendent dans la canne sont torsadés deux à deux pour éviter les couplages parasites.

III - PERFORMANCES

Nous utilisons l'appareil soit pour mesurer la résistivité en fonction de la température en champ nul, soit la magnétorésistance à température constante, pour $4,2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ et $0 < H < 180 \text{ kGauss}$. Lors de la conception de l'appareil nous avons pris le plus grand soin à la thermalisation des thermomètres et des échantillons. Le courant de mesure des thermomètres est de 10 μA . Pour l'échantillon, nous choisissons le courant de mesure de façon à ce qu'aux plus basses températures, ce courant soit dix fois plus faible (c'est-à-dire la

Echantillon Capteur Thermomètre
 de Pression Germanium

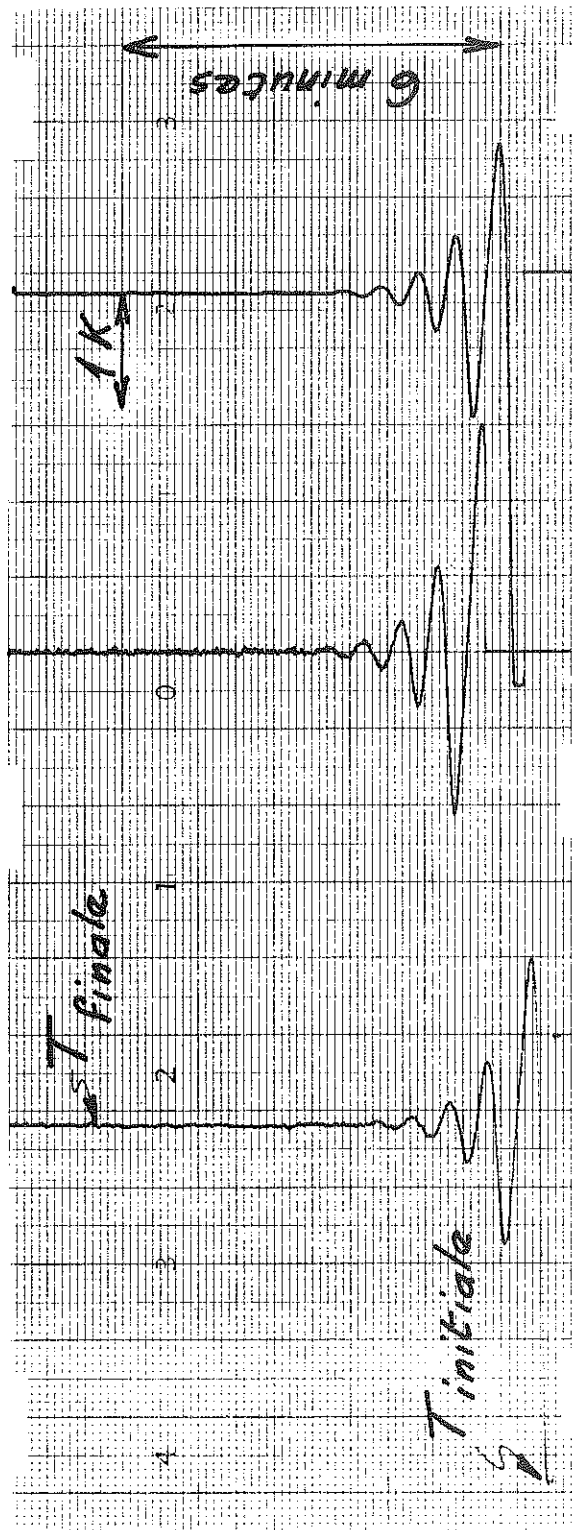
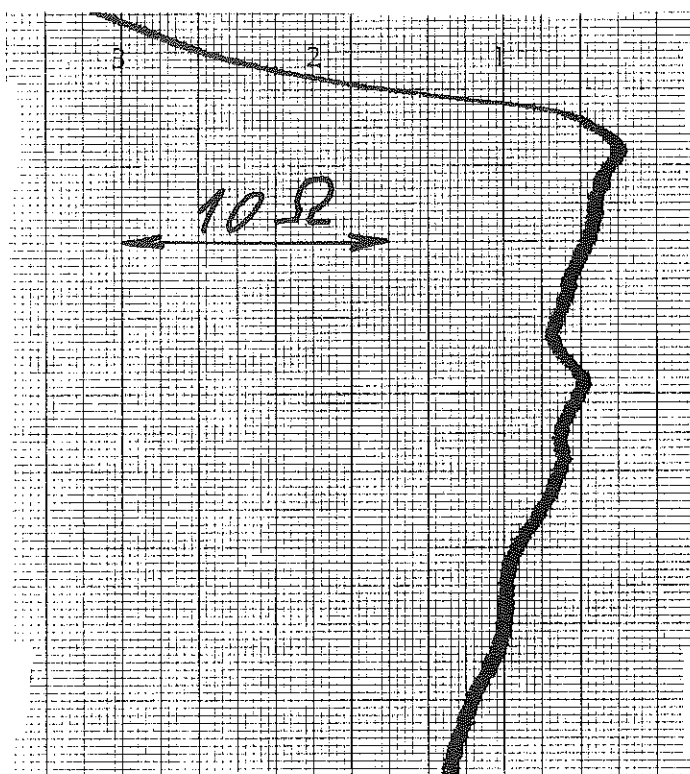
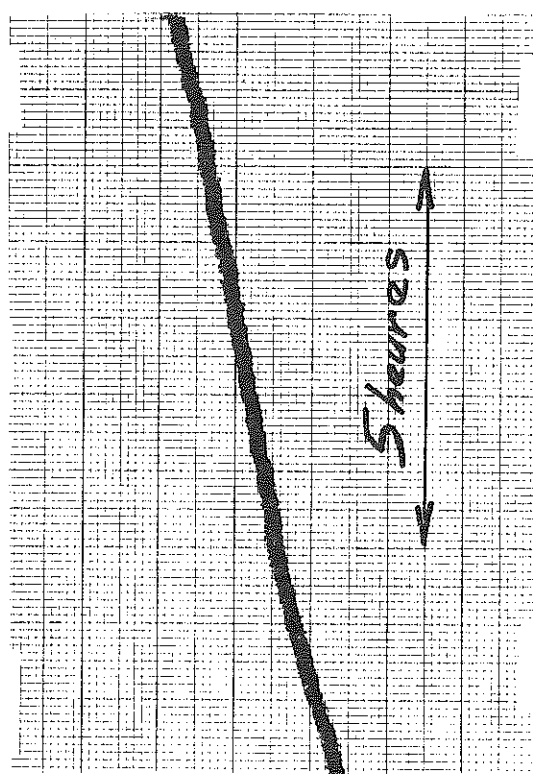


FIGURE 3



a. sans régulation



b. avec régulation

FIGURE 4

puissance réduite d'un facteur 100) que celui qui donne le premier effet de chauffage détectable.

Remarquons que la plus grande partie de la puissance est généralement dissipée dans les contacts (de l'ordre de 1Ω) et non dans l'échantillon (de l'ordre de $1 \text{ m}\Omega$). Nous avons vérifié que les deux thermomètres dans le domaine de recouvrement (de 27 K à 33 K) donnent la même température avec une précision de 10^{-4} .

D'autre part nous avons indiqué sur la figure 3 l'enregistrement simultané de la résistance de l'échantillon, de la pression dans le capteur et de la résistance du thermomètre Ge de l'approche à l'équilibre d'un point de mesure vers 25 K. On observe que dans la limite de précision 2×10^{-3} aucun écart entre les trois indications de température n'est détectable.

Ce résultat est aussi un test de la réponse très rapide du capteur à toute variation de pression au niveau du bulbe.

La résistance du capillaire pour le déplacement du gaz varie comme l'inverse de la puissance quatrième du diamètre. Par ailleurs comme nous le verrons par la suite le volume du capillaire doit être le plus petit possible. Il importe donc de choisir un diamètre suffisamment petit sans toutefois arriver à des constantes de temps de transfert d'information entre le bulbe et le capteur trop importantes. On voit sur la figure 3 que ce n'est pas le cas avec la dimension choisie.

Le choix de la fuite thermique est également un compromis.

Sa conductivité doit être suffisamment grande pour que les pertes n'empêchent pas l'échantillon de se refroidir à basses températures. Elle doit être suffisamment faible pour pouvoir réchauffer le bulbe jusqu'à 300 K avec une puissance raisonnable.

La fuite que nous utilisons satisfait correctement à ces deux exigences.

Nous avons indiqué sur la figure 4 la variation de la résistance du capteur lorsque le bulbe est sous vide. L'enregistrement est effectué pendant une dizaine d'heures. Sur la figure 4a le capteur est laissé à la température ambiante sans précautions spéciales. On observe une dérive aléatoire qui peut atteindre $40 \Omega/\text{h}$. Car la résistance semiconductrice du capteur est sensible à la température. Pour éviter cet inconvénient nous réglons la température du capteur à une température voisine de 40°C . Comme l'indique la figure 4b la dérive cesse

d'être aléatoire et est ramenée à 1 Ω /h.

Si le bulbe contient du gaz à 1 atm. cette dérive intrinsèque du capteur correspond à

$$\frac{1 \Omega/h}{R(1 \text{ atm}) - R(P=0)} = \frac{1}{17\,400 - 13\,600} /h \approx 3 \times 10^{-4} /h$$

Comme en plus elle est linéaire sur un grand intervalle de temps, on peut s'en affranchir en enregistrant le signal.

Il existe une autre cause de dérive du système comme on peut le voir sur la figure 5. Comme dans la figure 3 nous avons enregistré l'approche à l'équilibre d'un point à 237 K, la température précédente étant de 210 K. On constate cette fois, bien que la pression soit stable, que le thermomètre et l'échantillon refroidissent tous deux environ de 5 K/h, soit une dérive de 2 % par heure.

Cela est dû au fait qu'on a modifié de façon importante le gradient de température appliqué le long du capillaire. Celui-ci est thermiquement bien isolé. Il met un temps non négligeable à se réchauffer. Le gaz contenu dans le capillaire se réchauffe progressivement et se dilate.

Il y a transfert du gaz du capillaire vers le bulbe et pour maintenir la pression constante le bulbe doit se refroidir tant que le capillaire n'a pas atteint son nouvel équilibre thermique.

Cette dérive s'amortit exponentiellement et on peut faire des mesures au bout d'un temps de l'ordre d'une heure. Cet effet n'est pas observable à basse température.

Ce résultat illustre le fait qu'il est nécessaire que le volume du capillaire soit le plus petit possible devant le volume du bulbe. Car dans le cas contraire toute variation de répartition de température modifie la pression ce qui pose des problèmes pour la stabilité de la température du bulbe. Cependant en tout état de cause, la longueur du capillaire nous est imposée par la géométrie du montage.

Finalement nous avons vérifié que la résistance du capteur de pression n'était pas affectée par le champ de fuite de la bobine en montant le champ à sa valeur maximale tout en laissant le bulbe sous vide.

Echantillon Capteur Thermomètre
de Pression Platine

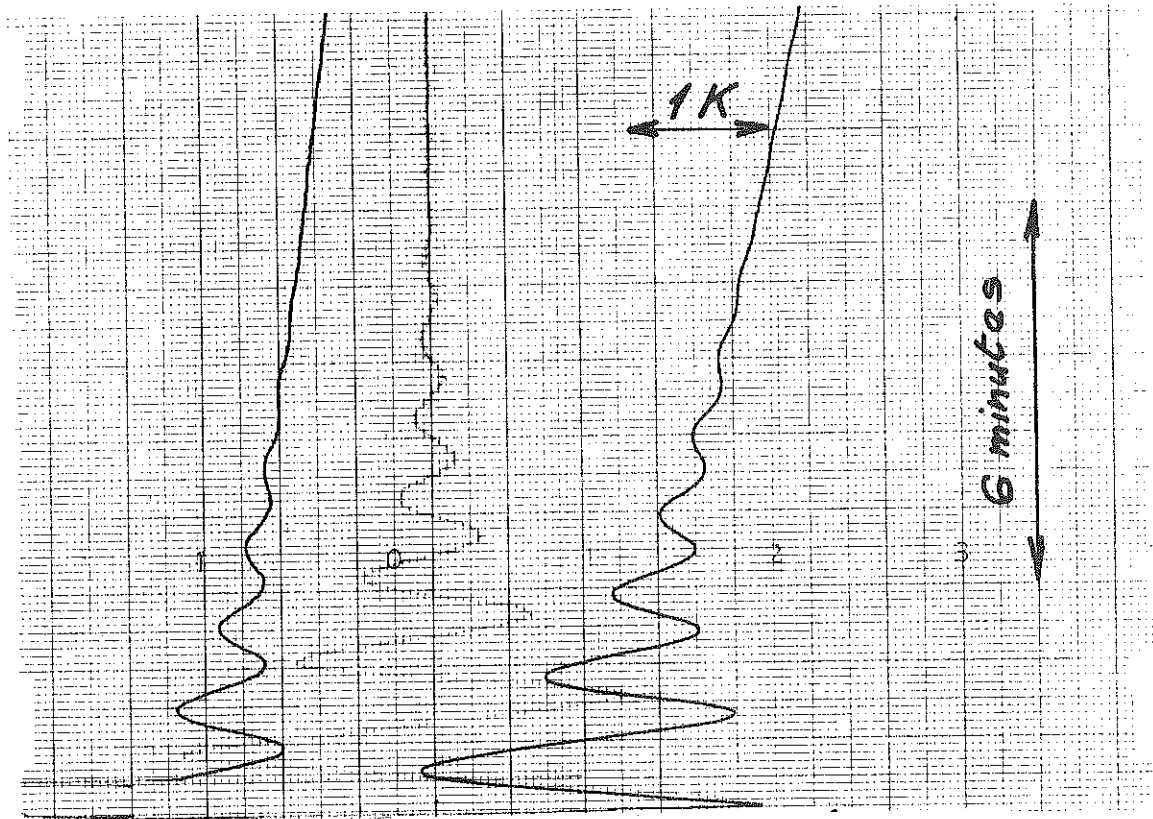


FIGURE 5

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

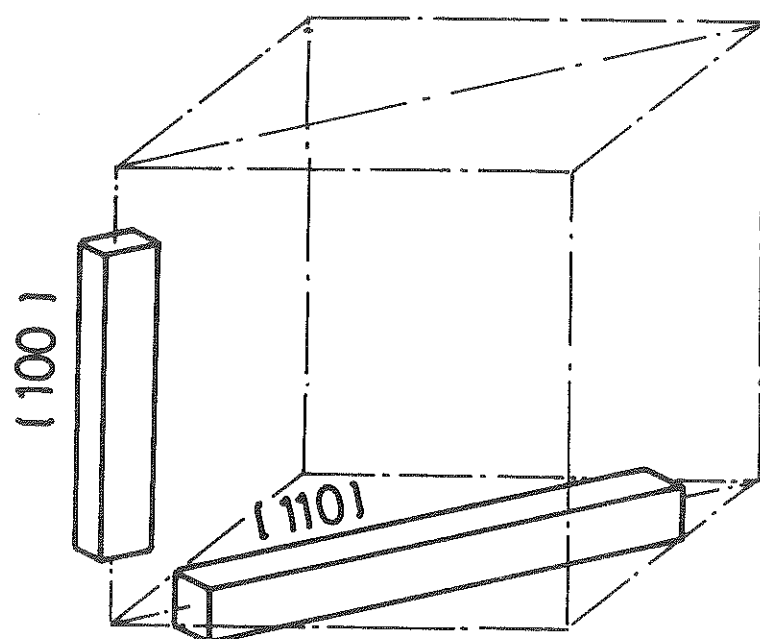


FIGURE 1

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

A) V_3Si monocristallin.

Nous disposons d'un échantillon monocristallin cylindrique d'environ 15 mm de long et 7 mm de diamètre. L'axe du cylindre étant approximativement parallèle à la direction [100].

L'échantillon est orienté suivant une direction cristallographique déterminée avec une précision supérieure au degré et découpé suivant le plan choisi à l'aide d'une machine à étinceler.

Nous avons découpé une plaquette parallèlement à un plan(110), et ensuite deux échantillons de forme parallélépipédique dont la grande dimension est orientée selon [100] ou [110] (voir fig. 1). Les échantillons ont approximativement une longueur de 7 à 8 mm et une section de $0,7 \times 0,7 \text{ mm}^2$. Après découpage ils sont polis et nettoyés avec de l'acide. Cette forme convient très bien pour les mesures de résistivité mais la masse correspondante est trop petite pour donner une précision suffisante pour les mesures magnétiques. C'est pourquoi nous avons fait ces mesures en rassemblant les divers morceaux découpés.

B) $V_{3-x}Si$ polycristallin.

Ces échantillons font partie d'une série V_3Si , $V_{2,97}Si$, $V_{2,94}Si$ et $V_{2,90}Si$ destinée à étudier l'influence de l'écart à la stoechiométrie sur la transformation martensitique.

Cette étude est menée en collaboration avec les équipes de M. Fruchart à Saint-Martin d'Hères et M. Couach au C.E.N.G. L'échantillon de départ est approximativement cylindrique. Il est amené par étincelage à une longueur de 10 mm et un diamètre de 7 mm. C'est sous cette forme que nous avons mesuré en susceptibilité les échantillons V_3Si et $V_{2,97}Si$ bruts de trempe et après un recuit de 3 à 4 h à $1100^\circ C$.

Nous avons fait les mesures de résistivité sur le $V_{2,97}Si$ en découpant deux échantillons l'un avant et l'autre après recuit de l'échantillon total.

Les échantillons sont montés sur des petites plaquettes

en fibre de verre. Elles sont collées sur le porte-échantillon. L'axe de l'échantillon est orienté le mieux possible parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique pour les mesures de magnétorésistance.

Les prises de courant et de tension sont faites avec des fils de cuivre de 0,08 mm de diamètre collés sur l'échantillon avec de la colle à l'argent. Les résistances de contact sont de l'ordre de 1 à 2 Ω . La largeur des contacts est de l'ordre de 0,5 mm alors que la distance entre les prises de tension est de l'ordre de 5 mm. Cela conduit à une erreur importante dans la détermination de la valeur exacte de la résistivité. Cette incertitude, notée Δ_2 , est indiquée pour les échantillons mesurés dans le tableau 1. Remarquons que cette estimation de l'erreur est très pessimiste. Comme la résistance du contact est grande devant la résistance de l'échantillon nous prenons pour la distance entre prises de tension la distance moyenne entre les contacts ce qui constitue une bonne approximation si la résistance de contact est bien uniforme. Une autre source d'erreur réside dans la mesure des dimensions de l'échantillon. En effet la section n'est pas très uniforme et il en résulte une incertitude typiquement de 5 % sur le facteur de forme. Cette incertitude Δ_1 est donnée pour tous les échantillons, dans le tableau 1. Notons que pour l'échantillon $V_{2,97}$ Si non recuit, l'erreur est particulièrement élevée car la forme de l'échantillon est mal définie.

C) Nb₃Ge.

Les échantillons sont préparés au C.E.N.G. par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur. Ils se présentent sous forme de couches de quelques microns d'épaisseur déposées sur du saphir. Les contacts sont en cuivre déposé par évaporation. Dans ce cas la résistance du contact étant plus faible que celle de l'échantillon nous utilisons pour distance entre prises de tension la distance minimale entre les contacts. Nous avons mesuré trois échantillons obtenus pour différentes conditions de dépôt, nous les appellerons 17,22 et 27. Dans le cas de ces échantillons l'erreur sur le facteur de forme provient essentiellement de l'incertitude sur l'épaisseur. Elle est indiquée dans le tableau 1. Nous avons aussi indiqué dans ce tableau la résistance dans l'état normal juste au-dessus de T_c ; $R(T_c)$, la résistance à l'ambiante $R(300\text{ K})$, le rapport de résistivité $R(300\text{ K})/R(T_c)$ et la résistivité à l'ambiante $\rho(300\text{ K})$.

TABLEAU 1

	ℓ mm	d mm	ϵ mm	$\ell/S \text{ cm}^{-1}$	$\Delta_1 \%$	$\Delta_2 \%$	$R(T_c)_{m\Omega}$	$R(300K)_{m\Omega}$	$\frac{R(300K)}{R(T_c)}$	$\rho(300K) \mu\Omega\text{cm}$
$V_3Si[100]$	$4,66 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$	85	5,7	7,5	0,286	5,25	18,4	62
$V_3Si[110]$	$4,55 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$	140	6,3	5,5	0,553	9,46	17,1	68
$V_{2,97}Si(r)$	$4,19 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,02$	59	5,2	4,7	0,150	4,35	29,4	74
$V_{2,97}Si(nr)$	$1,83 \pm 0,03$	$1,55 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,03$	42	15,5	5,5	0,180	2,68	15,0	64
Nb_3Ge-17	2	$2,7 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2\mu$	1950	16	-	74,69	160,45	2,16	82
Nb_3Ge-22	2	$2,7 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2\mu$	2470	18	-	176,78	257,79	1,47	104
Nb_3Ge-27	2	$2,7 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2\mu$	1950	16	-	33,47	128,21	3,90	66

ℓ = longueur
 d = largeur
 ϵ = épaisseur

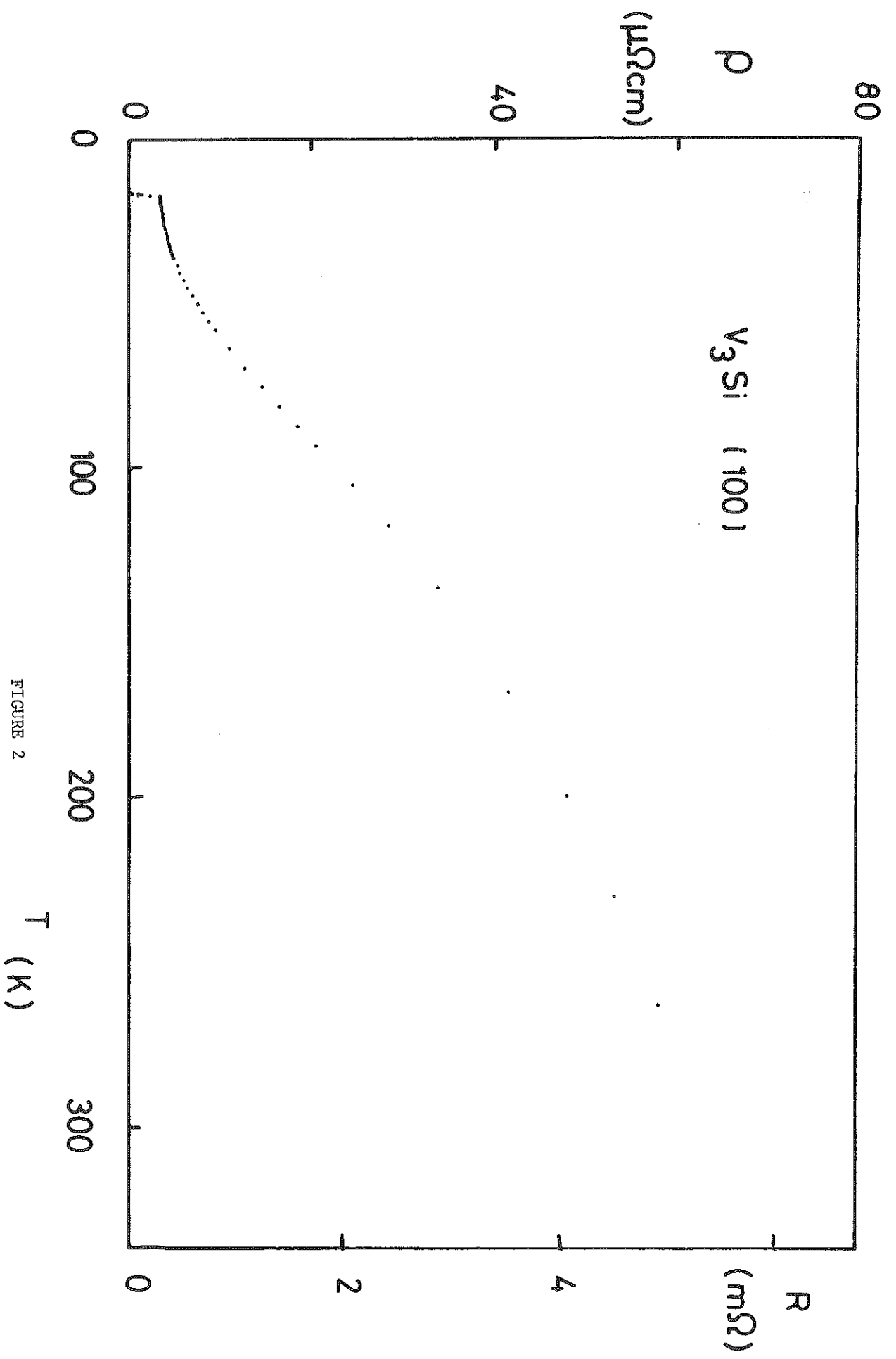


FIGURE 2

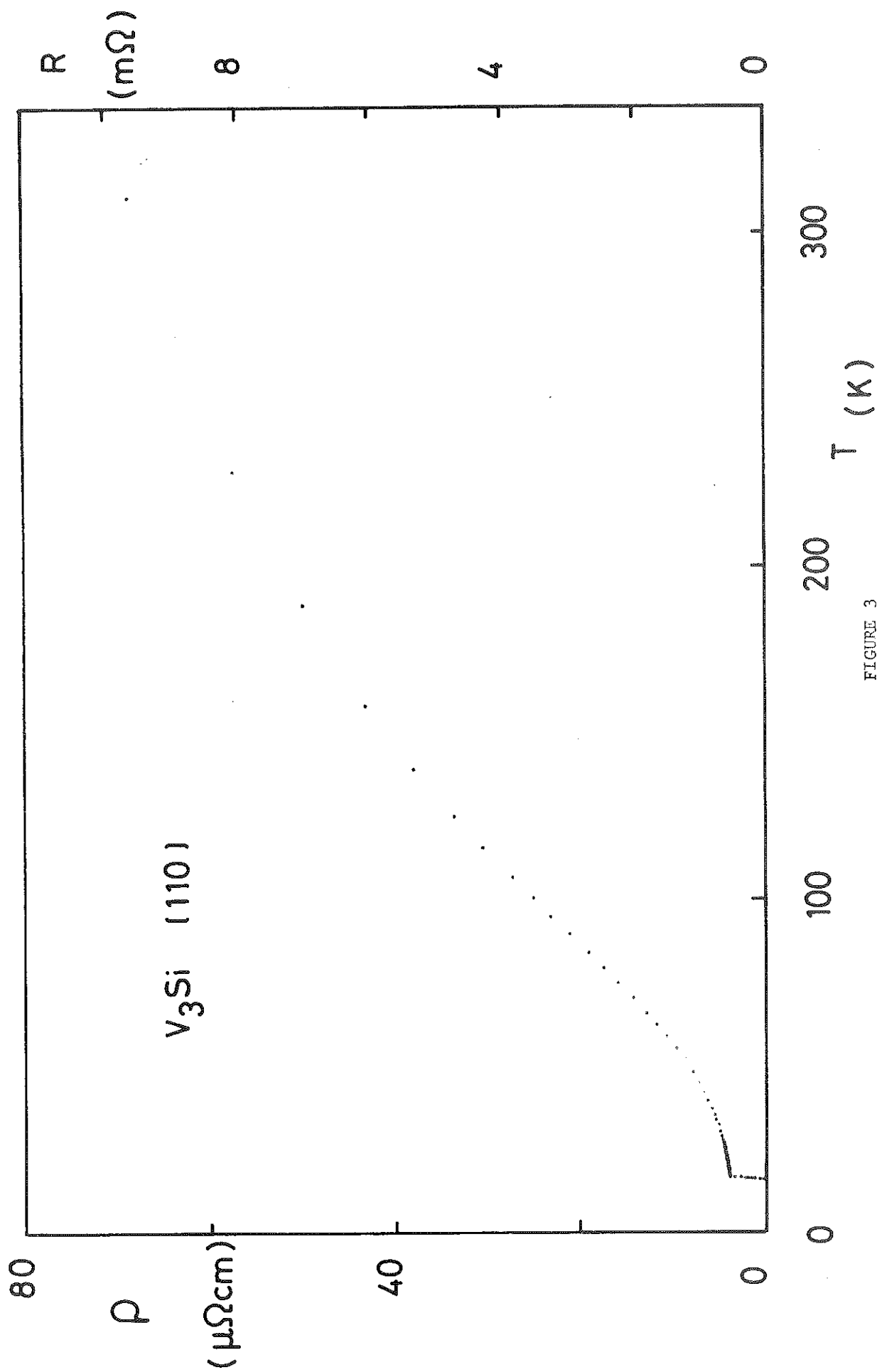


FIGURE 3

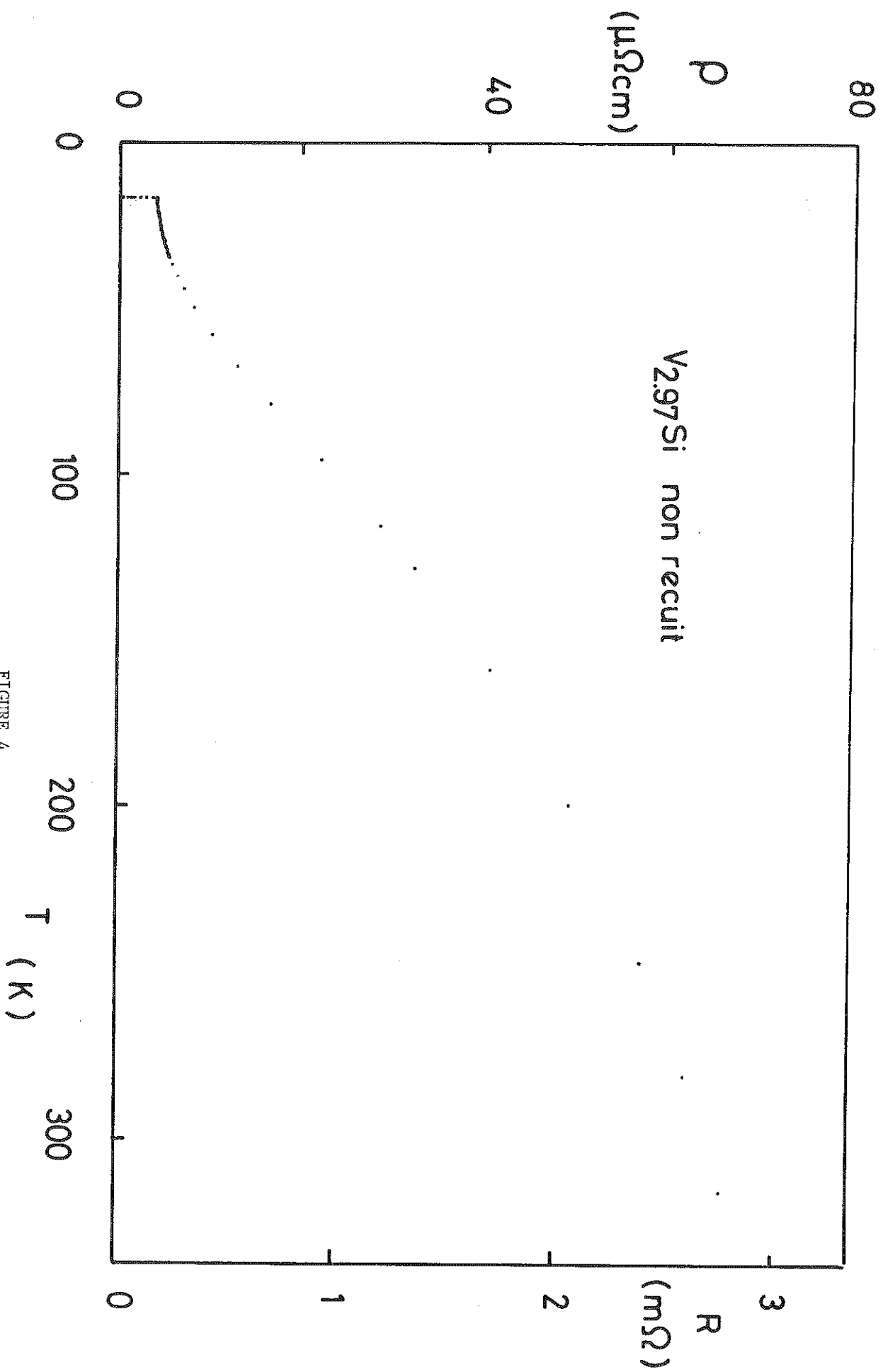


FIGURE 4

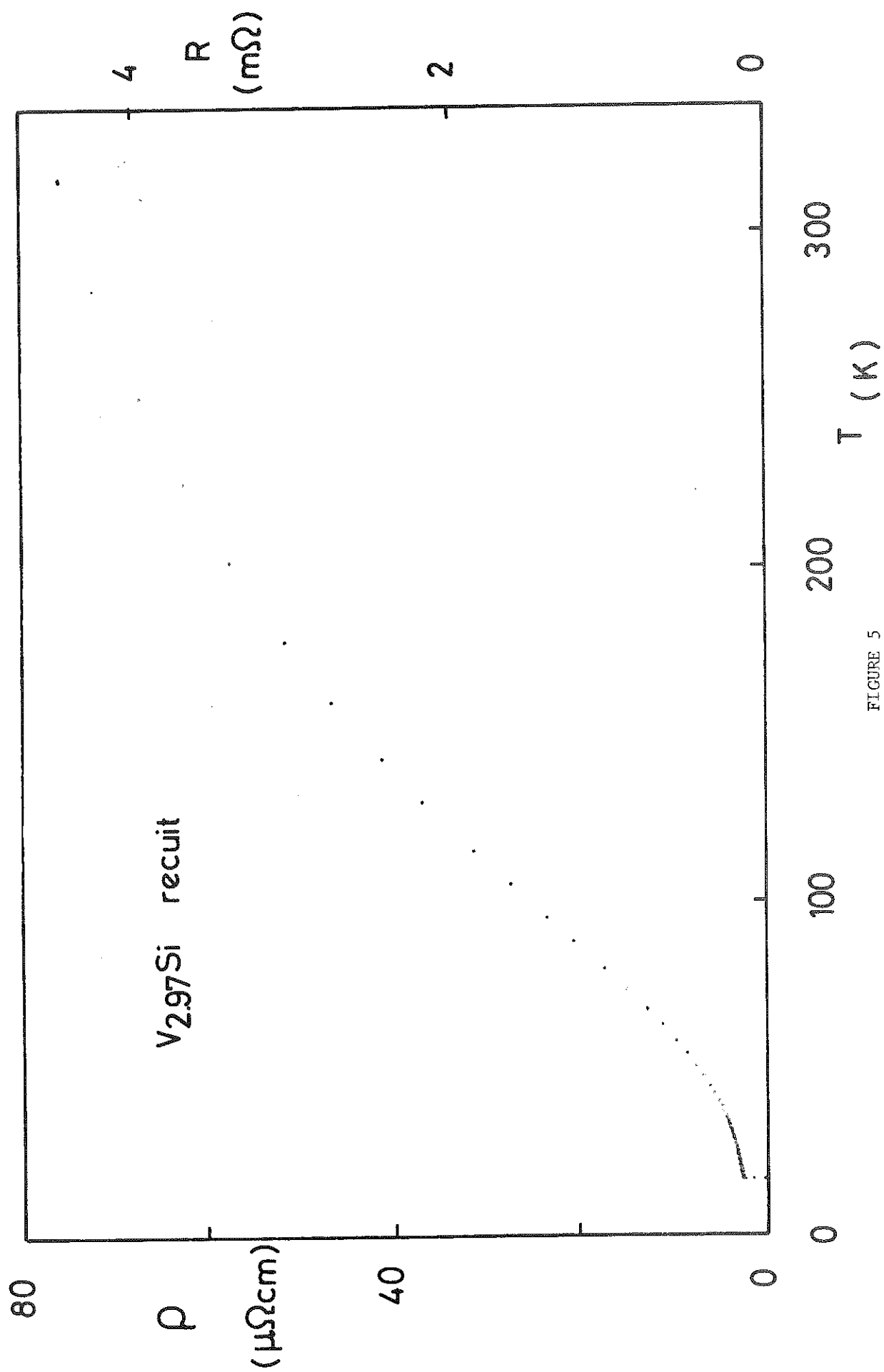


FIGURE 5

TABLEAU 2

	$\frac{R(300K)}{R(T_c)}$	$\rho(300K)$ $\mu\Omega\text{cm}$	T_c K	ΔT_c K	ρ_o $\mu\Omega\text{cm}$	$\rho_i \mu\Omega\text{cm/K}$	ρ_2 $\mu\Omega\text{cm}$	T_o K	$R_o/R(300K)$	$A/R(300) K^{-2}$
$V_3Si[100]$	18,4	62	17	0,8	3,42	$1,15 \times 10^{-2}$	97,3	168,5	$4,74 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-5}$
$V_3Si[110]$	17,1	68	16,5	0,7	4,64	$-8,3 \times 10^{-3}$	116	171	$5,17 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-5}$
$V_{2,97}Si(r)$	29,4	74	16,97	0,07	4,74	$-3,7 \times 10^{-2}$	145,5	178,8	$2,76 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-5}$
$V_{2,97}Si(nr)$	15,0	64	16,83	0,16	4,71	$0,59 \times 10^{-3}$	105,0	172,6	$5,76 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-5}$
Nb_3Ge-17	2,16	82	21,4	0,3	36,5	$4,9 \times 10^{-2}$	45	110,9	-	-
Nb_3Ge-22	1,47	104	11,8	0,5	70,5	$4,4 \times 10^{-2}$	33	142,5	-	-
Nb_3Ge-27	3,90	66	14,8	0,3	16,4	4,05	57	127,3	-	-

D) Nb₃Si.

Ces échantillons ont été obtenus par la même méthode que Nb₃Ge. Nous avons essayé de mesurer $\rho(T)$. Nous avons observé de grandes irréversibilités lors du refroidissement et du réchauffement dues vraisemblablement à l'apparition de fractures dans l'échantillon, sous l'effet des contraintes. Cela est vraisemblablement lié aux difficultés d'élaboration de ce matériau et à son instabilité métallurgique.

II - RESISTIVITES

A) V₃Si.

Nous avons porté sur les figures 2,3,4 et 5 les résultats de nos mesures de résistivité pour respectivement V₃Si monocristallin dans la direction [100] et [110] ainsi que V_{2,97}Si polycristallin non recuit et recuit. Les mesures sont faites entre T_c et l'ambiante. Nous avons porté simultanément la résistance R de l'échantillon et la résistivité ρ calculée avec le facteur de forme donné dans le tableau 1. La température de transition supraconductrice est de l'ordre de 17 K (voir tableau 2). On observe, comme dans les autres composés A15, juste au-dessus de T_c une courbure tournée vers le haut de la résistivité, puis un point d'inflexion et une tendance à la saturation vers les plus hautes températures. La résistivité à l'ambiante est de l'ordre de 60 $\mu\Omega\text{cm}$ ce qui est très grand par rapport au cuivre (1,7 $\mu\Omega\text{cm}$) et comparable à ce qu'on observe dans les métaux amorphes (PdCuSi). Pour pouvoir comparer la variation thermique de la résistivité entre les divers échantillons et éliminer les erreurs dues au facteur de forme nous avons porté sur la fig. 6 $R(T)/R(300\text{ K})$ pour V₃Si mesuré dans la direction [100] et V_{2,97}Si non recuit et recuit.

On constate que le recuit diminue d'un facteur 2 la résiduelle et que le monocristal a un comportement intermédiaire entre les deux autres échantillons.

Nous avons également tracé sur la fig. 7 $\frac{R(T)}{R(300\text{ K})}$ pour les deux directions cristallographiques [100] et [110] pour les températures inférieures à 100 K. Dans le cas d'un cristal cubique la résistivité est isotrope (Ziman, 1960) et on devrait trouver le même résultat

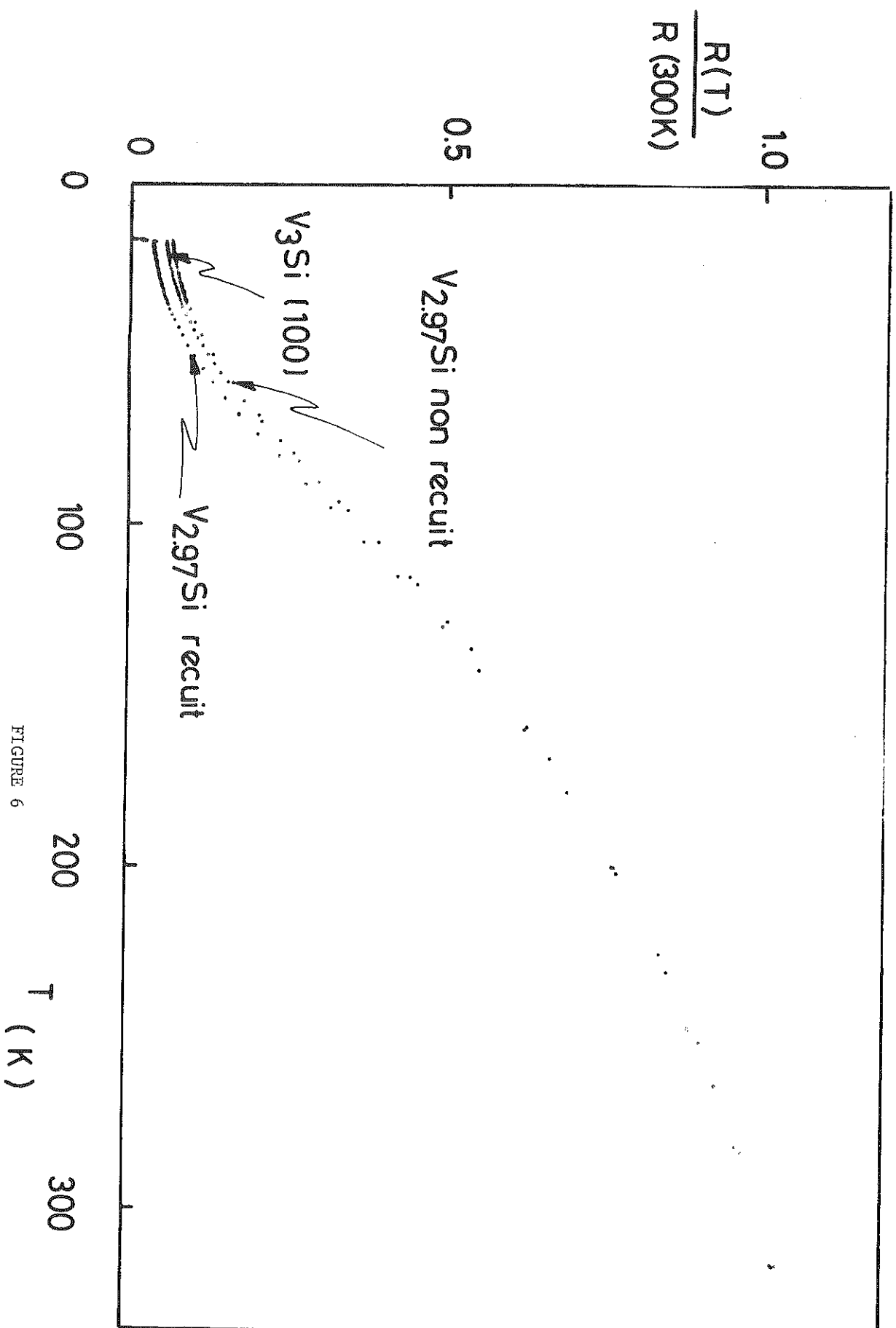


FIGURE 6

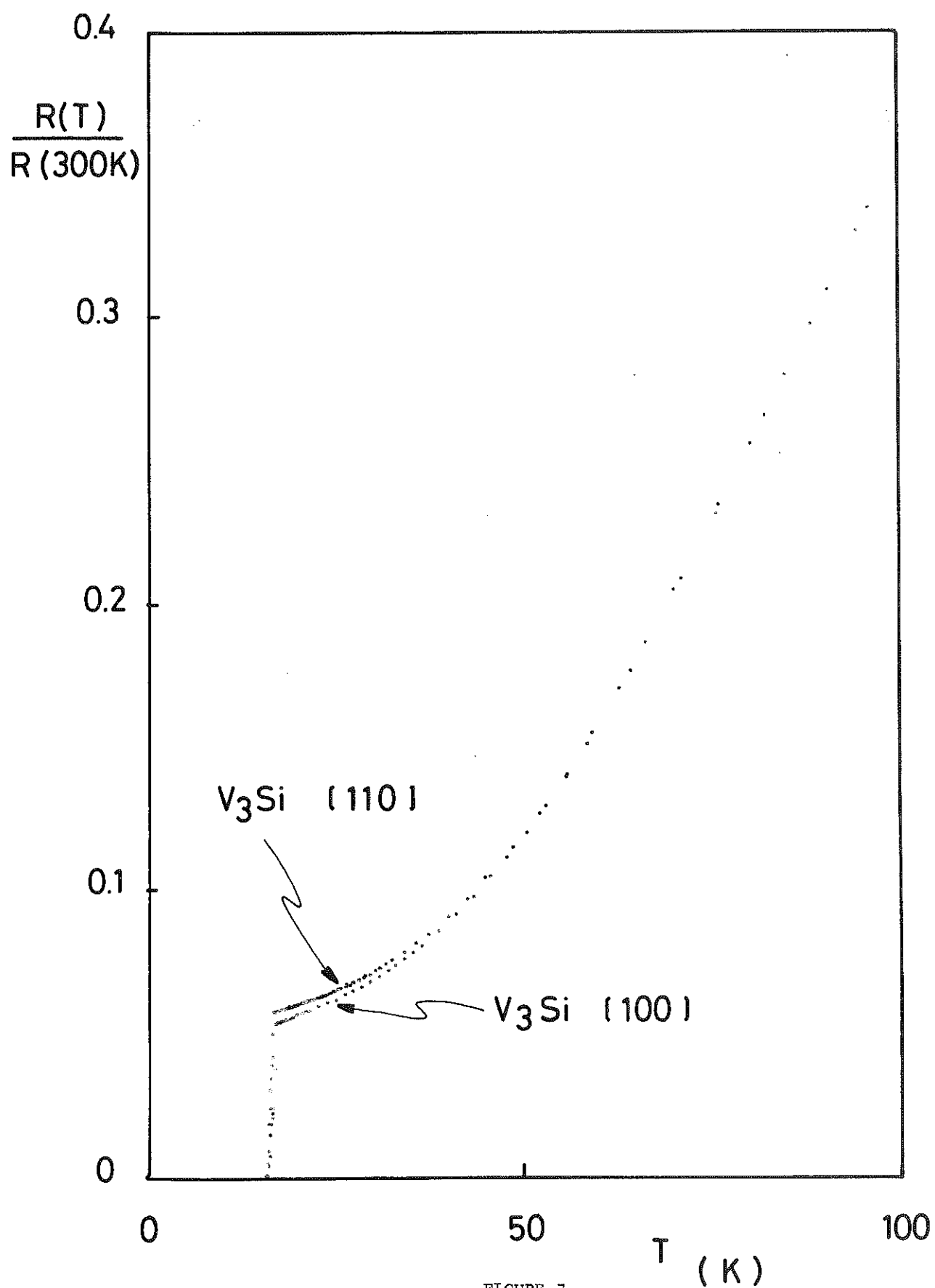


FIGURE 7

que le courant soit parallèle à [100] ou à [110]. C'est bien ce que nous observons à hautes températures mais au-dessous d'environ 60 K les deux courbes se séparent. Cet effet est largement supérieur aux incertitudes de la mesure. Cela laisserait supposer que dès cette température le cristal perd sa symétrie cubique bien que ni les mesures de chaleur spécifique ni les mesures de susceptibilité (voir plus loin) n'aient mis en évidence une transformation structurale dans ces échantillons. Cependant avant d'arriver à une conclusion définitive, il est nécessaire de vérifier très sérieusement la qualité métallurgique des échantillons.

La transition structurale donne naissance à une anomalie en résistivité (Taub et al., 1974). Nous avons porté sur la fig. 8 nos résultats pour T inférieur à 30 K. Une petite anomalie est observée pour presque tous les échantillons. Cette anomalie reste très faible même pour le $V_{2,97}Si$ recuit qui se transforme à ~ 20 K comme le montre les mesures de susceptibilité. La seule observation de cet effet ne permettrait pas de trancher sur l'existence ou non de la transformation structurale.

Nous avons analysé nos résultats avec la formule empirique de Woodard et Cody (Woodard et al., 1964).

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 e^{-T_0/T}$$

Nous faisons un ajustement par moindres carrés et nous observons un excellent accord avec les points expérimentaux. Les valeurs des paramètres pour les divers échantillons sont indiquées dans le tableau 2.

Notons que la partie linéaire en T est beaucoup plus petite que la partie exponentielle.

Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette formule. Elle peut se déduire du modèle à deux bandes s-d utilisé pour les métaux de transition. Mais Woodard et Cody ont montré qu'elle conduit alors à des valeurs peu réalistes pour les paramètres du modèle (Woodard et al., 1964).

Cohen, Cody et Halloran (Cohen et al., 1967) ont appliqué cette théorie à un système possédant une forte variation dans la densité d'état près du niveau de Fermi en fonction de l'énergie et trouvent un bon accord en ajustant les différents paramètres du modèle.

Milewits, Williamson et Taub (Milewits et al., 1976) interprètent T_0 comme l'énergie des phonons dans la direction [100].

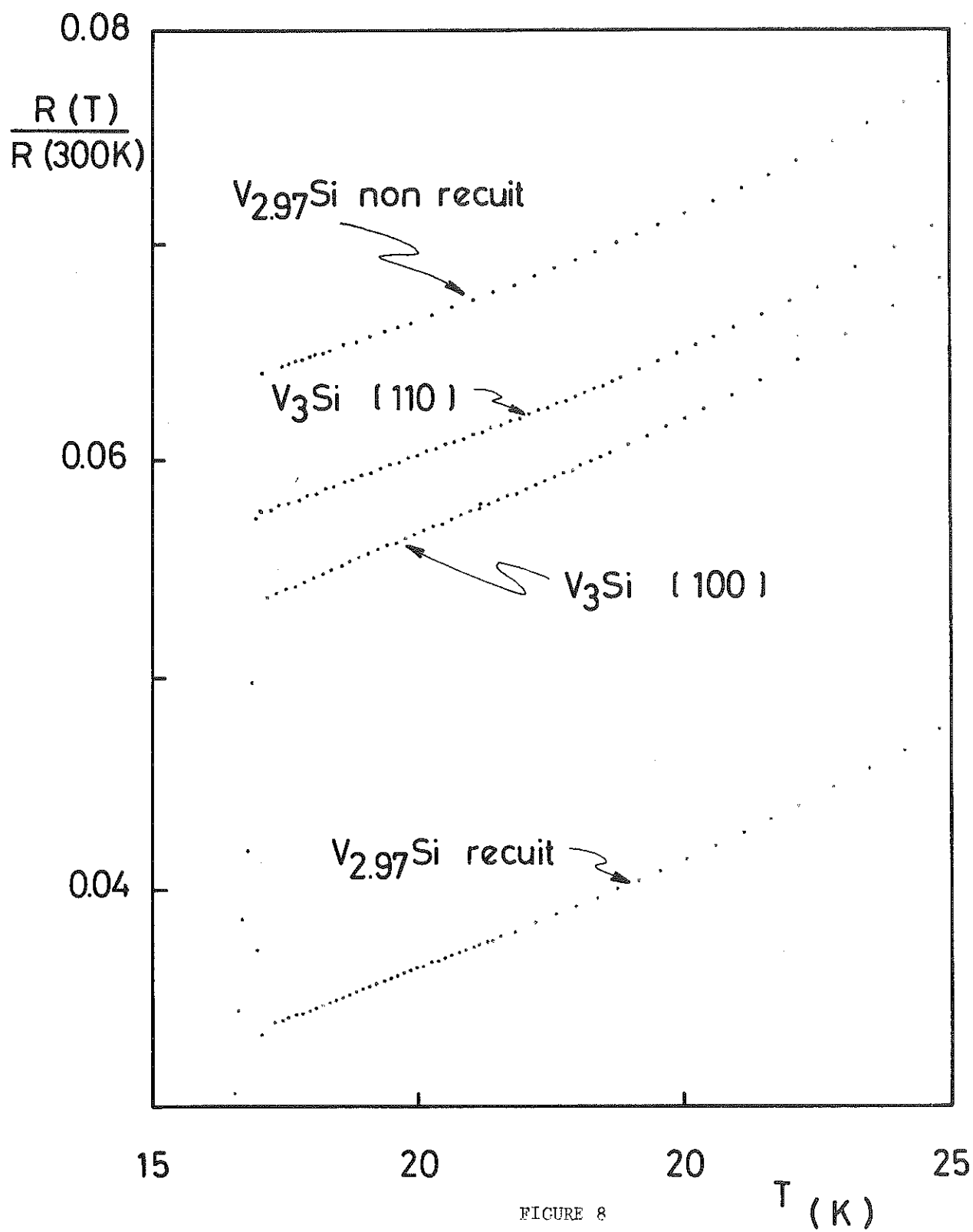


FIGURE 8

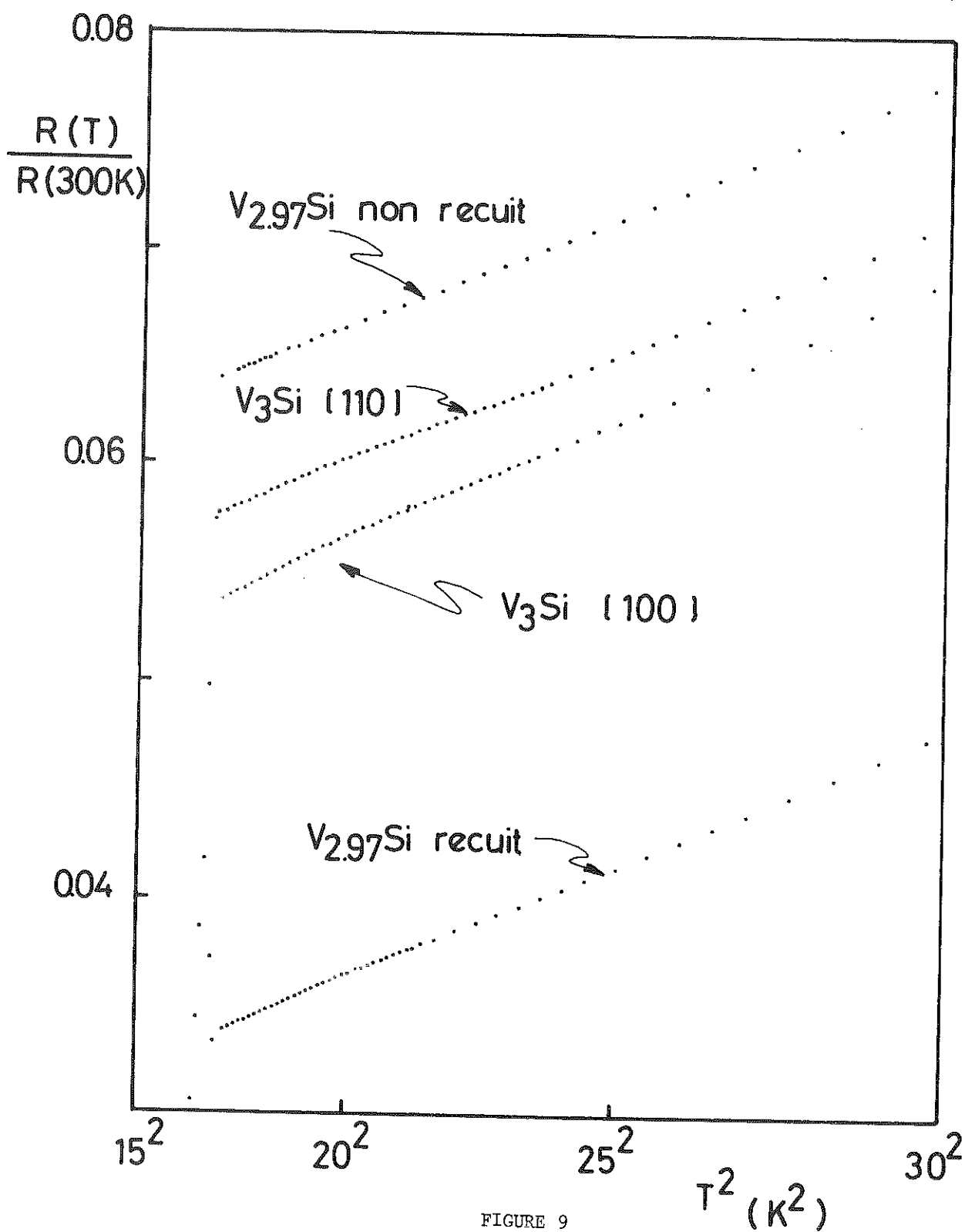


FIGURE 9

avec une polarisation transversale.

Finalement Testardi et Bateman (Testardi et al., 1967) et Allen (Allen et al., 1976) attribuent la dépendance inhabituelle en température de la résistivité à l'amollissement du réseau et aux effets anharmoniques qui en résultent.

Nous avons aussi analysé nos résultats avec l'expression :

$$R = R_0 + AT^2$$

entre 20 et 25 K pour tester la validité de la variation en T^2 observée par Marchenko (Marchenko, 1973) et Webb (Webb et al., 1977) aux basses températures. La valeur des coefficients $R_0/R(300\text{ K})$ et $A/R(300\text{ K})$ est portée sur le tableau 2.

Un terme en T^2 est généralement observé dans la résistivité des métaux de transition qui peut être attribué aux interactions électron-électron (Baber, 1937).

Ce terme est proportionnel à la densité d'état électronique. Comme les métaux de transition, les composés A15 ont une forte densité d'état électronique et on peut s'attendre à observer un tel effet. Cependant, même dans les métaux de transition l'origine du terme en T^2 est encore controversée. Une autre raison pour cette variation est la forte dépendance avec l'énergie de la densité d'état électronique au niveau de Fermi qui peut donner une loi en T^2 pour la résistivité. Pourtant cela n'est pas compatible avec la variation de la susceptibilité en fonction de la température, qui varie aussi en T^2 aux basses températures. Les deux variations devraient être dans le même sens (augmentation ou diminution) en T^2 de la résistivité et de la susceptibilité. Elles sont en fait dans le sens opposé (augmentation en T^2 de la résistivité et diminution en T^2 de la susceptibilité).

Nous avons porté en fonction de T^2 sur la fig. 9 les résultats expérimentaux et les valeurs calculées. Nous pouvons constater que l'ajustement est excellent jusqu'à T_c pour $V_{2,91}\text{Si}$ non recuit. Des déviations apparaissent au-dessous de la température de la transformation martensitique du $V_{2,97}\text{Si}$ recuit. Les échantillons monocristallins ont un comportement intermédiaire bien qu'ils ne soient pas transformants. Dans tous les cas des déviations apparaissent aux plus hautes températures mettant en évidence une variation plus rapide que T^2 .

Cette variation peut avoir plusieurs origines, soit la loi

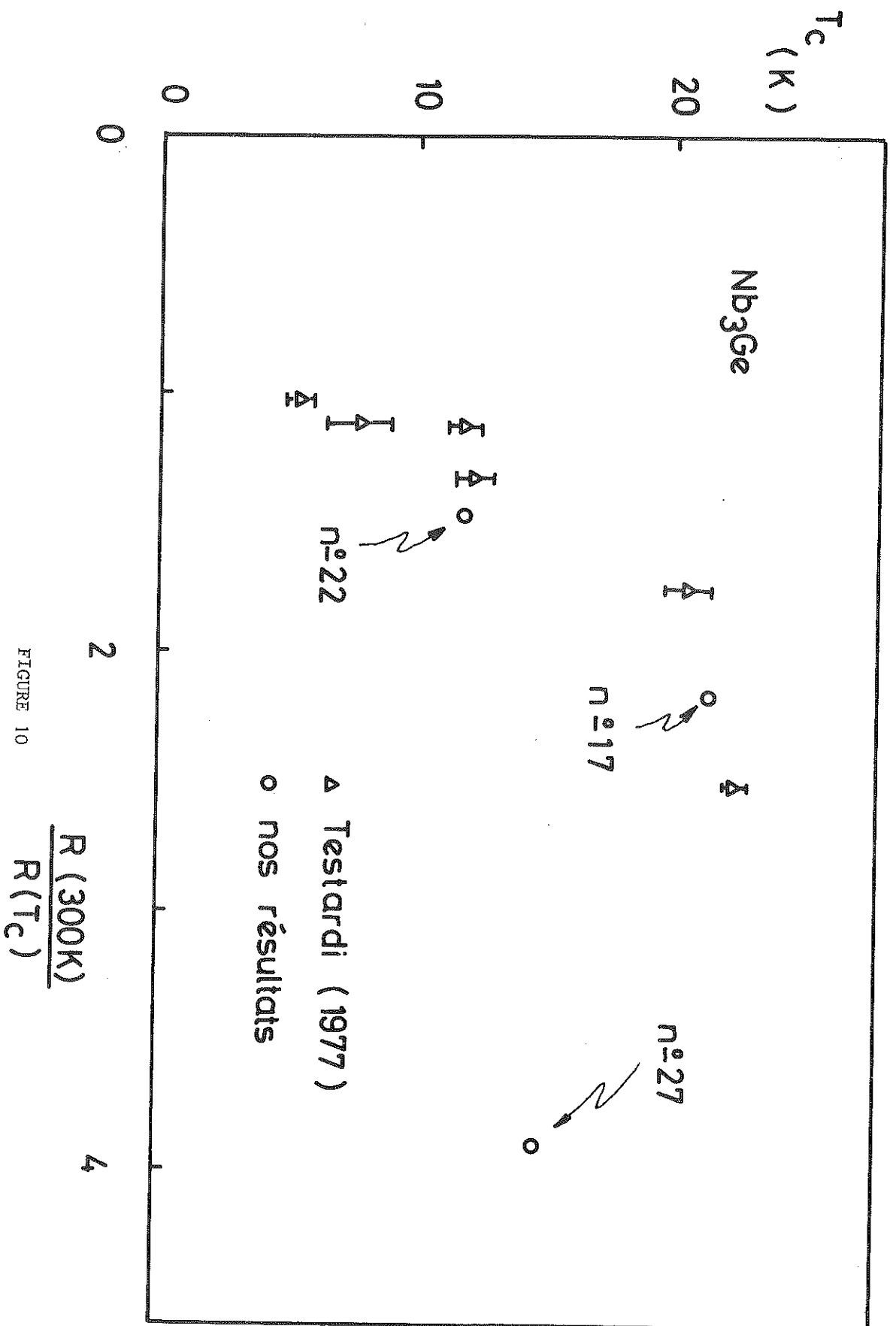


FIGURE 10

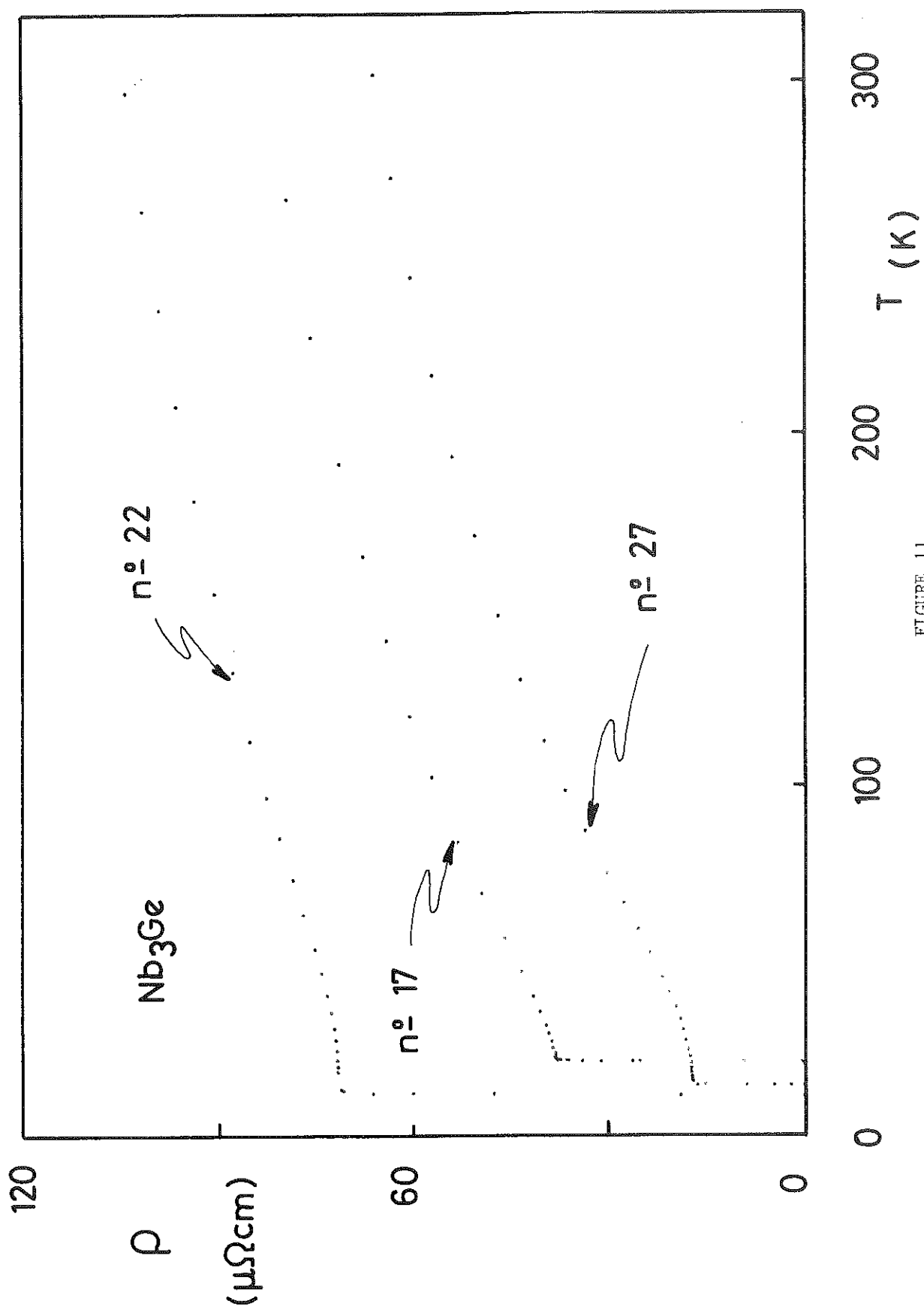


FIGURE 11

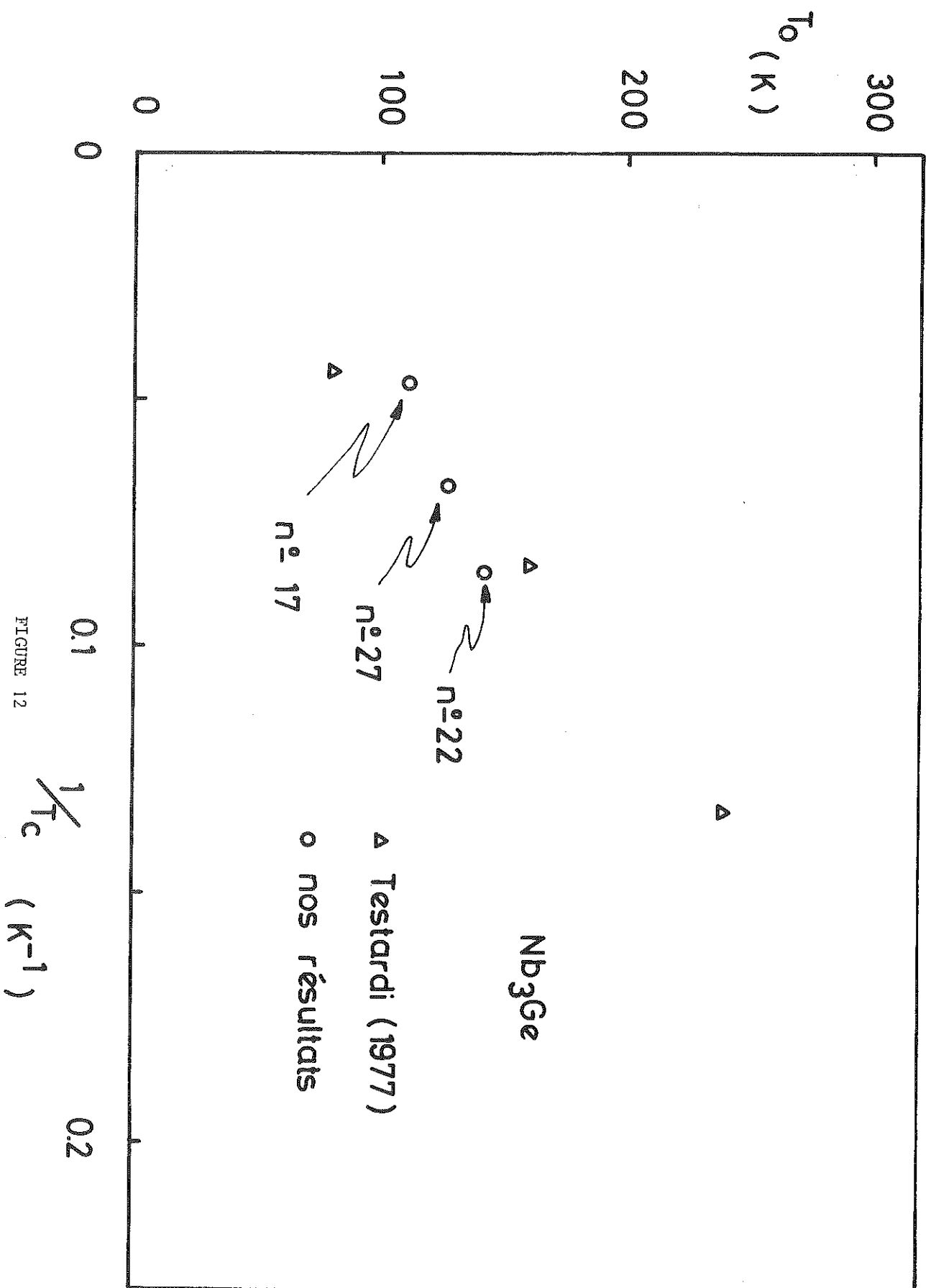


FIGURE 12

classique en T^5 due aux phonons, soit le ramollissement du réseau qui donne naissance à des termes anharmoniques.

Il faut enfin remarquer que l'analyse des résultats de résistivité n'est pas unique mais qu'on pourrait les analyser avec d'autres expressions numériques.

B) Nb₃Ge.

Nous avons porté sur la figure 10, T_c en fonction du rapport de résistivité pour nos trois échantillons ainsi que les résultats de Testardi et al. (1977). Nous avons choisi les échantillons n° 17 et 22 car ils ont des valeurs extrêmes de T_c dans la série d'échantillons préparés et l'échantillon n° 27 car bien qu'ayant un grand rapport de résistivité son T_c est relativement faible et nous voulions comprendre l'origine de ce comportement inhabituel.

Nous avons porté sur la figure 11 la résistivité des trois échantillons Nb₃Ge en fonction de la température.

On peut observer que la résistivité à l'ambiante est de l'ordre de 80 $\mu\Omega\text{cm}$ et qu'elle est plus élevée que dans le cas de V₃Si ce qui n'est pas étonnant car les couches sont très désordonnées et les rapports de résistivité sont beaucoup plus faibles que dans le cas des V₃Si (voir tableau 2).

Nous avons aussi analysé nos résultats avec la formule de Woodard et Cody.

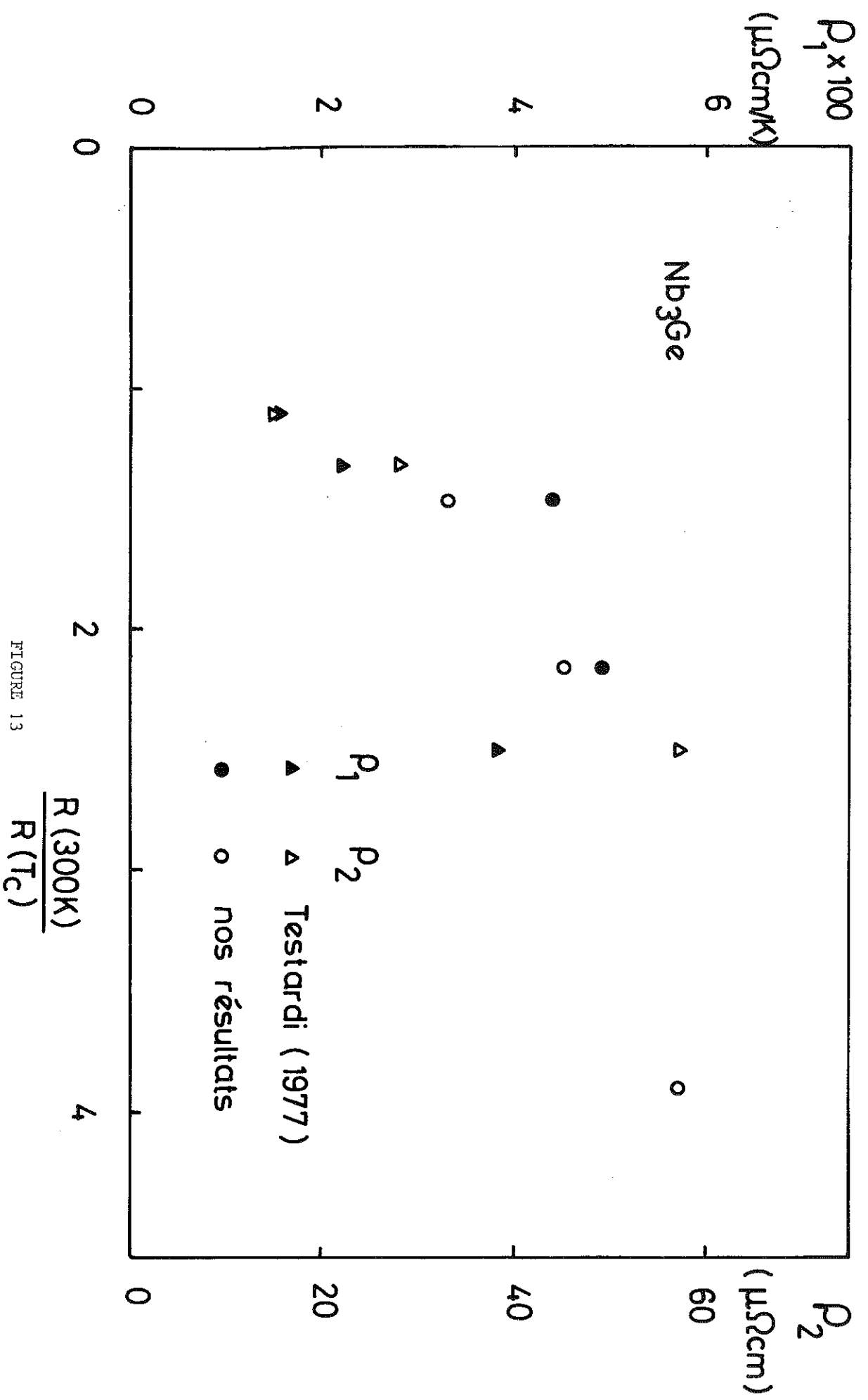
Les valeurs des coefficients sont indiquées dans le tableau 2.

Sur la figure 12, nous avons porté les valeurs de T_0 en fonction de $1/T_c$ pour nos échantillons et ceux de Testardi et al. (1977).

Remarquons que l'échantillon n° 27 bien qu'il ait un rapport de résistivité très élevé suit la corrélation générale avec T_c .

Nous avons aussi tracé ρ_1 et ρ_2 défini par l'expression précédente en fonction du rapport de résistivité pour les mêmes échantillons (fig. 13).

Nous observons une corrélation générale, sauf pour l'échantillon n° 27. Le terme linéaire en température est 100 fois plus grand dans cet échantillon que dans les deux autres. Les deux remarques



précédentes permettent de conclure que dans l'analyse $\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 e^{-T_0/T}$ le terme dominant $\rho_2 e^{-T_0/T}$ est étroitement relié aux propriétés supraconductrices et que les termes ρ_0 et $\rho_1 T$ de la résistivité pourraient être dus à la présence d'une autre phase dans l'échantillon ou à un mécanisme de résistivité qui n'est pas relié aux propriétés supraconductrices.

III - MAGNETORESISTANCE

La conductivité des métaux calculée à partir de l'équation de Boltzmann dans l'hypothèse du temps de relaxation, conduit à l'expression (Ziman, 1960).

$$\sigma = \frac{\eta e^2}{m} \tau$$

où e est la charge des porteurs et η leur concentration, m leur masse effective et τ le temps entre deux collisions.

Le champ magnétique peut avoir un effet direct sur le mécanisme de collision, comme dans le cas d'une impureté magnétique où l'état de la cible qui diffuse les électrons dépend de la valeur du champ. La section efficace et le temps de relaxation sont alors fonction de H et on obtient une magnétorésistance positive ou négative.

Lorsque le temps de relaxation ne dépend pas du champ comme dans le cas de la diffusion des électrons par des phonons ou des impuretés non magnétiques, la magnétorésistance est due à l'influence du champ sur la trajectoire des électrons.

La force de Lorentz dévie les électrons perpendiculairement à leur vitesse. Mais cet effet qui donnerait naissance à un courant transversal est compensé par le champ de Hall qui tend à redresser la trajectoire des électrons.

Cette compensation est parfaite dans le cas des porteurs rigoureusement identiques. Il est nécessaire qu'il existe une certaine dissymétrie entre les porteurs pour qu'apparaisse une magnétorésistance.

Par exemple dans le cas de deux types de porteurs 1 et 2, on obtient la formule (Ziman, 1960) :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2\left(\frac{\tau_1}{m_1} - \frac{\tau_2}{m_2}\right)^2 \left(\frac{e}{c}H\right)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \left(\frac{e}{c}H\right)^2 \left(\frac{\tau_1}{m_1}\sigma_2 + \frac{\tau_2}{m_2}\sigma_1\right)^2}$$

où $\Delta\rho$ est l'accroissement de la résistivité dû au champ et ρ_0 la résistivité en champ nul.

Nous constatons dans ce cas particulier, mais c'est un résultat qui peut être démontré dans le cas général, que cette magnéto-résistance est toujours positive et qu'elle varie en H^2 pour les faibles champs.

On distingue habituellement deux régimes pour la magnéto-résistance. Un régime de fort champ pour lequel l'électron a le temps de faire plusieurs fois le tour de son orbite sur la surface de Fermi avant d'être diffusé, c'est-à-dire pour lequel $\omega_c \tau = \frac{eH}{m} \tau \gg 1$ et un régime de faible champ dans le cas $\omega_c \tau \ll 1$. A cause de la forte résistivité de nos échantillons nous resterons toujours dans ce régime, même aux basses températures quand la résistivité diminue et que τ augmente.

En utilisant la formule $\omega_c = \frac{eH}{mc}$ pour la fréquence cyclotron et $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ pour le temps de collision τ , on obtient $\omega_c \tau = \frac{H\sigma}{nec}$ qui pour des valeurs correspondant à nos expériences $H = 100$ kGauss

$$\sigma = 3 \times 10^7 (\Omega m)^{-1}$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{38}{105.2 \times 10^{-30}} \text{ électrons/m}^3$$

conduisent à $\omega_c \tau \approx 5 \times 10^{-3} \ll 1$.

H est le champ appliqué, σ la conductivité, n la concentration des porteurs (N est le nombre des électrons de valence par maille et V le volume de la maille), c la vitesse de la lumière. Nous pouvons constater sur l'expression de $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ pour 2 types de porteurs que l'effet du champ est d'autant plus important que les porteurs sont différents et en particulier il est maximum si on a affaire à des trous et des électrons.

Pour avoir une magnéto-résistance de ce type, il est nécessaire d'avoir des porteurs différents les uns des autres soit par leurs masses effectives, soit par leur temps de relaxation. C'est en particulier pourquoi la magnéto-résistance des électrons libres (tous identiques) est nulle.

Remarquons enfin que la déviation des électrons entre deux collisions est proportionnelle au champ et au temps écoulé,

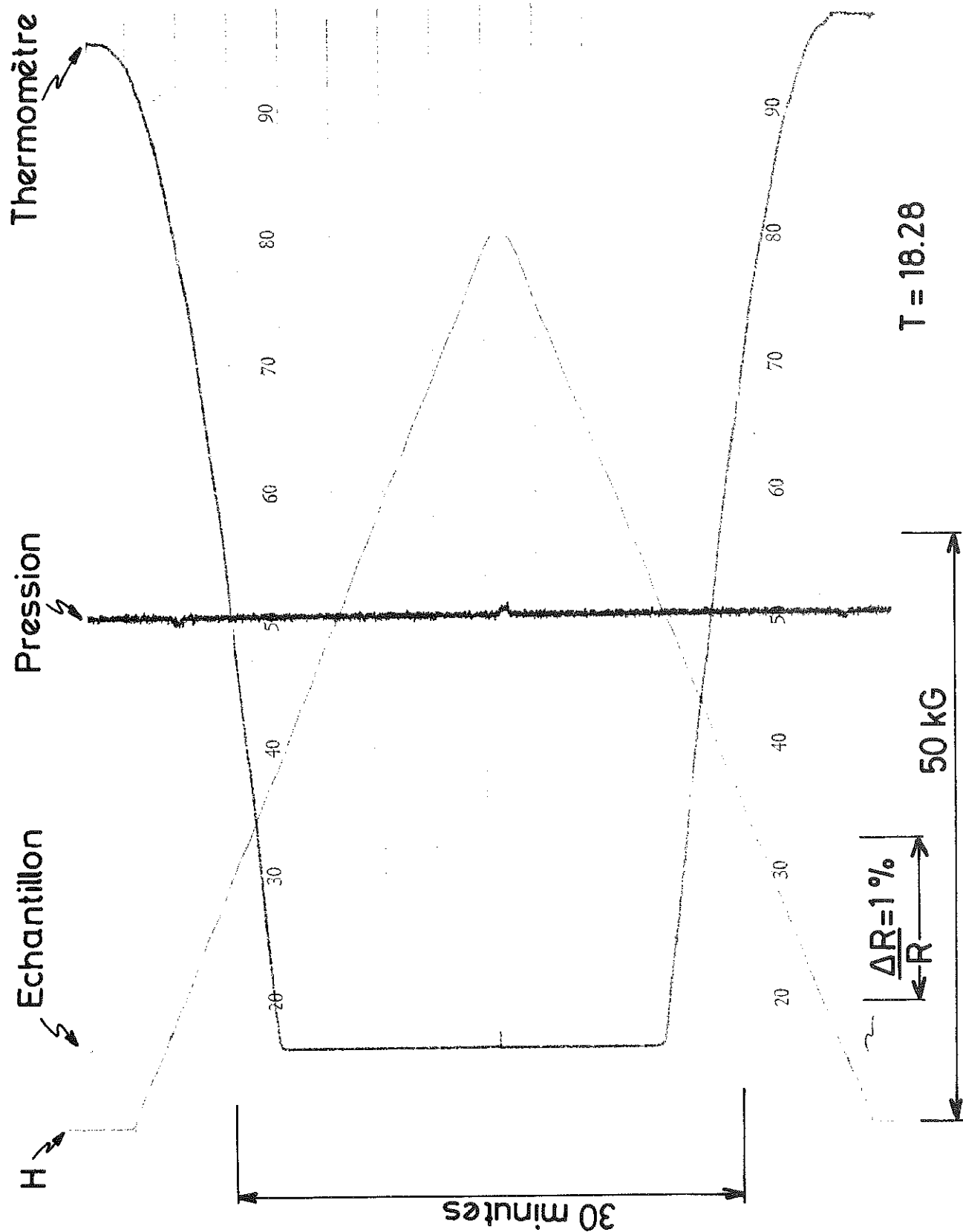


FIGURE 14

TABLEAU 3

MESURES DE MAGNETORESISTANCE DE V_3Si

Echantillon orienté le long de	I parallèle à	H parallèle à
$[100]$, I $\perp$ H	$[100]$	$[110]$
$[100]$, I $\parallel$ H	$[100]$	$[100]$
$[110]$, I $\perp$ H	$[110]$	$[100]$
$[110]$, I $\parallel$ H	$[110]$	$[110]$

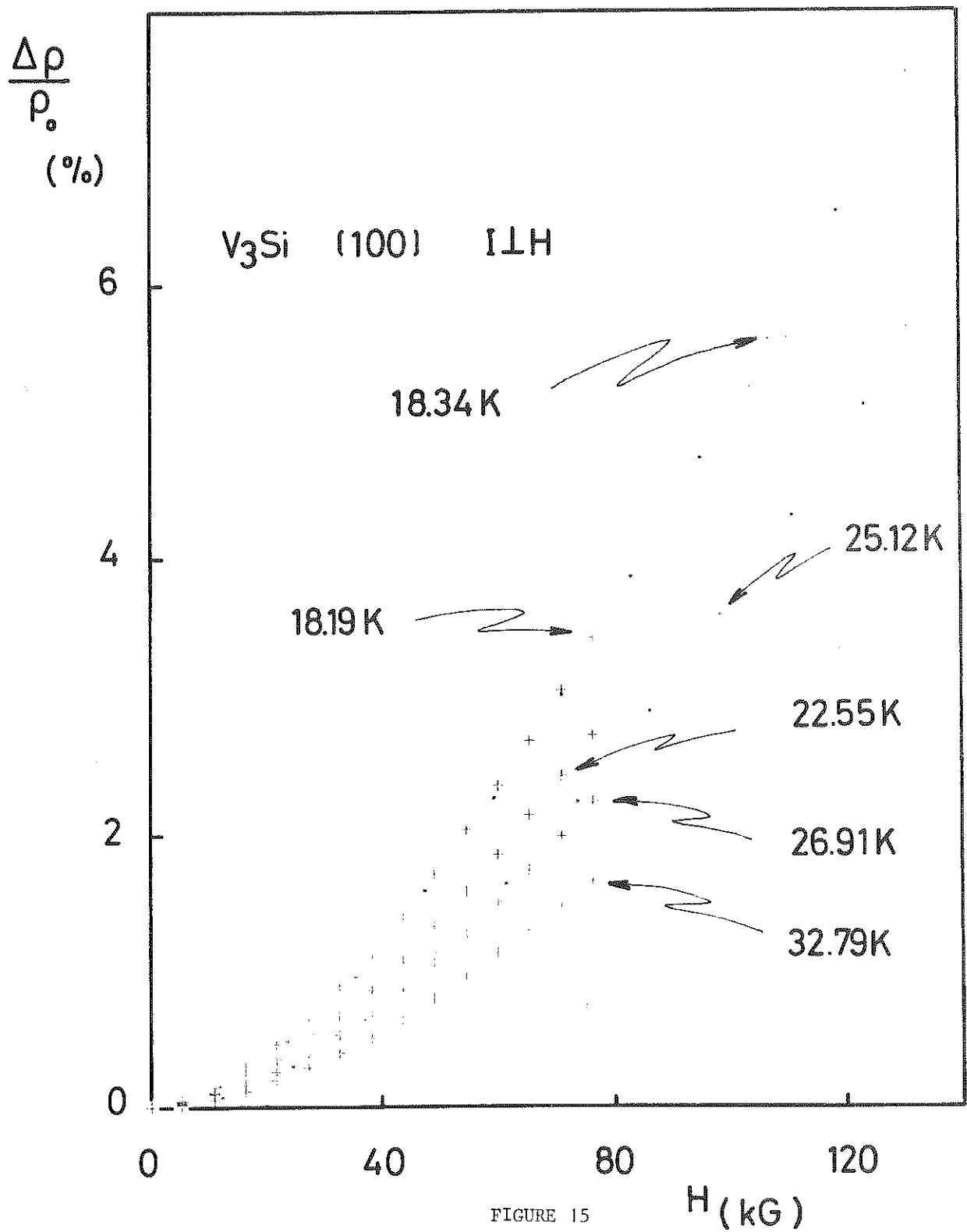


FIGURE 15

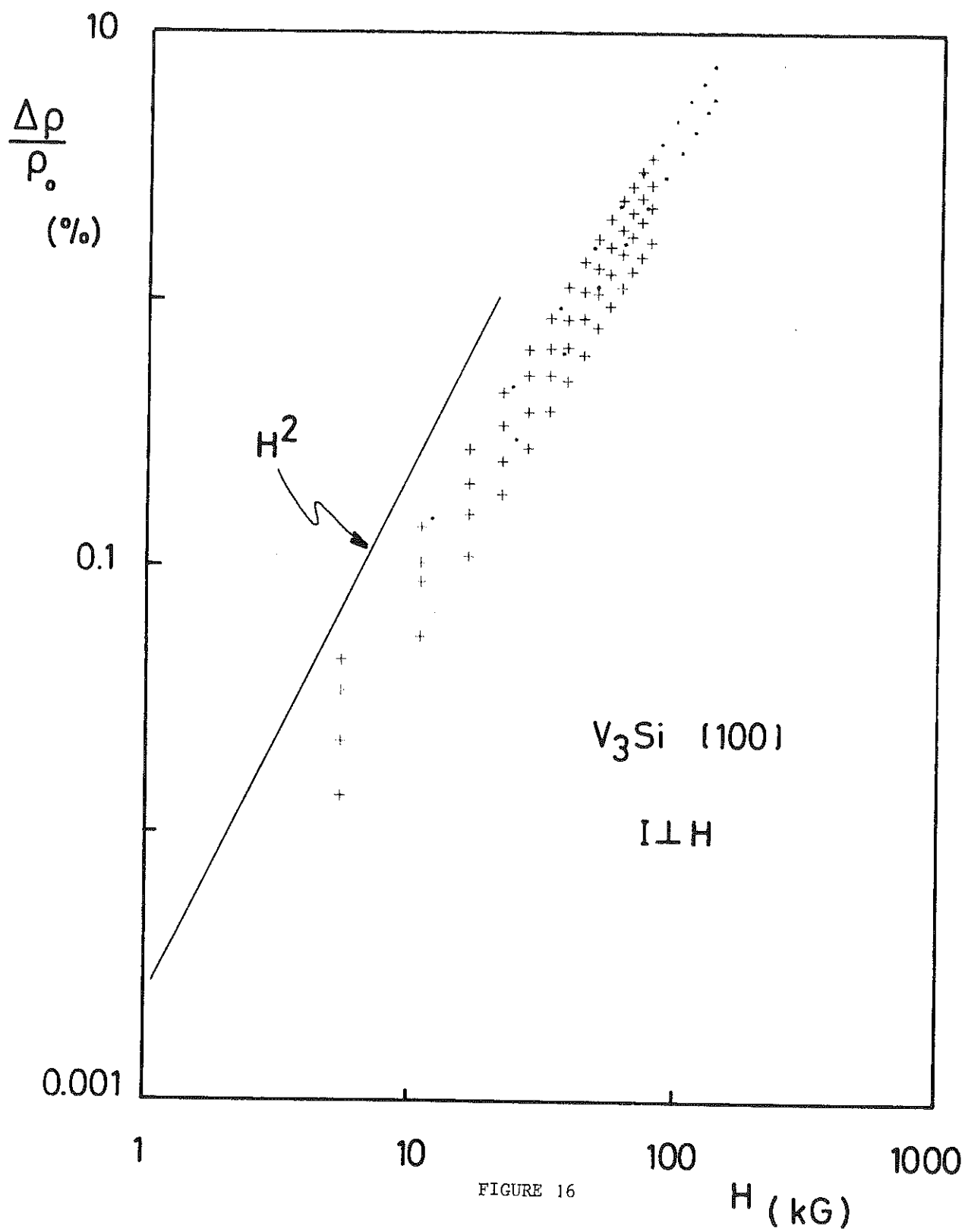


FIGURE 16

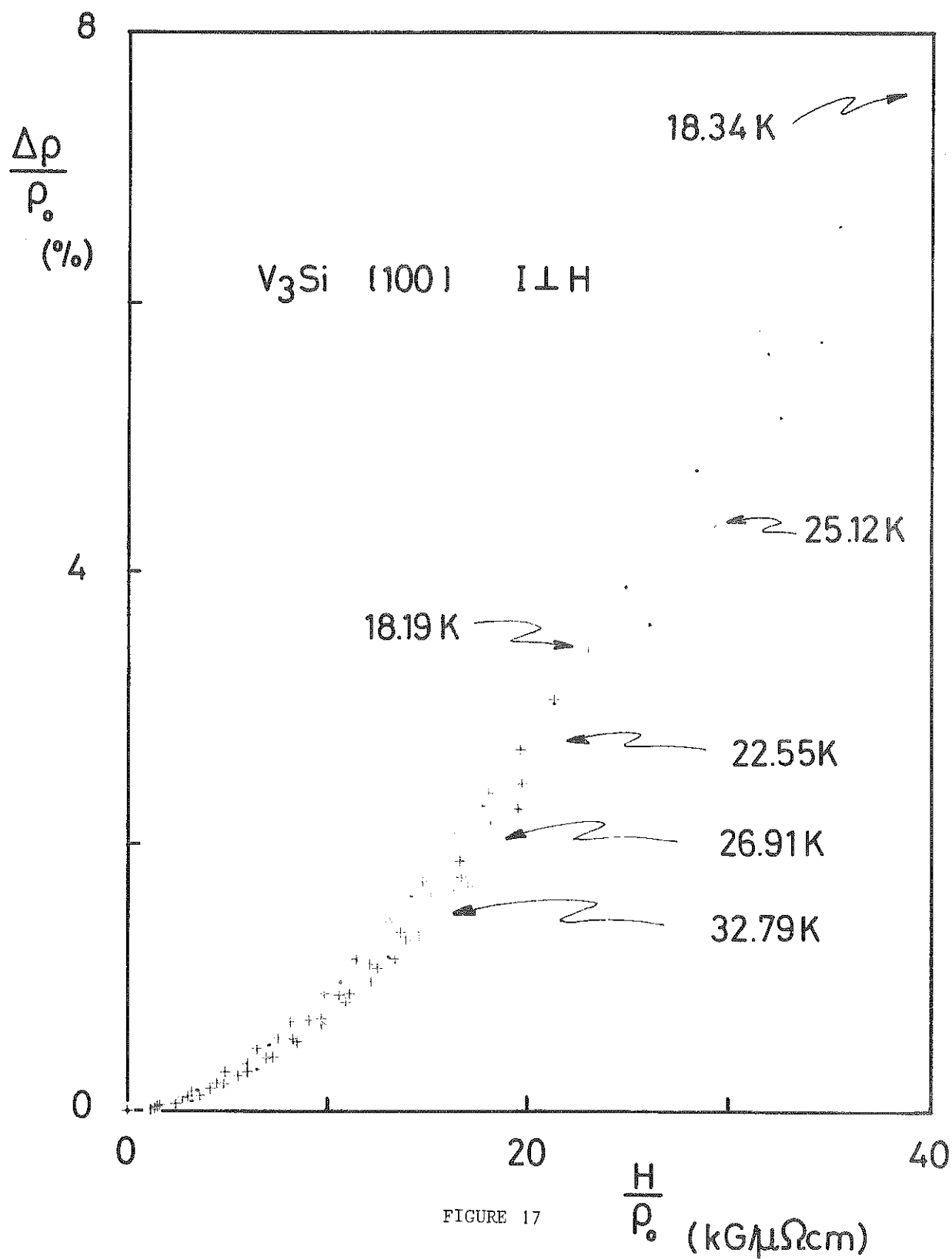


FIGURE 17

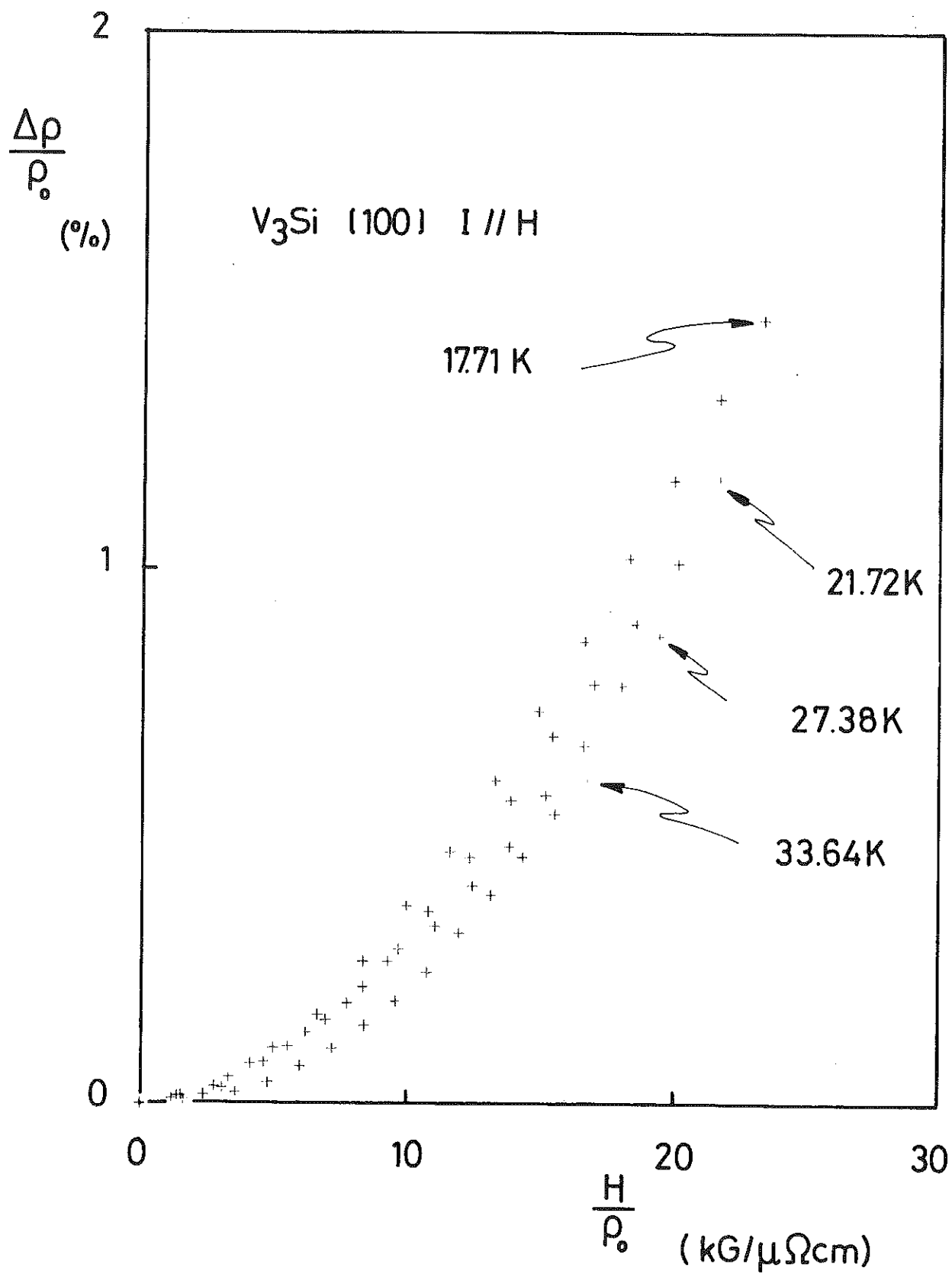


FIGURE 18

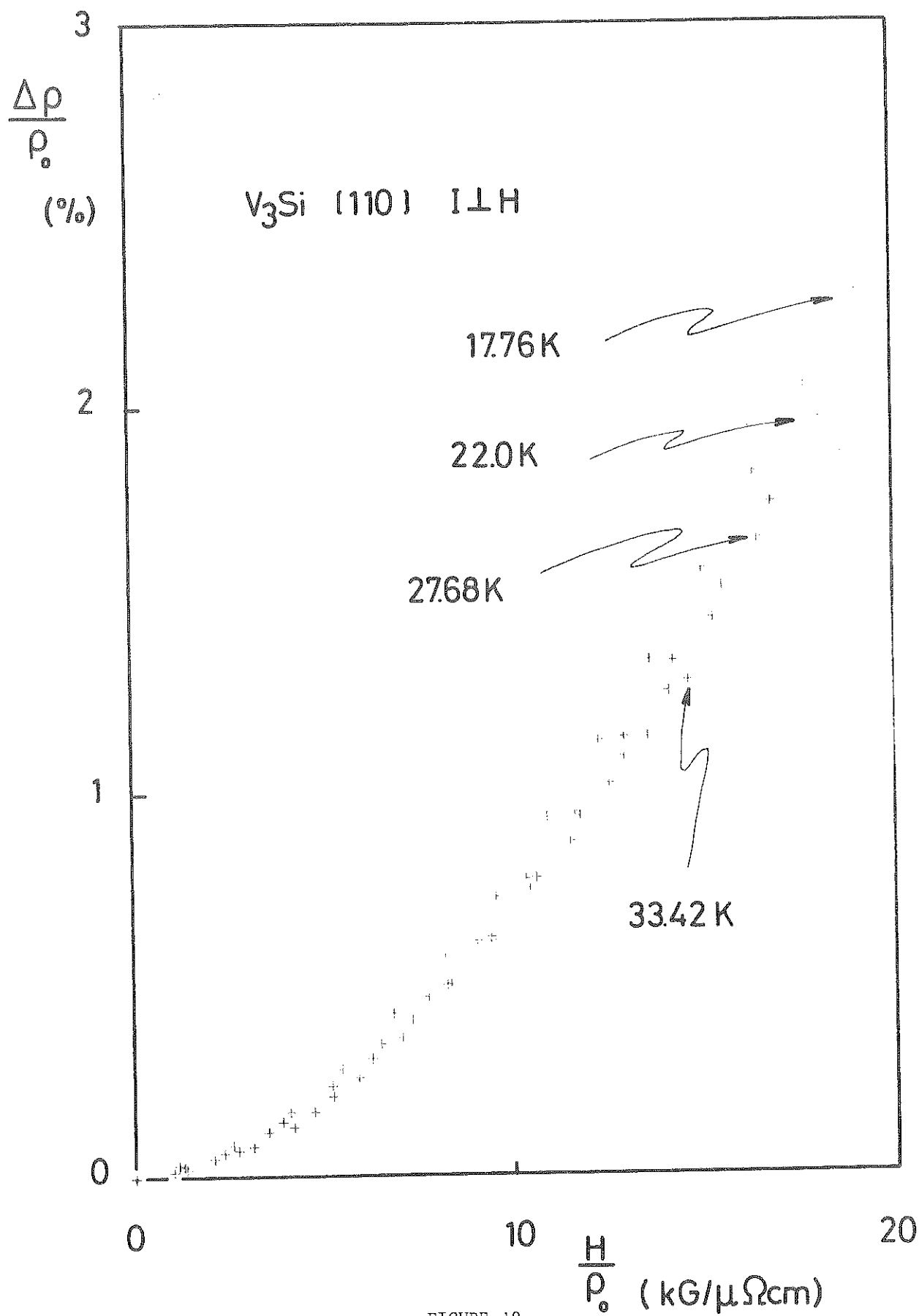


FIGURE 19

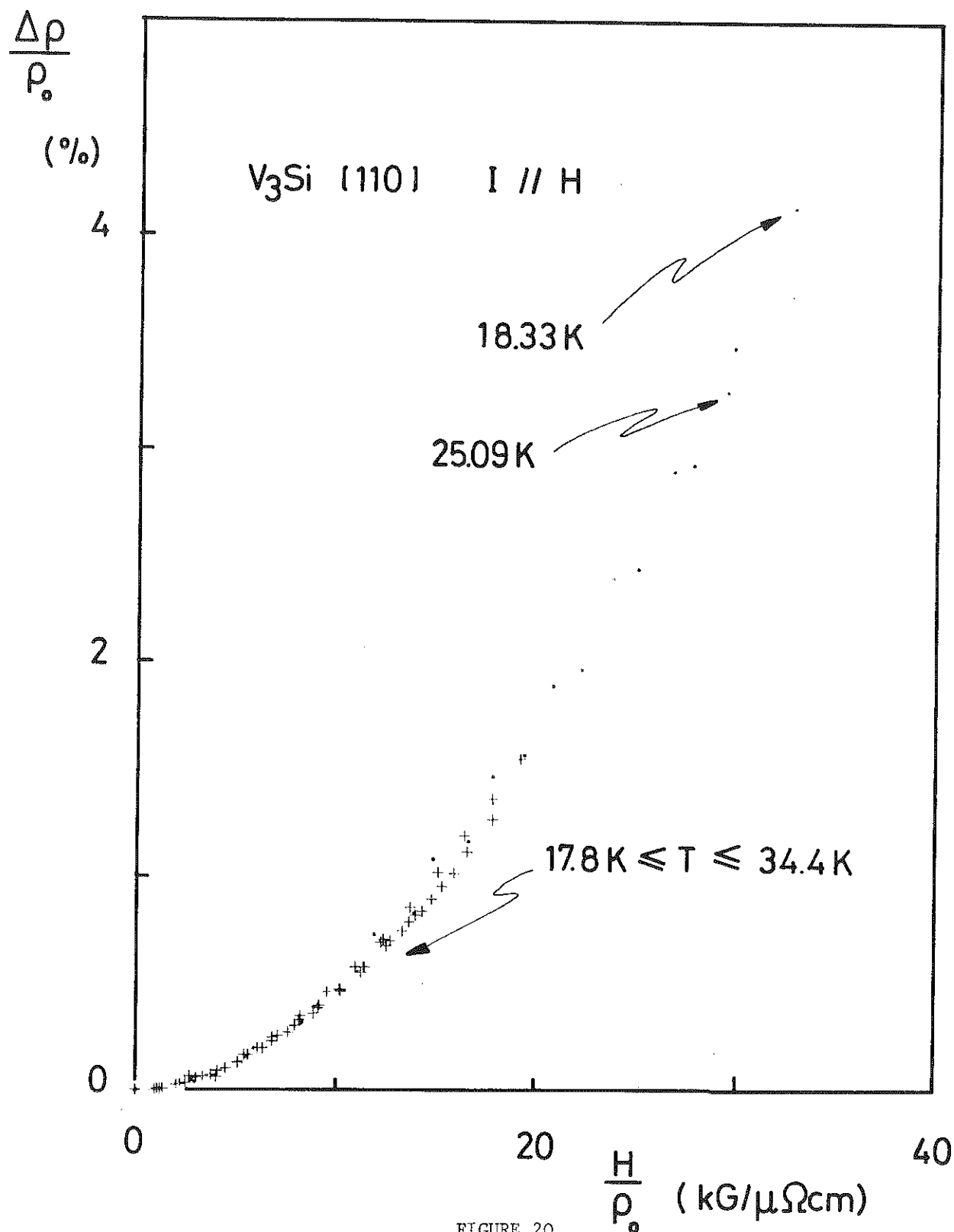


FIGURE 20

c'est-à-dire au temps de relaxation. La magnétorésistance va simplement dépendre du produit $H\tau$ et, comme τ est proportionnel à $1/\rho$, de H/ρ . Ce résultat est connu sous le nom de règle de Kohler et s'écrit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(H/\rho_0)$$

Nous avons porté sur la figure 14 l'enregistrement d'une mesure de magnétorésistance. La mesure est effectuée à $T = 18,28$ K. Le champ magnétique augmente linéairement jusqu'à sa valeur maximale de 76,3 kGauss en 21 minutes et décroît avec la même vitesse. Celle-ci est suffisamment lente pour ne pas échauffer le système par courants de Foucault. La dérive en température après l'annulation du champ n'est que 0,02 K. Nous enregistrons la variation de la résistivité de l'échantillon de manière continu et ensuite lors du dépouillement nous tenons compte de la variation de la résistance qui résulte de la dérive en température. On obtient ainsi dans le cas présenté une précision de 0,5 % pour une valeur $\Delta R/R$ de 3 %.

A) V_3Si .

Nous avons mesuré la magnétorésistance transversale et longitudinale des deux échantillons monocristallins de V_3Si . Les différentes orientations le long des axes cristallographiques sont indiquées dans le tableau 3 pour les différentes expériences. Nous avons porté, sur la figure 15 $\Delta\rho/\rho_0$ exprimé en % en fonction du champ pour V_3Si [100], $I \perp H$ pour différentes températures. Il existe deux séries de courbes correspondant aux deux bobines de champ différentes pour lesquelles on observe un excellent recouvrement.

Ces résultats sont portés également sur la figure 16 dans un diagramme logarithmique et on n'observe la dépendance en H^2 que pour les valeurs de magnétorésistance inférieures à 1 %.

On observe sur ces deux courbes qu'entre 18 et 30 K la magnétorésistance a diminué environ d'un facteur 2. Cette variation peut être prise en compte par la variation de la résistivité dans un diagramme de Kohler comme le montre la figure 17 où nous avons porté $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de H/ρ_0 .

Le même diagramme est utilisé dans les figures 18, 19, 20 pour la magnétorésistance longitudinale de V_3Si [100] et transversale et longitudinale de V_3Si [110].

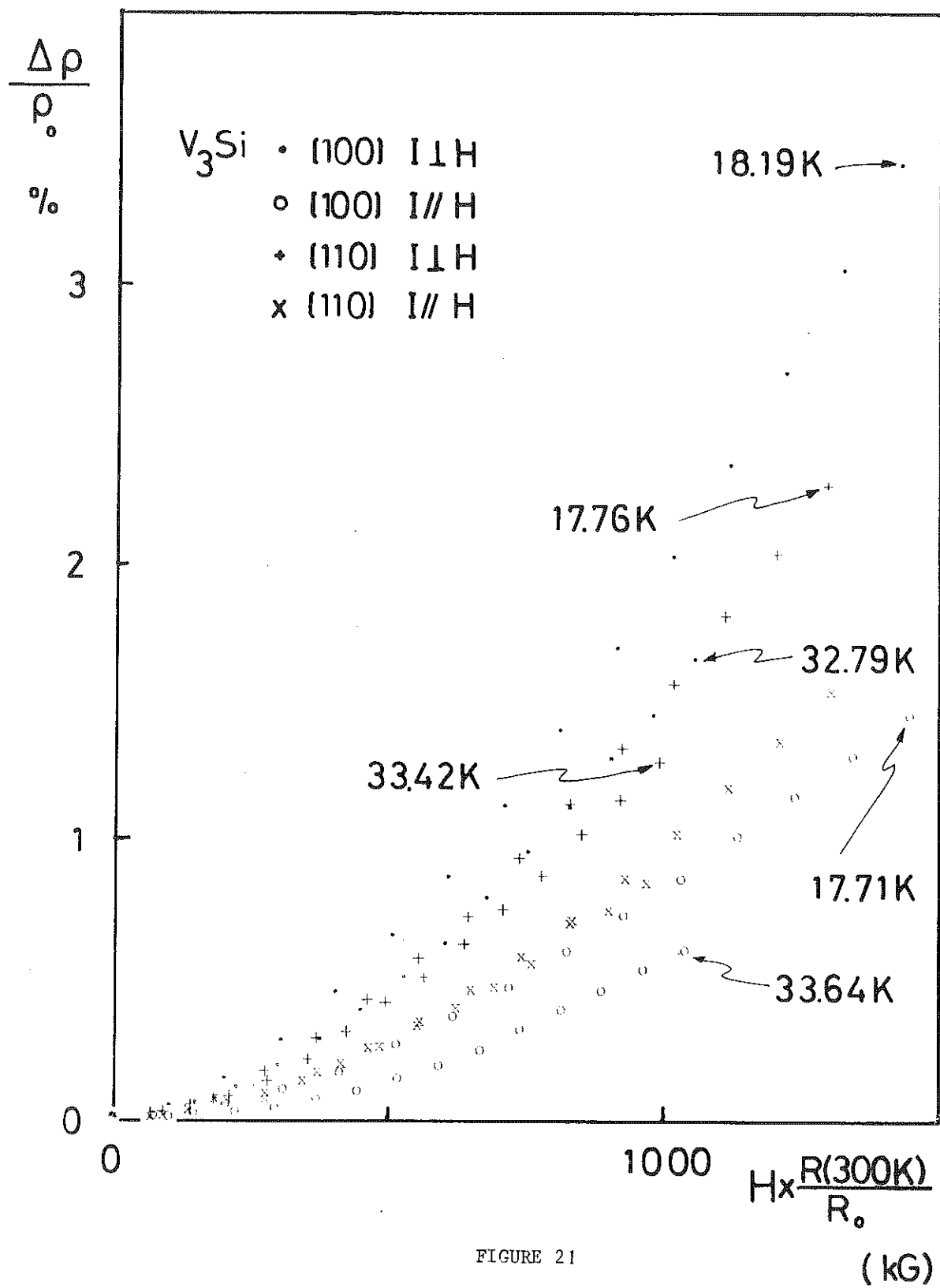


FIGURE 21

Remarquons que la magnétorésistance longitudinale est dans les deux cas inférieure à la magnétorésistance transversale. La loi de Kohler explique donc la grande variation de la magnétorésistance avec la température. Néanmoins il existe des déviations systématiques avec la température qui ne sont pas prises en compte comme le montre les figures précédentes.

L'anisotropie de magnétorésistance est mise en évidence sur la figure 21 où nous avons porté $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de $H \times \frac{R(300\text{ K})}{R(T)}$ pour les diverses orientations pour les valeurs extrêmes des températures (nous utilisons $\frac{R(T)}{R(300)}$ pour nous affranchir de l'erreur sur le facteur de forme). Dans le cas d'un cristal cubique on doit trouver la même magnétorésistance si l'on inverse le champ et le courant entre deux directions cristallographiques (Ziman, 1960). Comme nous l'avons fait entre les directions [100] et [110] pour les mesures en champs transverse. Nous observons sur la figure 21, d'une part que pour une direction donnée, les déviations à la loi de Kohler semblent diminuer lorsque la température augmente, d'autre part pour une température donnée il existe entre les deux directions un écart qui tend à diminuer lorsque T augmente et qui est de l'ordre de grandeur des déviations à la règle de Kohler. Il semble donc que pour les deux échantillons [100] et [110] les courbes tendent vers une courbe unique à haute température. On se rappelle qu'on observait un effet analogue en résistivité aux températures inférieures à environ 60 K. On peut supposer que ici aussi la perte de la symétrie cubique au-dessous de cette température fournit l'explication des résultats expérimentaux. Il semble donc que la transformation de phase se développe dès les plus hautes températures. Certaines parties ou la totalité du cristal passent de l'état cubique à l'état tétragonal. La distorsion de la surface de Fermi due à cette transformation entraîne une modification des caractéristiques des porteurs (masses effectives, temps de relaxations) et conduit à des déviations à la loi de Kohler.

L'existence des deux phases, cubique et tétragonale, semble aussi être indiquée par les mesures de transitions supraconductrices (voir plus loin).

Pourtant, il ne faut pas exclure la possibilité d'une interprétation en termes métallurgiques, comme l'existence des phases parasites ou d'inhomogénéités.

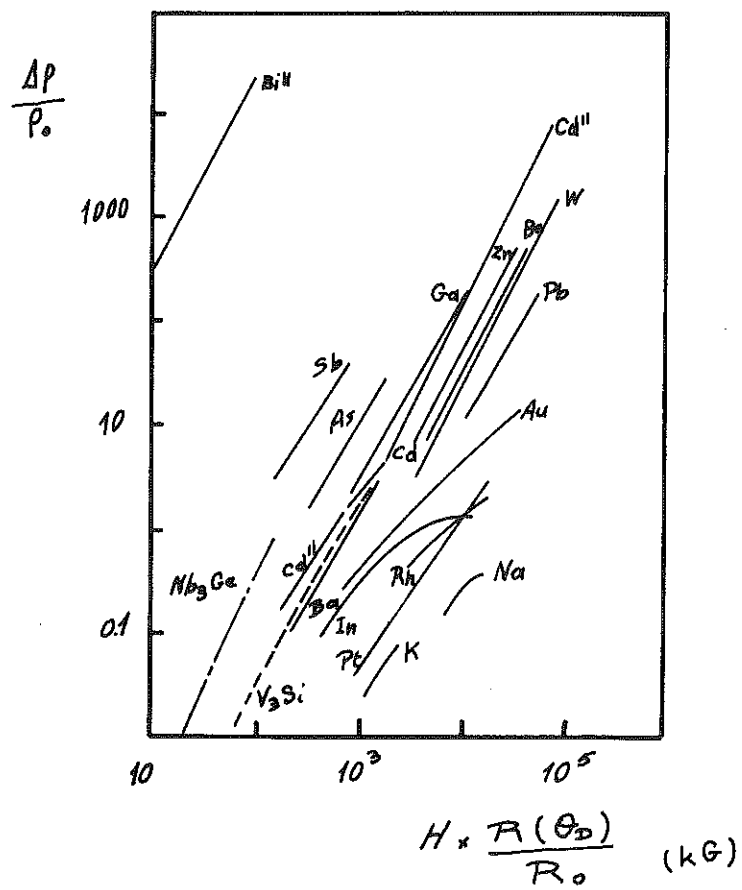


FIGURE 23

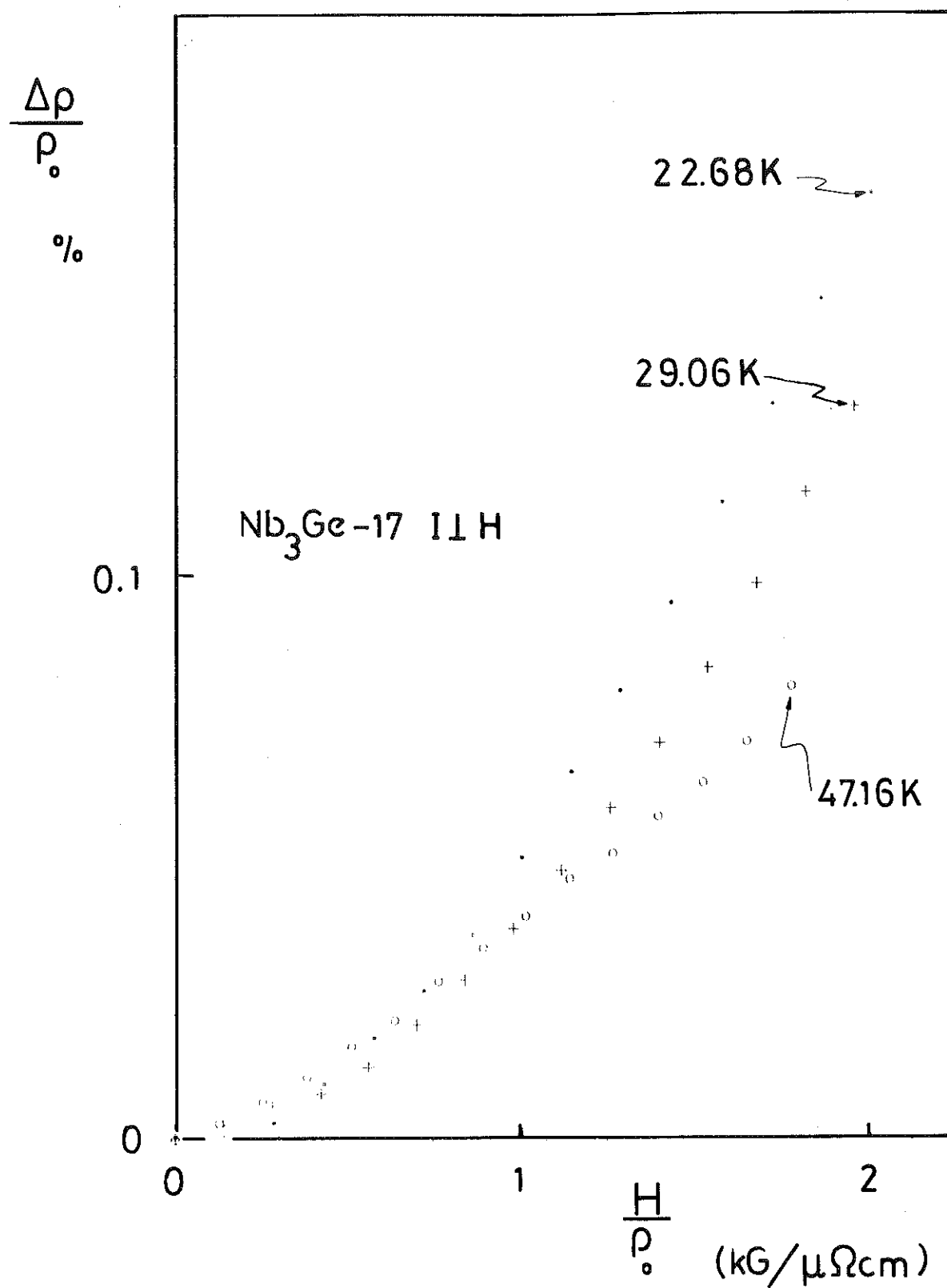


FIGURE 24

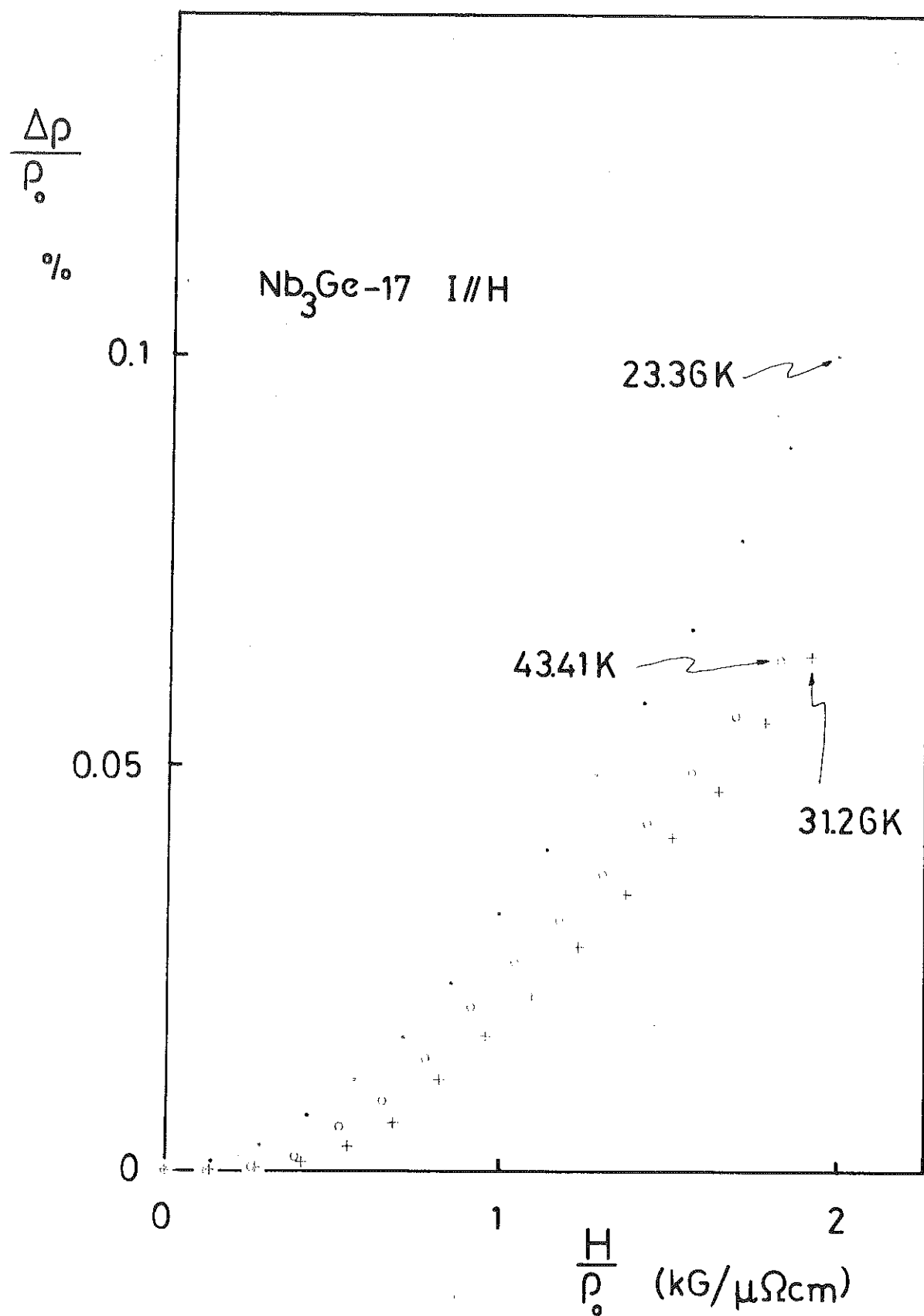


FIGURE 25

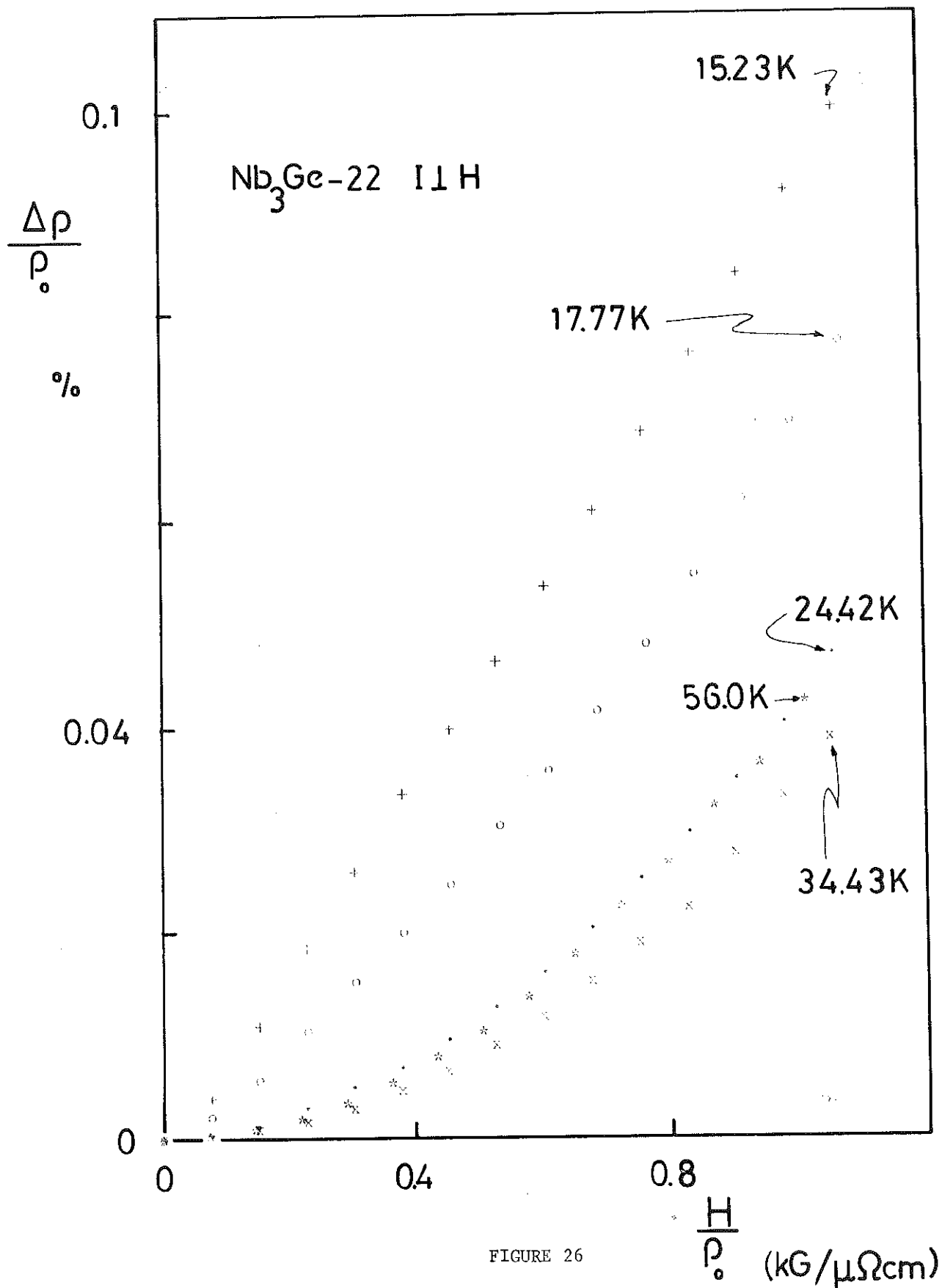


FIGURE 26

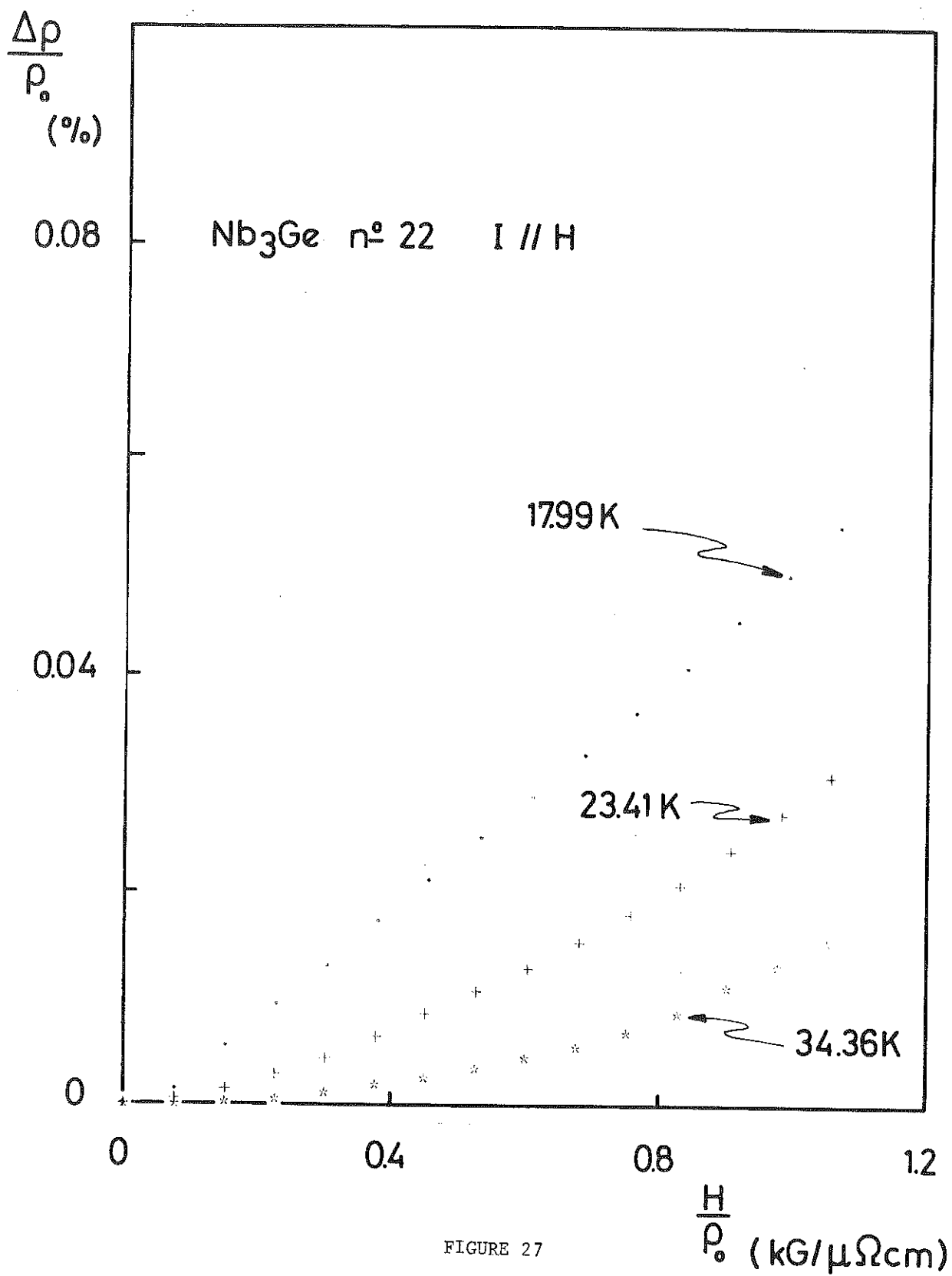


FIGURE 27

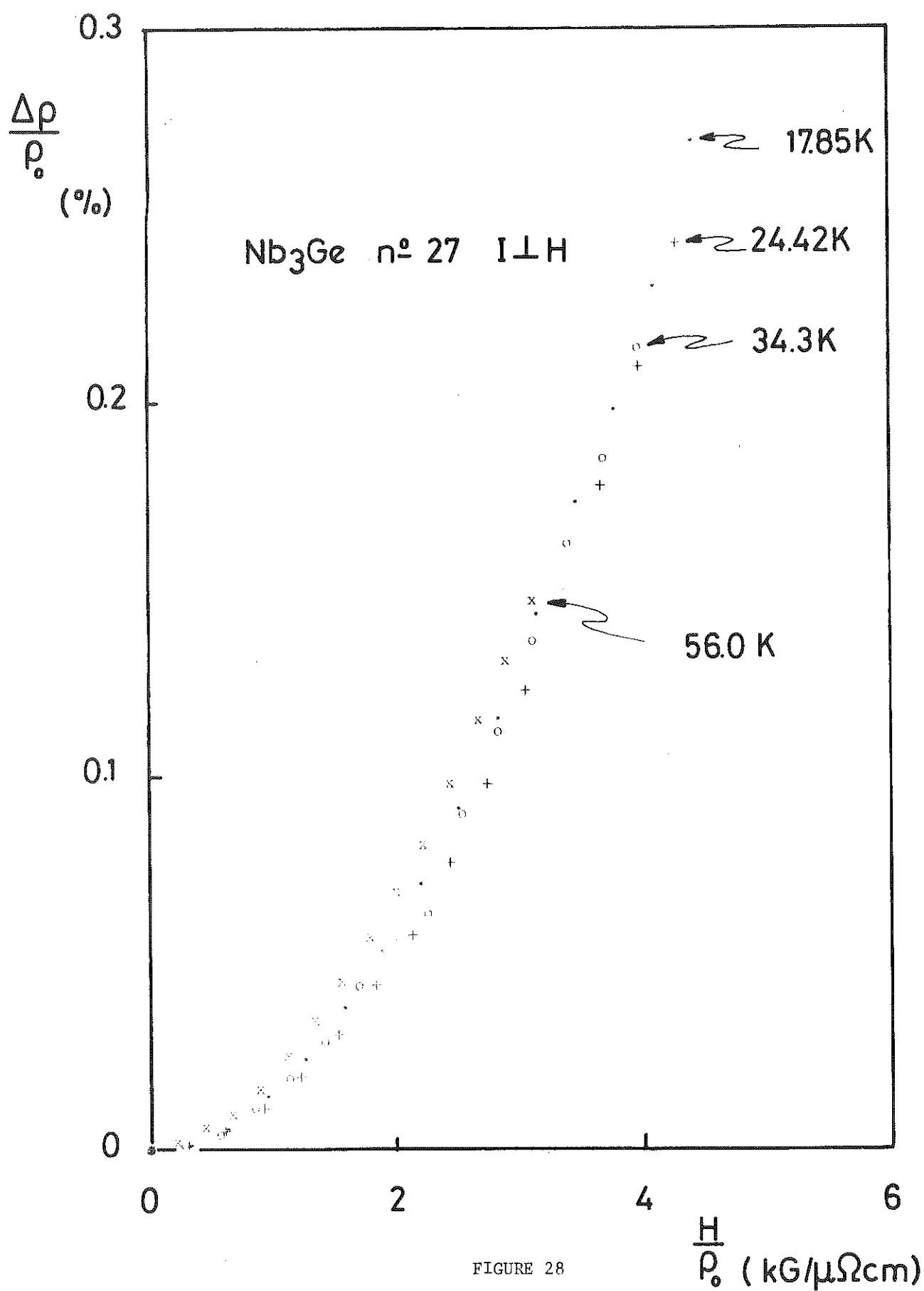


FIGURE 28

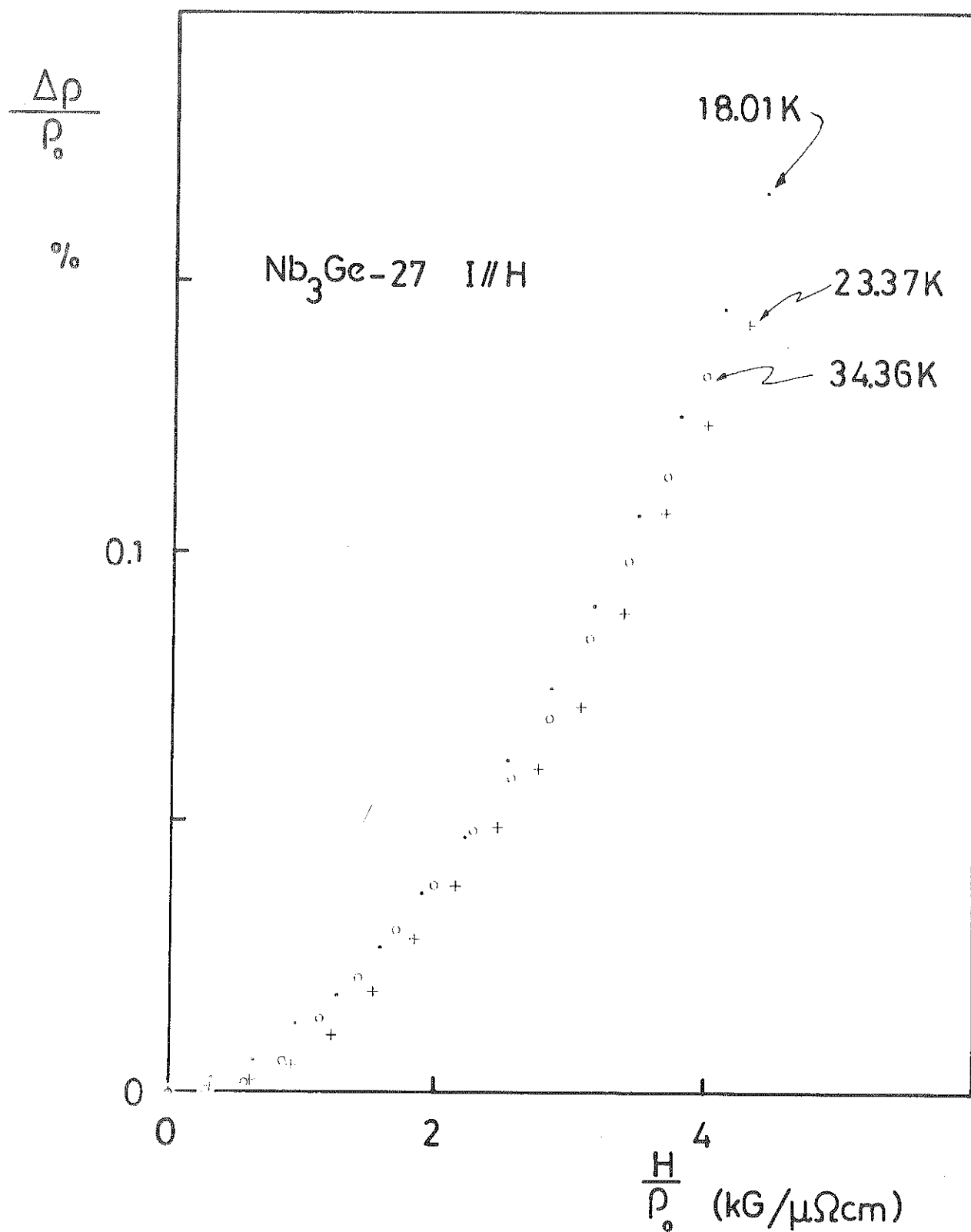


FIGURE 29

Afin de comparer nos résultats avec la magnétorésistance des autres métaux nous avons porté la magnétorésistance transverse pour V_3Si dans un diagramme de Kohler réduit (figure 23). Nous portons $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de $H \times \frac{\rho(\theta_D)}{\rho_0}$ où $\rho(\theta_D)$ est la résistivité à la température de Debye.

Nous avons utilisé pour V_3Si , $\theta_D = 530$ K obtenue par mesures ultrasonores (Testardi et al., 1967).

La valeur de la magnétorésistance est intermédiaire entre celle des métaux alcalins qui ont une surface de Fermi très sphérique et donc une petite magnétorésistance et celle des semimétaux comme le bismuth qui ont une très forte magnétorésistance. Elle a le même ordre de grandeur que celle du zinc qui comme V_3Si a une surface de Fermi assez compliquée.

B) Nb_3Ge .

Nous avons porté la magnétorésistance transversale et longitudinale pour les trois échantillons de Nb_3Ge dans un diagramme de Kohler sur les figures 24, 25, 26, 27, 28, 29. Remarquons que, à cause de la plus forte résistivité de Nb_3Ge la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho_0$ est plus faible que pour V_3Si .

La règle de Kohler est très bien vérifiée pour l'échantillon n° 27 qui a le plus grand rapport de résistivité.

On observe pour l'échantillon n° 22 qui bien qu'ayant un T_c de 11,8 K ne suit la loi de Kohler qu'à partir de ~ 24 K. Aux plus basses températures la magnétorésistance varie linéairement ce qui met en évidence l'existence des parties de l'échantillon possédant un grand T_c et qui transitent sous l'effet du champ appliqué (fig. 26,27). Il faut noter que cet échantillon a une largeur de transition très grande comme on verra plus loin, ce qui confirme ce résultat.

On observe que l'échantillon n° 17 qui possède la plus grande température critique présente des déviations systématiques à la règle de Kohler (voir fig. 24).

Il faut aussi remarquer que les trois échantillons ont des magnétorésistances du même ordre de grandeur et se placent à peu près sur la même courbe.

Notons enfin que la magnétorésistance longitudinale est inférieure à la magnétorésistance transversale.

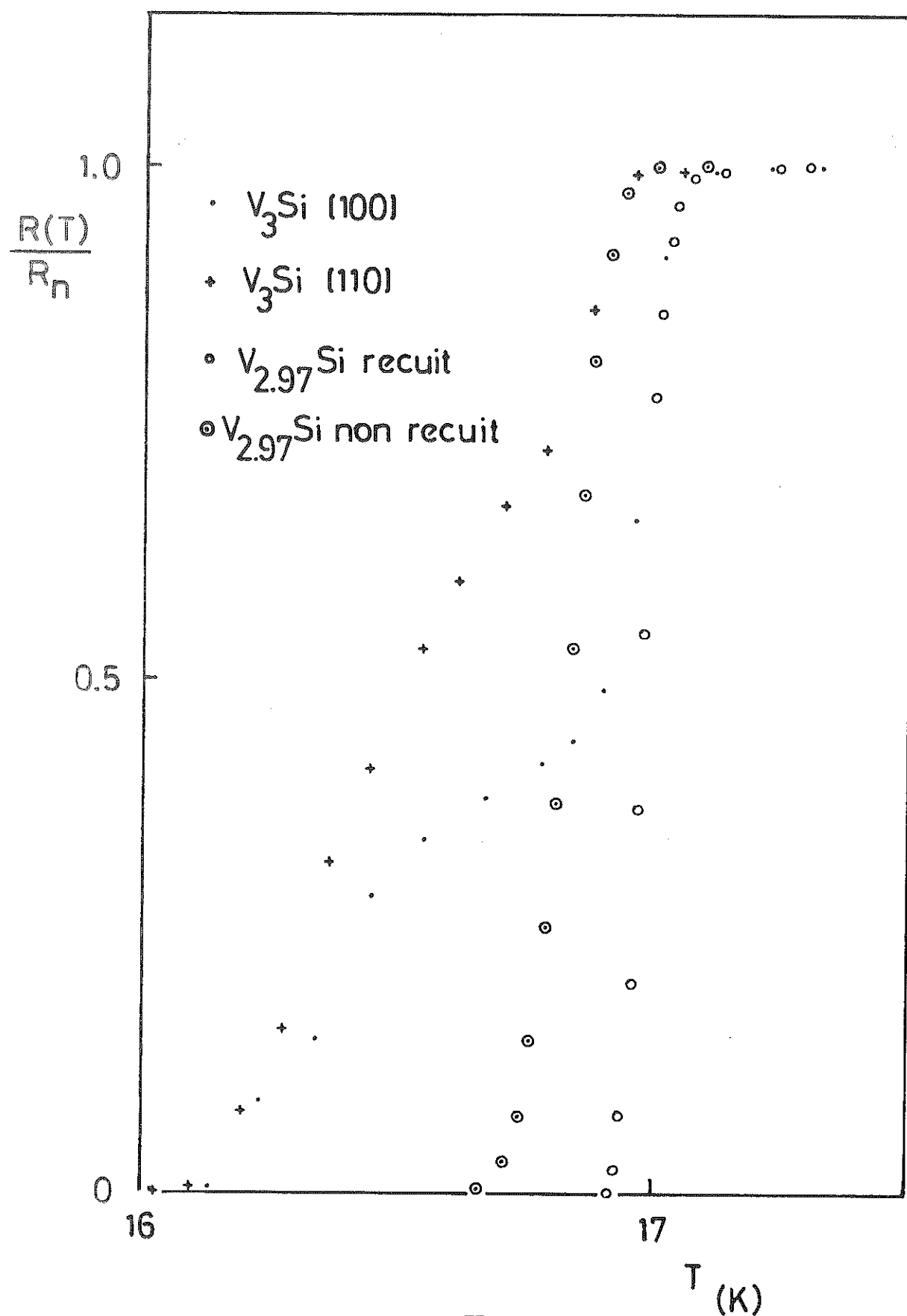


FIGURE 30

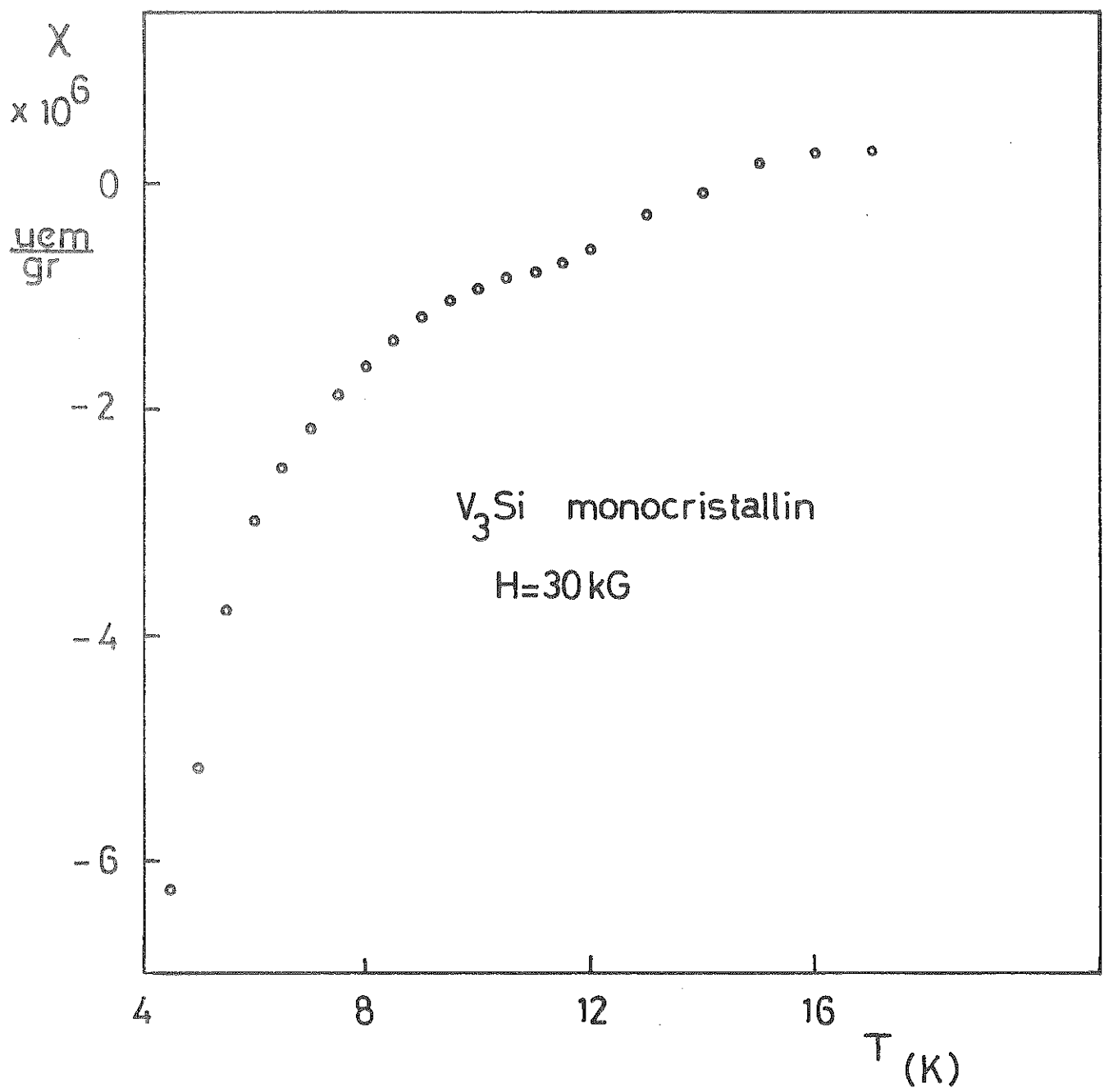


FIGURE 31

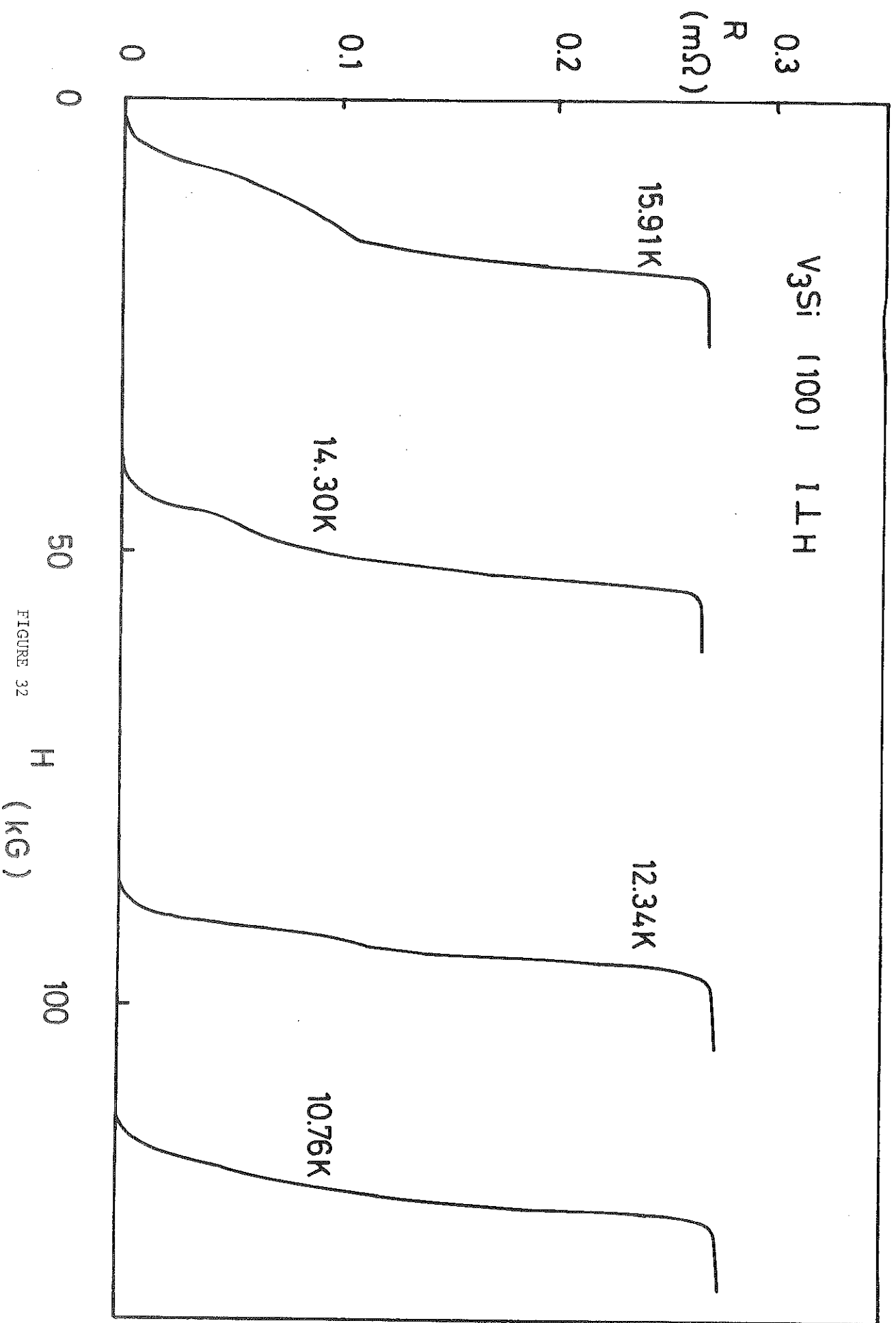


FIGURE 32

H
(kG)

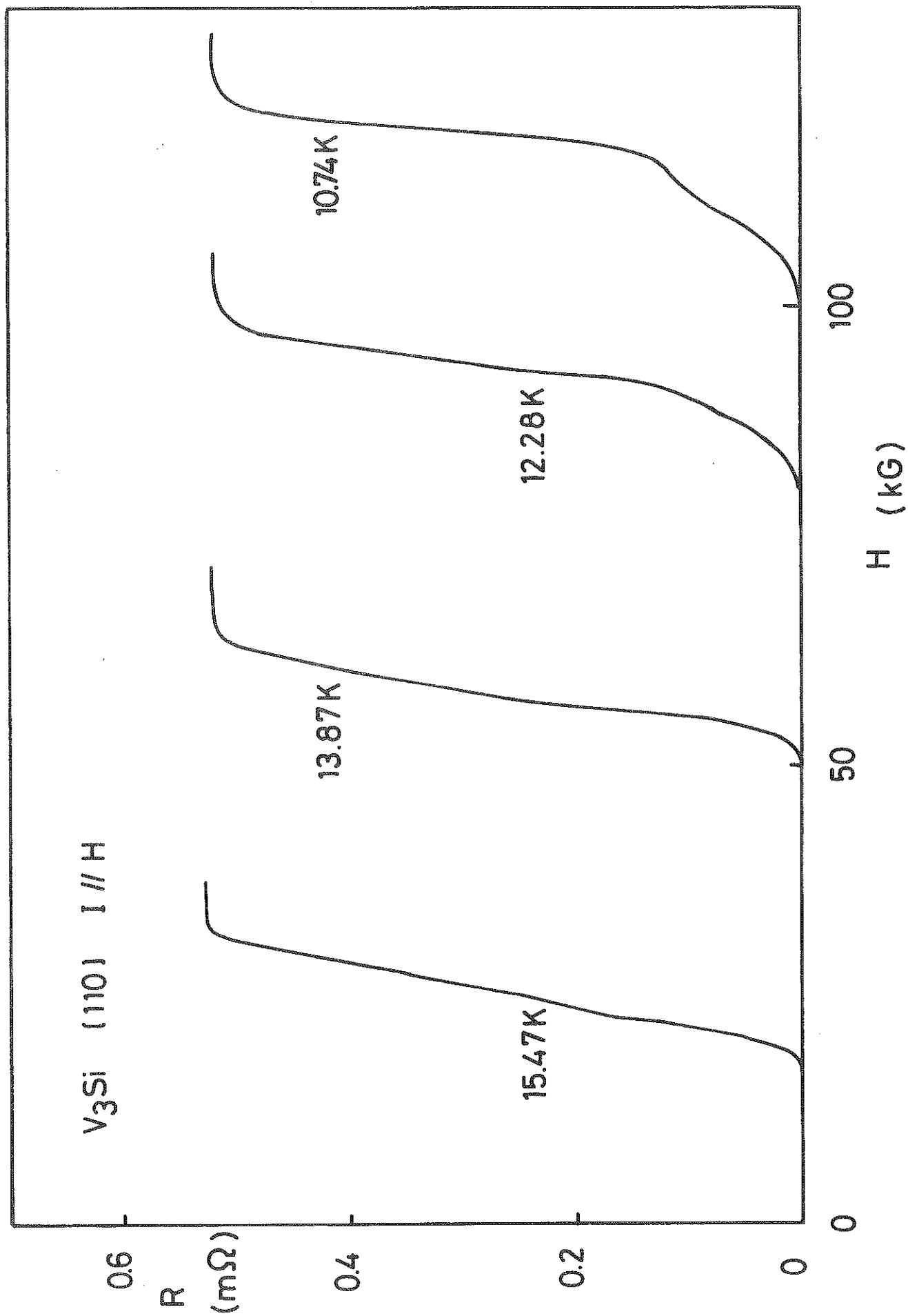


FIGURE 33

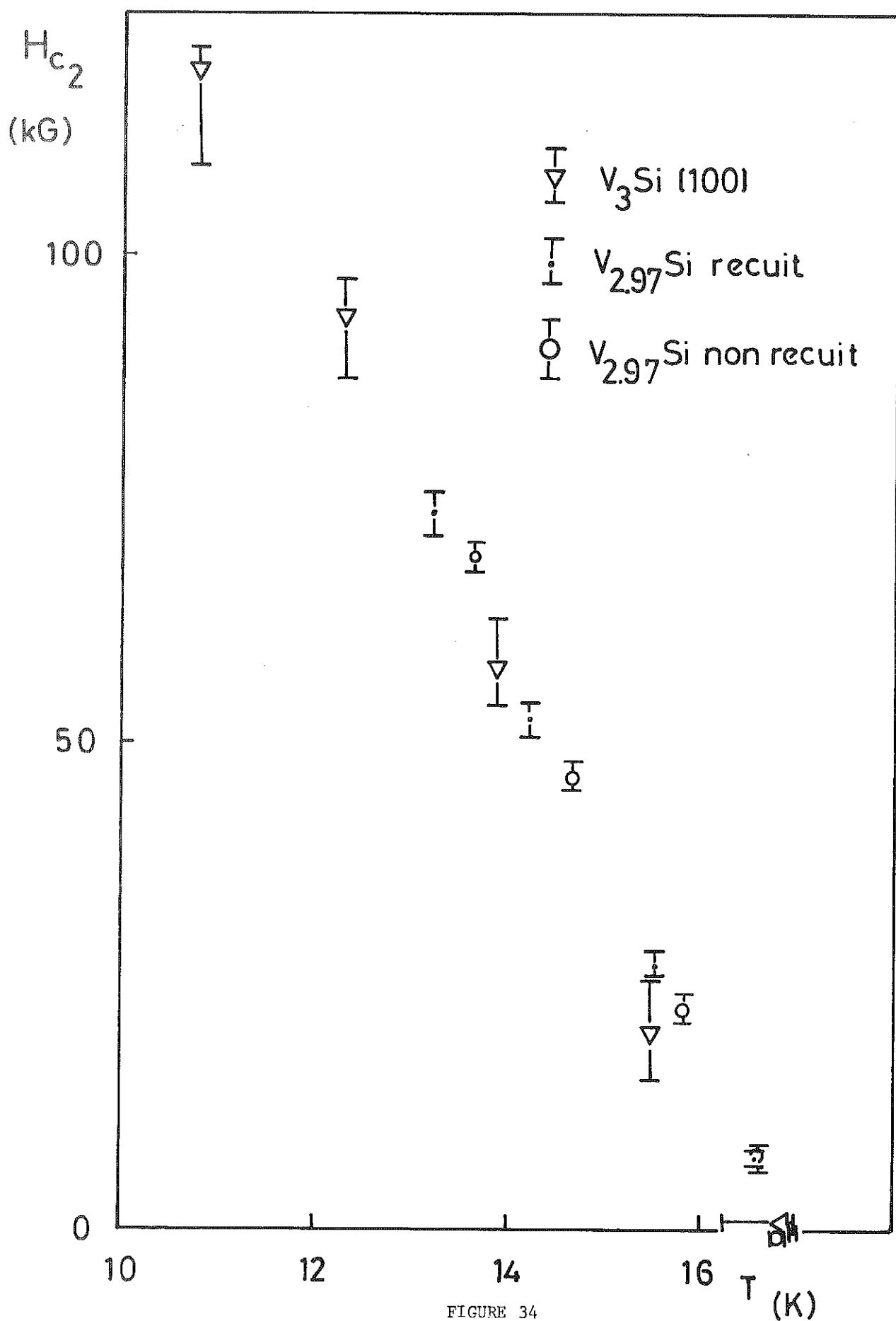


FIGURE 34

Nous avons porté dans le diagramme réduit de Kohler les résultats pour la magnétorésistance transversale de Nb_3Ge sur la fig. 23 en prenant pour $\theta_D = 380 \text{ K}$ (Testardi et al., 1967). On observe un résultat presque dix fois plus grand que pour V_3Si . Mais il est difficile d'en tirer des conclusions définitives car cela peut être dû à la valeur de la température de Debye que nous avons utilisée.

IV - TRANSITIONS SUPRACONDUCTRICES

A) V_3Si .

Nous avons tracé sur la figure 30 les transitions supraconductrices pour les quatre échantillons V_3Si en champ nul (V_3Si [100], V_3Si [110], $\text{V}_{2,97}\text{Si}$ non recuit, $\text{V}_{2,97}\text{Si}$ recuit). Nous avons porté la résistance, normalisée à 1 dans l'état normal, en fonction de la température. Pour les deux échantillons monocristallins les transitions sont très larges ($\sim 0,8 \text{ K}$) et présentent des anomalies. Cette anomalie apparaît aussi en susceptibilité sur la figure 31 où nous avons porté l'aimantation dans un champ de 30 kGauss en fonction de la température au voisinage de T_c pour l'ensemble des échantillons monocristallins. Cela pourrait être une indication de la présence de deux phases cubique et tétragonale qui donneraient aussi les effets d'anisotropie que nous avons observés en résistivité et en magnétorésistance. On observe le même effet lorsqu'on mesure les transitions à température constante en fonction du champ comme le montrent les fig. 32 et 33, où nous avons tracé la résistance en fonction du champ pour diverses températures pour respectivement V_3Si [100] $I \perp H$ et V_3Si [110] $I // H$ jusqu'à des champs de 130 kGauss.

On observe pour les deux échantillons des formes de transitions différentes qui évoluent avec le champ.

Nous avons vérifié cependant que la forme et l'évolution de la transition est indépendante de la direction du champ. Nous caractérisons la transition par la valeur du champ et de la température correspondant à la variation moitié de la résistivité et la largeur de la transition par les valeurs du champ et de la température qui correspondent à une variation de 10 % et 90 % de la résistance.

Les valeurs des champs et températures critiques ainsi

TABLEAU 4

	$\frac{R(300K)}{R(T_c)}$	$\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T \approx T_c} \frac{kGauss}{K}$	$H_{c2}(0)$ kGauss	ξ Å	λ Å	λ/ξ_0
$V_3Si[100]$	18,4	24	278	34,4	-	-
$V_{2,97}Si(r)$	29,4	19	223	38,4	95	0,663
$V_{2,97}Si(nr)$	15,0	20	233	37,6	56	0,388

définies sont indiquées sur la figure 34.

On voit apparaître pour les plus forts champs une courbure de H_{c2} en fonction de T . Les grandes largeurs de transitions ne nous ont pas permis de vérifier les résultats de Foner (Foner et al., 1978) en ce qui concerne l'anisotropie de H_{c2} entre les directions cristallographiques [100] et [110]. Sur la figure 30, pour le $V_{2,97}Si$ on constate que le recuit augmente la température et diminue la largeur de la transition. Cette largeur est beaucoup plus faible que pour les échantillons monocristallins et ne présente pas d'anomalies.

Nous avons porté la variation de H_{c2} en fonction de T pour $V_{2,97}Si$ non recuit et recuit sur la figure 34.

Les mesures sont faites comme précédemment.

On peut noter pour l'échantillon recuit que la transition s'élargit sous champ et que la pente $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T \approx T_c}$ est légèrement plus grande pour le $V_{2,97}Si$ non recuit que pour le $V_{2,97}Si$ recuit.

Les mesures de champ critique en fonction de la température nous permettent de déterminer $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T \approx T_c}$ et de calculer $H_{c2}(0)$ (le champ critique à $T = 0$ K) et ξ (longueur de cohérence) en utilisant les formules :

$$H_{c2}(0) = -0,693 T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T \approx T_c} \text{ et } H_{c2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

où T_c est la température critique et Φ_0 le quantum de flux (Hake, 1967, De Gennes, 1966).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

Nos valeurs de $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T \approx T_c}$ sont en accord avec celles de Foner. $H_{c2}(0)$ ainsi calculé est plus grand que ce que l'on mesure à plus faible température et plus haut champ pour V_3Si (Hechler et al., 1969).

Cela s'explique par le fait que ce composé est fortement affecté par la limite paramagnétique de Clogston (Clogston, 1962) qui est :

$$H_p(0) = 18,4 T_c \text{ kGauss} \approx 310 \text{ kGauss pour } T_c \approx 17 \text{ K.}$$

Nous avons calculé aussi le libre parcours moyen ℓ en utilisant l'expression de la résistivité dans un modèle d'électrons libres :

$$\rho = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{e^2} \frac{1}{(N/V)^{2/3}} \ell$$

avec N le nombre d'électrons de valence par maille et V le volume de la maille élémentaire.

Cette formule est identique à l'expression utilisée précédemment pour σ et s'en déduit par un simple changement de paramètres.

Ce calcul dont on ne peut attendre plus qu'un ordre de grandeur, conduit à un libre parcours moyen (voir tableau 4), deux à trois fois plus grand que la longueur de cohérence. Pour tester plus précisément si on se trouve dans la limite "sale" ou "propre" (c'est-à-dire ξ limité ou non par la diffusion par les défauts du cristal), nous avons calculé le rapport du libre parcours moyen ℓ à la longueur de cohérence BCS, ξ_{OBCS} , à l'aide des formules :

$$\ell = 1,27 \times 10^4 [\rho_n n^{2/3} (S/S_f)]^{-1} \text{ cm}$$

et $\xi_0 = 7,93 \times 10^{-7} n^{2/3} (S/S_f) (\gamma T_c)^{-1} \text{ cm}$

où ρ_n est la valeur de la résistivité juste au-dessus de la transition supraconductrice, n la concentration des porteurs, γ la valeur de la chaleur spécifique et S/S_f le rapport de la surface de Fermi effective à la surface du gaz d'électrons libres équivalente (Hake, 1967).

On obtient pour des électrons libres ($S/S_f = 1$) :

$$\ell = 0,663 \xi_{\text{OBCS}} \text{ pour l'échantillon } V_{2,97}\text{Si recuit ;}$$

$$\ell = 0,388 \xi_{\text{OBCS}} \text{ pour l'échantillon } V_{2,97}\text{Si non recuit}$$

avec $\gamma = 50 \text{ mJ/mole K}^2$ mesuré par Mr Couach sur les mêmes échantillons.

Cela impliquerait qu'on se trouve dans la limite "sale" ($\ell < \xi_0$). Mais il suffit d'utiliser la valeur plus réaliste $S/S_f = 0,6$ (Hake, 1967) pour obtenir :

$$\ell = 1,85 \xi_{\text{OBCS}} \text{ pour } V_{2,97}\text{Si recuit ;}$$

$$\ell = 1,08 \xi_{\text{OBCS}} \text{ pour } V_{2,97}\text{Si non recuit}$$

ce qui nous place alors dans la limite "propre" ($\ell > \xi$) comme d'autres auteurs l'ont trouvé (Foner et al., 1978). Cela explique le fait que si on utilise la formule de Goodman (Goodman, 1966) :

$$H_{c2}(0) = 3,11 \times 10^4 \gamma \rho_n T_c \text{ kGauss}$$

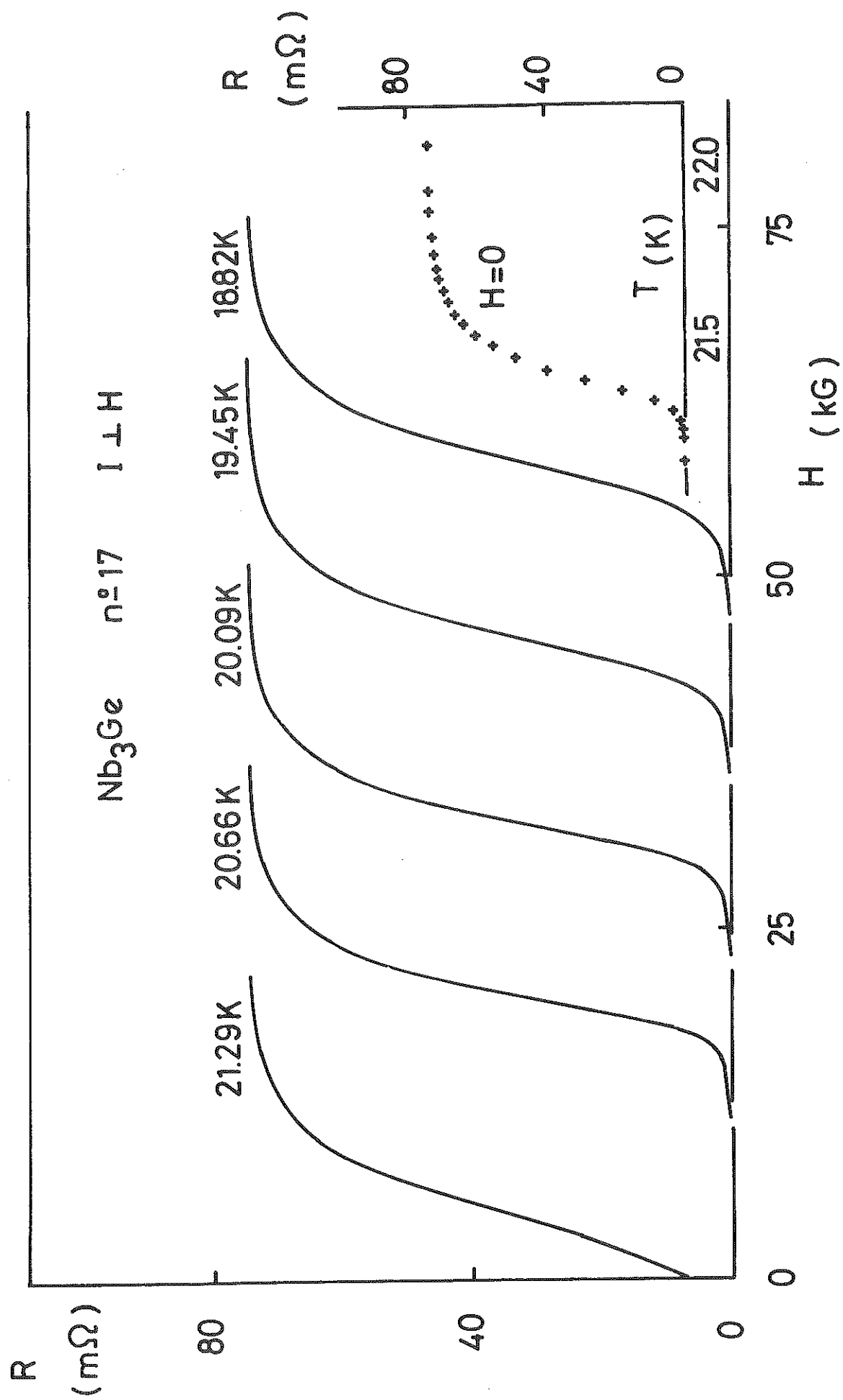


FIGURE 35

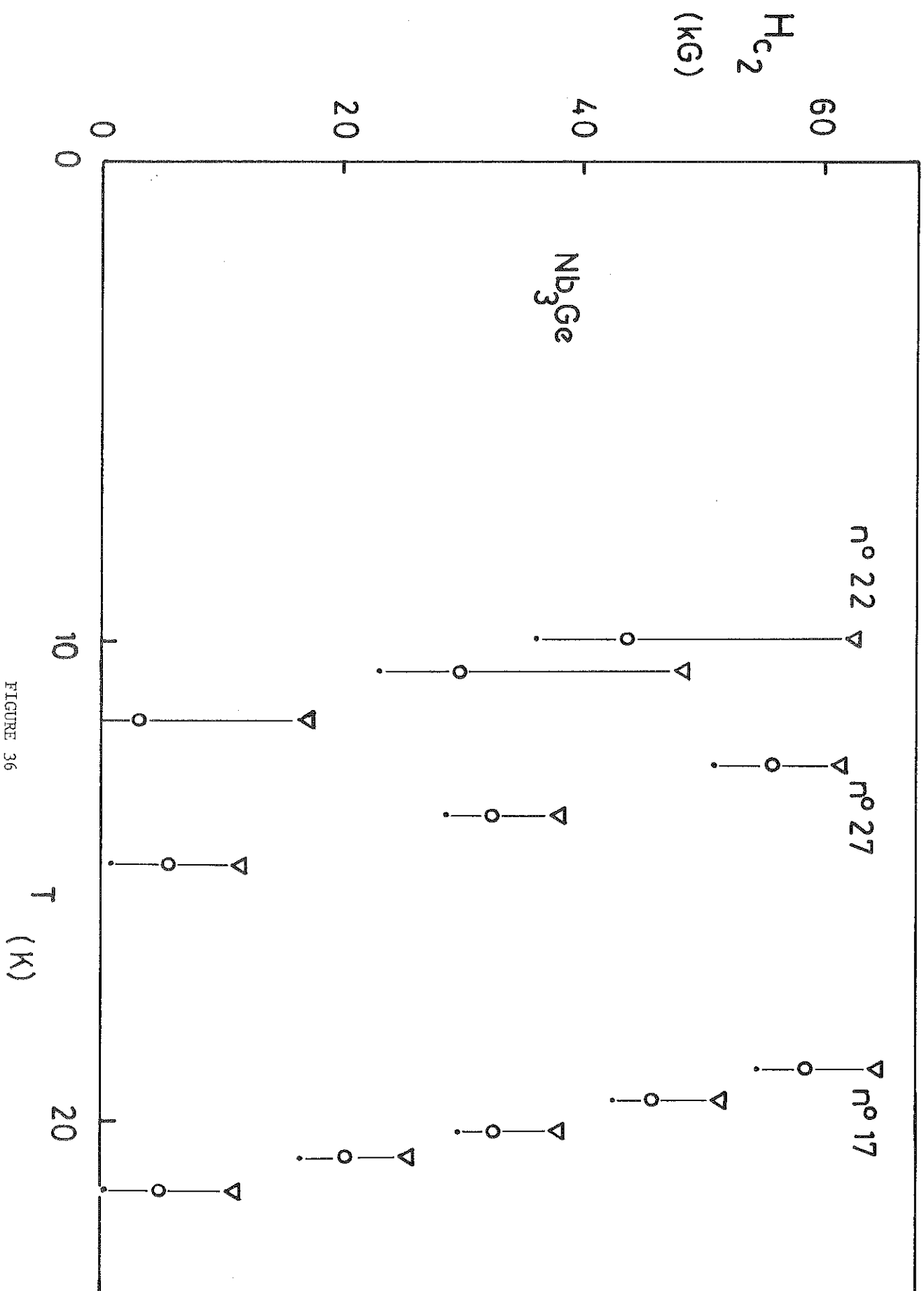


FIGURE 36

valable dans le régime "sale", on trouve :

$$H_{c2}(0) \approx 20 \text{ kGauss}$$

soit 10 fois plus petit que ce qu'on trouve expérimentalement. De plus, si on en croit l'expression précédente, $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T=T_c}$ devrait varier comme le produit $\gamma \rho_n$.

Or les mesures font apparaître une variation d'un facteur 2 dans ρ_n entre $V_{2,97}\text{Si}$ recuit et non recuit et sans que γ ni $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T=T_c}$ ne varient de plus de 10%. Ce résultat ne peut s'expliquer que si l'on est dans la limite où la réduction du libre parcours moyen n'affecte pas sensiblement la longueur de cohérence.

B) Nb_3Ge .

Nous avons porté sur la figure 35 les transitions en fonction du champ et de la température pour l'échantillon n° 17.

Les transitions sont très larges et très dissymétriques mais ne présentent pas d'anomalies comme dans le cas du $V_3\text{Si}$ monocristallin. Pour les deux autres échantillons nous observons le même comportement avec une largeur encore plus grande pour échantillon n° 22. Cela est en accord avec les résultats de magnétorésistance qui montrent qu'il existe deux phases dans l'échantillon n° 22 dont l'une transite à haute température.

Nous avons également porté H_{c2} en fonction de T sur la figure 36 pour les trois échantillons.

La pente initiale $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T=T_c}$ pour tous les échantillons Nb_3Ge est de l'ordre de $25 \frac{\text{kGauss}}{\text{K}}$.

Le champ critique $H_{c2}(0)$ calculé est de l'ordre de 370 kGauss pour l'échantillon à haut T_c ($T_c \approx 21,4 \text{ K}$) en accord avec les résultats de la littérature (Foner et al., 1974).

Il faut remarquer que Nb_3Ge n'est pas affecté par la limite paramagnétique et que la valeur calculée est en meilleur accord avec la valeur mesurée.

En utilisant les mêmes formules que précédemment et le modèle d'électrons libres on trouve pour l'échantillon n° 17 :

$$\xi \approx 36 \text{ Å}$$

$$\ell \approx 7,5 \text{ Å}$$

$$\ell = 0,04 \xi_{\text{OBCS}}$$

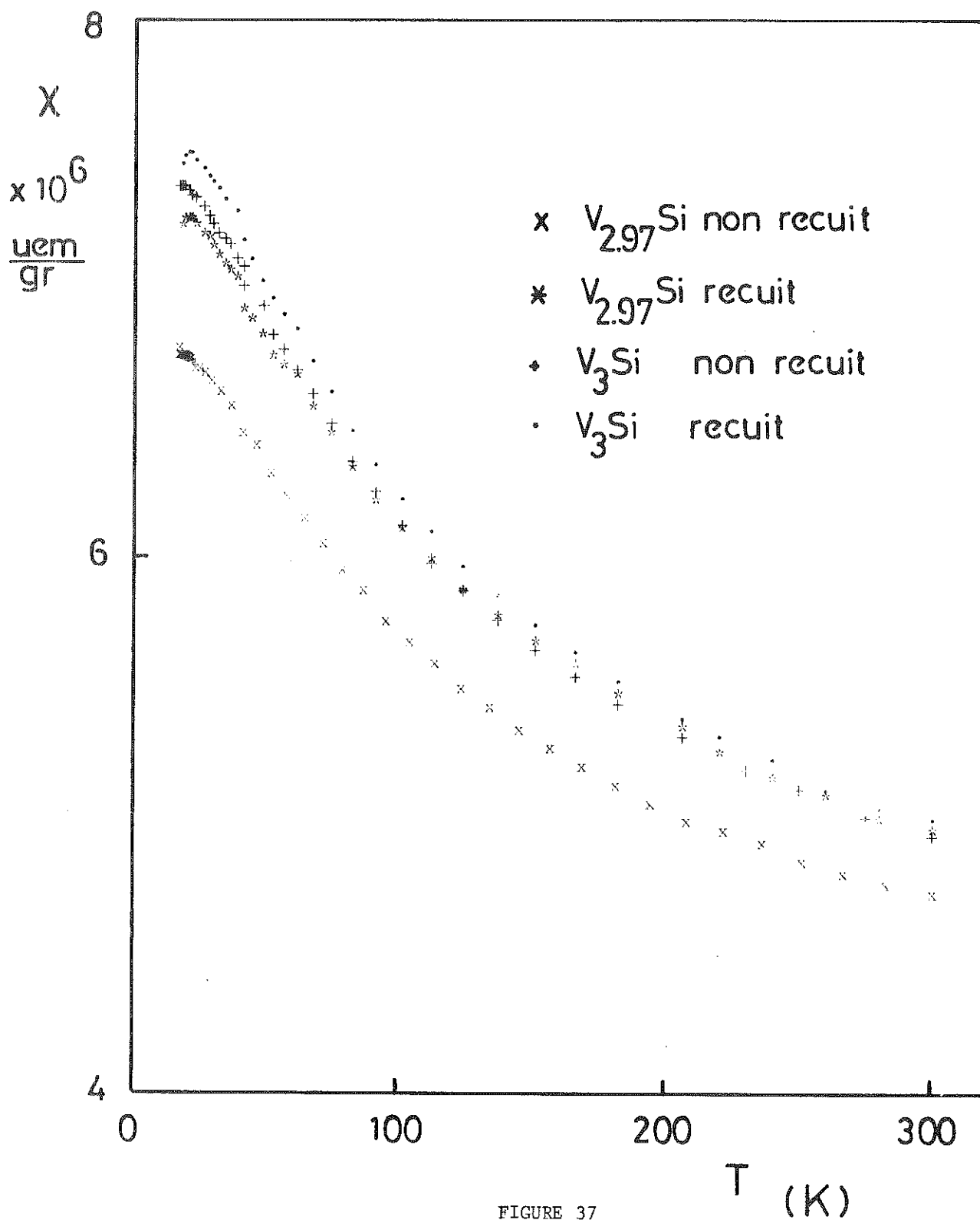


FIGURE 37

en prenant $\gamma = 30,3 \text{ mJ/mole K}^2$ donné par Tsuei (Tsuei et al., 1978). Le rapport de $\lambda/\xi_0 < 1$ nous place dans la limite "sale". En effet en utilisant la formule de Goodman :

$$H_{C2}(0) = 3,11 \times 10^4 \rho_n \gamma T_c \text{ kGauss}$$

on obtient $H_{C2}(0) \approx 174 \text{ kGauss}$ en meilleur accord avec la valeur expérimentale $H_{C2}(0) = 380 \text{ kGauss}$, que dans le cas de $V_3\text{Si}$.

V - MESURES MAGNETIQUES

Ces mesures ont été faites par MM.Chouteau et Tur avec l'appareil du S.N.C.I. qui utilise la méthode de la bobine vibrante sur les échantillons $V_3\text{Si}$ monocristallin, $V_3\text{Si}$ polycristallin non recuit et recuit et $V_{2,97}\text{Si}$ polycristallin non recuit et recuit.

Nous avons mesuré l'aimantation dans l'état normal à diverses températures jusqu'à 115 kGauss. Nous trouvons une aimantation proportionnelle au champ dans la précision de l'appareil jusqu'au champ le plus élevé.

Nous avons porté sur la figure 37 la susceptibilité en fonction de la température jusqu'à 300 K pour les échantillons polycristallins.

La susceptibilité est grande, de l'ordre de celle de Pd, et varie fortement avec la température.

Pour $V_3\text{Si}$ et $V_{2,97}\text{Si}$ polycristallin la susceptibilité augmente lors du recuit et le maximum caractéristique de la transformation martensitique apparaît pour les deux échantillons.

Il faut noter que l'apparition de la transformation martensitique après le recuit a été aussi observée par Mr Couach au C.E.N.G. qui a mesuré les mêmes échantillons en chaleur spécifique et a trouvé l'anomalie caractéristique de la transformation. Pour le même état non recuit ou recuit la susceptibilité est plus élevée dans $V_3\text{Si}$ que dans $V_{2,97}\text{Si}$.

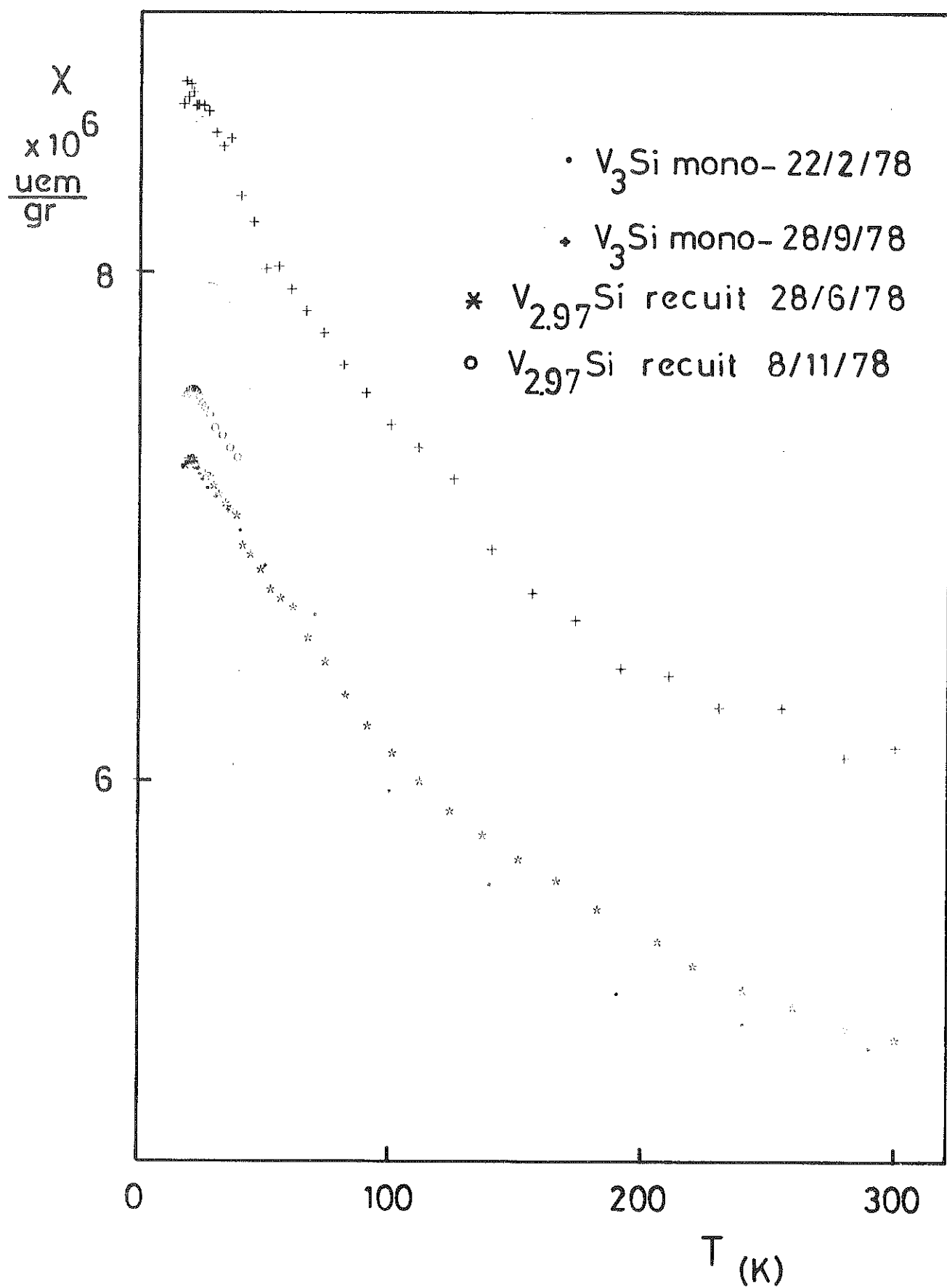


FIGURE 38

La susceptibilité se compose d'une partie orbitale importante $\approx 3,87 \times 10^{-6}$ uem/gr (Clogston, 1964) indépendante de la température. La forte variation thermique étant expliquée par le paramagnétisme de Pauli dans une bande qui présente une grande variation de la densité d'états sur un domaine d'énergie de l'ordre de kT .

Remarquons que nos résultats pour les échantillons V_3Si et $V_{2,97}Si$ sont en désaccord avec le modèle de bande rigide de Labbé-Friedel. En effet dans ce modèle, le défaut de stœchiométrie devrait se traduire par une diminution du nombre d'électrons de conduction, et à cause de la forme de la bande (voir fig. 10, chapitre I) par une augmentation de $n(E_F)$; et donc par une augmentation de la susceptibilité, alors que l'on observe l'inverse.

Notons cependant que dans ce qui précède nous n'avons pas tenu compte du fait que la longueur finie des chaînes, à cause des défauts peut modifier la forme de la bande (Labbé et al., 1970).

Il semble aussi que le désordre, qui disparaît avec le recuit se manifeste par une diminution de la densité d'état. Cela s'explique bien, car le désordre conduit généralement à un arrondissement des structures fines de la bande et le niveau de Fermi se trouve précisément dans un pic très pointu de la structure de bande, qui va avoir tendance à s'élargir et à s'affaïsser.

Notons que ces mesures ont été faites dans un intervalle de temps très rapproché et qu'elles ne sont pas influencées par l'effet du vieillissement des échantillons que l'on observe sur la fig. 38.

Sur cette figure nous avons porté la susceptibilité en fonction de la température mesurée à plusieurs mois d'intervalle sur V_3Si monocristallin et $V_{2,97}Si$ recuit.

On observe une augmentation de la susceptibilité avec le temps. La question de l'origine de ce phénomène reste posée pour l'instant.

Finalement en ce qui concerne l'échantillon V_3Si monocristallin on n'observe pas le pic caractéristique qui indique une transformation martensitique. Cet effet n'a pas été observé non plus en mesure de chaleur spécifique.

Cela semble contradictoire avec les résultats de résistivité et de magnétorésistance qui semblent indiquer qu'au moins une partie de l'échantillon se transforme.

C O N C L U S I O N

Nous avons effectué des mesures magnétiques et de transport sur des supraconducteurs à haut T_c de structure A15, particulièrement sur V_3Si et Nb_3Ge . Nous recherchions une corrélation entre les propriétés de ces composés dans l'état normal et celles dans l'état supraconducteur.

Pour cela, nous avons construit un appareil pour mesurer la résistivité et la magnétorésistance pour $4,2 \leq T \leq 300$ K jusqu'à des champs de 180 kGauss. Nous avons mis au point un système de régulation de température sous champ utilisant le principe du thermomètre à gaz. Nous avons obtenu ainsi une stabilité de température $\frac{\Delta T}{T} \approx 10^{-4}$ /heure.

Nous pouvons avec ce dispositif mesurer pour les métaux dans l'état normal des magnétorésistance très petites (typiquement quelques %) avec une très grande précision et avoir ainsi accès aux propriétés électroniques du composé.

Notre montage nous permet également d'étudier finement les propriétés supraconductrices. Par exemple, nous avons pu mettre en évidence dans un échantillon de Nb_3Ge dont la transition supraconductrice (définie par $\rho(T_c) = \rho_{normal}/2$) est de ~ 12 K que cette transition se prolonge à bien plus haute température vers ~ 20 K.

Nous avons trouvé dans le cas de Nb_3Ge , une corrélation entre T_c et la température T_0 du point d'inflexion de la courbe $\rho(T)$ (le paramètre T_0 est définie précisément par l'expression phénoménologique de Woodard et Cody (1964)). Il importe maintenant de trouver une justification à ce résultat expérimental.

Nous avons commencé une étude systématique de la transition martensitique dans V_3Si en fonction de différents paramètres, en particulier du désordre et de l'écart à la stoechiométrie. Dès maintenant nous avons obtenu une série de résultats qui méritent d'être approfondis. En particulier nos résultats de résistivité et magnétorésistance semblent indiquer que l'échantillon monocristallin perd sa symétrie cubique à partir de 40-60 K alors que C_v et χ montrent qu'il ne se transforme pas. De plus lorsque cette transition se produit dans d'autres échantillons elle a lieu à plus basse température (~ 21 K).

Des résultats préliminaires sur des échantillons transformants nous ont montré que la magnétorésistance est beaucoup plus élevée que

pour les échantillons non-transformants, qu'elle dépend de l'histoire thermique de l'échantillon et qu'elle n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre. Il est nécessaire d'approfondir ce phénomène qui peut se révéler très important pour la compréhension de la nature de la transformation et sa corrélation aux autres propriétés du système.

Les mesures magnétiques sur V_3Si apportent une information supplémentaire et systématique à notre étude.

Elles ont montré la difficulté d'expliquer les propriétés magnétiques en terme de bandes rigides et du modèle de Labbé-Friedel.

Par ailleurs, des mesures préliminaires sur des $V_{3-x}Fe_xSi$ ont montré que pour 1 % de Fe, l'aimantation reste proportionnelle à H jusqu'à 100 kGauss à toute température et que T_c n'est pas très abaissé.

Pour 8 % de Fe le système devient magnétique (courbure de M en fonction de H) et pourtant l'état supraconducteur n'est pas sensiblement affecté comme on pourrait s'y attendre, puisque T_c reste de l'ordre de 11 K. Nous avons donc avec ce système la possibilité d'étudier la coexistence de la supraconductivité et du magnétisme.

En conclusion, notre travail laisse plusieurs questions non résolues. Il suggère cependant diverses réponses qui pourront être vérifiées par un travail ultérieur.

R E F E R E N C E S

- ALLEN P.B., HUI J.C.K., PICKETT W.E., VARMA C.M., FISK Z. (1976),
Solid State Commun. 18, 1157.
- ARKO A.J., LOWNDES D.H., MULLER F.A., ROELAND L.W., VOLFRAT J.,
A.T. van KESSEL, MYRON H.W., MUELLER F.M., WEBB G.W. (1978),
Phys. Rev. Lett. 40, 24, 1590.
- BABER W.G. (1937),
Proc. Roy. Soc. A 158, 383.
- BARDEEN J., COOPER L.N., SCHRIEFFER J.R. (1957),
Phys. Rev. 108, 5, 1175.
- BATTERMAN B.W., BARETT C.S. (1964),
Phys. Rev. Lett. 13, 390.
- BUITRAGO R., TOTH L.E., GOLDMANN A.M., DAYAN M. (1978),
XVe Conférence Internationale sur la Physique à Basses Températures,
Journal de Physique 39, C6-418.
- CLOGSTON A.M., JACCARINO V. (1961),
Phys. Rev. 121, 5, 1357.
- CLOGSTON A.M. (1964),
Phys. Rev. 136, A8.
- COHEN R.W., CODY G.D., HALLORAN J.J. (1967),
Phys. Rev. Lett. 19, 840.
- DEW HUGHES D. (1975),
Cryogenics August 435.
- FONER S., Mc NIFF E.J., GAVALER J.R., JANOCKO M.A. (1974),
Phys. Lett. 47A, 6, 485.
- FONER S., Mc NIFF E.J. (1978),
Appl. Phys. Lett. 32 (2), 122.
- DE GENNES P.G. (1966),
Superconductivity of Metals and Alloys.
- GOODMAN B.B. (1966),
Rep. Prog. Phys. 29, 445.
- HAKE R.R. (1967),
Phys. Rev. 158, 2, 356.

- HARDY G.F., HULM J.K. (1953),
Phys. Rev. 87, 884.
- HECHLER K., HORN G., OTTO G., SAUR E. (1969),
Journal of Low Temp. Physics 1, 1,29.
- IZYUMOV Yu.A., KURMAEV Z.Z. (1974),
Sov. Phys.-Usp. 17, 3, 356.
- A.T. van KESSEL, MYRON H.W., MUELLER F.M. (1978),
Phys. Rev. Lett. 41, 3, 181.
- LABBE J., FRIEDEL J. (1966),
Le Journal de Physique 27, 153 ; 27, 303 ; 27, 708.
- LABBE J., van REUTH E.C. (1970),
Phys. Rev. Lett. 24, 1232.
- LAWLESS W.N. (1971),
The Rev. of Scient. Instr. 42, 5, 561.
- MAILFERT R., BATTERMAN B.W., HANAK J.J. (1967),
Phys. Lett. A24, 315.
- MAITA J.P., BUCHER E. (1972),
Phys. Rev. Letters 29, 14, 931.
- MARCHENKO V.A. (1973),
Sov. Phys. Solid State 15, 6, 1261.
- MATTHEISS L.F. (1975),
Phys. Rev. B, 12, 6, 2161.
- Mc MILLAN W.L. (1968),
Phys. Rev. 167, 2, 331.
- MILEWITS M., WILLIAMSON S.J., TAUB H. (1976),
Phys. Rev. B 13, 12, 5199.
- SAMOILOV S., WEGER M. (1977),
Solid State Comm. 24, 821.
- SARACHIK M.P., SMITH G.E., WERNICK J.H. (1963),
Can. J. Phys. 41, 1542.
- SCHWEISS B.P., RENKER B., SCHNEIDER E., REICHARDT W. (1976),
Proceedings of the Second Rochester Conference on Superconductivity in
d-and f-Band Metals (Edited by D.H. Douglass), p. 189.
- STAUDENMANN J.L. (1978),
Solid State Comm. 26, 461.
- TAUB H., WILLIAMSON S.J. (1974),
Solid State Comm. 15, 181.

- TESTARDI L.R., SODEN R.R., GREINER E.S., WERNICK J.H., CHIRBA V.G.
(1967),
Phys. Rev. 154, 2, 399.
- TESTARDI L.R., BATEMAN T.B. (1967),
Phys. Rev. 154 , 402.
- TESTARDI L.R. (1973),
Physical Acoustics X (Mason Thurston).
- TESTARDI L.R. (1975),
Rev. of Modern Physics 47, 3, 637.
- TESTARDI L.R., POATE J.M., LEVINSTEIN H.J. (1977),
Phys. Rev. B, 15, 5, 2570.
- TSUEI C.C. (1978),
Solid State Comm. 27, 691.
- TSUEI C.C., S. von MOLNAR, COEY J.M. (1978),
Phys. Rev. Lett. 41, 9, 664.
- WEBB G.W., FISK Z., ENGELHARDT J.J., BADER S.D. (1977),
Phys. Rev. B 15, 5, 2624.
- WEGER M. (1964),
Rev. of Modern Physics 36, 175.
- WEGER M., GOLDBERG I.B. (1973),
Solid State Physics, vol. 28.
- WOODARD D.W., CODY G.D. (1964),
Phys. Rev. 136, 1A, A166.
- ZIMAN J.M. (1960),
Electrons and Phonons.

