

THESE

présentée par

Jean-Pascal BRISON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
- GRENOBLE I -**

Sujet :

**PHASES NORMALE ET SUPRACONDUCTRICE
D'UBe13**

Soutenu le 5 Juillet 1988 devant la commission d'examen :

| | |
|------------|---------------------|
| Président | G. Deutscher |
| Examineurs | K. Asayama |
| | J. Flouquet |
| | D. Jaccard |



J. FLOUQUET, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures m'a accueilli et encadré pour cette thèse. Il n'a pas ménagé ses efforts pour me faire bénéficier de son expérience scientifique, me faire comprendre la richesse et la beauté des "fermions lourds", me remonter le moral dans les moments difficiles, où mon pessimisme n'avait d'égal que son enthousiasme inébranlable... Je lui garde une profonde reconnaissance pour ces deux années où il a assisté mes premiers pas dans un laboratoire !

L'intérêt qu'a bien voulu porter G. DEUTSCHER à ce sujet a été particulièrement stimulant et fructueux : en particulier, les passages sur les fluctuations et le second champ critique d' ^3He , doivent beaucoup à ses conseils et ses encouragements. Je le remercie vivement.

Les discussions avec K. ASAYAMA ont été très animées et bénéfiques. Je lui suis de plus très reconnaissant d'avoir accepté de participer au jury.

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Genève, avec le groupe du Professeur J. SIERRO, et plus particulièrement avec D. JACCARD. Les nombreux montages très délicats qu'il a réalisés, l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire pour "m'initier à la technologie suisse", et les discussions très critiques de nos résultats ont constitué un apport essentiel à ce travail. Qu'il en soit grandement remercié.

J'ai particulièrement apprécié le dynamisme, la disponibilité et la compétence de l'ensemble des chercheurs du laboratoire. Je n'oserais tenter de citer tous ceux qui, par la réalisation de certaines expériences, par leurs conseils expérimentaux ou théoriques, par leur soutien moral et leur sympathie ont considérablement enrichi cette étude et rendu mon séjour à Grenoble très agréable !

Je ne serais oublier non plus l'ensemble des techniciens et ingénieurs du laboratoire : la gentillesse et l'efficacité avec lesquelles ils ont réalisé tous les travaux "urgents" (!) demandés ainsi que leur savoir-faire sur les technologies des très basses températures ont permis la réalisation de nos expériences dans les meilleures conditions. Merci !

M. CAUSSIGNAC m'a beaucoup aidé durant cette thèse, que ce soit par son amitié, ses compétences en cryogénie, son assistance au cours des expériences et jusqu'aux dessins de ce mémoire... Je ne saurais trop le remercier.

Enfin, je remercie particulièrement F. MAHIEUX pour la diligence avec laquelle elle a assuré la frappe de cette thèse.



| | |
|---|-----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I - Couplages électrons de conduction- électrons f - régime "haute température" | 7 |
| I - UBe ₁₃ à "haute température" | 9 |
| II - Couplage entre électrons f et électrons de conduction : mesures de résistivité électrique | 12 |
| III - Effet Kondo | 16 |
| IV - Mesures de conductivité thermique | 20 |
| V - Mesures de magnétorésistance | 29 |
| VI - Cohérence | 37 |
| CHAPITRE II - Régime de liquide de Fermi en phase "basse température" | 43 |
| I - Introduction : liquides de Fermi et fermions lourds | 45 |
| II - Mesures de magnétorésistance | 49 |
| III - Terme en T ² : discussion "conventionnelle" | 54 |
| IV - Résultats sur la résistivité des antiferromagnétiques | 59 |
| V - Discussion "classique" | 62 |
| VI - Résistivité résiduelle | 68 |
| CHAPITRE III - Phase supraconductrice | 71 |
| I - Introduction | 73 |
| II - Mesures de chaleur spécifique en champ nul | 75 |
| III - Conductivité thermique | 83 |
| IV - Impuretés | 85 |
| V - Diagramme de phase | 91 |
| VI - Chaleur spécifique sous champ | 105 |
| VII - Fluctuations | 113 |
| CONCLUSION | 115 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 121 |



INTRODUCTION



Les fermions lourds sont des métaux formés d'un mélange de terres rares ou d'actinides et de composés divers, souvent eux-mêmes métalliques. On distingue deux grandes familles de fermions lourds, avec les composés à base de Cérium : $CeAl_3$, $CeCu_6$, $CeCu_2Si_2$..., et les composés à base d'Uranium : UPt_3 , UBe_{13} , URu_2Si_2 ... L'originalité de ces "fermions lourds" vient de ce que les électrons f des atomes de Cérium ou d'Uranium (très localisés sur ces atomes) gardent jusqu'à basse température des degrés de liberté du multiplet de moment angulaire. Les couplages qui permettent alors de "lever la dégénérescence" de ces multiplets (il faut bien que l'entropie tende vers zéro avec la température !) sont liés aux interactions entre ces électrons f et les électrons de conduction (fournis par les électrons de valence des divers constituants du composé) ; ils conduisent à la formation de quasiparticules dont la description théorique et expérimentale fait tout l'intérêt de ce sujet. Mais déjà, la seule diversité des états fondamentaux des différents fermions lourds montre l'ampleur de la tâche : ils peuvent ne présenter aucun ordre magnétique (tout en ayant une entropie nulle à $T = 0$!), ou être ordonnés (en général antiferromagnétiquement), ou même être supraconducteurs.

Historiquement, la dénomination "fermions lourds" est venue de la grande chaleur spécifique (C_p) mesurée dans ces composés à basse température : comme il se trouve qu'elle varie grossièrement de façon linéaire avec T , on peut (dans un modèle d'électrons libres) l'attribuer à une très grande masse effective des quasiparticules :

$$C_p = \gamma T \quad \text{et} \quad \gamma = \left(\frac{1}{3} \frac{k_B^2 k_f}{\pi^2} \right) m^* .$$

Avec un coefficient γ mesuré de l'ordre de $1 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$. (au lieu de $1 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ pour les métaux "classiques"), on arrive à des masses effectives de plusieurs centaines de fois celle des électrons libres. Il était normal d'observer une grande chaleur

spécifique, puisque les électrons f de ces composés gardent jusqu'à basse température (typiquement, quelques dizaines de degrés Kelvin) des degrés de liberté : il doit alors y avoir une grosse variation de l'entropie S sur une petite plage de température, d'où une grande chaleur spécifique : pour fixer les idées, avec $\Delta S/\Delta T = R \ln 2/10 = 0,6 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol.}$, on a bien l'ordre de grandeur des chaleurs spécifiques mesurées !

Il était par contre beaucoup moins clair que cette chaleur spécifique puisse se traduire de façon aussi simpliste par des grandes masses effectives (autrement dit : de grandes densités d'états). Mais l'étude des autres propriétés thermodynamiques (susceptibilité, dilatation thermique,...), des propriétés classiques de transport (résistivité électrique, thermique, pouvoir thermoélectrique, effet Hall...) et la réalisation de mesures plus sophistiquées comme l'effet de Haas van Alphen ont confirmé qu'il était généralement possible de décrire le régime basse température de ces composés en termes de liquides de Fermi, avec des quasiparticules ayant des masses effectives de quelques centaines de fois celle des électrons libres.

L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale du fermion lourd UBe_{13} , composé qui devient supraconducteur en dessous de 1 K, et qui n'avait jusqu'à présent montré aucune trace d'un ordre magnétique, ni même de la présence de corrélations magnétiques. Nous nous sommes intéressés essentiellement à trois questions :

- tout d'abord, la nature du couplage dont nous venons de parler, entre les électrons de conduction et les électrons f . On dit d' UBe_{13} que c'est un exemple de "réseau Kondo" : nous essaierons de préciser ce qu'on entend par là avec l'analyse des mesures de transport que nous avons réalisées : conductivité thermique, résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique, et magnétorésistance ;
- la nature du régime "basse température" : le couplage entre électrons a pour conséquence la formation de quasiparticules.

Dans UBe_{13} , l'apparition de la phase supraconductrice ($T_c = 950$ mK) juste après la formation des quasiparticules nous a conduit à étudier la phase normale de ce régime "basse température" par des mesures sous champ magnétique : essentiellement des mesures de magnéto-résistance, et aussi de chaleur spécifique sous champ. A partir de ces résultats, nous discuterons en quoi UBe_{13} se comporte comme un liquide de Fermi ;

- enfin, la phase supraconductrice d' UBe_{13} : nous étudierons ce que nous enseignent les mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique sur le caractère "anisotrope" de la supraconductivité d' UBe_{13} . Le rôle du magnétisme dans la phase supraconductrice sera abordé avec l'analyse du second champ critique. La question du magnétisme de la phase normale sera aussi évoquée avec les mesures de chaleur spécifique sous champ magnétique, initialement prévues pour étudier la supraconductivité !

Signalons pour finir que, sauf indication contraire, les mesures présentées ont toutes été réalisées sur des échantillons provenant du même bain, préparé par Z. Fisk et J.L. Smith (Materials, Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, University of California).

CHAPITRE I

COUPLAGES ELECTRONS DE CONDUCTION-ELECTRONS F -
REGIME HAUTE TEMPERATURE D'UBe13

I - UBe₁₃ à "haute température"

On a dit que l'énorme chaleur spécifique mesurée à basse température dans les fermions lourds vient de ce que la levée de dégénérescence complète des degrés de liberté du moment angulaire des électrons f ne s'effectue qu'à basse température (typiquement : $T \leq 50$ K), et par couplage avec les électrons de conduction. Inversement à "haute température", les électrons f (localisés sur les sites d'Uranium ou de Cérium) et les électrons itinérants forment deux groupes de particules distincts. Se pose alors la question du magnétisme des électrons f : est-il "localisé", chaque site de terre rare ou d'actinide se comportant comme un ion paramagnétique faiblement couplé à ses voisins, ou au contraire, est-il "itinérant", les couplages entre sites étant suffisamment forts pour donner lieu à des excitations collectives de type paramagnons ou fluctuations de spin antiferromagnétiques.

Il semble bien que suivant les systèmes considérés, l'une ou l'autre de ces images soit mieux adaptée : UPt₃ est un excellent "candidat" pour un magnétisme itinérant; UBe₁₃ paraît beaucoup plus conforme à l'idée d'un magnétisme localisé :

- Les mesures de susceptibilité réalisées sur UBe₁₃ par Troć et al. [1] entre 300 et 1 000 K suivent une loi de Curie Weiss avec un moment effectif de $3,4 \mu_B$, et une température de Curie-Weiss $\theta_p = - 70$ K.

- Les mesures de chaleur spécifique entre 20 et 120 K réalisées par Felten et al. [2] font apparaître, après soustraction de la contribution des phonons, une anomalie de Schottky (cf. figure 1). Elle est interprétée comme signe d'une levée de dégénérescence dans le multiplet de moment angulaire des électrons f due au champ cristallin, de symétrie grossièrement cubique (UBe₁₃ possède un réseau c.f.c., avec 2 atomes d'Uranium

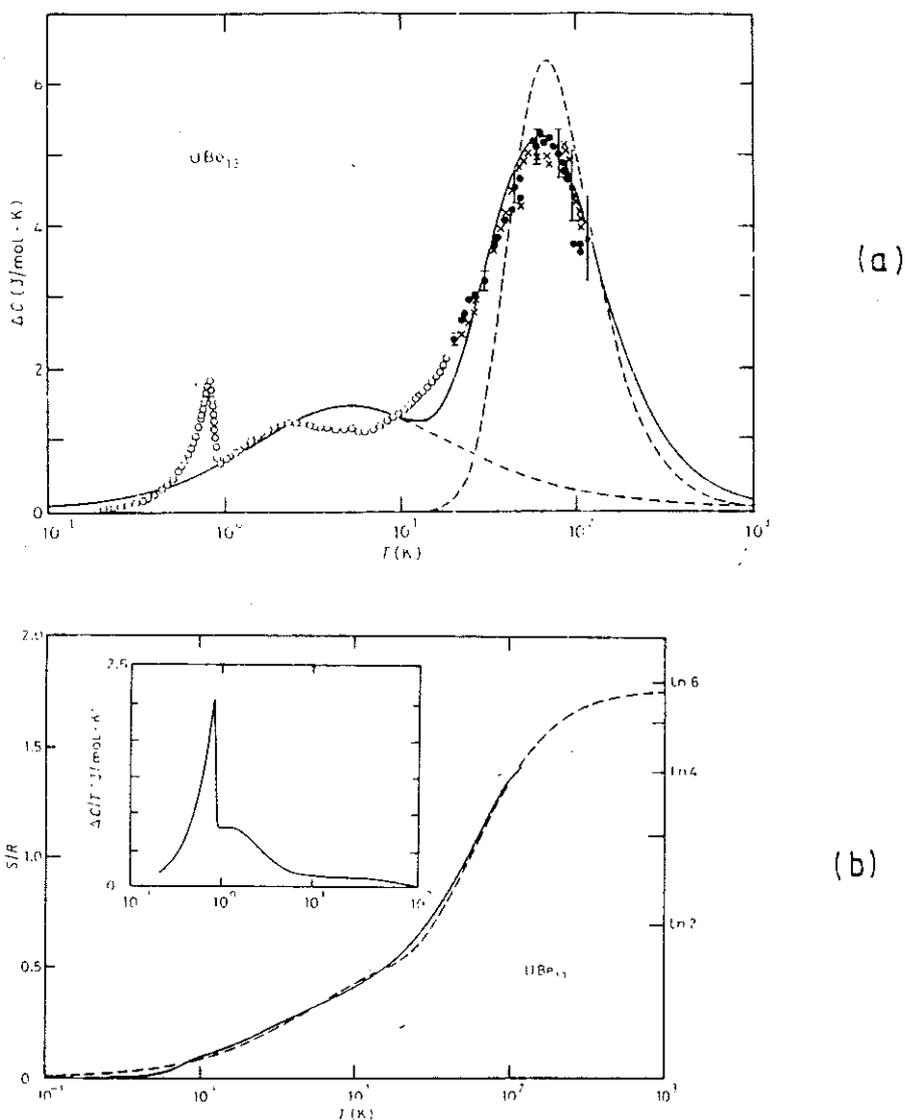


Fig. 1 : (a) Anomalie de Schottky à 70 K en chaleur spécifique (contribution des phonons retranchée) ; (b) Entropie, déduite de l'intégration de la courbe précédente, avec C_p/T en encart. ; extrait de [2] (Felten et al.)

par cellule unité). C'est un phénomène caractéristique d'électrons f bien localisés ! Une analyse détaillée des différentes configurations possibles compte tenu de ces mesures et de celles de susceptibilité laisse apparemment deux éventualités :

* Soit une configuration $5f^3$, avec $J = 9/2$ (donnant avec un couplage Russel-Saunders un moment magnétique atomique de $3,6 \mu_B$), l'anomalie de Schottky correspondant à une levée de dégénérescence entre un doublet de Kramers fondamental Γ_6 et un quartet excité Γ_8 (à 180 K au-dessus du doublet).

* Soit une configuration $5f^2$, avec $J = 4$ et un doublet fondamental non magnétique, écartée par les auteurs à cause de la forte magnétorésistance négative d' UBe_{13} à basse température.

- Les mesures de photoémission (XPS) et de photoémission inverse (BIS) réalisées par E. Wuilloud et al. [3] penchent aussi en faveur d'un taux d'occupation n_f proche de 3.

Si on y ajoute qu'aucune mesure aux neutrons n'a pu mettre en évidence de corrélations magnétiques (contrairement à UPt_3 par exemple), il semble possible de prendre pour hypothèse un magnétisme localisé, les atomes d'Uranium étant dans une configuration $5f^3$. On aurait alors un état très simple à basse température ($T \leq 30$ K : l'entropie vaut $R \ln 2$ à 30 K) avec seulement un doublet magnétique sur chaque atome d'Uranium (on peut considérer qu'ils portent un spin $1/2$). Cette hypothèse de magnétisme localisé correspond d'ailleurs bien à l'intuition : la distance entre atomes d'uranium est très grande (de l'ordre de $5,2 \text{ \AA}$) et ils sont "isolés" dans les cages de Béryllium. Mais il n'y en a jusqu'à présent aucune preuve microscopique : les mesures de neutrons en diffusion inélastique n'ont pas confirmé l'existence de cette levée de dégénérescence de champ cristallin. Cela n'est qu'une hypothèse "raisonnable" !

II - COUPLAGE ENTRE ELECTRONS f ET ELECTRONS DE CONDUCTION : MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

On a jusqu'à présent considéré les électrons f comme un système isolé. Mais l'intérêt des fermions lourds réside dans le fait qu'ils se couplent aux électrons de conduction. Dans UBe_{13} , les effets de ces couplages se font sentir en dessous de 10 K : on voit par exemple sur la figure (1) que la chaleur spécifique augmente fortement en dessous de 10 K, pour atteindre un maximum vers 2 K, puis décroître linéairement avec T (jusqu'à la transition supraconductrice), avec un coefficient $C/T = 780 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ (dans les métaux usuels, la contribution électronique à C/T est de l'ordre de $1 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$).

a) Résistivité

Pour voir si ce couplage s'effectue bien avec les électrons de conduction (cela n'est pas évident sur une mesure de chaleur spécifique !), il est intéressant de regarder les propriétés de transport : dans ces composés où il y a un ion magnétique à chaque site du réseau, le temps de relaxation des électrons de conduction est fortement dominé par les interactions avec les électrons f : ainsi la résistivité ne diminue pas avec la température. Entre 10 K et 200 K elle a même pratiquement augmenté d'un facteur 2 (cf. figure 2), ce qui est assez paradoxal pour un échantillon dit métallique : dans les métaux usuels, la résistivité chute avec la température parce qu'à 300 K, les collisions sont dominées par les phonons qui "disparaissent" quand T diminue. Mais dans UBe_{13} , tant que les électrons f gardent des degrés de liberté, les atomes d'Uranium se comportent comme autant d'impuretés, et ce jusqu'à basse température. La comparaison des résistivités absolues est d'ailleurs éloquente : dans les métaux usuels, ρ est de l'ordre de $2 \mu\Omega\text{cm}$ à 300 K et chute environ d'un facteur 100 (si le métal est

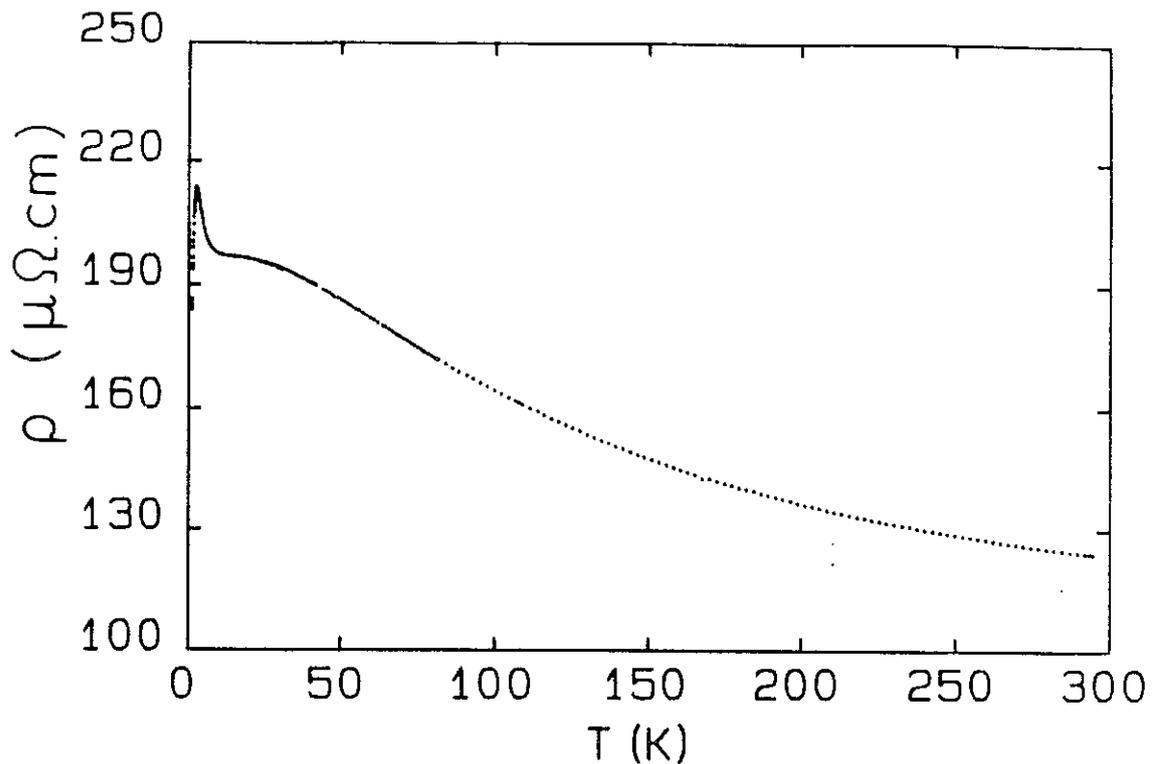


Fig. 2 - Résistivité d'UBe₁₃ entre 1,5 K et 300 K, avec une remontée en-dessous de 10 K, et un maximum à 2,5 K

"suffisamment pur" : typiquement 3N) entre 300 K et 4,2 K). Pour UBe₁₃, ρ est de l'ordre de 125 $\mu\Omega\text{cm}$ à 300 K, et de 200 $\mu\Omega\text{cm}$ à 4,2 K.

b) Libre parcours moyen

Il est d'ailleurs tentant d'estimer le libre parcours moyen " ℓ " des électrons : pour le régime haute température où on considère les électrons f localisés sur les ions d'Uranium, dans un modèle naïf d'électrons libres avec 2 électrons "s" par atomes d'Uranium et de Béryllium, on trouve : $\ell = 2 \text{ \AA}$ (pour $\rho = 200 \mu\Omega\text{cm}$), par application des formules :

$$\ell = v_f \tau = \frac{\hbar k_f}{ne^2 \rho}, \text{ et } k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}; n = \frac{n_e}{\Omega} \text{ avec :}$$

$n_e = 2 \times (2 + 26)$: nombre d'électrons par cellule unité.
 $\Omega = 2,7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$: volume de la cellule unité (elle contient 2 atomes d'U).

Ce résultat absurde (λ est inférieur à la distance entre deux atomes d'Uranium !) vient de ce que l'on n'a absolument pas tenu compte de la structure de bande : avec un nombre pair d'électrons par cellule unité, UBe_{13} est un métal compensé et il est impossible d'appliquer des formules d'électrons libres qui ne peuvent "marcher" que si la surface de Fermi ne déborde pas de la première zone de Brillouin. Heureusement (!), Norman et al. ([4]) ont effectué des calculs de bande en prévision de mesures d'effet de Haas van Alphen, et ils prédisent une surface de Fermi assez simple (toujours sans "bande f", mais avec des états "s" en partie hybridés avec les orbitales f) : il y aurait trois poches de trous centrées sur les faces carrées de la zone de Brillouin, et une "couronne sphérique" d'électrons au centre de la zone. A partir des fréquences prédites pour les orbites électroniques, on peut estimer le volume de ces poches, et en prenant les masses effectives calculées, appliquer à nouveau les formules d'électrons libres :

$$\lambda = \frac{1}{\rho n e^2} \left(\frac{1}{m_e v_f^e} + \frac{1}{m_t v_f^t} \right)^{-1},$$

les quantités avec un indice "e" se rapportant aux électrons et celles avec un indice "t" aux trous. Et, déduit du calcul de bande : $n = n_t = n_e \approx 4,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

$$\begin{cases} m_e = 2,5 m_0 \\ m_t = 3,5 m_0 \end{cases}, \quad m_0 = \text{masse de l'électron libre.}$$

Pour les vitesses de Fermi, nous avons pris : $v_f = (2\varepsilon_f/m)^{1/2}$

avec $\varepsilon_f = 768 \text{ mRy} = 1,04 \text{ eV}$.

On trouve alors, pour $\rho = 200 \mu\Omega\text{cm}$, $l = 600 \text{ \AA}$.

Cela n'est encore qu'un ordre de grandeur, vu le caractère très grossier des approximations utilisées, et aussi, l'incertitude liée au calcul de bande : n qui est trouvé très faible (environ 0,13 porteur par sites d'Uranium) est très sensible à la position exacte de ϵ_f (du fait que le métal est compensé et que peu de bandes affleurent au niveau de Fermi). Or ϵ_f ne peut être déterminée par le calcul à mieux de $\pm 5 \text{ mRy}$: on peut donc estimer que le libre parcours moyen doit être de l'ordre de la centaine d'Angström, ce qui est encore raisonnable si on suppose que chaque atome d'Uranium se comporte comme un centre diffuseur.

c) Effet Kondo

Ainsi, avec un libre parcours moyen aussi faible à 4,2 K, l'augmentation significative de résistivité entre 10 K et 2,5 K ($\Delta\rho/\rho \sim 8\%$) est encore sûrement liée à une modification des interactions électrons f - électrons de conduction. Elle est même très naturelle dans des composés métalliques contenant des impuretés magnétiques : l'effet Kondo, dont l'étude a mobilisé nombre de physiciens du solide dans les années 60-70, n'était rien d'autre au départ que l'observation d'un minimum de résistivité à basse température dans certains métaux contenant des impuretés magnétiques ; le minimum résultant de la contribution de deux mécanismes de diffusion à la résistivité : celle des phonons, diminuant avec la température, et celle des impuretés magnétiques, augmentant, elle, lorsque la température diminue. Comme il est souvent fait référence à cet "effet Kondo" dans les fermions lourds, et tout particulièrement pour UBe_{13} , nous voulons en préciser très brièvement quelques aspects, en nous limitant au cas d'une impureté de spin 1/2.

III - EFFET KONDO

a) Impureté magnétique

Tout d'abord, si un ion dans un environnement métallique possède un moment magnétique, c'est que sa couche de valence n'est ni complète ni vide, et que les niveaux atomiques de cette couche sont situés pour une partie en dessous du niveau de Fermi (et donc occupés), et pour une partie au-dessus (donc vides). De plus, comme il y a nécessairement un petit couplage de ces niveaux "atomiques" avec le continuum des états délocalisés du métal, il y a un certain élargissement des niveaux atomiques sur une gamme d'énergie Δ . Le cas intéressant est celui où le niveau occupé est assez proche du niveau de Fermi, et que du fait de l'élargissement du niveau, son taux d'occupation n_f est légèrement inférieur à 1 (nous supposons le spin 1/2 porté par 1 électron f) (cf. fig. 3).

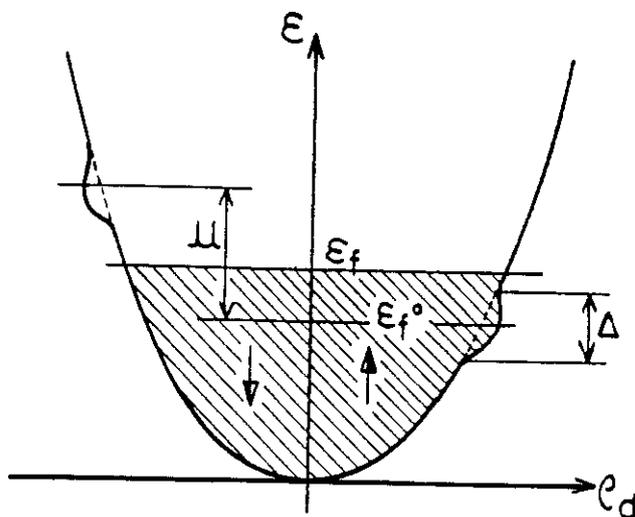


Fig. 3

Nous avons fixé arbitrairement le niveau occupé à un spin up.

ϵ_f = niveau de Fermi.

Δ = élargissement du niveau atomique.

U = répulsion d'échange, responsable du magnétisme atomique.

ρ_d : densité d'états.

b) Formation du singulet

D'une telle configuration, il résulte souvent un couplage antiferromagnétique entre l'impureté magnétique et les électrons de conduction. L'état fondamental du système n'est alors pas celui suggéré par la figure (3) : c'est un singulet de spin. Il est formé par l'impureté magnétique et un électron de conduction qu'elle a en quelque sorte "piégé", et qui peut être vu comme une résonance constituée d'états proches du niveau de Fermi, sur une largeur en énergie de l'ordre de $k_B T_K$ (T_K = température de Kondo). Cette image est valable à température nulle. Lorsque T augmente, les différents états de la bande de conduction nécessaires à la formation du singulet sont occupés (ou vidés !) par l'agitation thermique, et pour $T \gg T_K$, le singulet a complètement disparu : on retrouve alors l'image d'un spin libre "classique". Inversement, si on part des "hautes températures" et qu'on se rapproche de T_K , la formation progressive du singulet fait que la section efficace de l'impureté augmente lorsque T diminue : en termes de déphasages, on part d'un déphasage haute température δ_0 faible, pour se rapprocher de plus en plus de $\pi/2$ (atteint à $T = 0$) où 1 électron de conduction est piégé sur l'impureté : si la résistivité était fixée par la seule contribution de l'impureté magnétique, elle aurait l'allure suivante :

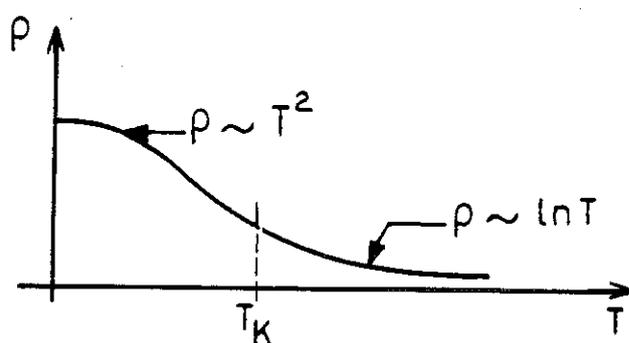


Fig. 4

c) Temps de relaxation

Enfin, une autre façon de voir les choses est, dans la formulation des "fonctions de Green", que le taux de relaxation des électrons de conduction est proportionnel à la densité d'états de l'électron localisé au niveau de Fermi. Or la formation du singulet s'accompagne de celle d'un pic très fin dans la densité d'états f au niveau de Fermi, sa hauteur atteignant $1/\Delta$ à $T = 0$, et sa largeur étant de l'ordre de $k_B T$ pour $T > T_K$, puis $k_B T_K$ à plus basse température, avec :

$$k_B T_K = \left(\frac{1 - n_f}{n_f} \right) \left(\frac{2}{\pi} \Delta \right)$$

$$= D e^{-\frac{\pi |\varepsilon_o^f - \varepsilon_f|}{\Delta}} = D e^{-\frac{1}{\rho_d J}}$$

où ρ_d est la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de conduction, J est la constante de couplage, ε_o^f l'énergie du niveau atomique et D la largeur de bande : c'est elle qui fixe d'ordinaire l'échelle des résonances dans les problèmes d'impuretés classiques, et on voit que l'effet du problème à N corps est un facteur de réduction exponentiel. Cette expression de T_K rappelle celle donnant la température critique d'un supraconducteur, un autre problème à N corps encore plus célèbre : $k_B T_c = 1,13 \hbar \omega_c e^{1/\rho V}$.

Ces relations sont justes dans le cas où le couplage antiferromagnétique est dû simplement à l'anticroisement des niveaux localisés et des états des électrons de conduction proches du niveau de Fermi, dans la limite où $U \rightarrow \infty$ (cf. fig. 3) : la constante de couplage J vaut alors :

$$J \sim \frac{V^2 U}{\left(\begin{smallmatrix} f \\ \varepsilon_o - \varepsilon_f \end{smallmatrix} \right) \left(\begin{smallmatrix} f \\ \varepsilon_o - \varepsilon_f + U \end{smallmatrix} \right)} \rightarrow \frac{V^2}{\varepsilon_o - \varepsilon_f}, \text{ et } \Delta = \pi V^2 \rho_d(\varepsilon_f).$$

(V étant l'interaction "nue" entre l'électron f et les électrons de conduction).

Notons que dans le cas $n_f \sim 1$, le poids du pic vaut $(1-n_f) \ll 1$. On a donc pour la densité d'état $\rho_d^f(\epsilon)$ à $T=0$ l'allure schématisée sur la figure 5.

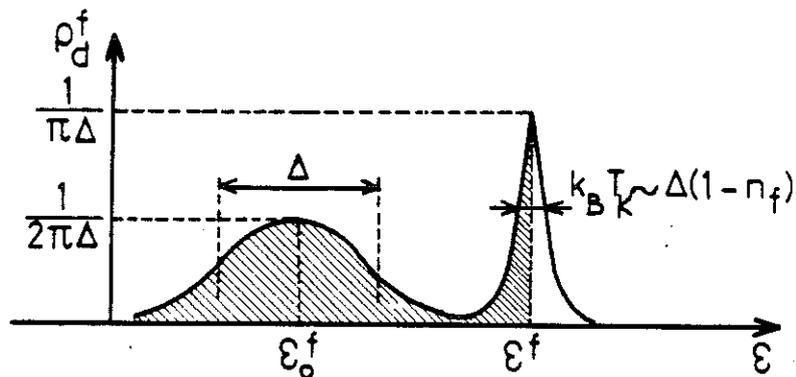


Fig. 5 - Densité d'états de l'électron f

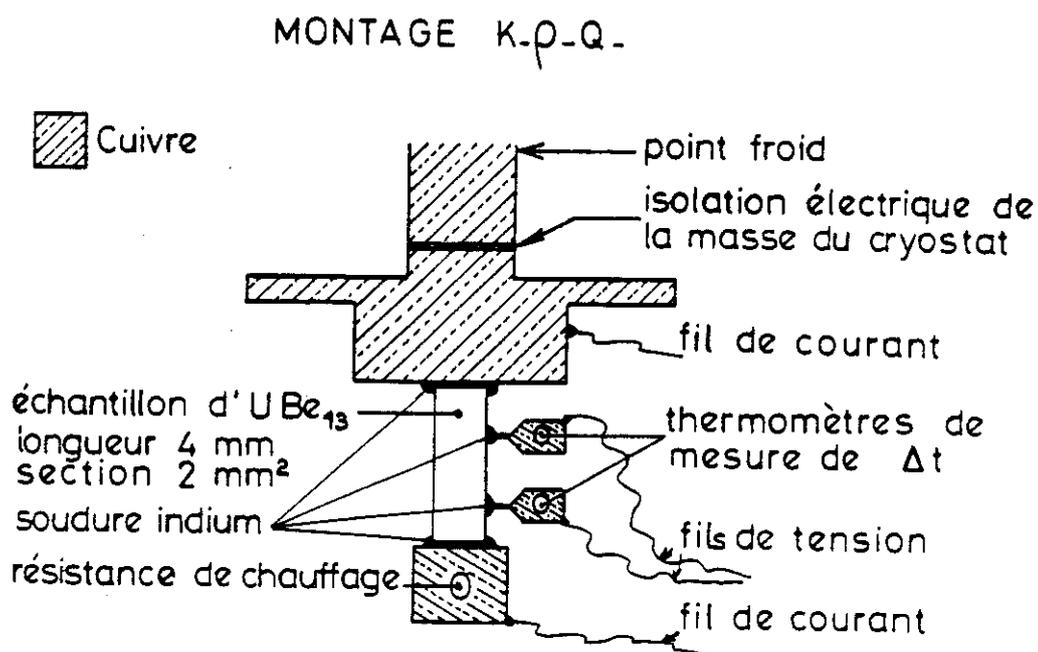
L'intérêt de cette représentation est qu'elle montre bien que les interactions entre électrons de conduction et impuretés magnétiques donnent lieu à des taux de relaxation ayant une forte structure en énergie : typiquement sur une gamme d'énergie de l'ordre de $k_B T$, lorsque T se rapproche de T_K (cf. $1/\tau(\epsilon) \propto \rho_d^f(\epsilon)$).

C'est très inhabituel par rapport à l'effet classique des impuretés, où comme on l'a dit, l'échelle de variation en énergie de $1/\tau(\epsilon)$ est fixée par la largeur de bande, des ordres de grandeur plus grande que $k_B T$! Ceci a des conséquences remarquables sur le transport, les relations entre les différents coefficients (conductivité thermique, pouvoir thermo-électrique et résistivité électrique) n'étant plus complètement "triviales". Il semblait donc intéressant de réaliser ces mesures de transport sur UBe_{13} .

IV - MESURES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE

Elles ont été réalisées sur un cryostat à dilution, dans une gamme de températures allant de 30 mK à 4,2 K. De ce fait, on n'a pas utilisé la technique des thermocouples (sensible seulement à plus haute température), mais mesuré directement le gradient thermique avec deux "thermomètres" (des résistances de carbone "Matsushita", appropriées pour cette gamme de températures). Le montage réalisé par D. Jaccard nous a permis de mesurer simultanément la conductivité thermique, la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique, et est détaillé sur la figure (6).

Les mesures dites "en champ nul" ont été effectuées en réalité dans un champ magnétique de 0,1 T, sans incidence sur les propriétés d' UBe_{13} , mais qui permet de supprimer la supraconductivité des soudures indium (c'est indispensable pour avoir un bon contact thermique).



_ FIGURE 6 _

a) Contribution des phonons

La courbe obtenue est reportée figure (7). Entre 1,8 K et 4,2 K, il a été trouvé que la conductivité thermique suit très bien une loi en $\kappa(T) = \alpha T + \beta T^2$:

$$\begin{cases} \alpha = 0,286 \text{ mW/K}^2 \cdot \text{cm} \\ \beta = 0,259 \text{ mW/K}^3 \cdot \text{cm} \end{cases} \quad (\text{en champ nul})$$

Il est tentant d'attribuer ces deux termes respectivement à une contribution électronique et à une contribution des phonons.

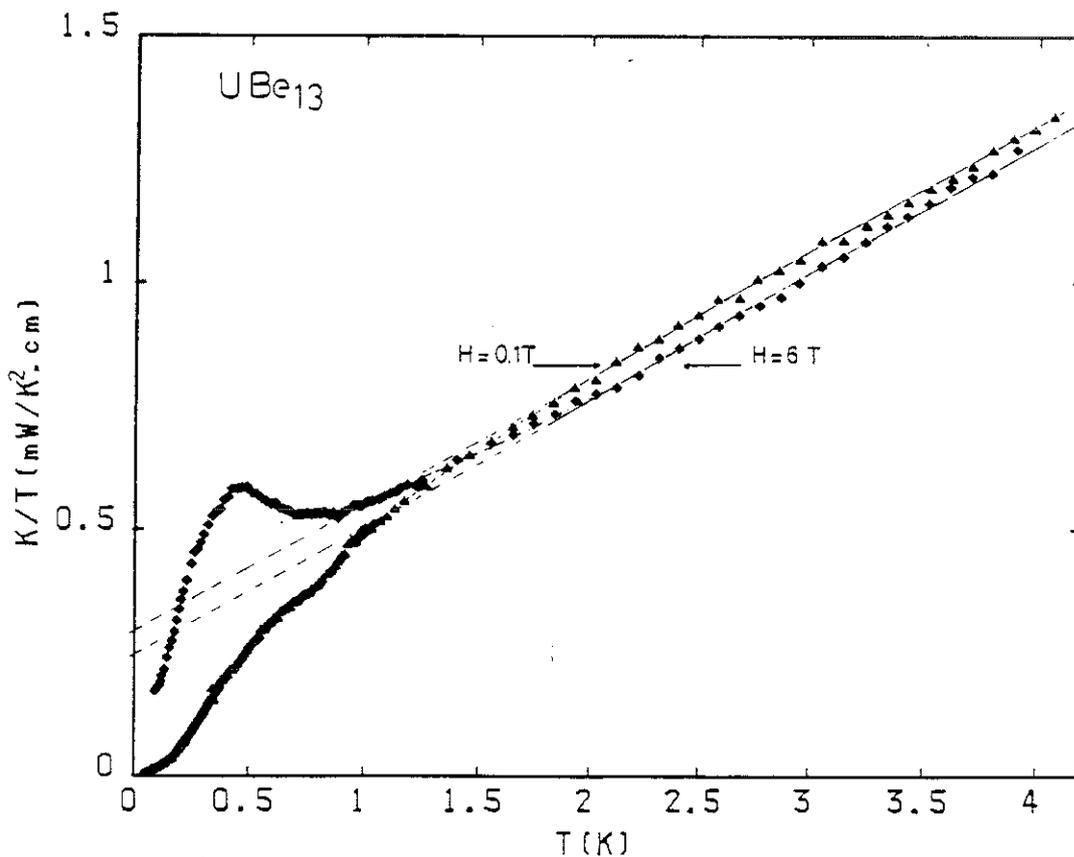


Fig. 7 - Conductivité thermique d' UBe_{13} jusqu'à 4,2 K, dans $H = 0,1 \text{ T}$ et $H = 6 \text{ T}$. Décomposition au-dessus de 1,8 K en : $\kappa(T) = \alpha T + \beta T^2$, le terme en αT étant attribué aux électrons, et le terme en βT^2 aux phonons

On pourrait s'étonner d'entendre parler d'une contribution des phonons à 4,2 K dans un métal : à cette température, elle est en général parfaitement négligeable devant celle des électrons ! Ce serait oublier que la résistivité électrique d'UBe₁₃ vaut près de 200 μΩcm à 4,2 K (soit 10⁴ fois ce qu'elle vaut habituellement) et que la loi de Wiedemann-Franz indique que dans les cas courants la conductivité thermique "suit" la conductivité électrique : $\kappa/\sigma T \approx L$, avec $L \sim L_0$ où L_0 est le nombre de Lorentz des électrons libres : $L_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{cm}$. Dans UBe₁₃, la contribution électronique à la conductivité thermique doit donc être particulièrement faible et celle des phonons pourrait lui être très comparable.

Et, en effet, une estimation à partir de nos mesures du rapport $\kappa/\sigma T$ donne à 4,2 K : $\kappa/\sigma T \approx 14 L_0$. Une telle déviation au nombre de Lorentz des électrons libres est pratiquement inimaginable s'il n'y a pas, dans la conductivité thermique, une contribution autre que celle des électrons. Or un terme en βT^2 est typique d'une contribution de phonons dans un métal à basse température, quand les processus Umklapp ne limitent plus le libre parcours moyens des phonons, soit $T \ll \theta_D/10$ (θ_D , la température de Debye, vaut 640 K dans UBe₁₃ ([5])) : le libre parcours moyen ℓ des phonons n'est alors plus limité que par les électrons et croît comme $1/T$. On peut d'ailleurs l'estimer avec les formules cinétiques classiques :

$$\kappa_s = \beta T^2 = 1/3 C_p v_s \ell.$$

C_p : chaleur spécifique des phonons par unité de volume.
 v_s : vitesse du son ($C_p = 1,3 \mu\text{J}/\text{K}^4 \cdot \text{cm}^3$; $v_s \sim 5800 \text{ m/s}$.
 Cf. [5] : valeurs déduites de mesures du spectre des phonons, à 10 K, par diffusion inélastique de neutrons).

On trouve alors : $\ell = \ell_0/T$, où $\ell_0 \sim 1 \mu\text{m} \cdot \text{K}$. Avec 1 μm à 1 K, le libre parcours moyen doit devenir comparable à la taille des cristallites et la contribution des phonons va passer d'un terme en T^2 à un terme en T^3 . Néanmoins, pour la gamme de température qui

nous intéresse, l'ordre de grandeur du libre parcours moyen trouvé est raisonnable et nous considérerons désormais que ce terme en βT^2 représente bien la contribution des phonons à la conductivité thermique.

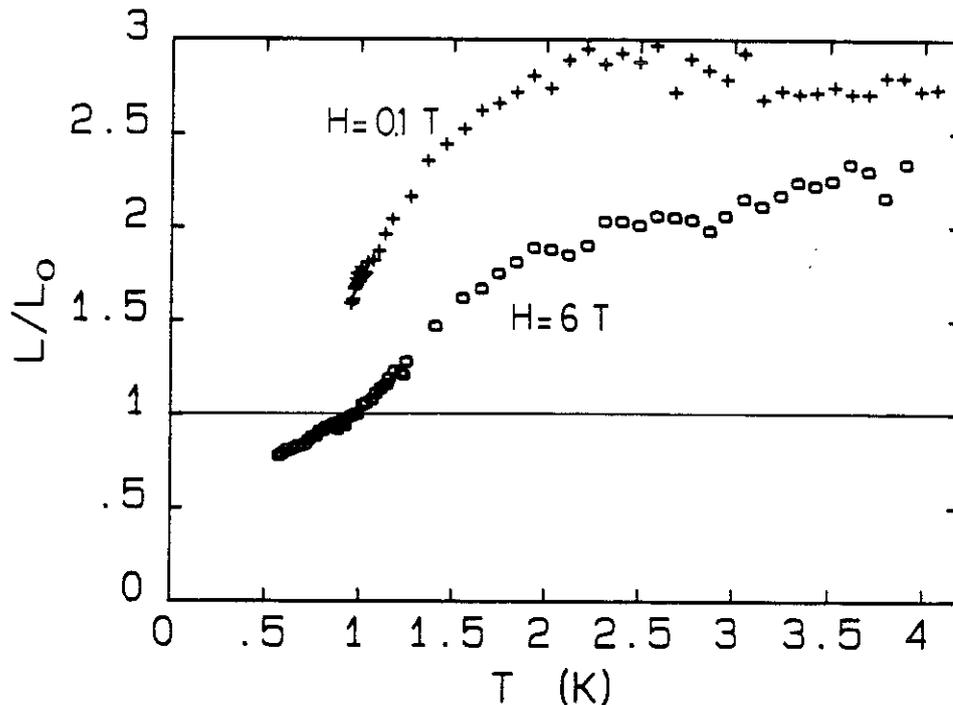


FIG. 8 - Nombre de Lorentz $L = \kappa/(\sigma T)$ d' UBe_{13} , dans $H = 0,1$ T et $H = 6$ T, après soustraction de la contribution des phonons, et normalisé au nombre de Lorentz des électrons libres.

b) Nombre de Lorentz

Reste donc maintenant à réévaluer le rapport $(\kappa - \beta T^2)/\sigma T$: nous l'avons reporté figure (8), renormalisé par rapport à L_0 . On trouve ainsi qu'entre 1,5 K et 4,2 K, $\kappa_e/\sigma T$ vaut de l'ordre de $2,8 L_0$ ($\kappa_e = \kappa - \beta T^2$), ce qui est encore beaucoup : en général, les déviations à la loi de Wiedemann Franz montrent plutôt que la conductivité thermique est moins bonne que la conductivité électrique (et donc $\kappa_e/\sigma T < L_0$), car les collisions sont en général plus efficaces pour faire relaxer un flux de chaleur qu'un flux de charges : par exemple, les collisions inélastiques à petit vecteur d'onde provoquées par les phonons à basse température sont très

peu efficaces pour faire relaxer le courant de charge (voir le fameux facteur $(1-\cos \theta)$ devant la section efficace de collision $\sigma(\theta)$, présent dans l'expression de la conductivité électrique déduite de l'équation de Boltzman (cf. par exemple [6]), mais sont parfaitement opérantes pour faire relaxer le courant de chaleur (il suffit de réduire l'écart de la distribution énergétique par rapport à la distribution d'équilibre ; les collisions à grands vecteurs de diffusion ne sont plus indispensables). Une allure typique pour le rapport $\kappa/\sigma T$ est ainsi :

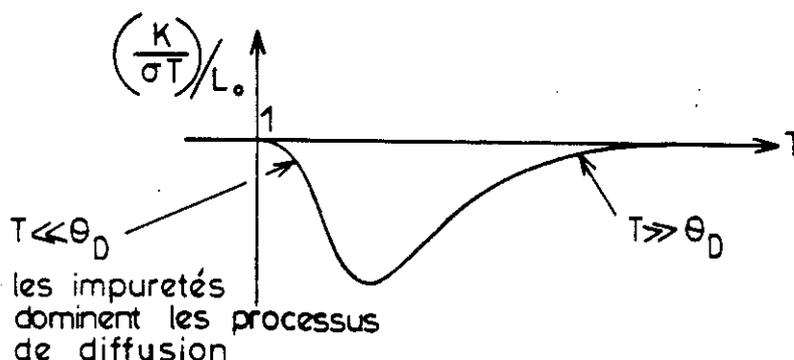


Figure 9 -

c) Transport et effet Kondo

En fait, il faut reconsidérer tous ces résultats "classiques" dans le cas où les processus dominants sont les collisions avec des impuretés magnétiques : on a alors vu (avec l'effet Kondo) que le taux de relaxation pouvait varier beaucoup sur une échelle d'énergie de l'ordre de $k_B T$ ce qui n'entre absolument pas en ligne de compte dans les calculs habituels. Le transport constitue alors une sorte de "spectroscopie" du temps de relaxation $\tau(\varepsilon)$ sur la "fenêtre thermique".

Les coefficients de transport déduits de l'équation de Boltzmann peuvent en effet s'écrire sous la forme :

$$\rho \propto \int \rho_d(\varepsilon) v(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \phi_1(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{résistivité})$$

$$Q \propto \int \rho_d(\varepsilon) v(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \phi_2(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{pouvoir thermoélectrique})$$

$$\kappa \propto \int \rho_d(\varepsilon) v(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \phi_3(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{conductivité thermique})$$

ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 étant des poids différents valant respectivement :

$$\phi_1 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right), \quad \phi_2 = (\varepsilon - \varepsilon_f) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right), \quad \phi_3 = (\varepsilon - \varepsilon_f)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right),$$

et $f_0(\varepsilon)$ étant la distribution de Fermi-Dirac. La figure (10) illustre ainsi l'effet de ces poids.

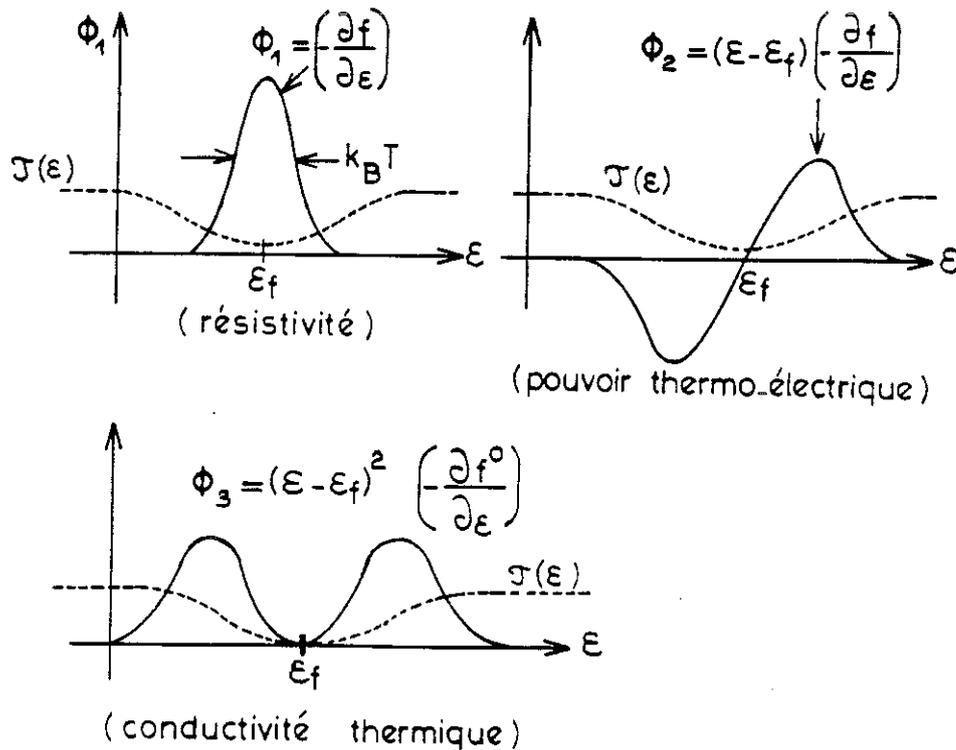


Figure 10 -

On comprend donc aisément qu'avec $\tau(\varepsilon)$ minimum au niveau de Fermi (cas de l'effet Kondo), la conductivité thermique puisse être "plus grande" que la conductivité électrique (i.e. $\kappa/\sigma T > L_0$). Des modèles de Lorentziennes pour les processus à une impureté montrent qu'on peut ainsi parvenir à un rapport $\kappa/\sigma T$ proche de $4L_0$ ([7]).

Même si cette image est peut-être trop simpliste dans le cas d' UBe_{13} où il y a une "impureté" sur chaque site du réseau (!), elle suggère néanmoins que ce grand nombre de Lorentz est révélateur d'un temps de collision électrons de conduction-électrons τ très structuré en énergie, caractéristique d'un mécanisme de type effet Kondo. C'est en bon accord avec l'observation de la remontée de résistivité entre 10 K et 2,5 K, et avec l'hypothèse d'un magnétisme localisé pour les électrons f .

d) Mesure sous champ

Enfin, nous avons aussi essayé de faire la mesure sous champ magnétique. Mais les résistances utilisées comme thermomètre ont une magnétorésistance non négligeable et les corrections effectuées pour compenser cet effet ne sont peut-être pas parfaites. L'allure globale de la courbe dans 6 teslas est sûrement correcte, mais il est impossible par exemple d'affirmer qu'entre 2 K et 4,2 K la conductivité thermique sous champ est effectivement plus faible qu'en champ nul (comme le suggère la figure 7). Néanmoins, il est clair que l'analyse de $\kappa(T)$ en :

$$\kappa(T) = \alpha'(T) + \beta T^2$$

est toujours valable dans la même gamme de température, et que le terme en βT^2 n'a pratiquement pas bougé. Il est aussi certain que la contribution électronique à la conductivité thermique est peu sensible au champ, alors que la magnétorésistance d' UBe_{13} (étudiée au prochain paragraphe !) est très importante. C'est à elle qu'on doit la réduction du rapport $\kappa/\sigma T$ à environ $2L_0$ (figure 8), ce qui cadre assez bien avec l'image donnée précédemment : avec un

temps de relaxation en champ nul minimum au niveau de Fermi, l'effet du champ (s'il est vu comme un simple déplacement de la courbe de $\tau(\varepsilon)$ suivant la valeur du spin de l'électron f) sera très fort sur la résistivité, mais beaucoup plus atténué sur la conductivité thermique. Une étude plus détaillée de ces effets sous champ semble donc très prometteuse, et devrait être poursuivie avec une meilleure thermométrie.

e) Pouvoir thermoélectrique

La courbe de pouvoir thermoélectrique réalisée lors de ces mêmes mesures est, elle aussi, caractéristique d'un régime de collisions inhabituel (figure 11). Le calcul du pouvoir thermoélectrique, même dans les métaux usuels, est assez complexe. Mais à basse température (à l'hélium liquide), on s'attend à une variation linéaire en température comme le suggère l'expression dérivée de l'équation de Boltzmann :

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} (k_B T) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln (\rho_d(\varepsilon) v(\varepsilon) \tau(\varepsilon)) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_f}$$

Dans un modèle d'électrons libres, cela donne un pouvoir thermoélectrique en :

$$Q \sim k_B^2/q \ T/\varepsilon_f \ , \text{ de l'ordre de } 1 \text{ nV/K à } T = 1 \text{ K.}$$

Cette valeur est à comparer à celle de $20 \mu\text{V/K}$ mesurée dans UBe_{13} à 1 K, sans compter que la variation en température au-dessus de 1 K n'est absolument pas linéaire. Et la courbe dans 6 teslas montre que, même en dessous de 1 K, Q n'est pas proportionnel à T . Bien que difficile à estimer de façon théorique, le pouvoir thermoélectrique s'avère (au moins à basse température où les problèmes liés aux phonons ont disparu) un test très sensible de toute "anomalie" dans les interactions entre électrons (c'est la dérivée par rapport à l'énergie du temps de collision qui compte).

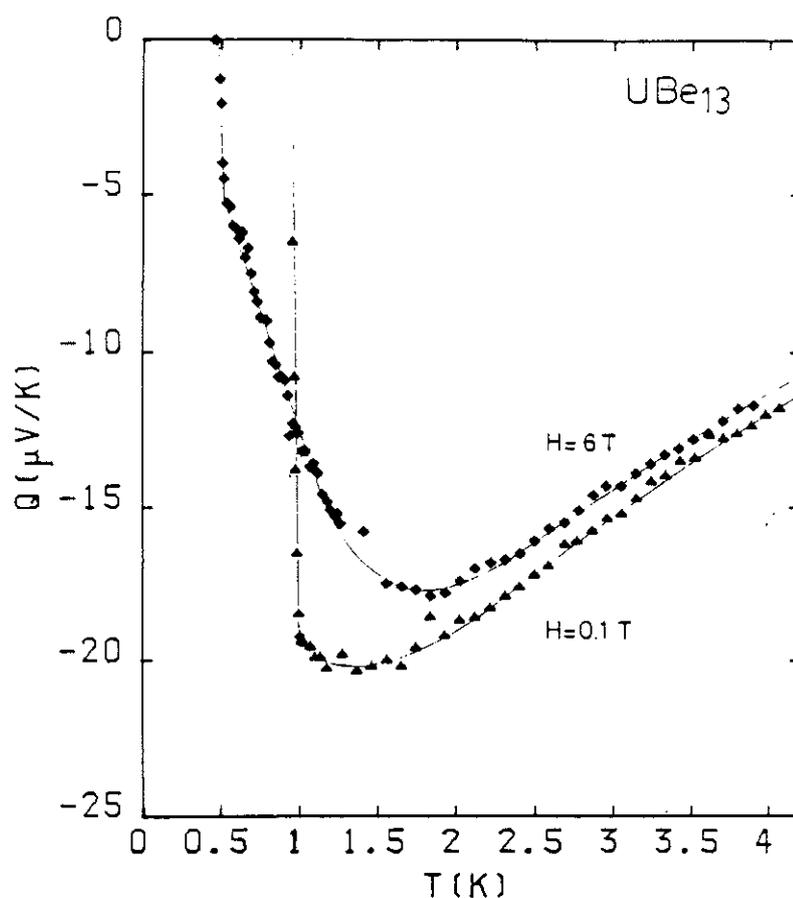


Fig. 11 - Pouvoir thermoélectrique d' UBe_{13} dans $H = 0,1 \text{ T}$ et $H = 6 \text{ T}$

Il y a par contre une mesure pour laquelle de nombreux modèles sont disponibles et qui semble particulièrement appropriée à l'étude d'interactions entre électrons de conduction et "impuretés magnétiques" : la magnétorésistance.

V - MESURES DE MAGNETORESISTANCE

Elles ont été réalisées avec O. Laborde, dans une canne plongée dans l'hélium placée dans la bobine de Bitter 20 T du S.N.C.I. (Service National des Champs Intenses - Grenoble - CNRS). Nous avons tracé essentiellement des courbes isothermes en régulant la température sur un bulbe à hélium.

Ces courbes sont rassemblées figure (12) et ont toutes été obtenues dans une configuration où le courant était parallèle au champ. En fait, il n'y a pas de différence sensible dans le cas où le champ est perpendiculaire au courant : les effets de magnétorésistance (positive !) dus à l'action de la force de Lorentz pour H perpendiculaire au courant ne deviennent importants que pour des valeurs de $\omega_c \tau = (qB/m)\tau$ de l'ordre de 1. Or, avec le calcul de bande dont on a parlé précédemment et qui surestime sûrement un peu le libre parcours moyen, on calcule une valeur $\omega_c \tau$ de $6 \cdot 10^{-2}$ pour $H = 20$ T, à 4,2 K ! La variation de ρ sous champ est dominée par l'action du champ sur le moment magnétique des ions d'Uranium : c'est ainsi qu'à toute température et jusqu'en plus fort champ, la magnétorésistance est toujours négative.

a) Schémas à une impureté : lois d'échelles

L'idée est donc maintenant d'essayer de voir de façon quantitative jusqu'où les schémas à une impureté magnétique décrivent les interactions entre électrons f et électrons de conduction dans UBe_{13} .

Batlogg et al. ([9]) ont réalisé les premières mesures de magnétorésistance à haute température, montrant que la variation de ρ sous champ suit les prédictions de Schlottmann pour l'effet Kondo à une impureté (résolu exactement par la méthode du Bethe Ansatz : cf [8]).

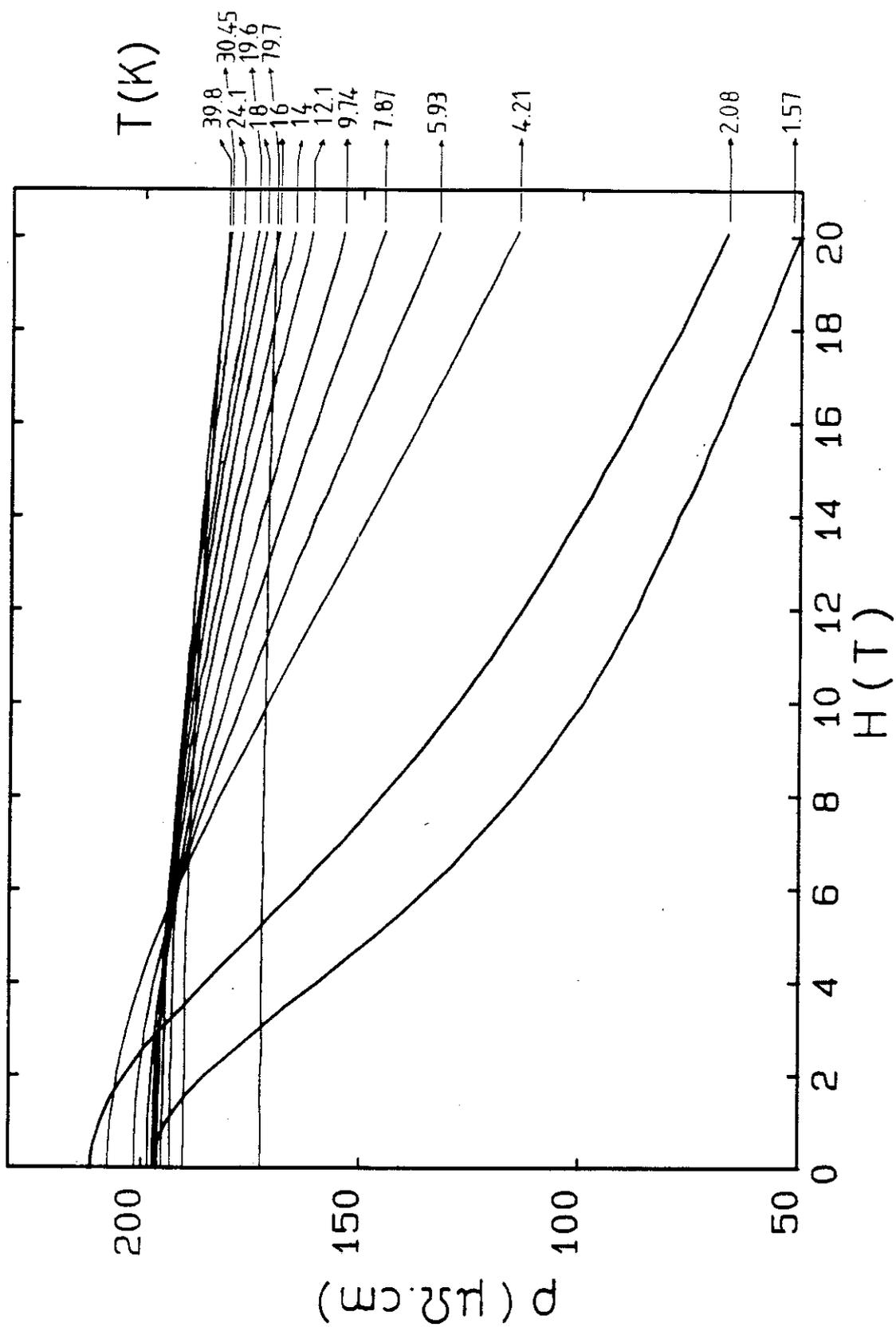


Fig. 12 - Magnétorésistance d' UBe_{13} , de $H = 0$ à 20 T et de $T = 1,6$ K à 80 K

Avant "d'essayer" ainsi une théorie particulière, remarquons que, de façon générale, les théories simples de magnétorésistance dues à des impuretés magnétiques suivent des lois d'échelle : si les interactions entre électrons de conduction et impuretés magnétiques ne varient pas sous champ, le temps de relaxation n'est fonction que du taux de polarisation des impuretés, et de sa valeur en $H = 0$. Autrement dit, en présence d'un champ moléculaire θ (pour d'éventuelles interactions entre impuretés) :

$$\rho(T,H) = \rho(T, 0) \phi(H/T+\theta).$$

Et donc, à température fixe, on peut écrire :

$$\frac{\rho(H)}{\rho(0)} = \phi\left(\frac{H}{B^*}\right) :$$

toutes les courbes $\rho(H)$, renormalisées à la valeur $\rho(T)$ en champ nul, doivent pouvoir se superposer par un simple changement d'échelle du champ magnétique. Et en fait, les calculs de magnétorésistance pour l'effet Kondo satisfont toujours à cette loi d'échelle, mais avec $\theta = T_K$, température de Kondo. Ainsi, plutôt que d'essayer de comparer directement chaque courbe $\rho(H)$ à celles prédites par [8], nous avons commencé par regarder dans quelle mesure la "loi d'échelle" s'appliquait : l'accord a été trouvé excellent pour toutes les courbes entre 4,2 K et 30 K (cf. fig. (13)).

b) Limite des schémas à une impureté

Encouragés par ce premier succès, nous avons reporté la variation du champ effectif B^* en fonction de la température, en fixant $B^*(4,2 \text{ K})$ par la valeur du champ H^* pour laquelle $\rho(H^*)/\rho(0) = 0,5$ avec $H^* = 0,64 B^*$ (c'est le critère de [8]).

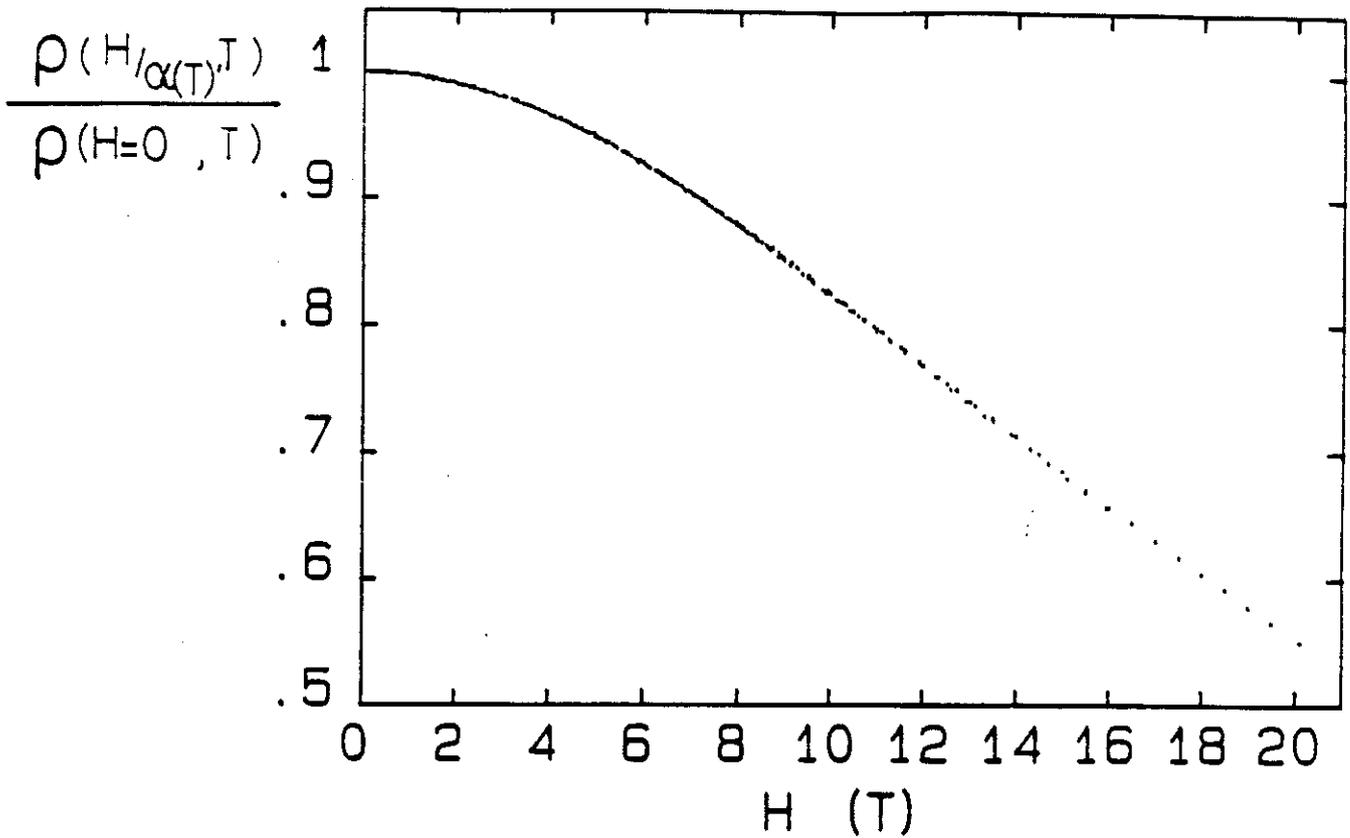


Fig. 13 - Superposition des courbes de magnétorésistance d' UBe_{13} , de $T = 35$ K à 4,2 K sur la courbe à 4,2 K, pour un changement d'échelle : $B \rightarrow B/\alpha(T)$

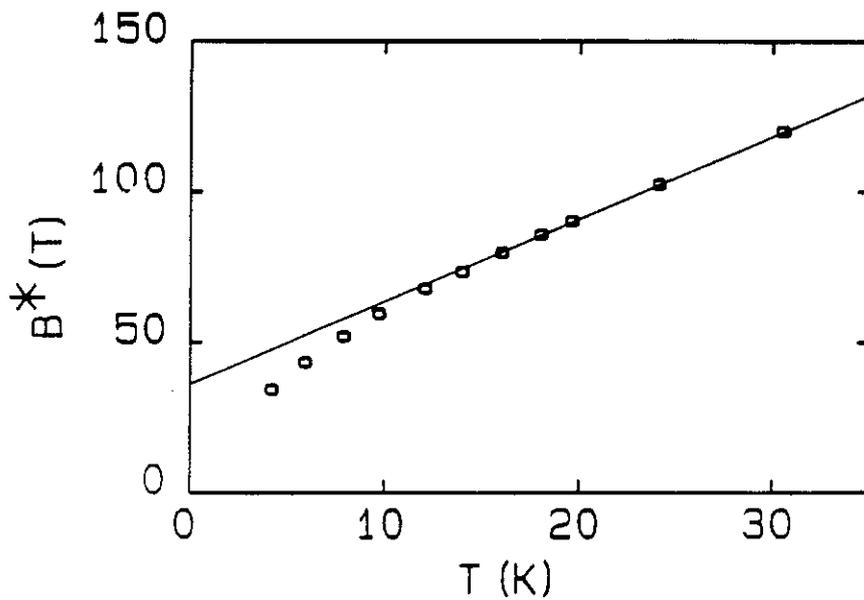


Fig. 14 - Variation du champ effectif $B^*(T) = B^*(4,2 \text{ K}) \times \alpha(T)$. La théorie à une impureté [8] prévoit une dépendance de $B^*(T)$ en $B^*(T) = k_B/g\mu (T + T_K)$

Les autres valeurs de $B^*(T)$ ont été déduites de celles de la courbe à 4,2 K en utilisant les coefficients trouvés par la loi d'échelle (figure 14). Comme indiqué dans [9], $B^*(T)$ suit très bien une loi du type : $B^*(T) = \alpha(T + T_K)$, pour T supérieure à 15 K, alors qu'un écart très net apparaît en dessous de cette température. C'est-à-dire que lorsque la résistivité augmente de façon significative (pour $T < 15$ K : ce qu'on a indiqué comme manifestation d'un "effet Kondo"), il cesse d'y avoir un accord quantitatif avec les prévisions pour les effets à une impureté. Cela n'est en fait guère étonnant : lorsque la résistivité augmente pour une diminution de la température, c'est que la formation du singulet de spin est en cours, et on a vu qu'elle nécessitait (à $T = 0$) $\rho_d(\epsilon_f) \times k_B T_K$ électrons de conduction par impureté : avec une impureté par site, il n'y aura jamais assez d'électrons de conduction, et on peut donc s'attendre à des divergences notables entre la théorie à une impureté et la théorie pour un réseau d'impuretés : ce qui ne veut pas dire qu'un état fondamental non magnétique obtenu par un couplage local entre ions magnétiques et électrons de conduction soit alors impossible. Simplement, il ne pourra s'agir d'une simple "collection" de singulets sur chaque site ! Il est d'ailleurs bien connu que les problèmes à N corps sont rarement une simple addition de problèmes à 1 corps : un exemple célèbre est celui de la supraconductivité, où l'énergie de liaison d'une paire d'électrons seule en présence de la mer de Fermi (problème de Cooper) vaut $\Delta \sim k_B T_c$, alors que l'énergie de liaison de l'état réel où tous les électrons sont appariés vaut elle de l'ordre de $(\rho_d \Delta) \Delta \ll N \Delta$ (où N serait le nombre de paires d'électrons).

c) Conclusions (I)

Une conclusion optimiste de cette étude serait donc qu'attendu qu'une loi d'échelle s'applique de 4,2 K à 30 K, la magnétorésistance est en bon accord avec l'hypothèse d'un magnétisme localisé des ions d'Uranium, et un couplage de style "effet Kondo" entre les électrons de conduction et les électrons f.

De plus, comme l'ont fait remarquer Rauchschalbe et al. (qui ont eux aussi repris les mesures de Batlogg et al. (cf. [10])), avec un facteur gyromagnétique $g = 8/11$ et un moment effectif $\mu_s = 0,81 \mu_B$ correspondant au fondamental (Γ_6) de champ cristallin proposé par [2], l'extrapolation à température nulle de $B^*(T)$ déduite des valeurs de T comprise entre 15 K et 30 K fournit une température Kondo T_K valant :

$$T_K = \frac{g\mu_s B^*(0)}{k_B} \approx 13 \text{ K} .$$

C'est en très bon accord avec les températures caractéristiques (~ 10 K) qu'on peut déduire de la chaleur spécifique ou de la résistivité en champ nul.

- Une conclusion plus pessimiste serait de constater que les courbes de magnétorésistance sont assez peu sensibles aux modèles utilisés : par exemple, Schlottmann donne dans [8] les résultats pour différentes valeurs de j (moment angulaire de l'ion magnétique). Nos mesures s'accordent aussi bien avec les résultats donnés pour $j = 1/2$ que pour $j = 1$. Et si on regarde ces derniers plus en détail, sur des courbes où le champ est en échelle linéaire [9], l'accord avec la théorie n'est plus trouvé aussi bon ! Nous avons reporté sur la figure 15a nos points expérimentaux et la courbe théorique pour $j = 1/2$: en fort champ, les courbures des deux tracés sont nettement différentes.

Cette divergence avec la théorie de l'effet Kondo à une impureté est encore plus nette sur l'aimantation : figure 15b, nous avons reporté la courbe d'aimantation à 4,2 K faite par Remenyi et al. ([11]) sur un autre échantillon d' UBe_{13} : elle est linéaire en champ magnétique pratiquement jusqu'à 20 T, alors qu'avec le champ effectif trouvé à 4,2 K par la magnétorésistance, il devrait y avoir une déviation à la linéarité de l'ordre de 5 % dès $H = 8$ T.

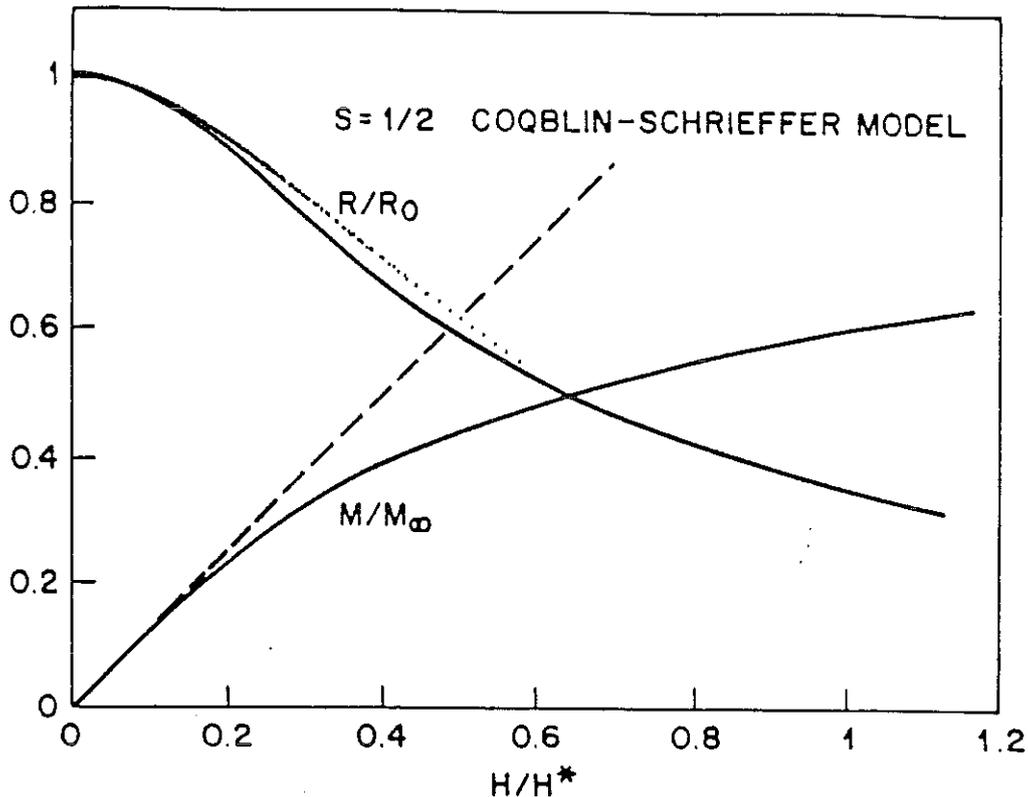


Fig. 15 - (a) En traits pleins : résultats de Schlottmann en échelle de champ linéaire (!), pour la magnétorésistance et l'aimantation dans un modèle d'effet Kondo à une impureté (publié dans [9]).

Les points sont nos résultats expérimentaux pour la magnétorésistance d' UBe_{13} , de $T = 30\text{ K}$ à $4,2\text{ K}$, montrant la non reproduction de la courbure R/R_0 proposée par Schlottmann, en fort champ.

Les pointillés sont les résultats sur l'aimantation d' UBe_{13} mesurée par Remenyi et al. ([11]) jusqu'à 24 teslas, à $4,2\text{ K}$, en prenant le champ caractéristique déduit de nos mesures de magnétorésistance à la même température

Il est possible que ce comportement de l'aimantation reflète la présence de couplages antiferromagnétiques entre les ions d'Uranium, en plus des couplages électrons f-électrons de conduction : ces derniers pourraient avoir un effet dominant dans la magnétorésistance, alors que les premiers seraient plus visibles sur l'aimantation, mais pourraient aussi intervenir dans les déviations des courbes de magnétorésistance par rapport à la théorie à une impureté.

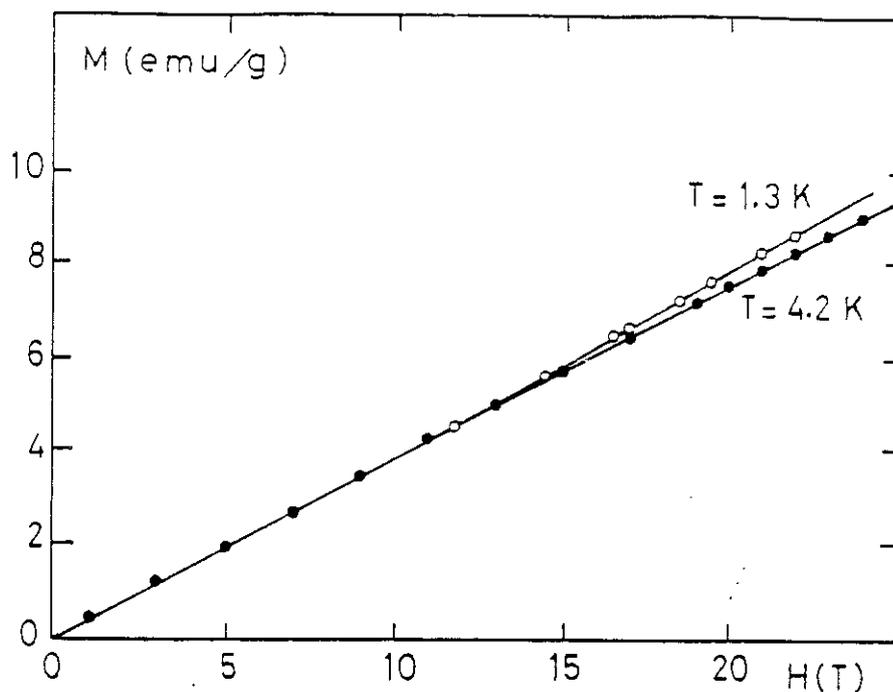


Fig. 15 - (b) Aimantation d' UBe_{13} , mesurée par Remenyi et al. ([11]) sur un autre échantillon : elle dépend très peu de la température en dessous de $H = 15$ T, et est quasiment linéaire en champ jusqu'à 24 T.

Les résultats obtenus à plus basse température (voir chapitres 2 et 3) semblent en effet indiquer qu' UBe_{13} pourrait être proche d'une instabilité antiferromagnétique. Mais le problème reste ouvert !

VI - COHERENCE

a) Régime cohérent

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à l'étude du régime "haute température" d'UBe₁₃, fixé à T supérieure à 2,5 K. Il est apparu en dessous de 10 K des signes très nets d'un renforcement des interactions électrons f - électrons de conduction, bien qu'une description des ions d'Uranium comme impuretés magnétiques paraisse toujours possible ; les écarts au régime à une impureté pouvant être attribués au grand nombre d'ions. Mais en dessous de 2,5 K, la résistivité montre un écart encore plus spectaculaire à ce régime "à une impureté" : elle chute brutalement sans discontinuer jusqu'à la transition supraconductrice (à 950 mK), et ce au moment où la diffusion des électrons de conduction par les électrons f semblait de plus en plus efficace. On l'interprète généralement comme signe de l'entrée dans le fameux "régime cohérent" des fermions lourds : les interactions électrons de conduction - électrons f aboutissent non plus à la diffusion des premiers par les seconds, mais à la formation de quasiparticules ayant à la fois un caractère "f" et "s". On passe alors d'un régime de diffusion d'électrons libres par des impuretés présentes sur chaque site du réseau, à un régime de quasiparticules en fortes interactions mais évoluant dans un réseau "parfait".

b) Effets sur le transport. Effet Hall

Les effets les plus marquants se manifestent dans les mesures de transport : outre la résistivité qui chute (enfin !), le pouvoir thermoélectrique passe par un minimum vers 1,5 K (en champ nul), la conductivité thermique reste assez peu sensible

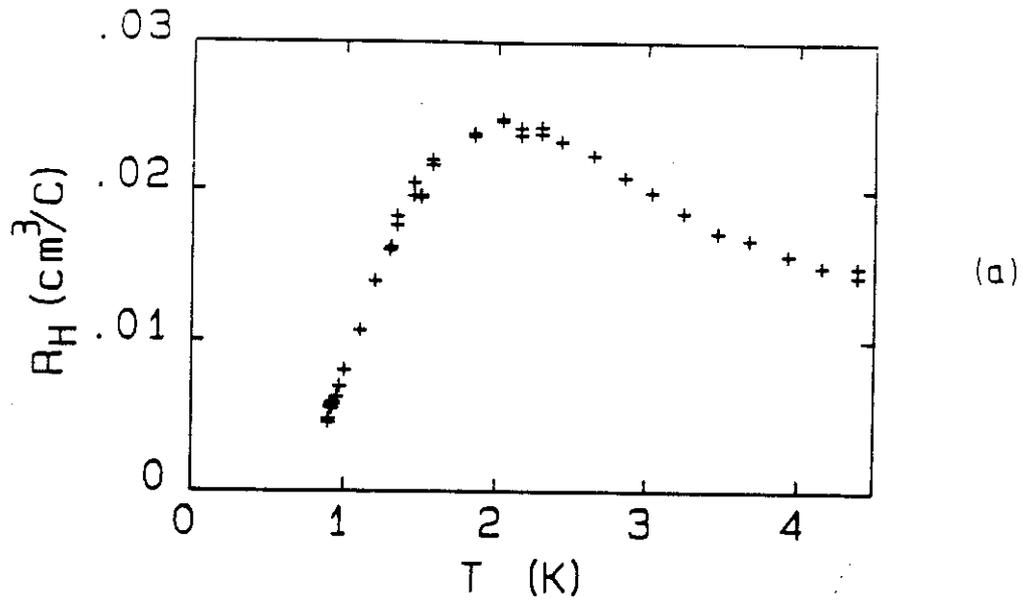
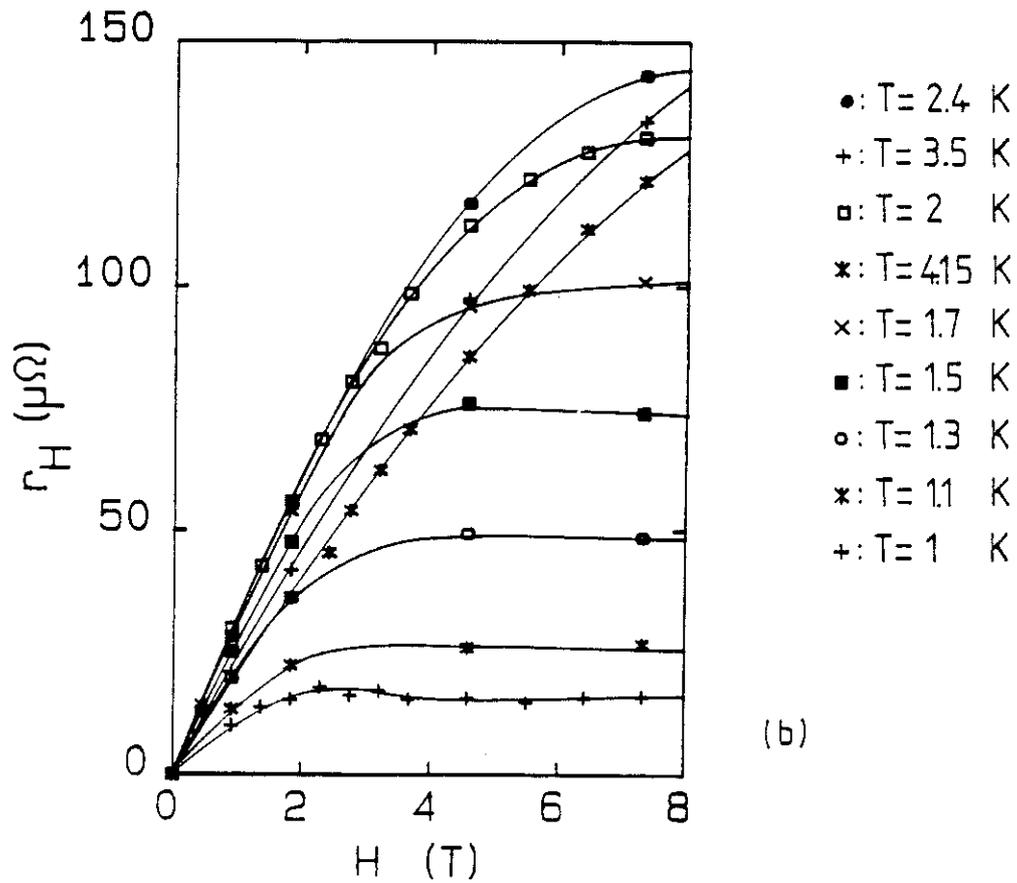


Fig. 16 - (a) Constante de Hall d' UBe_{13} , déduite de la pente à l'origine des courbes de résistivité de Hall (b), et donc limitée à $T \geq T_c$ (950 mK)



mais le rapport $\kappa/\sigma T$ se rapproche de L_0 , et sous champ, il descend même en dessous de cette valeur (ce qui est classique à basse température) (Fig. 2,11,8).

L'effet Hall, mesuré par F. Lapierre et J. Flouquet passe par un maximum à 2 K (Fig. 16a). Son comportement très "anormal" dans cette gamme de température est lié aux interactions électrons de conduction - électrons f qui, s'effectuant avec un fort couplage spin-orbite, donnent lieu à de la "diffusion gauche" (cf. [12]) : cet effet des collisions domine complètement l'effet Hall dans tous les composés de terres rares ou d'actinides, que ce soit pour le signe (qui n'a plus rien à voir avec celui de la charge des porteurs !) ou l'ordre de grandeur (à comparer à $R_H = 1/ne \sim 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ pour les métaux usuels).

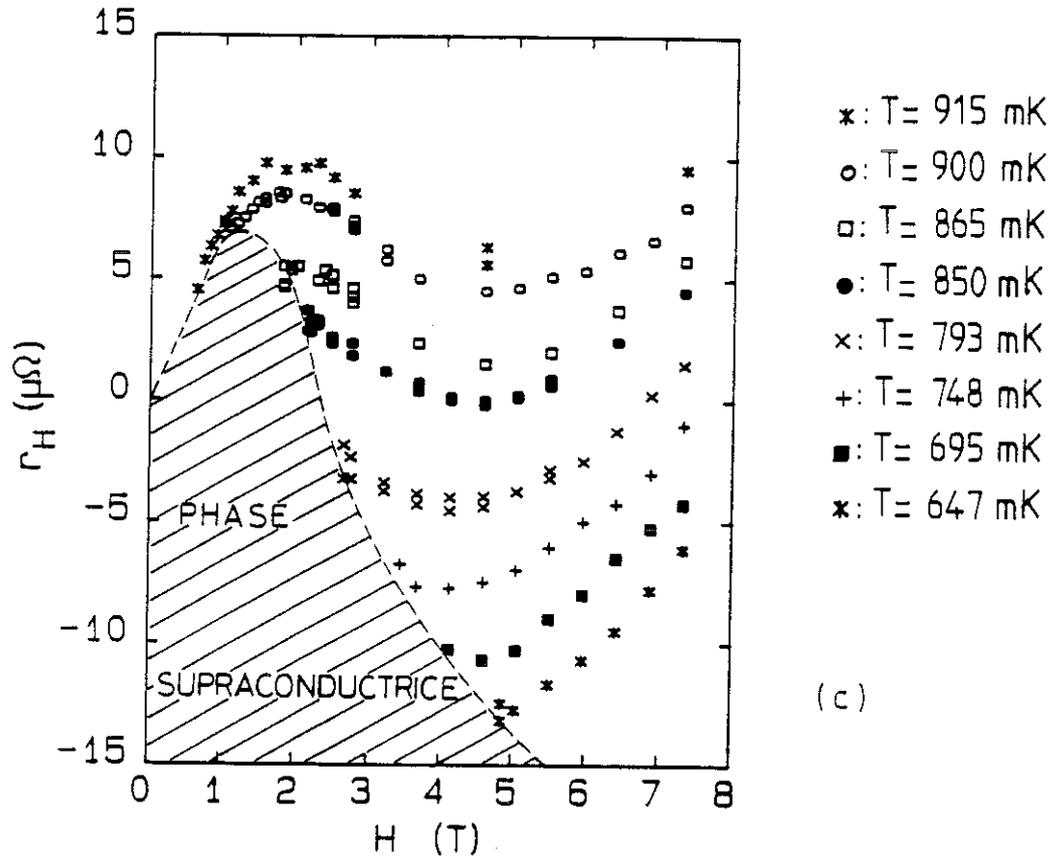


Fig. 16 - (c) Résistance de Hall en-dessous de $T_c = 950 \text{ mK}$, température critique de la transition supraconductrice d' UBe_{13}

En fait, même la définition de la "constante" de Hall n'est plus directe : on la définit d'ordinaire par $R_H = E_{\perp}/Hj_{\parallel}$, où j_{\parallel} est la densité de courant et E_{\perp} le champ électrique transverse. Mais avec cet effet Hall extraordinaire, la résistivité de Hall : E_{\perp}/j_{\parallel} n'est plus linéaire en champ (cf. figures 16b,c) ; la constante de Hall présentée figure 16a est ainsi déduite des valeurs en bas champs ($H \leq 1$ T) comme $R_H = \partial/\partial H (E_{\perp}/j_{\parallel})|_{H=0}$. Et la très forte variation de la résistivité de Hall avec H nous interdit de connaître R_H en dessous de 950 mK (température de la transition supraconductrice en champ nul). Pour conclure sur l'effet Hall, on peut dire que cet effet dominant des collisions avec couplage spin-orbite rend les calculs théoriques très complexes, mais en fait une mesure très sensible aux changements de régime des interactions entre électrons et notamment à l'entrée en "cohérence" dans les fermions lourds.

c) Magnétorésistance

Enfin, la loi d'échelle trouvée en magnétorésistance pour $T \geq 4,2$ K n'est plus vérifiée sur les courbes à 2 K et 1,6 K : si on essaie de ramener les courbes à température $T \geq 2$ K sur celle à 1,6 K, on n'obtient plus une courbe unique : c'est là encore une manifestation très nette du changement de régime intervenu dans les processus de diffusion (cf. figure 17 : on a cherché à optimiser le changement d'échelle pour chaque courbe en recherchant pour chaque valeur de T le coefficient $\alpha(T)$ minimisant la différence d'intégrales :

$$\left| \int_0^{(B_{\max})^2} \rho(H/\alpha(T), T) dH^2 - \int_0^{[B_{\max}/\alpha(T)]^2} \rho(H, T=1,6 \text{ K}) dH^2 \right|$$

où on a pris H^2 comme variable d'intégration pour donner plus de poids aux valeurs en fort champ).

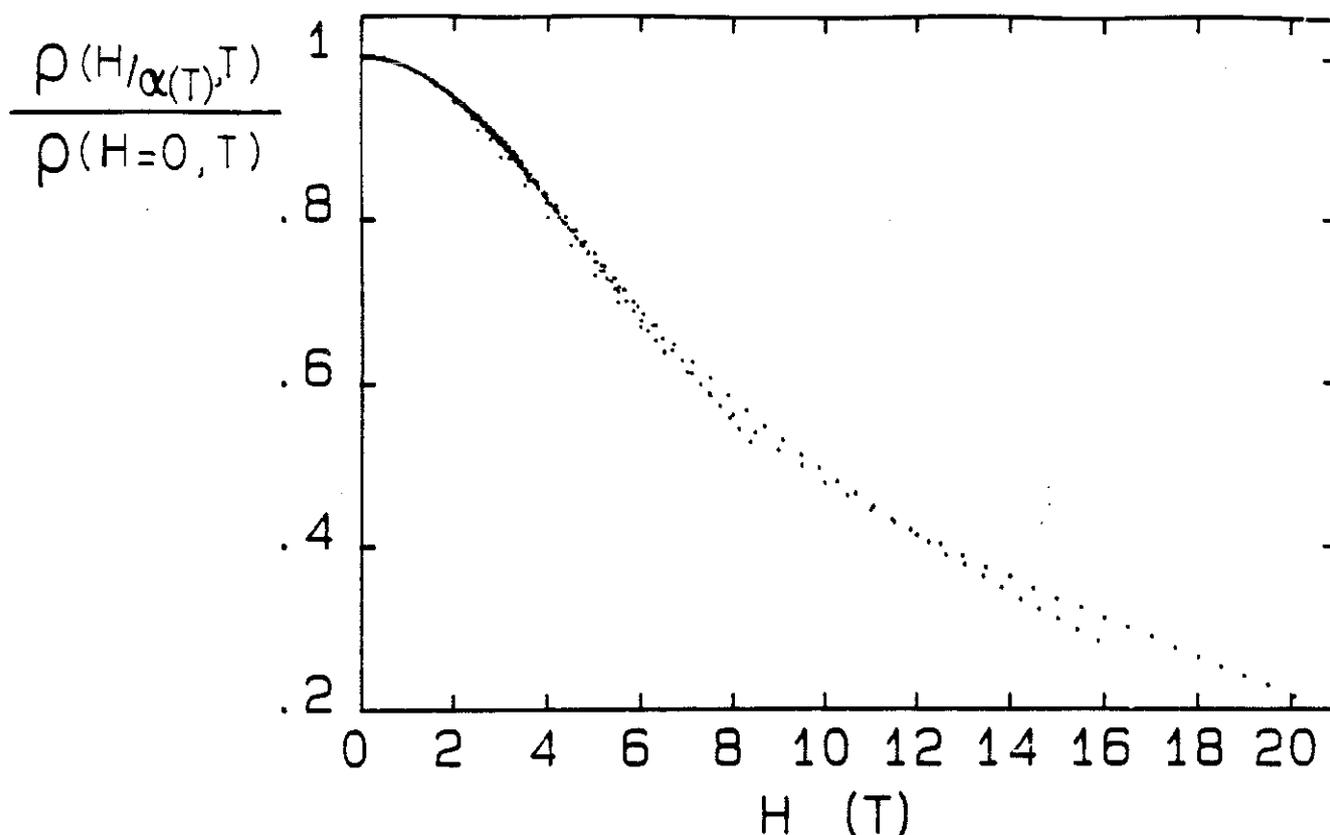


Fig. 17 - Meilleure superposition des courbes de magnétorésistance d' UBe_{13} de $T = 35 \text{ K}$ à $1,6 \text{ K}$ sur la courbe à $1,6 \text{ K}$ par changement d'échelle : $B \rightarrow B/\alpha(T)$. La loi d'échelle n'est plus vérifiée, signe du changement de régime intervenu en-dessous de $2,5 \text{ K}$.

d) "Modèles" de cohérence

La description microscopique de ce phénomène de "cohérence" n'est pas très aisée. Grossièrement, on peut distinguer deux types de mécanismes :

- Le premier, qui semble s'appliquer aux composés dont la phase "haute température" se décrit plutôt en terme de magnétisme itinérant, est assez familier : à une certaine température T_{sf} , il y a un développement de fluctuations de spin (qui remplacent les "impuretés magnétiques"). Puis, au fur et à mesure que T descend en dessous de T_{sf} , les interactions entre électrons f et électrons de conduction tendent à "habiller" ces derniers de fluctuations de spin,

comme les phonons peuvent "habiller" les électrons dans certains métaux. Il n'y a alors aucun accident particulier dans les coefficients de transport (cas d' UPt_3 par exemple).

- Le deuxième mécanisme, souvent invoqué dans les systèmes à magnétisme localisé, est un développement d'interactions entre électrons f et électrons de conduction par "effet Kondo", la cohérence résultant alors d'une hybridation entre la bande des électrons de conduction et la bande des électrons f , formée en quelque sorte des résonances Kondo qui ont poussé au niveau de Fermi. Les modèles théoriques basés sur un "développement en $1/N$ " (où N est la dégénérescence du niveau f) de l'Hamiltonien d'Anderson ont même permis de calculer la résistivité (pour $N \rightarrow \infty$!) et d'en reproduire le comportement typique lors de l'entrée en cohérence ([13]). Un tel processus, puisqu'il passe par la formation d'une "bande f ", doit être très sensible à l'arrangement périodique des ions magnétiques, alors que le précédent, nécessitant simplement des interactions doit l'être beaucoup moins. Ceci est confirmé par les mesures de Adrian et Adrian ([14]) qui ont "créé du désordre" dans plusieurs systèmes par bombardement ionique, et étudié l'influence du flux d'ions envoyés sur la résistivité et l'effet Hall. On dit ainsi des systèmes de fermions lourds qui semblent correspondre à ce dernier modèle que ce sont des "réseaux Kondo", et UBe_{13} appartiendrait à cette catégorie.

Reste maintenant à étudier la phase basse température d' UBe_{13} , où se manifeste le caractère "fermions lourds".

CHAPITRE II

REGIME DE LIQUIDE DE FERMI
EN PHASE BASSE TEMPERATURE ?

I - INTRODUCTION : LIQUIDES DE FERMI ET FERMIONS LOURDS

a) "Définition" d'un liquide de Fermi

On a donc vu que dans UBe_{13} , à "haute température" ($T > 2,5$ K), on pouvait distinguer deux "groupes" d'électrons : des électrons de conduction, responsables des propriétés de transport et des électrons f localisés sur les ions d'Uranium qui se comportent principalement comme des impuretés magnétiques. Le phénomène de "cohérence" apparu dans les propriétés de transport amène à penser qu'il y a, pour $T < 2,5$ K, une modification profonde de l'effet des interactions électrons f - électrons de conduction : à basse température, cette dichotomie entre deux classes d'électrons deviendrait caduque, remplacée par une image d'un type de quasiparticules uniques, rendant compte à la fois des propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, aimantation,...) et des propriétés de transport d' UBe_{13} . Ainsi, pour de nombreux fermions lourds, une description de l'état "basse température" dans le cadre de la théorie des "liquides de Fermi" s'est avérée très fructueuse. Notons qu'un tel succès n'était absolument pas "trivial" : on a vu que dans la phase haute température, les interactions entre électrons sont très fortes, ce qui doit se retrouver dans les interactions entre quasiparticules dans la phase basse température. Il n'est alors pas évident que les excitations de basse énergie du système puissent se décrire effectivement comme des quasiparticules ou des quasitrous ayant une quasiimpulsion bien définie située respectivement au-dessus ou au-dessous d'une surface de Fermi : ces excitations auraient pu n'être que des "modes collectifs", sans référence aucune à une surface de Fermi, ressemblant plus à des bosons qu'à des fermions. L'observation expérimentale de l'effet de Haas van Alphen sur plusieurs composés à fermions lourds a magnifiquement démontré la validité de l'image de liquide de Fermi ; elle a prouvé non seulement l'existence d'une surface de Fermi et la quantification des orbites électroniques sous champ magnétique sur cette surface, mais aussi le fait que les

"masses effectives" des quasiparticules étaient lourdes, en parfait accord avec les mesures de chaleur spécifique et leur interprétation dans la théorie des liquides de Fermi (cf. [1],[2],[3]).

b) Comportements "universels"

En fait, les théories faisant référence aux liquides de Fermi dans les fermions lourds s'attachent essentiellement à une description phénoménologique de ces systèmes, montrant qu'un petit nombre de paramètres suffit à les décrire : elles ne cherchent pas à démontrer la validité de cette description. Elles sont basées sur des extensions de résultats obtenus pour l'effet Kondo à une impureté ([4]) et des corrections d'ordre supérieur établies pour les liquides de Fermi "classiques" ([5]). Une hypothèse fondamentale est l'existence d'une unique échelle d'énergie T_K , que l'on va donc retrouver dans la dépendance en température de la chaleur spécifique C_p (en T/T_K), de la susceptibilité χ (en $1/T_K$) et même de la résistivité, pour le terme dépendant des interactions entre quasiparticules (en $AT^2 = \alpha(T/T_K)^2$). Si maintenant T_K varie sous pression ou sous champ magnétique, on peut relier entre elles les variations de ces différentes quantités. Des courbes "universelles" ont même été faites, reliant la valeur absolue de χ à (C_p/T) , ou celle du terme en T^2 de la résistivité à $(C_p/T)^2$ (cf. figure 18 et [6]). Les conditions de réalisation de ces dernières courbes (traitement des problèmes d'anisotropie, de facteur gyromagnétique, extrapolations à $T \rightarrow 0$ ou $H \rightarrow 0$) rendent un peu douteuse leur valeur démonstrative du caractère universel du régime "basse température" des fermions lourds. Elles suggèrent néanmoins qu'il doit être vrai que toutes ces quantités sont grossièrement proportionnelles à une densité d'états au niveau de Fermi, caractérisant l'importance du terme (C_p/T) de la chaleur spécifique.

c) Cas d'UBe₁₃

Reste donc maintenant à voir si UBe₁₃ satisfait lui aussi à une telle description. Il n'y a encore malheureusement aucune

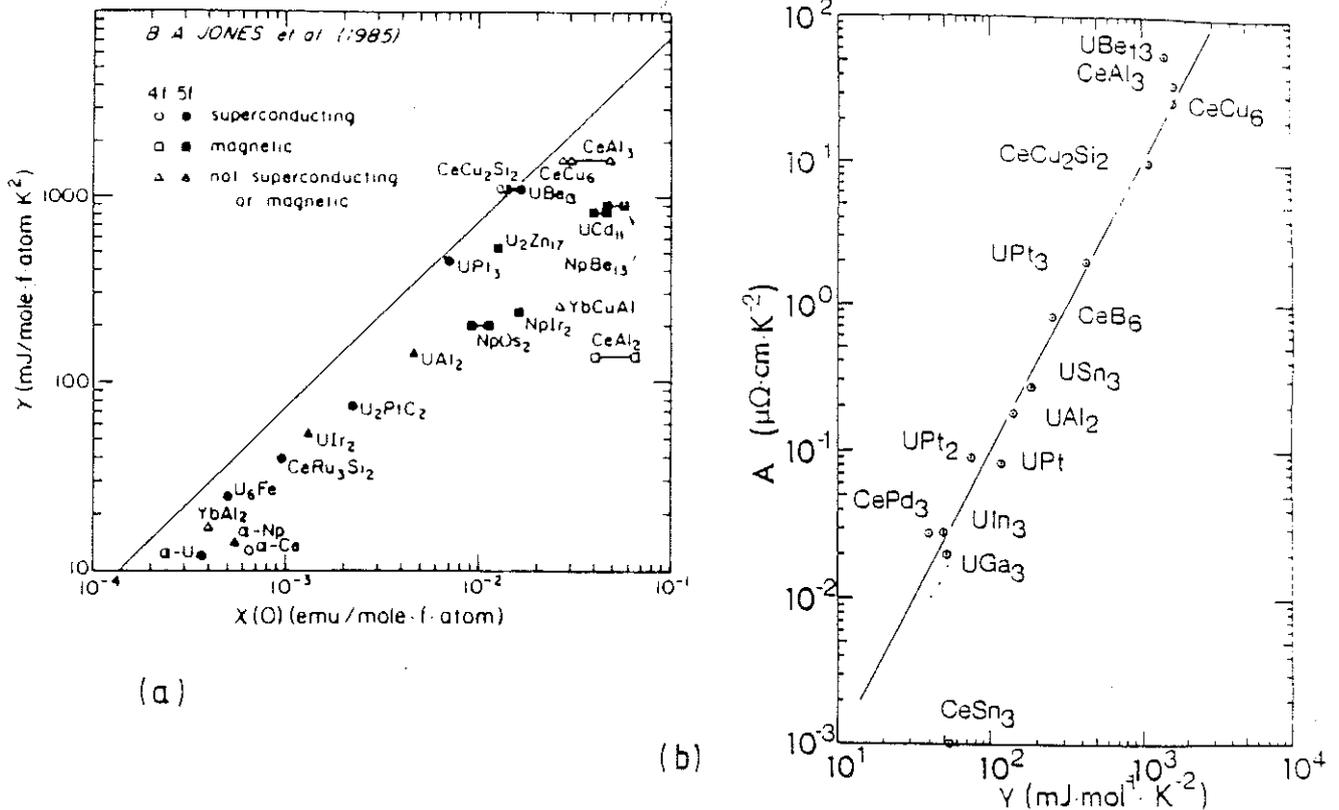


Fig. 18 - (a) Tirée de [7]. Relation entre la susceptibilité et la chaleur spécifique des différents fermions lourds. La droite représente la relation entre γ et χ pour les électrons libres (de spin 1/2 !); (b) tirée de [8] (Kadowaki et al.) : Relation "universelle" entre le terme en T^2 de la résistivité (A) et le coefficient $\gamma (= C_p/T)$ de la chaleur spécifique pour différents fermions lourds.

preuve microscopique de l'existence d'une surface de Fermi dans ce composé : les difficultés métallurgiques relatives à l'obtention de monocristaux très purs d' UBe_{13} n'ont jusqu'à présent pas permis la réalisation de mesures d'effet de Haas van Alphen. Mais là encore nous considérerons que l'existence de cette surface de Fermi est une hypothèse très raisonnable, au vu de ce qui a été trouvé dans les autres composés.

Le problème sera donc tout d'abord de savoir si les mesures peuvent s'interpréter dans le cadre d'une théorie à "un paramètre" (T_K). Une difficulté fondamentale pour cette étude provient de la proximité de la température critique supraconductrice en champ nul d' UBe_{13} (950 mK) et de la "température de cohérence" (2,5 K). Elle nous a contraints à faire essentiellement des mesures sous champ

magnétique, pour disposer d'une gamme de température suffisamment importante, mais qui reste malgré cela assez restreinte vu la forte valeur du champ critique à $T = 0$: $H_{c2}(0) \approx 14$ T. Nos "efforts" ont porté essentiellement sur des mesures de magnétorésistance, et de chaleur spécifique sous champ magnétique (voir chapitre III).

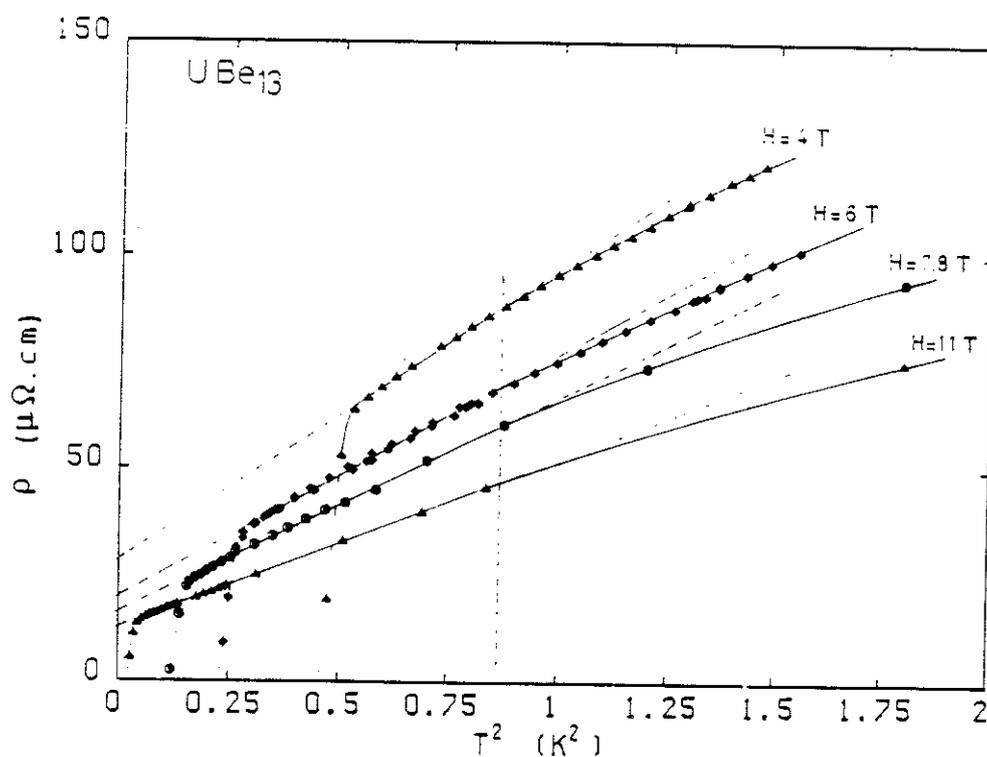


Fig. 19 - Résistivité d' UBe_{13} à basse température pour différentes valeurs du champ magnétique : analyse en $\rho = \rho_0(H) + A(H) T^2$, $\rho_0(H)$ étant une résistivité résiduelle attribuée aux impuretés ou aux défauts, le terme en T^2 étant lui attribué aux interactions entre quasiparticules. La limite de validité de la loi (~ 900 mK) est indépendante du champ.

II - MESURES DE MAGNETORESISTANCE

Les premières mesures de magnétorésistance à basse température sur UBe_{13} ont été effectuées par Remenyi et al. [9]. Nous avons repris leur étude avec A. Briggs, sur ce nouvel échantillon supposé plus pur. Des courbes isochamps et isothermes ont été réalisées dans un cryostat à dilution pourvu d'une bobine supraconductrice 12 T. Les corrections de magnétorésistance des thermomètres (des résistances ruthénium 500Ω) ont été faites en les réétalonnant sous champ en régulant la température sur une capacité. Ces mesures ont été complétées pour la partie "bas champ" sur un autre montage disposant d'une bobine 6 T compensée, ce qui a permis de vérifier en partie les corrections de magnétorésistance des thermomètres : l'accord entre les deux mesures était excellent ! Nous avons réalisé une autre série de mesures de magnétorésistance sur la bobine 20 T (B6) du S.N.C.I., dans une "dilulette Caussignac". Elle a permis de tracer essentiellement des courbes isothermes jusqu'à 30 mK, mais avec une thermométrie un peu plus approximative : pour faire des balayages de champs "isothermes", nous nous sommes contentés d'envoyer une puissance de chauffage constante, en "surveillant" la température sur une ruthénium 500Ω (les corrections de température liées à sa magnétorésistance n'excèdent pas quelques %). Toutes les mesures ont été effectuées avec le champ parallèle au courant.

a) Analyse en température

Lors donc de la première série de mesure (bobine 12 T), nous avons pu retrouver sur ce nouvel échantillon les résultats de Remenyi et al. : dans toute la gamme de températures comprises entre 900 mK et la transition supraconductrice, et pour des champs supérieurs à 4 Teslas, on peut analyser la dépendance en température de la résistivité sous la forme :

$$\rho = A(H)T^2 + \rho_0(H) \quad (T_c(H) \leq T \leq 900 \text{ mK}) \quad (1)$$

Pour les champs inférieurs à 4 T, il est impossible de vérifier cette analyse tant la gamme de température entre $T_c(H)$ et 900 mK est réduite (à $H = 4 \text{ T}$, T_c vaut environ 650 mK) (cf. fig. 19). Et il faut bien noter que la limite de validité de cette loi à 900 mK est indépendante du champ considéré, ce qui avait aussi été trouvé dans [9]. Nous avons reporté fig. 20 les résultats des mesures sur les deux échantillons. Avant de discuter en détail le comportement des deux termes de la relation (1), précisons tout de même que l'idée simple qu'on peut s'en faire est que :

- $A(H)$ est relié aux interactions entre quasiparticules (au sens large), et c'est donc a priori une propriété intrinsèque d' UBe_{13} .
- $\rho_0(H)$ est lui interprété comme une résistivité résiduelle, liée aux impuretés ou aux défauts présents dans l'échantillon. Il est à ce titre "rassurant" de constater que le terme $A(H)$ n'a varié que d'un facteur 1,3 d'un échantillon à l'autre, alors que ρ_0 a, lui, diminué d'un facteur 3.

De plus, avec cette analyse, il ressort que $\rho_0(H)$ et $A(H)$ décroissent sous champ : le fait que la magnétorésistance d' UBe_{13} soit négative à basse température est bien une propriété "intrinsèque" du système.

b) Résultats en forts champs

Enfin, nous avons reporté sur la figure (21) les résultats obtenus avec la mesure dans 20 T et la diluette. Nous nous sommes servis des résultats précédents dans 10 T pour utiliser l'échantillon comme thermomètre ! Les courbes aux plus basses températures nous ont donné directement la résistivité résiduelle,

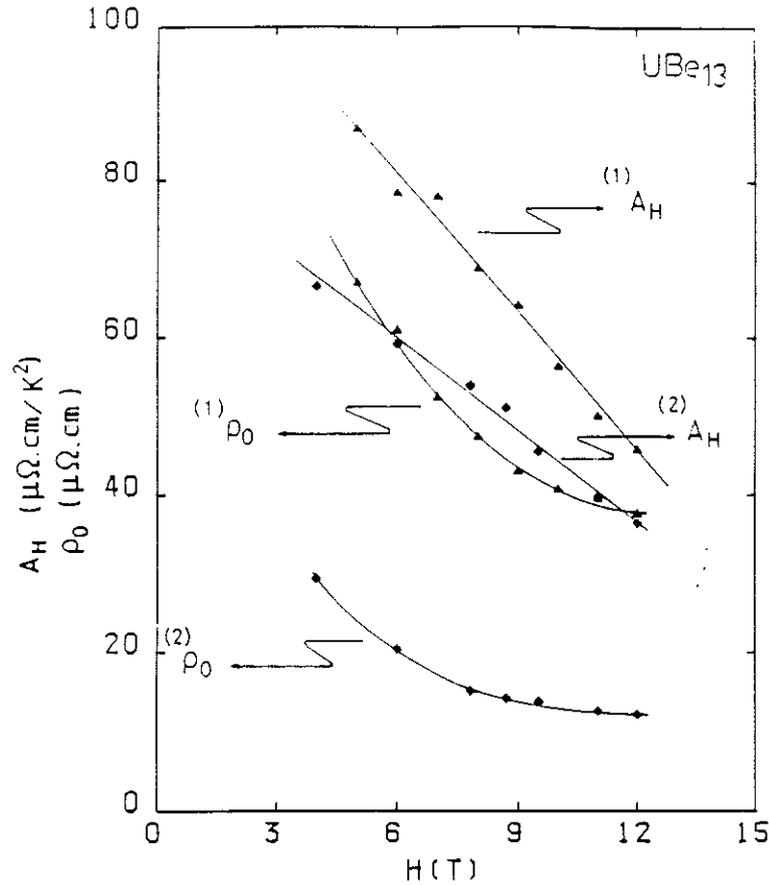


Fig. 20 - Mesures de Remenyi et al. (1) (cf. [11] chap. 1) et celles réalisées sur notre échantillon (2) d' UBe_{13} : variation sous champ de $A(H)$ (coefficient du terme en T^2) et de la résistivité résiduelle ρ_0 . Entre les échantillons (1) et (2), $A(H)$ a varié d'un facteur 1,3 alors que ρ_0 a diminué d'un facteur 3.

que nous avons donc déterminée de 4 à 20 T. Nous l'avons alors retirée des courbes à plus haute température, déduisant $A(H)$ du tracé de $[\rho(H) - \rho_0(H)]/T^2$: les points ainsi obtenus pour les trois plus hautes températures sont reportés figure (21) avec la résistivité résiduelle. Il apparaît alors nettement que $A(H)$ est bien décroissant jusqu'aux plus forts champs, mais pas linéaire en H . Les courbes brutes obtenues lors de ces mesures sont reportées figure 22. De plus, si la validité de la dépendance en T^2 est limitée à 900 mK, nous avons pu vérifier qu'entre 4 et 20 Tesla, la courbe à 1,6 K reportée précédemment figure 12 suit assez bien une loi en : $\rho(H) = \alpha A(H) + \rho_0(H)$, avec $\alpha \approx 2 \text{ K}^2$ (au lieu de $(1,6)^2 = 2,56 \text{ K}^2$ pour une loi en T^2). Il devrait donc être possible à

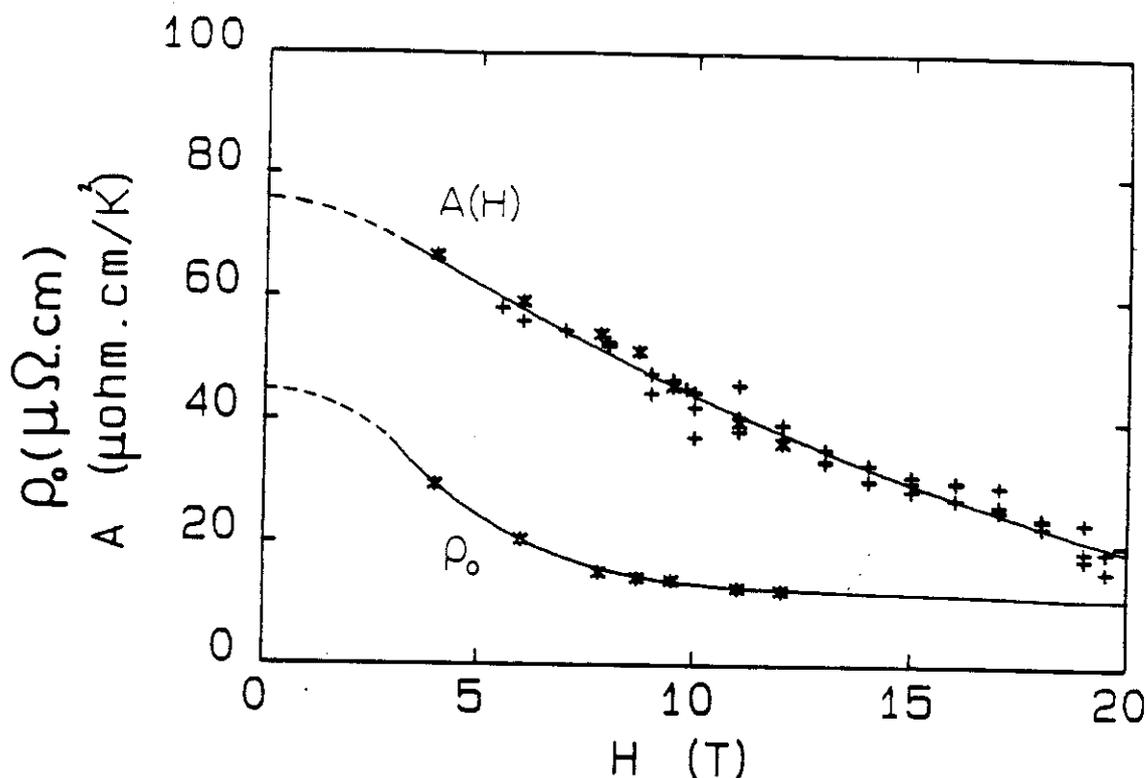


Fig. 21 - Variation en fort champ de $A(H)$ et $\rho_0(H)$ sur notre échantillon d' UBe_{13} .

* : points de la mesure dans 12 T (fig. 20), déduits des courbes $\rho(T)$ à H constant.

+ : points de la mesure dans 20 T déduits des courbes $\rho(H)$ (entre 300 et 600 mK), après soustraction de la résistivité résiduelle (donnée par les mesures à $T \leq 100$ mK - figure 22)

---- : extrapolation bas champ déduite de $\rho(H)$ à 1,6 K (fig. 12, voir texte).

partir de courbes de magnétorésistance faites juste au-dessus de la température de transition supraconductrice, d'extrapoler le comportement bas champ de $A(H)$ et $\rho_0(H)$: la dépendance en température n'est pas encore quadratique, mais déjà séparable de la variation en champ. Nous avons d'ores et déjà reporté sur la figure 21 (en pointillés) une extrapolation "raisonnable" des termes $A(H)$ et $\rho_0(H)$ en dessous de 4 T et compatible avec la courbe à 1,6 K (guidés par le fait que les courbes de magnétorésistance ayant une tangente horizontale en $H = 0$ à toute température, il doit en être de même pour $A(H)$ et $\rho_0(H)$ séparément).

Enfin, signalons qu'une mesure à 40 mK, réalisée sur la bobine hybride 28 T du S.N.C.I. a montré qu'il n'y avait toujours aucune variation de $\rho_0(H)$ entre 20 et 28 T; cette affirmation devant être pondérée par le fait qu'un mauvais contact sur l'échantillon d'un fil de mesure de tension induisait un fort bruit, d'où une incertitude sur ρ de l'ordre de 10 %.

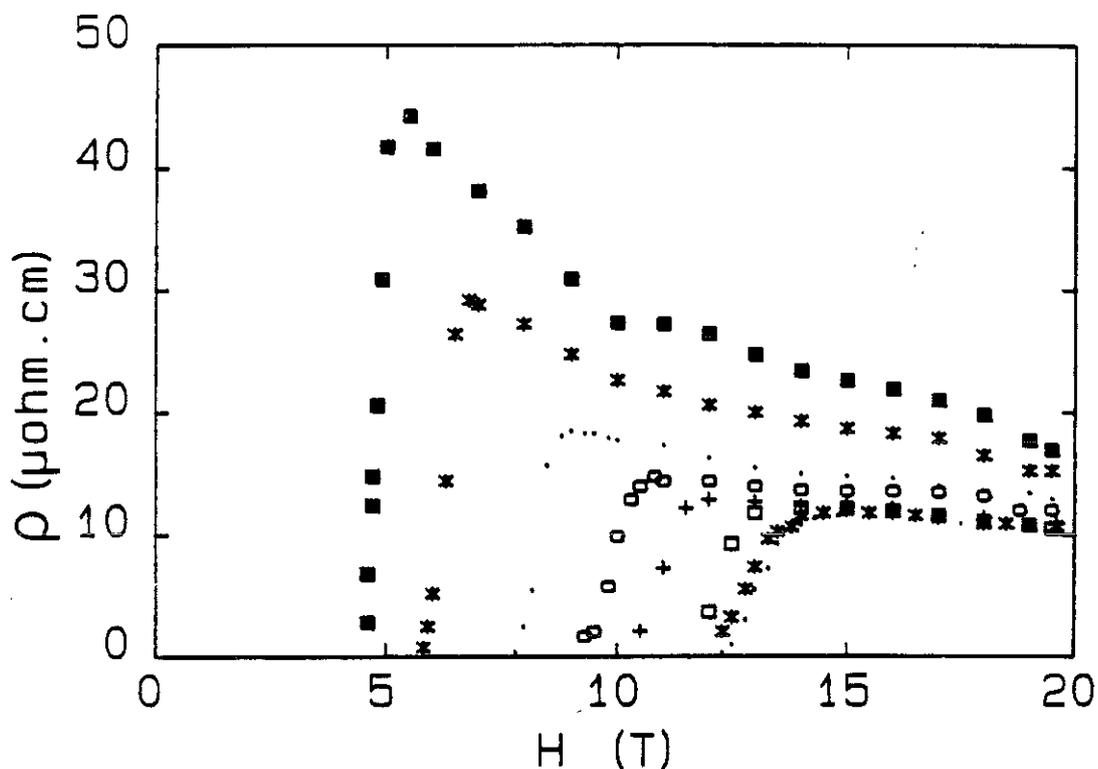


Fig. 22 - Magnétorésistance d' UBe_{13} à basse température et fort champ

- | | | | |
|---|------------|---|------------|
| ■ | T = 619 mK | + | T = 133 mK |
| * | T = 476 mK | □ | T = 90 mK |
| . | T = 323 mK | × | T = 55 mK |
| ○ | T = 236 mK | . | T = 40 mK |

En-dessous de 130 mK, la résistivité de la phase normale est dominée par la résistivité résiduelle.

III - TERME EN T² : DISCUSSION "CONVENTIONNELLE"

a) Relations "universelles"

Avant de discuter de façon plus détaillée l'origine du terme en T², regardons si effectivement il peut se comprendre dans la théorie de liquide de Fermi telle qu'elle est appliquée aux fermions lourds : tout d'abord, le point (A,γ) d'UBe₁₃ sur la figure 18 est un des plus éloignés de la "droite universelle", et nos propres mesures le placeraient même encore plus à l'écart de cette droite : c'est peut-être lié au fait qu'il y a peu de bandes qui affleurent au niveau de Fermi dans UBe₁₃, ce qui rend la valeur de A très sensible au mécanisme responsable de la dépendance en T², et non uniquement à la "densité d'états" que caractériserait γ.

Reste la question de l'échelle unique d'énergie, pour la dépendance en température de toutes les quantités physiques. Comme on l'a dit précédemment, ρ variant en T², on devrait avoir :

$$\begin{aligned} A(H) &\propto (C_p(H,T)/T)^2 \\ &\propto \chi(H)^2 \end{aligned}$$

Or il avait déjà été dit par Mayer et al. (cf. [10]) que la chaleur spécifique d'UBe₁₃ ne variait pas sous champ. Cela a été vérifié de nombreuses fois par la suite, et les mesures que nous avons pu faire sur cet échantillon (cf. fig. 37 chapitre III) le confirment : il n'y a pas de lien entre la variation sous champ du terme en T² de la résistivité et la variation sous champ de la chaleur spécifique.

De même, la variation sous champ de l'aimantation étant parfaitement linéaire, la susceptibilité χ(H) reste constante : on retrouve les contradictions vues à plus haute température entre l'aimantation et la magnétorésistance.

b) Mécanisme responsable du terme en T^2

Ceci étant posé, il est temps de s'intéresser de façon plus précise à l'origine des termes en T^2 : dans les fermions lourds pressentis comme "réseaux Kondo", on a dit que la formation des quasiparticules lourdes résultait de l'hybridation de la bande de conduction et des résonances d'électrons f au niveau de Fermi. Comme dans le cas à une impureté Kondo, T_K fixe en quelque sorte la charge d'électrons f présente au niveau de Fermi : $(1-n_f)$; mais dans ce schéma, une fois les quasiparticules formées, il n'y a plus aucun mécanisme lié aux interactions électrons f - électrons de conduction permettant de faire relaxer un courant de charge : à moins de prendre en compte les processus Umklapp ou des anisotropies éventuelles de la surface de Fermi (nous y reviendrons plus loin), les règles de conservation de la quasiimpulsion font que les interactions entre quasiparticules ne peuvent faire relaxer le courant électrique. Il faut aller à un ordre supérieur dans la théorie, et tenir compte des fluctuations de charge (i.e. de $(1-n_f)$) autour de leur valeur moyenne pour obtenir un mécanisme dissipatif : celui-ci est d'ailleurs tout à fait analogue à celui qu'on trouve dans les métaux presque ferromagnétiques où la diffusion des électrons de conduction par les paramagnons [11] (remplacés ici par les fluctuations de charge) fournit effectivement une dépendance en T^2 de la résistivité. Il est donc bien naturel que dans ce cadre théorique, la dépendance en température soit en $(T/T_K)^2$, et il est difficile de comprendre comment le champ magnétique, s'il n'a aucune influence sur T_K (cf. C/T , χ ...) pourrait en avoir sur les fluctuations de charge. Il faut d'ailleurs noter que les calculs de Coleman effectués en champ nul (cf. [13] chap. I) ne prévoient de terme en T^2 qu'à très basse température : pour UBe_{13} , ils ne devraient apparaître qu'en dessous de 150 mK ! Même sans regarder la variation sous champ de $A(H)$ comparée à γ ou χ , l'existence d'un terme en T^2 aussi près de l'entrée en régime cohérent (maximum de la résistivité à 2,5 K) pose problème pour l'explication "standard" de ce terme.

Ainsi, la tentation est grande de dire que deux paramètres sont nécessaires pour décrire UBe_{13} à basse température :

- un paramètre de "bande" : T_K , fixant l'énergie de Fermi, la densité d'états, et gouvernant ainsi la chaleur spécifique, l'aimantation et une partie du terme en T^2 de la résistivité. Tout semble montrer que T_K varie peu sous champ magnétique ;
- un deuxième paramètre pour le transport, caractérisant les mécanismes de diffusion : par exemple, des fluctuations antiferromagnétiques, sans rapport direct avec T_K , et que l'application d'un champ ferait disparaître, d'où une magnétorésistance négative.

c) Comparaison aux autres fermions lourds

Il peut sembler facile de recourir à l'existence de deux paramètres pour la phase basse température d' UBe_{13} , mais c'est en fait assez général dans les fermions lourds de type "réseaux Kondo" : la cohérence est alors presque toujours suivie d'un ordre magnétique (cf. $CeAl_2$, $CePb_3$, CeB_6 et peut-être même $CeAl_3$...) ou de fortes corrélations magnétiques (cf. $CeCu_6$). Pour exemple, nous avons reporté figure 23 la magnétorésistance et le diagramme de phase de $CeAl_2$, mesurés par F. Lapierre et al. [14]. $CeAl_2$ est un réseau Kondo dont il a été bien établi par des mesures de neutrons que le fondamental de champ cristallin des ions de Cérium est un doublet de Kramers [12], et qu'en dessous de la "température de cohérence" (~ 5 K), apparaît une transition antiferromagnétique à $T_N \sim 3,8$ K [13]. Au-dessus de la température de cohérence et en phase paramagnétique polarisée (forts champs, basses températures), la magnétorésistance de ces composés est négative, avec des comportements différents dans les deux régimes mais qui, dans les deux cas, ressemblent à ceux d' UBe_{13} (figures 12, 22, 23).

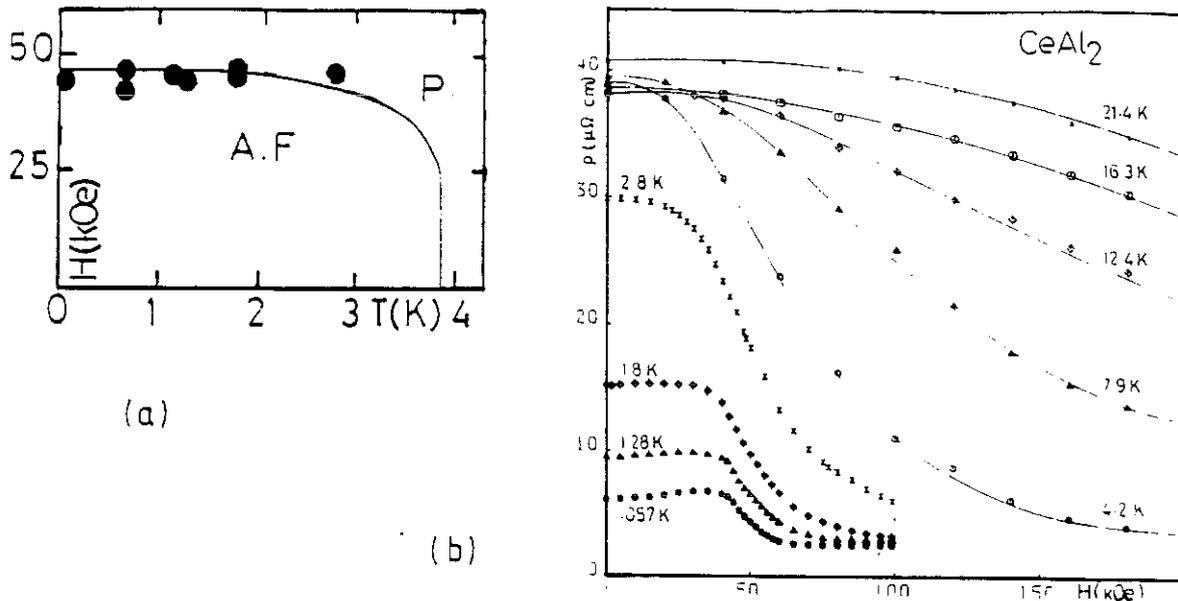


Fig. 23 - (a) Diagramme de phase H , T (antiferromagnétique : A.F.-paramagnétique : P) de CeAl_2 ; (b) magnétorésistance de CeAl_2 . Courbes tirées de [14] (F. Lapierre et al.). Dans le régime paramagnétique, les courbes sont similaires à celles d' UBe_{13} , mais en phase ordonnée ($H < H_c$) et en-dessous de 2 K ($T_N = 3,8$ K), la magnétorésistance est positive.

Par contre, dans la phase ordonnée ou fortement corrélée à basse température et bas champ, la magnétorésistance est positive, et UBe_{13} est le seul composé à y faire exception : sa magnétorésistance a toujours été trouvée négative dans tout le domaine de champ et de température (qui nous était expérimentalement accessible) où la phase normale existe. Pour faire le point :

- au-dessus de la "température de cohérence", la similitude des courbes de CeAl_2 et UBe_{13} est assez logique : dans les deux cas, on est dans un régime d'impuretés paramagnétiques diffusant des électrons de conduction ;
- à basse température, forts champs, $\rho(T)$ est dominée par la magnétorésistance négative de la résiduelle sous champ, qui pourrait être une propriété caractéristique des "réseaux Kondo" de spin 1/2 (cf. paragraphe 6 de ce chapitre) ;

- en ce qui concerne la magnétorésistance positive trouvée dans tous ces composés à basse température, bas champ, elle est généralement entièrement attribuable à la variation de la résiduelle, qui serait très sensible à l'ordre (ou aux fortes corrélations) magnétique. Mais le terme en T^2 , lui, suit la variation de $\chi^2 = (\partial M / \partial H)^2$ et γ^2 (d'où les théories de liquides de Fermi !) ;
- pour UBe_{13} , il nous faut par contre deux paramètres différents pour $A(H)$ et $\gamma(H)$. Quant à la résistivité résiduelle en bas champ, il est tentant d'imaginer que c'est l'apparition de la supraconductivité à $T_c = 950$ mK, juste en dessous de la "température de cohérence" (à 2,5 K) qui masque le régime où la magnétorésistance d' UBe_{13} serait positive. Précisons que les mesures de RMN de neutrons et même plus récemment de muons n'ont jamais pu mettre en évidence un ordre magnétique dans UBe_{13} .

Nous avons nous-mêmes recherché avec C. Vettier (sur un monocristal produit par Alekseevskii) s'il n'y avait pas un ordre antiferromagnétique en champ nul et aux plus basses températures (30 mK ?) mais les mesures de diffusion élastique de neutrons ont encore donné un résultat négatif. Par contre, les mesures de chaleur spécifique sous champ que nous avons pu réaliser à relativement basse température (jusqu'à 90 mK) semblent indiquer la possibilité d'une transition magnétique de la phase normale seule, mais en dessous de 150 mK, et donc très loin de l'entrée en régime cohérent (la grande distance entre atomes d'Uranium ($\sim 5,2$ Å), pourrait expliquer cette différence par rapport aux composés de Cérium. Nous y reviendrons au prochain chapitre.

IV - RESULTATS THEORIQUES SUR LA RESISTIVITE DES ANTIFERROMAGNETIQUES

A ce stade, si on veut relier le terme en T^2 de la résistivité (et non la résiduelle) à des corrélations ou à un ordre magnétique, il est intéressant de se tourner vers les résultats théoriques, essentiellement dus à l'école japonaise. T. Moriya et K. Ueda ont notamment calculé dans le cadre de modèles à deux bandes la résistivité en fonction de la température ainsi que la magnétorésistance de métaux faiblement antiferromagnétiques ou presque antiferromagnétiques (cf. [15], [16]). Ces modèles de magnétisme itinérant supposent une forte structure en vecteur d'onde de la susceptibilité χ_q , avec un pic au vecteur d'onde Q , base du réseau réciproque magnétique. Cela ne semble pas très bien adapté aux fermions lourds, où de façon générale, les mesures de neutrons montrent que χ_q a des variations lentes avec le vecteur d'onde (il y a plus une tendance à un magnétisme localisé). Il est cependant instructif de résumer leurs résultats (cf. [16] et aussi figure 24).

a) Pour les antiferromagnétiques faibles (températures de transition T_N) :

- * En dessous de T_N , il faut distinguer deux types d'excitations :
 - les excitations de type "paramagnons" (il s'agit d'antiferromagnétiques faibles) qui donnent une contribution en T^2 (pour $T \ll T_N$) avec un coefficient qui diverge quand on s'approche de la limite : $T_N \sim 0$;
 - les excitations de type "ondes de spin", modes collectifs liés directement à la phase ordonnée et qui fournissent une contribution à la résistivité dont la dépendance en température est plus complexe : avec l'apparition d'un ordre magnétique, la zone de Brillouin est "divisée par deux" (cf. les deux sous-

réseaux), et il y a donc ouverture d'un gap dans la bande des électrons de conduction au vecteur d'onde Q . Cela affaiblit l'efficacité des diffusions des électrons de conduction par les deux types d'excitations magnétiques, et pour les ondes de spin, il faut même distinguer les régimes : $\Delta \ll T \ll T_N$ (Δ est l'énergie du gap), où les ondes de spin donnent une contribution en T^2 et $T \ll \Delta$, où leur contribution chute en T^5 .

* Au-dessus de T_N , il n'y a jamais de loi en T^2 : elle serait plutôt linéaire en température, et peut même varier de façon monotone avec T (cf. fig. 24a).

b) Pour les presque antiferromagnétiques : il y a bien à basse température un comportement en T^2 , la limite de validité de cette loi augmentant au fur et à mesure que l'on s'écarte d'une instabilité antiferromagnétique.

Notons enfin que de façon générale, dans ces modèles, la dépendance en température de la résistivité est déterminée uniquement par les fluctuations antiferromagnétiques : on considère la bande des électrons légers, vecteurs du courant électrique, comme très large.

c) Application à UBe_{13}

UBe_{13} cadre assez mal avec ces théories pour deux raisons : tout d'abord, parce qu'il est difficile de comprendre pourquoi la limite de validité de la loi en T^2 ne varierait pas sous champ, alors que celui-ci est censé détruire les fluctuations antiferromagnétiques : ce sont elles qui déterminent la dépendance en température ! Ensuite, parce que les mesures de chaleur spécifique sous champ semblent indiquer que UBe_{13} pourrait passer par une transition magnétique à basse température (en dessous de 200 mK : voir le prochain chapitre !) : on observerait donc en fait des termes en T^2 au-dessus de T_N , ce qui est absolument contraire aux prévisions théoriques.

De façon plus générale, l'indépendance sous champ de la limite de validité de la loi en T^2 , et le fait qu'elle semble être vérifiée sans accident particulier même en très fort champ (où on sera "loin" de tout ordre magnétique) et à basse température en relativement bas champ ($H \leq 10$ T) (où on devrait être assez proche d'une instabilité antiferromagnétique) invite à chercher un autre mécanisme que celui d'une bande d'électrons diffusés par des fluctuations.

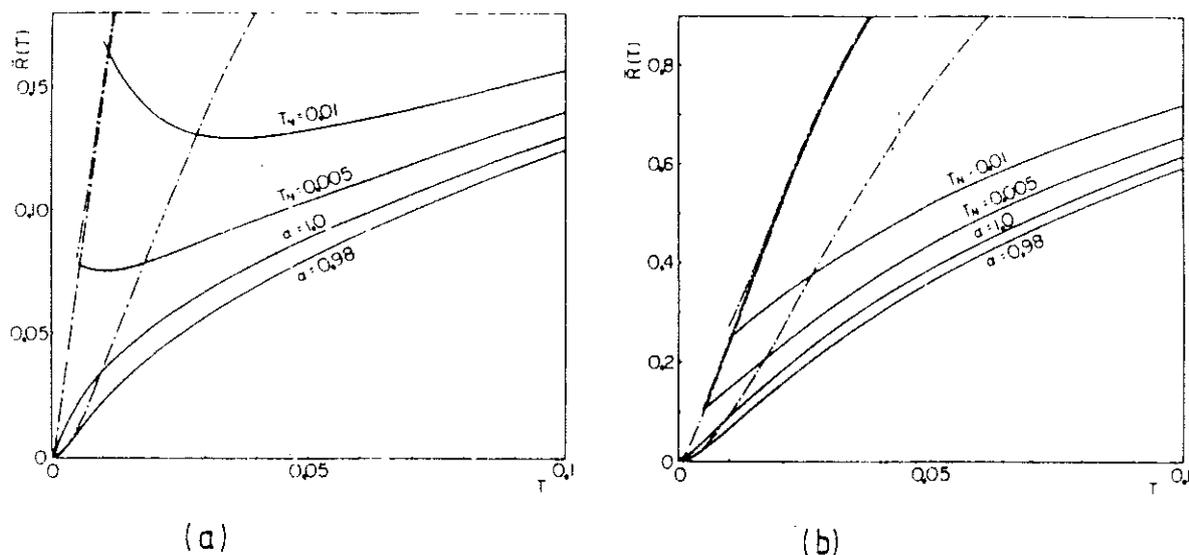


Fig. 24 - Courbes de résistivité en température, avec différentes forces de couplage ((a), (b)) entre électrons de conduction et excitations magnétiques, et pour des systèmes faiblement antiferromagnétiques ($T_N \geq 0$) ou presque antiferromagnétiques ($\alpha < 1$). En pointillés : calcul de champ moyen. Courbes extraites de [16] (K. Ueda).

V - DISCUSSION "CLASSIQUE"

Il apparaît donc qu'une explication "conventionnelle" (pour les fermions lourds) de l'origine des termes en T^2 de la résistivité est assez peu satisfaisante pour UBe_{13} , tout comme l'est celle fournie par la théorie des antiferromagnétiques itinérants.

Mais il existe en fait une autre classe de phénomènes de diffusion pouvant donner lieu à un terme en T^2 : les processus "classiques" pour les liquides de Fermi, de diffusion de deux quasiparticules par leur interaction (éventuellement médiée par une fluctuation de spin, mais virtuelle celle-là !). Cette explication "classique" semblant fournir une possibilité intéressante, nous allons faire une mise au point rapide sur les termes en T^2 dans les métaux usuels, entièrement basée sur l'article de revue de M. Kaveh et N. Wiser, référence [17].

a) Origine du terme en T^2

Tout d'abord, la dépendance en T^2 vient du fait que le temps de vie des quasiparticules (τ_e) proches du niveau de Fermi varie comme le carré de l'énergie : c'est un résultat célèbre de la théorie des liquides de Fermi, lié à la restriction du nombre des états finaux possibles pour un processus de diffusion d'une quasiparticule d'énergie ϵ par un électron de la mer de Fermi (par suite de la densité d'états finie au niveau de Fermi et du principe de Pauli !). Comme ce sont les électrons "thermiques" qui conduisent le courant, le temps de vie des porteurs varie en T^2 . Il ne faudrait cependant pas confondre ce temps de vie avec le temps de relaxation du courant : la règle de conservation de la quasiimpulsion peut rendre ces processus de diffusion incapables de faire relaxer le courant. Ainsi, le temps de relaxation de transport s'écrit sous la forme :

$$\tau_{tr}^{-1} = \tau_e^{-1} \Delta$$

où Δ est un "facteur d'efficacité" (analogue du facteur $(1-\cos \theta)$ pour les diffusions électrons-phonons à basse température).

b) Métaux simples

De façon générale, les termes en T^2 dans les métaux alcalins et les métaux nobles sont très petits, et il a fallu des techniques expérimentales très fines pour les mettre en évidence et les distinguer des contributions de la résistivité résiduelle et des phonons. Pour les métaux alcalins, avec une surface de Fermi très isotrope et une fréquence des processus Umklapp d'un facteur 10 à 100 inférieure à celle des processus normaux (responsables de τ_e^{-1}), Δ est très faible. Pour les métaux nobles, la surface de Fermi est proche de la frontière de la zone de Brillouin et les processus Umklapp sont presque aussi importants que les processus normaux : $\Delta \sim 1$.

c) Influence des impuretés

Pour les métaux alcalins, le fait que les processus Umklapp soient peu nombreux alors que les processus normaux beaucoup plus importants ont une conséquence intéressante : le terme en T^2 dépend de la résistivité résiduelle de l'échantillon, car les diffusions "normales" peuvent avoir une influence en présence d'autres mécanismes de relaxation [18] : l'effet des processus normaux est en quelque sorte de rendre plus isotrope la distribution d'impulsions. Ainsi, ils augmentent considérablement l'effet des collisions anisotropes (style dislocations) mais sont inefficaces pour les processus isotropes (style impuretés). Ceci se traduit par un coefficient d'efficacité Δ qui dépend en fait d'une moyenne sur la surface de Fermi ($\langle \rangle$) :

$$\Delta \propto \frac{\langle \tau_R^2 \rangle}{\langle \tau_R \rangle^2} - 1$$

où τ_R est le temps de collision des processus autres que normaux. Dans des modélisations simples de τ_R , on en arrive alors à une dépendance du terme en T^2 en $1/(1+\rho_{\text{imp}}/\rho_{\text{dis}})^2$, où ρ_{imp} est la contribution à la résistivité des processus isotropes seuls, et ρ_{dis} celle des processus anisotropes. Il faut donc bien noter que si dans de telles conditions, on a bien un terme en T^2 pouvant varier d'un échantillon à l'autre, le lien avec la résistivité résiduelle n'est pas direct : c'est le rapport $\rho_{\text{imp}}/\rho_{\text{dis}}$ qui compte, et non la somme : ρ_0 .

d) Métaux supraconducteurs

Enfin, signalons pour en finir avec les métaux simples, le cas de l'aluminium où le terme d'interaction entre électrons subit un fort renforcement à basse température (devant la température de Debye) : on sait en effet qu'il devient supraconducteur suite à l'interaction électrons-électrons par échange de phonons virtuels. Nous en reparlerons pour UBe_{13} !

e) Métaux de transition

S'il a fallu beaucoup d'efforts pour trouver les termes en T^2 dans la résistivité des métaux simples, ils ont été par contre très faciles à observer dans les métaux de transition : à 4,2 K, ils constituent même la contribution dominante à la résistivité. L'explication traditionnelle (Mott-Baber [19,20]) en est que ces métaux représentent un exemple extrême de surface de Fermi anisotrope, avec des bandes de type s et d'autres de type d. Au niveau de Fermi, la vitesse des électrons "s" est beaucoup plus grande que celle des électrons "d", et une collision entre deux électrons de type s et d, si elle conserve l'impulsion globale, ne conserve pas la projection de la vitesse sur le courant, la quantité

qui compte pour voir s'il est ou non dégradé : même sans processus Umklapp, le facteur d'efficacité Δ est très grand.

Si on y ajoute que la grande densité d'état des bandes d fournit un temps de vie court pour ce type de collisions, on peut comprendre l'importance du terme en T^2 . Il semble en fait que ces arguments rendent mal compte (de façon plus quantitative) de l'ordre de grandeur des termes en T^2 , et que la solution réside dans un calcul du temps de vie allant au-delà de l'approximation de Born, l'énergie d'interaction n'étant pas négligeable devant la largeur des bandes d (cf. [21]).

f) Métaux compensés

Reste un dernier cas intéressant à examiner : celui des métaux compensés. Sous l'action d'un champ électrique, les électrons et les trous se déplacent en sens inverse et les collisions électrons-trous tendent à annuler leur vitesse relative. C'est donc un mécanisme très efficace pour faire relaxer le courant. En fait Kukkonen et Maldague [22] ont développé une approche simple du problème pour le cas général des semi-métaux. S'il y a exactement compensation (nombre d'électrons égal au nombre de trous), la résistivité s'écrit alors sous la forme :

$$\rho_{et}(T) = \frac{\tau_{et}^{-1}(T)}{ne^2(m_e^{-1} + m_t^{-1})},$$

où n est le nombre d'électrons (égal au nombre de trous), m_e et m_t les masses des électrons et des trous, et $\tau_{et}^{-1}(T)$ le temps de vie des porteurs à la température T , compte tenu des collisions électrons-trous : c'est le problème à deux corps de la mécanique classique, où on remplace m dans la formule habituelle : $\sigma = ne^2\tau/m$, par la masse de la particule effective : $\mu = m_1m_2/m_1+m_2$, et τ par τ_{et} qui caractérise exactement la relaxation de la particule effective dans le référentiel du centre d'inertie.

g) Comparaison au cas d'UBe₁₃

Nous en avons fini avec cette mise au point sur les métaux classiques, et pour revenir à UBe₁₃, on peut résumer la situation en disant que :

- c'est un métal compensé (les calculs de bande semblent bien confirmer le caractère "trou" ou "électron" des différentes excitations) ;
- c'est un fermion lourd, donc avec sûrement une grande densité d'état au niveau de Fermi renforçant le taux de relaxation τ^{-1} et par rapport aux métaux classiques ;
- enfin, il devient supraconducteur vers 950 mK ; comme pour l'Aluminium, il y a donc de bonnes raisons de croire que les interactions entre quasiparticules sont très importantes. Si on suppose de plus que ces interactions résultent d'échanges de fluctuations de spins, il y a là aussi une justification possible pour une décroissance sous champ de $A(H)$.

Tout est donc réuni pour qu'il y ait de fortes interactions entre quasiparticules et qu'elles soient très efficaces pour faire relaxer le courant. L'avantage de cette "justification" du terme en T^2 est que la limite de validité de la loi est fixée essentiellement par l'énergie de Fermi des quasiparticules : ce n'est qu'en dessous de $T_f/10$ qu'on peut commencer à voir les effets liés aux principe de Pauli sur la distribution de Fermi-Dirac, donc un terme en γT dans la chaleur spécifique, une susceptibilité de Pauli indépendante de la température, et pour lors, un terme en T^2 dans la résistivité. Pour UBe₁₃ dans le régime basse température, c'est T_K qui joue ce rôle de température de Fermi, et avec $T_K = 10$ K, la limitation à 900 mK est tout à fait acceptable. Le fait qu'elle soit indépendante du champ se corrèle aussi très bien avec l'invariance de T_K sous champ. L'explication la plus satisfaisante de la magnétorésistance se fait donc dans le cadre le plus "classique" des liquides de Fermi. Reste à savoir si d'autres tests peuvent être faits : nous verrons

au prochain chapitre qu'on peut établir un lien simple entre $A(H)$ et H_{c2} , en supposant que ce sont les mêmes interactions entre quasiparticules qui interviennent pour $A(H)$ et pour la supraconductivité.

VI - RESISTIVITE RESIDUELLE

Avant de passer au chapitre suivant, quelques mots sur la résistivité résiduelle : tout d'abord, elle est très grande, de l'ordre de $10 \mu\Omega\text{cm}$ en fort champ. Ensuite, nous avons dit que, de façon générale, la résistivité résiduelle des fermions lourds semble très sensible à leur état magnétique : à bas champ, la résiduelle a souvent une magnétorésistance positive, peut-être liée à l'augmentation du désordre suite à l'affaiblissement des corrélations (ou de l'ordre) magnétiques.

Dans UBe_{13} , il manque malheureusement le comportement bas champs. Néanmoins, pour $H \geq 4 \text{ T}$, la magnétorésistance de la résiduelle est négative. C'est aussi le cas de CeAl_2 dans le régime paramagnétique, une fois l'antiferromagnétisme détruit. Il est tentant d'y voir là une propriété spécifique des "réseaux Kondo" en phase paramagnétique, comme le suggère une idée très simple, mais encore sans justification théorique précise ([23],[24]) : elle consiste à remarquer que l'effet Kondo développé au-dessus de la température de cohérence devrait conduire les atomes d'Uranium ou de Cérium (si le fondamental est un doublet de Kramers !) à présenter un déphasage $\pi/2$ pour les électrons de conduction. Et ce n'est que la périodicité de l'arrangement des ions qui annule (avec la cohérence), leur effet diffusif. Si maintenant, on place une impureté normale dans ce réseau d'ions, elle représente un défaut quant à leur arrangement périodique, et est donc caractérisée par un "déphasage relatif" qui vaut $\pi/2$. Ainsi, l'application d'un champ magnétique ne peut que diminuer ce déphasage relatif (l'écarter de $\pi/2$), fournissant ainsi une magnétorésistance négative. Et on peut espérer qu'en champ "suffisamment fort", la résistivité représente bien le déphasage "vrai" des impuretés.

Nous espérons d'ailleurs pouvoir tester cette idée lors des mesures de magnétorésistance à haute température : en regardant

par exemple, si les lois d'échelle ou les comparaisons aux résultats théoriques n'étaient pas meilleures en considérant une quantité : $[\rho(H) - \rho_0] / [\rho(0) - \rho_0]$, où ρ_0 représenterait la résistivité résiduelle vraie. Mais même avec $30 \mu\Omega\text{cm}$, il n'a pas été possible de voir une influence de ρ_0 autre que dans une légère modification de la valeur des champs effectifs : il faudrait au moins disposer de 40 T, pour que $\rho(H)$ se rapproche suffisamment de ρ_0 et qu'on puisse espérer extraire une résistivité résiduelle des mesures à haute température ! Nous avons néanmoins voulu présenter cette idée, car les mesures de chaleur spécifique à basse température en champ nul semblent confirmer la possibilité que les impuretés soient en déphasage unitaire. Voir le chapitre suivant !

Pour conclure ces mesures, il est amusant de constater que la résistivité résiduelle dans UBe_{13} est peut-être une propriété beaucoup plus intrinsèque, caractéristique du "réseau Kondo", que le terme en T^2 lié aux interactions entre quasiparticules, et qui semble dans ce composé avoir une origine tout à fait banale, commune à tous les liquides de Fermi !

CHAPITRE III
PHASE SUPRACONDUCTRICE

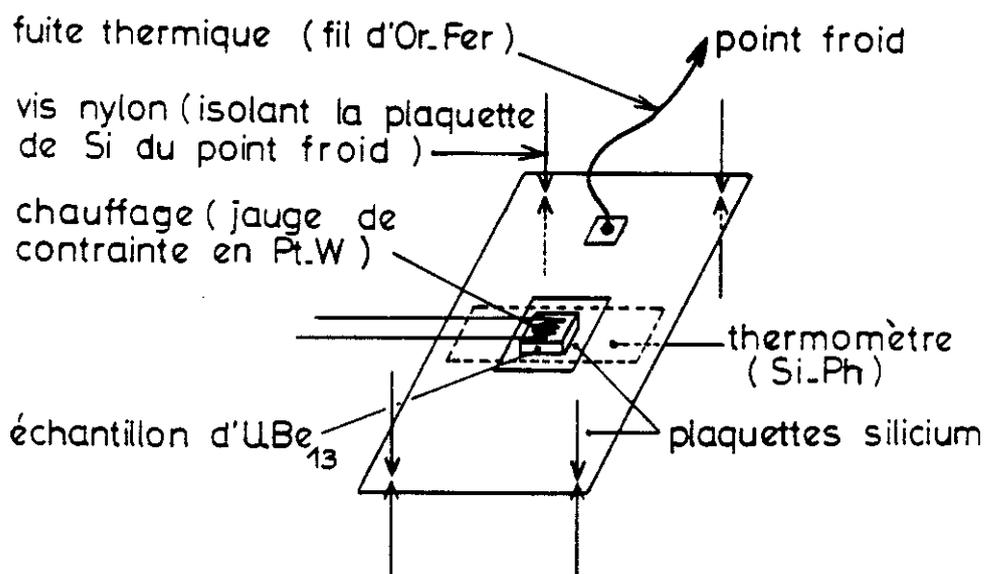
I - INTRODUCTION

La découverte du premier fermion lourd supraconducteur : CeCu_2Si_2 remonte à 1979 (Steglich et al. [1]) et fut accueillie avec beaucoup de scepticisme. Depuis lors, deux autres composés à fermions lourds supraconducteurs ont été trouvés : UBe_{13} par Ott et al. ([2]) en 1983, et UPt_3 par Stewart et al. ([3]) en 1984. Et malgré les basses températures critiques de ces composés (toutes inférieures à 1 K) leur étude a suscité un grand intérêt, tant du côté des expérimentateurs que des théoriciens : les premières mesures effectuées en phase supraconductrice ont indiqué que la dépendance en température de la chaleur spécifique, de la conductivité thermique... étaient plus proches de lois de puissance que d'exponentielles, d'où l'espoir d'avoir en phase solide l'exemple d'une supraconductivité anisotrope, analogue à la superfluidité de ^3He . Ceci paraît d'autant plus raisonnable que le caractère très localisé des quasiparticules formant les paires de Cooper doit renforcer les termes de répulsion coulombienne favorisant un appariement de type p ou d plutôt que s. De plus, l'importance du magnétisme dans la phase normale de ces composés (responsable du scepticisme initial !) laissait entrevoir la possibilité d'interactions électrons-électrons médiées non plus par les phonons mais par des fluctuations de spin, ce qui favoriserait aussi une supraconductivité anisotrope. En fait, bientôt 10 ans après la découverte de la supraconductivité de CeCu_2Si_2 et malgré tous les efforts entrepris, le problème n'est toujours pas entièrement résolu. Les difficultés ne manquent pas : basses températures, problèmes liés aux impuretés, complexité de la phase normale.... Nous aurons l'occasion d'y revenir en détail.

Un certain consensus s'est cependant dégagé pour reconnaître dans UBe_{13} un supraconducteur axial (i.e. dont le gap s'annule en des points de la surface de Fermi), et dans UPt_3 un supraconducteur polaire (i.e. dont le gap s'annule en des lignes sur la surface de Fermi) ; dans CeCu_2Si_2 la situation reste encore très trouble.

Quant à la symétrie des paires de Cooper, il n'y a pas vraiment de résultats expérimentaux, mais les calculs théoriques basés sur la tendance à l'antiferromagnétisme des fermions lourds semblent exclure une parité impaire (de type p), et favoriser une supraconductivité de type d (voire s anisotrope).

MONTAGE DE CHALEUR SPECIFIQUE



_ FIGURE 25 _

II - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE EN CHAMP NUL

a) Introduction

Les mesures de chaleur spécifique semblent tout à fait indiquées pour étudier le problème de l'anisotropie de la supraconductivité, : la chaleur spécifique est en effet directement sensible au spectre des excitations du système, sans les complications liées aux interactions entre particules rencontrées avec les mesures de transport. En particulier, si le gap qui apparaît dans le spectre des excitations de la phase supraconductrice s'annule en des points ou des lignes de la surface de Fermi, ce sont les excitations de vecteur d'onde correspondant à ces singularités qui sont responsables de la plus grande partie de la chaleur spécifique. On s'attend ainsi à ce que, si le gap s'annule en des points de la surface de Fermi, la chaleur spécifique décroisse comme T^3 , alors que si le gap s'annule en des lignes de la surface de Fermi, elle décroisse comme T^2 [4]. Pour tester ces lois de puissance, valables loin de T_c , il faut pouvoir descendre bas en température afin d'obtenir de grands rapports T_c/T .

Malheureusement, des termes non intrinsèques, variant linéairement avec la température, apparaissent généralement en dessous de 100 mK, et ils dominent alors complètement le comportement de la chaleur spécifique (cf. [5,6,7]). Ces termes ont été attribués à un effet des impuretés car leur importance diminue lorsque la pureté des échantillons augmente [17]. De plus, on a aussi trouvé que la conductivité thermique variait linéairement avec T à basse température, le coefficient κ/T diminuant lui aussi lorsque la pureté de l'échantillon était améliorée. Or les mesures de conductivité thermique réalisées sur ce nouvel échantillon n'ont montré aucun terme linéaire en température jusqu'à 30 mK. Ayant ainsi l'espoir qu'il en soit de même pour la chaleur spécifique, nous avons voulu en reprendre la mesure, en essayant de descendre le

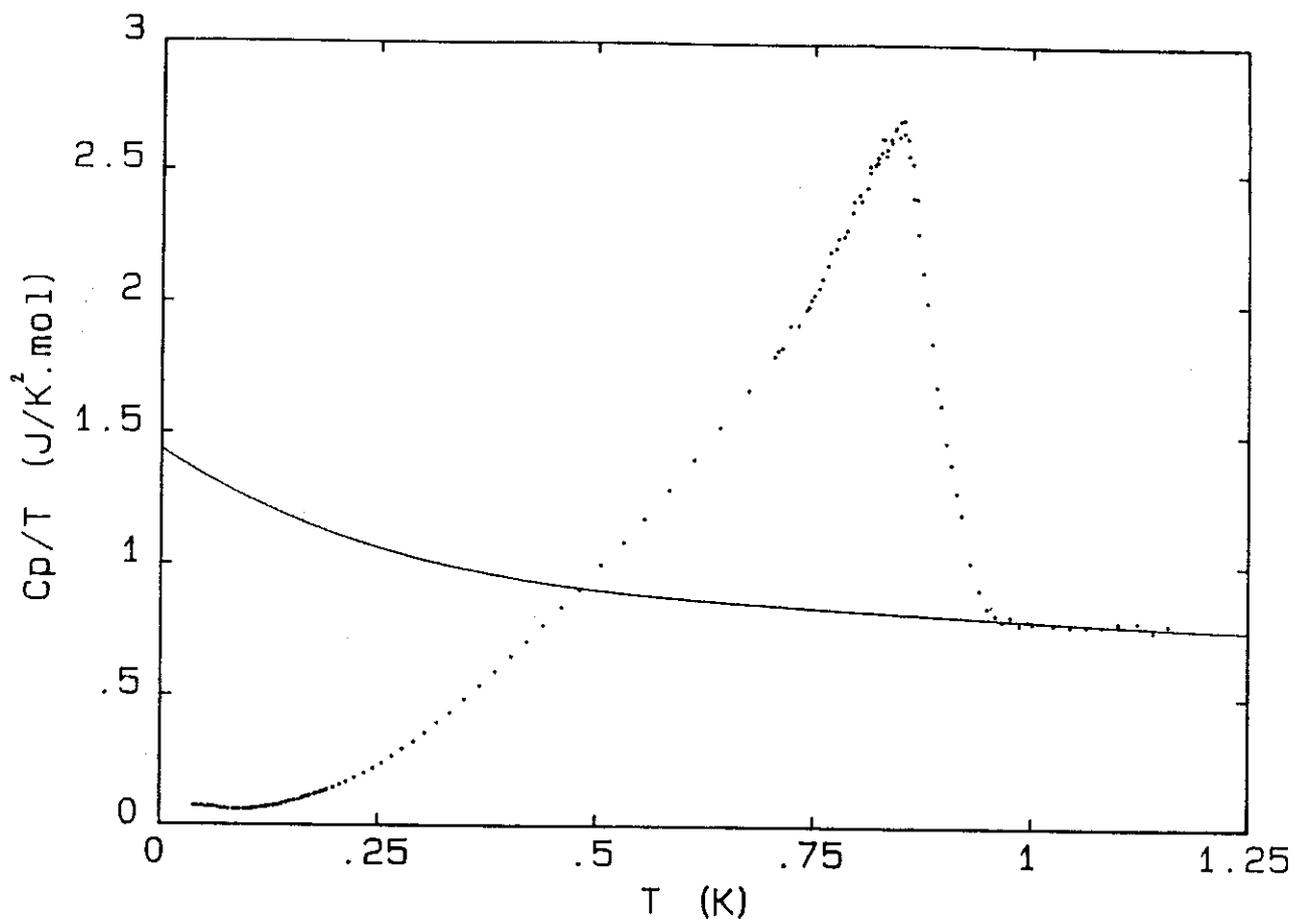


Fig. 26 - Chaleur spécifique d' UBe_{13} en champ nul. En trait plein : extrapolation à partir de la courbe à 8 T (fig. 37) de la chaleur spécifique de la phase normale, réalisée de façon à satisfaire le bilan entropique.

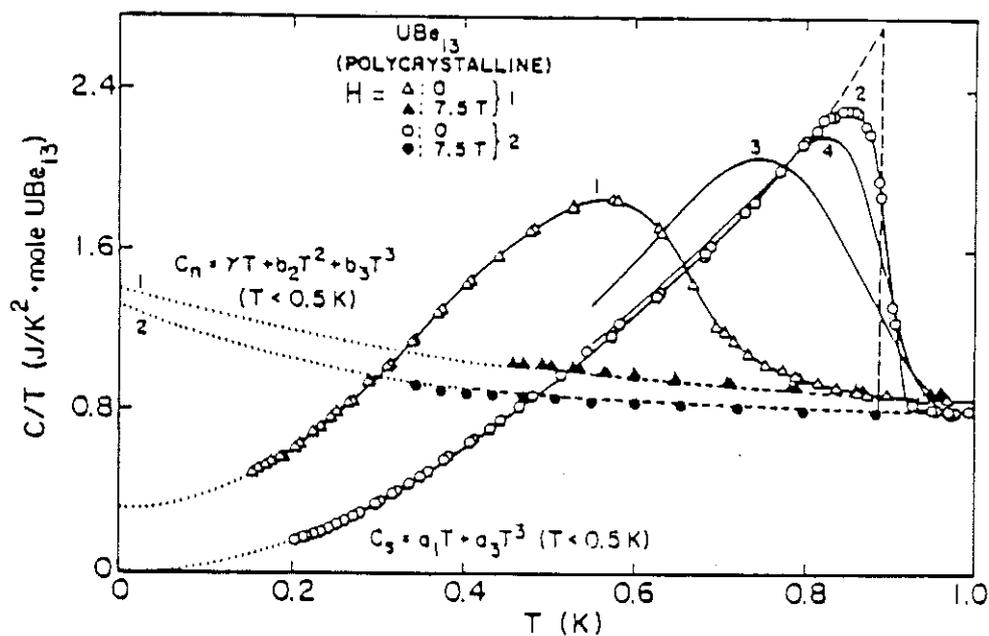


Fig. 27 - Chaleur spécifique de différents échantillons d' UBe_{13} , par Fisher et al. ([8]), montrant la grande sensibilité de cette mesure à la qualité des échantillons.

plus bas possible en température. Nous avons donc fait appel à A. Ravex, et les mesures ont été réalisées avec le thermomètre, la technique, le matériel et les conseils de J.C. Lasjaunias et A. Ravex !

b) Mesures

Le montage est décrit sur la figure 25. Il s'agit d'une mesure dynamique : on envoie un pulse de chaleur dans l'échantillon de durée et d'intensité connues, et on mesure la relaxation de la température de l'échantillon, qui est faiblement couplé à la source froide. A basse température, la plaquette de silicium (sur laquelle est montée l'échantillon) et les vis nylon qui la relie au support en cuivre sont très isolantes. Nous avons donc rajouté une fuite thermique, constituée d'un fil d'or-fer (dont la résistivité avait été mesurée à basse température ce qui nous a permis d'en estimer la conductivité thermique) soudé au cadmium-bismuth (une soudure réputée non supraconductrice, au moins au-dessus de 300 mK) sur une petite languette de clinquant de cuivre, collée à l'araldite sur le silicium. De l'autre côté, le fil était soudé sur le support en cuivre. On a ainsi court-circuité les vis nylon, et nous avons pu descendre et faire des mesures à 38 mK.

Les résultats sont présentés sur la figure 26. Bien que l'échantillon mesuré soit assez petit (40 mg) il n'a pas été nécessaire de faire des corrections dues aux addenda : sur toute la gamme de températures étudiée la chaleur spécifique de la plaquette de silicium et du thermomètre reste très inférieure à 1 % de celle de l'échantillon (c'est un fermion lourd !). Quant aux phonons, ils sont déjà négligeables à ces températures dans les métaux usuels qui ont une chaleur spécifique électronique près de 10^3 fois plus faible que celle qui est mesurée ici à 1 K.

c) Saut de chaleur spécifique à T_c

Notons tout d'abord que le saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice est de 2,5 fois la chaleur spécifique avant la transition : ceux sont bien les "fermions lourds" qui deviennent supraconducteurs, et non une bande annexe d'électrons légers, qui n'aurait donné qu'un saut de chaleur spécifique de l'ordre de 1 mJ/K.mol. De plus, bien que la transition soit relativement large (100 mK entre le début à 950 mK et le maximum à 850 mK), elle est très bien définie par rapport aux transitions des échantillons précédents : la comparaison avec les résultats de Phillips et al. ([8] - figure 27) montre qu'effectivement un progrès a été fait sur la qualité de cet échantillon. Cela confirme ce qui avait été dit à partir des mesures de la résistivité résiduelle en fort champ.

Mais la figure 26 montre aussi deux difficultés qui vont intervenir pour l'interprétation des mesures : tout d'abord, le saut de chaleur spécifique est beaucoup plus grand que ce qui est prédit par la théorie B.C.S. ($\Delta C/C = 1,43$), ou par les théories de supraconductivité anisotrope ($\Delta C/C = 1,2$ pour un supraconducteur axial, $\Delta C/C = 0,79$ pour un supraconducteur polaire (cf. par exemple [9]). Un tel renforcement du saut de chaleur spécifique est en général interprété comme signe d'un "couplage fort" : c'est le cas lorsque $k_B T_c$ n'est plus très petit devant l'énergie caractéristique des bosons responsables de l'interaction attractive entre électrons ($k_B \theta_D$, où θ_D est la température de Debye pour la théorie classique de la supraconductivité, $k_B T_{sf}$, où T_{sf} est une température caractéristique des fluctuations de spin pour la superfluidité de $^3\text{He}...$). Comme pour UBe_{13} , la température de Debye vaut 650 K, le fait que l'on soit en régime de couplage fort peut être considéré comme une bonne indication que ce ne sont pas les phonons qui sont responsables de la supraconductivité de ce composé. Il ne faut néanmoins pas oublier qu'on est aussi dans un cas où la "largeur de bande" (de l'ordre de $k_B T_K$) est encore comparable à T_c ($T_K/T_c \sim 10$). C'est aussi un facteur qui peut

renforcer le saut de chaleur spécifique, indépendamment de la question du couplage entre électrons.

d) Bilan entropique

La deuxième difficulté est, elle, directement liée à la phase normale de ce composé. Il apparaît clairement que l'entropie de la phase normale à T_c :

$$S = \int_0^{T_c} \frac{C_p}{T} dT$$

n'est pas celle d'un liquide de fermi "simple" (cf. [12], [10] chap. II) où la chaleur spécifique varie linéairement avec la température et qui serait elle :

$$S = \gamma T_c = \int_0^{T_c} \frac{C_p(T_c)}{T_c} dT.$$

Il manquerait alors de l'entropie, autrement dit (C_p/T) devrait croître pour T inférieure à T_c si UBe_{13} restait normal. C'est d'ailleurs confirmé par les mesures de chaleur spécifique sous champ magnétique (cf. figure 37). Nous en parlerons en détail plus loin, mais d'ores et déjà, on peut dire qu'on a vérifié que jusqu'à $H = 8 T$, la chaleur spécifique ne varie pas sous champ au-dessus de T_c . De plus, les mesures d'aimantation citées précédemment ont montré que M ne variait pas avec T , donc que l'entropie ne variait pas sous champ (à 1 K). On peut donc considérer que les mesures sous champ magnétique nous permettent de "suivre" la phase normale à plus basse température. Ainsi, nous avons tracé sur la figure 26 la chaleur spécifique hypothétique de la phase normale, identique à celle mesurée dans 8 T au-dessus de 390 mK, et qui a été ensuite extrapolée (par un polynôme du 3ème degré en T) de façon à "conserver l'entropie" en dessous de 390 mK. On peut ainsi

voir que la correction à un C/T constant est énorme, puisqu'il faudrait pratiquement $(C/T)(0) = 2 \times (C/T)(T_c)$.

e) Loi en T^3

Que dire alors de la décroissance de C_p en T^3 en phase supraconductrice ? Nous avons tracé (figure 28) C_p/T^2 en fonction de T . On peut ainsi constater qu'entre 150 mK et 500 mK, une loi en T^3 est sûrement la meilleure interpolation possible. Mais l'allure de la courbe n'est guère convainquante et ne peut faire écarter l'hypothèse que la lente décroissance de C_p avec T reflèterait seulement la remontée du coefficient (C_p/T) de la phase normale. Par contre, on peut noter qu'il est impossible d'extrapoler à partir des points à température supérieure à 150 mK un terme C/T constant à basse température. Cela rend peu plausible une explication des termes résiduels en C/T (observés précédemment à basse température) par la présence de phases parasites non supraconductrices.

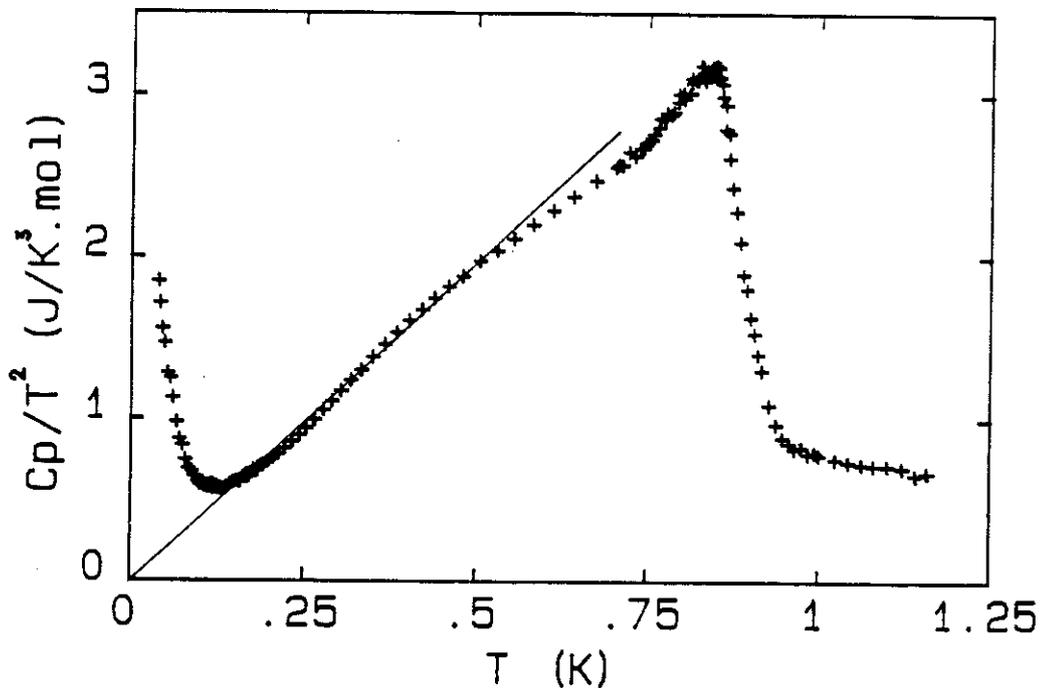


Fig. 28 - Chaleur spécifique d' UBe_{13} : test de la loi $C_p \propto T^3$, "valable" en-dessous de 500 mK.

f) Basses températures

Mais qu'en est-il justement du comportement basse température de cet échantillon ? Nous avons reporté figure 29 un agrandissement de la courbe en dessous de 200 mK : l'extrapolation de C_p/T à 0 K donne toujours une valeur finie, mais le fait nouveau est qu'on passe d'abord par un minimum vers 90 mK, avant de "saturer" à une valeur de $72 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ en dessous de 60 mK. Jusqu'à présent, le comportement de C/T à basse température a toujours été trouvé strictement croissant sur les autres échantillons. Nous avons pu vérifier plusieurs fois la présence de ce minimum, et nous aurions aimé descendre en dessous de 38 mK pour voir si effectivement, C_p/T restait constant. Mais les problèmes liés notamment aux impédances thermiques de contact à basse température nous ont jusqu'à présent empêchés d'améliorer la fuite thermique sans fausser la mesure de température.

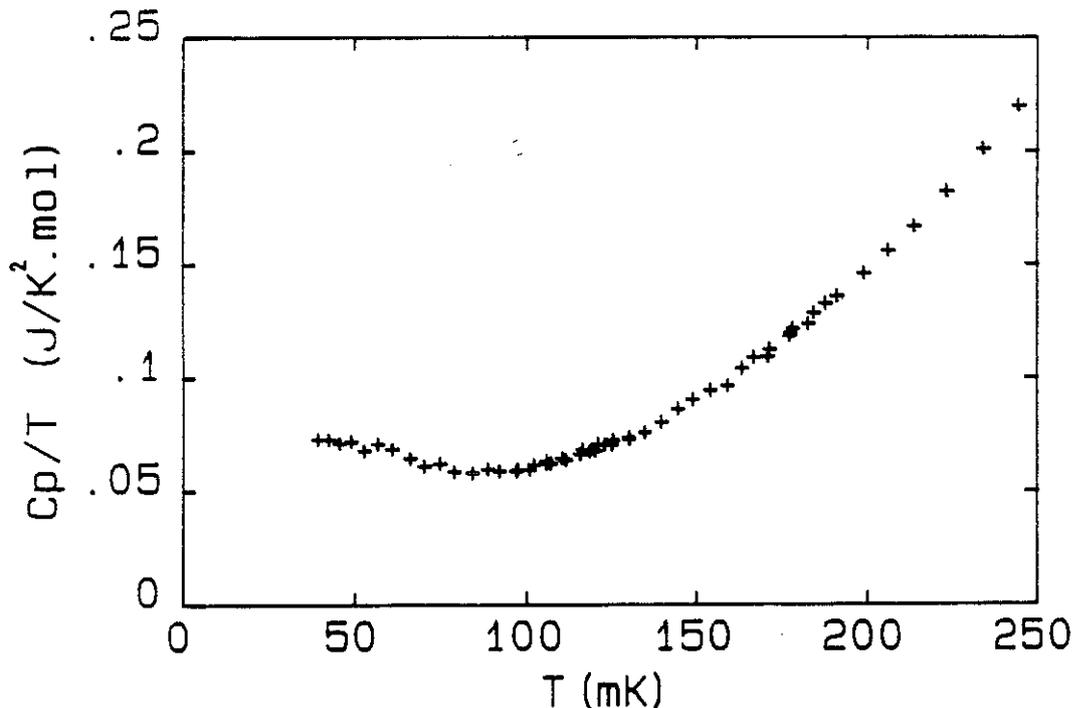


Fig. 29 - Chaleur spécifique d' UBe_{13} de 38 mK à 250 mK, en phase supraconductrice : C/T passe par un minimum à 90 mK avant de saturer en dessous de 60 mK à $72 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$.

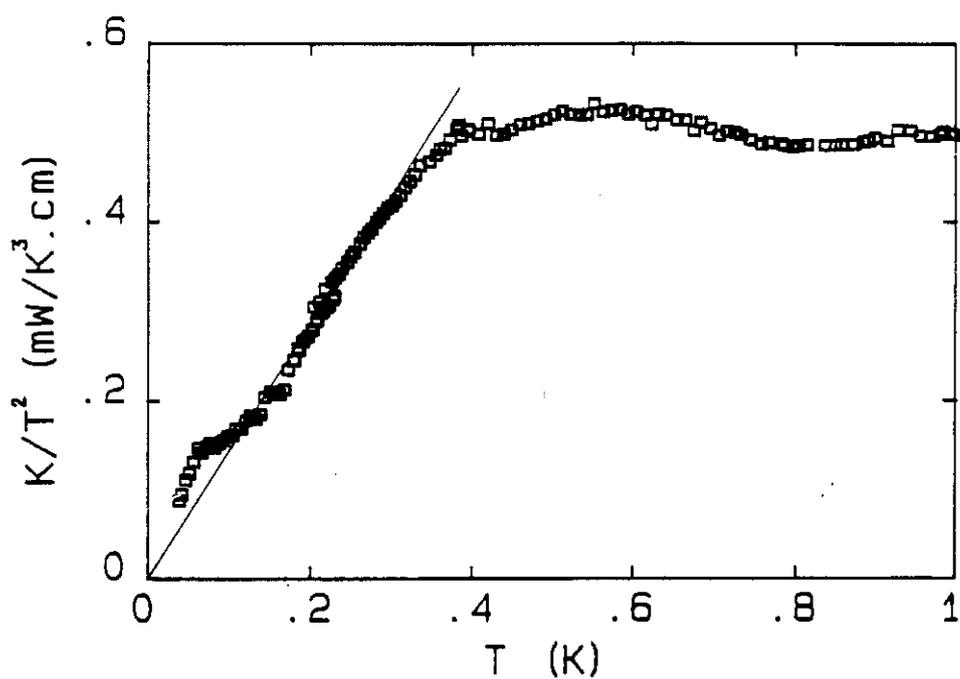


Fig. 30 - Conductivité thermique d' UBe_{13} à basse température, κ suit grossièrement une loi en T^3 , sans terme résiduel en αT .

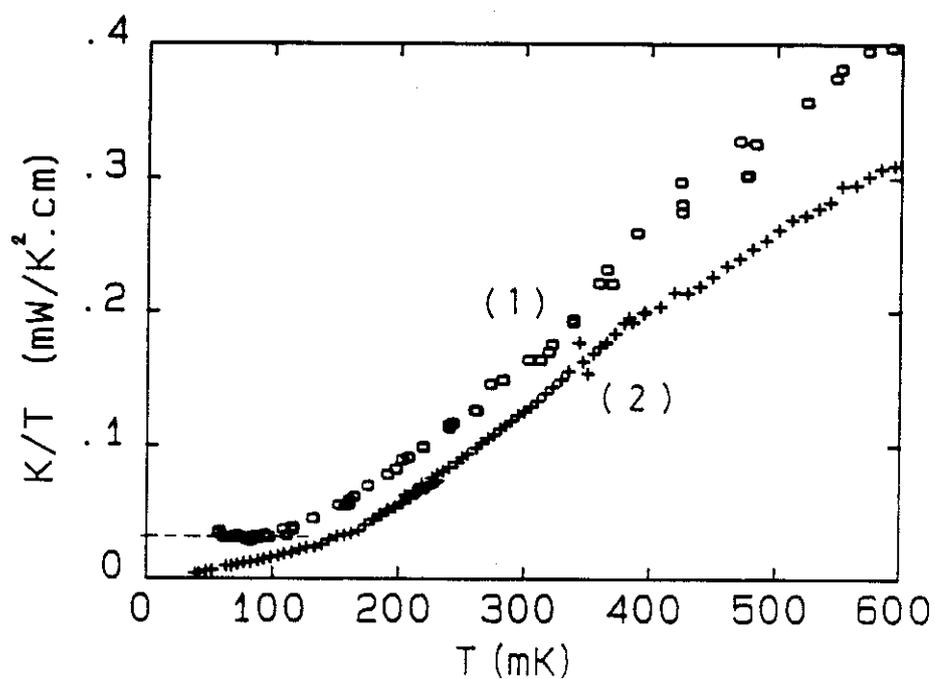


Fig. 31 - Mesure de conductivité thermique d' UBe_{13} sur un échantillon (1) montrant un terme résiduel en αT (D. Jaccard et al. [7]) et sur notre nouvel échantillon (2).

III - CONDUCTIVITE THERMIQUE

a) Phonons !...

Avant de discuter ce comportement de la chaleur spécifique, regardons aussi les mesures de conductivité thermique dans la partie basse température (figure 30). Comme annoncé, aucune extrapolation d'un terme constant en κ/T ne peut être faite jusqu'aux plus basses températures atteintes (30 mK), et κ suit grossièrement un comportement en T^3 en dessous de 300 mK. Mais contrairement aux mesures de chaleur spécifique, il faut nous préoccuper de la contribution des phonons : avec le terme en T^3 trouvé dans les mesures entre 1,5 K et 4,2 K, on peut estimer qu'à T_c , la part des phonons doit représenter environ 40 % de la conductivité thermique totale. Néanmoins, cette contribution devrait diminuer à très basse température, où le libre parcours moyen ne sera plus seulement limité par les électrons, mais aussi par la taille des cristallites. Des vues au microscope après décapage de la surface par bombardement ionique permettent d'estimer que la taille de ces cristallites ne doit pas excéder 10 μm . Or, si le terme en T^3 de la conductivité thermique qui apparaît en dessous de 300 mK était attribué entièrement aux phonons, avec $\kappa = 1/3 C_p v_s \ell$ on trouverait un libre parcours moyen de 100 μm . On peut donc en conclure qu'à basse température, la contribution des phonons à κ ne doit pas dépasser 10 %. C'est d'ailleurs consistant avec le fait que des termes (électroniques !) constants en κ/T avaient été observés à basse température sur les autres échantillons : si tout le terme en T^3 devait être attribué aux phonons, ces termes auraient été complètement "noyés" dans la contribution des phonons (cf. la comparaison de différentes mesures de conductivité thermique, figure 31).

b) Interprétation

Ceci dit, il paraît très difficile de tirer une information plus détaillée de la conductivité thermique en phase supraconductrice : tout d'abord, parce qu'on ne sait pas extraire correctement la contribution des phonons, entre les basses températures où elle est inférieure à 10 %, et T_c , où elle est sûrement de l'ordre de 40 % : il est même possible qu'elle passe à plus de 40 % entre ces deux limites, puisqu'après la transition supraconductrice, il y a moins d'électrons capables de limiter le libre parcours moyen des phonons ! Ensuite, parce qu'à T_c , les électrons ne sont toujours pas dans un régime simple : la résistivité électrique n'est pas dominée par la résistivité résiduelle, le nombre de Lorentz est en train de chuter, et les mesures sous champ magnétique montrent que κ/T ne reste pas constant : on retrouve toujours les problèmes liés à la phase normale, avec pour la conductivité thermique :

- la question de la chaleur spécifique (C/T n'est pas constant)
- la question des interactions entre quasiparticules (qui dominant la résistivité électrique à T_c).

Pour ce dernier point, on peut raisonnablement estimer qu'à basse température les interactions ne doivent plus jouer un rôle très important dans la détermination du libre parcours moyen : il reste peu de quasiparticules excitées ! Par contre, la première question rend l'interprétation des mesures basses températures toujours aussi délicate. Il est simplement satisfaisant (mais guère concluant !) de constater que la chaleur spécifique et la conductivité thermique varient comme T^3 ainsi qu'il est prédit pour un supraconducteur axial.

IV - IMPURETES...

a) Introduction

Après ces vues pessimistes, on peut noter un point paradoxalement positif ! C'est l'extrême sensibilité de toutes les propriétés supraconductrices (T_c , largeur de la transition en chaleur spécifique, termes résiduels en C/T , second champ critique,...) à la pureté des échantillons. Or il est bien connu que les supraconducteurs classiques sont très peu sensibles aux impuretés, à moins qu'elles soient magnétiques. Bien qu'aucune analyse systématique des impuretés présentes dans ces composés n'ait été faite, il n'y a pas lieu de supposer qu'elles soient majoritairement d'origine magnétique. Cette grande sensibilité à des impuretés normales est un excellent argument en faveur d'une supraconductivité anisotrope, qui devrait effectivement être également sensible à tous les types d'impuretés.

Il y a également un deuxième point positif, relatif à la phase normale qui cette fois pourrait simplifier les choses (!) : c'est, comme on l'a mentionné lors de la discussion sur la résistivité résiduelle, que ces impuretés (ou ces défauts...) sont peut-être caractérisées par un déphasage proche de $\pi/2$ (UBe_{13} étant un exemple de "réseau Kondo"). Nous allons voir que cette hypothèse permettrait en effet de comprendre le lien existant entre la chaleur spécifique et la conductivité thermique aux plus basses températures.

b) Théorie pour les supraconducteurs B.C.S.

Rappelons tout d'abord que pour les supraconducteurs classiques, Abrikosov et Gorkov ont montré (cf. [10]) que l'introduction d'impuretés magnétiques avait pour conséquence

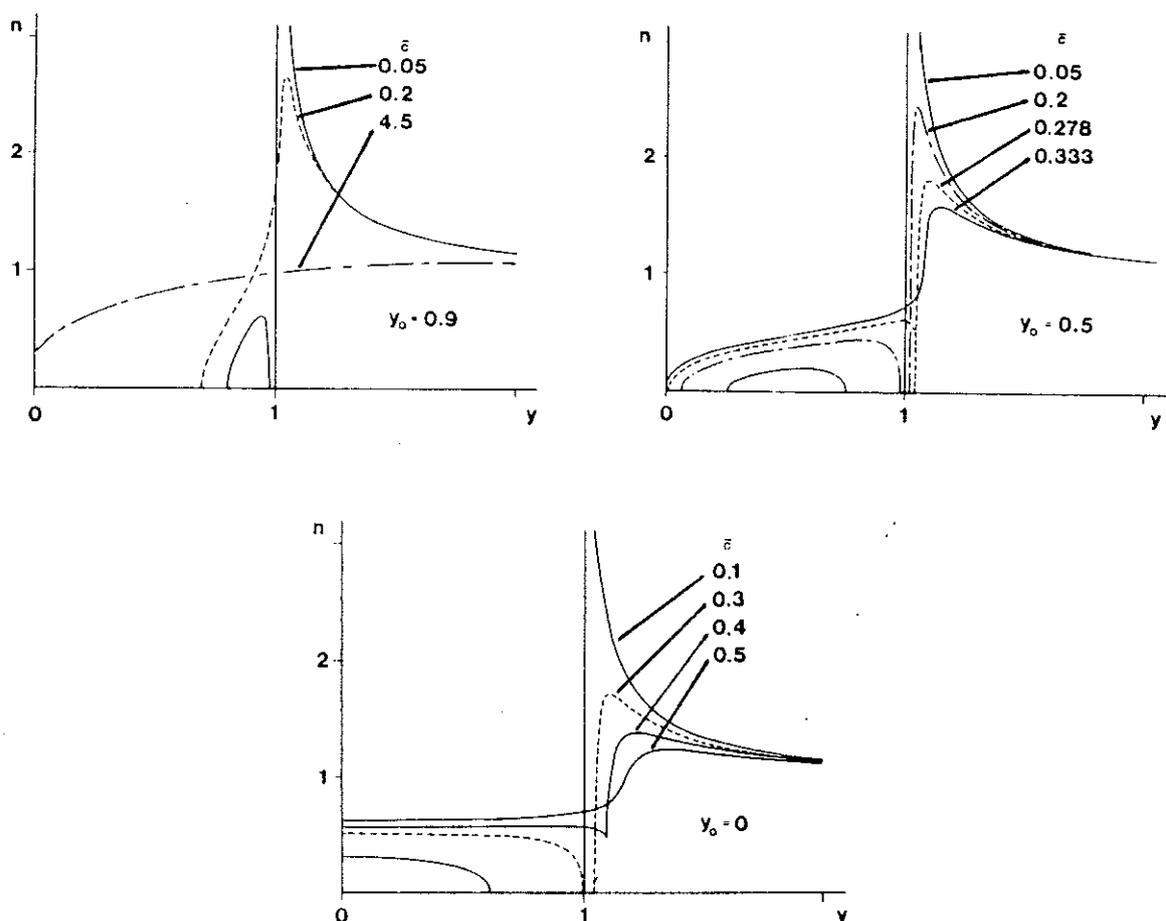


Fig. 32 - Courbes de densité d'états montrant l'apparition d'états liés dans le gap de B.C.S. en présence d'impuretés magnétiques, caractérisées par : $\bar{c} = c/(2\pi N_0 \Delta)$, où c est la concentration des impuretés, et y_0 , pour la position du niveau lié : $y_0 \sim 1$ pour $T_c \gg T_K$ ou $T_c \ll T_K$ (T_K : température Kondo de l'impureté). $y_0 \sim 0$ pour $T_c \sim T_K$; $y = \epsilon/\Delta$.

Δ est ici le paramètre d'ordre ($\Delta = V \langle \Psi_{\uparrow} \Psi_{\downarrow} \rangle$) qui ne correspond au gap du spectre d'excitations que pour $c = 0$ (extrait de [13], J. Zittartz et al.).

d'aboutir à un régime où le gap Δ des excitations a disparu : on a alors une densité d'états finie à $T = 0$, et on retrouve donc à basse température les caractéristiques de la phase normale : chaleur spécifique en γT , conductivité thermique en κT [11]... Cette étude a ensuite été reprise notamment par E. Müller-Hartmann et J. Zittartz (cf. [12,13]) qui ont montré qu'avant d'aboutir à cette phase "gapless", l'introduction d'impuretés magnétiques à faible concentration donnait lieu à des états liés dans le gap. Ces états

sont élargis en bande par suite de la concentration finie des impuretés, et leur position dans le gap peut varier suivant le rapport T_K/T_C , où T_K est la température de Kondo des impuretés (cf. fig. 32).

c) Cas des supraconducteurs anisotropes

Ces calculs délicats (les impuretés ayant de gros effets, il faut aller au-delà de l'approximation de Born, tenir compte des "diffusions" multiples) ont été repris par de nombreux auteurs pour les supraconducteurs anisotropes (cf. [14], [9], [15], [16]), où ils bénéficient tout de même d'une simplification par rapport au cas B.C.S. : les impuretés étant normales, leur description est beaucoup plus facile et se fait généralement à l'aide d'un simple déphasage. On a alors des résultats analogues à ceux de [13], mais au lieu d'avoir des états liés, on a simplement des résonances "superposées" à la densité d'états des excitations du supraconducteur pur. La hauteur et la largeur de ces résonances dépendent de la concentration des impuretés (c'est un problème de diffusions multiples !), et d'un paramètre de "pair-breaking", qui caractérise, dans une image simple, le temps au bout duquel les collisions sur les impuretés ont complètement déphasé les fonctions d'ondes des deux électrons d'une paire de Cooper (à comparer au temps d'évolution du système seul : \hbar/Δ) : c'est une mesure de l'effet destructeur des impuretés sur la supraconductivité. Il y a enfin un troisième paramètre qui entre en ligne de compte, et c'est le déphasage de l'impureté en phase normale : or, pour un supraconducteur axial, si le déphasage de l'impureté vaut $\pi/2$, la résonance apparaît quelque soit le taux d'impuretés, et elle est centrée à énergie nulle. Si le déphasage s'écarte de $\pi/2$, la résonance se déplace à énergie finie, et peut même disparaître, l'effet des impuretés étant trop affaibli (cf. [9] et figure 33).

Ainsi, dans le cas où les impuretés ont un déphasage proche de $\pi/2$, on a toujours une densité d'états finie à $T = 0$. Mais le régime alors atteint est différent du régime "gapless" de Abrikosov

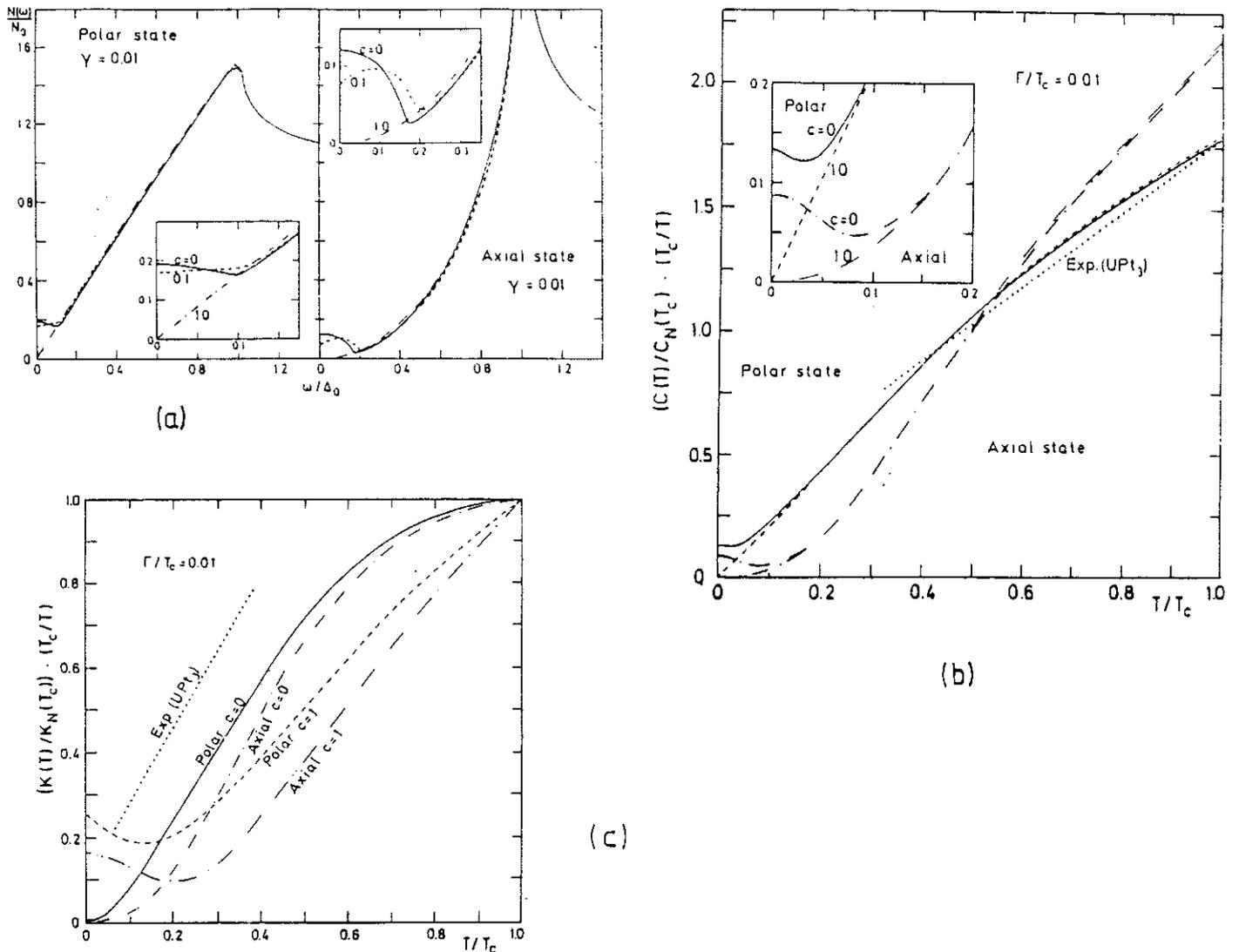


Fig. 33 - Densité d'états (a), chaleur spécifique (b), et conductivité thermique (c), pour un supraconducteur polaire ou axial, pour différentes valeurs du déphasage des impuretés $c = \cotg \delta$, donc $c = 0 \Rightarrow \delta = \pi/2$, $c = 1 \Rightarrow \delta = \pi/4$, supérieur au déphasage critique pour la valeur du taux de "pair-breaking" qui est prise ici : $\gamma = 0.01$). Extrait de [9], P. Hirschfeld et al.

Gorkov : on ne retrouve pas les propriétés de la phase normale (même si C/T est fini), la conductivité thermique par exemple chutant en T^3 avec la température (au lieu d'être linéaire en T) : ceci vient de ce que l'effet du déphasage $\pi/2$ est très fort sur le libre parcours moyen, qui varie comme le carré de l'énergie, compensant la présence d'une densité d'états finie. On trouve alors finalement que la conductivité thermique doit chuter comme T^3 .

d) Comparaison avec UBe₁₃

Les calculs faits dans [9] avec des valeurs raisonnables du taux d'impuretés (100 ppm) et du paramètre de pair-breaking, en déphasage unitaire, correspondent très bien, en ordre de grandeur, à la structure mesurée à basse température dans la chaleur spécifique de notre échantillon (figure 34). Même si cet accord est quelque peu fortuit (cf. le couplage fort, C/T de la phase normale, valeur des paramètres...), il montre que quantitativement les effets envisagés peuvent exister. De plus, les calculs invoqués expliquent bien pourquoi nous avons mesuré une chaleur spécifique avec un C/T fini, alors qu'aucun terme linéaire en température n'a été vu en conductivité thermique.

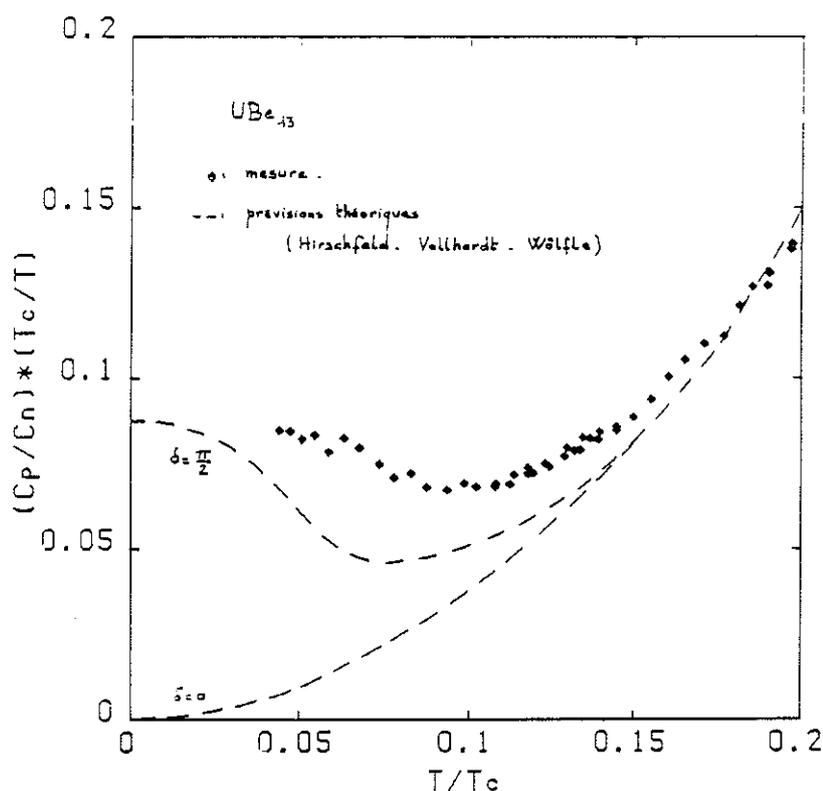


Fig. 34 - Comparaison des résultats de nos mesures et des prédictions théoriques de Hirschfeld et al., ([9] et fig. 33b, 29), pour un supraconducteur axial, avec une concentration d'impuretés de 100 ppm, un taux de pair breaking $\gamma = 0.01$, et pour un déphasage $\pi/2$, ou inférieur au déphasage critique (équivalent à $\delta = 0$).

Que dire alors des mesures sur les précédents échantillons ? Il faut tout d'abord rappeler que les calculs invoqués précédemment ne sont valables qu'à faible taux d'impuretés : par exemple, l'effet des impuretés sur le saut de chaleur spécifique est minime. Or les mesures montrent au contraire que les effets à T_c sont importants (cf. figure 27). Il n'y a pas de calculs disponibles pour les supraconducteurs anisotropes à forts taux d'impuretés, mais on peut s'inspirer des résultats obtenus pour la théorie B.C.S. (cf. [13] et figure 32) et supposer que si le taux d'impuretés augmente, la résonance va s'élargir et se fondre dans la densité d'états où aucun minimum n'apparaîtra plus, et qu'on va finir par atteindre un régime style "Abrikosov-Gorkov", où on retrouve les propriétés de la phase normale avec, par exemple, un libre parcours moyen fini et donc une conductivité thermique linéaire en température. Avec la différence par rapport à B.C.S. que ce régime pourrait être atteint à des taux d'impuretés beaucoup plus faibles (il n'y a pas de gap à détruire), et donc avant que le saut de chaleur spécifique ne soit très fortement réduit.

Pour conclure de façon optimiste sur ces mesures à basse température, nous pouvons dire que, si les dépendances en température observées ne sont peut-être pas significatives pour déterminer si la supraconductivité est axiale ou polaire (cf. le comportement de la phase normale), l'effet des impuretés et l'accord quantitatif avec les prévisions théoriques appuient très fortement l'hypothèse d'une supraconductivité anisotrope, et soutiennent aussi l'idée de Pethick et Pines ([23], chap. II), que les impuretés dans un réseau Kondo sont dans la limite unitaire.

Pour entamer maintenant l'étude des propriétés supraconductrices sous champ magnétique, regardons le diagramme de phase.

V - DIAGRAMME DE PHASE (Figure 35)

Il a été établi au cours des différentes mesures de magnétorésistance. Les largeurs de transition résistive sont assez bien définies ($\Delta T/T \sim 2\%$ en champ nul) et nous avons déterminé H_{c2} en prenant la valeur du champ à mi-hauteur de la transition.

a) Supraconductivité sale/propre

Suite à la grande résistivité d' UBe_{13} juste avant la transition supraconductrice ($\rho \sim 150 \mu\Omega\text{cm}$ en champ nul), il a souvent été considéré comme un supraconducteur dans la limite sale. En fait, l'expérience semble contredire cette supposition, car au fur et à mesure que la qualité des échantillons s'est améliorée, le champ critique $H_{c2}(0)$ n'a cessé d'augmenter, passant d'un peu plus de 10 T, à 12 ([17],[18],[19]), et avec ce dernier échantillon, presque 14 T (les critères de qualité qui permettent d'affirmer que l'échantillon qui nous intéresse est sûrement l'un des plus "propres" jamais étudiés étant essentiellement la valeur de la résistivité résiduelle en fort champ et la largeur de la transition supraconductrice en champ nul en chaleur spécifique). Il n'est cependant pas immédiat d'en conclure qu' UBe_{13} est dans la limite propre : en effet, le taux d'impuretés présentes dans les échantillons influence aussi la température critique en champ nul : elle est passée de 850 mK sur les premiers échantillons à 950 mK sur ce dernier, ce qui doit se répercuter sur le diagramme de phase, indépendamment de l'influence du libre parcours moyen sur la longueur de cohérence de Ginzburg-Landau.

Néanmoins, un calcul d'ordre de grandeur confirme bien qu' UBe_{13} n'est sûrement pas dans la limite sale : le libre parcours moyen, si on exclut les calculs trop naïfs évoqués au premier chapitre peut être estimé au moins supérieur à la centaine d'Angström.

$$\text{Or, } H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)}$$

avec près de T_c , dans la limite propre :

$$\xi(T) = 0,74 \frac{\xi_0}{(1 - T/T_c)^{1/2}}$$

(le facteur 0,74 vient de résultats exacts de la théorie B.C.S. peut-être inapplicables pour UBe_{13} . Mais c'est sans grande importance pour notre calcul d'ordre de grandeur !).

Φ_0 est le quantum de flux, qui vaut $h/2e$.

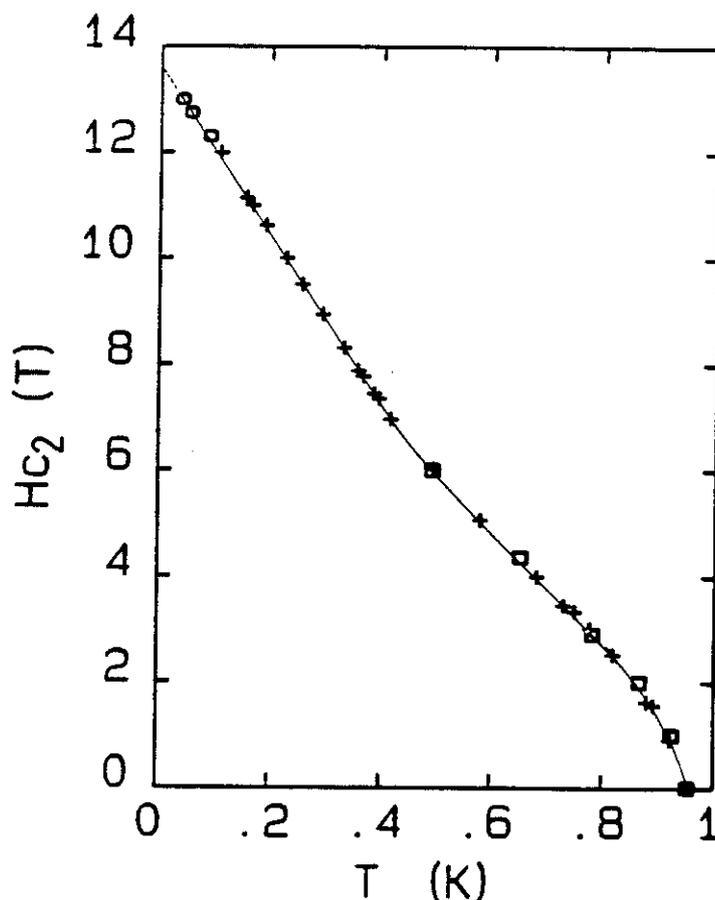


Fig. 35 - (a) Second champ critique d' UBe_{13} , avec une forte courbure en bas champ, une rupture de pente à 6 T, et pas de tangente horizontale à $H_{c2}(0)$!...

La pente initiale est difficile à déterminer à partir de la courbe, mais avec les points les plus proches de T_c , on peut l'estimer au moins à :

$$\left. \frac{dH_{c_2}}{dT} \right|_{T_c} = 37,5 \text{ T/K} ,$$

et on trouve une longueur de cohérence ξ_0 de 40 Å. Cette valeur très petite n'est cependant pas surprenante dans un composé où les paires de Cooper sont formées de quasiparticules très localisées. Toujours en appliquant les formules de la théorie B.C.S., on peut écrire :

$$\xi_0 = 0,18 \frac{\pi v_f}{k_B T_c} \quad (\text{en couplage faible})$$

ce qui donnerait une vitesse de Fermi de l'ordre de 2500 m/s. C'est très faible par rapport aux vitesses de Fermi des métaux usuels ($v_f \sim 10^6$ m/s) mais correspond parfaitement aux masses effectives de plusieurs centaines de fois la masse des électrons libres estimées à partir des mesures de chaleur spécifique et des calculs de bande. On est donc beaucoup plus proche de la limite : $\ell \gg \xi_0$ que de la limite sale.

b) Champ critique thermodynamique

Pour discuter maintenant l'allure de ce diagramme de phase, il est intéressant de se référer au champ critique thermodynamique d' UBe_{13} , que nous avons calculé par intégration des courbes de chaleur spécifique de la figure 26 :

$$F_n - F_s = \frac{H_c^2}{2\mu_0} \Rightarrow$$

$$\frac{H_c^2(T)}{2\mu_0} = \int_{T_c}^T [S_s(T') - S_n(T')] dT' = \int_{T_c}^T dT' \int_0^{T'} dT'' \left[\frac{C_s}{T''} - \frac{C_n}{T''} \right]$$

Le champ obtenu est reporté figure 35b, avec une pente à T_c de 0,156 T/K et un champ à $T=0$ de $H_c(0) = 0,084$ T. C'est beaucoup pour une T_c de 1 K, mais à rapprocher de la grande valeur de la chaleur spécifique à T_c , donnant une grande "densité d'états": la théorie B.C.S. prédit: $(1/2\mu_0) [H_c(0)]^2 = 1/2 N(0)\Delta^2$. Notons encore que si la courbe de chaleur spécifique ne suit pas celle prédite par B.C.S., le champ critique thermodynamique suit, lui, parfaitement bien la loi B.C.S.

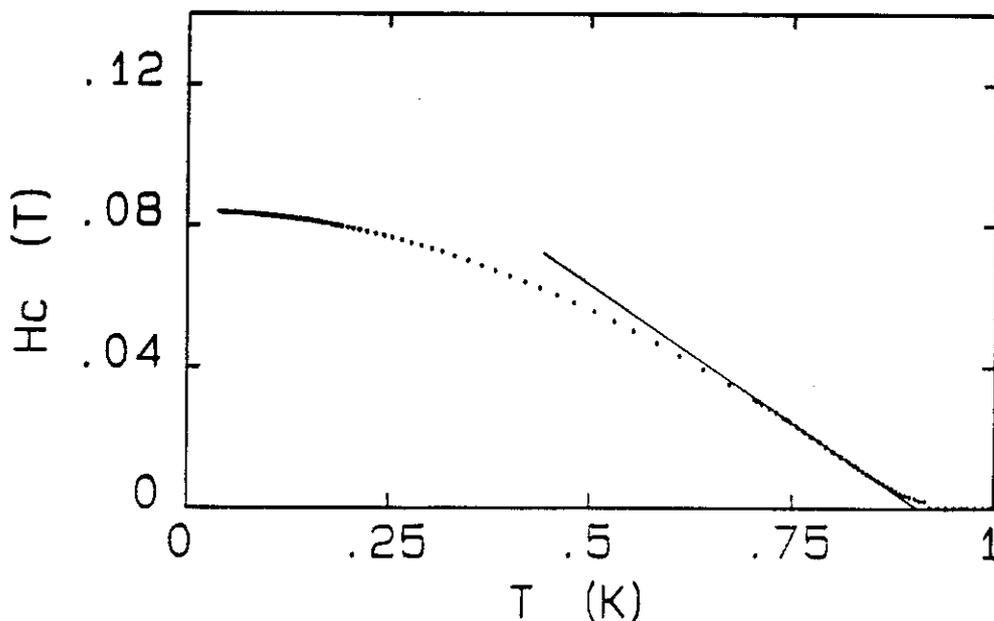


Fig. 35 - (b) Champ critique thermodynamique d'UBe₁₃, déduit de l'intégration des courbes de chaleur spécifique de la figure 26.

c) Allure du diagramme de phase

L'allure générale du diagramme de phase de la figure 35a est très inhabituelle : dans les supraconducteurs "classiques" où H_{c2} est déterminé seulement par la limite orbitale (due à l'énergie de formation des vortex), le second champ critique s'écrit :

$$H^*_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa_1(T) H_c(T) \quad (1)$$

où κ_1 varie lentement entre :

- κ , paramètre de Ginzburg-Landau ($\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ où λ est la longueur de pénétration de London) pour $T = T_c$ et :
- $1,25 \kappa$, dans la limite propre, à $T = 0$.

Avec les pentes à T_c de H_{c2} (37 T/K) et H_c (0,156 T/K) on déduit un κ de 170 pour UBe_{13} .

L'expression (1) montre ainsi qu'on devrait avoir un régime très linéaire près de T_c , et une tangente horizontale à $H_{c2}(0)$ (cf. figure 35b). Le contraste avec la figure 35a est éloquent : UBe_{13} n'est visiblement pas dans la limite orbitale : avec la valeur $\kappa = 170$, on devrait obtenir d'après (1) $H_{c2}(0) = 25$ T, à comparer aux 13,9 T extrapolés sur la figure 35a.

d) Limite de Pauli

La cause la plus courante d'une réduction de H_{c2} par rapport à la limite orbitale est, dans le cas des forts champs critiques, la limitation de Pauli : il doit y avoir transition à l'état normal lorsque l'énergie de condensation de la phase supraconductrice est inférieure à l'énergie paramagnétique de la phase normale. Soit, en supposant une susceptibilité χ_n pour la phase normale (et une susceptibilité χ_s pour la phase supraconductrice), un champ critique $H_p(T)$ tel que :

$$\frac{1}{2} H_p^2(T) (\chi_n - \chi_s) = \frac{1}{2\mu_0} H_c^2(T) \Rightarrow H_p(T) = \frac{1}{\sqrt{\mu_0(\chi_n - \chi_s)}} H_c(T) .$$

En prenant $\chi_s = 0$ et $\mu_0\chi_n = 2,32 \cdot 10^{-3}$ (cf. [21]), on trouve :

$$H_p(0) = 1,74 \text{ T.}$$

On est donc bien dans un cas où cette limite doit intervenir. Néanmoins, le second champ critique est en général supérieur à $H_p(0)$ (si $H_{c2}^*(0) > H_p(0)$!), à cause de l'effet spin-orbite qui peut intervenir de deux façons :

- soit parce que les impuretés qui sont dans le supraconducteur présentent un couplage spin-orbite qui force les paires de Cooper à ne plus être dans un état singulet : ainsi, χ_s n'est plus nulle, et H_p doit augmenter. Un tel effet intervient dans la limite sale, lorsque $\ell \ll \xi_0$, et est à exclure pour UBe_{13} : l'amélioration de la pureté des échantillons devrait réduire encore H_{c2} , ce qui n'est pas du tout observé ;
- l'autre possibilité est bien sûr qu'il y ait un fort couplage spin-orbite pour les électrons du système pur, auquel cas l'appariement des électrons aura peu d'influence sur la susceptibilité du système, quelque soit la symétrie (s,p,d...) de l'état orbital (cf. [22]).

C'est cette deuxième hypothèse qui est généralement retenue pour UBe_{13} . Mais de toute façon, cette limite de Pauli, même partiellement levée par l'effet spin orbite ne permet pas d'expliquer les courbures qui interviennent vers 2 T et 6 T.

e) Phases de Chevrel

Les autres composés connus pour présenter des courbures inhabituelles dans leur diagramme de phase sont les phases de

Chevrel, avec les ErMo_6S_8 et $\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (cf. [23]). Les effets qui interviennent sont que, en bas champ, la forte polarisation des ions magnétiques d'Er ou d'Eu crée un champ interne intense, qui réduit fortement H_{c2} par rapport aux limites orbitales ou de Pauli (avec couplage spin-orbite !). Si néanmoins le champ critique reste assez grand pour qu'on puisse atteindre des valeurs de H_{c2} de l'ordre du champ interne et que le couplage entre les ions magnétiques et les électrons de conduction est antiferromagnétique (ils voient alors un champ interne de signe contraire au champ appliqué), le champ appliqué peut compenser le champ interne, d'où une remontée en fort champ de H_{c2} : c'est l'effet Jaccarino-Peter [24], qui peut même aller jusqu'à une supraconductivité réentrant (cf. [25]).

La situation semble assez différente pour UBe_{13} , l'aimantation étant parfaitement linéaire en champ et indépendante de la température (au-dessus de T_c) : avec une tendance à l'antiferromagnétisme plutôt qu'au ferromagnétisme, il ne devrait pas y avoir d'effets de "champ interne" dans UBe_{13} .

f) Lien avec $A(H)$

Comme nous l'avons dit à la fin du chapitre II, il est en fait possible de rendre compte de l'allure de H_{c2} en se tournant vers les propriétés de la phase normale.

L'idée est de considérer que l'interaction V entre quasiparticules qui donne lieu à un terme en T^2 dans la résistivité est elle-même responsable de la supraconductivité. La décroissance de $A(H)$ sous champ est interprétée comme un affaiblissement des interactions sous champ, et donc, indépendamment des effets orbitaux, il doit y avoir (contrairement au cas où les interactions ont lieu par échange de phonons) une variation de la "température critique B.C.S." sous champ.

En supposant : $A(H) \propto V^2$ (cf. la règle d'or de Fermi),

et : $T_c(H) \propto \exp[-1/(p_d V)]$

on doit avoir une température critique B.C.S. sous champ en :

$$\frac{T_c(H)}{T_c(0)} = \exp \left[-\alpha \left(\frac{1}{\sqrt{A(H)}} - \frac{1}{\sqrt{A(0)}} \right) \right] \quad (2)$$

Pour calculer H_{c2} , nous avons simplement repris la formule orbitale (1), mais en tenant compte de la variation sous champ de T_c donnée par (2) : il faut pour cela réexprimer toutes les quantités, en faisant apparaître explicitement la dépendance en T_c . Nous poserons $t = \frac{T}{T_c}$ où T_c désignera désormais la température critique en champ nul, et $T_c(H)$ la température critique sous champ. Le champ critique thermodynamique donné par B.C.S. vaut :

$H_c(t) = H_c(0) f(t) \propto T_c f(t)$, où f est une fonction "universelle" de t .

Et nous avons pris : $\kappa_1(t) = \kappa_0 \left(1.25 - \frac{t}{4} \right)$ (limite propre)

Dans un champ H , à une "température réduite" t , le champ critique thermodynamique vaut donc :

$$H_c(t,H) = \left(\frac{T_c(H)}{T_c} \right) \times H_c \left(t \times \frac{T_c}{T_c(H)} \right)$$

et κ_1 vaut : $\kappa_1(t,H) = \kappa_0 \times \left(1.25 - \frac{t}{4} \times \frac{T_c}{T_c(H)} \right)$

Pour trouver H_{c2} à la température réduite t , il suffit donc de résoudre de façon "autoconsistante" l'équation (1) (en prenant les résultats du chapitre II pour $A(H)$) :

$$H_{c2}(t) = \sqrt{2} \kappa_1(t, H_{c2}) H_c(t, H_{c2}) \quad (3)$$

où $T_c(H_{c2})$ est déterminée par (2).

Les seuls paramètres arbitraires du modèle sont donc κ_0 et α . On peut réexprimer α en fonction de $H_{c2}(0)$ (pour $t = 0$) :

$$(3) \text{ donne } H_{c2}(0) = [\sqrt{2} \times 1.25 \kappa_0 \times H_c(0)] \frac{T_c(H_{c2}(0))}{T_c} \\ = H^*_{c2}(0) \frac{T_c(H_{c2}(0))}{T_c}$$

$$\text{soit : } \alpha = \left(\frac{1}{\sqrt{A(H_{c2}(0))}} - \frac{1}{\sqrt{A(0)}} \right)^{-1} \ln \left(\frac{H^*_{c2}(0)}{H_{c2}(0)} \right)$$

En prenant la valeur de $H_{c2}(0)$ extrapolée sur la figure 35a, il ne reste plus que κ_0 comme paramètre "arbitraire".

La meilleure courbe "théorique" a été obtenue pour : $H_{c2}(0) = 13,5 \text{ T}$ et $\kappa_0 = 800$ et est présentée figure 36a (avec la courbe $\frac{T_c(H)}{T_c}$ correspondante figure 36b).

On reproduit parfaitement le comportement de H_{c2} en dessous de 6 T, et l'allure de la courbe en plus fort champ : mais, la courbure n'est alors pas très bonne, le modèle ne reproduisant pas le comportement très linéaire au-dessus de 7 Teslas.

g) Sensibilité aux différents paramètres

- κ_1 : sa dépendance en température est sans effets : qu'on fasse varier $\kappa_1(0)$ de κ_0 à $1,5 \kappa_0$ n'a aucune incidence significative sur la courbe. On peut donc se satisfaire de l'approximation linéaire utilisée.

- κ_0 : il a lui un effet très important : pour des valeurs un peu plus petites que 800, on ne reproduit plus le comportement bas champ ni la remontée au-dessus de 6 T : voir figure 36c, avec la courbe présentée pour $\kappa_0 = 300$. Pour des valeurs plus grandes, on passe en-dessous des points bas champs (figure 36c, avec $\kappa_0 = 1100$).

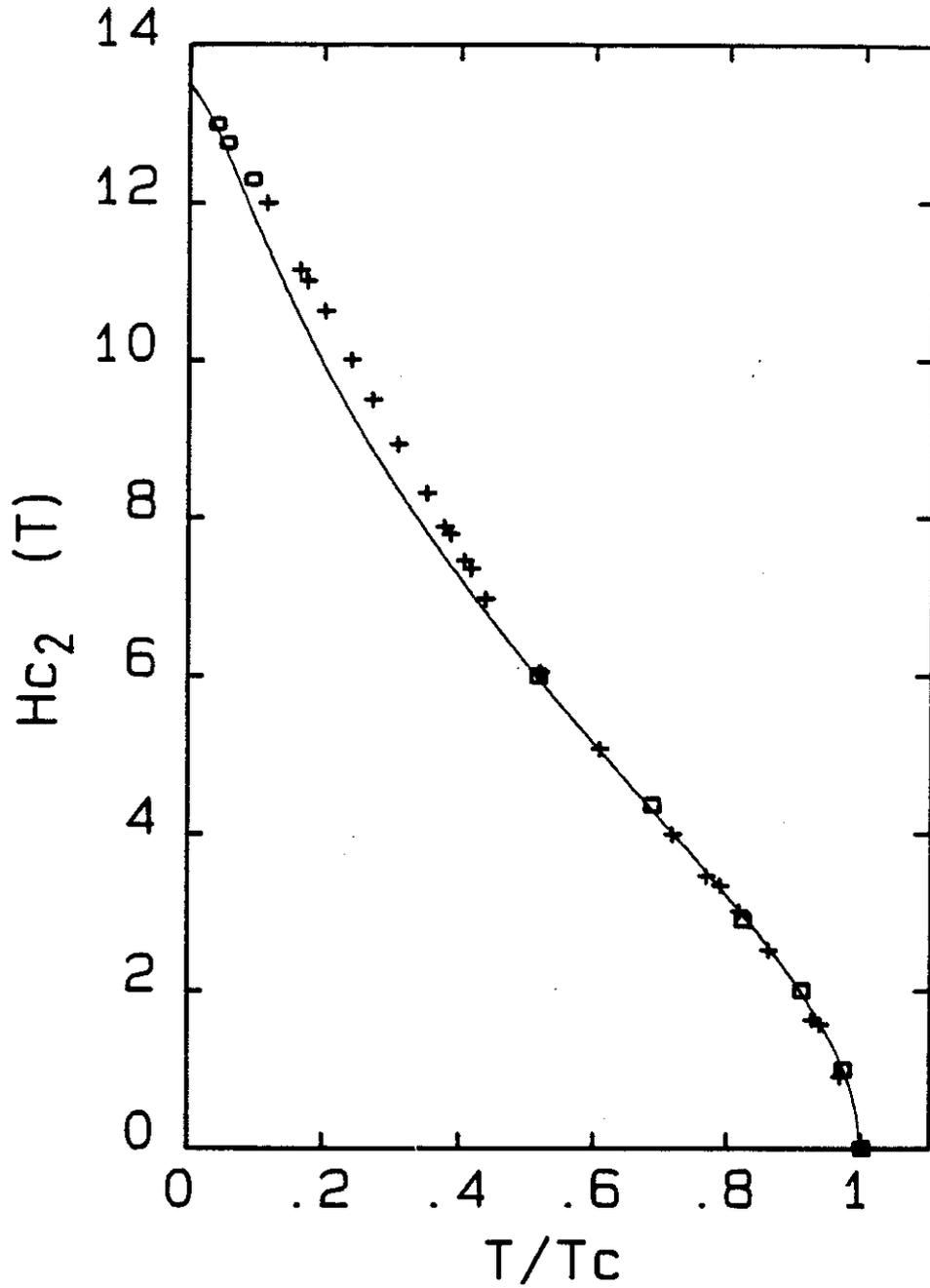


Fig. 36 - (a) Points expérimentaux et "meilleure courbe" obtenue avec notre modèle, pour $\kappa_0 = 800$ et $H_{c2}(0) = 13,5$ T : on reproduit à la fois la courbure en bas champ et la rupture de pente au-dessus de 6 T, toutefois sans avoir le comportement très linéaire de H_{c2} en-dessous de 500 mK.

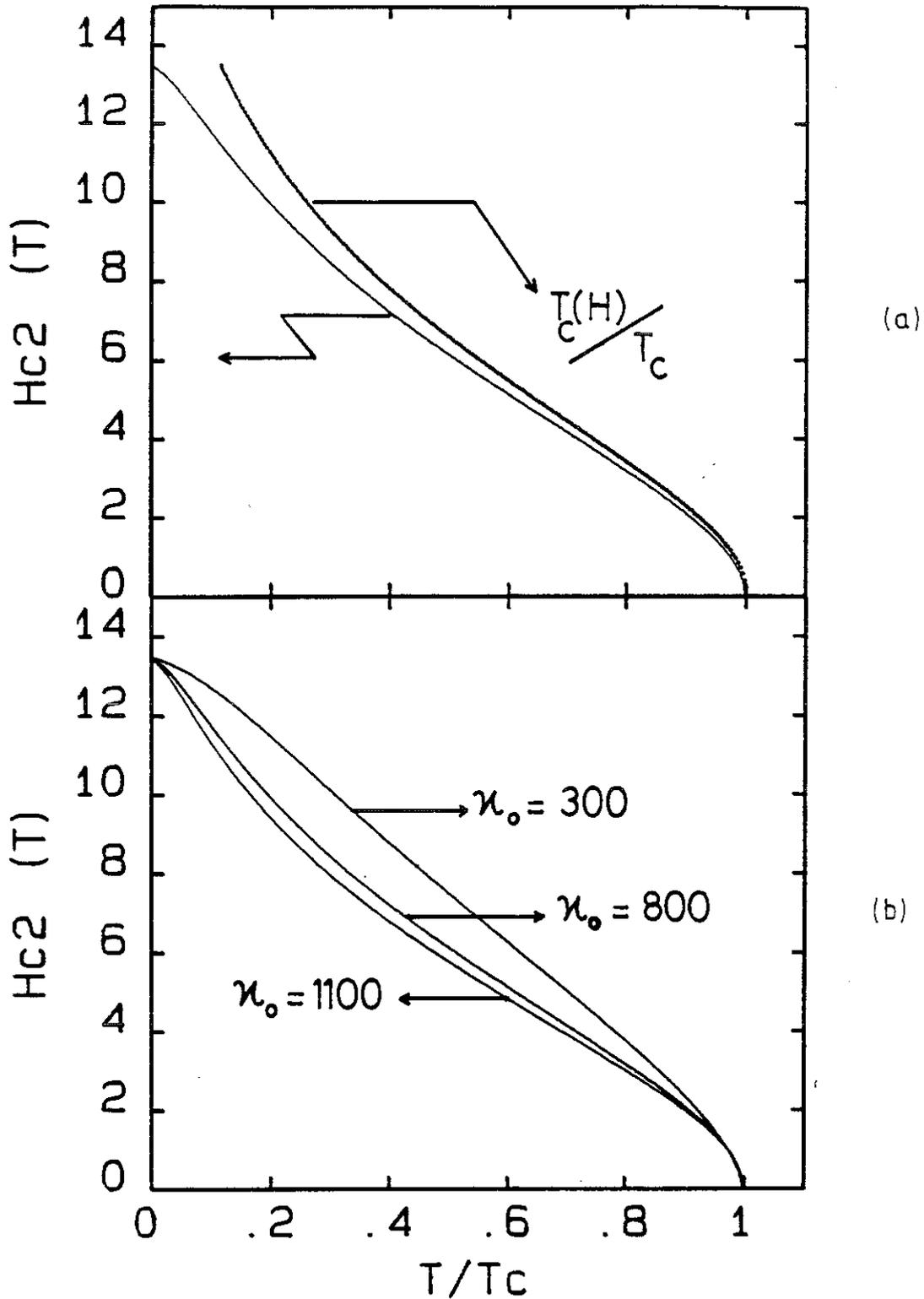


Fig. 36 - (b) En trait plein : H_{c2} pour $\kappa_0 = 800$ donné par notre modèle. En pointillés : variation de la "température critique B.C.S.", pour la même valeur de κ_0 .

(c) H_{c2} donné par le modèle pour $\kappa_0 = 300, 800$ et 1100 , montrant notamment la nécessité d'une grande valeur de κ_0 pour reproduire la rupture de pente au-dessus de 6 teslas.

Enfin, le fait de prendre $[A(H)]$ plutôt que $[A(H)]^{1/2}$ pour l'interaction V détériore un peu la qualité de l'accord avec l'expérience, et conduit à des valeurs de κ_0 encore plus grandes : de l'ordre de 1500 environ. C'est satisfaisant pour l'hypothèse faite sur l'origine du terme en T^2 !

h) Discussion de κ_0

Une autre conséquence de ce modèle est donc de fournir une valeur plus précise pour la pente de H_{c2} à T_c : avec $\kappa_0 = 800$ au lieu de 170, on a : $\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T_c} = 176.5 \text{ T/K}$.

C'est beaucoup, mais les mesures de $H_{c2}(T)$ de U. Rauchschwalbe et al. [26] effectuées près de T_c en continu donnent une limite inférieure de 100 T/K, une limite supérieure infinie, et une valeur "la plus probable" de 200 T/K : la valeur proposée est donc en accord avec les "intuitions expérimentales". On obtient ainsi une valeur de ξ_0 de 19 Å. Cela donne pour la longueur de pénétration de London une valeur de 15200 Å, en dehors de la fourchette : 4000 - 8000 Å, donnée par F. Gross et al. [20] (déduite d'un ajustement de courbes théoriques à une mesure de $\lambda(T) - \lambda(0)$). C'est un point à éclaircir ! Notons cependant qu'avec une grande masse effective, et une faible densité d'électrons (cf. les calculs de bande), il apparaît bien possible d'avoir une longueur de pénétration de London 100 fois plus grande que dans les métaux classiques : $\lambda_L = \left(\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2}$.

i) Conclusion

Nous avons donc pu avec ce modèle très simple reproduire à la fois le comportement de H_{c2} près de T_c et le changement de pente en fort champ : le petit désaccord au-dessus de 7 teslas est peut être du à la "rusticité" du modèle, ou peut aussi avoir une origine plus profonde, avec la possibilité de la coexistence d'une

phase normale antiferromagnétique et de la phase supraconductrice, voir le prochain paragraphe.

Cependant, l'accord global du modèle et des points expérimentaux permet d'avancer avec une certaine confiance que :

- l'origine du terme en T^2 de la résistivité doit bien être celle proposée au chapitre II : un temps de transport égal au temps de vie des quasiparticules, dans un modèle de liquide de fermi classique,

- le diagramme de phase d' UBe_{13} est dominé par la variation sous champ des interactions entre quasiparticules, prouvant leur origine "magnétique" : UBe_{13} est bien un supraconducteur "exotique".

Enfin, avec la valeur de κ_0 trouvée, nous verrons au paragraphe VII que l'observation de fluctuations critiques près de T_c n'apparaît plus impossible.

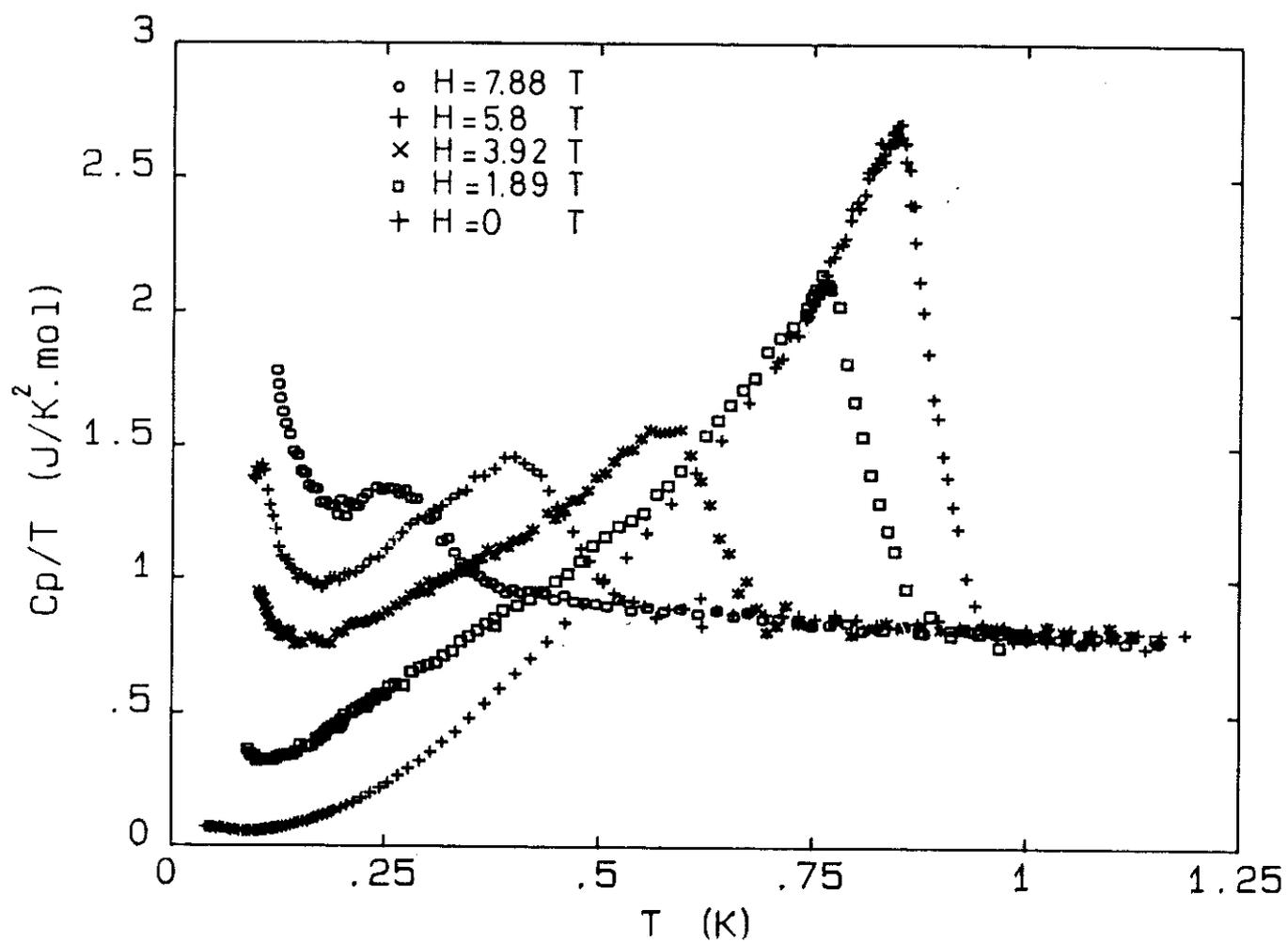


Fig. 37 - Chaleur spécifique d' UBe_{13} sous champ magnétique, montrant l'invariance de la chaleur spécifique de la phase normale sous champ, et une deuxième transition vers 100 mK.

VI - CHALEUR SPECIFIQUE SOUS CHAMP

a) Mesures

Nous avons utilisé le même montage que pour les mesures en champ nul. La difficulté nouvelle est venue de la grande magnétorésistance de la Silicium-Phosphore utilisée comme thermomètre. Il a fallu la réétalonner sous champ, ce que nous avons fait en utilisant un thermomètre de référence placé dans une zone de champ compensé. Les résultats se sont révélés extrêmement sensibles au degré effectif de la compensation du champ, quelques centaines de gauss sur le thermomètre de référence (une résistance de carbone matsushita) suffisant à faire apparaître des structures indésirables dans la chaleur spécifique...

Les courbes obtenues jusque dans 8 T sont présentées figure 37. Comme annoncé, la chaleur spécifique dans la phase normale est indépendante du champ : les courbes de 0 à 8 T se superposent parfaitement au-dessus des transitions supraconductrices, ce qui permettra de faire un bilan entropique à partir de la chaleur spécifique en champ nul. Et on peut noter l'augmentation de C/T lorsque la température diminue.

Les transitions supraconductrices sous champ restent assez bien définies, et les températures critiques déduites des mesures de résistivité électrique correspondent au démarrage de la montée de C/T , bien avant donc que tout l'échantillon soit devenu supraconducteur.

b) Loi en température de la phase supraconductrice

Avant de s'intéresser à la remontée de C/T à basse température (en dessous de 100 mK) on peut noter que la dépendance en température de la chaleur spécifique dans 2, 4 et

6 T en phase supraconductrice est très proche d'une loi : $C_p = \alpha T + \beta T^2$, sans aucun rapport avec la courbe en champ nul ($C_p = \gamma T^3$). L'idée simple qu'inspire cette décomposition est que αT est du aux vortex (on retrouve peu à peu sous champ la chaleur spécifique de la phase normale), et que le terme βT^2 serait lui attribuable à la phase supraconductrice. Cependant, le terme linéaire en température n'a pas de dépendance simple en champ, ce qui laisse supposer que la contribution des vortex varie de façon non triviale : c'est peut-être dû au fait que pour un supraconducteur anisotrope, les excitations dans les vortex ne sont plus les mêmes que dans les supraconducteurs "conventionnels" : par exemple les excitations de vecteur d'onde correspondant à un noeud du gap n'ont plus aucune raison d'être confinées dans les vortex. Ce peut être aussi lié à la variation de T_c sous champ. Il est donc difficile d'extraire simplement la contribution des vortex à la chaleur spécifique et on ne peut affirmer que le terme en T^2 reflète effectivement la dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase supraconductrice : il aurait été tentant de rapprocher une loi en T^2 pour la chaleur spécifique sous champ, de la dépendance en $1/T^3$ du temps de relaxation des noyaux observée par RMN pour cette même phase supraconductrice, dans un champ d'environ 1,5 T (cf. [27]) : ces deux résultats semblent indiquer que le gap s'annule en une ligne sur la surface de Fermi, et pourraient suggérer que l'on passe d'une supraconductivité axiale en champ nul à une supraconductivité polaire sous champ. Malheureusement, les lois de puissance suivies par la chaleur spécifique d' UBe_{13} sous champ semblent encore moins significatives qu'en champ nul, et quant aux mesures de RMN il est curieux de constater que la loi en T^3 est trouvée pour tous les fermions lourds, et même pour les supraconducteurs à haut T_c . Elle est peut-être liée à autre chose qu'à la structure du gap !

c) Remontée à basse température

Reste la remontée de chaleur spécifique à basse température. La courbe dans 6 T nous a permis de voir nettement que la chaleur spécifique passe par un maximum à 107 mK, ainsi que C_p/T (à

104 mK). Dans 8 T, C_p doit passer par un maximum vers 120 mK, mais une anomalie caractéristique d'un problème de thermométrie (sûrement dû à l'augmentation du bruit en fort champ qui fausse le réétalonnage du thermomètre) ne nous a pas permis de tracer les points obtenus jusqu'à 90 mK. Il apparaît cependant assez clairement qu'il y a une deuxième transition à basse température, et qu'elle est bien nécessaire au bilan entropique : nous avons reporté dans le tableau ci-dessous l'entropie contenue sous les courbes expérimentales jusqu'à 1,1 K :

$$S(1.1) - S(T_{\min}) = \int_{T_{\min}}^{1.1} \frac{C}{T} dT$$

elle est toujours inférieure à l'entropie déduite de la courbe en champ nul. Nous avons aussi reporté l'entropie que donnerait une extrapolation des courbes (quand elle est réalisable !) ignorant le deuxième pic : il apparaît donc que ce deuxième pic est bien lié à une propriété électronique intrinsèque, et non à des impuretés magnétiques ou à du paramagnétisme nucléaire.

| H (T) | T_{\min} (mK) | $S_{\text{exp}} = \int_{T_{\min}}^{1.1} \frac{C}{T} dT$ (J/K.mol) | $S_{\text{extr}} = \int_0^{1.1} \frac{C_{\text{extr}}}{T} dT$ (J/K.mol) | $(C/T)(0)_{\text{extr}}$ (J/K ² .mol) |
|----------|--------------------|--|--|---|
| 0 | 0 | 1.06 | | |
| 2 | 89 | 1.04 | 1.05 | .06 |
| 4 | 101 | .989 | 1.03 | .40 |
| 6 | 94.5 | .980 | .940 | .52 |
| 8 | 125 | .940 | | |

Tableau donnant, pour les différentes valeurs de champ :

- la température minimale T_{\min} des points de mesure
- l'entropie contenue sous les points expérimentaux, de T_{\min} à 1,1 K
- l'entropie contenue sous les courbes extrapolées à $T = 0$ à partir des points au-dessus de la deuxième transition, suivant la loi : $C_p/T = \alpha + \beta T$. (impossible à vérifier sur la courbe à 8 T)
- la valeur du coefficient α de la loi précédente

A ce propos, signalons que pour les courbes à 6 et 8 T, une modification très nette est apparue dans la relaxation de la température du thermomètre après le pulse de chaleur, en dessous du maximum de C_p : au lieu d'avoir une relaxation exponentielle, il y a alors deux régimes : juste après le pulse de chaleur, pendant une dizaine de secondes, la température chute rapidement, puis elle descend beaucoup plus lentement, avec des constantes de temps de l'ordre de la minute (cf. figure 38). C'est typique de l'intervention d'une contribution nucléaire, le premier régime correspondant à une relaxation de la chaleur à travers la fuite thermique et vers les noyaux, le second correspondant à la relaxation du système { électrons + noyaux } dans la fuite thermique.

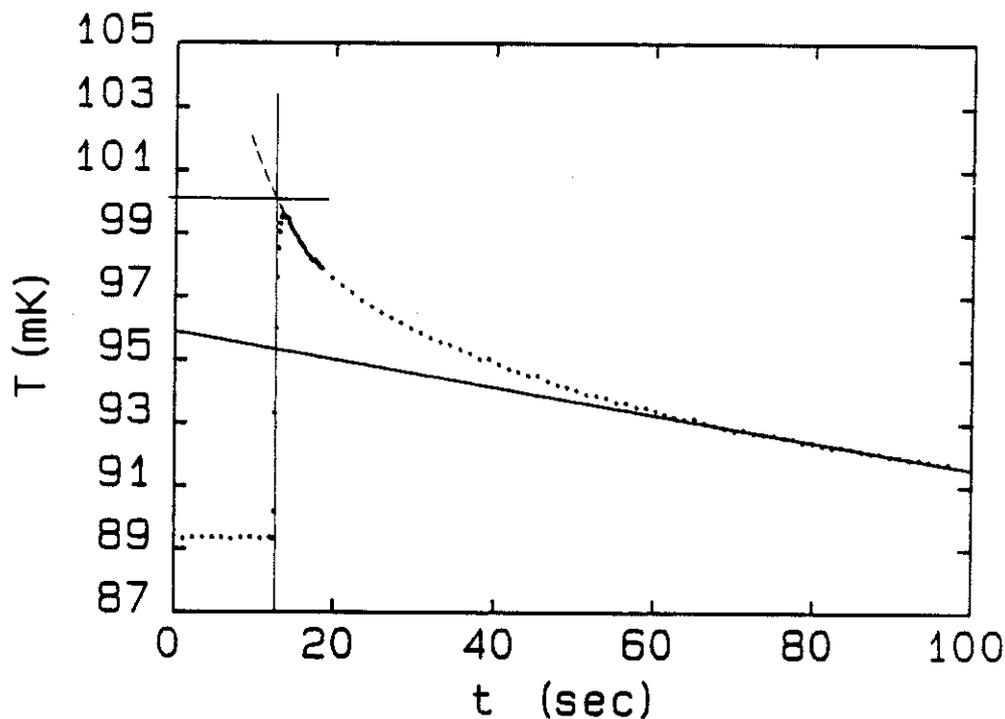


Fig. 38 - Exemple de point de chaleur spécifique (dans $H = 6$ T) montrant une relaxation non exponentielle de la température, avec un premier régime où la température chute rapidement, puis un deuxième régime ayant une grande constante de temps. En traits pleins : loi exponentielle aux temps longs, et détermination du saut de la température électronique suite au pulse de chaleur, par extrapolation "manuelle" de la décroissance de T dans le régime rapide.

Et en effet, la contribution du paramagnétisme nucléaire des noyaux de Béryllium à la chaleur spécifique a le même ordre de grandeur que celle des électrons, à 100 mK, dans 6 T :

$$C_p^n = N \left[\frac{1}{3} \frac{(\mu_e H)^2}{k_B T^2} J(J+1) \right] \quad (N = \text{nombre de noyaux}).$$

avec $J = 3/2$ et $\mu_e = 1,177 \mu_n$ (où $\mu_n = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$), on trouve :

$$C_p^n = 2,5 \cdot 10^{-2} \left(\frac{H}{T} \right)^2 \text{ mJ/K.mol. (H en tesla et T en kelvin).}$$

D'où pour $H = 6 \text{ T}$ et $T = 0,1 \text{ K}$: $C_p^n = 90 \text{ mJ/K.mol.}$ Par contre, l'extrapolation des résultats de D.E. Mac Laughlin et al. [28] de mesure du temps de relaxation électrons-noyaux τ_{en} par RMN dans UBe_{13} montre qu'à cette température et pour ce champ, le temps τ_{en} devrait être de l'ordre de 500 secondes, beaucoup plus long que la dizaine de secondes sur laquelle apparaît la déformation de l'exponentielle. Cette deuxième transition s'accompagnerait donc d'une diminution du temps de relaxation noyaux-électrons par rapport à sa valeur dans la phase supraconductrice "haute température", mesurée par Mac Laughlin et al. Comme nous voulions la contribution à C_p des électrons seuls (C_p^e) nous avons extrapolé les courbes de relaxation de T dans le régime initial, considérant que le pulse de chaleur (d'une durée de l'ordre de 0,1 seconde) est intégralement transféré aux électrons, qui après seulement transmettent de la chaleur aux noyaux. Enfin, en considérant que la résistivité thermique R de la fuite ne varie pas sous champ, nous avons pu vérifier que le temps de relaxation dans le régime de décroissance lente de la température était bien compatible avec la relation : $\tau_{\text{long}} = R(C_p^e + C_p^n)$. Précisons bien que les courbes de la figure 37 sont censées représenter seulement C_p^e .

d) Origine du deuxième pic

Le problème est maintenant de savoir quelle est la nature de cette deuxième transition : il peut s'agir de l'apparition d'une deuxième phase supraconductrice, qui serait plus stable sous champ magnétique. Mais le fait que le pic augmente beaucoup sous champ alors que la température de la transition varie peu suggère qu'il puisse être lié à une transition magnétique de la phase normale, visible grâce aux vortex induits sous champ. C'est appuyé aussi par la modification de τ_{en} qui accompagne la transition : à ces champs et ces températures ce sont essentiellement les excitations présentes dans les vortex qui dominent le temps de relaxation noyaux-électrons (cf. [28]), et le changement de τ_{en} est donc a priori relié à une modification de ces excitations, qui sont grossièrement celles de la phase normale. D'où l'idée que, s'il ne devenait supraconducteur, UBe_{13} serait ordonné magnétiquement à basse température (en dessous de 150 mK ?) en champ nul. C'est à rapprocher des mesures de pouvoir thermoélectrique effectuées par D. Jaccard et al. [29] qui montrent que, sous pression, le pouvoir thermoélectrique devient très sensible au champ magnétique ; signe qu' UBe_{13} pourrait être magnétique à "haute température" sous pression (cf. figure 39).

Une mesure de diffraction de neutrons sous champ à basse température pourra peut-être bientôt apporter une réponse claire à ce problème. En attendant, on peut encore rapprocher cette éventuelle transition magnétique de la forte remontée de C/T de la phase normale en dessous de 500 mK : il y a peut-être là un renforcement des corrélations magnétiques avant la transition.

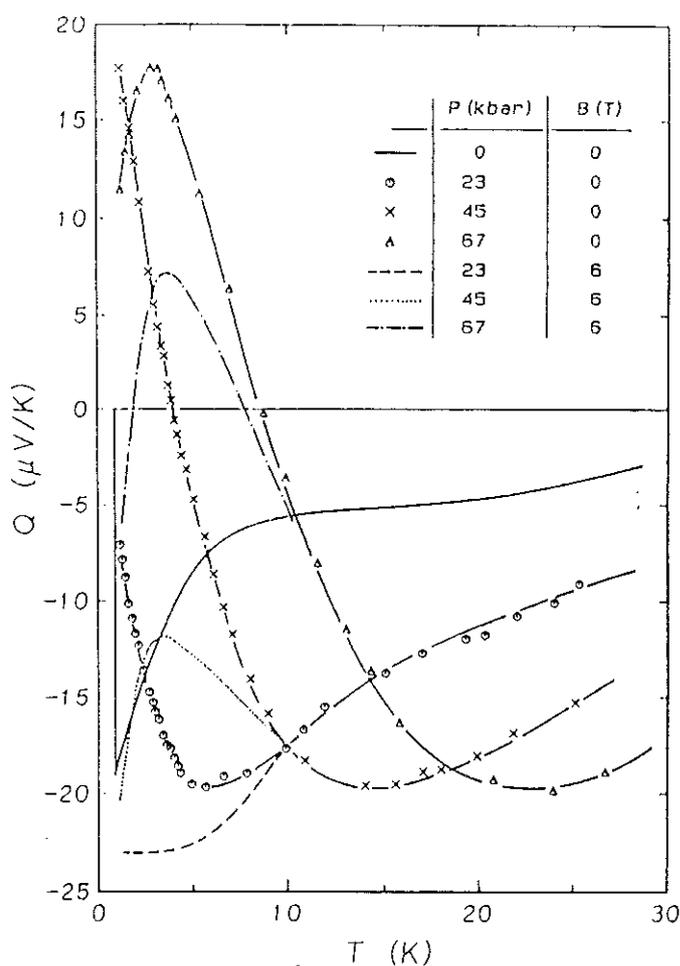


Fig. 39 - Pouvoir thermoélectrique sous pression d' UBe_{13} montrant une forte variation sous champ, signe de la présence d'un ordre magnétique à haute température sous pression (extrait de S.Y. Mao et al. [29]).

Comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, il y a peut être aussi une influence de cette transition sur le second champ critique : sur la courbe à 8 T (figure 37), il apparaît nettement que les deux transitions deviennent très proches (ce pourrait d'ailleurs être vrai aussi dans le cas où la deuxième transition est due à un changement de phase supraconductrice !).

Notons enfin que les mesures de magnétorésistance à basse température au-dessus de H_{c2} n'ont montré aucune anomalie, suggérant que le champ critique de cette éventuelle transition magnétique resterait toujours inférieur à H_{c2} . On peut ainsi proposer un diagramme de phase très hypothétique, que nous avons reporté figure 40.

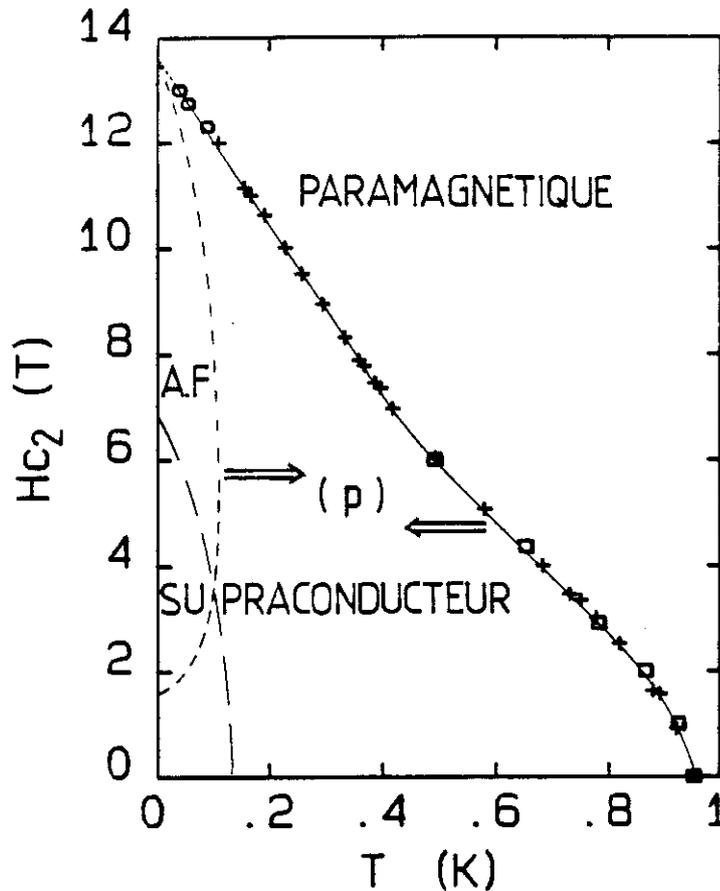


Fig. 40 - Diagramme de phase hypothétique d'UBe₁₃

- limite du domaine (H,T) pour l'antiferromagnétisme de la phase normale en présence de la phase supraconductrice
- — — limite du domaine (H,T) pour l'antiferromagnétisme de la phase normale s'il n'y avait pas de transition supraconductrice
- $H_{c2}(T)$, donné par les points expérimentaux !
- ⇒ sens de variation sous pression de la limite des différentes phases

VII - FLUCTUATIONS...

Pour finir, revenons sur la mesure de chaleur spécifique en champ nul, mais près de T_c cette fois. La courbe semble indiquer une rupture de pente assez nette vers 750 mK, avec une augmentation de chaleur spécifique près de T_c . Cette allure inhabituelle est peut-être due au "couplage fort", mais la faible longueur de cohérence trouvée par la mesure du champ critique H_{c2} suggère une autre explication : que les fluctuations critiques près de T_c ne soient plus négligeables, dans une gamme de températures accessible expérimentalement. Le critère de Ginzburg fixant la taille du domaine critique dans lequel les théories de champ moyen sont insuffisantes peut s'exprimer sous la forme :

$$\left(\frac{H_c^2(T)}{2\mu_0} \right) \xi^3(T) \sim k_B T \sim k_B T_c ;$$

quand l'énergie de condensation dans un volume $\xi^3(T)$, ($\xi(T)$ étant l'échelle de longueur sur laquelle peut varier le paramètre d'ordre) devient comparable à l'énergie d'agitation thermique, il est clair que les fluctuations autour de la valeur moyenne du paramètre d'ordre (fixée par la minimisation de l'énergie libre) vont prendre une importance considérable.

Avec

$$H_c(T) = \left. \frac{dH_c}{dT} \right|_{T_c} (T - T_c) = (-H'_c) T_c (1 - t) ; \quad \left(t = \frac{T}{T_c} \right).$$

$$\xi^2(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}(T)} = \frac{\Phi_0}{2\pi T_c (-H'_{c2})} (1 - t)^{-1}$$

on obtient, en posant $\varepsilon = (1-t)$, taille relative du domaine critique :

$$\left[\frac{T_c}{2\mu_0 k_B} H'_c{}^2 \right] \left[\frac{\Phi_0}{2\pi T_c (-H'_{c2})} \right]^{3/2} = \varepsilon^{-1/2} .$$

$$H'_c = 0,156 \text{ T/K} ; H'_{c2} = 176 \text{ T/K (avec notre modèle)}$$

Soit :

$$\varepsilon = \left[(2\mu_0 k_B)^2 T_c \left(\frac{2e}{\hbar} \right)^3 \frac{(-H'_{c2})^3}{H'_c{}^4} \right] = 0,3 .$$

Il apparaît donc bien que ces fluctuations critiques doivent être tout à fait observables, et devraient même persister sous champ : ε varie comme $T_c(H)/T_c$. Cela pourrait expliquer qu'on voit toujours une rupture de pente sur les courbes à 2 et 4 teslas.

Notons enfin que la complexité du régime de la phase normale nous empêche de tester si les fluctuations critiques ne se manifesteraient pas par une diminution de la résistivité à l'approche de la transition supraconductrice : on ne sait pas calculer ce que devrait être la résistivité en l'absence de transition et la forte magnétorésistance (négative) interdit de pouvoir étudier expérimentalement ce que serait la résistivité en champ nul et sans transition, donc d'extraire l'éventuelle contribution des fluctuations à la chute de la résistivité. A moins qu'une mesure précise de la magnétorésistance à température fixe, près de T_c , ne montre en bas champ des écarts à une loi : $\rho(H) = A(H)\phi(T) + \rho_0(T)$ (qui serait testée, en bas champ, à des valeurs à plus haute température), interprétables en termes de ces fluctuations...

CONCLUSION

Nous avons promis dans l'introduction d'examiner trois questions : l'heure du bilan est arrivée !

- Pour le couplage entre les électrons f et les électrons de conduction. Notons tout d'abord que les mesures de magnétorésistance au-dessus de 2,5 K s'interprètent bien dans le cadre d'un magnétisme localisé puisque nous avons pu vérifier qu'entre 4,2 K et 35 K, les courbes $\rho(H)$ satisfont à une loi d'échelle :

$$\frac{\rho(B,T)}{\rho(0,T)} = \phi \left(\frac{B}{B^*(T)} \right)$$

Il y a une séparation simple entre les effets du champ et de la température. Par contre, la fonction $\phi(B/B^*)$ suit mal les prédictions théoriques pour la diffusion par des impuretés ayant un spin 1/2.

L'ensemble des mesures de transport entre 2 et 10 K semble cependant bien confirmer un couplage de style "effet Kondo" entre les électrons f et les électrons de conduction. La remontée de la résistivité en dessous de 15 K (effet caractéristique du régime à une impureté) marque ce renforcement des interactions mais le point nouveau viendrait des mesures de conductivité thermique et de résistivité résiduelle (dans la phase basse température) : nous avons vu que, même une fois la contribution des phonons retirée, le nombre de Lorentz $L = \kappa/\sigma T$ est très grand devant le nombre de Lorentz des électrons libres L_0 ($L \sim 3L_0$), ce qui peut s'expliquer par une forte structure en énergie du taux de relaxation $1/\tau(\epsilon)$, surtout si celui-ci est très important pour ϵ proche du niveau de Fermi ϵ_f . C'est consistant avec les mesures de résistivité résiduelle qui s'interprètent bien en disant que les impuretés se comportent comme des "trous Kondo" (cf. la variation de ρ_0 sous champ, et le comportement basse température de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique en phase supraconductrice) : ceci nécessite

que les ions d'Uranium soient, au-dessus de la "température de cohérence", proches de la limite unitaire (donc avec $1/\tau(\epsilon)$ maximum en ϵ_f).

Il y a de bonnes raisons de penser qu' UBe_{13} est un exemple valable de réseau Kondo. Mais il reste un point à élucider : l'aimantation, qui devrait être le test le plus probant du caractère localisé du magnétisme d' UBe_{13} , et qui est en parfaite contradiction avec les autres résultats !... (Peut être à rapprocher du désaccord entre les mesures de magnétorésistance et les prédictions théoriques).

- Pour le régime de liquide de Fermi : La phase basse température de l'état normal d' UBe_{13} est très singulière : la magnétorésistance est toujours négative, quelque soit le domaine de champ et de température considéré et le mécanisme responsable de la variation sous champ et de la dépendance en température de ρ semble différent de ceux invoqués pour les autres fermions lourds : il n'y a aucune corrélation entre la variation sous champ de $A(H)$, et celle de T_K ou de la limite de validité de la loi en T^2 . Par contre, nos mesures s'accommodent très bien d'une théorie "classique" de liquides de Fermi : la dépendance en T^2 de la résistivité serait liée au temps de vie fini des quasiparticules dû à leurs interactions, particulièrement efficaces à cause des grandes densités d'états en présence et du fait qu' UBe_{13} serait un métal compensé.

La reproduction du champ critique H_{c2} à partir de cette hypothèse en constitue un test satisfaisant.

- En ce qui concerne la phase supraconductrice, les progrès réalisés sur la pureté de l'échantillon et la gamme de température accessible à l'expérience nous ont permis de mieux analyser l'effet des impuretés sur la chaleur spécifique et la conductivité thermique à basse température. Nous avons vu qu'il y avait même un accord quantitatif avec les prévisions théoriques, qui appuie fortement l'hypothèse d'une supraconductivité anisotrope. Par contre, s'il fallait conclure de façon plus précise sur la nature de

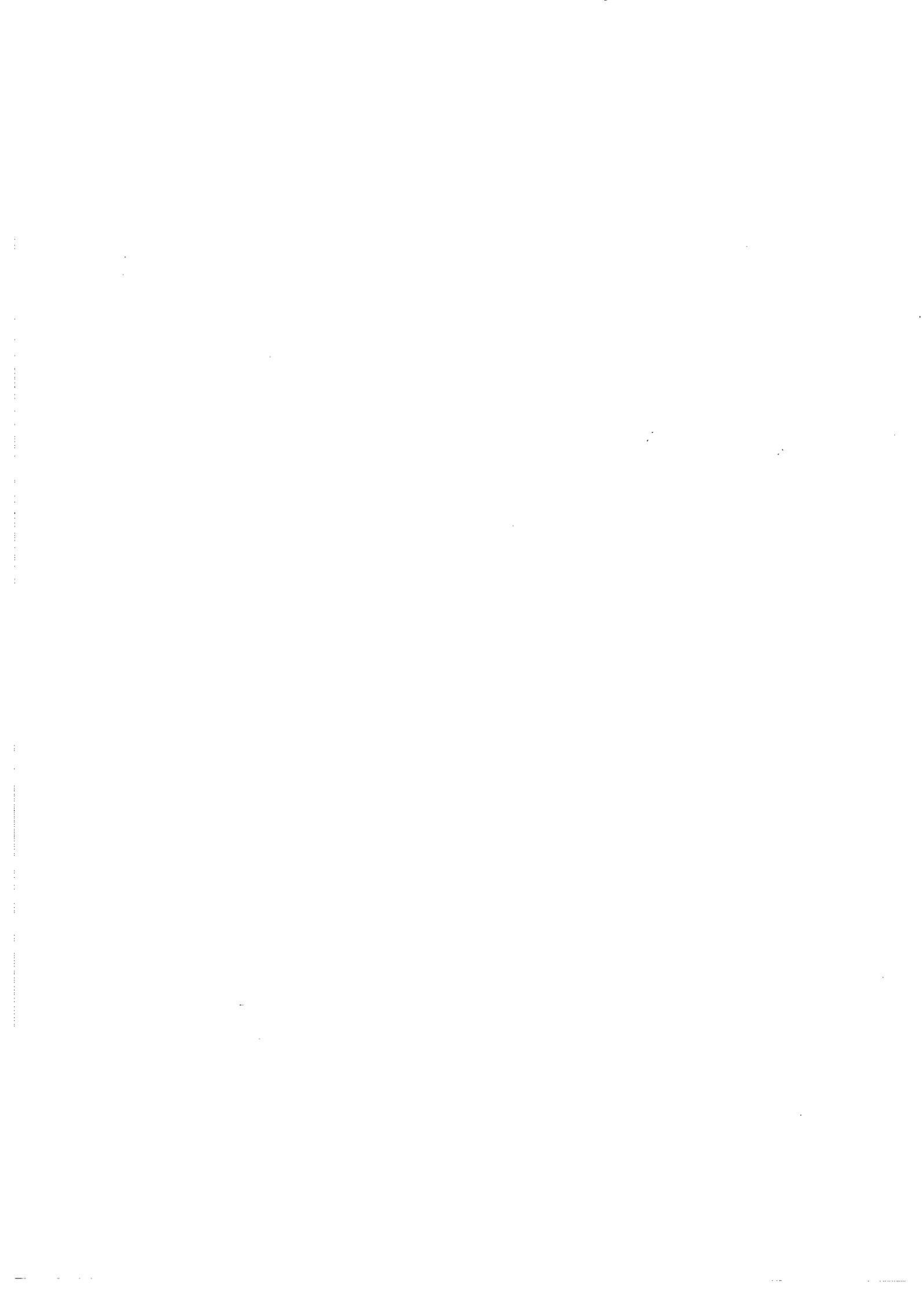
l'anisotropie, nous n'avancerions qu'avec beaucoup de prudence l'idée d'une supraconductivité axiale, car aucune des lois de puissance observées dans la dépendance en température de la chaleur spécifique (T^3), de la conductivité thermique (T^3), de la longueur de pénétration de London (T^2) ou du temps de relaxation nucléaire (T^{-3}) ne semble vraiment significative. Il y a d'ailleurs contradiction entre les mesures de RMN qui indiqueraient une supraconductivité polaire, et les autres qui sont caractéristiques d'une supraconductivité axiale.

Par contre, la reproduction de H_{c2} à partir des mesures de magnétorésistance, en supposant que les interactions entre électrons dépendent du champ, montre clairement le caractère "exotique" de cette supraconductivité : elle est bien liée au magnétisme, et non au couplage électrons-phonons.

De plus, on a pu estimer que la longueur de cohérence ξ_0 devait être de l'ordre de 20 Å, ce qui autorise l'interprétation de l'anomalie à T_c en chaleur spécifique en termes de fluctuations critiques.

Enfin, les mesures de chaleur spécifique sous champ nous amènent à envisager que la phase normale d' UBe_{13} puisse être magnétiquement ordonnée à basse température : des mesures directes (neutrons, R.M.N....) devraient permettre de préciser cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE



CHAPITRE I

- 1 - TROC R., TRZEBIATOWSKI W. and PIPREK K., Bull Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 19 (1971), 427.
- 2 - FELTEN R., STEGLICH F., WEBER G., RIETSCHHEL H., GOMPF F., RENKER B. and BEUERS J., Europhys. Lett. 2 (4) (1986), 323.
- 3 - WUILLOUD E., BAER Y., OTT H.R., FISK Z. and SMITH J.L., Phys. Rev. B, 29 (1984), 5228.
- 4 - NORMAN M.R., PICKETT W.E., KRAKAUER H. and WANG C.S., Phys. Rev. B 36 (1987), 4058.
- 5 - ROBINSON R.A., AXE J.D., GOLDMAN A.I., FISK Z., SMITH J.L. and OTT H.R., Phys. Rev. B, 33 (1986), 6488.
- 6 - ZIMAN J.M., Principles of the theory of solids, Cambridge University Press, 1964.
- 7 - KLEMENS P.G., Thermal Conductivity (R.P. Tye, Eds., Academic Press Inc., New York), Vol. 1 (1982), 1.
- 8 - SCHLOTTMANN P., Z. Phys. B51 (1983), 223.
- 9 - BATLOGG B., BISHOP D.J., BUCHER E., GOLDING B., Jr, RAMIREZ A.P., FISK Z., SMITH J.L. and OTT H.R., J. Magn. Magn. Mat., 63 & 64 (1987), 441.
- 10 - RAUCHSCHWALBE U., STEGLICH F. and RIETSCHHEL H., Physica 148B (1987), 33.
- 11 - REMENYI G., JACCARD D., FLOUQUET J., BRIGGS A., FISK Z., SMITH J.L. and OTT H.R., J. Phys. 47 (1986), 367.
- 12 - FERT A., HAMZIC A. and LEVY P.M., J. Magn. Magn. Mat. 63 & 64 (1987), 535.
- 13 - COLEMAN P., J. Magn. Magn. Mat., 63 & 64 (1987), 245.
- 14 - ADRIAN G. and ADRIAN H., Physica 148B (1987), 26.

CHAPITRE II

- 1 - TAILLEFER L., NEWBURY R., LONZARICH G.G., FISK Z. AND SMITH J.L., J. Magn. Magn. Mat. 63 & 64 (1987), 372.
- 2 - REINDERS P.H.P., SPRINGFORD M., COLERIDGE P.T., BOULET R. and RAVOT D., J. Magn. Magn. Mat., 63 & 64 (1987), 297.
- 3 - JOSS W., Van RUITENBEEK J.M., CRABTREE G.W and THOLENCE J.L., Proc. LT18 Kyoto, Jap. Jour. Appl. Phys. 263 (1987), 507.
- 4 - NOZIERES P., J. Low Temp. Phys. 17 (1974), 31.
- 5 - PETHICK C.J. and CARNEIRO G.M., Phys. Rev. A7 (1977), 304.
- 6 - AUERBACH A. and LEVIN K., Phys. Rev. B 34 (1986), 3524.
- 7 - JONES B.A., Private communication, published by Lee P.A., Rice T.M., Serene J.W., Sham L.J. and Wilkins J.W., Comments Solid State Phys. 12 (1986), 99.
- 8 - KADOWAKI K. and WOODS S.B., Solid State Comm. 58 (1986), 507.
- 9 - Voir [11], chapitre I.
- 10 - MAYER H.M., RAUCHSCHWALBE U., BREDL C.D., STEGLICH F., RIETSCHEL H., SCHMIDT H., WÜHL H. and BEUERS J., Phys. Rev. B 33 (1986), 3168.
- 11 - JULIEN R., BEAL-MONOD M.T. and COQBLIN B., Phys. Rev. B9 (1974), 1441.
- 12 - LOEWENHAUPT M., RAINFORD B.D. and STEGLICH F., Phys. Rev. Lett. 42 (1979), 1709.
- 13 - BARBARA B., BOUCHERLE J.K., BUEVOZ J.L., ROSSIGNOL M.F. and SCHWEIZER J., Solid State Commun. 24 (1977), 481.
- 14 - LAPIERRE F., HAEN P., BRIGGS A. and SERA M., J. Magn. Magn. Mat. 63 & 64 (1987), 76.
- 15 - UEDA K., MORIYA T., J. Phys. Soc. Japan 39 (1975), 605.
- 16 - UEDA K., J. Phys. Soc. Japan 43 (1977), 1497.
- 17 - KAVEH M. and WISER N., Adv. Phys. 33 (1984), 257.
- 18 - KAVEH M. and WISER N., J. Phys. 12 (1982), 935.
- 19 - MOTT N.F., Proc. Roy. Soc. Lond. A156 (1936), 368.
- 20 - BABER W.E., Proc. Roy. Soc. 258 (1937), 383.
- 21 - POTTER C. and MORGAN G.J., J. phys. F9 (1979), 493.

- 22 - MALDAGUE P.F. and KUKKONEN C.A., Phys. Rev. B19 (1979), 6172.
 23 - PETHICK C.J. and PINES D., Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 118;
 24 - SCHMITT-RINK S., MIYAKE K. and VARMA C.M., Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 2575.

CHAPITRE III

- 1 - STEGLICH F., AARTS J., BREDL C.D., LIEKE W., MESCHÉDE D., FRANZ W. and SCHAFER J., Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 1892.
 2 - OTT H.R., RUDIGIER H., FISK Z. and SMITH J.L., Phys. Rev. Lett. 50 (1983), 1595.
 3 - STEWART G.R., FISK Z., WILLIS J.O. and SMITH J.L., Phys. Rev. Lett. 52 (1984), 679.
 4 - Voir par exemple MIYAKE K., J. Magn. Magn. Mat. 63 & 64 (1987), 411.
 5 - STEGLICH F., AHLHEIM U., FRANSE J.J.M., GREUX N., RAINER D., and RAUCHSCHWALBE U., J. Magn. Magn. Mat. 52 (1985), 54.
 6 - SULPICE A., GANDIT P., CHAUSSY J., FLOUQUET J., JACCARD D., LEJAY P. and THOLENCE J.L., J. Low Temp. Phys. 62 (1986), 39.
 7 - RAVEX A., FLOUQUET J., THOLENCE J.L., JACCARD D. and MEYER A., J. Magn. Magn. Mat. 63 & 64 (1987), 400.
 8 - FISHER R.A., LACY S.E., MARCENAT C., OLSEN J.A., PHILLIPS N.E., FISK Z., GIORGI A.L., SMITH J.L. and STEWART G.L., Proceedings of ICVF5, India, to appear in J. Magn. Magn. Mat. (1988).
 9 - HIRSCHFELD P., VOLLHARDT D. and WÖLFLE P., Solid State Commun. 59 (1986), 111.
 10 - ABRİKOSOV A.A. and GORKOV L.P., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39 (1960), 1781 [Sov. Phys. JETP 12 (1961), 1243].
 11 - AMBEGAOKAR V. and GRIFFIN A., Phys. Rev. 137A (1965), 1151.
 12 - ZITTARTZ J. and MÜLLER-HARTMANN E., Z. Phys. 232 (1970), 11.
 13 - ZITTARTZ J., BRINGER A. and MÜLLER-HARTMANN E. Solid State Commun. 10 (1972), 513.

- 14 - Voir [23] chapitre II.
- 15 - Voir [24] chapitre II.
- 16 - OTT H.R., FELDER E., BRUDER C. and RICE T.M., *Europhys. Lett.* 3 (1987), 1123.
- 17 - RAUCHSCHWALBE U., AHLHEIM U., STEGLICH F., RAINER D. and FRANSE J.J.M., *Z. Phys. B* 60 (1985), 379.
- 18 - Voir [11] chapitre I.
- 19 - MAPLE M.B., CHEN J.W., LAMBERT S.E., FISK Z. SMITH J.L., OTT H.R., BROOKS J.S. and NAUGHTON M.J., *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), 477.
- 20 - GROSS F., CHANDRASEKHAR B.S., EINZEL D., ANDRES K., HIRSCHFELD P.J., OTT H.R., BEUERS J., FISK Z. and SMITH J.L., *Z. Phys. B* 64 (1986), 175.
- 21 - OTT H.R., RUDIGER H., FISK Z. and SMITH J.L., in Moment Formation in Solids, ed. W.J.L. Buyers (Plenum, New York), p. 305.
- 22 - SCHARNBERG K. and KLEMM R.A., *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), 2445.
- 23 - FISCHER Ø., *Appl. Phys.* 16 (1978), 1.
- 24 - JACCARINO V. and PETER M., *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962), 290.
- 25 - FISCHER Ø., MEUL H.W., KARKUT M.G., REMENYI G., WELP U., PICCOCHE J.C. and MAKI K., *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 2972.
- 26 - RAUCHSCHWALBE, Thesis, Published in *Physica* 147 B+C (1987), 1.
- 27 - TIEN C., MAC LAUGHLIN D.E., LAN M.D., CLARK W.G., FISK Z., SMITH J.L. and OTT H.R., *Physica* 135B (1985), 14.
- 28 - MAC LAUGHLIN D.E., LAN M.D., TIEN C., MOORE J.M., CLARK W.G., FISK Z., SMITH J.L. and OTT H.R., *J. Magn. Magn. Mat.* 63 & 64 (1987), 455.
- 29 - MAO S.Y., JACCARD D., SIERRA J., FISK Z. and SMITH J.L., preprint.

RESUME:

L'objet de cette thèse est l'étude du composé à fermions lourds UBe_{13} , supraconducteur en dessous de 1 K.

L'étude de la phase normale d' UBe_{13} est entreprise par des mesures de transport: résistivité électrique, conductivité thermique, magnétorésistance ... Celles-ci montrent qu'en dessous de 10 K les interactions entre électrons de conduction et électrons f donnent lieu à un "effet Kondo", conduisant à un régime cohérent en dessous de 2,5 K.

UBe_{13} est donc un bon exemple de "réseau Kondo". Les mesures de magnétorésistance effectuées jusqu'à 30 mK, de 0 à 20 tesla, s'interprètent bien dans le cadre d'une théorie de liquides de Fermi "classique". Mais le caractère "réseau Kondo" a, lui, des implications sur le comportement des impuretés; ce dernier est étudié par la variation de la résistivité résiduelle sous champ et les propriétés de la phase supraconductrice (chaleur spécifique et conductivité thermique) en dessous de 100 mK.

Le second champ critique d' UBe_{13} a pu être reproduit par un modèle très simple, reliant H_{c2} à la magnétorésistance de la phase normale. Cela confirme bien le rôle du magnétisme dans la supraconductivité d' UBe_{13} .

Enfin les mesures de chaleur spécifique sous champ suggèrent que la phase normale d' UBe_{13} puisse être magnétiquement ordonnée en dessous de 150 mK et pour des champs inférieurs à $H_{c2}(0)$.

MOTS CLES:

Fermions lourds
Supraconductivité anisotrope
Mesures de transport
Chaleur spécifique

Réseaux Kondo
Magnétisme
Liquides de Fermi

