

THESE

présentée par

Monique GIROUD

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE**

Sujet

**Etude expérimentale de supraconducteurs magnétiques ;
diagramme de phase de HoMo_6S_8 monocristallin et
supraconductivité induite dans l'état ferromagnétique**

Soutenue le 20 octobre 1987 devant la commission d'examen :

Président : *J. Lajzerowicz*

Examineurs : *J.L. Genicon*

J. Rossat-Mignod

C. Rossel

M. Sergent

R. Tournier

A ceux qui liront cette thèse

REMERCIEMENTS

J'ai eu la chance d'effectuer le travail présenté dans cette thèse au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, dans un environnement aussi sympathique que dynamique. Je remercie D. THOULOZE, ainsi que l'actuel Directeur, J. FLOUQUET, de m'y avoir accueillie.

R. TOURNIER m'a proposé le sujet de cette étude ; j'ai pu bénéficier largement de ses nombreux conseils, de son expérience et de son soutien enthousiaste, et je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie J. LAJZEROWICZ, J.L. GENICON, J. ROSSAT-MIGNOD, C. ROSSEL et M. SERGENT, qui ont accepté de participer au jury.

Ce travail n'aurait pas été réalisé sans la collaboration de l'équipe de M. SERGENT et O. PEÑA, du laboratoire de Chimie Minérale de Rennes, qui ont assuré la préparation des monocristaux de phases de Chevrel. La collaboration avec le groupe de diffraction neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble a été fructueuse, et je remercie J. ROSSAT-MIGNOD, P. BURLET et A. DINIA pour les nombreuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail.

J.L. GENICON et A. SULPICE m'ont enseigné les rudiments et les subtilités des mesures à très basse température, et leur aide bienveillante m'a été aussi agréable que précieuse. J'ai pu apprécier également la disponibilité et l'efficacité des ingénieurs et techniciens du laboratoire.

Enfin, je ne saurais énumérer tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidée en d'innombrables occasions et avec qui

j'ai eu le plaisir de travailler, comme B. PANNETIER, J. CHAUSSY, J. ODIN et J.L. THOLENCE.

Des discussions amicales avec M. DECROUX, F. HOLTZBERG et G.W. CRABTREE m'ont été bénéfiques, et je les remercie de l'intérêt qu'ils ont accordé aux résultats de ce travail.

Je souhaite exprimer une vive reconnaissance à mes professeurs, B. CASTAING, J. GREA et J. LAJZEROWICZ, grâce à qui mes études ont été beaucoup plus qu'une succession de cours et d'examens, et qui ont su me faire partager leur goût pour le travail de recherche.

Je remercie enfin pour le lecteur, F. MAHIEUX, qui a eu la tâche ingrate de transformer en thèse un manuscrit parfois un peu confus. Les figures les plus soignées sont celles qu'a dessinées H. REYNAUD.

L'étude des monocristaux de phases de Chevrel a bénéficié d'un contrat de la Direction des Recherches et Etudes Techniques.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - SUPRACONDUCTIVITE ET/OU MAGNETISME, GENERALITES	
I.1 Problèmes posés par la coexistence de la supraconductivité et du magnétisme	
1.a Première approche, effets électromagnétiques	7
1.b Description microscopique, effets d'échange sur la supraconductivité	9
1.c Effet de la supraconductivité sur l'ordre magnétique	11
1.d Possibilité de coexistence non massive	14
1.e Quelques problèmes connexes liés à la polarisabilité électronique dans les supraconducteurs	15
I.2 Découverte de supraconducteurs ferromagnétiques, les premiers résultats expérimentaux	18
I.3 Nouveaux travaux théoriques sur la coexistence ferromagnétisme-supraconductivité	
3.a Diagramme de phase ; approche phénoménologique	21
3.b Modulation de l'ordre magnétique	22
3.c Etat mixte	23
3.d Importance des effets d'échange ; ordre de la transition supraconductrice	24
3.e Supraconductivité de parois	25
I.4 Situation actuelle	
4.a Ordre magnétique modulé	27
4.b Propriétés de ErRh_4B_4 monocristallin ; supraconductivité de parois	29
4.c Les deux autres supraconducteurs ferromagnétiques réentrants	30
4.d Objectifs recherchés	31

CHAPITRE II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE MESURE

II.1 Le cryostat	35
II.2 Mesures	
2.a Mesures de résistance	40
2.b Mesures d'aimantation	41
2.c Mesures de susceptibilité alternative	43

CHAPITRE III - PRESENTATION DES COMPOSES ETUDIES

III.1 Borures de rhodium et de terre rare $\mathcal{R}Rh_4B_4$	
1.a Structures et propriétés physiques	47
1.b Champ critique H_{c2} près de T_{c1} dans un milieu magnétique	50
1.c Résultats de mesure $H_{c2}(T,n)$ et commentaires	52
III.2 Stannures du type $\mathcal{R}\mathcal{R}_4Rh_6Sn_{18}$	
2.a Propriétés des stannures et premiers résultats expérimentaux	59
2.b Nouveaux résultats ; résistance nulle dans l'état ferromagnétique	62
2.c Interprétation, supraconductivité de parois de Bloch	65
III.3 Phases de Chevrel $\mathcal{R}Mo_6S_8$	
3.a Généralités sur les phases de Chevrel	68
3.b Intérêt particulier de $HoMo_6S_8$	72
3.c Monocristaux $HoMo_6S_8$	74

CHAPITRE IV - PROPRIETES DE $HoMo_6S_8$ DANS L'ETAT FERROMAGNETIQUE

IV.1 Transitions induites par cyclage en champ avec sauts d'aimantation	79
1.a Transitions supraconductrices induites sous champ à la température minimale	81
1.b Anisotropie	86
1.c Effets de chauffage	87

IV.2	Transitions supraconductrices induites sous champ sans chauffage	89
IV.3	Effets du temps : traînage magnétique, activation thermique	92
IV.4	Magnétorésistance de l'état désaimanté en champs faibles	
4.a	Rôle de la vitesse de refroidissement	95
4.b	Autres facteurs ayant une influence sur R	96
4.c	Absence d'anisotropie	97
4.d	Réversibilité	98

CHAPITRE V - PROPRIETES MAGNETIQUES ET TRANSITION SUPRACONDUCTRICE DE HoMo₆S₈ à $T > T_{c2}$

V.1	Susceptibilité	101
1.a	Caractère Ising	
1.b	Contribution diamagnétique des supercourants	103
1.c	Loi de Curie-Weiss	104
V.2	Ordre de la transition supraconductrice	108
V.3	Champs critiques supérieurs et valeurs des paramètres caractéristiques ξ_0, λ_L, ℓ et κ	112

CHAPITRE VI - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR HoMo₆S₈

VI.1	Transition supraconductrice de HoMo ₆ S ₈ ($T > T_{c2}$)	
1.a	Interactions d'échange et interactions dipolaires	121
1.b	Rôle de la diffusion spin-orbite	123
1.c	Nature de la transition ; type II \rightarrow I ?	129
VI.2	Transitions supraconductrices induites dans l'état ferromagnétique	
2.a	Supraconductivité dans un ferromagnétique, mécanismes envisageables	131
2.b	Compensation de l'induction spontanée par le champ, conséquences	133

2.c Quelques complications	137
2.d Comparaison avec les expériences de diffraction de neutrons	139
VI.3 Résistance de l'état désaimanté : supraconductivité de parois d'Ising	141
CONCLUSION	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151
APPENDICES :	
A.1 Champs et induction dans les milieux magnétiques	159
A.2 Formules usuelles (S.I.) et champs critiques dans les supraconducteurs	166
A.3 Conversions S.I./C.G.S.u.e.m.	174

INTRODUCTION

Depuis la découverte du premier supraconducteur, le mercure pur, en 1911 par Kamerlingh-Onnes, de nombreux matériaux supraconducteurs ont été découverts. La mise au point du modèle théorique de Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957) a permis une meilleure compréhension des mécanismes limitant le domaine d'existence de la supraconductivité (du moins de la supraconductivité B.C.S.), et notamment du rôle du champ magnétique et des impuretés magnétiques. Parallèlement, des travaux expérimentaux menés par Matthias et collaborateurs sur des composés binaires et pseudo-binaires (1958-61) ont mis en évidence l'effet désastreux de l'introduction d'impuretés magnétiques, même diluées, dans un supraconducteur.

La recherche de nouvelles structures supraconductrices parmi les composés ternaires a abouti en 1976-79 à la découverte de trois supraconducteurs contenant un réseau d'ions de terre rare ordonné ferromagnétiquement à très basse température, ainsi que de nombreux supraconducteurs antiferromagnétiques. Ces découvertes ont redonné un vif intérêt à l'étude de la coexistence de deux phénomènes jusqu'alors considérés comme quasiment incompatibles, la supraconductivité et l'ordre magnétique (et surtout, ferromagnétique). De nombreux travaux théoriques sur les propriétés de ces composés ont été entrepris, dont la plupart utilisent une description en termes de moments localisés agissant sur les électrons de conduction, plus ou moins faiblement, par le champ qu'ils créent ou par diffusion. L'éventualité d'un magnétisme lié aux électrons de conduction eux-mêmes et son influence possible sur de nouveaux mécanismes, autres que le couplage électron-électron via phonons, responsables de la supraconductivité constitue également un volet très important des recherches actuelles dans ce domaine. Bien que ces recherches puissent offrir des perspectives intéressantes quant aux

caractéristiques supraconductrices, elles sortent du cadre de cette thèse et nous n'aborderons pas ce problème en détail au cours de ce mémoire.

D'un point de vue expérimental, peu d'études complètes du diagramme de phase de ces supraconducteurs ferromagnétiques ont été menées : il est en effet préférable, voire indispensable, de pouvoir disposer à cette fin de monocristaux de ces composés où l'anisotropie des propriétés magnétiques a une influence importante sur les caractéristiques supraconductrices. Seul le supraconducteur ferromagnétique ErRh_4B_4 (monocristal de structure tétragonale primitive) avait fait l'objet de travaux approfondis. Nous passons en revue dans le chapitre I les principaux résultats théoriques et expérimentaux qui sont plus ou moins directement à l'origine de cette thèse.

Notre travail a principalement consisté en l'étude du diagramme de phase de la phase de Chevrel HoMo_6S_8 , supraconductrice entre 1,8 et 0,65 K, et ferromagnétique en dessous de 0,7 K, à partir de mesures simultanées d'aimantation et de résistivité sur des monocristaux préparés au laboratoire de Chimie Minérale de Rennes par M. Sergent, O. Peña et collaborateurs. Le dispositif expérimental utilisé est décrit au chapitre II ; la structure et les principales caractéristiques des phases de Chevrel, et la caractérisation des monocristaux étudiés sont présentées dans la 3ème partie du chapitre III. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'existence de transitions supraconductrices induites sous champ dans l'état ferromagnétique, bien en dessous de la température de Curie, et à l'origine de l'abaissement de la résistance dans l'état ferromagnétique désaimanté (chapitre IV). Des mesures systématiques des champs critiques, de la susceptibilité et de leur anisotropie ont été faites (chapitre V). L'ensemble des résultats concernant l'anisotropie des champs critiques, l'ordre de la transition supraconductrice, le rôle des interactions d'échange et dipolaires, et les conséquences sur les propriétés remarquables de l'état ferromagnétique sont discutées au chapitre VI.

Nous nous sommes également intéressés de façon beaucoup plus ponctuelle à deux autres supraconducteurs magnétiques, ErRh_4B_4 (polycristaux de structure tétragonale centrée) et $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ (monocristallin, de structure cubique faces centrées) ; une présentation de ces deux composés ainsi que nos résultats sont rassemblés dans les deux premières parties du chapitre III. Nous avons cherché à mettre en évidence l'importance des interactions d'échange dans le premier composé, par leur influence sur le champ critique supérieur près de T_c ; dans le deuxième composé, où les propriétés magnétiques sont quasiment isotropes, nous avons cherché à mettre en évidence la supraconductivité de parois de Bloch.

CHAPITRE I

SUPRACONDUCTIVITE ET/OU MAGNETISME, GENERALITES

1 - PROBLEMES POSES PAR LA COEXISTENCE DE LA SUPRACONDUCTIVITE ET DU MAGNETISME

A. PREMIERE APPROCHE : EFFETS ELECTROMAGNETIQUES

Le problème de l'absence de supraconducteurs parmi les corps ferromagnétiques est abordé pour la première fois par Ginzburg en 1956 [1], peu avant que Bardeen, Cooper et Schrieffer (B.C.S.) [2] ne donnent une description microscopique de la supraconductivité.

On peut remarquer que, pour ce qui est des éléments simples, le lanthane est la seule terre rare supraconductrice, alors que celles-ci ne diffèrent que par le remplissage d'une couche 4f d'électrons internes, a priori peu importants pour les propriétés de conduction, mais porteurs d'un moment magnétique.

Ginzburg considère l'influence de ces moments magnétiques d'un point de vue purement macroscopique et électromagnétique : l'aimantation spontanée d'un corps ferromagnétique crée une induction magnétique $\mu_0 M_0$ qui peut agir comme un champ appliqué. Si $\mu_0 M_0$ est supérieure au champ critique thermodynamique (voir appendice 2) $\mu_0 H_{c0}$ qu'aurait dû avoir ce corps en l'absence d'aimantation spontanée, celui-ci ne peut plus être supraconducteur. En comparant l'énergie libre de l'état Meissner $F_s = (H^2 - H_{c0}^2) \mu_0 / 2$, avec celle de l'état ferromagnétique d'aimantation $M = M_0 + \chi H$, qu'il met sous la forme

$$F_m = \frac{1 + \chi}{2} \mu_0 H^2 - \frac{\mu_0 M_0^2}{2} - \mu_0 M H ,$$

Ginzburg obtient le champ critique thermodynamique H_c pour un coefficient de champ démagnétisant $n = 0$:

$$H_c = \left| \pm H_{c0} - \frac{M_0}{\sqrt{1 + \chi}} \right|, \quad (1.1)$$

le signe + (respectivement -) valant pour le cas où M et H sont antiparallèles (respectivement parallèles). Les cas suivants, schématisés en figure 1.1, peuvent se présenter :

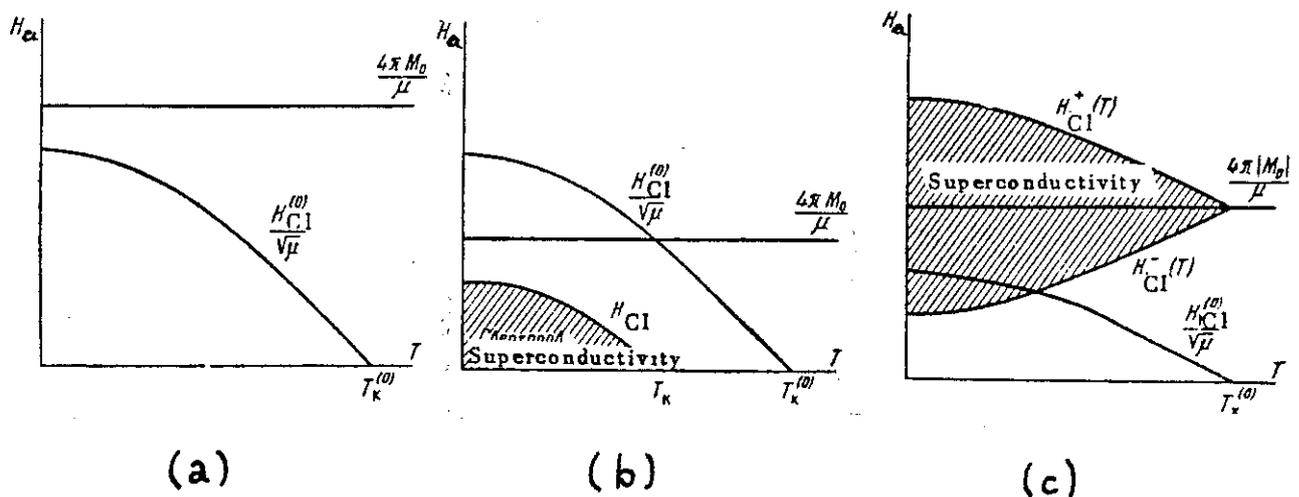


Figure 1.1 - Diagramme de phase d'un ferromagnétique d'aimantation M_0 (H_a est le champ appliqué ; $n = 0$).

(a) $M_0 > H_{c0} > 0$: l'induction spontanée empêche le corps d'être supraconducteur.

(b) $H_{c0} > M_0 > 0$: la zone d'existence de l'état supraconducteur est seulement réduite (zone hachurée).

(c) $|M_0| > H_{c0}$: le corps n'est pas supraconducteur en champ appliqué nul. Mais si $M_0 < 0$, il peut repasser à l'état supraconducteur par application d'un champ $H_a > 0$ [1].

Les valeurs maximales des champs critiques supraconducteurs connus à l'époque étaient assez faibles pour amener Ginzburg à conclure qu'il serait difficile d'observer des ferromagnétiques supraconducteurs. Notons que dans cette

approche, rien n'empêche un antiferromagnétique d'être supraconducteur puisque son induction spontanée macroscopique est nulle.

B. DESCRIPTION MICROSCOPIQUE. EFFETS D'ECHANGE SUR LA SUPRACONDUCTIVITE

A partir du moment où l'on décrit la supraconductivité comme une condensation en paires d'électrons de spin (et d'impulsion) opposé [2], un certain antagonisme apparaît clairement entre ferromagnétisme et supraconductivité. Dès 1958, des expériences de Matthias et collaborateurs [3] montrent que la température critique d'alliages dilués ($\text{La}_{1-x}\mathcal{R}_x$) chute dramatiquement dès qu'on introduit une faible concentration ($x \leq 2\%$) de terre rare magnétique \mathcal{R} (figure 1.2).

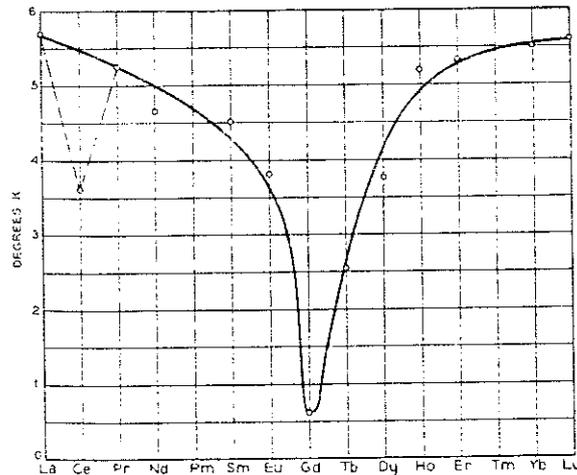


Figure 1.2 - Température critique supraconductrice de solutions solides à 1 % at. de terre rare dans le lanthane [3].

Des résultats similaires sont obtenus sur d'autres composés, où la supraconductivité peut être détruite avant même que les impuretés magnétiques ne soient suffisamment concentrées pour s'ordonner. D'éventuelles modifications de la densité d'états électroniques [4], aussi bien que l'influence du

champ dipolaire créé par les moments magnétiques des impuretés [5] sont tout à fait insuffisantes pour expliquer la chute de T_c observée, qui est d'autant plus rapide que le spin (plutôt que le moment magnétique) de \mathcal{R} est élevé.

Ces résultats montrent l'importance des interactions d'échange entre le spin des atomes magnétiques et celui des électrons des paires de Cooper qui peuvent être détruites. Le calcul de la décroissance de T_c due à la diffusion par échange sur des impuretés magnétiques diluées a été abordé par Suhl et Matthias [5] et fait par Abrikosov et Gorkov [6] en 1961.

Quelques résultats expérimentaux anciens [7, 8] indiquent la possibilité de coexistence ferromagnétisme-supraconductivité dans une zone très réduite de concentration et de température ; ces résultats ne sont jugés que partiellement convaincants (l'alliage est-il vraiment homogène ?), et l'importance des effets d'échange semblait donc laisser peu de chances à un milieu contenant des moments magnétiques localisés d'être supraconducteur.

En 1962, Jaccarino et Peter [9] ont cependant suggéré qu'il serait possible d'observer la supraconductivité sous fort champ magnétique dans un ferromagnétique où le champ appliqué H_a , et le champ d'échange produit par des moments localisés, H_e , s'opposeraient : les électrons de conduction ne seraient plus soumis qu'au champ effectif ($H_a - H_e$). Baltensperger et Strässler [10] ont également suggéré que même en présence d'interactions d'échange non négligeables, la supraconductivité pourrait exister dans un antiferromagnétique (le champ d'échange moyenné à l'échelle de la longueur de cohérence supraconductrice est alors nul).

C. EFFET DE LA SUPRACONDUCTIVITE SUR L'ORDRE MAGNETIQUE

Dans le cas où les interactions dipolaires et d'échange décrites ci-dessus n'auraient pas détruit toute supraconductivité, celle-ci va pouvoir modifier les interactions magnétiques. Anderson et Suhl (1960) ont examiné le cas d'un ferromagnétique normal qui deviendrait supraconducteur à basse température - sans préjuger de la possibilité de réalisation d'un tel cas [11].

La susceptibilité $\chi_n(q)$ de l'état normal, due à l'interaction d'échange Ruderman-Kittel, a été calculée par Yosida pour un gaz de Fermi. Dans l'état supraconducteur, la susceptibilité va être réduite, à cause du "gel" en paire d'électrons de spins opposés (nous n'examinons pas ici le cas d'une condensation autre que celle décrite par B.C.S.) ; cette réduction sera surtout importante pour les petits vecteurs d'onde $q \leq \xi_0^{-1}$ où ξ_0 est la longueur de cohérence B.C.S. . A partir des expressions :

$$\chi_n(q) \sim \chi(0) \left(1 - \frac{q^2}{12 k_F^2} \right) \quad (1.4)$$

et

$$\chi_n(q) - \chi_s(q) \sim \Delta \chi(0) \frac{\pi}{2\xi_0 q} \quad (1.5)$$

valable pour q petit devant le vecteur d'onde de Fermi k_F , Anderson et Suhl ont montré que la susceptibilité présente un maximum à vecteur d'onde fini $q_m \sim (3\pi k_F^2 \xi_0^{-1})^{1/3}$ (figure 1.3).

Ceci signifie que l'ordre ferromagnétique va en fait devenir modulé avec une période $2\pi q_m^{-1}$. A courte portée l'ordre est ferromagnétique, mais la modulation assure que la polarisation

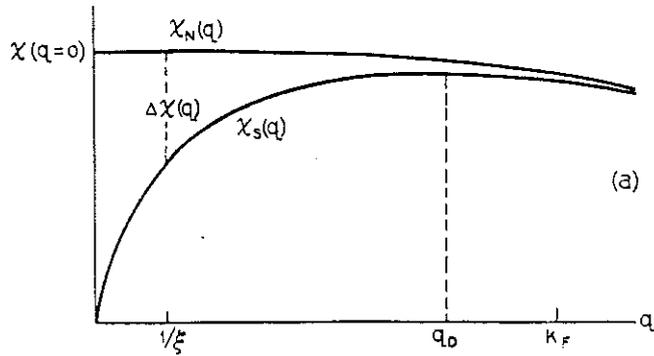


Figure I.3 - Susceptibilité en fonction du vecteur d'onde dans l'état normal $\chi_N(q)$ ou supraconducteur $\chi_S(q)$ [11].

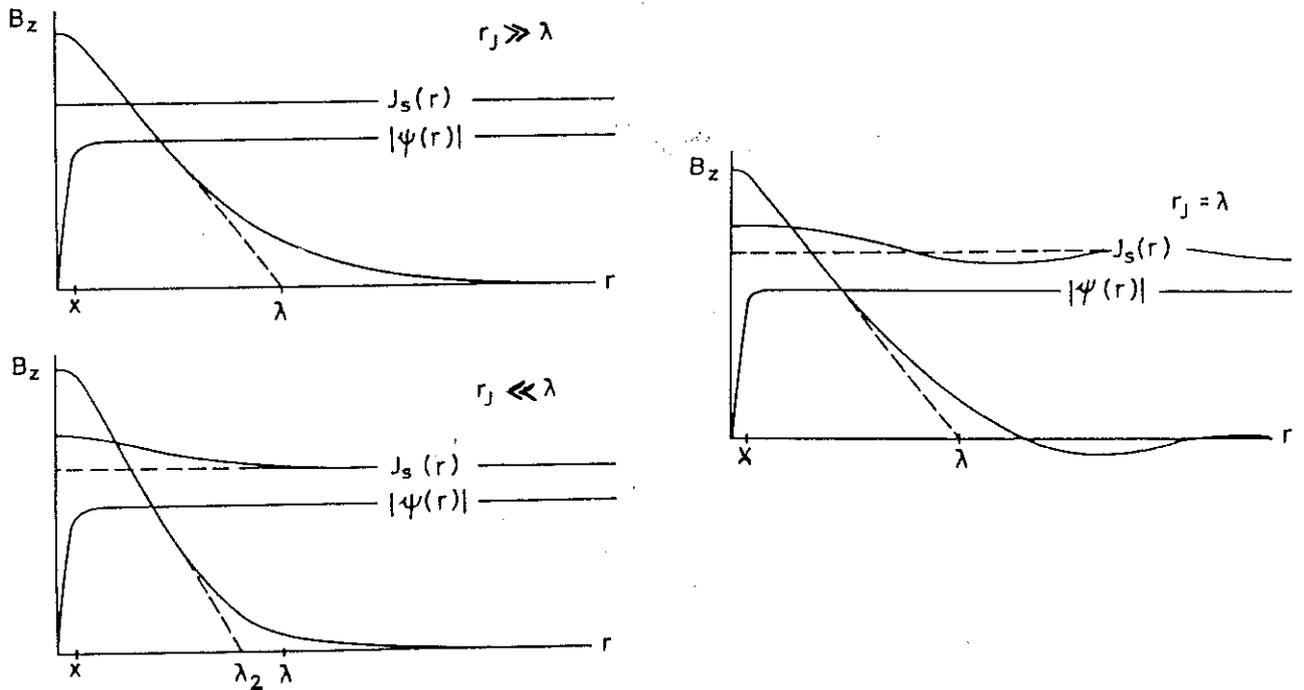


Figure I.4 - Profil des vortex dans un supraconducteur ferromagnétique [12]. r_J est la longueur de corrélation associée à la susceptibilité longitudinale, λ la longueur de London, X la longueur de cohérence de Ginzburg-Landau, J la polarisation des moments magnétiques. Seul le cas $X \ll \lambda$ est examiné.

moyenne à une échelle de longueur ξ_0 reste nulle, comme il se doit pour des paires de Cooper "d'extension" ξ_0 . A supposer qu'un ferromagnétique puisse devenir supraconducteur, il ne pourra rester strictement ordonné ferromagnétiquement à longue portée ($r > \xi_0$) que si $\Delta\chi(q)$ ou l'énergie d'échange est extrêmement faible.

Un résultat similaire, mais non identique, est obtenu par Krey [12] en 1972, sur la base d'une description phénoménologique à la Ginzburg-Landau. Il développe l'énergie libre en puissances des deux paramètres d'ordre - supraconducteur et magnétique - en tenant compte de l'écrantage des champs dipolaires par les supercourants. Il trouve que l'énergie d'une structure en domaines de taille d'ordre λ_L (longueur de pénétration de London) peut être plus basse que celle de l'état ferromagnétique. Le fait que l'échelle de longueur de la modulation soit fixée par λ_L , au lieu de ξ_0 , reflète l'origine différente donnant naissance à cet ordre modulé. Ici, ce n'est plus la réduction de la susceptibilité $\chi_n(q)$ due à l'échange par la condensation en paires de Cooper "d'extension" ξ_0 , mais l'écrantage par les supercourants, sur une longueur λ_L , du champ dipolaire créé par les moments magnétiques, qui modifie l'ordre magnétique.

Krey examine aussi (semi-quantitativement) le profil de l'induction magnétique $B_z(r)$ autour d'un vortex : outre la contribution des supercourants usuels, il faut inclure un terme J provenant de la polarisation des moments magnétiques dans l'équation de London. Dès que la distribution d'aimantation J n'est pas trop rigide ($r_j \leq \lambda$, voir figure 1.4), l'induction pénétrant dans le vortex crée un excès de polarisation au centre du vortex ; le flux, qui est quantifié, est maintenu égal à ϕ_0 soit en réduisant la longueur de pénétration de B (cas $r_j \ll \lambda$), soit si l'énergie d'échange est assez faible (cas $r_j \sim \lambda$), en faisant osciller $J(r)$. Un tel profil de $B(r)$ produit une interaction attractive entre vortex ($\partial B/\partial r$ peut changer de signe), qui doit avoir des conséquences visibles sur les mesures d'aimantation d'un tel supraconducteur ; notons que les conditions d'existence d'un tel supraconducteur

(effet destructeur de la polarisation J sur le paramètre d'ordre supraconducteur ?) ne sont pas examinées dans ce travail.

D. POSSIBILITE DE COEXISTENCE NON MASSIVE ?

Des résultats expérimentaux de Matthias, Suhl et collaborateurs [8] laissaient supposer que certains alliages dilués pouvaient être "à la fois" supraconducteurs et ferromagnétiques, bien que les atomes magnétiques aient un effet désastreux sur la température critique supraconductrice. Cela semblait difficilement compatible avec la théorie B.C.S. : dans l'état ferromagnétique, l'échange produit une polarisation finie des électrons de conduction ; dans l'état supraconducteur B.C.S., on gagne une énergie égale au gap supraconducteur Δ en formant des paires de polarisation nulle. Si l'énergie d'échange est supérieure à Δ , l'état normal devient avantageux énergétiquement. Matthias et Suhl [13] ont donc suggéré que la supraconductivité pourrait ne subsister que dans les parois des domaines ferromagnétiques, puisque dans ces régions la polarisation moyenne est nulle, sur une échelle de longueur qui doit pouvoir être de l'ordre de ξ_0 .

Cette hypothèse est utilisée pour comprendre les résultats de Bozorth et collaborateurs [14] : les courbes d'aimantation de $Gd_{1-x}Ce_xRu_2$ sont caractéristiques d'un ferromagnétique (aimantation des domaines) alors que la susceptibilité différentielle de cet alliage est diamagnétique (un "réseau" de parois supraconductrices doit écranter un champ appliqué aussi bien qu'un supraconducteur).

E. QUELQUES PROBLEMES CONNEXES LIES A LA POLARISABILITE ELECTRONIQUE DANS LES SUPRACONDUCTEURS

En 1964, Fulde et Ferrell [15], ainsi que Larkin et Ovchinnikov [16] proposent une modification de l'état fondamental supraconducteur en présence d'un champ d'échange H_e : dans l'état B.C.S., l'état normal devient énergétiquement favorable dès que le splitting d'échange $2\mu_B H_e$ dépasse l'énergie de liaison Δ d'une paire de Cooper. Les auteurs cités ci-dessus ont montré qu'une condensation en paires d'électrons du type $(-k+q\uparrow, k\downarrow)$ - au lieu de $(k\uparrow, -k\downarrow)$ dans l'état B.C.S. -, accompagnée d'une augmentation de la probabilité de non-appariement des électrons, i.e. d'une diminution du gap supraconducteur, pouvait être avantageuse dans une certaine gamme de champ. L'effet de q est de diminuer la différence d'énergie entre les deux électrons de la paire, et l'occupation d'états non appariés permet à la fois de gagner de l'énergie magnétique (existence d'une polarisation finie) et de contrebalancer le courant de paires $-2n_p e q / m_e$ (le courant total est a priori nul dans l'état fondamental). Notre but n'étant pas de nous lancer dans l'étude des théories "non-B.C.S." de la supraconductivité, nous mentionnons seulement que cet état proposé par Fulde et Ferrell conduit à l'existence d'une transition du 1er ordre de l'état B.C.S. vers l'état F.F., et à une anisotropie des propriétés électromagnétiques [15,17].

Signalons également quelques résultats de Sarma et Maki (entre autres) [voir référence 18 et articles qui y sont cités]. Même en gardant l'état supraconducteur B.C.S., la transition de l'état mixte vers l'état normal peut être du premier ordre sous champ - que ce soit un champ appliqué ou un champ d'échange : lorsque la susceptibilité électronique dans l'état normal est importante, il faut la prendre en compte dans la différence d'énergie des états normal et supraconducteur (effet dit effet paramagnétique). Sarma a montré que dans ce cas, le calcul du gap supraconducteur pouvait

donner différentes solutions, correspondant dans le diagramme de phase à un champ critique de "surchauffe" et de "surrefroidissement" (figure 1.5).

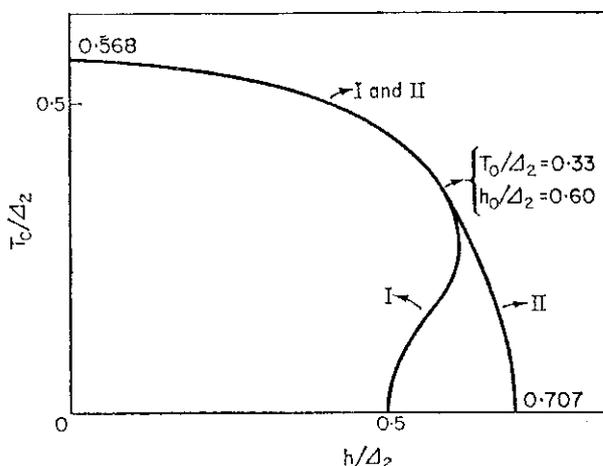


Figure 1.5 - Température critique supraconductrice T_c en fonction du champ appliqué h , en présence d'un champ d'échange h_0 . Ces grandeurs sont normalisées par le gap B.C.S. Δ_2 qu'on aurait eu sans h_0 [21].

Des calculs plus complets de champ critique ont été faits [19,20] en tenant compte de la réduction de l'effet paramagnétique par les collisions spin-orbite. En faisant perdre à l'électron de conduction sa polarisation, la diffusion spin-orbite réduit la différence de susceptibilité (et donc d'énergie magnétique) entre l'état supraconducteur et l'état normal ; la transition peut rester du second ordre.

En résumé de ce survol, on peut retenir que la supraconductivité et l'ordre ferromagnétique apparaissent comme deux phénomènes antagonistes - à moins de trouver des états supraconducteurs autres que celui décrit par la théorie B.C.S. L'étude de composés contenant des impuretés magnétiques diluées a montré l'importance des effets d'échange dans la destruction de l'état supraconducteur. En supposant toutefois qu'il puisse exister des ferromagnétiques qui deviennent supraconducteurs à basse température, ils doivent pouvoir présenter des propriétés originales (ordre magnétique modulé, existence d'une interaction

attractive entre vortex, changement d'ordre de la transition supraconductrice). Qu'un supraconducteur puisse devenir ferromagnétique à plus basse température n'avait pas été envisagé jusqu'en 1976, l'énergie de liaison Δ des paires de Cooper étant habituellement dans les métaux d'un ou deux ordres de grandeur inférieure à l'énergie d'échange. L'existence de composés à la fois supraconducteurs et ferromagnétiques semblait suffisamment peu probable pour ne pas avoir suscité d'études détaillées tenant compte à la fois des effets des interactions magnétiques sur la supraconductivité et de l'influence du pairing supraconducteur sur les interactions magnétiques.

2 - DECOUVERTE DE SUPRACONDUCTEURS FERROMAGNETIQUES

Les premiers résultats expérimentaux

La recherche de nouveaux supraconducteurs parmi les composés métalliques ternaires [22] allait sérieusement transformer le paysage, puisqu'elle débouche en 1976 sur la découverte de deux supraconducteurs ferromagnétiques, à savoir ErRh_4B_4 [23] et HoMo_6S_8 [24].

Ces deux composés sont dits supraconducteurs réentrants : en température décroissante, ils deviennent d'abord supraconducteurs à une température T_{c1} , puis le réseau d'ions magnétiques (Er^{3+} ou Ho^{3+}) s'ordonne ferromagnétiquement à T_m , provoquant le retour à un état normal ferromagnétique pour $T < T_{c2}$.

Pour ErRh_4B_4 dans la structure tétragonale primitive (voir figure I.6), $T_{c1} = 8,7 \text{ K}$ et $T_{c2} \approx 0,8 \text{ K}$; entre ces deux températures, la résistance est nulle et la susceptibilité différentielle est celle de l'état Meissner. A $T < T_{c2}$, le comportement est celui d'un ferromagnétique ordinaire : susceptibilité paramagnétique qui décroît rapidement quand on s'éloigne de T_{c2} , courbe d'aimantation en forme de fonction de Brillouin, loi de Curie-Weiss pour la susceptibilité mesurée à $T > T_{c1}$ donnant une température de Curie de $T_m \approx 0,9 \text{ K}$. On remarque la faible valeur de la résistance R dans l'état ferromagnétique, alors que la contribution du désordre de spin à la résistivité pour $T > T_{c1}$ est faible, comme le montre la faiblesse de la magnétorésistance [25]. Une étude plus détaillée de la transition réentrante par Ott et al. [25] montre que la température T_m à laquelle les ions Er^{3+} s'ordonnent est

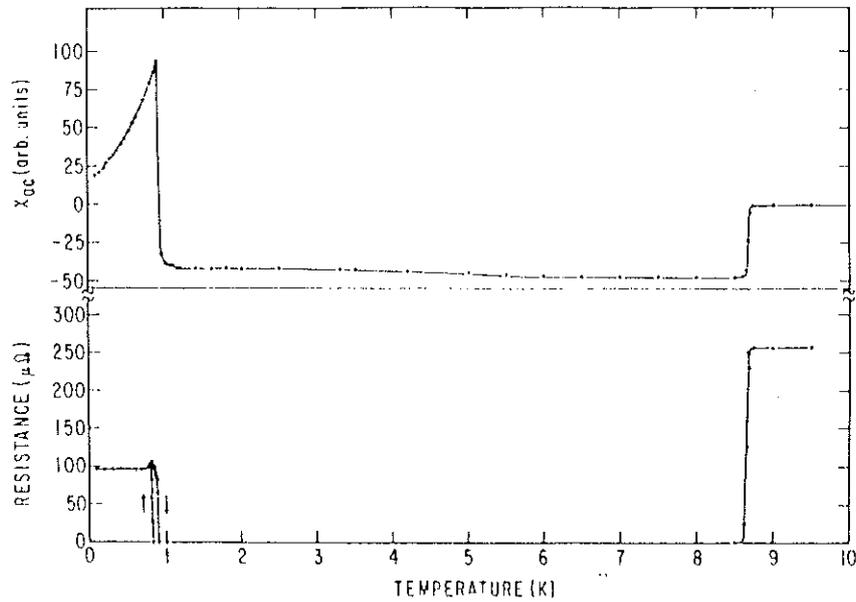


Figure I.6 - Susceptibilité alternative χ_{ac} et résistance de ErRh_4B_4 en fonction de la température, en champ appliqué nul [23].

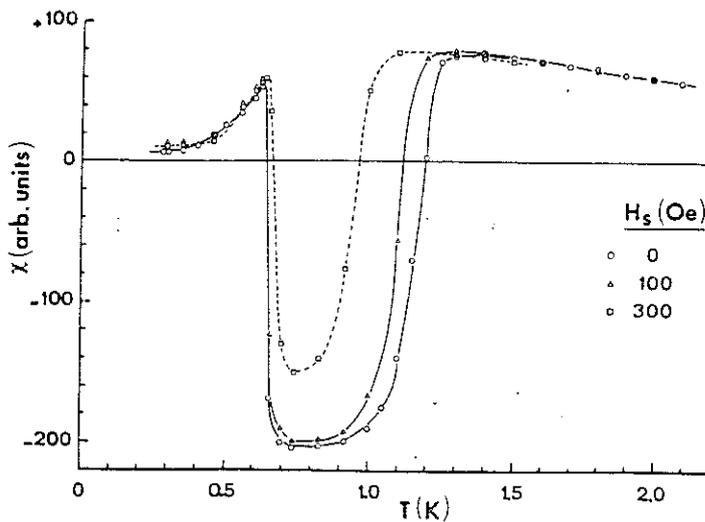
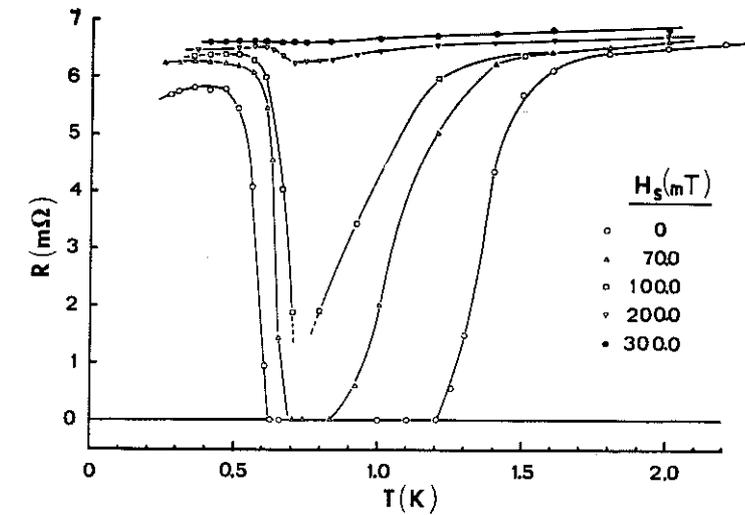


Figure I.7 - Susceptibilité alternative χ_{ac} et résistance R de HoMo_6S_8 en fonction de la température [24].

supérieure d'environ 0,1 K à T_{c2} , suggérant une coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans cette zone de température.

Les propriétés de HoMo_6S_8 sont à première vue très similaires (voir figure 1.7). Cette phase de Chevrel devient supraconductrice à $T_{c1} \approx 1,7$ K ; les ions Ho^{3+} s'ordonnent ferromagnétiquement vers $T_m = 0,75$ K et le composé rentre dans un état normal ferromagnétique en dessous de $T_{c2} \approx 0,65$ K. Là encore, la résistance est plus faible dans l'état ferromagnétique qu'à $T \geq T_{c1}$, sans qu'une contribution appréciable du désordre de spin soit visible à $T > T_{c1}$.

Ajoutons à ces premiers résultats expérimentaux que l'on trouve parmi les composés $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$ et $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (\mathcal{R} étant une terre rare généralement magnétique) de nombreux ferromagnétiques, ou supraconducteurs et antiferromagnétiques [pour une revue, voir par exemple la référence 28]. D'autres composés supraconducteurs contenant un réseau d'ions de terre rare magnétiques \mathcal{R} ordonné à très basse température, du type $\mathcal{R}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ (dont $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, troisième supraconducteur ferromagnétique réentrant connu) sont également découverts en 1979 par Remeika et collaborateurs [29]. Il existe un quatrième supraconducteur magnétique réentrant $\text{Tm}_2\text{Fe}_3(!)\text{Si}_5$, encore peu connu [30].

3 - NOUVEAUX TRAVAUX THEORIQUES SUR LA COEXISTENCE MAGNETISME-SUPRACONDUCTIVITE

Qu'il existe des supraconducteurs contenant un réseau d'ions magnétiques, ordonnés ferromagnétiquement à basse température, alors qu'on connaissait l'influence généralement désastreuse d'impuretés magnétiques dans les métaux supraconducteurs, avait de quoi surprendre. Ces résultats ont naturellement suscité de nombreux travaux étudiant de façon détaillée l'influence mutuelle de la supraconductivité et des interactions magnétiques (tant dipolaires que d'échange). Nous aurons l'occasion de revenir sur ces travaux dans la discussion de nos résultats expérimentaux, et nous en donnons ici un aperçu ; on y trouvera peu d'idées fondamentalement nouvelles par rapport à celles introduites avant 1976 par les différents auteurs sus-cités, mais des efforts importants ont été faits pour arriver à bien préciser les rôles relatifs des différents processus en jeu, et les conditions à réaliser pour pouvoir observer une coexistence ferromagnétisme-supraconductivité, avec les propriétés particulières que cela implique.

A. DIAGRAMME DE PHASE, APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE

En 1979-80, Jarić et Belić utilisent une théorie de champ moyen pour décrire le diagramme de phase de supraconducteurs ferromagnétiques [31,32]. C'est une approche purement phénoménologique : ils divisent le système en un sous-système supraconducteur S d'aimantation $M_S = m_S(H_{e,S}, T)$ et un sous-système ferromagnétique F d'aimantation $M_F = m_F(H_{e,F}, T)$ où le champ effectif moyen $H_{e,S}$ ou $H_{e,F}$ vu par chacun des deux sous-systèmes est :

$$\begin{cases} H_{e,S} = H_{\text{ext}} - n(M_S + M_F) + H_F \\ H_{e,F} = H_{\text{ext}} - n(M_S + M_F) + H_S \end{cases} \quad (1.6)$$

$H_F = \lambda M_F$ (respectivement $H_S = \lambda M_S$) étant les champs effectifs créés par F (respectivement S), H_{ext} le champ appliqué et $-n(M_F+M_S)$ le champ démagnétisant ; λ joue le rôle d'un couplage F-S.

Selon les caractéristiques de départ m_S et m_F (i.e. selon les températures d'ordre T_S et T_F , la valeur de l'aimantation spontanée M_0 , les champs critiques H_{c1}^0 et H_{c2}^0 , et le coefficient de champ démagnétisant n), on arrive à obtenir des diagrammes de phase variés, incluant la supraconductivité réentrante avec une zone de coexistence F-S pour $T_F < T_S$ et $H_{c1}^0 < M_0 < H_{c2}^0$. Ce modèle souffre toutefois de deux carences : la première est qu'il ne décrit probablement pas très correctement la modification des interactions S par les interactions magnétiques (et inversement). Le deuxième est l'absence dans cette description d'états où le (les) paramètres d'ordres sont autorisés à varier spatialement (phase modulée).

B. MODULATION DE L'ORDRE MAGNETIQUE

Blount et Varma [33] minimisent l'énergie libre "Ginzburg-Landau" à deux paramètres d'ordre M et $|\psi|$, en supposant en première approximation les effets d'échange négligeables. Ils justifient cette approximation par deux arguments simples : la température d'ordre magnétique est très faible ($T_F \ll T_S$), et si l'échange était important, la supraconductivité n'aurait même pas pu exister dans ces composés contenant un réseau d'ions magnétiques. Ils montrent qu'il existe près de la transition réentrante une instabilité à vecteur d'onde fini q_m et prévoient une transition vers un état "spiral" ; l'origine de cette transition est l'écrantage par les supercourants des interactions électromagnétiques à longue distance. Ces résultats sont

réminiscents de ceux de Krey [12], mais ici $T_F < T_S$ et les deux paramètres d'ordre peuvent varier.

Ferrell et al. [34] obtiennent eux aussi une transition vers un ordre modulé, en incluant le terme d'échange Ruderman-Kittel (ou RKKY) dans le calcul de $\chi(q)$. Ils mettent l'accent sur l'importance du caractère non local de l'écrantage ; ne pas le prendre en compte conduit à surestimer la différence d'énergie magnétique entre les états supraconducteur et normal.

C. ETAT MIXTE

Tachiki et al [35] s'intéressent au profil de l'aimantation et des supercourants autour des vortex dans les supraconducteurs ferro- et antiferromagnétiques, en supposant que les interactions d'échange sont négligeables si $T_m \ll T_{c1}$. Ils résolvent de façon self-consistante les équations donnant l'aimantation et le supercourant en fonction du "champ local" $h = \nabla \times A$ - les équations sont non locales -, en tenant compte de la condition de quantification du flux total pénétrant dans le vortex. On obtient dans certaines conditions une distribution $h(r)$ oscillante et donc une interaction attractive entre vortex. Ceci se traduit par une discontinuité de l'aimantation $M(H)$, qui passe très vite de l'aimantation Meissner à celle de l'état normal paramagnétique : on tend vers un comportement de type I. Ces auteurs se sont également intéressés à l'existence de la phase modulée [voir par exemple 36] entre la température de Curie T_m et T_{m2} , et suggèrent l'existence possible d'une petite zone de température $T_{c2} < T < T_{m2}$ où la supraconductivité coexisterait avec l'ordre ferromagnétique.

On peut rappeler qu'une approche très simple donnée par Ginzburg [1] puis Gray [37] laissait prévoir une tendance au comportement de type I : dans la limite de London ($\xi \ll \lambda_L$, i.e. le

paramètre d'ordre supraconducteur et les supercourants dépendent du potentiel vecteur local), on a :

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}(r) = \frac{-1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{\nabla} \times \vec{A}(r) = \frac{-1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B}(r) \quad (\text{équation de London}) \quad (1.7)$$

et

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (\text{équations de Maxwell})$$

Si $\vec{M} = \chi \vec{H}$, $\vec{B} = (1 + \chi) \mu_0 \vec{H}$ et on tire de ces équations :

$$\Delta \frac{\vec{B}}{(1 + \chi) \mu_0} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (1.8)$$

Tout se passe comme si la longueur de pénétration était "renormalisée" : $\lambda = \lambda_L / \sqrt{1 + \chi}$. Lorsque χ augmente à l'approche de la température de Curie, λ décroît, i.e. on tend vers un comportement de type I.

D. IMPORTANCE DES EFFETS D'ÉCHANGE : ORDRE DE LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

Des travaux extensifs de Bulaevski et al., résumés dans leur article de revue [38], ont été faits dans le cas où le champ d'échange a des effets non négligeables. On retiendra que ces auteurs ont montré que les conditions à réaliser pour pouvoir négliger les effets d'échange sont beaucoup plus restrictives qu'il n'y paraît à première vue ($T_m \ll T_{c1}$ n'est pas suffisante !). On peut comprendre ceci en disant que si l'écrantage par les

supercourants supprime l'effet des interactions dipolaires à longue portée, les interactions d'échange, à courte portée, peuvent par contre rester efficaces même dans l'état supraconducteur (splitting Zeeman non écranté, diffusion). Ils étudient le cas, finalement plus probable, où $T_m \ll T_{c1}$ mais où les interactions dipolaires peuvent être négligées par rapport à l'échange. Le vecteur d'onde de l'ordre modulé n'est alors plus fixé par λ_L et la transition vers l'état ferromagnétique est confondue avec le retour à l'état normal ($T_{m2} = T_{c2}$). Ils montrent entre autres également que la transition vers l'état normal sous champ, à H_{c2} , est du premier ordre jusqu'à $T^* \leq 0,55 T_{c1}$.

Sakai et al. [39] ont calculé le champ critique supérieur H_{c2} ainsi que la dérivée de l'aimantation à H_{c2} , en tenant compte des interactions d'échange (traitées en "champ moyen") et de la diffusion spin-orbite : cette dernière atténue les effets du champ d'échange et la transition peut rester du second ordre jusqu'à la température de Curie.

E. SUPRACONDUCTIVITE DE PAROIS

Tachiki et al. [40] ont déterminé les conditions d'existence d'une couche supraconductrice dans une paroi de Bloch, toujours en supposant négligeable l'effet de l'échange sur le paramètre d'ordre supraconducteur. Leur calcul est fait pour une paroi large devant la longueur de cohérence ξ de Ginzburg-Landau. Dans ce cas, ce n'est pas le fait que la polarisation moyenne soit nulle dans la paroi qui favorise l'existence d'une paroi supraconductrice (processus envisagé par Matthias et Suhl [13]), mais le gain réalisé sur l'énergie de paroi : grâce à l'écrantage, cela coûte moins cher de "tordre" l'aimantation. Mais il n'est pas alors prouvé que seules les parois soient supraconductrices [41]...

Buzdin et al. [41] se sont intéressés au contraire aux parois très étroites (paroi d'Ising). Ils ont remarqué que le calcul du

champ critique supraconducteur H_{CW} au niveau d'une telle paroi était équivalent au problème du calcul du champ critique de surface H_{C3} des supraconducteurs non magnétiques [18] puisque cette paroi est un plan de symétrie de l'aimantation. Il est donc possible qu'une couche supraconductrice d'épaisseur $\sim \xi$ nucléée à ce niveau même si le ferromagnétique "bulk" est normal.

J. Kasperczyk et al. [42] ont envisagé une structure lamellaire avec parois de Bloch supraconductrices, en négligeant à la fois l'effet de l'échange sur le paramètre d'ordre supraconducteur et l'effet de la supraconductivité sur le profil de l'aimantation dans la paroi. Cette deuxième hypothèse semble sous-entendre que l'ordre magnétique est dû à des interactions d'échange à courte portée plutôt qu'à des interactions dipolaires écrantées à longue portée et restreint appréciablement le domaine de validité de ces calculs.

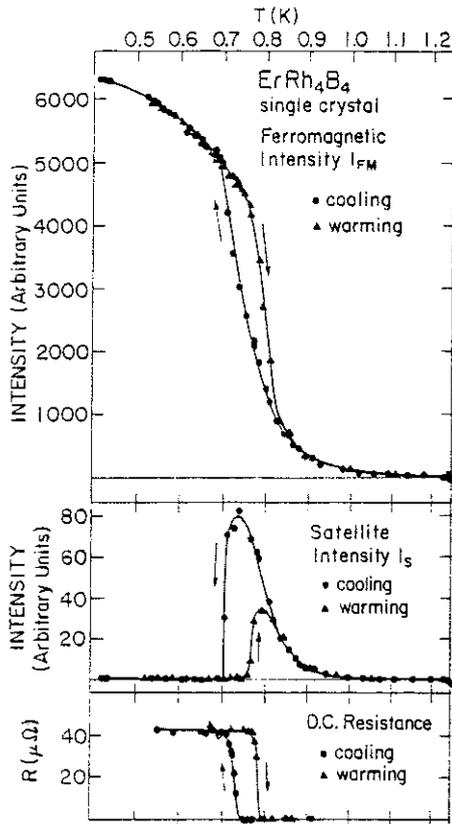
4 - SITUATION ACTUELLE

L'intérêt suscité par la découverte des deux (puis trois) supraconducteurs ferromagnétiques ErRh_4B_4 et HoMo_6S_8 ne s'est bien sûr pas limité aux études théoriques évoquées dans le paragraphe 1.3 ; de nombreuses expériences ont été entreprises depuis 1976 sur les composés $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$ et $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [28, 43]. Plutôt que d'en faire ici un inventaire, forcément incomplet, nous citerons les résultats qui nous intéressent plus directement au cours des chapitres suivants, afin de les comparer au fur et à mesure avec nos propres résultats. Nous rappelons brièvement ici "les plus marquants", c'est-à-dire ceux qui ont peu ou prou été à l'origine de ce travail.

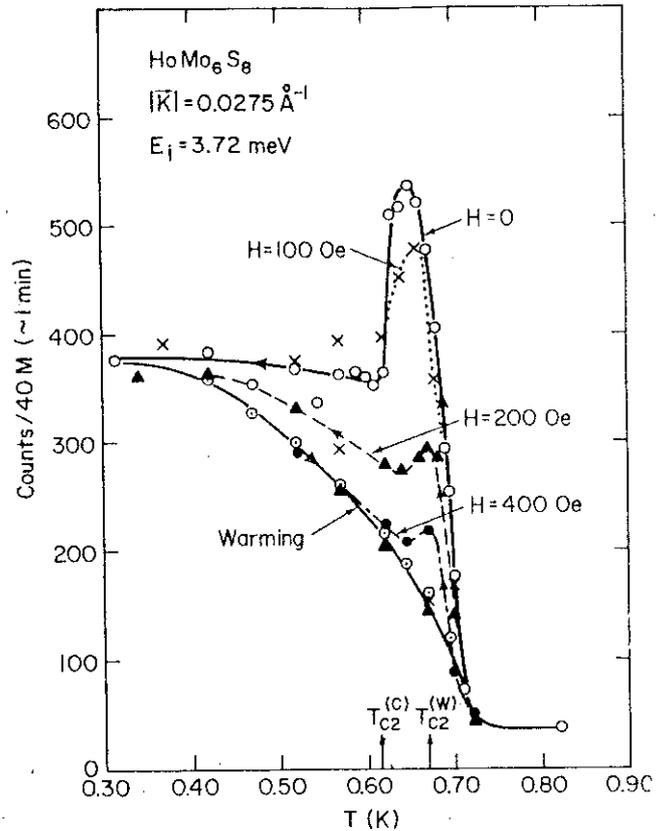
A. ORDRE MAGNETIQUE MODULE

Des expériences de diffraction neutronique ont été faites sur ces composés [26, 27] et établissent l'existence d'un ordre magnétique modulé entre T_m et $T_{m2} \approx T_{c2}$, avec des périodes $2\pi q_m^{-1}$ de quelques centaines d'Angström. Dans les deux composés, la transition vers l'état modulé est hystérétique, comme on peut le voir sur la figure 1.8.

La phase modulée est clairement observée au refroidissement, comme le montre l'intensité du pic de diffraction au vecteur d'onde fini q_m , mais en température croissante le composé reste dans l'état ferromagnétique jusqu'à une température légèrement plus élevée, réduisant ainsi la plage d'existence de la phase modulée qui est même inexistante au réchauffement dans HoMo_6S_8 . On note aussi l'hystérésis visible sur la transition résistive en fonction de la température à $T_{m2} = T_{c2}$ pour ErRh_4B_4 .



(a)



(b)

Figure I.8 - (a) Intensité du pic de diffraction ferromagnétique ($q=0$), du pic de diffraction satellite ($q=q_m$) et résistance d'un monocristal ErRh_4B_4 (tétraédral primitif) en fonction de la température, croissante et décroissante, près de la transition réentrante [26].
 (b) Intensité du pic de diffraction satellite ($q=q_m=0,027 \text{ \AA}^{-1}$) en fonction de la température, croissante et décroissante, de poudres HoMo_6S_8 pour différents champs magnétiques appliqués [27].

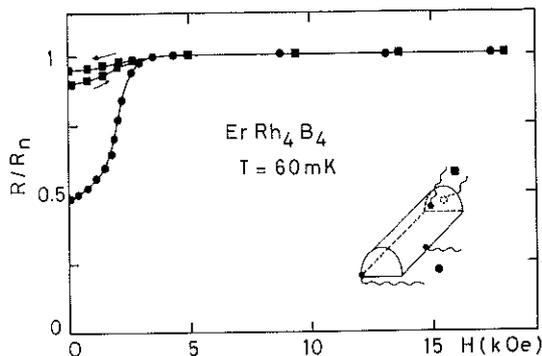


Figure I.9 - Variation de résistance sous champ d'un monocristal ErRh_4B_4 (p.t.) à $T = 60 \text{ mK}$.

- (●) les contacts de prise de tension sont à peu près dans un plan de facile aimantation.
- (■) les contacts sont selon l'axe difficile.

B. PROPRIETES DE ErRh_4B_4 MONOCRISTALLIN ; SUPRACONDUCTIVITE DE PAROIS

ErRh_4B_4 (p.t.) est supraconducteur à $T_{c1} \approx 8,7$ K ; les ions Er^{3+} s'ordonnent ferromagnétiquement à $T_m = 0,9$ K, provoquant la transition vers un ordre magnétique modulé ; à T_{c2} , l'ordre ferromagnétique s'impose, accompagné d'un retour à l'état normal [23, 25, 26]. Crabtree et al. [44, 45] ont étudié le diagramme de phase d'une sphère monocristalline par mesures d'aimantation et de résistance. Leurs principaux résultats sont : anisotropie planaire de l'aimantation, forte anisotropie du champ critique interne H_{c2} , et changement d'ordre de la transition supraconductrice à $T^* = 3,3$ K se traduisant par une discontinuité de M à H_{c2} lorsque H est dans le plan de facile aimantation. Ces derniers résultats reflètent l'influence non négligeable du champ d'échange dans ErRh_4B_4 [39, 38].

Genicon et al. [46] ont étudié la résistance de l'état ferromagnétique "normal" et montré que l'abaissement de résistance par rapport à l'état paramagnétique normal correspond à l'existence de zones supraconductrices orientées perpendiculairement à l'axe de difficile aimantation i.e. à une supraconductivité des parois de Bloch (voir figure I.9).

Signalons aussi que ErRh_4B_4 existe également dans une structure très voisine (tétragonale centrée, dite b.c.t.), où les ions Er^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement vers $T_N = 0,65$ K. Cette nouvelle phase a fait l'objet d'études systématiques entreprises sur des échantillons polycristallins [47, 48, 49] ; des monocristaux ont été récemment obtenus par Iwasaki et al. [50]. Cette phase est supraconductrice non réentrant, et les effets d'échange sont plus importants que dans la phase primitive.

C. LES DEUX AUTRES SUPRACONDUCTEURS FERROMAGNETIQUES REENTRANTS

Les stannures $\mathcal{R}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ découverts par Remeika et al. [29] n'ont pas encore été, à notre connaissance, étudiés de façon aussi détaillée. Andres et al. [51] ont montré par des mesures de résistance, susceptibilité et aimantation, que la supraconductivité était détruite à 0,46 K dans $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ à l'apparition de l'ordre ferromagnétique ; la zone de coexistence T_m-T_{c2} est très réduite dans ce composé (au plus 11 mK). Elle est toutefois plus étendue dans des monocristaux $(\text{Er}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ où l'un des Er (les 5 sites ne sont pas équivalents [52] est remplacé par Sn ; on peut alors observer une susceptibilité alternative diamagnétique dans l'état ferromagnétique en très faible champ, comme l'ont montré Genicon et al. [53], indiquant l'existence de parois supraconductrices. A la différence de ErRh_4B_4 , on n'observe pas dans ce composé d'anisotropie importante.

Enfin, HoMo_6S_8 n'existait jusqu'en 1984 que sous forme de frittés. L'existence d'une "magnétorésistance" anormale dans l'état ferromagnétique, accompagnée par des variations d'aimantation et de susceptibilité alternative, est observée par Genicon et al. [54] ; des transitions vers des états de résistance nulle bien en dessous de la température de Curie sont obtenues sur des cristaux [58], à partir d'un état ferromagnétique saturé, par application d'un champ inverse ou par chauffage à $T \sim 0,1$ K. En 1984-85, Holtzberg et al. [55] et Pena et al. [56] obtiennent des monocristaux ; l'aimantation présente une forte anisotropie uniaxiale (ferromagnétique Ising).

Signalons aussi la mise en évidence par Meul et al. [57] de transitions supraconductrices induites sous champ dans des composés $(\text{Eu},\text{Sn})\text{Mo}_6\text{S}_8$, dues à la compensation d'un champ d'échange $H_e < 0$ par le champ appliqué, ainsi que l'avaient suggéré Jaccarino et Peter.

D. OBJECTIFS RECHERCHES

Nous souhaitons voir dans quelles conditions la supraconductivité (massive ou non) peut se développer dans un ferromagnétique.

Nous avons concentré nos efforts sur l'étude du diagramme de phase de monocristaux HoMo_6S_8 par mesures systématiques de résistivité, susceptibilité et aimantation. Notre but est essentiellement de préciser l'origine des chutes de résistance dans l'état ferromagnétique, en relation avec les processus d'aimantation ; l'étude du diagramme de phase à $T > T_{c2}$ est également entreprise, afin de connaître les paramètres qui gouvernent la transition supraconductrice dans HoMo_6S_8 [60]. Des expériences complémentaires de diffraction de neutrons ont été menées parallèlement par J. Rossat-Mignod, P. Burlet, A. Dinia et collaborateurs au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble [61,62].

Les résultats obtenus sur deux autres composés, ErRh_4B_4 (b.c.t.) et $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, permettront de mettre l'accent sur la diversité des propriétés des supraconducteurs magnétiques selon l'importance relative de divers facteurs (rôle de l'échange dans le 1er cas, faible anisotropie magnétique dans le 2ème cas).

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS DE MESURES

1 - LE CRYOSTAT

La plupart des expériences (à l'exception des mesures sur ErRh_4B_4 près de T_{c1}) ont été effectuées dans un réfrigérateur à dilution. Nous rappelons pour mémoire son principe de fonctionnement : la puissance frigorifique est fournie par le passage (forcé) d' ^3He d'une phase concentrée en ^3He à une phase diluée d'un mélange ^4He - ^3He .

A $T < 0,86$ K, les deux isotopes ne sont miscibles que jusqu'à une concentration limite $x_c(T)$ de ^3He (figure II.1). Si l'on part d'un mélange "riche" en ^3He ($x \approx 20$ %), on aura séparation du mélange à basse température en une phase concentrée en ^3He et une phase diluée, qui n'ont pas la même enthalpie. On fait ensuite circuler l' ^3He en distillant la phase diluée dans un évaporateur (voir figure II.2) thermalisé à $T \approx 0,7$ K, où ^3He est évaporé de ^4He . La circulation se fait bien évidemment en circuit fermé, et le mélange qui circule est réinjecté dans la boîte à mélange après être d'abord thermalisé à $T \approx 1$ K sur une boîte d' ^4He pompé, puis refroidi dans les échangeurs par le mélange dilué, froid, sortant de la boîte à mélange.

La puissance frigorifique \dot{Q} disponible au niveau de la séparation de phases est fixée par le débit n d' ^3He et la différence d'enthalpie $L(T) \approx 82 T^2$ J/mole entre les deux phases. Typiquement, \dot{Q} est de l'ordre de $100 \mu\text{W}$ à 100 mK pour $100 \mu\text{mol/s}$. Lors de nos mesures à la température minimale $T \approx 30$ mK (limitée par la qualité des échangeurs et de l'isolation thermique entre le circuit du mélange et "l'extérieur"), le débit était de l'ordre de $60 \mu\text{mol/s}$ et la puissance frigorifique $\dot{Q} \approx 82 nT^2 \approx 6 \mu\text{W}$.

Nous avons été amenés en cours d'expériences à étudier le rôle de la vitesse de refroidissement de l'échantillon HoMo_6S_8 au

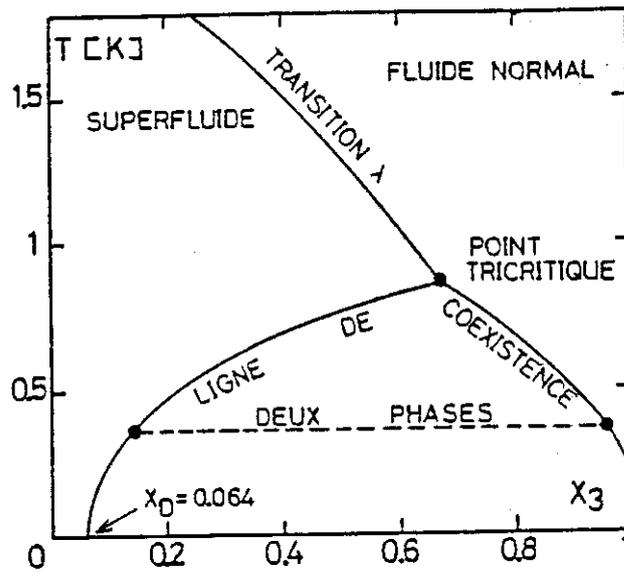


Figure II.1 - Diagramme de phase du mélange ^3He - ^4He . x est la concentration en ^3He .

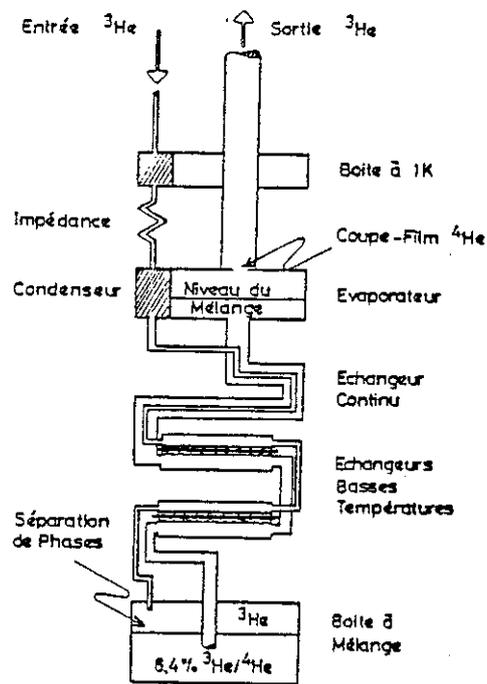


Figure II.2 - Schéma de principe d'un réfrigérateur à dilution.

moment de son passage par la transition à l'état ferromagnétique à $T = 0,7 \text{ K}$, en jouant sur le débit du mélange : $200 \mu\text{mol/s} \leq \dot{N} \leq 2 \cdot 10^3 \mu\text{mol/s}$. Nous n'avons pas évalué la puissance frigorifique (dans ces conditions, on évapore largement autant d' ^4He que d' ^3He !), mais nous donnons en figure II.3 les vitesses de refroidissement mesurées au niveau de l'échantillon.

Après ces généralités sur la réfrigération, nous schématisons en figure II.4 la disposition des différentes pièces de l'appareillage. Les échantillons sont fixés dans la boîte à mélange afin d'être plus facilement thermalisés aux plus basses températures. La queue de la boîte à mélange et du calorimètre sont centrées dans les bobines de mesures et de champ (bobine supraconductrice Nb-Ti, diamètre intérieur 50 mm, champ maximum $\sim 7 \text{ T}$ à 4,2 K) et la mesure d'aimantation se fait par extraction du circuit-mélange dans l'ensemble fixe (bâti + vase ^4He + bobines). Le haut de la boîte à mélange est dans une zone de champ très faible (champ terrestre + champ de fuite de la bobine supraconductrice), ce qui permet de ne pas être gêné, lors de balayages en champ à température fixe (± 1 à 5 mK selon le domaine de température), par la magnétorésistance des thermomètres en carbone. La géométrie adoptée pour ce montage présente toutefois deux inconvénients : il faut réguler la température d'un gros volume de mélange (140 cm^3), et on observe généralement un gradient de température non négligeable entre le haut (étage "régulation") et le bas (centre des bobines de mesures) de la boîte à mélange (voir tableau II.1).

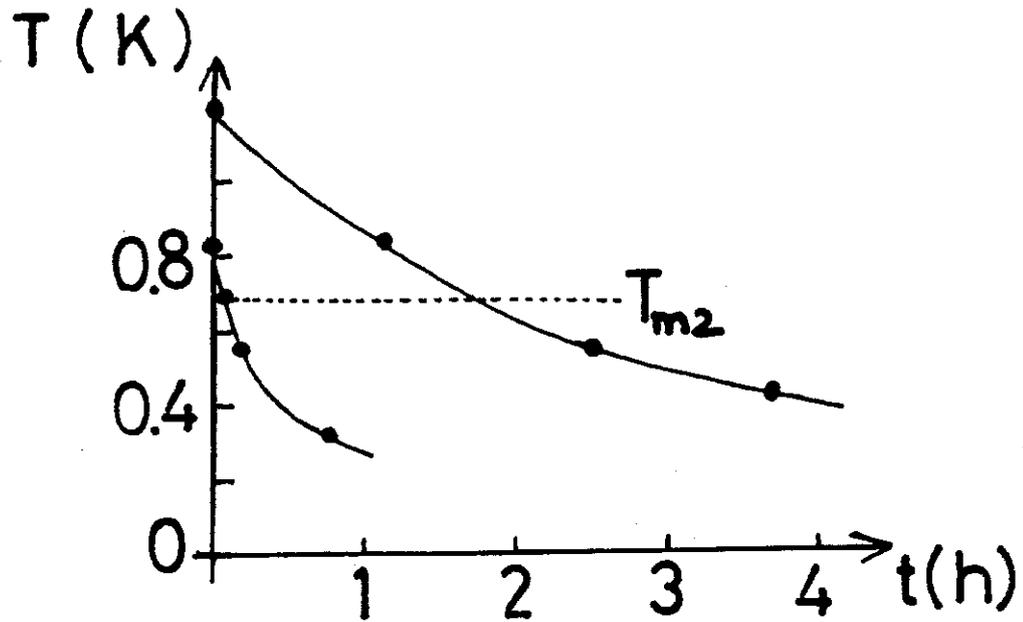


Figure II.3 - Vitesse de refroidissement au niveau de l'échantillon en fonctionnement normal (pompe primaire, débit $\sim 200 \mu\text{mol/s}$) ou rapide (pompe secondaire, débit $\sim 2 \cdot 10^3 \mu\text{mol/s}$) ; vers $T_{m2} \approx 0,7 \text{ K}$, \dot{T} vaut respectivement $5 \cdot 10^{-2}$ et $0,34 \text{ mK/s}$.

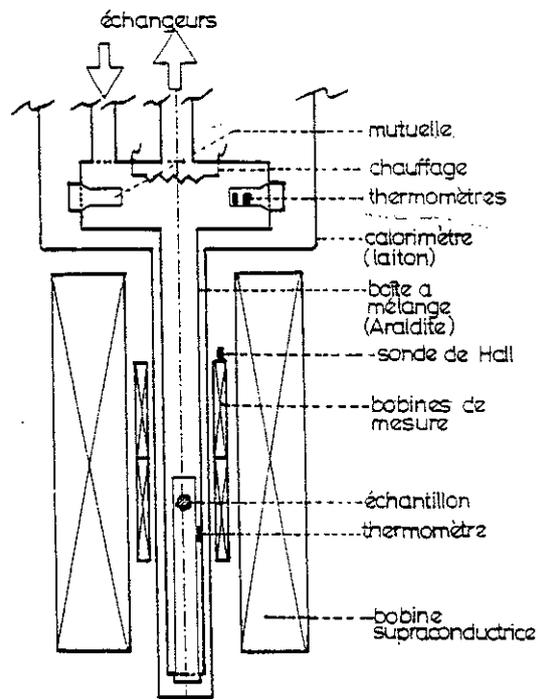


Figure II.4 - Schéma du montage (les échelles réelles ne sont pas respectées pour rendre le schéma lisible).

	débit $\mu\text{mol/s}$	T haut mK	T bas mK
avec régulation	200	460	446
(chauffage en haut)	200	700	670
	300	840	830
	100	1150	1130
pompage sans	80	25	40
régulation	40	110	350
(refroidissement)	100	112	151
	40	730	870

Tableau II.1 - Gradients mesurés entre le haut et le bas de la boîte à mélange (sur ~ 30 cm) ; ils varient aussi selon les vitesses de montée ou descente en température et peuvent se résorber partiellement en 20-30 minutes.

2 - MESURES

A. MESURES DE RESISTANCE

Elles sont toujours faites en 4 fils avec détection synchrone en alternatif basse fréquence (figure II.5).

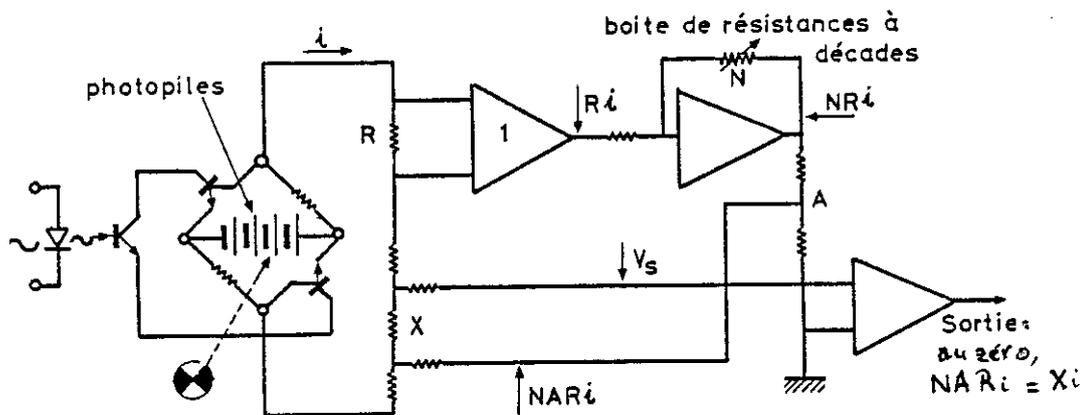


Figure II.5 - Schéma de principe de la mesure de résistance au pont 4-fils.

Pour des résistances à mesurer de l'ordre du $m\Omega$, on arrive à une précision d'environ 10^{-4} pour des courants de mesure de l'ordre de $100 \mu A$.

Les 4 fils de cuivre sont fixés sur l'échantillon à la laque argent afin d'éviter un signal diamagnétique des soudures en champ faible lors des mesures simultanées d'aimantation. La résistance de tels contacts est de l'ordre de $R_c \sim 1 \Omega$: aux très basses températures, on doit tenir compte de la puissance Joule $R_c I^2$ dissipée par le courant de mesure dans les contacts. Nous avons essayé d'évaluer l'échauffement pour différentes puissances

fournies à l'échantillon (figure II.6), compte tenu de l'existence de la résistance dite de Kapitza qui limite les échanges de chaleur aux interfaces à très basse température : $\Delta(T^4) \sim (4R_K \dot{Q}/S)$ où S est la surface de l'échantillon ; le coefficient R_K dépend fortement de la nature et de la qualité de surface du matériau [63] et n'est pas connu avec précision. Les échauffements indiqués en figure II.6 ne constituent qu'une évaluation semi-quantitative.

B. MESURES D'AIMANTATION

Elles sont faites par une méthode classique d'extraction. La tension produite par la variation de flux magnétique dans les deux bobines de mesure, montées en série-opposition, est envoyée sur un ampli-spot que l'on utilise en détecteur de zéro : on injecte pour cela une tension de contre-réaction dans le circuit de mesure, et le flux magnétique, donc le moment magnétique de l'échantillon extrait, est obtenu par intégration de cette tension de contre-réaction. Par cette méthode, on n'a pas de correction à faire pour tenir compte d'une éventuelle magnétorésistance des bobines de mesure ou d'une variation de leur inductance due aux contraintes qu'elles pourraient subir sous champ (forces de Laplace). La sensibilité maximale du dispositif est d'environ 10^{-7} Am^2 (10^{-4} emu , voir appendice 3) ; l'étalonnage a été fait par mesure de la susceptibilité d'un bloc de platine paramagnétique.

Notons toutefois que le moment magnétique de l'échantillon n'est pas connu avec une telle précision. En effet, le calorimètre du cryostat est en laiton, et son extraction à travers les bobines génère des courants de Foucault, et donc des variations de flux parasites nettement visibles en début et en fin d'extraction ; ces pics de tension sont d'autant plus importants que l'on travaille en champ élevé. De plus, nous avons observé une hystérésis de l'aimantation du montage à vide (sans échantillon), que nous attribuons au laiton - réputé non magnétique - du calorimètre. Les cycles d'hystérésis mesurés à vide sont reproduits en figure II.7 : le fait qu'ils soient parcourus en sens "inverse" indique simplement

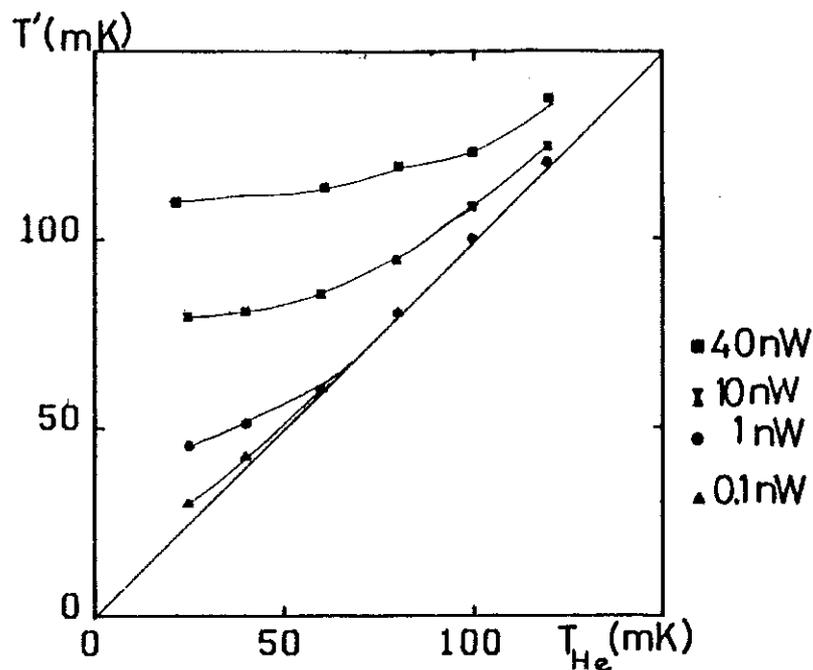


Figure II.6 - Température approximative T' d'un échantillon ($R_K \sim 100 \text{ Kcm}^2\text{W}^{-1}$, $S \sim 5 \text{ mm}^2$) en fonction de la température du mélange T_{He} pour différentes puissances dissipées.

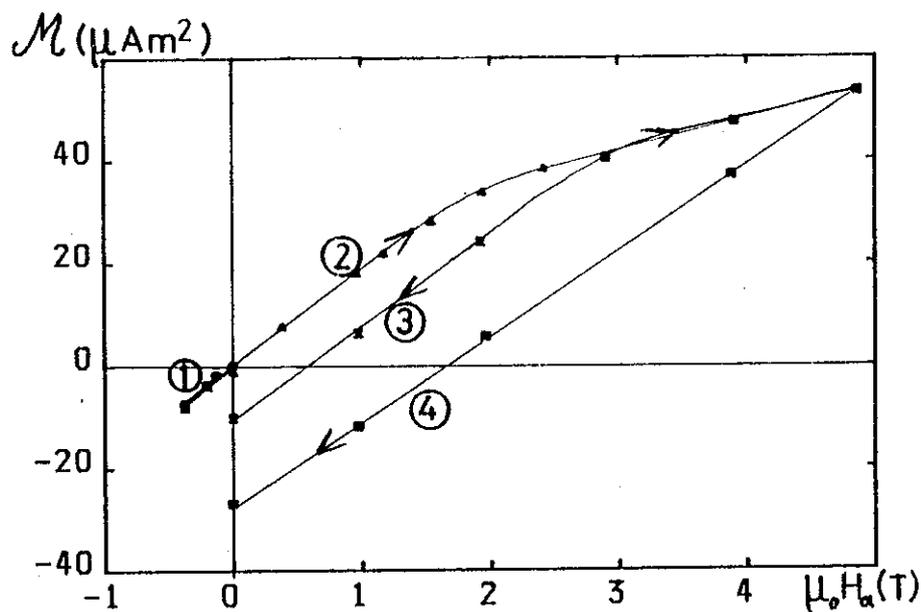


Figure II.7 - Moment magnétique apparent du calorimètre en laiton.

- (1) "aimantation" réversible en faible champ appliqué $\mu_0 H_a < 1 \text{ T}$.
- (2) Montée à 3 T : début de saturation, puis
- (3) coupure du champ appliqué : moment magnétique rémanent.
- (4) retour en champ nul après montée à 5 T ; le moment magnétique rémanent est à peu près saturé ($30 \mu\text{Am}^2$).

que la zone aimantée n'est pas centrée dans les deux bobines de mesure.

L'incertitude sur la rémanente du calorimètre est la principale source d'erreur sur l'aimantation de l'échantillon en faible champ (à condition que le champ de la bobine supraconductrice ne dérive plus). Mais on voit sur la figure II.7 que la pente $\mathcal{M}(H_a)$ est bien reproductible en faible champ quelle que soit l'histoire du calorimètre : la susceptibilité de l'échantillon sera donc, elle, connue avec une précision raisonnable (de l'ordre du % pour un cristal ferromagnétique de quelques mg).

Malgré les inconvénients présentés par l'extraction d'une masse métallique importante, nous avons conservé cette méthode pour nos mesures d'aimantation. Comme nous avons à étudier des propriétés à très basse température ($T < 0,1$ K) telles que sauts d'aimantation, irréversibilité importante et surtout effets de traînage plus ou moins rapide, nous avons exclu toutes les méthodes où la variation de flux n'est pas obtenue par extraction mais par balayages en champ ou température.

Enfin, nous avons tenu compte dans nos mesures en champ faible de l'hystérésis de la bobine supraconductrice, qui produit après montée à $\mu_0 H_a \geq 0,3$ T un champ rémanent d'environ -4mT.

C. MESURES DE SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE

L'échantillon est fixé dans une des deux bobines montées en série-opposition du bobinage secondaire, et excité par le champ alternatif basse fréquence h_{alt} du bobinage primaire. On détecte aux bornes du secondaire à la fois la variation de mutuelle en phase (donc χ'_{ac}), et en quadrature (donc χ''_{ac}). La mesure de mutuelle est particulièrement bien adaptée à la détermination de la susceptibilité différentielle en très faible champ. Nous avons cependant évité de nous baser sur ces mesures pour déterminer la

valeur absolue de la susceptibilité car l'incertitude sur le centrage et les facteurs de correction géométriques peuvent produire une erreur relativement importante (plus de 5 %) sur χ , dans des bobines dont les dimensions sont assez faibles (~ 9 mm de long, 5 mm de diamètre).

CHAPITRE III

PRESENTATION DES COMPOSES ETUDIES

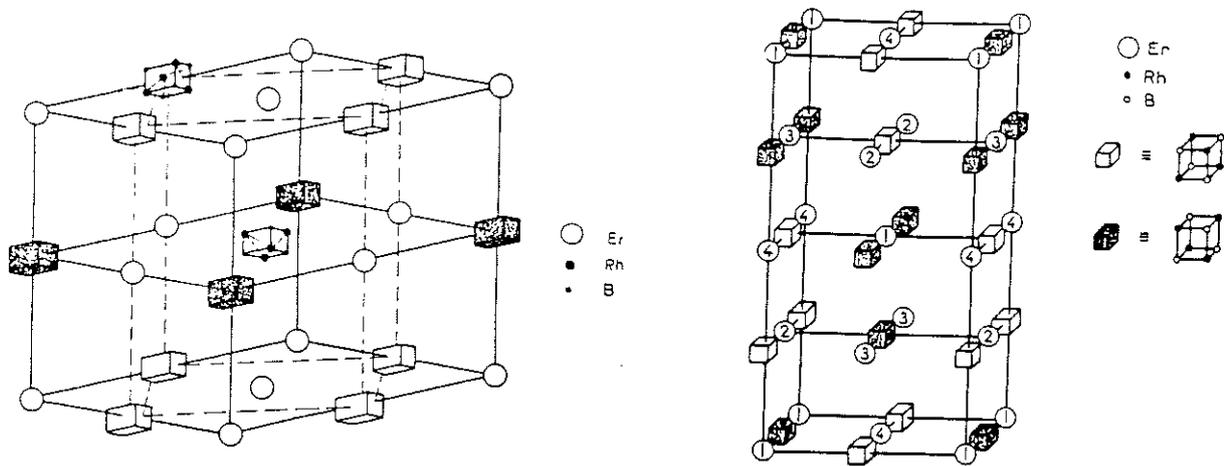
La présentation des trois supraconducteurs magnétiques $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$, $(\mathcal{R})\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ et $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ permet de mettre l'accent sur la variété des propriétés caractérisant ces composés, selon l'importance relative des énergies dipolaires, d'échange, d'anisotropie.

N'ayant pas entrepris d'étude très complète des propriétés de ErRh_4B_4 (b.c.t.) et de $(\text{Sn})\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, nous rassemblons dans ce chapitre un rappel de leurs caractéristiques, et nos propres résultats expérimentaux ; nous donnons pour terminer un aperçu sur les propriétés des phases de Chevrel, avant d'aborder l'étude du diagramme de phase de HoMo_6S_8 .

1 - BORURES DE RHODIUM ET DE TERRE RARE $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$

A. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES

Ces composés peuvent exister sous deux formes cristallines qui ne diffèrent que par l'orientation d'amas Rh_4B_4 dans la maille tétragonale (figure III.1), le réseau de terres rares - et donc les interactions dipolaires - étant le même dans les deux phases. La phase tétragonale centrée étant plus difficile à stabiliser que la phase primitive, c'est surtout cette dernière qui avait été le plus étudiée. Les températures de transitions supraconductrices ou magnétiques des composés $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$ p.t. sont très différentes, comme le montre le tableau III.1 Ceci confirme bien l'existence d'une interaction non négligeable entre le moment magnétique de la terre rare et les électrons de conduction ; ainsi, on observe pour les composés $\mathcal{R}\text{Rh}_4\text{B}_4$ non supraconducteurs ($\mathcal{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) une cassure dans la courbe $R(T)$ à T_m [64] ainsi qu'une importante magnétorésistance négative (figure III.2).

Figure III.1 - Structures de $\delta\text{Rh}_4\text{B}_4$.

(a) Phase tétragonale primitive (p.t.).

(b) Phase tétragonale centrée (b.c.t.).

RE	T_{c1} [K]	$N(0)$ $\left[\frac{1}{\text{eV. spin. RE}} \right]$	T_{c2} [K]	J_{eff}	T_M [K]	θ_{ex} [K]	θ_{em} [K]	structure
Y	10.8	5.5						
Nd	5.3				1.31, 0.89	1.5		AF, complexe
Sm	2.7			1/2	0.87	2.4		AF
Gd				7/2	5.8	4.4		F
Tb				1/2	7.4	2.5		F
Dy				1/2	10.7	1.6		F
Ho				1/2	6.7	1.1	4.3	F
Er	8.7	6.02	0.7		0.8	0.5	1.8	F
Tm	9.8	5.13			0.4	0.3		AF, complexe
Lu	11.5	5.5						

Tableau III.1 - Ordre magnétique et valeur des principaux paramètres dans $\delta\text{Rh}_4\text{B}_4$. θ_{em} (respectivement θ_{ex}) désigne l'énergie magnétique dipolaire (respectivement d'échange) par ion terre rare ; θ_{ex} est estimée d'après la dépression de T_C dans $(\text{Rh}_x\text{Lu}_{1-x})\text{Rh}_4\text{B}_4$. T_M est la température d'ordre magnétique, $N(0)$ la densité d'états au niveau de Fermi, et T_{c1} la température critique supraconductrice (supérieure si le composé est réentrant à T_{c2}) [38].

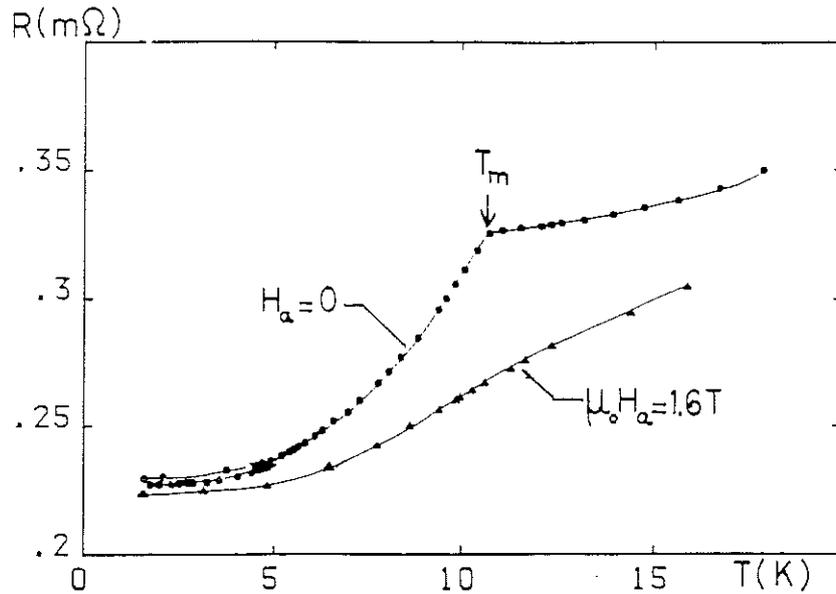


Figure III.2 - Résistance d'un polycristal $DyRh_4B_4$ (p.t.) de rapport de résistivité résiduelle $R(300 K)/R(11 K) = 19$ en fonction de la température.

(●) Champ appliqué nul. Un léger effet de traînage est visible à basse température (R est un peu plus élevée après un refroidissement rapide).

(▲) Champ appliqué $\mu_0 H_a = 1,6 T$.

La phase tétragonale centrée $ErRh_4B_4$ b.c.t. est obtenue(*) à partir de Er, Rh et B avec une légère sous-stoichiométrie en bore, fondus sous atmosphère d'argon puis recuits à $1150^\circ C$, et enfin trempés depuis $900^\circ C$ sous forme de plaquettes (diamètre 5 à 10 mm, épaisseur environ 1 mm). L'analyse (X et microsonde) révèle la présence d'un pourcentage d'environ 15 % de $ErRh_3B_2$, phase ferromagnétique à $T_m = 22 K$, précipitant en cristallites de plusieurs microns. Notons que les méthodes d'analyse classiques ne permettent pas de détecter facilement la présence de $ErRh_4B_4$ p.t. dans $ErRh_4B_4$ b.c.t., cette dernière phase étant une surstructure de la première. Les rapports de résistivité de ces plaquettes sont

(*) Ces échantillons ont été préparés au laboratoire par P. Lejay.

généralement de l'ordre de $R(300\text{ K})/R(T_c) \approx 2$, avec une résistivité résiduelle de l'ordre de $90\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Les premières expériences sur des polycristaux de ErRh_4B_4 b.c.t. [28a, 43a, 48] ont montré que les deux structures apparemment si voisines avaient des propriétés magnétiques très différentes : la valeur (voire dans certains composés le signe) des interactions d'échange est modifiée. Ainsi, Iwasaki et al. ont vérifié récemment que les ions Er^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement en dessous de $0,65\text{ K}$ dans un monocristal [50]. Une exploration systématique des propriétés de ces matériaux est présentée par L.Q. Shao [49]. Pour notre part, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence des interactions magnétiques sur le champ critique H_{c2} des polycristaux dont nous disposons.

B. CHAMP CRITIQUE H_{c2} PRES DE T_{c1} DANS UN MILIEU MAGNETIQUE

Nous avons vu au chapitre I que la présence d'un champ d'échange réduisait le domaine d'existence de la supraconductivité, et ceci d'autant plus efficacement que la diffusion spin-orbite était faible et que l'effet paramagnétique était important. On montre qu'au premier ordre, la réduction du champ critique est donnée par [28b ; voir appendice 2] :

$$H_{c2}(T) = \left(H_{c2}^a(T) - nM \right) \approx H_{c2}^*(T) - M - A \left(H_{c2}^a - nM + \mathcal{J}M \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

où H_{c2}^a est le champ critique appliqué, M l'aimantation à la transition, n le coefficient de champ démagnétisant, H_{c2}^* le champ critique orbital [19], \mathcal{J} la constante d'échange et $A = 0,22\ \alpha/(\lambda_{so}\ T_{co})$. Le paramètre de Maki $\alpha = \sqrt{2}\ H_{po}/H_{c2}^*(0)$ caractérise l'importance de l'effet paramagnétique (H_{po} est le

champ critique paramagnétique dit de Clogston). λ_{so} est une constante de couplage spin-orbite sans dimension égale à

$$\frac{2\hbar v_F}{3\pi k_B T_c \ell_{so}} \approx 1,17 \frac{\xi_0}{\ell_{so}},$$

où ℓ_{so} est le libre parcours moyen électronique entre deux diffusions spin-orbite. T_{c0} est la température critique supraconductrice en l'absence des moments magnétiques : on prend en général $T_{c0} \approx 8,3$ K (transition de LuRh_4B_4 b.c.t.), au lieu de $T_c \approx 7,8$ K (transition de ErRh_4B_4 b.c.t.). Près de T_c , on vérifie facilement qu'il existe une relation simple entre

$$\left(\frac{\partial H_{c2}^a}{\partial T} \right) \text{ et } \left(\frac{\partial H_{c2}^*}{\partial T} \right).$$

Vers T_{c1} , H_{c2}^a est faible, donc on écrira : $M = \chi H = \chi(H^a - nM)$. La formule (III.1) devient alors en remplaçant M par $\chi H^a / (1+n\chi)$:

$$H_{c2}^a \left(\frac{1+\chi}{1+n\chi} \right) = H_{c2}^* - A(H_{c2}^a)^2 \left(\frac{1-\mathcal{J}\chi}{1+n\chi} \right)^2.$$

Après dérivation par rapport à T , les termes dépendant de $(\partial\chi/\partial T)$ seront en facteur de $H_{c2}^a(T)$ qui tend vers zéro à T_{c1} : nous les négligeons. Il reste alors :

$$\left(\frac{\partial H_{c2}^a}{\partial T} \right)_{T_{c1}} \approx \left(\frac{\partial H_{c2}^*}{\partial T} \right) \left(\frac{1+n\chi}{1+\chi} \right) + 0(H_{c2}^a) \quad (\text{III.2})$$

Dans un composé proche du magnétisme, le facteur "correctif" $(1+n\chi)/(1+\chi)$ peut ne pas être négligeable. $(\partial H_{c2}^*/\partial T)$ étant une grandeur intrinsèque, caractéristique du composé, nous avons cherché à voir comment $(\partial H_{c2}^a/\partial T)$ dépendait de n , et donc mesuré le champ critique d'échantillons de forme différente taillés

dans la même plaquette polycristalline. Cette étude devrait permettre de mettre en évidence l'effet de la susceptibilité χ sur la transition supraconductrice sans nous obliger à mesurer l'aimantation de l'échantillon (due en partie à ErRh_3B_2 , et en général irréversible sauf près de T_c justement).

C. RESULTATS DE MESURES $H_{c2}(T, n)$ ET COMMENTAIRES

Nous avons pu constater que la présence de cristallites d' ErRh_3B_2 de relativement grandes dimensions (quelques microns) ne semble pas avoir d'influence critique sur les propriétés de l'échantillon : en particulier, la température critique supraconductrice n'y est pas sensible. On peut donc apparemment considérer que son principal effet n'est que d'ajouter son moment magnétique à celui du reste de l'échantillon.

Les transitions résistives de deux échantillons de forme différente, sous différents champs appliqués, sont reportées en figure III.3. On remarque la remontée de R à basse température pour des champs appliqués $\mu_0 H_a \geq 1 \text{ T}$: bien que ce supraconducteur ne soit pas réentrant, H_{c2} est diminué à l'approche de la température d'ordre magnétique T_m des ions Er (diffusion par échange), et la courbe $H_{c2}(T)$ peut présenter dans les supraconducteurs magnétiques un minimum local à l'approche de T_m [28b]. Pour des champs supérieurs à ce minimum local, R peut donc repasser à sa valeur normale à basse température.

Le coefficient de champ démagnétisant indiqué est mesuré par la pente de la courbe de première aimantation dans l'état Meissner à basse température (figure III.4) :

$$M = -H = \frac{-1}{1-n} H_a .$$

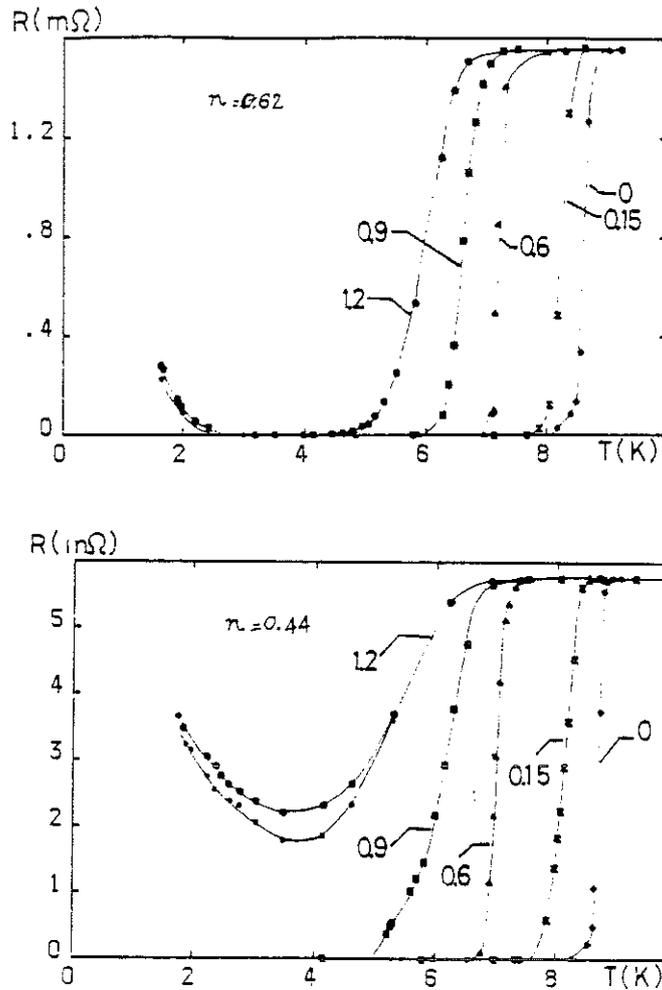


Figure III.3 - Transition résistive de deux échantillons provenant de la même plaquette polycristalline, pour différents champs magnétiques appliqués (valeurs des champs en tesla).

(a) plaquette $n = 0,62$.

(b) barrette $n = 0,44$. Les deux courbes $R(T)$ sous $\mu_0 H_a = 1,2$ T correspondent à deux courants de mesure différents (10 et 100 μA).

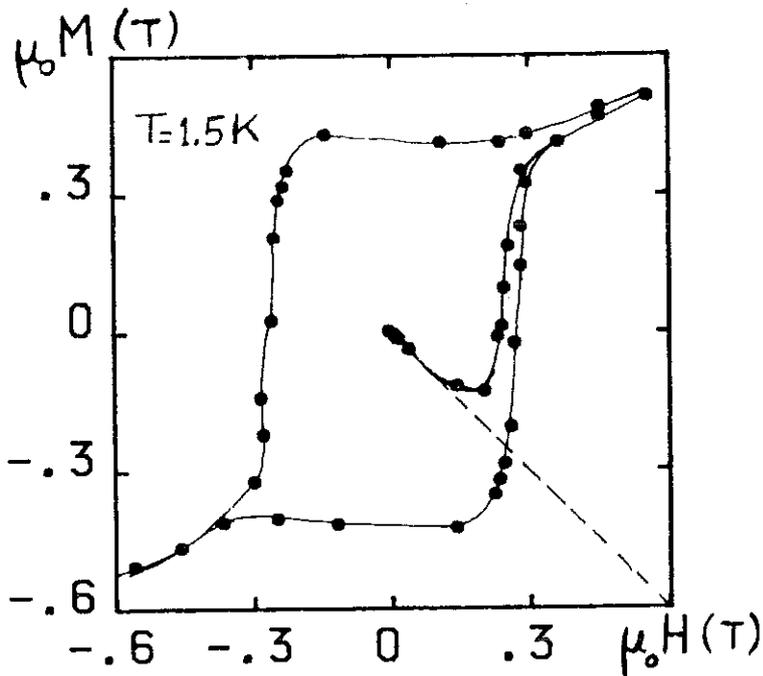


Figure III.4 - Aimantation de la plaquette $n = 0,62$ en fonction du champ interne $H = H_a - nM$ à $T = 1,5$ K (n est déterminé en égalant à -1 la pente initiale).

Les valeurs mesurées pour n sont en accord avec l'estimation qu'on peut en faire au vu de la géométrie des échantillons [appendice 1].

A champ appliqué égal, le champ interne et l'induction sont plus faibles lorsque n est plus grand et l'on s'attend bien à ce que le champ critique appliqué soit plus élevé pour l'échantillon $n = 0,62$ que pour la barette $n = 0,44$. On constate également que l'un des échantillons est plus sensible au courant de mesure : des différences dans les densités de courants critiques reflètent plutôt une inhomogénéité de la répartition des défauts dans les plaquettes.

La figure III.5 représente la transition de la plaquette $n = 0,62$ mesurée en susceptibilité alternative. Le pic de χ''_{ac} (partie imaginaire) et la chute de χ'_{ac} vers une susceptibilité diamagnétique à $T_c = 7,8$ K coïncide avec la transition de ErRh_4B_4 b.c.t. pure [28a, 49,50] ; le même échantillon a une résistance nulle en dessous de $T = 8,6$ K, température à laquelle on observe une anomalie de susceptibilité. Entre 7,8 K et 8,6 K, la contribution diamagnétique (environ 10 % de la susceptibilité diamagnétique parfaite) et l'annulation de R doivent être dues à la présence de ErRh_4B_4 p.t. ($T_{c1} = 8,6$ K). L'absence de pic marqué de χ''_{ac} à 8,6 K, et le fait que l'on atteint facilement $R = 0$ avec un pourcentage "aussi faible" que 10 % de phase primitive suggère que cette phase ne doit pas se trouver sous forme de précipités qui auraient des dimensions importantes par rapport à la longueur de cohérence supraconductrice $\xi \sim 200$ Å. En effet, dans un supraconducteur inhomogène, le seuil de percolation varie considérablement (~ 10 % à plus de 50 %) selon la topologie et la granulométrie des régions supraconductrices, et selon la nature des régions normales [65]. Ainsi nous avons pu observer une chute de résistance de 12 % dans un composé LuRh_4B_4 b.c.t., due à la transition de LuRh_4B_4 p.t. ($T_c = 10,7$ K au lieu de 8,3 K pour la phase centrée) alors qu'aucune anomalie n'est visible sur $\chi_{ac}(T)$, ce qui indique que la concentration de la phase primitive est au plus de l'ordre de 1 % (voir figure III.6). Comme il suffit en fait d'inverser des

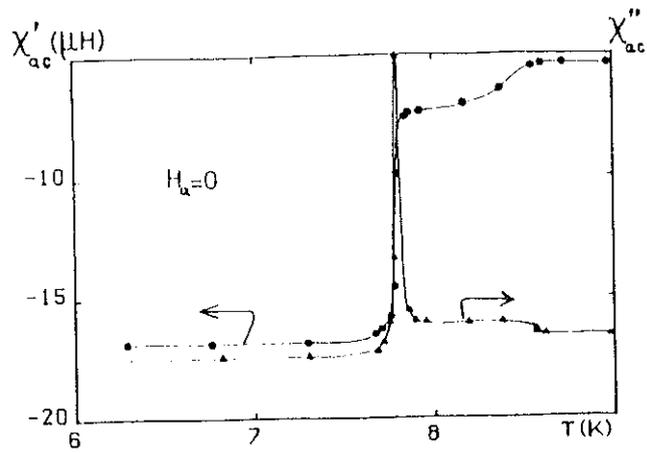


Figure III.5 - Susceptibilité alternative (22 Hz) de la plaquette ErRh_4B_4 b.c.t. polycristalline en fonction de la température.
 (●) partie réelle χ'_{ac}
 (▲) partie imaginaire χ''_{ac} .

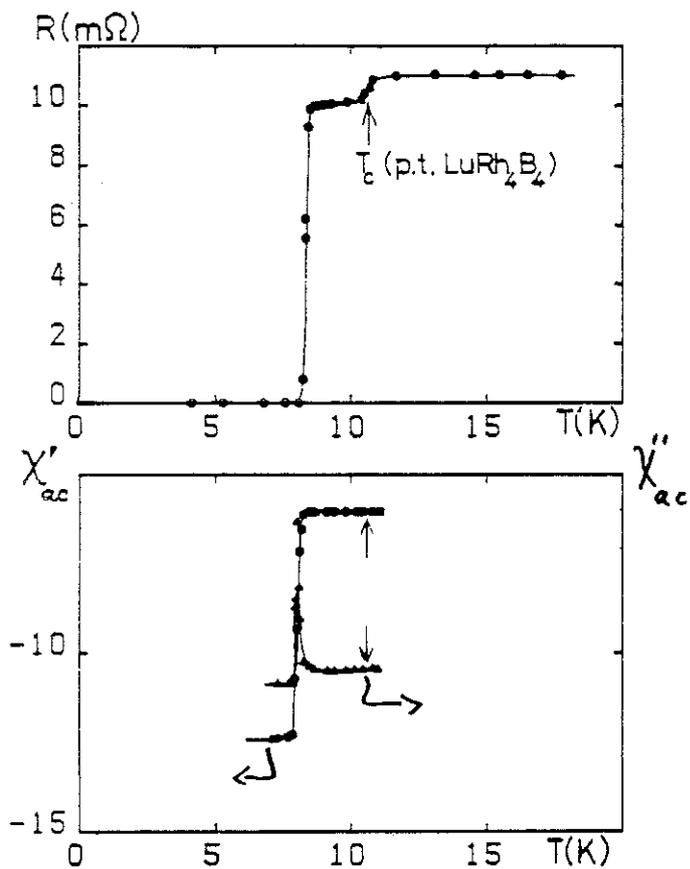


Figure III.6 - Résistance R et susceptibilité alternative d'une barrette polycristalline LuRh_4B_4 b.c.t. avec présence de traces de LuRh_2B_4 p.t. visibles seulement par leur effet sur R à 10,6 K.

atomes Rh et B dans la maille pour passer de la phase p.t. à la phase b.c.t., il n'est pas très surprenant de pouvoir observer facilement ces doubles transitions.

Les champs critiques appliqués H_{c2}^a des deux échantillons sont reportés en figure III.7. Il est clair que la transition résistive sera celle de la phase supraconductrice ayant le plus fort champ critique à une température donnée, la résistance étant nulle dès que l'une d'entre elles a transité. Le pic de χ'' correspond par contre à la transition de la phase majoritaire tétragonale centrée. L'écart entre les deux déterminations ($R = R_n/2$ où pic de χ'') donne la largeur de transition sous champ.

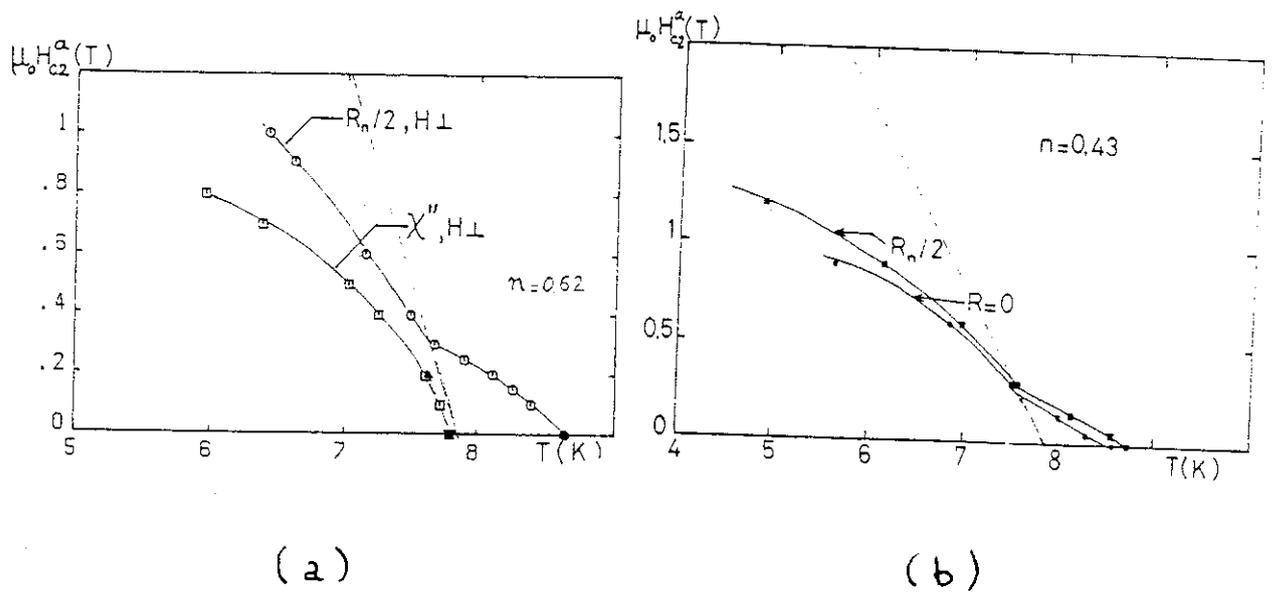


Figure III.7 - Champ critique appliqué $\mu_0 H_{c2}^a$ en fonction de la température pour deux échantillons polycristallins ErRh_4B_4 b.c.t. provenant de la même plaquette.

(a) plaquette $n = 0,62$.

(○) champ critique à mi-hauteur de la transition résistive.

(□) champ critique au pic de χ'' (phase b.c.t.).

(b) barrette $n = 0,43$, champ critique à mi-hauteur (■) ou au pied (●) de la transition résistive.

Le pied des courbes $H_{c2}^a(T)$ au-dessus de 7,8 K correspond à la transition de la phase ErRh_4B_4 p.t. ; à plus basse température, la phase tétragonale centrée a un champ critique plus élevé [66]. Les pentes $(\partial H_{c2}^a/\partial T)$ mesurées à mi-hauteur de la transition résistive, reportées dans le tableau ci-dessous (en T/K), sont effectivement différentes pour les deux échantillons :

	b.c.t.	phase minoritaire
$n = 0,43$	$- 0,99 \pm 0,15$	$0,28 \pm 0,05$
$n' = 0,62$	$- 1,45 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,05$

N.B. La résistance étant nulle en dessous de 8,6 K, nous avons dû extrapoler la courbe $H_{c2}^a(T)$ de la phase b.c.t. vers $T_c = 7,8$ K.

D'après la formule (III.2), le rapport des pentes de H_{c2}^a à T_c doit être le rapport des $(1+n\chi)/(1+\chi)$: ce rapport varie au plus de 1 (pour $\chi \ll 1$) à n/n' (pour $\chi \gg 1$) pour deux échantillons de coefficients de champ démagnétisant n et n' , soit ici de 1 à $0,43/0,62 = 0,69$. C'est en gros ce qui est observé : le rapport des pentes est $0,68 \pm 0,2$ pour la transition de la phase b.c.t. et $0,75 \pm 0,2$ pour la phase minoritaire, mais il ne nous semble pas évident que ces résultats suffisent à prouver l'existence à T_c d'une divergence de la susceptibilité.

Des facteurs autres que la susceptibilité magnétique doivent également jouer un rôle important dans les caractéristiques critiques de ces échantillons : le fait que ces polycristaux subissent une trempe, destinée à éviter la cristallisation sous la forme p.t., favorise le gel d'une densité élevée de défauts microscopiques (inversions de sites Rh-B, lacunes...). De plus, lors de refroidissements aussi rapides, des gradients thermiques peuvent donner lieu à une inhomogénéité des caractéristiques, comme le suggère la dépendance en échantillon des effets du

courant, observée pour deux échantillons qui provenaient pourtant de la même plaquette. Il est donc difficile d'extraire de ces mesures de champ critique H_{c2}^a des renseignements quantitatifs précis sur l'importance des interactions magnétiques dans ErRh_4B_4 b.c.t. On remarquera aussi que, si la transition résistive à 8,6 K est certainement celle de ErRh_4B_4 p.t., les caractéristiques critiques ne sont pas exactement celles de ErRh_4B_4 p.t. pure : les expériences faites sur un monocristal de cette structure par Crabtree et al. [44, 45] n'ont pas révélé de divergence de la susceptibilité à $T_{c1} = 8,6$ K, et l'on n'aurait donc pas dû observer de variation de $(\partial H_{c2}^a / \partial T)$ avec n pour cette phase... Enfin, les mesures de Iwasaki et al. [50] montrent que la susceptibilité est fortement anisotrope ; le désordre d'orientation des microcristaux dans nos échantillons aurait donc dû atténuer l'effet de χ sur H_{c2}^a . Le rôle, difficile à évaluer quantitativement, des défauts sur les propriétés supraconductrices et magnétiques [49], et la forte anisotropie des champs critiques [50], nous ont incités à essayer de travailler autant que possible sur des composés monocristallins, à savoir $(\text{Er}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ et HoMo_6S_8 dont nous allons maintenant décrire les propriétés.

2 - STANNURES DU TYPE $\mathcal{R}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$

A. PROPRIETES DES STANNURES, PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

En 1980, Remeika et al. [29] ont synthétisé, par fusion en bain d'étain, divers monocristaux métalliques du type $\mathcal{R}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ (\mathcal{R} = terre rare ou alcalino-terreux ou métal de transition 4d ; Rh peut éventuellement être remplacé par Os), de dimensions dépassant couramment le mm. Un grand nombre de ces métaux sont supraconducteurs, et les terres rares $\mathcal{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Er}$ s'ordonnent magnétiquement à basse température. Les premières mesures faites sur $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ sont résumées en figure III.8. Andres et al. [51] ont plus particulièrement étudié l'aimantation d'un monocristal $T_{c1} = 1,37 \text{ K}$, et $T_{c2} \approx T_m = 0,46 \text{ K}$. La zone de coexistence $T_m - T_{c2}$ est particulièrement restreinte dans $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ ($\leq 10 \text{ mK}$). Andres et al. ont souligné que la croissance de l'aimantation spontanée $\mu_0 M_s$ à des valeurs devenant rapidement supérieures à l'induction critique $B_{c2}(T) \approx 30 \text{ mT}$ dès que $T \leq T_m$ pouvait suffire à expliquer la disparition de la supraconductivité. La zone de coexistence (si elle existe) étant si étroite, il est cependant difficile de conclure que seul ce processus dipolaire est relevant. On ne s'attend pas a priori à ce que l'ion magnétique soit, dans ces métaux, particulièrement "isolé" des électrons de conduction, comme cela peut être le cas dans des composés intermétalliques à structure en amas où les interactions d'échange entre cet ion et les électrons de conduction sont réduites [67]. Comme d'autre part l'aimantation a un comportement à peu près isotrope dans $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, on ne peut pas tirer de renseignements directs sur le champ d'échange en comparant l'anisotropie de M et celle de H_{c2} . Il semblait donc intéressant de travailler plutôt sur des cristaux où un des Er est substitué par de l'étain : cette substitution élargit un peu la zone d'existence de la

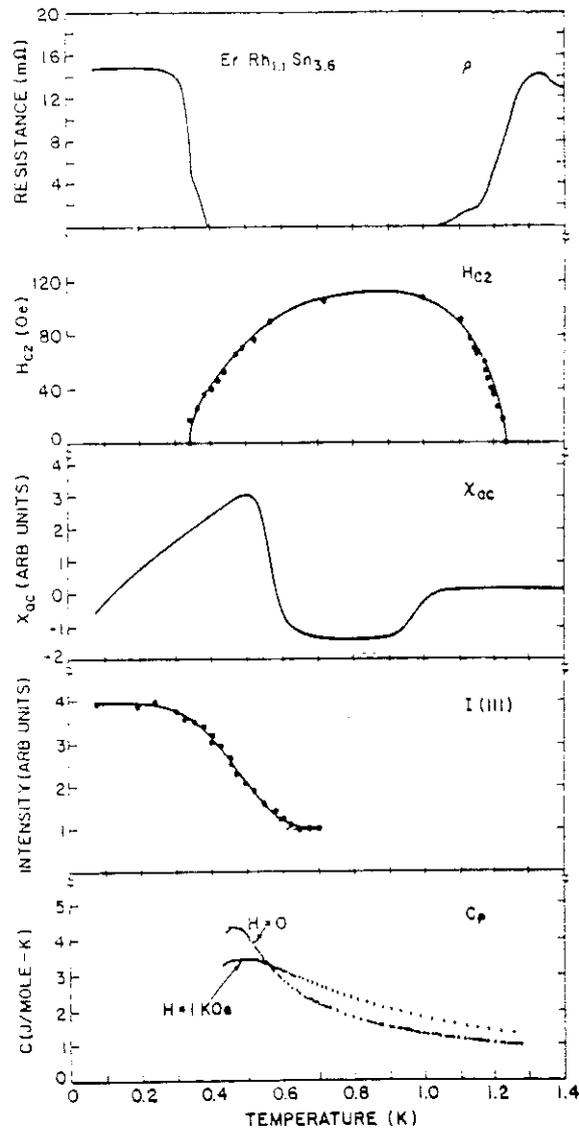


Figure III.8 - Résistance R , champ critique appliqué H_{c2} , susceptibilité alternative χ_{ac} , intensité I du pic de diffraction de neutrons III, et chaleur spécifique C d'un cristal $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{13}$ en fonction de la température [29].

supraconductivité, en modifiant relativement peu la température critique supraconductrice supérieure T_{c1} .

L'ordre magnétique dans $(Er_{1-x}Sn_x)Er_4Rh_6Sn_{18}$ (*) a été étudié par diffraction de neutrons par Bordet et al. [52] : la structure n'est pas simple mais il existe bien un ordre à longue portée avec un moment magnétique résultant fini en dessous de T_m . Dans $SnEr_4Rh_6Sn_{18}$ (*), supraconducteur à $T_{c1} \approx 1,5$ K, la transition ferromagnétique a lieu à $T_m = 0,3$ K, température déterminée par la remontée de χ_{ac} , ou par la saturation du flux gelé par refroidissement sous un champ supérieur à H_{c1} (H_{c1} est faible dans ces stannures : $\mu_0 H_{c1} \leq 1$ mT, en accord avec [51]), ou enfin par l'apparition de pics de diffraction magnétique aux neutrons.

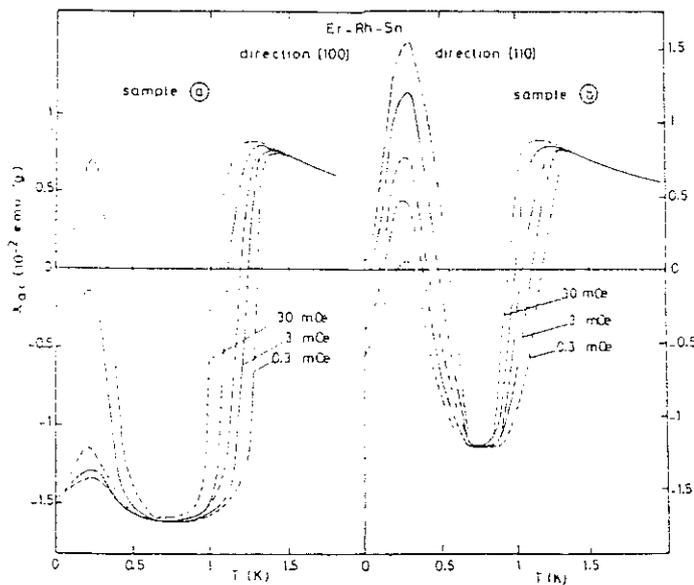


Figure III.9 - Susceptibilité alternative d'un monocristal $(Er_{1-x}Sn_x)Er_4Rh_6Sn_{18}$ en fonction de la température, pour différents champs alternatifs ($x \approx 0,5$).

(*) Les cristaux étudiés ont été préparés et analysés par J.P. Remeika et al. (Bell Labs).

Nous avons signalé que Genicon et al. [53] ont observé une susceptibilité diamagnétique en dessous de T_m dans des cristaux $(Er_{1-x}Sn_x)Er_4Rh_6Sn_{18}$ comme le montre la figure III.9.

Cette contribution diamagnétique dépend fortement de l'amplitude du champ alternatif d'excitation. Les champs critiques de ces stannures n'étant pas excessivement faibles (environ 1 mT pour $\mu_0 H_{c1}$ et 30 mT à 0,5 K pour B_{c2}), ceci est indicatif d'une supraconductivité non volumique, attribuée aux parois. Nous avons souhaité mettre en évidence de façon plus directe cette supraconductivité de parois dans un monocristal $SnEr_4Rh_6Sn_{18}$ en mesurant simultanément sa résistance et son aimantation.

B. NOUVEAUX RESULTATS : RESISTANCE NULLE DANS L'ETAT FERROMAGNETIQUE

La figure III.10 montre l'aimantation $\mu_0 M$ et la résistance du cristal en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ à une température un peu supérieure à T_m (état supraconducteur). Pour un champ appliqué de 15 mT, la résistance commence à remonter vers sa valeur à l'état normal $R_n = 680 \mu\Omega$, correspondant à une résistivité résiduelle d'environ $30 \mu\Omega.cm$. La courbe $M(H_a)$ ne présente pas de particularité remarquable ; l'aimantation ne se sature que lentement et $\mu_0 M$ atteint la valeur de 495 mT en champ fort ($\mu_0 H_a \geq 5 T$), ce qui correspond à un moment magnétique de $6,85 \mu_B/Er$. (compte tenu d'une masse molaire de 3541 g et d'une densité de $9,1 g/cm^3$). La correction de champ démagnétisant $H_{dem} \approx -nM$ tasserait l'échelle horizontale mais modifierait ici assez peu l'allure des courbes. En effet, le cristal se présentait sous forme d'une plaquette hexagonale d'épaisseur $e = 0,7 mm$ et de diamètre $\varnothing \sim 3 mm$; le champ étant appliqué dans le plan de la plaquette, le coefficient de champ démagnétisant est de l'ordre de 0,1 (cf. appendice 1).

Figure III.10 - Aimantation et résistance du cristal $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_4$ en fonction du champ appliqué, à 310 mK ($T > T_m$).

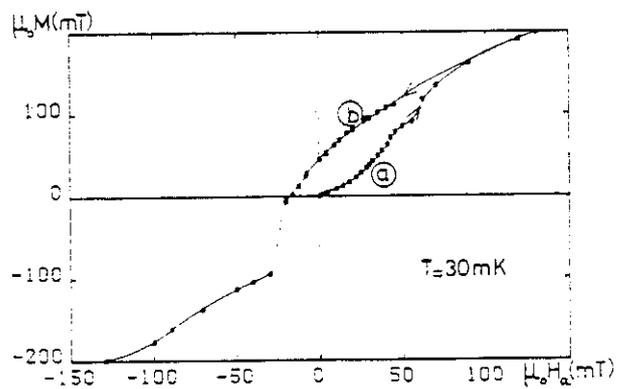
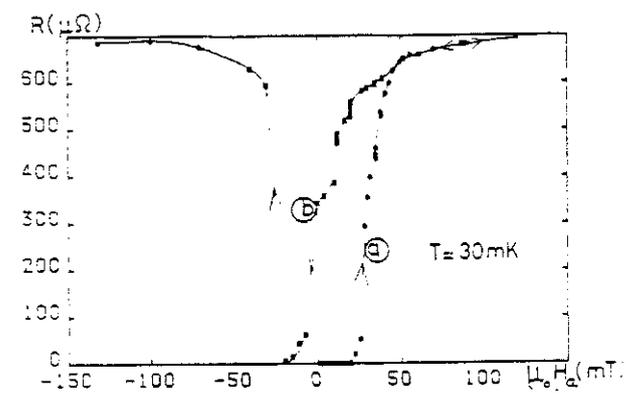
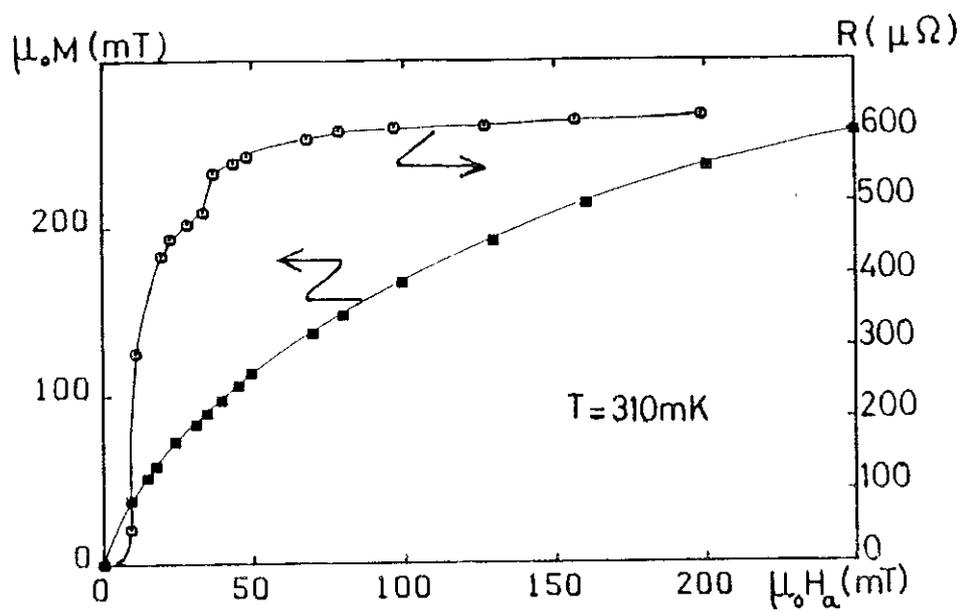


Figure III.11 - Cycle d'hystérésis du même cristal à $T = 30 \text{ mK}$.
 (a) première aimantation.
 (b) retour depuis la saturation
 $\mu_0 H_a = 5 \text{ T}$.

En dessous de T_m , la résistance du cristal refroidi en champ nul reste nulle dans l'état ferromagnétique, alors que l'aimantation spontanée $\mu_0 M_s$ dans les domaines est, à très basse température, nettement supérieure à l'induction critique mesurée par Andres et al. [51]. Les variations de R et de $\mu_0 M$ en fonction du champ appliqué à 30 mK sont reportées en figure III.11. La résistance reste nulle jusqu'à $\mu_0 H_a = 20$ mT et rejoint ensuite sa valeur normale $R_n \approx 680 \mu\Omega$ entre 20 et 50 mT. Pendant ce temps, l'aimantation croît lentement ; $\mu_0 M$ vaut 23 mT au moment où R devient non nulle (soit 5 % à peine de sa valeur sous 5 T). On sature ensuite le cristal en champ positif.

Lors du retour vers $\mu_0 H_a \leq 0$, l'aimantation ne commence à présenter une hystérésis visible qu'en dessous de 90 mT ; à $\mu_0 H_a \leq 50$ mT, comme lors de la première aimantation, la résistance passe à des valeurs inférieures à R_n . On notera que la forme en escaliers de la courbe $R(H_a)$ n'est pas due à une succession de transitions, mais à des effets du temps : la résistance, à champ appliqué fixé, relaxe lentement vers zéro ; les marches ne correspondent qu'à un changement de la valeur du champ appliqué. La dépendance en temps de R n'a pas été étudiée de façon précise ; à titre indicatif, le passage de +50 à -50 mT a duré environ 5 heures. Un traînage simultané de l'aimantation est observé, mais son amplitude est plus faible (non visible à l'échelle de la figure III.11) : pour une baisse de R d'environ 7 % (de 490 à 460 $\mu\Omega$), l'aimantation ne diminue que de 1 %.

Enfin, lorsqu'on atteint $\mu_0 H_a = -20$ mT, la résistance repasse rapidement à sa valeur normale R_n ; l'aimantation rejoint alors assez rapidement la courbe d'équilibre réversible.

A une température un peu plus élevée ($30 \text{ mK} \leq T \ll T_m \approx 0,3 \text{ K}$), la relaxation de R vers l'état de résistance nulle doit être plus facile et l'on pourrait vérifier qu'il existe bien un état de résistance nulle, tant que le champ appliqué est compris entre +20 et -20 mT, dans ce ferromagnétique.

Mentionnons, avant de montrer en quoi ces résultats sont caractéristiques d'une supraconductivité de parois de Bloch, qu'aucune baisse de résistance n'a lieu entre 4,2 K et 1,8 K dans ce cristal, ce qui nous permet d'éliminer la présence éventuelle d'étain pur ($T_c \approx 3,6$ K) excédentaire comme cause possible de supraconductivité non volumique. Un tel excès d'étain n'est pas exceptionnel, ces cristaux étant préparés par fusion en bain d'étain [29] ; ainsi nous avons pu, par exemple, observer la transition supraconductrice de Sn dans $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

C. INTERPRETATION : SUPRACONDUCTIVITE DE PAROIS DE BLOCH

On remarque que les baisses aussi bien que les remontées de R se produisent dans les mêmes champs, pour des aimantations assez différentes de l'échantillon (figure III.11) et donc pour des valeurs différentes de l'induction B dans les domaines ferromagnétiques; Nous rappelons à ce propos que, bien que l'induction magnétique B se rencontre plus rarement dans la littérature que le champ H, elle a tout de même une signification physique précise et importante : B est la moyenne macroscopique du champ dipolaire local $b(r)$ (appendice 1), alors que H est essentiellement $B/\mu_0 - M$. Le champ qui agit sur des électrons de conduction ou sur des paires de Cooper est donc, outre d'éventuels champs effectifs comme le champ d'échange, B plutôt que H.

Nous sommes donc autorisés à conclure que l'état de résistance nulle est dû à une supraconductivité non massive (faible susceptibilité diamagnétique χ_{ac} , sensible à des champs alternatifs h_{alt} faibles par rapport à H_{c1} et H_{c2}), et que les zones concernées se comportent comme si leur aimantation n'avait pas d'influence sur la supraconductivité ($\mu_0 H_{c2} = B_{c2}$). C'est ce qu'on attend si la couche supraconductrice est confinée dans une paroi de Bloch dont la largeur est du même ordre que la longueur de cohérence de

Ginzburg-Landau : la polarisation M moyenne dans la couche est alors nulle, doit en être de même si les domaines ferromagnétiques ont une taille $d \ll \xi$: la polarisation moyenne à l'échelle ξ est encore nulle.

D'après les mesures de Andres et al. [51] de B_{c2} pour $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, et en utilisant la formule classique pour le champ critique orbital

$$H_{c2}^*(0) \approx \frac{\phi_0}{2\pi \xi^2}, \quad (11.3)$$

on obtient un ordre de grandeur pour $\xi \sim 10^3 \text{ \AA}$; on a ici supposé que B_{c2} et H_{c2}^* ne diffèrent pas trop ($B_{c2} \sim 30 \text{ mT}$), ce qui n'est vrai que tant que les effets d'échange restent faibles ($T_m \ll T \sim T_{c1}$).

D'autre part, la largeur de paroi est déterminée par les rapports entre énergie d'anisotropie et énergie d'échange, la première tendant à maintenir le plus possible les moments magnétiques sur certains axes privilégiés - et donc à éviter la formation de parois larges où les moments tournent progressivement -, la seconde au contraire tendant à aligner les moments magnétiques voisins entre eux - favorisant ainsi une rotation progressive dans une paroi large. Nous ne connaissons pas précisément la valeur de ces énergies caractéristiques dans $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, mais aucune anisotropie importante des propriétés magnétiques n'ayant été observée à ce jour, la largeur de parois w est certainement grande par rapport aux dimensions interatomiques, et une valeur de l'ordre de 10^3 \AA est plausible.

Une autre conséquence de cette faible anisotropie est que le cristal comporte nécessairement tout un réseau de parois dont les plans n'ont pas la même orientation (structure cubique). Ceci rend la percolation des zones supraconductrices plus facile à observer, alors que dans un composé anisotrope comme ErRh_4B_4 p.t., où les parois doivent toutes être dans les plans (a,b) de la maille

tétragonale, on n'observe qu'une faible diminution de R si on place les contacts électriques suivant l'axe c [46].

En conclusion, nous avons pu montrer que l'état de résistance nulle d'un cristal ferromagnétique $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, observé à $T < T_m$ pour des champs inférieurs à 20 mT, est dû à une supraconductivité limitée à des zones d'aimantation moyenne nulle sur une largeur de l'ordre de la longueur de cohérence supraconductrice ξ , i.e. $\sim 10^3 \text{ \AA}$.

Il aurait pu être intéressant de compléter cette étude en vérifiant que cette valeur de champ critique de 20 mT correspond bien à l'extrapolation à très basse température de l'induction critique, plutôt qu'à un champ seuil de disparition des parois : cela paraît hautement improbable dans notre cas, car l'aimantation moyenne du cristal au moment où la supraconductivité disparaît n'est qu'un faible pourcentage ($\sim 15\%$) de sa valeur à saturation ; il doit donc rester de nombreux domaines non encore alignés sur le champ, i.e. beaucoup de parois. Une analyse détaillée des mécanismes qui agissent pour détruire la supraconductivité dans ce composé nécessiterait des mesures systématiques des champs critiques et des propriétés magnétiques, afin d'accéder aux paramètres microscopiques pertinents (importance des interactions d'échange, rôle exact de la substitution Sn/Er ?). Pour diverses raisons que nous allons exposer dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons préféré entreprendre une telle étude plutôt sur la phase de Chevrel HoMo_6S_8 .

Erratum :

Des mesures récentes de susceptibilité [92] et de diffraction de neutrons [93] indiquent que l'ordre ferromagnétique est en fait à courte portée, avec une longueur de cohérence de l'ordre de 10^2 \AA pour les composés substitués $(\text{Er}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$. A l'échelle de la longueur de cohérence supraconductrice $\xi \sim 10^3 \text{ \AA}$, l'ordre n'est plus à strictement parler ferromagnétique, et la polarisation moyenne est voisine de zéro : les zones supraconductrices s'étendraient alors sur l'ensemble des "microdomaines", percolant ainsi plus facilement que si elles étaient confinées au niveau des parois. L'effet de faibles champs alternatifs sur χ_{ac} et le rôle de la substitution Sn/Er pourraient alors être reliés à un problème de mise en ordre des "microdomaines".

3 - PHASE DE CHEVREL $\mathcal{R} \text{Mo}_6\text{S}_8$

Avant d'indiquer pourquoi il nous est apparu particulièrement intéressant d'axer notre travail sur l'étude du diagramme de phase de HoMo_6S_8 monocristallin, nous allons présenter les principales propriétés caractéristiques des phases de Chevrel.

A. GENERALITES SUR LES PHASES DE CHEVREL XMo_6S_8

De nombreux travaux ont été consacrés à ces composés depuis leur découverte [68]. On peut citer un article de revue par Ø. Fischer [69] qui, bien qu'un peu ancien déjà, donne une vue d'ensemble sur divers aspects intéressants du sujet : chimie, structure, propriétés électroniques, supraconductivité, hauts champs critiques, applications [43d]. De nombreux chapitres de la référence [28] sont également consacrés aux phases de Chevrel, et nous n'allons ici qu'en résumer les principaux résultats.

Structure, conséquences [28c, 43] :

La structure XMo_6S_8 peut s'accommoder d'une grande variété d'ions X (métaux de transition, alcalino-terreux, terres rares), ainsi que diverses substitutions (Nb ou W sur les sites Mo, Se sur les sites S,...) [28c] sans subir de profondes modifications structurales - même si les propriétés électroniques sont beaucoup plus sensibles à ces changements.

Ces phases peuvent, selon l'ion X, et éventuellement selon les écarts à la stoechiométrie, cristalliser dans deux structures : l'une rhomboédrique, schématisée en figure III.12 (c'est celle de

HoMo₆S₈), l'autre présentant une distorsion triclinique. L'angle du rhomboèdre est toujours voisin de $\pi/2$ (89°36' pour HoMo₆S₈) et la distorsion triclinique est assez faible.

La particularité essentielle de ces phases est la structure "en amas" Mo₆S₈ ; l'ion X ne fait finalement que s'intercaler dans les cages de soufre laissées vides par l'empilement des amas Mo₆S₈. On notera que les distances Mo-Mo dans l'amas Mo₆ octaédrique (2,66 et 2,71 Å) sont sensiblement plus courtes qu'entre Mo d'amas distincts (3,15 Å dans HoMo₆S₈) [43b]. Le transfert de charge des sites Mo vers les sites S, et surtout de l'ion Xⁿ⁺ sur les sites S qui l'entourent, est très important.

Cette structure en amas implique des propriétés électroniques particulières, ainsi que l'ont montré les calculs de bandes [28d, 28e, 67]. Le transfert de charge vers le soufre et l'importance du couplage intra-amas plutôt que inter-amas, conduisent à l'existence de bandes étroites, avec des densités d'états comparables aux composés A15 dans certains cas, et à une faible densité électronique sur le site X. Les propriétés physiques des phases de Chevrel, qui ont suscité un grand intérêt, en découlent plus ou moins directement.

Les phases de Chevrel dans la structure rhomboédrique non distordue sont généralement supraconductrices [22, 69]. SnMo₆S₈ et surtout PbMo₆S₈ ont attiré l'attention par leur température critique élevée ($T_c \approx 15$ K) et par des champs critiques records ($H_{c2}(0) \approx 60$ T pour PbMo₆S₈) - du moins jusqu'en 1987... Des valeurs aussi élevées des champs critiques sont rendues possibles par la structure de bandes : une densité d'états au niveau de Fermi élevée aura pour conséquence une valeur relativement faible de la longueur de cohérence supraconductrice B.C.S. ξ_0 ; de plus, le libre parcours moyen électronique ℓ dans ces composés en amas est généralement faible (quelques dizaines d'Å [69, 28b]), ce qui réduit encore la longueur de cohérence "effective" de Ginzburg-Landau $\xi \sim (\xi_0 \ell)^{1/2}$, favorisant des valeurs particulièrement élevées de H_{c2} .

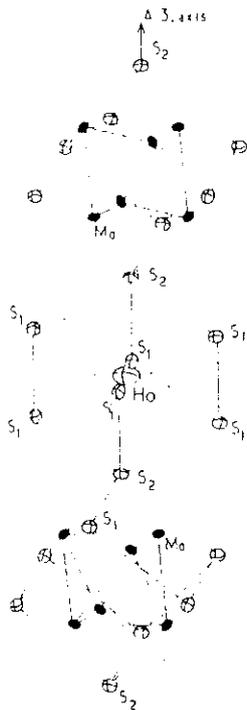


Figure III.12 - Structure cristalline de HoMo_6S_8 .
L'axe vertical des rhomboèdres est l'axe $[111]$
dit axe \hat{c} [56].

X	RE	T_{c1} [K]	T_{c2} [K]	T_M [K]	θ_{ex} [K]	θ_{em} [K]	magnetic structure
S	Nd	3.7		0.8			
S	Gd	1.4		0.84	0.5	0.6	AF
S	Tb	2.04		1.05	0.32	0.9	AF
S	Dy	2.05		0.4	0.17	1.2	AF
S	Ho	1.8	0.65	0.70	0.15	1.3	F
S	Er	2.2		0.2	0.06	0.2	AF
S	Tm	2.3					
S	Lu	2.2					
Se	Gd	5.6		0.75			
Se	Tb	5.7		0.85			
Se	Er	6.0		1.1			AF, complex
Se	Lu	6.2					
Se	Ho	5.5		0.53			F

Tableau III.2 - Ordre magnétique et valeur des principaux paramètres dans $\text{R}\text{Mo}_6\text{X}_8$ (R = terre rare, X = S ou Se). T_{c1} est la température critique supraconductrice (supérieure si le composé est réentrant à T_{c2}), T_M la température d'ordre des ions magnétiques, θ_{em} (respectivement θ_{ex}) est l'énergie magnétique dipolaire (respectivement d'échange) par ion R dans l'état normal [38].

Propriétés supraconductrices et magnétiques des phases de Chevrel avec terre rare :

Les phases de Chevrel avec terre rare $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ont également suscité un grand intérêt car elles sont généralement supraconductrices et ordonnées magnétiquement (voir tableau III.2), à l'exception de CeMo_6S_8 et EuMo_6S_8 .

Il est remarquable que pour des terres rares ayant des moments magnétiques aussi différents que Lu^{3+} et Gd^{3+} ou Ho^{3+} , les températures critiques soient aussi groupées entre 1,5 et 2,1 K. Ceci illustre bien "l'isolement magnétique" de l'ion terre rare : la faible densité électronique sur le site \mathcal{R} (environ 50 fois plus faible qu'au niveau des amas Mo_6 d'après [67, 28d]) produit une faible interaction d'échange entre \mathcal{R} et les électrons de conduction (essentiellement électrons 4d du molybdène). En conséquence, les interactions dipolaires, habituellement négligeables devant les interactions d'échange dans les composés métalliques, vont pouvoir entrer en compétition avec l'échange et la supraconductivité.

Les remarques ci-dessus ne s'appliquent certes pas aux deux phases de Chevrel à terre rare anormale Ce ou Eu ; l'électron 4f du cérium, toujours proche du niveau de Fermi, rend caduque la simplification introduite par le découplage \mathcal{R}/Mo_6 ; l'échange peut devenir important. CeMo_6S_8 n'est pas supraconducteur (à $T \geq 20$ mK), et présente des caractéristiques réminiscentes des composés "à fermions lourds" ou des réseaux Kondo [70, 43c, 62] ; la nature de l'ordre magnétique à $T \leq 2$ K n'est pas encore établie avec précision. Dans EuMo_6S_8 , la structure rhomboédrique n'est pas stable et une distorsion triclinique se produit à $T = 110$ K ; Eu est de plus divalent dans EuMo_6S_8 . Les propriétés électroniques, sensibles à la valence de X et à une éventuelle distorsion des amas Mo_6S_8 sont bouleversées (tendance à un comportement

semiconducteur) [référence 28f et références qui y sont citées]. Il est possible de supprimer la distorsion triclinique et de rendre cette phase de Chevrel supraconductrice sous pression, ou par substitution d'europium par étain, plomb ou ytterbium ; dans ce cas, le champ critique (notamment orbital) est élevé, et, comme il a été signalé en introduction, la supraconductivité peut être induite sous champ intense, le champ appliqué compensant l'effet paramagnétique d'un champ d'échange négatif [71].

En résumé, de par leur structure en amas, les phases de Chevrel $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (\mathcal{R} = terre rare normale) sont supraconductrices avec une température critique T_c dépendant peu de la nature de la terre rare trivalente ; elles sont de plus ordonnées magnétiquement en dessous de 0,2 K (ErMo_6S_8) à 1 K (GdMo_6S_8). Il convient toutefois de noter que, si l'ion \mathcal{R} et les électrons de conduction semblent plus ou moins s'ignorer, il n'en existe pas moins dans la littérature des dispersions de T_c de plusieurs dixièmes de Kelvin selon la nature de l'ion \mathcal{R} (même pour différents ions \mathcal{R} non magnétiques comme La, Lu, Y) et la stoechiométrie exacte [69, 72] ; cet effet doit alors plutôt être attribué à une modification de la géométrie des amas Mo_6S_8 .

B. INTERET PARTICULIER DE HoMo_6S_8

HoMo_6S_8 est, nous l'avons vu, un des rares supraconducteurs ferromagnétiques réentrants connus (trois actuellement, "plus" un supraconducteur réentrant (anti- ou ferromagnétique ?), $\text{Tm}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ et un supraconducteur ferromagnétique non réentrant HoMo_6Se_8). Son étude approfondie nous a paru nécessaire à plusieurs titres.

Tout d'abord, seul ErRh_4B_4 (p.t.) monocristallin a été étudié en détail, et ses propriétés ne sont pas a priori "universelles" même dans la famille très réduite des supraconducteurs ferromagnétiques [voir chapitre I.3]. Pour ce qui est de $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ monocristallin, les mesures de résistance [29] puis d'aimantation

de Andres et al. [51] indiquent que la zone de coexistence supraconductivité-ferromagnétisme (S + F) est extrêmement réduite (au plus 10 mK). La principale raison est la valeur modeste de l'induction critique supérieure de ce composé ($B_{c2} \leq 30$ mT), comparée à une induction spontanée ferromagnétique $\mu_0 M_S(0) \approx 780$ mT ; en outre, si la diffusion par échange n'est pas négligeable (Er non "isolé" magnétiquement, isotropie de l'aimantation rendant la diffusion critique plus facile [38]), la zone de coexistence peut être à la limite inexistante. Quoi qu'il en soit, la mise en évidence d'une éventuelle succession de transitions paramagnétique \rightarrow ordre modulé (non vu encore à notre connaissance) \rightarrow ferromagnétique supraconducteur puis normal, paraît pour le moins malaisée, voire hasardeuse.

Au contraire, les expériences sur HoMo_6S_8 polycristallin ont déjà indiqué que le retour à l'état normal n'a lieu "que" 100 mK environ en dessous de la température de Curie, et que l'induction spontanée est comparable aux champs critiques supraconducteurs. Il nous a donc paru intéressant de préciser la plage de coexistence possible (S + F), la nature de la transition vers l'état normal (1er ordre ?, type I ?), et aussi l'influence de la forte anisotropie uniaxiale de l'aimantation [55] sur l'anisotropie des champs critiques et sur la structure modulée [59].

HoMo_6S_8 possède d'autres propriétés remarquables : c'est la seule phase de Chevrel $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ferromagnétique. Les autres terres rares magnétiques s'ordonnent antiferromagnétiquement dans cette structure. Cette bizarrerie suggère une compétition relativement ouverte entre interactions d'échange et dipolaire dont l'une serait ferromagnétique, l'autre antiferromagnétique. L'examen du tableau III.2 montre que GdMo_6S_8 , antiferromagnétique, où l'ion \mathcal{R}^{3+} a le plus fort spin S, a la température critique la plus basse ; on s'attend à ce que soit la phase de Chevrel dans laquelle les effets d'échange soient les plus importants. Ho^{3+} est par contre l'ion terre rare qui a le plus fort moment orbital et total, et donc le champ dipolaire le plus fort. L'ordre magnétique de $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ doit donc(*) résulter d'une compétition entre interaction d'échange

* Le champ cristallin i.e. la symétrie du multiplet fondamental peut aussi jouer un rôle. Voir par exemple M. Redí, P.W. Anderson, Proc. Natl. Acad. Sc. U.S.A., 78, 27 (1981).

antiferromagnétique et interaction dipolaire ferromagnétique (en accord avec le calcul de la somme dipolaire dans HoMo_6S_8 [62]).

Il n'est donc pas évident a priori de savoir laquelle de ces deux interactions est dominante dans la destruction de la supraconductivité de HoMo_6S_8 , et des conjectures contradictoires ont été proposées par différents auteurs [36, 38, 73]. Si dans le cas de ErRh_4B_4 le rôle de l'échange est prépondérant [44, 45, 39, 38], le cas de HoMo_6S_8 méritait d'être examiné de plus près.

Et enfin, la résistance de l'état ferromagnétique "normal", loin en dessous de la température de Curie, a dans HoMo_6S_8 un comportement sous champ peu banal et étroitement corrélé aux processus d'aimantation [chapitre I ; 54, 53]. Tant à cause de l'anisotropie de l'aimantation que pour s'affranchir totalement d'un rôle éventuel des joints de grains, il était là aussi important de pouvoir étudier le comportement dans l'état ferromagnétique sur un monocristal. Ce sont les résultats de ces mesures de résistance et d'aimantation, à très basse température ($T \ll T_c \approx T_m$) que nous allons maintenant exposer, non sans avoir auparavant présenté l'échantillon proprement dit.

C. MONOCRISTAUX HoMo_6S_8

Les cristaux étudiés ont été préparés au laboratoire de Chimie Minérale de Rennes par O. Peña, C. Geantet, M. Sergent et collaborateurs. Pour plus d'informations concernant les procédures de synthèse et l'analyse fine de la structure, on se reportera aux références [56, 72].

Nous rappelons simplement que les poudres HoMo_6S_8 sont synthétisées à partir de MoS_2 , Ho_2S_3 et Mo réduit (pureté 3N pour Ho à 4N pour Mo), par réaction solide sous argon à 1200 °C. La cristallisation est produite par un traitement thermique adéquat, débutant par une fusion à $T = 1750^\circ\text{C}$, en creusets $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$. Les

problèmes liés à la décomposition possible de HoMo_6S_8 , Mo_2S_3 à ces températures, et le choix de stoechiométries et traitements thermiques optimaux sont exposés en référence [72].

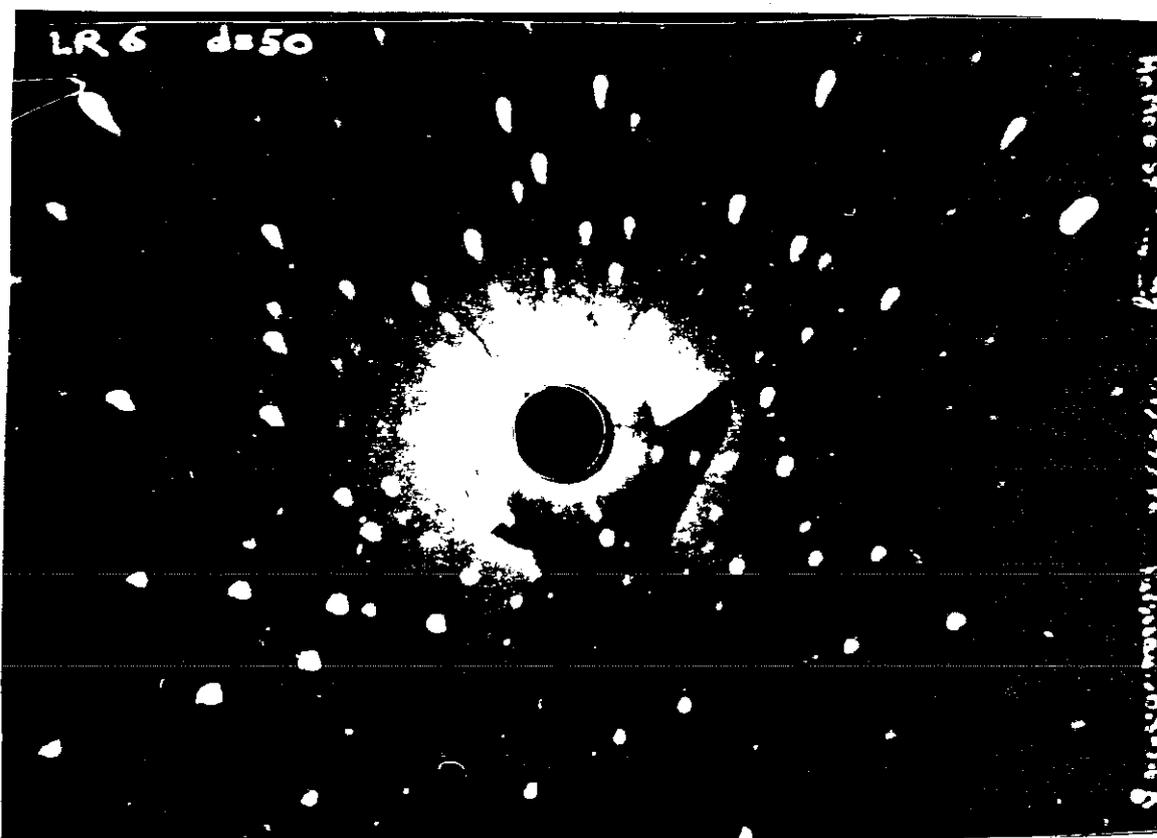


Figure III.13 - Cliché de diffraction Laue aux neutrons du monocristal HoMo_6S_8 le plus gros ($2,43 \text{ mm}^3$) ; distance cristal-film $d \approx 50 \text{ mm}$ (en réflexion).

Les cristaux que nous avons étudiés sont stoechiométriques ($\text{Ho}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$), de dimensions honorables (jusqu'à $15,1 \text{ mg}$, soit $2,43 \text{ mm}^3$), et monocristallins, comme l'ont confirmé les clichés de diffraction Laue^(*) aussi bien aux rayons X qu'aux neutrons (voir figure III.13). On relève simplement de légères traînées de diffusion sur certains clichés aux rayons X, indiquant que la surface

^(*) Nous remercions A. Dinia (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble) et J.C. Marmeggi (laboratoire de Cristallographie, CNRS et Institut Laue-Langevin, Grenoble) pour l'accès aux goniomètres et aux programmes de dépouillement.

du cristal (les rayons X pénètrent peu) est de moins bonne qualité que le coeur du cristal.

Les rapports de résistivité résiduelle $R(300\text{ K})/R(4\text{ K})$ des plus gros cristaux sont voisins de 10 et peu dispersés. La résistivité résiduelle n'est pas connue avec une bonne précision à cause de la forme quelconque des cristaux ; elle vaut environ $50\text{-}100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, valeur relativement élevée pour des monocristaux métalliques de bonne qualité mais courante de ce genre de composés ternaires en amas. 4 monocristaux ont été mesurés à Grenoble (diffraction de neutrons, résistance, aimantation et/ou susceptibilité alternative) ; les températures de transition sont reproductibles : $T_{c1} \approx 1,78\text{ K}$, $T_{c2} \approx 0,65\text{ K}$ (valeurs à mi-hauteur de la transition résistive), et $T_m = 0,75\text{ K}$. Les largeurs de transition en champ nul sont raisonnables : $\Delta T_{c1} \approx 0,08\text{ K}$ et $\Delta T_{c2} \approx 0,09\text{ K}$ pour 10 % - 90 % de la transition résistive. Les caractérisations de monocristaux par Peña et al. [56] et Holtzberg et al. [55] indiquent également une bonne reproductibilité de leurs propriétés physiques.

Par suite, l'étude complète du diagramme de phase a été entièrement entreprise par différentes méthodes sur le plus gros monocristal : mesure simultanée de résistance et d'aimantation sous champ ; susceptibilité alternative en champ nul ; expérience de diffraction de neutron avec mesure simultanée de la résistance, sous champ, par le groupe de J. Rossat-Mignod et collaborateurs(*). Il était important de faire l'ensemble des études sous champ magnétique sur un même cristal à cause de l'importance du champ démagnétisant, et donc de la forme du cristal, l'aimantation $\mu_0 M$ étant dans ce ferromagnétique du même ordre que les champs critiques appliqués $\mu_0 H_{c2}^a$.

(*) Mesures faites au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, par P. Bulet, A. Dinia, W.A.C. Erkelens, J.L. Genicon (CRTBT), S. Quézel et J. Rossat-Mignod.

CHAPITRE IV

PROPRIETES DE HoMo₆S₈ DANS L'ETAT FERROMAGNETIQUE (T « T_m)

Le fait que la résistance de HoMo_6S_8 dans l'état ferromagnétique soit plus faible, en champ nul, que juste au-dessus de T_{c1} (comme dans ErRh_4B_4 p.t. et $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$), a suscité une première série d'expériences sur des échantillons constitués de quelques monocristaux. Il a été établi que l'on pouvait induire des états de résistance nulle bien en dessous de T_m et T_{c2} , en partant d'un échantillon dont on a préalablement saturé l'aimantation (cristaux monodomains) :

- soit en appliquant un champ inverse (figure IV.1). La transition vers $R = 0$ s'accompagne alors d'un saut brutal de l'aimantation M qui se retourne [53] ;
- soit en coupant le champ puis en chauffant légèrement le cristal de 40 mK à $T \approx 0,1$ K (figure IV.2) [58].

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des mesures systématiques que nous avons faites sur un monocristal, en vue de séparer les différents mécanismes qui peuvent jouer un rôle dans la production et la destruction de ces états de résistance nulle : effets du champ et de l'aimantation, effets thermiques, mais aussi effets du temps (trainage magnétique, problèmes d'activation thermique). Nous montrerons que des transitions supraconductrices peuvent également être induites lors de la première aimantation, et sans sauts d'aimantation, et que l'abaissement de R dans l'état ferromagnétique désaimanté par rapport à l'état paramagnétique, doit avoir une origine différente des transitions induites sous champ magnétique.

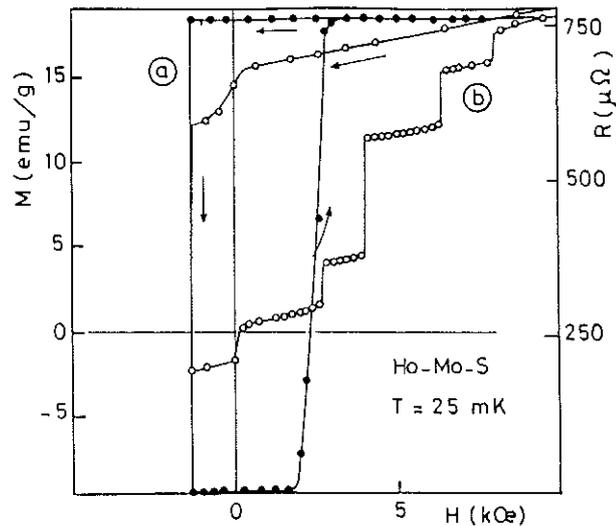


Figure IV.1 - Résistance $R(\bullet)$ et aimantation $M(O)$ d'un échantillon cristallin (non monocristallin) en fonction du champ appliqué à 25 mK.
 (a) retour depuis la saturation en champ positif.
 (b) branche ascendante du cycle d'hystérésis [53].

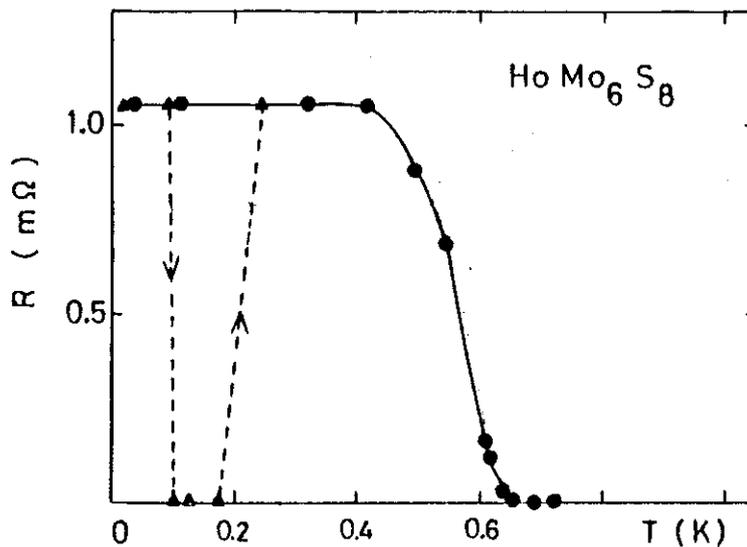


Figure IV.2 - Résistance R d'un échantillon HoMo_6S_8 en fonction de la température. Trait plein : refroidissement dans le champ rémanent de la bobine supraconductrice (4 mT). Pointillé : chauffage en champ nul à partir de l'état saturé monodomaine [58].

1 - TRANSITIONS INDUITES PAR CYCLAGE EN CHAMP AVEC SAUTS D'AIMANTATION

Les premières transitions supraconductrices dans HoMo_6S_8 ferromagnétique n'avaient été observées que dans des échantillons préalablement saturés en champ fort. Nous avons donc d'abord étudié les cycles d'hystérésis de M et R à la température minimale (30-40 mK) car à plus haute température, l'aimantation rémanente relaxe vers zéro, d'autant plus vite que la température est haute. Ainsi, à $T \approx 95$ mK, la rémanente décroît déjà de moitié en une heure. L'état monodomaine en champ nul est en effet non stable, mais généralement métastable, et le cristal doit tendre vers un état d'équilibre en domaines, correspondant à une minimisation de l'énergie dipolaire (le champ est alors nul à l'extérieur du cristal).

A. TRANSITIONS INDUITES SOUS CHAMP A LA TEMPERATURE MINIMALE

La figure IV.3 représente R et $\mu_0 M$ mesurées simultanément, en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ à $T = 40$ mK. Le champ est ici appliqué parallèlement à l'axe $\hat{c} = (111)$ qui est l'axe de facile aimantation de HoMo_6S_8 . Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour différentes orientations du cristal, nous traçons toujours R/R_n où R_n est la résistance résiduelle du cristal. R_n valait entre 836 et 1998 $\mu\Omega$ selon la distance entre les contacts de tension ; les contacts à la laque argent ont en effet été changés entre les différentes séries de mesures.

Au départ, dans l'état désaimanté, R/R_n est de l'ordre de 0,65 ; la résistance croît rapidement en champ faible ($\mu_0 H_a \leq 30$ mT) alors que l'aimantation reste quasiment nulle jusqu'à $\mu_0 H_a \approx 120$ mT. Nous reviendrons sur le comportement de

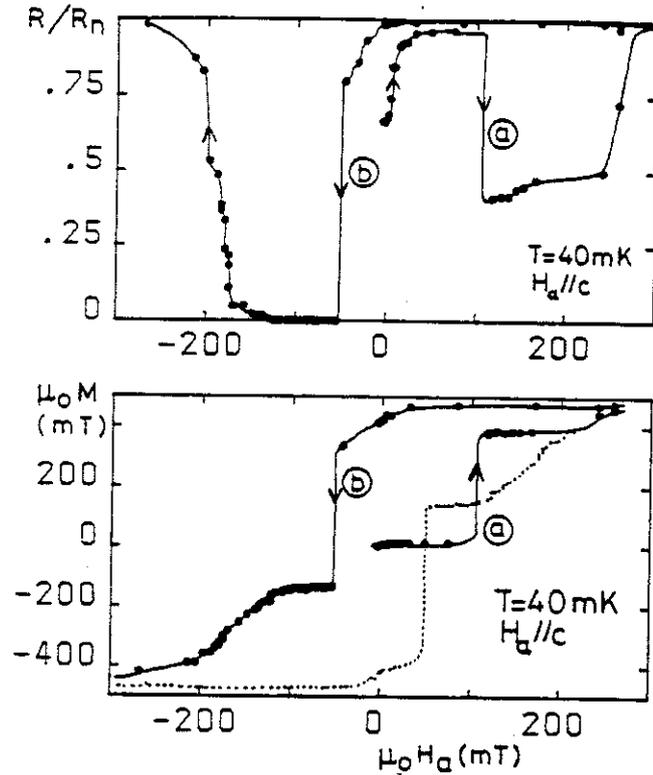


Figure IV.3 - Rapport de résistivité R/R_n (R_n étant la résistance à $T \gtrsim T_{c1}$) et aimantation $\mu_0 M$ en fonction du champ appliqué parallèlement à l'axe \hat{c} . Le champ magnétique varie pas par pas à un taux moyen ~ 30 mT/h.
 (a) première aimantation.
 (b) retour depuis l'état saturé en champ positif.
 Ligne pointillée : symétrique de (b).

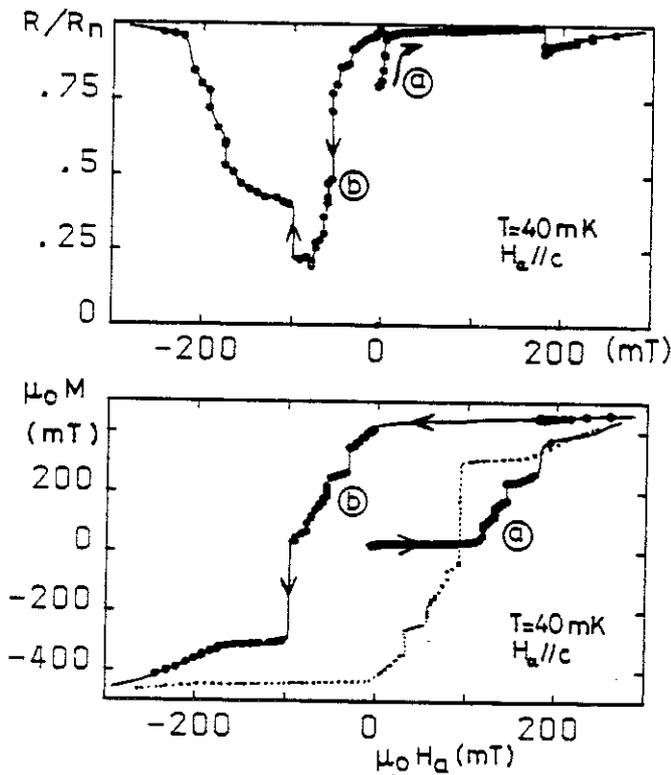


Figure IV.4 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ à 40 mK, en fonction du champ appliqué parallèlement à l'axe \hat{c} . Le champ appliqué varie par pas à un taux moyen ~ 10 mT/h.
 (a) première aimantation.
 (b) retour depuis l'état saturé en champ positif.
 Ligne pointillée : symétrique de (b).

l'état désaimanté au paragraphe IV.4. En champ plus élevé, l'aimantation varie par sauts brutaux : $\mu_0 M$ passe de zéro à 380 mT (i.e. 87 % de sa valeur à saturation $\mu_0 M_s = 438$ mT, ou encore $302 \text{ u.e.m. cm}^{-3}$, cf. appendice 3) dans un champ appliqué $\mu_0 H_a = 120$ mT. Simultanément, la résistance chute à $0,4 R_n$. Ces valeurs après saut restent stables à 3 % près sur 2 heures. L'aimantation finit de se saturer entre 120 et 300 mT par petits sauts, pendant que R va retourner à sa valeur R_n entre 250 et 280 mT.

Au retour en champ nul, l'aimantation rémanente $\mu_0 M_r$ vaut 415 mT (état monodomaine, 96 % de l'aimantation spontanée à saturation des ions Ho). En petit champ inverse ($|\mu_0 H_a| \leq 10$ mT), l'aimantation et la résistance commencent à décroître très lentement (quelques % par heure). Si l'on augmente le champ négatif appliqué, de -10 mT à -50 mT, à raison de 0,1 mT/s, on observe de nouveau un saut brutal à $\mu_0 H_a = -50$ mT : $\mu_0 M$ passe à -156 mT et R chute à zéro. En champs négatifs plus élevés, R retourne à la valeur R_n entre -120 et -260 mT environ. Soulignons que les petites marches d'escalier dans les courbes $R(H_a)$ - ainsi que dans la courbe d'aimantation, mais moins visibles à l'échelle de la figure IV.3 - ne sont que des effets du temps, le champ appliqué variant par pas (tronçons \pm horizontaux) entre mesures de $R(t)$ et $M(t)$ à H_a fixé. Ajoutons que, si l'état $R = 0$ semble stable (sur 48 h) à 40 mK, en champ nul, les transitions observées ne sont pas réversibles : si l'on coupe le champ après que R a commencé à remonter vers R_n ($\mu_0 H_a \sim -200$ mT), la valeur de R ne redescend pas.

Ces effets du temps, même à des températures très inférieures à T_{c2} et T_m , sont clairement visibles par comparaison des figures IV.3 et IV.4. Les courbes $R(H_a)$ et $M(H_a)$ de la figure IV.4 sont également obtenues à 40 mK, avec un champ selon l'axe \hat{c} , mais avec un taux moyen de balayage en champ plus lent d'environ 10 mT/h. En champ faible ($\mu_0 H_a \leq 30$ mT), on observe toujours une première remontée de $R \approx 0,7 R_n$ à R_n qui n'est pas affectée par la vitesse de balayage en champ (voir § IV.4). Là encore, M

reste presque nulle jusqu'à $\mu_0 H_a \approx 120$ mT. L'aimantation va ensuite se saturer par petits sauts successifs, d'amplitude variable, entre $\mu_0 H_a = 120$ et 300 mT. On observe une baisse de résistance à $\mu_0 H_a \approx 180$ mT, mais considérablement réduite par rapport à celle observée précédemment.

Au retour depuis l'état normal saturé en champ positif, on observe encore une baisse de M et de R en faible champ inverse. Des sauts d'aimantation modestes se produisent, mais $\mu_0 M$ peut, avec le temps, relaxer lentement vers sa valeur d'équilibre $\mu_0 H_a/n^{(*)}$. En réduisant ainsi l'aimantation hors équilibre, on évite - ou du moins, on repousse - le déclenchement de sauts [74,75] ; ceci permet à $\mu_0 M$ de rester positive plus loin en champ inverse jusqu'à $\mu_0 H_a = -93$ mT. Dans ces conditions, on observe bien toujours une chute considérable de R en champ inverse, mais elle peut ne plus atteindre zéro : la valeur minimale atteinte est $R/R_n = 0,2$, à $\mu_0 H_a = -80$ mT ; $\mu_0 M$ vaut alors $+62$ mT.

On pourra remarquer que dans les deux figures, la courbe de première aimantation est hors du cycle d'hystérésis à saturation. Mais dans les deux cas, on a tracé M en fonction du champ appliqué. Or la correction de champ démagnétisant $-nM$ (voir chapitre V.1 pour la détermination de n) est nulle au début de la courbe de première aimantation, et au contraire très importante lors du retour depuis l'état saturé : sur la figure IV.3 par exemple, lorsque $\mu_0 H_a = -50$ mT, juste avant le saut de M , $\mu_0 M$ vaut 325 mT soit $-n\mu_0 M = -84$ mT ou encore $\mu_0 H \approx -134$ mT, valeur symétrique du champ positif dans lequel a eu lieu le premier saut de M .

(*) Dans un ferromagnétique non saturé, à l'équilibre thermodynamique, le champ interne $H = H_a - nM$ est nul (caractéristique $M(H)$ des ferromagnétiques doux).

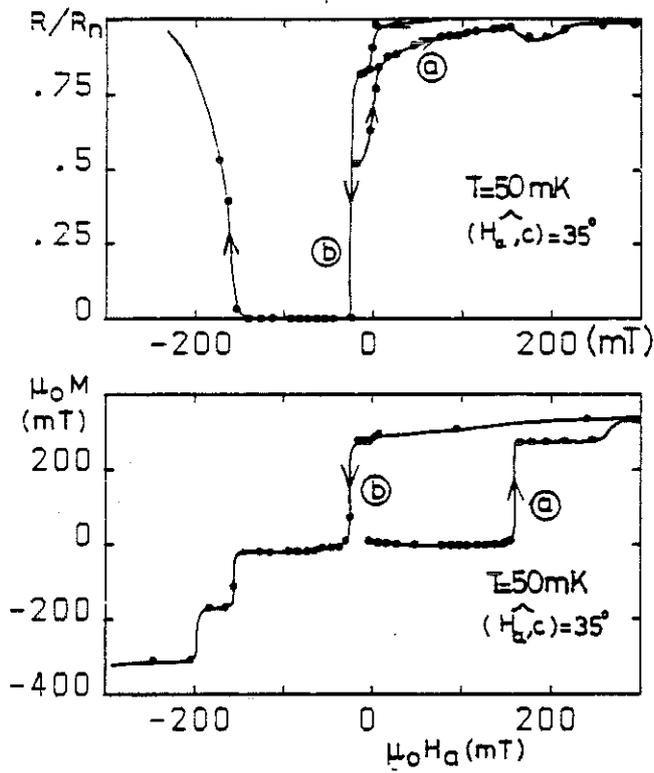


Figure IV.5 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ à 50 mK en fonction du champ appliqué selon l'axe [110], à 35° de l'axe \hat{c} .
 (a) première aimantation.
 (b) retour depuis l'état saturé en champ positif.

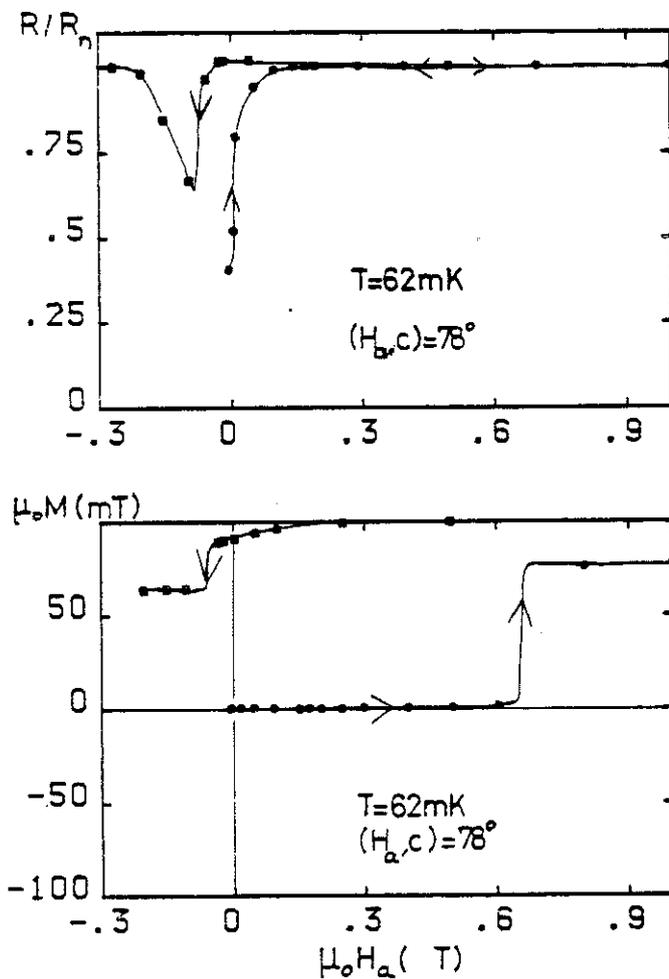


Figure IV.6 - R/R_n et $\mu_0 M$ à 62 mK en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ faisant un angle de 78° avec l'axe c .

B. ANISOTROPIE

Dans un composé aussi anisotrope que HoMo_6S_8 , qui a un comportement Ising tant que $T \leq 60 \text{ K}$ [55], seule la projection $\mu_0 H_a \cos \alpha$ du champ appliqué sur l'axe c agit sur l'aimantation. Pour un angle $\alpha = (\vec{H}_a, \vec{c}) = 35^\circ$, il est donc normal que le saut d'aimantation n'ait lieu que dans un champ appliqué $\mu_0 H_a = 160 \text{ mT}$ (voir figure IV.5). Les courbes $R(H_a)$ et $M(H_a)$ en figure IV.5 sont décrites dans les mêmes conditions que pour la figure IV.3 (balayage en champ pas par pas, à en moyenne 30 mT/h), mais la chute de R lors du premier saut d'aimantation est considérablement réduite ($R/R_n = 0,92$). Ceci mis à part, on retrouve les mêmes caractéristiques que celles décrites au paragraphe précédent, y compris pour le comportement de l'état désaimanté en champ faible (voir paragraphe IV.4).

Lorsqu'on augmente encore l'angle α entre l'axe c et le champ appliqué, le comportement de M reste identique, compte tenu du fait que seul $\mu_0 H_a \cos \alpha$ agit sur l'aimantation : on ne fait, dans un composé Ising que dilater par le facteur $1/\cos \alpha$ l'échelle horizontale (voir figure IV.6), et contracter d'un facteur $\cos \alpha$ l'échelle verticale puisque, par extraction le long de l'axe des bobines, on ne mesure que la composante de M sur le champ appliqué, soit $M \cos \alpha$. Pour $\alpha = 78^\circ$, la baisse de résistance induite lors de la première aimantation a par contre tout à fait disparu, et seule une chute relativement modeste est observée au passage en champ inverse ($R = 0,64 R_n$).

Enfin, pour un champ appliqué perpendiculairement à l'axe c , l'aimantation reste nulle à la précision de nos mesures, et aucune chute de R n'est induite sous champ ; la seule variation de résistance observée est la montée de R dans l'état refroidi sous champ nul pour des champs de l'ordre de 30 mT .

C. EFFETS DE CHAUFFAGE

La corrélation entre les sauts d'aimantation et les chutes de résistance (figures IV.3 à 6) pose un problème : a-t-on seulement affaire à un effet de chauffage ?

Dans un ferromagnétique hystérétique fortement anisotrope, des domaines d'aimantation antiparallèle au champ peuvent subsister tant que l'excès d'énergie magnétique $\mu_0 (\vec{M}_+ - \vec{M}_-) \cdot \vec{H}_a$ reste assez faible devant l'énergie d'anisotropie ; lorsque le champ augmente, ces domaines peuvent se retourner, et libèrent l'énergie magnétique qu'ils avaient "accumulée" ; si la chaleur spécifique du corps n'est pas suffisamment importante pour pouvoir absorber cette énergie, le corps s'échauffe localement, favorisant ainsi une avalanche de retournements de domaines. Ces phénomènes sont connus à basse température [74,75].

On peut estimer l'échauffement correspondant aux sauts d'aimantation mesurés : l'énergie magnétique libérée $\mu_0 H_a \cos \alpha \Delta M$ lors des différents sauts en figure IV.3 et IV.4

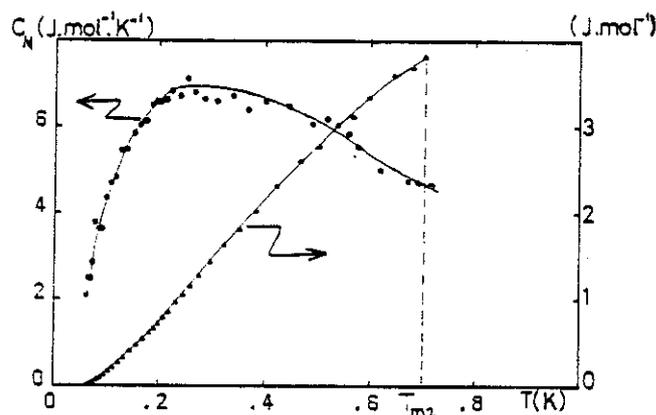


Figure IV.7 - Chaleur spécifique nucléaire C_N de l'holmium (échelle de gauche) et énergie $\int C_N(T) dT$ correspondante (échelle de droite). D'après [76].

varie entre 0,8 et 5,4 J/mol, et cette quantité d'énergie est dissipée très rapidement (durée inférieure au temps de réponse des appareils de mesure, i.e. ≤ 1 s). L'échantillon se comporte donc adiabatiquement dans un premier temps, et son échauffement est donné par l'aire $\int C(T)dT$ sous la courbe de chaleur spécifique. Celle-ci n'a pas été mesurée mais elle contient au moins - et c'est déjà beaucoup - la chaleur spécifique nucléaire C_N de l'holmium, tracée en figure IV.7. Malgré la valeur élevée de C_N , on voit que 3,9 J/mol suffisent à faire passer l'échantillon au-dessus de 0,7 K et que celui-ci, plongé dans l'hélium liquide à $T_{He} = 40$ mK, peut subir une trempe depuis l'état supraconducteur paramagnétique. La transition supraconductrice sous champ en dessous de $T_m = 0,75$ K étant de premier ordre (prévu théoriquement [39, 38 par exemple] et vérifié expérimentalement [chapitre V, et référence 62]), on peut tremper un état supraconducteur désordonné, plutôt que la structure modulée, comme le montre l'expérience similaire en diffraction de neutrons de J. Rossat-Mignod, P. Burlet, A. Dinia et collaborateurs [62]. Nous avons pu vérifier que ce même résultat ($R = 0$ à $T = 40$ mK mais état trempé désordonné) peut s'obtenir sans champ : il suffit d'augmenter le courant de mesure dans l'échantillon ($I > 4$ mA) ; la puissance Joule dissipée dans les contacts ($20 \mu W$, i.e. $1,35$ W/mol) suffit à échauffer le cristal à 0,7 K ou plus ; on revient ensuite aux valeurs usuelles ($I < 100 \mu A$) pour tremper cet état de résistance nulle. Ce résultat a été indépendamment vérifié par Koike et al. [77] mais attribué à une trempe de la phase modulée, laquelle n'a pas en fait une résistance nulle [62, et § IV.4].

Nous ne nous intéresserons plus par la suite à cet état de résistance nulle, désordonné magnétiquement. Mais nous soulignons que des baisses importantes de résistance se produisent sans que des sauts importants de M se soient déclenchés (figure IV.4), et donc sans que le cristal ait pu être chauffé appréciablement. Le chauffage suivi de trempe n'est donc certainement pas le seul processus en jeu.

2 - TRANSITIONS SUPRACONDUCTRICES INDUITES SOUS CHAMP SANS CHAUFFAGE

A des températures un peu plus hautes (80-100 mK), la chaleur spécifique est plus élevée et l'aimantation peut parcourir son cycle d'hystérésis sans sauts ; elle relaxe, mais assez lentement encore (la rémanente en champ nul décroît de moitié en environ 1 heure). La courbe d'hystérésis est décrite de façon isotherme, et des transitions supraconductrices sont observées.

Un résultat typique est reproduit en figure IV.8. Là encore,

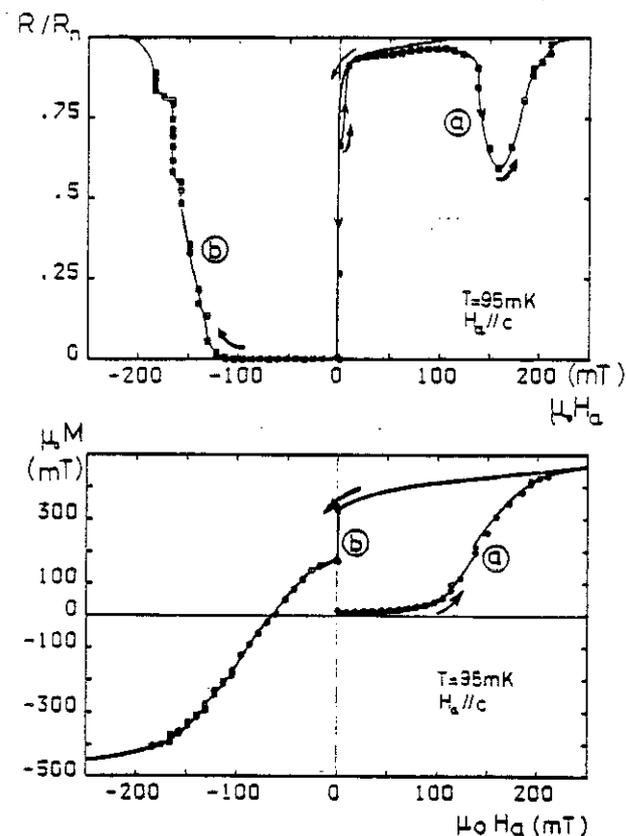


Figure IV.8 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$, à $T = 95$ mK, en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ parallèle à l'axe c. Le champ varie pas par pas à un taux moyen ~ 40 mT/h.

(a) première aimantation.

(b) retour depuis la saturation en champ positif. La marche à $\mu_0 H_a \sim 0$ est un effet du temps (traînage sur une heure).

au départ de la première aimantation, R remonte de $0,65 R_n$ à une valeur presque égale à R_n entre 0 et 30 mT (§ IV.4). L'aimantation n'augmente pratiquement pas (moins de 10 % de sa valeur à saturation) jusqu'à $\mu_0 H_a \sim 100$ mT, et rejoint progressivement la saturation de $\mu_0 H_a \sim 100$ mT à 250 mT. Pendant ce temps, on observe, entre 130 et 220 mT, une dépression importante de R , jusqu'à $0,58 R_n$; $\mu_0 M$ vaut alors 312 mT, soit 74 % de sa valeur dans l'état monodomaine. Comme dans ce composé Ising l'aimantation ne peut être que parallèle ou antiparallèle à l'axe $[111]$, cela doit correspondre à 87 % de domaines parallèles à H_a et 13 % de domaines antiparallèles à H_a . Plus loin en champ positif, R et M se saturent.

Au retour depuis l'état saturé en champ positif, l'aimantation rémanente en champ appliqué nul est de $\mu_0 M_r = 325$ mT (77 % de la valeur à saturation), lorsque la redescente du champ depuis la saturation dure environ 1 heure. A ce point, R aussi bien que M relaxent vers zéro : $\mu_0 M$ passe de 325 à 180 mT en environ 1 heure, et R s'annule. En champ appliqué négatif, M va progressivement se saturer et R retourne à sa valeur normale à partir de $\mu_0 H_a = -110$ mT ($\mu_0 M$ vaut alors -210 mT). Les marches dans la courbe $R(H_a)$ sont des effets du temps. Là encore, si l'on coupe le champ appliqué négatif après le début de la transition vers l'état normal, on n'observe pas de redescente de la résistance.

Soulignons que les champs $\mu_0 H_a$ auxquels la résistance chute, ou au contraire rejoint sa valeur normale, ne sont pas vraiment des champs critiques : selon la vitesse de balayage, on peut modifier à la fois l'emplacement des transitions et l'amplitude des chutes de résistance. Les chutes de R sont moins prononcées si le cycle est parcouru plus lentement. Ainsi, lorsque le retour en champ nul après saturation dure plus de ~ 1 h (de +200 mT à 0), la rémanente $\mu_0 M_r$ est plus faible (< 70 % de la saturation) et la résistance R en petits champs inverse chute ($R \sim 0,25 R_n$) mais sans arriver à s'annuler. Ceci suggère que la

valeur de l'aimantation de l'échantillon est un paramètre important, ce qui n'est pas très surprenant si $\mu_0 M_s$ et les "champs" critiques supraconducteurs sont du même ordre de grandeur ; les corrections de champ démagnétisant vont pouvoir jouer un rôle significatif. Elles ne sont toutefois pas suffisantes à elles seules : en effet, lors du retour en petits champs inverses à 40 mK, R ne s'annule pas avant le saut alors que le champ interne $H = H_a - nM$ a des valeurs comparables au champ interne dans lequel R s'annule au retour en champ nul (ou < 0) à 95 mK. Au contraire, à température encore un peu plus élevée, R s'annule avant que le champ appliqué ne soit revenu à zéro, entre $\mu_0 H_a = 10$ et 50 mT, avec $\mu_0 M = 297$ à 240 mT (voir figure IV.9).

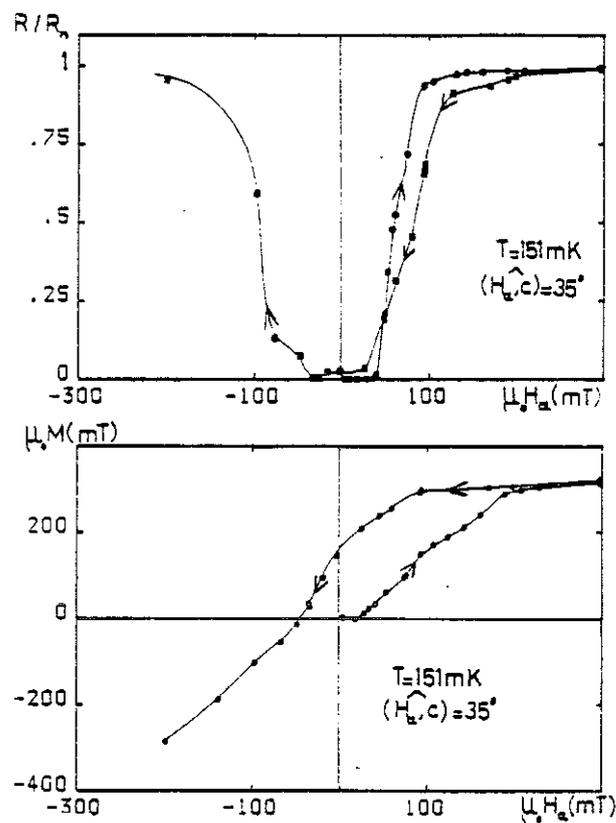


Figure IV.9 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ à 151 mK en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ selon [110], i.e. faisant un angle de 35° avec l'axe \hat{c} . On ne prêtera pas une attention particulière aux branches ascendantes des courbes $R(H_a)$ et $M(H_a)$ car l'état initial était ici l'état trempé $R = 0$, désordonné magnétiquement (§ IV.1).

3 - EFFETS DU TEMPS : TRAINAGE MAGNETIQUE, ACTIVATION THERMIQUE

Le rôle de la vitesse de balayage en champ entre 40 et 150 mK a déjà été mentionné au paragraphe précédent (voir notamment les figures IV.3 et IV.4). Il est encore illustré par la figure IV.10.

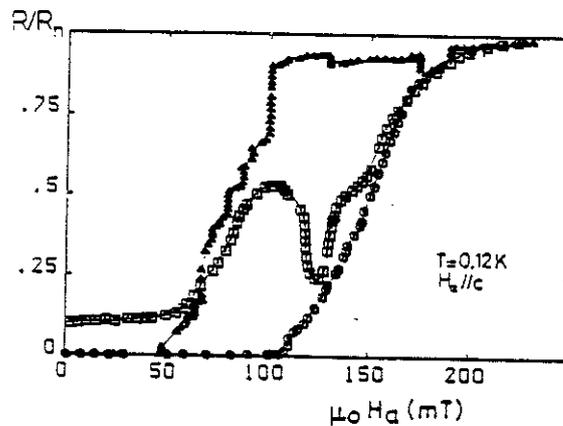


Figure IV.10 - Rapport de résistivité R/R_n à 120 mK en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ parallèle à l'axe \hat{c} :

(▲) balayage pas par pas à $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ mT/s en moyenne (70 mT/h).

(▣) balayage à $8 \cdot 10^{-2}$ mT/s.

(○) balayage à 0,2 mT/s.

Le cristal a été préalablement saturé en champ positif à 40 mK, puis échauffé en champ appliqué nul de 40 à 120 mK.

Le cristal est préalablement saturé en champ positif à la température minimale $T = 40$ mK et le champ est ramené à zéro. On gèle ainsi une forte aimantation rémanente $\mu_0 M_r \approx 415$ mT (97 % de la saturation). Cet état monodomaine est ensuite chauffé en champ appliqué nul : à partir de 80 mK, on observe une relaxation de M_r et de R , qui commencent par décroître vers zéro. Si l'on chauffe un peu plus ($40 \rightarrow 100-120$ mK), cette relaxation s'accélère et la dépendance en vitesse des résultats de mesure devient très visible. Les trois courbes de la figure IV.10 partent

quasiment du même état initial : saturation à 40 mK puis montée rapide (~ 15 minutes) en champ appliqué nul à 120 mK ; la durée de stabilisation de la température à 120 mK n'était pas exactement identique (± 5 minutes) dans les trois cas, ce qui a produit une dispersion des valeurs de $\mu_0 M_r$ (entre 50 et 70 % de la saturation) et de la valeur précise de R au départ du balayage en champ à 120 mK. On opère ensuite un balayage en champ appliqué positif, à trois vitesses différentes entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $0,2$ mT/s.

Pour le balayage le plus lent, la résistance décolle de zéro à $\mu_0 H_a = 50$ mT, arrive à des valeurs proches de R_n dès $\mu_0 H_a = 100$ mT ; de légères baisses de R sont induites en champ positif (120 à 160 mT). A la vitesse intermédiaire $8 \cdot 10^{-2}$ mT/s, R remonte entre $\mu_0 H_a \approx 60$ et 100 mT, où R/R_n vaut 0,52 ; la dépression de R induite sous champ est alors beaucoup plus nette, entre 100 et 150 mT, et légèrement décalée vers des champs appliqués moins positifs. Enfin, pour le balayage rapide à $0,2$ mT/s, R reste nulle jusqu'à $\mu_0 H_a = 110$ mT et remonte ensuite directement à R_n entre 110 et 210 mT : tout se passe comme si la chute de R induite sous champ et la première remontée de résistance se croisaient entre 60 et 100 mT.

On peut aussi observer ces effets du temps sans balayage : après avoir saturé le cristal à 40 mK et coupé le champ, on se fixe à une température T ($80 \text{ mK} \leq T \leq 0,15 \text{ K}$) : M_r et R relaxent vers zéro, puis M_r continuant à s'annuler, R finit par remonter à sa valeur normale R_n .

On peut donner une origine simple au rôle de la vitesse du balayage en champ à température fixée : pour des balayages plus rapides, l'aimantation n'a pas le temps de relaxer aussi près de sa valeur d'équilibre (H_a/n pour un ferromagnétique non saturé), i.e. restera en deçà de cette valeur lors d'une première aimantation, ou supérieure à H_a/n lors d'un retour depuis l'état saturé. Ainsi, un même champ appliqué H_a correspond à une champ interne $H = H_a - nM$ plus fort lors d'une montée en champ plus rapide.

Pour rendre compte des différences observées au passage en petits champs inverses selon la température, nous serons amenés aussi à prendre en compte d'autres causes possibles : énergie d'activation nécessaire pour rendre effective une transition supraconductrice de premier ordre, et dépendance en température des caractéristiques critiques supraconductrices et de l'aimantation spontanée. Ces points seront abordés dans la discussion des résultats (§ VI.2).

4 - MAGNETORESISTANCE DE L'ETAT DESAIMANTE EN CHAMPS FAIBLES

A. ROLE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT

Après refroidissement en champ nul jusqu'aux plus basses températures, la résistance vaut entre 45 % et 80 % de sa valeur résiduelle R_n dans l'état paramagnétique. Nous avons pourtant vérifié que la contribution éventuelle du désordre de spin à la résistance est négligeable dans HoMo_6S_8 : la magnétorésistance du cristal à 4,2 K est nulle à la précision de nos mesures (soit inférieure à $3 \mu\Omega$ pour $R_n = 1998 \mu\Omega$, sous un champ maximal de 6,5 Tesla). Cet abaissement de R doit donc être d'origine supraconductrice. Ce point est d'ailleurs confirmé par la sensibilité de R au courant de mesure (voir figure IV.11) : la résistance mesurée est plus élevée lorsque le courant de mesure

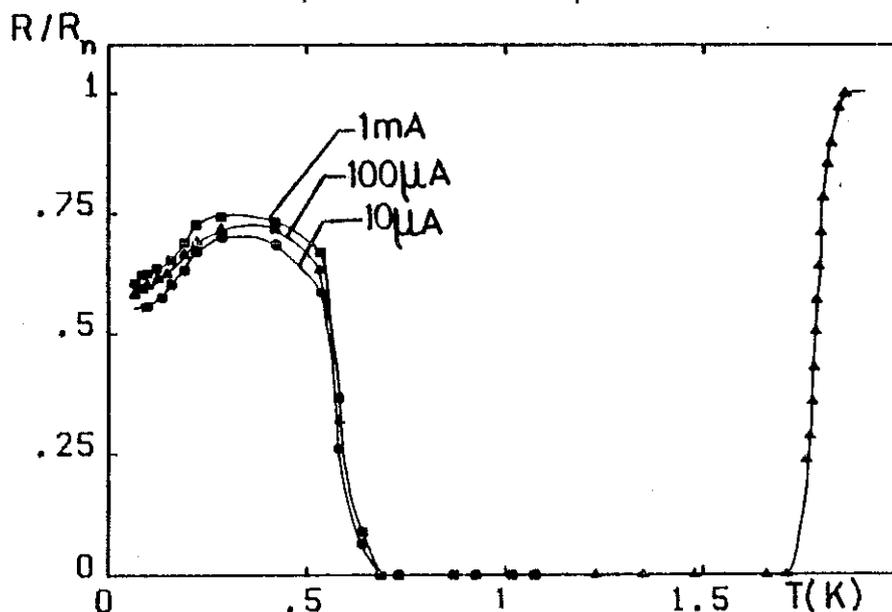


Figure IV.11 - Rapport de résistivité en fonction de la température pour différents courants de mesure (cristal refroidi en champ nul).

- (●) $I = 10 \mu\text{A}$,
- (▲) $I = 100 \mu\text{A}$,
- et (■) $I = 1 \text{ mA}$.

est plus fort. Cet effet n'est pas un effet de chauffage : même si un chauffage par la puissance Joule dissipée dans les contacts n'est pas à exclure pour les points à plus basse température, il ne suffit pas à expliquer une élévation de R de 7 % au-dessus de 0,2-0,3 K, et surtout au-dessus de 0,36 K où $(\partial R/\partial T) < 0$. Il s'agit bien plutôt d'un effet de courant critique.

La valeur atteinte par R/R_n aux plus basses températures dépend de la vitesse de refroidissement lors du passage par la température de transition T_{m2} vers l'état ferromagnétique. Pour deux refroidissements consécutifs (cf. figure II.3) en champ nul, nous avons obtenu : $R/R_n = 0,46$ pour le refroidissement "rapide" (-0,34 mK/s à 0,7 K), et $R/R_n = 0,67$ pour le refroidissement lent ($-5 \cdot 10^{-2}$ mK/s à 0,7 K). Signalons que les résultats de diffraction de neutrons de Rossat-Mignod et collaborateurs [61,62] montrent que dans le premier cas on trempe l'ordre magnétique modulé.

B. AUTRES PARAMETRES AYANT UNE INFLUENCE SUR R ?

Les variations de R/R_n et de l'aimantation dans l'état désaimanté sont portées en figure IV.12. La valeur initiale de R/R_n dépend de la vitesse de refroidissement et de la température (voir $R(T)$ en figure VI.11) ; nous avons aussi obtenu des valeurs de R/R_n à 40 mK variant entre 0,65 et 0,80 pour des expériences faites pourtant dans les mêmes conditions (sauf erreur de notre part) : refroidissement à la vitesse standard (proche du refroidissement lent de la figure II.3), champs résiduels a priori identiques. Le seul changement était apparemment l'emplacement des contacts électriques sur le cristal. Nous ne pouvons toutefois pas en tirer de renseignements précis sur une structure anisotrope des régions supraconductrices dans le cristal car les contacts étaient étendus (fils de cuivre en contact avec le cristal sur plus de 0,3 mm), et la

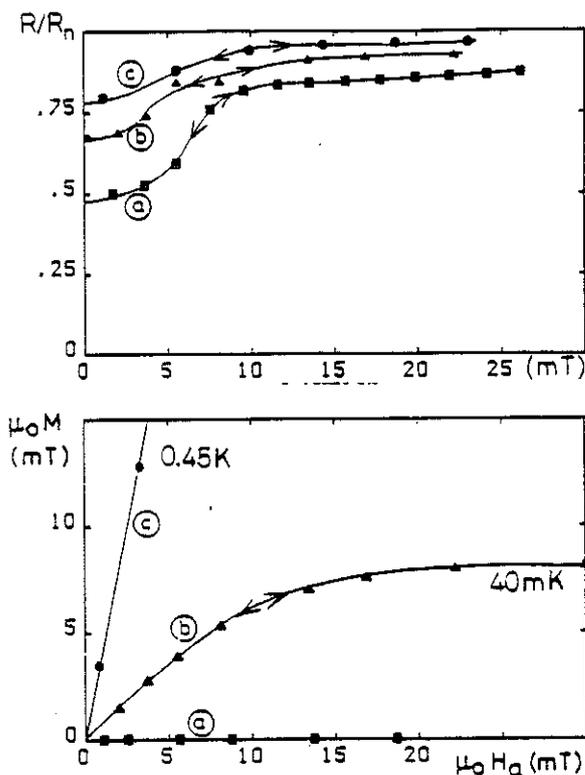


Figure IV.12 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ en fonction d'un faible champ appliqué, et après refroidissement en champ nul.

- (a) $\vec{H}_a \perp \vec{C}$ et $T = 40$ mK (après refroidissement rapide).
- (b) $\vec{H}_a // \vec{C}$ et $T = 40$ mK
- (c) $\vec{H}_a // \vec{C}$ et $T = 450$ mK.

surface de l'échantillon ne comportait pas de belles faces cristallines d'orientation remarquable.

Enfin, parmi les autres facteurs qui peuvent influencer la valeur de R/R_n à la température minimale, semble figurer aussi la qualité du cristal. On peut mentionner que Koike et al. [77] n'ont pas observé de valeur inférieure à $0,98 R_n$ après refroidissement en champ nul, mais ces auteurs n'ont pas donné de détails très précis sur les procédures expérimentales suivies.

C. ABSENCE D'ANISOTROPIE

Les courbes (a) et (b) de la figure IV.12 correspondent à un champ appliqué respectivement perpendiculaire et parallèle à

l'axe \hat{c} , à $T = 40$ mK. On remarquera l'absence d'anisotropie nette pour les courbes $R(H_a)$: quand on applique un champ, quelle que soit son orientation, R commence par remonter rapidement à des valeurs de $0,85$ à $0,96 R_n$ dans des champs appliqués aussi faibles que 10 mT, et va finir de se saturer "en pente douce". Quant à l'aimantation, elle est toujours nulle si \vec{H}_a est perpendiculaire à \vec{c} ; en champ parallèle, à 40 mK, $\mu_0 M$ passe de 0 à $8,2$ mT entre $\mu_0 H_a = 0$ et 10 mT ; au-delà, dans les champs où R ne varie plus que très peu, $\mu_0 M$ reste constante à cette valeur de $8,2$ mT, qui correspond à 2% de sa saturation, jusqu'à des champs beaucoup plus élevés où des sauts ont été observés (§ IV.1).

D. REVERSIBILITE

Une autre particularité remarquable est que les variations de R et de M sont réversibles dans cette zone de champ, même à 40 mK, alors que pour des champs plus élevés ($\mu_0 H_a > 30$ mT ou plus), l'aimantation n'a un comportement réversible qu'à des températures supérieures à $0,3$ K environ. La courbe (c) de la figure IV.12 correspond à $T = 0,45$ K, le champ étant parallèle à c . Le comportement de R est inchangé ; l'aimantation $\mu_0 M$, cette fois, ne présente plus de plateau. Elle croît avec une susceptibilité "apparente" $\chi_a = M/H_a = 1/n$ caractéristique de l'état ferromagnétique réversible, jusqu'à des champs de l'ordre de 100 mT où elle commence à se saturer. (voir § V.1 pour la détermination de $n = 0,26$).

CHAPITRE V

PROPRIETES MAGNETIQUES ET TRANSITION SUPRACONDUCTRICE DE HoMo_6S_8 à $T > T_{c2}$

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus aux températures supérieures à la transition réentrante de l'état supraconducteur vers l'état ferromagnétique normal. La connaissance des propriétés magnétiques, des champs critiques supraconducteurs, de la nature des transitions supraconductrices, de leur anisotropie est indispensable si l'on veut déterminer les mécanismes régissant les transitions induites dans l'état ferromagnétique.

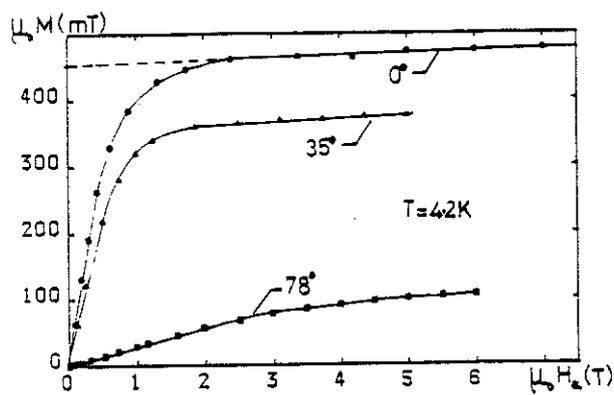
1 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

A. CARACTERE ISING

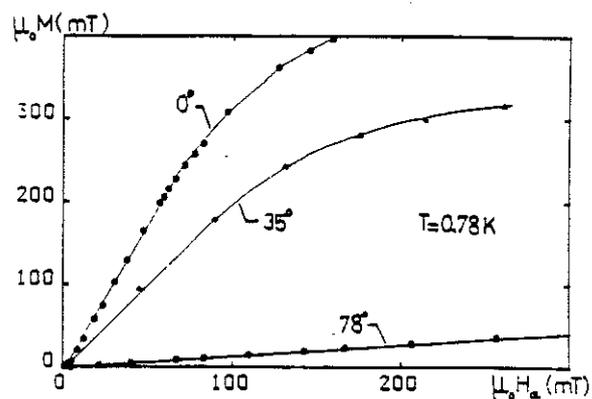
Nous avons tout d'abord pu vérifier le comportement Ising de l'aimantation (voir figure V.1) : pour un champ perpendiculaire à l'axe c , la susceptibilité χ_{\perp} est au moins $2 \cdot 10^3$ fois plus faible que χ_{\parallel} pour un champ parallèle à c (valeur limitée par la précision des mesures d'aimantation et de l'alignement des axes cristallographiques sur l'axe du champ). Sur l'axe c , l'aimantation spontanée mesurée est $\mu_0 M_0 \approx 434$ mT, soit $9,92 \mu_B / H_0^{3+}$ (*). Cette valeur est à 3 % près celle du moment local du site Ho déterminée par diffraction de neutrons [62] ; compte tenu des diverses incertitudes expérimentales, l'accord est excellent.

Lorsque le champ est appliqué à un angle α de l'axe c , nous mesurons bien une aimantation spontanée apparente $\mu_0 M_0 \cos \alpha$ (projection de M_0 sur l'axe des bobines) et la pente initiale est bien

(*) HoMo_6S_8 a une masse molaire de 997,02 g et une densité de $6,18 \text{ g/cm}^3$; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ et $1 \mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$, d'où : $1 \mu_B / \text{Ho}$ équivaut à 43,7 mT.



(a)
T = 4.2 K



(b)
T = 0,78 K (T_m < T < T_{c1})

Figure V.1 - Aimantation mesurée en fonction du champ appliqué à différents angles α de l'axe c (0° , 35° , 78°). M est nulle pour $\alpha = 90^\circ$.

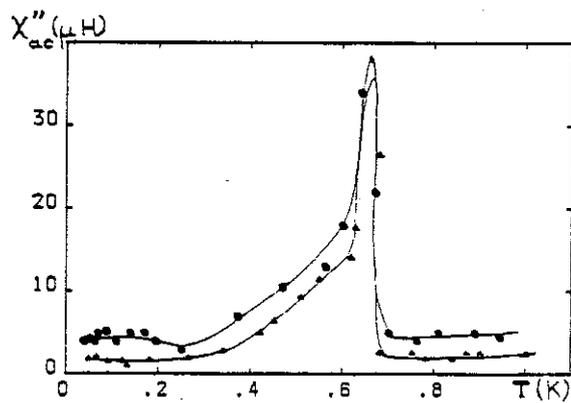
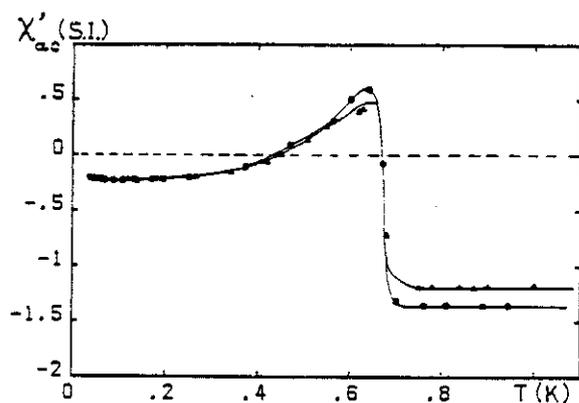


Figure V.2 -- Susceptibilité alternative de HoMo_6S_8 (monocristal 12,3 mg).
Le champ alternatif d'amplitude de 0,3 à 3 μT est sur l'axe c.

(a) partie en phase χ'_{ac} .

(b) partie imaginaire χ''_{ac} .

(●) et (▲) : mesures faites dans deux mutuelles, sur le même cristal.

$\chi_{//} \cos^2 \alpha$ (projection du champ appliqué sur l'axe c puis projection de l'aimantation sur l'axe des bobines).

B. CONTRIBUTION DIAMAGNETIQUE DES SUPERCOURANTS

Les courbes d'aimantation de la figure V.1(b) sont mesurées à $T = 0,78$ K, i.e. dans l'état supraconducteur. Le moment de l'ion Ho^{3+} étant sur l'axe c, l'aimantation mesurée pour un champ perpendiculaire à c n'est que celle des supercourants : elle est négligeable (à la précision des mesures). Le champ critique inférieur H_{c1} dans ce composé est trop faible pour que nous puissions voir la caractéristique Meissner $M = -H_a/(1-n)$ au départ des courbes d'aimantation ($\mu_0 H_{c1} \leq 1-2$ mT). Le seul effet de la contribution diamagnétique des supercourants est de donner aux courbes d'aimantation une très légère courbure vers le haut, non visible à l'échelle de la figure V.1, et qui disparaît lorsqu'on rejoint H_{c2} ; au-delà, la courbure est de nouveau vers le bas (saturation de l'aimantation des ions Ho^{3+}). En conséquence, les pentes ($\partial M/\partial H_a$) sont, à part dans la région $\mu_0 H_a < 4-5$ mT, égales à la susceptibilité due aux moments locaux des ions Ho^{3+} .

La contribution des supercourants est visible en champ plus faible ($< H_{c1}$), comme le montre la mesure de la susceptibilité alternative χ_{ac} . Les deux courbes de la figure V.2 correspondent à deux mesures de $\chi_{ac}(T)$ faites dans le champ terrestre (~ 40 μT), sur le même monocristal, mais dans deux mutuelles différentes. Les petits écarts sur les valeurs de la susceptibilité proviennent d'une part de l'incertitude sur la sensibilité (sensibilité $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ $\text{A m}^2/(\mu\text{H} \cdot \text{A m}^{-1})$ ou $2 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{em}/\mu\text{H}$), due essentiellement à l'incertitude sur le centrage, et d'autre part à une erreur possible sur le zéro d'une mutuelle (\blacktriangle : spires en court-circuit ?). Pour ces raisons, la détermination absolue de χ'_{ac} n'est pas très précise, mais la susceptibilité diamagnétique mesurée entre 0,66 K et 1,7 K correspond bien au diamagnétisme parfait : $\chi'_{ac} = -1/(1-n)$, avec un coefficient de champ démagnétisant de

l'ordre de 1/3 tout à fait raisonnable vue la forme du cristal (cf. appendice 1). On remarque une susceptibilité diamagnétique en dessous de 0,4 K dans l'état ferromagnétique ($\chi'_{ac} \sim 15\%$ de la susceptibilité diamagnétique parfaite), signature de la présence d'une supraconductivité résiduelle. La remontée de χ'_{ac} , coïncidant avec le pic de χ'_{ac} , correspond à la disparition des supercourants : $T_{c2} = 0,65$ K.

C. LOI DE CURIE-WEISS

A cause de la très faible valeur de H_{c1} , nous ne sommes sensibles qu'au moment magnétique de l'holmium. La figure V.3 représente l'aimantation mesurée lors d'un refroidissement sous champ faible, mais tout de même nettement supérieur à H_{c1} : $\mu_0 H_a = 10$ mT. Tant que T est supérieure à la température T_m à laquelle les ions Ho^{3+} s'ordonnent magnétiquement, la susceptibilité, et donc $M \approx \chi H$, augmente lorsque T diminue. A 0,75 K, l'aimantation mesurée se sature : elle est alors égale à sa valeur d'équilibre pour l'état ferromagnétique $M = H_a/n$. Cette mesure nous donne $T_m = 750 \pm 5$ mK, et $n \approx 0,28$ (à $\sim 10\%$ près à cause de l'incertitude sur le signal rémanent du calorimètre, voir figure II.7).

On sait que la transition à $T_m = 0,75$ K correspond à l'apparition d'un ordre magnétique modulé à grande période [61], avec des lamelles où M est successivement parallèle et antiparallèle à \hat{c} , d'épaisseur $d \approx 285$ Å. Pour les mesures macroscopiques, cet état se comporte comme un état ferromagnétique en microdomaines; nous devons donc bien trouver une susceptibilité ferromagnétique en dessous de cette température.

Afin de ne pas être gênés par le signal rémanent du calorimètre, nous avons mesuré les pentes $(\partial M/\partial H_a)_T$ des courbes d'aimantation à différentes températures. La pente $\chi_a = (\partial M/\partial H_a)$,

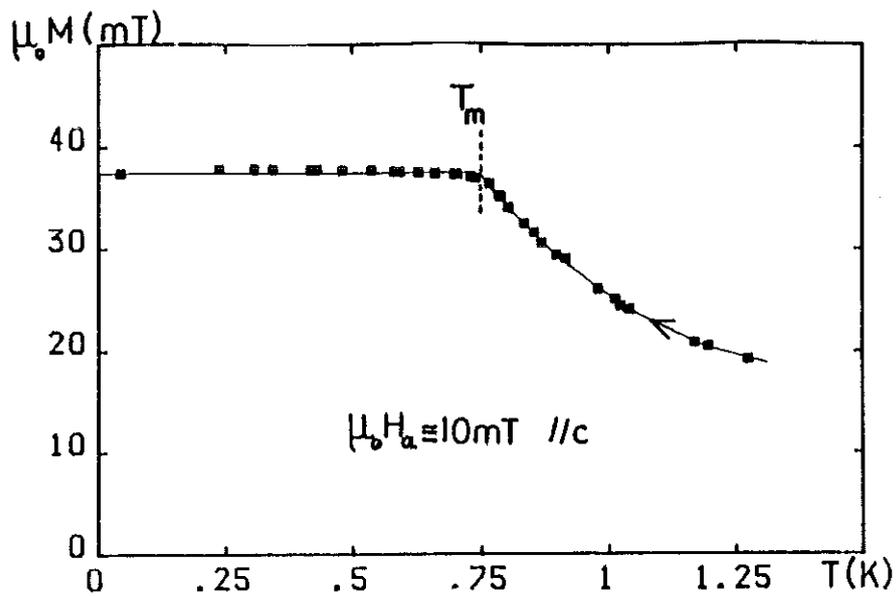


Figure V.3 - Aimantation à l'équilibre mesurée lors du refroidissement sous un champ $\mu_0 H_a = 10$ mT appliqué selon l'axe \hat{c} (même monocristal que pour la figure V.2 : $m = 12,3$ mg).

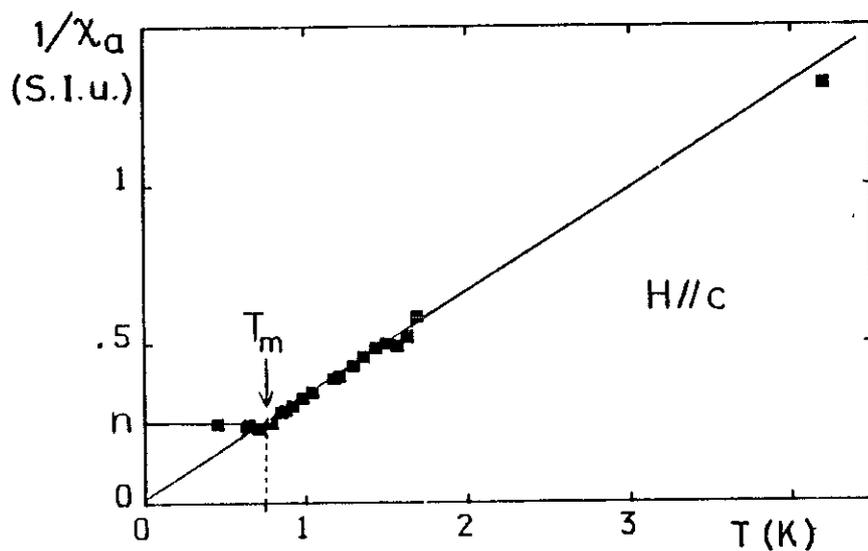


Figure V.4 - Inverse de la susceptibilité apparente χ_a (définie dans le texte) en fonction de la température. χ_a suit une loi de Curie-Weiss. L'échantillon est ici le monocristal de 15,1 mg qui a subi une étude complète.

dont l'inverse est porté en fonction de la température en figure V.4, est évaluée pour des champs appliqués faibles (pas d'effet de saturation) mais supérieurs à H_{c1} (zone $\mu_0 H_a \sim 10$ mT). Les incertitudes expérimentales, plus l'incertitude introduite par la légère courbure des courbes d'aimantation, ne s'élèvent au total qu'à environ 3 %, sauf pour les points à plus haute température (4 K) où le signal $M(H_a)$ devient faible.

La figure V.4 montre que la susceptibilité de HoMo_6S_8 suit bien une loi de Curie-Weiss : $1/\chi_a$ est une fonction linéaire de T , tant que $T > T_m$ et garde en dessous de 0,75 K une valeur constante. On tire de cette courbe la valeur de la température de Curie dite paramagnétique θ_m , la constante de Curie C et le coefficient de champ démagnétisant n : si la susceptibilité "intrinsèque" χ suit une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_m} \quad (\text{V.1})$$

alors, compte tenu de la correction de champ démagnétisant H_{dem} :

$$\chi_a = \frac{M}{H_a} = \frac{M}{H + nM} = \frac{C}{T - \theta_m + nC} \quad (\text{V.2})$$

où l'on a approximé le champ démagnétisant H_{dem} par $-nM$, bien que l'échantillon ne soit pas ellipsoïdal.

De la pente de χ_a^{-1} (T) on tire donc $C = 3,05$ K ; la valeur constante de χ_a^{-1} à basse température n'est autre que $n = 0,26$, et enfin l'intersection de la partie linéaire ($T \geq 0,75$ K) avec l'axe des abscisses est à $-0,05$ K = $\theta_m - nC$ (et non θ_m), d'où $\theta_m = 0,75$ K = T_m .

La valeur de $C = 3,05$ K (ou 39 cm³/mol en u.e.m.-C.G.S., cf. appendice 3) est en très bon accord avec les mesures faites par

Holtzberg et al. [55] sur des monocristaux HoMo_6S_8 ou $\text{Ho}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$; elle correspond au moment effectif d'Ising $\mu \approx 10 \mu_B/\text{Ho}$ du doublet fondamental $J_z = 8$; ce point est confirmé par des expériences de diffraction inélastique de neutrons [62]. Holtzberg et al. [55] et Peña et al. [56] ont vérifié que cette loi de Curie-Weiss est bien suivie jusqu'à $T \approx 60 \text{ K}$; au-delà, d'autres niveaux de champ cristallin commencent à intervenir.

Le coefficient de champ démagnétisant $n = 0,26$ (valeur de n pour une aimantation sur l'axe \hat{c}) correspond à l'estimation d'après la géométrie du cristal (parallélépipède $\sim 1,1 \times 1,2 \times 1,9 \text{ mm}^3$). Prendre $-n\vec{M}$ pour expression du champ démagnétisant n'est certes qu'une approximation : dans un cristal non ellipsoïdal, \vec{H}_{dem} n'est ni uniforme ni a priori strictement parallèle à M , mais nous nous en contenterons. Les écarts à la valeur moyenne $-nM$ produiront seulement un élargissement des transitions sous champ.

Enfin, à la précision de nos mesures, nous n'observons pas de déviation nette à la loi de Curie-Weiss entre $4,2 \text{ K}$ ($> T_{c1}$) et $\theta_m = T_m = 0,75 \text{ K}$. Les ions Ho^{3+} ont un "bon" comportement type champ moyen et semblent ignorer totalement la transition supraconductrice à $T_{c1} = 1,78 \text{ K}$, du moins dès que $H_a \geq H_{c1}$.

2 - ORDRE DE LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

Pour des champs perpendiculaires à l'axe \hat{c} , et tant que $T > T_m$, HoMo_6S_8 se comporte comme un supraconducteur non magnétique(*) : $M = 0$. On voit sur la figure V.5 que les transitions résistives évoluent peu sous champ : elles se déplacent selon la température, mais ne s'élargissent appréciablement que pour des températures de l'ordre de ou inférieures à T_m .

Pour $\vec{H}_a // \vec{c}$, les transitions résistives en champ appliqué semblent un peu plus larges : largeur en champ appliqué comparable pour des champs critiques plus faibles (voir figure V.6). Mais la correction de champ démagnétisant est importante et "redresse" les courbes : nous portons en figure V.7 le rapport de résistivité et l'aimantation en fonction du champ interne $\mu_0(H_a - nM)$, \vec{H}_a et \vec{M} étant suivant l'axe \hat{c} .

Lorsque la température est abaissée à $T \leq T_m$, l'aimantation en fonction du champ interne, croît avec une pente infinie au moment où la résistance cesse d'être nulle. On le voit plus clairement sur la figure V.8, qui représente R/R_n et $\mu_0 M$ en fonction du champ interne $\vec{H} // \vec{c}$, à trois températures voisines de la température de Curie $T_m = 750$ mK. Pour $T = 785$ mK, on voit à cette échelle la courbure en S de $M(H)$, due à la faible contribution des supercourants qui se superpose à l'aimantation paramagnétique des ions Ho^{3+} ; aucune singularité n'est visible à la précision des mesures (± 3 mT sur $\mu_0 M$ environ). Entre T_{c2} et T_m par contre, la courbe d'aimantation présente une discontinuité en champ interne fini, au moment où R cesse d'être nulle. $T = 685$ mK est le pied de

(*) Au premier ordre seulement. Il subsiste une diffusion par échange même si l'aimantation moyenne est nulle : elle est d'ailleurs responsable de la baisse ΔT_c produite par les impuretés magnétiques dans un supraconducteur.

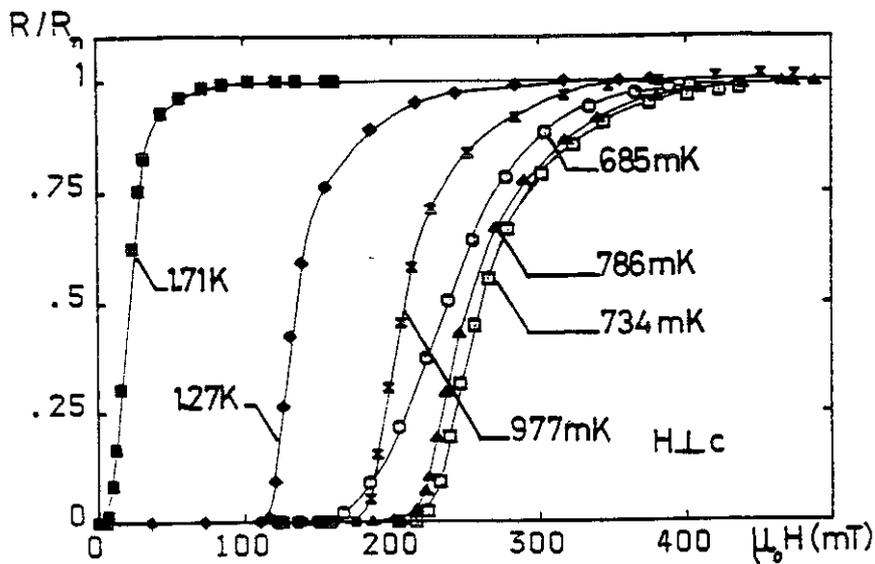


Figure V.5 - Rapport de résistivité en fonction du champ appliqué perpendiculairement à l'axe c (qui est ici égal au champ interne $\mu_0 H$), pour différentes températures entre T_{c2} et T_{c1} . R est mesurée pendant un balayage en champ à $\sim 0,2$ mT/s.

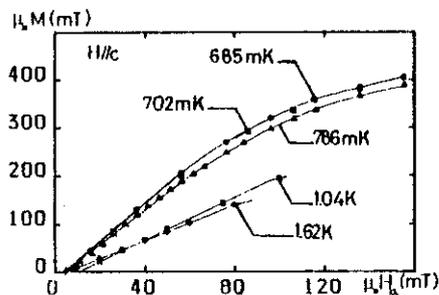
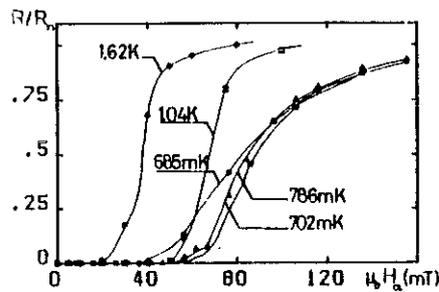


Figure V.6 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ parallèle à l'axe c , pour différentes températures. Le balayage en champ ($\sim 0,2$ mT/s) est interrompu pour chaque mesure de M .

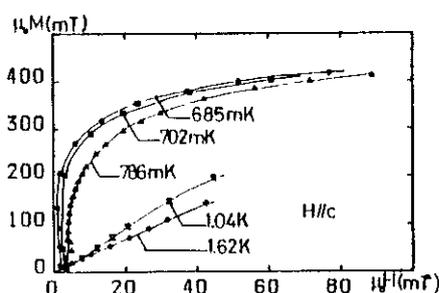
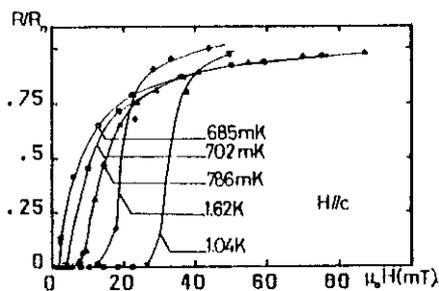


Figure V.7 - Mêmes mesures que dans la figure V.6 mais portées en fonction du champ interne $\mu_0 H = \mu_0 (H_a - nM)$, parallèle à c .

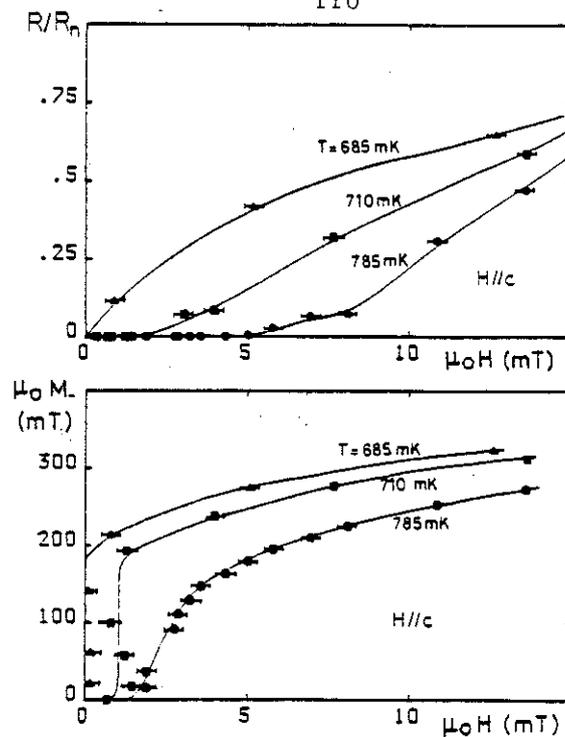


Figure V.8 - Rapport de résistivité R/R_n et aimantation $\mu_0 M$ en fonction du champ interne $H // c$, près de la température de Curie.

la transition réentrante : M croît avec une pente infinie à $H = 0$, jusqu'à la valeur de l'aimantation spontanée ferromagnétique $\mu_0 M_s \approx 170 \text{ mT}$ à 685 mK . Nous voyons donc qu'en dessous de T_m , la transition supraconductrice sous champ est du premier ordre.

En champ nul, des expériences de diffraction de neutrons [27,61] ont montré que la transition de la structure modulée vers l'état ferromagnétique est également de premier ordre : il existe une hystérésis de l'intensité du pic satellite. Nous n'avons par contre pas observé d'hystérésis sur la transition résistive : les valeurs de T_{c2} au refroidissement ou à l'échauffement sont toujours $645 \pm 5 \text{ mK}$ à mi-hauteur de la transition résistive, ou $685 \pm 5 \text{ mK}$ au moment où R devient non nulle ; l'écart entre montée et descente reste inférieur à 2 mK . Une hystérésis $\Delta T_{c2} = 20 \text{ mK}$ a été obtenue par Hosoya et al. [78]. Nous attribuons cette différence à des problèmes de vitesse de balayage en température. Dans notre cas, les passages sur la transition sont restés lents (20 à 30 mK/h) car il fallait éviter tout gradient thermique entre cristal et thermomètre.

Si la transition supraconductrice sous champ change d'ordre à T_m , le passage à un comportement de type I à l'approche de l'ordre magnétique n'est pas observé dans HoMo_6S_8 .

3 - CHAMPS CRITIQUES SUPERIEURS

Nous avons mesuré les champs critiques appliqués par mesures résistives, et effectué les corrections de champ démagnétisant pour connaître le champ critique interne $H_{c2}(T)$. Les largeurs de transition ΔH_{c2} entre le critère $R = R_n/2$ ou l'extrapolation à résistance nulle de la courbe $R(T)$ sont montrées dans le paragraphe précédent (figures V.5 à 7). Les mesures ont été faites avec un courant de $100 \mu\text{A}$; pour des courants plus forts, le champ critique commence à dépendre du courant de mesure comme on peut le voir sur la figure V.9.

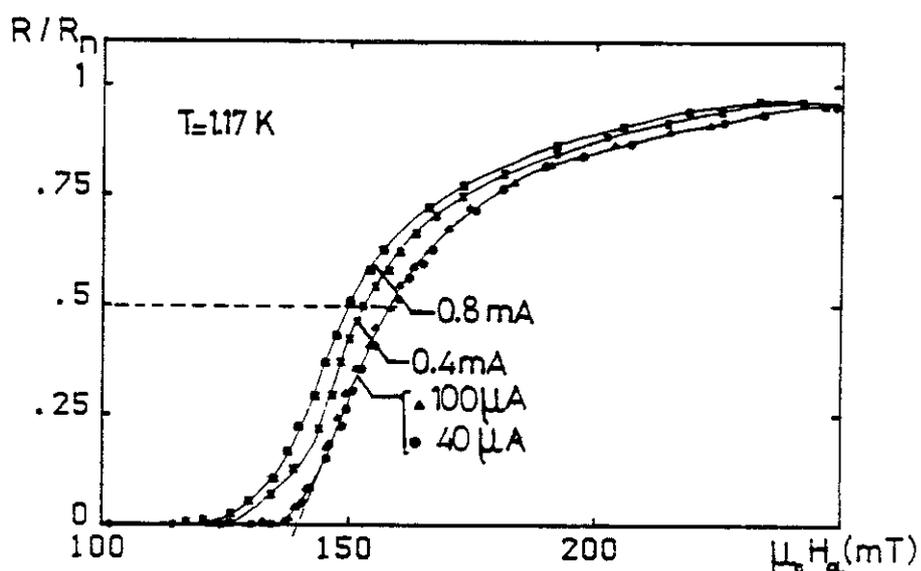


Figure V.9 - Rapport de résistivité R/R_n en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_a$ perpendiculaire à l'axe \hat{c} , à 1,17 K, pour différents courants de mesure dans l'échantillon : $I = 40, 100, 400$ et $800 \mu\text{A}$. La transition est sensible à I au-dessus de $100 \mu\text{A}$.

La figure V.10 représente le champ critique interne H_{c2} à mi-hauteur de la transition résistive. Dans le cas où le champ appliqué H_{c2}^a fait un angle α avec l'axe \hat{c} , \vec{M} étant, elle, toujours sur l'axe c , le champ critique interne est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{c2} = \|\vec{H}_{c2}^a - n\vec{M}\| = \sqrt{\left(H_{c2}^a \cos \alpha - n \frac{M}{\cos \alpha}\right)^2 + \left(H_{c2}^a \sin \alpha\right)^2} \quad \text{si } \alpha \neq \frac{\pi}{2} \\ H_{c2} = H_{c2}^a \quad \text{si } \alpha = \frac{\pi}{2} \end{array} \right. \quad (\text{V.3})$$

Dans le membre de droite de cette formule, le terme $M/\cos \alpha$ vient de ce que "l'aimantation M " que nous mesurons par extraction n'est que la projection $\pm \|\vec{M} \cos \alpha\|$ de l'aimantation sur l'axe du champ appliqué.

Lorsque le champ appliqué H_a est perpendiculaire à l'axe c , $\mu_0 H_{c2}$ est maximal à $T_m = 0,75$ K et chute à zéro entre T_m et $T_{c2} = 0,65$ K. Dans cette zone de température, bien que nous ne mesurons aucune aimantation perpendiculairement à c , les ions Ho^{3+} sont ordonnés magnétiquement et créent localement, dans les domaines ferromagnétiques, une induction $\mu_0 M_s(T)$ qui détruit la supraconductivité. Lorsque l'angle $\alpha = (H_a, c)$ décroît, l'aimantation augmente, H_{c2} diminue et le maximum de $H_{c2}(T)$ se décale vers les plus hautes températures. Un comportement similaire a déjà été observé dans ErRh_4B_4 p.t. [44].

Nous avons déjà mentionné (voir appendice 1) que le champ auquel sont sensibles les électrons de conduction n'est pas \vec{H} , mais \vec{B} , moyenne macroscopique du champ dipolaire dans le cristal. Nous portons donc l'induction critique B_{c2} à mi-hauteur de la transition résistive en figure V.11 :

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{c2} = \mu_0 \|\vec{H}_a - n\vec{M} + \vec{M}\| = \mu_0 \sqrt{\left(H_{c2}^a \cos \alpha + (1-n) \frac{M}{\cos \alpha}\right)^2 + \left(H_{c2}^a \sin \alpha\right)^2} \quad \text{si } \alpha \neq \frac{\pi}{2} \\ B_{c2} = \mu_0 H_{c2} = \mu_0 H_{c2}^a \quad \text{si } \alpha = \frac{\pi}{2} \end{array} \right. \quad (\text{V.4})$$

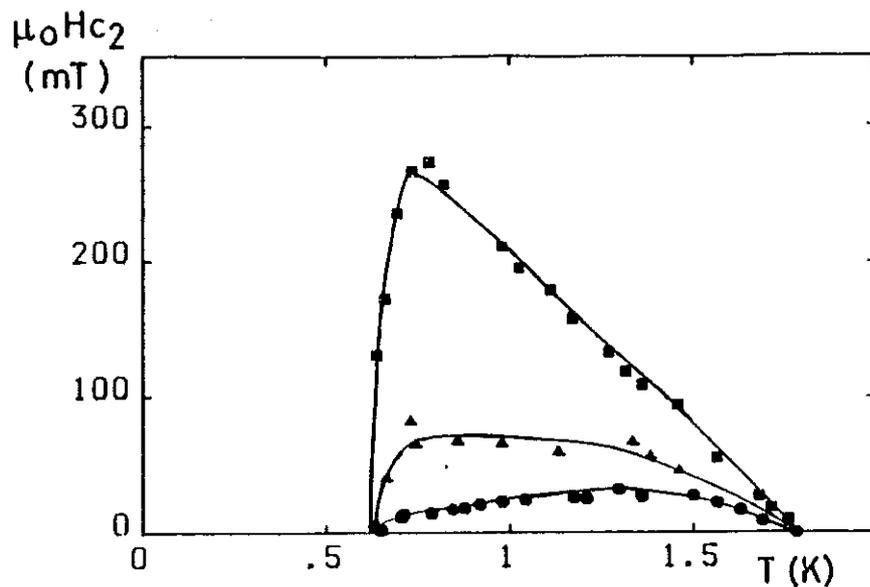


Figure V.10 - Champ critique interne $\mu_0 H_{c2}$ à mi-hauteur de la transition résistive pour différents angles entre le champ appliqué et l'axe c (111).

- (●) $\alpha = (H_a, c) = 0^\circ$
- (▲) $\alpha = 35^\circ$, champ appliqué suivant $[110]$
- (■) $\alpha = 90^\circ$, champ appliqué suivant $[\bar{1}\bar{1}0]$

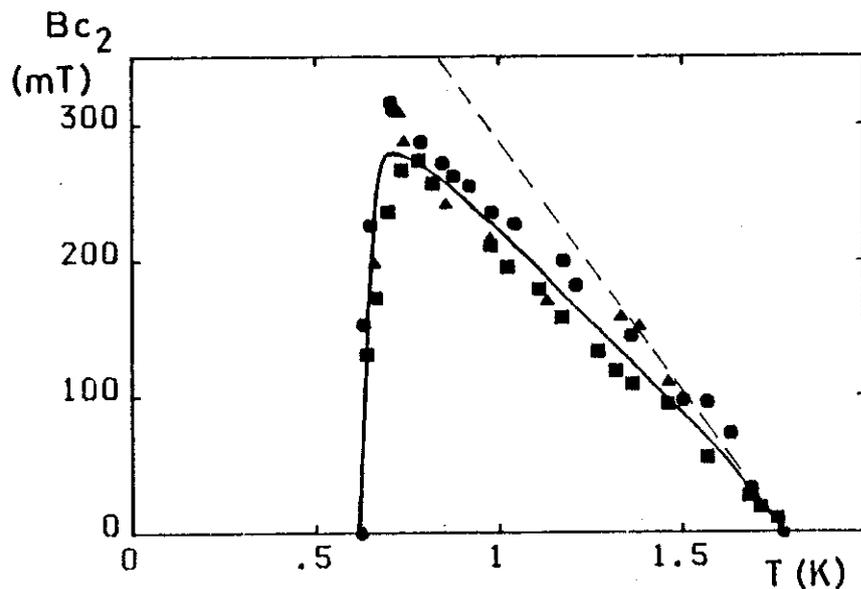


Figure V.11 - Induction critique à mi-hauteur de la transition résistive, pour différents angles entre le champ appliqué et l'axe c (mêmes données que pour la figure V.10).

- (●) $\alpha = (H_a, c) = 0^\circ$
- (▲) $\alpha = 35^\circ$
- (■) $\alpha = 90^\circ$

La ligne pointillée est la pente (dB_{c2}/dT_c) calculée d'après la formule V.10 (voir texte).

Pour $\alpha = 90^\circ$, l'aimantation est nulle (sauf dans les domaines magnétiques, en dessous de T_m) si bien que B_{c2} , $\mu_0 H_{c2}$ et $\mu_0 H_{c2}^a$ sont égaux. Lorsque α décroît, M augmente et B_{c2} devient nettement supérieure à $\mu_0 H_{c2}$. Le résultat, remarquable, est que les courbes $B_{c2}(T)$ correspondant aux différents angles sont toutes superposées à la dispersion expérimentale près. Elles correspondent pourtant à des aimantations très différentes : $M = 0$ pour $\alpha = 90^\circ$, mais $\mu_0 M$ atteint 260 mT pour $\alpha = 0^\circ$ (à $T \sim 0,8$ K).

Si l'on considère en première approche que les électrons sont soumis à un champ effectif b_{eff} , incluant à la fois le champ dipolaire b et un champ d'échange $h_{\text{éch}}$, la moyenne(*) de ce champ effectif est :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \langle \vec{b} \rangle + \langle \vec{h}_{\text{éch}} \rangle = \vec{B} + \lambda_{\text{éch}} \vec{M} \quad (\text{V.5})$$

Le fait que B_{c2} soit isotrope signifie qu'on ne voit pas d'effet d'un champ d'échange $\lambda_{\text{éch}} \vec{M}$, proportionnel à M donc fortement anisotrope, sur la transition supraconductrice. Dans le cas de ErRh_4B_4 p.t., ou même de ErRh_4B_4 b.c.t., antiferromagnétique, la présence d'un champ d'échange anisotrope produit pourtant une forte anisotropie de B_{c2} (voir les valeurs de M et de H_{c2} des références 44 et 50). L'origine de ce comportement de HoMo_6S_8 sera discutée au chapitre VI.

Valeurs des paramètres caractéristiques ξ_0 , λ_L , l et κ :

De nos mesures de résistivité et de champs critiques, nous pouvons extraire la valeur des paramètres caractéristiques de la supraconductivité de HoMo_6S_8 : la longueur de cohérence B.C.S. ξ_0 , la

(*) Il n'est pas évident que l'échelle à laquelle on doit ou ne doit pas moyenner soit la même pour les deux types d'interactions (voir par exemple les références 15, 38).

longueur de pénétration de London $\lambda_L(0)$, le paramètre de Ginzburg-Landau κ , le libre parcours moyen électronique ℓ .

Pour ce faire, nous utilisons les formules classiques dérivées de la théorie B.C.S. (voir par exemple référence 79, ou appendice 2), donnant ces paramètres en fonction de 4 grandeurs mesurées dans l'état normal : la résistivité ρ , la température critique T_c (ici T_{c1}), le coefficient de chaleur spécifique électronique γ et l'aire de la surface de Fermi S . D'après nos mesures, $\rho \sim 75 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, et $T_{c1} = 1,78 \text{ K}$. Nous utilisons pour γ la valeur mesurée par McCallum et al. [80] pour LuMo_6S_8 : $\gamma \approx 18 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, soit $\gamma = 112 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$; les propriétés électroniques de ces phases de Chevrel doivent être très voisines. Woolf et al. [91] ont fait la mesure de chaleur spécifique de HoMo_6S , mais on ne peut pas en extraire une valeur précise de γ (courbure de C/T en fonction de T^2 , présence d'un pic parasite vers 3 K, gamme de température relativement réduite au-dessus de T_{c1}). Enfin, nous utilisons pour S une valeur de $3,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^{-2}$, ce qui équivaut à une vitesse de Fermi $v_F \approx 1,8 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$, d'après les calculs de bandes de Freeman et al. [28d, 67]. Alors (formules converties en unités S.I.) :

$$\xi_0 = 1,78 \frac{\hbar v_F}{\pi^2 k_B T_c} \quad \text{d'où } \xi_0 \approx 1390 \text{ \AA} \quad (\text{V.6})$$

$$\lambda_L(0) = (2,43 \cdot 10^{-1}) \frac{1}{v_F \sqrt{\gamma}} \quad \text{d'où } \lambda_L(0) \approx 1300 \text{ \AA} \quad (\text{V.7})$$

$$\ell = (7,33 \cdot 10^{-8}) \frac{1}{\rho \gamma v_F} \quad \text{d'où } \ell \approx 50 \text{ \AA} \ll \xi_0 \quad (\text{V.8})$$

$$\kappa = 0,96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} + (2,37 \cdot 10^6) \rho \sqrt{\gamma} \quad (\text{V.9})$$

d'où $\kappa \approx 0,9 + 18,8 = 19,7$.

On sait aussi que pour les supraconducteurs non magnétiques, dans la limite sale $\ell \ll \xi_0$:

$$\mu_0 \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} \approx (-4,48 \cdot 10^3) \rho \gamma \quad (V.10)$$

Dans un milieu magnétique, on doit pouvoir appliquer cette formule, mais à B_{c2} au lieu de $\mu_0 H_{c2}$, et sous réserve que les effets d'échange ignorés dans la formule (V.10) ne soient pas trop importants près de T_{c1} . Ceci nous donnerait donc $(dB_{c2}/dT)_{T_c} \approx -0,38 \text{ T/K}$; cette pente est tracée en pointillé sur la figure V.11. La dispersion des mesures ($\pm 15 \text{ mT}$ environ sur B_{c2}) ne permet pas une estimation très précise de la pente à T_{c1} mais l'accord est satisfaisant, ce qui nous assure que les valeurs prises pour γ et ρ , à défaut d'être précises, sont au moins réalistes.

Dans les formules ci-dessus, la surface de Fermi a été supposée sphérique. Si elle présente une anisotropie, la vitesse de Fermi moyenne $\langle v_F \rangle$ est à multiplier par un facteur "correctif" (S/S_F), rapport de la surface de Fermi effective S à celle du système isotrope S_F . D'après des mesures d'effet Hall et de chaleur spécifique du PbMo_6S_8 , ce rapport (S/S_F) serait de l'ordre de $1/2$ dans ces phases de Chevrel [voir Woolam et Alterowitz, références 28g, 91]. Nous avons donc peut-être surestimé d'un facteur 2 les valeurs de v_F et ξ_0 , et inversement sous-estimé λ_L et ℓ d'un facteur 2. Ceci n'altèrera toutefois pas significativement nos conclusions sur HoMo_6S_8 (voir chapitre suivant).

En conclusion, nos mesures montrent que, si le champ critique interne de HoMo_6S_8 est très anisotrope, l'induction critique, elle, est isotrope. Nous voyons également que le cristal est un supraconducteur sale : $\ell/\xi_0 \approx 3,6 \cdot 10^{-2}$. La valeur relativement faible du libre parcours moyen électronique $\ell \approx 50 \text{ \AA}$ ne signifie pas nécessairement que le cristal soit particulièrement riche en défauts : une estimation de ℓ d'après le nombre d'électrons par amas Mo_6S_8 donne cet ordre de grandeur [69]. De ce fait, bien que $\lambda_L(0)/\xi_0$ soit très voisin de 1, le paramètre de Ginzburg-Landau a une valeur élevée $\kappa \approx 20$: HoMo_6S_8 est un supraconducteur de type II dur non intrinsèque.

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR HoMo₆S₈



L'analyse des résultats du chapitre précédent permettra de préciser le rôle des différentes interactions magnétiques sur la supraconductivité de HoMo_6S_8 . Nous montrerons que la faible influence de l'échange sur le champ critique supérieur permet d'interpréter les résultats observés dans la phase ferromagnétique (chapitre IV).

1 - TRANSITION SUPRACONDUCTRICE de HoMo_6S_8 ($T \geq T_{c2}$)

A. INTERACTIONS D'ÉCHANGE ET INTERACTIONS DIPOLAIRES

Nous avons mentionné dans le chapitre I que les interactions d'échange, à courte portée, pouvaient être beaucoup plus efficaces que les interactions dipolaires pour détruire la supraconductivité. Bulaevski et al. [38] ont montré que les effets d'échange pouvaient être prépondérants même si le rapport (θ_e/θ_d) des énergies d'échange θ_e et dipolaire θ_d , par ion Ho^{3+} , dans l'état normal, était inférieur à 1. Ces auteurs ont calculé le vecteur d'onde Q de la structure magnétique modulée supraconductrice en fonction des divers paramètres caractéristiques des propriétés magnétiques et supraconductrices, et ont donné une condition à vérifier pour que les effets dipolaires puissent être dominants :

$$r = \frac{\theta_e}{\theta_d} \lambda_L^2 Q^2 \ll 1 \quad (\text{VI.1})$$

où λ_L est la longueur de pénétration de London, au-delà de laquelle les interactions dipolaires sont écrantées.

Une première estimation de ce rapport r a été faite par Bulaevski et al., avec $\lambda_L = 1200 \text{ \AA}$ d'après les calculs de bandes de Freeman et al. [28d] et $Q = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ mesuré par diffractions de neutrons sur poudres par Lynn et al. [27], au lieu de $Q \approx 0,011 \text{ \AA}^{-1}$ sur monocristal [61] ; l'énergie dipolaire $\theta_d \approx 1,3 \text{ K}$ est évaluée par :

$$\theta_d = \frac{\mu_0}{2k_B} n \mu^2 \quad (\text{VI.2})$$

où n est la densité d'ions Ho^{3+} et μ leur moment magnétique. Cette formule n'est pas exacte dans la mesure où elle ne tient pas compte des symétries du réseau de moments magnétiques. L'évaluation de θ_e est plus délicate ; ces auteurs ont utilisé le résultat connu d'Abrikosov et Gorkov [6] :

$$\left(\frac{dT_c(x)}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{\pi^2}{2} N(0) \overline{\mathcal{J}^2(q)} (g - 1) nJ (J + 1) \quad (\text{VI.3})$$

où x est la concentration d'impuretés magnétiques, g leur facteur de Landé, J leur spin ; $N(0)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et $\overline{\mathcal{J}^2(q)}$ une moyenne de l'intégrale d'échange sur la surface de Fermi. Cette formule donne la décroissance de T_c due à la diffusion par échange sur des impuretés magnétiques diluées et non corrélées. En supposant que les corrélations sont négligeables à $T_{c1} = 2,4 T_m$, et en identifiant le second membre de (VI.3) à $-\pi^2 \theta_e / 2$, Bulaevski et al. obtiennent $\theta_e \approx 0,15 \text{ K}$ d'après une différence de T_c de $0,7 \text{ K}$ entre HoMo_6S_8 et YMo_6S_8 , d'où enfin $(\theta_e/\theta_d) \sim 0,1$, mais $r \sim 10^2$! Les effets d'échange devraient donc dominer, et on s'attendrait à ce que les propriétés de ErRh_4B_4 et HoMo_6S_8 soient semblables, ce qui n'est pas vraiment le cas : dans HoMo_6S_8 , l'induction critique est isotrope, et on ne voit pas de changement d'ordre de la transition supraconductrice à T^* nettement supérieure à T_m comme dans ErRh_4B_4 .

Nous pouvons tout d'abord nous demander si cette estimation de r est correcte : la formule (VI.3) n'est en principe valable que pour des impuretés diluées et non corrélées, mais aucune déviation importante à cette formule n'est apparente pour $T_c(\mathcal{R})$ dans les supraconducteurs $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [28f]. Par contre, des mesures de $T_c(x)$ sur des frittés $(\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{Mo}_6\text{S}_8$, $0 \leq x \leq 0,2$, faites par Ishikawa et al. [28f] révèlent que des effets autres que l'échange sont aussi importants sur T_c puisque celle-ci ne bouge pas de $x = 0$ à $x = 0,2$ - alors qu'elle aurait dû monter. Le ΔT_c injecté dans la formule (VI.3) dépend en fait des modifications de la géométrie des amas Mo_6S_8 ou d'éventuels écarts à la stochiométrie et des conditions de synthèse, autant que de l'échange...

Un autre moyen d'estimer θ_e est de comparer les énergies θ_d et $T_m = -(\theta_d + \theta_e)$ en calculant la somme dipolaire (voir Dinia, référence [62]) : $\theta_d = -0,9$ K, d'où $\theta_e = 0,15$ K, et là encore $r \sim 30 \gg 1$. Toutefois, il ne nous semble pas évident que ce θ_e , énergie par ion Ho incluant les effets de la symétrie du réseau et des distances Ho-Ho, soit nécessairement le même que celui évalué d'après (VI.3) qui décrit la diffusion par des impuretés isolées.

B. ROLE DE LA DIFFUSION SPIN-ORBITE

Une valeur relativement faible de l'énergie d'échange $\theta_e = 0,15$ K/Ho ne suffit pas à expliquer la faible influence de l'échange sur la transition supraconductrice de HoMo_6S_8 . On sait que la diffusion spin-orbite (S.O.) atténue la différence de susceptibilité des électrons de conduction entre l'état normal et l'état supraconducteur [19]. L'étude des champs critiques des phases de Chevrel par Decroux et al. [28b], et une mesure plus directe en R.M.N. sur PbMo_6S_8 [82], indiquent que la diffusion S.O. est importante dans ces composés. En présence de diffusion S.O., Sakai et al. [39] ont montré que la température T^* de changement d'ordre de la transition pouvait baisser jusqu'à T_m ; l'anisotropie sur B_{c2} produite par le champ d'échange $\lambda_e M$ doit également être

réduite. Nous allons vérifier que la diffusion S.O., plutôt qu'une valeur réellement négligeable de θ_e , rend compte des résultats du chapitre V.

Bulaevski et al. [73] ont étudié l'effet de la diffusion S.O. sur H_{c2} et sur la structure magnétique modulée dont ils ont calculé le vecteur d'onde Q qui minimise l'énergie libre en fonction de $\theta_e, \theta_d, \ell, \xi_0, \lambda_L$, du libre parcours moyen entre diffusions S.O. ℓ_{so} et de la constante de raideur magnétique a définie par la relation de dispersion des ondes de spin de petit vecteur d'onde q :

$$\varepsilon(q) = \frac{1}{2} a^2 q^2 \theta \quad \text{où } \theta = (\theta_e + \theta_d) \quad (\text{VI.4})$$

Ils ont conclu que la diffusion S.O. ne devait pas être assez forte pour rendre l'échange inefficace, et qu'elle n'aurait pas d'influence sur Q mais éventuellement sur H_{c2} . Nous avons réutilisé leurs calculs avec nos valeurs des paramètres (chapitre V.3), et la valeur $Q = 0,011 \text{ \AA}^{-1}$ mesurée par Rossat-Mignod et collaborateurs sur le même monocristal [62]. D'après [73], et dans la limite du supraconducteur sale ($\ell \ll \xi_0, Q^{-1}$), on distingue deux cas :

- Cas (i) : la diffusion S.O. a un effet négligeable sur Q si :

$$\ell_{so} \gg \ell \left(\frac{4 \xi_0}{3 \ell^2} \cdot \frac{a\theta}{\theta_e} \right)^{2/3} \quad (\text{VI.5})$$

Dans ce cas, Q est donné par

$$Q \approx \left(\frac{6 \pi}{\ell \xi_0} \cdot \frac{\theta_e}{a\theta} \right)^{1/3}, \quad (\text{VI.6})$$

et sa valeur est bien imposée par les interactions d'échange si :

$$r = \frac{\theta_e}{\theta_d} (\lambda_L Q)^2 \gg 1 \quad (\text{VI.7.a})$$

$$\theta_e^2 \gg \frac{2\theta_d \theta \xi_o a}{\pi^2 \lambda_L^2} \text{ soit : } \frac{\theta_e}{\theta_d} \gg \frac{2 \xi_o}{\pi^2 \lambda_L^2} \left(\frac{a\theta}{\theta_e} \right) \quad (\text{VI.7.b})$$

Ne connaissant pas la valeur de a , mais celle de Q , ainsi que $\xi_o \approx 1390 \text{ \AA}$, $\lambda_L \approx 1300 \text{ \AA}$ et $\ell \approx 50 \text{ \AA}$, nous tirons de (VI.6) : $(\theta_e/a\theta) \approx 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, si bien que la condition (VI.5) exige : $\ell_{so} \gg 1425 \text{ \AA}$. La condition (VI.7.a) est certainement remplie ($\theta_e/\theta_d \gg 4,9 \cdot 10^{-3}$), et la condition (VI.7.b) devient : $\theta_e/\theta_d \gg 3,4 \cdot 10^{-2}$ que nous réécrivons :

$$\frac{\theta}{\theta_e} \ll \left(1 + \frac{1}{3,4 \cdot 10^{-2}} \right) \sim 30$$

Cette condition, avec le résultat $(\theta_e/a\theta) \approx 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, exigerait $a \gg 7 \text{ \AA}$ pour que l'échange soit dominant... Une valeur de a nettement supérieure aux paramètres du réseau ($6,45 \text{ \AA}$) ne paraît pas réaliste, et nous concluons que HoMo_6S_8 n'est pas dans le cas (i).^(*)

- Cas (ii) : la diffusion spin-orbite est forte et ce sont les interactions dipolaires qui dominent. Dans ce cas, toujours d'après [73] :

$$Q \approx \left(\frac{\ell}{\lambda_L^2 \xi_o a} \right)^{1/3} \quad (\text{VI.8})$$

qui donnerait $a \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, valeur cette fois inhabituellement faible, mais peut-être acceptable : dans un composé Ising, la relation de dispersion des ondes de spin $\varepsilon(q)$ n'est plus parabolique mais doit présenter un gap et être très plate aux petits vecteurs d'onde q .

(*) Si l'anisotropie de la surface de Fermi est assez importante, les facteurs $(S/S_F) \sim 1/2$ qui apparaissent dans ξ_o , λ_L^{-1} et ℓ^{-1} donneraient finalement $a \gg 0,4 \text{ \AA}$, ce qui ne permet pas d'être aussi catégorique.

Nous concluons donc que l'absence des effets caractéristiques du champ d'échange sur la transition supraconductrice, tels que l'anisotropie de B_{c2} et une transition de premier ordre vers l'état normal, est due à une forte diffusion spin-orbite : $\ell_{so} \leq 1600 \text{ \AA}$ ou encore, en fonction de la constante de couplage S.O. sans dimension :

$$\lambda_{so} = \frac{2\hbar v_F}{3\pi k_B T_c \ell_{so}} \approx 1,17 \frac{\xi_0}{\ell_{so}} \gg 1 \quad (\text{VI.9})$$

ℓ_{so} doit bien entendu rester supérieur au libre parcours moyen ℓ , mais cette condition n'est pas trop restrictive :

$$50 \text{ \AA} \leq \ell_{so} \ll 1600 \text{ \AA}, \text{ soit } 1 \ll \lambda_{so} \leq 32$$

Une fois connus les ordres de grandeur de l'échange ($\theta_e \sim 0,15 \text{ K/Ho}$) et de la constante de couplage spin-orbite, il est facile de reproduire les courbes de champs critiques mesurés, en utilisant les calculs de Fischer et al. [69, 28b]. Il a généralisé les résultats de Werthamer et al. [19] au calcul du champ critique H_{c2} d'un supraconducteur sale contenant des ions magnétiques (voir appendice 2), et montré que dans la limite des forts couplages S.O., au premier ordre les effets d'échange sont décrits par :

$$\mu_o H_{c2}(T) = \mu_o H_{c2}^*(T) - \mu_o M \cdot \frac{0,22 \alpha}{\lambda_{so} T_{co}} (\mu_o H_{c2}(T) + \lambda_e \mu_o M)^2 \quad (\text{tesla}) \quad (\text{VI.10})$$

H_{c2}^* est le champ critique orbital [19,20], $\lambda_e M$ le champ d'échange, T_{co} la température critique supraconductrice en l'absence d'ions magnétiques, et α est le paramètre de Maki caractérisant l'importance relative des effets orbitaux et de spin :

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^*(0)}{H_{po}}, \quad \text{où } \mu_o H_{po} = 1,84 T_c = 3,27 \text{ Tesla}$$

est la limitation paramagnétique de Clogston-Chandrasekhar. Comme

$$\mu_0 H_{c2}^* = \frac{\phi_0}{2\pi \xi^2} \sim \frac{\phi_0}{2\pi \cdot 0,85 \xi_0^2} \approx 0,45 \text{ T} ,$$

le paramètre de Maki vaut $\alpha \approx 0,2$ dans HoMo_6S_8 , en négligeant les corrections éventuellement introduites par un fort couplage électron-phonon, ou, ce qui paraît ici justifié, par le renforcement par l'échange de la susceptibilité de Pauli. Pour $\mu_0 H_{c2}^*(T)$, nous avons utilisé les résultats de Werthamer et al. [19] en ajustant la pente à T_{c1} sur les points expérimentaux ; T_{c0} est peu différente de T_{c1} ($T_{c0} \sim 2 \text{ K}$).

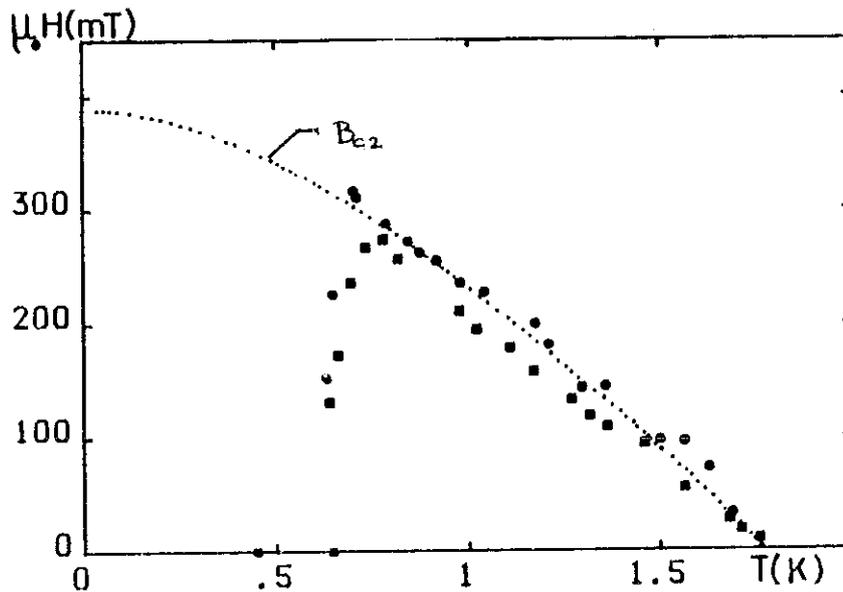


Figure VI.1 - Champs critiques de HoMo_6S_8 .

(■) induction critique B_{c2} mesurée pour $\vec{H}_a \perp \vec{c}$.

(●) induction critique B_{c2} mesurée pour $\vec{H}_a \parallel \vec{c}$.

Pointillé : fit fait dans la limite du fort couplage S.O. : $\lambda_{s0} \geq 10$.

Lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe \hat{c} , $M = 0$ (sauf en dessous de T_m dans les domaines ferromagnétiques), les effets

d'échange sont nuls au premier ordre, λ_e disparaît et on n'a qu'à ajuster le paramètre λ_{so} . Le fit de la figure (VI.1) est alors obtenu pour $\alpha = 0,2$, $T_{co} = 2$ K, $\mu_o(\partial H_{c2}^*/\partial T)_{T_{c1}} \approx -0,33$ T/K ; le résultat est très peu sensible à la valeur précise de λ_{so} dès que $\lambda_{so} \geq 10$.

Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c, la formule (VI.10) s'écrit :

$$B_{c2} = \mu_o H_{c2}^*(T) - \frac{0,22 \alpha}{\lambda_{so} T_{co}} (B_{c2}(T) + \lambda_e \mu_o M)^2 \quad (VI.11)$$

Les valeurs de α et λ_{so} sont telles que le fit est très peu sensible à la valeur de λ_e : d'après les mesures, l'anisotropie sur B_{c2} est au plus de 20 mT (incertitude sur B_{c2}) ; comme $\lambda_{so} < 32$, cela fixe une borne supérieure $|\lambda_e \mu_o M| \leq 5,5$ T, soit $\lambda_e \leq 19$ - évalué à 0,78 K où $M(H_{c2})$ est maximale. Ce champ d'échange est sensiblement inférieur à celui estimé d'après ΔT_c entre YMo_6S_8 et $HoMo_6S_8$ (voir début du paragraphe VI.1) : pour $\theta_e \approx 0,15$ K, $h_e = \sqrt{\theta_e/N(0)} \sim 24$ T [38].

En dessous de $T_m = 0,75$ K, l'aimantation à l'échelle ξ n'est plus la moyenne $\mu_o M$ que nous mesurons, mais l'aimantation spontanée des domaines ferromagnétiques $\mu_o M_s(T)$, à condition bien sûr que les dimensions des domaines soient supérieures à la longueur de cohérence : $\xi \sim 0,84 \sqrt{\xi_o \ell} \sim 220$ Å dès que T/T_c est assez petit devant 1, et d'après les résultats de diffraction neutronique au C.E.N.G., les domaines sont des lamelles d'épaisseur $d \sim 820$ Å dans la phase ferromagnétique [62, 61]. C'est pourquoi les points expérimentaux " $B_{c2}(T)$ " chutent sous la courbe théorique en dessous de T_m . L'aimantation $\mu_o M_s$ du site Ho mesurée aux neutrons [62] vaut 0,32 T à 685 mK, ce qui correspond bien à $B_{c2}(T)$ attendue à cette température (voir figure VI.1).

En conclusion, l'analyse des champs critiques montre qu'ils ne sont pas sensibles à la présence d'un champ d'échange qui n'est

que relativement faible ($\theta_e \leq 0,15$ K, $\theta_e/\theta_d \ll 1$ mais $\theta_e \lambda_L^2 Q^2/\theta_d > 1$) ; ceci est dû à une forte diffusion spin-orbite ($\ell = 50 \text{ \AA} < \ell_{so} \leq 160 \text{ \AA}$). La transition est donc régie par les interactions dipolaires, et le retour à l'état ferromagnétique normal à T_{c2} correspond à $\mu_0 M_s = B_{c2}(T_{c2})$.

C. NATURE DE LA TRANSITION : TYPE II \rightarrow I ?

Nous avons déjà signalé plus haut qu'une forte diffusion S.O. pouvait empêcher le passage à une transition de premier ordre à H_{c2} pour des températures en dessous de $T^* \leq 0,55 T_{c1}$ ($T = 0,55 T_{c1}$ dans la limite des forts champs d'échange). Le problème du passage d'une supraconductivité de type II à type I en abaissant la température est différent : il en requiert pas la présence d'un champ d'échange et a d'ailleurs été prévu dans le cadre d'une description purement électromagnétique.

L'approche la plus simple (voir chapitre I.3, formules I.7 et 8), de Ginzburg [1] pui Gray [37], consiste à remarquer que l'équation de London, dans un milieu magnétique $M = \chi H$, i.e. $B = \mu_0(1 + \chi)H$, fait intervenir non plus λ_L mais $\lambda = \lambda_L(1 + \chi)^{-1/2}$. Les deux termes, en λ_L/ξ_0 et λ_L/ℓ , du paramètre de Ginzburg-Landau sont donc aussi renormalisés : $\kappa_{eff} = \kappa(1 + \chi)^{-1/2}$. Avec la susceptibilité mesurée $\chi = 3,06/(T-0,75)$ (S.I.) et $\kappa \approx 20$ (chapitre V.3), κ_{eff} n'atteindrait la valeur critique $1/\sqrt{2}$ qu'à 2 mK au-dessus de T_m ... La valeur du champ critique inférieur serait alors :

$$\mu_0 H_{c1} = \mu_0 H_{c0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \frac{\ell n \kappa_{eff}(T)}{\kappa_{eff}(T) \sqrt{2}} \quad (VI.12)$$

où $\mu_0 H_{c0}$ est le champ critique thermodynamique à $T = 0$:

$$\mu_0 H_{c0} = 7,65 \cdot 10^{-4} T_c \sqrt{\gamma} \quad (\text{unités S.I.}) \quad (VI.13)$$

d'où $\mu_0 H_{c0} \approx 14,4 \text{ mT}$ et à $T = 752 \text{ mK}$: $\mu_0 H_{c1} \approx 4,1 \text{ mT}$ seulement. Le comportement de type I est donc peu marqué, mais une caractéristique Meissner jusqu'à des champs de 3 mT aurait dû être visible sur les courbes d'aimantation, et n'a pas été observée.

Dans ErRh_4B_4 p.t. monocristallin, le passage au type I n'a pas été observé non plus, $\kappa \sim 5$ étant pourtant moins élevé dans ce composé : Berhoozi et al. [45] ont remarqué que sous champ, les effets de saturation de M diminuent χ et atténuent la renormalisation de κ . Cette explication ne paraît pas suffisante pour HoMo_6S_8 , l'aimantation $M(H_a)$ ne se saturant que dans des champs plus élevés que H_{c1} . Une description plus microscopique de l'approche d'un comportement de type I devient nécessaire : l'équation de London n'est plus valable sous sa forme simple, i.e. locale dans un supraconducteur de type I. Tachiki et al. [35] ont ainsi calculé la distribution de la polarisation et des supercourants dans l'état mixte, et obtenu près de la température de Curie une interaction attractive entre vortex, et donc un saut de M à H_{c1} ; cet effet est toutefois considérablement réduit si κ devient grand devant 1, et il paraît alors normal qu'aucune anomalie n'ait été observée expérimentalement. Notons enfin qu'en présence d'interactions d'échange, Bulaevski et al. [38] ont montré que λ ne pouvait plus tendre vers 0 :

$$\lambda \sim \lambda_L \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\theta_e}{\theta_d} + \frac{1}{\chi}} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.14})$$

Pour $\theta_e \sim 0,15 \text{ K}$ et $\theta_d = 0,9 \text{ K}$, κ_{eff} devrait rester supérieur à $0,14 \kappa \approx 2,7$, mais la diffusion spin-orbite a ici été négligée.

2 - TRANSITIONS INDUITES DANS L'ETAT FERROMAGNETIQUE

A. SUPRACONDUCTIVITE DANS UN FERROMAGNETIQUE

Les expériences sur ErRh_4B_4 p.t. [46] et $\text{Er}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ [58, chapitre III.2] ont établi l'existence de parois de Bloch, de largeur $\geq \xi$, supraconductrices. Dans un ferromagnétique d'Ising, les parois sont au contraire très étroites (de l'ordre des distances interatomiques), mais il est prévu théoriquement qu'une couche supraconductrice puisse nucléer autour du plan de la paroi [41], qui est un plan de symétrie pour M (voir figure VI.2). Mais l'existence de parois supraconductrices ne peut expliquer une chute de R à la première aimantation, alors que l'application du champ tend à saturer M donc à faire disparaître les domaines et parois.

Une zone supraconductrice peut également se développer à la surface d'un ferromagnétique : afin de minimiser l'énergie dipolaire de l'échantillon, une structure en domaines ramifiés se développe en surface (voir figure VI.3) [83,84]. Cette couche peut être supraconductrice si $w \ll \xi$ et $d \geq \xi$, car l'aimantation moyenne est nulle à l'échelle de la longueur de cohérence supraconductrice [85]. Mais là encore, l'application d'un champ doit détruire ces ramifications et ne peut faire baisser R à la première aimantation.

Les premières transitions supraconductrices induites sous champ, observées dans $(\text{Eu},\text{Sn})\text{Mo}_6\text{S}_8$ [57,71] étaient dues à la compensation du champ d'échange h_e par le champ appliqué, mais dans HoMo_6S_8 , h_e a une influence négligeable sur le champ critique supérieur, même en dessous de T_m , et ce mécanisme (effet Jaccarino-Peter [9]) n'est pas responsable des transitions observées. Celles-ci doivent donc être attribuées à l'effet purement électromagnétique, déjà suggéré par Ginzburg [1], de

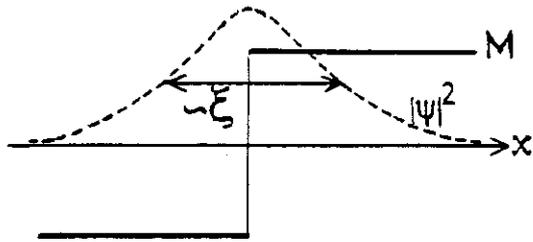


Figure VI.2 - Une couche supraconductrice d'épaisseur $\sim \xi$ peut nucléer au niveau d'une paroi d'Ising située en $x = 0$:
 ligne continue : profil de l'aimantation M .
 ligne pointillée : profil du paramètre d'ordre supraconducteur $|\psi|^2$

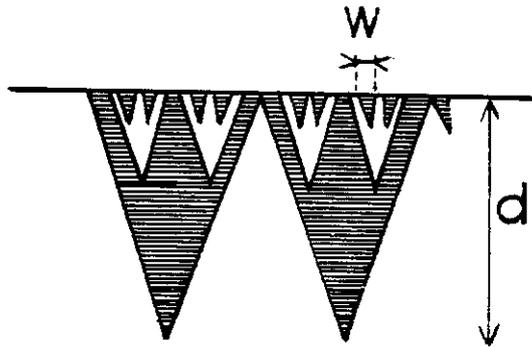


Figure VI.3 - Domaines de fermeture à la surface d'un ferromagnétique d'Ising.
 Zones blanches : $M_s > 0$
 Zones hachurées: $M_s < 0$
 La largeur w des ramifications peut être de l'ordre de la largeur de paroi.

compensation de l'induction spontanée ferromagnétique par le champ appliqué : si H est antiparallèle à l'aimantation, l'induction B peut être réduite en dessous de B_{c2} et une transition supraconductrice peut être induite à partir de l'état ferromagnétique.

B. COMPENSATION DE L'INDUCTION SPONTANÉE PAR LE CHAMP. CONSÉQUENCES

Tant que le ferromagnétique n'est pas saturé, le cristal est divisé en domaines d'aimantation $\pm M_s$ et l'induction n'est pas uniforme. Nous allons l'approximer dans ces domaines par :

$$\vec{B}_{\pm} = \mu_0 \left(\vec{H}_a + \vec{H}_{\text{dem}} + \vec{M} \right) \approx \mu_0 \left(\vec{H}_a + c \left(-n \langle M \rangle \pm M_s \right) \right) \quad (\text{VI.15})$$

où H_a est le champ appliqué et c le vecteur unitaire suivant $[111]$.

Le champ démagnétisant H_{dem} est approximé par sa moyenne $-n \langle M \rangle$, où $\langle M \rangle = (x_+ - x_-)M_s$ est l'aimantation moyenne du cristal, que nous mesurons, x_+ (resp. x_-) désignant le pourcentage de domaines d'aimantation spontanée $+M_s$ (resp. $-M_s$). Dans un composé uniaxe Ising, les plans des parois sont parallèles à c et les domaines allongés suivant c ; les écarts de H_{dem} à $-n \langle M \rangle$ ne seront importants que vers la surface du cristal, à des profondeurs de quelques largeurs de domaine. Dans l'induction B agissant sur la supraconductivité, M est la moyenne de M_s sur une échelle de longueur $\xi \sim 220 \text{ \AA}$; ξ étant inférieure à la largeur des domaines ($\sim 800 \text{ \AA}$ d'après [62]), c'est $\pm M_s$. Ceci justifie l'expression (VI.15) pour l'induction.

Nos mesures ne nous donnent pas accès à M_s directement ; nous allons dans un premier temps supposer que tant que la température reste "assez basse", M_s est assimilable à l'aimantation spontanée maximale $\mu_0 M_s(0) = \mu_0 M_0 \approx 430 \text{ mT}$. Les limites de

validité de cette hypothèse seront discutées dans les paragraphes suivants. Les transitions supraconductrices devraient être observées dans l'état ferromagnétique dès que

$$|B_{\pm}| \approx \mu_0 \| \vec{H}_a + \vec{c}(-n \langle \vec{M} \rangle \pm M_0) \| \leq B_{c2} \quad (\text{VI.16})$$

où B_{c2} est l'extrapolation à basse température de l'induction critique mesurée (courbe en pointillé de la figure VI.1) : $B_{c2}(0) \approx 390$ mT. La figure VI.5 montre le rapport de résistivité en fonction de B_{\pm} ainsi définie (B_+ pour l'échelle du bas, $B_- = B_+ - 2\mu_0 M_s$ pour l'échelle du haut).

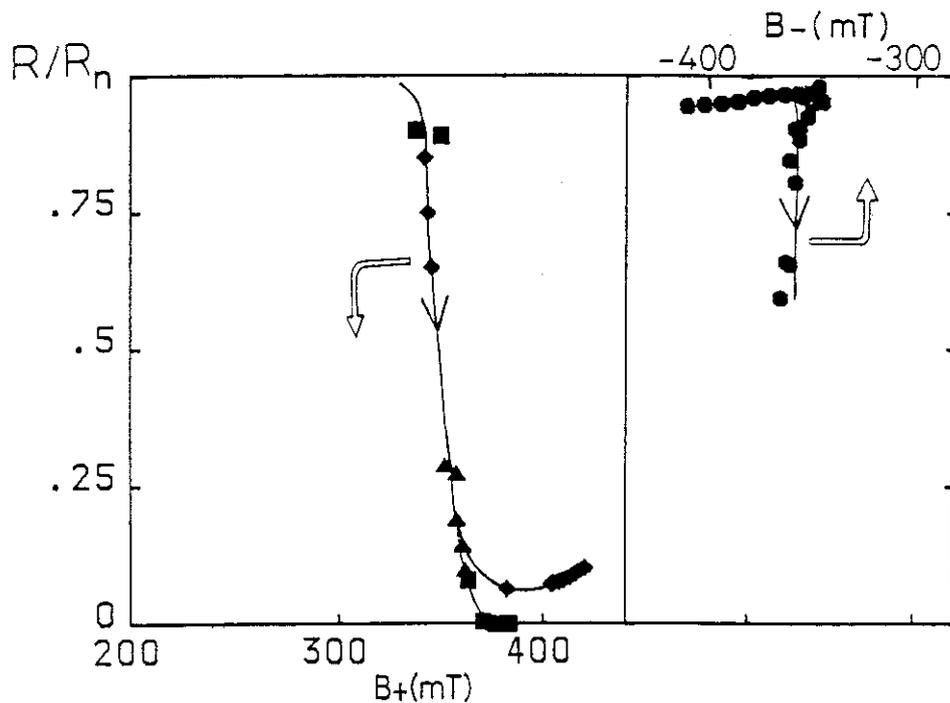


Figure VI.4 - Rapport de résistivité en fonction de l'induction B_{\pm} dans les domaines ferromagnétiques :

$$\vec{B}_{\pm} \approx \mu_0 (\vec{H}_a - n \langle \vec{M} \rangle \pm \vec{M}_0).$$

(●) Première aimantation à 95 mK ($H_a // c$) : $|B_-| \approx B_{c2} < B_+$

(■, ▲, ◆) chauffage à $T = 0,12$ K en champ appliqué nul, après saturation du cristal en champ positif à 40 mK : $H_a = 0$, $\langle M \rangle > 0$, donc $H < 0$ et $B_+ \sim B_{c2} < B_-$.

Pour la courbe de droite, la chute de R est celle observée lors de la première aimantation à $T = 95$ mK, sous champ appliqué parallèle à c (voir figure IV.8) : les domaines d'aimantation $-M_s$

voient un champ ($H_a - n < M >$) positif et leur induction B_c vaut environ 370 mT lorsque R commence à baisser : cette valeur peut être assimilée à $B_{c2}(0) \approx 390$ mT. Le pourcentage de domaines antiparallèles au champ qui peuvent transiter est alors $x_c \approx 0,30$, et la transition résistive n'est que partielle : selon les dimensions caractéristiques et la topologie des domaines supraconducteurs dans un milieu inhomogène, les seuils de percolation x_c peuvent varier considérablement [65]. Dans le cristal où les domaines ont une structure relativement ordonnée (lamelles) et des dimensions supérieures à ξ , il n'est pas étonnant que 30 % de volume supraconducteur n'abaisse la résistance que jusqu'à $R \sim 0,6 R_n$.

La courbe de gauche sur la figure VI.5 correspond aux transitions observées en champ appliqué nul, par chauffage d'un cristal initialement rendu monodomaine. Ce sont cette fois les domaines d'aimantation $M_s > 0$, majoritaires, qui voient leur induction réduite : $B_+ \approx 360$ mT $\sim B_{c2}$, et la résistance peut s'annuler. Mais une question se pose : dans le cristal monodomaine à 40 mK, l'aimantation est presque saturée et $B_c \approx 330$ mT est déjà légèrement inférieure à la valeur extrapolée pour $B_{c2}(0)$: les effets du chauffage seront discutés au paragraphes 2.c et 2.d.

La condition (VI.16) régit les transitions supraconductrices induites dans l'état ferromagnétique. Ceci explique bien la disparition des transitions induites sous champ lorsque l'angle $\alpha = (H_a, c)$ augmente : un champ appliqué plus grand $H_a / \cos \alpha$ est alors requis pour produire une même variation de $n < M >$, et le module de l'induction n'est plus réduit en dessous de B_{c2} (voir figures IV.5 et 6). Le rôle de n apparaît aussi clairement et les résultats de Przyłupski et al. [86] obtenus pour des films polycristallins de HoMo_6S_8 s'expliquent également : après refroidissement en champ nul, les films sont dans un état de résistance nulle (voir § VI.3). Des champs parallèles au film très faibles ($\mu_0 H_a \ll 430$ mT) suffisent à détruire toute supraconductivité, alors que R peut rester nulle en champs élevés (~ 200 mT) si H_a est perpendiculaire au film. Bien qu'il soit difficile de décrire précisément un film polycristallin, on notera

que dans le premier cas (H_a parallèle au film) $n_{//} \approx 0$, M se saturera rapidement et B ne pourra pas être réduite en dessous de $\mu_0 M_s$. Au contraire, si H_a est perpendiculaire au film, $n_{\perp} \approx 1$: les effets de champ démagnétisant sont maximaux, et l'état supraconducteur peut subsister en champ appliqué plus élevé.

Enfin, cette description purement électromagnétique permet aussi de rendre compte des résultats de Ishikawa et al. [81] concernant la résistance de frittés $(\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{Mo}_6\text{S}_8$: en champ appliqué nul, lorsqu'on abaisse la température, R commence à remonter à $T_{c2} \approx 0,55$ K, atteint un maximum $R \approx 0,5 R_n$ à 0,35 K et redescend ensuite ($R \approx 0,15 R_n$ à la température minimale atteinte $T = 100$ mK). On sait que les propriétés de $\mathcal{R}\text{Mo}_6\text{S}_8$ changent très peu d'une terre rare "normale", trivalente, à l'autre : l'effet principal de la substitution de Ho^{3+} , porteur de $9,9 \mu_B$, par Lu^{3+} , non magnétique, est de diminuer l'aimantation spontanée et la température d'ordre T_m par un facteur $(1-x)$. Nous avons tracé en figure VI.5 l'induction critique B_{c2} (notre fit de la figure VI.1), et l'aimantation spontanée $\mu_0 M_s(T)$ d'après les mesures aux neutrons publiées par Dinia [62] sur le monocristal HoMo_6S_8 . On voit qu'en augmentant le taux de Lu, $\mu_0 M_s(x, T)$ repasse en dessous de B_{c2} à une température T_{c3} si $x \geq 0,10$ ($T_{c3} = 0$ pour $x = 0,1$) et ne dépasse B_{c2} à aucune température si $x > 0,14$. La chute de R en dessous de 0,4 K [81] correspond à l'approche de cette troisième transition ferromagnétique normal \rightarrow ferromagnétique supraconducteur, la coexistence étant possible dès que $\mu_0 M_s < B_{c2}(T)$. Dans le même ordre d'idées, il paraît alors également normal que les monocristaux sous-stoichiométriques $\text{Ho}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ de Holtzberg et al. [55] soient ferromagnétiques non réentrants ; toutefois, le nombre total d'électrons par maille est diminué de $3x$, et une comparaison directe avec l'induction critique mesurée sur HoMo_6S_8 n'est pas possible.

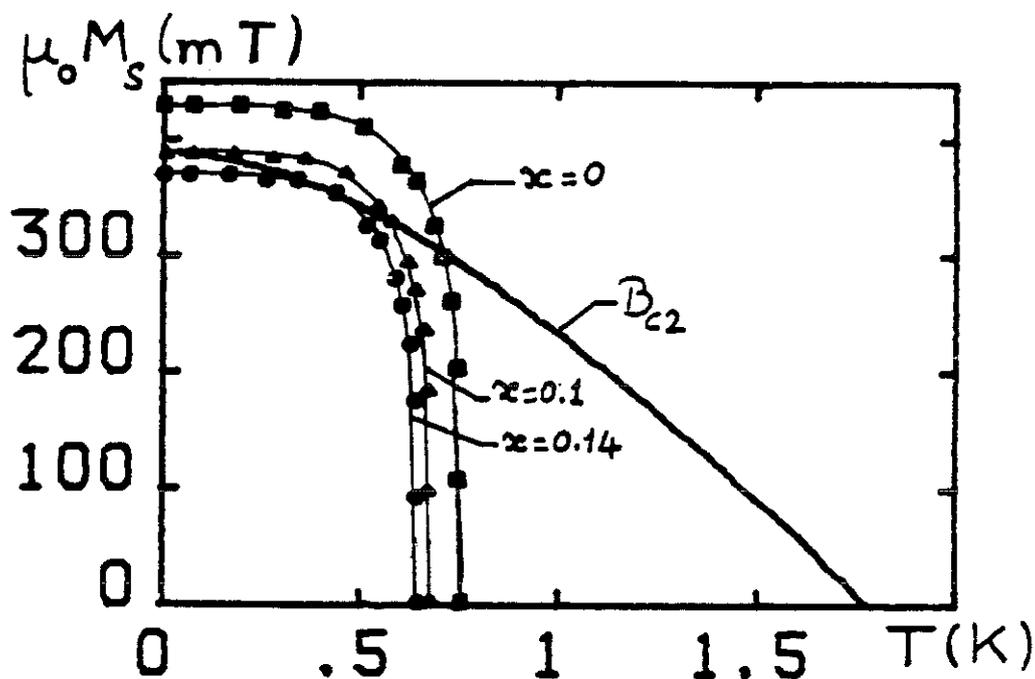


Figure VI.5 - Induction critique $B_{c2}(T)$ de HoMo_6S_8 (d'après nos mesures et fit du § VI.1.b), comparée à l'induction spontanée ferromagnétique de $(\text{Ho}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{Mo}_6\text{S}_8$.

- (■) $x = 0$
- (▲) $x = 0,10$
- (●) $x = 0,14$

Nous avons pris $\mu_0 M_s(x, T) = (1-x) \cdot \mu_0 M_s(0, (1-x)T)$ où $\mu_0 M_s(0, T)$ est mesurée par diffraction de neutrons (Dinia et al. [62]).

C. QUELQUES COMPLICATIONS...

La première complication rencontrée au cours de ce travail est la dépendance en temps des phénomènes observés (§ IV.2 et 3).

L'origine en est double : tout d'abord, le traînage magnétique, classique : les réarrangements de la structure en domaines du cristal lui permettent d'évoluer vers son aimantation d'équilibre $\langle M \rangle = H_a/n$; les retournements de domaines se font par activation thermique, et le terme $-n \langle M \rangle$ de l'induction va donc évoluer, plus ou moins vite selon la température. Ensuite, la transition supraconductrice dans l'état ferromagnétique est du premier ordre à $T \leq T_m$, d'où existence d'une induction critique "de surchauffe" (normal \rightarrow supraconducteur) et de "sous-refroidissement" (S \rightarrow N), là encore activation thermique de la transition et possibilité de retard à la transition même si $B_{\pm} \leq B_{c2}$, comme c'est le cas à $T = 40$ mK après saturation du cristal et retour en champ appliqué nul. Nous ne sommes pas en mesure d'évaluer quantitativement l'importance de l'écart sur B_{c2} pour les transitions S \rightarrow N ou N \rightarrow S.

En effet, et c'est là une deuxième complication, une fois que le cristal, ou un domaine du cristal, est supraconducteur, l'expression (VI.16) pour l'induction cesse a priori d'être valable car elle ignore la présence des supercourants. L'écrantage des champs dipolaires par ces supercourants, dans un composé où les interactions dipolaires dominent, va modifier l'état du système : très schématiquement, on peut dire qu'un ion Ho ne verra le champ (sous-entendu dipolaire) d'un autre moment que s'il n'est pas à une distance grande par rapport à la longueur de pénétration λ . Plus quantitativement, ce problème a été abordé par Tachiki [36], qui a calculé la réduction de la susceptibilité aux grandes distances, i.e. aux petits vecteurs d'onde, moyennant deux hypothèses non explicites mais ici acceptables (à savoir : les mécanismes d'interactions sont purement électromagnétiques, et $\nabla(\nabla \cdot M) = 0$). Le résultat est que, à aimantation donnée, le champ local (cf. appendice 1) - ou champ moléculaire - est réduit. L'aimantation spontanée M_s étant elle-même créée par ce champ local, le passage à l'état supraconducteur va réduire M_s . Nos mesures ne nous permettent pas de séparer dans l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ que nous mesurons, ce qui vient d'une variation de la répartition en

domaines de ce qui vient d'une réduction de l'aimantation spontanée des sites Ho.

D. COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION DE NEUTRONS

Les expériences de diffraction neutronique (J. Rossat-Mignod, P. Burlet, A. Dinia et collaborateurs [62]) permettent par contre de suivre l'évolution de M_s , et une réduction du moment magnétique local est effectivement observée lors de la transition induite en chauffant à $T \geq 0,15$ K sous champ appliqué nul le cristal préalablement rendu monodomaine. Mais - et voilà une troisième complication - ces auteurs ont proposé un autre mécanisme qui doit produire une réduction de M_s : la valeur de M_s est gouvernée par le champ local - ou moléculaire - h_m et par la température. Dans l'état normal, et dans un cristal ordonné à symétrie cubique :

$$\vec{h}_m = \mu_o \left(\vec{H}_a - n \langle \vec{M} \rangle \right) + \lambda \mu_o \vec{M} + \mu_o \frac{\langle \vec{M} \rangle}{3} \quad (\text{cf. appendice 3}). \quad (\text{VI.17})$$

où λM est le champ d'échange, vu par un Ho et créé par les autres Ho. Il se trouve que dans HoMo_6S_8 , ou plus particulièrement dans ce cristal $n = 0,26$, $(\lambda + 1/3 - n) \sim 2 \cdot 10^{-2}$. Si l'on part d'un état monodomaine en champ appliqué nul (état métastable), $\langle M \rangle = M_o$ et $h_m = (\lambda - n + 1/3) \mu_o M_o \sim 9$ mT. Si on chauffe, l'agitation thermique $k_B T$ va dépasser l'énergie d'interaction μh_m dès $T_i \sim 50$ mK, et l'état monodomaine devient instable. On peut envisager deux solutions : si l'élévation de température est suffisante et rapide par rapport à la cinétique d'évolution des domaines, le cristal se trouve à $T > T_i$, monodomaine, avec une énergie d'interaction inférieure à l'énergie $k_B T$ d'où réduction du moment ordonné, et donc du même coup de l'induction ; la transition supraconductrice est alors inévitable. Si au contraire l'échauffement reste modéré et lent, des domaines doivent

commencer à se former, préférentiellement en surface (voir figure VI.3) ; le champ démagnétisant $-n \langle M \rangle$ est réduit en valeur absolue (nous observons une diminution progressive de $\langle M \rangle$ entre 60 et ~ 90 mK), et donc $h_m = \lambda M + (1/3 - n) \langle M \rangle$ augmente, et la température de déstabilisation T_i est repoussée. Si l'on se maintient dans ce régime, on observe une chute progressive de R que l'on peut attribuer à l'activation de la transition supraconductrice de 1er ordre ; évidemment, le champ démagnétisant $-n \langle M \rangle$ relaxant lentement mais sûrement vers zéro, il ne pourra plus réduire l'induction B_+ , qui va augmenter jusqu'à la valeur $\mu_0 M_s$, et le cristal va finir par retourner à l'état normal et ferromagnétique en domaines. Les durées caractéristiques que nous observons pour ces transitions résistives à $T \sim 95$ mK sont de plusieurs heures.

En conclusion, la condition simple gouvernant la transition supraconductrice dans l'état ferromagnétique est que, dans les domaines (ou le cristal s'il est monodomaine), l'induction sur une échelle de longueur ξ devienne inférieure à $B_{c2}(T)$. Cependant, le contrôle des différents paramètres que l'on peut faire varier pour arriver à remplir cette condition peut s'avérer délicat...

3 - RESISTANCE DE L'ETAT DESAIMANTE : SUPRACONDUCTIVITE DE PAROIS

L'abaissement de résistance par rapport à l'état paramagnétique, après refroidissement en champ nul (§ IV.4) est dû à la présence de zones supraconductrices et n'est pas un effet de volume, i.e. ces zones ne sont pas dans les domaines ferromagnétiques. En effet, le comportement de R en faible champ est isotrope, alors que la valeur de l'induction dans les domaines est sensiblement différente selon qu'on applique un champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe c : la remontée de R entre $\mu_0 H_a = 0$ et 10 mT correspond à une augmentation de l'induction $\parallel B_{\pm} \parallel$ dans les domaines de 8 mT lorsque $\vec{H}_a \parallel \vec{c}$ mais seulement de 0,1 mT lorsque $\vec{H}_a \perp \vec{c}$. Cette "magnétorésistance" est donc liée aux domaines de fermeture ou aux parois d'Ising.

Dans le premier cas (voir figure IV.3), la structure en domaines ramifiés suivant \hat{c} forme une couche sur les surfaces du cristal perpendiculaires à \hat{c} ; l'aimantation, et donc l'induction, y est nulle sur une échelle de longueur w de l'ordre des épaisseurs de parois, donc ici $w \ll \xi$. Si l'accroissement de 8 mT de $\mu_0 < M >$ mesuré pendant la remontée de R en faible champ appliqué parallèlement à l'axe c est associé à la destruction de ces ramifications, elles occuperaient 2 % du volume du cristal, i.e. une couche de profondeur $d \sim 10 \mu\text{m}$: cette valeur ne paraît pas déraisonnable [84]. On peut également dans cette hypothèse s'attendre à une dépendance de R/R_n en position des contacts électriques (les branchements n'existent pas sur les faces cristallines parallèles à \hat{c}) [46], et en qualité de l'échantillon près de la surface. L'effet de la vitesse de refroidissement est par contre difficile à expliquer : si un effet existait, il serait plutôt l'inverse de celui que nous observons. Un refroidissement rapide pourrait à la rigueur geler l'évolution des domaines de surface et on attendrait une valeur de R plus élevée que par refroidissement

lent... De plus, un champ appliqué perpendiculairement à l'axe c ne devrait pas avoir d'effet sur ces domaines de surface, or la résistance remonte aussi vite en champ faible parallèle ou perpendiculaire à c .

La deuxième hypothèse, celle d'une supraconductivité associée aux parois d'Ising explique par contre bien l'ensemble des résultats. Buzdin et al. [41] ont montré que le champ critique H_{cW} de nucléation d'une couche supraconductrice au niveau d'une paroi étroite pouvait être un peu plus élevé que B_{c2} , même dans la limite sale. Le calcul exact de H_{cW} n'est pas soluble analytiquement et nous ne connaissons pas sa valeur dans $HoMo_6S_8$, mais il est tout à fait possible que sa valeur soit proche de B_{c2} et que de petits champs appliqués détruisent ces couches supraconductrices. On attend dans le cas de parois d'Ising supraconductrices (plans // c) une valeur de R/R_n plus faible si la résistance est mesurée suivant la direction de ces plans, mais la géométrie et les dimensions du cristal ne nous ont pas permis de tester ce point de façon convaincante. La qualité des échantillons peut jouer un rôle dans la mesure où Buzdin et al. [41] ont montré que H_{cW} est réduit par de faibles libres parcours moyens électroniques ℓ ; un faible ℓ va également réduire la longueur de cohérence $\xi \sim \sqrt{\xi_0 \ell}$ par rapport à la largeur des domaines normaux, et par conséquent atténuer la réduction de résistance. Bien que le libre parcours moyen dans l'échantillon de Koike et al. [77] ne puisse pas être de beaucoup inférieur à celui que nous avons déterminé (selon la valeur de S/S_F , $\ell \approx 50$ à $100 \text{ \AA} \ll \xi_0$), c'est peut-être une raison pour laquelle ces auteurs n'ont observé que 2% de baisse de résistance dans l'état désaimanté. Enfin, l'effet de la vitesse de refroidissement s'explique également : le refroidissement plus rapide permet de tremper la structure magnétique modulée, où les domaines lamellaires successivement aimantés parallèlement et antiparallèlement à l'axe [111] ont une période à peu près trois fois plus courte que dans la phase ferromagnétique en domaines [61, 62]. Les parois d'Ising où nucléent les couches supraconductrices étant plus rapprochées, il paraît alors normal

que la résistance soit plus faible ($R \sim 0,46 R_n$ au lieu de $R \sim 0,67 R_n$ dans la phase ferromagnétique, à 40 mK).

Les propriétés des films minces polycristallins HoMo_6S_8 peuvent également être interprétées par une supraconductivité de parois d'Ising. Maps et al. [87] ont montré que la résistance des films dans l'état ferromagnétique en champ nul est très sensible au recuit, alors que l'aimantation elle-même n'est pas affectée par ce traitement thermique. Les films suffisamment recuits ont une résistance nulle jusqu'aux plus basses températures. Compte tenu de leurs mesures de courant critique, et de la faible épaisseur de leurs films ($\leq 0,5 \mu\text{m}$), Maps et al. [87] ont exclu la possibilité d'une phase supraconductrice coexistant avec un ordre magnétique modulé, étendue à tout le volume, comme celle étudiée par Bulaevski et al. [88] ou Takahashi et al. [89] ; une structure en domaines ramifiés est également exclue dans un film mince. Enfin, Maps et al. ont remarqué que les zones supraconductrices ne peuvent pas être confinées dans les joints de grains (contrairement à ce qui est suggéré en référence [77]) : l'effet du recuit est d'accroître la taille des cristallites jusqu'à plusieurs μm , et l'épaisseur des joints de grains est réduite à environ $1/3$ de la longueur de cohérence supraconductrice ξ . Ainsi, même si la nucléation de zones supraconductrices peut se faire préférentiellement au niveau des joints de grains, ceux-ci n'agissent en fait que comme surfaces d'ancrage pour les parois de domaines, et le mécanisme est alors bien le même que dans le monocristal. Le fait que la résistance des films reste nulle dans l'état ferromagnétique (au lieu de $R \sim R_n/2$ dans le monocristal) pourrait être dû à une valeur plus faible des largeurs de domaines : Lynn et al. [27] avaient obtenu sur poudres une période presque trois fois plus faible pour la structure modulée que Rossat-Mignod et al. sur un monocristal [61]. On peut penser aussi que le désordre d'orientation des cristallites facilite la percolation des zones supraconductrices. Un reproche peut cependant être fait à cette interprétation simple des résultats sur les films minces : lorsque l'épaisseur des films (0,1 à 0,5 μm) n'est pas grande par rapport aux dimensions des domaines ferromagnétiques ($\sim 800\text{-}900 \text{ \AA}$

dans le monocristal), on ne peut plus se contenter d'approximer le champ démagnétisant par sa moyenne $-n \langle M \rangle$ et les inhomogénéités d'induction magnétique peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'état ferromagnétique de ces films.

Même si les propriétés des films sont plus délicates à interpréter, l'ensemble des résultats expérimentaux montre que la nucléation de couches supraconductrices au niveau des parois d'Ising dans HoMo_6S_8 doit être à l'origine de l'abaissement de résistance dans l'état ferromagnétique désaimanté et de la "magnétorésistance" en faible champ appliqué.

CONCLUSION

Nous avons pu au cours de ce travail mettre en évidence différentes propriétés caractéristiques de supraconducteurs magnétiques, contenant un réseau d'ions dont le moment local interagit plus ou moins fortement avec les électrons de conduction.

Dans ErRh_4B_4 de structure tétragonale centrée, les effets d'échange ont une influence importante sur le diagramme de phase. Le coefficient de champ démagnétisant, qui intervient dans les relations entre champs appliqué, interne et effectif, doit modifier le champ critique supérieur, et nous avons observé des valeurs différentes de la pente à T_c du champ critique appliqué H_{c2}^a pour deux échantillons polycristallins de forme différente. Ces résultats pourraient refléter l'existence d'une divergence de la susceptibilité magnétique, mais il serait nécessaire avant de tirer une conclusion définitive d'entreprendre une étude similaire sur des monocristaux (l'aimantation et les champs critiques sont très anisotropes), et d'arriver à préciser le rôle des défauts microscopiques sur les caractéristiques de ErRh_4B_4 (inversions Rh-B, lacunes,...).

Dans $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, l'anisotropie est au contraire très faible, et l'induction spontanée $\mu_0 M_s$ est nettement supérieure à l'induction critique B_{c2} , dans l'état ferromagnétique. Nous avons pu mettre en évidence, par mesure simultanée de résistance et d'aimantation, une supraconductivité résiduelle subsistant dans les parois de Bloch : l'aimantation moyenne est nulle sur une échelle de longueur qui doit être de l'ordre de la longueur de cohérence ξ ($\sim 10^3 \text{ \AA}$), et le champ d'échange aussi bien que l'induction sont réduits dans la paroi. Une étude détaillée du diagramme de phase de $(\text{Er}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$, rendue délicate par les faibles valeurs des champs critiques et de l'intervalle de température où la supraconductivité et l'ordre ferromagnétique coexistent, n'a pas

été entreprise. Elle permettrait de préciser le rôle des interactions d'échange et de la substitution Sn/Er.^(*)

La principale partie de ce travail a été l'étude, par mesures simultanées de résistance et d'aimantation, du diagramme de phase de HoMo_6S_8 monocristallin et de l'origine des chutes de résistances observées dans l'état ferromagnétique de ce supraconducteur réentrant.

Nous avons montré que les interactions d'échange ont un effet négligeable sur les caractéristiques supraconductrices de cette phase de Chevrel : si l'aimantation et le champ critique interne sont fortement anisotropes (ferromagnétique Ising), l'induction critique B_{c2} , elle, est isotrope. Ceci prouve que l'anisotropie de H_{c2} est due à l'anisotropie du champ dipolaire créé par les moments magnétiques des ions Ho. Nous avons en outre constaté que le changement vers une transition supraconductrice de premier ordre ne se produit que vers $T \leq T_m$, où T_m est la température de Curie de HoMo_6S_8 , et qu'aucune déviation à la loi de Curie-Weiss n'est visible à la température critique supérieure T_{c1} dès que le champ appliqué dépasse H_{c1} .

Nous avons également vu que la "renormalisation" de la longueur de pénétration par $(1+\chi)^{-1/2}$ ne suffit pas à produire un passage au comportement de type I à l'approche de T_m dans HoMo_6S_8 (type II dur non intrinsèque).

Une forte diffusion spin-orbite ($\ell \leq \ell_{so} \ll \xi_0$), plutôt qu'une valeur réellement négligeable de l'énergie d'échange θ_e , est à l'origine de ces propriétés : sans diffusion spin-orbite, les interactions d'échange peuvent dominer les interactions dipolaires dans l'état supraconducteur même si le rapport θ_e/θ_d des énergies d'échange et dipolaires par ion Ho, dans l'état normal, est inférieur à 1 (il suffit que $(\theta_e/\theta_d)\lambda^2_L Q^2$ soit supérieur à 1, voir [38]).

En conséquence, le retour à l'état normal se fait lorsque l'induction magnétique, sur une échelle de longueur au moins égale

(*) Voir erratum p. 67.

à la longueur de cohérence supraconductrice ξ , devient supérieure à $B_{c2}(T)$, comme c'est le cas dans les domaines ferromagnétiques à $T < T_{c2}$ (voir [62], mesure de l'induction spontanée $\mu_0 M_s$ par diffraction de neutrons).

Ceci nous permet de décrire les transitions supraconductrices observées à très basses températures ($T \ll T_m$) comme la première réalisation expérimentale d'un effet déjà suggéré par Ginzburg en 1956 : l'induction dans les domaines ferromagnétiques d'aimantation spontanée antiparallèle au champ H peut être réduite en dessous de sa valeur critique, et l'on peut ainsi induire une transition supraconductrice en "utilisant" les variations du champ appliqué, de l'aimantation spontanée (selon le champ et la température) et du champ démagnétisant (selon l'histoire du cristal). La plage de température et de champ où ces transitions sont observables est bien sûr limitée par les valeurs de l'induction critique $B_{c2}(T)$, de l'aimantation spontanée M_s et du coefficient de champ démagnétisant n , mais aussi par des effets du temps (traînage magnétique, activation thermique de la transition).

Enfin, l'abaissement de résistance dans l'état ferromagnétique désaimanté, qui a une magnétorésistance isotrope et des propriétés réversibles, en faible champ, est bien expliqué par l'existence de couches supraconductrices nucléant au niveau des parois d'Ising. Ce point est également confirmé par les expériences de J. Rossat-Mignod et collaborateurs [62] : la résistance de la structure magnétique modulée trempée, où les parois sont plus rapprochées, est plus faible que dans l'état ferromagnétique en domaines.

"One of the symptoms of approaching nervous breakdown is the belief that one's work is terribly important. If I were a medical man I would prescribe a holiday to any patient who considered his work important".

Lord B. RUSSELL

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. V.L. GINZBURG, Sov. Phys. J.E.T.P. 4, 153 (1957).
2. J. BARDEEN, L.N. COOPER, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Lett. 108, 1175 (1957).
3. B.T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
4. C. HERRING, Kamerlingh Onnes Memorial Conf. on Low Temp. Phys. Leiden, suppl. Physica, vol. 24 (1958).
5. H. SUHL, B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. 114, 977 (1959).
6. A.A. ABRIKOSOV, L.P. GORKOV, Sov. Phys. J.E.T.P. 12, 1243 (1961).
7. N.E. PHILLIPS, B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. 121, 105 (1961).
8. B.T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. 1, 449 (1958).
9. V. JACCARINO, M. PETER, Phys. Rev. Lett. 9, 920 (1962).
10. W. BALTENSBERGER, S. STRÄSSLER, Phys. Kond. Matt. 1, 20 (1963).
11. P.W. ANDERSON, H. SUHL, Phys. Rev. 116, 898 (1959).
12. U. KREY, Intern. J. Magnetism 3, 65 (1972).
13. B.T. MATTHIAS, H. SUHL, Phys. Rev. Lett. 4, 51 (1960).
14. R.M. BOZORTH, Proc. Int. Conf. Magn. Detroit, Michigan, J. Appl. Phys., Suppl. au vol. 31, 321 (1960).
15. P. FULDE, R.A. FERRELL, Phys. Rev. 135, 550 (1964).
16. A.I. LARKIN, YU.N. OVCHINIKOV, Zh. exp. teor. Fiz. 47, 1136 (1964).
17. L.W. GRUENBERG, L. GUNTHER, Phys. Rev. Lett. 16, 996 (1966).
18. D. SAINT-JAMES, G. SARMA, E.J. THOMAS, in "Type II superconductivity", Pergamon Press (1969).
19. N.R. WERTHAMER, E. HELFAND, P.C. HOHENBERG, Phys. Rev. 147, 295 (1966).
20. P. FULDE, K. MAKI, Phys. Rev. 141, 275 (1965).
21. G. SARMA, J. Chem. Phys. Sol. 24, 1029 (1963).
22. B.T. MATTHIAS, M. MAREZIO, E. CORENZWIT, A.S. COOPER, H.E. BARZ, Science 175, 1465 (1972).
23. W.A. FERTIG, D.C. JOHNSTON, L.E. DELONG, R.W. McCALLUM, B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. L38, 987 (1977).
24. M. ISHIKAWA, Ø. FISCHER, Sol. State Comm. 23, 37 (1977).

25. H.R. OTT, W.A. FERTIG, D.C. JOHNSTON, M.B. MAPLE, B.T. MATTHIAS, J. Low Temp. Phys. 33, 159 (1978) - voir aussi W.K. KWOK, S.P. MIDDLETON, L.N. HALL, B.D. DUNLAP, W. JOSS, G.W. CRABTREE, D.G. HINKS, Proc. L T. 18, Japn. J. Appl. Phys. 26-3, 1275 (1987).
26. S.K. SINHA, G.W. CRABTREE, D.G. HINKS, H.A. MOOK, Phys. Rev. Lett. 48, 950 (1982).
27. J.W. LYNN, G. SHIRANE, W. THOMLINSON, R.N. SHELTON, D.E. MONCTON, Phys. Rev. B 24, 3817 (1981).
28. "Superconductivity in ternary compounds", éditeurs Ø. Fischer, M.B. Maple, Springer Verlag (1982).
et plus précisément :
 - 28a. D.C. JOHNSTON, H.F. BRAUN, vol. II, p. 16.
 - 28b. M. DECROUX, Ø. FISCHER, vol. II, p. 87.
 - 28c. R. CHEVREL, M. SERGENT, vol. I, p. 25.
 - 28d. T. JARLBORG, A.J. FREEMAN, vol. II, p. 167.
 - 28e. H. NOHL, W. KLOSE, O.K. ANDERSEN, vol. I, p. 165.
 - 28f. M. ISHIKAWA, Ø. FISCHER, J. MULLER, vol. II, p. 143.
 - 28g. J.A. WOOLAM, S.A. ALTEROWITZ,, H.L. LUO, vol. I, p. 159.
29. J.P. REMEIKA, G.P. ESPINOSA, A.S. COOPER, H. BARZ, J.M. ROWELL, D.B. McWHAN, J.M. VANDENBERG, D.E. MONCTON, Z. FISK, L.D. WOOLF, H.C. HAMAKER, M.B. MAPLE, G. SHIRANE, W. THOMLINSON, Sol. State Comm. 34, 9123 (1980).
30. C.U. SEGRE, H.F. BRAUN, Phys. Lett. A 85, 372 (1981) ; voir aussi Y. XU, R.N. SHELTON, Proc. LT 18, Japn. J. Apl. Phys. 26-3, 1269 (1987).
31. M.V. JARIĆ, M. BELIĆ, Phys. Rev. Lett. 42, 1015 (1980).
32. M.V. JARIĆ, Phys. Rev. B 22, 463 (1980).
33. E.I. BLOUNT, C.M. VARMA, Phys. Rev. Lett. 42, 1079 (1979).
34. R.A. FERRELL, K. BATTACHARJEE, A. BAGCHI, Phys. Rev. Lett. 43, 154 (1979).
35. M. TACHIKI, H. MATSUMOTO, H. UMEZAWA, Phys. Rev. B 20, 1915 (1979).
36. M. TACHIKI, Proc. L.T. 17, Physica 109-110B, 1699 (1982).
37. K.E. GRAY, Phys. Rev. B 27, 4157 (1983).
38. L.N. BULAEVSKI, A.I. BUZDIN, M.L. KULIC, S.V. PANJUKOV, Adv. in Physics 34, 175-261 (1985).
39. O. SAKAI, M. SUZUKI, S. MAEKAWA, M. TACHIKI, G.W. CRABTREE, F. BERHOOZI, J. Phys. Soc. Japan 52, 1341 (1983).
40. M. TACHIKI, A. KOTANI, H. MATSUMOTO, H. UMEZAWA, Sol. State Comm. 32, 599 (1979).
41. A.I. BUZDIN, L.N. BULAEVSKI, S.V. PANJUKOV, Sov. Phys. J.E.T.P. 60, 174 (1984).

42. J. KASPERCZYK, G. KOSŁOWSKI, P. TEKIEL, Sol. State Comm. 44, 663 (1982).
43. "Ternary superconductors", éditeurs G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin, North Holland (1981)
et plus précisément
 - 43a. Y. MUTO, H. IWASAKI, T. SASAKI, N. KOYABASHI, M. IKEBE, M. ISINO, p. 197.
 - 43b. J.M. VANDENBERG, p. 25.
 - 43c. G. CHOUTEAU, R. TOURNIER, R. CHEVREL, M. SERGENT, p. 107
 - 43d. B.SEEBER, C. ROSSEL, Ø. FISCHER, p. 119.
44. G.W. CRABTEE, F. BERHOOZI, S.A. CAMPBELL, D.G. HINKS, Phys. Rev. Lett. 49, 1342 (1982).
45. F. BERHOOZI, G.W. CRABTREE, S.A. CAMPBELL, D.G. HINKS, Phys. Rev. B 27, 6849 (1983).
46. J.L. GENICON, J.P. MODONDANON, R. TOURNIER, E.D. DAHLBERG, D.G. HINKS, J. of Magn. and Magn. Mat. 54-57, 1545 (1986).
47. J.L. GENICON, A. SULPICE, R. TOURNIER, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, J. de Physique Lettres 44, 725 (1983).
48. J. CHAUSSY, J.L. GENICON, P. LEJAY, J. ODIN, A. SULPICE, L.Q. SHAO, R. TOURNIER, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, J. Appl. Phys. 57, 3113 (1985).
49. L.Q. SHAO, Thèse de l'Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1987).
50. H. IWASAKI, Y. MUTO, Phys. Rev. B 33, 4680 (1986).
51. K. ANDRES, J.P. REMEIKA, G.P. ESPINOSA, A.S. COOPER, Phys. Rev. B 23, 1179 (1981).
52. P. BORDET, J.L. HODEAU, P. WOLFERS, S. MIRAGLIA, A. BENOÎT, M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, Physica B+C, 136, 432 (1986).
53. J.L. GENICON, J.P. MODONDANON, R. TOURNIER, P. CHAUDOUET, R. FRUCHARD, O. PEÑA, R. HORYN, M. SERGENT, J. Appl. Phys. 57, 3194 (1985).
54. J.L. GENICON, B. LAABOUDI, R. TOURNIER, R. CHEVREL, M. SERGENT, J. de Physique 45, 1079 (1984).
55. F. HOLTZBERG, S.J. LaPLACA, T.R. McGUIRE, A. WEBB, J. Appl. Phys. 55, 2013 (1984).
56. O. PEÑA, R. HORYN, P. MOTEL, J. PADIOU, M. SERGENT, J. Less Comm. Metals 105, 105 (1985).
57. H.W. MEUL, C. ROSSEL, M. DECROUX, Ø. FISCHER, G. REMENYI, A. BRIGGS, Phys. Rev. Lett. 53, 497 (1984).
58. J.L. GENICON, J.P. MODONDANON, R. TOURNIER, O. PEÑA, R. HORYN, M. SERGENT, J. De Physique Lettres 45, 1175 (1985).
59. L.N. BULAEVSKI, S.V. PANJUKOV, J. Low Temp. Phys. 52, 137 (1983).

60. M. GIROUD, J.L. GENICON, R. TOURNIER, C. GEANTET, O. PEÑA, R. HORYN, M. SERGENT, à paraître dans *J. Low Temp. Phys.* vol. 69, n° 5/6 et dans *Proc. Yamada Conf. XVIII on Superconductivity, Physica B* (1987).
61. J. ROSSAT-MIGNOD, P. BURLET, S. QUEZEL, A. BENOIT, J. FLOUQUET, O. PEÑA, R. HORYN, M. SERGENT, *J. de Physique-Lettres* 46, 373 (1985).
62. M.A. DINIA, Thèse de l'Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1987).
63. J. RICHARD, thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble I (1972).
64. H. ZHOU, J.W. CHEN, S.E. LAMBERT, M.B. MAPLE, *J. Appl. Phys.* 57, 3115 (1985).
65. G. DEUTSCHER, *Physica* 109-110B, 1629 (1982).
66. H. IWASAKI, M. ISINO, K. TSUNOKUNI, Y. MUTO, *J. Magn. and Magn. Mat.* 31-34, 521 (1983).
67. A.J. FREEMAN, T. JARLBORG, *Phys. Rev. Lett.* 44, 178 (1980).
68. R. CHEVREL, M. SERGENT, J. PRIGENT, *J. Solid. State Chem.* 3, 515 (1971).
69. Ø. FISCHER, *Appl. Phys.* 16, 1 (1978).
70. M. PELIZZONE, A. TREYVAUD, P. SPITZLI, Ø. FISCHER, *J. Low Temp. Phys.* 29, 453 (1977).
71. C. ROSSEL, H.W. MEUL, M. DECROUX, Ø. FISCHER, G. REMENYI, A. BRIGGS, *J. Appl. Phys.* 57, 3099 (1985).
72. C. GEANTET, thèse de l'Université de Rennes I, n° 139 (1987).
73. L.N. BULAEVSKI, A.I. BUZDIN, M.L. KULIC, *Phys. Rev. B* 34, 4928 (1986).
74. R. TOURNIER, thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Grenoble (1965).
75. B. DREYFUS, M. ISHIKAWA, R. TOURNIER, L. WEIL, *Proc. L.T.* 9, édition Columbus, part B, 1026 (1965).
76. H. van KEMPEN, A.R. MIEDEMA, W.J. HUIKAMP, *Physica* 30, 229 (1964).
ou O.V. LOUNASMAA dans "Hyperfine interactions", éditeurs A.J. Freeman, R.B. Frankel, Academic Press (1967), p. 489.
77. Y. KOIKE, T. FUKASE, N. KOYABASHI, H. TAKEI, *Solid State Comm.* 60, 771 (1986).
78. S. HOSOYA, H. TAKEI, Y. KOIKE, N. KOYABASHI, Y. MUTO, *Japn. J. Appl. Phys.* 25, 279 (1986).
79. T.P. ORLANDO, E.J. McNIFF Jr, S. FONER, M.R. BEASLEY, *Phys. Rev. B* 19, 4558 (1979).
80. R.W. McCALLUM, L.D. WOOLF, R.N. SHELTON, M.B. MAPLE, *Proc. L.T.* 15, *J. de Physique* C6-39, 359 (1978).

81. M. ISHIKAWA, Ø. FISCHER, J. MULLER, Proc. L.T. 15, J. de Physique C6-39, 1379 (1978).
82. N. SANO, T. TANIGUCHI, K. ASAYAMA, Solid State Comm. 33, 419 (1980).
83. M. GABAY, T. GAREL, J. de Physique Lettres 46, 5 (1985).
84. I.A. PRIVOROTSKI, Sov. Phys. Usp. 15, 555 (1973).
85. L.N. BULAEVSKI, A.I. BUZDIN, S.V. PANJUKOV, Communication privée.
86. P. PRZYŁUPSKI, U. POPPE, K. FISCHER, C. BUCHAL, Z. Phys. B 59, 407 (1985).
87. J. MAPS, D.D. BERKLEY, J.M. KANG, A.M. GOLDMAN, Phys. Rev. B 35, 38 (1987).
88. L.N. BULAEVSKI, A.I. BUZDIN, M.L. KULIC, Solid State Comm. 56, 351 (1985).
89. S. TAKAHASHI, M. TACHIKI, Solid State Comm. 48, 9 (1983).
90. L.D. WOOLF, M. TOVAR, H.C. HAMAKER, M.B. MAPLE, Phys. Lett. 71A, 137 (1979).
91. J.A. WOOLAM, S.A. ALTEROWITZ, J. Magn. Magn. Mat. 11, 177 (1979).
92. D.H.A. BLANK, J. FLOKSTA, Proc. LT18, Japn. J. Appl. Phys. 26-3, 1289 (1987) ; F.J. LAZARO, A.W.M. van de PASCH, J. FLOKSTRA, preprint.
93. P. BORDET, J.L. HODEAU , Communication privée, à paraître.

APPENDICES

APPENDICE 1
CHAMPS ET INDUCTION DANS LES MILIEUX
MAGNETIQUES

Ayant parfois eu à souffrir d'un certain flou concernant ce que différents auteurs recouvrent du nom de champ magnétique, nous rappelons ici les définitions des champs et induction que nous avons utilisées dans ce mémoire. Nous rappelons aussi quelques résultats utiles de calculs de champ démagnétisant, ainsi que l'expression générale de l'énergie magnétique. Pour plus de détails, on se reportera aux références suivantes :

- W.F. BROWN Jr.,
 "Magnetostatic principles in ferromagnetism",
 North Holland (1962) ou "Principes de Ferromagnétisme", Dunod
 (1972).
- E. DURAND,
 "Electrostatique et Magnétostatique", Masson,
 vol. 3 : calculs dans les diélectriques (1966).
 vol. 5 : magnétostatique (1968).
- G. AUBERT,
 Cours de magnétisme de D.E.A., Grenoble (1985), non publié.

Le calcul des champs dipolaires dans une distribution d'aimantation fait intervenir des intégrales qui ne sont pas convergentes. Par contre, il est aisé de définir deux potentiels :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{A}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{M}(r') \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3 r' \quad (\text{vec teur}) \\ \vec{V}^*(r) = \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\vec{M}(r') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3 r' \quad (\text{pseudosca la ire}) \end{array} \right. \quad (\text{A1.1})$$

que l'on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{A}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\vec{j}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\mu_0}{4\pi} \iint \frac{\vec{k}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 r' \\ \vec{V}^*(r) = \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\rho^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{1}{4\pi} \iint \frac{\sigma^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 r' \end{array} \right. \quad (\text{A1.2})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{j} = \nabla \times \vec{M} \\ \vec{k} = \vec{M} \times \vec{n}, \quad \vec{n} = \text{normale sortante} \end{array} \right. \quad (\text{A1.3})$$

définissant la distribution de courants équivalents à la distribution d'aimantation $M(r')$ et

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho^* = -\nabla \cdot \vec{M} \\ \sigma^* = \vec{M} \cdot \vec{n} \end{array} \right. \quad (\text{A1.4})$$

définissant la distribution de "charges magnétiques" équivalentes à la distribution d'aimantation $M(r')$.

On a alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{B} = \nabla \times \vec{A} + \vec{H}_a \\ \vec{H} = -\nabla V^* + \vec{H}_a \end{array} \right. \quad (\text{A1.5})$$

$$\text{et } \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H}_a + \vec{H}_{\text{dem}} + \vec{M}).$$

L'induction \vec{B} a une signification physique importante puisque c'est la moyenne macroscopique du champ dipolaire local, incluant le champ extérieur et le "champ" dipolaire créé par la distribution d'aimantation $\vec{M}(r)$ elle-même.

Un autre champ important est le "champ local" effectif h_{loc} , agissant sur un moment magnétique et créé par les autres moments magnétiques :

$$\vec{h}_{loc} = \vec{H}_a + \vec{H}_{dip.} + 1/3 \vec{M} - n\vec{M} + \lambda_e \vec{M} \quad (A1.6)$$

que l'on calcule en divisant la somme de tous les champs de ces moments magnétiques en deux contributions selon que ces moments sont à une distance inférieure ou supérieure à R (R étant une échelle intermédiaire entre les distances interatomiques et l'échantillon).

- H_a est le champ appliqué.
- H_{dip} est le champ dipolaire créé par les moments dans la sphère de rayon R.
- $1/3 M$ est la contribution des moments situés à une distance $r \geq R$.
- $-nM$ est le champ démagnétisant.
- $\lambda_e M$ est le champ d'échange.

Le terme H_{dip} est nul si les moments sont ordonnés sur un réseau cubique, ou parfaitement désordonnés.

Champ démagnétisant :

C'est le champ H créé par la distribution d'aimantation $M(r)$, soit :

$$\vec{H}_{dem}(\vec{r}) = \frac{-1}{4\pi} \nabla \left\{ \iiint \frac{\vec{\nabla} M(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \iint \frac{M(\vec{r}') \cdot \vec{n}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 r' \right\} \quad (A1.7)$$

n étant toujours la normale sortante de l'échantillon. Si la distribution M est uniforme (ou simplement solénoïdale), il ne reste qu'une intégrale de surface dépendante de la forme de l'échantillon. Il est connu que le champ démagnétisant est uniforme si et seulement si la surface de l'échantillon est ellipsoïdale. Dans ce cas :

$$\vec{H}_{\text{dem}} = - \begin{pmatrix} n_x & 0 & 0 \\ 0 & n_y & 0 \\ 0 & 0 & n_z \end{pmatrix} \vec{M}$$

avec $n_x + n_y + n_z = 1$, x , y et z étant les axes principaux de l'ellipsoïde.

Le calcul pour un ellipsoïde quelconque est fait par J.A. Osborn, Phys. Rev. 67, 351 (1945). On peut ne retenir que :

- sphère $n_x = n_y = n_z = 1/3$.
- ellipsoïde de révolution infiniment allongé suivant z : $n_z = 0$;
 $n_x = n_y = 1/2$
- ellipsoïde de révolution infiniment aplati suivant z : $n_z = 1$.

En général, le champ démagnétisant n'est pas uniforme et on se contente souvent de sa valeur moyenne, qui a été calculée dans quelques cas relativement simples et courants. Nous reportons ci-dessous les résultats donnés par W.F. Brown Jr dans "Magnetostatic principles in ferromagnetism" (North-Holland, 1962) et G.W. Crabtree dans "Demagnetizing fields in the de Haas-van Alphen effect" (Phys. Rev. B16, 1117, 1977) [voir tableaux A1.1 à A1.4].

Pour terminer, rappelons simplement que B et H étant ainsi définis, la densité d'énergie magnétique ($J.m^{-3}$) a pour expression (l'échantillon étant supposé fixe et indéformable) :

$$F = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} (\vec{H} \cdot d\vec{B} - \vec{H}_a \cdot d\vec{B}_a) \quad (\text{A1.8})$$

Le premier terme est le travail fourni par "l'extérieur" pour passer de l'état (H, B) initial à l'état final. Le second terme est le travail qu'aurait dû fournir "l'extérieur" pour créer le même champ appliqué $H_a = B_a/\mu_0$ en l'absence d'échantillon. On peut ne garder que le premier terme (changement d'origine des énergies). Cette expression, moyennant quelques lignes d'analyse vectorielle, peut se mettre sous la forme :

$$F = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \mu_0 \vec{H}_a \cdot d\vec{M} \quad (\text{A1.9})$$

et sa transformée de Legendre (transformations à champ appliqué imposé) est :

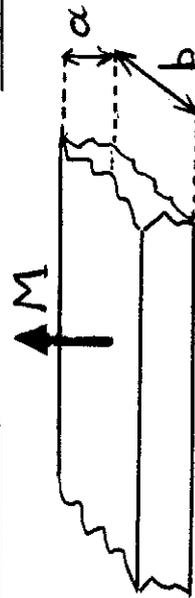
$$G = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} - (\vec{B} \cdot d\vec{H} - \vec{B}_a \cdot d\vec{H}_a) = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} - \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H}_a \quad (\text{A1.10})$$

Rapport dimensionnel $p = a/b$	Facteur démagnétisant	
	Balistique D'	Magnétométrique D
	1	2
0.0010	0.9973	0.9973
0.0016	0.9959	0.9960
0.0025	0.9939	0.9940
0.0040	0.9908	0.9909
0.0065	0.9861	0.9865
0.0100	0.9799	0.9806
0.016	0.9703	0.9713
0.025	0.9572	0.9587
0.040	0.9374	0.9399
0.065	0.9084	0.9124
0.100	0.8728	0.8789
0.16	0.8204	0.8302
0.25	0.7547	0.7699
0.40	0.6669	0.6906
0.65	0.5570	0.5938
1.00	0.4486	0.5000
1.6	0.3308	0.3980
2.5	0.2327	0.3093
4.0	0.1531	0.2301
6.5	0.09645	0.1652
10.0	0.06324	0.1210
16	0.03905	0.08501
25	0.02544	0.06008
40	0.01591	0.04130
65	0.009793	0.02779
100	0.006366	0.01943
160	0.003979	0.01308
250	0.002546	0.008940
400	0.001592	0.005962
650	0.0009794	0.003907
1000	0.0006366	0.002676

Rapport dimensionnel $p = a/b$	Facteur démagnétisant	
	Balistique D'	Magnétométrique D
	1	2
0.002166	0.9934	0.9938
0.008792	0.9773	0.9787
0.02021	0.9541	0.9571
0.03690	0.9250	0.9301
0.05956	0.8910	0.8987
0.08903	0.8528	0.8634
0.1264	0.8112	0.8249
0.1732	0.7668	0.7837
0.2311	0.7202	0.7403
0.3023	0.6719	0.6952
0.3899	0.6226	0.6487
0.4976	0.5726	0.6012
0.6304	0.5225	0.5532
0.7949	0.4727	0.5050
1.0000	0.4236	0.4569
1.258	0.3757	0.4094
1.586	0.3294	0.3628
2.010	0.2849	0.3174
2.565	0.2428	0.2736
3.308	0.2032	0.2317
4.328	0.1664	0.1922
5.774	0.1328	0.1554
7.909	0.1026	0.1216
11.23	0.07593	0.09115
16.79	0.05306	0.06452
27.10	0.03414	0.04202
49.49	0.01928	0.02401
113.7	0.008593	0.01081
461.6	0.002152	0.002729

Tableau Al.1 - Coefficient de champ démagnétisant d'une barre rectangulaire infinie aimantée transversalement (susceptibilité infinie).

Tableau Al.2 - Coefficient de champ démagnétisant d'une barre rectangulaire infinie, uniformément aimantée transversalement.



$L/2R$	D_z	D_p	$L/2R$	D_z	D_p
0.0	1.000	0.000	3.1	0.123	0.438
0.1	0.796	0.101	3.2	0.120	0.439
0.2	0.680	0.159	3.3	0.116	0.441
0.3	0.594	0.202	3.4	0.113	0.443
0.4	0.528	0.235	3.5	0.110	0.444
0.5	0.474	0.262	3.6	0.107	0.446
0.6	0.430	0.284	3.7	0.105	0.447
0.7	0.393	0.303	3.8	0.102	0.448
0.8	0.361	0.319	3.9	0.100	0.449
0.9	0.334	0.332	4.0	0.0978	0.451
1.0	0.311	0.344	4.1	0.0956	0.452
1.1	0.291	0.354	4.2	0.0935	0.453
1.2	0.273	0.363	4.3	0.0914	0.454
1.3	0.257	0.371	4.4	0.0895	0.455
1.4	0.242	0.378	4.5	0.0876	0.456
1.5	0.230	0.384	4.6	0.0858	0.457
1.6	0.218	0.390	4.7	0.0841	0.457
1.7	0.207	0.396	4.8	0.0824	0.458
1.8	0.198	0.400	4.9	0.0808	0.459
1.9	0.189	0.405	5.0	0.0793	0.460
2.0	0.181	0.409	5.5	0.0723	0.463
2.1	0.174	0.412	6.0	0.0666	0.467
2.2	0.167	0.416	6.5	0.0616	0.470
2.3	0.161	0.419	7.0	0.0573	0.472
2.4	0.155	0.422	7.5	0.0536	0.473
2.5	0.149	0.425	8.0	0.0503	0.475
2.6	0.144	0.427	8.5	0.0473	0.476
2.7	0.140	0.429	9.0	0.0447	0.478
2.8	0.135	0.432	9.5	0.0424	0.479
2.9	0.131	0.434	10.0	0.0403	0.480
3.0	0.127	0.436			

Tableau Al.4 - Coefficient de champ démagnétisant n_z (pour la composante longitudinale de \vec{M}) et n_ρ (pour la composante radiale de \vec{M}) d'un cylindre uniformément aimanté, de rayon R et de hauteur L.

Rapport dimensionnel $p = a/b$	Facteur démagnétisant D	
	Cylindre	
	Ellipsoïde	2
0.0	1.000	3
0.2	0.680 2	1.000
0.4	0.588 2	0.680 2
0.8	0.394 4	0.528 1
1.0	0.333 3	0.361 9
1.5	0.233 0	0.311 6
2.0	0.173 6	0.230 1
3.0	0.108 7	0.181 9
4.0	0.075 41	0.127 8
6.0	0.043 23	0.098 35
8.0	0.028 42	0.067 28
10	0.020 29	0.051 10
15	0.010 75	0.041 19
20	0.006 749	0.027 74
30	0.003 444	0.020 91
40	0.002 116	0.014 01
60	0.001 053	0.010 53
80	0.000 637	0.007 039
100	0.000 430	0.005 286
150	0.000 209	0.004 232
200	0.000 125	0.002 824
300	0.000 060	0.002 119
400	0.000 036	0.001 413
600	0.000 017	0.001 060
800	0.000 010	0.000 707
1000	0.000 007	0.000 530
		0.000 424

Tableau Al.3 - Coefficient de champ démagnétisant d'un ellipsoïde de révolution et d'un cylindre circulaire fini aimanté longitudinalement (aimantation uniforme). a est la longueur de l'axe sur lequel l'aimantation est alignée.

APPENDICE 2
FORMULES USUELLES (S.I.) ET CHAMPS CRITIQUES
DANS LES SUPRACONDUCTEURS

La température et le champ magnétique limitent le domaine d'existence de l'état supraconducteur. L'étude de ces limitations est importante tant pour la compréhension des mécanismes que pour les applications des matériaux supraconducteurs, et a fait l'objet de nombreux travaux. Les principaux résultats sont passés en revue par M. Decroux et Ø. Fischer (dans "Superconductivity in ternary compounds", éditeurs Ø. Fischer et M.B. Maple ; Springer Verlag, Vol. II, chapitre 3 (p. 57-98 ; une erreur en formule 3.49). Un recueil des formules usuelles en unités C.G.S. - u.e.s. et u.e.m. est présenté par Orlando et al. in Phys. Rev. B 19, 4558 (1979) - les formules 7b, 11 et 12b comportent des erreurs.

Dans la suite, γ désigne le coefficient de chaleur spécifique électronique ($\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$), ρ la résistivité résiduelle ($\Omega\cdot\text{m}$), v_F la vitesse de Fermi ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, surface de Fermi supposée sphérique), et T_c la température critique supraconductrice (K) ; les champs sont en Tesla ; toutes les formules sont en unités S.I.

Quelques grandeurs caractéristiques (supraconducteurs B.C.S., non magnétiques) :

- Libre parcours moyen électronique ℓ et densité d'états (pour chaque direction de spin) :

$$\ell = \frac{7,33 \cdot 10^{-8}}{\rho \gamma v_F} \quad (\text{m}) \quad (\text{A2.1})$$

$$N(0) = 7,98 \cdot 10^{24} \gamma \text{ (J}^{-1}\text{m}^{-3}\text{)} \quad (\text{A2.2})$$

- Longueur de cohérence B.C.S. ξ_0 et longueur de pénétration de London λ_L :

$$\xi_0 = 1,78 \frac{\hbar v_F}{\pi^2 k_B T_c} \text{ (m)} \quad (\text{A2.3})$$

$$\lambda_L(T) = \frac{2,43 \cdot 10^{-1}}{v_F \sqrt{\gamma}} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2} \text{ (m)} \quad (\text{A2.4})$$

- Paramètre κ de Ginzburg-Landau :

$$\kappa = 0,957 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} + 2,37 \cdot 10^6 \rho \sqrt{\gamma} \text{ (-)} \quad (\text{A2.5})$$

- Longueur de cohérence ξ de Ginzburg-Landau : ξ_0 est une caractéristique de la fonction de corrélation de paires B.C.S., ξ est l'échelle des variations du paramètre d'ordre :

$$\xi(T) = 0,739 \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \text{ dans la limite propre } \ell \gg \xi_0, \quad (\text{A2.6})$$

$$\text{ou } \xi(T) = 2,71 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\sqrt{\gamma \rho T_c}} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \text{ dans la limite sale,}$$

$$\text{soit } \xi(0) \approx 0,852 \sqrt{\xi_0 \ell}$$

- Champ critique thermodynamique H_c : champ à partir duquel l'énergie magnétique que coûte l'expulsion du flux dans l'état Meissner dépasse l'énergie de condensation supraconductrice.

$$\mu_0 H_c = 7,65 \cdot 10^{-4} T_c \sqrt{\gamma} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (\text{T}) \quad (\text{A2.7})$$

avec une pente à T_c de $-7,65 \cdot 10^{-4} \sqrt{\gamma} \text{ (T.K}^{-1}\text{)}$.

- Champ critique inférieur H_{c1} : champ à partir duquel l'état mixte, où le flux pénètre par les vortex, a une énergie plus basse que l'état Meissner :

$$\mu_0 H_{c1} = \mu_0 H_c(T) \frac{\ln \kappa}{\kappa \sqrt{2}} \quad (\text{T}) \quad (\text{A2.8})$$

- Pente à T_c du champ critique supérieur H_{c2} (champ de transition de l'état mixte à l'état normal) :

$$\mu_0 \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} = - 4,48 \cdot 10^3 \rho \gamma \quad \text{dans la limite sale } \ell \ll \xi_0 \quad (\text{A2.9})$$

$$\text{ou } = - 3,17 \cdot 10^8 T_c / v_F^2 \quad \text{dans la limite propre } \ell \gg \xi_0.$$

Champ critique supérieur H_{c2} :

Deux effets limitent H_{c2} , champ en dessous duquel la supraconductivité peut apparaître : effets orbitaux (via la force de Lorentz) ou effet dit paramagnétique (action sur le spin des électrons).

- Limitation paramagnétique de Clogston-Chandrasekhar :

$$\mu_0 H_{p0} = 1,84 T_c \quad (\text{A2.10})$$

ou en présence de diffusion spin-orbite :

$$H_p \approx 1,3 \sqrt{\lambda_{so}} H_{po} \quad (\text{A2.11})$$

dans la limite des forts couplages S.O., i.e. des faibles libres parcours moyen ℓ_{so} :

$$\lambda_{so} = \frac{2\hbar v_F}{3\pi\ell_{so}k_B T_c} \approx 1,17 \frac{\xi_o}{\ell_{so}} \gg 1 \quad (\text{A2.12})$$

- Champ critique orbital :

$$\mu_o H_{c2}^* = \frac{\Phi_o}{2\pi\xi^2} \quad (\text{quantum de flux } \Phi_o = \frac{h}{2e} = 2,08 \cdot 10^{-15} \text{ T.m}^2) \quad (\text{A2.13})$$

Soit à $T = 0$:

$$\mu_o H_{c2}^*(0) = \frac{2\pi^2 k_B^2 T_c^2}{e\hbar v_F^2} \text{ dans la limite propre.} \quad (\text{A2.14})$$

ou

$$= 2,64 \frac{k_B T_c}{e\hbar v_F} = 3,04 \cdot 10^3 \rho \gamma T_c \text{ dans la limite sale.}$$

avec une pente à T_c :

$$\mu_o \left(\frac{dH_{c2}^*}{dT} \right)_{T_c} = 28 \frac{k_B^2 T_c}{e\hbar v_F^2} \text{ dans la limite propre} \quad (\text{A2.15})$$

ou

$$= 3,81 \frac{k_B}{e\ell v_F} = 4,40 \cdot 10^3 \rho \gamma \text{ dans la limite sale}$$

- Champ critique supérieur :

$$H_{c2}(T) = \frac{H_{c2}^* H_{po}}{\left(2H_{c2}^{*2} + H_{po}^2\right)^{1/2}}$$

Calcul de Hc2(T) :

Un calcul exact est fait par Werthamer, Helfand et Hohenberg in Phys. Rev. 147, 288-302 (1966) pour un milieu non magnétique. Dans la limite sale, H_{c2} est solution de :

$$\begin{aligned} -\ln t = & \left(\frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\delta} \right) \cdot \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{h + \lambda_{so}/2 + i\delta}{2t} \right) \\ & + \left(\frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\delta} \right) \cdot \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{h + \lambda_{so}/2 - i\delta}{2t} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A2.16})$$

avec $t = T/T_c$, λ_{so} défini par (A2.12),

$$h = \frac{2ev_F\ell}{6\pi k_B T_c} \mu_o H_{c2} \approx 0,281 \frac{H_{c2}(T)}{H_{c2}^*(0)}$$

$$\text{et } \delta = \left[(\alpha h)^2 - \lambda_{so}/4 \right]^{1/2} \text{ où } \alpha = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^*(0)}{H_{po}}$$

(α est le paramètre dit de Maki).

N.B. : Ce calcul ne tient pas compte d'effets de fort couplage électron-phonon, ni de renforcement de la susceptibilité de Pauli par l'échange, ni éventuellement de diffusions inter-bandes.

En présence d'ions magnétiques [69,71] :

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{t} = & \left(\frac{1}{2} + \frac{i(\lambda_{so} - \lambda_e)}{4\delta} \right) \cdot \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{h + \lambda_e + \frac{1}{2}(\lambda_{so} - \lambda_e) + i\delta}{2t} \right) \\ & + \left(\frac{1}{2} - \frac{i(\lambda_{so} - \lambda_e)}{4\delta} \right) \cdot \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{h + \lambda_e + \frac{1}{2}(\lambda_{so} - \lambda_e) - i\delta}{2t} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (A2.17)$$

avec cette fois $\delta = [\alpha^2 (h + h_e)^2 - 1/4 (\lambda_{so} - \lambda_e)]^{1/2}$, où h_e est le champ d'échange réduit $h_e = 0,281 H_e(T)/H_{c2}^*(0)$ et λ_e est un paramètre de diffusion par échange.

Dans la limite des fortes diffusions S.O. (toujours dans le cas sale $\ell \ll \xi_0$), on se contente d'un développement limité au 1er ordre de la fonction digamma. Dans un supraconducteur contenant des ions magnétiques :

$$\mu_0 H_{c2}(T) \approx \mu_0 H_{c2}^*(T) - \mu_0 M - 3,56 \rho_{AG} H_{c2}^*(0) - 0,22 \frac{\alpha}{\lambda_{so} T_{co}} (B_{c2} + \mu_0 H_e)^2 \quad (A2.18)$$

où T_{co} est la valeur de T_c en l'absence des ions magnétiques, et ρ_{AG} est le paramètre de pair-breaking d'Abrikosov-Gorkov décrivant la diffusion par échange (effet du 2ème ordre) : ρ_{AG} est solution de

$$\ln \left(\frac{T_{co}}{T_c} \right) = \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\rho_{AG}}{2T_c/T_{co}} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \quad (A2.19)$$

Dans le chapitre VI, nous avons utilisé (A2.18) avec $\rho_{AG} \ll 1$. Nous avons vérifié que, pour les valeurs retenues pour nos paramètres, le développement limité au 1er ordre de la fonction

digamma était suffisant. Dans le cas où λ_{s0} est plus faible, mais encore suffisant pour que l'argument de ψ dans (A2.17) reste réel, on utilise :

$$\psi(1+Z) = \frac{1}{2Z} - \frac{\pi}{2} \cotg \pi Z - \frac{1}{1-Z^2} + 1 + \psi(1) - \sum_{n=1}^{\infty} Z^{2n} [\zeta(2n+1) - 1] \text{ pour } |Z| < 2 \quad (\text{A2.20})$$

où $\zeta(m) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-m}$.

On se ramène à (A2.20) par récurrence si $|Z| \geq 2$: $\psi(1+Z) = \psi(Z) + 1/Z$, et on connaît les valeurs : $\psi(1) = -0,57721566$, et :

n	$\zeta(2n+1)-1$
1	0,202056903
2	0,0326927755
3	0,008349277
4	0,002008393
5	0,000494188

(voir Handbook of Mathematical functions, Abramovitz et Stegun, § 6.3).

APPENDICE 3
CONVERSIONS S.I./C.G.S.u.e.m..

Les relations de base dans les milieux magnétiques sont :

- en unités S.I. :

$$\begin{cases} \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \approx \mu_0(\vec{H}_a - n\vec{M} + \vec{M}) \\ \vec{M} = \chi\vec{H} \end{cases} \quad (\text{A3.1})$$

avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ kg.mC}^{-2}$ ($\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$).

- en C.G.S. - u.e.m. :

$$\begin{cases} \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = \vec{H}_a - 4\pi n\vec{M} + 4\pi\vec{M} \\ \vec{M} = \chi\vec{H} \end{cases} \quad (\text{A3.2})$$

On donne dans le tableau ci-dessous la valeur par laquelle il faut multiplier la grandeur exprimée en unités C.G.S.-u.e.m. pour avoir sa valeur en unités S.I.

Grandeur		Unité S.I.	Unité CGS uem	Valeur CGS → SI
Induction magnétique	B	T	G	$\times 10^{-4}$
Champ magnétique	H	$A \cdot m^{-1}$	Oe	$\times (10^3/4\pi)$
	$\mu_0 H$	T	Oe	$\times 10^{-4}$
Aimantation	M	$A \cdot m^{-1}$	uem/cm ³	$\times 10^3$
	$\mu_0 M$	T	uem/cm ³	$\times 4\pi \cdot 10^{-4}$
Susceptibilité	χ	-	"uem/cm ³ "	$\times 4\pi$
Susceptibilité molaire	χ_{mol}	$m^3 \cdot mol^{-1}$	"uem/mol"	$\times 4\pi \cdot 10^{-6}$
Moment magnétique	\mathcal{M}	$A \cdot m^2$	u.e.m.	$\times 10^{-3}$
Coefficient de chaleur spécifique électronique	γ	$J \cdot m^{-3} K^{-2}$	$erg \cdot cm^{-3} K^{-2}$	$\times 0,1$
Constante de Boltzmann	k_B	JK^{-1}		$=1,38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$
Magnéton de Bohr	μ_B	Am^2		$=0,927 \cdot 10^{-23} Am^2$

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USTMG

~~Vu les dispositions de l'Arrêté du 16 avril 1974,~~

Vu les dispositions de l'Arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de M. LAZEROWICZ
M. SERGENT

M. le GIRAUD Dominique est autorisée
à présenter une thèse en vue de l'obtention du Doctorat
USTMG Physique

Grenoble, le 8 OCT. 1987

Le Président de l'Université Scientifique
Technologique et Médicale



J.J. PAYAN

Mots-clés :

Intermétalliques de terre rare - Phases de Chevrel - Supraconductivité - Aimantation à très basse température - Interactions d'échange - Anisotropie - Champs critiques - Parois de domaines ferromagnétiques

Résumé :

Nous avons étudié, par mesure de susceptibilité, et surtout mesures simultanées de résistance et d'aimantation, les propriétés supraconductrices de trois composés intermétalliques contenant un réseau de terres rares ordonnées magnétiquement à très basse température.

Dans ErRh_4B_4 (polycristaux de structure tétragonale centrée), les interactions d'échange sont importantes et nous avons cherché à voir leur influence sur la pente du champ critique supérieur à T_c : celle-ci doit dépendre de la susceptibilité et du coefficient de champ démagnétisant. Une confirmation de cet effet sur des monocristaux serait souhaitable.

Dans $\text{SnEr}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ monocristallin, où les propriétés magnétiques sont quasi-isotropes, nous avons mis en évidence dans l'état ferromagnétique une supraconductivité non volumique, associée aux zones d'aimantation nulle, i.e. aux parois de Bloch dont la largeur doit être de l'ordre de la longueur de cohérence supraconductrice.

Une étude détaillée du diagramme de phase de monocristaux HoMo_6S_8 est présentée. Ce ferromagnétique d'Ising a une température de Curie $T_m = 0,75 \text{ K}$ et est supraconducteur entre $T_{c1} = 1,78 \text{ K}$ et $T_{c2} \approx 0,65 \text{ K}$. Nous avons observé des transitions supraconductrices induites par cyclage en champ, ou par échauffement à partir d'un état monodomaine, bien en dessous de la température de Curie. En outre, la résistance dans l'état ferromagnétique désaimanté est plus faible que la résiduelle.

L'étude des champs critiques et de leur anisotropie nous permet de montrer que les effets d'échange sur la supraconductivité de HoMo_6S_8 sont exceptionnellement faibles (il existe une forte diffusion spin-orbite dans ce composé). Ceci nous permet d'expliquer les transitions induites dans l'état ferromagnétique par la réduction de l'induction magnétique lorsque le champ est antiparallèle à l'aimantation spontanée (Ginzburg, 1956). Les propriétés de l'état désaimanté reflètent l'existence de couches supraconductrices nucléant au niveau des parois d'Ising.

