

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3<sup>ème</sup> CYCLE

par

Bouchra LAABOUDI

### SUJET

INFLUENCE DU CHAMP CRITIQUE  $H_{c2}$  SUR LA COEXISTENCE  
DU FERROMAGNETISME ET DE LA SUPRACONDUCTIVITE

DANS LES COMPOSES  $HoMo_6S_8$  ET  $ErRh_4B_4$

---

Soutenue le 15-10-82

devant la commission d'Examen

Président M. RENARD

Examineurs M. SERGENT  
J. ETOURNEAU  
R. TOURNIER  
J.L. GENICON



P L A N

	Pages
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
I - Coexistence magnétisme-supraconductivité dans des composés ternaires .....	2
II - Problèmes liés aux échantillons : influence de forme et de granulométrie .....	14
 <u>CHAPITRE I - PROCEDURE EXPERIMENTALE</u> .....	 19
I - Réfrigérateur à dilution .....	22
II - Appareil à désaimantation adiabatique .....	24
 <u>CHAPITRE II - PREPARATION DES ECHANTILLONS</u> .....	 28
I - Phase de Chevrel $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ .....	29
II - $\text{Gd}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ .....	31
III - $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ .....	32
IV - $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$ .....	35
 <u>CHAPITRE III - ETUDE DE DEUX COMPOSES FERROMAGNETIQUES A SUPRA- CONDUCTIVITE REENTRANTE - INFLUENCE DE L'ACCROISSEMENT DU PARA- METRE K DE GINSBURG-LANDAU SUR LA COEXISTENCE SUPRACONDUCTIVITE- MAGNETISME</u> .....	 36
I - Etude de $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ et $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$ .....	38
A - Mesures de $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ .....	38
B - Discussion - Interprétation .....	50
C - Mesures de $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$ .....	56
D - Interprétation .....	60
II - Etude de $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_8$ : $y = 0, 0,1, 0,2$ .....	62
A - Mesures .....	62
1) 1ère série d'échantillons .....	62
2) 2ème série d'échantillons .....	66

* $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .....	67
* $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ .....	70
B - Discussion - Interprétation .....	75

CHAPITRE IV - EFFET DE GRANULOMETRIE DANS LES PHASES DE CHEVREL

- MISE EN EVIDENCE D'UNE STRUCTURE A RESEAU DE JONCTIONS

<u>JOSEPHSON</u> .....	78
I - Mesures magnétiques sur une phase de Chevrel $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$ ; effet du contact entre grains sur les propriétés supraconductrices .....	80
A - Echantillon sous forme de grains frittés .....	80
B - Echantillon sous forme de grains espacés .....	84
C - Effet du recuit sur la poudre à grains espacés ..	85
II - Mesure des susceptibilités alternatives des composés $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$ - Mise en évidence de l'effet Josephson .....	85
III - Discussion - Interprétation .....	88
 <u>CONCLUSION</u> .....	 91

A la mémoire  
de mon frère  
Khalil



## REMERCIEMENTS

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été effectués au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dont je remercie les directeurs : Monsieur R. TOURNIER qui a en même temps dirigé ma thèse avec beaucoup de compétence et Monsieur D. THOULOUZE qui en assure actuellement la direction.

Je remercie Monsieur le Professeur M. RENARD d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissante à Messieurs J. ETOURNEAU et M. SERGENT de bien vouloir participer à ce jury et d'avoir contribué à la préparation des échantillons dans leur laboratoire.

Je remercie Monsieur J.L. THOLENCE de m'avoir aidé à surmonter toutes les difficultés expérimentales.

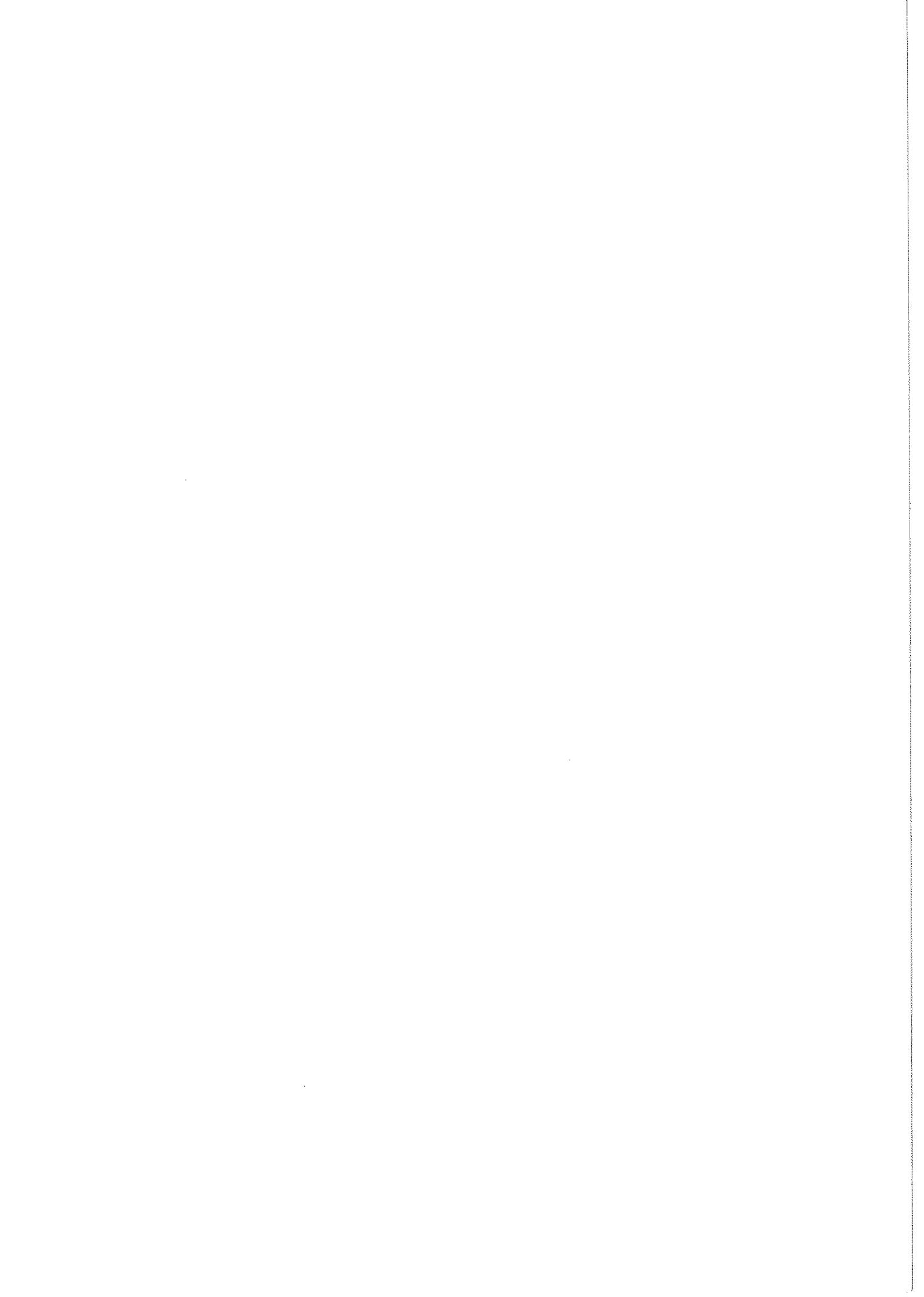
L'aide bienveillante de Monsieur J.L. GENICON m'a été précieuse pour réaliser mon travail, je lui adresse mes sincères remerciements.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J. PALLEAU d'avoir tant soigné la préparation des échantillons réalisés au laboratoire.

Tous les chercheurs, ingénieurs, techniciens et administratifs ont su me manifester leur aide et leur amitié et m'ont aidé à m'intégrer dans le laboratoire. J'espère que j'aurai la possibilité de les retrouver pour continuer mon travail de recherche.

Je remercie Mme DEVILLERS, Mlle MAHEUX et Mlle BUTKOVIC pour leur efficacité dans la frappe de cette thèse et Monsieur REYNAUD pour la qualité des dessins.







INTRODUCTION



## I-COEXISTENCE MAGNETISME-SUPRACONDUCTIVITE DANS DES COMPOSES TERNAIRES

La coexistence de la supraconductivité et d'un ordre magnétique dans des composés ternaires a suscité beaucoup d'intérêt, en particulier dans les composés à structure rhomboédrique  $RE_xMo_6S_8$  (1) (RE = terre rare) et  $RE_xMo_6Se_8$  (2) où  $x = 1,0 ; 1,2$  et dans les phases tétraogonales  $RERh_4B_4$  (3,4), la terre rare portant le moment magnétique. (les structures cristallographiques de ces deux types de phases sont présentées fig. 1a, 1b).

Les chalcogénures de molybdène  $RE_xMo_6S_8$  et  $RE_xMo_6Se_8$  font partie d'une classe de composés  $M_x^{n+}Mo_6X_8$  appelés phases de Chevrel (6) (où X est un chalcogène). Les éléments M peuvent être très divers, puisque l'on peut inclure dans la composition de ces phases une quarantaine de cations différents de charge n allant de 1 à 4.

Ces composés chimiques ont une charpente ionique de soufre par exemple, et présentent un transfert de charge important de l'élément M et du molybdène vers le soufre ( $S^{2-}$ ) ce qui les différencie nettement des autres supraconducteurs.



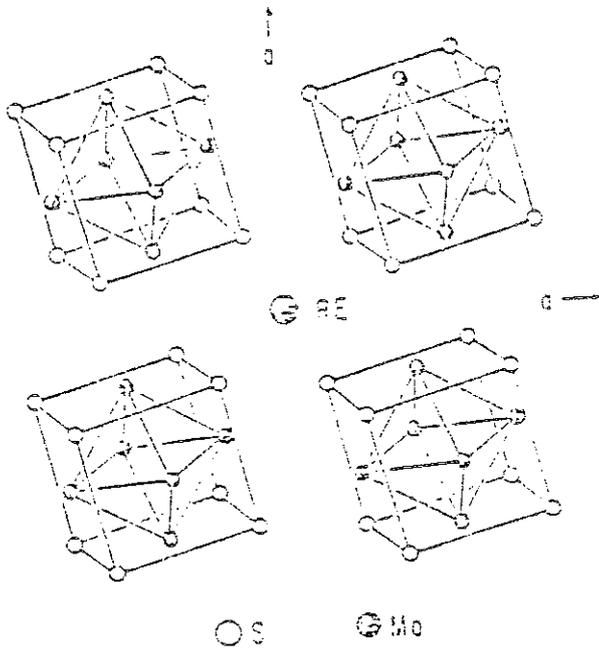


Figure 1a : Structure cristallo-  
graphique des chalcogénures de  
molybdène et de terre rare (phase  
de Chevrel).

(a) : axes rhombohédriques, la  
terre rare étant entourée de 8  
clusters  $Mo_6S_8$  (réf. 7).

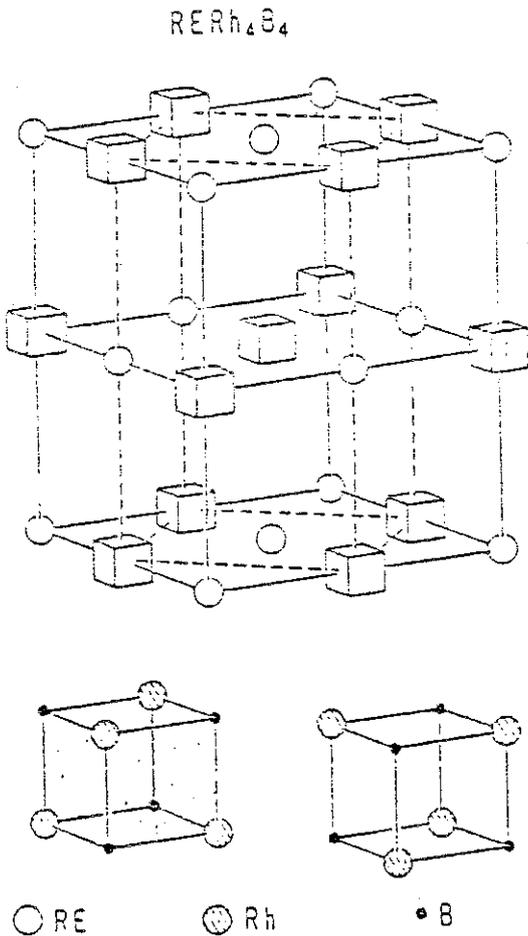


Figure 1b : Structure cristallo-  
graphique primitive de  $RERh_4B_4$ .  
Le cluster  $Rh_4B_4$  n'est pas dans  
l'échelle (réf. 7).

Jusqu'à présent, une centaine de ces phases a été préparée, dont la moitié est supraconductrice. On trouvera dans le tableau 1 les phases supraconductrices dont la température critique est supérieure à 8 K (6).

$M_1Mo_6X_8$	$T_c$ (K)	$M_2Mo_6X_8$	$T_c$ (K)
NaMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	8.6	LaMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	11.4
YbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9.1	PrMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	9.0
Cu <sub>1.8</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	10.8	NdMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	8.2
SnMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	14.2	Mo <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	13.8
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	15.2	Mo <sub>6</sub> S <sub>6</sub> I <sub>2</sub>	14.0
AgMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9.1		

Tableau n° 1 (réf. 6)

Ces phases renferment des chaînes tridimensionnelles sécantes d'octaèdres de molybdène distribués périodiquement.

Cet octaèdre de molybdène Mo<sub>6</sub>, appelé amas, présente une liaison métal-métal de même grandeur que dans le molybdène métal. En revanche, la liaison entre deux amas octaédriques, Mo<sub>6</sub> voisins est de 15 à 30 % plus longue que la précédente.

Ces phases ont une structure hexagonale-rhomboédrique, les paramètres rhomboédriques de la maille élémentaire étant de l'ordre de 6,5 Å pour a<sub>R</sub> et de 90° pour α<sub>R</sub>.

Cette structure peut être décrite par des entités cubiques pseudomoléculaires Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, avec un de ces motifs par maille rhomboédrique.

Un modèle de structure de bandes (7) montre que les bandes proches du niveau de Fermi sont principalement constituées de bandes d du molybdène et que la bande 3p du soufre est totalement remplie (S<sup>2-</sup>). Les électrons de la bande de conduction sont donc les électrons 4d du molybdène. En outre, il existe un gap d'énergie d'environ 1 eV juste au-dessus de la bande de conduction qui serait remplie avec 24 électrons ; dans les chalcogénures MMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, cette bande comporterait selon cette théorie entre 20 et 24 électrons de valence.

La conductivité de ces matériaux est relativement faible. La résistivité mesurée sur des phases de Chevrel préparées par pulvérisation cathodique est de l'ordre de 0,1 à 0,2 mΩcm juste au-dessus de la transition supraconductrice. Ce qui conduit à un libre parcours moyen de l'électron dans ces matériaux de l'ordre de 20 à 30 Å.

Plus précisément, des calculs de libre parcours moyen  $\ell$  et de profondeur de pénétration de London  $\lambda$  du champ sur des échantillons  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Cu}_{2,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ , préparés par pulvérisation cathodique, à partir de mesures de résistivités, de constante de Hall, de chaleur spécifique et d'autres paramètres physiques ont abouti aux valeurs suivantes (8).

	$\text{Cu}_{2,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$	$\text{PbMo}_6\text{S}_8$
Libre parcours moyen $\ell$ (Å)	46	23
Profondeur de London $\lambda$ (Å)	2 200	2 400

Tableau n° 2  
Libre parcours moyen et profondeur de pénétration de London de  $\text{Cu}_{2,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ .

Après les phases de Chevrel une nouvelle série de composés avec structure en amas a été découverte de formule  $\text{MRh}_4\text{B}_4$  (9)  
M = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Mo, Er, Tm, Lu, Th. Ces composés ont une structure tétragonale.

Les propriétés supraconductrices dépendent très sensiblement de la nature de l'élément M (dont dépendent les dimensions de la maille). Le tableau n° 3 représente les températures critiques de transition supraconductrice des composés  $\text{MRh}_4\text{B}_4$  (10).

Compound*	$T_c$ (K)	Reference
YRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	11.34-11.26	3
NdRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	5.36-5.26	3
SmRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	2.51-2.45	3
ErRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	8.55-8.49	3
TmRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	9.86-9.73	3
LuRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	11.76-11.54	3
ThRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	4.34-4.29	3

Tableau n° 3

Températures de transition supraconductrice des composés MRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (10).

Comme la plupart des composés à amas métalliques, ces phases présentent de hautes températures de transition supraconductrice. Les phases MRu<sub>4</sub>B<sub>4</sub> ont une structure cristallographique différente de celle de MRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>.

A part le composé LuRu<sub>4</sub>B<sub>4</sub> supraconducteur à  $T_c = 1,6$  K, tous les autres composés MRu<sub>4</sub>B<sub>4</sub> ne sont pas supraconducteurs et présentent un ordre magnétique à basse température (9). En particulier, ErRu<sub>4</sub>B<sub>4</sub> présente un ordre ferromagnétique à 2 K.

Les 2 composés ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> et HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, supraconducteurs à  $T_{c1}$ , présentent un ordre ferromagnétique au-dessous de  $T_M$  ( $T_M < T_{c1}$ ) qui co-existe avec la supraconductivité jusqu'à  $T_{c2} < T_M$  et entraîne la disparition de la supraconductivité au-dessous de  $T_{c2}$ .

### 1 - Coexistence de la supraconductivité et de l'antiferromagnétisme

Les premiers exemples de coexistence de la supraconductivité et d'un ordre antiferromagnétique des moments magnétiques des terres rares sont les chalcogénures de molybdène et de terres rares : RE<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et RE<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. A l'exception de RE = Ce, Eu, tous ces composés sont supraconducteurs (1,2). Leur température de transition supraconductrice  $T_c$  dépend très sensiblement de la terre rare. En effet, les propriétés supraconductrices dépendent beaucoup de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction (du "cluster" Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>) et les moments magnétiques des terres rares (11,2).  $T_c$  est donc d'autant plus grande que les moments magnétiques des terres rares sont localisés.

Justement, les composés avec Ce et Eu ne seraient pas supraconducteurs à cause d'une diffusion d'échange due à l'effet Kondo (11).

Les composés dans lesquels l'ordre antiferromagnétique et la supraconductivité coexistent sont  $RE_x Mo_6 S_8$  pour  $RE = Gd, Tb, Dy, Er$  et  $RE_x Mo_6 Se_8$  pour  $RE = Gd, Tb, Er$ . Des mesures d'aimantation (13) et de diffraction de neutrons à basse température (14) ont montré que les moments magnétiques des terres rares s'ordonnent antiferromagnétiquement dans  $Re_x Mo_6 S_8$ .

Dans les composés  $RE_x Mo_6 Se_8$ , l'existence d'un ordre antiferromagnétique à l'état supraconducteur a été montrée par des mesures de chaleurs spécifiques (anomalie de type lambda à la température de Néel  $T_N$ ), et de susceptibilité magnétique (pic de susceptibilité à  $T_N$ ) (15).

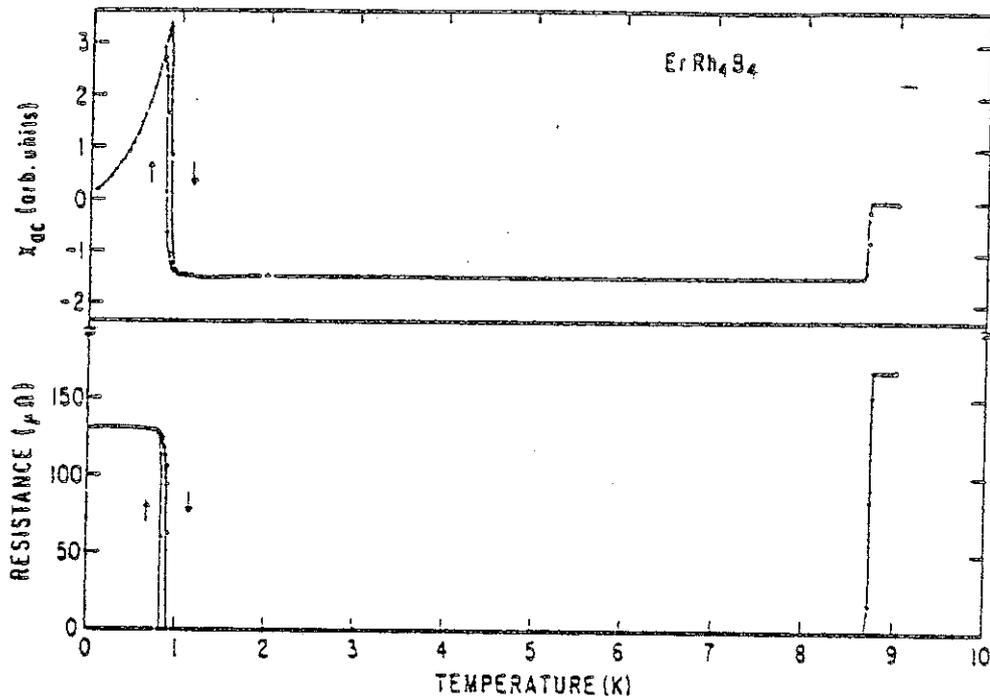
En particulier, des mesures de diffraction de neutrons ont confirmé l'existence de l'ordre antiferromagnétique dans  $Gd_x Mo_6 Se_8$  (16).

Dans les composés  $RERh_4 B_4$ , la coexistence de la supraconductivité et d'un ordre antiferromagnétique a été observée pour  $RE = Nb, Sm$  (17).

## 2 - Ordre ferromagnétique et supraconductivité

Les deux composés ternaires  $ErRh_4 B_4$  et  $HoMo_6 S_8$  supraconducteurs à  $T_{c1}$  présentent une coexistence ferromagnétisme-supraconductivité entre  $T_{c2}$  et  $T_M$  ( $T_M < T_{c1}$ ) et un ordre ferromagnétique au-dessous de  $T_{c2}$  ( $T_{c2} < T_M$ ). Avant d'exposer les mesures de diffraction de neutrons prouvant la coexistence ferromagnétisme-supraconductivité dans ces composés, je vais exposer leurs principales propriétés.

a)  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  :



*Figure 2 : Susceptibilité alternative et résistance électrique de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  (16).*

Comme le montre la figure 2,  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  est supraconducteur à  $T_{c1} = 8,7$  K et redevient normal à  $T_{c2} = 0,9$  K.

Au-dessous de  $T_{c2}$ , la résistance de ce composé est inférieure à sa résistance au-dessus de  $T_{c1}$  (à l'état paramagnétique). Certains auteurs ont interprété ce fait par l'existence de filaments d'une autre phase au-dessous de  $T_{c2}$ , d'autres par des fluctuations supraconductrices à l'état ferromagnétique (18,19).

Diagramme de phase de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  :

A partir des mesures de résistance de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  dans un intervalle de températures (0 K - 10 K) et sous différents champs magnétiques (H variant de 0 à 12 kOe) (fig. 3), le champ critique  $H_{c2}$  a été déterminé en fonction de la température quand la résistance atteint 50 % de sa valeur à l'état normal (fig. 4).

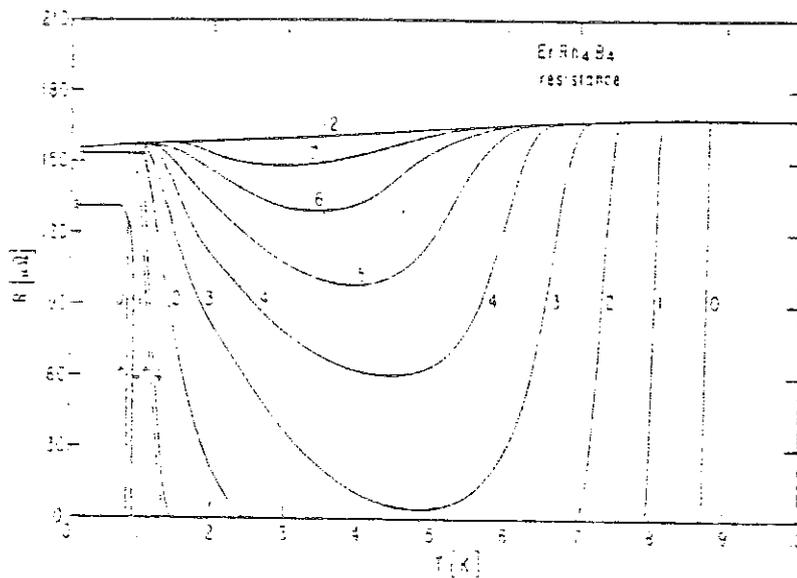


Figure 3 : Résistance électrique de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués (20).

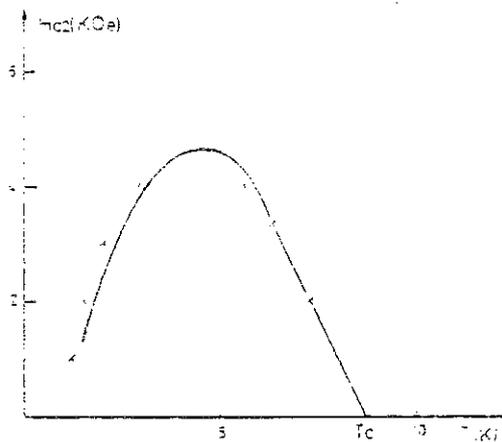


Figure 4 : Champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  déterminé à partir des mesures de résistance électrique quand  $R$  atteint 50 % de sa valeur à l'état normal (20).

b)  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  :

Comme le montre la figure 5,  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  devient supraconducteur à  $T_{c1} = 1,2 \text{ K}$  et redevient normal à  $T_{c2} = 0,65 \text{ K}$  (21).

La figure 6 représente le champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  en fonction de la température, déterminée à partir de mesures systématiques de la résistance électrique de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués (21).  $H_{c2}$  est déterminé à la mi-hauteur de la transition supraconductrice de la résistance.

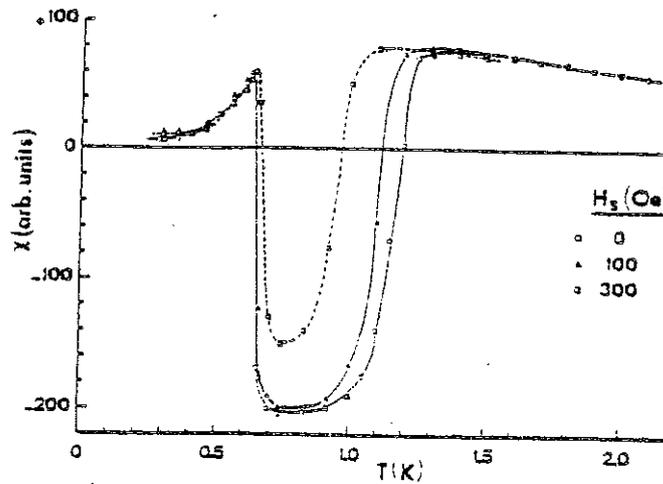


Figure 5 : Susceptibilité alternative de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  (21)

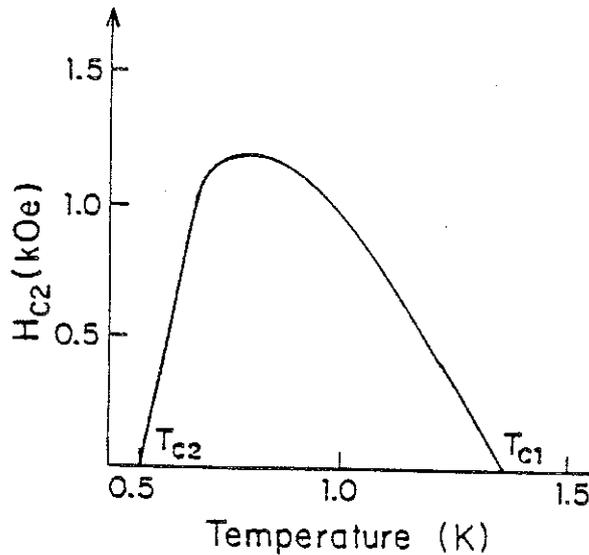


Figure 6 : Champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  déterminé à la mi-hauteur de la transition supraconductrice de la résistance en fonction de la température (21).

c) Mesures de diffraction de neutrons sur  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés à la possibilité de coexistence de la supraconductivité et d'un ordre ferromagnétique dans ces composés (22). En particulier, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées sur des poudres d' $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  et de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  pour explorer leur comportement magnétique au voisinage de la transition réentrante supraconductrice (23,24).

Quand on diminue la température des échantillons un seul pic de Bragg apparait au-dessous de  $T_M$  ( $T_M = 0,75$  K pour  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ ,  $T_M = 1$  K pour  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ ), cela prouve l'existence d'une structure magnétique périodique dont la périodicité est de  $200 \text{ \AA}$  pour  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  et  $100 \text{ \AA}$  pour  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . Au-dessous de  $T_{C2}$ , seule la phase ferromagnétique est observée.

Au réchauffement, le pic de Bragg n'est pas observé pour  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ , mais un pic plus étroit qu'au refroidissement est observé pour  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . Après ceci, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été faites sur un monocristal d' $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  (25,26) : Aux températures comprises entre  $T_M = 1,2$  K et  $T_{C2} = 0,71$  K, l'hypothèse d'un réseau de vortex a été éliminée (incompatibilité avec l'expérience), en faveur de la coexistence de domaines ferromagnétiques (de dimension supérieure à  $2000 \text{ \AA}$ ) et de domaines supraconducteurs où les sous-domaines supraconducteurs sont inégaux.

Ces phases sont stabilisées grâce à la faible énergie libre de leurs interfaces. Le rapport des volumes des domaines supraconducteurs et ferromagnétiques est  $V_S/V_{FM} = 0,2$ .

Au-dessous de  $0,71$  K, seule la phase ferromagnétique est observée.

Comme le montre la figure 7, des mesures de champ hyperfin sur  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  aux températures voisines de  $T_{C2}$  ont montré que l'ordre

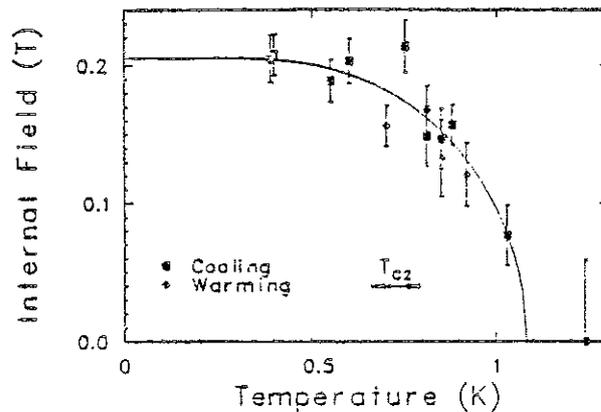


Figure 7 : Champ interne de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  déterminé à partir de mesures de champ hyperfin (ref. 27).

ferromagnétique persiste même au-dessus de  $T_{c2}$  (27).

Tachiki a suggéré que, puisque les parois de Bloch à l'état ferromagnétique des composés supraconducteurs et ferromagnétiques, contiennent des spins ayant une structure en spirale et, que d'après les mesures de diffraction de neutrons, cet ordre en spirale des spins peut coexister avec la supraconductivité, le même auteur propose une possibilité de supraconductivité des parois de Bloch dans les composés supraconducteurs et ferromagnétiques (28).

On se propose d'examiner les anomalies de résistivité au-dessous de  $T_{c2}$  des ferromagnétiques à supraconductivité réentrante pour essayer de déterminer s'il existe des chemins supraconducteurs intrinsèques à la structure magnétique tels que les parois.

Pour cela, nous avons étudié les deux composés  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ .

Notre travail a aussi pour but d'étudier l'effet de forme et de l'aimantation rémanente sur certains paramètres supraconducteurs de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ , tel le champ critique  $H_{c1}$ . Pour cela, nous avons mesuré l'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sous forme d'un long barreau puis sous forme d'une sphère. Ces effets sont amplifiés en tout champ par la présence d'une induction d'origine magnétique à la fois dans l'état normal et l'état supraconducteur.

On se propose aussi d'augmenter le champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et de  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  en augmentant leurs résistivités même si les phases de Chevrel ont déjà un libre parcours moyen très faible ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ).

En effet :

$$H_{c2} = 3,06 \cdot 10^4 \rho \cdot \gamma \cdot T_c \quad (\text{ref. 7}) \quad (1)$$

où  $\rho$  = résistivité : fonction de  $\frac{1}{\ell}$  où  $\ell$  est le libre parcours moyen (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$\gamma$  = chaleur spécifique électronique (en  $\text{erg/K}^2 \text{ cm}^3$ )

$T_c$  = température critique (en Kelvin)

Ceci revient à augmenter le paramètre  $\kappa$  de Ginsburg-Landau

(29) :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2)$$

où  $\lambda$  : profondeur de pénétration

$\xi$  : longueur de cohérence

Pour un supraconducteur sale (29) :

$$\kappa_d = 0,75 \lambda_L(0) / \ell \quad (3)$$

alors que la contribution intrinsèque du composé pur est  $\kappa_p = 0,96 \cdot \lambda_L(0) / \xi_0$ .

et  $\kappa = \kappa_p + \kappa_d \cdot \lambda_L(0)$  : profondeur de pénétration de London à 0 K

$\ell$  : libre parcours moyen

$\xi_0$  : longueur de cohérence (BCS).

Nous espérons que l'augmentation du champ critique  $H_{c2}$  permettra d'étendre le domaine de supraconductivité jusqu'à 0 K.

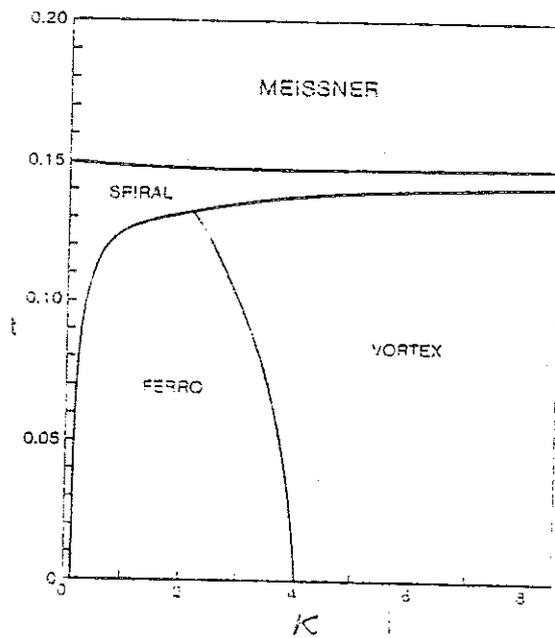


Figure 8 : Diagramme de phase des supraconducteurs ternaires déduit d'un calcul d'énergie libre pour les différentes structures ( $t = T/T_c$ ).

Pour cela,  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  a été dopé au carbone et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  au niobium. Les composés obtenus sont  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  (massif),  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  (tous les deux sous forme de poudres frittées).

Les mesures d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  à l'état supraconducteur nous permettront d'évaluer le paramètre  $K$  de chacun des deux composés à l'aide de la formule suivante (29) :

$$4\pi \frac{dM}{dH} = \frac{1}{(2K^2 - 1)\beta_A + n} \quad (4)$$

où  $n$  : coefficient de champ démagnétisant

$$\beta_A = 1,159$$

$H$  très voisin de  $H_{C2}$

Ainsi, les valeurs de  $K$  déduites graphiquement nous renseignent sur la nature de la structure présente dans chacun des 2 composés  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  à une température donnée grâce au diagramme de phase (fig. 8).

## II - PROBLEMES LIES AUX ECHANTILLONS : INFLUENCE DE FORME ET DE GRANULOMETRIE

Les phases de Chevrel que nous avons étudiées se présentent sous forme de poudres frittées et ont de grandes résistivités à l'état normal en raison de l'état de surface des grains ( $\approx 4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , résistivité 20 fois plus grande que celle des phases de Chevrel préparées par pulvérisation cathodique (8)). En plus, le même composé ( $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) peut ne pas présenter de propriétés supraconductrices très nettes suivant la façon dont il a été préparé.

Nous nous fixons donc pour but d'observer si la supraconductivité se propage facilement d'un grain à l'autre dans les poudres frittées de phases de Chevrel et si la méthode de préparation de ces composés et leur frittage a un effet sur leurs propriétés supraconductrices. Pour cela, nous avons mesuré l'aimantation et la susceptibilité alternative de  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  (composé supraconducteur à 5,5 K et présentant un ordre



antiferromagnétique à 0,8 K (30)), sous forme de poudre frittée puis sous forme de poudre broyée en grains de dimension 10  $\mu\text{m}$  et espacés par de la graisse APIEZON. Toujours dans le même but, nous avons mesuré les susceptibilités alternatives de la série de composés  $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_8-z\text{Se}_z$  sous forme de poudres frittées, pour différentes amplitudes du champ alternatif, puisque nous allons voir par la suite que la susceptibilité alternative d'un supraconducteur ayant la structure d'un réseau de jonctions Josephson dépend sensiblement de l'amplitude du champ alternatif.

Dans l'interprétation de nos mesures, nous prendrons en considération la diminution du diamagnétisme (ou de la valeur absolue de la susceptibilité magnétique) d'un supraconducteur quand on diminue fortement sa dimension par rapport à la profondeur de pénétration  $\lambda$ . En effet, l'aimantation d'un supraconducteur sphérique de rayon  $a$  est donnée par la formule suivante (31) :

$$m_S = - \frac{H_{\text{ext}} a^3}{2} \left( 1 - \frac{3\lambda}{a} \coth \frac{a}{\lambda} + \frac{3\lambda^2}{a^2} \right)$$

Pour  $a \ll \lambda$ , l'aimantation est réduite à

$$\boxed{m_S = - H_{\text{ext}} a^3 / 30\lambda^2} \quad (5)$$

Pour qu'on puisse faire une analogie avec nos mesures et donner des interprétations, nous allons exposer quelques travaux qui ont été faits sur les supraconducteurs granulaires et à structure en réseaux de jonctions Josephson.

. L'aluminium évaporé en présence d'oxygène se dépose sous forme de grains métalliques entourés de barrières isolantes d'oxydes (32). Quand la pression d'oxygène augmente, les barrières d'oxydes deviennent plus épaisses et les grains se découpent de plus en plus, donc la résistance à l'état normal  $\rho_N$  augmente.

Pour  $\rho_N > 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , la taille de tous les grains est 30 Å. La chaleur spécifique de l'échantillon ainsi préparé a été mesurée ainsi que la susceptibilité et la résistivité ; l'échantillon présente un effet Meissner total pour une résistivité à l'état normal  $\rho_N$  égale à 0,6 mΩcm. Quand la résistance  $\rho_N$  augmente, la transition lambda de la chaleur spécifique à la température critique devient de moins en moins nette montrant que l'échantillon ne présente plus un effet Meissner total (à  $\rho_N = 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , l'échantillon ne présente plus de propriétés supraconductrices).

. D'autres auteurs ont fait des calculs d'énergie  $E_J$  de couplage par effet Josephson des grains dans un supraconducteur granulaire (33) :

$$E_J = \frac{\pi \cdot \Delta k}{4e^2 R_n} \quad (6)$$

$\Delta$  : potentiel de la paire supraconductrice

$R_n$  : résistance entre grains à l'état normal

Mais une énergie électrostatique  $E_c$  résultant du transfert d'électrons entre grains s'oppose à l'énergie  $E_J$  de couplage par effet Josephson et tend à découpler les grains (34,35)

$$E_c = \frac{e^2}{\epsilon_1 r} \left( \frac{s}{s+r} \right) \quad (7)$$

où  $\epsilon_1$  : constante diélectrique des inclusions isolantes

$r$  : rayon du grain

$s$  : distance entre grains

Il a été montré que la percolation est possible tant que  $E_c < mE_J$  où  $m$  est le nombre de premiers voisins d'un grain (36).

. Enfin, des mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées sur un échantillon ayant une structure de réseau de jonctions Josephson (37).

A l'état supraconducteur, quand on augmente l'amplitude du champ alternatif dans le circuit primaire de l'inductance mutuelle, la partie réelle de la susceptibilité alternative diminue et le pic asymétrique de la partie imaginaire est déplacé vers les basses températures (fig. 9).

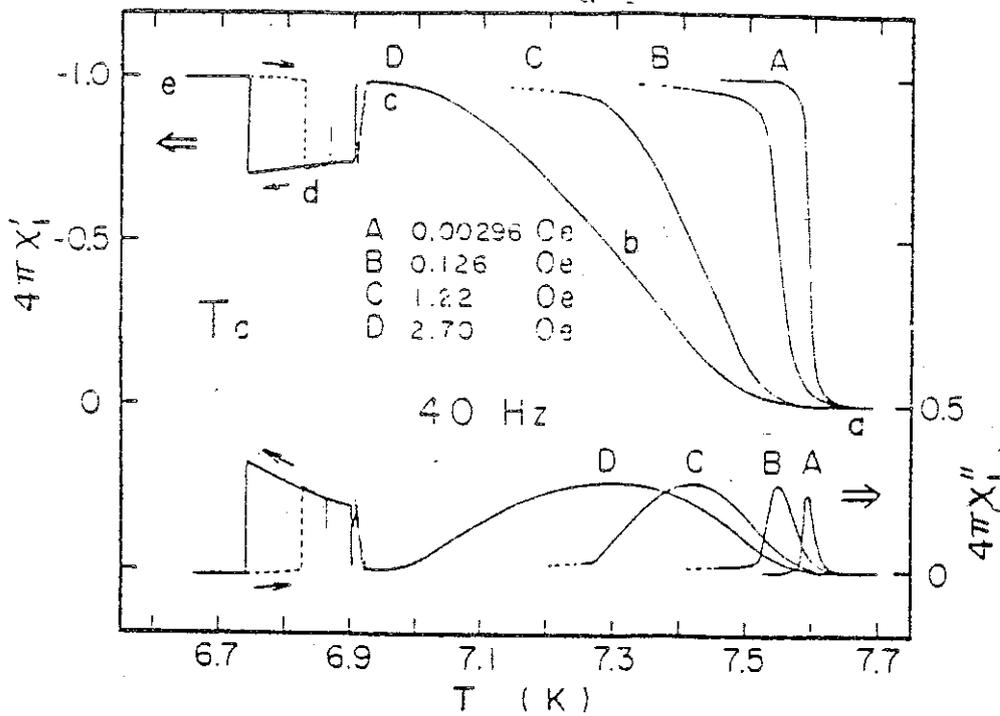


Figure 9 : Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité alternative d'un réseau de jonctions Josephson pour différentes amplitudes du champ alternatif (réf. 37).

Pour expliquer ce comportement, on a considéré que l'échantillon se comporte comme une boucle supraconductrice se refermant sur une jonction Josephson.

La boucle étant placée dans un champ alternatif, quand la densité de courant à la surface de la boucle dépasse la densité de courant critique  $J_0$ , le premier quantum de flux  $\Phi_0$  pénètre dans la boucle et l'aimantation de la boucle diminue d'une valeur  $\Phi_0/4\pi S$  où  $S$  est la surface de la boucle. Après cela, l'aimantation recommence à croître quand le champ alternatif croît, puis rediminue de  $\Phi_0/4\pi S$  quand la densité de courant atteint encore  $J_0$ . Il en résulte ainsi une aimantation oscillante de la boucle supraconductrice.

Le signal à la sortie du circuit secondaire de l'inductance mutuelle détecté par un oscilloscope est en bon accord avec les prédictions du modèle.

Il a été montré que, dans un ensemble de grains supraconducteurs couplés par l'effet Josephson, il se produit une transition de phase d'un état paracohérent à un état cohérent à une température  $T_0 < T_c$  (38,39). En dessous de la température de cohérence  $T_0$ , les phases sont ordonnées et l'ensemble du système présente des effets Josephson.

Nous voyons dans la figure 9 que la susceptibilité alternative présente une transition à une température  $T_0 < T_c$  pour une amplitude de champ alternatif supérieure à 2 Oe. Cette température correspond probablement au passage de l'état paracohérent à l'état cohérent du système. Au-dessous de  $T_0$ , toutes les phases sont ordonnées.

CHAPITRE I

PROCEDURE EXPERIMENTALE



La plupart de nos mesures d'aimantation ont été faites dans un appareil à désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique. Le contact de l'échantillon avec la source froide s'effectue par l'intermédiaire de fils de cuivre. Dans cet appareil, nous avons pu refroidir nos échantillons massifs d' $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et d' $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  au-dessous de 1 K. Mais nos mesures d'aimantation sur des échantillons d' $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ , sous forme de poudres frittées, montrent que ces échantillons n'ont pas pu être refroidis au-dessous de 1 K par cette technique. Aussi, dans le cas des phases de Chevrel (poudres frittées), toutes les mesures d'aimantation au-dessous de 1,5 K ont été faites dans un réfrigérateur à dilution, les échantillons étant alors en contact direct avec le mélange  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ . Pour les mesures de susceptibilité alternative sur  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  nous avons utilisé un cryostat où l'échantillon plonge directement dans un bain d'hélium.

Dans ce chapitre, nous allons faire une description rapide des deux principaux appareils qui nous ont servi à faire nos mesures : le réfrigérateur à dilution et l'appareil à désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique.



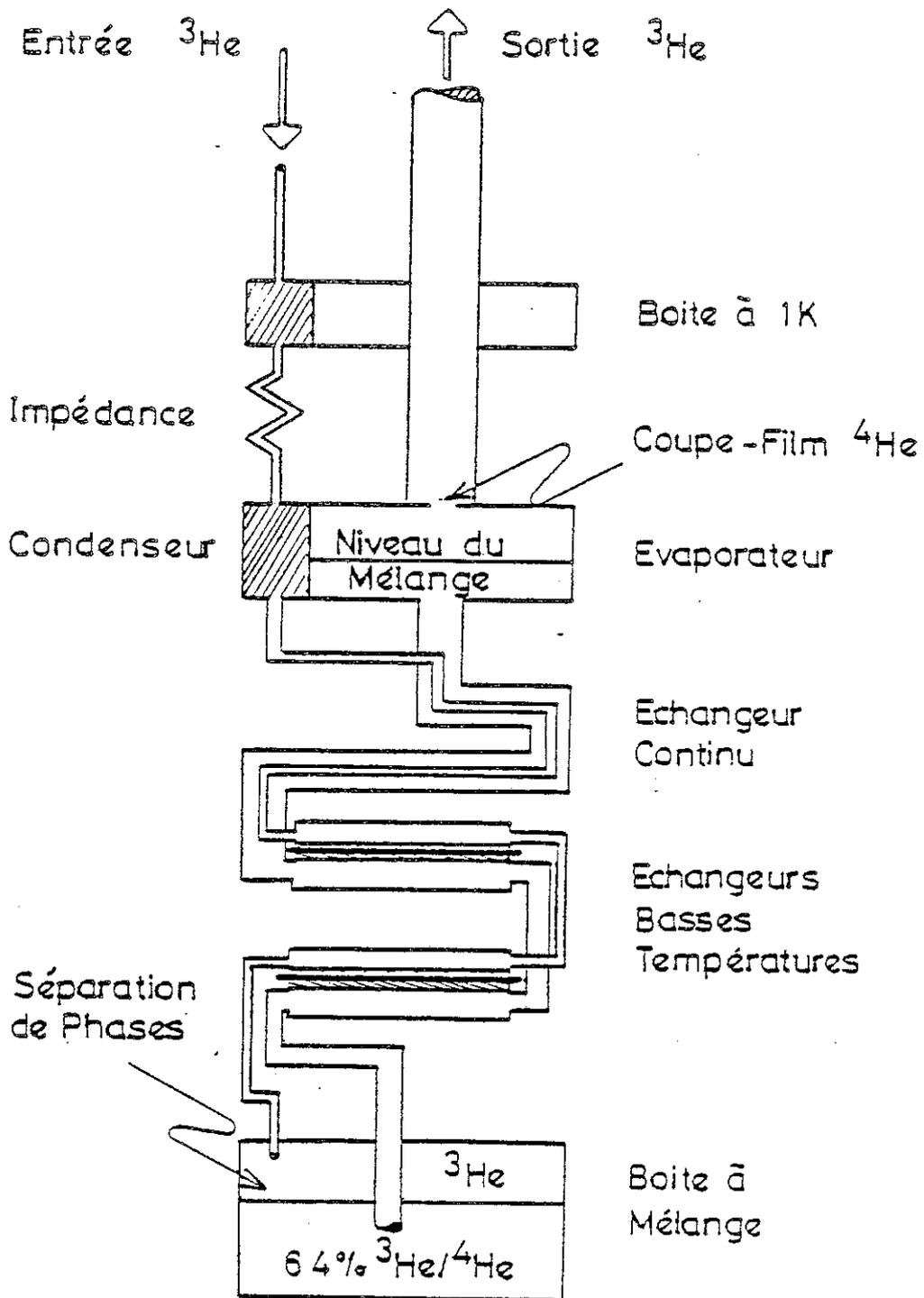


Figure I.2 : Schéma de principe d'un réfrigérateur à dilution

I - REFRIGERATEUR A DILUTION (40,41)

A -  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  - Application à la cryogénie

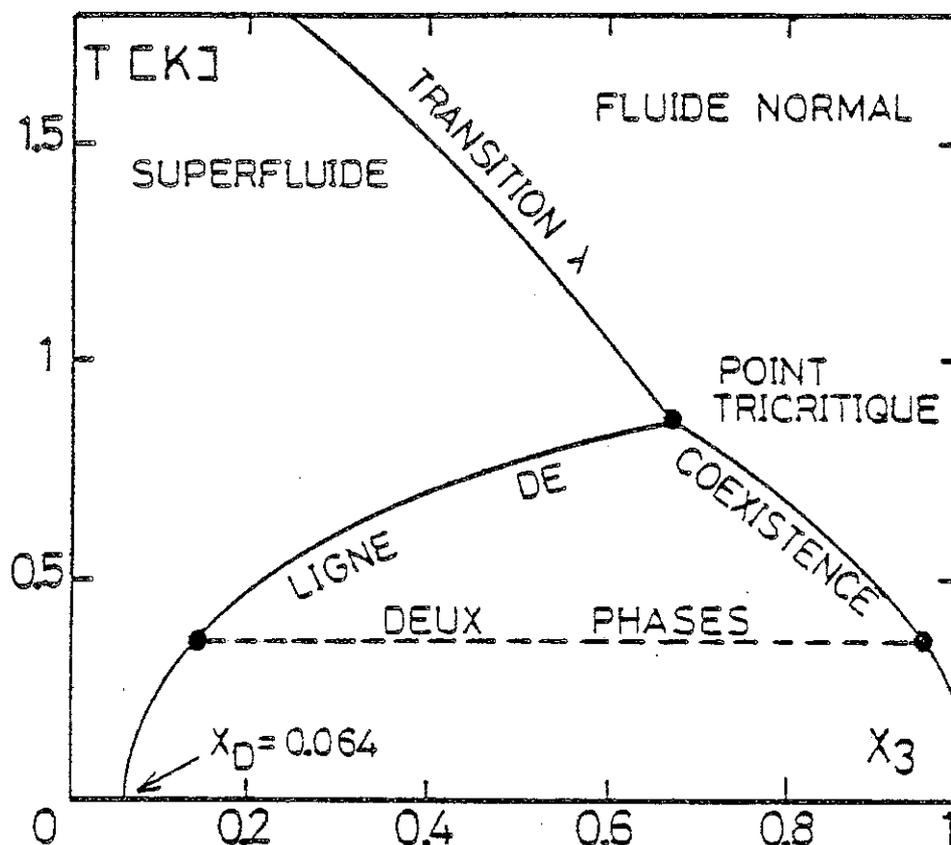


Figure 11 : Diagramme de phases des solutions  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  liquides

L'hélium -gaz rare- possède 2 isotopes stables aux propriétés quantiques bien différentes :  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ . Ces 2 isotopes restent liquides même à 0 K . En dessous de 0,8 K, ils ne sont miscibles que dans un certain rapport de concentrations (fig 11). En particulier à très basse température, il existe une concentration limite de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  de 6,4 %. Cette propriété se comprend en écrivant l'égalité des potentiels chimiques (Théorie de Bardeen - Baym - Pines ( 42)),

$$L_3(0) = -E_3(0, x_3) + k T_F(x_3) \quad (1)$$

$$(T = 0 \text{ K})$$

\*  $L_3(0)$  : énergie de liaison d'un atome  $^3\text{He}$  dans le liquide  $^3\text{He}$  pur à  $T = 0\text{K}$  (chaleur latente par atome)

\*  $E_3(0, x_3)$  : énergie de liaison d'un atome  $^3\text{He}$  dans un mélange  $^3\text{He} - ^4\text{He}$  à la concentration  $x_3$  ( $x_3 = \frac{n_3}{n_3 + n_4}$ ) à  $T = 0\text{K}$

\*  $k T_F(x_3)$  : énergie de Fermi du mélange  $^3\text{He} - ^4\text{He}$ .

Les atomes de  $^3\text{He}$  se comportant en première approximation comme un gaz de fermions et puisque  $E_3(0, x_3 = 0) > L_3(0)$ , on aura donc passage d'atomes de  $^3\text{He}$  de la phase pure en  $^3\text{He}$ , à la phase  $^4\text{He}$ , et ceci jusqu'à la concentration  $x_c$  satisfaisant à l'équation (1) : à  $T = 0\text{K}$ ,  $x_c = 6,4\%$ . Un mélange, qui, au dessus de  $0,8\text{K}$ , présente une concentration supérieure à  $x_c$ , va se séparer en deux phases à basse température :

- . l'une riche en  $^3\text{He}$ , appelée phase concentrée, c'est la plus légère, d'autant plus riche que la température est basse ;

$$(x_3 = 100\% \text{ pour } T < 100 \text{ mK})$$

- . l'autre pauvre en  $^3\text{He}$  -  $x_3 \gtrsim 6,4\%$ , c'est la phase diluée.

## B - Principe d'un réfrigérateur à dilution

Schéma de principe : fig I.2.

Le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution consiste en une différence d'enthalpie entre la phase diluée et la phase concentrée en  $^3\text{He}$ .

Le passage de la phase concentrée à la phase diluée nous fournit une réfrigération :

$$Q(T) : \dot{n}_3 (H_{3D}(T) - H_3(T))$$

où :  $\dot{n}_3$  est le débit molaire en  $^3\text{He}$ ,

$H_{3D}$  est l'enthalpie par mole d' $^3\text{He}$  dilué,

$H_3$  est l'enthalpie d'une mole d' $^3\text{He}$  concentré.

Dans la boîte à mélange  $^3\text{He} - ^4\text{He}$ , et au-dessous de 0,8 K, pour obtenir l'absorption de l'énergie  $Q$ , il faut faire circuler les atomes de  $^3\text{He}$ . Pour cela, la phase diluée est distillée dans l'évaporateur qui a pour rôle de séparer l' $^3\text{He}$  de l' $^4\text{He}$  ; elle s'appauvrit donc en  $^3\text{He}$  plus volatil que  $^4\text{He}$  à cause de sa tension de vapeur saturante, plus grande que celle de  $^4\text{He}$ .

Ainsi, par pompage sur l'évaporateur, la concentration en  $^3\text{He}$  est réduite au-dessous de sa valeur d'équilibre, et la différence de pression osmotique entre l'évaporateur et la boîte à mélange donne lieu à un débit  $n_3$  qui tend toujours à rétablir la concentration à l'équilibre.

L' $^3\text{He}$  sortant de l'évaporateur se condense en passant par la boîte à 1K, et est réinjecté dans la phase concentrée de la boîte à mélange.

Le rôle des échangeurs est de prérefroidir l' $^3\text{He}$  par la phase diluée froide avant de l'injecter. Pour cela, ils assurent une circulation de la phase diluée, de la boîte à mélange à l'évaporateur.

Les échangeurs sont d'autant plus efficaces qu'ils assurent un bon contact thermique entre la phase concentrée et la phase diluée.

## II - APPAREIL A DESAIMANTATION ADIABATIQUE (43,44)

### A - Principe de fonctionnement

Schéma de principe (fig I.3).

Les mesures d'aimantation ont été faites dans deux appareils à désaimantation adiabatique d'un sel d'alun de fer et d'ammonium maintenu en contact thermique permanent avec l'échantillon.

La gamme de températures explorée s'étend de 70 mK à 100 K.

Dans l'un des deux appareils, nous pouvons atteindre des champs de 80 kOe créés par une bobine supraconductrice. Dans l'autre, nous pouvons explorer

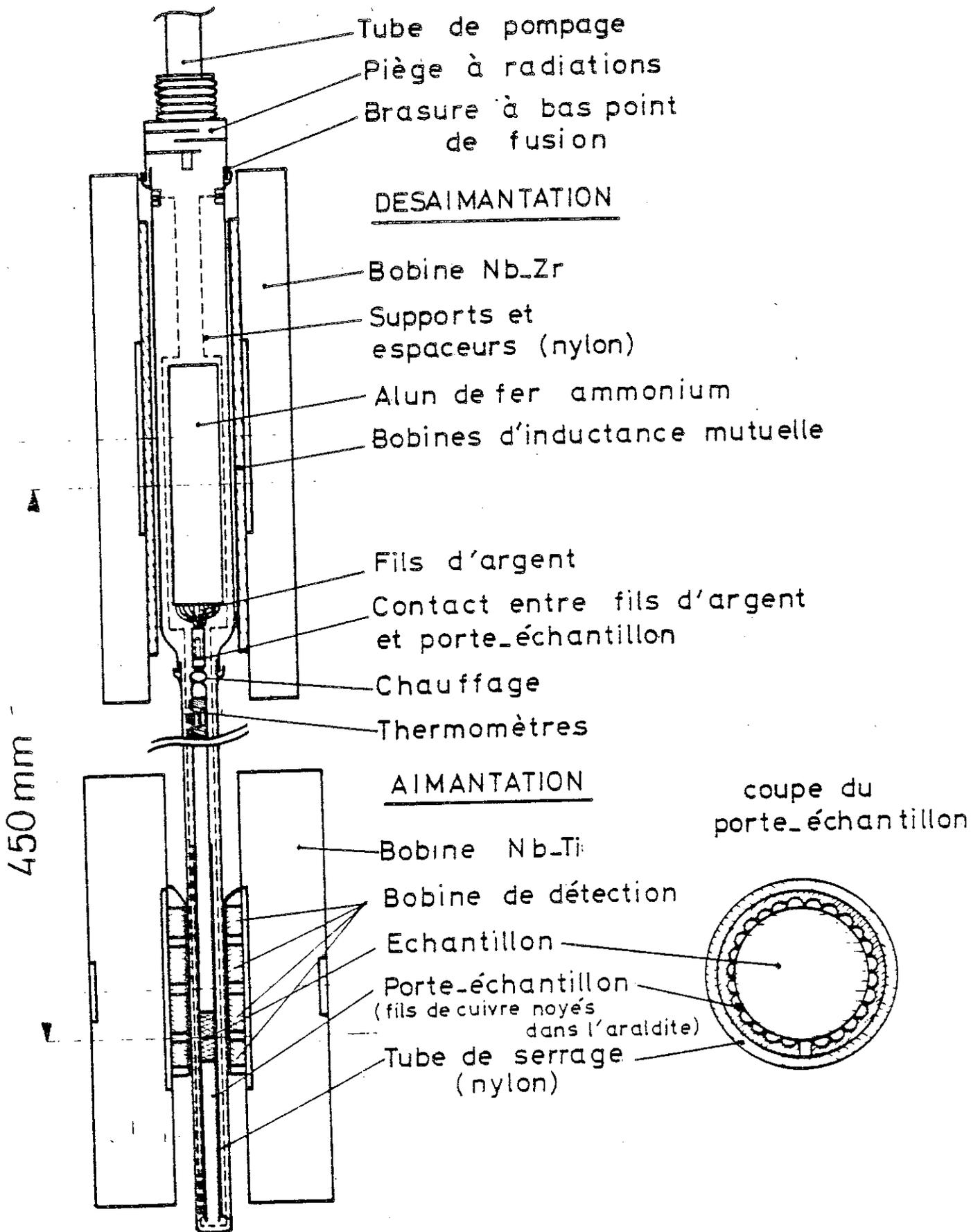


Figure I3: Appareil de mesure de l'aimantation.

de très faibles valeurs de champs entre 0 et 2500 Oe, ces champs sont créés par une bobine en cuivre.

L'aimantation est mesurée par une méthode d'extraction de la cellule contenant l'échantillon, le sel paramagnétique, les fils de chauffage, les thermomètres haute et basse température. L'ensemble se déplace le long de l'axe du champ.

L'échantillon sous champ se déplace entre deux enroulements bobinés en sens inverses et connectés en série. L'échantillon crée alors un signal aux bornes de ces enroulements. Ce signal est amplifié par un amplificateur galvanométrique, puis intégré par un voltmètre intégrateur numérique et est ainsi proportionnel à l'aimantation de l'échantillon.

B - Circuit de mesure d'aimantation

Schéma du circuit (fig I4)

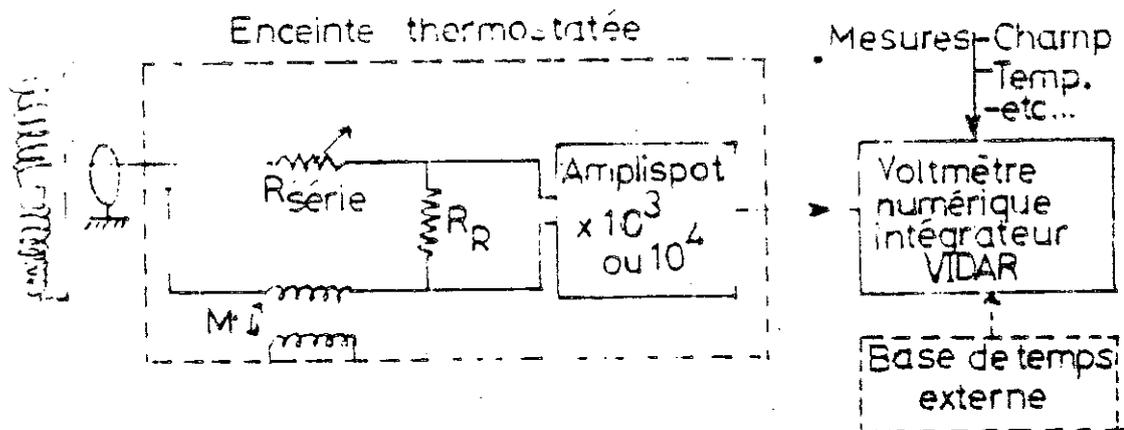


Figure I.4 : Le circuit de mesure comprend un amplispot à gain  $10^3$  ou  $10^4$ , utilisé comme amplificateur galvanométrique.

Une résistance en série ( $R_G$ ) dans le circuit permet de compenser pour chaque valeur du champ la magnéto-résistance de la bobine de détection et de modifier la sensibilité. Le temps d'intégration ( $\sim 10$  s) est réglé de telle façon qu'il soit supérieur à la durée d'extraction ( $\sim 1$  s).

L'étalonnage est obtenu en attribuant à la pente en champ fort de l'aimantation d'un échantillon d'or pur, la valeur de la susceptibilité de l'or,  $\chi = 1,42 \times 10^{-4}$  emu/g .

#### C - Thermométrie

Les températures inférieures à 4,2 K sont mesurées au moyen d'une résistance de carbone placée à 30 cm de l'échantillon.

Les températures supérieures à 4,2 K sont obtenues par chauffage de l'ensemble sel-porte échantillon. Ces températures sont mesurées à l'aide d'une résistance de germanium étalonnée.



CHAPITRE II

PREPARATION DES ECHANTILLONS

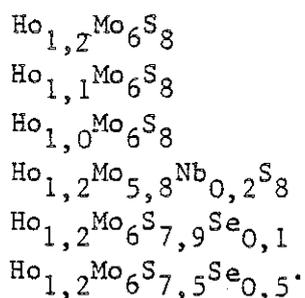


## I - PHASE DE CHEVREL HoMoS

Nous allons exposer dans ce paragraphe la préparation de 2 séries d'échantillons que nous avons reçues de Rennes.

La première série comprend  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_{7,9}\text{Se}_{0,1}$ .

La deuxième série comprend les 7 échantillons suivants :



### A - Elaboration des échantillons

#### 1 - Deuxième série (reçue en Décembre 1981)

Ces échantillons ont été préparés à partir de  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ , Mo réduit, S, Se et Nb en proportions stoechiométriques.

Les composants de chaque échantillon sont scellés sous vide dans une ampoule de quartz.

Les différentes étapes du traitement thermique sont :

- a) chauffage à 900°C pendant 15 heures
- b) trempe, puis broyage du produit
- c) 2ème chauffage de 15 heures à 1000-1100°C
- e) refroidissement à 800°C suivi d'une trempe à l'air.

On obtient ainsi des échantillons sous forme de poudres.

Les échantillons en poudre sont frittés par un traitement de 13 heures à 1280°C.

Les échantillons obtenus ont la forme de cylindres de 3,6 mm de diamètre et de 3 à 7 mm de longueur.

2 - Première série d'échantillons (reçue en Décembre 1980)

Une première série comprenant  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{6,7,9}\text{Se}_{0,1}$  a été préparée à Rennes suivant la méthode décrite précédemment. Sauf les échantillons de la première série qui ont subi des chauffages plus progressifs.

B - Analyse aux Rayons X

1ère série :

Seul le composé  $\text{HoMo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$  présente 2 à 3 % de Mo en impureté.

Les autres ne contiennent pas de phases parasites.

2ème série :

Les composés  $\text{Ho}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $x = 1$  et  $x = 1.1$ ) et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  contiennent environ 3 % de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  phase diamagnétique à 0,3 K (ref. 45).

Les autres composés sont purs.

Cette analyse montre que ce n'est pas l'existence de phases parasites dans les échantillons de la première série qui change leurs propriétés magnétiques (voir chapitre III) par rapport à ceux de la deuxième série (ne contenant pas moins d'impuretés).

## II - PREPARATION DE Gd<sub>1</sub> Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>

Ce composé a été préparé au laboratoire de Chimie à Rennes, à partir de Gd en copeaux, de la poudre de Mo et des grains de Se.

Les réactions sont effectuées vers 1200°C. Deux recuits sont nécessaires après broyage pour obtenir un produit pur.

L'étude radiocristallographique montre que cette phase cristallise dans le système hexagonal-rhomboédrique ( $R\bar{3}$ ) avec les paramètres

$$\begin{aligned} a &= 6,73 \text{ \AA} & \alpha &= 89,13^\circ \\ (a_H &= 9,45 & c &= 11,84 \text{ \AA} & V &= 914 \text{ \AA}^3) \end{aligned}$$

La seule impureté pouvant subsister après la réaction est le binaire Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, difficilement décelable, dont la raie forte est confondue avec celle de GdMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (101).

### III - PREPARATION DE ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>

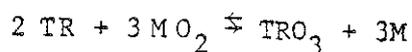
Ces échantillons ont été préparés au laboratoire par J. PALLEAU.

Les matériaux de départ sont : Er, Rh, B, de puretés respectives : 99,5 %, 99,95 %, 98 %.

Ils subissent deux fusions avec retournement sous pression d'argon, chaque fusion durant 4 minutes.

Le composé est ensuite placé dans un creuset en tantale qui est placé dans une ampoule en quartz scellée sous vide.

Le creuset en tantale a pour rôle d'éviter que la terre rare (Er) réagisse à haute température avec la silice SiO<sub>2</sub> (ampoule de quartz, suivant la réaction :



L'échantillon est ensuite recuit sous argon, 5 jours à 1150°C, puis 21 jours à 900°C. Nous obtenons ainsi un échantillon massif d'ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> dans lequel nous avons taillé une sphère ( $\phi = 2,5$  mm) et une aiguille (0,7 x 0,7 x 6 mm).

#### 1 - Analyse qualitative de l'échantillon d'ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> préparé

L'analyse qualitative de l'ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> se fait à l'aide du microscope à balayage

Elle nous montre l'existence de 3 phases dans l'échantillon :

- la première est la matrice ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>
- la deuxième est soit de l'Er<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, soit de l'ErRhB<sub>4</sub>
- la troisième est RhB<sub>1,1</sub>

Phase	% atomique de Er	% atomique de Rh	% atomique de B
ErRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub> (1e phase)	11	44	44
Er <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> B <sub>5</sub> } (2e phase)	22,2	22,2	55,5
ErRhB <sub>3</sub> }	20	20	60
RhB <sub>1,1</sub> (3e phase)	0	47,62	52,4

ErRhB<sub>4</sub>

Tableau n° 1 : Pourcentages atomiques de Er ; Rh ; B calculés pour chacune des phases possibles.

Une incertitude subsiste quant à la nature de la 2ème phase. Nous avons indiqué dans le tableau n° 1 les pourcentages atomiques auxquels correspondrait chacune des phases possibles.

La détermination, à l'aide d'une microsonde de Castaing, des pourcentages atomiques de Er ; Rh ; B à l'intérieur de chacune des phases observées, nous permettra de préciser la nature de ces phases.

2 - <sup>Semi</sup> Analyse quantitative : détermination des phases parasites

La mesure des pourcentages atomiques de chaque élément à l'intérieur des phases détectées par microscope à balayage, est obtenue à l'aide d'une microsonde de Castaing.

Ces résultats sont résumés dans le tableau n° 2 :

Phase	% atomique de Er	% atomique de Rh	% atomique de B
1ère phase	13,9	54,2	31,9
2ème phase	23	22,1	54,8
3ème phase	0,2	51,5	48,3

ErRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>  
pas supra

Tableau n° 2 : pourcentages de Er ; Rh ; B déterminés à la microsonde de Castaing à l'intérieur de chacune des phases déterminées.

Si nous comparons les valeurs du tableau n° 2 à celles du tableau n° 1, nous concluons que la 2ème phase est  $\text{Er}_2\text{Rh}_2\text{B}_5$ .

L'existence de  $\text{RhB}_{1,1}$  est à peu près confirmée par cette analyse en tenant compte des erreurs expérimentales.

Cette analyse nous révèle aussi que la première phase contient un peu moins d'atomes de Bore et un peu plus d'atomes de Rhodium que  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  stoechiométrique.

Nous savons que la phase  $\text{RhB}_{1,1}$  est non magnétique mais nous ignorons les propriétés magnétiques de 2e phase ( $\text{Er}_2\text{Rh}_2\text{B}_5$ ). Seulement l'analyse au microscope à balayage nous a montré que cette phase se trouve en très faible quantité par rapport à la matrice  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  (fig. II.1) (idem pour la phase  $\text{RhB}_{1,1}$ ).

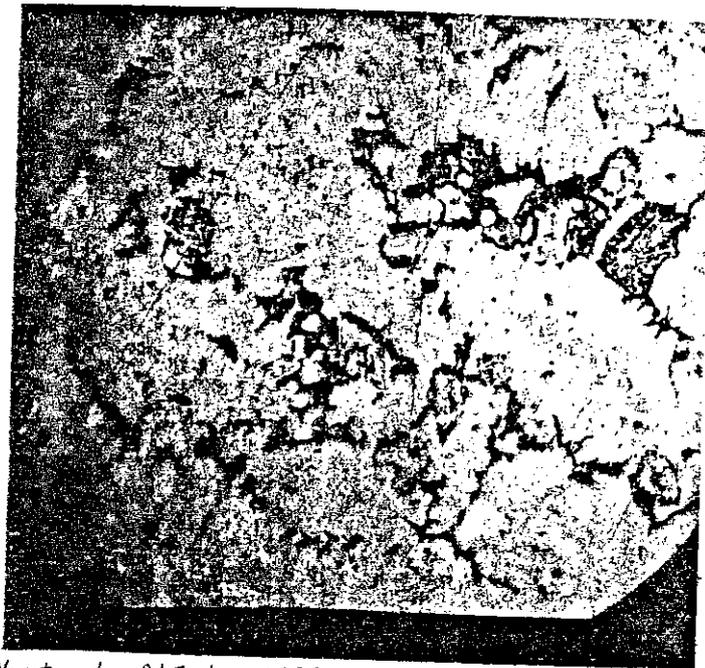


Figure II.1 : Photo de l'échantillon  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  au microscope à balayage montrant les 3 phases détectées -  
Blanc :  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ , Noir :  $\text{RhB}_{1,1}$ , Gris :  $\text{Er}_2\text{Rh}_2\text{B}_5$ .

### 3 - Etude aux rayons X

L'étude aux rayons X nous a montré l'existence des principales raies connues de l' $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . Il y a aussi certaines raies parasites que nous n'avons pas pu identifier, mais que l'on peut attribuer aux phases parasites.

IV -  $\text{ErRh}_4\text{B}_3$   $\frac{8}{3}\text{C}_{0,2}$

Cet échantillon a été préparé par l'équipe d'Etourneau au laboratoire de Chimie du Solide (Talence).

L' $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  massif et le carbone, dans les proportions voulues, subissent une fusion dans un four à arc.

On obtient un échantillon massif de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$ .

L'analyse de ce composé a montré qu'il présente une phase homogène avec une très faible quantité (inférieure à 10 %) de RhB non magnétique.

Cet échantillon présente une déformation structurale par rapport à  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et a la même structure que  $\text{ErRu}_4\text{B}_4$ .



CHAPITRE III

ETUDE DE DEUX COMPOSES FERROMAGNETIQUES A SUPRACONDUCTIVITE REENTRANTE

—  
INFLUENCE DE L'ACCROISSEMENT DU PARAMETRE  $\kappa$  DE GINSBURG-LANDAU  
SUR LA COEXISTENCE SUPRACONDUCTIVITE-MAGNETISME



## INTRODUCTION

Dans ce chapitre III on se propose d'examiner les anomalies de résistivité dans les composés  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  à l'état ferromagnétique pour essayer de montrer l'existence de chemins supraconducteurs intrinsèques à la structure magnétique tels que les parois.

Les mesures d'aimantation sur les deux composés  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  de coefficients de champ démagnétisant différents nous permettront de voir l'effet de forme sur certains paramètres supraconducteurs tels que le champ critique  $H_{c1}$ .

Pour essayer d'étendre la zone de supraconductivité à 0 K dans ces deux composés en augmentant leur résistivité donc leur champ critique  $H_{c2}$  même si le libre parcours moyen des phases de Chevrel est très court ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ), nous avons fait doper  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  au carbone et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  au niobium. Les composés étudiés sont  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ .

I - ETUDE DE  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  ET  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$

A - Mesures de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$

Nous avons taillé dans le même lingot de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  polycristallin de densité  $10 \text{ g/cm}^3$  une sphère ( $\phi = 2,5 \text{ mm}$ ) et une aiguille (de dimension  $0,7 \times 0,7 \times 6 \text{ mm}$ ).

Nous avons fait des mesures d'aimantation, de résistivité et de susceptibilité alternative sur ces deux échantillons : la sphère ayant un coefficient de champ démagnétisant  $n = \frac{1}{3}$  ; le barreau parallèle au champ ayant un coefficient de champ démagnétisant  $n = 0,045$  (46) (valeur donnée par les tables pour le barreau parallèle au champ appliqué, le barreau perpendiculaire au champ appliqué ayant un coefficient de champ démagnétisant beaucoup plus grand (46)).

1 - Mesure de susceptibilité alternative

a) Echantillon sphérique

Entre 80 mK et 4,2 K, nous avons mesuré la susceptibilité alternative de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique dans différentes conditions expérimentales pour étudier un effet possible du champ statique et de l'aimantation rémanente.

Pour cela, nous avons mesuré la susceptibilité alternative dans un champ statique nul puis sous un champ statique de 160 Oe, l'échantillon étant refroidi à partir de 1,5 K sous ce champ. La 3ème mesure a été faite dans un champ inverse de -320 Oe après un refroidissement à partir de 1,5 K sous 1600 Oe, valeur du champ saturant la rémanente à l'état ferromagnétique (fig. III.1).

L'échantillon supraconducteur à 4,2 K devient normal à  $T_{c2} = 950 \text{ mK}$ , température qui augmente légèrement avec le champ statique.

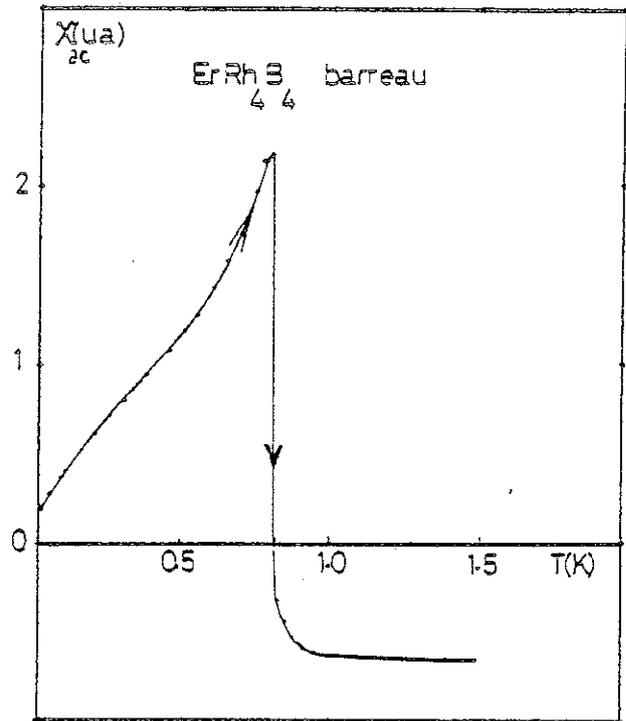
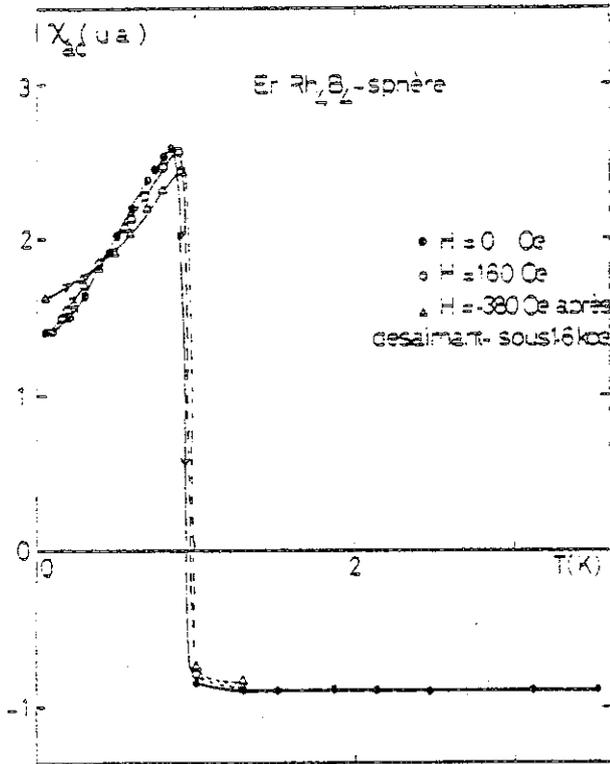


Figure III.1 : Mesure de susceptibilité alternative de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique ( $H =$  champ statique).

Figure III.2 : Mesure de susceptibilité alternative de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -barreau

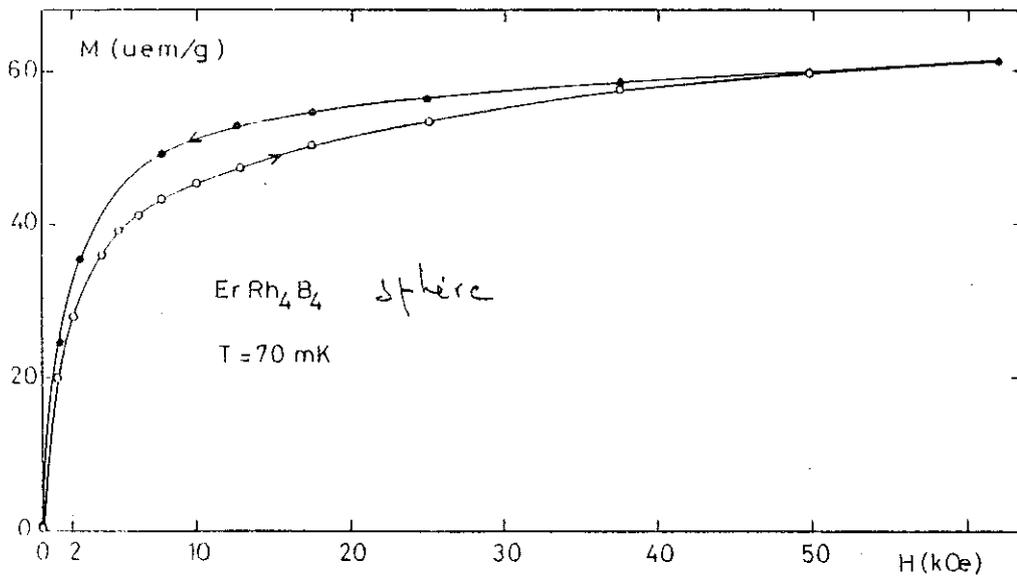


Figure III.3 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique à 70 mK

que appliqué. La susceptibilité au-dessous de  $T_{c2}$  dépend légèrement de l'amplitude du champ statique appliqué et du champ sous lequel l'échantillon est refroidi.

#### b) Echantillon en barreau

Entre 17 mK et 1,5 K, nous avons mesuré la susceptibilité alternative de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sous forme de barreau (fig. III.2). La température  $T_{c2}$  de disparition de la supraconductivité est 800 mK (au lieu de 900 mK, valeur de  $T_{c2}$  donnée par d'autres auteurs (voir introduction)).

On ne tire pas de conclusion de cette différence. Une erreur sur la température de l'échantillon aurait pu se produire.

### 2 - Mesures d'aimantation

#### a) Echantillon sphérique

A 70 mK, nous avons mesuré l'aimantation de cet échantillon dans un intervalle de champ [0-60 kOe] (fig. III.3).

Au champ maximum, l'aimantation correspond à un moment de  $6,9 \mu_B$  par atome d'Erbium (valeur inférieure au moment effectif de l'ion libre  $\text{Er}^{3+}$  :  $9,6 \mu_B$  (47)).

. A 70 mK, nous avons appliqué à l'échantillon un champ de 3 kOe et nous avons coupé le champ ; la figure III.4b représente la variation de l'aimantation rémanente d'origine ferromagnétique en fonction de la température. L'aimantation rémanente commence à diminuer vers 0,3 K et tend à décroître sans disparaître vers 0,9 K qui est la température  $T_{c2}$  de transition réentrante supraconductrice.

. Entre 70 mK et 10 K, nous avons suivi la variation de l'aimantation sous un champ de 200 Oe (fig. III.4a). Le passage de l'état ferromagné-

Er Rh<sub>4</sub> B<sub>4</sub> - sphère

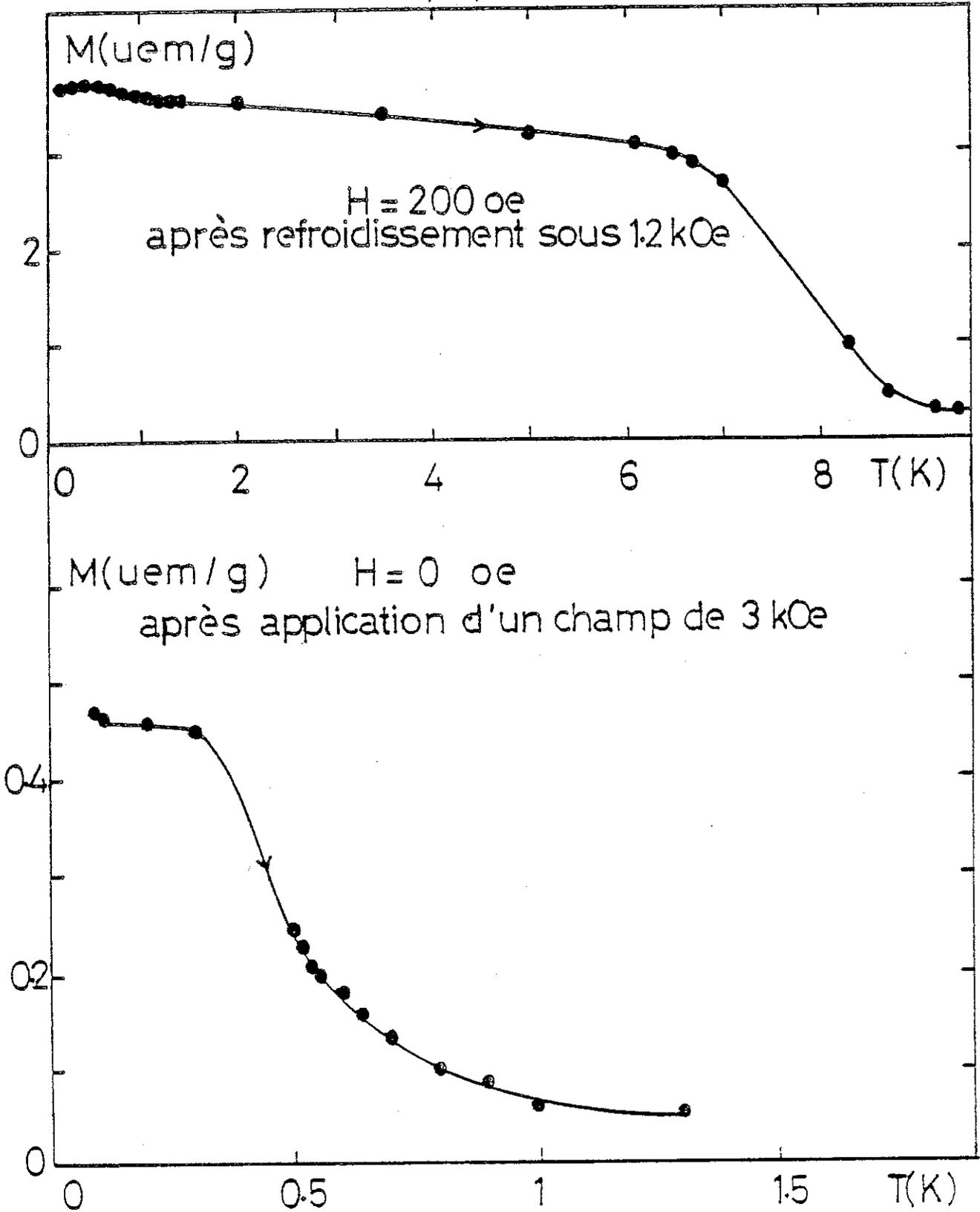


Figure III.4 : (a) Aimantation sous  $H = 200$  Oe de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère  
(b) Aimantation rémanente de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère à  $T = 70$  mK et sa variation thermique.

tique à l'état supraconducteur n'est marqué par aucune discontinuité appréciable. L'aimantation commence à diminuer vers 6,5 K pour atteindre sa valeur à l'état paramagnétique à 9 K, ce qui correspond à la transition supraconductrice sans que l'échantillon présente un effet Meissner quelconque alors que le champ appliqué est inférieur au champ critique  $H_{C1}$  (voir mesure d'aimantation à l'état supraconducteur), l'induction étant quant à elle plus grande que  $H_{C1}$ .

. Entre 4,2 K et 30 K, nous avons mesuré la susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  où H est un champ statique de 5,6 Oe (fig. III.5a).

L'échantillon devient supraconducteur à  $T_{C1} = 8,45$  K. Dans cette gamme de température, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss (fig. III.5b). La température de Curie paramagnétique est égale à 0,6 K, et la constante de Curie correspond à un moment effectif de  $9 \mu_B/Er$ , valeur proche du moment effectif  $9,56 \mu_B$  de l'ion libre  $Er^{3+}$ .

#### A l'état supraconducteur :

. A 1,34 K, nous avons mesuré l'aimantation dans un intervalle de champ [0-2,6 kOe] (fig. III.6) ; la pente initiale  $\chi = \frac{M}{H}$  de la courbe de première aimantation est égale à  $-0,106 \text{ uem/cm}^3$ , susceptibilité correspondant à un effet Meissner total.

. A 1,5 K, nous avons mesuré l'aimantation dans un plus grand intervalle de champ [0-60 kOe] (fig. III.7). Dans 60 kOe, l'aimantation correspond à un moment de  $6,7 \mu_B$  sans que l'aimantation à saturation soit atteinte.

#### b) Echantillon sous forme de barreau

. A 70 mK, nous avons mesuré l'aimantation du même échantillon parallèle puis perpendiculaire au champ dans un intervalle [0-25 kOe] (fig. III.8) La pente initiale  $\chi = \frac{M}{H}$  de la courbe de première aimantation dépend très sensiblement du coefficient de champ démagnétisant donc de la forme de l'échantillon (l'échantillon parallèle au champ ayant le plus faible

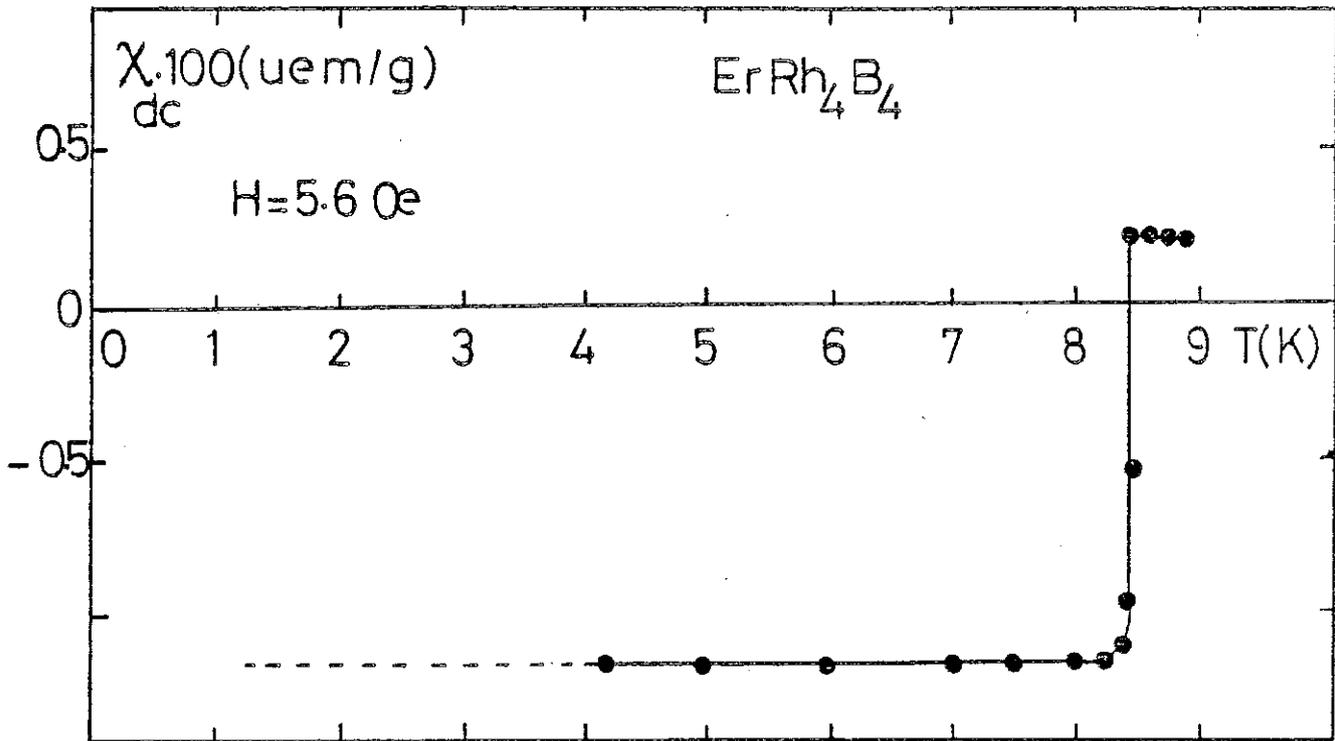


Figure III.5a : Susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère

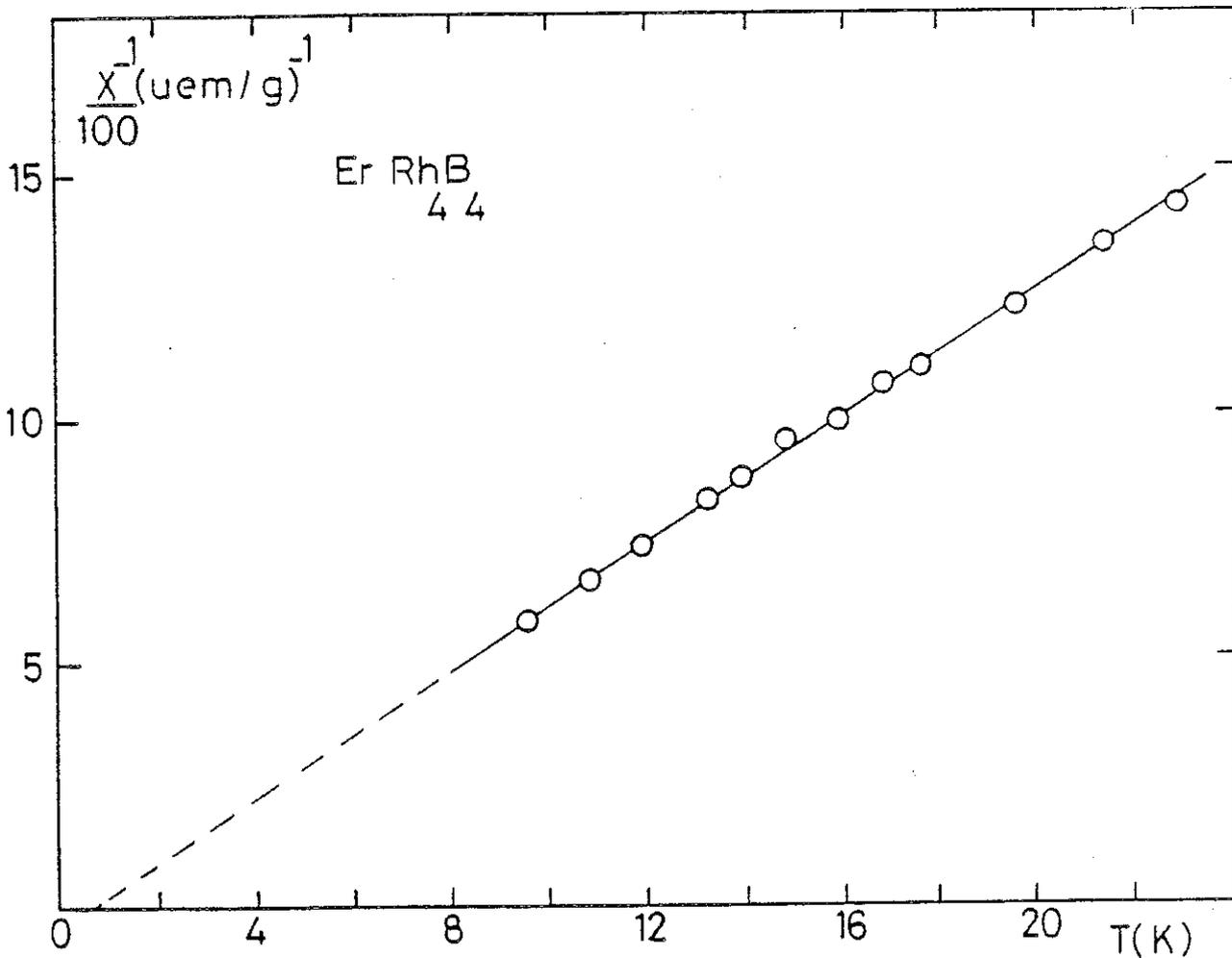


Figure III.5b : Inverse de la susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère.

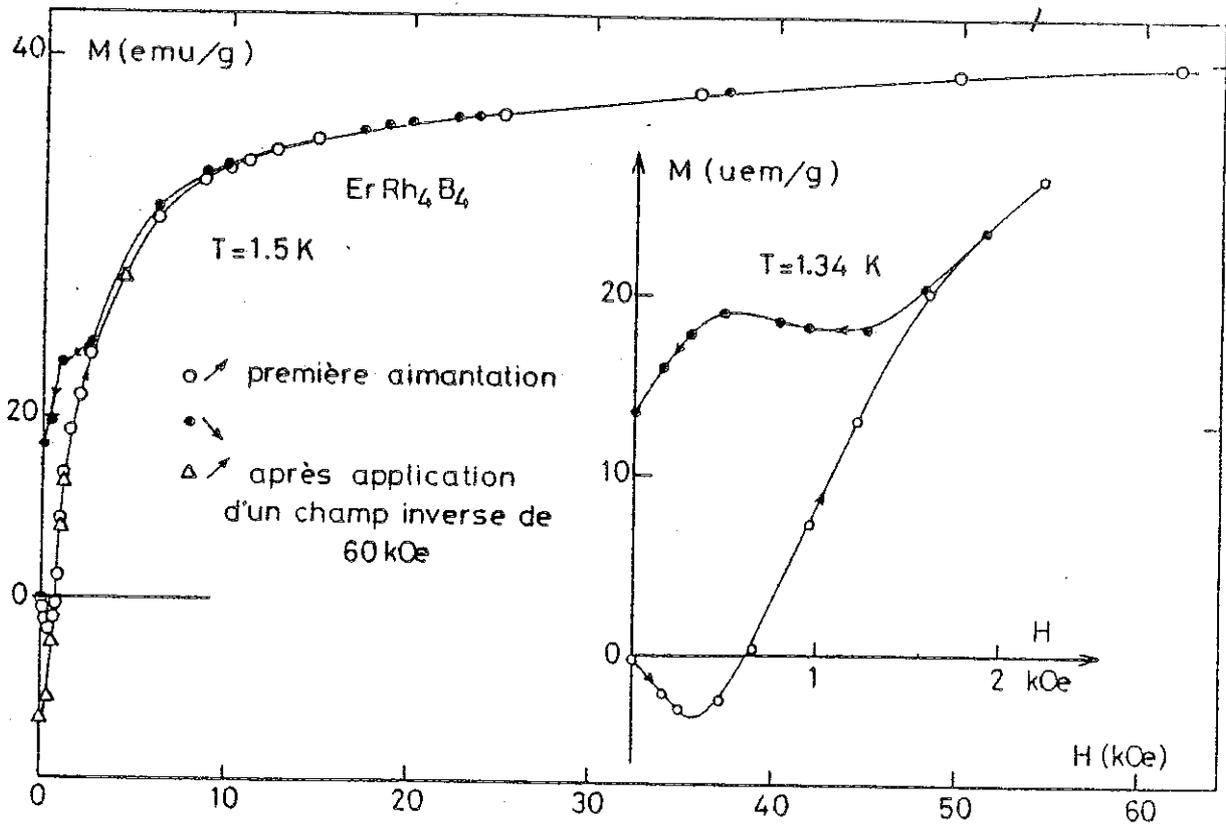


Figure III.7 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère à 1,5 K dans 60 kOe.

Figure III.6 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -sphère à 1,34 K dans 3 kOe.

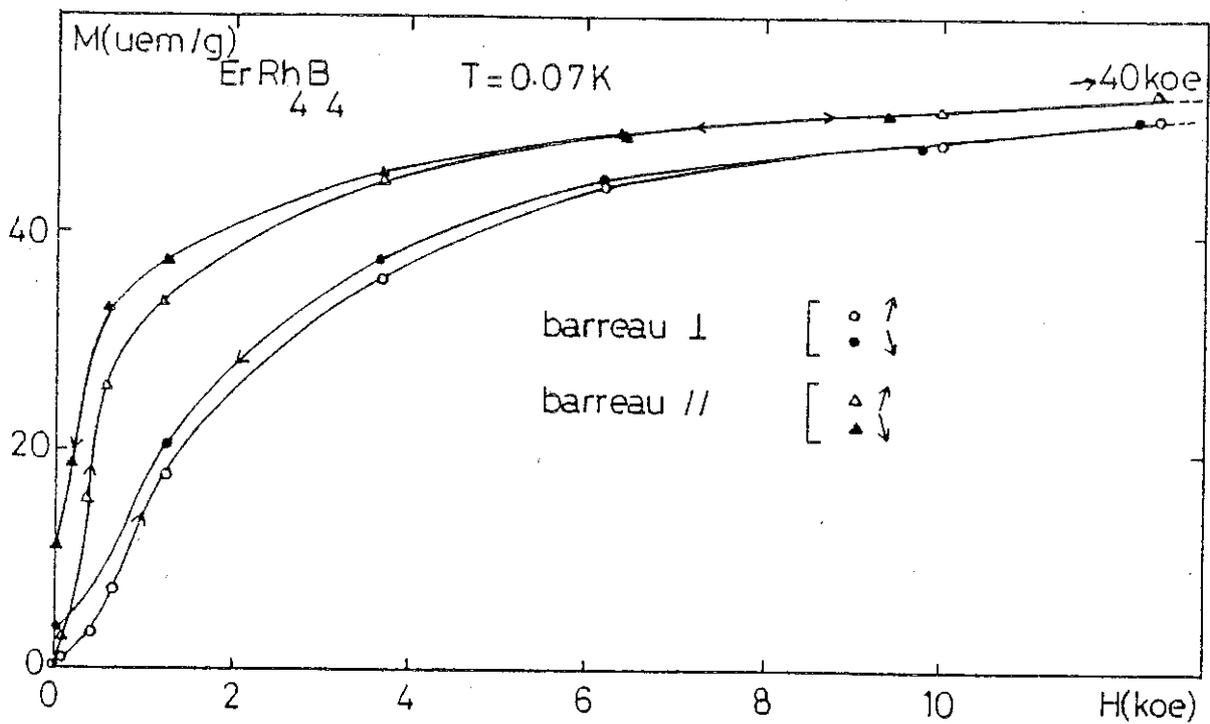


Figure III.8 : Mesure d'aimantation à 70 mK du barreau- $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  parallèle et perpendiculaire au champ.

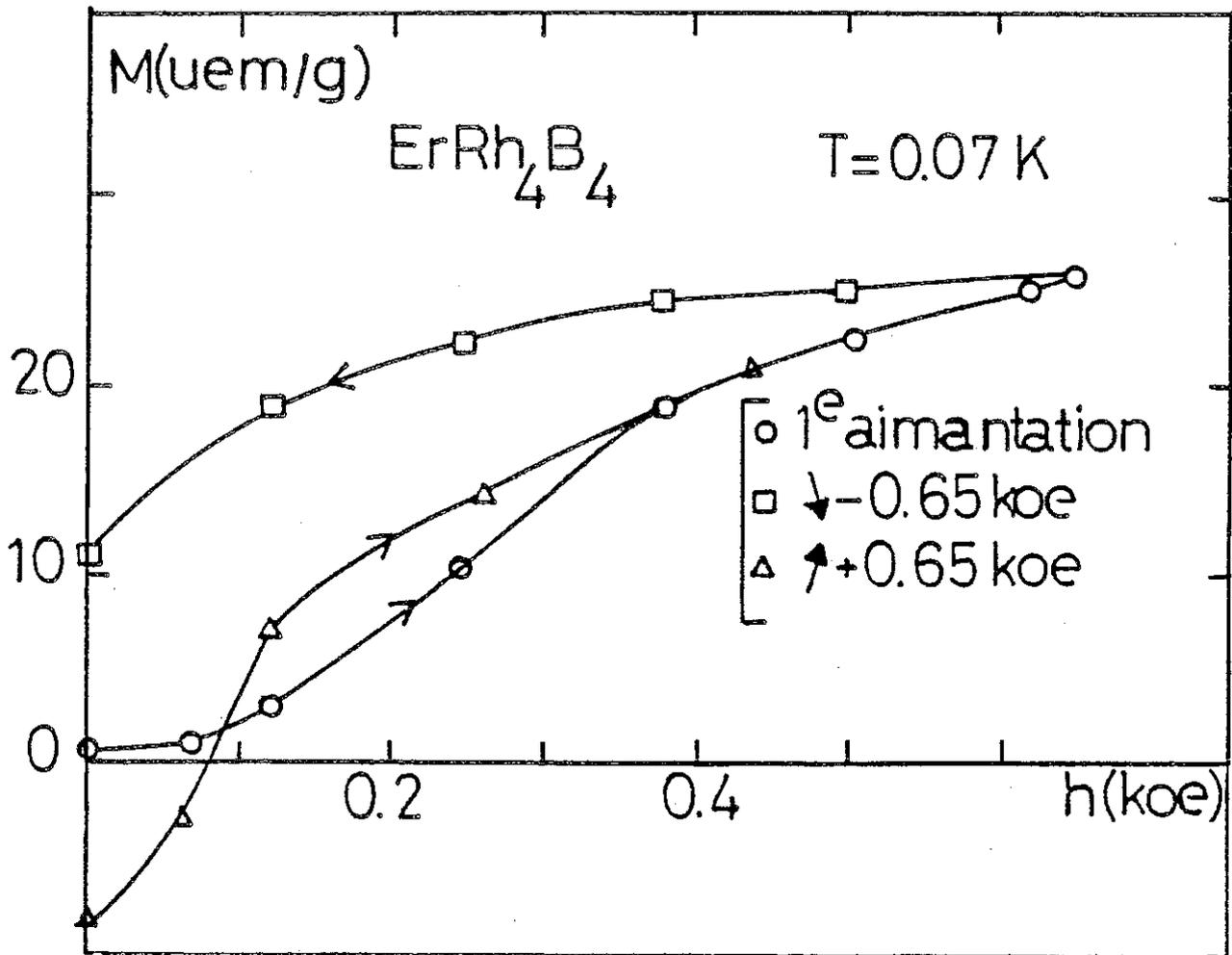


Figure III.9 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ -barreau parallèle au champ à 70 mK.

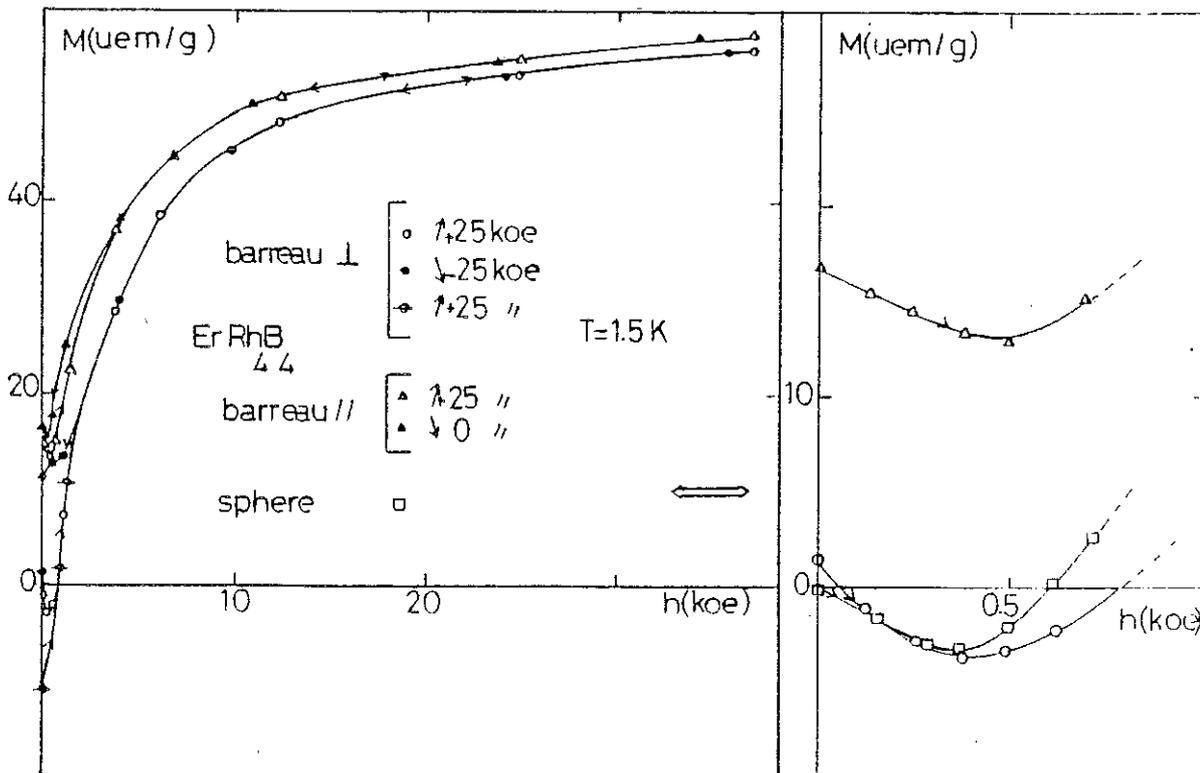


Figure III.10 : Mesure d'aimantation du barreau- $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  parallèle et perpendiculaire au champ et de la sphère à 1,5 K dans 60 kOe.

coefficient de champ démagnétisant présente la plus grande pente initiale  $\chi = \frac{M}{H}$ .

La figure III.9 représente une mesure d'aimantation du barreau parallèle au champ dans un intervalle [0 - 1 kOe].

La courbe de première aimantation présente une pente presque nulle aux faibles champs et se trouve à l'extérieur du cycle d'hystérésis.

. A 1,5 K (à l'état supraconducteur) et dans un intervalle de champ [0 - 40 kOe], nous avons mesuré l'aimantation du barreau  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  perpendiculaire et parallèle au champ (fig. III.10a,b). A 40 kOe, l'aimantation de l'échantillon parallèle au champ n'excède que de 4 % celle de l'échantillon perpendiculaire au champ. Cet écart est dû au fait qu'à 40 kOe l'aimantation n'est pas encore saturée.

Nous résumons nos principaux résultats de mesure d'aimantation dans le tableau n° III.1.

	Susceptibilité $\chi_f$ mesurée après refroidissement sous faible champ (uem/cm <sup>3</sup> )	Susceptibilité initiale $\chi_d$ mesurée à 1,5 K (uem/cm <sup>3</sup> )	$H_{c10}$ (kOe)
Barreau parallèle au champ	0,12	-0,09	0,5
Barreau perpendiculaire au champ	0,10	-0,12	0,36
Echantillon sphérique	0,13	-0,106	0,35

Tableau n° III.1 : Valeurs des susceptibilités sans correction de champ démagnétisant, mesurées à l'état ferromagnétique ( $\chi_f$  à l'équilibre thermodynamique obtenue par refroidissement sous champ) et à l'état supraconducteur ( $\chi_d$ ) de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique et sous forme de barreau,  $H_{c10}$  étant le champ apparent correspondant au début de la pénétration du flux magnétique dans l'échantillon.

. A 70 mK, chaque fois après désaimantation adiabatique et application d'un champ positif de 0,5 kOe, nous avons fait des mesures d'aimantation du barreau parallèle au champ dans des intervalles de champs inverses [0 - 0,1 kOe], [0 - 0,15 kOe], [0 - 0,2 kOe] puis [0 - 0,25 kOe] (fig. III.11a). L'aimantation origine à  $H = 0$  est la même au départ de chaque excursion en champ.

En diminuant le champ, l'aimantation varie avec une pente  $\frac{dM}{dH}$  négative et très supérieure à la susceptibilité diamagnétique observée sur le même échantillon à l'état supraconducteur ( $T = 1,5$  K) ; dans 0,15 kOe, nous avons atteint une pente de  $-0,98$  uem/cm<sup>3</sup>.

Cette pente négative de la courbe  $M(H)$  diminue quand on fait des variations de champs dans des champs inverses de plus en plus grands.

Dans les mêmes conditions de mesure, nous avons appliqué un champ inverse de 0,14 kOe, cette fois-ci perpendiculairement au barreau. En baissant le champ, l'aimantation varie avec une pente égale à  $-1,2$  uem/cm<sup>3</sup>, mais l'aimantation dans 0,14 kOe augmente avec le temps.

La figure III.11b nous montre que ce phénomène est irréversible ; quand on attend que l'aimantation à 0,14 kOe se stabilise avec le temps, nous ne retrouvons plus cette pente négative de la courbe  $M(H)$  en champ inverse, ce qui montre que nous avons un grand trainage magnétique à basse température, et qu'il ne s'agit pas d'une susceptibilité réversible liée à un état Meissner.

### 3 - Mesure de résistance électrique du barreau ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>

. Nous avons mesuré la résistance électrique de ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> quand il est traversé par un courant alternatif de 20  $\mu$ A (fig. III.12a). L'échantillon présente une résistance nulle à  $T_{C2} = 0,9$  K (à 400 mK, la résistivité de l'échantillon est de 6,4  $\mu\Omega$ cm).

ErRh<sub>2</sub>B<sub>4</sub>

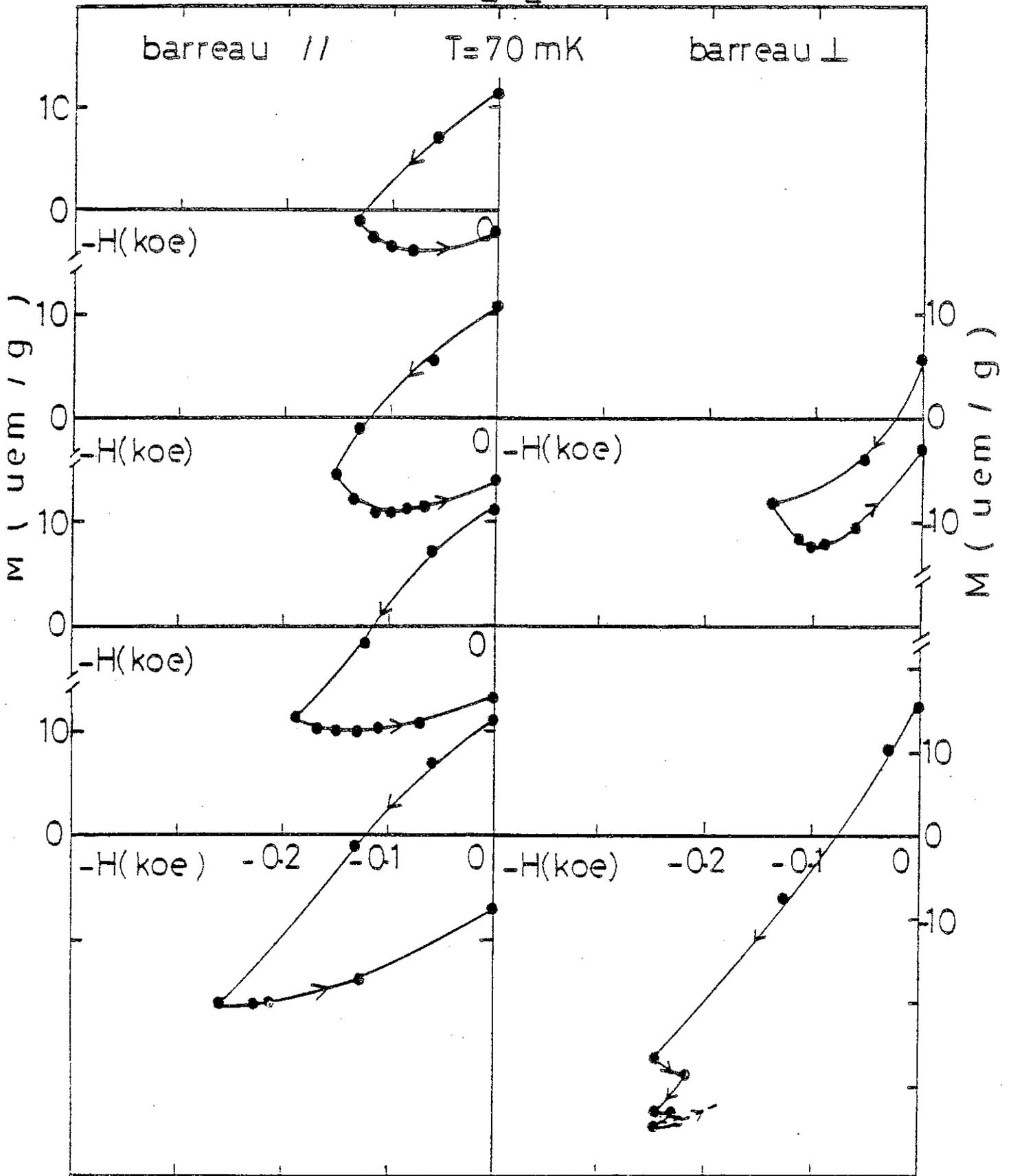


Figure III.11 : (a) Mesure d'aimantation en champs inverses du barreau-ErRh<sub>2</sub>B<sub>4</sub> parallèle au champ.  
 (b) Mesure d'aimantation en champs inverses du barreau-ErRh<sub>2</sub>B<sub>4</sub> perpendiculaire au champ.

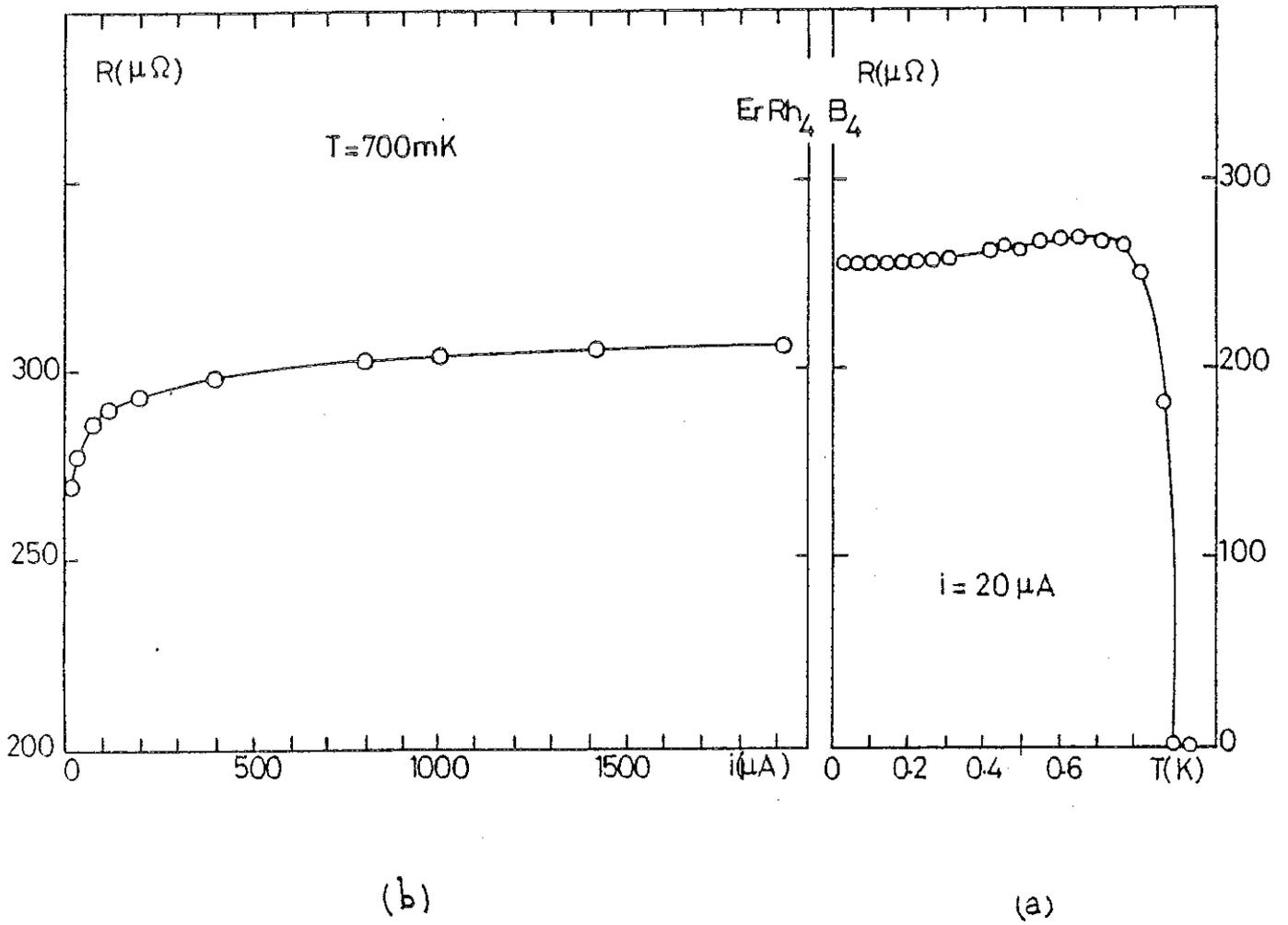


Figure III.12 : (a) Résistance électrique de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  en fonction de la température  
(b) Résistance électrique de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  en fonction du courant alternatif

Nous avons aussi mesuré la résistance de cet échantillon à 700 mK (à l'état ferromagnétique) en fonction du courant alternatif qui le traverse (fig. III.12b). Celle-ci augmente de 10 % quand on augmente le courant de 20  $\mu$ A à 1 mA. Au-delà de 1 mA, la résistance de l'échantillon reste constante.

## B - Discussion - Interprétation

### 1 - Effet de forme sur le champ critique $H_{c1}$ de $\text{ErRh}_4\text{B}_4$

Nous savons qu'un échantillon sous un champ appliqué  $H_o$  est effectivement soumis à un champ interne  $H_i$  dépendant du coefficient de champ démagnétisant  $n$ .

$$H_i = H_o - 4\pi n M \quad (\text{III.1})$$

$M$  est l'aimantation du système (en uem/cm<sup>3</sup>).

$$H_i = H_o - 4\pi n \chi_a H_o$$

$\chi_a$  est la susceptibilité apparente du système.

$$H_i = H_o (1 - 4\pi n \chi_a)$$

$$\frac{H_i}{M} = \frac{H_o}{M} (1 - 4\pi n \chi_a)$$

$$\frac{1}{\chi_i} = \frac{1}{\chi_a} (1 - 4\pi n \chi_a)$$

$\chi_i$  est la susceptibilité intrinsèque de l'échantillon.

$$\chi_i = \frac{\chi_a}{1 - 4\pi n \chi_a}$$

$$\chi_i = \frac{\chi_a}{1 - 4\pi n \chi_a}$$

$$\chi_a = \frac{\chi_i}{1 + 4\pi n \chi_i} \quad (\text{III.2})$$

a) Pour un système supraconducteur, la susceptibilité intrinsèque (correspondant à l'effet Meissner total) est :

$$\chi_i = - \frac{1}{4\pi} \text{ uem/cm}^3$$

Donc la susceptibilité diamagnétique apparente de ce système est :

$$\chi_d = - \frac{1}{4\pi(1-n)} \quad (\text{III.3})$$

b) Pour un système ferromagnétique, la susceptibilité intrinsèque est infinie. Il en résulte que la susceptibilité ferromagnétique est :

$$\chi_f = \frac{1}{4\pi n} \quad (\text{III.4})$$

c) Système présentant une aimantation rémanente  $M_R$

Maintenant, nous allons évaluer le champ critique apparent  $H_{c10}$  correspondant au début de la pénétration du flux magnétique dans un supraconducteur de 2ème espèce (tel nos échantillons) et présentant une aimantation rémanente  $M_R$ .

L'échantillon présente effectivement un champ critique  $H_{c1}$  mais le champ critique apparent est  $H_{c10}$  :

$$H_{c1} = H_{c10} - 4\pi n M = H_{c10} - 4\pi n \chi_a H_{c10} \text{ ou } \chi_a = - \frac{1}{4\pi} \text{ uem/cm}^3$$

$$\begin{array}{c} a \parallel \text{vent} \\ \downarrow \\ \boxed{H_{c1} = H_{c10} (1+n)} \end{array} \quad (\text{III.5})$$

Ceci quand l'échantillon ne présente pas d'aimantation rémanente.

Pour un supraconducteur de 2ème espèce, la variation des champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  est représentée dans la figure III.12c, en fonction du coefficient de champ démagnétisant de l'échantillon

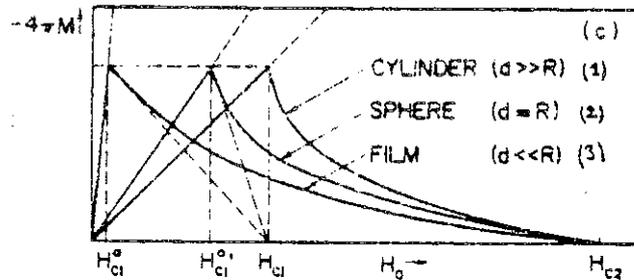


Figure III.12c : Variation de l'aimantation d'un supraconducteur de 2ème espèce au-dessous de  $H_{c2}$  pour des échantillons de coefficients de champs démagnétisants différents (l'échantillon (1) présentant le plus faible coefficient de champ démagnétisant) (ref. 48).

.  $H_{c1} = H_{c10} - 4\pi n (M_R + \chi_a H_{c10})$  quand l'échantillon présente une aimantation rémanente.

Dans ce cas  $H_{c1} = H_{c10} + nH_{c10} - 4\pi nM_R$

$$\begin{array}{c} H_{c10}(1+n) = H_{c1} + 4\pi nM_R \\ \boxed{H_{c10} = \frac{H_{c1}}{1+n} + \frac{4\pi nM_R}{(1+n)}} \end{array} \quad (\text{III.6})$$

$H_{c1}/(1+n)$  est le champ critique apparent quand l'échantillon ne présente pas d'aimantation rémanente.

Donc la présence d'une aimantation rémanente positive a provoqué l'augmentation du champ critique apparent  $H_{c10}$  d'une valeur  $\frac{4\pi n M_R}{1+n}$ .

Ce rappel nous permettra d'analyser nos résultats de mesure d'aimantation des échantillons  $ErRh_4B_4$  de coefficients de champ démagnétisant différents :

En effet, la mesure d'aimantation de l'échantillon  $ErRh_4B_4$ -barreau parallèle au champ à 1,5 K a été faite à partir d'une grande aimantation rémanente de  $160 \text{ uem/cm}^3$  (fig. III.10b), ce qui correspondrait à une augmentation de 0,09 kOe de  $H_{c10}$  (formule III.6). Donc, le champ critique  $H_{c10}$  mesuré à partir d'une aimantation rémanente nulle serait  $0,5 - 0,09 = 0,41 \text{ kOe}$ , ce qui nous permettra de comparer au champ critique apparent  $H_{c10}$  du même échantillon perpendiculaire au champ appliqué qui a été mesuré à partir d'une aimantation nulle à champ nul. (Le coefficient de champ démagnétisant du barreau parallèle au champ est très faible par rapport à celui perpendiculaire au champ).

$n_1$  = coefficient de champ démagnétisant du barreau parallèle au champ  
 $n_2$  = " " " " perpendiculaire au champ  
 $n_3$  = " " " de la sphère

$n_1 = 0,045$	$H_{c10} = 0,41 \text{ kOe}$
$n_2 \gg n_1$	$H_{c10} = 0,36 \text{ kOe}$
$n_3 = 0,33$	$H_{c10} = 0,35 \text{ kOe}$

Tableau III.1bis : voir figure III.10b

Nos résultats présentés dans le tableau ci-avant sont en bon accord qualitatif avec nos prévisions (voir figure III.12c). En effet, le champ critique  $H_{c10}$  est maximum pour le barreau parallèle au champ qui a un plus faible coefficient de champ démagnétisant que la sphère et le barreau d' $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  perpendiculaire au champ.

2 - Analyse des résultats de mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  à l'état ferromagnétique et à l'état supraconducteur

A l'aide des formules (3) et (4) nous avons calculé les susceptibilités  $\chi_f$  à l'état ferromagnétique et les susceptibilités diamagnétiques  $\chi_d$  à l'état supraconducteur de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique et sous forme de barreau parallèle au champ (tableau n° III.2).

	$\chi_f$ (uem/Oe cm <sup>3</sup> )	$\chi_d$ (uem/Oe cm <sup>3</sup> )
Echantillon sphérique	0,2387	-0,119
Echantillon barreau parallèle au champ	1,77	-0,08333

Tableau n° III.2 : Valeurs calculées de  $\chi_f$  et  $\chi_d$

. A l'état supraconducteur :

La comparaison avec les valeurs mesurées (tableau n° III.1) nous montre que les susceptibilités diamagnétiques  $\chi_d$  mesurées à partir des courbes d'aimantation à 1,5 K sont proches des susceptibilités calculées (entre 5 et 10 % d'erreur due à ce que nos échantillons ne sont pas parfaitement sphérique ou cylindrique).

. A l'état ferromagnétique :

Les susceptibilités mesurées après refroidissement sous faible

champ, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, sont plus faibles que les susceptibilités calculées (tableau n° III.2).

Le cycle d'aimantation du barreau  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  parallèle au champ à 70 mK (fig. III.9) nous montre que la courbe de première aimantation présente une pente initiale presque nulle et se trouve à l'extérieur du cycle d'hystérésis, ce qui montre que le champ a des difficultés à pénétrer dans l'échantillon.

### 3 - Analyse des mesures de résistance électrique

L'augmentation de la résistance de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  à l'état ferromagnétique avec l'amplitude du courant qui le traverse (fig. III.12b) peut s'interpréter en supposant que l'échantillon à l'état ferromagnétique contient en fait des chemins supraconducteurs délimitant des régions normales.

En effet, M. Tachiki a suggéré que la supraconductivité des parois pourrait subsister à l'état ferromagnétique (28). Ces parois supraconductrices délimitant des domaines normaux constitueraient des chemins supraconducteurs. Les variations de  $\rho$  avec  $I$  impliquent probablement que l'effet Tunnel des paires d'électrons supraconducteurs à travers les régions normales se produit au-dessous d'un certain courant critique. La percolation aurait pu peut-être se produire si on avait atteint des courants alternatifs plus faibles que 10  $\mu\text{A}$ .

4 - Le traînage magnétique à 70 mK (fig. III.11a) est très important par rapport au traînage magnétique déjà observé dans les ferromagnétiques bien au-dessous de leur température de Curie. On se demanderait si ce traînage n'est pas dû à une faible mobilité des parois éventuellement supraconductrices, donc freinées par les courants permanents qui les parcourent.

L'absence de mobilité des parois pour  $M = 0$  et après refroidissement dans  $H = 0$ , et la position de la courbe de lère aimantation hors du cycle d'hystérésis suggèrent que le champ et l'induction ne pénètrent pas facilement dans l'échantillon en raison de l'existence possible d'un certain effet Meissner de parois supraconductrices perpendiculaires au champ qui sont présentes lorsqu'aucun champ n'a été appliqué. Lorsqu'on décrit le cycle d'hystérésis après avoir saturé l'échantillon, les parois précédentes ont presque disparu au profit des parois dont l'orientation est proche du champ magnétique et qui ne peuvent pas s'opposer à la pénétration de l'induction magnétique même si elles sont supraconductrices.

5 - A l'aide de la mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  sphérique à  $T = 1,34 \text{ K}$  (fig. III.6) nous allons faire un calcul approché du paramètre de Ginsburg-Landau  $\kappa$  à l'aide de la formule

$$4\pi \frac{dM}{dH} = \frac{1}{(2\kappa^2 - 1)\beta + n}$$

pour  $H \approx H_{c2}$  (29). Ce calcul nous donne  $\kappa \approx 1$ .

Pour  $H = H_{c2}$ , le champ  $H$  est différent de l'induction  $B$  et la formule ci-dessus quand  $H$  est remplacé par  $B$  nous donne :

$$\kappa = 1,20$$

$\text{Er Rh}_4 \text{ B}_4$

D'après le diagramme de phase exposé dans l'introduction (fig. 8), le composé présente un effet Meissner à cette température. Il devient normal en dessous de  $T_{c2}$  après avoir traversé une zone d'ordre magnétique en spirale.

### C - Mesures de $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$

Le composé  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  a été dopé au carbone afin d'augmenter sa résistivité donc diminuer son libre parcours moyen et augmenter son champ critique  $H_{c2}$  ;  $H_{c2} = \text{cte} \times \rho \cdot \gamma \cdot T_c$  (7).

$\rho$  = résistivité

$\gamma$  = chaleur spécifique électronique

$T_c$  = température de transition supraconductrice (voir introduction).

Le but est d'augmenter  $H_{c2}$  jusqu'à le rendre supérieure à  $4\pi M_S = 9.025.10^3$  Oe, afin d'essayer d'étendre la zone de supraconductivité jusqu'à 0 K.

Un échantillon  $ErRh_4B_{3,8}C_{0,2}$  a été préparé au laboratoire de Chimie de Bordeaux (Chevalier-Etourneau). Ce composé a une structure cristallographique différente de celle de  $ErRh_4B_4$ , et la même que celle de  $ErRu_4B_4$  non supraconducteur et présentant un ordre ferromagnétique à 2 K (9).

#### 1 - Mesure d'aimantation

. A 80 mK, l'échantillon est supraconducteur. Comme le montre la figure III.13, l'aimantation augmente avec une pente initiale  $\chi_d = -0,09$  uem/cm<sup>3</sup> qui montre qu'il y a un effet Meissner total. Elle présente un maximum à 1,6 kOe, puis change de signe et se sature dans les champs plus élevés (30 kOe).

Après une excursion en champ fort, on observe une aimantation rémanente de 30 uem/g. Si on augmente à nouveau le champ, une nouvelle susceptibilité  $\chi_d = -0,0636$  uem/cm<sup>3</sup> est observée et l'aimantation est maximum à 2,6 kOe. Cette réduction de la susceptibilité peut être due à l'inhomogénéité du champ démagnétisant (l'échantillon n'ayant pas été taillé). De plus, l'induction en champ nul est déjà supérieure au champ critique. Ces modifications de l'aimantation sont en accord avec notre calcul sur le champ critique apparent  $H_{c1}$  qui augmente en fonction de l'aimantation rémanente au début de la mesure.

. Nous avons mesuré la susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  pour  $H = 16,7$  Oe et  $H = 5,7$  Oe (fig. III.14 a,b). L'échantillon supraconducteur à partir de 0 K redevient normal au-dessus de  $T_{c1} = 7,9$  K. La susceptibilité reste sensiblement constante jusqu'à 21 K, puis diminue brutalement entre 21 K et 27 K. Au-dessus de 27 K, la susceptibilité tend vers une loi de

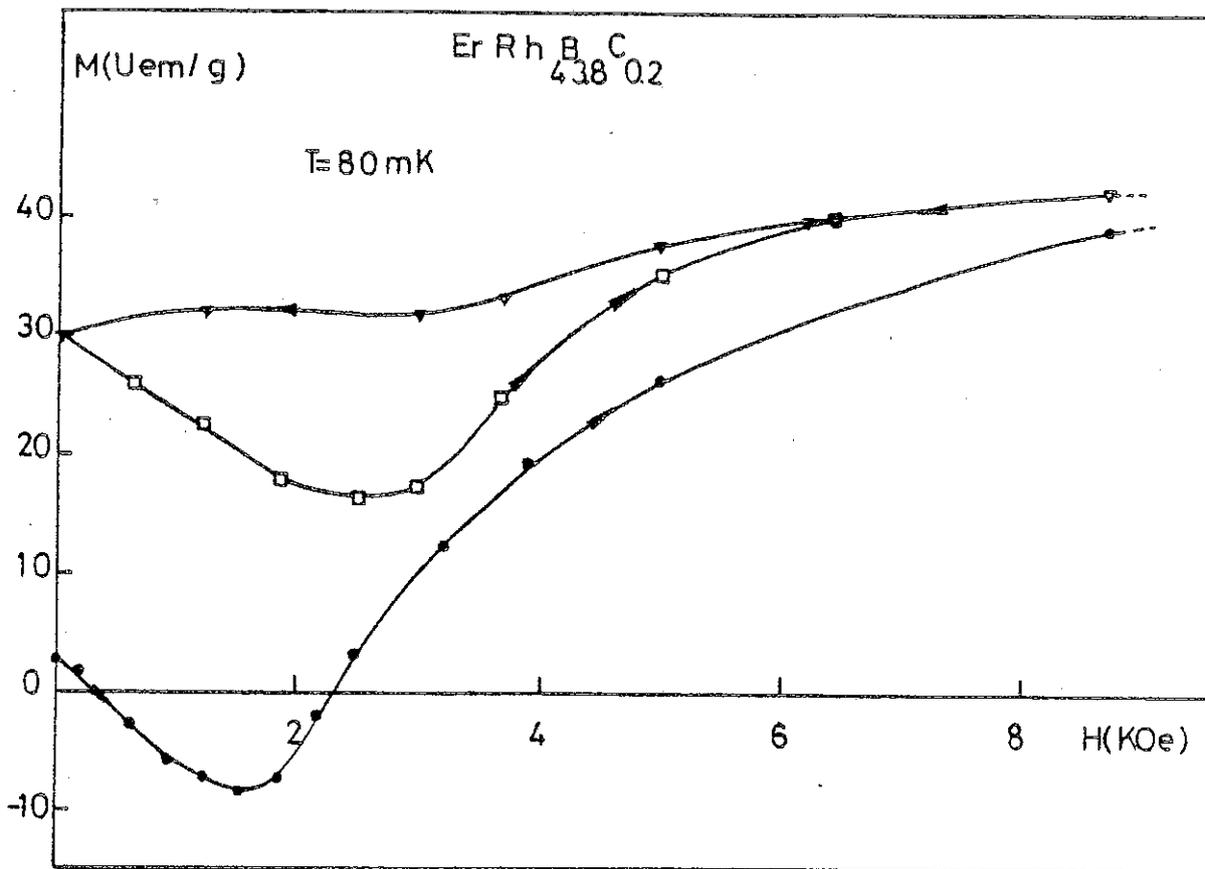


Figure III.13 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3.8}\text{C}_{0.2}$  à 80 mK

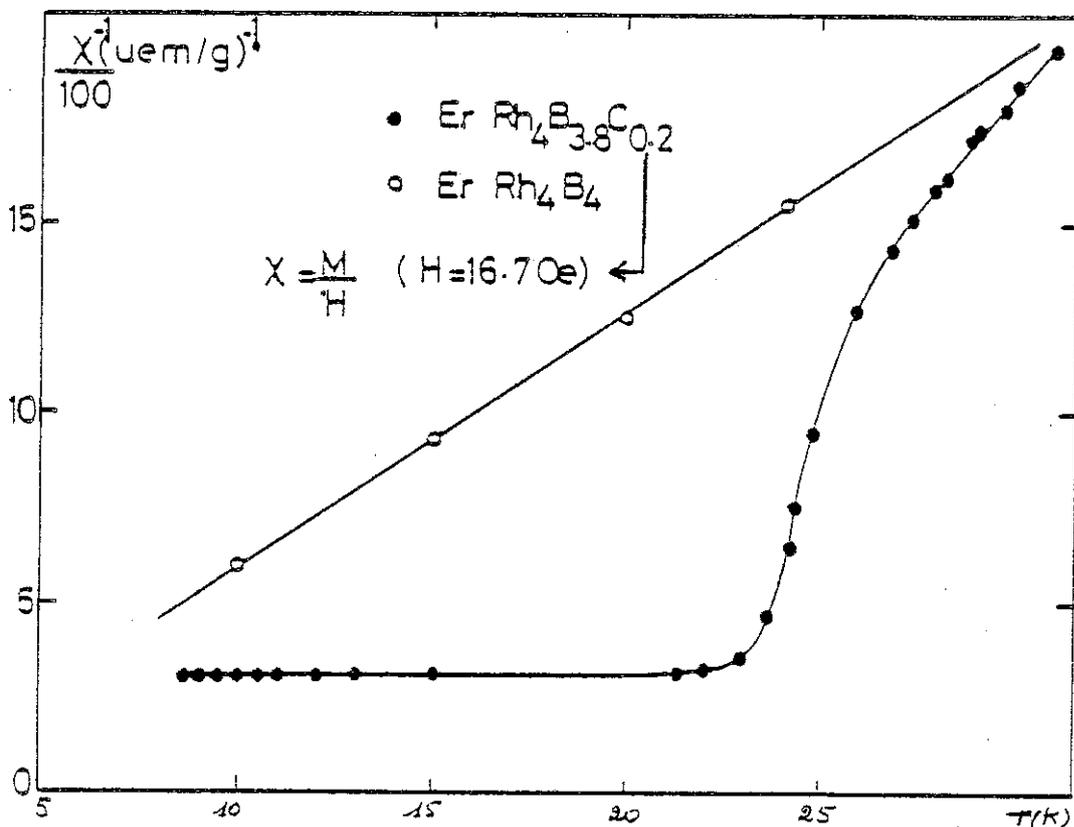
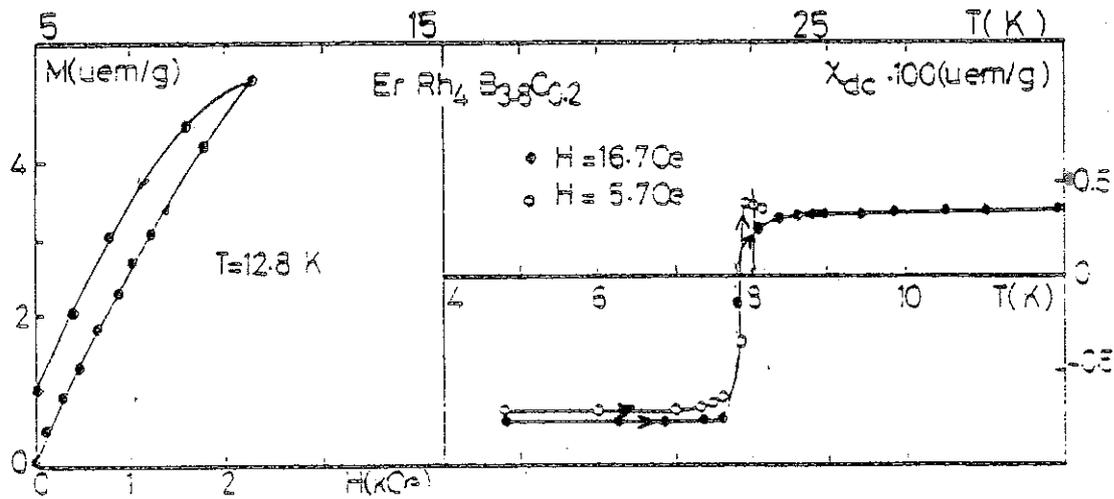


Figure III.14a : Inverse de la susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3.8}\text{C}_{0.2}$  en fonction de la température.



les experiences sous 2 champs ont été faites à partir du même état initial :  $T=4.2\text{ K}$ , après réchauffement au delà de  $30\text{ K}$ .

Figure III.15 : Mesure d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3.8}\text{C}_{0.2}$  à  $12.8\text{ K}$

Figure III.14b : Mesure de susceptibilité =  $M/H$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3.8}\text{C}_{0.2}$

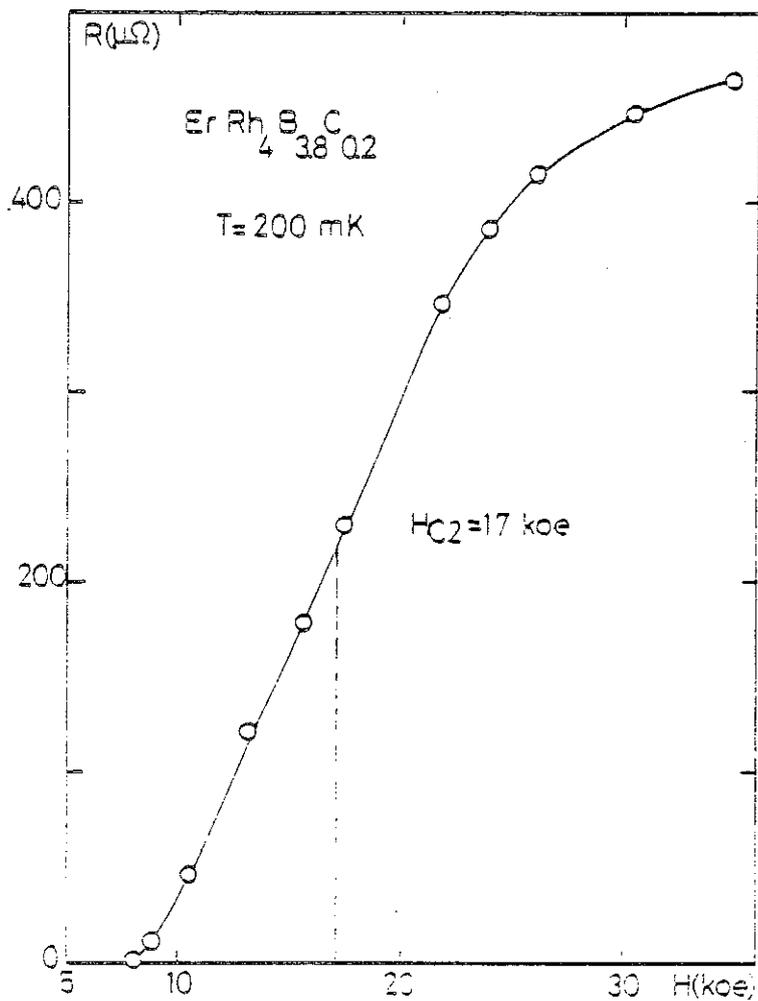


Figure III.16 : Mesure de la résistance de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3.8}\text{C}_{0.2}$  en fonction du champ à  $200\text{ mK}$ .

Curie-Weiss, mais l'intervalle de température où cette loi est observée est trop petit pour en déduire une température et une constante de Curie-Weiss exactes. Nous remarquons cependant que des phénomènes critiques se produisent sur la susceptibilité vers 24 K alors qu'elle n'était que de 0,6 K pour  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ .

Cet échantillon apparaît beaucoup plus proche du ferromagnétisme juste au-dessus de  $T_{c1}$  que  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ .

Ceci se manifeste aussi à travers les courbes d'aimantation dans 2,5 kOe aux températures comprises entre  $T_{c1}$  et 21 K qui présentent un large hystérésis et une aimantation rémanente atteignant 1 uem/g (fig. III.15).

## 2 - Mesure de résistance électrique

La résistance du composé  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  reste nulle entre 0 K et 1,5 K (nous n'avons pas pu faire la mesure à plus haute température dans le réfrigérateur à dilution). Donc, l'échantillon reste supraconducteur jusqu'à 0 K. La mesure de résistance de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  en fonction du champ à 200 mK (fig. III.16) montre que ce composé a un champ critique  $H_{c2}$  supérieur à 15 kOe.

Donc le dopage au carbone a entraîné une augmentation du champ critique  $H_{c2}$  de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  de plus de 300 %, le composé  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  restant supraconducteur jusqu'à 0 K (voir diagramme de phase de  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  : Introduction, fig. 4).

## D - Interprétation

Il est extrêmement surprenant de constater que l'échantillon dopé au carbone puisse être supraconducteur jusqu'à 0 K tout en ayant

des propriétés apparemment ferromagnétiques bien au-dessus de la température critique.

Il faudrait effectuer une étude plus détaillée du ferromagnétisme pour déterminer s'il s'agit d'un échantillon dont le ferromagnétisme s'étend à tout l'alliage ou s'il s'agit d'un échantillon inhomogène. Néanmoins, il apparaît que la susceptibilité diverge au voisinage de 25 K pour atteindre une valeur indépendante de la température jusqu'à la température critique. Si les terres rares étaient paramagnétiques jusqu'à 1 K comme dans le composé  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ , cette susceptibilité varierait avec T. Comme on observe une susceptibilité constante on peut considérer avec un certain optimisme que l'échantillon est devenu ferromagnétique dans tout son volume, et que tous les atomes des terres rares participent à cet ordre ferromagnétique.

Cet échantillon mérite une étude plus approfondie car il pourrait être le siège de la supraconductivité bien en dessous de la température de Curie du composé.

A partir de la courbe d'aimantation de  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  à  $T = 80$  mK nous avons fait un calcul du paramètre de Ginsburg-Landau  $K$  (29)

$$(4\pi \frac{dM}{dH} = \frac{1}{(2K^2 - 1)\beta + n} \text{ avec } n \approx 0) .$$

Nous obtenons

~~$K = 5,54$~~  pour  $T = 0,08$  K

pour  $\text{Er Rh}_4 \text{B}_{3,8} \text{C}_{0,2}$

La valeur de  $K$  est inchangée quand on remplace  $\frac{dM}{dH}$  par  $\frac{dM}{dB}$  car dans ce cas  $\frac{dM}{dH}$  est très faible pour  $H \approx H_{C2}$ .

D'après le diagramme de phase exposé dans l'introduction (fig. 8) nous concluons que le composé paraît être dans un état de vortex à cette température.

II - ETUDE DE  $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_8$  :  $y = 0, 0,1, 0,2$

Dans ce paragraphe, nous allons exposer une étude sur 2 séries différentes de composés  $\text{Ho}_x\text{Nb}_y\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$ ; ces 2 séries n'ayant pas été préparées en même temps.

A - Mesures

1 - 1ère série d'échantillons

Nous avons reçu du laboratoire de Chimie de Rennes une première série d'échantillons comprenant :  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{Se}_{0,1}\text{S}_{7,9}$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ .

a) Mesure de susceptibilité alternative

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative des 3 échantillons cités ci-dessus dans la gamme de températures 50 mK - 30 K (fig. III.17).

Ces 3 échantillons présentent une transition vers 1 K. Quand on approche de 0 K, la susceptibilité atteint des valeurs négatives mais reste très inférieure à la susceptibilité correspondant à l'effet Meissner total (inférieure à  $20\% \times (-\frac{1}{4\pi})$ ). A 70 mK, la susceptibilité négative croît quand on passe respectivement de  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_{7,9}\text{Se}_{0,1}$  à  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ . La susceptibilité présente pour les 3 échantillons un léger pic à 3,3 K qui correspondrait au pic de chaleur spécifique observé à cette même température (lbis). L'origine de ce pic est incertaine, elle pourrait être due à la transition d'une phase parasite dans l'échantillon.

Entre 1 K et 30 K, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss en fonction de la température avec une température de Curie  $\theta = -0,6$  K pour les 3 échantillons.

L'étalonnage de la susceptibilité a été fait en considérant que la constante de Curie au-dessus de 10 K correspond au moment effectif  $10,85 \mu_B/H_0$  de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  (1) (qui est presque égal au moment effectif  $10,6 \mu_B$  de l'ion libre  $3^+\text{Ho}$ ). Nous résumons les résultats de nos mesures dans le tableau n° III.3.

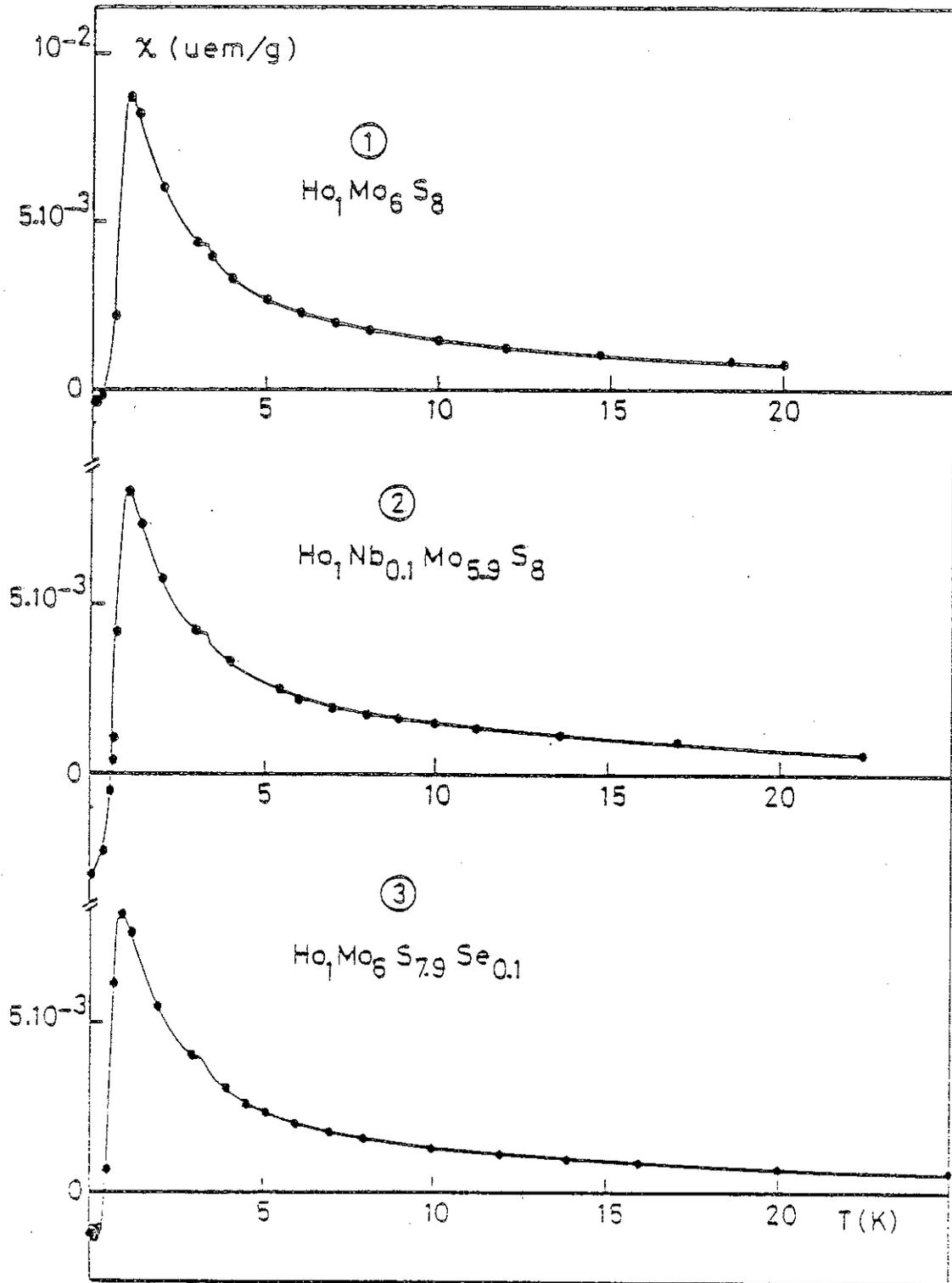


Figure III.17 : Mesure de la susceptibilité alternative de la Tère série d'échantillon en fonction de la température.

$\theta_c$  est la température correspondant au milieu de la transition.

$\theta$  est la température de Curie paramagnétique. La densité mesurée de  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$  est égale à  $6,2 \text{ g/cm}^3$ , ce qui nous permettra d'avoir les susceptibilités par unité de volume des échantillons.

Echantillon	$\theta$	$\theta_c$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ (10-30 K)	$\chi_{\text{ac}}$ à 17 mK (uem/Oe x cm <sup>3</sup> )
$\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$	- 0,6	0,6	10,85 $\mu_B$	- 0,00248
$\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$	- 0,6	0,6	10,85 $\mu_B$	- 0,0186
$\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_{7,9}\text{Se}_{0,1}$	- 0,6	0,6	10,85 $\mu_B$	- 0,0105

1  
LIT  
= 0,0796

Tableau n° III.3

Résultats de mesure de  $\chi_{\text{ac}}$  de la première série d'échantillon.

Pour vérifier si la transition à 0,6 K est une transition supraconductrice, nous allons présenter nos mesures de résistance et d'aimantation de l'échantillon présentant la plus grande susceptibilité négative à 17 mK, c'est-à-dire  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ .

b) Mesure de la résistance électrique de  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$

Nous avons mesuré la résistance électrique sous champ statique nul, entre 17 mK et 1,5 K de l'échantillon  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$  (fig. III.18).

La résistance à 17 mK diminue de 5 % par rapport à sa valeur à 4,2 K (la résistivité à 4,2 K est égale à  $1,91 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ).

Le fait que la résistance ne s'annule pas prouve que nous n'avons pas développement de la supraconductivité dans l'ensemble de l'échantillon.

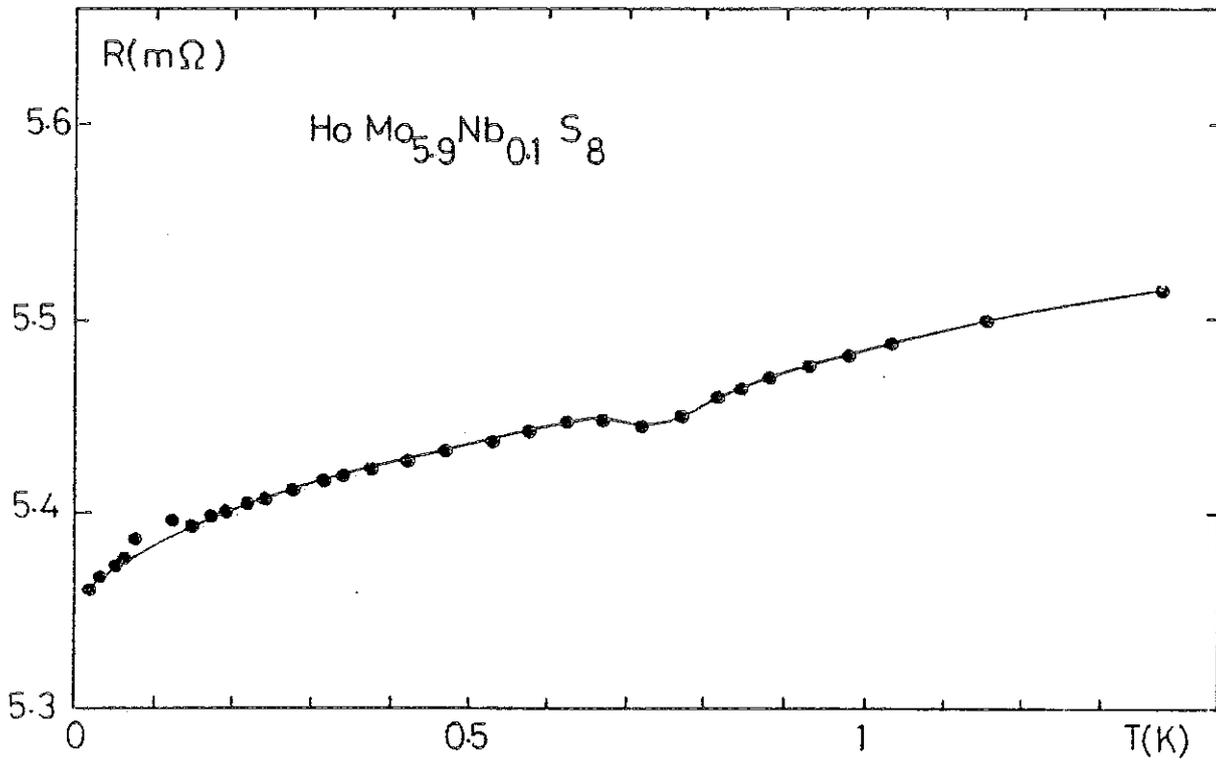


Figure III.18 : Mesure de la résistance électrique de  $\text{HoMo}_{5.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_8$  en fonction de la température

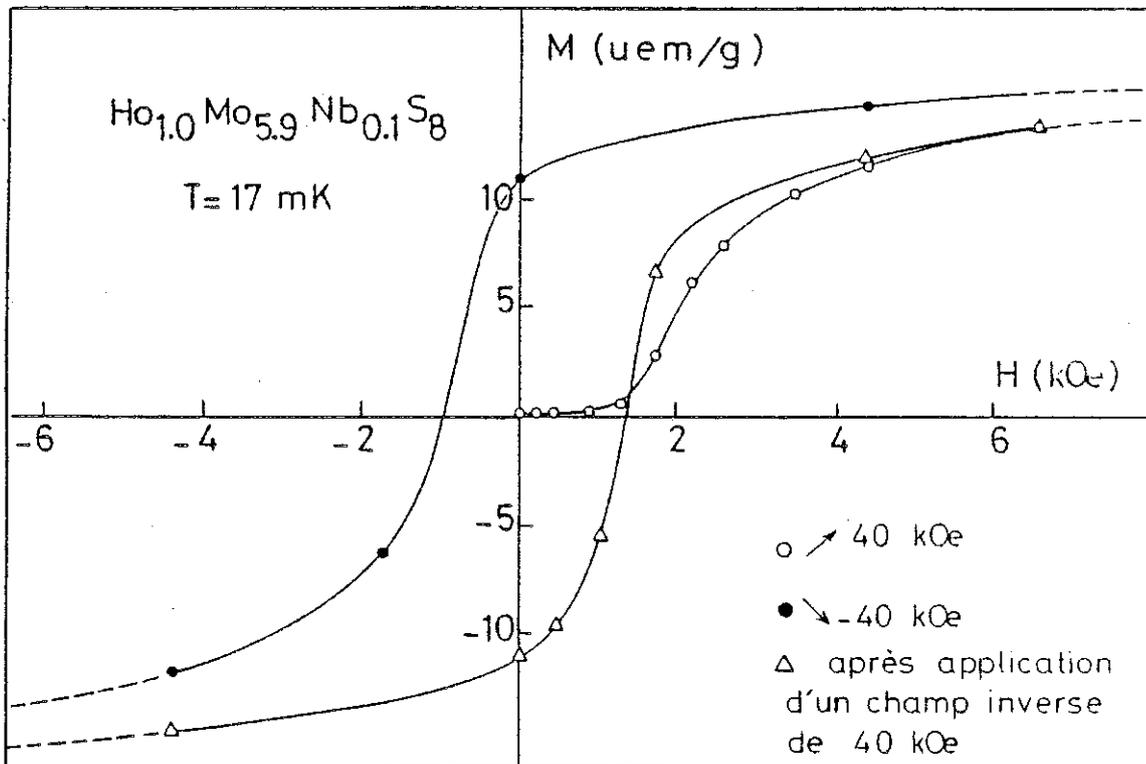


Figure III.19 : Mesure d'aimantation de  $\text{Ho}_{1.0}\text{Mo}_{5.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_8$  à 17 mK

Mais la diminution (de 5 %) de la résistance dans la zone de température où l'échantillon est diamagnétique par rapport à la résistance à l'état paramagnétique (4,2 K) voudrait dire que le diamagnétisme est localisé dans les grains de la poudre, la percolation n'ayant pas pu se développer. Ce phénomène peut s'interpréter si on considère que la supraconductivité est localisée au coeur des grains, leurs surfaces étant moins métalliques.

c) Mesure d'aimantation de  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$

Nous avons mesuré l'aimantation de cet échantillon dans un intervalle de champ (0 - 35 kOe) (fig. III.19). La courbe de première aimantation présente une pente presque nulle entre 0 K et 1,2 kOe, et se trouve à l'extérieur du cycle d'hysteresis.

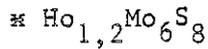
Toutes ces mesures n'illustrent pas les propriétés supraconductrices qui ont été observées par d'autres auteurs sur  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  (15) mais montrent une transition vers la température de Curie de cet échantillon ( $\theta = 0,6$  K (15)).

On peut donc conclure qu'un fort diamagnétisme a pu être observé dans la région de température où l'échantillon est ferromagnétique. Ce résultat suggère que la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme doit pouvoir aussi s'étendre jusqu'à 0 K dans les phases de Chevrel.

2 - 2ème série d'échantillons

Cette série d'échantillons comprend :  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{7,9}\text{Se}_{0,1}$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}\text{Se}_{0,5}$ .

Dans ce chapitre, nous allons exposer nos mesures sur  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ . Les mesures de susceptibilités alternatives des autres échantillons sont exposés au chapitre IV.



a) Mesure de susceptibilité alternative et de résistance électrique de Ho<sub>1,2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> en fonction de la température

La figure III.20 représente en même temps la susceptibilité alternative et la résistance électrique de Ho<sub>1,2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> entre 17 mK et 1,7 K. L'échantillon est supraconducteur à T<sub>c1</sub> = 1,4 K.

Quand on décroît la température, la susceptibilité alternative commence à décroître à T = 1,5 K, alors que la résistance diminue à partir de 1,7 K. Ce qui veut dire qu'entre 1,5 K et 1,7 K, il existe des chemins supraconducteurs dans l'échantillon sans qu'il y ait percolation.

La transition réentrante supraconductrice est à T<sub>c2</sub> = 0,7 K. A 0,8 K, la susceptibilité diamagnétique correspond à un effet Meissner total (à l'erreur d'étalonnage près qui a été fait en raccordant la susceptibilité alternative à 4,2 K en unité arbitraire à la susceptibilité en champ continu, en Uem, du même échantillon à la même température).

b) Mesure de la magnétorésistance de Ho<sub>1,2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

A l'état paramagnétique (T = 2,5 K) la résistivité de Ho<sub>1,2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (3,7 mΩcm) est indépendante du champ magnétique appliqué (fig. III.21). Ce qui voudrait dire que la résistance magnétique de ce composé est négligeable devant la contribution de surface des grains.

Nous avons mesuré la résistance de cet échantillon à 17 mK et à 300 mK, en fonction du champ magnétique appliqué (fig. III.22a, b).

Entre 0 kOe et 9 kOe, la résistance de cet échantillon augmente de 9 % à 17 mK et de 7 % à 300 mK, par rapport à sa valeur en champ nul.

A 9 kOe, la résistance atteint sa valeur à l'état paramagnétique (à 2,5 K) et reste constante pour les champs plus élevés. L'hysteresis de la résistance à la montée et à la descente du champ est observé au-dessous de 9 kOe. Il est plus large à 17 mK. Cet hysteresis ne peut pas être purement d'origine magnétique puisque la résistance magnétique est négligeable. En fait, cet effet d'hysteresis confirme la présence d'une supraconductivité dans l'échantillon.

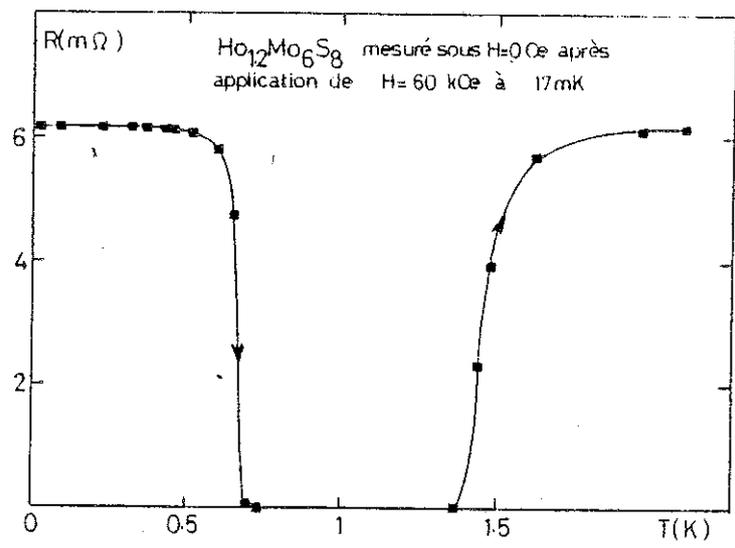
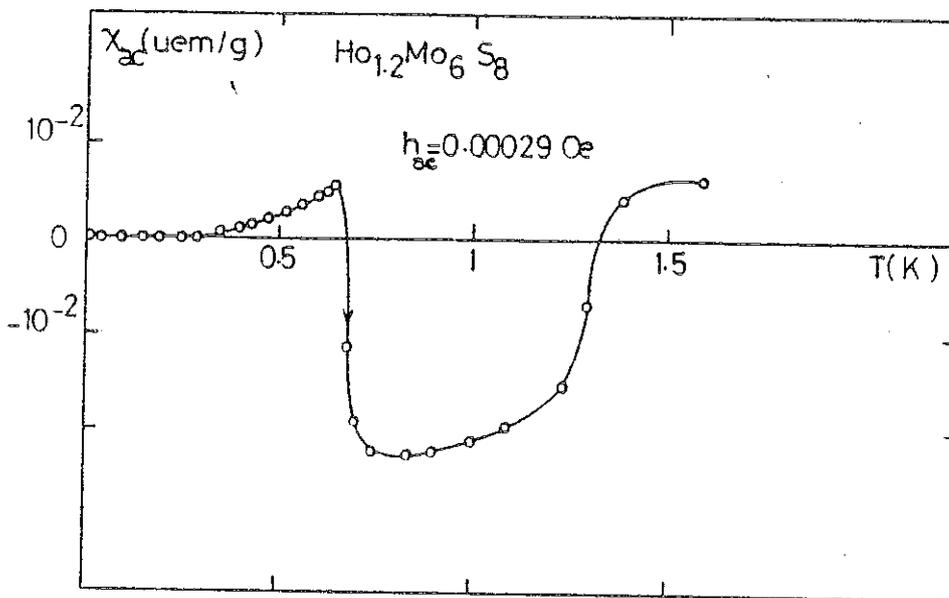


Figure III.20 : Mesure de susceptibilité alternative et de résistance électrique de  $\text{Ho}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

10.10.99 10.00.00

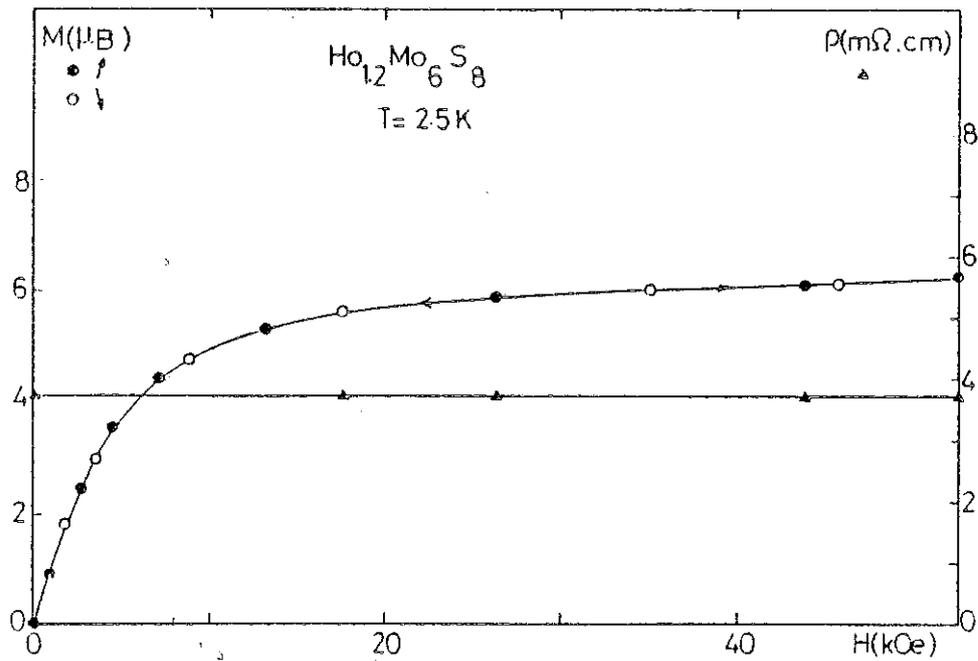


Figure III.21 : Mesure d'aimantation et de magnéto-résistance de  $Ho_{1,2}Mo_6S_8$  à 2,5 K.

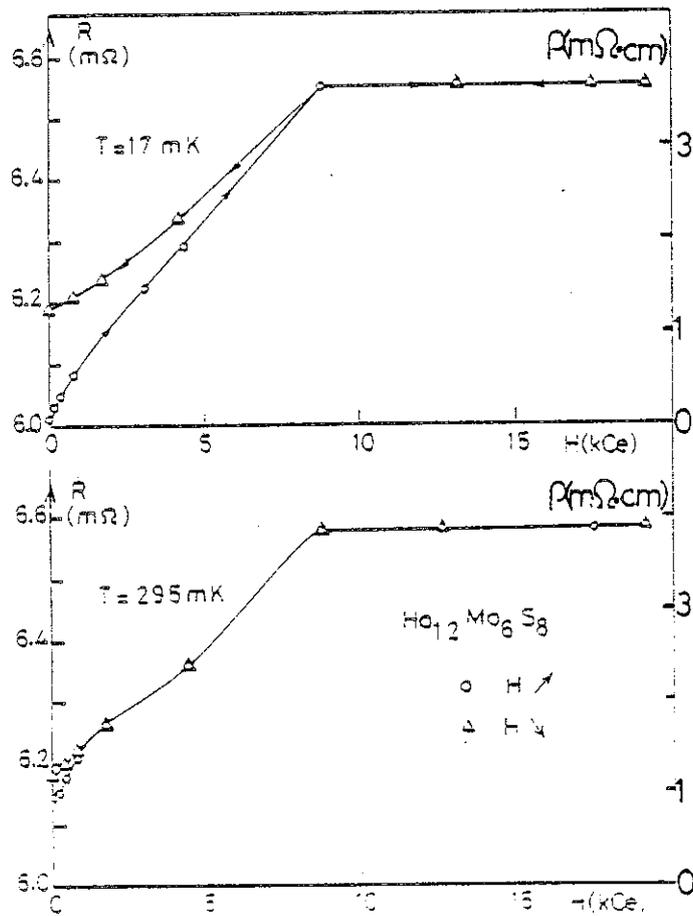


Figure III.22 : Mesure de magnéto-résistance de  $Ho_{1,2}Mo_6S_8$  (a) à 17 mK (b) à 295 mK

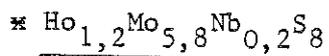
c) Mesure d'aimantation de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Nous avons mesuré l'aimantation de cet échantillon dans un intervalle de champ (0 - 60 kOe) à 17 mK (fig. III.23) et à 300 mK (fig. III.24).

A ces 2 températures qui correspondent à un état ferromagnétique de cet échantillon, la courbe de première aimantation présente une pente presque nulle au-dessous de 1 kOe et se trouve à l'extérieur du cycle d'hysteresis. L'aimantation à 60 kOe correspond à un moment de  $6,2 \mu_B$ , valeur inférieure au moment effectif  $10,6 \mu_B$  de l'ion libre  $3^+ \text{H}_O$ .

Au-dessus de 4,2 K, nous avons mesuré la susceptibilité  $\chi = \frac{M}{H}$  où M est l'aimantation de l'échantillon sous un très faible champ statique H ( $H \approx 5$  Oe).

L'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie  $\theta = 0,5$  K et une constante de Curie correspondant à un moment effectif de  $8 \mu_B/H_O$  (fig. III.25).



Nous avons fait doper le composé  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  au niobium (Sergent, Laboratoire de Chimie, Rennes).

Le composé obtenu est  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  sous forme de poudre frittée.

a) Diagramme de phase de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$

A partir de la mesure de la résistance en fonction du champ à différentes températures à l'état supraconducteur, nous avons fait une mesure systématique du champ critique  $H_{c2}$  en fonction de la température (fig. III.26). La figure III.26 représente le champ critique  $H_{c2}$  déterminé, à partir de la mi-hauteur de la transition supraconductrice de la résistance, puis à partir d'une extrapolation de la partie linéaire de la résistance en fonction du champ (voir fig. III.26a).

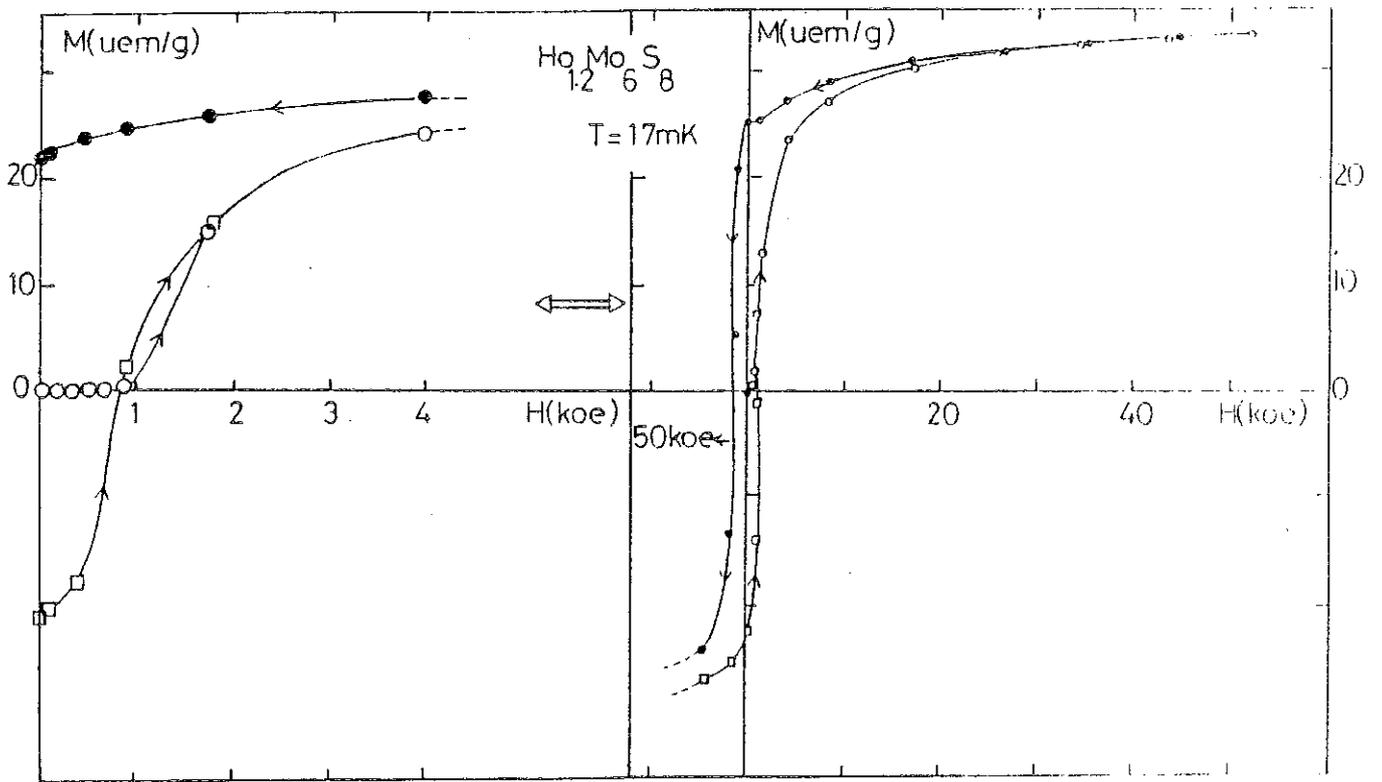


Figure III.23 : Mesure d'aimantation de  $\text{Ho}_{12}\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $17 \text{ mK}$

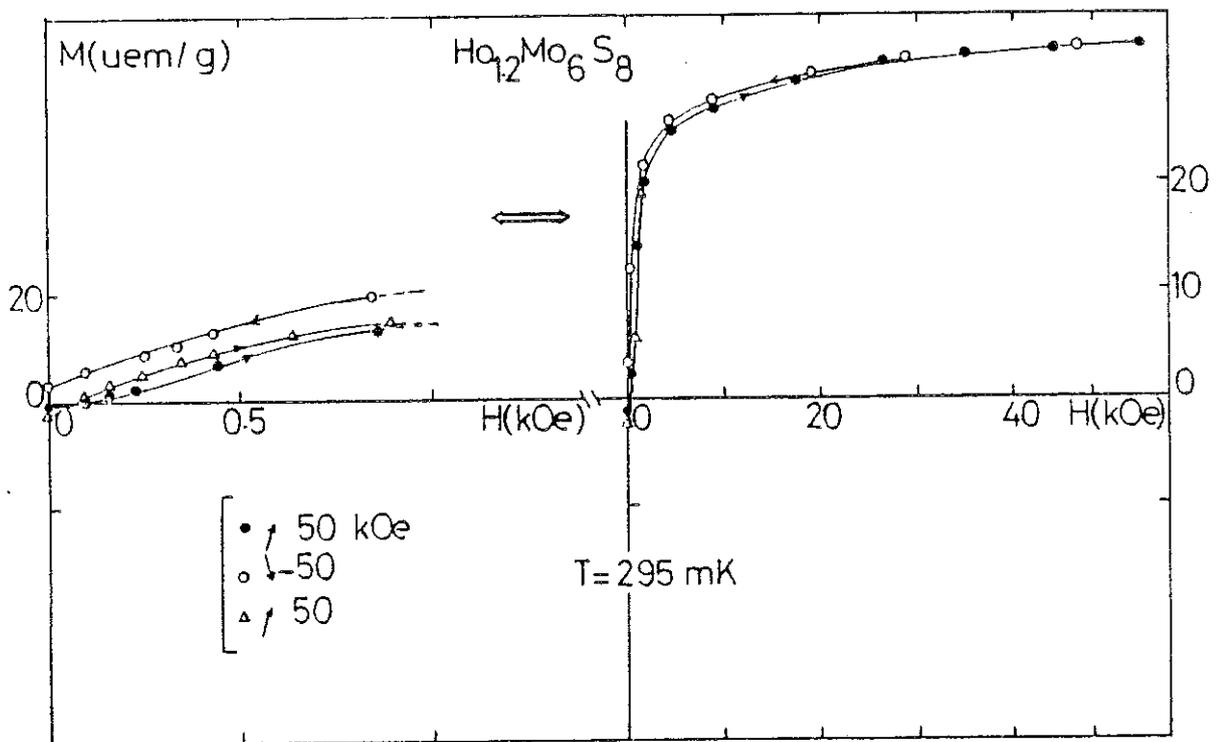


Figure III.24 : Mesure d'aimantation de  $\text{Ho}_{12}\text{Mo}_6\text{S}_8$  à  $295 \text{ mK}$

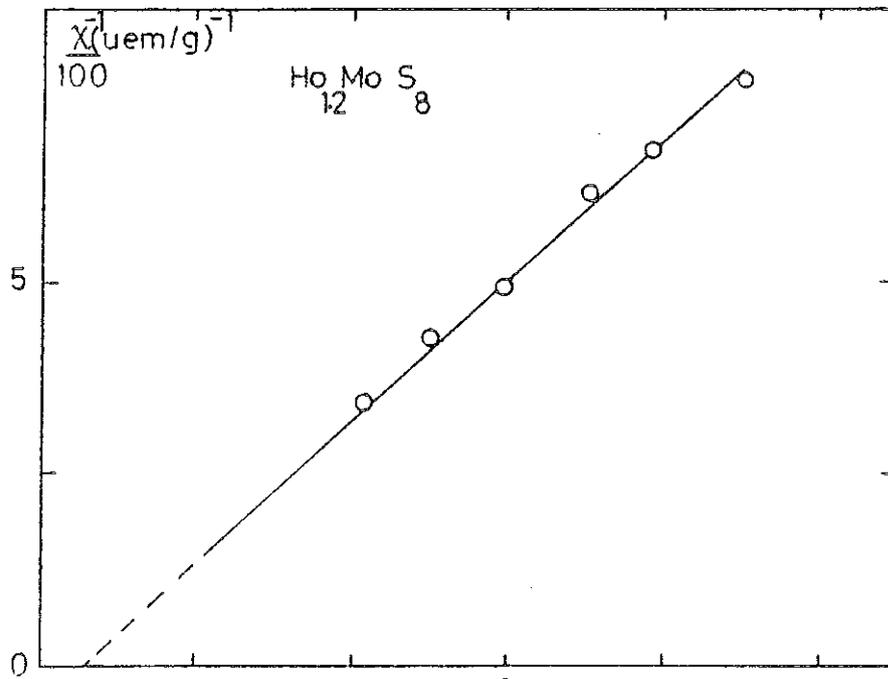


Figure III.25 : Inverse de la susceptibilité  $\chi_{dc} = \frac{M}{H}$  de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_5,8\text{S}_8$  en fonction de la température.

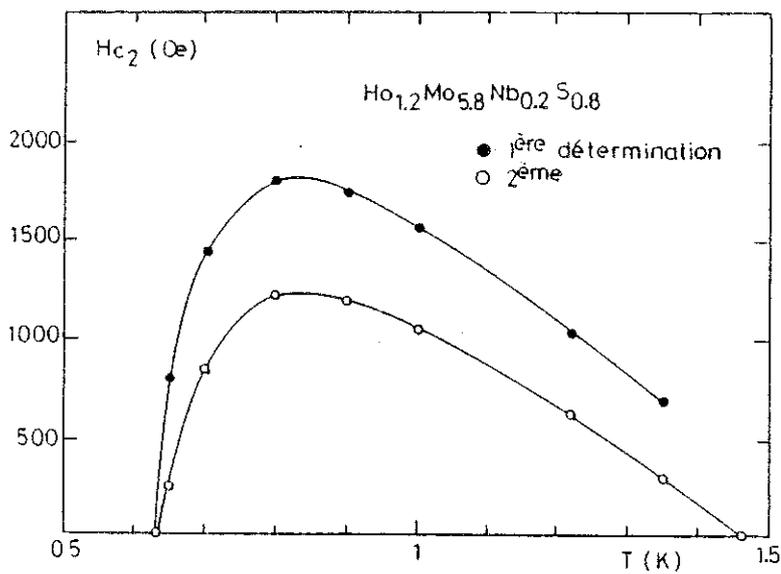
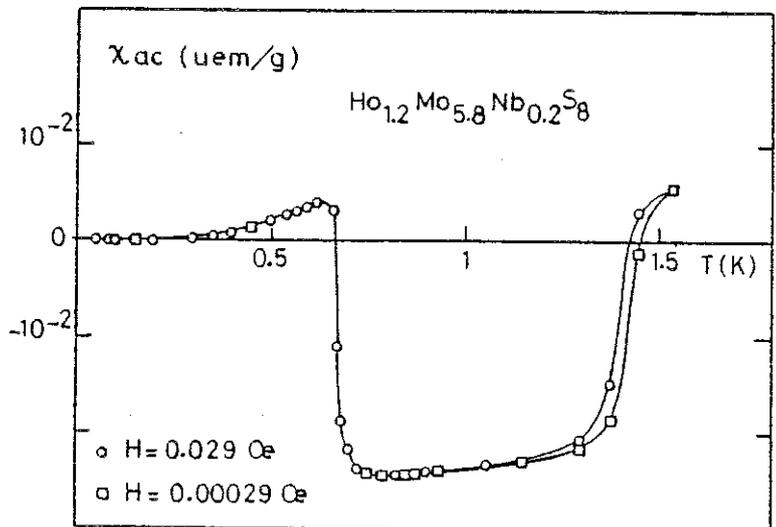


Figure III.26 : Diagramme de phase de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_5,8\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$   
 ●  $H_{c2}$  déterminé à la mi-hauteur de la transition supraconductrice de la résistance en fonction du champ  
 ○  $H_{c2}$  déterminé à  $R \approx 0 \Omega$ .

Figure III.27 : Mesure de susceptibilité alternative de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_5,8\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ .





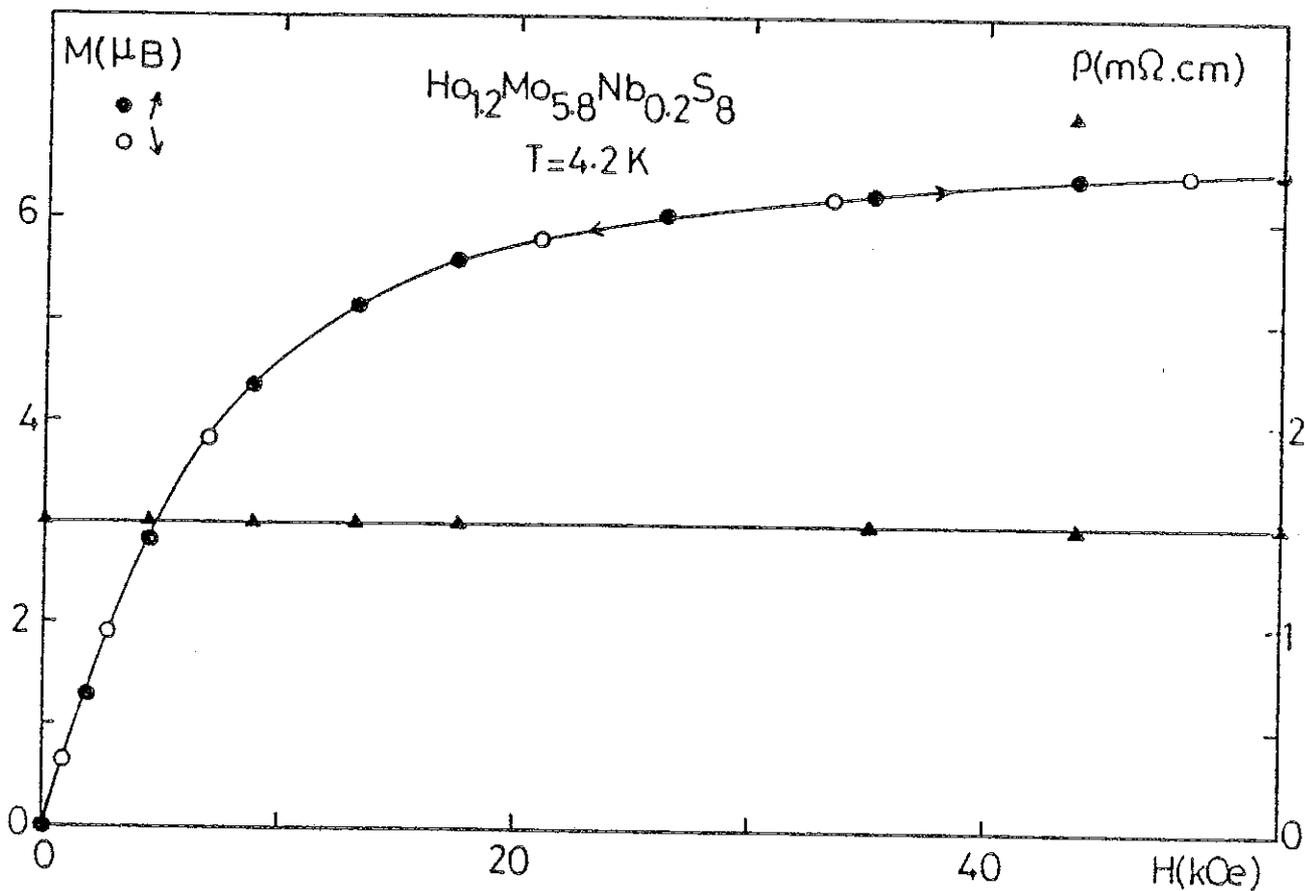


Figure III.28 : Mesure d'aimantation et de magnétorésistance de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  à 4,2 K.

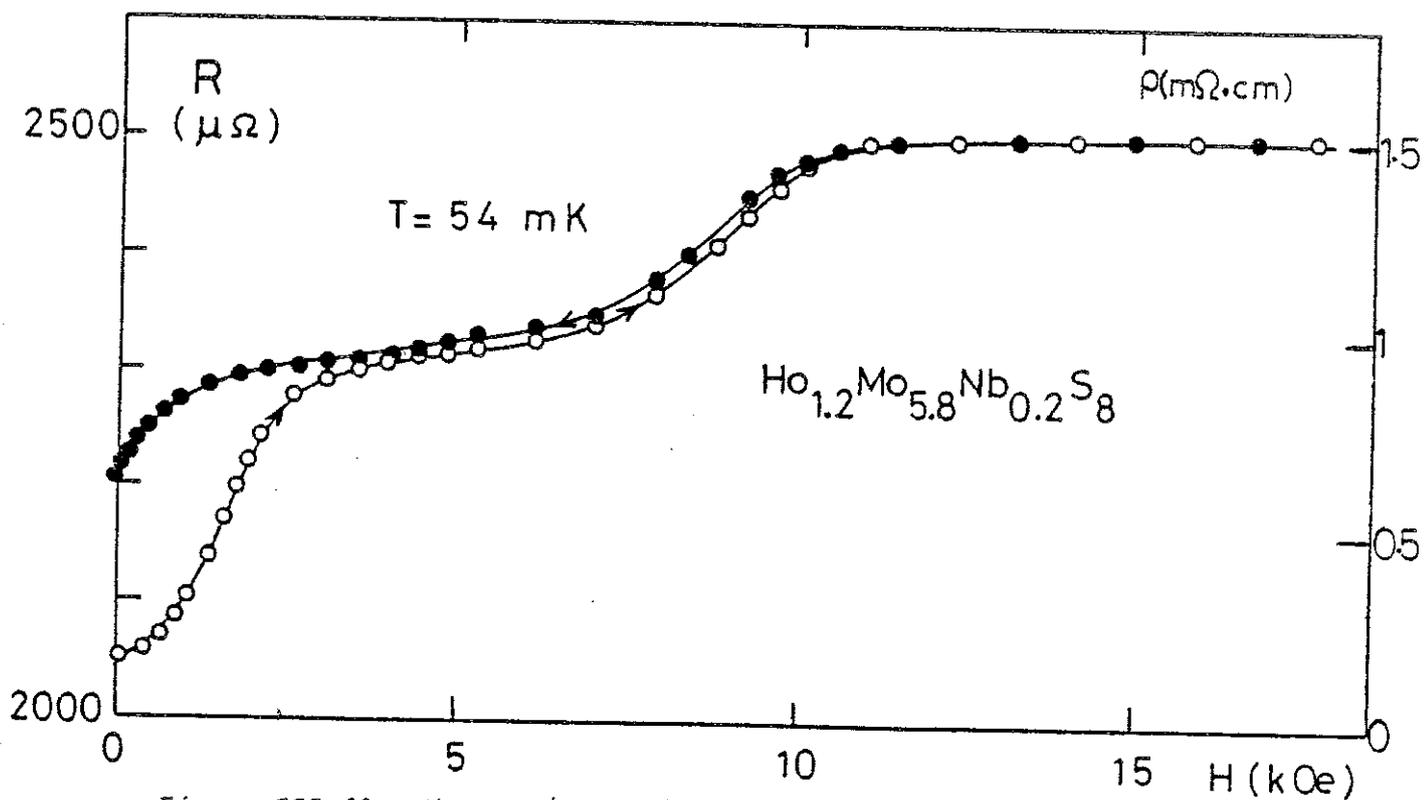


Figure III.29 : Mesure de magnétorésistance de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  à 54 mK.

Nous remarquons que le dopage au niobium n'a pas élargi la zone de température où  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  est supraconducteur.

#### 4 - Mesure de la magnéto-résistance de $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_5,8\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$

Nous avons mesuré plus précisément que pour  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ , la résistance de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_5,8\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  en fonction du champ magnétique. A l'état paramagnétique (à  $T = 4,2$  K), la résistance de ce composé est indépendante du champ, ce qui montre que sa résistance magnétique est négligeable (fig. III.28) (à  $4,2$  K  $\rho = 1,49$  m $\Omega$ cm).

A 50 mK (à l'état ferromagnétique), la résistivité augmente de 20 % par rapport à sa valeur en champ nul quand on applique un champ de 10,5 kOe, au-delà duquel la résistance est constante et est égale à sa valeur à l'état paramagnétique (fig. III.29).

#### B - Discussion - Interprétation

##### 1 - Comparaison des propriétés des échantillons des deux séries

Comme nous l'avons présenté dans le 2ème chapitre, l'analyse aux rayons X d'un échantillon de la première série (ne présentent pas de propriétés supraconductrices très nettes) et du même échantillon de la deuxième série (supraconducteur entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ ) nous montre que cette différence de comportement n'est pas due à l'existence de phases parasites dans les échantillons de la première série et n'existant pas dans ceux de la deuxième série.

Le fait que la résistivité à l'état normal d'un échantillon de la 1ère série ( $\approx 2$  m $\Omega$ cm), soit plus faible que celle de la 2ème série ( $\approx 4$  m $\Omega$ cm) montre que ce n'est pas l'oxydation des composés de la première série qui a empêché la supraconductivité de se développer dans l'ensemble des échantillons.

Si on suppose que la taille des grains a changé d'une série à l'autre (composés de la première série présentant des grains de plus grande dimension), ou que la supraconductivité est localisée au coeur de chaque grain (la surface des grains étant moins métallique), on pourrait

expliquer que la supraconductivité n'a pas pu se développer dans l'ensemble des échantillons (pas de percolation).

Néanmoins, le fort diamagnétisme qui a été observé dans la région de température où l'échantillon est ferromagnétique (lère série), nous suggère que la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme doit aussi pouvoir s'étendre jusqu'à 0 K dans les phases de Chevral.

## 2 - Mesure d'aimantation à l'état ferromagnétique

Nous savons que pour un ferromagnétique, l'augmentation du moment magnétique de l'échantillon sous l'action d'un champ magnétique appliqué a lieu par 2 mécanismes indépendants (fig.III.30).

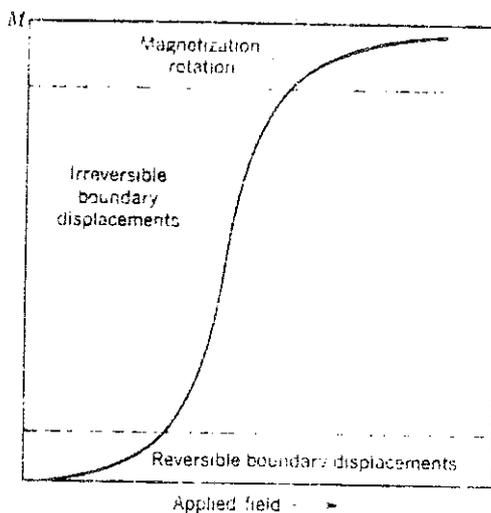


Figure III.30 : Aimantation d'un ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué (ref. 47)

- (1) Sous un faible champ appliqué, le volume des domaines favorablement orientés par rapport au champ augmente aux dépens des domaines défavorablement orientés, ce qui entraîne un déplacement des parois.
- (2) Quand il n'y a plus qu'un seul domaine, sous un champ fort, l'aimantation tourne dans la direction du champ.

Nos mesures d'aimantation sur  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  montrent que la courbe de première aimantation présente une pente initiale presque nulle et se trouve à l'extérieur du cycle d'hysteresis. Ce comportement se retrouve donc dans tous les ferromagnétiques à supraconductivité réentrant au-dessous de la température  $T_{c2}$  (phénomène déjà observé dans  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ ). Nous confirmons donc que le champ magnétique et l'induction ont des difficultés à pénétrer dans ces composés à l'état ferromagnétique.

### 3 - Magnétorésistance de $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_8$ et de $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$

L'augmentation de la résistance en fonction du champ dans  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$  ne peut pas s'expliquer en terme de ferromagnétisme classique puisque nous avons vérifié que la résistance magnétique est négligeable.

Cette magnétorésistance s'explique par l'existence de chemins supraconducteurs délimitant des régions normales.

L'accroissement de  $H_{c2}$  de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_8$  par rapport à celui de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  s'accompagne d'un accroissement important de la magnétorésistance positive (de 10 % à 20 %), ce qui indique qu'il y a plus de chemins supraconducteurs dans l'échantillon dopé au niobium que dans  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Néanmoins l'accroissement de  $H_{c2}$  n'a pas été suffisant pour que la supraconductivité s'étende à tout l'échantillon jusqu'à 0 K.



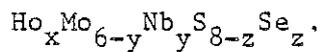
C H A P I T R E   I V

EFFET DE GRANULOMETRIE DANS LES PHASES DE CHEVREL ;  
MISE EN EVIDENCE D'UNE STRUCTURE A RESEAU DE JONCTIONS JOSEPHSON



Dans ce chapitre IV, nous nous proposons d'étudier l'effet de granulométrie sur les propriétés supraconductrices des phases de Chevrel, se représentant sous forme de poudres frittées ayant de grandes résistivités à l'état normal ( $\rho \approx 4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  : chap. III).

Nous allons aussi examiner l'effet du contact entre grains de la poudre sur les propriétés supraconductrices de  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  supraconducteur entre 0 K et 5,5 K. En plus, nous allons essayer de mettre en évidence une structure de réseau de jonctions Josephson dans ces composés à l'état supraconducteur. Pour cela, nous avons effectué des mesures de susceptibilité alternative sur une série de composés



I - MESURES MAGNETIQUES SUR UNE PHASE DE CHEVREL  $GdMo_6Se_8$  ; EFFET DU CONTACT ENTRE GRAINS SUR LES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

A - Echantillon sous forme de grains frittés

L'échantillon se présente sous forme de poudre frittée de  $GdMo_6Se_8$ .

1 - Mesure d'aimantation à hauts champs et de susceptibilité alternative à l'état normal

Nous avons mesuré l'aimantation à 1,6 K pour des valeurs de champ comprises entre 0 et 150 kOe (fig. IV.1a). Nous reviendrons plus tard sur le comportement à bas champ.

L'aimantation à saturation atteinte dans un champ de 125 kOe correspond à un moment de  $7 \mu_B$  par atome de Gadolinium, valeur correspondant à  $S = 7/2$ .

Par ailleurs, aux températures comprises entre 1 K et 8 K, les mesures de susceptibilité définie par  $\chi = \frac{M}{H}$  avec  $H = 5,6$  kOe montrent que celle-ci suit une loi de Curie-Weiss :  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$  (fig. IV.2). La température de Curie  $\theta$  est égale à - 1,6 K. Aux températures inférieures à 2 K, nous observons une augmentation de la susceptibilité qui confirmerait l'existence d'un maximum de susceptibilité observé à 0,8 K (30),

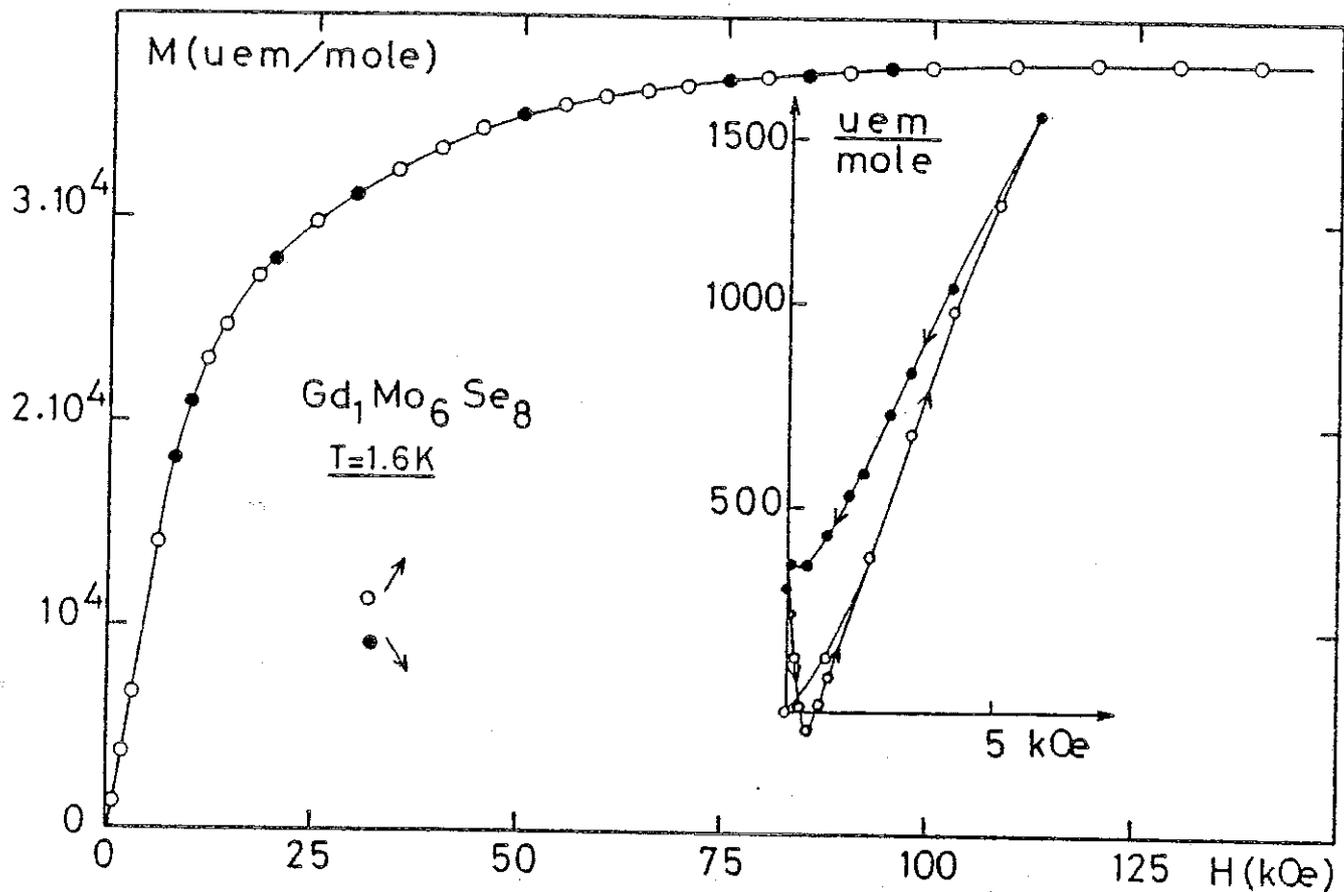


Figure IV.1 : Mesure d'aimantation de  $\text{Gd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  à 1,6 K

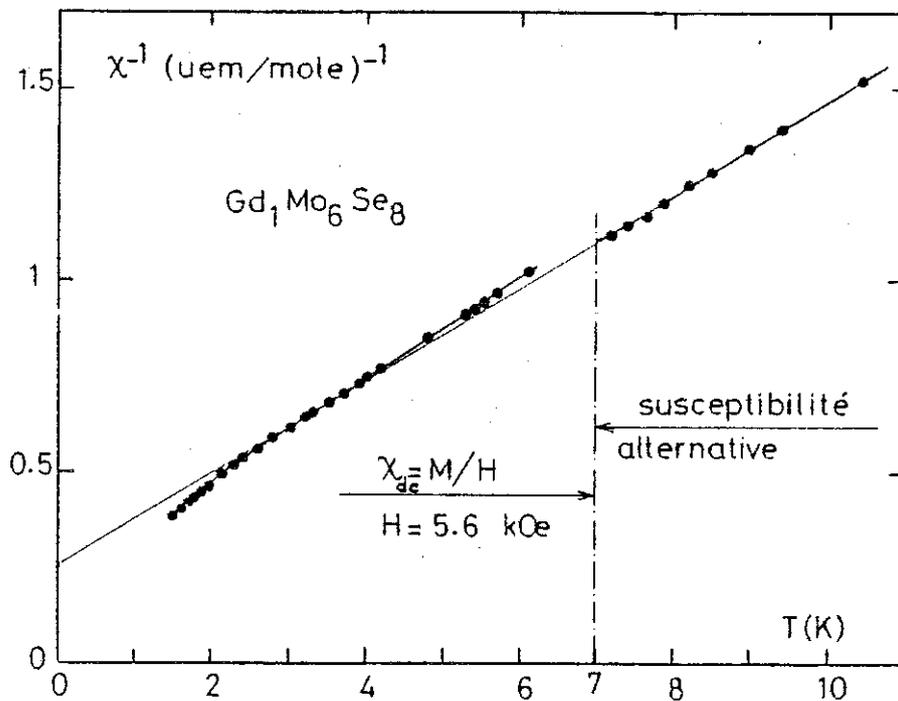


Figure IV.2 : Inverse de la susceptibilité de  $\text{Gd}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  en fonction de la température

température d'ordre antiferromagnétique de l'échantillon.

Nos résultats de mesure de susceptibilité alternative en champ nul et pour des températures supérieures à la température critique montrent le même comportement et prolongent les précédents (fig. IV.2). Ce qui nous a permis d'étalonner notre appareil de mesure de susceptibilité alternative en considérant que la constante de Curie au-dessus de  $T_c$  correspond au moment effectif  $7,9 \mu_B$  de l'ion libre  $Gd^{3+}$ .

2 - Mise en évidence de l'effet Meissner et de la supraconductivité dans  $GdMo_6Se_8$  sous forme de poudre frittée  
(toutes les susceptibilités sont rapportées à une mole de composé).

A 1,6 K, nous avons mesuré l'aimantation de cet échantillon dans un intervalle de champ (0 - 5 kOe) (fig. IV.1b). Le champ commence à pénétrer dans l'échantillon à partir d'un champ de 0,5 kOe, au-dessous duquel l'échantillon présente l'effet Meissner total.

La fin de l'hystérésis dans la courbe d'aimantation en fonction du champ est à environ 5 kOe, valeur qui correspond au champ critique  $H_{c2}$  à 1,6 K de  $GdMo_6Se_8$  (49) ; le champ critique  $H_{c2}$  de  $Gd_{1,2}Mo_6Se_8$  (fig. IV.1c) a été déterminé par une mesure systématique de la susceptibilité alternative entre 0 K et 7 K sous différents champs magnétiques.

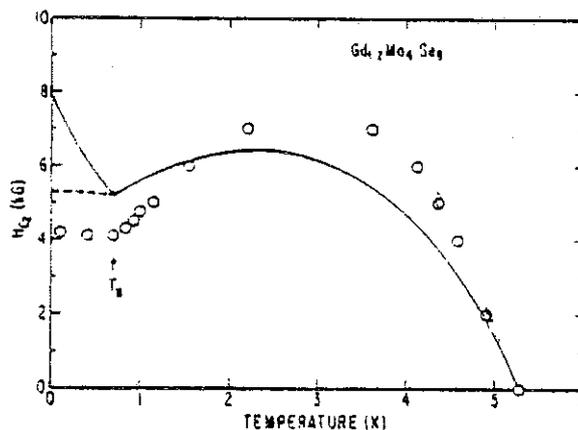


Figure IV.1c : Diagramme de phase de  $Gd_{1,2}Mo_6Se_8$  (ref. 49)  
o Points expérimentaux.

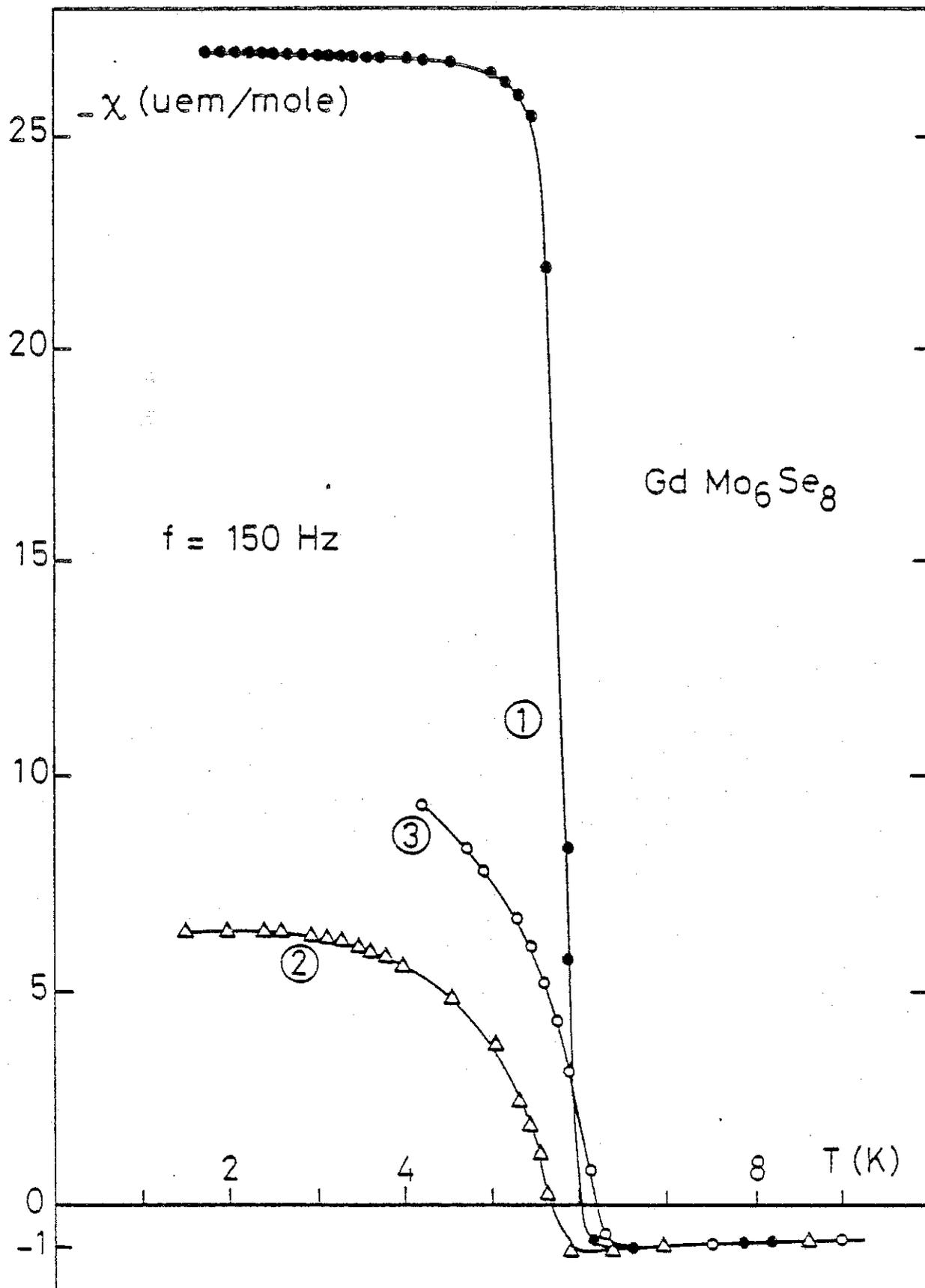


Figure IV.3 : Mesure de susceptibilité alternative de  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  fritté (1), en poudre broyée à  $10 \mu\text{m}$  (2), et de la poudre broyée et recuite (3).

En champ statique nul, les mesures de susceptibilité alternative entre 1 K et 15 K montrent que l'échantillon devient supraconducteur à 5,8 K, la largeur de transition est étroite : 1 K (fig. IV.3 courbe 1). Nous pouvons calculer la susceptibilité diamagnétique  $\chi_d$  d'un supraconducteur en tenant compte de son coefficient de champ démagnétisant  $n$  :

$$\chi_d = - \frac{1}{4\pi(1 - n)} \text{ (voir chapitre III).}$$

Notre échantillon se présente sous forme d'un cylindre de 3,95 mm de longueur et de 3,6 mm de diamètre. Nous en déduisons la valeur de  $n$  :  $n = 0,294$  (46) et donc la susceptibilité diamagnétique  $\chi_d = - 0,112 \text{ Uem/cm}^3$ .

La valeur calculée  $\chi_d$  concorde avec la valeur trouvée expérimentalement à 2 K :  $\chi_{\text{exp}} = - 0,109 \text{ Uem/cm}^3$  (fig. IV.3 courbe 1).

Ceci prouve que l'échantillon  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  en poudre frittée présente un effet Meissner complet au-dessous de sa température critique 5,8 K.

#### B - Echantillon sous forme de grains espacés

Nous avons broyé la poudre frittée de  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  précédemment mesurée en poudre à grains de 10  $\mu\text{m}$  de dimension que nous avons mélangée d'une façon homogène avec de la graisse APIEZON pour espacer les grains et remplir un porte-échantillon de mêmes dimensions que l'échantillon en poudre frittée.

Nous avons fait une mesure de susceptibilité alternative entre 1,5 K et 15 K (fig. IV.3, courbe 2).

L'échantillon commence à devenir supraconducteur à la même température que la poudre frittée (5,8 K) mais la largeur de transition s'étend sur 3 K.

La susceptibilité diamagnétique au-dessous de 4 K correspond à 24 % de la susceptibilité de l'échantillon présentant l'effet Meissner total (échantillon à grains frittés). Pour vérifier que ce n'est pas la création de défauts au broyage de l'échantillon qui a modifié les propriétés supraconductrices de la poudre frittée de  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$ , nous

avons recuit sous vide la poudre à grains de 10  $\mu\text{m}$  à 800°C pendant 24 heures.

C - Effet du recuit sur la poudre à grains espacés

L'échantillon se présente donc sous forme de poudre que nous avons bien tassée dans un porte-échantillon de mêmes dimensions que l'échantillon à grains frittés.

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative de cet échantillon entre 4,2 et 15 K (fig. IV.3, courbe 3). La susceptibilité à l'état supraconducteur reste très inférieure à la susceptibilité diamagnétique de l'échantillon présentant un effet Meissner complet (échantillon fritté).

Le fait que la susceptibilité à 4,2 K de cet échantillon soit légèrement supérieure à celle de la poudre à grains espacés peut être dû à un léger frittage de certains grains de la poudre au cours du recuit, et quand on a tassé la poudre dans le porte-échantillon.

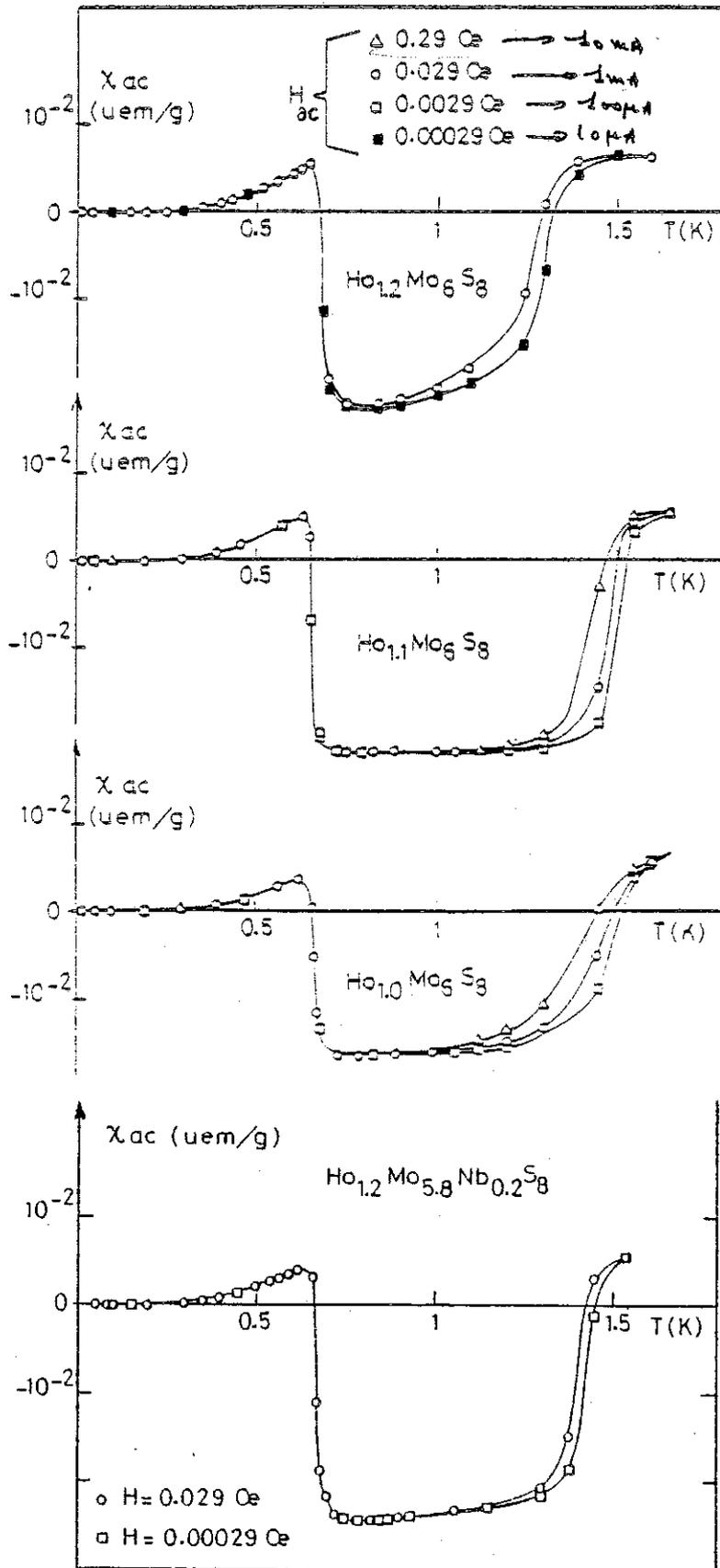
II - MESURE DES SUSCEPTIBILITES ALTERNATIVES DES COMPOSES  $\text{Ho}_x\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Nb}_y\text{Se}_z$   
- MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET JOSEPHSON

N.B. En mesure de susceptibilité alternative, la température  $T_c$  de transition supraconductrice est définie comme étant le début de la transition quand on décroît la température.

Les échantillons étudiés sont les phases de Chevrel :  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  
 $\text{Ho}_{1,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{0,1}\text{S}_8$ ,  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{7,9}\text{Se}_{0,1}$ ,  
 $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}\text{Se}_{0,5}$ .

Ils se trouvent tous sous forme de poudre frittée en cylindre de 3,6 mm de diamètre et de longueur variable.

Nous avons mesuré les susceptibilités alternatives entre 0,7 K et 1,6 K de la série d'échantillons cités ci-dessus en faisant varier l'amplitude du courant alternatif dans le circuit primaire de l'inductance mutuelle de 0,29 Oe à  $0,29 \times 10^{-3}$  Oe (figures IV.4a, b, c, d, e, f ).



29 Oe/A  
 29 Oe/A

Figure IV.4a,b,c,d : Mesure de susceptibilité alternative de  $Ho_x Mo_{6-y} Nb_y S_8$  en fonction de la température.

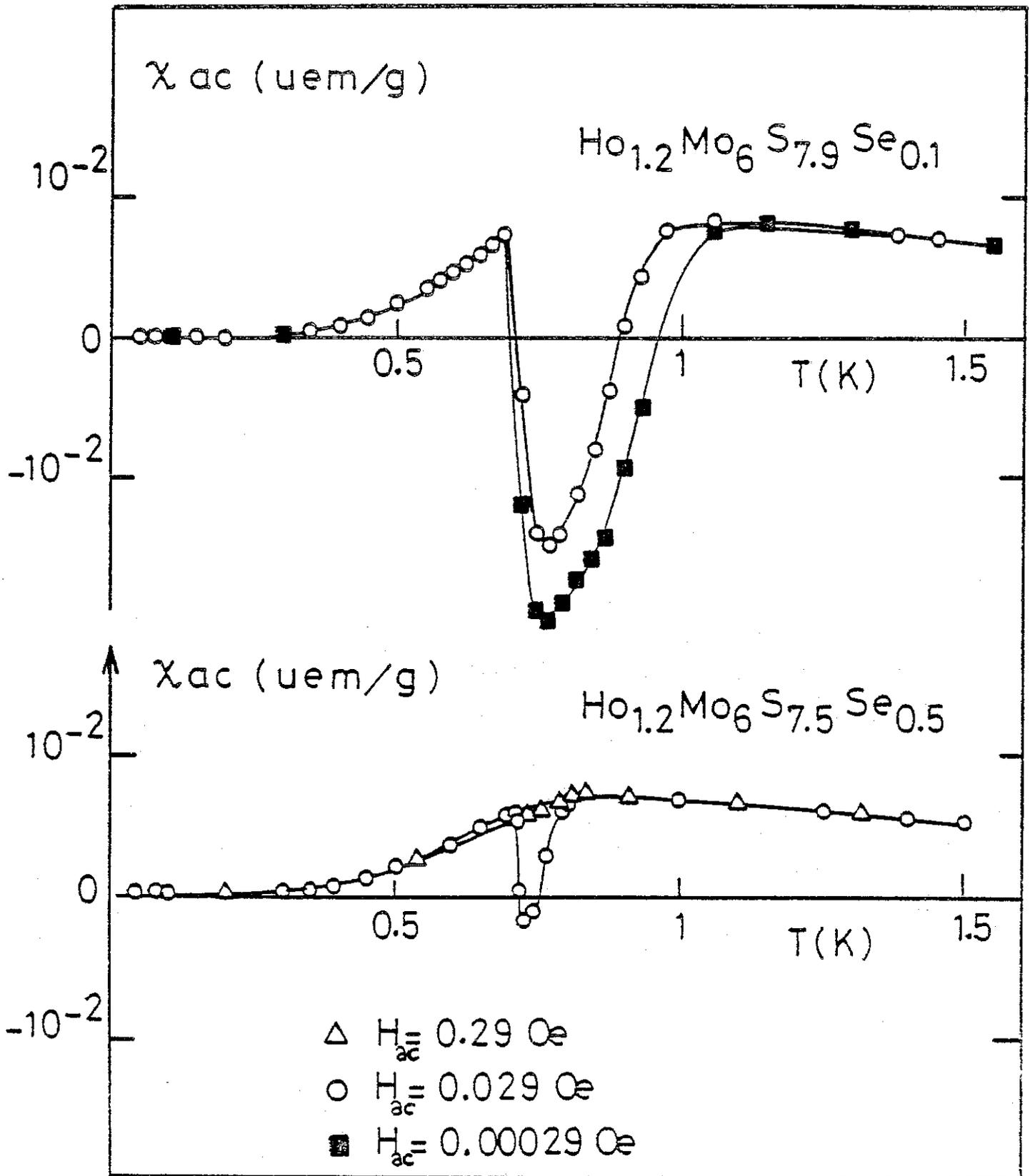


Figure IV.4e, f : Mesure de susceptibilité alternative de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$  en fonction de la température.

Tous ces composés sont supraconducteurs entre  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ .  $T_{c2}$  est la même pour tous ( $T_{c2} \approx 0,7$  K), mais  $T_{c1}$  diminue très sensiblement pour les composés dopés au Sélénium par rapport à celle des non dopés ou dopés au niobium (pour lesquels  $T_{c1} \approx 1,45$  K).

Pour tous ces échantillons, la susceptibilité à l'état supraconducteur (surtout le long de la transition supraconductrice) dépend très sensiblement de l'amplitude du courant alternatif dans le circuit primaire de l'inductance mutuelle.

Une augmentation de l'amplitude du champ alternatif entraîne une diminution de la susceptibilité à l'état supraconducteur.

Ce comportement est caractéristique de la réponse d'un réseau de jonctions Josephson.

La substitution du soufre par le sélénium ayant entraîné une forte diminution de la température de transition supraconductrice  $T_{c2}$  et de la susceptibilité diamagnétique, une augmentation du courant alternatif de 0,029 Oe à 0,29 Oe a empêché la susceptibilité alternative de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_{8,5}\text{Se}_{0,5}$  de devenir négative (fig. IV.4f).

N'ayant pas pu faire la mesure de susceptibilité de ces composés en utilisant un courant alternatif de l'ordre de 3 Oe, nous n'avons pas pu observer la transition de la susceptibilité alternative à la température de cohérence  $T_0$ .

(voir introduction).

### III - DISCUSSION - INTERPRETATION

1) Les mesures faites sur  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  nous incitent à poser trois questions :

La première est-ce qu'en réduisant la dimension du grain à 10  $\mu\text{m}$ , nous avons atteint les ordres de grandeur de la profondeur de pénétration de  $\text{Gd}_{1,0}\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ? En sachant, que des calculs de profondeur de pénétration de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  (préparés par pulvérisation cathodique), à l'aide de mesures de résistivité, de chaleur spécifique électronique et d'autres

paramètres physiques ont abouti aux valeurs suivantes ( 8 ) :

$$\lambda = 2\ 200\ \text{\AA} \quad \text{pour } \text{Cu}_{2,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$$
$$\text{et } \lambda = 2\ 400\ \text{\AA} \quad \text{pour } \text{PbMo}_6\text{S}_8.$$

Si effectivement la profondeur de pénétration de  $\text{GdMo}_6\text{S}_8$  est d'un ordre de grandeur supérieure, on pourrait expliquer le fait que la poudre broyée ne présente pas un effet Meissner total (voir introduction).

La deuxième : Est-ce qu'en broyant la poudre frittée nous avons créé des défauts dans l'échantillon qui auraient contribué à faire disparaître la supraconductivité ?

En sachant que les défauts créés par l'irradiation aux neutrons des phases de Chevrel (50) provoquent une diminution très nette de la température critique (fig. IV.5). Ce qui n'est pas le cas pour la poudre broyée qui présente une température de transition supraconductrice

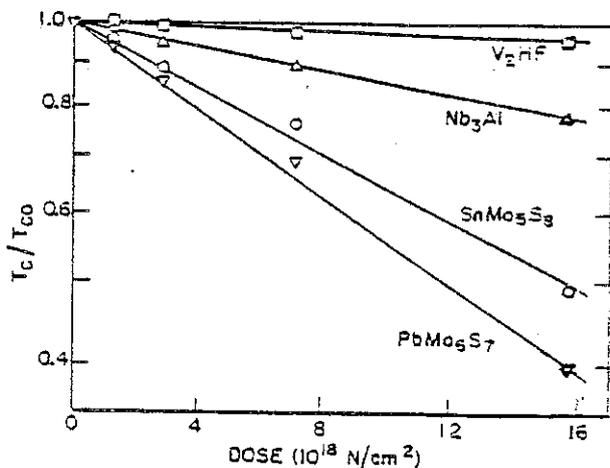


Figure IV 5 : Diminution de la température de transition supraconductrice après irradiation aux neutrons (réf. 50).

très peu décalée par rapport à celle de la poudre frittée (fig. IV.3, courbe 2). Une preuve supplémentaire serait de refaire la mesure de susceptibilité alternative sur la poudre broyée, recuite à une température plus haute que 800°C.

La troisième : Est-ce que finalement l'échantillon est un réseau de jonctions Josephson ? Dans ce cas, le couplage entre grains dépendant de la distance entre eux de leur taille a un grand effet sur la création de l'effet Tunnel à travers les jonctions, donc sur les propriétés supraconductrices de cet échantillon (34,35), ce qui est compatible avec nos mesures. Cette 3ème interprétation supposerait que dans l'échantillon de départ de nombreux grains ne sont pas supraconducteurs.

D'après les mesures de susceptibilité alternative faites sur la série de phase de Chevrel  $\text{Ho}_x \text{Mo}_{6-y} \text{Nb}_y \text{S}_{8-z} \text{Se}_z$  nous penchons plutôt vers la troisième solution. En effet, les composés  $\text{Ho}_x \text{Mo}_{6-y} \text{Nb}_y \text{S}_{8-z} \text{Se}_z$  sous forme de poudres frittés présentent tous une susceptibilité alternative à l'état supraconducteur ayant un comportement caractéristique d'un réseau de jonctions Josephson, en fonction de l'amplitude du champ alternatif dans le circuit primaire de l'inductance mutuelle.

C O N C L U S I O N



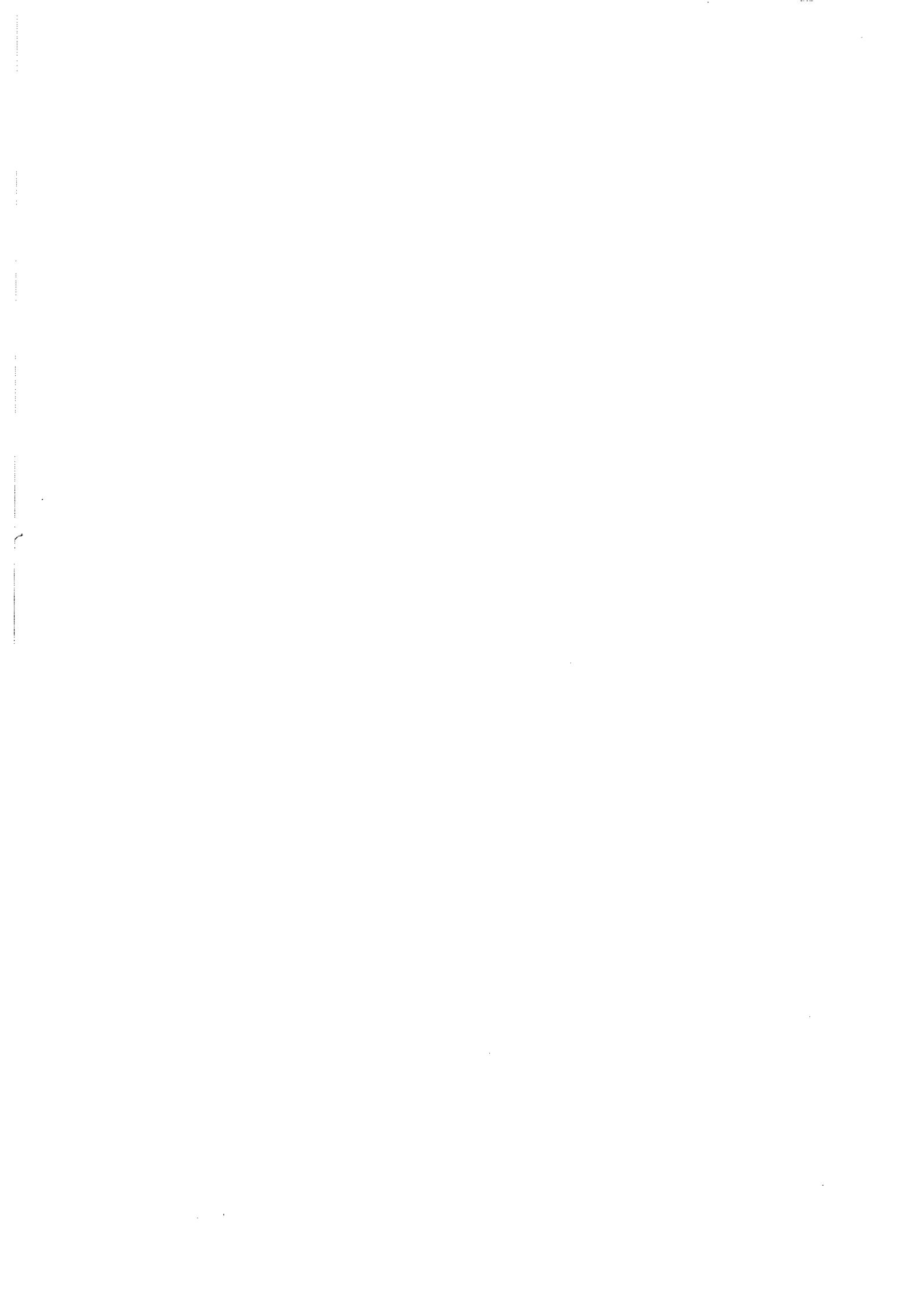
Nos mesures de magnéto-résistance de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  ont montré l'existence de chemins supraconducteurs à l'état ferromagnétique. La supraconductivité coexiste non seulement avec le ferromagnétisme dans un faible intervalle de température au-dessus de la température réentrante supraconductrice mais aussi à l'état ferromagnétique sous forme de supraconductivité locale ou de fluctuations supraconductrices. Cette supraconductivité semble étroitement liée au déplacement des parois puisque la magnéto-résistance suit un cycle d'hystérésis. Les parois de Bloch pourraient donc être le siège d'une supraconductivité résiduelle ou simplement de fluctuations supraconductrices.

Nos mesures d'aimantation sur ces deux composés à l'état ferromagnétique ont montré que la courbe de première aimantation a une pente initiale presque nulle et se trouve à l'extérieur du cycle d'hystérésis. Cette propriété surprenante pour un ferromagnétique pourrait s'interpréter en considérant que le champ a des difficultés à pénétrer dans ces échantillons à l'état ferromagnétique parce qu'il est écranté par des courants supraconducteurs.

En plus, la susceptibilité alternative des phases de Chevrel  $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$  au-dessous de  $T_{c2}$  atteint des valeurs nulles (2ème série) et même des valeurs largement négatives pour les composés de la 1ère série dans la région ferromagnétique.

La présence de ce diamagnétisme lorsque la résistivité ne s'annule pas suggère l'existence d'une supraconductivité qui reste localisée dans les grains et ne se propage pas de manière cohérente dans l'ensemble de l'échantillon à cause de l'état de surface des grains.

Un fort trainage magnétique a été observé dans  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  au-dessous de sa température de Curie ; la supraconductivité des parois semble ralentir leur déplacement.



Le dopage en impuretés (Nb,C) des composés  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  et  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  a provoqué une augmentation de leurs champs critiques  $H_{c2}$  et du paramètre de Ginsburg-Landau  $K$ , ce qui a entraîné un élargissement de la zone de supraconductivité jusqu'à 0 K dans  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  ( $T_{c2} = 0$  K) et une augmentation de la magnéto-résistance à l'état ferromagnétique de  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ . L'augmentation du champ critique  $H_{c2}$  de ce dernier composé n'a pas été suffisante pour étendre la supraconductivité à 0 K.

Le composé  $\text{ErRh}_4\text{B}_{3,8}\text{C}_{0,2}$  mérite une étude plus détaillée en vue de déterminer si ce composé est inhomogène ou si effectivement il présente un ordre ferromagnétique bien au-dessus de sa température de transition supraconductrice.

Les composés frittés de phases de Chevrel présentent une résistance magnétique très faible par rapport à la contribution des contacts entre grains due à leur état de surface.

Nos mesures de susceptibilité alternative de la série de composés  $\text{Ho}_x\text{Mo}_{6-y}\text{Nb}_y\text{S}_{8-z}\text{Se}_z$  pour différentes amplitudes du champ alternatif complètent l'étude précédente puisqu'elles montrent que ces composés ont une structure de réseau de jonctions Josephson. La supraconductivité dépend très sensiblement du contact entre grains.

La qualité du frittage et de la surface des grains a donc un effet essentiel sur leurs propriétés supraconductrices.

Notre étude sur  $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$  sous forme de poudre frittée nous incite à se poser des questions essentielles.

1 - Est-ce que c'est la création de défauts par broyage de la poudre qui a réduit la susceptibilité diamagnétique sans diminuer sa température de transition supraconductrice ?

2 - Ou est-ce que nous observons une réduction de la susceptibilité

diamagnétique de chaque grain parce que la profondeur de pénétration devient voisine de 10  $\mu\text{m}$ .

Notre souhait est de pouvoir travailler sur des composés massifs de phases de Chevrel.

-+--+--  
+--+  
+

REFERENCES

- 1 - Ø. FISHER, A. TREYVAUD, R. CHEVREL, M. SERGENT  
Solid State Commun. 17, 21 (1975).
- 1bis - L.D. WOOLF, M. TOVAR, H.C. HAMAKER, M.B. MAPLE  
Physics Letters 71A, n° 1 (1979).
- 2 - R.N. SHELTON, R.W. McCALLUM, M. ADRIAN  
Phys. Lett. 56A, 213 (1976).
- 3 - B.T. MATTHIAS, E. CORENZWIT, J.M. VANDENBERG, H. BARZ  
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1334 (1977).
- 4 - J.M. VANDENBERG, B.T. MATTHIAS  
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1336 (1977).
- 5 - R. CHEVREL, M. SERGENT, J. PRIGENT  
J. Solid Stat. Chem. 3, 315 (1971).
- 6 - Images de la Chimie (1981).
- 7 - Ø. FISHER  
Appl. Phys. 16, 1 (1978).
- 8 - J.A. WOOLAM, S.A. ALTEROVITZ  
Phys. Rev. B 19, n° 2 (1979).
- 9 - R.N. SHELTON  
"Ternary superconductors" édité par Shenoy, Dunlap, Fradin, 205  
(1981).
- 10 - M.C. KU, M. BARZ  
"Ternary superconductors" édité par Shenoy, Dunlap, Fradin, 209  
(1981).
- 11 - M.B. MAPLE, L.E. DELONG, W.A. FERTIG, D.C. JOHNSTON, R.W. McCALLUM,  
R.N. SHELTON  
"Valence instabilities and related narrow band phenomena" édité  
par R.D. Parks, p. 17 (1977).
- 12 - S. Osheroff, R. Calvo, D.C. Johnston, M.B. MAPLE, R.W. McCALLUM,  
R.N. SHELTON  
Solid State Commun. 27, 201 (1978).
- 13 - M. ISHIKAWA, J. MÜLLER  
Solid State Commun. 27, 761 (1978).

- 14 - D.E. MONCTON, G. SHIRANE, W. THOMLINSON, M. ISHIKAWA, Ø. FISHER  
Phys. Rev. Lett. 41, 1133 (1977).
- 15 - R.W. McCALLUM, D.C. JOHNSTON, R.N. SHELTON, M.B. MAPLE (1980),  
To be published.
- 16 - M.B. MAPLE, H.C. HAMABER, L.D. WOOLF, H.B. MACKAY, Z. FISK,  
W. ODonI, H.R. OTT  
"Crystalline electric field and structural effects in f-Electron  
Systems" édité par J.E. Crow, R.P. Guertin, T.W. Mihalisin,  
p. 533-543 (1980).
- 17 - H.C. HAMABER, L.D. WOOLF, H.B. MACKAY, Z. FISK, M.B. MAPLE  
Solid State Commun. 31, 139 et 32, 289 (1979).
- 18 - W.A. FERTIG, D.C. JOHNSTON, L.E. DELONG, R.W. McCALLUM, M.B. MAPLE,  
B.T. MATTHIAS  
Phys. Rev. Lett. 38, 987 (1977).
- 19 - G.K. SHENOY, B.D. DUNLAP, F.Y. FRADIN, S.K. SINHA, Phys. Rev.  
B21, 3886 (1980).
- 20 - M.R. OTT, W.A. FERTIG, D.C. JOHNSTON, M.B. MAPLE, B.T. MATTHIAS  
J. Low Temp. Phys. 33, n° 1/2 (1978).
- 21 - M. ISHIKAWA, Ø. FISHER, J. MULLER  
Solid State Commun. 23, 37 and 24, 747 (1977).
- 22 - C.M. VARMA, E.I. BLOUNT, M.S. GREENSIDE, T.V. RAMAKRISHNAN  
"Ternary superconductors" édité par Shenoy, Dunlap, Fradin (1981).
- 23 - J.W. LYNN, A. RAGGAZONI, R. PYNNE  
J. Phys. Lett. 42 (1981).
- 24 - D.E. MONCTON, D.B. McWHAN, P.H. SHMIDT  
Phys. Rev. Lett. 45, n° 25 (1980).
- 25 - S.K. SINHA, G.W. CRABTREE, D.G. HINKS  
Phys. Rev. Lett. 48, n° 14 (1982).
- 26 - C.G. KUPER, M. REVZEN, A. ROU  
Phys. Rev. Lett. 44, n° 23 (1980).
- 27 - G. CORT, R.D. TAYLOR, J.O. WILLIS  
Physica 108B, 809 (1981).
- 28 - M. TACHIKI  
"Ternary superconductors" édité par Shenoy, Dunlap, Fradin,  
p. 267 (1981).

- 29 - R.D. PARKS  
"Superconductivity" (T2)
- 30 - R.W. McCALLUM, D.C. JOHNSTON, R.N. SHELTON, M.B. MAPLE  
Solid State Commun. 24, 391 (1977).
- 31 - ROSENBERG  
"Superconductivity"
- 32 - T. WORTHINGTON, P. LINDENFELD  
Physical Review Lett. 41, n°5 (1978).
- 33 - W.L. McLEAN  
Phys. Rev. B 22, n° 1 (1980).
- 34 - B. ABELES  
Adv. Phys. 24, 407 (1975).
- 35 - B. ABELES  
Appl. Solid State Science 6 (1976).
- 36 - P.G. DE GENNES  
Private communication
- 37 - T. ISHIDA, H. MAZABI  
J. Appl. Phys. 52, 11 (1981).
- 38 - J. ROSENBLATT, P. PEYRAL, A. RABOUTOU  
"Inhomogeneous superconductors", édité par D.V. Gubser,  
T.L. Francavilla, p. 33 (1980).
- 39 - J. ROSENBLATT  
Revue de Physique Appliquée 9, 217 (1977).
- 40 - G. BONFAIT  
Thèse de 3ème cycle "Echos électriques dans un verre de dipôles  
- KClOH - à très basse température, Université Paris VI (1982).
- 41 - H. GODFRIN  
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques "Magnétisme nucléaire de  
l'<sup>3</sup>He à 2 et 3 dimensions au voisinage de la température d'ordre",  
Université Scientifique et Médicale - Grenoble (1981).
- 42 - J. BARDEEN, G. BAYM, D. PINES  
Phys. Rev. 156, 207 (1967)..
- 43 - B. TISSIER  
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques "Etude de l'apparition du  
magnétisme sur les impuretés de transition diluées dans les  
matrices non-magnétiques et presque magnétiques", USMG-Grenoble  
(1977).

- 44 - J.L. THOLENCE  
Thèse de Doctorat d'Etat "Du non-magnétisme des alliages très dilués au magnétisme des verres de spin", USMG Grenoble (1973).
- 45 - F. Hulliger  
Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition elements.
- 46 - G.W. CRABTREE  
Physical Rev. B 16, n° 3 (1977).
- 47 - KITTEL  
"Introduction to solid state physics".
- 48 - P. DE GENNES  
"Superconductivity of metals and alloys".
- 49 - S.E. LAMBERT, L.D. WOOLF, M.B. MAPLE  
Physica 108B, 1225 (1981).
- 50 - B.S. BROWN, J.W. HAFSTROM, T.E. KLIPPERT  
J. Appl. Phys. 48, n° 4 (1977).

## RESUME

Cette étude porte dans une première partie sur l'influence de l'accroissement du paramètre  $K$  de Ginsburg-Landau sur la coexistence supraconductivité-magnétisme dans deux composés ferromagnétiques à supraconductivité réentrante.

Dans une deuxième partie, a été étudié l'effet de granulométrie sur les propriétés supraconductrices des phases de Chevrel sous forme de poudres frittées.

Mots-clés : phases de Chevrel -  $\text{MRh}_4\text{B}_4$  - magnétisme - supraconductivité - magnétorésistance - aimantation -  $\text{Hc}_2$  - granulométrie - effet Josephson.