

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir
le grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Alain NEMOZ

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES
DES ALLIAGES Al-Ag DANS L'ETAT DE PRE-PRECIPITATION
EN ZONES GUINIER-PRESTON ET DE PRECIPITATION CELLULAIRE.

Soutenu le 6 Mars 1972 devant la Commission d'examen

MM. M. SOUTIF	Président
B. DREYFUS	} Examineurs
J. FRIEDEL	
M. RENARD	
J. PLATEAU	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GACNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RYNALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LIU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A la mémoire de ma Mère,

A ma Femme,

Je remercie Jacques BLANC de sa collaboration qu'une
amitié fidèle a soutenue.

Nous évoquons avec reconnaissance la mémoire du Doyen WEIL qui nous a accueilli dans son laboratoire.

Le Professeur DREVFUS a toujours fait preuve à notre égard d'une grande confiance. Le Professeur SOUTIF nous a accueillis dans l'Université, nous gardons le meilleur souvenir de notre collaboration avec lui en matière d'enseignement. Nous leur savons gré d'avoir accepté de faire partie de nos jurys.

Notre profonde gratitude va aux Professeurs FRIEDEL et BONNIER ainsi qu'à Monsieur PLATEAU qui ont bien voulu s'intéresser à nos travaux.

Le Professeur LACAZE, directeur du C.R.T.B.T. et le Professeur RENARD ont fort aimablement accepté de faire partie de nos jurys. Nous les en remercions.

Nos nombreuses discussions avec Monsieur BETHOUX du C.R.T.B.T. furent très fructueuses. Notre collaboration avec lui a été sans aucun nuage. La bonne humeur et l'humour l'ont toujours marquée !

Monsieur WINTENBERGER que nous sommes heureux d'avoir dans notre jury et Monsieur GUYOT du Centre de Recherches Pêchiney-Voreppe, Monsieur NAUDON du Laboratoire de Métallurgie Physique de la Faculté des Sciences de Poitiers, Madame PETIPAS et Monsieur HURAUULT du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, nous ont fournis de précieux renseignements.

Nous tenons à remercier Monsieur SOLECKI qui, toujours disponible nous a apporté une aide expérimentale efficace.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur GENESTE. Sa compétence en matière de microscopie électronique et métallographique, son sens aigu de l'observation et son très grand sérieux ont largement contribué au développement de notre travail.

L'esprit d'équipe régnant entre les chercheurs du C.R.T.B.T. a été pour nous une aide efficace. L'atelier dirigé par Monsieur FAURE BRAC a répondu avec une parfaite compétence à nos besoins en matière expérimentale.

Mesdames MAZET et JULLIEN ont assuré avec le sourire la bonne qualité de l'impression de nos mémoires.

Notre travail a bénéficié du soutien du Comité de Métallurgie de la D.G.R.S.T.

J.B. - A.N.

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	I
 <u>Ière PARTIE : PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES AL-Ag DANS L'ETAT DE PRE-PRECIPITATION.</u>	
<u>I - DESCRIPTION DE LA PRE-PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES AL-Ag</u>	3
1 - Ségrégation en zones Guinier-Preston.....	3
2 - Stabilité des zones G.P.....	4
3 - Structure cristallographique des Z.G.P.....	5
4 - Conclusion.....	8
<u>II - RAPPEL SUR QUELQUES PROPRIETES DES SUPRACONDUCTEURS ET LES EFFETS DE PROXIMITE</u>	9
1 - Revue generale.....	9
2 - Profondeur de pénétration et longueur de cohérence..	10
3 - Supraconducteur de type II.....	12
4 - Effet de proximité.....	14
4.1. Potentiel de paires dans un bilame N-S.....	15
4.2. Cas de la limite de Cooper.....	17
4.2.1. Aspect théorique.....	17
4.2.2. Aspect expérimental.....	18
<u>III - ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES PROPRIETES SUPRA-CONDUCTRICES D'ALLIAGES AL-Ag DANS L'ETAT DE PRE-PRECIPITATION</u>	19
1 - les mesures.....	19
2 - Températures de transition.....	23
2.1. Résultats expérimentaux.....	23
2.2. Modèle : l'alliage inhomogène est considéré comme un ensemble N/S/N/S/... dans le cas limite de Cooper.....	26
2.3. Calcul des températures de transition des alliages.....	28
2.4. Discussion.....	29

3. Champs critiques H_c , H_{c2} et paramètres de Ginzburg-Landau.....	32
3.1. Champs critiques H_c et H_{c2}	32
3.2. Paramètres de Ginzburg-Landau et coefficient γ de chaleur spécifique électronique.....	36
4. Supraconductivité de surface et le champ critique H_{c3}	42
4.1. Introduction.....	42
4.2. Etude expérimentale de H_{c3} par mesure d'aimantation.....	43
4.3. Aimantation de la couche superficielle.....	46
4.4. Irréversibilité.....	53
 IV - <u>CONCLUSION</u>	 55

2ème PARTIE : PRECIPITATION CELLULAIRE ET PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DANS L'ALLIAGE AL-16,70% At-Ag

I - <u>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PRECIPITATION DANS AL-16,70% At-Ag</u>	56
1 - Traitements thermiques.....	56
2 - Observation en microscopie optique.....	56
3 - Observation en microscopie électronique.....	57
4 - Microdureté et cinétique.....	58
5 - Structure en grains et fraction en volume.....	59
 II - <u>PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	 59
1 - Mesures d'aimantation. Exploitation des courbes...	59
2 - Variations $H_c(T)$, $H_{c2}(T)$ et $H_{sf}(T)$	63
 III - <u>INTERPRETATION</u>	 63
1 - Phase γ' : supraconducteur Type II, Phase γ : supraconducteur type I.....	71
2 - Fraction en volume.....	72
3 - Quelques remarques sur la cinétique de précipitation.....	73
4 - Instabilités d'aimantation.....	74
4.1. Caractéristiques de ces instabilités.....	74
4.2. Les sources de chaleur sont localisées dans la phase γ'	74

4.3. La phase γ joue le rôle d'interrupteur thermique.....	75
4.4. Interprétation.....	75
<u>IV - CONCLUSION</u>	76

3ème PARTIE : CRYOSTAT POUR MESURES D'AIMANTATIONS
ENTRE 0,3 et 1K

<u>I - INTRODUCTION</u>	77
<u>II - LE REFRIGERATEUR A He₃</u>	77
1. Principe de fonctionnement.....	77
2. L'enceinte calorimétrique.....	78
2.1. Porte-échantillon.....	78
2.2. Régulation de la température.....	82
2.3. Mesure de la température.....	82
2.4. Calorimètre.....	83
<u>III - MESURE DE L'AIMANTATION</u>	85
1. Bobine de champ magnétique.....	85
2. Intégration.....	86
2.1. Bobine de détection.....	86
2.2. Mesures.....	89
<u>IV - CHAMP CRITIQUE H_c DE L'ALUMINIUM</u>	89

ANNEXE I -

Méthode d'intégration électronique pour la mesure d'aimantation de supraconducteurs de faible volume et de faible champ critique critique, A. Némoz, J.C. Solecki, J.P. Faure et J.R.G. Keyston, Rev. Phys. Appl. 4 4, 42, (1969).....

REFERENCES

L'idée de départ de notre travail effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (C.R.T.B.T.) de Grenoble nous fut proposée par Monsieur B.B. GOODMAN. Elle consistait en l'étude du mécanisme d'ancrage des lignes de flux dans les alliages Al-Ag, dont la métallurgie, assez souple, pouvait, d'après la littérature, être aisément contrôlée. Elle était justifiée par l'importance que prenait le développement des matériaux supraconducteurs à hautes performances.

Très vite il nous est apparu que la connaissance de la structure métallurgique la plus exacte possible était nécessaire autant que la connaissance des propriétés supraconductrices générales de nos échantillons.

Notre travail s'est donc développé dans 3 directions :

- une étude métallurgique poussée,
- une étude plus générale des propriétés des supraconducteurs métallurgiquement inhomogènes.
- une étude des conditions nécessaires à l'ancrage des lignes de flux.

Nous avons mené ces 3 études en commun. La différenciation entre nous s'est faite au niveau de la réflexion ce qui se traduit par la réalisation de deux mémoires distincts.

Dans ce mémoire, on développe l'étude des propriétés supraconductrices des alliages Al-Ag pour lesquelles l'échelle des inhomogénéités structurales est soit nettement plus petite, soit nettement plus grande que la longueur de cohérence ξ .

Dans une première partie, on étudie leur comportement dans l'état de pré-précipitation. Il est alors nécessaire d'examiner le mécanisme de ségrégation. D'autre part, on envisage qu'il existe des effets de proximité

entre les régions à forte concentration en Argent et la matrice appauvrie. C'est ainsi que l'on peut expliquer, entre autres, l'évolution de la température de transition et des champs critiques.

Dans une deuxième partie, on s'intéresse à la situation opposée. Vers la fin de la décomposition structurale, les régions correspondant aux phases en équilibre se développent. Leurs dimensions sont nettement supérieures à ξ . On analyse alors le comportement supraconducteur comme une association des propriétés de chaque phase. Dans chaque situation, il apparaît ainsi que :

- Dans ces matériaux inhomogènes, on doit considérer les effets de proximité comme nécessaire pour comprendre les propriétés supraconductrices.
- S'il est initialement utile de bien connaître les mécanismes de décomposition, l'analyse de ces propriétés permet de fournir, en retour, des informations à caractère plus proprement métallurgique.

J. BLANC, dans un autre mémoire, présente dans une première partie, à la fois l'étude de l'évolution structurale des alliages Al-Ag et sa corrélation avec la résistivité résiduelle et la microdureté. Dans une deuxième partie, il étudie l'influence de ces inhomogénéités structurales sur l'ancrage des lignes de flux.

Les photographies prises en microscopie optique et électronique sont rassemblées dans un recueil annexe, commun aux deux mémoires.

Ière PARTIE : PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES
Al-Ag DANS L'ETAT DE PRE-PRECIPITATION -

I - DESCRIPTION DE LA PRE-PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES Al-Ag

1 - La ségrégation en zones Guinier-Preston (1)(2)(3) (Th. Bl. p. 5)

La trempe d'une solution solide homogène de la température initiale T_A à la température T_B amène le point représentatif de l'alliage de A en B sur le diagramme d'équilibre (fig.1) ; cet état correspond à un état métastable. La solution solide a tendance à se décomposer suivant la règle des segments inverses. Deux phases seront alors en présence, une matrice appauvrie de concentration c_1 donnée par la courbe de limite de solubilité et le précipité d'équilibre ($\approx Ag_2Al$) de concentration c_2 . Mais on observe des étapes intermédiaires avant d'obtenir le précipité final. La solution solide sursaturée se décompose suivant un chemin qui nécessite à chaque transformation la moindre énergie d'activation, dans le cas de Al-Ag, le processus est le suivant :

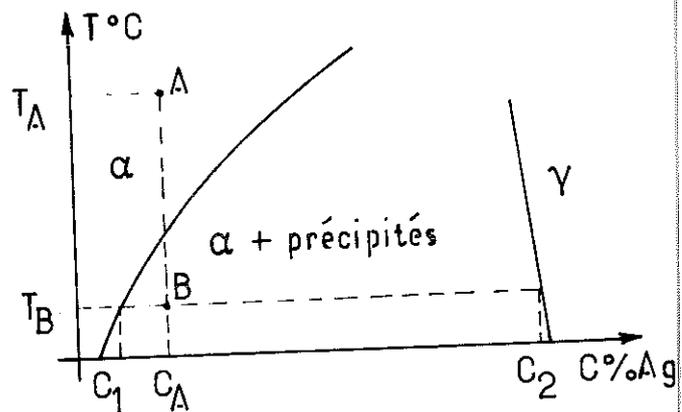


Fig. 1

→ solution solide sursaturée → Zones G.P. → ppté intermédiaire γ'
 → ppté d'équilibre γ .

Le stade de pré-précipitation est associé à celui de zones de concentration élevée en Argent, car elles sont cohérentes avec la matrice alors que les précipités γ' et γ sont semi-cohérents (voir détails sur γ' et γ). Les zones sont de même structure cristallographique, c.f.c., que la matrice,

alors que γ' et γ sont de structure h.c.p. Enfin, les zones G.P. constituent une forme de précipitation continue car elles apparaissent simultanément dans tout le grain, comme d'ailleurs le précipité γ' (Th. Bl. p. 5). Le précipité γ d'équilibre apparaît suivant un processus de précipitation discontinue, principalement dans notre cas, aux joints de grain (voir 2ème partie).

La formation, la stabilité et la structure des zones G.P. ont été très étudiées en particulier, par Guinier et Al, et Gerold. Récemment Naudon (4) à l'aide d'un montage plus perfectionné a pu fournir des informations nouvelles et préciser certains points. Nous allons donc donner ici une revue des résultats qui nous seront utiles par la suite.

2 - Stabilité des zones G.P.

Dans les solutions solides sursaturées d'Al-Ag, la ségrégation en zones G.P. est régie par une lacune de miscibilité métastable. Les limites de cette lacune ont été mesurées par Gerold (5) (fig.2).

Il a pu aussi montrer que la ségrégation était totale et concernait toute la solution solide. Ainsi, un alliage trempé se trouve très rapidement ségrégué en zones riches de concentration m_1 dans une matrice appauvrie de concentration m_2 . Sur ce point particulier Guinier et Bonfiglioli (26) pensent qu'il est difficile d'expliquer physiquement que cette séparation en 2 phases ait lieu de suite après la trempe, mais qu'elle s'établit et qu'elle existe effectivement en fin du stade de pré-précipitation, c'est-à-dire quand les zones ont déjà un diamètre de 20 à 30Å. Naudon, par des mesures de diffusion aux petits angles faites immédiatement après la trempe à - 80°C, a pu montrer qu'il existait bien une séparation totale en deux phases. Cette ségrégation étant amorcée par l'existence d'amas de quelques atomes dans la solution solide à haute température. Même par hypertrempe, il semble qu'il ait toujours observé des zones, quoique de diamètre plus petit qu'avec la trempe à - 80°C. Il détermine une lacune de miscibilité qui

est sensiblement différente de celle de Gerold. Les valeurs à 140°C sont néanmoins les mêmes (fig.2).

Lors du vieillissement, les zones grossissent suivant un phénomène de croissance classique, les petites zones disparaissant au profit des grosses, en conservant une concentration constante $m_1(T)$ qui ne dépend que de la température de vieillissement, dans une matrice appauvrie $m_2(T)$.

D'après la règle des segments inverses, cette croissance se fait à fraction de volume β des zones constante, donnée par, si m_A est la concentration initiale de l'alliage :

$$m_A = \beta m_1 + (1 - \beta) m_2 \quad \beta = \frac{m_A - m_2}{m_1 - m_2}$$

3 - Structure cristallographique des Z.G.P.

Par diffusion des X aux petits angles, on obtient un diagramme de diffraction à anneau caractéristique des zones G.P. Cet anneau devient de plus en plus intense au cours du vieillissement au fur et à mesure que sa taille diminue. Deux modèles ont été proposés, ils sont représentés sur la fig.3.

- le modèle (1) est celui d'une dispersion isotrope de zones sphériques.
- le modèle (2) est celui de zones à coeurs riches entourées d'une auréole appauvrie dans une matrice de concentration inchangée.

Le modèle (1) a été proposé initialement par Guinier et confirmé par Gerold qui a montré que le volume total de la solution solide a subi la décomposition. Le modèle (2), proposé par la suite par Walker et Guinier, bien qu'expliquant l'anneau de diffusion est en contradiction avec certaines autres propriétés expérimentales de la diffusion aux petits angles (par ex. valeur constante de l'intensité totale intégrée Q_0).

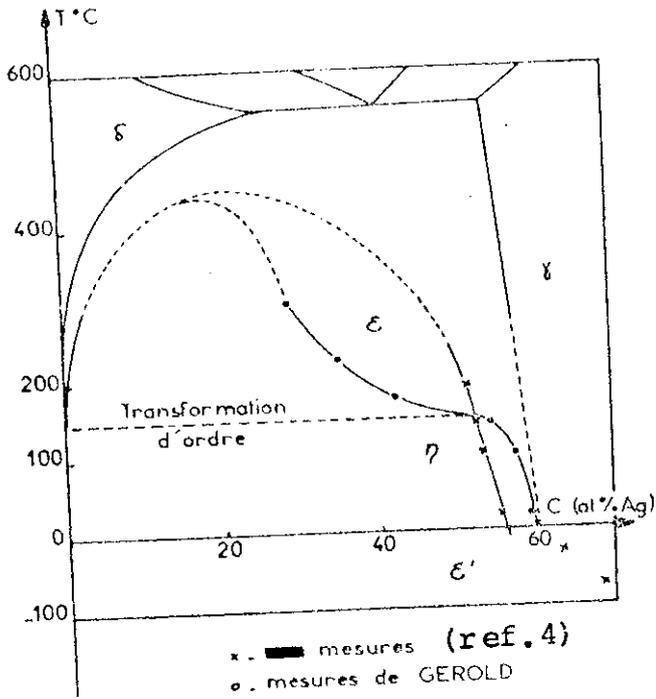
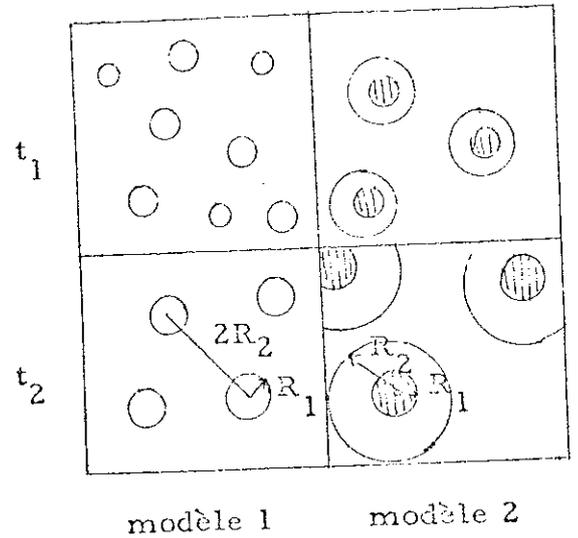


Fig. 3

Les deux modèles pour expliquer la structure de l'alliage contenant des zones G.P. aux températures de vieillissement t_1 et t_2 ($t_2 > t_1$).

Modèle 1 : dispersion isotrope de zones sphériques dans une matrice.

Modèle 2 : zones à coeurs riches entourées d'une auréole appauvrie dans une matrice de concentration inchangée.



modèle 1

modèle 2

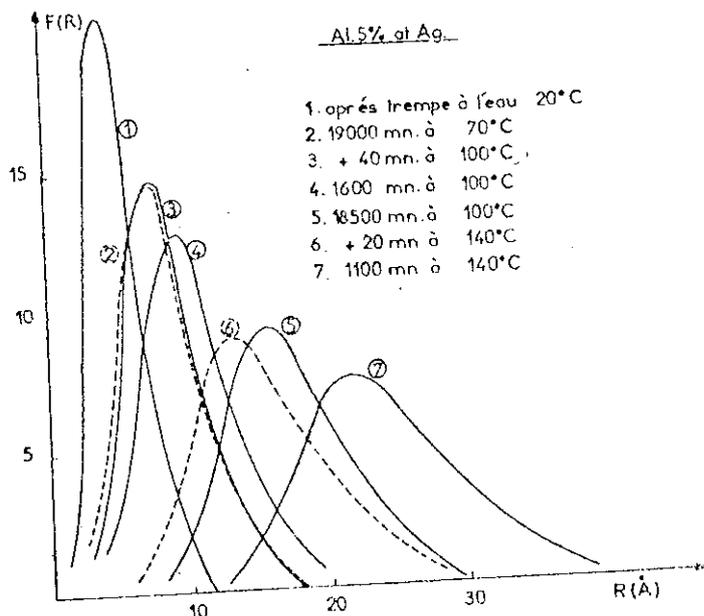


Fig. 4

Al - 5,02% At Ag
Courbe de distribution
en taille des zones G.P.
(d'après ref. 4)

Ainsi, les Z.G.P. sont des domaines sphériques riches en atomes d'Ag par rapport à une matrice appauvrie, distribués au hasard dans celle-ci. Elles ont le même réseau cristallin que la matrice et sont cohérentes avec elles. Comme le rayon atomique de Ag est le même que celui de Al à mieux que 1%, il n'y a pas de champs de contrainte autour des zones. Ce dernier point est d'ailleurs confirmé par les observations en microscopie électronique (photo 1-6-11-18-27) (pas de figure en "grain de café" comme pour les Z.G.P. dans Al-Cu).

Pour calculer l'amplitude de diffusion aux petits angles des X par un système de particules, distribuées au hasard et possédant une distribution en taille, on fait l'hypothèse que la densité électronique $\rho(\vec{x})$ dans l'échantillon ne peut prendre que 2 valeurs 0 ou ρ . La loi de diffusion ainsi obtenue est dite loi de Porod. Naudon a montré qu'elle est vérifiée même pour les plus petites zones qu'il ait pu observer. Ceci laisse penser que les zones ont des interfaces nettes avec la matrice et que le gradient de densité électronique s'étend sur une distance de l'ordre d'une distance interatomique (7).

Enfin, à partir des diagrammes de diffusion, on déduit un diamètre moyen des zones, la distance moyenne entre zones ainsi que la distribution en taille des zones. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de métallurgie physique de Poitiers sur les mêmes alliages que nous utilisons pour les mesures supraconductrices.

Les diamètres d_D et la distance moyenne entre zones sont réunis sur le tableau 1.

Nous avons aussi porté les résultats de nos mesures d_M en microscopie électronique. La différence que nous relevons entre les deux méthodes à savoir $d_M < d_D$ est bien connue (1)(8). Elle s'explique par le fait que la mesure du diamètre de zone en microscopie électronique fournit une moyenne arithmétique, alors que la mesure par diffusion des X favorise les zones de grand diamètre. (l'intensité diffusée est proportionnelle à R^6). La figure 4 présente la distribution en tailles des zones

Temps de vieillissement à 140°C	2mn	6mn	20mn	1heure	9 heures	1jour	
d_M A	<15	<10	<10	20	36	45	Al- 4,15%At Ag
d_D A	20	21	25	30	42	54	
distance moyenne	60	60	77	94	134	163	
d_M A	15	20	22	30	50	60	Al- 5,02%At Ag
d_D A	22	26	29	35	55	64	
distance moyenne	81	74	81	106	159	189	

Tableau 1

pour Al-5% At Ag. Si la distribution est très étroite juste après la trempa, elle s'élargit avec le vieillissement. Enfin, les photos prises en microscopie électronique retraçant l'évolution de la ségrégation sont rassemblées dans le fascicule annexe.

4 - Conclusion

Cette décomposition en Z.G.P. a été mise en évidence dans d'autres alliages d'Aluminium (3). Nous citerons à titre d'exemple :

- Al-Zn : le cas est semblable à celui de Al-Ag. Les zones y sont sphériques sans champ de contrainte. Il existe une lacune de miscibilité.

Al-Cu : A cause de la différence des rayons atomiques entre Cu et Al, les zones ont la forme de petits disques.

Al-Mg-Si : Les zones de composition Mg_2Si ont la forme de batonnets suivant des directions privilégiées de la matrice.

Il existe des Z.G.P. dans d'autres solutions solides. Récemment, Carpenter et al en ont mis en évidence dans des alliages Nb-Hf (9).

Ces particules distribuées dans une matrice, cohérentes avec elle et de même structure sont la cause de son durcissement. C'est d'ailleurs cette propriété, observée il y a longtemps, qui a permis de soupçonner l'existence d'une telle microstructure.

II - RAPPEL SUR QUELQUES PROPRIETES DES SUPRACONDUCTEURS ET LES EFFETS DE PROXIMITE

1 - Généralité sur la supraconductivité

Les propriétés fondamentales des supraconducteurs telles qu'elles ont été déduites des expériences sont :

- absence de résistivité pour une température inférieure à une température de transition T_0 .
- diamagnétisme pour des champs magnétiques inférieurs à un champ magnétique critique $H < H_0$ (effet Meissner)
- Existence d'une bande interdite dans le spectre des excitations, mise en évidence par les mesures de chaleur spécifique à très basses températures et d'effet Tunnel.

La théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957) (10) justifie ces propriétés et donne, entre autres, la valeur de la température de transition $T_c = 0,85 \cdot \theta_D \cdot \exp - \frac{1}{N(0)V}$, avec θ_D , température de Debye, $N(0)$ densité d'états au niveau de Fermi et V paramètre (positif) d'interaction électron-phonon, responsable de la supraconductibilité.

D'autre part, une théorie phénoménologique, issue de la théorie des transitions de phase de 2e ordre de Landau (1937), développée par Ginzburg et Landau (1950) (11) explique le comportement réversible des supraconducteurs. Elle est basée sur la notion d'existence d'un paramètre d'ordre $\psi(r)$, caractéristique de l'état supraconducteur (par ex. $|\psi(r)|^2$ est proportionnel au nombre d'électrons

supraconducteurs) s'annulant à $T=T_0$. Deux longueurs caractéristiques s'introduisent :

- λ profondeur de pénétration
- ξ longueur de cohérence.

C'est, à partir de cette théorie, que Abrikosov (1957) (12) a prouvé théoriquement l'existence des supraconducteurs de types II.

2 - Profondeur de pénétration et longueur de cohérence

- La profondeur de pénétration λ caractérise l'échelle sur laquelle se produisent toutes variations du champ magnétique dans le matériau.
- la longueur de cohérence ξ caractérise l'échelle sur laquelle se produisent toutes variations du paramètre d'ordre $\psi(r)$.

On définit un paramètre κ , dit de Ginzburg et Landau, $\sqrt{2\kappa} = \frac{\lambda}{\xi}$.

Gorkov (1958)(13), en reprenant la théorie microscopique à l'aide de la technique développée dans la théorie des champs, a dérivé les équations de Ginzburg-Landau et a établi leurs conditions de validité. Dans cette théorie, le paramètre caractérisant l'état supraconducteur est le potentiel de paires $\Lambda(\vec{r})$, qui est d'ailleurs proportionnel à $\psi(\vec{r})$. La dérivation des équations de G.L. conduit à distinguer les supraconducteurs "propre" et "sale" suivant les valeurs du libre parcours moyen l des électrons, par rapport à la longueur de cohérence B.C.S. ξ_0 , $\xi_0 = \frac{0,18\pi v_F}{k_B T_0}$

- si $l > \xi_0$, supraconducteur "propre"
- si $l < \xi_0$, supraconducteur "sale"

Pour l'aluminium $\xi_0 \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ est grand, si bien qu'une très faible concentration d'impuretés ($\approx 0,1\%$ At) réduit le l.p.m et rend le matériau sale. Ce sera le cas des

alliages Al-Ag étudiés ici.

Enfin, la théorie de Gorkov permet d'exprimer λ et ξ à l'aide des propriétés du matériau à l'état normal (14), (15), pour $T \lesssim T_0$:

$$\psi(\vec{r}) = \left[\frac{7 \zeta(3) m V_F^2 N(0)}{24 \pi^2 K_B^2 T_0^2} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta(\vec{r})$$

$$\xi_p^2(T) = \frac{7 \zeta(3)}{48 \pi^2} \cdot \frac{\hbar^2 V_F^2}{K_B^2 T_0^2} \cdot \frac{T_0}{T_0 - T}$$

$$\lambda_p^2(T) = \frac{3c^2}{16 \pi \epsilon^2 V_F^2 N(0)} \cdot \frac{T_0}{T_0 - T}$$

$$\xi_p(T) = 0,74 \xi_0 \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_p(T) = \lambda_L(0) \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$K_p = 0,96 \cdot \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0}$$

$$\psi(\vec{r}) = \left[\frac{\pi m V_F \ell N(0)}{12 \pi K_B T_0} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta(\vec{r})$$

$$\xi_d^2(T) = \frac{\pi}{24} \cdot \frac{\hbar V_F \ell}{K_B \cdot T_0} \cdot \frac{T_0}{T_0 - T}$$

$$\lambda_d^2(T) = \frac{3c^2}{8 \pi \epsilon^2 V_F^2 N(0)} \cdot \frac{7 \zeta(3)}{4 \pi^3} \cdot$$

$$\times \frac{1}{\ell} \cdot \frac{\hbar V_F}{K_B \cdot T_0} \cdot \frac{T_0}{T_0 - T}$$

$$\xi_d(T) = 0,85 (\xi_0 \ell)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_d(T) = \sqrt{2} \times 0,615 \lambda_L(0) \cdot \left(\frac{\xi_0}{\ell} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$K_d = 0,725 \frac{\lambda_L(0)}{\ell}$$

où $N(0)$ et V_F sont la densité d'état au niveau de Fermi et la vitesse de Fermi,

$$- \zeta(3) = 1,202$$

$$- \lambda_L(0) = \left(\frac{3c^2}{8 \pi \epsilon^2 V_F^2 N(0)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

est la profondeur de pénétration de London à 0K.

Goodman (16) a calculé le paramètre κ pour des valeurs intermédiaires de λ et obtenu

$$\kappa = 0,96 \left[\frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{1,32\lambda} \right] \lambda_L(0) \text{ et numériquement}$$

$$\kappa = \kappa_0 + 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{\frac{1}{2}} \rho_0 \text{ où } \gamma \text{ est le coefficient de}$$

chaleur spécifique électronique, ρ_0 la résistivité résiduelle, κ_0 le paramètre G.L. pour le matériau pur. Suivant la valeur de ρ_0 (et donc du l.p.m),

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \lambda < \xi \text{ supraconducteur de Type I}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \lambda > \xi \text{ supraconducteur de Type II}$$

3 - Supraconducteurs de Type II (15)

Nous ne présenterons pas ici une revue détaillée de leurs propriétés, mais uniquement les aspects principaux. On développera, par la suite, avec plus précision certains points chaque fois que cela sera nécessaire.

Elles s'expliquent dans la théorie de G.L.A.G. par la pénétration de lignes de flux. Ces lignes (ou vortex) sont parallèles au champ extérieur. Au centre de chaque vortex, le potentiel de paires $\Delta(\vec{r})$ est nul et le champ magnétique maximum (fig.5). Δ croît avec \vec{r} et atteint sa valeur d'équilibre à une distance de l'ordre de ξ , tandis que le champ magnétique h décroît, à cause des supercourants circulaires qui l'écrantent à des distances $r > \lambda$.

Le flux à travers chaque ligne est quantifié et égal à un quantum de flux $\varphi_0 = \frac{hc}{2e} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ gauss.cm}^2$. En champ croissant, les vortex ne se forment qu'à partir d'un champ $H = H_{c1} < H_c$. La densité de lignes n_L et l'induction $B = n_L \cdot \varphi_0$ croissent. Les centres des vortex sont au noeud d'un réseau à 2 dimensions de triangles équilatéraux. Cet état est appelé état mixte ou tourbillonnaire. Pour $H = H_{c2} > H_{c1}$

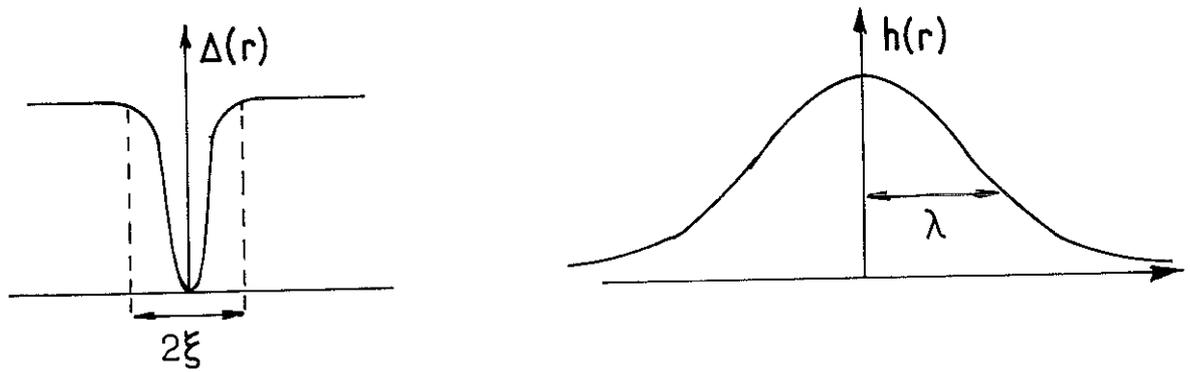


Fig. 5

tous les coeurs normaux des vortex se recouvrent et le corps est à l'état normal. D'après G.L.A.G.

$$H_{c2} = \frac{\sigma_0}{2\pi\xi^2} \quad \sqrt{2\kappa} = \frac{H_{c2}}{H_c} \quad , \quad H_c = \frac{\sigma_0}{2\pi\sqrt{2}\xi}$$

H_c est aussi donné par la surface sous la courbe d'aimantation $-4\pi M(H)$ qui est égale à $\frac{H_{c2}^2}{2}$ et représente l'énergie gagnée par la condensation supraconductrice.

A une ligne de vortex est associée une énergie de ligne, qui provient à la fois de l'énergie magnétique due à $h(r)$ et à l'énergie de condensation due à $\Delta(r)$. Dans le cas où $\lambda \gg \xi$, l'énergie magnétique l'emporte sur l'énergie de condensation et les vortex n'interagissent entre eux que par l'intermédiaire de forces électromagnétiques. On peut calculer dans ces conditions quelques propriétés, telles que l'aimantation, forces entre vortex pour $H_{c1} < H < H_{c2}$. Lorsque $\lambda \gg \xi$, soit $\kappa \gg 1$, c'est notre cas, les deux énergies interviennent et le problème est alors très délicat au point de vue théorique.

De plus lorsque $\kappa \gg 1$, d'autres effets deviennent importants.

- Le retard à la nucléation des vortex (ou surchauffe)

L'état diamagnétique peut se prolonger au delà de H_{c1} , jusqu'à un champ H_{SH} . Le calcul de ces états métastables montre que ce retard est important pour les κ faibles, par ex. $\frac{H_{SH}}{H_c} \sim 1,3$ pour $\kappa=1$. Ces effets ont été observés sur le Niobium (43), à condition d'avoir une surface très propre et d'éviter les effets de bord qui favoriseraient une pénétration de flux.

- le tégument superficiel supraconducteur

Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Ce qui

précède concerne le comportement réversible des supraconducteurs de type II. Il n'en est jamais rigoureusement ainsi. L'échelle de cette structure en vortex (100 \AA à quelques milliers d' \AA) est telle que les interactions, vortex-structure métallurgique des matériaux, sont possibles rendant ainsi le déplacement des vortex freiné ou bloqué par des forces dites d'ancrage et entraînant de l'irréversibilité dans l'aimantation (Th. Bl. p.40).

4 - Effets de proximité

Lorsqu'un métal supraconducteur S, de température critique T_{CS} est en bon contact métallique avec un métal normal N, les propriétés supraconductrices de S ne sont plus celles du supraconducteur isolé. En particulier la température critique T_{CNS} est abaissée (17)(18).

Les effets de proximité ont été largement étudiés sur des systèmes de lames minces. Mais c'est une situation qui est en fait fréquente dans les matériaux supraconducteurs métallurgiquement inhomogènes. Leurs propriétés supraconductrices peuvent alors être analysées en les considérant comme composés d'une succession de régions -N-S-N-S- en bon contact métallique.

4.1. Potentiel de Paires dans un bilame N.S

Considérons un bilame N/S constitué de deux métaux semi-infinis (fig. 6).

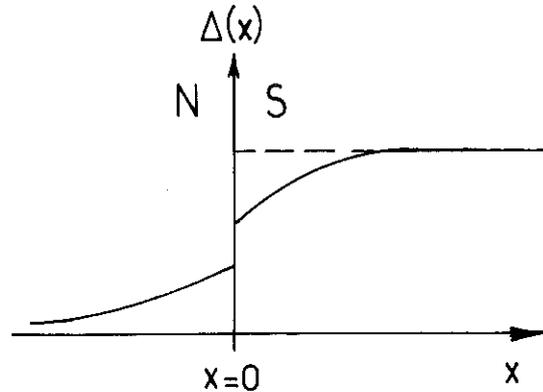


Fig. 6

Si le contact à l'interface est bon, des paires de Cooper vont diffuser de S dans N et des électrons normaux de N dans S. Il y aura donc une perturbation de la supraconductivité dans S et l'apparition d'un ordre supraconducteur dans N. Le paramètre d'ordre Δ sera une fonction de x . Dans N, Δ est maximum à l'interface $x = 0^-$ et nul pour $x = -\infty$. Dans S, Δ est minimum à l'interface $x = 0^+$ et atteint la valeur limite $\Delta_{B.C.S.}$ pour $x = +\infty$.

De Gennes et Guyon (19), Werthamer (20) et Deutscher (17) ont alors utilisé les équations de Gorkov pour trouver la forme de variation de $\Delta(x)$, dans un sandwich N/S (N: $-d_N \leq x \leq 0$, S: $0 \leq x \leq d_S$). Si les deux métaux S et N sont sales et si N possède un paramètre d'interaction électron-phonon V_N petit et positif (T_{CN} faible) alors le potentiel de paires est de la forme :

$$\begin{aligned} \Delta(x) &= e^{-k_s x} & 0 \leq x \leq d_s \\ \Delta(x) &= e^{-k_n x} & -d_n \leq x \leq 0 \end{aligned}$$

où k_s et k_n sont données par la plus petite racine respectivement de chaque équation (approximation de Werthamer),

$$\text{Log } \frac{T_{CS}}{T} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar D_s}{4\pi K_B T} \cdot k_s^2\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (1)$$

$$\text{Log } \frac{T_{CN}}{T} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar D_n}{4\pi K_B T} \cdot k_n^2\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (2)$$

où $-\psi(Z)$ est la fonction digamma.

- D_s, D_n le coefficient de diffusion des électrons dans S et N

$$\text{soient } D_{S,N} = \left(\frac{1}{3} V_F \ell\right)_{s,n}$$

On est conduit à définir

$$\xi_n = \left(\frac{\hbar V_F \ell}{6\pi K_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

qui joue le rôle d'une longueur de cohérence dans le métal normal. Lorsque V_n est petit, k_n^{-1} profondeur de pénétration des paires dans N est de l'ordre de grandeur de ξ_n , c'est-à-dire de quelques milliers d'Å.

Pour calculer la température critique T_{CNS} du sandwich N-S, il faut connaître les conditions aux limites en $x=0$. Il faut assurer, aussi, du côté du vide dans S et N, que $\frac{d\Delta}{dx} = 0$. De Gennes (21) a montré que toujours dans le cas de matériaux sales, pour $T \sim T_{CNS}$, on a :

$\frac{\Delta}{N(0)V}$ continu et $\frac{D}{V} \cdot \frac{d\Delta}{dx}$ continu. On choisit alors $\Delta(x)$

$$\text{de la forme : } \Delta_s(x) = A \cos k_s (x - d_s)$$

$$\Delta_n(x) = B \text{ Ch } k_n (x + d_n)$$

De la première condition, on en déduit :

$$\Delta_s(x) = \frac{N_s V_s}{\cos k_s} \cos k_s (x - d_s), \quad \Delta_n(x) = \frac{N_n V_n}{\text{Ch } k_n} \text{ Ch } k_n (x + d_n)$$

De la deuxième condition,

$$D_s \cdot N(0)_s \cdot k_s \cdot \text{tg}(k_s d_s) = D_n \cdot N(0)_n \cdot k_n \cdot \text{th}(k_n d_n)$$

Mais comme la conductivité électrique σ a pour expression
 $\sigma = 2N(o) e^2 D$

$$\sigma_s \cdot k_s \operatorname{tg}(k_s \cdot d_s) = \sigma_n \cdot k_n \operatorname{th}(k_n \cdot d_n) \quad (3)$$

Cette équation relie k_s et k_n , eux-mêmes fonction de T par (1) et (2), et (3) permet d'avoir T_{CNS} de manière implicite.

On voit qu'il est important de connaître le l.p.m dans S et N, car il intervient à la fois dans $\sigma_{s,n}$ et $k_{s,n}$. Ces conclusions ne sont valables que dans la limite sale, c'est-à-dire $l < \xi$. Les résultats sont établis dans le cas où d_s et d_n sont grands devant ξ_s et ξ_n .

4.2. Cas de la limite de Cooper

4.2.1. Aspect théorique

Si d_s et d_n deviennent inférieur à ξ_s ou ξ_n , la solution avec un paramètre d'ordre $\Delta(x)$, spatialement variable n'est plus possible. On suppose alors que $\Delta(x)$ est constant dans S et N et égal à Δ_s et Δ_n .

La température critique d'un tel sandwich a été calculée par de Gennes (21) dans le cas de la limite sale et en supposant que chaque matériau avait la même fréquence de coupure ω_D pour le potentiel d'interaction V . Il obtient alors une expression pour T_{CNS} , de type BCS où le terme $N(o)V$ est remplacé par un terme $(NV)_{\text{eff}}$.

$$k_B T_{\text{CNS}} = 1,14 \hbar \omega_D \exp - \frac{1}{(NV)_{\text{eff}}} \quad \text{avec}$$

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{N_n^2 V_n d_n + N_s V_s d_s}{N_n d_n + N_s d_s}$$

- quand V_n et V_s sont positifs alors $(NV)_{\text{eff}}$ est positif et le sandwich est supraconducteur.

- Si V_n est négatif il existe un rapport d'épaisseur critique pour lequel le sandwich n'est plus supraconducteur.
- En principe, on pourrait ainsi déterminer dans cette limite, le potentiel d'interaction V_n de matériau non supraconducteur. En fait, on va le voir, on doit affronter un problème expérimental.

4.2.2. Aspect expérimental

Il y a très peu de résultats expérimentaux sur les effets de proximité dans la limite de Cooper et leurs conclusions sont incertaines (22)(23)(24). En effet, pour être dans les conditions $d_{n,s} < \xi_{n,s}$, il est nécessaire d'avoir des films très minces, soit de l'ordre de 300Å dans les références précédentes (bilames Ag-Pb et Ag-Sn). Il est délicat de préparer de tels films qui soient continus et d'épaisseur bien définie. De plus, il est difficile d'obtenir un interface propre lors de l'évaporation, Une couche d'oxyde ou d'autres impuretés, qui peut s'y développer, modifie les conditions aux limites appliquées à l'interface. Cet effet est ici d'autant plus dramatique que les épaisseurs des lames sont très minces. Dans une telle situation, l'application de la théorie précédente paraît hasardeuse, sauf dans des conditions très contrôlées (évaporation sur support refroidi, mesures in situ). Elle est nettement plus favorable dans les matériaux massifs contenant des particules d'une deuxième phase. L'interface alors est propre, car naturel sans couche d'oxyde ou d'impuretés. Néanmoins, entre les deux phases, il y a un gradient de concentration qu'il convient de connaître. Mais, si N et S sont "sales", les conditions de validité de la théorie précédente sont moins affectées (17) par une interdiffusion éventuelle entre S et N car le libre parcours moyen dans N et S, qui est déjà petit, ne sera pas sensible à cette diffusion.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES D'ALLIAGES Al-Ag DANS L'ETAT DE PRE-PRECIPITATION

1 - Les mesures

Nous avons mesuré l'aimantation d'alliages Al-Ag de concentration 4,15% At, 5,02% At, 6,7% At et 10,10% At en Ag, dans l'état de pré-précipitation. Ces alliages nous ont été fournis par le Centre de Recherche de Péchiney-Soferec. Les traitements effectués et leurs propriétés métallurgiques sont décrites dans la thèse de J. BLANC. Pour obtenir des températures de l'ordre de 1K, nous avons utilisé un cryostat à double bain, muni d'une pompe booster avec lequel on obtient $T = 0,75K$ (25). Les mesures magnétiques ont été faites soit par la méthode classique d'extraction (6,7 et 10,10), soit par intégration (4,15 et 5,02), méthode que nous avons mise au point (voir annexe I). Sur deux concentrations (4,15 et 5,02), nous avons, en plus, étudié (Thèse de 3^e Cycle - Solecki)(26) par mesures résistives, la température de transition T_c et la largeur de transition δT_c . Enfin, pour tous les échantillons, on a mesuré la résistivité résiduelle ρ_0 à 4,2K. Sur les fig. 7. 8. 9, on donne une séquence de courbes d'aimantation, au cours du vieillissement. Faisons de suite quelques remarques :

- Les courbes sont faiblement irréversibles,
- On passe du Type II au Type I, lorsque la résistivité diminue.
- Il existe une "queue" d'aimantation qui disparaît pour les faibles valeurs de ρ_0 .

Nous avons dépouillé ces courbes en attribuant cette queue à la présence d'un tégument superficiel supraconducteur, existant pour $H_{c1} < H < H_{c2}$. Cette couche forme un anneau supraconducteur et cause de l'irréversibilité. Nous justifierons cette hypothèse par la suite (§4).

Nous définissons alors (fig. 7.8.9)

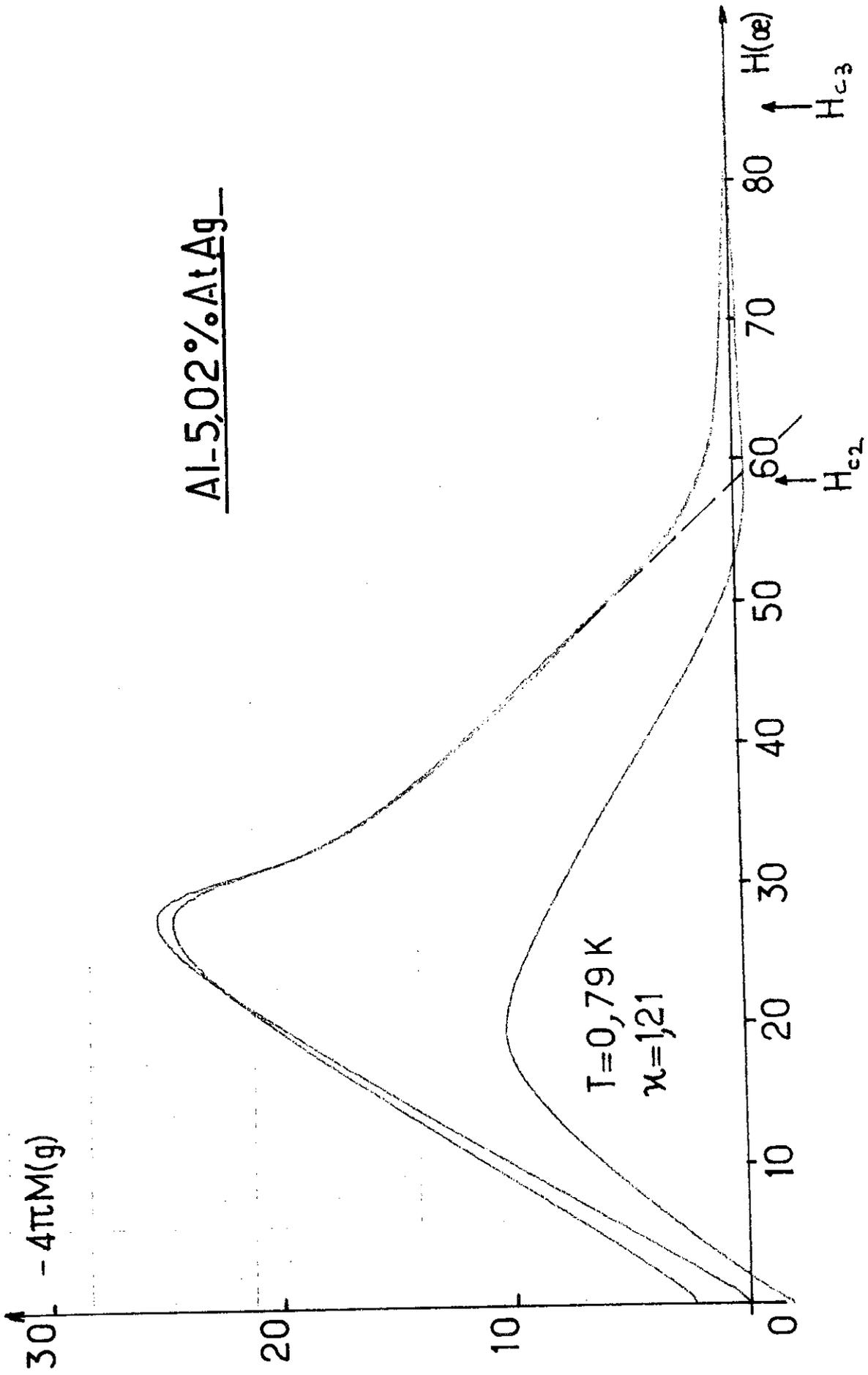
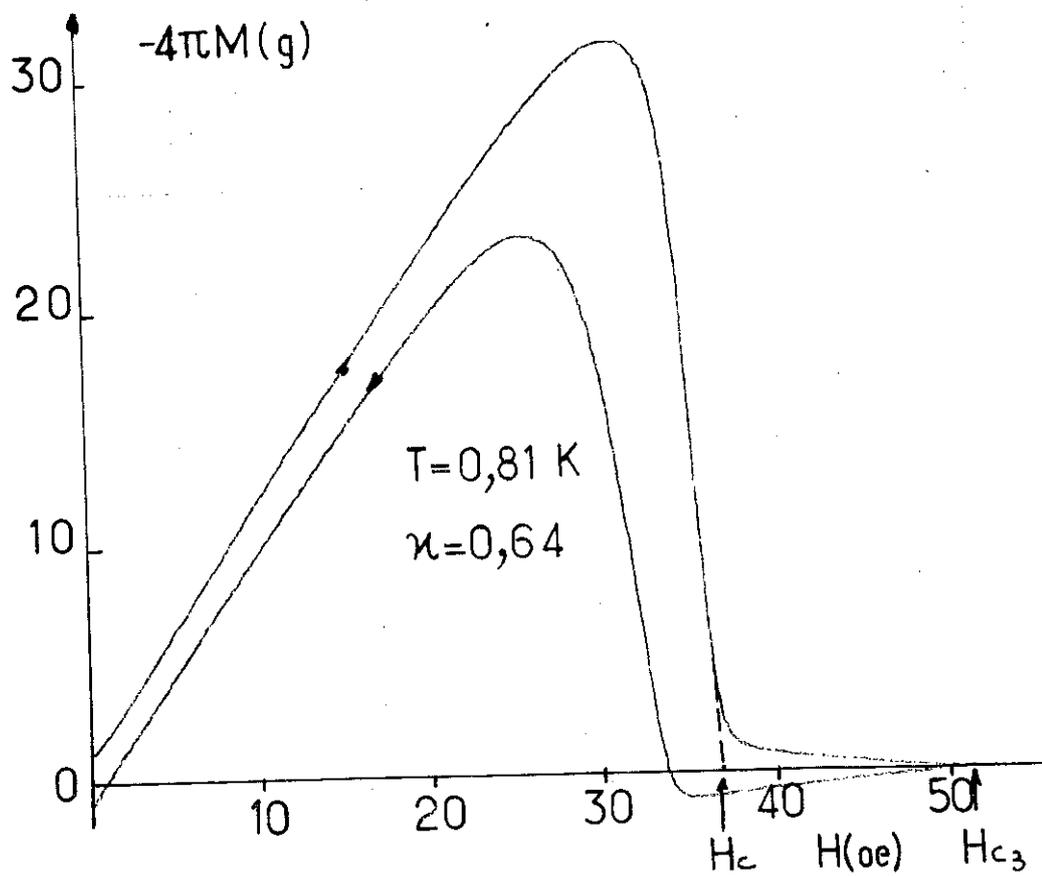
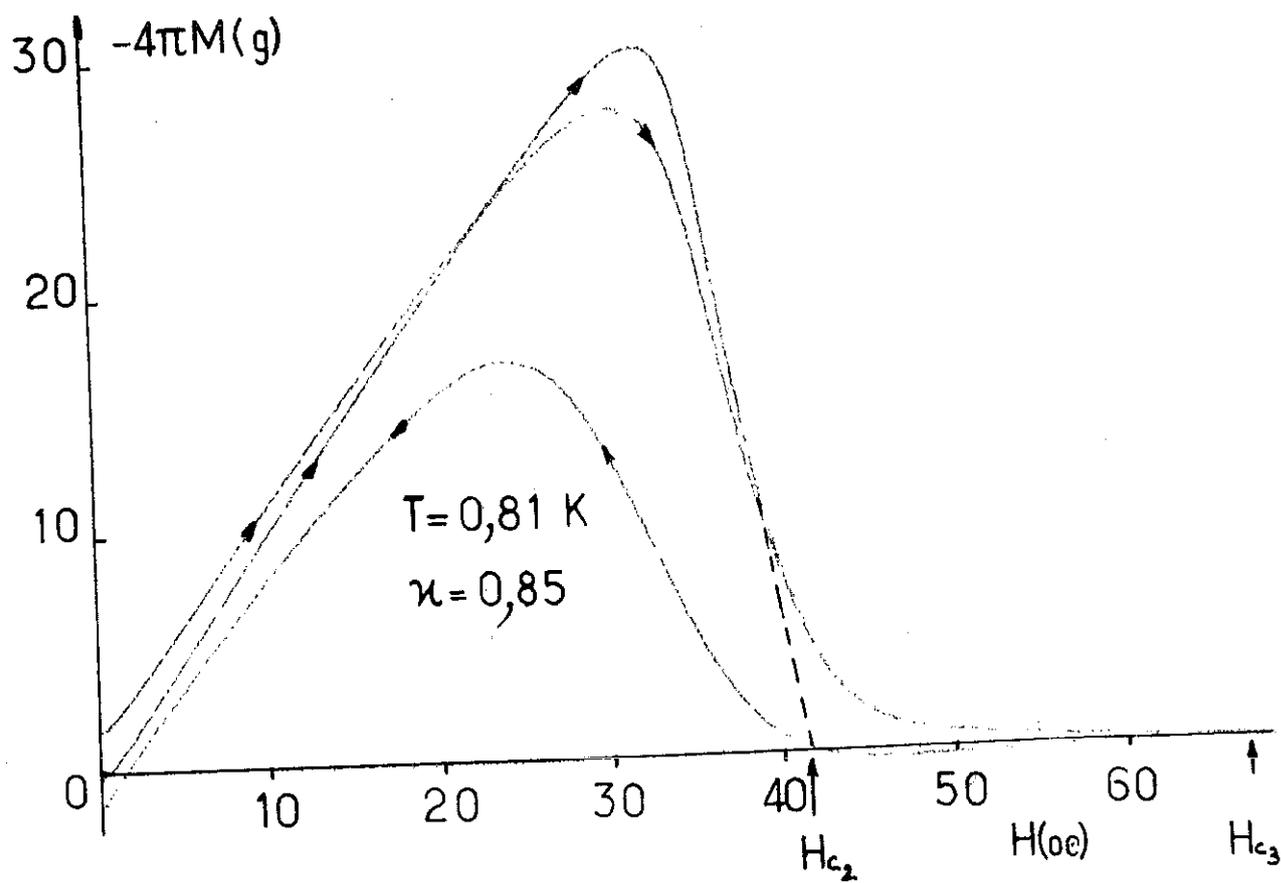
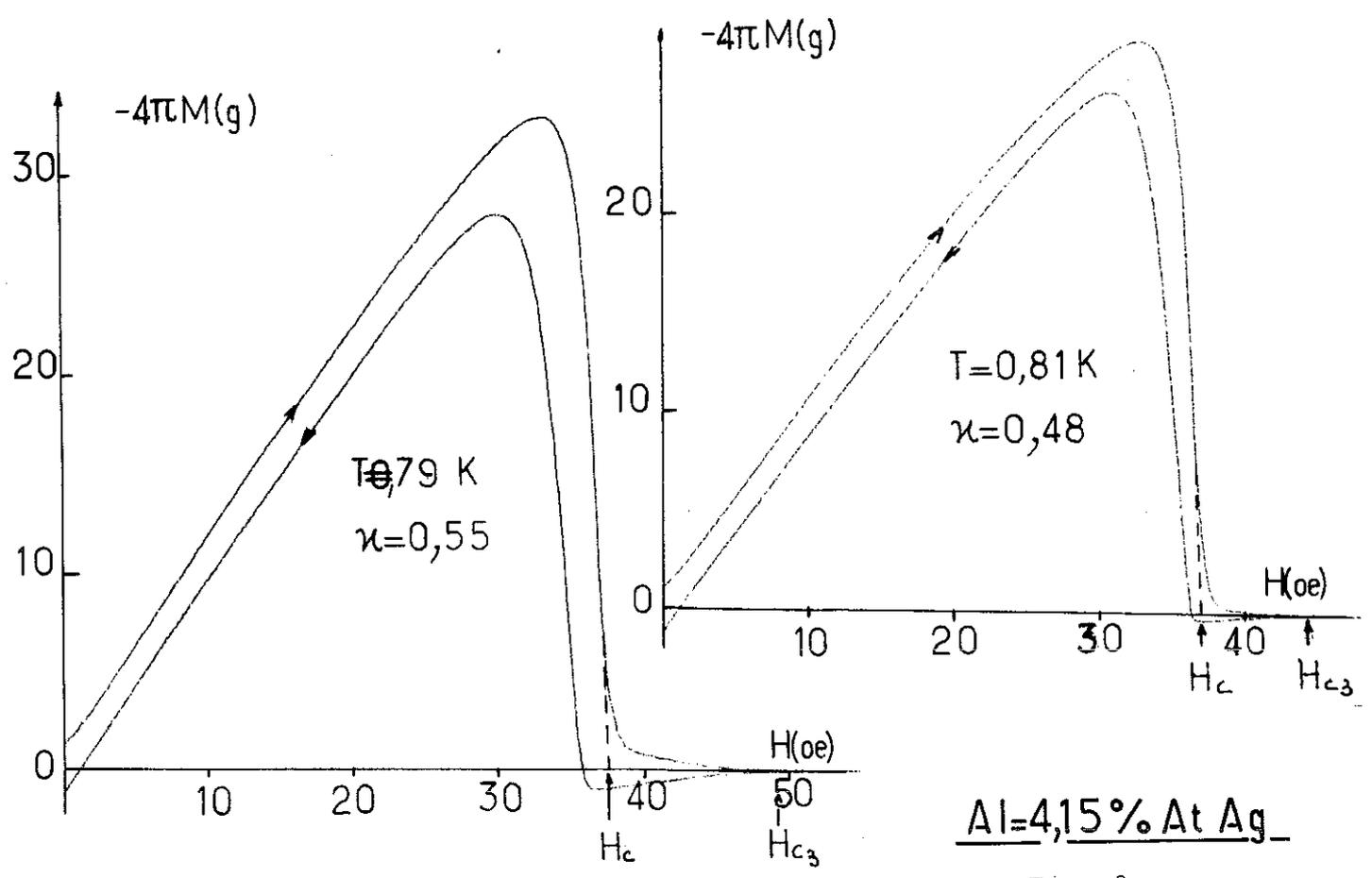


Fig. 7



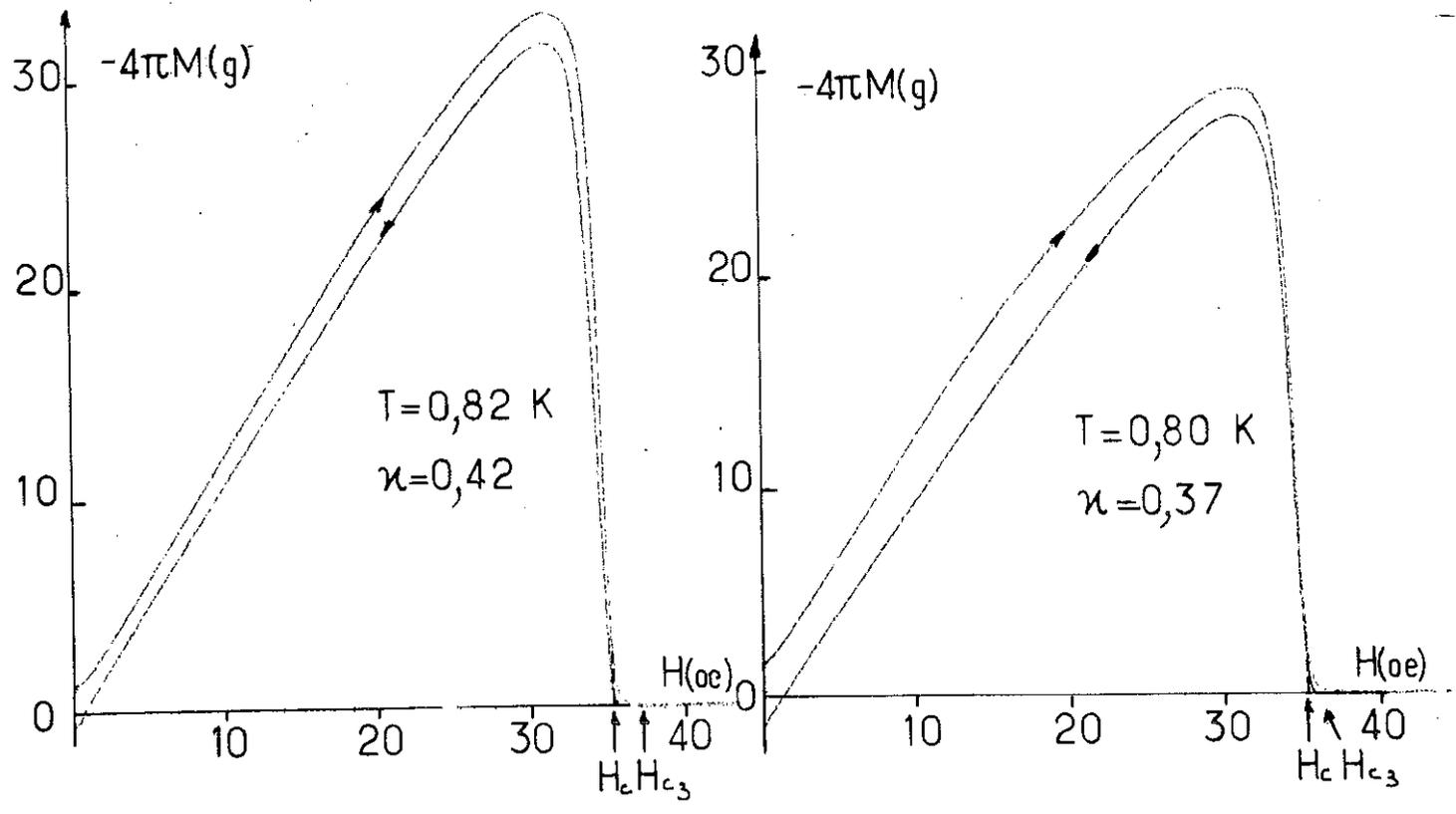
Al-4,15%AtAg

Fig. 8



Al=4,15% At Ag

Fig. 9



- H_{c3} : champ pour lequel l'aimantation est nulle.
- H_{c2} : extrapolation à $M=0$ de la partie linéaire décroissante en H croissant,
- H_c : provenant de la surface égale à $\frac{H_c}{2}$ à cause de l'irréversibilité, H_c est donné par excès, que nous estimons ne pas être supérieur à 10%.
 H_{c2} et H_{c3} ne sont pas affectés.

2 - Températures de transition

2.1. Résultats expérimentaux

- Les températures de transition ont été obtenues par extrapolation linéaire de H_c dans un diagramme $H_c(T^2)$ et de H_{c2} dans un diagramme $H_{c2}(T)$.

- Pour les alliages 4,10 et 5,02% At Ag, nous avons, en plus, les T_c fournies par les mesures résistives et les largeurs de transition.

- Les T_c ainsi mesurées par les différentes méthodes sont les mêmes à $\pm 0,005K$, ce qui est en fait notre incertitude expérimentale.

- Les largeurs de transition sont toujours comprises entre 10^{-3} et $10^{-2}K$.

- La variation ΔT_c de température critique d'un alliage vieilli par rapport à celle d'un alliage brut de trempe, pour Al - 5,02% At Ag, est donnée sur la fig. 10. On met ainsi en évidence que, pendant un temps du vieillissement, T_c est constante, puis pour $\rho_0 \approx 2\mu\Omega.cm$ s'élève, c'est à cet instant qu'apparaît les premières plaquettes du précipité γ' (photo 9). Cet effet présenté sur l'alliage 5,02% a été observé sur les 3 autres concentrations. La montée de T_c se produisant d'ailleurs avec les plus longues durées.

Les valeurs de T_c pour les alliages brut de trempe sont données dans le tableau II.

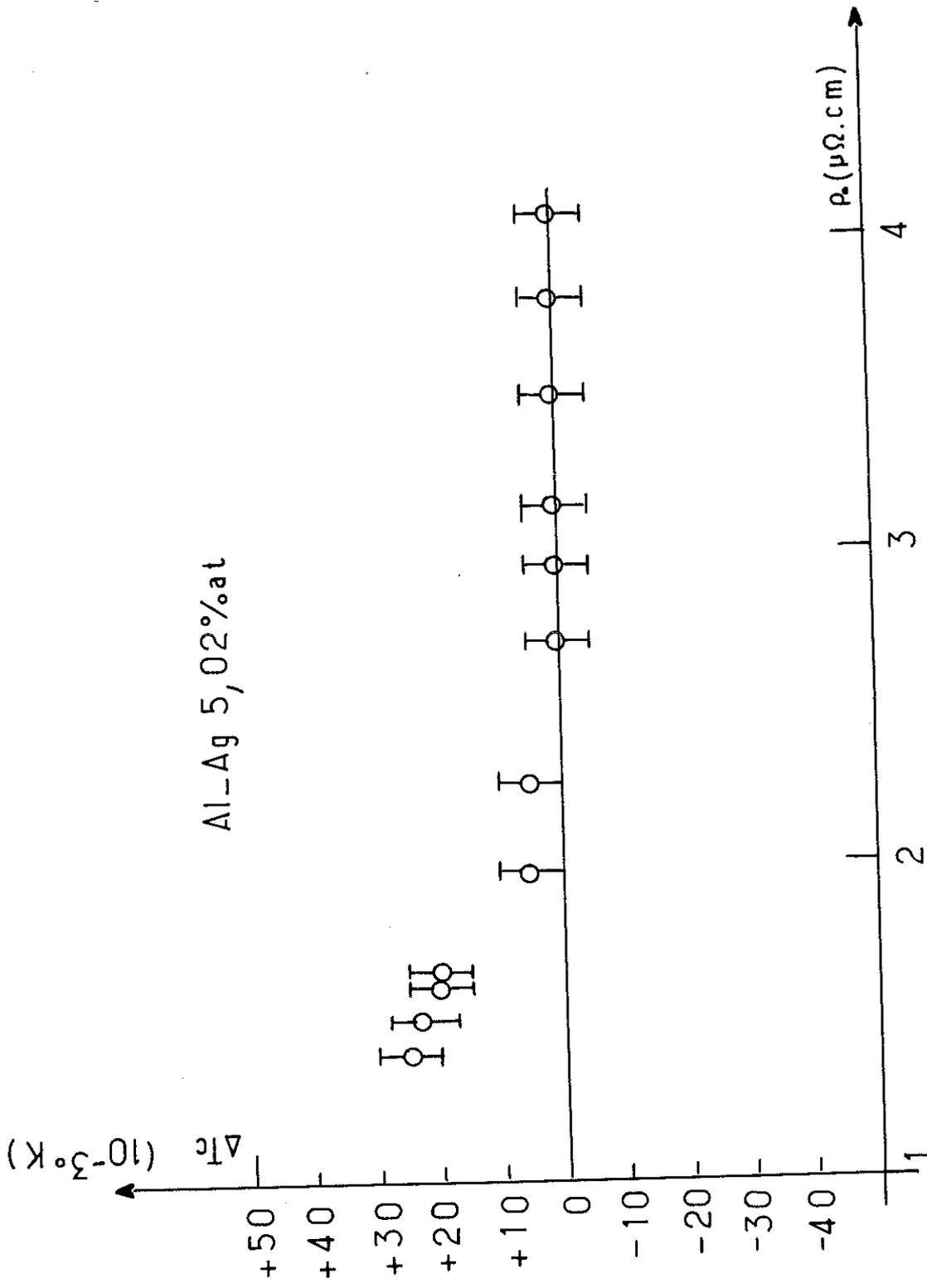


Fig. 10

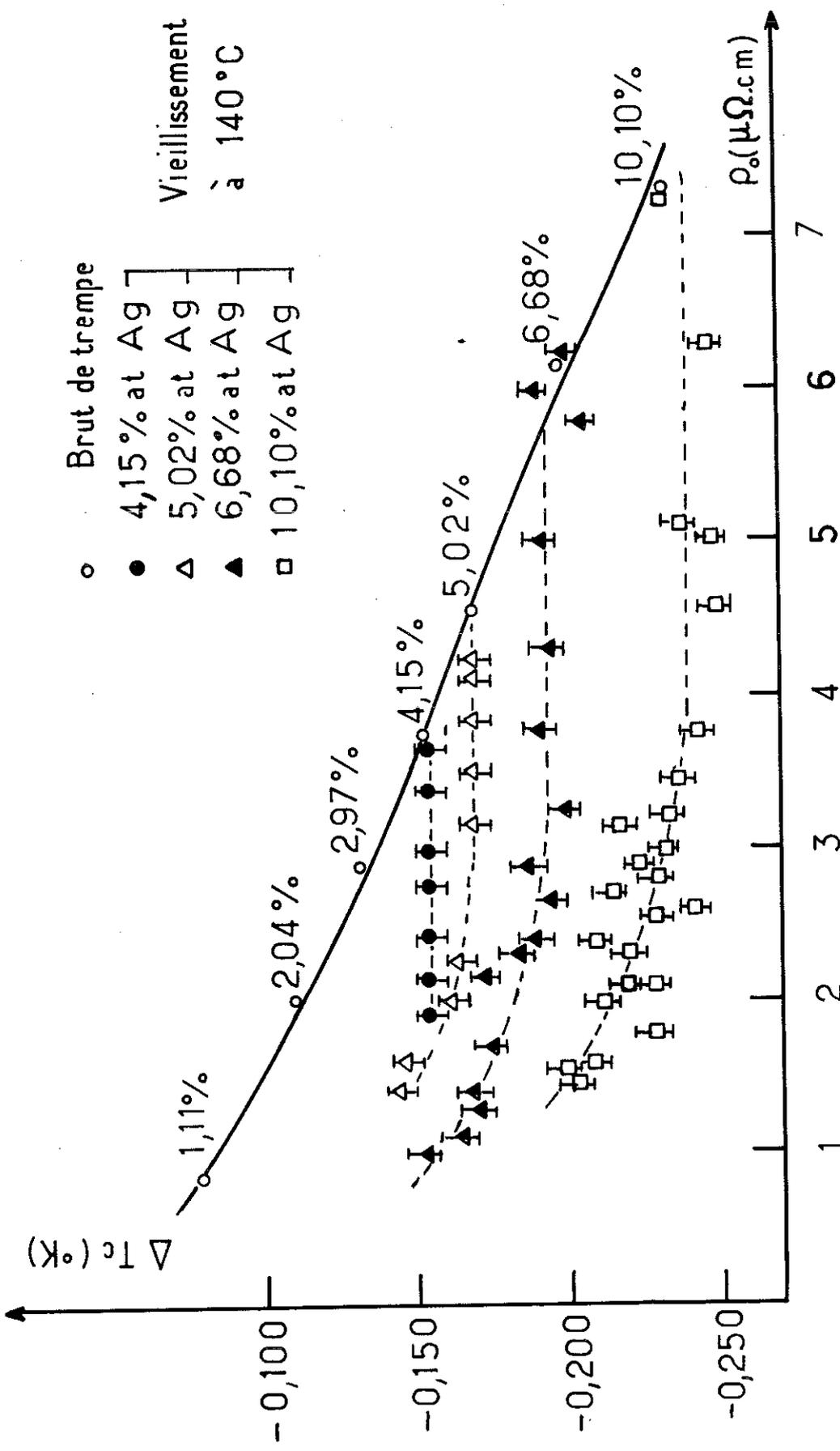


Fig. 11

Sur la fig.11 sont portés les écarts ΔT_c entre la T_c des alliages bruts de trempe et vieillis par rapport à la T_c de l'aluminium pur (1,180K)

On constate que :

- La T_c des solutions solides sursaturées brut de trempe décroît lorsque la concentration en Argent augmente.
- à concentration fixée, T_c reste constant tant que les seules Z.G.P. sont présentes. Le début de la remontée de T_c se produisant avec l'apparition de γ' (photo 3-9-13-20) (27).

Nous devons rapprocher la dernière remarque des suivantes qui seront exposées plus en détail par la suite.

- Durant le stade des Z.G.P., H_c reste constant, H_{c2} décroît linéairement avec la résistivité (28) et la faible irréversibilité n'évolue pas.

- A l'apparition de la phase γ' , le comportement magnétique devient irréversible (Th. Bl. p. 40) et la température critique augmente.

Ainsi, pendant la pré-précipitation, T_c et H_c ne sont pas affectés par l'évolution de la ségrégation dont l'échelle, de l'ordre de 100\AA , est bien plus petite que celle de la longueur de cohérence estimées dans ces alliages. Typiquement, si H_{c2} vaut ≈ 100 oe, $\xi \approx 2.000 \text{\AA}$. Mais néanmoins, ils seront sensibles à la concentration globale en Ag des alliages. Nous allons, à l'aide des effets de proximité, tenter d'éclaircir ce problème.

2.2. Modèle : l'alliage inhomogène est considéré comme un ensemble - /S/N/S/N/

Nous considérons la solution solide ségrégée comme un ensemble de lames normales N, les Z.G.P., et supraconductrices S, la matrice appauvrie, en contact électrique les unes avec les autres. Les lames N ont une épaisseur d_N de l'ordre du diamètre des zones et les lames S une épaisseur d_s , la distance moyenne entre zones. Comme on l'a vu (I, §3)

l'interface est défini sur une distance interatomique et une interdiffusion est moins dramatique pour la validité de la théorie lorsque N et S sont sales (II § 4.2.2.), il n'y a pas de contrainte autour des zones (I § 3) et d_s et d_N (Tableau I) sont respectivement plus petits que ξ_s et ξ_N :

$$d_s < \xi_s = \left(\frac{\theta_0}{2\pi H_c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 2.000 \text{ \AA} \quad d_N < \xi_N = \left(\frac{h V_F \ell}{6\pi K T} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 1500 \text{ \AA}$$

Nous sommes dans un cas "presque idéal" pour utiliser les résultats obtenus dans le cas limite de Cooper.

A chaque bilame N/S correspond un paramètre $(NV)_{\text{eff}}$:

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{V_n N_n^2 d_n + V_s N_s^2 d_s}{N_n d_n + N_s d_s}$$

Mais les lames sont ici des sphères et nous généralisons l'expression précédente en prenant v_n et v_s les volumes des phases N et S, et $\beta = \frac{v_n}{v_n + v_s}$, la fraction en volume de phase normale, d'où :

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{V_n N_n^2 \beta + V_s N_s^2 (1-\beta)}{N_n \beta + N_s (1-\beta)}$$

Cette généralisation n'est certes pas rigoureuse, mais nous pensons que si cette interprétation physique est correcte, l'erreur commise par cette approximation de géométrie ne modifiera pas le résultat au point d'en changer l'ordre de grandeur. T_c est alors donnée par,

$$K_B T_c \approx 1,14 \kappa \omega_D \exp - \frac{1}{(NV)_{\text{eff}}}$$

Au cours de la pré-précipitation, T_c étant constant, pour une concentration fixée, $(NV)_{\text{eff}}$ ne varie pas ainsi que la fraction en volume β des zones. Nous retrouvons ainsi un résultat avancé par Gerold (5) à l'aide d'investigations purement métallurgiques. Utilisons, maintenant, la propriété d'existence de la lacune de miscibilité avec

$$\beta = \frac{m_A - m_2(T)}{m_1(T) - m_2(T)}$$
, β , donc $(NV)_{\text{eff}}$ et enfin T_c ne dépendent que de la température de vieillissement T et de la concentration nominale m_A des alliages. Comme ils ont tous été vieillis à la même température (140°C), T_c ne dépend que de m_A , nous avons là un moyen de tester numériquement la validité du modèle.

2.3. Calcul des températures de transition des alliages

Pour ne tenir compte que de l'effet produit par les Z.G.P. sur la T_c de la matrice, nous allons comparer la T_c d'un alliage de concentration m_A à la T_c d'un alliage où théoriquement il n'y a pas de zones, soit $\beta=0$ et $m_A = m_2(140^\circ\text{C}) = 0,71\% \text{ At}$. T_c est ainsi la température de transition de la matrice de concentration $m_2(T)$ où l'abaissement de température de transition est dû principalement à la réduction de l'anisotropie du Gap (29) et au début des effets de valence avec la solution de Ag dans Al. T_c est évaluée par interpolation à l'aide de la courbe $T_c(c_0)$ d'où $T_c = 1,12\text{K}$. On estime alors $(NV)_s$ avec une expression B.C.S :

$$\text{Pour Al, } T_c^{\text{Al}} \sim \theta_D \cdot \exp - \frac{1}{(NV)_{\text{Al}}}$$

$$T_c \sim \theta_D \cdot \exp - \frac{1}{(NV)_s}$$

$$\text{D'après (30), } T_c^{\text{Al}} \neq 1,18\text{K} \quad \text{et} \quad (NV)_{\text{Al}} = 0,175$$

$$\text{d'où si } T_c \neq 1,12\text{K, } (NV)_s = 0,174$$

L'expression de T_c pour un alliage est alors donnée par :

$$\text{Log } \frac{1,14 \pi \omega_D}{K_B \cdot T_c} = \frac{1}{(NV)_{\text{eff}}} \quad \text{Log } \frac{1,14 \pi \omega_D}{K_B \cdot T_c} = \frac{1}{(NV)_s}$$

$$\text{Log } \frac{T_c}{T_c^0} = \frac{1}{(NV)_s} \cdot \frac{[(NV)_n - (NV)_s] \beta}{[(NV)_n \beta + (NV)_s \cdot \frac{N_s}{N_n} (1-\beta)]}$$

On prend alors $\frac{N_s}{N_n} = \frac{Y_{Al}}{Y_{Ag}} = 2,08 (30), (NV)_s = 0,174.$

Les variations $T_c(\beta)$ dépendent alors de la valeur du paramètre $(NV)_n$ (fig. 12 en encart). On obtient le meilleur accord pour $(NV)_n = + 0,10$. Le tableau II donne les valeurs comparées de $\Delta T_c = T_c - T_c^{\circ}$, ainsi que la fig. 12.

At %	ρ_0 ($\mu\Omega.cm$)	β	T_c^{exp} (K)	$-\Delta T_c^{exp} = T_c^{\circ} - T_c^{exp}$	$-\Delta T_c^{th} = T_c^{\circ} - T_c^{th}$	T_c^{th} (K)
1,11	1,05	$0,75 \times 10^{-2}$	$1,095 \pm 0,005$	0,02	0,01	1,11
2,04	1,93	$2,5 \times "$	$1,062 \pm 0,005$	0,06	0,03	1,09
2,97	2,83	$4,3 \times "$	$1,040 \pm 0,005$	0,08	0,06	1,06
4,12	3,74	$6,6 \times "$	$1,022 \pm 0,005$	0,10	0,09	1,03
5,00	4,16	$8,1 \times "$	$1,016 \pm 0,005$	0,10	0,11	1,01
6,68	6,15	$11,3 \times "$	$0,997 \pm 0,005$	0,14	0,15	0,97
10,10	7,29	$17,5 \times "$	$0,940 \pm 0,05$	0,18	0,24	0,88
16,70	10,20	$30 \times "$	$0,84 \pm 0,01$	0,28	0,41	0,71

Tableau II

2.4. Discussion

Malgré la simplicité du modèle et une généralisation hardie de l'expression $(NV)_{eff}$, il est assez remarquable, que, pour les concentrations allant jusqu'à 6,68% At., nous obtenions un accord de l'ordre de 3% entre T_c^{exp} et T_c^{th} . L'erreur atteint ensuite 16% avec l'alliage le plus concentré.

a/ Nous avons tenu compte ici que des effets de proximité, en négligeant en particulier les modifications apportées au spectre de phonons lorsque l'Argent est en solution dans Al. En particulier, dans le calcul nous avons admis que la température de Debye ne changeait pas. Cet effet est

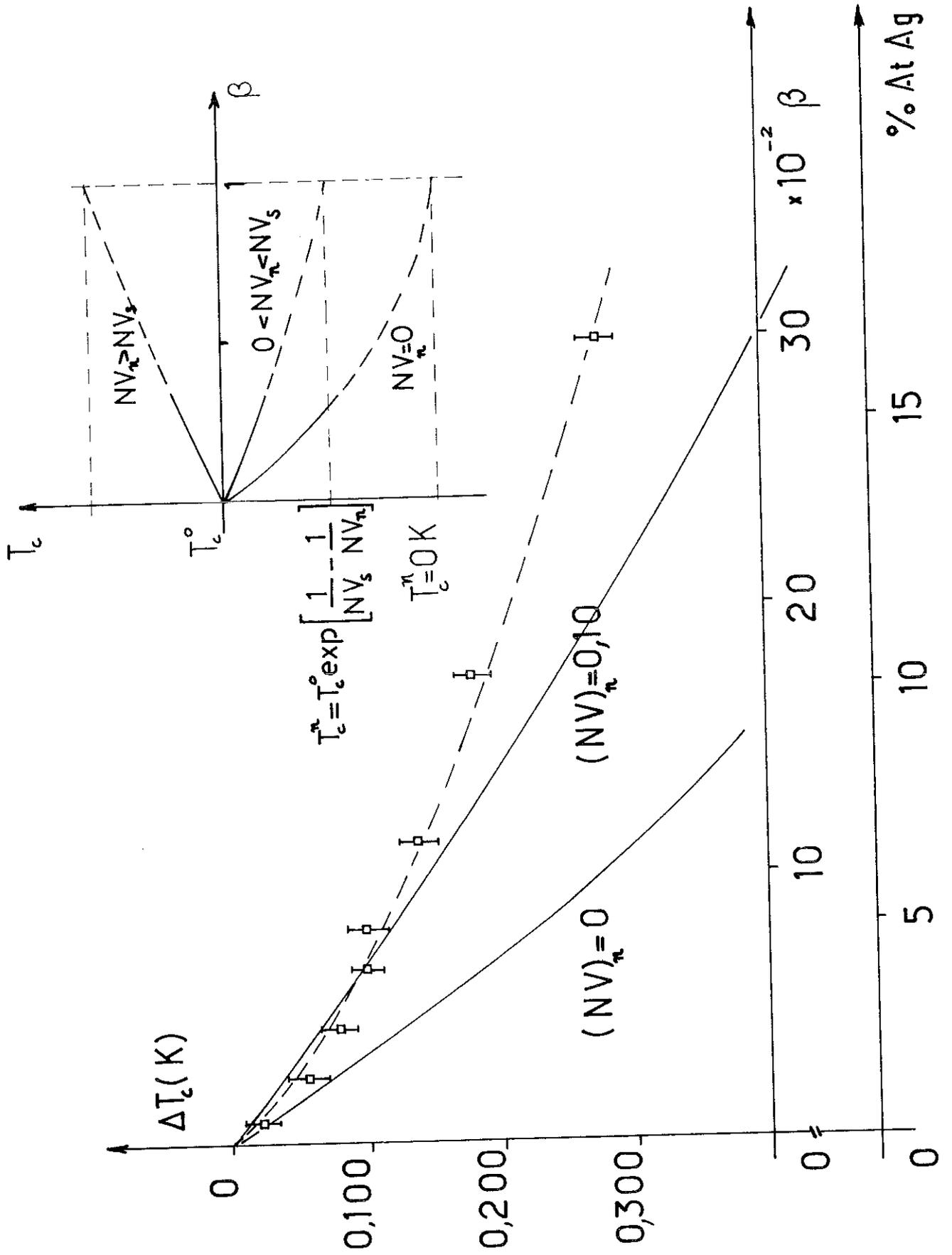


Fig. 12

probablement faible à basse concentration, mais à forte concentration, avec l'Argent, atome lourd dans une matrice légère Al, on peut s'attendre à une déformation du spectre de phonons telle qu'il y ait un déplacement vers les phonons de basse fréquence. Cela entraînerait un abaissement de θ_D et, si l'on se réfère à la théorie de Mac-Millan, une possibilité d'augmenter le couplage électron-phonon favorable à la supraconductivité (36). C'est ainsi que Klein et Leger (31) expliquent les augmentations de T_c dans les films d'Al granulaire. Cette dernière raison expliquerait le sens du désaccord à forte concentration dans le résultat. Ce raisonnement est tout à fait qualitatif car le couplage dépend aussi de la forme de la distribution de ces modes de phonons et pour le moment, nous ne pouvons rien dire. Nous reviendrons sur cette question lors de la discussion sur le coefficient de chaleur spécifique électronique.

b/ La valeur $(NV)_n = 0,10$ est à rapprocher de celle obtenue par Deutscher et Al (32) pour l'Ag pur, $(NV)_{Ag} = 0,10$. Récemment, Valette (33), par des mesures d'effet Meissner, dans des lames d'Ag en proximité avec du Pb a amélioré la précision de la détermination et donne $(NV)_{Ag} = 0,06$. Dans notre cas, les Z.G.P. ont une concentration $m_1 = 53,9\%$ At. Ag. La structure cristalline est celle de la matrice, c.f.c., structure de l'Ag pur. Notre estimation de $(NV)_n$ est donc logique et se situe entre la valeur de Ag pur et Al pur.

c/ Ces alliages, métallurgiquement inhomogènes, se comportent dans l'état ségrégué comme des supraconducteurs homogènes, de paramètre $(NV) = (NV)_{eff}$. Ainsi, la largeur de transition est étroite ($\approx 0,01K$) et le comportement magnétique est quasi réversible. Cette conclusion suggère que pour ancrer les vortex, il faut créer des perturbations métallurgiques au moins de l'ordre de ξ . Les champs critiques seront ceux de supraconducteurs homogènes de type "sale" car $\lambda < \xi_0$, nous analyserons leurs propriétés en ce sens.

d/ Enfin, il faut expliquer la remontée de T_c avec la précipitation de γ' . Tout d'abord, T_c doit varier, car la fraction de volume de zones n'est plus constante, elle diminue au profit de la phase γ' , qui d'ailleurs n'évoluera à fraction de volume constante qu'après le pic de durcissement structural (Th. Bl. p.11), et nous n'avons pas suffisamment de valeurs expérimentales de T_c dans cette région pour nous assurer de l'existence d'un nouveau plateau. Enfin, T_c doit augmenter : Dans la situation d'effet de proximité avec les zones, $\frac{ds}{dN}$ est de l'ordre de 2-3, avec les plaquettes de la phase γ' , $\frac{ds}{dN}$ est de l'ordre de 15-20, (Th. Bl. p.11-58-65). Ainsi, l'influence de Ag pour abaisser T_c est moins grande dans la deuxième situation et est lié à la géométrie de la précipitation. Enfin, comme $d_s \sim \xi_s$, on n'est plus tout à fait dans le cas limite de Cooper, il s'ensuit un changement de régime dans les effets de proximité qui va dans le même sens.

3 - Champs critiques H_{c1} et H_{c2} et paramètre de G.L.

3.1. Champs critiques H_{c1} et H_{c2}

Les valeurs de H_c mesurées par la surface et de H_{c2} à $t = \frac{T}{T_c} = 0,8$ sont données en fonction de ρ_0 sur les figures 13-14-15.

H_{c1} - Le champ critique $H_{c1}(0,8)$ reste constant au cours de la ségrégation, compte tenu de l'incertitude sur H_{c1} et de la dispersion de part et d'autre d'une valeur moyenne. Le faible décalage entre les valeurs de H_{c1} pour les valeurs de κ faibles et élevées, révèlent que l'influence de l'irréversibilité n'est pas très importante ($\approx 10\%$). On verra par la suite (14) que c'est la pellicule supraconductrice de surface qui est en partie responsable de l'irréversibilité, pellicule qui disparaît pour $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$.

H_{c2} - Le champ critique $H_{c2}(0,8)$ varie linéairement avec ρ_0 . Cette dépendance est en accord avec un résultat issu de la théorie de G.L.A.G. des supraconducteurs homogènes, traduit par la relation de Gorkov-Goodman,

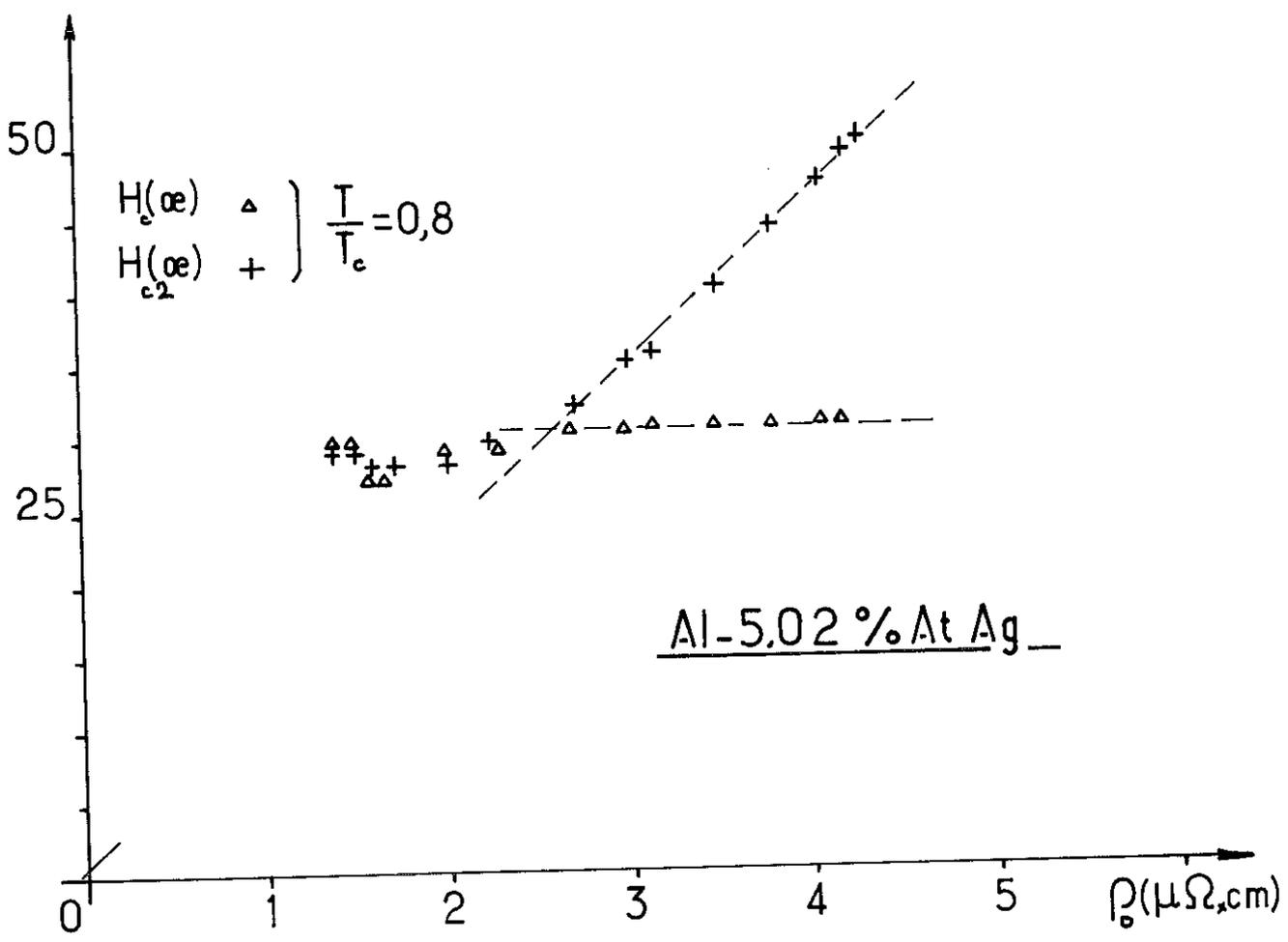
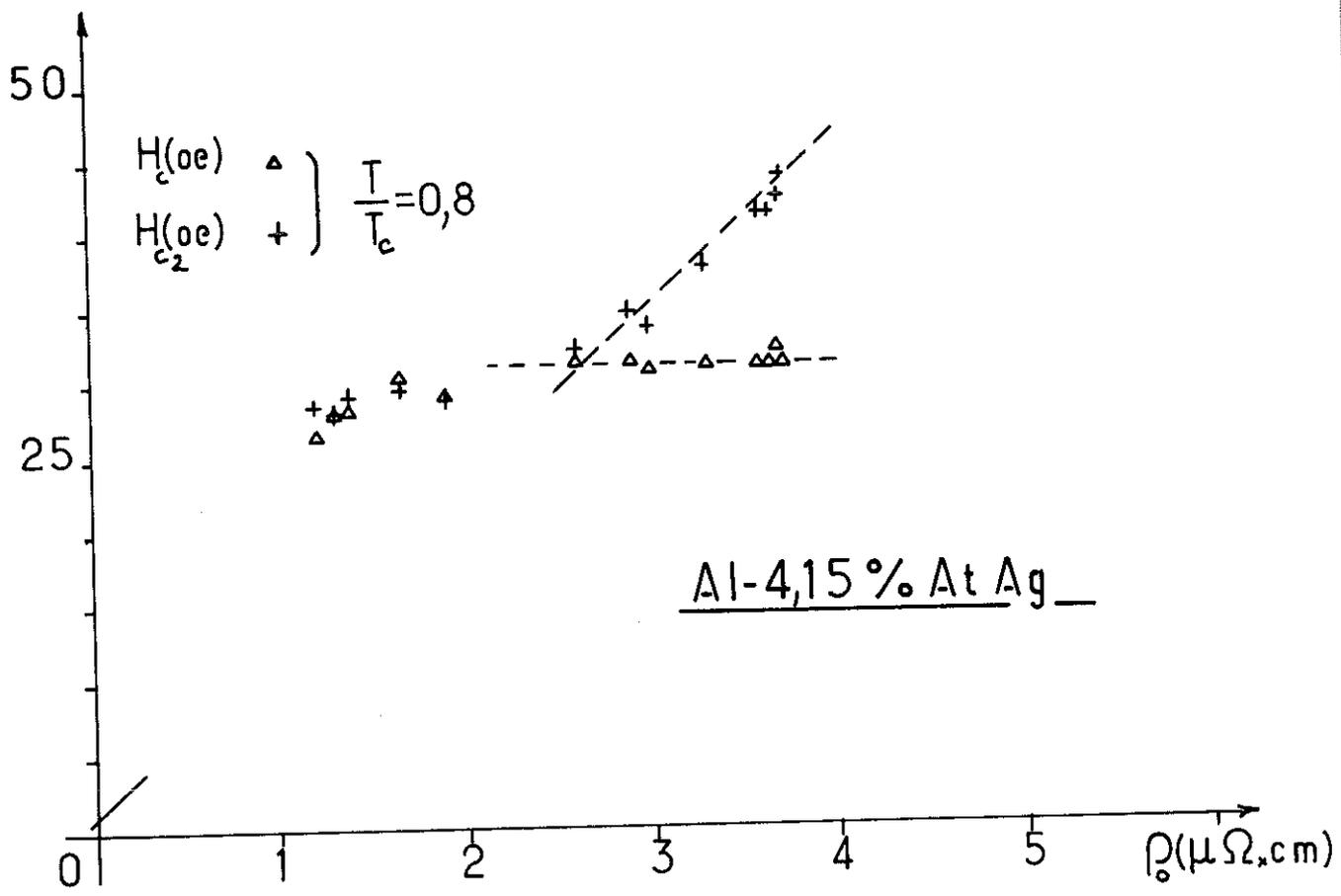


Fig. 13

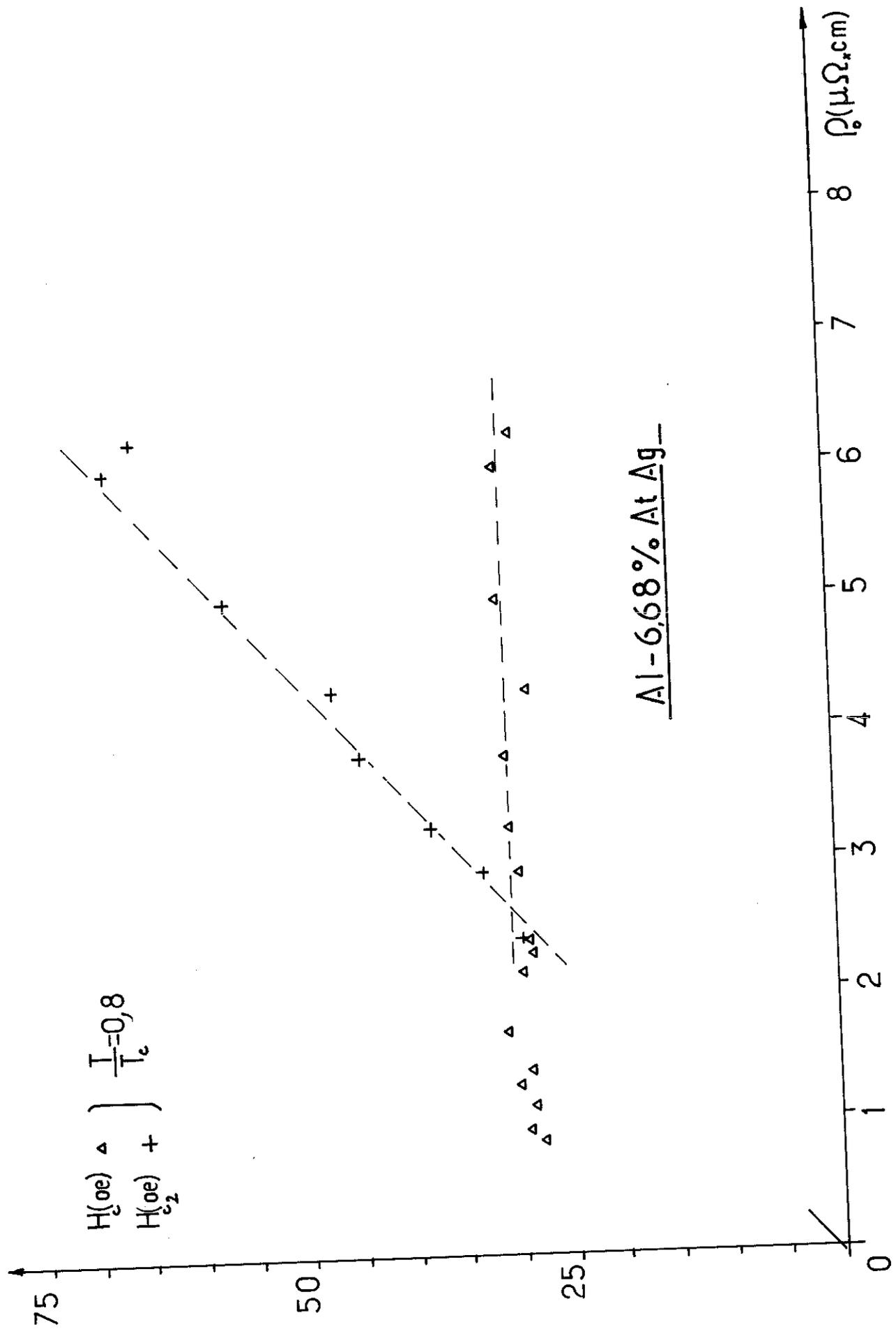


Fig. 14

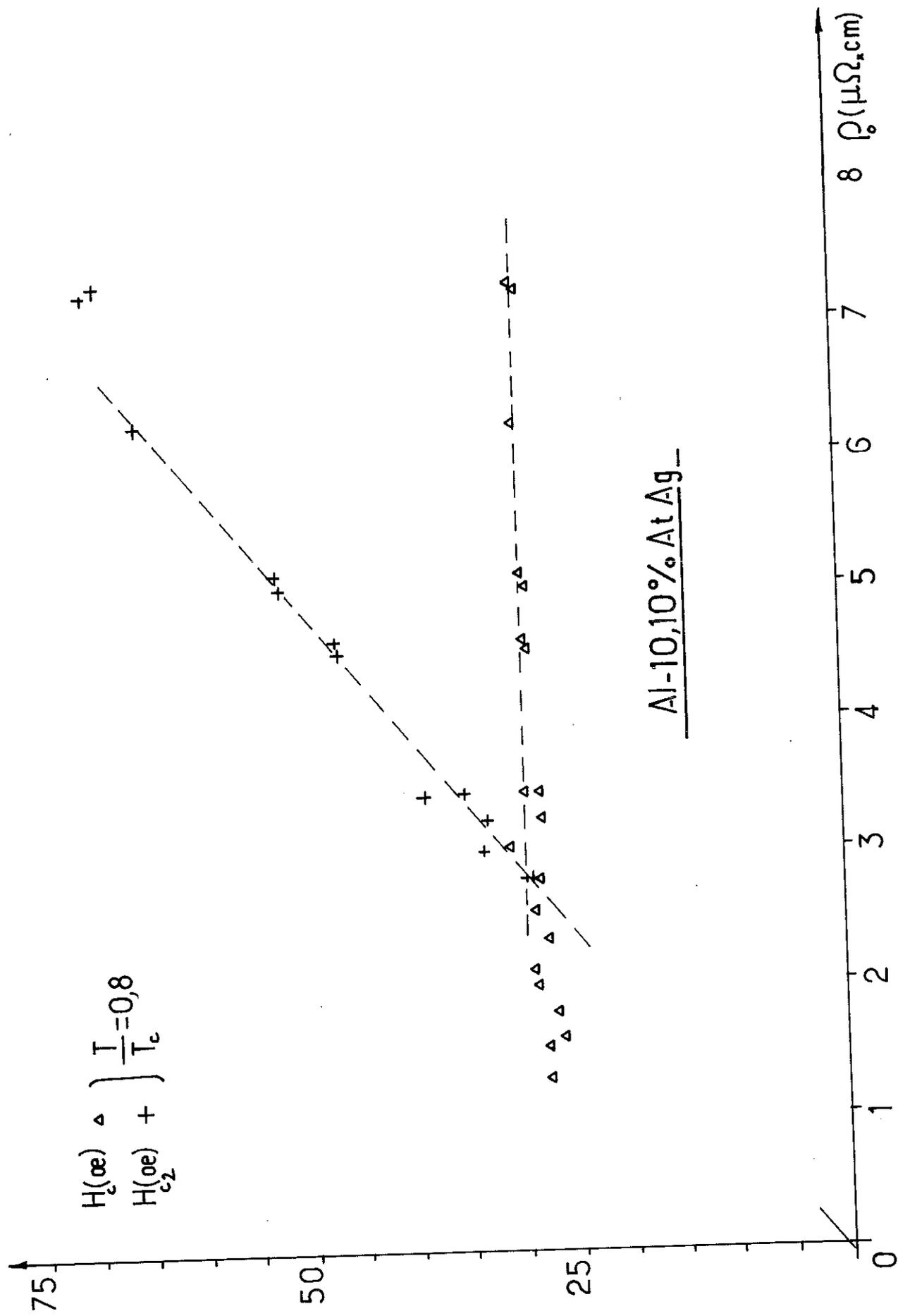


Fig. 15

$$\sqrt{2K_G} = \frac{H_{c2}(T)}{H_c(T)} = \sqrt{2} \left(K_0 + 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{\frac{1}{2}} \rho_0 \right)$$

quand $H_{c2}(0,8) = H_c(0,8)$, c'est le passage type I-type II qui sur les figures 13-14-15 est signalé par l'intersection de $H_{c2}(\rho_0)$ avec le palier $H_c(\rho_0)$.

On peut interpréter la valeur constante de H_c , au cours de la ségrégation, à l'aide de son expression issue de la théorie de G.L.A.G. et valable près de T_c ,

$$H_c = \frac{\varnothing_0}{2\pi\lambda(T) \cdot \xi(T)}, \quad \lambda(T) \text{ et } \xi(T) \text{ ont été données}$$

précédemment, d'où :

$$H_c(T) = \frac{\varnothing_0}{2\pi\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{7\zeta(3)} \right)^{\frac{1}{2}} [N(0)]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{k_B T_c}{\kappa} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$$

Cette expression ne fait plus intervenir le l.p.m des électrons contrairement à $\lambda(T)$ et $\xi(T)$, et ne dépend que des valeurs $N(0)$ et T_c du matériau. Dans notre cas, à concentration fixée, T_c reste constant, on l'a vu. Quant à $N(0)$, c'est un point plus délicat. La densité d'état devient, dans ces alliages, une fonction de la position $N(\vec{r})$ et la valeur $N(0)$ dans l'expression de $H_c(T)$ doit être remplacée par une moyenne prise sur le volume de l'échantillon. On peut dire, en première approche, qu'elle ne doit dépendre que de la concentration en Ag, pourvu que l'on reste dans l'état de pré-précipitation.

3.2. Paramètres de Ginzburg-Landau

Les paramètres utilisés dans la théorie de G.L.A.G. sont les suivants

$$K_1(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_{c2}(T)}{H_c(T)}$$

$$K_2(T) \text{ défini par } -4\pi \frac{dM}{dH} = \frac{1}{1.16(2K_2^2(T)-1)}$$

$$\text{et } K_G = K_0 + 7.5 \cdot 10^3 \gamma^{\frac{1}{2}} \rho_0$$

$K_1(T)$ et $K_2(T)$ dépendant de la température et du rapport $\frac{\lambda^1}{\xi_0}$ (15). Dans notre cas $\lambda \ll \xi_0$ et $0,8 \lesssim t \lesssim 1$, si bien que l'on considèrera $K_1(T) \simeq K_1(T_c)$ $K_2(T) \simeq K_1(T_c)$ avec une erreur au plus de 3%, ordre de grandeur de la détermination expérimentale, ainsi

$$K_1(T) = K_2(T) = K_G = K_1(T_c) = K_2(T_c)$$

K_G et γ

Dans l'expression de K_G , intervient γ , coefficient de chaleur spécifique électronique, qui est inconnu dans ces alliages. En supposant, qu'ils se comportent comme des supraconducteurs B.C.S., on sait alors que

$$\gamma = \frac{1}{1,43} \cdot \frac{1}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2$$

Dans le régime type I, on peut avoir γ à partir de la mesure directe de H_c .

Dans le régime type II, à cause de l'irréversibilité, on dérive γ à l'aide des relations suivantes :

$$K_G = K_1(T_c) \quad K_1(T_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}}{\left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}}$$

$$\text{d'où } \gamma = \frac{1}{\rho_0 \cdot 4,5 \times 10^4} \times \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \text{ et ensuite } K_G.$$

γ ne dépend que de ρ_0 , et H_{c2} , insensibles à l'irréversibilité. Le tableau III donne les valeurs de K_G , K_1^{exp} , K_2^{exp} . Les valeurs de K_1^{exp} et K_2^{exp} sont systématiquement inférieures à K_G traduisant ainsi que les valeurs de H_c , pour ρ_0 données, sont surestimées à cause de l'irréversibilité. Néanmoins, l'accord est raisonnable.

38

Il n'y a pas de variation systématique observable de γ au cours de la ségrégation, aussi nous donnons les valeurs moyennes de γ dans le tableau III bis (et fig. 6) pour toutes les concentrations dont nous disposons.

A1 - 4,15% At. Ag

ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	K_G	K_1^{exp}	$\left(\frac{H_{c3}}{H_{c2}}\right)_{\text{exp}}$	$\left(\frac{H_{c3}}{H_{c2}}\right)_{\text{th}}$
3,64	$1,03^{\pm 0,03}$	0,93	1,64	1,69
3,70	$1,05^{\pm 0,03}$	0,97	1,50	"
3,59	$1,02^{\pm 0,03}$	0,93	1,40	"
3,28	$0,93^{\pm 0,03}$	0,86	1,55	"
2,97	$0,85^{\pm 0,02}$	0,77	1,63	"
2,88	$0,82^{\pm 0,02}$	0,78	1,63	"
2,60	$0,75^{\pm 0,02}$	0,71	1,58	1,69
2,22	0,64		1,40	1,54
1,89	0,55		1,30	1,32
1,64	0,48		1,17	1,15
1,42	0,42		1,12	1,01
1,34	0,40		1,04	1,00
1,24	0,37		1,01	1,00

A1 - 5,02% At Ag

4,28	$1,21^{\pm 0,04}$	1,15	1,52	1,69
4,20	$1,19^{\pm 0,04}$	1,14	1,50	"
4,08	$1,15^{\pm 0,04}$	1,09	1,40	"
3,81	$1,07^{\pm 0,03}$	1,02	1,46	"
3,50	$0,99^{\pm 0,03}$	0,93	1,49	"
3,15	$0,90^{\pm 0,03}$	0,82	1,66	"
2,96	$0,84^{\pm 0,02}$	0,82	1,66	"
2,71	$0,77^{\pm 0,02}$	0,76	1,68	1,69
2,26	0,65		1,51	1,56
1,98	0,58		1,43	1,40
1,66	0,49		1,22	1,18
1,61	0,47		1,17	1,13
1,51	0,45		1,04	1,04
1,40	0,42		1,03	1,01

Tableau III

A1 - 6,68 % At Ag

ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	K_G	K_1^{exp}	K_2^{exp}	$\left(\frac{H_{c3}}{H_{c2}}\right)_{\text{exp}}$
6,24	$1,62 \pm 0,05$	1,57	1,49	
6,02	$1,59 \pm 0,05$	1,53	1,49	
5,04	$1,38 \pm 0,05$	1,28	1,24	
4,28	$1,06 \pm 0,03$	1,04	1,06	
3,77	$1,05 \pm 0,03$	1,02	0,99	
3,24	$0,91 \pm 0,03$	0,86	0,86	
2,88	$0,80 \pm 0,03$	0,79	0,78	
2,68	$0,71 \pm 0,02$	0,72	0,75	

A1 - 10,10% At Ag

7,29	$1,82 \pm 0,06$	$1,72 \pm 0,06$	1,70	1,45
7,26	$1,82 \pm 0,06$	$1,75 \pm 0,06$	1,70	1,46
6,25	$1,65 \pm 0,06$	$1,58 \pm 0,06$	1,57	1,52
5,13	$1,33 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,04$	1,25	1,67
5,06	$1,34 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,04$	1,29	1,63
4,55	$1,20 \pm 0,05$	$1,18 \pm 0,03$	1,15	1,67
4,53	$1,20 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,03$		
3,45	$0,89 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,03$		
3,44	$0,89 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,03$	0,92	
3,25	$0,87 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$		
3,04	$0,81 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,03$		
2,79	$0,75 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,03$		

Tableau III (suite)

Tableau III (bis)

%At Ag	Al	1,11	2,04	2,97	4,12	5,00	6,68	10,10	16,70
γ	1430	1440	1720	1360	1360	1340	1230	1190	1030
ergs.cm ³ deg ⁻²	± 70	± 60	± 60	± 50					

La valeur de γ pour Al est supérieure à la valeur obtenue en chaleur spécifique par Philipps $\gamma = 1350 \text{ ergs cm}^{-3} \text{ deg.}^{-2}$. Cette erreur est systématique car elle est produite par la méthode de dépouillement des mesures magnétiques. Ceci avait déjà été signalé par Lynton et al (34).

Il apparait donc une variation de γ avec la concentration qui doit être considérée avec prudence.

a/ On l'a vu, la notion de densité d'état dans un alliage ségrégué doit être modifiée. Le coefficient γ que l'on mesure est alors relié à une moyenne, dans l'espace des densités d'état $\langle N(\vec{r}) \rangle$.

b/ En introduisant un atome lourd Ag dans une matrice légère, on modifie le spectre des phonons, en augmentant, par exemple, le nombre de modes basses fréquences. Un tel effet semble avoir été observé par Culbert et Huebener (35) dans Al-0,95% Ag. Ils attribuent un excès de chaleur spécifique du réseau, mesurée entre 1,3 et 25K à des modes résonants basses fréquences. On sait, d'après la théorie de Mac-Millan (36) et les nombreux résultats expérimentaux d'effet Tunnel sur les spectres de phonons qu'un déplacement de la distribution vers les modes basse-fréquence augmentent l'interaction électron-phonon. Cette hypothèse entrainerait que les alliages, à forte concentration, ne se comportent plus comme des alliages B.C.S. à couplage faible. On ne peut alors utiliser l'expression de γ dérivée de cette théorie.

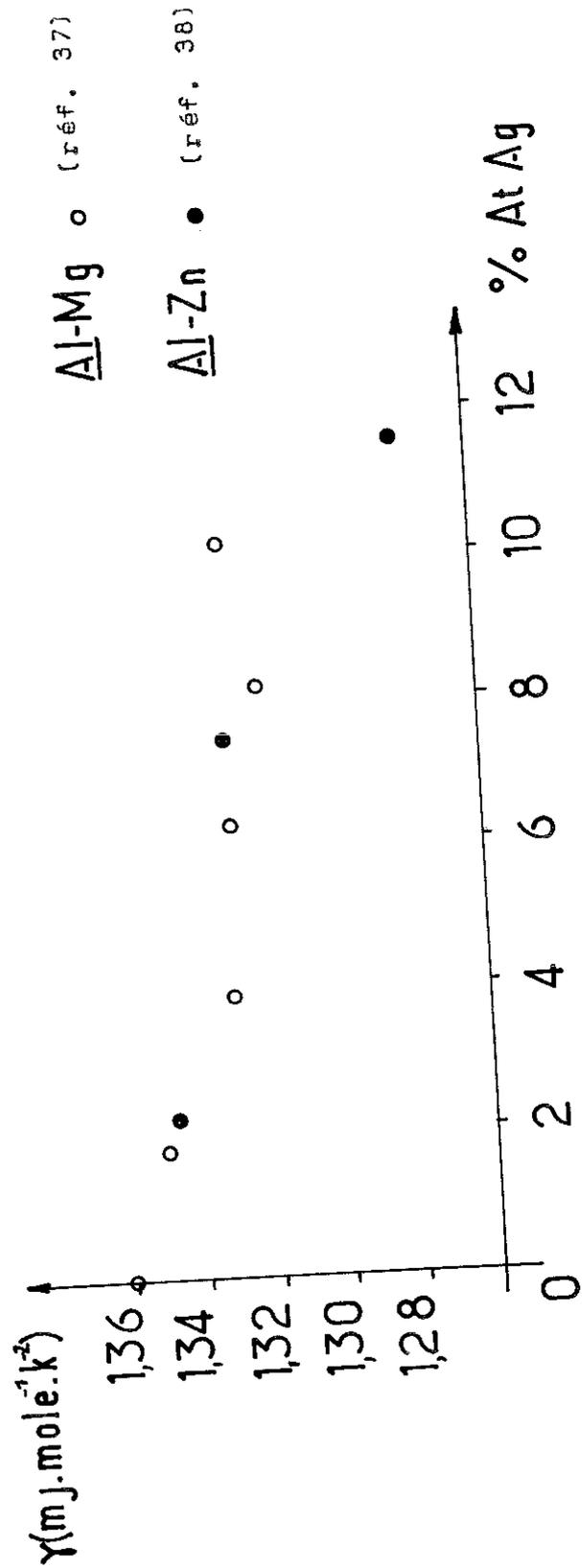
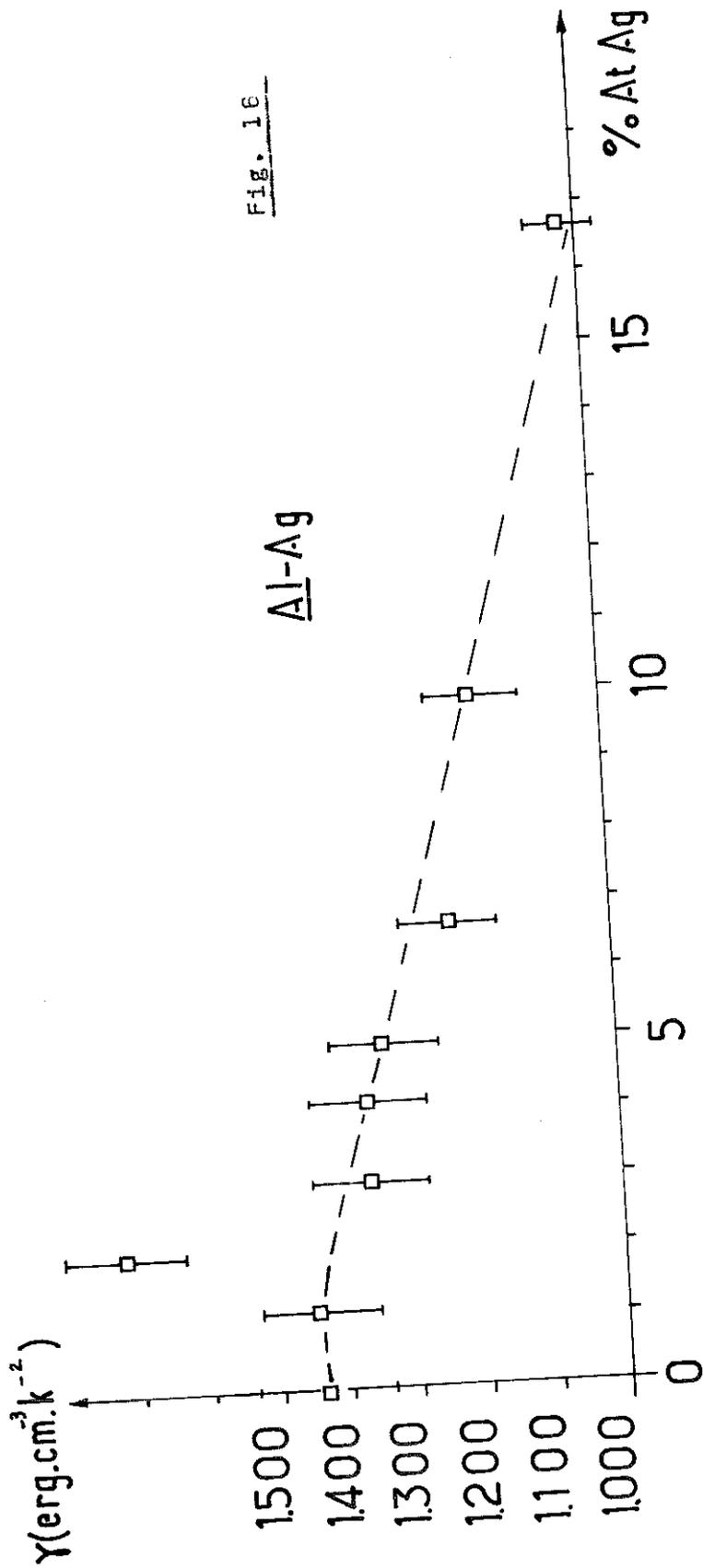


Fig. 17

c/ Il existe, dans la littérature, des résultats sur γ pour Al-Mg (37) et Al-Zn (38) dans l'état de solution solide sursaturée. On sait, d'autre part, que, au moins dans Al-Zn il y a ségrégation en Z.G.P. Ils sont rassemblés sur la fig.17. Pour Al - 11,6% At.Zn, $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ est de l'ordre de 6%, alors que pour Al - 10% At. Ag, $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ est de l'ordre de 17%. Si un modèle de bande rigide est encore valable, et comme Ag n'a qu'un seul électron de conduction par atome, l'ordre de grandeur des variations de γ , tout en paraissant un peu fort, n'est pas déraisonnable.

En conclusion, nos résultats indiquent une décroissance de γ lorsque la concentration augmente, mais on ne peut tirer de conclusions plus avancées. Des mesures de chaleur spécifique et une étude du spectre de phonons sur des échantillons métallurgiquement bien connus éclaircirait le problème.

4 - Supraconductivité de surface et le champ critique H_{c3}

4.1. Introduction

Les courbes d'aimantation près de H_{c2} présentent une queue d'aimantation irréversible jusqu'à des champs 50% plus grands que H_{c2} . C'est à l'aide de la méthode de mesure par intégration que nous avons pu la détecter sans ambiguïté. L'aimantation est diamagnétique en champ croissant et paramagnétique en champ décroissant et ne dépend pas de la vitesse de balayage en champ $\frac{dH}{dt}$. Nous l'avons étudiée sur les alliages 4,15% et 5,02% At pour pouvoir avoir des alliages de $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ avec des Z.G.P. sans précipitation γ' .

On ne peut attribuer cette aimantation à des inhomogénéités de concentrations macroscopiques. D'après ce qu'il précède, il faudrait des variations de plusieurs % At pour provoquer des variations de H_{c2} de 50%. Or, les échantillons sont laminés sous forme de bande de 0,2mm à partir de lingots épais, ce qui étale et élimine ainsi les gradients de concentration toujours présents lors de la solidification.

Nous attribuons cet effet à des courants se développant dans le tegument superficiel supraconducteur existant entre H_{c2} et H_{c3} , d'épaisseur de l'ordre de $\xi(T)$. Cette couche forme alors un anneau supraconducteur. Detecter, par aimantation, quantité proportionnelle au volume de matériau rendu supraconducteur, la présence de cette couche est généralement délicat, voire impossible à cause de la faible valeur de $\xi(T)$ dans la plupart des matériaux (quelques 100 Å). On a recours alors à des mesures de résistivité, de perméabilité magnétique, d'impédance de surface, d'effet Tunnel. Mais dans le cas des alliages d'Al, où $\xi(T)$ est de l'ordre de quelques milliers d'Å, la situation devient plus favorable, et est améliorée par la possibilité de faire un tracé continu.

4.2. Etude expérimentale de H_{c3} par mesures d'aimantation

L'existence d'une supraconductivité dans une couche superficielle a été prédite, pour la première fois et théoriquement, par St. James et de Gennes (39); ils ont montré que pour des échantillons en forme de plaques dans un champ magnétique parallèle à ses faces, la supraconductivité pouvait exister dans une couche superficielle d'épaisseur de l'ordre de $\xi(T)$, alors qu'à l'intérieur, le paramètre d'ordre était encore nul. Le champ de nucléation est donné par

$$H_{c3} = 1,695 \cdot H_{c2} \quad , \text{ si le matériau est sale } l < \xi_0 \\ \text{ et si } T \text{ est proche de } T_c .$$

Ainsi, puisque $H_{c2} = \sqrt{2k} H_c$, on distingue trois régimes suivant les valeurs de k et donc de ρ_0 :

$$(1) \text{ Type II. } k > \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \quad H_{c2} = \sqrt{2} k H_c \quad , \quad \frac{H_{c3}}{H_{c2}} = 1,695$$

$$(2) \text{ Type I. } \frac{1}{\sqrt{2} \times 1,695} = 0,417 < k < 0,707 \quad H_{c2} < H_c \text{ et}$$

$$\frac{H_{c3}}{H_c} = 1,695 \times \sqrt{2} \times k$$

$$(3) \text{ Type I. } k < 0,417 \quad H_{c3} < H_c$$

Dans (1) et (2), il y a nucléation de la supraconductivité d'abord en surface à H_{c3} , puis ensuite en volume à H_{c2} ou H_c .

Dans (3), il y a nucléation en volume à H_c , on n'observera plus d'aimantation due au tégument.

Expérimentalement, la détermination de H_{c3} est délicate à cause de la courbure près de $-4\pi M \neq 0$ et d'une possible dérive lors de l'intégration. L'erreur sera plus importante pour les grands κ car, l'aimantation est, à $\frac{H}{H_{c2}}$ fixé, décroissante avec κ . Nous avons mesuré H_{c3} lorsque les cycles avaient une dérive quasiment nulle. Les valeurs de $\frac{H_{c3}}{H_{c2}}$ et $\frac{H_{c3}}{H_c}$ sont données sur le tableau III. Dans le domaine de température utilisée, $0,8 < t < 1$, nous n'avons pas observé de variation significative des rapports. La fig. 18 donne les variations du rapport en fonction de ρ_0 ou κ , avec $\kappa = \kappa_0 + 7,5 \cdot 10^5 \cdot \gamma^{1/2} \rho_0$.

Les 3 régimes sont mis aussi en évidence :

- transition (1) \rightarrow (2) à $\kappa \approx 0,71$

- transition (2) \rightarrow (3) à $\kappa \approx 0,42$

- entre ces deux valeurs de κ , $\frac{H_{c3}}{H_c}$ varie linéairement avec ρ_0 . Ces résultats sont en accord avec la théorie. Dans le tableau, nous avons porté les valeurs expérimentales et théoriques de $\frac{H_{c3}}{H_c}$ et $\frac{H_{c3}}{H_{c2}}$, l'accord est de l'ordre de 3%.

Les quelques écarts observés pour $\kappa > 1$ par rapport à la valeur 1,695 ne peuvent être expliqués par un non-parallélisme du champ H par rapport à la surface. En effet, d'après Saint-James (40), la dépendance de H_{c3} avec l'angle θ que fait H avec la surface, pour de petits angles est $H_{c3}(\theta) = H_{c3}(0) (1 - 1,35 |\theta|)$. Pour $\frac{H_{c3}}{H_{c2}}$, $\theta = \pm 5^\circ$.

Ni une courbure toujours possible de la surface des échantillons ni un mauvais alignement de ceux-ci dans H ne peuvent expliquer un tel écart, qui atteindrait tout au plus $\pm 2^\circ$.

▽ Al-4,15% At Ag

○ Al-10,10% At Ag

□ Al-5,02% At Ag

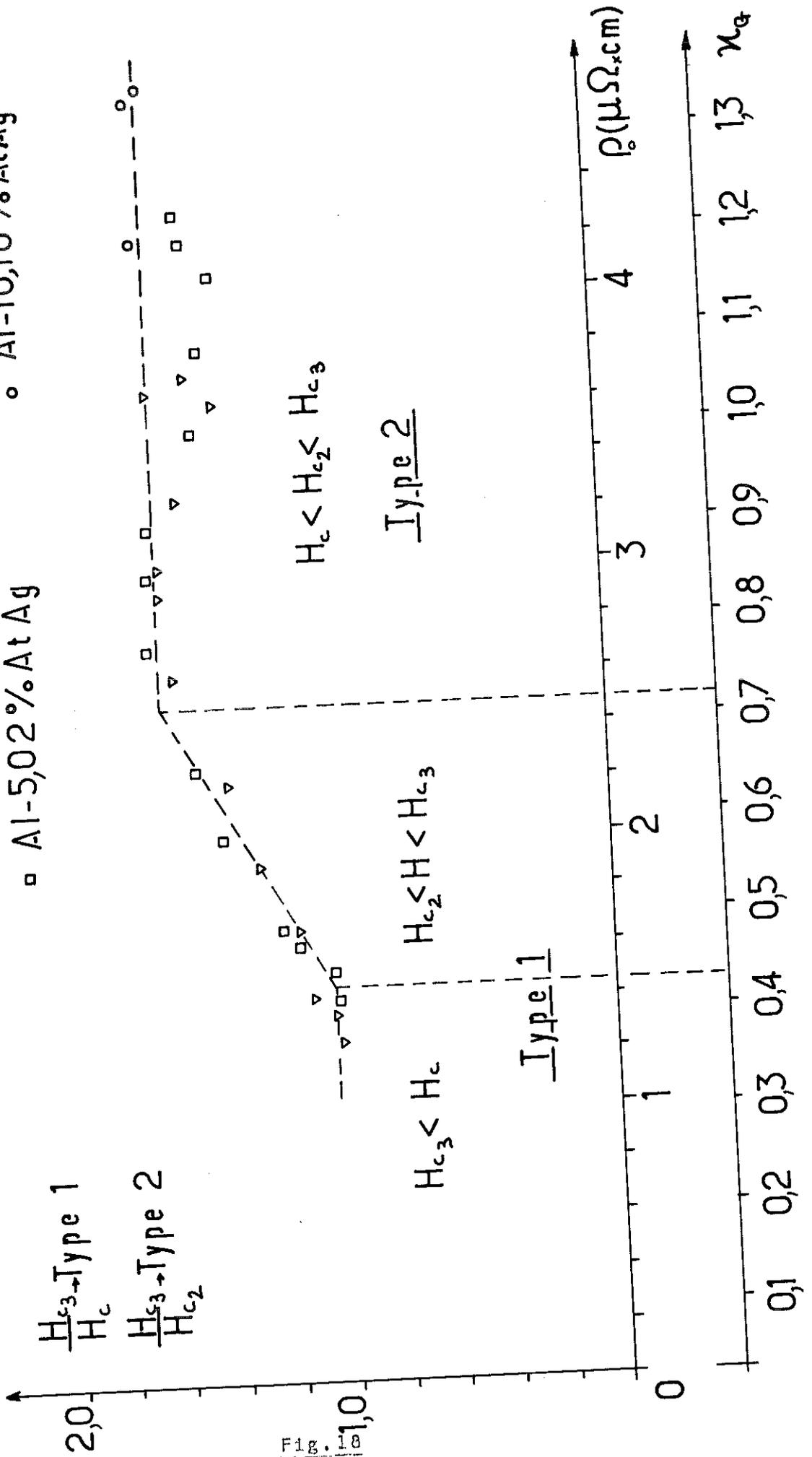


Fig. 18

L'ensemble de ces résultats justifient nos hypothèses et nous permettent d'affirmer que les alliages Al-Ag dans l'état de ségrégation en Z.G.P. suivent encore les lois des supraconducteurs homogènes sales ($\lambda < \xi_0$).

4.3. Aimantation de la couche superficielle

Cette couche constitue un tube supraconducteur. Des courants permanents y sont induits lors de la variation du champ magnétique. Elle se comporte alors comme un anneau supraconducteur.

- L'aimantation créée par ces courants est irréversible, i.e, diamagnétique en champ croissant et paramagnétique en champ décroissant.
- Elle ne dépend pas de $\frac{dH}{dt}$, mais de la valeur de H.
- Elle est liée à la valeur du courant critique J_c que la couche peut supporter sans perte. J_c dépend de H et est nul à $H = H_{c3}$.

Cette aimantation a été calculée par Fink et al (41) et aussi par Park (42) à l'aide des équations de G.L. Ils supposent que lorsque H est appliquée, la couche n'est plus dans son état d'énergie minimum, mais à cause des courants permanents induits est dans un état excité. Cet état, dit état critique, est tel que la différence d'énergie libre entre l'état normal et l'état supraconducteur $F_s - F_n$ soit nulle. Ces hypothèses sont justifiées, quand $H_{c2} < H < H_{c3}$, mais deviennent approchées, dans l'état mixte, où l'énergie libre n'est plus celle d'une phase normale mais d'une phase dans l'état mixte où le paramètre d'ordre ψ n'est plus négligeable devant celui de la surface. En particulier, elles sont fausses près de H_{c1} , où l'énergie libre est celle d'une phase entièrement diamagnétique. La situation est identique, pour les types I, pour $H = H_c$, ce qui explique la divergence de $\frac{\Delta}{\xi}$ pour $H = H_c$ à $\kappa = 0,5$ et $\kappa = 0,6$ (fig. 20) puisque la solution de supraconductivité en volume avec un paramètre d'ordre normalisé égal à 1 est alors stable.

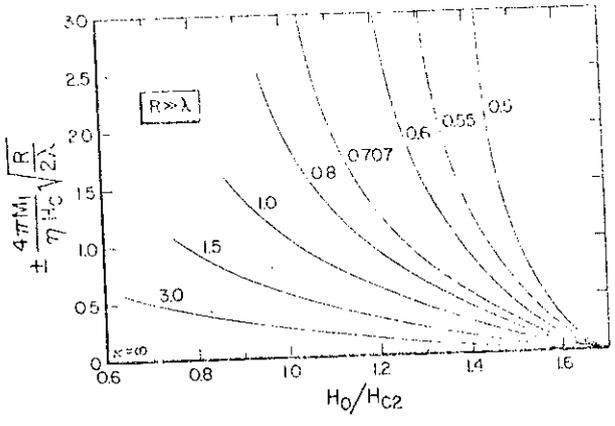


Fig. 19 (d'après réf. 41)

The quantity $(\Delta/\xi)[F^2(R)/\kappa]$ is shown as a function of H_0/H_{c2} for various κ values as calculated from reference 2 for a semi-infinite superconducting half-space. These results are applicable to a cylinder when the radius $R \gg \Delta$ (thickness of superconducting sheath). The induced magnetization per unit volume and the critical current per unit length are related to the above quantity via Eq. (14a) and are size dependent. Below H_{c2} the solutions are extended 40% into the mixed state for type II superconductors without taking the bulk solution into account.

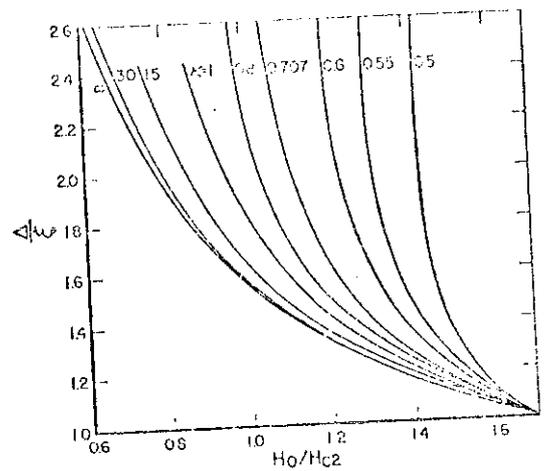


Fig. 20 (d'après réf. 41)

The thickness of the superconducting surface sheath Δ in units of the coherence length ξ as defined by Eq. (26) is shown as a function of H_0/H_{c2} and the Ginzburg-Landau parameter κ . Near the critical fields H_{c1} (for $0.707 > \kappa > 0.417$) and near H_{c2} (for $\kappa > 0.707$) the thickness of the sheath becomes very large. At H_{c2} the value of Δ/ξ is 1.0076.

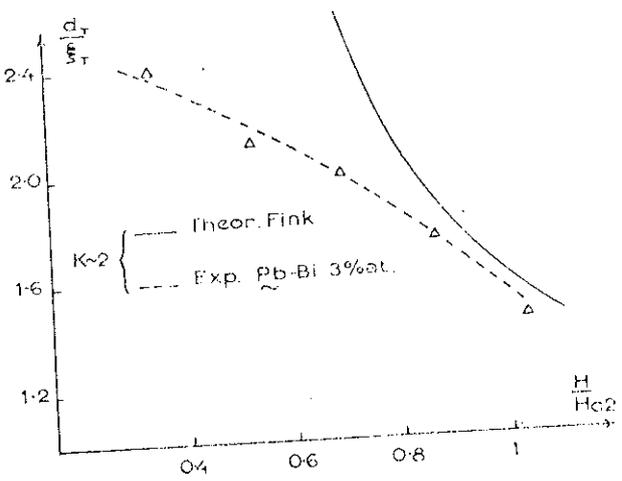


Fig. 21 (d'après réf. 42)

Variation de l'épaisseur du tégment en fonction du champ appliqué. L'accord expérience-théorie n'est convenable qu'au voisinage de H_{c2} .

La valeur de l'intensité d'aimantation dans un échantillon de rayon R et en champ parallèle à la surface est donnée par :

$$4\pi M_1 = \pm \eta H_c \times \left(\frac{2\lambda}{R}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{1}{K} \times \frac{\Delta}{\xi} F^2(R)$$

- où :
- + champ décroissant, - champ croissant
 - $\eta \neq 1$
 - K paramètre de G.L.
 - Δ Epaisseur du tégument superficiel dépendant de K et $\frac{H_0}{H_{c2}}$ (fig. 20)
 - La variation de $\frac{1}{K} \times \frac{\Delta}{\xi} F^2(R)$ est donnée sur la figure 19.

Pour comparer nos résultats avec ces valeurs théoriques, nous avons pris :

- pour R : la section des échantillons étant rectangulaire, nous définissons R , comme le rayon de la spire qui parcouru par un courant I donnera le même moment magnétique que celui d'un circuit rectangulaire parcouru par le même courant, de cotés a et b , soit :

$$R = \left(\frac{ab}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,71\text{mm}$$

- Pour λ : $\lambda = \sqrt{2} \cdot K_G \cdot \xi$

$$\text{avec } \xi = \left(\frac{\varnothing_0}{2\pi H_{c2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et } H_{c2} = \sqrt{2} \cdot K_G \cdot H_c$$

avec les valeurs expérimentales de K_G , H_c et H_{c2} .

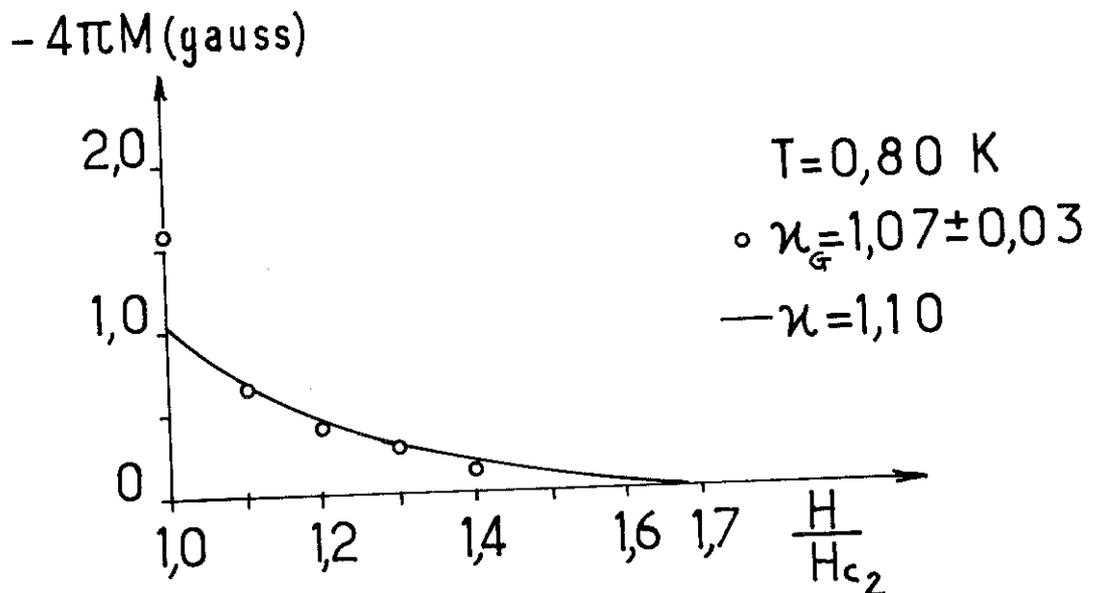
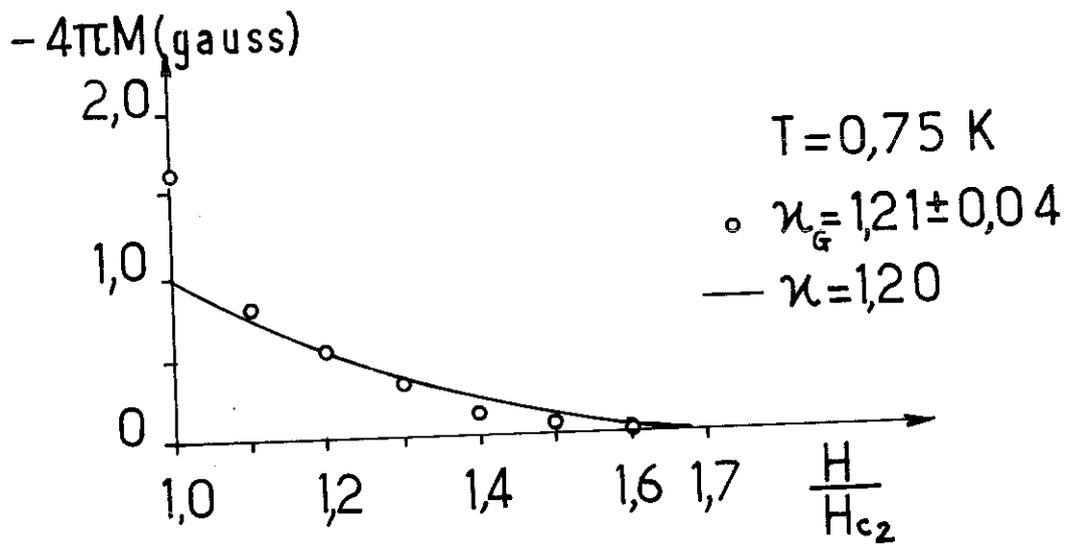
Les résultats et les valeurs théoriques pour $\underline{Al} - 5,02\% \text{ At Ag}$ en champ magnétique croissant sont portées sur les figures 22 - 23 - 24 et l'ensemble des résultats sur la figure 25.

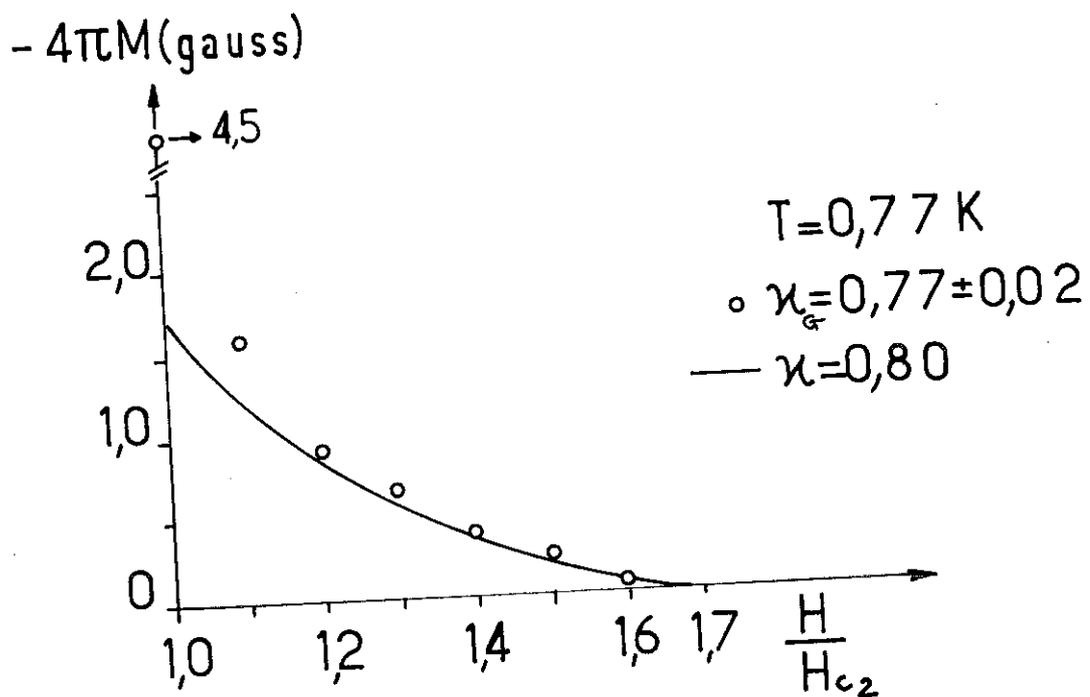
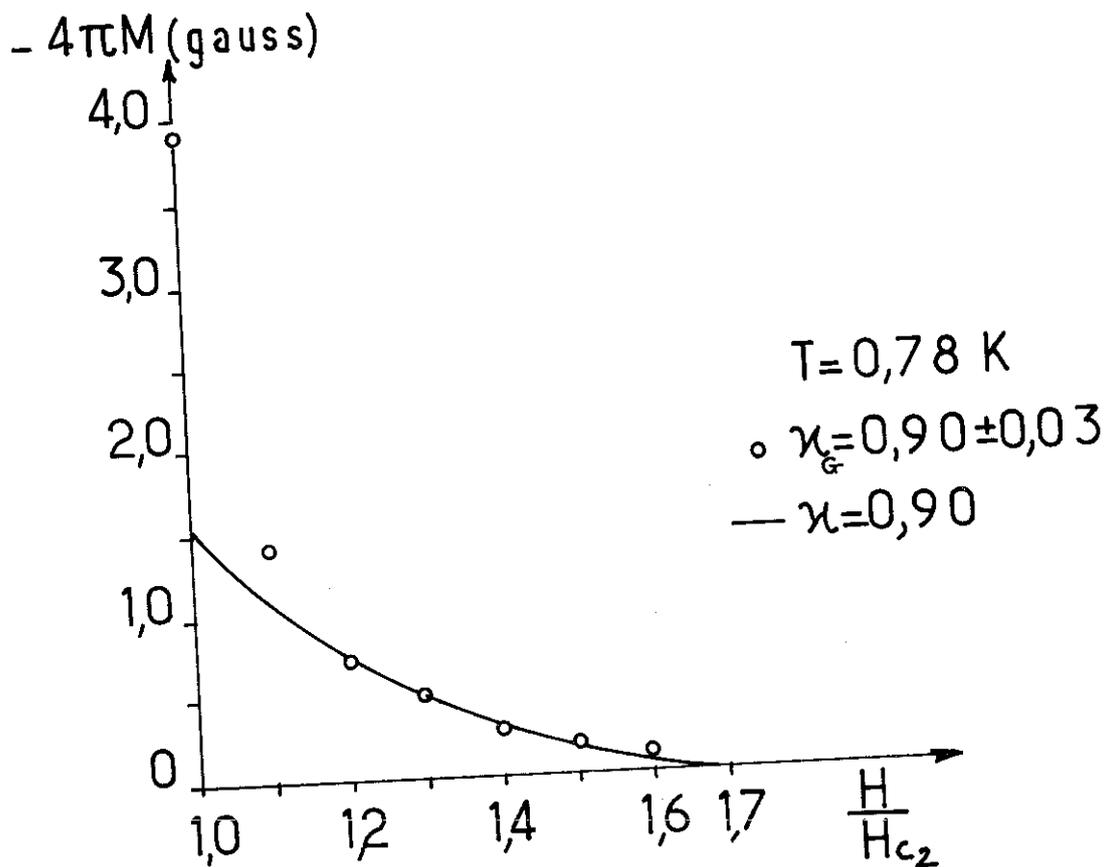
Lorsque $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$, l'accord est correct pour $H_{c2} < H < H_{c3}$, sauf pour $H = H_{c2}$.

Pour $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$, on sait que la solution de Fink n'est raisonnable que près de H_{c3} et l'accord est satisfaisant.

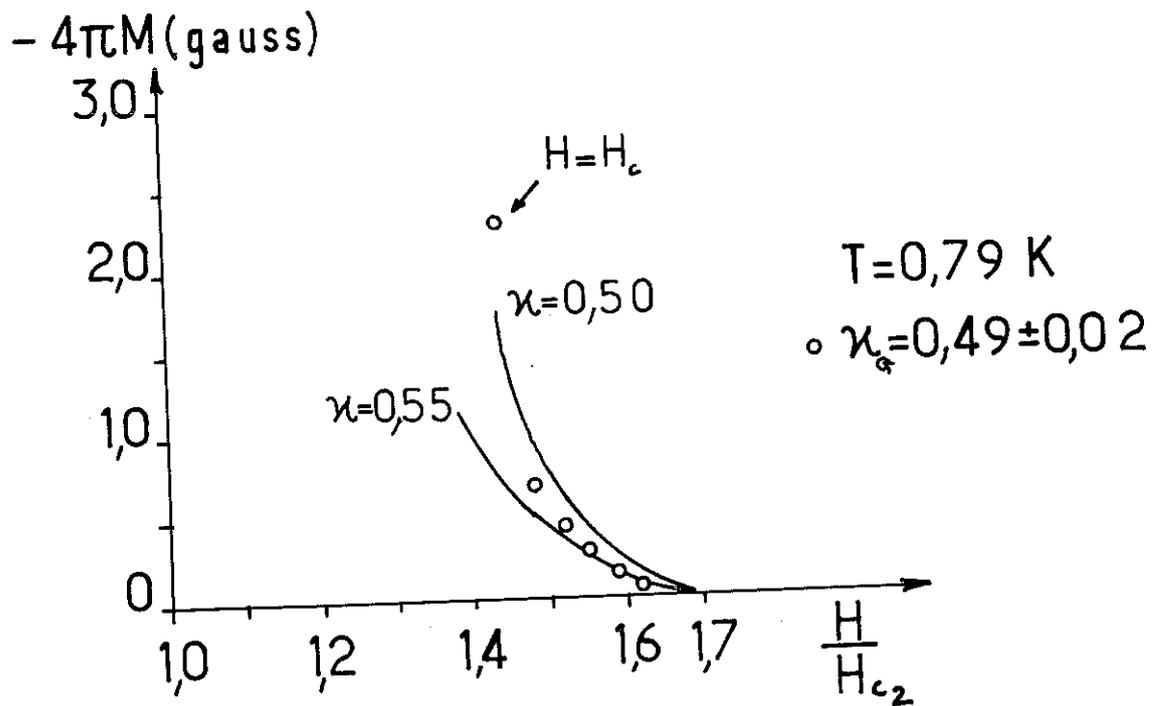
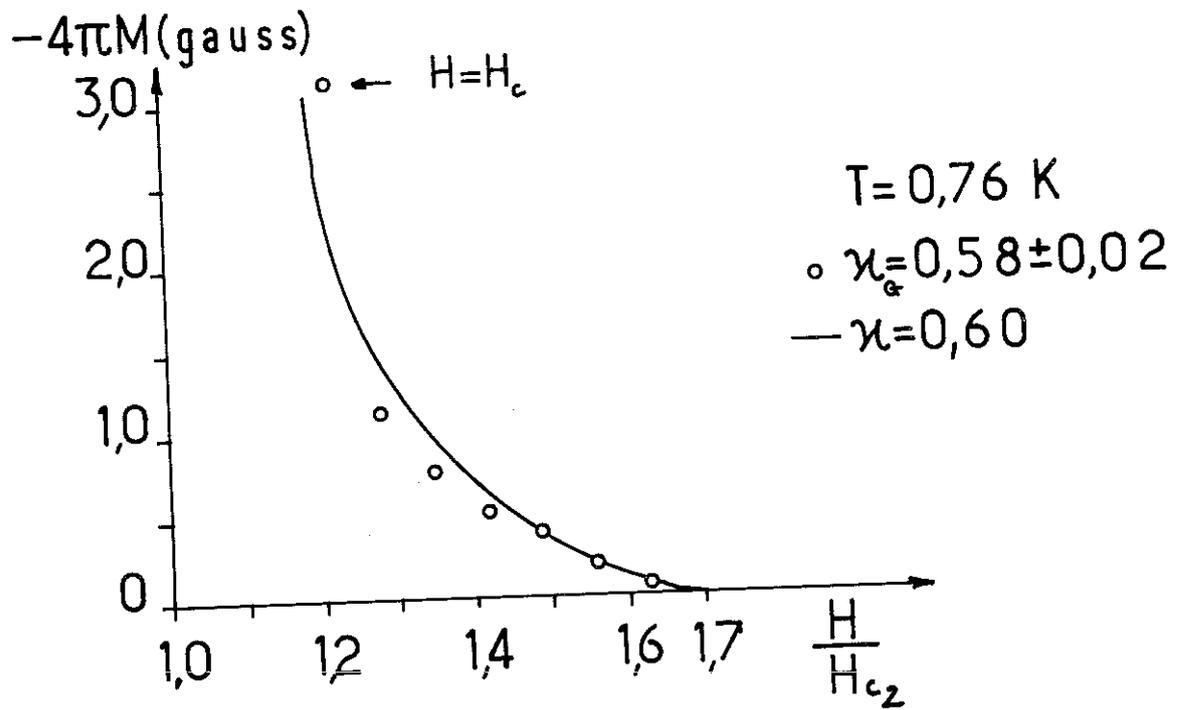
Fig. 22

Al-5,02% At Ag



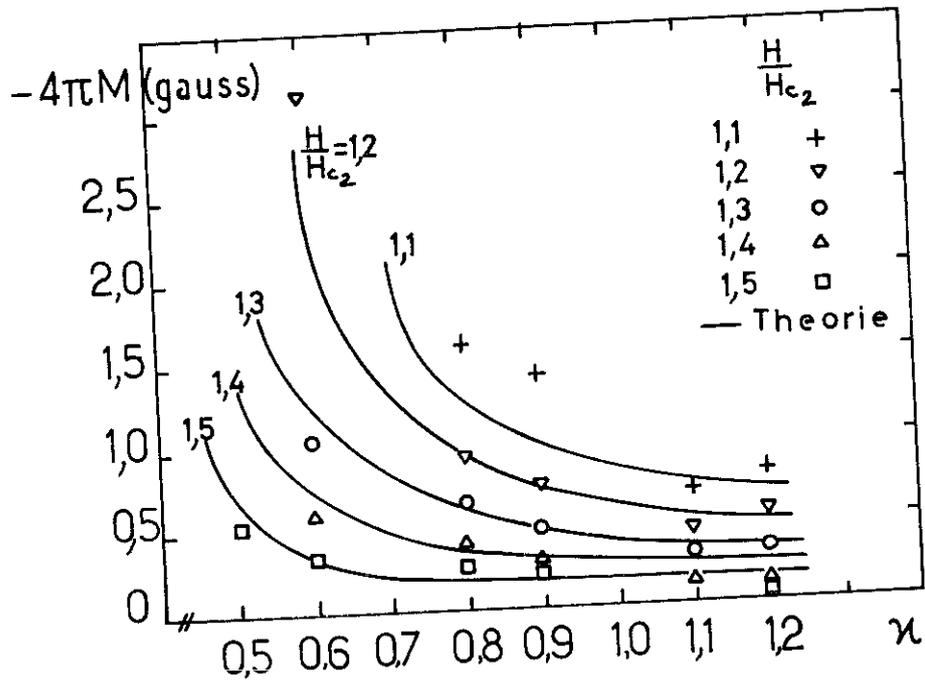


Al-5,02% At Ag



Al-5,02% At Ag

Fig. 24



Al-5,02% At Ag

Fig. 25

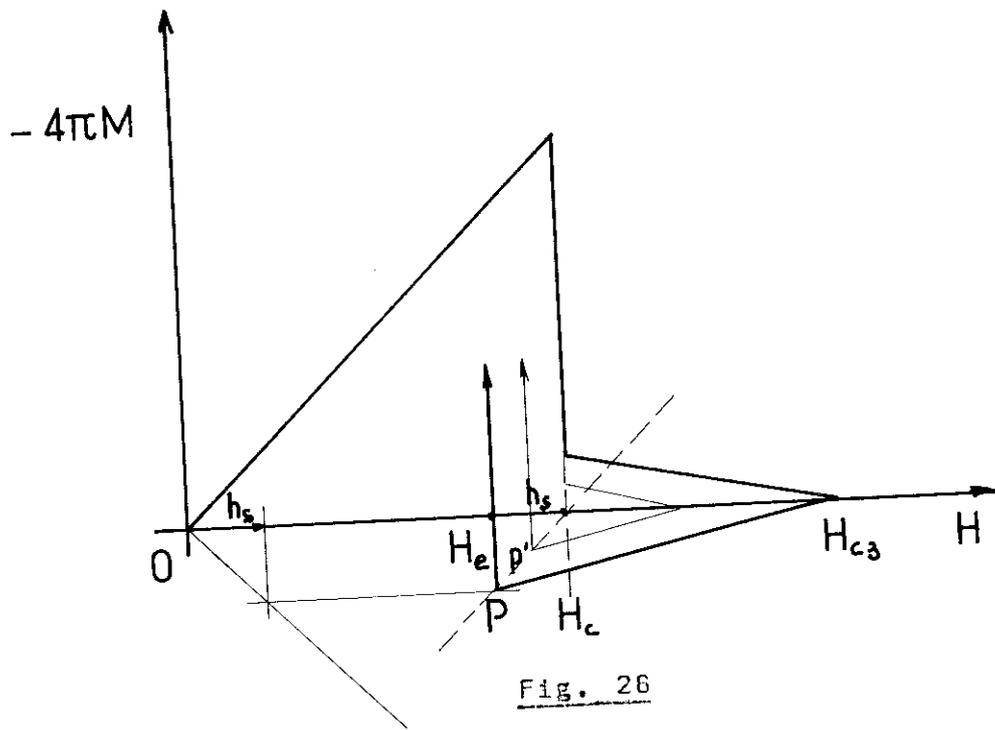


Fig. 26

La cohérence de ces résultats sur H_{c3} et l'aimantation de la couche justifie l'hypothèse d'une supraconductivité de surface.

4.4. Irréversibilité

En observant la suite des courbes d'aimantation et d'une manière qualitative, on se rend compte que l'hystérésis, présent dans l'état type II n'est pas modifié lorsque ρ_0 diminue. Au passage de la transition Type II - Type I, s'amorce une décroissance de l'irréversibilité. L'état métallurgique est le même, seuls le diamètre des zones et leur distribution ont évolué.

Type II - L'irréversibilité a au moins trois causes.

a/ Une irréversibilité "dans le volume". Les zones G.P. à cause de leur diamètre très inférieur à ξ , ne sont pas des centres de piégeage pour les vortex (Th. Bl. p.57). Néanmoins les lignes de flux peuvent encore être ancrées par les joints de grains, les défauts superficielles. De toute façon, ici cet effet est certainement faible.

b/ Une irréversibilité, près de H_{c1} , provoquée par le retard à la pénétration du flux (Cf. II.3). L'observation nécessite une préparation de la surface et un écrantage des effets de bord. De telles conditions ne sont pas réunies ici.

c/ Enfin, le tégument qui existe entre H_{c2} et H_{c3} est aussi présent dans l'état mixte. Deutscher l'a montré (44) sur un alliage Pb-Bi de $\kappa \approx 2$ (fig. 21). Il se comporte alors comme un tube supraconducteur entourant un supraconducteur massif dans l'état mixte et la pénétration du champ H est donc contrôlée par cette couche. Cette irréversibilité est importante pour les alliages de faible κ et de grand ξ . Elle ne peut exister que si $H_{c1} < H < H_{c3}$ et n'affecte donc en rien le moment rémanent à $H = 0$.

Type I

a/ La pénétration du flux se produit à $H = H_c$. L'échantillon ayant un coefficient démagnétisant D , pour $(1-D) H_c < H < H_c$, il est dans l'état intermédiaire, (ici $D \approx 0,05$). Les régions normales et supraconductrices sont de dimensions bien supérieures à celles des défauts existants et ne peuvent être ancrées. Au passage Type II - Type I, la faible irréversibilité due aux vortex disparaît.

d/ Dans ce cas aussi, le retard à la pénétration du flux est négligeable.

c/ Le rapport $\frac{H_{c3}}{H_c}$ tend vers 1 lorsque κ décroît, l'importance de l'aimantation superficielle s'atténue et l'irréversibilité diminue. Pour $\kappa = 0,42$, vers H_c , la réversibilité est presque totale. Nous attribuons, ici aussi, cet hystérésis à la couche superficielle, mais le raisonnement utilisé précédemment pour $H_{c1} < H < H_{c2}$ n'est pas valable ici puisque pour $H < H_c$, il n'y a plus de tégument. L'interprétation pourrait alors être la suivante :

- En champ croissant, le tégument n'apparaît que pour $H > H_c$, si bien que la pente de l'aimantation définit un champ H_c vrai.

- En champ décroissant, la situation est tout autre. Le tégument existe d'abord et la condensation supraconductrice en volume se fait par la suite. Lorsque H décroît, la couche prend une aimantation paramagnétique - $4\pi M_s < 0$. Pour $H = H_c$, on a vu que la valeur divergente de cette aimantation trouvée par Fink est mauvaise et qu'elle reste en fait finie. Supposons alors, comme la courbe l'indique, une variation linéaire de $-4\pi M_s$ avec H . La couche créée sur le volume intérieur un champ h_s de même sens que H_c . Or $4\pi M_s$, vers H_c , est de l'ordre de quelques gauss et donc h_s de l'ordre de quelques oersteds, c'est l'ordre de grandeur du déplacement de transition. Ainsi le champ total vu par le volume est $H + h_s$ et la transition

aura lieu lorsque $H + h_s = H_c$. A partir de ce moment, la solution en volume est stable.

On a représenté sur la fig. 26, la construction du point P, pour lequel se produira la transition. D'après ce schéma, on voit que lorsque $\frac{H_c^3}{H}$ tend vers 1, P se déplace sur PH_c , parallèle à la 1^{ère} bissectrice, et tend vers H_c . Ce modèle expliquerait ainsi la diminution de l'irréversibilité avec la disparition de la supraconductivité de surface.

IV - CONCLUSION

Les alliages Al-Ag dans l'état de pré-précipitation se comportent comme des supraconducteurs homogènes massifs, de type "sale" et leurs propriétés peuvent être calculées à l'aide des équations de G.L.A.G. La raison principale en est que les fluctuations de concentration ont lieu à une échelle très inférieure à celle de la longueur de cohérence.

C'est, finalement, la fraction en volume d'argent ségréguée qui détermine la température de transition et l'énergie de condensation supraconductrice, alors que la distribution des Z.G.P. dans la matrice, par l'intermédiaire du l.p.m. des électrons, définit la nature de la réponse du supraconducteur au champ magnétique extérieur.

2^{eme} PARTIE : PRECIPITATION CELLULAIRE ET PROPRIETES
SUPRACONDUCTRICES DANS Al - 16,70% At. Ag.

I - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PRECIPITATION DANS Al-16,70% At. Ag

Un vieillissement de la solution solide sursaturée provoque, en plus de la précipitation homogène de la phase γ' , la précipitation discontinue ou cellulaire à partir des joints de grain de la phase d'équilibre $\gamma(3)(4)$. Dans le cas de Al - 10% At. Ag, il fallait un temps de vieillissement de 100h à 180C pour observer le début de la précipitation γ . Avec Al - 16,70% At. Ag, il suffit de quelques heures à 180C (Th. Bl. p.11-17).

1 - Traitement thermique

La solution solide a été trempée depuis la température d'homogénéisation dans l'eau à l'ambiante, puis vieillie à 140C et à 180C, dans un bain d'huile silicone. Les temps sont donnés dans le tableau IV.

2 - Observation en microscopie optique

Les photos (30-31-32-34-39-40) montrent le développement de la précipitation cellulaire au cours du vieillissement. Elle se déploie, à partir des joints de grain, là où elle a été nucléée. L'attaque chimique y révèle différentes régions, possédant des stries, chacune dans une direction propre. Dans ces régions, les lamelles de la phase γ , ont toutes les mêmes directions. A l'intérieur du grain, l'attaque ne peut résoudre les plaquettes de la phase γ' qui sont également distribuées suivant les directions (111) du grain (Th. Bl. p. 7-65). La partie du grain où se développe la précipitation de la phase γ' apparaît en fond uni.

3 - Observation en microscopie électronique

Tout d'abord, on observe la phase γ' telle qu'elle existe dans les alliages de concentration plus faible déjà vue (photo 28). Les zones G.P. sont présentes, même pour les temps de vieillissement les plus longs. Par leur grande densité, elles sont responsables de la grande valeur de la résistivité, attribuée à cette phase.

La phase γ , d'après la photo 38 est constituée de lamelles riches en Ag ($\approx Ag_2 Al$) qui alternent avec des lamelles riches en Al (0,7% At Ag), dont les concentrations sont données par le diagramme d'équilibre (45). Les lamelles de même orientation se regroupent en cellules, les différentes cellules n'ayant pas de relations d'orientations particulières entre elles (photo 37). La croissance de ces cellules se fait en "duplex" dans une direction qui dépend de la nucléation (fig. 27) (46).

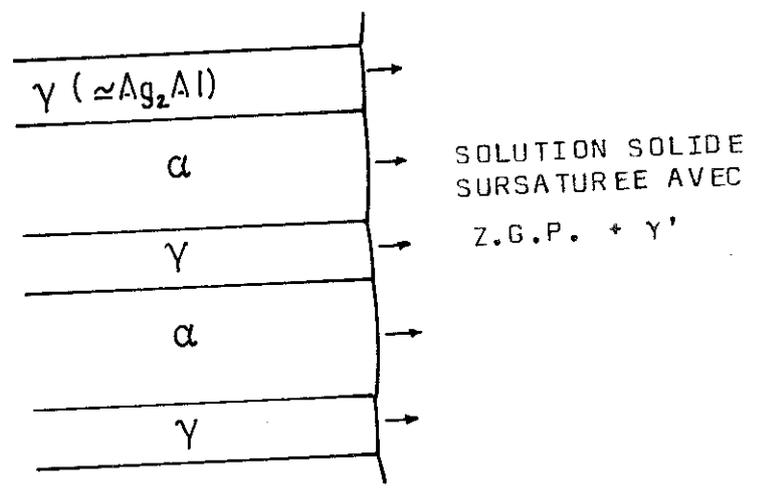


Fig. 27

Il se peut aussi que la phase γ' se transforme in situ en phase γ , les plaquettes γ' se transformant en lamelles de γ . On aurait alors des colonies de lamelles dont les orientations respectives se souviendraient des directions des plaquettes γ' suivant les plans (111). Cette hypothèse a été avancée par Aaronson et al (47) pour justifier des valeurs de coefficient de diffusion intervenant dans la croissance de la précipitation cellulaire. La photo 36 pourrait étayer cette hypothèse.

L'épaisseur des lamelles est d_s (riche en Al) $\approx 450 \text{ \AA}$, d_N (riche en Ag) $\approx 200 \text{ \AA}$. D'après les photo 37, 38, on voit que la phase riche en Al ne contient plus de Z.G.P. Sa résistivité sera faible, celle de Al avec $\approx 0,7\% \text{ At Ag}$.

4 - Microdureté et fraction en volume

Les résultats des mesures de microdureté faites dans le grain et dans la région cellulaire, sont donnés dans le tableau IV. Le grain a une grande dureté, on est même au maximum de durcissement structural (Th. Bl. fig. 7), par contre la région cellulaire a une faible dureté. On peut attribuer cette différence au caractère organisé de la phase γ' et à la présence des Z.G.P. et à une distribution aléatoire de γ avec en plus l'absence de Z.G.P.

Les deux phases conservent les mêmes valeurs de dureté au cours du vieillissement. Les valeurs un peu plus élevées de la dureté dans γ , à son début proviennent de la faible surface offerte par cette phase et de l'influence des régions voisines dures dans la mesure. C'est normal pour la phase γ , en équilibre à 180C, car l'espacement entre lamelles demeure constant, seul son volume augmente. C'est étonnant, à priori pour la phase γ' , qui est normalement en cours de développement et pour laquelle $\langle N_L \rangle$ doit passer par un maximum. C'est en fait une question de cinétique. A cette température 180C, la phase γ une fois nucléée se développe bien plus rapidement que la phase γ' . Aussi, l'évolution propre de γ' est bien plus lente que sa décomposition en phase γ , qui est alors le processus dominant.

5 - Structure en grains et fraction en volume

Le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 0,5mm pour tous les échantillons (photo 29) qui proviennent tous de la même bande laminée. Il n'y a dans l'épaisseur, qui est de 0,2mm, qu'une seule rangée de grains, comme le montre le montage photographique (photo 41).

Enfin, on a mesuré pour chaque échantillon la fraction en % de surface occupée par la phase γ et ceci pour chacune des deux faces (Tableau IV). Les valeurs pour chaque face sont sensiblement identiques, ce qui laisse penser que lorsqu'une région cellulaire se développe, elle le fait en occupant toute l'épaisseur de la bande. Le montage permet de se rendre compte que cette condition est presque toujours réalisée. La fraction en % de surface est alors la fraction en % de volume de phase cellulaire, et on vérifie bien qu'elle augmente au cours du vieillissement.

II - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La température de transition de Al - 16,70% At. Ag. est de l'ordre de 0,85K. Nous avons donc utilisé un cryostat à He₃. La technique de mesure d'aimantation par extraction est alors délicate, pour cela on a mis au point une mesure par intégration (voir Annexe I).

1 - Mesures d'aimantation - Exploitation des courbes

L'évolution des courbes au cours du vieillissement est représentée par les figures 28 - 29 - 30., auxquelles correspondent les photos 27 à 40. On distingue 2 régimes :

- Tant que les seules Z.G.P. sont présentes, l'évolution des courbes est semblable à ce que l'on a vu pour les alliages 4,5 et 10% At. Avec l'apparition de γ' , sans phase γ , l'irréversibilité augmente. ($\rho_0 = 6,84\mu\Omega\text{cm.}$ photo 28)
- Lorsque la phase γ se développe, les courbes d'aimantation se déforment avec l'apparition d'un pic d'aimantation et d'une "queue" d'aimantation dont l'importance diminue. L'irréversibilité augmente parallèlement.

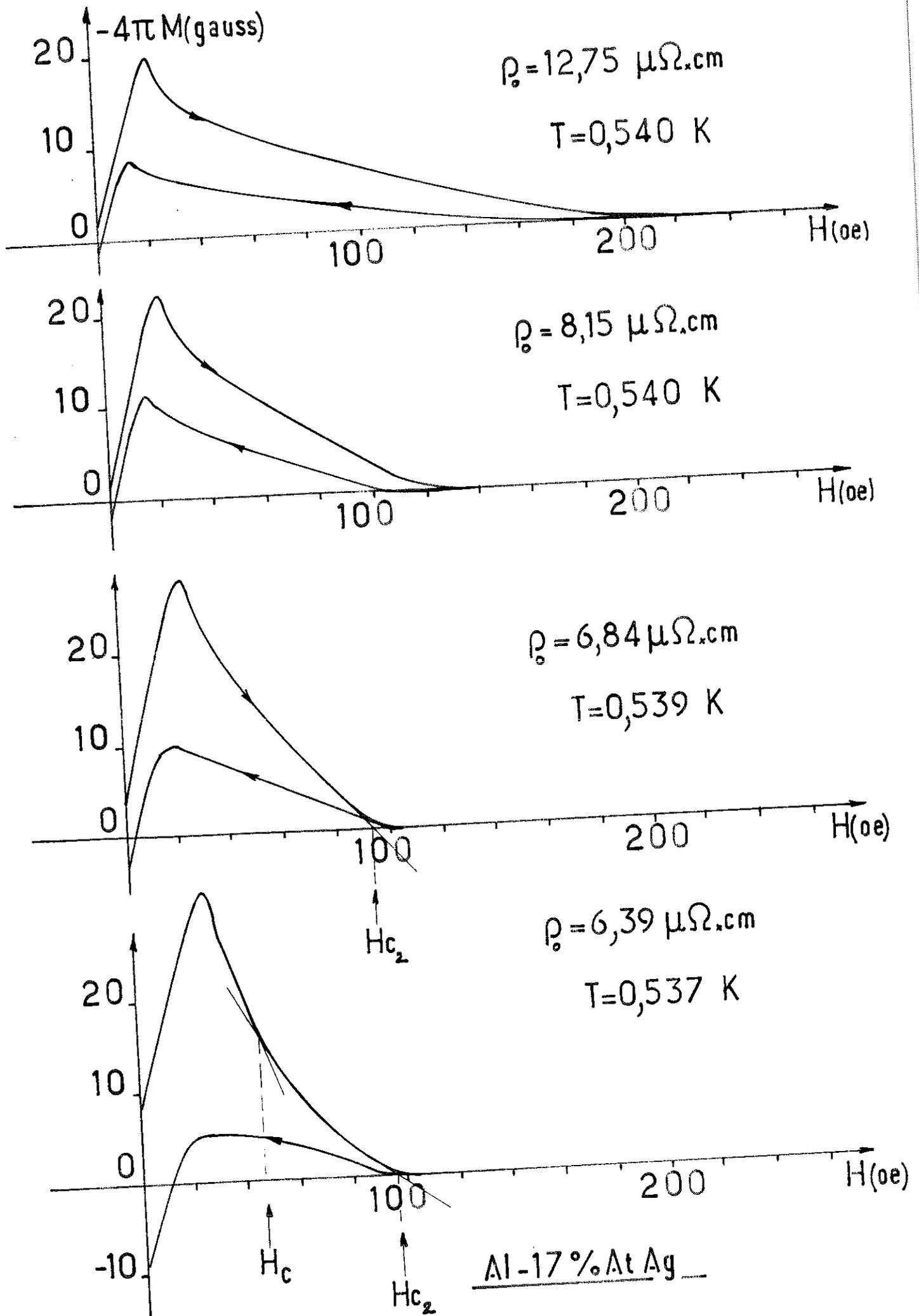


Fig. 28

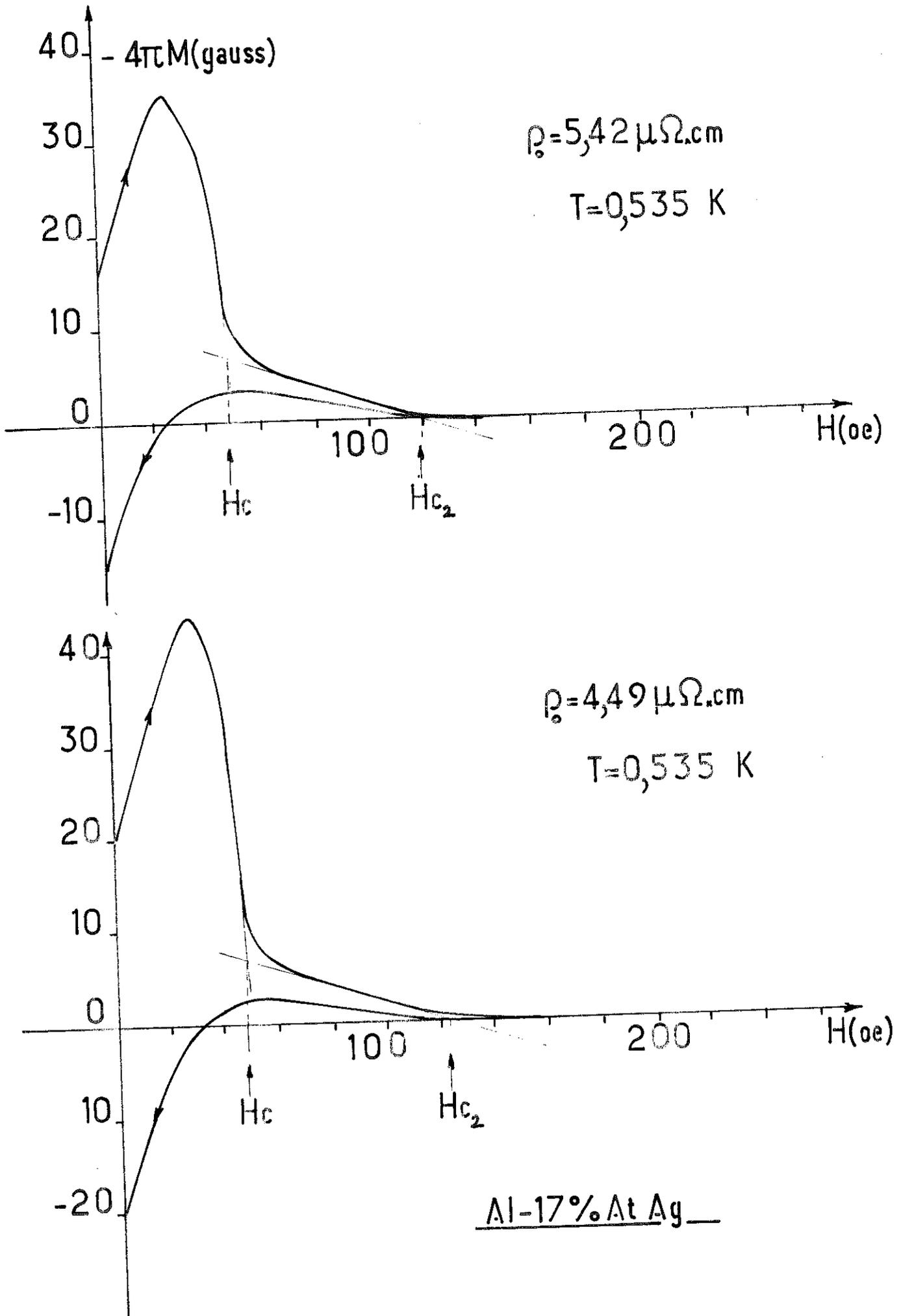


Fig. 29

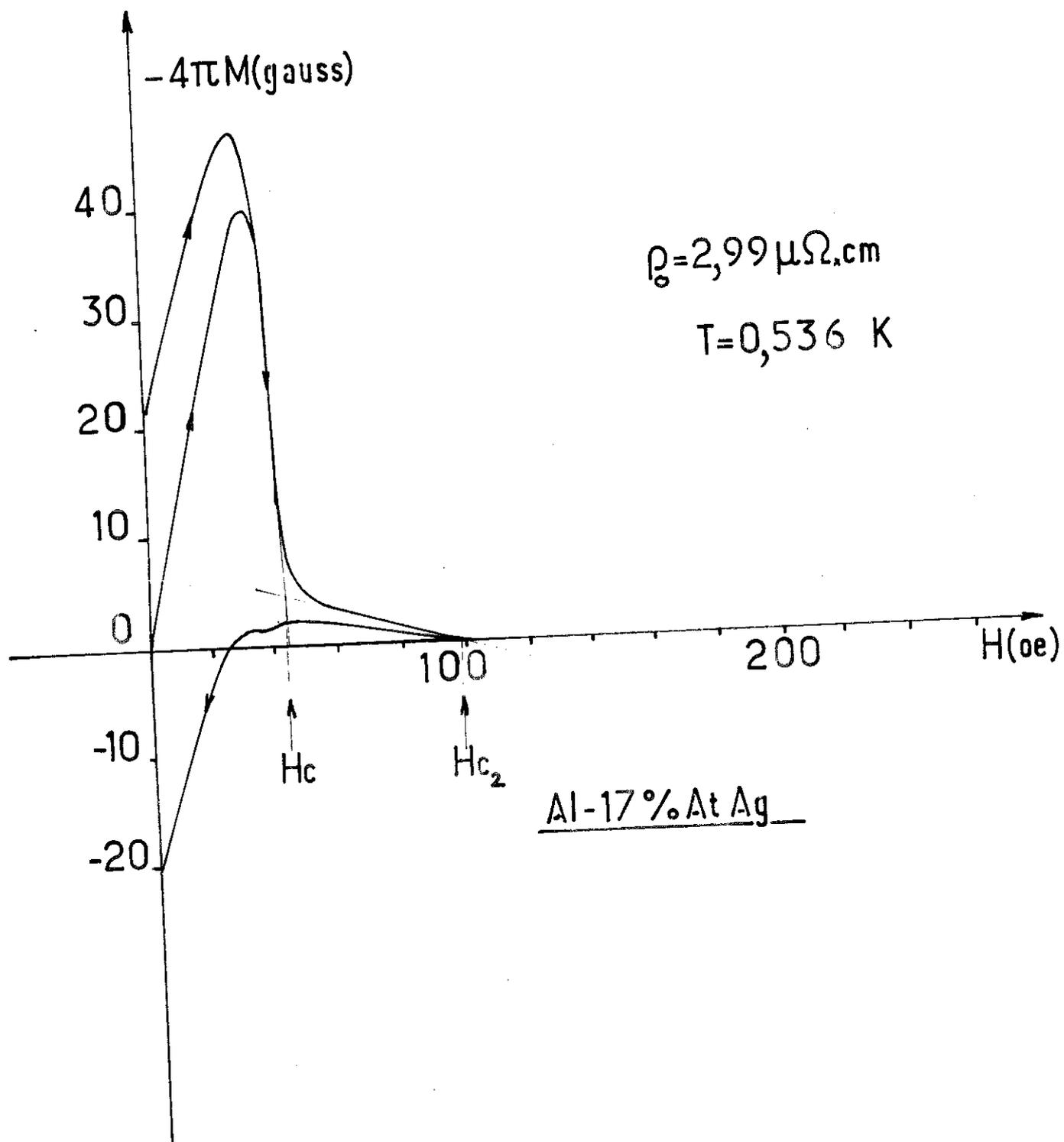


Fig. 30

Nous définissons deux champs critiques :

- H_{c2} : définition habituelle
- H_c : champ pour lequel se produit le changement de pente dans l'aimantation.

A basse température, l'aimantation présente des instabilités, "sauts de flux" (fig. 31-32), on appelle H_{sf} , le champ pour lequel se déclenche un saut de flux. Ce champ ne dépendait pas de la vitesse d'excursion $\frac{dH}{dt}$, soit ici 1-10 oe/sec.

2 - Variations de $H_c(T)$, $H_{c2}(T)$ et $H_{sf}(T)$

- Les diagrammes sont donnés sur les fig. 33 - 34 - 35.
- Les T_c , déterminées par extrapolation, sont données sur le tableau IV.
- Sur la fig. 36, on a rassemblé les valeurs de $H_{c2}(I = 0,5)_{T_c}$ pour différentes résistivités.

- $6,84\mu\Omega.cm < \rho_0 < 12,76\mu\Omega.cm$

C'est le stade où il n'y a que les Z.G.P. et H_{c2} décroît linéairement avec ρ_0 , comme pour les alliages 4,5,7 et 10%At.

- $\rho_0 < 6,84\mu\Omega.cm$

C'est le stade de la précipitation.

- H_c est le même pour tous les échantillons
- H_{c2} atteint une valeur constante, alors que ρ_0 décroît.
- Il existe une température au-dessus de laquelle quel que soit H, il n'y a plus de saut de flux.

III - INTERPRETATION

On interprète l'ensemble de ces résultats relatifs au stade précipité en considérant le matériau supraconducteur comme macroscopiquement inhomogène et constitué de 2 phases, supraconductrices, aux propriétés spécifiques mais dont seulement la proportion relative évolue au cours du vieillissement :

ρ_0 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	T_c (K)	$H_{c2}(0e)$ $T = 0,5$ à T_c	Durée du vieillissement à 140C à 180C	Fraction en volume de phase γ par microsc.opt.	Fraction en volume de phase γ par aimantation	microdureté (58gr) Kg/mm ² phase γ	phase γ
6,84	0,85	268	24h	(1,6 ± 0,3)%	(4 ± 1)%	(215 ± 15)	
6,39	0,85	268	63h	(6,4 ± 0,2)%	(4 ± 1)%	(219 ± 19)	
5,90	0,85	264	88h	(37 ± 7) %	(47 ± 4)%	(221 ± 37)	
5,42	0,86	344	2h40	(41 ± 7) %	(54 ± 7)%	(239 ± 11)	
4,49	0,85	326	3h12	(72 ± 3) %	(62 ± 5)%	(218 ± 34)	
3,17	0,85	274	39h	(56 ± 9) %	(62 ± 5)%	(209 ± 18)	
2,99	0,85	274	31h				

TABLEAU IV

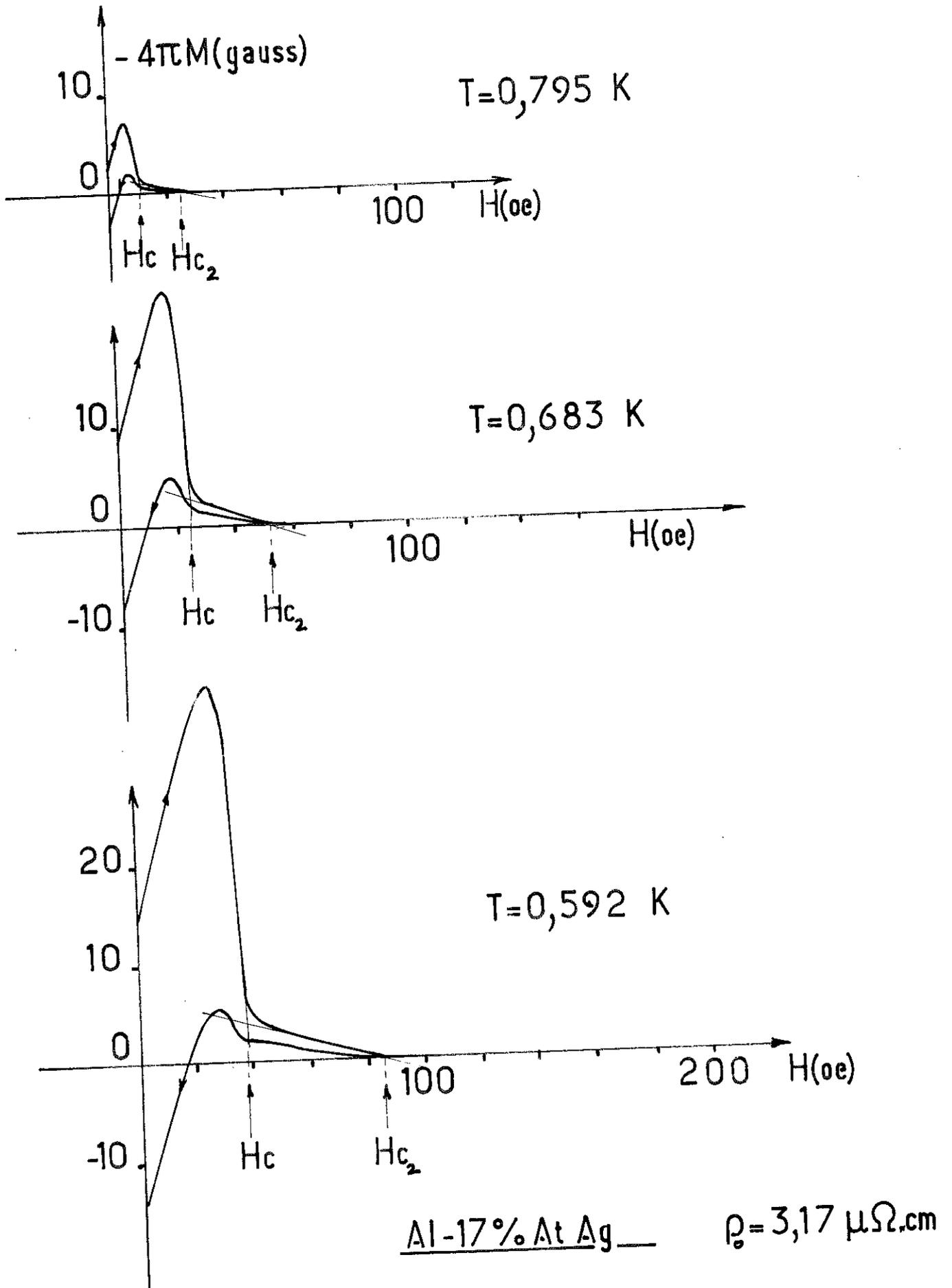


Fig. 31

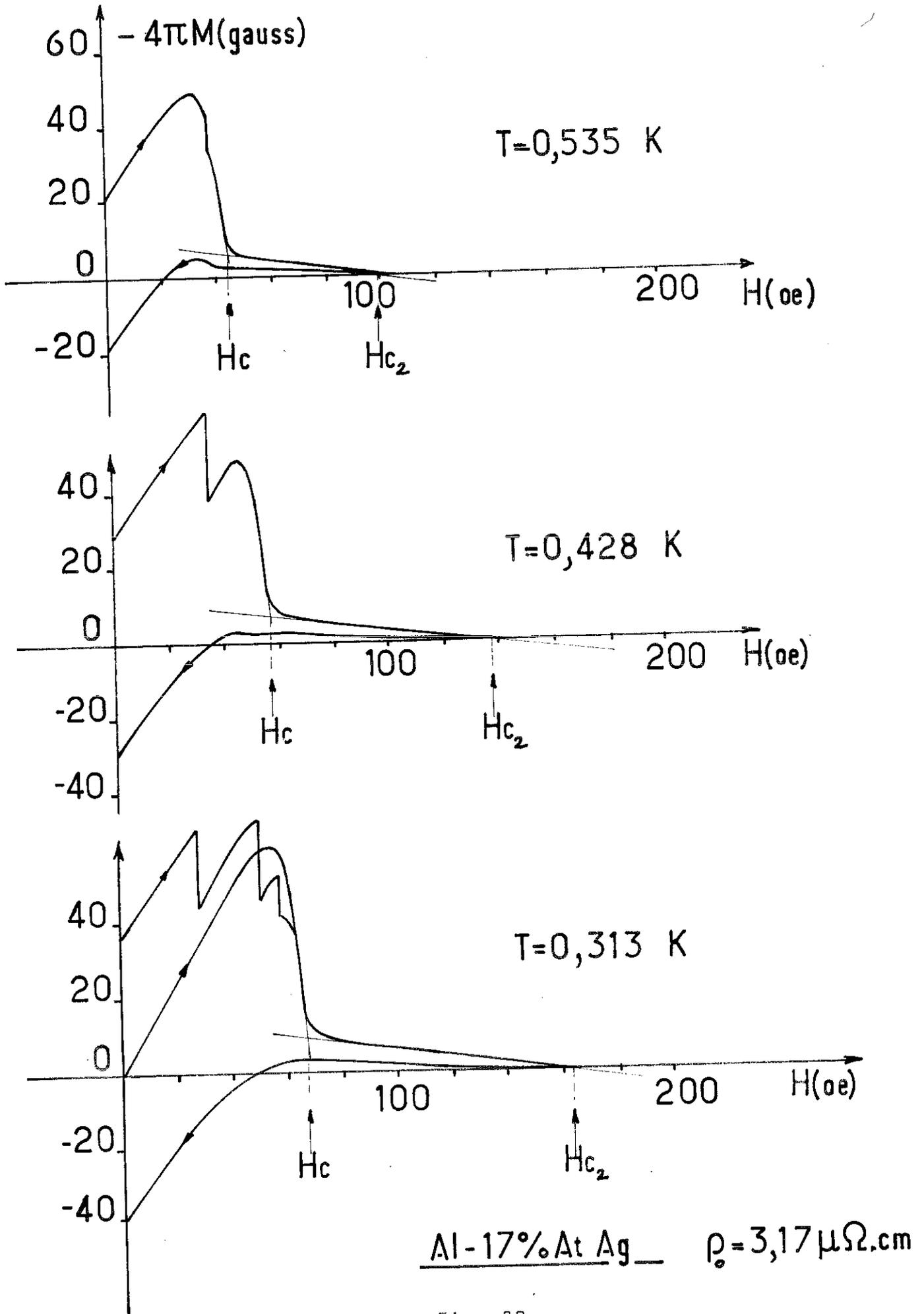


Fig. 32

Fig. 33

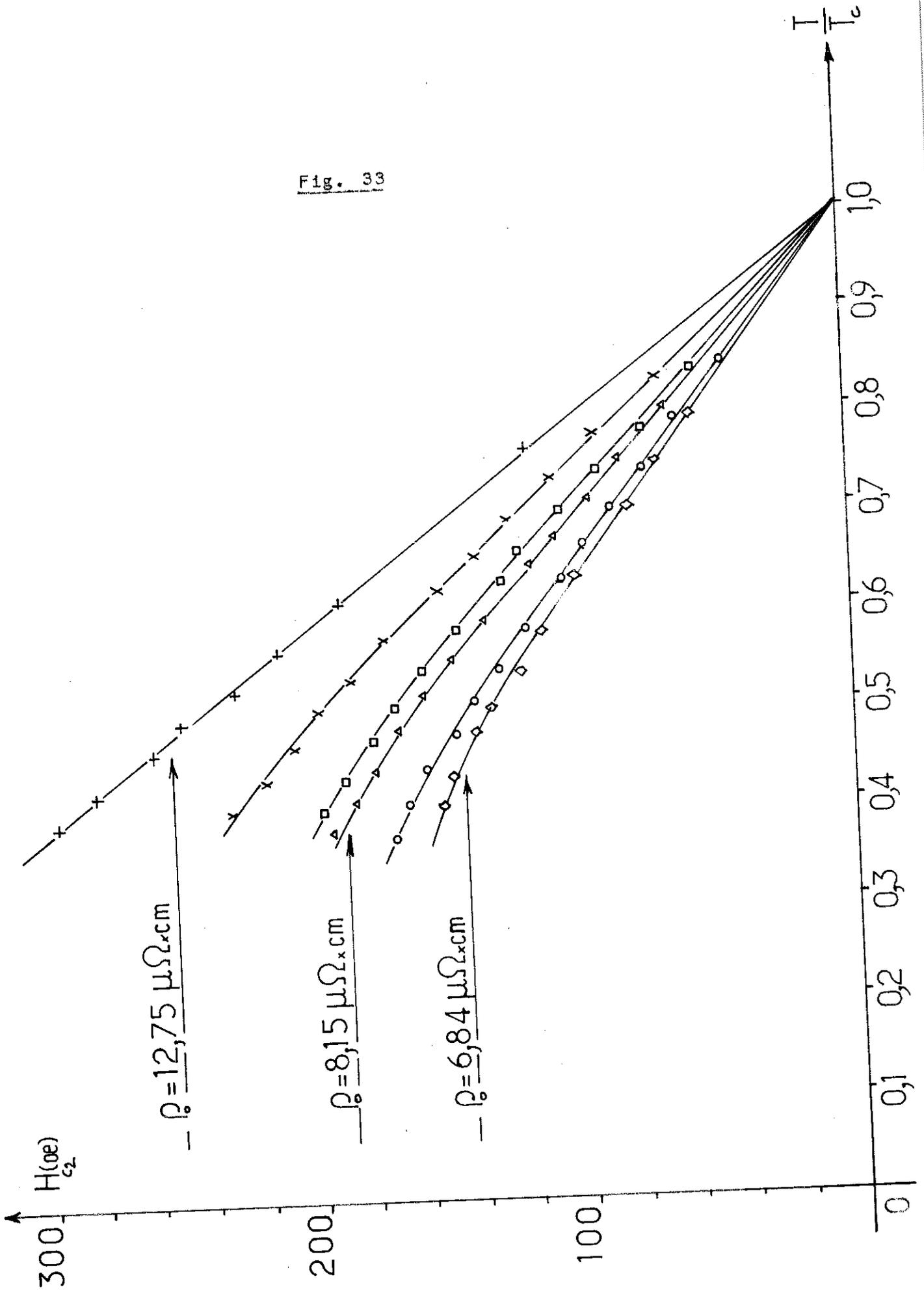
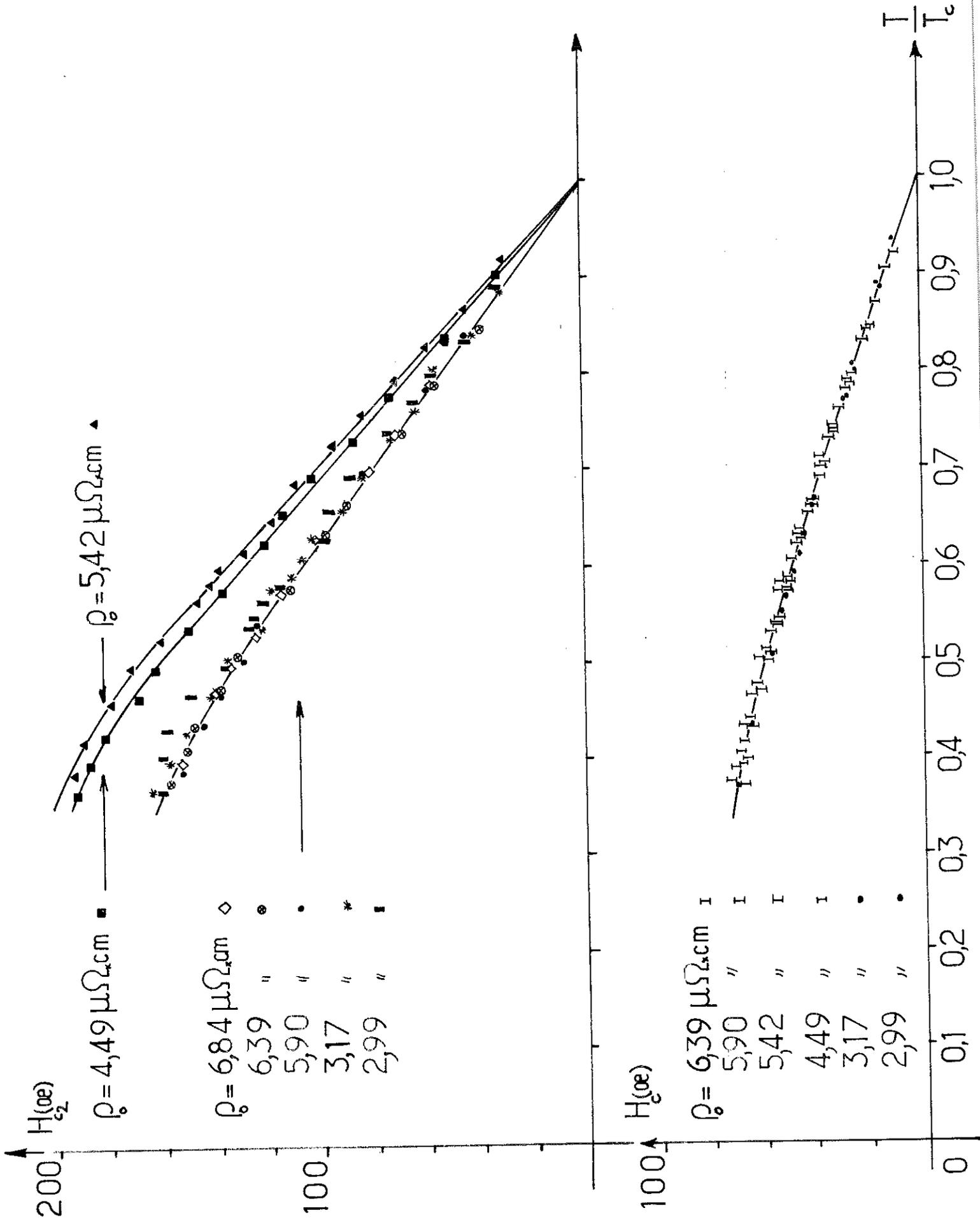


Fig. 34



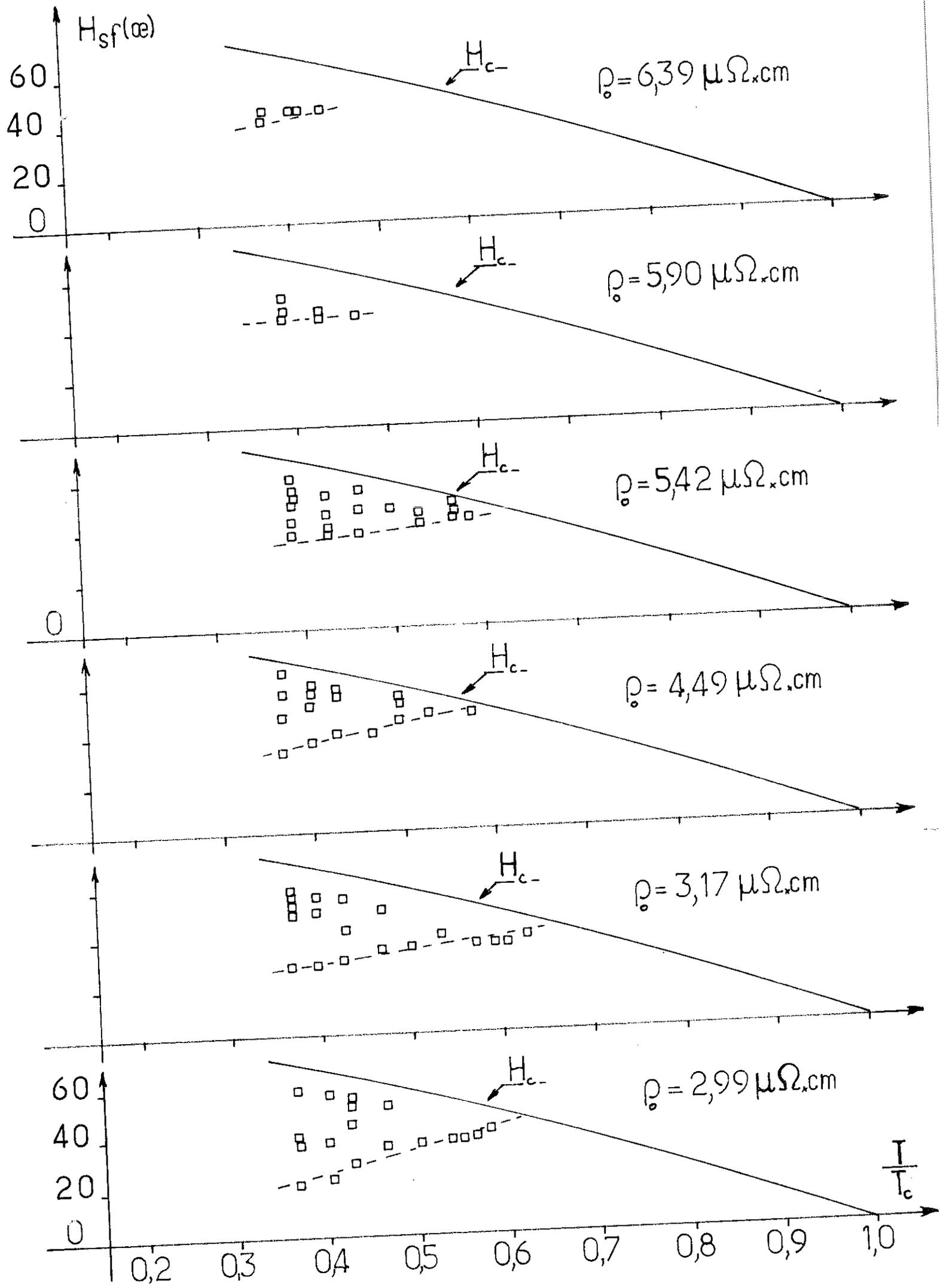
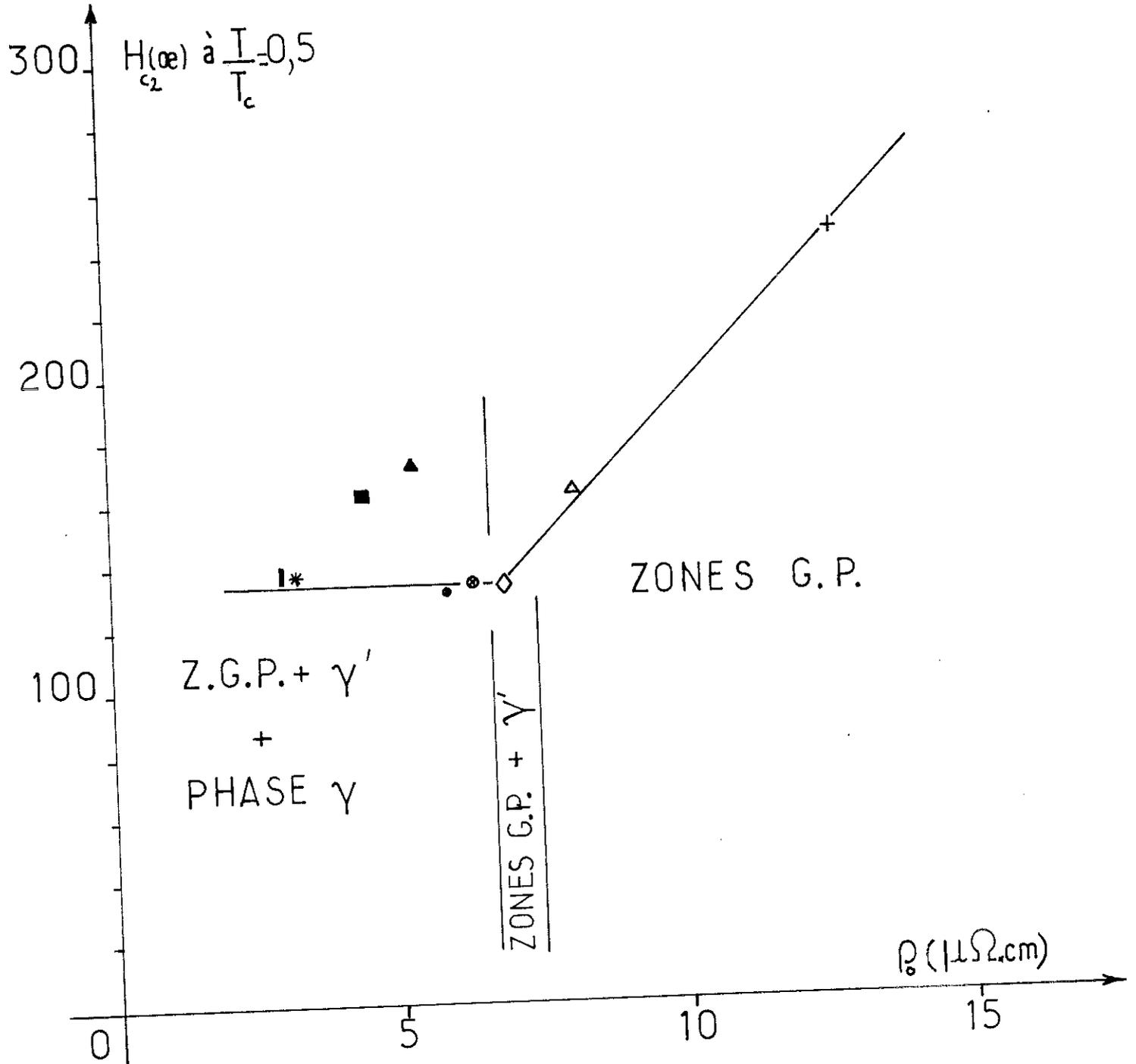


Fig. 36



- La phase γ' dont le comportement magnétique est de type II, avec un champ critique H_{c2} .
- La phase γ de comportement Type I, avec un champ critique H_c .

1 - Phase γ' - Type II

Elle possède une résistivité élevée à cause des Z.G.P. encore présentes et de ce fait a une aimantation de Type II. Les plaquettes γ' provoquent un début d'irréversibilité (photo 28-33-35). La proportion de cette aimantation diminue avec le vieillissement, mais H_{c2} reste constant. Il y a des valeurs plus élevées de H_{c2} , elles correspondent à des échantillons qui n'ont pas subi de traitement à 140C.

Phase γ - Type I

D'après la photo 38, les lamelles riches en Al alternent avec les lamelles riches en Ag. Il y a effet de proximité entre ces lames. Les épaisseurs sont telles que nous sommes encore ici dans le cas de la limite de Cooper.

$$d_s \approx 450 \text{ \AA} \ll \xi_s \text{ (Al - 0,7\% At Ag)}$$

$$d_N \approx 250 \text{ \AA} \ll \xi_N \text{ (=Ag}_2 \text{ Al)}$$

C'est un problème, analogue à celui déjà traité avec les Z.G.P., mais qui est ici à 2 dimensions.

On en conclut que les cellules de la phase γ vont se comporter comme un supraconducteur homogène, de paramètre d'ordre modulé. La résistivité, on l'a vu, est celle des lames d'Al avec $\approx 0,7\%$ At. A cette concentration, κ est $< \frac{1}{\sqrt{2}}$, cette phase aura un comportement supraconducteur à caractère type I. Le champ critique H_c est bien défini, et doit être le même pour tous les échantillons différemment traités. L'aimantation globale de cette phase augmente avec son volume, c'est ce qui explique le développement parallèle du pic d'aimantation et de la précipitation cellulaire. Enfin, il n'y a plus de relation linéaire entre H_{c2} et ρ_0 , car ρ_0 n'est

plus résiduelle d'une seule phase, mais une combinaison de résistivités de chaque phase. ρ_0 décroît puisque la proportion de la phase la moins résistive augmente et les champs H_{c2} et H_c caractéristiques de chaque phase demeurent constants.

2 - Fraction en volume et cinétique

A l'aide des courbes d'aimantation, nous avons tenté de mesurer la fraction en volume de phase γ précipitée. Sur le montage photographique (photo 41), nous avons précisé la géométrie du problème, avec, en particulier, l'orientation de H , parallèlement aux faces des échantillons.

- γ se développe à partir des grains et dans l'épaisseur des lames,
- il n'y a qu'une seule rangée de grains et le champ magnétique est parallèle à la grande face de ceux-ci.
- Cette "mosaïque" constitue un assemblage en "série" des régions γ' et γ .

Tout se passe donc comme si nous pouvions ajouter les aimantations de chacune des 2 phases ; il est bien évident que ces constatations sont statistiques et que l'on trouve des régions, peu nombreuses, où elles sont erronées. Ce raisonnement est nécessaire pour nous assurer que certaines régions supraconductrices de plus grand champ critique n'écrantent d'autres régions. Ainsi, nous avons comparé la valeur de l'aimantation, prise entre H_c et H_{c2} , d'un échantillon contenant de la phase γ avec celle d'un échantillon de même H_{c2} n'en contenant pas. Cette démarche nous donne la fraction en volume restante de phase (Z.G.P., + γ'), et par différence, la fraction en volume de phase γ . Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées sur le tableau IV et sont à comparer avec celles précédemment déduites à l'aide de la microscopie optique. Il y a un accord correct dans les ordres de grandeur et les deux mesures mettent en évidence les mêmes phénomènes.

3 - Quelques remarques sur la cinétique de précipitation

A l'aide des résultats réunis sur le tableau IV, nous faisons les remarques suivantes :

- Vieillissement à 140C

Il suffit de 24 heures pour que la phase (γ' + Z.G.P.) soit dans un état correspondant à un champ H_{c2} constant. En 88 heures, il n'est apparu que 6,4% de phase γ et l'état métallurgique de la phase (γ' + Z.G.P.) n'a pas évolué : même valeur de H_{c2} et de la microdureté.

- Vieillissement à 180C

Il suffit de 2H 40mm pour provoquer la précipitation de 47% de phase γ . Ce fait montre que la précipitation discontinue est bien une précipitation haute température par rapport à la ségrégation en Z.G.P. ou la précipitation (ref. 46 p. 607) de la phase métastable γ' (46 p. 607). Il fallait ≈ 100 h à 180C pour Al - 10% At Ag pour avoir des traces de précipitation discontinue (photo 26), vérifiant ainsi qu'on la favorise avec une grande sursaturation (ref. 46 p. 608).

Le champ H_{c2} est supérieur à la valeur constante précédente. Or, on vérifie que la phase γ' y est bien présente (photo 33-35) et que la microdureté est identique. Cette valeur de H_{c2} est la même (fig. 36) que celle d'un échantillon ne contenant que des Z.G.P., mais vieilli à 140C. On explique ce fait en se rapportant à un traitement analogue fait sur Al - 10% At-Ag (Th. Bl. p.14) On voit que l'on peut obtenir la même résistivité ρ_0 , donc le même champ critique H_{c2} , avec des temps certes différents, mais, dans un cas, à 140C il n'y aura que des Z.G.P., dans l'autre, à 180C, il y aura des Z.G.P. et la phase γ' . La raison en est une cinétique plus rapide de γ' à 180C qu'à 140C, alors que celle des Z.G.P. ne semblent pas varier avec la température.

- Vieillissement mixte 140C + 180C

On obtient par le traitement à 140 C la valeur palier de H_{c2} et on achève la décomposition par la précipitation de γ à 180 C. On annule ici normalement les effets précédemment décrits.

4 - Instabilité d'aimantation

Ces instabilités d'aimantation sont d'origine thermique. Elles sont liées à des sources de chaleur qui se développent dans le volume de l'échantillon, au cours de l'aimantation, rendant ces régions là normales. Nous allons montrer que la précipitation cellulaire est responsable de l'existence de ces sources de chaleur.

4.1. Caractéristiques de ces instabilités

Les caractéristiques du domaine d'instabilité sont rassemblées sur les diagrammes $H_{sf}(T)$ de la figure 35.

- Au cours du vieillissement, l'importance du domaine augmente.
- Pour une température donnée : le champ de déclenchement du 1er saut de flux diminue avec le vieillissement. Il n'y a jamais de saut de flux au-delà du champ $H_c(T)$.
- Pour un état de vieillissement donné, le champ H_{sf} du 1er saut de flux croît faiblement de la température,
- D'une manière générale, les valeurs de H_{sf} du 1er déclenchement sont reproductibles et ne dépendent pas de $\frac{dH}{dt}$, dans le domaine de variations utilisées, soit 1 - 10 oe/sec. Le déclenchement des sauts de flux suivants est aléatoire.

La dernière remarque nous permet de simplifier le problème. Les conditions de déclenchement de l'instabilité ne dépendent pas de la vitesse avec laquelle sont créées les sources de chaleur; elles sont donc liées uniquement à la diffusivité thermique du matériau. Il faut donc essayer de comprendre, comment au cours du vieillissement, les conditions de dissipation de la chaleur sont modifiées.

4.2. Les sources de chaleur sont localisées dans la phase γ'

La phase γ' est constituée, on l'a vue, de plaquettes qui sont des centres d'ancrage pour les vortex (Th. Bl. p. 58). Au cours d'un cycle d'aimantation, le mouvement des vortex, entravé par les centres d'ancrage, entraîne une dissipation d'énergie sous forme de chaleur. Suivant la diffusivité thermique

du matériau, cette chaleur sera plus ou moins évacuée vers la source froide. Il peut ainsi apparaître des régions où il y a accumulation de chaleur. La température locale devient supérieure à la température critique entraînant une transition locale à l'état normal et la chute de l'aimantation.

4.3. La phase γ joue le rôle "interrupteur thermique"

La phase γ est supraconductrice de type I avec un champ critique $H_c(T)$. Dans ce cas, on sait que la conductivité thermique, dans l'état supraconducteur, peut être 100 à 1.000 fois plus petite que dans l'état normal.

4.4. Interprétation

A cause de la coexistence de la phase γ et de la phase γ' les conditions d'échanges thermiques entre les sources de chaleur dans γ' et la source froide sont profondément modifiées. Le contact thermique, avec la source froide He_3 est réalisée par les grandes faces des échantillons (voir montage photo 41).

Dans un volume donné d'échantillon, de phase γ' , la dissipation de la chaleur sera mieux assurée, si ce volume est en contact avec le matériau γ' que si il est en contact sur une certaine surface avec le matériau γ . C'est en ce sens que nous disons que la présence de γ dégrade la diffusivité thermique. L'évacuation de la chaleur n'étant pas assurée, il y a saut de flux. Ce régime n'existe que tant que la phase γ est supraconductrice, soit pour $H < H_c(T)$. Lorsque $H > H_c(T)$, un bien meilleur contact thermique est assuré avec le volume, source de chaleur, la diffusivité est améliorée, il n'y a plus de saut de flux.

Ainsi s'explique l'extension du domaine d'instabilité avec le volume croissant de la phase γ . Les surfaces d'échanges entre un volume donné de phase γ' et la source froide vont en diminuant conduisant ainsi à une dégradation de la diffusivité, et ceci, uniquement, si $H < H_c(T)$.

IV - CONCLUSION

On a mis en évidence le développement d'une précipitation cellulaire, au cours du vieillissement, nous avons pu montrer que cet alliage ^{se} comportait alors, au point de vue supraconducteur comme l'"addition" du comportement individuel de chaque phase, qui sont elles-mêmes différenciées, Type I et Type II. Ces mesures d'aimantation permettent de suivre la cinétique des processus et en particulier d'avancer que la précipitation cellulaire est un processus haute température. Enfin, à cause de la présence de la phase γ , des instabilités se développent dans le matériau. Cette dernière remarque pourrait d'ailleurs avoir une portée plus générale et devrait conduire à vérifier, si par des traitements à haute température dans des matériaux supraconducteurs à hautes performances, on ne développe pas de semblables précipitations, annihilant les efforts faits, par ailleurs, pour améliorer la stabilisation externe.

3ème PARTIE : CRYOSTAT POUR MESURES D'AIMANTATION ENTRE 0,3 et 1K

I - INTRODUCTION

Pour l'étude de l'alliage de Al - 16,70% At Ag dont la température de transition est de l'ordre de 0,84K, nous avons été amené à construire un cryostat qui nous permet de mesurer les aimantations entre 0,3 et 1K.

Nous avons utilisé un réfrigérateur He_3 où le pompage des vapeurs est réalisé à l'aide d'une pompe à cryosorption. Cette technique a été introduite dans le laboratoire par Fruneau (50). Dans un tel cryostat, les méthodes classiques de mesure d'aimantation sont difficiles :

- mesure par extraction : on déplace l'échantillon entre deux enroulements d'une bobine montées en série - opposition. La variation de flux produite est mesurée à l'aide d'un galvanomètre ballistique. Il apparait ici délicat de déplacer l'échantillon solidaire de la boîte He_3 et du circuit de pompage.
- mesure de susceptibilité en courant alternatif : on détecte la valeur de l'aimantation par un balayage alternatif en champ magnétique ΔH autour de H_0 . A cause de l'irréversibilité toujours présente, cette méthode est ici inutilisable.

On a alors mis au point une méthode de mesure par intégration que nous décrirons par la suite.

II - LE REFRIGERATEUR A He_3

1 - Principe de fonctionnement

On pompe les vapeurs saturantes d'un bain d' He_3 contenu dans une enceinte isolée thermiquement (boîte He_3), à l'aide d'une pompe à cryosorption contenant de la zéolite que l'on plonge dans un vase annexe d' He_4 liquide à 4,2K. Quand tout le volume d' He_3 liquide a été vaporisé et adsorbé, on sort la canne du vase He_4 , le gaz est désorbé. On peut

alors, soit le stocker, soit le recondenser à 1K dans la boîte He₃.

Dans notre cas, avec un volume de 3 l He₃ T.P.N., nous avons obtenu, comme température limite, 0,31K. La durée de fonctionnement, pour une seule condensation, compte tenu des mesures tous les 0,03K environ, est de l'ordre de 6 h à 8 h. Ce dispositif est simple et ne procure pas de vibrations.

Un mode opératoire plus détaillé est décrit dans la thèse de Fruneau (51). Nous précisons seulement les dispositifs particuliers que nous avons dû adopter. La fig. 37 présente un schéma général du montage.

2 - L'enceinte calorimétrique

La fig. 38 en donne le schéma.

2.1. Porte-échantillon (fig. 39)

Il faut assurer le contact thermique entre l'échantillon et la boîte He₃. L'échantillon a la forme d'un parallélépipède de 1 x 8 x 20 mm³. Il sera assez éloigné de la boîte He₃ car il faut éviter que les courants, induits dans celle-ci par le champ magnétique variable, n'induisent à leur tour un signal parasite. L'échantillon enrobé de graisse Apiezon est serré, à l'aide d'un cavalier en Lucoflex, entre deux plaques de clinquant de Cu, d'épaisseur 0,1mm, reliées à une pièce conique en Cu par des fils de Cu de Ø1mm, les brasures étant à l'Argent. La pièce conique est en contact thermique avec la boîte He₃. L'ensemble est logé dans un porte échantillon en Lucoflex qui est ensuite vissé à la boîte He₃ et assure le centrage de l'ensemble. A basse température, à cause de la grande concentration du Lucoflex, les plaques de Cu et l'échantillon sont pressés l'un contre l'autre ainsi que la pièce conique et la boîte He₃, assurant un bon contact thermique. Ce système permet un montage aisé des échantillons.

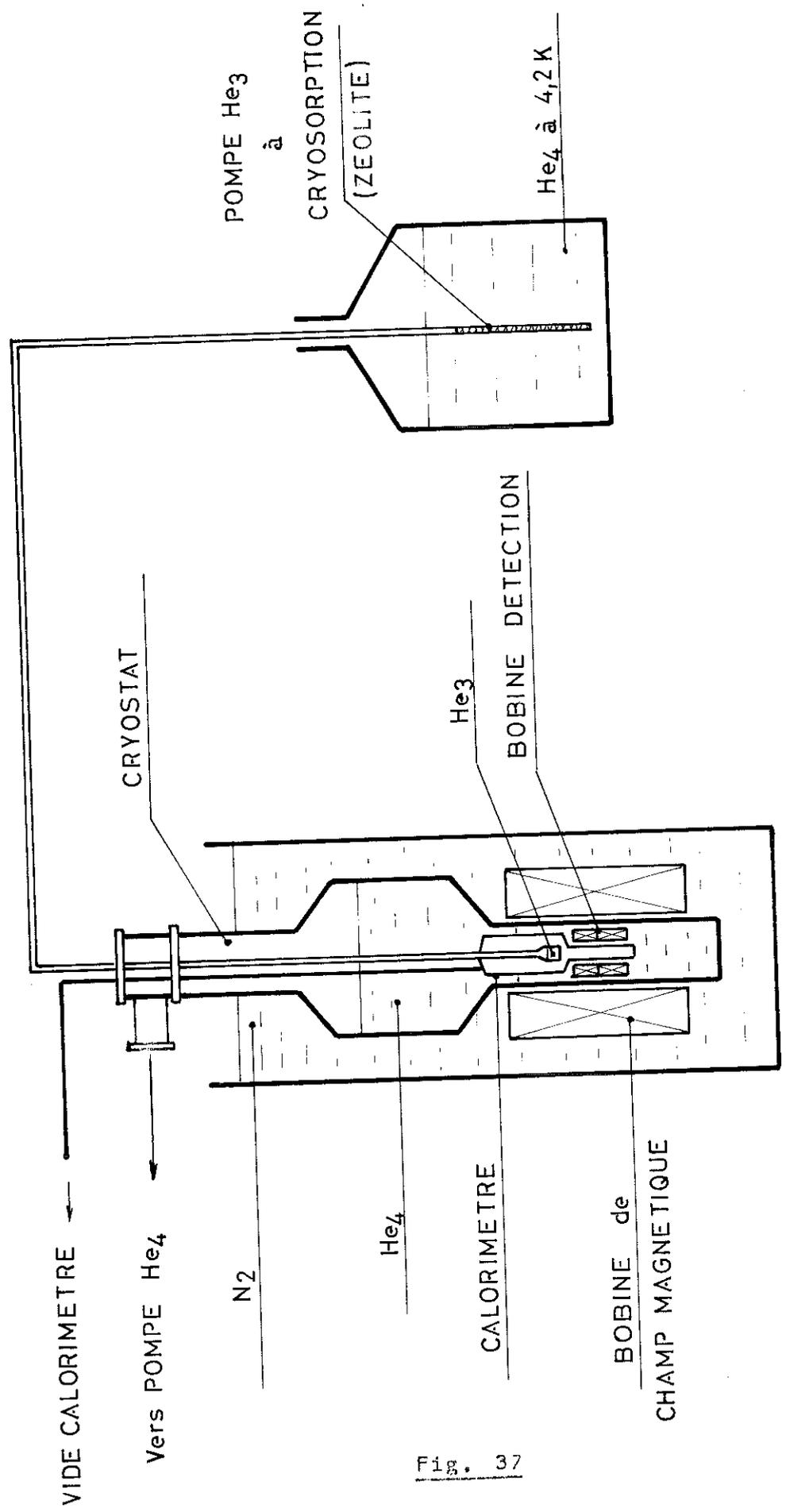


Fig. 37

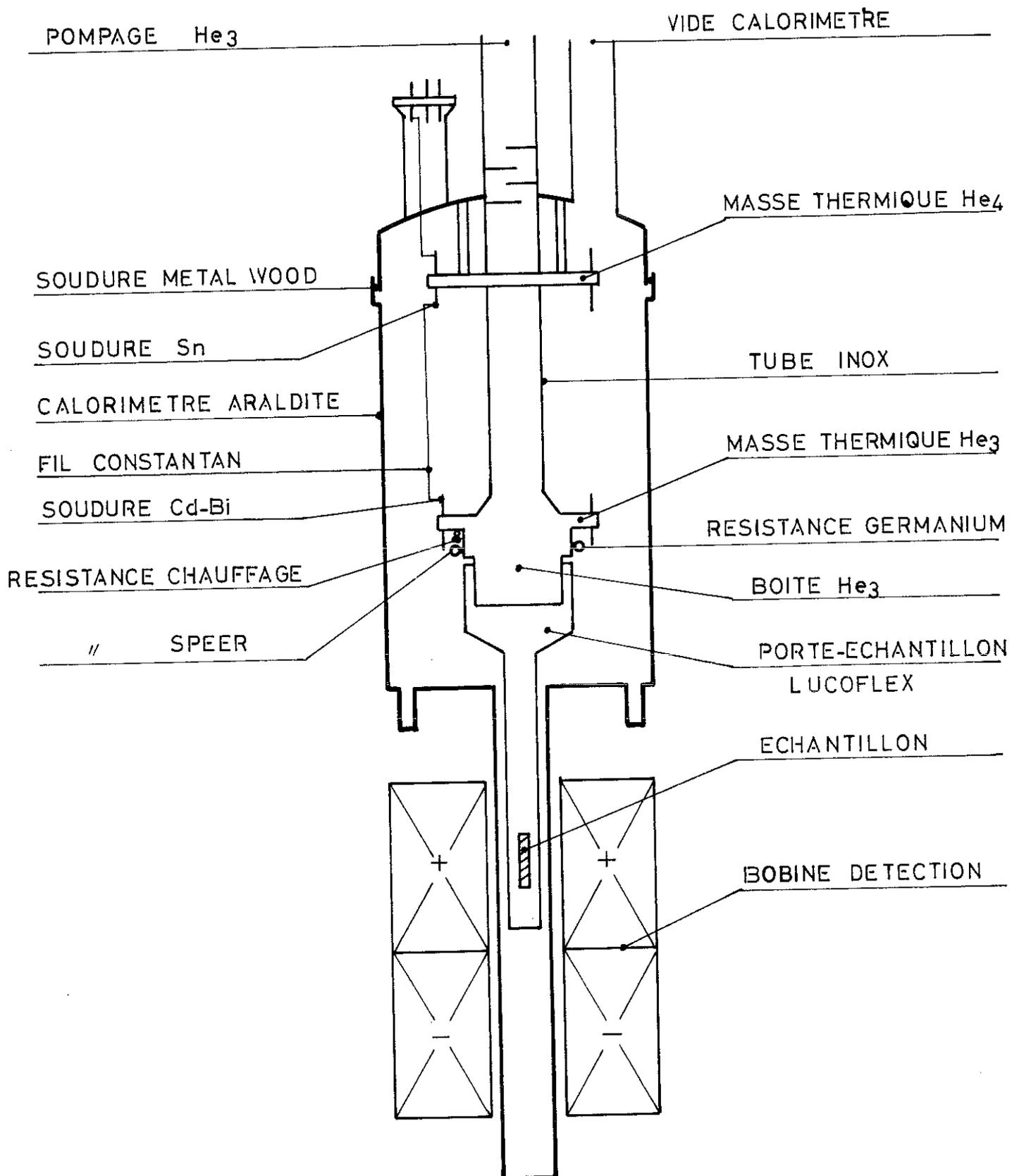


Fig. 38

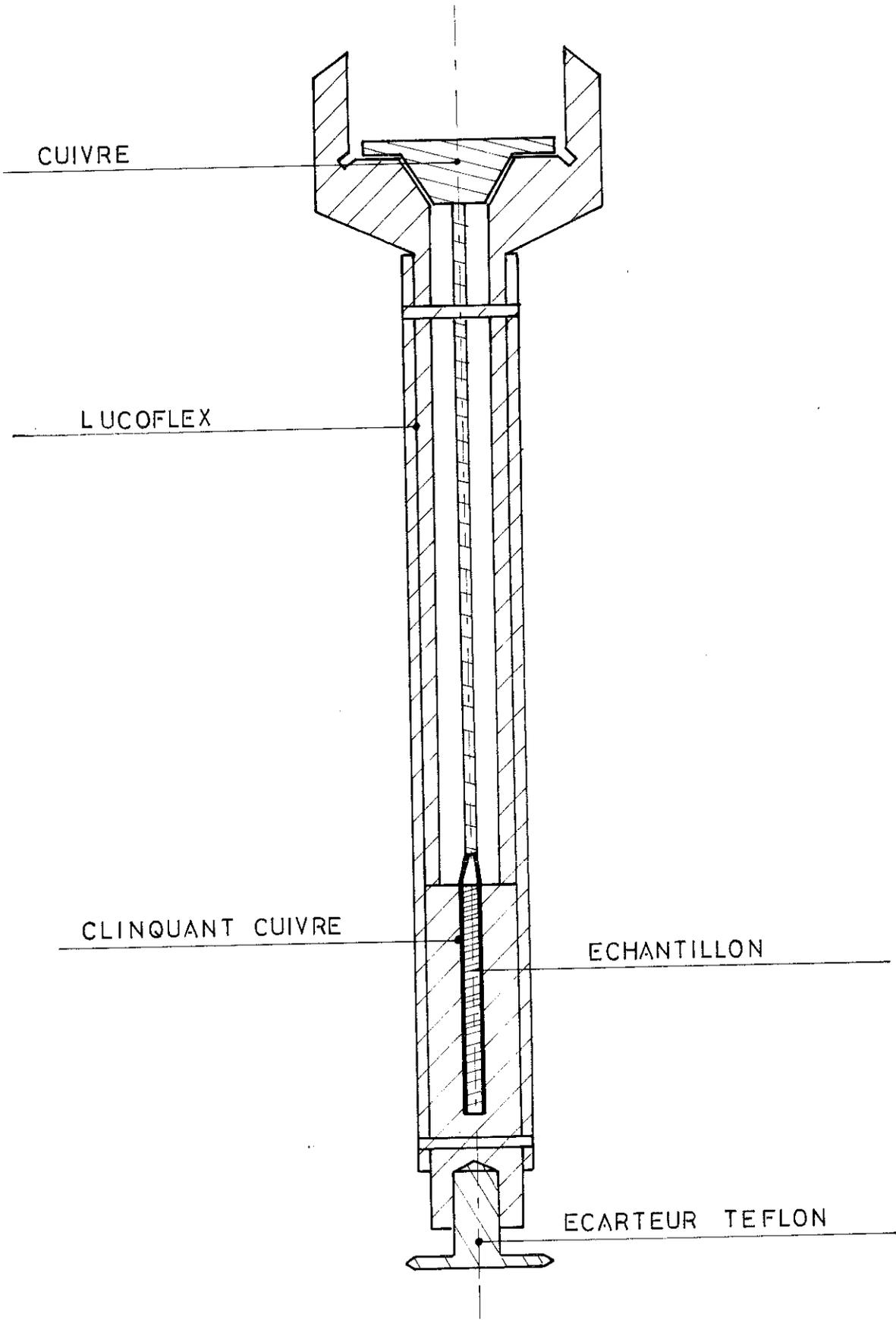


Fig. 39

2.2. Régulation de la température

La température du bloc He_3 est stabilisée à l'aide du pont de régulation, qui est désormais classique au laboratoire. La résistance de chauffage est une jauge de contrainte de 600Ω collée à l'araldite sur ce bloc et la résistance de détection une résistance Speer de 470Ω .

La variation du champ magnétique entraîne deux phénomènes parasites :

- les courants induits dans la boîte He_3 le réchauffe. La régulation corrige presque immédiatement le courant de chauffage. L'apport de chaleur, par la variation du champ, correspond à quelques dizaines de μA de ce courant.
- si les brasures des fils de constantan à la masse thermique He_3 sont réalisées en alliage d'étain (Pb-Sn), supraconducteur à ces températures, la régulation n'est pas correcte et des instabilités se développent. Nous pensons que, à cause de l'écoulement du flux ou de sauts de flux dans l'étain, des tensions aléatoires apparaissent et perturbent ainsi les mesures de détection effectuées par le pont de régulation. Nous avons alors utilisé des brasures à l'alliage Cd-Bi. La T_c de cet alliage est de $\approx 0,5\text{K}$, et le champ critique $H_c(0)$ de quelques oersteds. Ainsi, à $0,5\text{K} < T < 1\text{K}$, l'alliage est normal, et à $T < 0,5\text{K}$, il est rendu normal car le champ critique des alliages d'Al est de l'ordre de 200 oe . La régulation est alors correcte. La stabilisation en température, pour $0,3 < T < 1\text{K}$ est de l'ordre de 10^{-4}K .

2.3. Mesure de la température

On mesure la température à l'aide d'une sonde germanium étalonnée par Gobrecht et Saint-Paul. La loi d'étalonnage est du type $R = A + B \exp\left(\frac{-C}{TD}\right)$. Cette sonde est restée fixée à la boîte He_3 pendant toute la série de mesures. La valeur de la résistance est donnée par une mesure de courant et de tension. La stabilité en température, sur la sonde, est de $5 \cdot 10^{-4}\text{K}$. On pourra ainsi tracer aisément des cycles d'aimantation isothermes à des intervalles de température de $0,02\text{K}$. La T_c de Al,

mesurée à 10 mois d'intervalle, est retrouvée la même à mieux que 0,005K, nous permettant ainsi d'affirmer que la reproductibilité des mesures de températures, pour cette sonde, est de l'ordre de 0,005K (voir § IV).

2.4. Calorimètre (fig.40)

Le calorimètre est réalisé en résine epoxy (Araldite Prochal Type BCT 200 + HT 90) suivant une méthode mise au point au laboratoire par Pilon, inspirée d'une technique développée par Wheatley. Par tournage d'un mandrin, on peut obtenir les formes désirées pour le calorimètre. L'utilisation d'un tel matériau dans notre cas était nécessaire.

L'acier inoxydable et le laiton ont une grande résistivité et les courants de Foucault y sont donc faibles. Le signal parasite envoyé dans la bobine de détection est alors faible, ces matériaux pourraient donc à priori convenir.

Mais, dans le premier, à très basses températures, se produit une transformation métallurgique qui fait apparaître une phase magnétique. De plus, ce phénomène n'est pas reproductible, et semble dépendre en particulier de la vitesse de refroidissement.

Le second contient toujours des traces de matériaux magnétiques.

Des mesures d'aimantation, réalisées par intégration, avec un calorimètre, soit en acier inox, soit en laiton, révèlent d'ailleurs des cycles d'hystérésis caractéristiques de la présence de matériaux magnétiques. Par contre, avec un calorimètre en résine, on ne détecte aucune aimantation parasite.

Le calorimètre supporte par un vissage la bobine de détection. Le centrage de l'ensemble calorimètre + bobine de détection par rapport à l'échantillon est assuré par un "écarteur", pièce en forme d'étoiles à 3 branches en Téflon qui est vissée au bas du porte-échantillon et qui coulisse

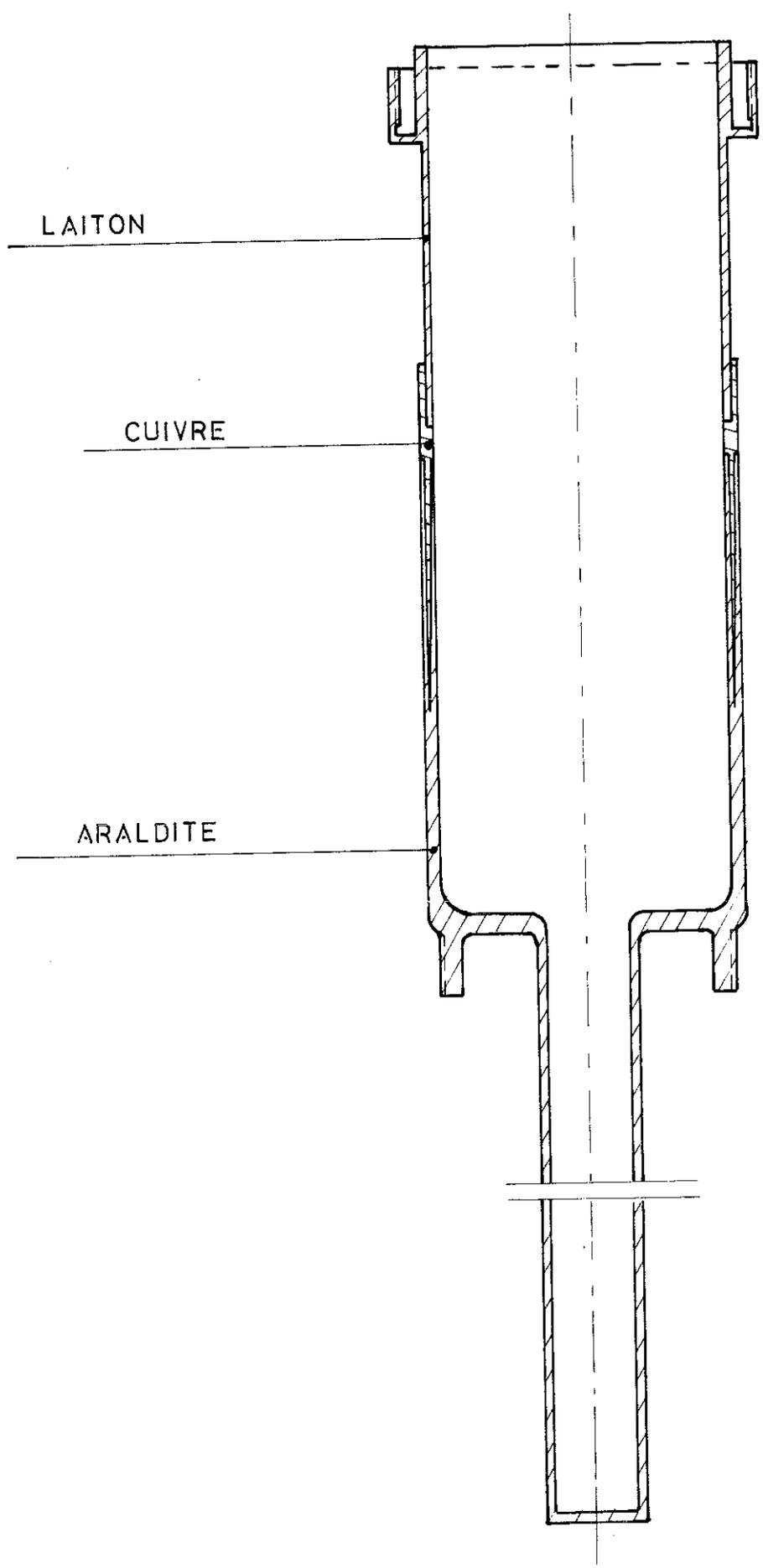


Fig. 40

exactement dans la queue du calorimètre. Le contact n'a lieu qu'entre 1 ou 2 points de l'étoile. L'apport thermique estimé en supposant la paroi du calorimètre à 1K et le centre de l'étoile à 0,3K pour une branche n'est pas supérieur à $1\mu\text{W}$. La température limite que peut atteindre ce réfrigérateur n'en sera donc que très peu modifiée, puisque la puissance frigorifique annoncée par FrunEAU, pour un cryostat semblable, est de : $6\mu\text{W}$ à 0,33K - $50\mu\text{W}$ à 0,40K. Dans plusieurs expériences, nous avons pu atteindre 0,31K.

III - MESURE DE L'AIMANTATION

1 - Bobine de champ magnétique

Le champ magnétique appliqué sur l'échantillon doit être uniforme. Le champ critique des alliages est de quelques centaines d'oersteds. Une bobine en fil de cuivre refroidie à l'azote liquide permet de résoudre le problème.

Pour améliorer les échanges thermiques, on place entre les couches de fil des baguettes de prespahn de $1 \times 3\text{mm}^3$ régulièrement espacées. Comme la surface d'échange est plus faible pour les spires intérieures que pour les spires extérieures, on introduit une baguette toutes les couches pour la région centrale, et une baguette toutes les deux couches pour la région extérieure. Le rayon de séparation A_2 entre ces 2 régions est celui pour lequel on a égalité entre la surface totale des couches intérieures et celle des couches extérieures.

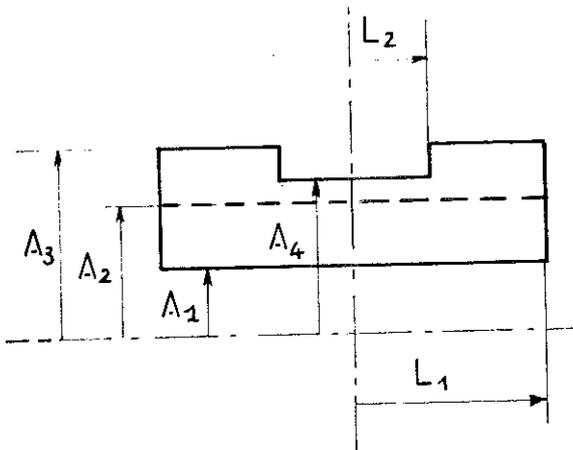


Fig. 41

Les caractéristiques de la bobine ont été définies avec un calcul d'optimisation. La demi-section diamétrale de la bobine est donnée sur la fig. 41. On fixe A_1 , A_2 , A_3 et L_1 . On cherche alors A_4 et L_2 , dimensions de l'encoche, pour avoir un rapport $\frac{H}{I}$ optimum en imposant un palier de champ de 10^{-3} sur 8cm.

Les résultats du calcul sont les suivants :

- diamètre du fil de cuivre : 0,09mm
- A_1 , rayon intérieur : 37,5mm
- A_2 , rayon de séparation : 54,3mm
- A_3 , rayon extérieur : 73,5mm
- A_4 , rayon de l'encoche : 67,1mm
- L_1 , demi-longueur de la bobine : 140mm
- L_2 , demi-longueur de l'encoche : 76,5mm

Après bobinage, à l'aide d'une sonde étalonnée par R.M.N., on a mesuré un palier de champ de 3.10^{-3} sur 11cm et un rapport $\frac{H}{I} = 182,8 \text{ oe/A}$.

2 - Intégration

Le principe et la mise au point dans un cryostat classique sont décrits dans la thèse de 3^{ème} cycle de Solecki et dans l'annexe I (52). Nous ne parlerons ici que des modifications apportées lors de l'adaptation au cryostat He_3 .

2-1 - Bobine de détection

C'est un élément délicat à définir. En principe, elle est constituée de deux enroulements bobinés en sens opposé et connectés en série et située dans le palier de champ magnétique. L'échantillon est positionné dans la moitié supérieure de la bobine. En l'absence d'échantillon, le signal après intégration, doit être négligeable par rapport au signal fourni lorsque l'échantillon est présent. Les causes de signaux parasites sont les suivantes :

- a/ Différences entre les surfaces totales de spires positives et négatives.
- b/ Aimantation des parois du calorimètre.
- c/ Courants induits dans les pièces de Cu, boîte He_3 par exemple. La disposition de ces pièces est par construction dissymétrique par rapport à la bobine.

Nous avons alors adopté les solutions suivantes :

a/ La compensation externe (voir Annexe I) permet à chaque manipulation de corriger l'enroulement qui délivre la plus forte tension, due à la variation de flux uniforme du champ $H(t)$.

b/ Nous utilisons un calorimètre en araldite dont l'aimantation diamagnétique n'est pas décelable.

c/ Le champ $H(t)$ crée dans une pièce de cuivre (boîte He_3), des courants induits circulaires, d'intensité proportionnelle à $\frac{dH}{dt}$. Ces courants à leur tour créent un champ magnétique proportionnel à $\frac{dH}{dt}$, qui n'est pas uniforme et décroît avec la distance à la boîte He_3 . Ce nouveau champ magnétique variable crée dans chaque enroulement une variation de flux proportionnelle à $\frac{d^2H}{dt^2}$. La tension qui en résulte, aux bornes de chaque enroulement, proportionnelle à $\frac{d^2H}{dt^2}$, est plus grande en amplitude pour l'enroulement supérieure, que pour l'enroulement inférieur. La tension totale, est alors nécessairement non nulle et proportionnelle à $\frac{d^2H}{dt^2}$. Le signal, après intégration, est proportionnel à $\frac{dH}{dt}$.

Il n'est pas possible d'utiliser la compensation externe pour corriger ces effets, car on ne compensera plus l'effet a/.

On calcule alors la bobine de détection, en introduisant en bout de chaque enroulement des spires de sens opposées, qui annullent le champ magnétique extérieur vu par cette bobine. Sur la fig. 42, on a représenté la section diamétrale du bobinage ainsi que les valeurs mesurées, à l'aide d'un gaussmètre à effet hall, du champ magnétique h_1 créé par la bobine parcourue par un courant d'intensité arbitraire. La boîte He_3 se trouve au niveau de la cote - 11 cm où la valeur de h_1 est 300 fois plus petite qu'à l'endroit de l'échantillon.

Le signal résiduel, qui est alors faible, est proportionnel à $\frac{dH}{dt}$. Si H varie linéairement avec t , il sera

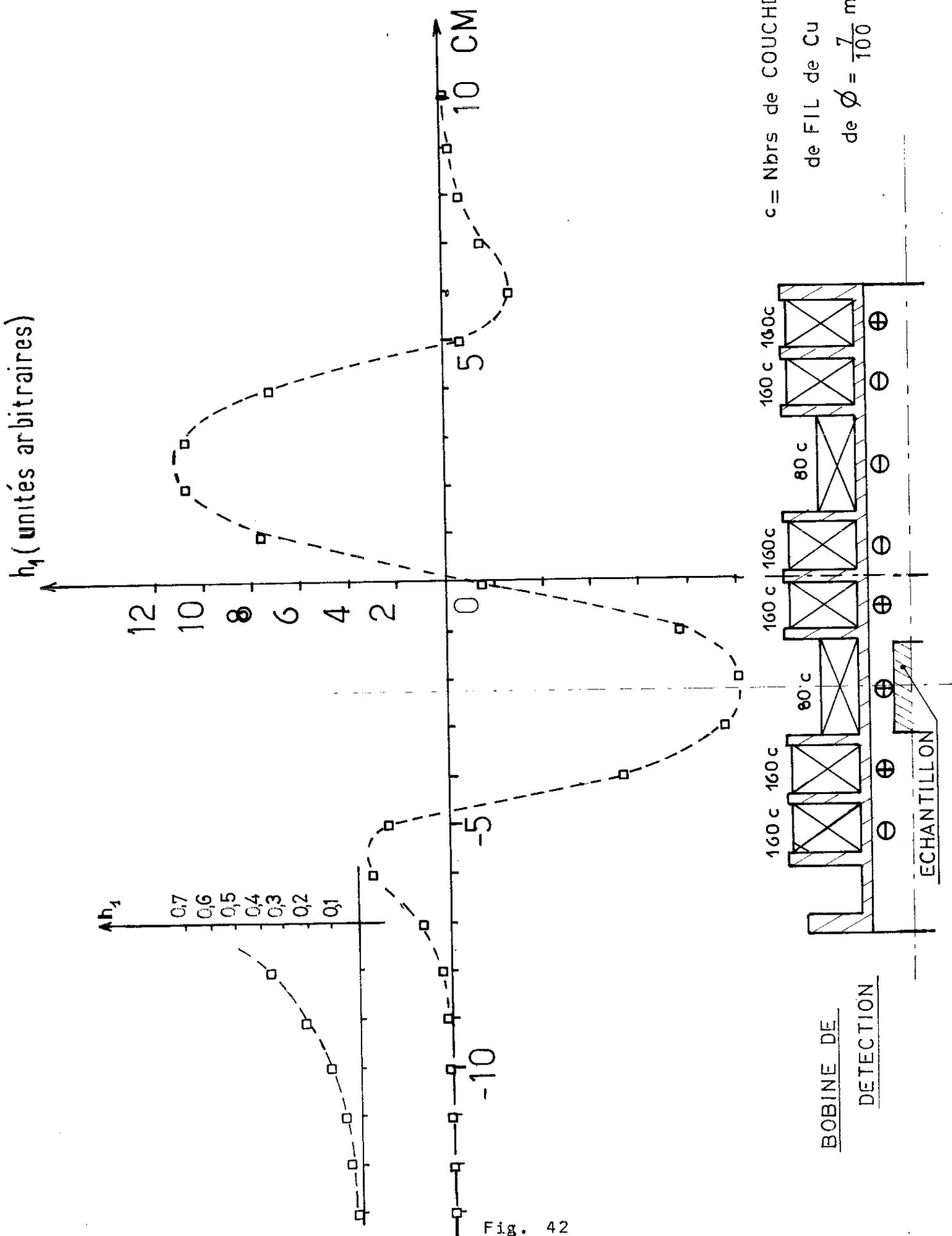


Fig. 42

de plus constant et il est possible de le soustraire. Il sera d'autant plus petit que $\frac{dH}{dt}$ sera plus petit, mais alors la dérive de l'intégrateur peut devenir importante au cours d'un cycle, si bien qu'il faut effectuer un réglage intermédiaire. A titre d'exemple, pour Al-16,70% At Ag, de $T_c \# 0,84K$, à $T=0,75K$, dernier point de mesure, avec $\frac{dH}{dt} = 3 \text{ oe/sec}$. Cette tension constante supplémentaire est de l'ordre de 3% de l'alimentation maximum.

2-3 - Mesures

La sensibilité et la précision de ce montage, ainsi que la conduite de la manipulation sont discutées dans la ref. (26) et l'annexe I.

IV - CHAMP CRITIQUE $H_c(T)$ DE L'ALUMINIUM

Pour tester le montage, nous avons étudié la variation thermique du champ critique de Al pur. L'Al avait été fourni par Pechiney, l'analyse est donnée ci-dessous.

Al	Fe ppm	Si ppm	Cu ppm	Mg %	Mn ppm	Zn ppm	Co ppm	Ni ppm
	<10	<10	<10	<0,001	<5	<20	<20	<3

Les résultats de 2 séries de mesures effectuées à 10 mois d'intervalle sont rassemblées sur la figure 43. Par extrapolation, on détermine $H_c(0)$ et T_c , d'où $H_c(0)=106 \pm 0,1 \text{ oe}$, $T_c=1,183 \pm 0,005K$. Ces résultats sont à comparer avec ceux de la littérature (53) (tableau V).

Nos résultats se classent donc correctement parmi les valeurs du tableau V, quoique la valeur $H_c(0)$ paraisse un peu élevée.

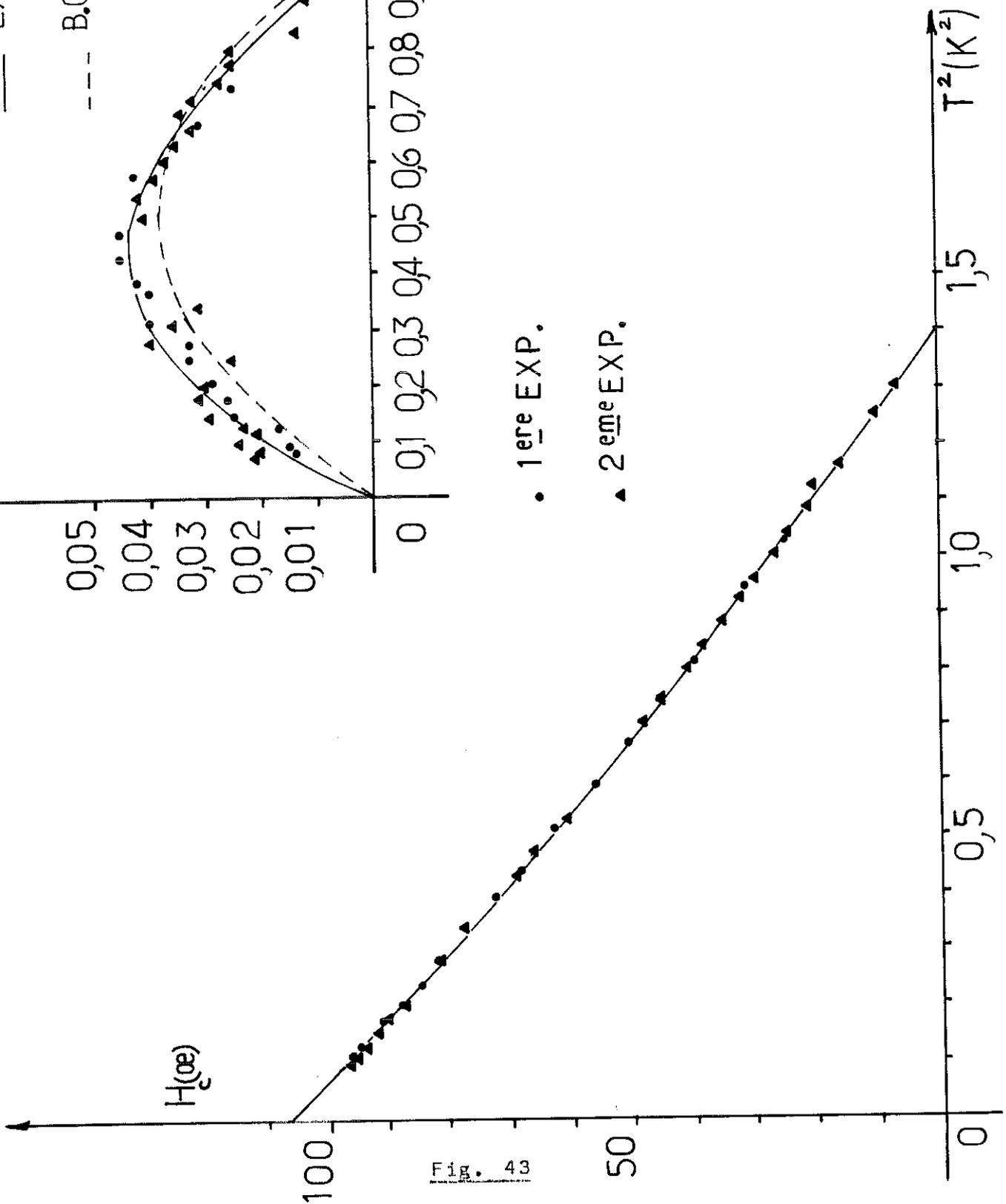
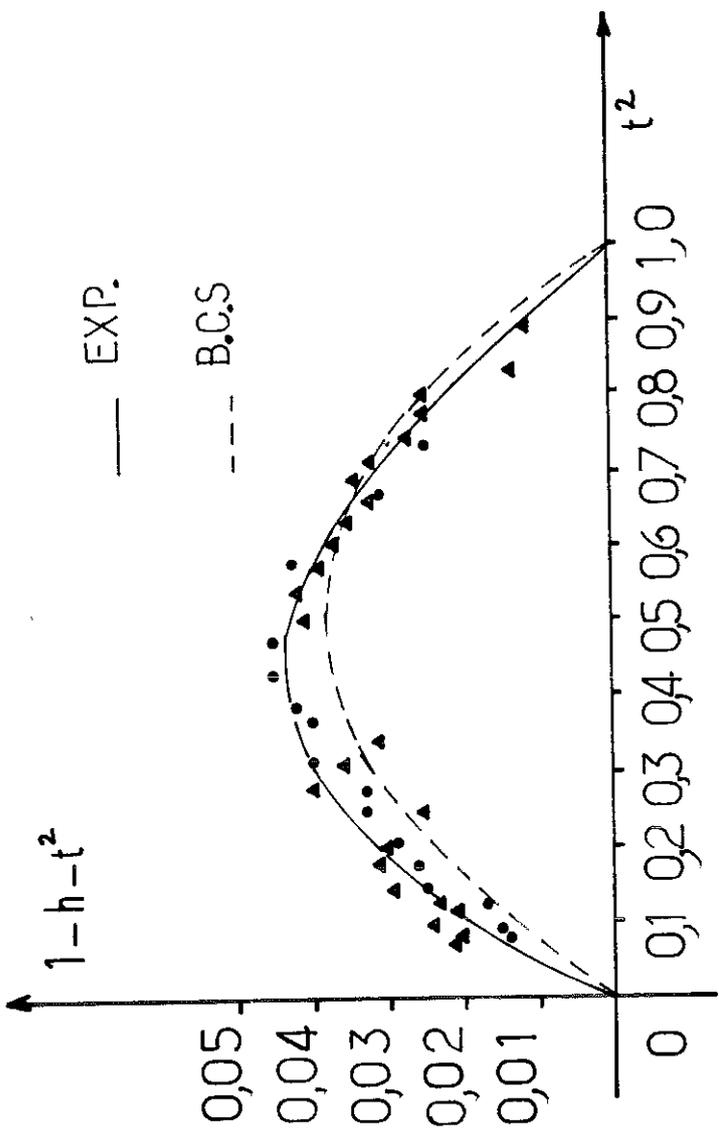


Fig. 43

Année	Auteurs	$H_c(0)$ (oe)	T_c (K)	Mesure
1950	GOODMAN	106		magnétique
1959	PHILLIPS	103,0	1,163	calorimétrique
1960	RENARD	103,9	1,185	magnétique
1961	SERAPHIM		1,175	résistivité
1962	HOPKINS		$1,1797 \pm 0,0003$	magnétique
1964	BIONDI		1,175	impédance de surface
1965	JOINER		1,174	magnétique
1965	CHANIN	$104,8 \pm 0,6$	$1,175 \pm 0,001$	magnétique
1966	MAPOTHER	$104,93 \pm 0,2$	$1,1703 \pm 0,003$	magnétique
1970	SOLECKI	106,7	$1,169 \pm 0,005$	magnétique
1971	DUCLA		1,19	calorimétrique
1971	SAINT-PAUL		$1,170 \pm 0,005$	calorimétrique
	nos mesures	106,9	$1,163 \pm 0,005$	magnétique

tableau V

Enfin, sur la figure 43, nous portons à l'aide des coordonnées réduites, $h = \frac{H}{H_c(0)}$ et $t = \frac{T}{T_c}$, l'écart à la loi parabolique en fonction de t^2 , ainsi que celui calculée d'après la théorie B.S.C. (36)(54). L'aluminium suit la loi B.C.S. des supraconducteurs à couplage.

Ainsi, notre méthode expérimentale possède suffisamment de précision pour nous permettre de retrouver avec un accord de l'ordre de 1-2% une propriété connue de l'Al, supraconducteur typique B.C.S.

ANNEXE I

MÉTHODE D'INTÉGRATION ÉLECTRONIQUE POUR LA MESURE D'AIMANTATION DE SUPRACONDUCTEURS DE FAIBLE VOLUME ET DE FAIBLE CHAMP CRITIQUE

Par A. NEMOZ, J. C. SOLECKI, J. P. FAURE et J. R. G. KEYSTON⁽¹⁾,

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., Grenoble, France.

(Reçu le 14 octobre 1968.)

Résumé. — On décrit la réalisation d'un montage de mesure d'aimantation par intégration avec amplification préalable, qui permet d'obtenir, pour des supraconducteurs de faible volume et de faible champ critique, le tracé direct de la courbe d'aimantation, et en particulier les sauts d'aimantation, sur un enregistreur XY rapide.

Abstract. — An electronic integration device with preamplification for magnetization measurements is described. Magnetization curves, even with flux jumps, can be traced for superconducting materials of small volume, at low critical fields, on a fast XY recorder.

I. Introduction. — La méthode classique de mesure d'aimantation dite « par extraction » [1] consiste à déplacer l'échantillon soumis à un champ magnétique constant à l'intérieur d'une bobine de mesure. La variation de flux engendrée, proportionnelle à l'aimantation, est mesurée à l'aide d'un galvanomètre balistique. La bobine est constituée de deux enroulements disposés bout à bout et bobinés en sens contraire. Le champ est uniforme sur toute la longueur de la bobine. Cette méthode, bien que précise, présente quelques inconvénients : elle est sensible à la dérive du champ appliqué lors de l'extraction, elle est lente, soumet l'échantillon à un choc et à une faible variation de température, et n'est pas très adaptée à l'étude des sauts d'aimantation à cause des variations discrètes du champ magnétique. Pour ces raisons, nous avons entrepris la construction d'un montage de mesure d'aimantation par intégration avec variation continue du champ. Mais à cause du faible volume des échantillons à étudier, quelques dizaines de mm³, et des faibles champs critiques, dans le domaine de température utilisé, quelques dizaines d'œrsteds, une amplification préalable est alors nécessaire.

II. Principe (fig. 1). — Le champ magnétique est créé par une bobine dont le courant varie linéairement en fonction du temps. Un signal proportionnel au courant est envoyé à l'entrée X d'un enregistreur XY. L'échantillon est disposé à l'intérieur de l'un des deux enroulements de la bobine de mesure. La tension aux

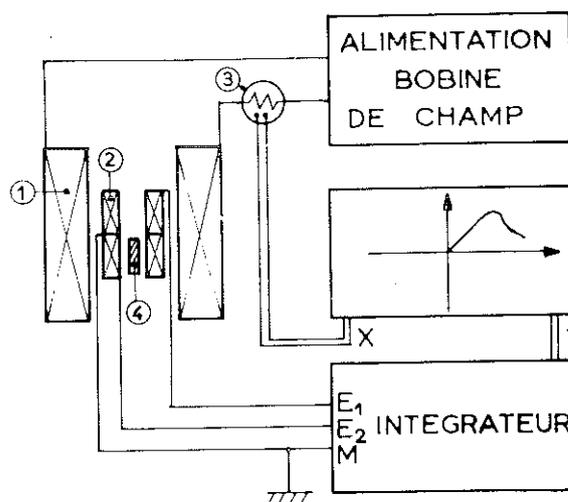


FIG. 1. — Schéma de principe : 1, Bobine de champ ; 2, Bobine de mesure ; 3, Résistance étalon ; 4, Échantillon.

bornes de la bobine, proportionnelle à la dérivée de l'aimantation, est d'abord amplifiée puis intégrée. Le signal obtenu est envoyé à l'entrée Y.

III. Réalisation. — Le montage cryogénique utilisé est un cryostat à double bain d'hélium [2] qui permet, par pompage direct sur le bain intérieur, où se trouve l'échantillon, d'obtenir une température de l'ordre de 0,75 °K, nécessaire pour nos mesures.

A. CHAMP MAGNÉTIQUE. — Le champ uniforme à 3×10^{-3} près sur 8 cm est créé par une bobine ($H/I = 187,8$ G/A), refroidie à l'azote liquide. Une

⁽¹⁾ Adresse actuelle : National Research Council of Canada, Ottawa 7, Canada.

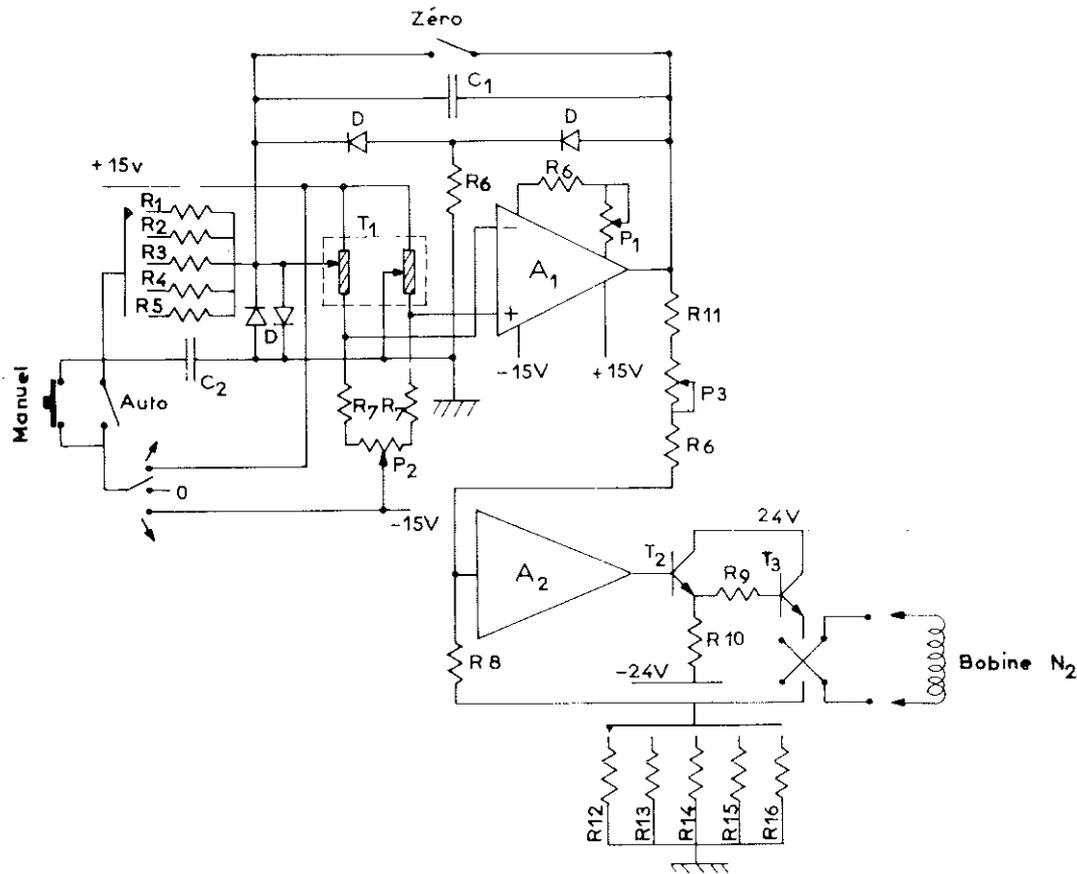


FIG. 2. — Schéma de l'alimentation de la bobine de champ. — Valeurs des composants : A_1 , Amplificateur Nexus SQ 10 ; A_2 , Amplificateur continu ; T_1 , T.E.C. 2N 3958 ; T_2 , 2N 1711 ; T_3 , 181 T_2 ; D, FD 100 ; C_1 , 10 μ F ; C_2 , 10 kpF ; P_1 , 22 k Ω ; P_2 , 4,7 k Ω ; P_3 , 10 k Ω ; R_1 , 3 M Ω ; R_2 , 6 M Ω ; R_3 , 12 M Ω ; R_4 , 24 M Ω ; R_5 , 66 M Ω ; R_6 , 10 k Ω ; R_7 , 15 k Ω ; R_8 , 10 k Ω ; R_9 , 47 Ω ; R_{10} , 22 k Ω ; R_{11} , 33 k Ω ; R_{12} , 1,5 Ω ; R_{13} , 3 Ω ; R_{14} , 5 Ω ; R_{15} , 10 Ω ; R_{16} , 15 Ω .

alimentation électronique (fig. 2) fournit un courant continûment variable depuis 0 jusqu'à une valeur maximale réglable de 200 mA à 2 A. Le temps d'excursion peut varier de 30 s à 10 mn.

B. INTÉGRATION. — 1. *Bobine de mesure.* — La bobine est située dans le bain extérieur d'hélium, maintenu à 1,2 °K. Chaque enroulement comporte 100 000 spires de fil de cuivre de 7/100 mm, réparties sur 6 cm, de diamètre compris entre 26 mm et 52 mm. Les deux enroulements sont identiques à une spire près. A cause des inhomogénéités de champ et de contractions non reproductibles lors du refroidissement, une compensation externe, décrite par ailleurs, est nécessaire. Les échantillons sont des alliages d'aluminium, Al-Ag ou Al-Mg de température de transition de l'ordre de 1 °K. Ils ont pour dimensions typiques : 20 mm de long, 8 mm de large et 1 mm d'épaisseur.

2. *Amplification-intégration (fig. 3).* — Les tensions délivrées, de l'ordre du μ V, sont amplifiées par un amplificateur à courant continu à gain réglable. Les deux entrées E_1 et E_2 correspondent chacune à un enroulement. Le potentiomètre P_1 (100 Ω , 10 tours) permet de compenser l'enroulement qui délivre la

tension la plus forte. Le deuxième étage est un intégrateur classique. Les deux amplificateurs A_1 et A_2 du type Fairchild A 006 ont une dérive de 0,1 μ V/semaine et de 0,5 μ V/°C, une largeur de bande de 1 MHz et

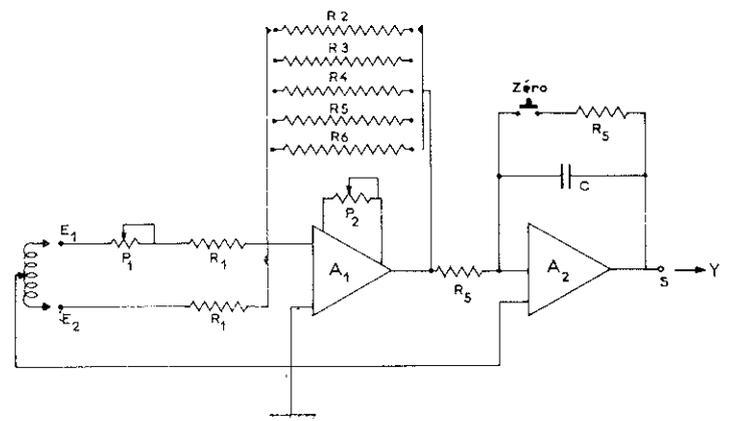


FIG. 3. — Schéma de l'intégrateur. — Valeurs des composants : A_1 , A_2 , Amplificateur Fairchild ; P_1 , 100 Ω — 10 tours ; P_2 , 100 k Ω — 10 tours ; R_1 , 10 k Ω 0,5 % ; R_2 , 10 M Ω 0,5 % ; R_3 , 4,7 M Ω 0,5 % ; R_4 , 2,2 M Ω 0,5 % ; R_5 , 1 M Ω 0,5 % ; R_6 , 400 k Ω 0,5 % ; C, 0,5 μ F ; $R_f > 10^{12}$ Ω .

un gain de 5×10^7 . Afin de réduire l'effet de dérive dû aux variations de température ambiante, l'ensemble amplification-intégration est plongé dans une enceinte maintenue à température constante par une circulation d'eau régulée en température. La dérive totale mesurée sur 10 minutes correspond ainsi à une tension ramenée à l'entrée de quelques nanovolts. Pour le cas où les tensions délivrées seraient importantes, le gain du premier étage peut être réduit afin de ne pas saturer l'intégrateur.

C. REMARQUES. — Il faut prendre des précautions particulières, lors du montage, pour éviter les forces thermo-électriques parasites, les boucles de masse. En l'absence d'échantillon, ou lorsque celui-ci est à l'état normal, on règle, à l'aide du potentiomètre P_1 , la compensation à 10^{-4} près. Avant chaque cycle, la dérive de l'intégrateur est éliminée au moyen du potentiomètre P_2 qui ajuste le zéro de l'amplificateur A_1 . Nous nous sommes assurés que le déphasage, entre le courant et le champ magnétique, dû aux parois métalliques du cryostat est négligeable aux vitesses de variation du champ utilisées. D'autre part, nous utilisons un enregistreur XY potentiométrique rapide.

IV. Performances. — La figure 4 montre une courbe d'aimantation isotherme typique. La sensibilité estimée est de 50 maxwells t/cm. La dérive est de l'ordre de $\pm 2,5$ maxwells t/cm/mn. A l'aide d'une régulation [3] en température sur le bain intérieur, nous

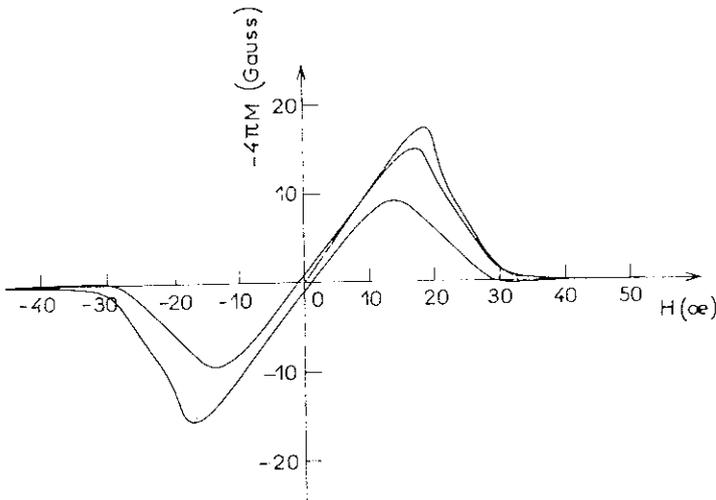


FIG. 4. — Courbe d'aimantation isotherme : Al, 4,12 %, At Ag ($T_c = 1,055 \pm 0,003$ °K), $T = 0,895$ °K ; $\frac{dH}{dt} = 1,9$ G s $^{-1}$.

pouvons tracer un cycle tous les 10^{-2} °K. On jugera plus facilement des performances en comparant une courbe d'aimantation obtenue, d'une part, par la méthode d'extraction et mesure de la variation de flux à l'aide d'un galvanomètre (Kipp A 54) et, d'autre part, par la méthode ici décrite (fig. 5). L'accord est de l'ordre de 1 à 2 %. En outre, le cycle

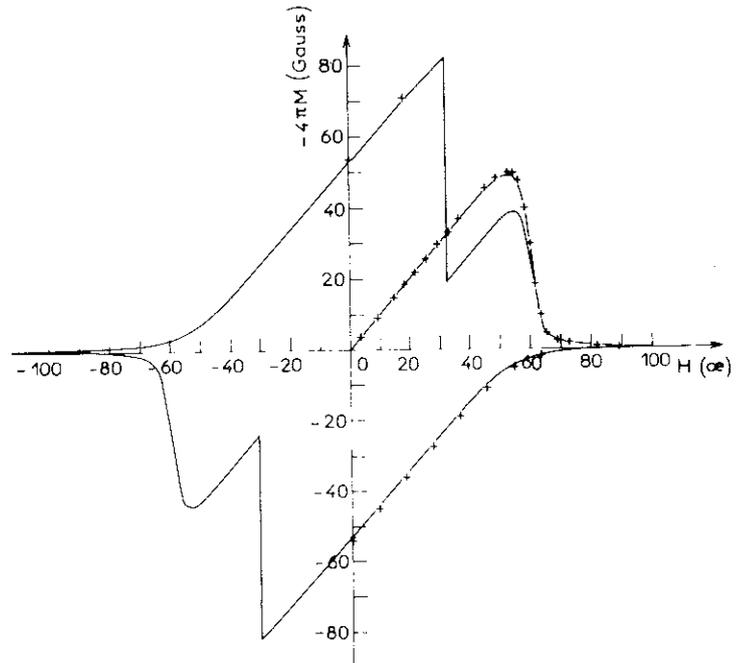


FIG. 5. — Courbe d'aimantation isotherme avec saut de flux : Al, 10 %, At Mg ($T_c = 1,132$ °K ; $0,003$ °K) ; $T = 0,795$ °K ; $\frac{dH}{dt} = 3,1$ (G s $^{-1}$).
 . . . : Méthode d'extraction.
 — : Méthode d'intégration.

comporte un saut d'aimantation qu'il était difficile de préciser par la première méthode. Ce montage semble donc adapté à l'enregistrement des variations rapides d'aimantation telles que les sauts d'aimantation. On peut aussi l'utiliser en méthode d'extraction, à la place du galvanomètre balistique, auquel cas la sensibilité est améliorée; on peut ainsi mesurer de très faibles aimantations.

V. Remerciements. — Les auteurs remercient MM. Tournier et Martin du Service d'Électronique Générale au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble pour leurs suggestions fort utiles et leur aide efficace. Ce travail a été réalisé avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (D.G.R.S.T.).

BIBLIOGRAPHIE

[1] SHOENBERG (D.), The Phys. Soc. (Cambridge), London, Conf. Report 2.85, 1967.
 [2] BONNIN (B.), Thèse Faculté des Sciences, Université de Grenoble, 1965.
 [3] KEYSTON (J.) et FAURE (J. P.), à paraître.

-- REFERENCES --

- (1) - A. GUINIER,
J. Phys. Radium, 8, 124, (1942)
A. GUINIER, "Heterogeneities in Solid Solutions",
Solid State Physics, 9, 294, (1959)
- (2) - R.B. NICHOLSON, J. NUTTING, Acta Met. 9, 332, (1961)
- (3) - A. KELLY, R.B. NICHOLSON "Precipitation Hardening",
Progress in Materials science, 10, 151,
Pergamon Press (1959)
- (4) - A. NAUDON, thèse - Poitiers (1971)
- (5) - R. BAUR, V. GEROLD, Acta Met. 10, 637 (1962)
- (6) - A.F. BONFIGLIOLI et A. GUINIER, Acta Met. 14, 1213 (1966)
- (7) - A. NAUDON, Communication privée
- (8) - S.D. HARKNESS, R.W. GOULD, J.J. HREN, Phil. Mag. (janv.1969)
- (9) - R.W. CARPENTER, C.T. LIU and P.G. MARDON,
Metallurgical Transactions, 2, 125 (1971)
- (10) - J. BARDEEN, L.N. COOPER, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev.
Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- (11) - V.L. GINZBURG, L.D. LANDAU, Zh Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1955)
- (12) - A.A. ARRISOV, Soviet Phys. J.E.T.P., 5, 1174 (1957)
- (13) - L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 7, 505 (1958)
9, 1364 (1959)

- (14) P.G. de GENNES, Superconductivity of metals and alloys,
Benjamin Inc. (1966)
- (15) D. SAINT-JAMES and G. SARMA, E.J. THOMAS, Type II superconduc-
tivity, Pergamon (1969)
- A.L. FETTER and P.C. HOHENBERG, superconductivity ed. by
R.D. PARKS, M. DEKKER Inc. (1969)
- (16) B.B. GOODMAN, I.B.M. Journal, 6, 63 (1962)
- (17) G. DEUTSCHER, P.G. de GENNES, Superconductivity, ed. by
R.D. PARKS, M. DEKKER Inc. (1969)
- (18) GROUPE DE SUPRACONDUCTIVITE D'ORSAY, Quantum Fluids,
ed. by D.F. BREWER, North Holland (1966)
- (19) P.G. de GENNES et E. GUYON, Phys. Lett. 3, 168 (1963)
- (20) N.R. WERTHAMER, Phys. Rev. 132, 2440 (1963)
- (21) P.G. de GENNES, Rev. Mod. Phys., 36, 225 (1964)
- (22) D. SMITH, S. SHAPIRO, J.L. MILES and J. NICOL,
Phys. Rev. Letters, 6, 686 (1961)
- (23) W.A. SIMMONS, and D.H. DOUGLASS, Phys. Rev. Letters,
9, 153 (1962)
- (24) L. COOPER, Phys. Rev. Letters, 6, 698 (1961)
- (25) B. BONNIN, Thèse Grenoble (1965)
- (26) J.C. SOLECKI, Thèse 3e cycle, Grenoble (1970)
- (27) J. BLANC, A. NEMOZ, J.C. SOLECKI, Proceedings of LT 12,
KYOTO (1970)
- (28) J. BLANC, A. NEMOZ, J.C. SOLECKI, Rev. Phys. Appl. (à paraître).

- (29) G. CHANIN, E.A. LYNTON, and B. SERIN, Phys. Rev. 114, 719 (1959)
- (30) R. MESERVEY and B.B. SCHWARTZ, Superconductivity ed. by
R.D. PARKS, M. DEKKER Inc. (1969)
- (31) KLEIN , Thèse Paris (1969)
- (32) G. DEUTSCHER, D. LINDENFELD and S. WOLF, Phys. Rev. Lett.
23, 1102 (1969)
- G. DEUTSCHER, D. LINDENFELD and S. WOLF, Proceedings of LT 12
KYOTO (1970)
- (33) C. VALETTE, Thèse Paris (1971)
- (34) E.A. LYNTON, B. SERIN, and M. ZUCKER, Journ. Chem. Solids,
3, 165 (1957)
- (35) H. CULBERT and R.P. HUEBENER, Phys. Lett. 24, 530 (1967)
- (36) DOUGLAS J. SCALAPINO , The electron-phonon interaction et
W.L. Mc. MILLAN and J.W. ROWELL, Tunnelling and Strong-coupling
superconductivity, in Superconductivity,
ed. by R.D. PARKS, M. DEKKER, Inc. (1969)
- (37) H.J. BLYTHE, T.M. HOLDEN, M. DIXON and F.E. HOARE,
Phil. Mg. 11, 235 (1965)
- (38) D.A. DICKE and B.A. GREEN, Jr, Phys. Rev. 153, 800 (1967)
- (39) D. SAINT-JAMES and P.G. de GENNES, Phys. Letters, 7, 306 (1964)
- (40) D. SAINT-JAMES, Phys. Letters, 16, 218 (1965)
- (41) H.J. FINK and L.J. BARNES, Phys. Rev. Letters, 15, 792 (1965)
- L.J. BARNES and H.J. FINK, Phys. Rev. 149, 186 (1966)
- H.J. FINK and R.D. KESSINGER, Phys. Rev. 140, A. 1937 (1965)

- (42) J.G. PARK, Phys. Rev. Letters, 16, 1196 (1966)
- J.G. PARK, Phys. Rev. Letters, 15, 352 (1965)
- (43) B.P. LETELLIER, J.C. RENARD et Y.A. ROCHER, Journal de Physique, 30, 819 (1969)
- (44) G. DEUTSCHER, J. Phys. Chem. Solids, 28, 741 (1967)

REFERENCES (2e PARTIE)

- (45) M. HANSEN, Constitution of binary alloys, Mc GRAW-HILL
- (46) J.W. CHRISTIAN, Transformations in metals and alloys, Pergamon Press
- (47) H.I. AARONSON and J.B. CLARK, Acta Met. 16, 845 (1968)
- C. LAIRD and H.I. AARONSON, Acta Met. 17, 505 (1969)
- (48) J.D. LIVINGSTON, Phys. Rev. 129, 1943 (1963)
- J.D. LIVINGSTON, J. Appl. Phys. 34, 3028 (1963)
- J.D. LIVINGSTON, Rev. Mod. Phys. 36, 54 (1964)
- (49) L. DOBROSAVLJEVIC et C. DUPUIS, Phys. Stat. Sol. 23, 509 (1967)
- C. PETIPAS-DUPIUS - Thèse Orsay (1959)

REFERENCES (3e PARTIE)

- (50) M. FRUNEAU, A. LACAZE and L. WEIL, *Cryogenics* - 135 (1967)
- (51) M. FRUNEAU, Thèse Grenoble (1968)
- (52) A. NEMOZ, J.C. SOLECKI, J.P. FAURE et J.R.G. KEYSTON,
Rev. Phys. Appl. , 4, 42 (1969)
- (53) B.B. GOODMAN and P. MENDOZA, *Phil. Mg.* 42, 594 (1950)
N.E. PHILLIPS, *Phys. Rev.* 114, 676 (1959)
M. RENARD, Thèse Grenoble (1960)
C.CHIOU, D.J. QUINN and D.P. SERAPHIM, *Acta Met.* 9, 861 (1961)
H.H. HOPKINS, *Bull. of American Phys. Soc.* 7, 175 (1962)
M.A. BIONDI, M.P. GARFUNKEL and WM.A. THOMPSON, *Phys. Rev.*
136, 1471 (1964)
W.C. JOINER, *Phys. Rev.* 137, 112 (1965)
S. CAPLAN and G. CHANIN, *Phys. Rev.* 138, 1428 (1965)
E.P. HARRIS and D.E. MAPOTHER, *Phys. Rev.* 165, 522 (1968)
E. DUCLA-SOARES, Thèse d'Etat, Grenoble (1971)
M. SAINT-PAUL, Thèse 3e cycle, Grenoble (1971)
- (54) J.C. SWIHART, D.J. SCALAPINO, and Y. WADA, *Phys. Rev. Letters*,
14, 106 (1965).