

T H E S E

*présentée*

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S  
D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

*pour l'obtention*

du DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

mention THERMODYNAMIQUE

*par*

Jean-Charles SOLECKI

-:-:-:-:-

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA SEGREGATION SUR LES  
PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM-ARGENT.

-:-:-:-:-

Soutenu le 13 Mars 1970 devant la Commission d'Examen

M.	B. DREVFUS	Président
MM.	A. LACAZE	
	M. RENARD	Examineurs
	O. BETHOUX	

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures sous la direction de Monsieur le Professeur DREYFUS ; je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Sans l'appui constant et l'étroite collaboration de Monsieur NEMOZ, cette étude n'aurait pas pu être menée à son terme. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ont bien voulu m'accorder Messieurs les Professeurs LACAZE et RENARD, en acceptant de faire partie du Jury.

Je tiens à remercier Monsieur BETHOUX, Chef du Service Métallurgie, ainsi que Monsieur ROSSO qui ont assuré la préparation des échantillons.

Je remercie également Monsieur GENESTE qui a réalisé tous les clichés de microscopie électronique.

Je ne saurais oublier la précieuse collaboration de l'ensemble des chercheurs et techniciens du laboratoire et plus particulièrement du Service Electronique qui a assuré la réalisation et la mise au point du matériel de mesure utilisé.

Je remercie enfin Mademoiselle FAURE-BRAC qui a assuré la dactylographie de ce mémoire avec célérité et dévouement.

Ce travail a été effectué avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

A mes parents.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
<b>A - <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u> :</b>	
A. I. - Le cryostat.....	2
A.II. - Mesure de la température.....	4
1 - Thermomètre à sel paramagnétique.....	5
2 - Thermomètre à résistance.....	10
3 - Etalonnage.....	11
4 - Conclusion.....	12
A.III.- Mesure de l'aimantation.....	12
1 - Introduction.....	12
2 - Principe de la mesure.....	13
3 - Rappel sur les amplificateurs opérationnels.....	16
4 - Réalisation pratique.....	17
5 - Principales causes d'erreurs et précision des mesures.....	27
6 - Tests.....	35
<b>B - <u>RESULTATS</u> :</b>	
Introduction.....	39
B. I. - Etude Métallurgique.....	41
1 - Traitement des échantillons.....	41
2 - Microscopie électronique.....	42
3 - Diffusion aux petits angles.....	47
4 - Microdureté.....	50
5 - Résistivité.....	50
6 - Conclusion sur l'étude métallurgique.....	52
B.II. - Etude des propriétés supraconductrices.....	55
1 - Transitions résistives.....	55
2 - Mesures d'aimantation.....	59
<b>C - <u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u> :</b>	
C. I. - Décomposition de l'alliage en 2 phases.....	81
C.II. - Variation de la résistivité résiduelle.....	82
C.III.- Propriétés supraconductrices.....	83
C.IV. - Conclusion.....	86
BIBLIOGRAPHIE.....	87

## I N T R O D U C T I O N

Parmi les différentes méthodes utilisées pour les mesures d'aimantation, la méthode d'extraction est une des plus couramment employée. Toutefois, elle présente des inconvénients que nous avons cherché à éliminer en réalisant un ensemble de mesure permettant l'enregistrement direct et rapide des courbes d'aimantation.

Cette méthode nous a permis d'effectuer des mesures systématiques sur des alliages supraconducteurs d'Aluminium-Argent. Les propriétés supraconductrices de tels alliages évoluent durant la phase de pré-précipitation. Notre but était donc de préciser certains résultats déjà obtenus. La phase de pré-précipitation correspond à l'apparition et au développement des zones de Guinier-Preston et précède la formation des premières plaquettes de précipitation.

Dans la première partie, nous décrivons l'appareillage expérimental utilisé en détaillant plus particulièrement l'ensemble de mesure d'aimantation par intégration.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs d'une part à l'étude métallurgique des alliages, d'autre part à l'étude de leurs propriétés supraconductrices.

# A . PARTIE

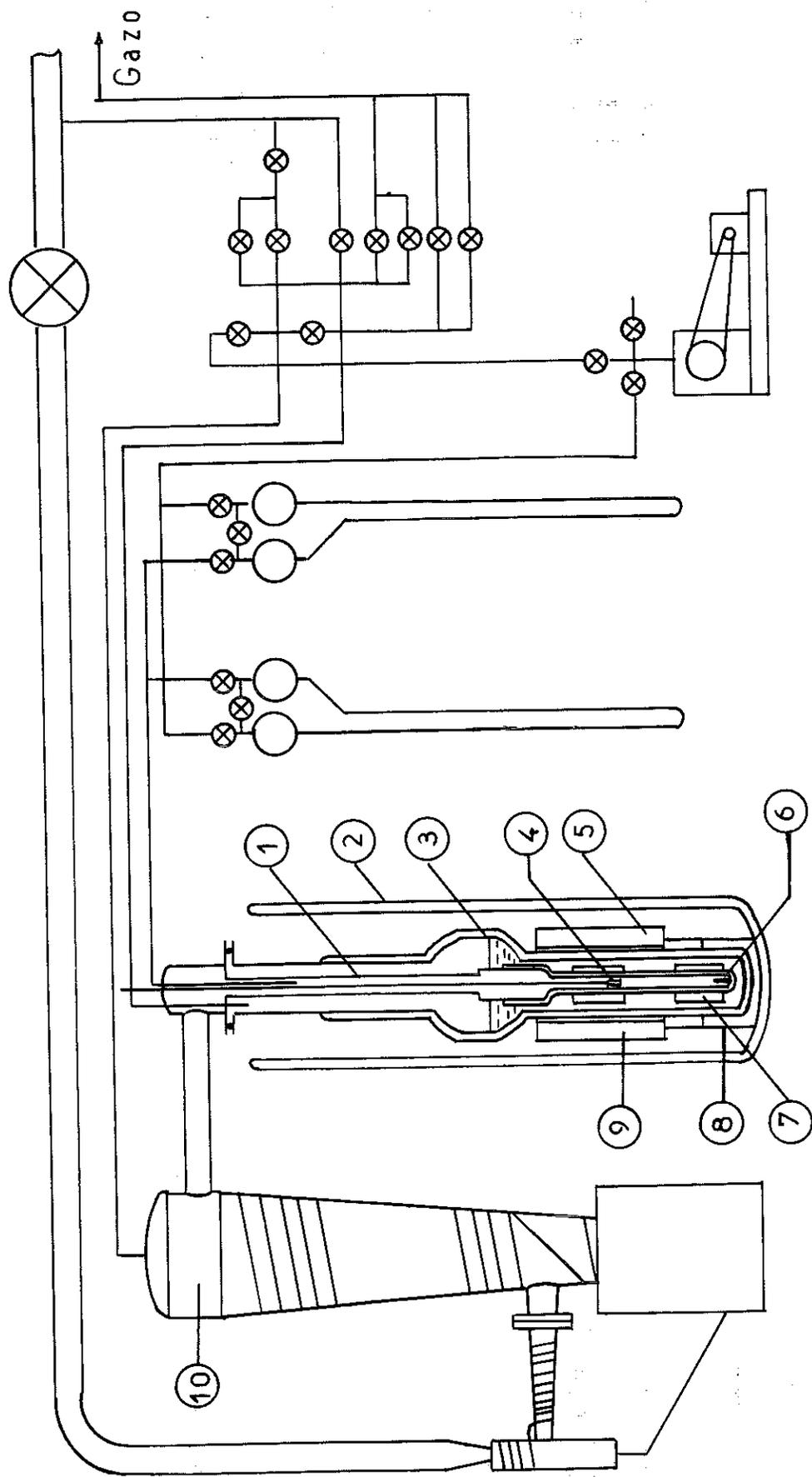
## EXPERIMENTALE

### A. I. -- LE CRYOSTAT

La température critique des alliages à base d'aluminium étudiés, se situant entre 1 et 1,2 K, il était nécessaire d'obtenir des températures stables de l'ordre de 0.75 K.

Nous avons utilisé le montage cryogénique, réalisé par BONNIN (1) qui est un cryostat à double bain d'He<sup>4</sup> (figure 1).

Il est constitué d'un cryostat standard à l'intérieur duquel a été introduite une enceinte dont la partie inférieure, à double paroi, supporte la bobine de mesure d'aimantation et la bobine de mutuelle pour la mesure de la température. Cette partie, soudée au métal de Wood et primitivement en acier inoxydable (18/8), est maintenant réalisée en laiton afin d'éviter les perturbations des mesures d'aimantation dues à l'apparition, à basse température, d'une phase magnétique de l'acier utilisé. Nous avons dû choisir aussi un laiton dépourvu d'impuretés magnétiques. D'autre part, nous avons vérifié que l'anneau supraconducteur dû à la soudure au métal de Wood à 4,2 K ne perturbait pas les mesures, étant à une distance suffisamment éloignée de la bobine de mesure d'aimantation.



- ① Double bain
- ② Enceinte azote
- ③ Vase hélium
- ④ Porte-échantillon
- ⑤ Bobine de champ
- ⑥ Sel paramagnétique
- ⑦ Bobine mutuelle
- ⑧ Support de bobine
- ⑨ Bobine de mesure
- ⑩ Booster

FIGURE 1

La température la plus basse (0,75 K environ) est obtenue en pompant sur le bain intérieur d'He<sup>+4</sup> à l'aide d'un Booster, lui-même relié en série avec une pompe mécanique.

Primitivement obtenues en injectant de l'Hélium gazeux à l'amont du Booster, à l'aide d'une microvanne, les températures intermédiaires entre 0,75 et 1,2 K ainsi obtenues se sont révélées mal définies et peu stables. Nous avons préféré les obtenir par régulation de la température du bain avec une résistance de chauffage.

#### A. II. -- MESURE DE LA TEMPERATURE

Pour mesurer la température entre 0,75 K et 1,2 K nous avons le choix entre plusieurs méthodes :

1°) un thermomètre à tension de vapeur d'He<sup>+3</sup> dont la tension de vapeur P(T) est plus élevée à une température donnée que celle de l'Hélium ordinaire ;

2°) un thermomètre à sel paramagnétique ;

3°) un thermomètre à résistance carbone.

Nous avons retenu les 2 dernières solutions beaucoup plus souples d'emploi sans modifier le montage tout en assurant une précision suffisante sur la mesure de la température. Toutefois comme la mesure de la température par un sel paramagnétique perturbe, d'une part les mesures d'aimantation par intégration en créant un bruit de fond important sur la bobine de mesure,

d'autre part les mesures de transitions résistives en créant un champ magnétique qui déplace et élargit la transition, nous n'avons utilisé cette technique que pour l'étalonnage de la résistance de carbone, l'extrapolation vers les basses températures de la loi de variation du sel reposant sur des lois physiques connues, celle de la résistance n'étant qu'une approximation mathématique.

Nous allons détailler chacune des méthodes et la technique d'étalonnage utilisée.

#### A. II. 1. -- Thermomètre à sel paramagnétique

Le thermomètre magnétique est basé sur la mesure de la susceptibilité  $\chi$  d'un sel paramagnétique. Pour un corps paramagnétique parfait, la susceptibilité varie en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{c}{T}$$

$c$  :  $c^{ste}$  de Curie du sel utilisé.

Cette susceptibilité est mesurée par une méthode d'inductance mutuelle et la mesure de la température se ramène à la mesure d'une inductance mutuelle  $M$ .

Dans le cas simple où les enroulements sont infiniment longs et en négligeant l'influence du champ démagnétisant,  $\Delta M$  est directement proportionnel à la susceptibilité  $\chi$  du sel, à son volume et aux caractéristiques des enroulements

primaires et secondaires (1)

$$\Delta M = \chi \cdot V h_p \cdot h_s$$

$\chi$  : susceptibilité du sel paramagnétique

$V$  : volume du sel

$h_p$  : champ créé par l'enroulement primaire traversé par un courant unité

$h_s$  : champ créé par l'enroulement secondaire traversé par un courant unité.

Dans le cas le plus général on obtiendrait :

$$\Delta M = \iiint_V \chi_{\text{eff}} \cdot \vec{h}_p \cdot \vec{h}_s \cdot dV$$

Il est possible de définir une échelle que nous désignerons par  $T^*$  telle que la susceptibilité mesurée lui soit reliée par la relation :

$$\chi = \frac{c}{T^*} \quad c : c^{\text{ste}} \text{ de Curie}$$

En effet lorsque la température  $T$  est supérieure à  $0_m$ , température caractéristique, pour un ensemble de dipôles magnétiques sans interaction, la susceptibilité varie comme l'inverse de la température. Cependant on ne peut pas écrire  $T^* = T$  à cause :

1°) du champ démagnétisant ;

2°) du champ interne de Lorentz dû aux interactions magnétiques.

Dans le cas d'un échantillon ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution, on peut définir un coefficient de champ démagnétisant  $\epsilon$  en fonction du rapport  $\frac{c}{a}$  de la longueur des axes. On a alors :

$$H_{int} = H_{ext} - \epsilon M.$$

Si l'on tient compte du champ dû aux interactions magnétiques appelé champ de Weiss, on aura :

$$H_{loc} = H_{int} + H_{Weiss}$$

$$H_{loc} = H_{ext} + H_{Weiss} - \epsilon M.$$

Lorentz a montré que tant que la température n'est pas trop voisine de la température caractéristique  $\theta_m$  du sel, on pouvait écrire :

$$H_{loc} = H_{ext} + \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) M$$

d'où

$$\chi_{loc} = \frac{\chi_{ext}}{1 + \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) \chi_{ext}}$$

Si on définit une température de Lorentz en fonction du champ local, on aura :

$$T_{Lor}^* = \frac{c}{\chi_{loc}}$$

$$T_{Lor}^* = T^* + \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) c$$

$$T_{Lor}^* = T^* + \Delta \quad \text{avec} \quad \Delta = \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) c$$

Le sel utilisé est de l'alun de fer-ammonium  $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .  
Il a la forme d'un cylindre de diamètre 9 mm et de hauteur 20 mm.

Si on l'assimile à l'ellipsoïde inscrit, on peut calculer le facteur  $\Delta$  :

$$\Delta = \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) c$$

$$\Delta = 0,034 \text{ K} \quad \text{avec} \quad c = 1,55 \times 10^{-2} \text{ u.e.m}$$

$$\epsilon = 0,15 \times 4\pi$$

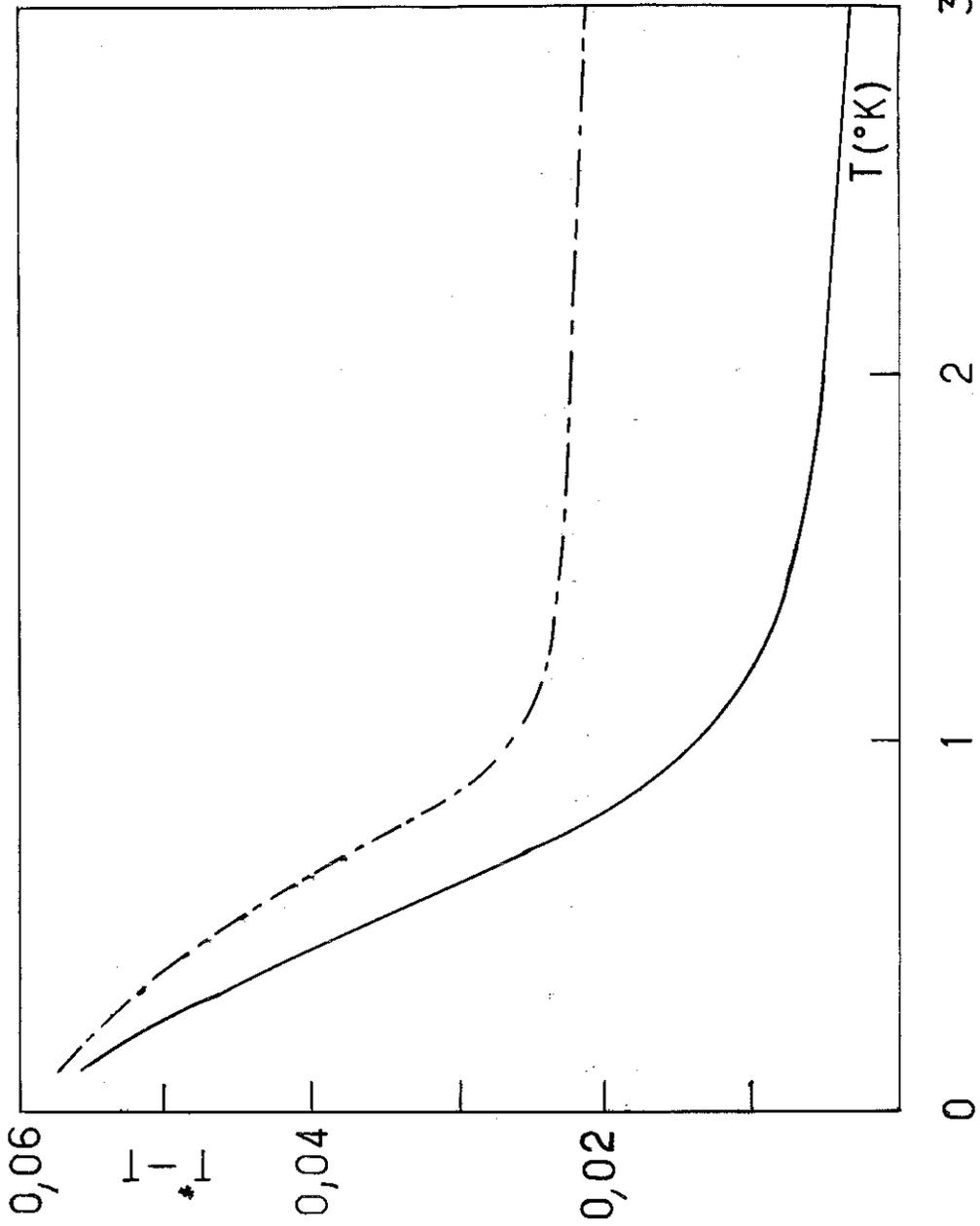
Relation entre  $T_{Lor}^*$  et  $T$  pour l'alun de fer ammonium :

Ces courbes (figure 2) sont basées sur 2 interprétations différentes des mesures de Cook et al (2). Nous avons utilisé la courbe inférieure pour nos étalonnages. La température magnétique ainsi définie est de la forme :

$$T^* = T - \Delta + \delta (T)$$

Méthode expérimentale :

Nous avons mesuré  $M$  à l'aide du pont de mesure de mutuelle réalisé par le service électronique du laboratoire, la fréquence utilisée étant de 15 Hz. Ce pont permet de mesurer une variation de mutuelle de  $10^{-8}$  H.



Pour  $T > 1,5^{\circ}\text{K}$   
 $T^* - T = \frac{A}{T} + D$

FIGURE 2

Relation  $T^* - T$  pour  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_{12}\text{H}_2\text{O}$

A. II. 2. -- Thermomètre à résistance

Les semi-conducteurs tels que le graphite et le germanium ont une résistance qui varie d'une manière exponentielle en fonction de l'inverse de la température, tout au moins dans un certain domaine de température. De telles résistances permettent donc une mesure sensible de la température, à basse température. Elles présentent l'inconvénient de prendre des valeurs assez mal reproductibles après plusieurs expériences d'où la nécessité de vérifier et de refaire périodiquement l'étalonnage.

Nous avons utilisé une résistance de mesure au carbone "Allen Bradley" de  $24 \Omega$  à la température ambiante et atteignant environ  $30\ 000 \Omega$  à  $0,75 \text{ K}$ . Elle est placée contre l'échantillon (figure 26 ). La valeur de cette résistance est mesurée à l'aide du pont de mesures en usage courant dans le laboratoire. Le chauffage du bain est assuré par une résistance de  $100 \Omega$  en constantan. Avec le pont de mesure utilisé, la régulation de température obtenue est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ K}$ .

Nous avons utilisé comme loi mathématique de variation pour la résistance de mesure, une loi à 4 coefficients du type :

$$R = A + B \exp (C/T^d)$$

loi déjà utilisée par FOURNEAUX (21).

### A. II. 3. -- Etalonnage

L'étalonnage s'effectue en deux temps. D'une part, entre 2 K et 1 K on mesure la tension de vapeur au dessus du bain d'He<sup>+4</sup> ainsi que la valeur de la mutuelle et de la résistance de carbone. On détermine ainsi la loi de variation de la mutuelle en fonction de  $\frac{1}{T^*}$ .

D'autre part, en dessous de 1 K, on mesure la valeur de la mutuelle et celle de la résistance jusqu'à la plus basse température possible. Deux programmes de calcul permettent d'établir les coefficients des lois d'étalonnage.

- Le premier programme après avoir effectué les corrections de forme et d'écart à la loi de Curie pour le sel utilisé, calcule les coefficients de la droite  $M = f(\frac{1}{T^*})$ . Il extrapole ensuite cette droite vers les basses températures et permet de calculer les températures relatives aux valeurs de la mutuelle relevées dans le 2<sup>e</sup> temps de l'étalonnage.

- Le 2<sup>e</sup> programme opère sur l'ensemble des valeurs de T et de R issues du premier programme. Il évalue les 4 coefficients A, B, C, d de la loi mathématique utilisée puis établit ensuite un tableau de correspondance R(T).

Cette méthode nous a donné des résultats satisfaisants, l'écart entre la valeur de T calculée et celle mesurée restant toujours inférieur à  $2 \cdot 10^{-3}$  K, valeur équivalente à la précision de la mesure à l'aide du sel paramagnétique (1).

A. II. 4. -- Conclusion

Dans le domaine de température utilisée (0,75 K - 1,2 K), la température est stabilisée à mieux que  $10^{-4}$  K. D'autre part la précision sur la mesure de la température est de l'ordre de  $4.10^{-3}$  K. Avec la régulation utilisée il est facile d'effectuer des écarts de  $10^{-2}$  K entre 2 cycles d'aimantation isothermes.

A. III. -- MESURE DE L'AIMANTATION

A. III. 1. -- Introduction

Une méthode classique de mesure d'aimantation est la méthode dite par extraction. Cette méthode proposée par Weiss en 1922, est classique dans le laboratoire. Elle consiste à déplacer l'échantillon soumis à un champ magnétique constant, à l'intérieur d'une bobine de mesure. Le champ est uniforme sur toute la longueur du déplacement de l'échantillon. La bobine de mesure d'aimantation est constituée de deux enroulements disposés bout à bout et enroulés en sens contraire. Cette méthode bien que précise, présente pour nous quelques inconvénients :

-- elle est sensible à la dérive du champ magnétique appliqué lors de l'extraction ;

-- elle soumet l'échantillon à un choc et à une faible variation de température ;

-- elle est lente et nécessite le tracé de la courbe, point par point ;

-- elle n'est pas adaptée à l'étude des variations brusques d'aimantation en particulier des sauts de flux à cause des variations discrètes du champ appliqué.

Ces conditions sont gênantes pour nos mesures car les échantillons étudiés ont un faible champ critique ( $10 < H_c < 100$  oerstedes) et peuvent être irréversibles.

Nous avons donc entrepris la réalisation d'un montage de mesure d'aimantation par une méthode d'intégration électronique avec variation continue du champ. Cette méthode ne présente pas les inconvénients précédents et peut s'appliquer dans toutes les mesures où le déplacement de l'échantillon est délicat (appareil à  $\text{He}^{+3}$ , réfrigérateur à dilution).

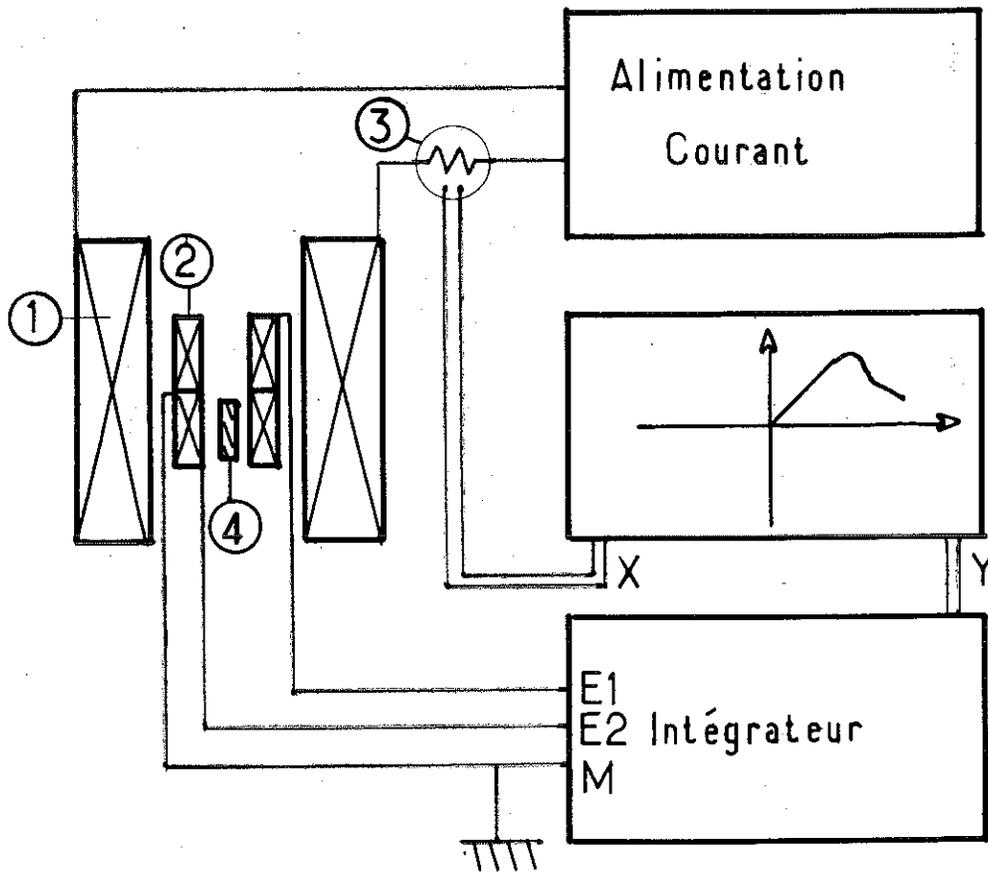
#### A. III. 2. -- Principe de la mesure

Le champ magnétique appliqué 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 placé à l'intérieur d'un des enroulements d'une bobine de mesure à 2 enroulements (figure 3).

Si l'on peut négliger le facteur démagnétisant de l'échantillon et le courant circulant dans l'enroulement contenant l'échantillon, la tension induite aux bornes de cet enroulement est :

$$e_1 = NS \left( \frac{dH_a}{dt} + 4\pi\lambda \frac{dM}{dt} \right) \quad (1)$$



- ① Bobine de champ
- ② Bobine de mesure
- ③ R étalon
- ④ Echantillon

F I G U R E 3

- N : nombre de spires de l'enroulement
- S : section moyenne de l'enroulement
- H<sub>a</sub> : champ magnétique appliqué
- λs : section de l'échantillon

La tension induite dans l'enroulement vide est :

$$e_2 = N S \frac{d H_a}{dt} \quad (2)$$

en considérant les 2 enroulements identiques.

La différence des 2 tensions nous donne donc un signal proportionnel à la dérivée de l'aimantation.

$$e_1 - e_2 = N S \times 4 \pi \lambda \frac{dM}{dt} = e_0$$

Le volume des échantillons étant de 150 mm<sup>3</sup> environ et le champ critique de quelques dizaines d'Oersteds, le signal e<sub>0</sub> est très faible (quelques μV). Il est nécessaire d'amplifier cette tension dans un premier étage. Si on appelle G le gain en tension de cet amplificateur on aura une tension en sortie E<sub>0</sub> :

$$E_0 = G e_0$$

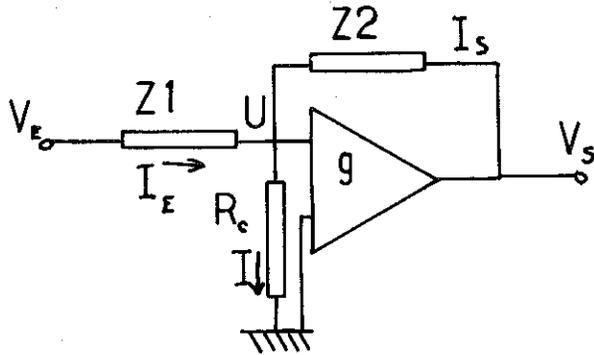
En supposant un intégrateur électronique idéal dont la constante de temps est  $\frac{1}{RC}$ , la tension E<sub>0</sub> est alors intégrée et le signal ainsi obtenu est envoyé à l'entrée Y de l'enregistreur XY : ce signal est donc de la forme :

$$V_s = (RC)^{-1} \int_0^t E_0 dt$$
$$V_s = N S 4 \pi \lambda (RC)^{-1} G \int_0^t \frac{dM}{dt} dt = K \times (4 \pi M(t))_0^t$$

où K est une constante qui ne dépend que du montage et de l'échantillon.

A. III. 3. -- Rappel sur les amplificateurs opérationnels :

Considérons un amplificateur opérationnel monté en amplificateur bouclé (figure 4).



$g$  : gain de l'amplificateur en boucle ouverte

$Z_1, Z_2$  : impédances quelconques

Figure 4

Les équations d'un tel circuit s'écrivent :

$$U = R_c I = - \frac{V_s}{g}$$

$$I = I_E + I_s$$

$$V_c = U + Z_1 I_E$$

$$V_s = U + Z_2 I_s$$

En faisant l'approximation  $I = 0, R_c = \infty$  ce qui est raisonnable pratiquement nous pouvons résoudre le système et faire apparaître le gain en tension de l'étage :

$$\frac{V_s}{V_E} = \frac{- \frac{Z_2}{Z_1}}{1 + \frac{1}{g} + \frac{Z_2}{Z_1 g}}$$

Le gain  $g$  en boucle ouverte des amplificateurs opérationnels est très élevé (de l'ordre de  $10^7$ ) donc en première approximation  $\frac{V_s}{V_e} = -\frac{Z_2}{Z_1}$ .

a) Montage amplificateur :

Si  $Z_1$  et  $Z_2$  sont des impédances purement résistives soit  $Z_1 = R_1$  et  $Z_2 = R_2$  alors  $\frac{V_s}{V_e} = -\frac{R_2}{R_1}$ .

Le gain en tension est donné par le rapport des 2 résistances.

b) Montage intégrateur : (figure 5)

Plaçons-nous dans le cas simple :

$$v_e = V_e e^{i\omega t}$$

$$Z_1 = R$$

$$Z_2 = \frac{1}{iC\omega}$$

alors :

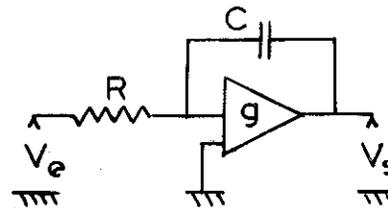


Figure 5

$$\frac{V_s}{V_e} = -\frac{1}{iRC\omega} \quad v_s = \frac{1}{iRC\omega} V_e e^{i\omega t} = (RC)^{-1} \int_0^t v_e dt.$$

On a un montage intégrateur.

A. III. 4. -- Réalisation pratique

a) Le champ magnétique

Le champ magnétique appliqué sur l'échantillon doit être uniforme. Le champ critique des alliages étudiés est

de l'ordre de la centaine d'Oersteds. Une bobine en fil de cuivre refroidie à l'azote liquide résoud le problème. Elle a les caractéristiques suivantes :

- diamètre du fil de cuivre	0,9 mm
- diamètre intérieur	80 mm
- diamètre extérieur	150 mm
- longueur	320 mm
- nombre de spires par cm	150
- champ maximum obtenu sous 110 V	3 500 oe
- puissance maximum dissipée	2,5 kW
- consommation en azote liquide	1 l/minute pour 3500 oe
- résistance à la température de l'azote liquide	6Ω

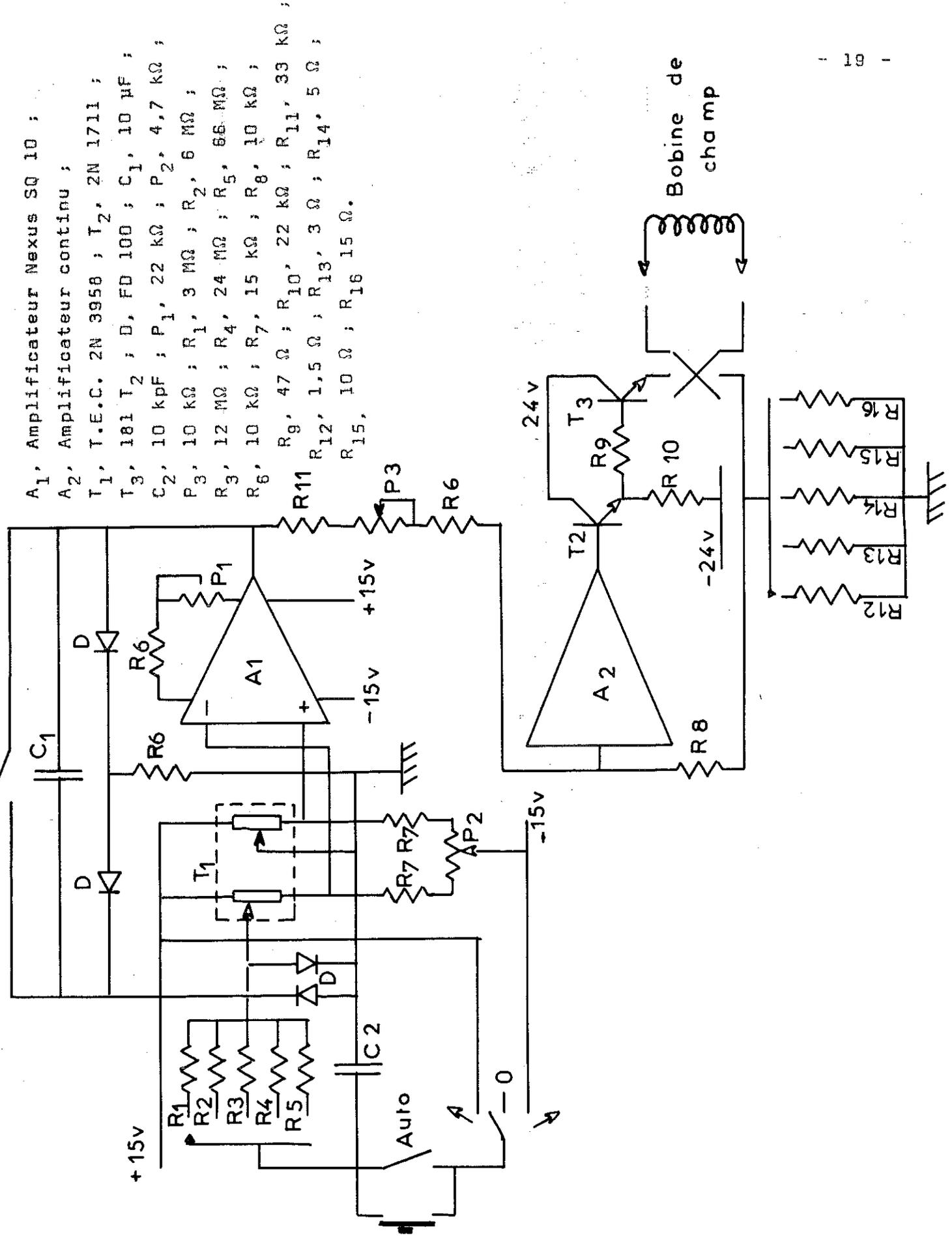
Afin d'améliorer les échanges entre la bobine et le bain d'azote liquide et de permettre l'évacuation de l'azote vaporisé, on a placé entre chaque couche de fil des baguettes de presspahn de 1 x 3 mm distribuées régulièrement tous les 10 mm.

Cette bobine ayant été auparavant utilisée pour des mesures d'aimantation par extraction, elle fournit un champ uniforme à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  près sur 80 mm. Pour cela elle est compensée en supprimant sur la couche extérieure les spires situées au centre de la bobine.

Le rapport H/I est de 179,3 oersteds/Amp. Il a été mesuré à l'aide d'une sonde étalonnée par RMN.

Une alimentation électronique (figure 6) fournit un courant variant quasi linéairement en fonction du temps.

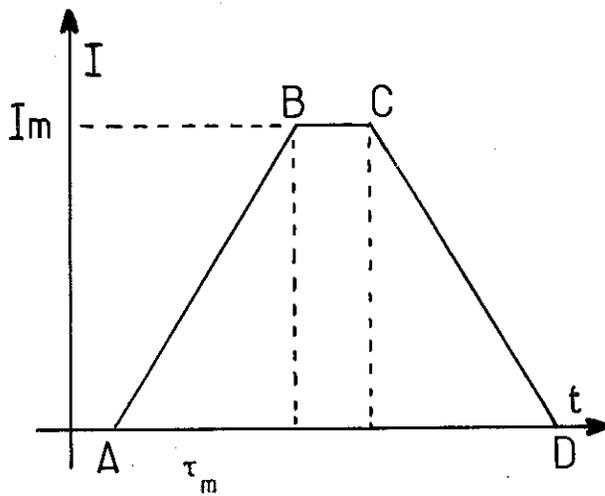
Zéro



- A<sub>1</sub>, Amplificateur Nexus SQ 10 ;
- A<sub>2</sub>, Amplificateur continu ;
- T<sub>1</sub>, T.E.C. 2N 3958 ; T<sub>2</sub>, 2N 1711 ;
- T<sub>3</sub>, 181 T<sub>2</sub> ; D, FD 100 ; C<sub>1</sub>, 10 μF ;
- C<sub>2</sub>, 10 kPF ; P<sub>1</sub>, 22 kΩ ; P<sub>2</sub>, 4,7 kΩ ;
- P<sub>3</sub>, 10 kΩ ; R<sub>1</sub>, 3 MΩ ; R<sub>2</sub>, 6 MΩ ;
- R<sub>3</sub>, 12 MΩ ; R<sub>4</sub>, 24 MΩ ; R<sub>5</sub>, 66 MΩ ;
- R<sub>6</sub>, 10 kΩ ; R<sub>7</sub>, 15 kΩ ; R<sub>8</sub>, 10 kΩ ;
- R<sub>9</sub>, 47 Ω ; R<sub>10</sub>, 22 kΩ ; R<sub>11</sub>, 33 kΩ ;
- R<sub>12</sub>, 1,5 Ω ; R<sub>13</sub>, 3 Ω ; R<sub>14</sub>, 5 Ω ;
- R<sub>15</sub>, 10 Ω ; R<sub>16</sub>, 15 Ω.

Manuel  
FIGURE 8

Elle est essentiellement constituée d'un étage intégrateur classique qui à partir d'une tension fixe positive ou négative fournit une tension variant linéairement d'une manière croissante ou décroissante. Cette tension variable commande un étage amplificateur de puissance qui alimente directement en courant la bobine de champ. La variation du courant dans la bobine de champ en fonction du temps est représentée figure



$$t_A - t_B = \tau_m : \text{ temps de montée}$$

Figure 7

Le courant maximum possible est réglable de 200 mA jusqu'à 2 A. Le temps  $\tau_m$  est réglable de 30 secondes jusqu'à 10 minutes.

Une variation linéaire du courant donc du champ magnétique en fonction du temps n'est pas obligatoire pour la méthode de mesure d'aimantation par intégration mais il est nécessaire que cette variation soit continue et que sa dérivée soit continue. En effet, le signal recueilli aux bornes de chaque enroulement de la bobine de mesure est proportionnel

à la dérivée du champ magnétique appliqué par rapport au temps :

$$e = k \frac{dH}{dt} = k' \frac{dI}{dt}$$

Si cette dérivée présente une discontinuité, ceci se traduit par un pic de tension qui amplifié puis intégré risque de provoquer un décalage de la courbe d'aimantation.

On remarque sur la courbe  $I = f(t)$  (figure 7) que cette courbe présente aux points A et B de telles discontinuités de la dérivée  $\frac{dH}{dt}$ . Cet effet a été éliminé dans notre alimentation et nous obtenons une variation du courant en fonction du temps représentée figure 8 .

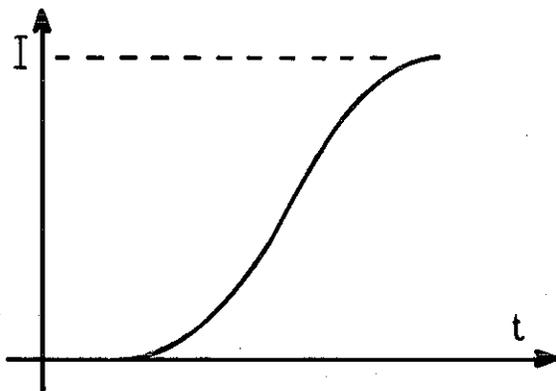


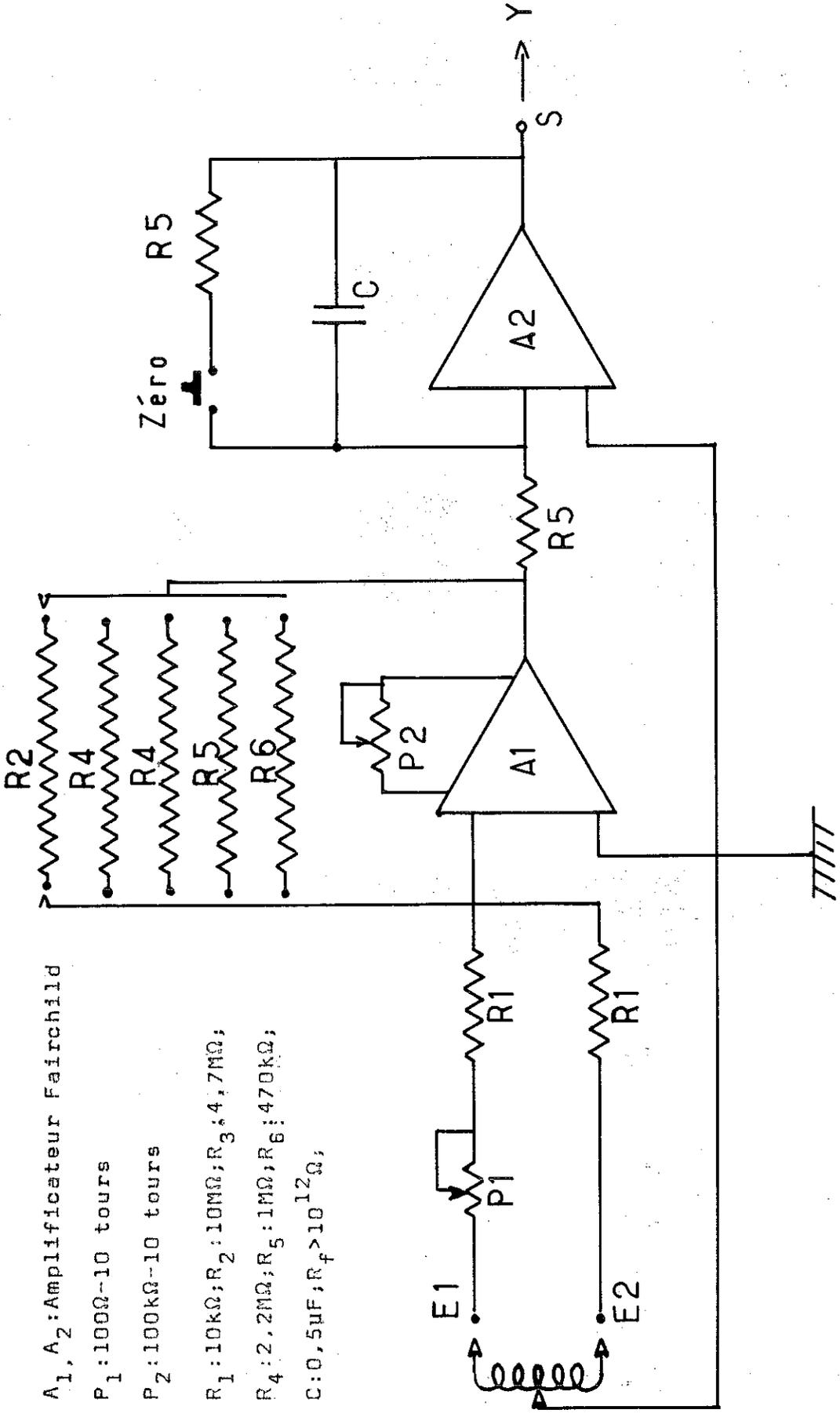
Figure 8

Cette alimentation a été entièrement réalisée au laboratoire.

b) L'intégration et la mesure de l'aimantation

b. 1. - La bobine de mesure :

La bobine de mesure d'aimantation est située dans le bain extérieur d'hélium liquide maintenu à 4,2 K. Ses



A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>: Amplificateur Fairchild

P<sub>1</sub>: 100Ω-10 tours

P<sub>2</sub>: 100kΩ-10 tours

R<sub>1</sub>: 10kΩ; R<sub>2</sub>: 10MΩ; R<sub>3</sub>: 4,7MΩ;

R<sub>4</sub>: 2,2MΩ; R<sub>5</sub>: 1MΩ; R<sub>6</sub>: 470kΩ;

C: 0,5μF; R<sub>f</sub> > 10<sup>12</sup>Ω;

FIGURE 9

caractéristiques sont les suivantes :

- longueur du mandrin 120 mm
- diamètre intérieur 26 mm
- diamètre extérieur 52 mm
- diamètre du fil 0,07 mm
- nombre de spires sur chaque enroulement 100 000 environ.

Les deux enroulements sont identiques à la spire près.  
L'échantillon est placé au milieu d'un des 2 enroulements.  
Ses dimensions sont :

- longueur 20 mm
- largeur 8 mm
- épaisseur 5 plaquettes de 0,2 mm.

#### b. 2. - Amplification (figure 9 )

Nous avons utilisé pour l'étage amplificateur, un amplificateur opérationnel Fairchild A 006 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- gain en boucle ouverte -  $5 \times 10^7$
- bande passante 1 MHz
- dérive en tension 0,1  $\mu$ V/semaine
- dérive en température 0,5  $\mu$ V/°C

Cet amplificateur est particulièrement stable en tension mais sensible aux variations de la température ambiante. Pour réduire cet effet, l'ensemble électronique est soigneusement calorifugé et placé dans une enceinte en cuivre parcourue par une circulation d'eau régulée en température au 1/10 de

degré au voisinage de la température ambiante. On arrive ainsi à une très bonne stabilité des amplificateurs, la dérive exprimée en tension ramenée à l'entrée de l'amplificateur étant alors de 2 à 3 nanovolts pendant 15 minutes.

Le gain de l'étage amplificateur est réglable ; les diverses valeurs possibles sont :

$10^3$  ;  $5 \cdot 10^2$  ;  $2 \cdot 10^2$  ;  $10^2$  ;  $5 \cdot 10^1$ .

b. 3. - Compensation de la bobine de mesure :

A chacune des entrées  $E_1$  et  $E_2$  de l'amplificateur correspond un enroulement de la bobine de mesure. En l'absence d'échantillon la tension à l'entrée de l'intégrateur doit rester nulle lorsqu'on effectue un balayage du champ magnétique appliqué. Mais, bien que les 2 enroulements de la bobine de mesure soient réalisés d'une manière identique, ils ne délivrent pas rigoureusement la même tension à cause des inhomogénéités du champ magnétique appliqué et des contractions non reproductibles lors du refroidissement de la bobine de mesure.

Le schéma équivalent du montage est donné figure 10 .

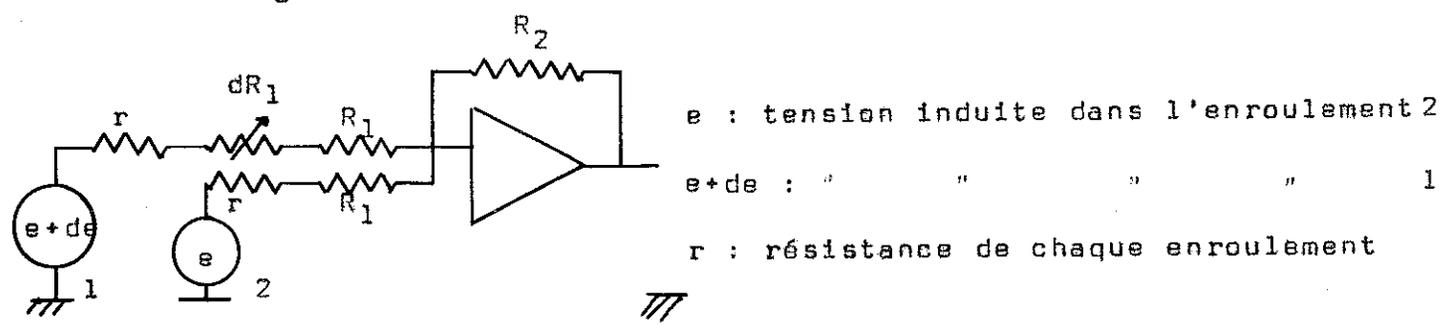


Figure 10

On peut écrire la condition de compensation :

$$E = \frac{(e + de) R_2}{r + R_1 + d R_1} - \frac{e R_2}{(r + R_1)} = 0$$

En posant  $R_1 + r = R$  ,  $dR_1 = dR$  .  $\frac{dR}{R} = \epsilon$  et  $\frac{de}{e} = \epsilon'$  .

On développe au premier ordre d'où la condition  $E = 0$  est  $\epsilon = \epsilon'$  soit

$$dR = R \frac{de}{e}$$

Ce calcul élémentaire montre qu'il est possible de compenser la bobine de mesure en rajoutant une faible résistance  $dR$  en série avec la résistance d'entrée  $R_1$ , ce que l'on réalise avec le potentiomètre  $P_1$  (100  $\Omega$  - 10 tours). L'expérience montre qu'il est possible et nécessaire de régler  $P_1$  à 0,1  $\Omega$  près environ, la résistance d'entrée  $R_1$  étant de 10 k $\Omega$ . Cette technique permet également de compenser la dissymétrie des 2 résistances  $R_1$  qui ne sont identiques qu'à 0,5 % près, précision de fabrication donnée par le constructeur.

#### b. 4. - Zéro de l'amplificateur :

Le zéro de l'amplificateur est réglé par le potentiomètre  $P_2$ . Son influence sur la dérive de l'ensemble amplificateur-intégrateur est importante et cette dérive doit être surveillée en cours de manipulation.

b. 5. - Intégration

L'étage intégrateur est d'un type classique. Il utilise également un amplificateur Fairchild A 006. Il peut délivrer des tensions allant jusqu'à  $\pm 30$  Volts.

Avec les éléments utilisés, la constante de temps  $\frac{1}{RC}$  de l'intégration est de 2 secondes. Il importe de choisir une capacité C ayant une résistance de fuite très élevée. Dans notre cas  $R_f > 10^{13} \Omega$ .

L'enregistrement des courbes s'effectue sur un enregistreur XY potentiométrique à grande vitesse de réponse. Nous avons mesuré sur des signaux rectangulaires un temps de montée d'environ 70 millisecondes pour une amplitude du signal correspondant à la moitié de l'échelle Y.

Remarques :

Des précautions particulières doivent être prises au montage :

- éviter la présence de soudures pouvant être supraconductrices au voisinage de la bobine de mesure ;
- éviter les forces thermo-électriques parasites. Pour cela nous avons réalisé un système de connections à la température ambiante par serrage des fils cuivre sur cuivre ;
- blinder et calorifuger soigneusement les fils d'entrée de l'amplificateur ;
- éviter d'utiliser des fils d'entrée trop longs : ils peuvent introduire des capacités parasites gênantes ;

-- éviter les boucles de masse.

A. III. 5. -- Principales causes d'erreurs et précision des mesures

Nous avons considéré jusqu'ici le cas d'une intégration idéale. Il convient maintenant d'étudier en détail les causes d'erreurs dans nos mesures.

a) Erreur due à la self de la bobine de mesure d'aimantation

Si l'on considère une bobine de self induction  $L$  fermée par une résistance  $R$  et parcourue par un courant  $i$ , l'équation d'un tel circuit s'écrit :

$$e = R i + L \frac{di}{dt} \quad (A)$$

Pour l'enroulement 2) l'équation A s'écrit :

$$N_2 A_2 \frac{d H_a}{dt} = R_2 i + L_2 \frac{di}{dt} \quad (B)$$

$N_2$  : nombre de spires de l'enroulement ;

$A_2$  : section moyenne d'une spire ;

$R_2$  : résistance d'entrée de l'amplificateur + résistance de l'enroulement.

Si l'on suppose que le champ varie linéairement c'est-à-dire  $\frac{d H_a}{dt} = c$  on peut intégrer simplement l'équation (B) d'où la tension aux bornes de l'enroulement :

$$e_2 (t) = N_2 A_2 \frac{d H_a}{dt} \left( 1 - e^{-\frac{R_2}{L_2} t} \right)$$

De même pour l'enroulement (1) :

$$e_1(t) = N_1 A_1 \left( \frac{dH_a}{dt} + 4\pi \lambda \frac{dM}{dt} \right) \left( 1 - e^{-\frac{R_1}{L_1} t} \right)$$

- M : aimantation de l'échantillon ;
- $\lambda A_1$  : section de l'échantillon.

Après l'amplification, nous aurons donc une tension :

$$e(t) = G_2 e_2(t) - G_1 e_1(t)$$

Si la bobine est compensée, c'est-à-dire si en l'absence d'échantillon  $e(t) = 0$  lorsque l'on fait varier le champ magnétique, on obtient donc :

$$e(t) = G_2 \times 4\pi \lambda \frac{dM}{dt} \left( 1 - e^{-\frac{R_2}{L_2} t} \right) \times N_2 A_2$$

ce qui introduit une erreur  $\delta M$  sur la mesure de l'aimantation.

Avec les caractéristiques de la bobine, nous pouvons évaluer le coefficient  $\frac{L}{R} = \frac{170}{10 \cdot 500} = 1,62 \cdot 10^{-2}$ .

D'où l'erreur sur la mesure de l'aimantation due à la self de la bobine de mesure est environ de 1 % pour un temps  $t$  de 70 ms correspondant au temps de montée de l'enregistreur XY.

#### b) Erreur due à l'intégration électronique

Nous avons considéré l'intégrateur électronique comme un intégrateur idéal. Un amplificateur opérationnel monté

en intégrateur peut être représenté suivant le circuit équivalent (figure 11) :

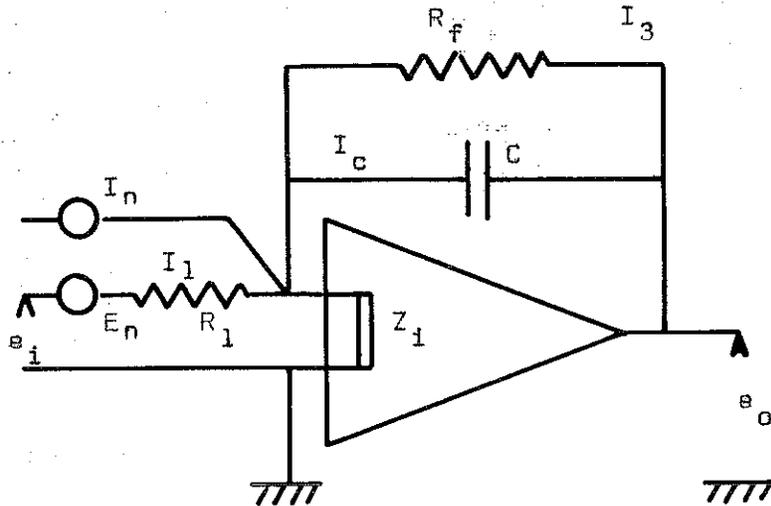


Figure 11

- $E_n$  : tension équivalente due au bruit et à la dérive ;
- $I_n$  : courant équivalent dû au bruit et à la dérive ;
- $e_i$  : tension d'entrée due au gain  $k$  de l'amplificateur ;
- $Z_i$  : impédance d'entrée finie ;
- $I_3$  : courant de fuite entre entrée et sortie due à la résistance de fuite  $R_f$  de la capacité  $C$ .

FIETZ (3) a montré que les équations d'un tel circuit se ramènent à l'équation :

$$e_o = - O(D) (e_i + E_n + I_n R_1)$$

O (D) est une fonction de l'opérateur différentiel  $D = \frac{d}{dt}$  de la forme :

$$O(D) = R_1 C D \left( 1 + \frac{1}{R_f C D} - \frac{1}{k} - \left( \frac{1}{k C D} \right) \left( \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{Z_1} \right) \right)^{-1}$$

A basse fréquence, en faisant l'hypothèse que k est un nombre réel négatif très grand et  $Z_1$  une résistance pure  $R_1$ , nous pouvons écrire l'erreur sur la mesure de l'aimantation :

$$\delta(t) \approx \left( \frac{1}{R_e C} - (E_n + I_n R_1) / R_1 C E_m \right) t$$

avec  $\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_f} - \frac{1}{k R_1} - \frac{1}{k R_1} \approx \frac{1}{R_f}$

$E_m$  : tension intégrée au maximum d'aimantation

L'erreur  $\delta(t)$  sur la mesure de l'aimantation est donc principalement déterminée par la valeur de  $R_f$  : résistance de fuite de la capacité d'intégration et par  $E_n$  : tension équivalente de bruit et de dérive ramenée à l'entrée de l'intégrateur par l'étage amplificateur.

Dans les conditions normales de fonctionnement

$$E_n \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ V}$$

$$R_f > 10^{13} \Omega$$

L'erreur sur la mesure de l'aimantation est alors :

$$\delta(t) = 2 \% \text{ après } 15 \text{ minutes.}$$

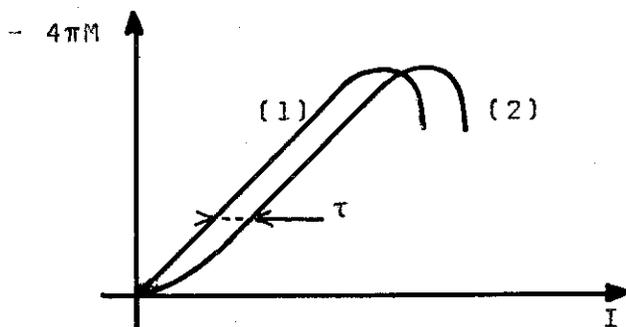
Mais si, par exemple,  $E_n = 3.10^{-5}$  V

$\delta(t) = 20 \%$  après 15 minutes.

Il importe donc de réduire au maximum la dérive de l'amplificateur d'entrée. On est limité dans ce domaine par le bruit de fond propre du montage à basse fréquence ainsi que par la stabilité thermique de l'ensemble.

c) Erreur due aux courants induits :

Une autre cause d'erreur, qui peut être importante, provient du déphasage entre le champ appliqué à l'endroit de l'échantillon et le courant dans la bobine de champ, déphasage dû aux courants induits circulant dans les parois en laiton du cryostat situé entre la bobine de champ et l'échantillon. On peut expliciter ce déphasage par un certain retard  $\tau$  sur l'enregistrement de la courbe d'aimantation (figure 12 ).



- (1) : courbe d'aimantation réelle
- (2) : courbe d'aimantation enregistrée

Figure 12

On peut évaluer l'ordre de grandeur de ce retard  $\tau$  en calculant le rapport  $\frac{L}{R}$  d'un tube cylindrique de laiton constituant la

paroi du cryostat. Sur notre montage, le coefficient  $\tau$  est de  $10^{-3}$  environ donc négligeable.

d) Performances de l'appareil

1) Sensibilité :

Pour estimer la sensibilité de l'appareil, nous utilisons la propriété d'un supraconducteur d'être parfaitement diamagnétique au début de la courbe de 1<sup>ère</sup> aimantation. Pour cette estimation qui est un ordre de grandeur nous pouvons raisonnablement assimiler l'échantillon à un cylindre infini d'axe parallèle au champ appliqué.

Suivant l'axe Ox, nous avons pour une courbe d'aimantation typique (figure 13) une sensibilité de 0,45 Oersted/mm sur l'enregistreur XY avec une vitesse de balayage de 3 Oersteds/sec. Suivant l'axe Oy, la sensibilité est donc :  $\frac{0,45}{4\pi \times 1,2} = 3 \cdot 10^{-2}$  u.e.m.c.g.s./mm. Compte tenu de la pente de la droite diamagnétique, la tension mesurée correspondante est de 10 mV/mm sur l'axe Oy de l'enregistreur soit une tension ramenée à l'entrée de l'amplificateur de :

$$e = \frac{V}{G \times \frac{1}{RC} \times t}$$

- e : tension ramenée à l'entrée de l'amplificateur ;
- V : tension de sortie de l'intégrateur = 10 mV/mm ;
- G : gain de l'amplificateur d'entrée =  $10^3$  ;
- $\frac{1}{RC}$  : cste d'intégration = 2 ;
- t : temps d'intégration pour parcourir 1 mm = 0,12 s.

$$e = 40 \mu\text{V/mm.}$$

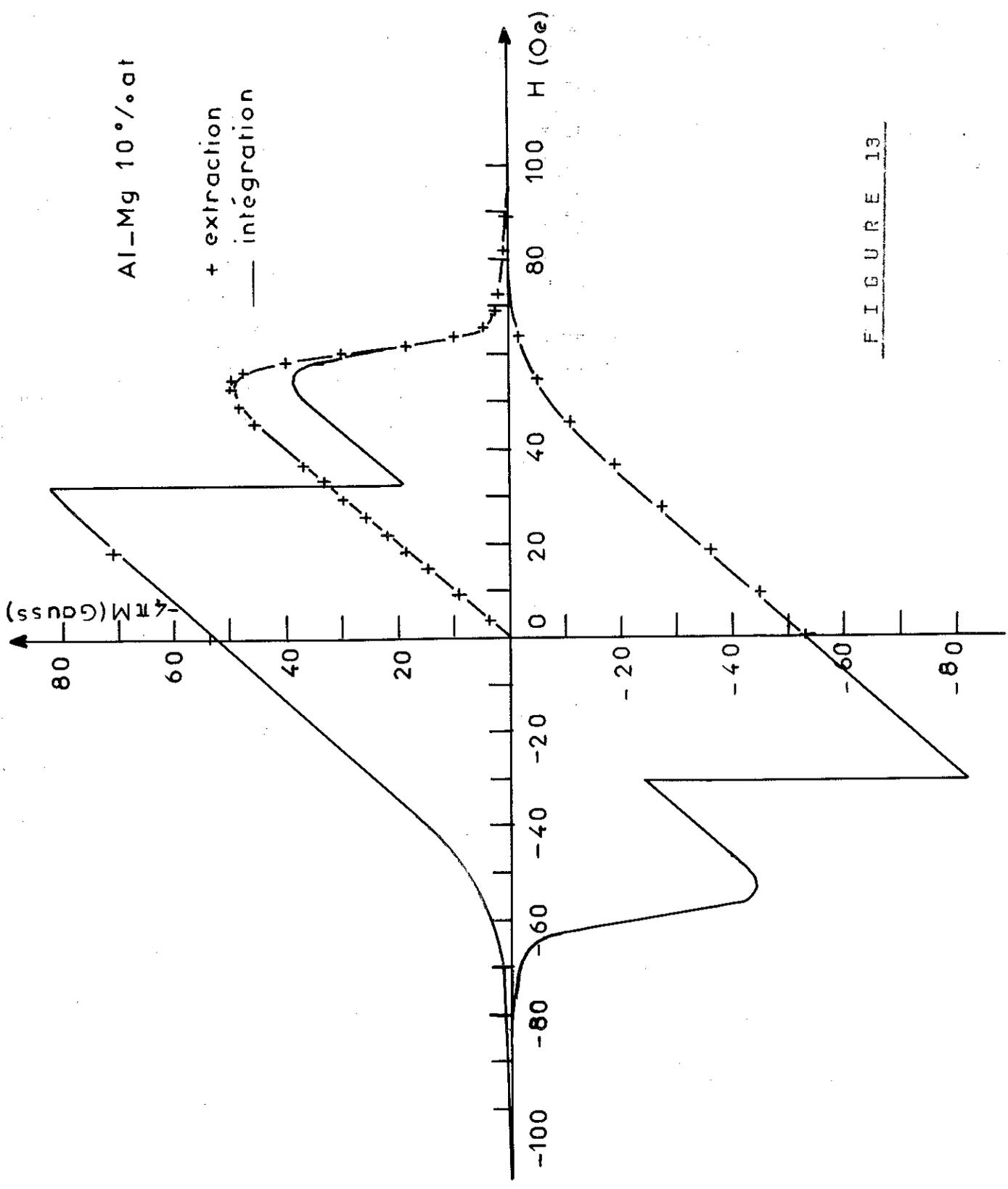


FIGURE 13

La résolution de la tension d'entrée de l'amplificateur étant de 1  $\mu$ V, la sensibilité de l'appareil est :

$$\frac{3 \cdot 10^{-2}}{40} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

On peut comparer ce résultat avec la sensibilité du montage avec extracteur pour lequel une déviation de 1 mm du galvanomètre balistique correspond à une aimantation de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  u.e.m.c.g.s.

2) Dérive :

Dans des conditions de manipulation normales, en l'absence de trop grandes perturbations électriques extérieures, nous avons relevé une dérive de 2 mV de la tension de sortie de l'intégrateur après 20 minutes ce qui correspond à une tension ramenée à l'entrée de l'amplificateur :

$$e = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3 \times 60 \times 20} \approx 3 \text{ nV}$$

Nous avons vu que 1  $\mu$ V de tension à l'entrée correspond à une aimantation de  $0,75 \cdot 10^{-3}$  u.e.m.c.g.s.

D'où la dérive de l'appareil :

$$0,13 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m.c.g.s./minute}$$

e) Conclusion :

Sensibilité :  $0,75 \cdot 10^{-3}$  u.e.m.c.g.s.  
Dérive :  $\pm 0,13 \cdot 10^{-3}$  u.e.m.c.g.s./mn.  
Précision de la mesure : 1 % + 0,5 %/mn. dans les conditions de

manipulation. Remarquons que la durée d'un cycle d'aimantation complet n'excédait jamais 4 minutes.

A. III. 6. -- Tests

Afin de mieux situer les performances de l'appareil, nous avons effectué 2 séries de tests :

a) Tracé d'un cycle d'aimantation présentant un saut de flux : nous avons effectué ce test sur un échantillon d'Al-Mg à 10 % de Mg, dont nous avons pu mesurer l'aimantation auparavant par la méthode d'extraction. Des résultats obtenus (figure 13) nous constatons un bon accord entre les 2 méthodes. De plus, l'enregistrement du saut de flux s'est effectué sans pertes de signal, pertes qui se traduiraient par un signal non nul lorsque  $H > H_c$ .

b) Etude du champ critique  $H_c$  de l'aluminium pur : A des températures variant entre 0,780 K et 1,100 K nous avons enregistré des cycles d'aimantation de l'aluminium pur (figure 14). L'échantillon a été fourni par Johnson-Matthews : il comporte 10 ppm de Mg - 2 ppm de Fe, 1 ppm de Cu. Nous avons déduit pour chaque température, le champ critique  $H_c$ . L'extrapolation de la courbe  $H_c = f(T^2)$  (figure 15) à  $H = 0$  nous donne :

$$T_c = 1,169 \text{ K} \pm 0,005 \text{ K}$$

et à  $T = 0$

$$H_c(0) = 96,5 \text{ Oersteds} \pm 0,5 \text{ Oersteds}$$

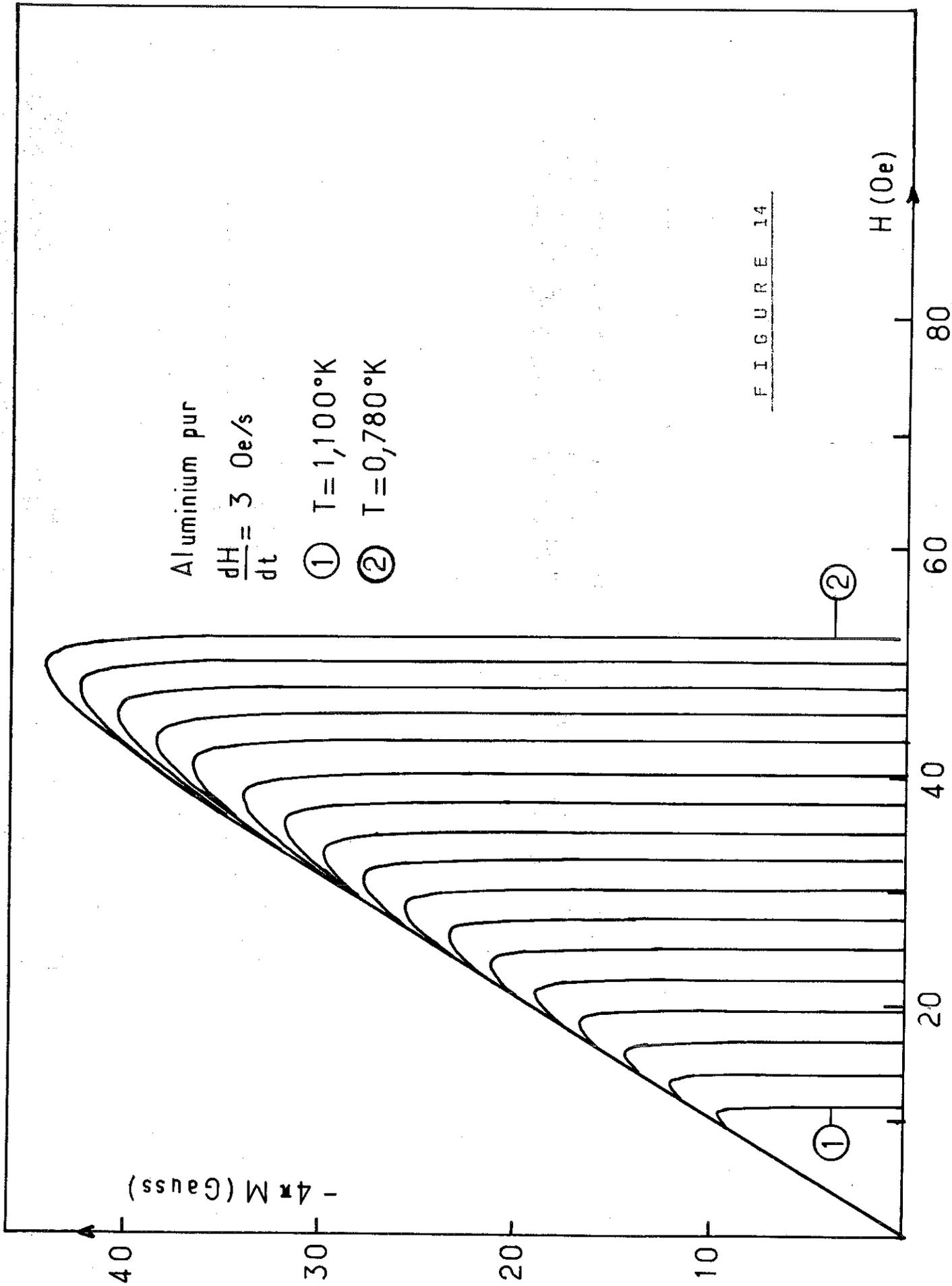
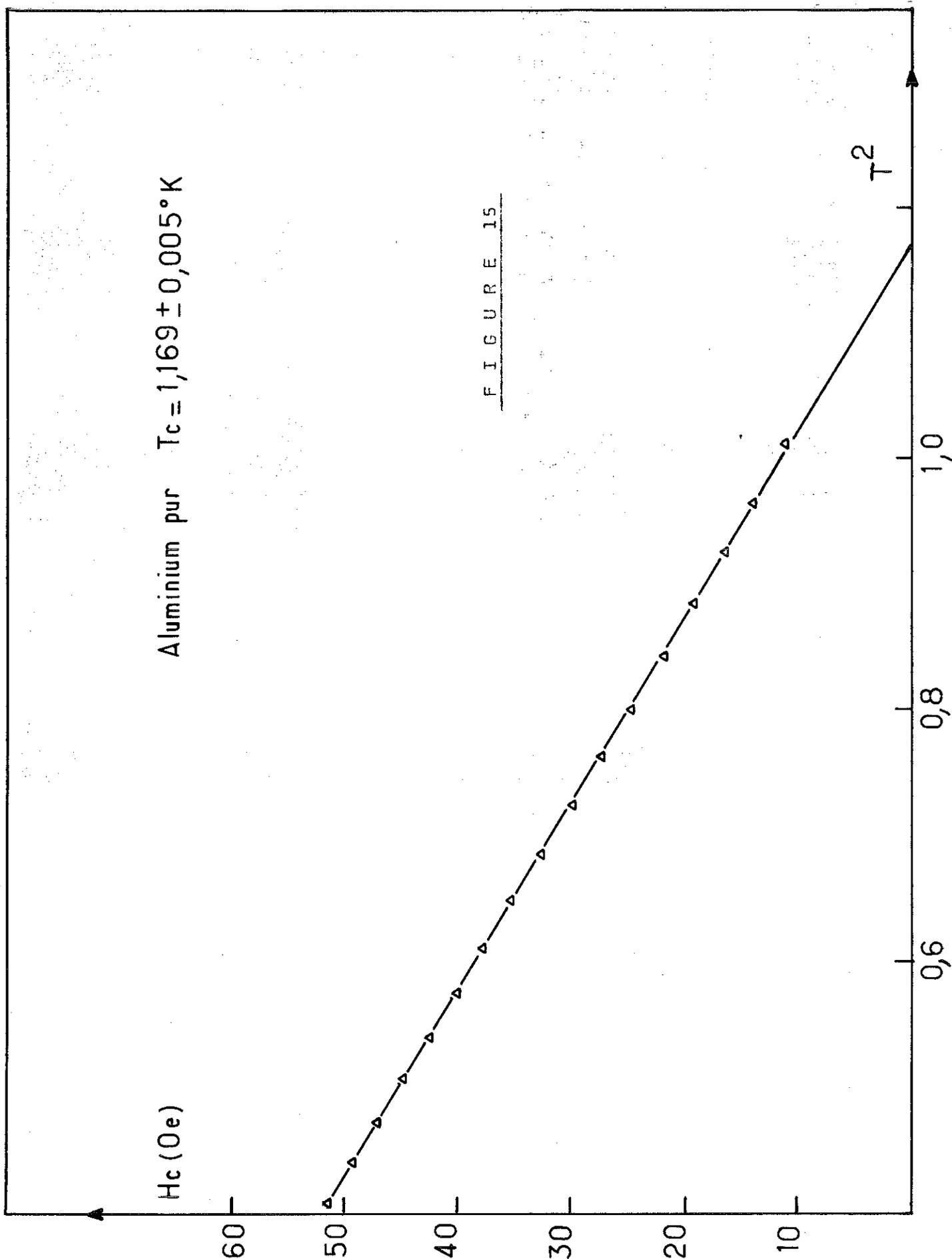


FIGURE 14

Aluminium pur  $T_c = 1,169 \pm 0,005^\circ K$

FIGURE 15



De nombreux auteurs ont mesuré la température critique de l'Aluminium pur :

- SEIDLE et KEESOM (1958) ( 4 ) donnent  $T_c = 1,17$  K  $H_c(0) = 104$  oe
- SERAPHIM (1961) ( 5 ) donne  $T_c = 1,175$  K
- RENARD ( 6 ) donne  $T_c = 1,185$  K et  $H_c(0) = 103,9$  Oersteds.
- HOPKINS (1962) ( 7 ) donne  $T_c = 1,196$  K et  $H_c(0) = 99$  Oersteds.
- BIONDI (1964) ( 8 ) donne  $T_c = 1,175 \pm 0,001$  K.
- JOINER (1965) ( 9 ) donne  $T_c = 1,174$  K

Nous notons une certaine dispersion des résultats des différents auteurs. Cependant compte-tenu de la précision avec laquelle nous évaluons  $T_c$ , nos résultats sont en accord avec les plus récentes mesures ( 8 ), ( 9 ) de la température critique de l'Aluminium pur.

## B. RESULTATS

### INTRODUCTION

Les alliages d'Aluminium-Argent (figure 16), en solution solide sursaturée obtenue par trempe de la solution solide, se décomposent, lors d'un vieillissement isotherme, selon le processus suivant (10), (11), (19), (21) :

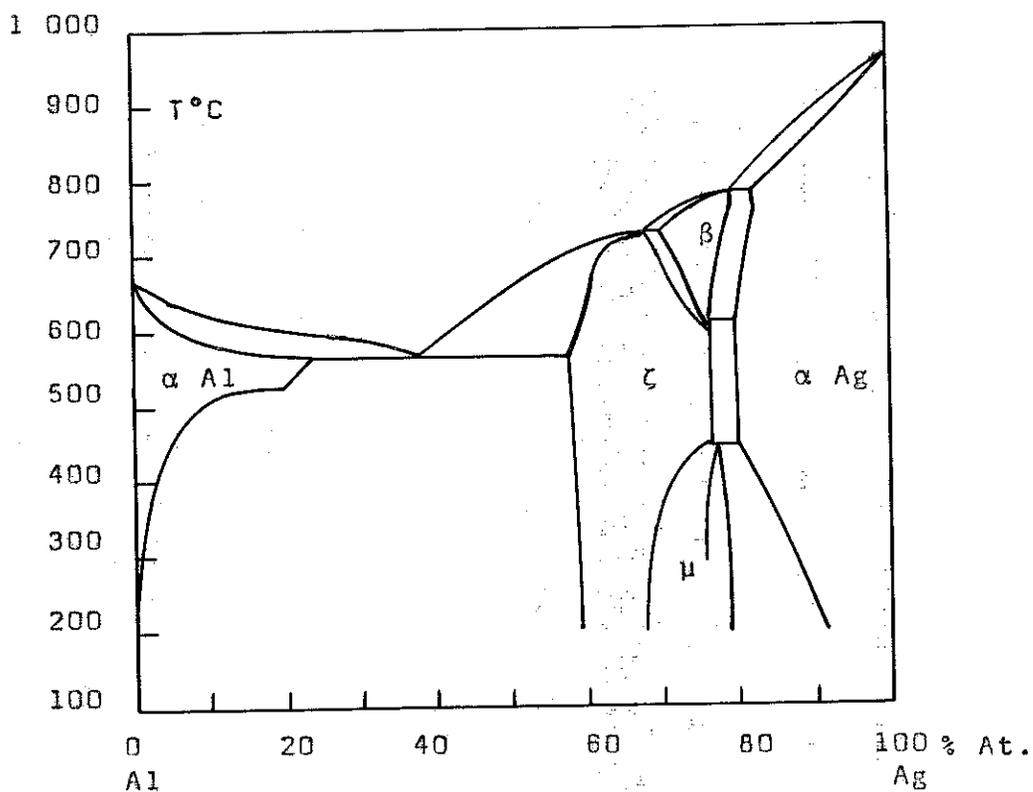


FIGURE 16

Zones de Guinier-Preston → précipités en phase  $\gamma'$  → précipités en phase  $\gamma$  ( $\text{Ag}_2 \text{Al}$ ).

La première phase, dite phase de pré-précipitation, est l'apparition des zones de Guinier Preston. Les zones sphériques de très petites dimensions sont des amas d'atomes riches en Argent (80 %) cohérents avec la matrice, de même réseau, mais distribués au hasard dans cette matrice.

Lors du vieillissement, les amas grossissent et au bout d'un certain temps (par ex 24 h à  $140^\circ\text{C}$ ) apparaît le précipité de structure cristalline différente de celle de la matrice.

Ces alliages sont supraconducteurs et ont une température critique de l'ordre de 1 K. Les résultats de BLANC et NEMOZ sur des alliages d'Al-Ag à 7 et 10 % d'Ag ont montré l'existence probable d'un palier de la température critique durant la 1<sup>ère</sup> phase de pré-précipitation et ensuite une augmentation de  $T_c$  lors de l'apparition du précipité (26).

Pour préciser ces résultats, nous avons entrepris une étude plus systématique sur des alliages d'Al-Ag à 4 et 5 % d'Ag car il n'était pas possible d'utiliser des concentrations plus élevées, la température critique devenant trop basse pour notre montage cryogénique. Cette étude se divise en deux parties :

I - Etude métallurgique de la phase de pré-précipitation par différentes méthodes :

- microscopie électronique ;
- diffusion aux petits angles ;
- microdureté ;
- résistivité à 300 K et à 4,2 K.

II - Etude de l'évolution des propriétés supraconductrices :

- mesure des transitions supraconductrices par résistivité ;
- mesure de la température critique et du champ critique par aimantation.

B. I. -- ETUDE METALLURGIQUE

B. I. 1. -- Traitement des échantillons

Nous avons utilisé 2 alliages d'Al-Ag de concentration différente, 4,15 % At et 5,02 % At., fournies par la Soferec : Centre de Recherches du groupe de Péchiney.

Pour chaque concentration, 2 séries d'échantillons ont subi un traitement thermique identique :

- 24 h à 550°C sous atmosphère d'Argon ;
- Trempe à l'eau ;
- Vieillissement dans un bain d'huile aux silicones placé dans une étuve maintenue à 140°C pendant des durées variables. Le tableau (1) donne la durée de vieillissement correspondant à chaque échantillon.

Al - Ag 4,15 %		Al - Ag 5,02 %		Durée du vieillissement
4 - 1	IV - 1	5 - 1	V - 1	Brut de trempe
4 - 2		5 - 2		2 minutes
4 - 3		5 - 3		6 minutes
4 - 4		5 - 4		20 minutes
4 - 5	IV - 5	5 - 5	V - 5	1 heure
	IV-5 bis		V-5 bis	3 heures
4 - 6		5 - 6		9 heures
4 - 7		5 - 7		24 heures
	IV - 8		V - 8	2 jours
	IV - 9		V - 9	4 jours
	IV - 10		V - 10	8 jours
	IV - 11		V - 11	15 jours

T A B L E A U      1

B. I. 2. -- Microscopie électronique :

L'observation des échantillons au microscope électronique par transmission a été faite par M. GENESTE. L'examen des clichés obtenus fournit les résultats suivants :

a) Dans tous les échantillons, y compris dans le brut de trempe, on relève la présence de zones de Guinier-Preston

Al-Ag 4,15 % at., Brut de trempe

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 20' à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 3 h à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 9 h à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 2 j à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 4 j à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 8 j à 140°C

Al-Ag 4,15 % at., Revenu 15 j à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Brut de trempe

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 1 h à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 9 h à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 2 j à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 4 j à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 8 j à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 15 j à 140°C

Al-Ag 5,02 % at., Revenu 15 j à 140°C

b) L'accroissement du diamètre des zones avec la durée du vieillissement ;

c) L'apparition des premiers précipités pour les échantillons dont la durée du vieillissement est prolongée : échantillons IV-10 et V-9. Pour chaque échantillon, nous avons mesuré sur plusieurs clichés le diamètre des zones. Sur un ensemble d'une cinquantaine de valeurs se répartissant autour d'une valeur, nous avons pris la moyenne arithmétique comme valeur du diamètre de zone et l'écart entre les valeurs extrêmes comme incertitude (figures 17 et 18).

Nous constatons que le diamètre des zones varie comme le logarithme de  $t$ ,  $t$  étant la durée du vieillissement. En fait la mesure du diamètre des zones est liée au contraste du cliché et la précision de la mesure est faible. Nous avons contrôlé ce résultat en utilisant une autre technique, la diffusion aux petits angles.

### B. I. 3. -- Diffusion aux petits angles

Les mesures ont été effectuées par le laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers, sur une série d'échantillons de chaque pourcentage. Elles fournissent le diamètre des zones de Guinier-Preston ainsi que la distance moyenne entre zones. Nous avons réunis dans le tableau 2 les valeurs du diamètre de zones issues des clichés de microscopie électronique ( $d_M$ ) et des mesures de diffusion aux petits angles ( $d_D$ ).

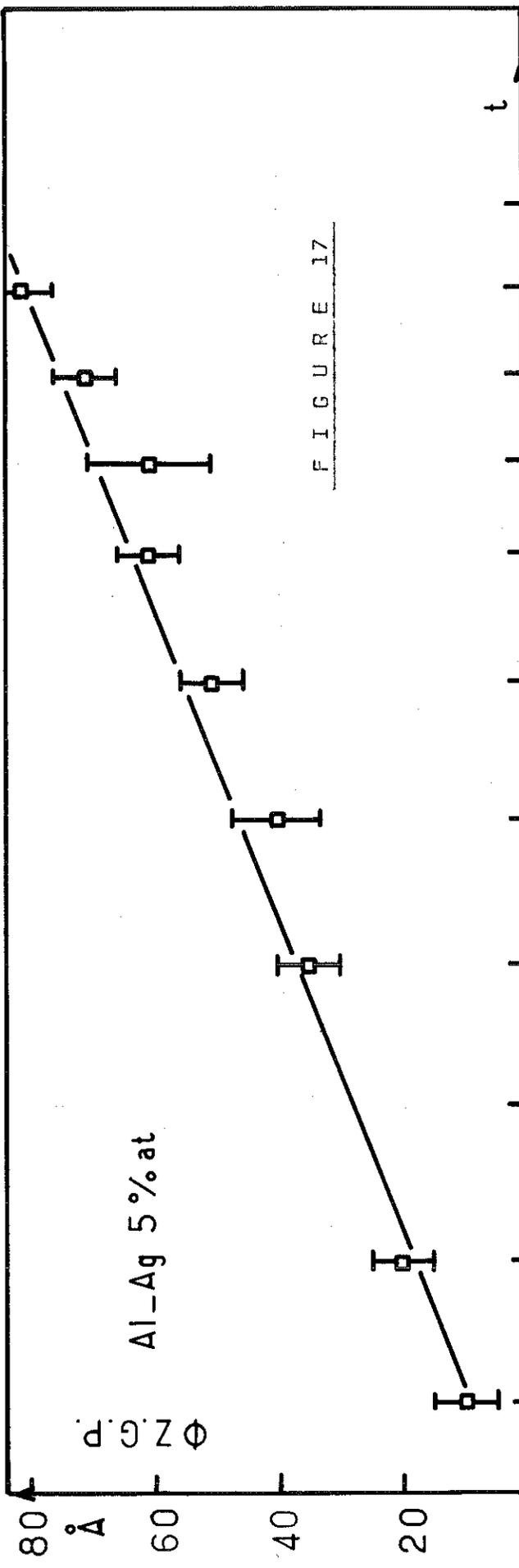


FIGURE 17

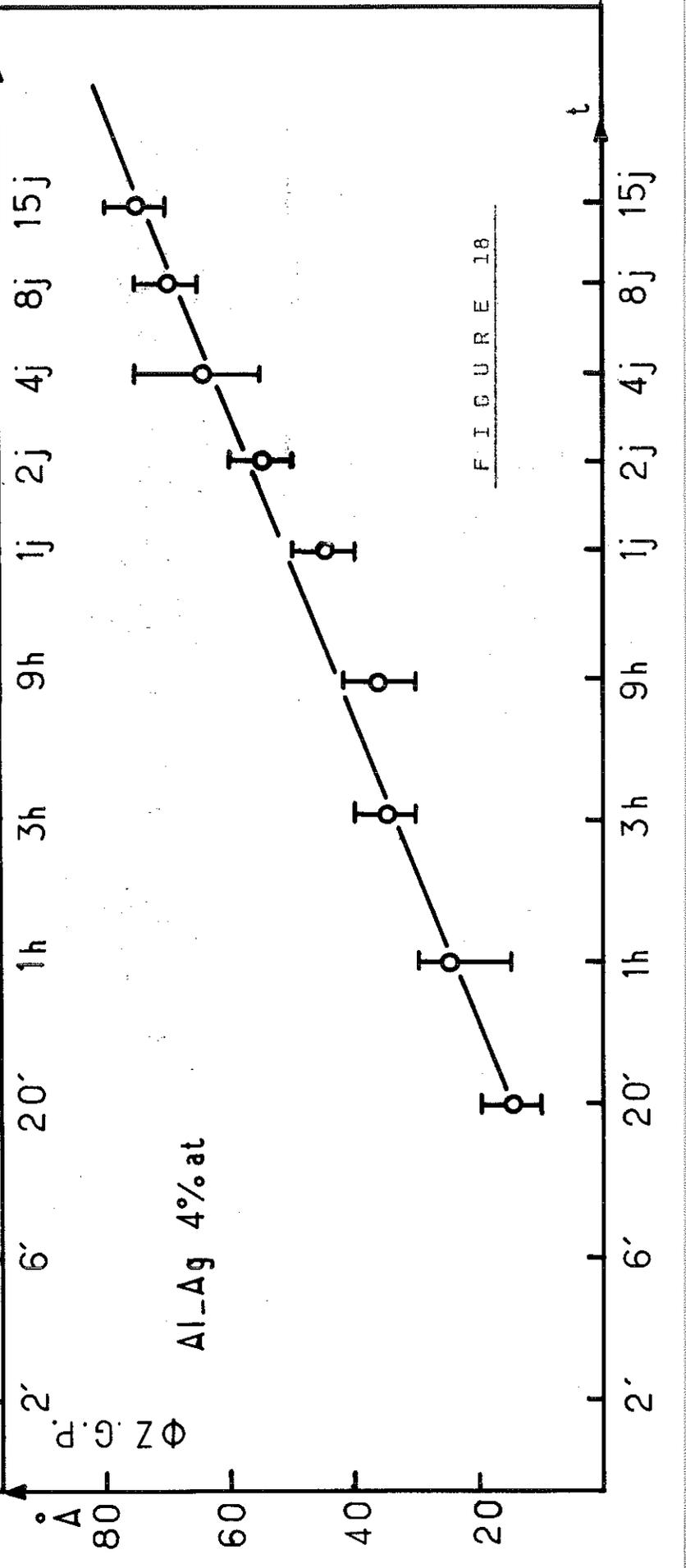


FIGURE 18

Echantillon	4 - 1	4 - 2	4 - 3	4 - 5	4 - 6	4 - 7
$d_M$ en Å	< 10 Å	< 10 Å	< 10 Å	20 Å	36 Å	45 Å
$d_D$ en Å	20 Å	21 Å	25 Å	30 Å	42 Å	54 Å
distance moyenne	60 Å	60 Å	77 Å	94 Å	134 Å	163 Å
Echantillon	5 - 2	5 - 3	5 - 4	5 - 5	5 - 6	5 - 7
$d_M$ en Å	15 Å	20 Å			50 Å	60 Å
$d_D$ en Å	22 Å	26 Å	29 Å	35 Å	55 Å	64 Å
distance moyenne	81 Å	74 Å	81 Å	106 Å	159 Å	189 Å

T A B L E A U 2

La différence que nous relevons entre les 2 méthodes à savoir  $d_M < d_D$  est bien connue (10), (19). Elle s'explique par le fait que la mesure du diamètre de zone par microscopie électronique est une valeur moyenne arithmétique alors que la méthode

de diffusion aux petits angles favorise les zones de grand diamètre : l'intensité diffusée étant proportionnelle à  $R^6$ .

B. I. 4. -- Mesures de micro-dureté (figure 19)

Les alliages d'Al-Ag donnent lieu à un durcissement, détecté pour la première fois par Guinier (25), durant le stade de précipitation. Durant cette phase la micro-dureté augmente régulièrement. A partir des échantillons IV - 10 et V - 10, on observe une augmentation plus importante de la micro-dureté correspondant à l'apparition des premières plaquettes de précipitation observées en microscopie électronique : c'est le début du phénomène de durcissement par les plaquettes observées par BLANC (22).

B. I. 5. -- Mesures de résistivité

Pour chaque échantillon, nous avons mesuré la résistivité à la température ambiante et la résistivité résiduelle à 4,2 K. L'échantillon se présente sous la forme d'un ruban de dimensions :

- longueur 120 mm ;
- largeur 8 mm ;
- épaisseur 0,2 mm.

La section des échantillons étant irrégulière par suite du laminage et du découpage, nous avons déterminé une section moyenne par pesée. La mesure de résistivité a été faite par la méthode classique à 4 fils (figure 20).

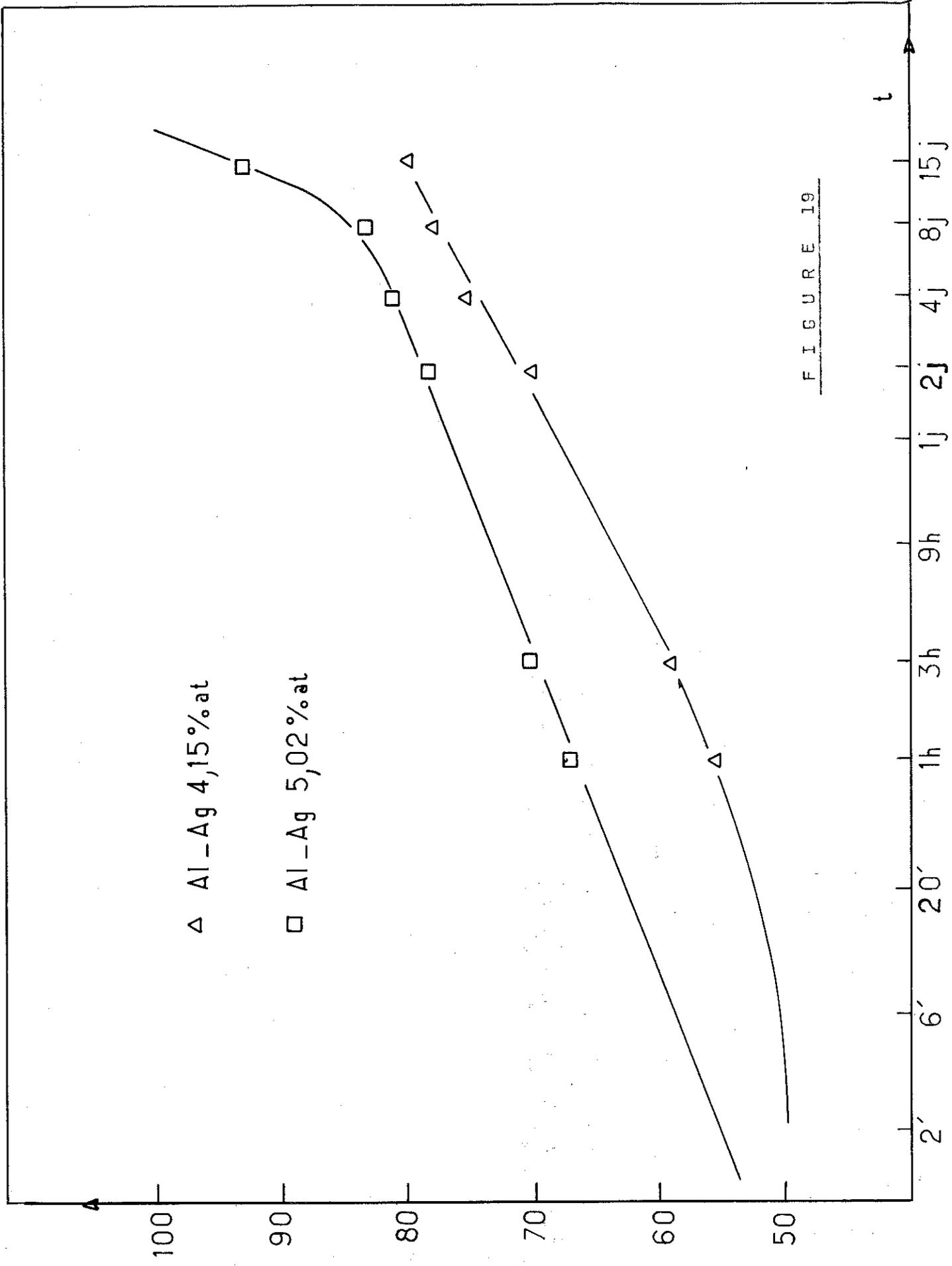
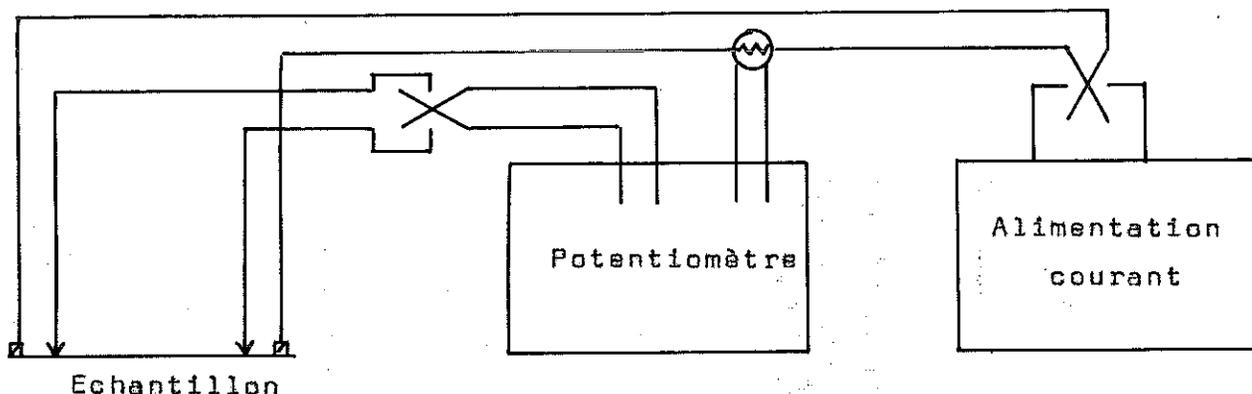


FIGURE 19



F I G U R E 20

Les courbes  $\rho(t)$  et  $\rho_0(t)$  (figures 21 et 22) font apparaître une décroissance linéaire en fonction de  $\log t$  tant que  $\rho_0$  reste supérieur à :

- $\rho_0 = 1,34 \mu \Omega \text{ cm}$  pour les échantillons à 4 % d'Ag (IV - 10)
- $\rho_0 = 1,61 \mu \Omega \text{ cm}$  pour les échantillons à 5 % d'Ag (V - 9).

Nous utiliserons, par la suite, les valeurs de  $\rho_0$ , pour caractériser chaque étape du vieillissement pour un alliage donné.

B. I. 6. -- Conclusion sur l'étude métallurgique

Nous connaissons donc pour chaque étape de vieillissement le diamètre moyen des zones et la distance moyenne entre zones.

Al-Ag 4,15% at

□ T = 300°K

▽ T = 4,2°K

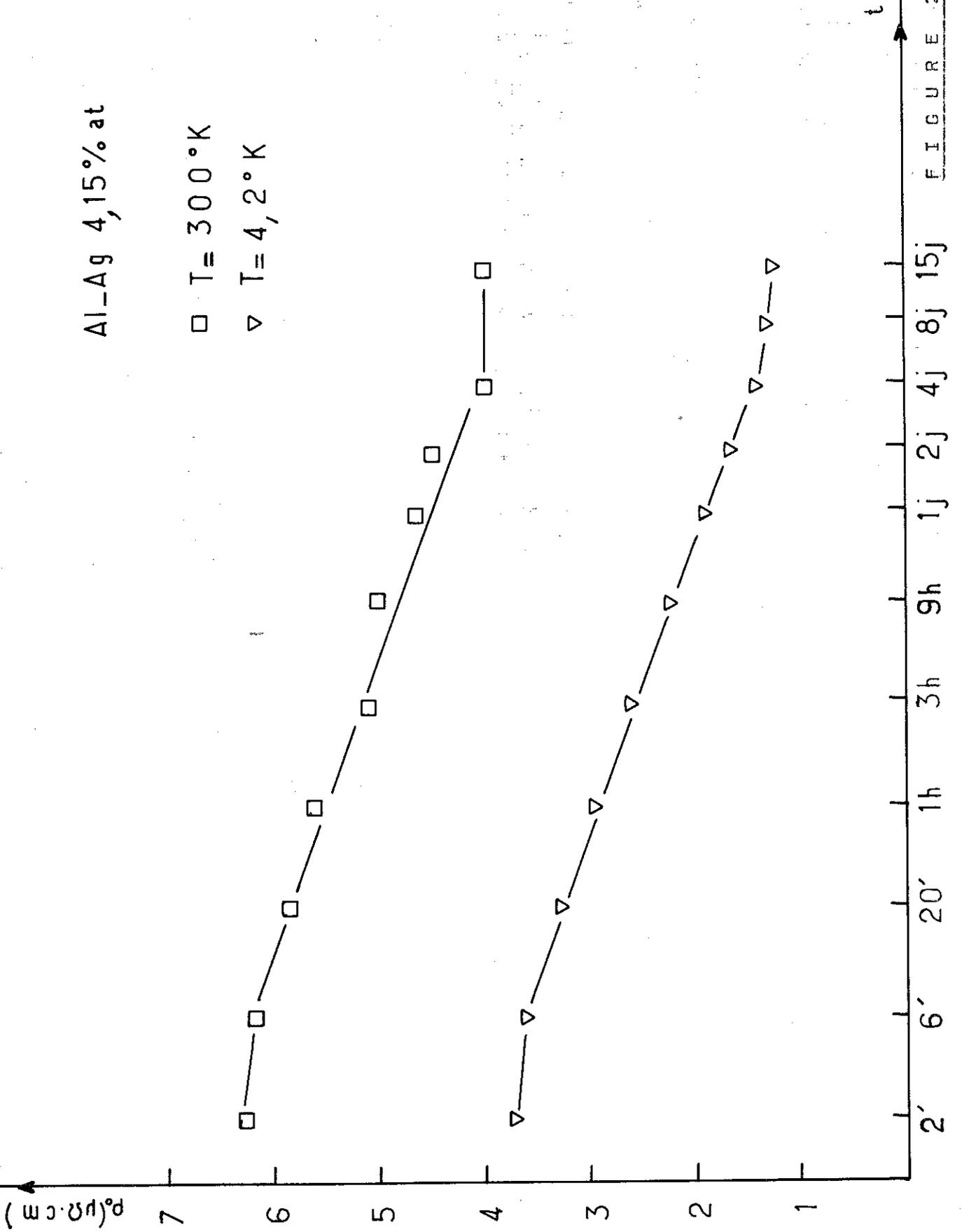


FIGURE 21

Al-Ag 5,02% at

□ T = 300°K

▽ T = 4,2°K

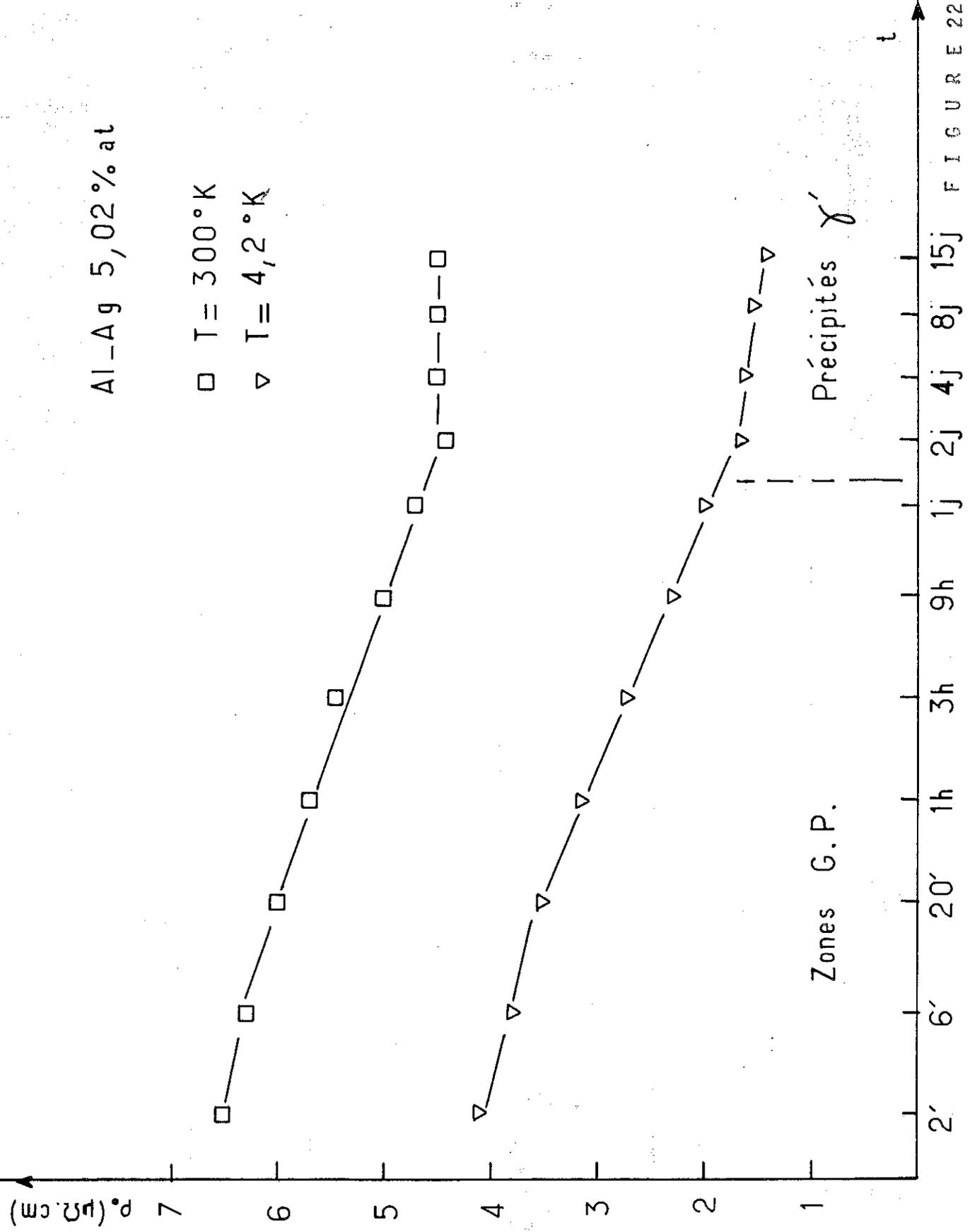


FIGURE 22

Nous avons constaté lors du vieillissement :

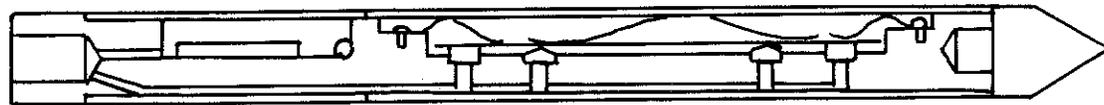
- l'accroissement du diamètre des zones, ainsi que leur distance moyenne ;
- l'augmentation de la micro-dureté des échantillons ;
- la diminution de la résistivité à 300 K et de la résistivité résiduelle à 4,2 K.

Pour des temps de vieillissement important la microscopie électronique indique les premières apparitions de précipités de phase  $\gamma'$  pour les échantillons IV-10 ( $\rho_0 = 1,34 \mu \Omega \text{ cm}$ ) et V-9 ( $\rho_0 = 1,61 \mu \Omega \text{ cm}$ ) correspondant par ailleurs à un changement de pente de la variation de la résistivité résiduelle et de la micro-dureté.

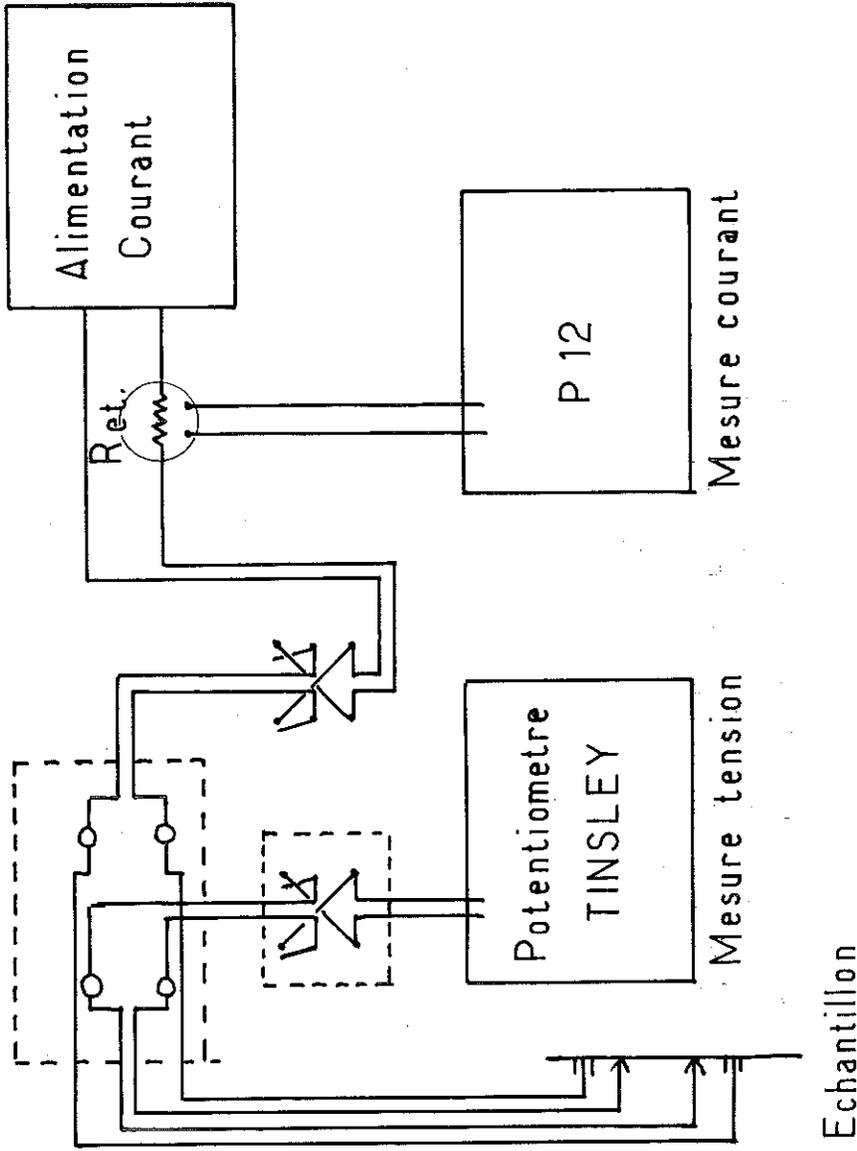
## B. II -- ETUDE DES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

### B. II. 1. -- Transitions résistives

La mesure s'effectue par la méthode classique à 4 fils (figure 23). Le porte-échantillon (figure 24) comporte une résistance au carbone (24  $\Omega$  Allen-Bradley) préalablement étalonnée pour la mesure de température. Une résistance de chauffage (100  $\Omega$  au constantan) permet la régulation du bain en température. Aucune correction du champ extérieur ne nous a paru nécessaire, les inhomogénéités du champ magnétique à l'endroit de l'échantillon sont trop faibles pour élargir et déplacer notablement la transition : par exemple un champ de 1 Oersted provoque un déplacement de  $T_c < 10^{-3}$  K. Nous avons



Boîte de connexions  
thermostatée



R chauffage

R mesure

Contacts en Cu

Echantillon

Ressorts

Mesures de résistivités

FIGURE 23

Porte-échantillon

FIGURE 24

mesuré le passage de l'état normal à l'état supraconducteur des échantillons pour quatre valeurs du courant : 100 mA - 50 mA - 10 mA - 5 mA (figure 25). De ces courbes, on déduit :

- la valeur de  $T_c$  : température critique : elle est définie à  $\frac{\rho_0}{2}$  (0) c'est-à-dire la valeur de  $\rho_0/2$  extrapolée à courant nul ;
- la valeur de  $\Delta T_c$  : largeur de transition : elle est mesurée entre  $\frac{\rho_0}{4}$  et  $\frac{3\rho_0}{4}$ .

Les résultats sont les suivants :

Al-Ag 4,15 % At	$T_c$ K	$\Delta T_c$ K	Al-Ag 5,02 %	$T_c$ K	$\Delta T_c$ K
IV - 1	1,051	$4 \cdot 10^{-3}$	V - 1		
IV - 5	1,048	$4 \cdot 10^{-3}$	V - 5	1,040	$5 \cdot 10^{-3}$
IV - 5 bis	1,050	$4 \cdot 10^{-3}$	V - 5 bis	1,040	$4 \cdot 10^{-3}$
IV - 8	1,055	$4 \cdot 10^{-3}$	V - 8	1,052	$4 \cdot 10^{-3}$
IV - 9	1,057	$9 \cdot 10^{-3}$	V - 9	1,050	$5 \cdot 10^{-3}$
IV - 10	1,063	$6 \cdot 10^{-3}$	V - 10	1,049	$6 \cdot 10^{-3}$
IV - 11	1,061	$6 \cdot 10^{-3}$	V - 11	1,051	$6 \cdot 10^{-3}$

T A B L E A U 3

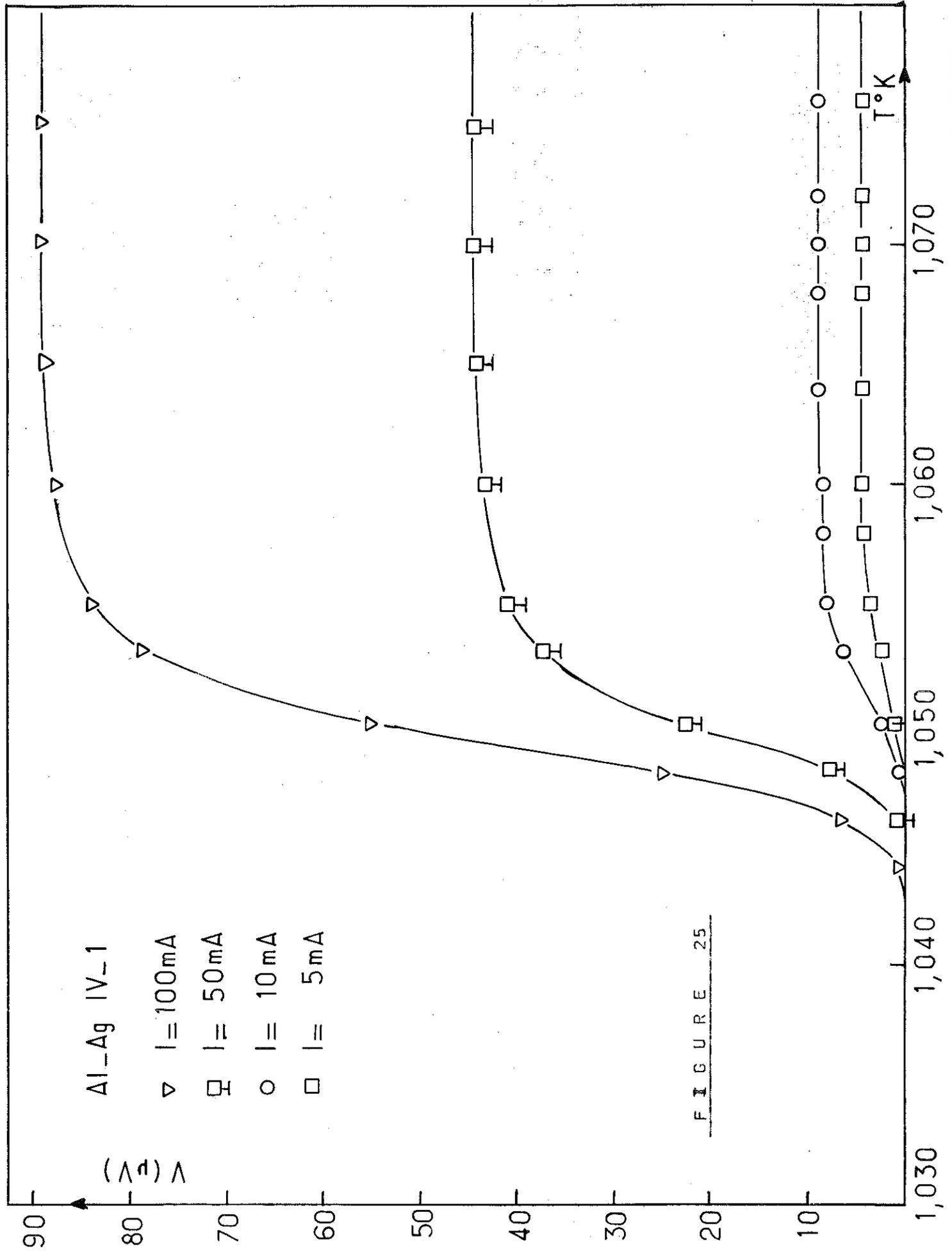


FIGURE 25

Al-Ag IV-1  
 $\nabla$   $I = 100\text{mA}$   
 $\square$   $I = 50\text{mA}$   
 $\circ$   $I = 10\text{mA}$   
 $\square$   $I = 5\text{mA}$

Nous pouvons constater que :

- la largeur de transition reste faible pour des alliages métallurgiquement inhomogènes : elle ne dépasse jamais  $1.10^{-2}$  K. Elle a tendance à croître pour des durées de vieillissement longues (IV - 9 ; IV - 10 ; V - 10).

- pour la série IV - 1 et IV - 9 et la série V - 1 à V - 9 la température critique  $T_c$  ne varie pas à la précision des mesures près. Ensuite on note une légère augmentation de la température critique notamment sur les échantillons IV - 10 et IV - 11, mais la mesure devient délicate à cause de la diminution de  $\rho_0$ .

#### B. II. 2. -- Mesures d'aimantation

##### a) Mesures :

Pour chaque échantillon des 2 séries d'alliages à 4,15 % et 5,02 % At, nous avons effectué des mesures d'aimantation isothermes entre 0,75 K et 0,95 K par palier de 0,01 K, soit une vingtaine de courbes par échantillon. La résistance de mesure de température est placée contre l'échantillon (figure 26). La résistance de chauffage permet de réguler la température du bain. Elle permet également de faire monter rapidement la température au-dessus de  $T_c$  afin de pouvoir rendre normal le matériau supraconducteur et tracer la courbe de 1<sup>ère</sup> aimantation pour chaque cycle. La vitesse de variation du champ couramment employée

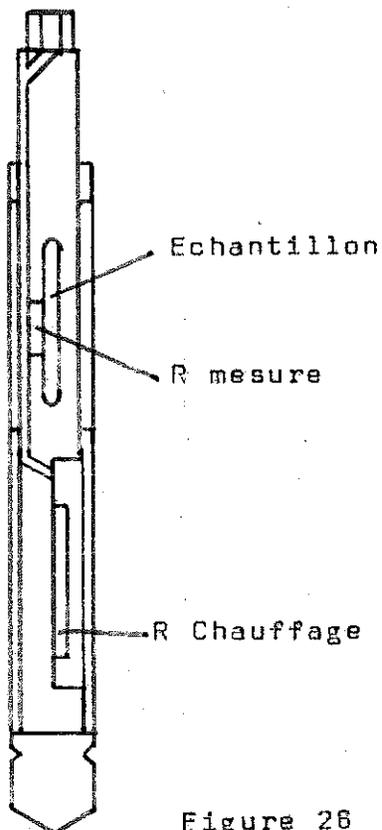


Figure 26

est de 107,6 Oersteds/minutes. Quelques courbes montrent l'évolution typique des échantillons au cours du traitement thermique.

- figure 27 : Al-Ag 4 - 2 T = 0,806 K supraconducteur de 2<sup>e</sup> espèce
- figure 28 : Al-Ag 4 - 5 T = 0,758 K évolution vers un supraconducteur de 1<sup>ère</sup> espèce
- figure 29 : Al-Ag IV- 9 T = 0,772 K supraconducteur de 1<sup>ère</sup> espèce
- figure 30 : Al-Ag IV-11 T = 0,790 K supraconducteur de 1<sup>ère</sup> espèce

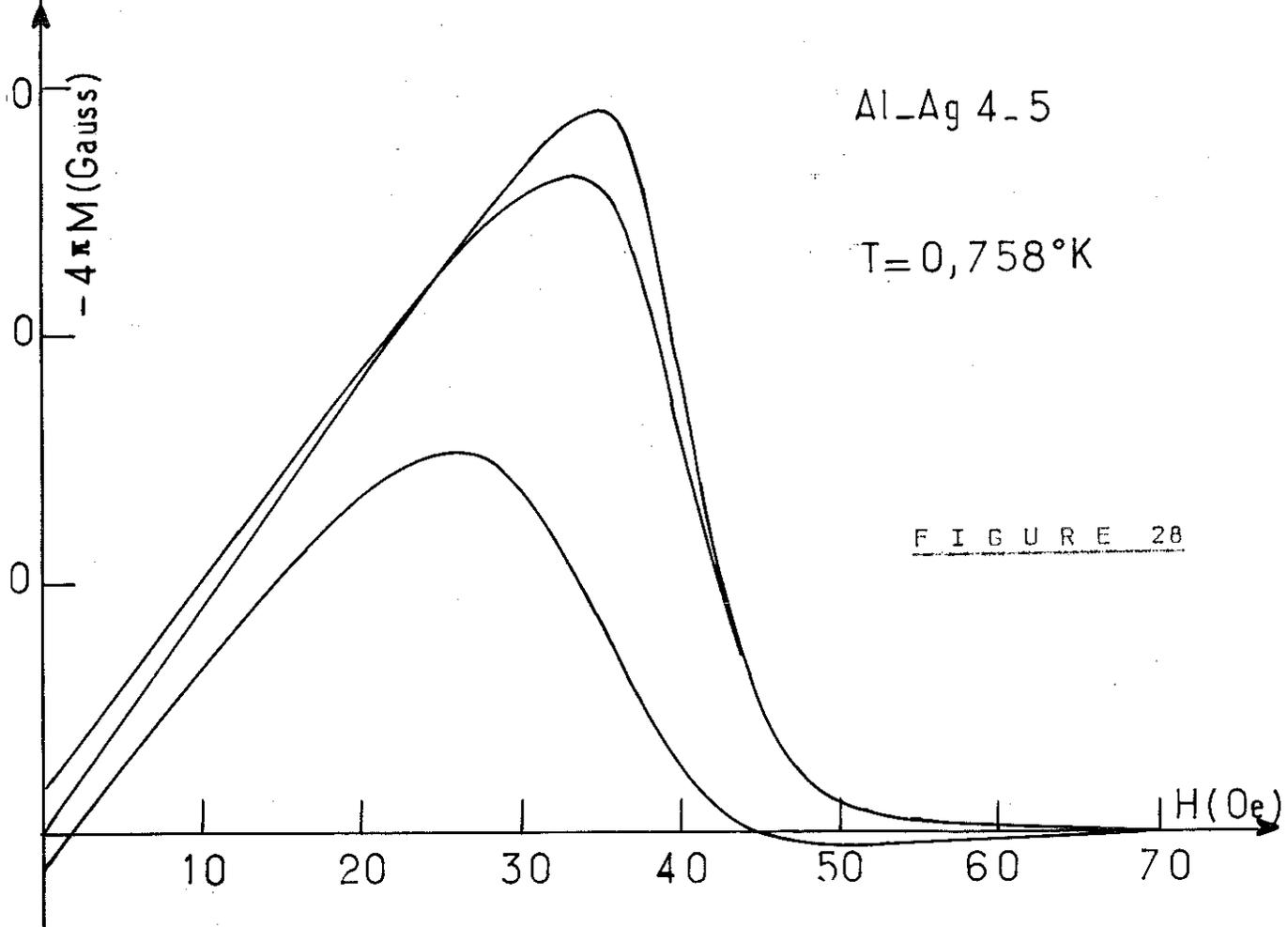
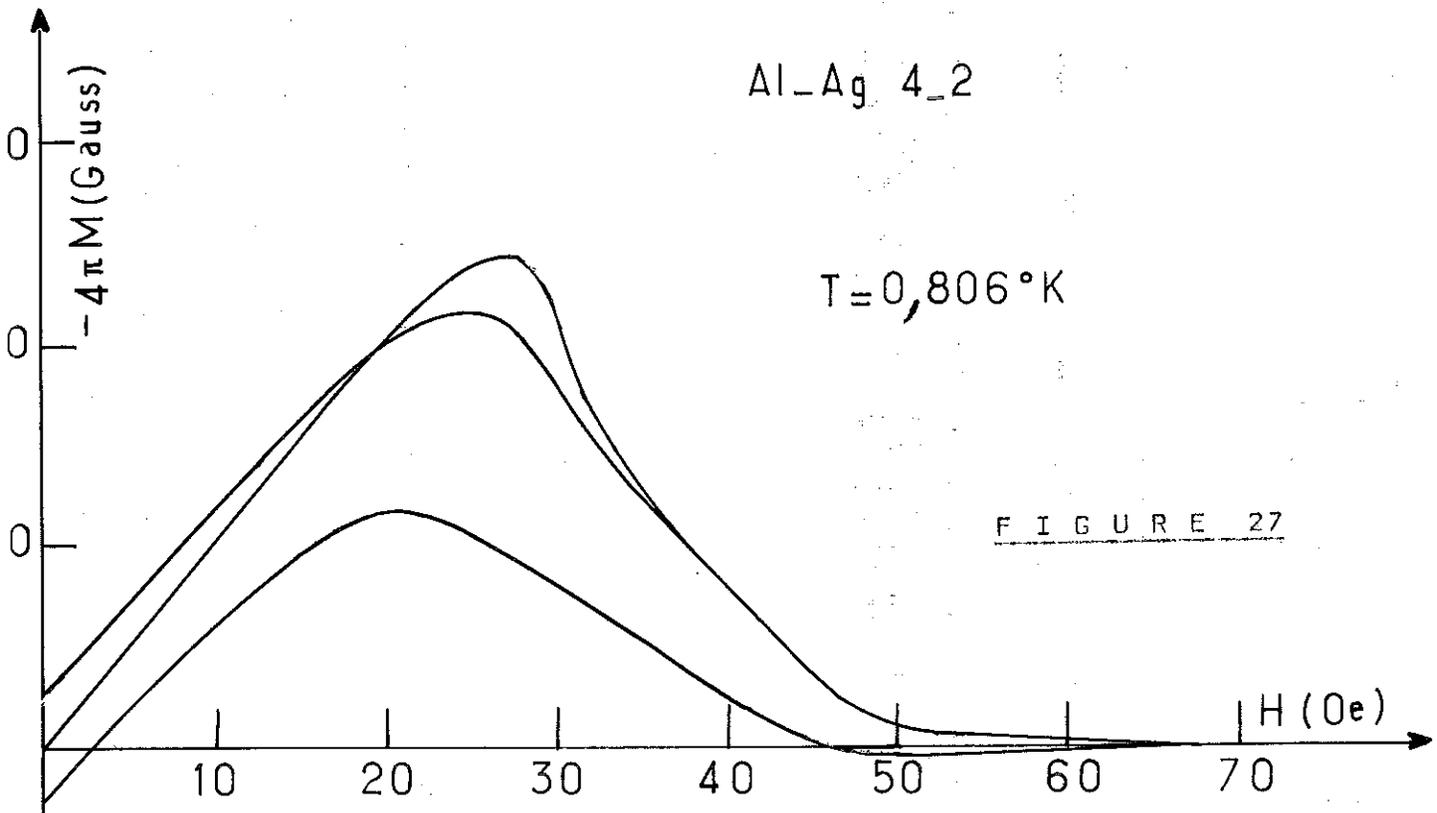
b) Dépouillement :

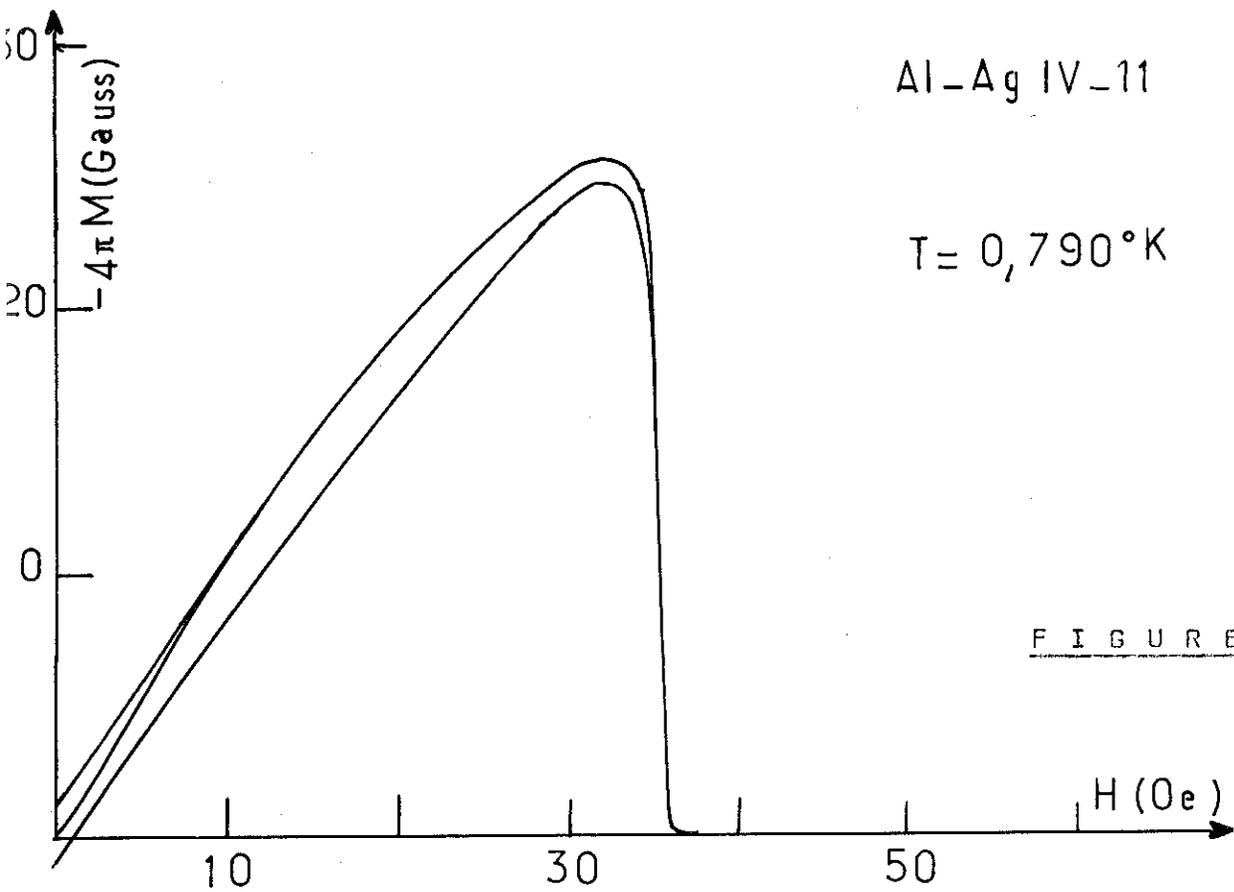
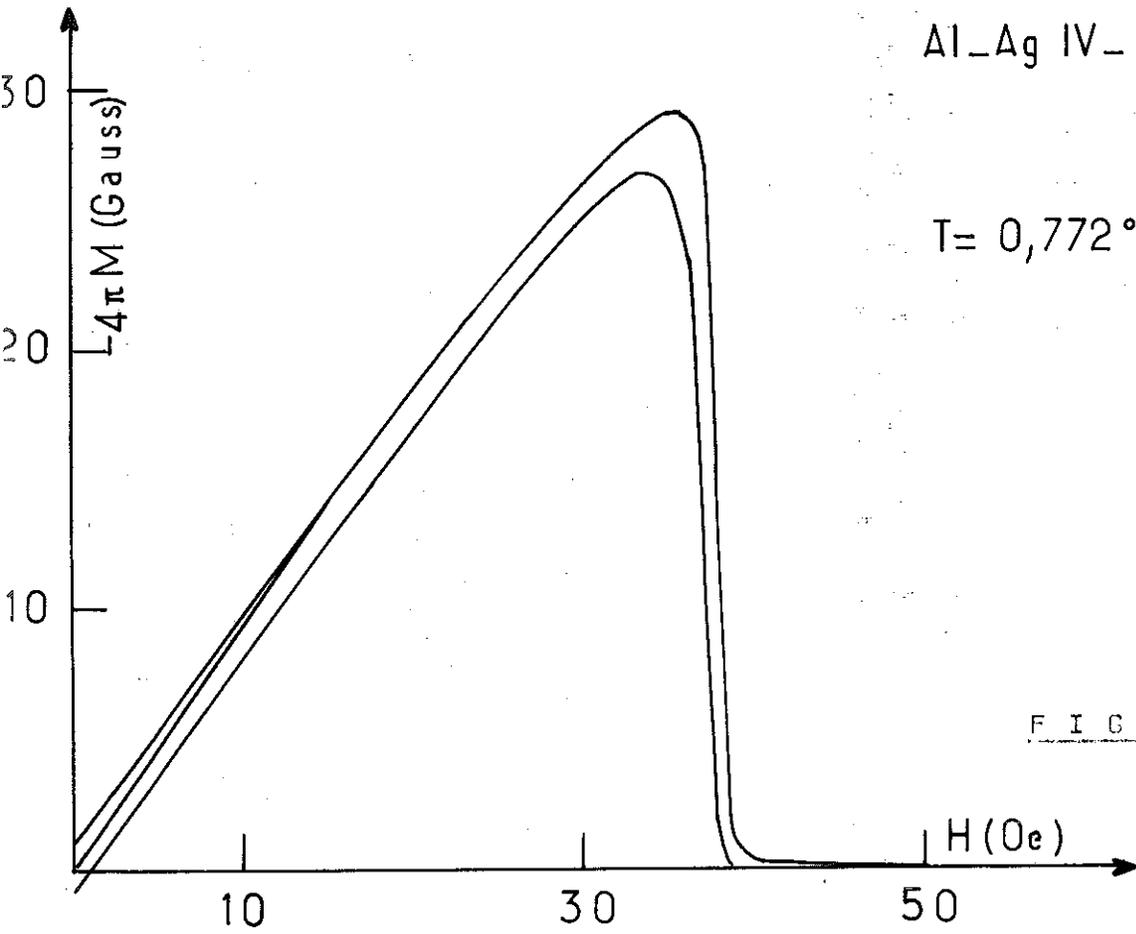
- Si nous caractérisons l'irréversibilité d'une courbe d'aimantation comme le rapport exprimé en % de l'aimantation rémanente en champ nul à l'aimantation maximum (I), nous constatons que le comportement magnétique de ces échantillons est très peu irréversible (quelques %) ;

- la transition entre une courbe d'aimantation typique d'un supraconducteur de 2<sup>e</sup> espèce et celle d'un supraconducteur de 1<sup>ère</sup> espèce a lieu :

dans les échantillons à 4,15 % d'Ag pour  $2,22\mu\Omega\text{cm} < \rho_0 < 2,80\mu\Omega\text{cm}$   
dans les échantillons à 5,02 % d'Ag pour  $2,26\mu\Omega\text{cm} < \rho_0 < 2,71\mu\Omega\text{cm}$

- On note l'existence d'une "queue d'aimantation" irréversible (figures 27 et 28), disparaissant à partir de





l'échantillon IV - 9 (figure 29 ) de la série 4,15 % et V - 11 série 5,02 %, c'est-à-dire pour  $\rho_0 < 1,40 \mu\Omega.cm$ .

Pour interpréter cette queue d'aimantation, nous utilisons le modèle étudié par FINK (13) sur les courants de surface dans un supraconducteur. Lorsque le paramètre de Ginsburg-Landau  $\kappa > 0,417$ , un cylindre placé dans un champ magnétique parallèle à la surface reste dans un état supraconducteur jusqu'à un champ  $H_{C_3} = 1,695 H_{C_2}$  :  $H_{C_3}$  est appelé champ de nucléation de la supraconductivité de surface (23). Le modèle employé par FINK est un anneau supraconducteur superficiel parcouru par un courant. Il en résulte un comportement diamagnétique en champ croissant et paramagnétique en champ décroissant, d'où la forme de la courbe d'aimantation au voisinage de  $H_{C_2}$  (figure 27 ).

Expérimentalement, l'irréversibilité de la courbe au voisinage de  $H_{C_2}$ , exprimée en % de l'aimantation maximum, est de 5 à 6 %.

Selon le modèle de FINK, l'aimantation effective résultant de l'écran dû aux courants de surface dans un cylindre, s'écrit :

(24)

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

Dans cette expression  $\eta$  est un paramètre  $\approx 1$

$H_c$  : champ critique thermodynamique

$\lambda$  : profondeur de pénétration  $\approx 2\ 300 \text{ \AA}$

$R$  : rayon de l'échantillon

$\Delta$  : épaisseur de l'écran superficiel

$\xi$  : longueur de cohérence  $\approx 2\ 300 \text{ \AA}$

Dans notre cas, on trouve  $\frac{4 \pi M}{H_c} \approx 5 \%$  ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

De plus, nous pouvons exclure la possibilité d'inhomogénéités macroscopiques de concentration introduisant un spectre de valeurs de  $H_{c2}$  : en effet une telle variation de  $H_{c2}$  exigerait des variations de concentration de plusieurs % At.

Compte tenu de ces hypothèses, nous avons dépouillé nos courbes pour obtenir les champs critiques suivants :

$H_c^*$  : champ critique thermodynamique

$H_{c2}^*$  : champ critique supérieur

$H_{c3}^*$  : champ critique dit de nucléation

1 - Comportement supraconducteur de type II

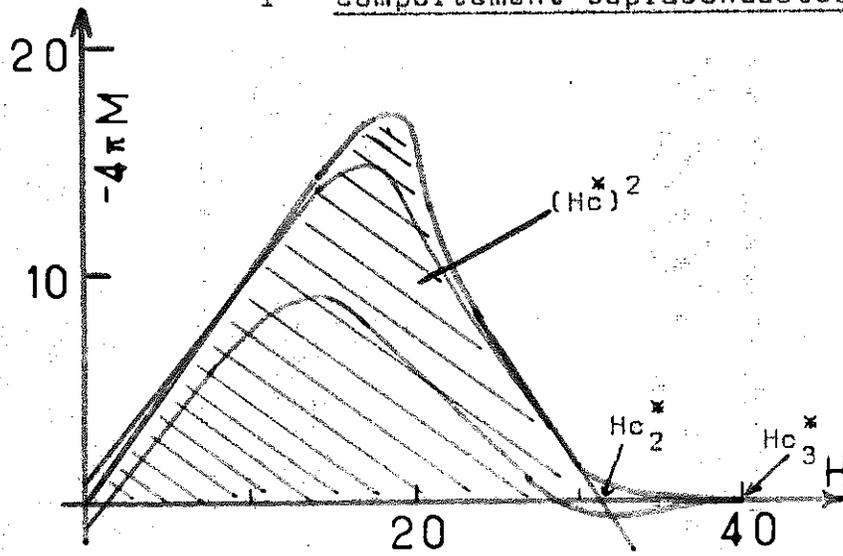


FIGURE 31

L'aire hachurée est proportionnelle à  $(H_c^*)^2$ .

$H_{c2}^*$  est obtenu en extrapolant la courbe d'aimantation jusqu'à l'aimantation nulle.

$H_{c3}^*$  est le point où l'aimantation devient effectivement nulle.

2 - Comportement supraconducteur de type I :

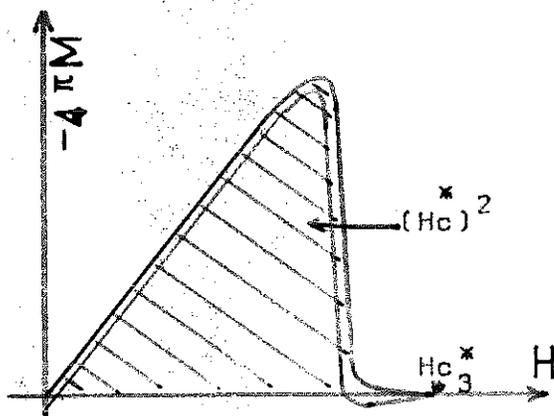


FIGURE 32

c - Résultats

1 - Nous avons porté  $H_C^*$  et  $H_{C_2}^*$  pris à  $T = 0,800$  K en fonction de  $\rho_0$  (figures 33 et 34).

$H_C^*$  reste constant pendant toute la durée du vieillissement tandis que  $H_{C_2}^*$  décroît linéairement avec la résistivité jusqu'au passage de la supraconductivité de type II à la supraconductivité de type I.

2 - Détermination expérimentale du paramètre  $\kappa_1$

On définit  $\kappa_1$  tel que  $H_{C_2}^* = \sqrt{2} \kappa_1 H_C^*$

A partir des mesures de  $H_{C_2}^*$  et  $H_C^*$  nous pouvons donc en déduire  $\kappa_1$  expérimental. Dans le domaine de température utilisé proche de  $T_C$ , nous n'avons pas décelé de variation thermique appréciable de  $\kappa_1$

Or à  $T = T_C$   $\kappa_1(T_C) = \kappa_G$ ,

$\kappa_G$  donnée par la théorie (14) :

$$\kappa_G = \kappa_0 + 7,5 \cdot 10^3 \left(\frac{\gamma}{V}\right)^{1/2} \rho_0 \quad (c)$$

avec  $\kappa_0 = 0,03$  (1) et  $\gamma = 1350$  ergs/cm<sup>3</sup> (15)

valeurs pour l'aluminium pur

Al-Ag 4 %	$\rho_0$	$\kappa_1$ exp.	$\kappa_G$ th.
4 - 1	3,64	0,99 $\pm$ 0,01	1,00
4 - 2	3,70	1,02 $\pm$ 0,01	1,02
4 - 3	3,59	0,99 $\pm$ 0,01	0,99
4 - 4	3,28	0,91 $\pm$ 0,01	0,90
4 - 5	2,97	0,81 $\pm$ 0,01	0,82

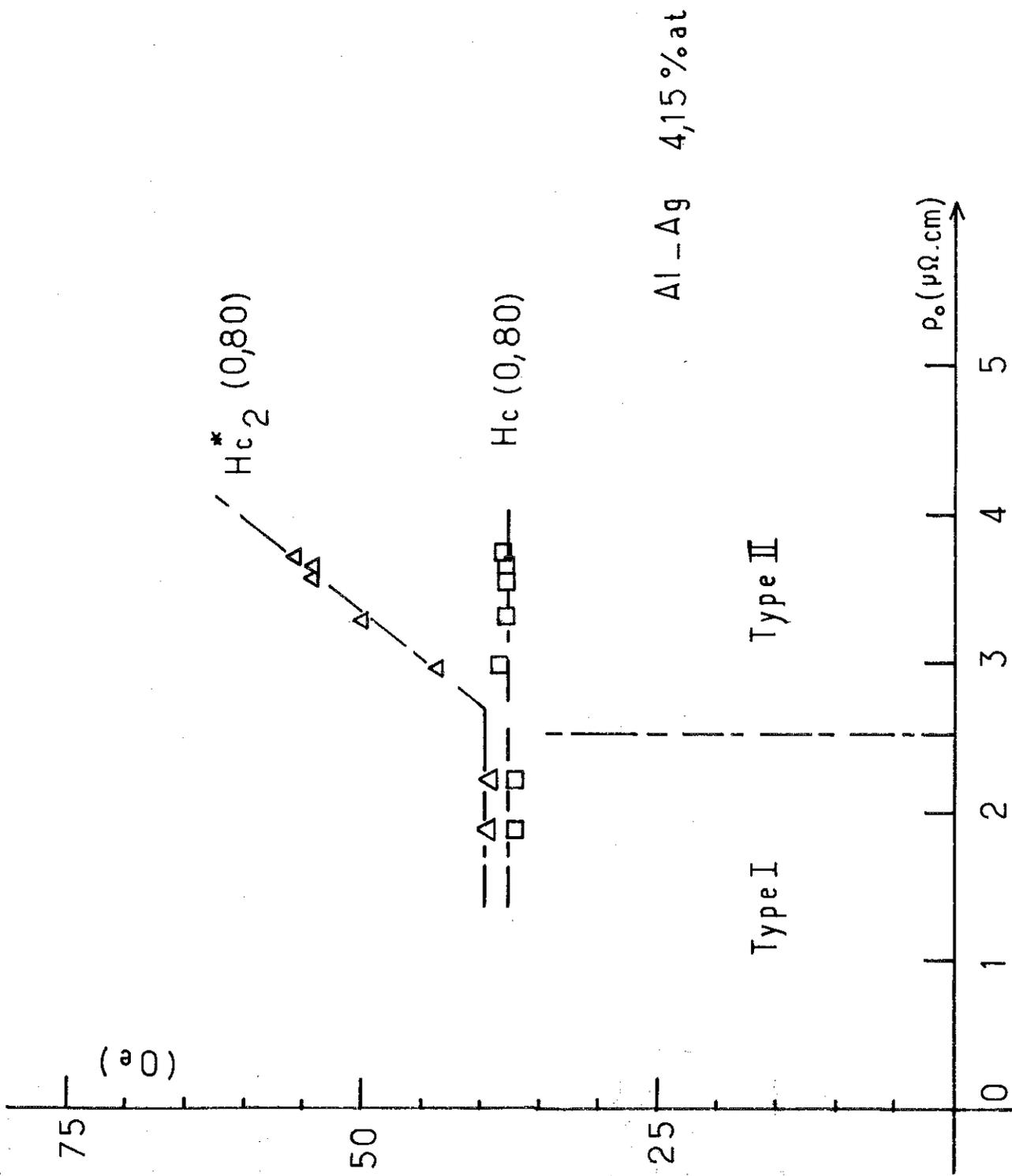


FIGURE 33

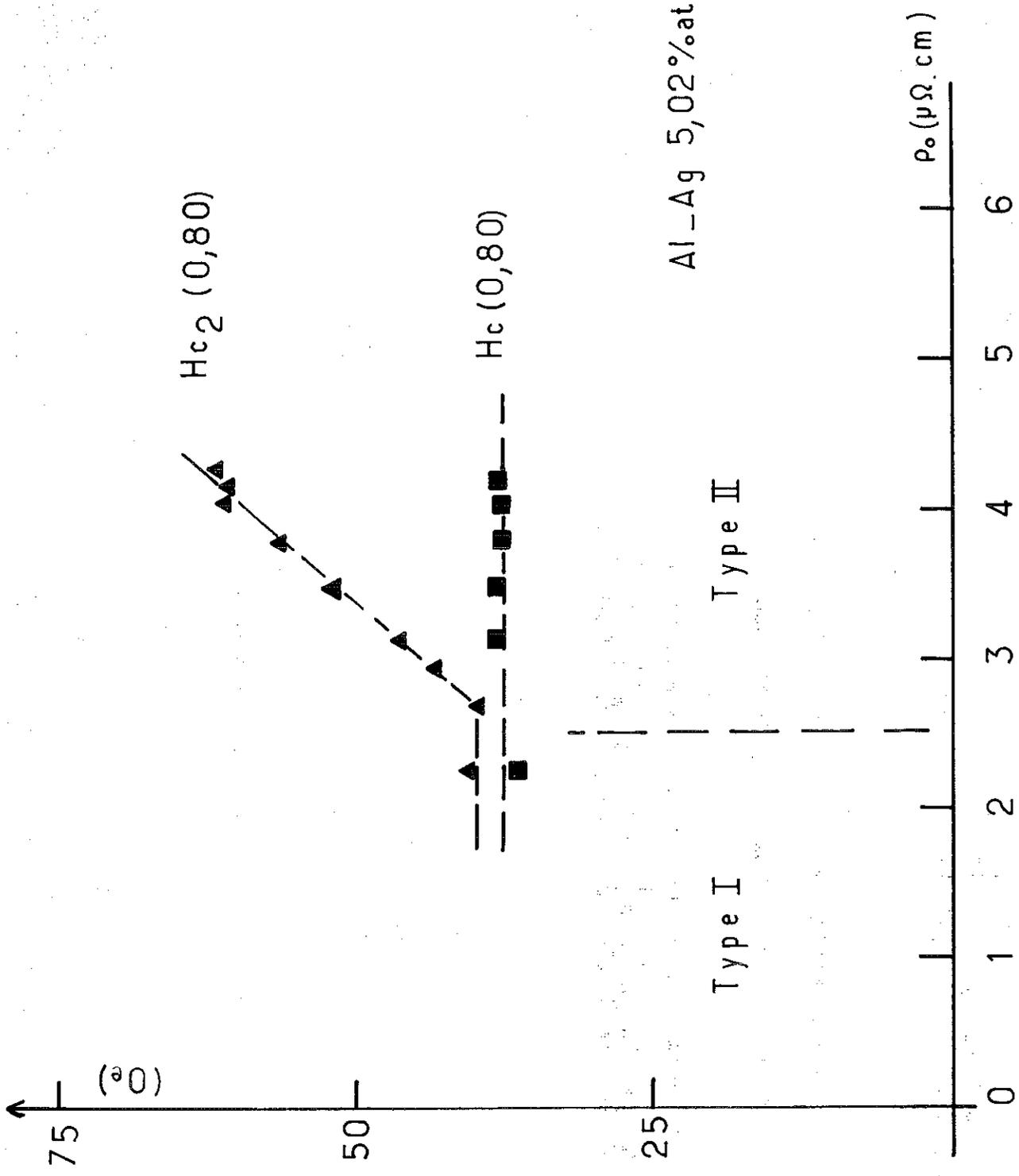


FIGURE 34

Al-Ag 5 %	$\rho_0$	$\kappa_1$ exp.	$\kappa_G$ th.
V - 1	4,28	1,14 $\pm$ 0,01	1,18
5 - 1	4,20	1,12 $\pm$ 0,01	1,16
5 - 2	4,08	1,14 $\pm$ 0,01	1,12
5 - 3	3,81	1,06 $\pm$ 0,01	1,04
5 - 5	3,15	0,85 $\pm$ 0,01	0,87
V - 5	2,96	0,86 $\pm$ 0,01	0,81
V - 5 bis	2,71	0,79 $\pm$ 0,01	0,74

Nous traçons alors la courbe  $\kappa_1$  exp. =  $f(\rho_0)$  (figure 35). Nous y avons aussi reporté les valeurs de  $\kappa_1$  obtenues par BLANC et NEMOZ sur des alliages à 7 et 10 % At d'Ag. La variation linéaire de  $\kappa_1$  exp. avec  $\rho_0$ , à la précision du résultat près, justifie le fait d'avoir pris pour  $\gamma$  dans les alliages celui de l'aluminium pur.

### 3 - Passage de la supraconductivité de 2<sup>e</sup> espèce à la supraconductivité de 1<sup>ère</sup> espèce :

A partir de la formule (c) de  $\kappa_G$ , nous pouvons calculer la valeur théorique de  $\rho_0$  pour laquelle il y a passage de la supraconductivité de type II à celle de type I.

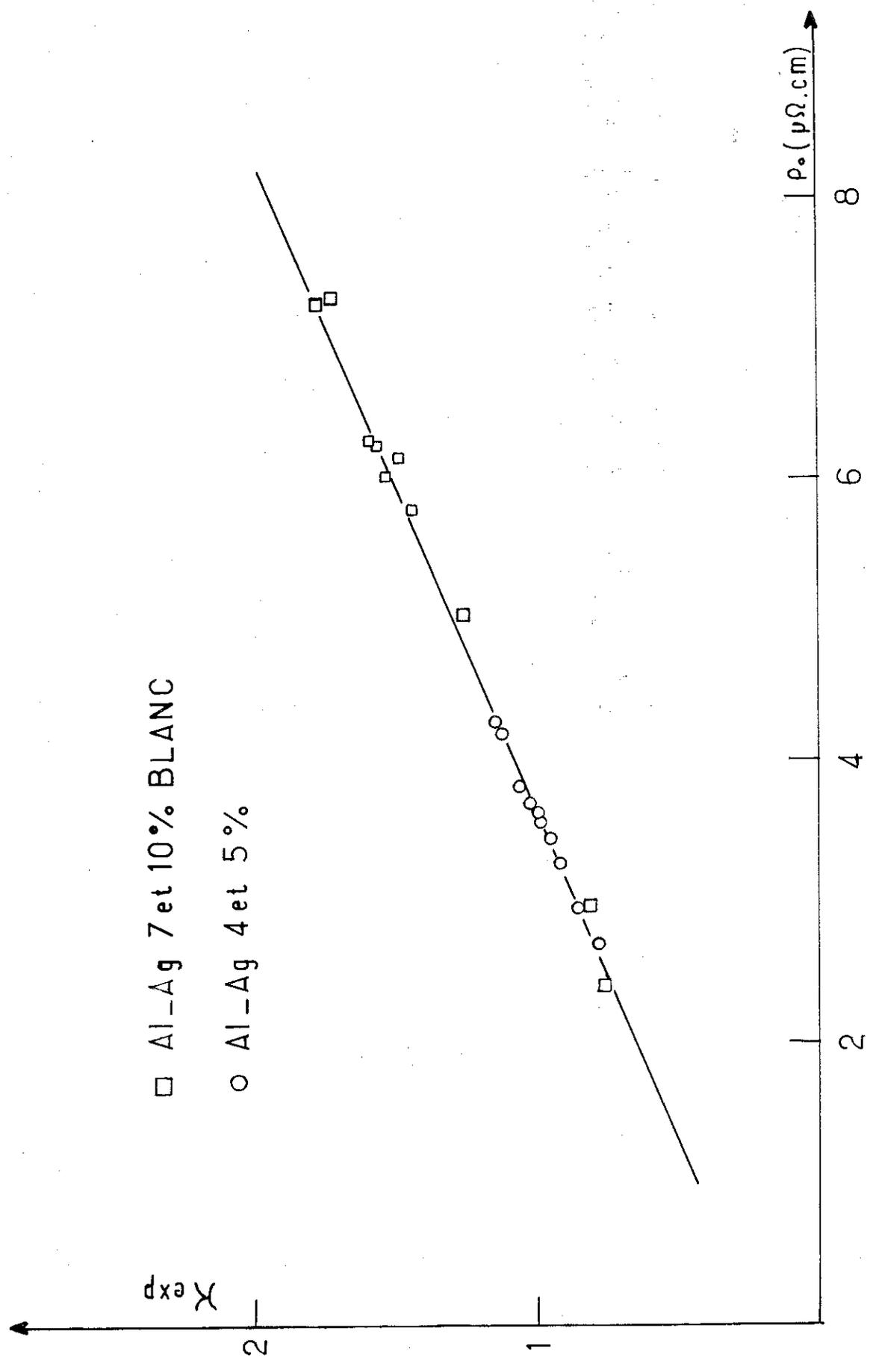


FIGURE 35

Dans ce cas là  $\sqrt{2} \kappa_G = 1$

D'où  $\rho_0 = 2,47 \mu\Omega.cm$ .

L'accord avec les résultats expérimentaux est donc bon puisque nous avons observé ce passage pour :

$2,22 \mu\Omega cm < \rho_0 < 2,60 \mu\Omega cm$  dans les alliages à 4 %

$2,26 \mu\Omega cm < \rho_0 < 2,71 \mu\Omega cm$  dans les alliages à 5 %

#### 4 - Détermination expérimentale du rapport $\frac{H_{c3}^*}{H_{c2}^*}$

Nous avons porté en fonction de  $\rho_0$  la valeur du rapport  $\frac{H_{c3}^*}{H_{c2}^*}$  (figure 36). Remarquons que la détermination expérimentale de  $H_{c3}^*$  est assez imprécise. Nous constatons d'abord une fluctuation du rapport  $\frac{H_{c3}^*}{H_{c2}^*}$  entre 1,50 et 1,60 tant que  $\rho_0 > 2,47 \mu\Omega.cm$  ; ensuite une décroissance régulière de ce rapport pour  $1,40 \mu\Omega.cm < \rho_0 < 2,47 \mu\Omega.cm$ , puis un début de palier où  $\frac{H_{c3}^*}{H_{c2}^*} \neq 1$ . En effet, pour  $\rho_0 > 2,47 \mu\Omega.cm$ , domaine de la supraconductivité de 2<sup>e</sup> espèce,  $H_{c3} = 1,69 H_{c2}$  (23) pour un champ magnétique appliqué parallèle à la surface. Expérimentalement, du fait du laminage des échantillons, et aussi du montage expérimental, le champ magnétique appliqué n'est pas rigoureusement parallèle à la surface de l'échantillon et le rapport  $\frac{H_{c3}^*}{H_{c2}^*}$  n'est plus 1,695. Ceci explique les fluctuations de ce rapport autour d'une valeur  $\approx 1,55$ .

Lorsque  $1,40 \mu\Omega.cm < \rho_0 < 2,47 \mu\Omega.cm$ , domaine de la supraconductivité de 1<sup>ère</sup> espèce, on peut écrire :

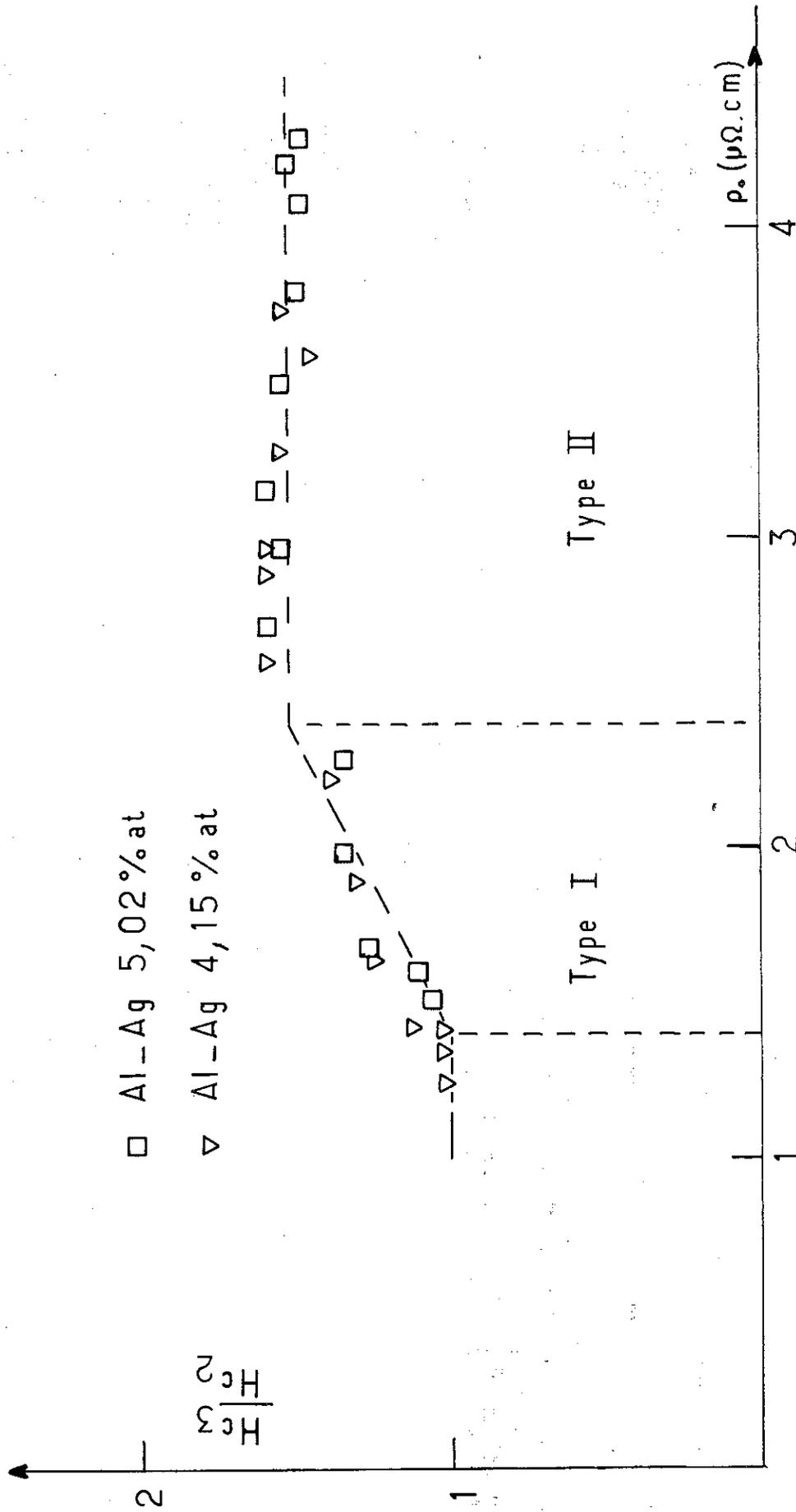


FIGURE 36

$H_{C_3} = 1,695 \times \sqrt{2} \kappa H_C$  d'où la variation linéaire du rapport.

La valeur limite de  $\frac{H_{C_3}^{\kappa}}{H_C^{\kappa}}$  avec  $\kappa$  pour laquelle  $H_{C_3} < H_C$  est

$$\kappa = \frac{1}{1,69 \times \sqrt{2}} = 0,417$$

Soit d'après (C)  $\rho_0 = 1,40 \mu\Omega .cm.$

Lorsque  $\kappa < 0,417$  on n'observe plus de supraconductivité de surface, ce qui explique la disparition de la "queue d'aimantation" dans les échantillons à 4 et 5 % At lorsque  $\rho_0 < 1,40 \mu\Omega .cm$

#### 5 - Températures de transition supraconductrices :

Nous avons déterminé la température de transition des alliages par 3 méthodes. Nous avons porté dans les tableaux 5 et 6 les écarts de température  $\Delta T_C$  par rapport à l'échantillon brut de trempe de la série correspondante.

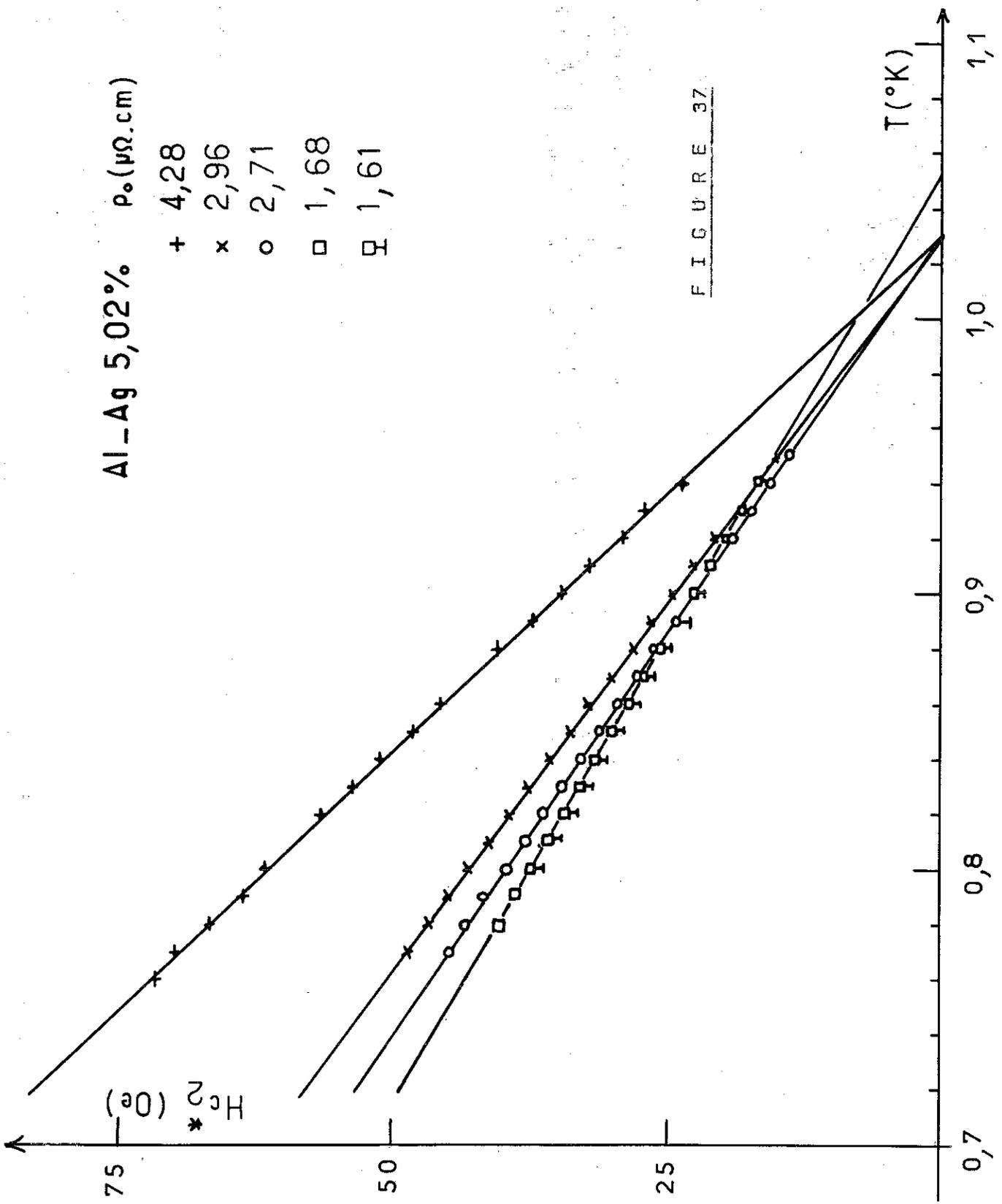
##### 5. 1. - Détermination par extrapolation linéaire de la courbe $H_{C_2} = f(T)$ (figure 37).

Dans le domaine de température  $0,8 < \frac{T}{T_C} < 1$ , on peut prendre avec une bonne approximation  $H_{C_2}$  linéaire en  $T$ . Nous obtenons ainsi par extrapolation linéaire à  $H_{C_2} = 0, T_{C_1}$  d'où  $\Delta T_{C_1}$ .

Al-Ag 5,02%  $\rho_0$  ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )

- + 4,28
- x 2,96
- o 2,71
- 1,68
- ⊠ 1,61

FIGURE 37



5. 2. - Détermination par extrapolation de la droite  $H_c = f(T^2)$

On sait que  $H_c = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$  (16). D'autre part, nous négligerons la correction bien connue à cette loi parabolique étant dans un domaine de température proche de  $T_c$ .

De l'extrapolation à  $H_c = 0$  de  $H_c = f(T^2)$  on obtient  $T_{c2}$  d'où  $\Delta T_{c2}$  (figures 38 et 39).

5. 3. - Détermination de  $T_c$  par la transition résistive (par B. II. 1.)

Nous avons vu que nous pouvions ainsi déterminer  $T_c$  à  $\pm 0,005^\circ K$  près d'où  $\Delta T_{c3}$ .

5. 4. - Conclusion

Les écarts  $\Delta T_c$  déterminés par les différentes méthodes sont en bon accord pour l'alliage à 4 % at. d'Ag (tableau 5). Pour l'alliage à 5 % At. d'Argent les écarts  $\Delta T_{c1}$  sont nettement supérieurs aux écarts  $\Delta T_{c2}$  et  $\Delta T_{c3}$ , écarts liés à la détermination de la température critique de l'échantillon brut de trempe. D'après les figures 38 et 39, où nous avons porté  $\Delta T_{c2}$  en fonction de  $\rho_0$ , on peut raisonnablement dire, pour l'alliage à 4 % At. que la température critique reste constante à  $\pm 5.10^{-3}$  degré près, durant la préprécipitation. Pour l'alliage à 5 % At., la température critique ne s'élève qu'en fin de vieillissement soit à partir de l'échantillon V-8, ce qui correspond à l'apparition des premières plaquettes.

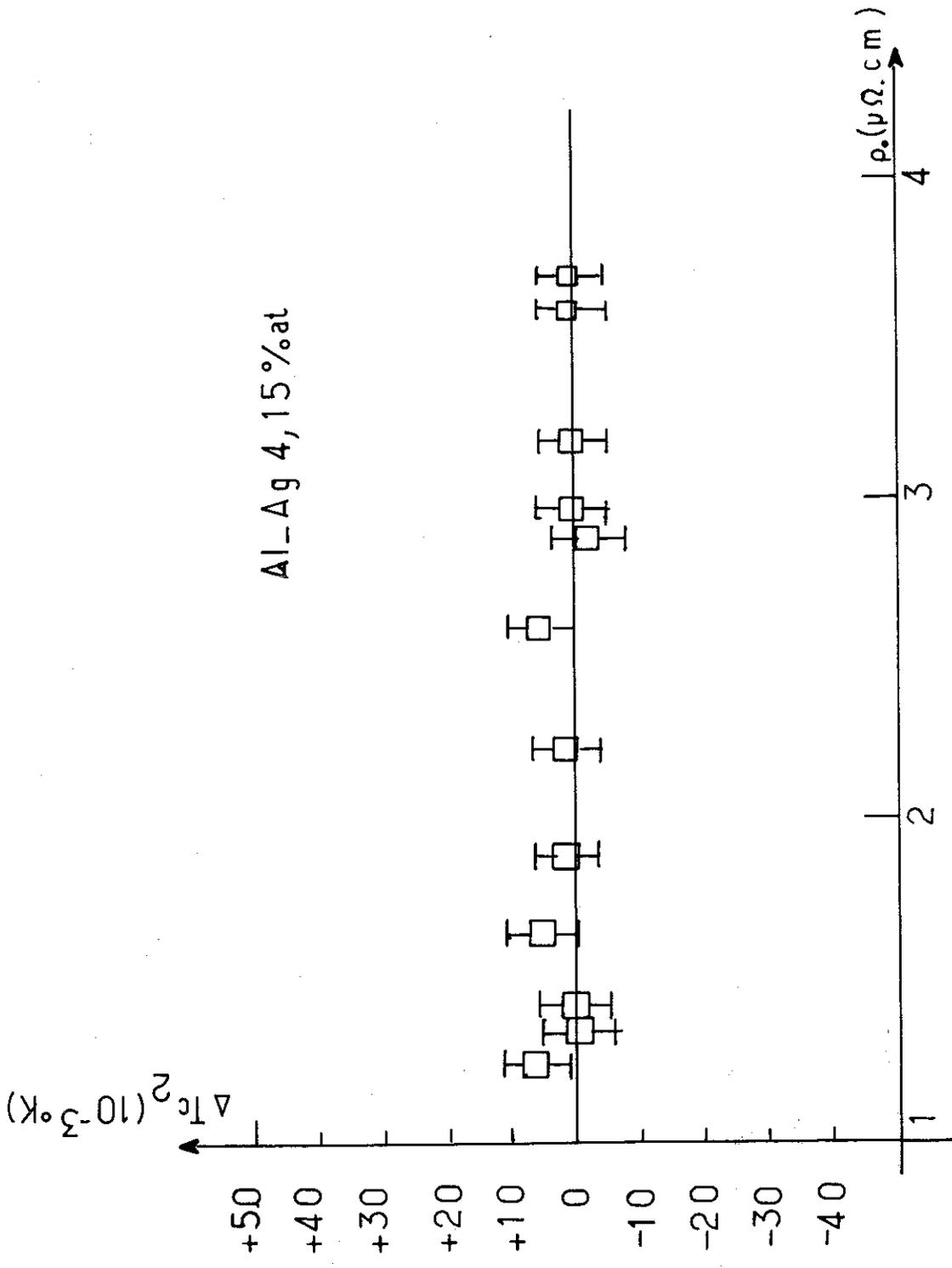


FIGURE 38

Al-Ag 5,02%at

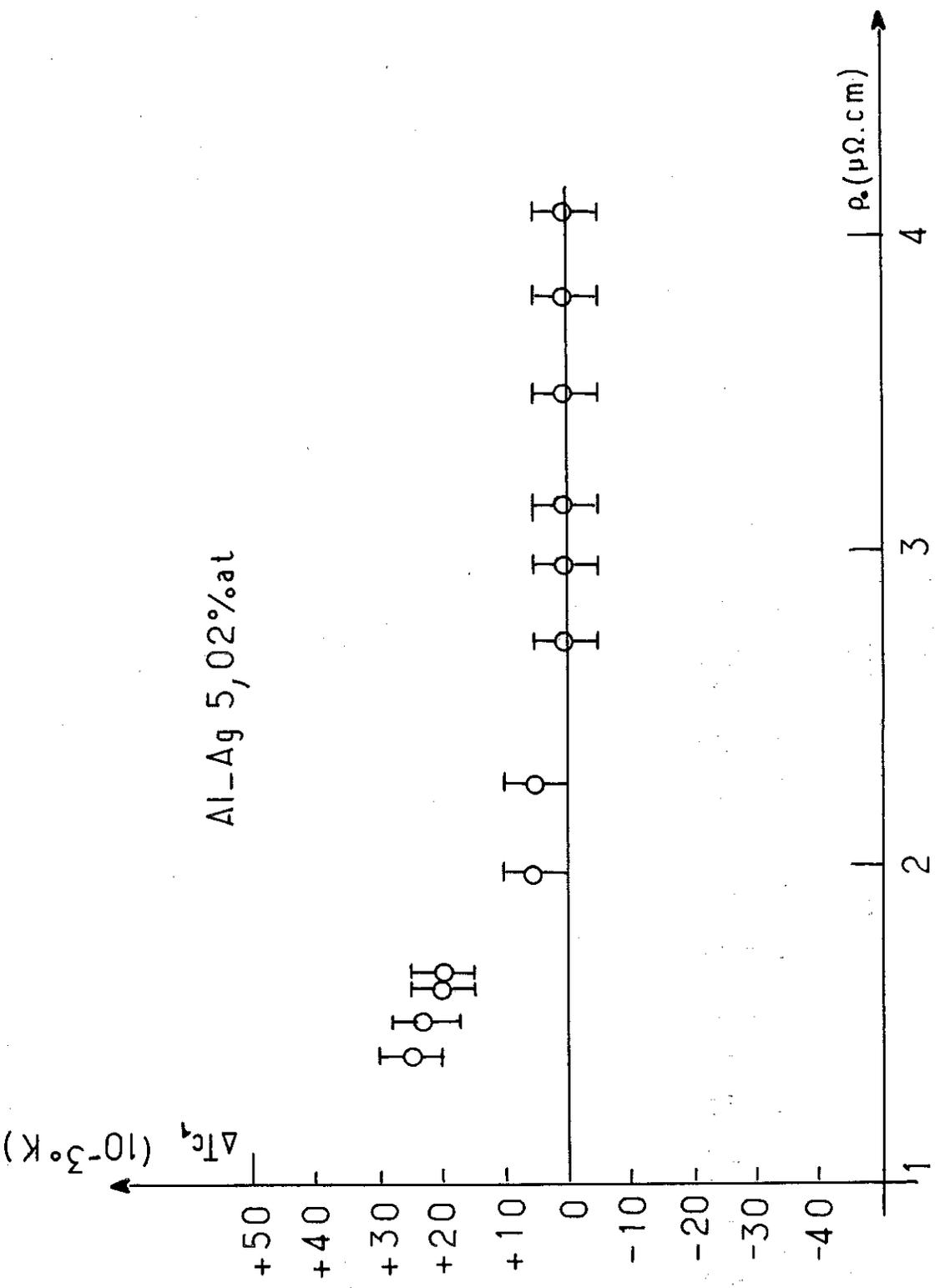


FIGURE 39

Al-Ag 4 %	$\Delta T_{c1}$ K	$\Delta T_{c2}$ K	$\Delta T_{c3}$ K	Al-Ag 5 %	$\Delta T_{c1}$ K	$\Delta T_{c2}$ K	$\Delta T_{c3}$ K
4 - 2	0	0		5 - 2	$+12.10^{-3}$	0	
4 - 3	0	0		5 - 3	$+12.10^{-3}$	0	
4 - 4	$-1.10^{-3}$	0		5 - 4	$+12.10^{-3}$	0	
4 - 5	$-5.10^{-3}$	0		5 - 5	$+9.10^{-3}$	0	
IV - 5	0	$-2.10^{-3}$	$-3.10^{-3}$	V - 5	0	0	0
IV - 5 bis	$+4.10^{-3}$	$+5.10^{-3}$	$-1.10^{-3}$	V-5 bis	0	0	0
4 - 6		$+1.10^{-3}$		5 - 6		$+5.10^{-3}$	
4 - 7		$+1.10^{-3}$		5 - 7		$+5.10^{-3}$	
IV - 8		$+5.10^{-3}$	$+5.10^{-3}$	V - 8		$+20.10^{-3}$	$+12.10^{-3}$
IV - 9		0	$+7.10^{-3}$	V - 9		$+20.10^{-3}$	$+10.10^{-3}$
IV - 10		0	$+12.10^{-3}$	V - 10		$+23.10^{-3}$	$+19.10^{-3}$
IV - 11		$+6.10^{-3}$	$+11.10^{-3}$	V - 11		$+25.10^{-3}$	$+11.10^{-3}$

T A B L E A U 5

Il convient alors de comparer ces résultats à ceux obtenus par BLANC et NEMOZ (figure 40) sur des alliages à 7 et 10 % At d'Ag mais où le nombre de points de mesure pour chaque échantillon était restreint. Pour ces alliages aussi la remontée de température critique se produit au début de la précipitation. Nous pouvons donc conclure que tant que seules les zones de Guinier-Preston sont présentes, la température critique de l'alliage reste constante, au cours du vieillissement. La remontée de la température critique lors de l'apparition des plaquettes peut s'expliquer par une désaturation de la matrice : c'est un fait connu. Mais la non-variation de  $T_c$  durant le grossissement des zones est un phénomène nouveau totalement inattendu.

Pour l'expliquer, nous devons analyser qualitativement le mécanisme de ségrégation en zones de Guinier-Preston.

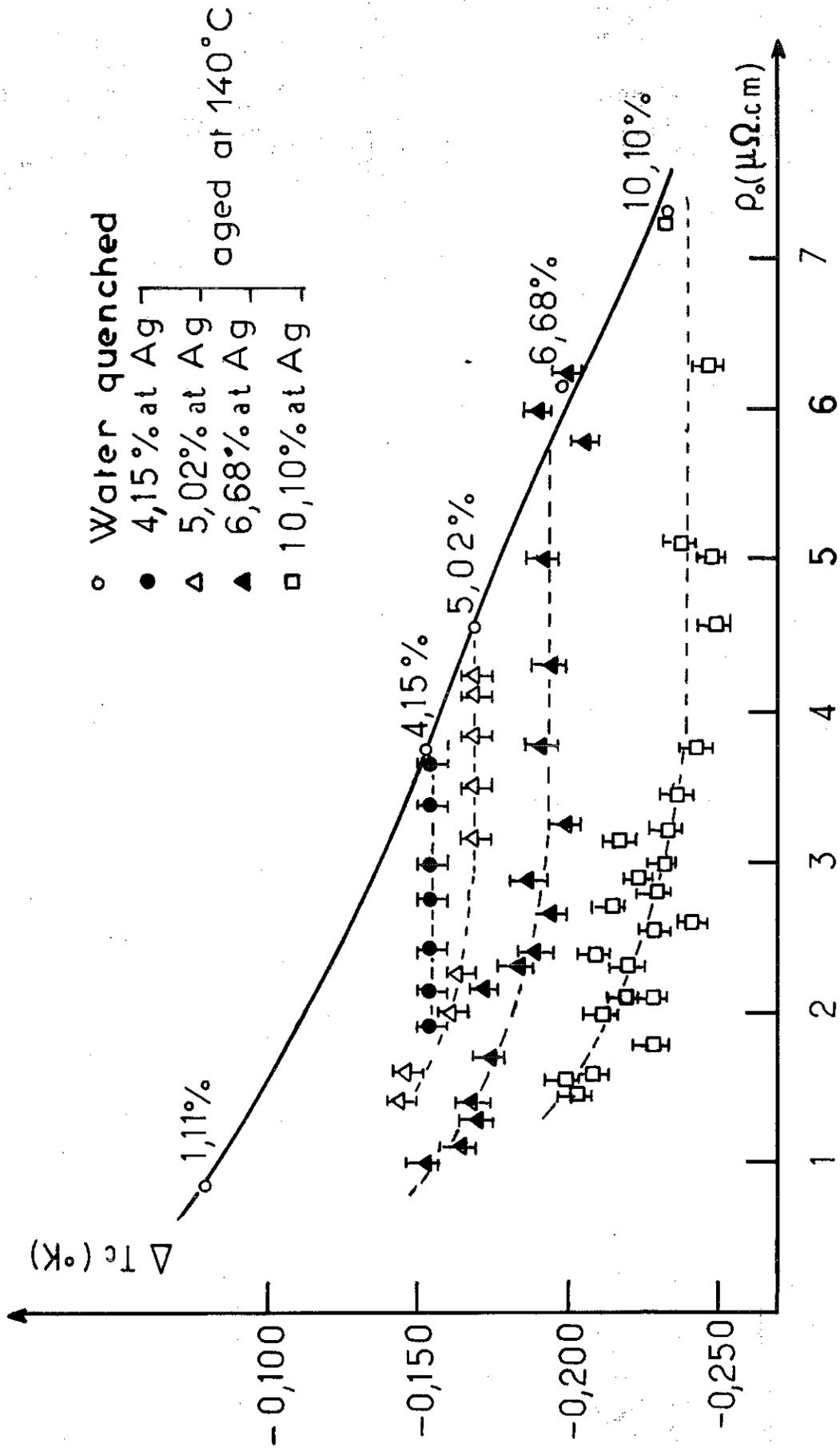


FIGURE 40

## C INTERPRETATION

### C. I. - DECOMPOSITION DE L'ALLIAGE EN 2 PHASES

De nombreux auteurs ont étudié les phénomènes de précipitation et de précipitation dans les alliages d'Aluminium-Argent (11), (17), (19), (21).

En utilisant des mesures absolues de diffusion aux petits angles, BAUR et GEROLD (11) ont montré l'existence d'une lacune de miscibilité métastable qui régit la formation des zones de Guinier-Preston dans ces alliages (figure 41).

Le modèle, dit modèle à deux phases est maintenant communément admis pour les zones de Guinier-Preston : les zones sont constituées d'amas sphériques riches en Ag de concentration  $m_1(T)$  répartis au hasard dans une matrice appauvrie de concentration  $m_2(T)$  :  $T$  étant la température à laquelle s'effectue le vieillissement,  $m_1$  et  $m_2$  sont déterminées par la lacune de miscibilité. Immédiatement après la trempe il existe une phase de transition très courte qui correspond à la formation des zones. Nous n'avons pas pu observer cette phase qui nécessite une trempe ultra-rapide. De plus, la valeur du diamètre moyen des zones de nos échantillons "brut de trempe" (10 à 20 Å) comparée avec les

résultats publiés par ailleurs nous permettent de penser que la décomposition en 2 phases est déjà réalisée.

Au cours du vieillissement isotherme à la température T, les zones de concentration  $m_1(T)$  grossissent mais à cause de l'existence de la lacune de miscibilité la fraction en volume  $\beta$  des zones, c'est-à-dire de la phase ségréguée reste constante.

En effet :  $m_A = \beta m_1 (T) + (1 - \beta) m_2 (T)$  où

$m_A$  est la concentration nominale de l'alliage.

$\beta$  ne dépend donc que de cette concentration et de la température du vieillissement T.

Ainsi, pendant l'évolution du système, l'accroissement du diamètre moyen des zones se fait par absorption des petites zones par les grosses et la distance moyenne entre zones augmente (voir paragraphe B.I.3.).

#### C. II. - VARIATION DE LA RESISTIVITE RESIDUELLE

La résistivité résiduelle décroît depuis sa valeur pour l'échantillon brut de trempe, jusqu'à une valeur moitié à la fin du processus de pré-précipitation. Aucune théorie n'explique quantitativement ce résultat d'une manière satisfaisante.

Une explication qualitative admise (18) serait la suivante :

Nous avons vu précédemment que pour un état de vieillissement donné, il y a une répartition du diamètre des zones

autour d'une valeur moyenne. La durée du vieillissement en augmentant favorise la formation des grosses zones au détriment des petites (figure 42 ).

La contribution des amas d'argent est maximale pour les groupes de 2 et les groupes de 3 atomes. Elle est donc grande en début de vieillissement où il y a un grand nombre de petites zones. Ensuite leur nombre va en diminuant pendant le vieillissement, au profit de groupes comportant un nombre d'atomes plus élevés et la contribution à la résistivité va en diminuant.

### C. III. - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

Les alliages se comportent comme des supraconducteurs homogènes durant la phase de pré-précipitation :

- 1 - la température critique reste constante au cours du vieillissement ainsi que le champ critique thermodynamique.  $T_c$  et  $H_c$  ne sont donc pas sensibles au nombre et à la dimension des zones.
- 2 - les largeurs de transition observées (0,01 K) sont de l'ordre de grandeur de celles observées dans des alliages en parfaite solution solide (Pb-Tl par exemple).
- 3 - la relation pour  $\kappa_G$  tirée de la théorie de Ginsburg-Landau est vérifiée, or cette théorie n'est valable que pour des supraconducteurs homogènes.

Le supraconducteur est faiblement irréversible et cette irréversibilité ne se modifie pas pendant le vieillissement.

Diagramme d'équilibre de l'Al-Ag avec la lacune de miscibilité d'après BAUR et GEROLD(II)

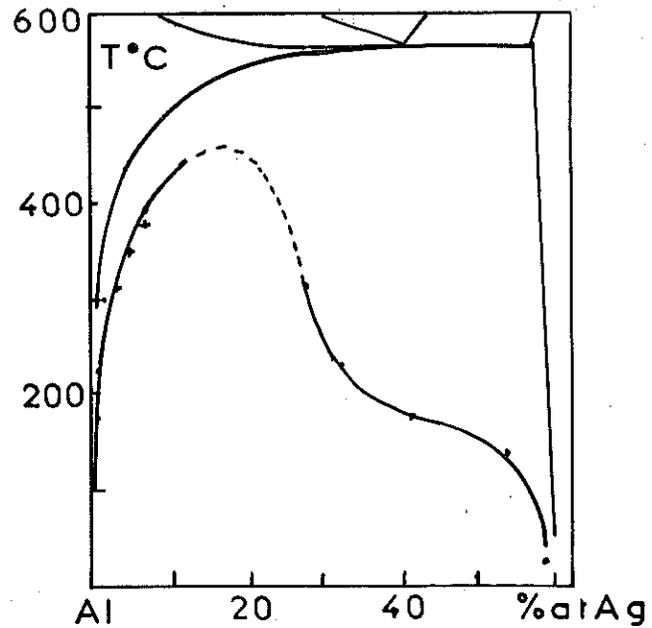
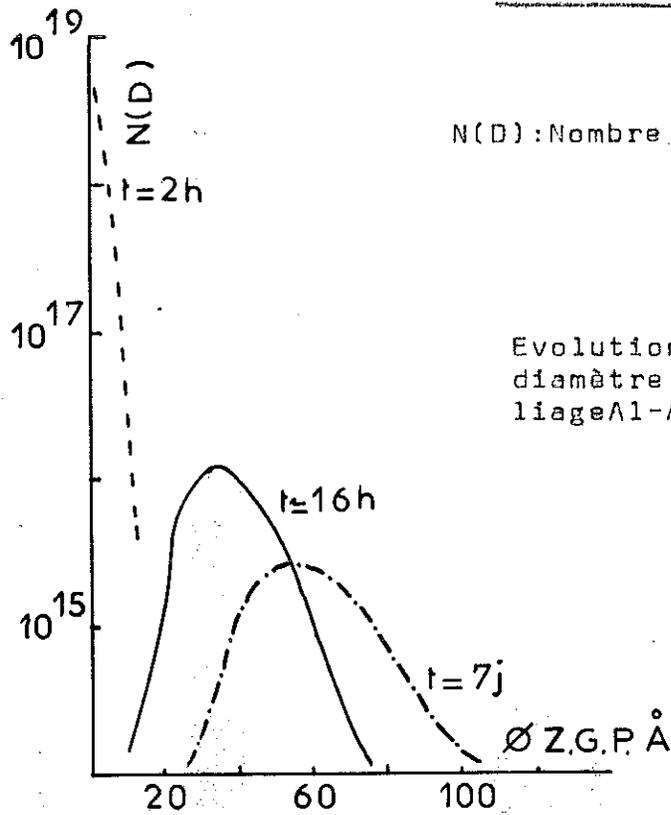


FIGURE 41



N(D): Nombre de zones par cm<sup>3</sup>

Evolution de la distribution du diamètre des Z.G.P. dans un alliage Al-Ag 1,6%at selon HARKNESS(19)

FIGURE 42

Cet ensemble de propriétés peut s'interpréter à l'aide du modèle suivant :

On peut considérer l'alliage, décomposé en 2 phases comme une succession de lames alternativement normales (zones de Guinier-Preston) et supraconductrices (matrice appauvrie) en contact l'une avec l'autre. Nous sommes ramenés à l'étude d'un problème d'effet de proximité entre une lame normale N et une lame supraconductrice S. Soit  $dN$  l'épaisseur des lames N et  $dS$  l'épaisseur des lames S. On a respectivement  $dN \ll \xi_N$  et  $dS \ll \xi_S$ .

Nous sommes alors dans le cas limite de COOPER (27), (28) (29). Nous pouvons donc définir pour ce couple de lame normale supraconductrice un paramètre  $(NV)_{\text{eff}}$ , ne dépendant en particulier, que du rapport  $\frac{dS}{dN}$  et, en généralisant à un modèle à 3 dimensions, ne dépendant que de la fraction en volume  $\beta$  (30).

Nous sommes donc en présence d'un supraconducteur pour lequel on définit un  $(NV)_{\text{eff}}$ , qui ne dépend que de la concentration initiale  $m_A$  de l'alliage et de la température de vieillissement  $T$ . D'autre part, il a toutes les propriétés d'un supraconducteur homogène de coefficient  $(NV) = (NV)_{\text{eff}}$  :  
d'où les conclusions vérifiées par l'expérience :

- $T_c$  et  $H_c$  ne varient pas au cours du traitement car  $\beta$  est constant ;
- la transition résistive est étroite (0,01 K) ;
- c'est un supraconducteur homogène et il n'y a pas d'irréversibilité due à la présence des zones de Guinier-Preston.

#### C. IV - CONCLUSION

Nous n'insisterons pas davantage sur l'interprétation des résultats qui doit faire l'objet d'une partie de la thèse de Monsieur NEMOZ et d'une prochaine publication. Nous pouvons conclure l'étude de ces alliages d'Aluminium-Argent par les constatations suivantes :

Malgré la présence des zones de Guinier-Preston de longueur inférieure à la longueur de cohérence, les alliages d'Aluminium-Argent sont réversibles à 95 % et vérifient les lois générales des supraconducteurs de 1<sup>ère</sup> espèce et 2<sup>e</sup> espèce.

Les grandeurs supraconductrices liées à l'énergie de condensation,  $H_C$  et  $T_C$ , ne sont pas sensibles à des modifications de structure inférieures à la longueur de cohérence alors que la pénétration du champ magnétique y est sensible.

On peut considérer ces alliages supraconducteurs ayant des fluctuations de concentration inférieures à la longueur de cohérence, comme des supraconducteurs homogènes. Cependant, l'ensemble des propriétés supraconductrices est affecté par la présence de ces régions normales, à cause des effets de proximité à la frontière des zones et de la matrice.

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) - Thèse B. BONNIN - Faculté des Sciences de Grenoble (1965)
- (2) - A.H. COOK, H. MEYER et W.P. WOLF - Proc. Roy. Soc. London A. 233 (1956)
- (3) - W.A. FIETZ - Rev. of Scientific Instruments, 36, 2 (1965) 1621
- (4) - W.H. KEESOM - Phys. Rev. 112, 1083 (1958)
- (5) - D.P. SERAPHIM, C. CHIDU - Acta Metallurgica 9, (1961)
- (6) - M. RENARD - Thèse à la Faculté des Sciences de Grenoble
- (7) - H.H. HOPKINS - Bulletin of American Physical Society (1962), 7, 175.
- (8) - M.A. BIONDI - Phys. Rev. 136, 6, A 1471 (1964)
- (9) - W.C. JOINER - Phys. Rev. 137, 1, A, 112, 1965
- (10) - R.B. NICHOLSON et A. KELLY - Precipitation Hardening p. 255, Progress in materials sciences 10, Edit. Chalmers.
- (11) - R. BAUR et V. GEROLD - Acta Metallurgica vol. 10, n° 6 Juin 1962.
- (12) - V. GEROLD - Colloque sur la Structure des Solutions Solides Métalliques - Orsay - Juillet 1962.
- (13) - H.J. FINK and L.J. BARNES - Phys. Rev. 149, 1, (1966)
- (14) - L.P. GORKHOV - J.E.T.P. 10 (1960) p. 998
- (15) - N.E. PHILLIPS - Phys. Rev. 114 (1959) p. 676
- (16) - E.A. LYNTON - La Supraconductivité - Monographie Dunod
- (17) - R.B. NICHOLSON et A. KELLY - Precipitation Hardening - Progress in Materials Sciences 10.

- (18) - A. GUINIER - Communication privée
- (19) - S.D. HARKNESS, R.W. GOULD, J.J. HREN - Phil. Mag. - Janvier 1969.
- (20) - R. FOURNEAUX - Thèse 3<sup>e</sup> Cycle - Faculté des Sciences de Grenoble (1969).
- (21) - A.F. BONFIGLIOLI et A. GUINIER - Acta Metallurgica 14, 1213 - Octobre 1966.
- (22) - J. BLANC - Thèse à la Faculté des Sciences de Grenoble (à paraître).
- (23) - D. SAINT-JAMES et P.G. DE GENNES - Phys. Letters 7, 306 (1963).
- (24) - H.J. FINK and L.J. BARNES - Phys. Rev. Letters 15, 792 (1965)
- (25) - A. GUINIER - J. Phys. Radium 8 (1942) 122.
- (26) - A. NEMOZ et J. BLANC - Communication privée
- (27) - P.G. DE GENNES - Rev. of Modern Physics 36, 225 (1964)
- (28) - L.N. COOPER - Phys. Rev. Letters 6, 12, Juin 1961
- (29) - P.H. SMITH, S. SHAPIRO et J.L. MILES - Phys. Rev. Letters 6, 12, Juin 1961
- (30) - J.P. HURAUULT - Thèse à la Faculté des Sciences d'Orsay Février 1968.

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse,

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,