THESE

présentée par

SHAO Li-qin

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
de

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

Sujet

Propriétés magnétiques et supraconductrices de Borures de terres rares et de métaux de transition : $TR(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$

Soutenue le : 2 Avril 1987 devant la commission d' examen :

Président	:	M.Renard
Examinateurs	:	M.Marezio R.Tournier J.Etourneau M.Decroux J.Odin

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je remercie ici toutes les personnes du CRTBT qui m'ont aidé directement ou indirectement. Je remercie en particulier, Monsieur D.Thoulouze qui m'a accueilli au laboratoire et Monsieur J.Flouquet, directeur du CRTBT, pour l'intéret qu'il a porté à mon travail.

J'ai eu la chance de faire ma recherche sous la direction de monsieur R.Tournier, Directeur de Recherche du CNRS, qui m'a fait bénéficier de son riche savoir tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa direction compréhensive et pour son amitié.

J'exprime mes remerciements à Monsieur M.Renard, Professeur à l'USMG, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury d'examen de cette thèse. Je suis reconnaissant à Monsieur M.Marezio, Directeur de Recherche du CNRS, Monsieur J.Etourneau, Professeur de l'université de Bordeaux I, Monsieur M.Decroux, Professeur de l'université de Genève et Monsieur J.Odin, Chargé de Recherche du CNRS de bien vouloir participer à ce jury.

J'exprime également mes remerciements à mes collègues J.Chaussy, J.L.Genicon, J.Odin, A.sulpice, M.Giroud et J.P.Modondanon pour leurs conseils, leur aide, leurs encouragements et leur amitié.

C'est grace à l'atmosphère amicale de la part de tout le personnel du CRTBT que j'ai pu mener à bien ce travail. Que toutes les personnes concernées recoivent mes remerciements et en particulier mes amis J.L.Tholence, B.Hebral, J.Souletie, J.Bossy, P.Amiot, J.Berthet et H.Reynaud.

Enfin, j'adresse mes remerciements à mesdames V.Richard, A.Mazet, D.Devillers et J.Trevisson qui m'ont toujours aidé efficacement et amicalement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

PREMIERE PARTIE : COEXISTENCE DU MAGNETISME ET DE LA SUPRACONDUCTIVITE..3

CHAPITRE I GENERALITES.....5

1.situation générale.....7

2.deux modèles fondamentaux de magnétisme.....10

3.supraconductivité de l'onde S et de l'onde P.....11

4.modèle de coexistence.....13

CHAPITRE II DEUX SYSTEMES DE COUPLAGE.....15

1.modèle de deux systèmes de couplage.....17

2.pricipales interactions entre deux systèmes.....17

3.Hamiltonien.....18

4.principaux résultats.....20

CHAPITRE III MODELE ITINERANT.....23

1.rappel du magnétisme itinérant.....25

2.supraconductivité de bande.....28

3.magnétisme et supraconductivité de bande d et f.....30

4.résultats préliminaires de modèle itinérant.....32

DEUXIEME PARTIE : PROCEDURE EXPERIMENTALE ET ECHANTILLONS.....35

CHAPITRE IV TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.37

I.Techniques expérimentales.....39

I.1 Mesure de susceptibilité alternative.....39

I.2 Mesure d'aimantation.....41

I.3 Mesure de résistance.....43

I.4 Mesure de chaleur spécifique.....44

II.Préparation des échantillons.....46

III.phase $ErRh_3B_2$.....55

TROISIEME PARTIE : ETUDE DE COMPOSE $ErRh_4B_4$ DE STRUCTURE TYPE $CeCo_4B_4$ (PHASE PRIMITIVE TETRAGONALE)

CHAPITRE V ETUDE DE $ErRh_4B_4$ DE LA PHASE PRIMITIVE

A. RESULTATS ANTERIEURS.....63

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....71

1. Mesure d'aimantation.....72

M(H)

1) l'effet Meissner.....72

2) cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ interne 73

3) transition du premier ordre et point tricritique.....77

M(T)

2.Mesure de magnétorésistance.....82

C. DISCUSSION-INTERPRETATION.....84

1. Analyse de la courbe M-H d'un supraconducteur magnétique.....86

--les courbes M-H d'un supraconducteur classique.....86

--les courbes M-H de magnétisme seul.....87

--les courbes M-H d'un supraconducteur magnétique.....88

2. Problème de la transition du premier ordre et du phénomène tricritique 90

--calcul de $H_{c2}(T)$

--calcul de $H_c(T)$

--détermination de point tricritique T*

1) $H_c > H_{c2}$

2) le coefficient du terme d'ordre quatre de l'énergie libre < 0

3) chaleur latente = 0

--calcul de l'amplitude du saut e transition

3.fort pinning et flux gelé 100

4.une phase nouvelle de la coexistence : vortex et antivortex 103

Quatrième partie ETUDE DE COMPOSES $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ DE STRUCTURE $LuRu_4B_4$ (PHASE BCT)

RESULTATS ANTERIEURS 110

stucture cristallographique 110

propriétés générales 111

propriétés des composés $ErRh_4B_4$ monocristallins en phase bct

CHAPITRE VI ETUDE DES COMPOSES NON-MAGNETIQUES EN PHASE BCT 115

A). Mesure de $LuRu_4B_4$

1) Mesure de susceptibilité alternative Xac 117

2) Mesure d'aimantation 119

3) Mesure de chaleur spécifique 120

B). Mesure de YRh_4B_4

1) Mesure d'aimantation 121

2) Mesure de chaleur spécifique 123

3) Mesure de résistance 123

C). Mesure de $LuRh_4B_4$

1) Température critique Tc 124

2) susceptibilité 124

3) anisotropie, cycle d'hystérésis 125

4) magnétorésistance 125

5) chaleur spécifique 126

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES MESURES SUR COMPOSES NON-MAGNETIQUES EN PHASE BCT 127

CHAPITRE VII ETUDE DES COMPOSES MGNETIQUES STOECHIOMETRIQUES $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ EN PHASE BCT

(une série de composés dopés Ruthénium)

1) Mesure d'aimantation 131

2) Mesure de résistance de $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$

3) Mesure de chaleur spécifique 139

DISCUSSION ET INTERPRETATION SUR DES COMPOSES STOECHIOMETRIQUES DE LA PHASE BCT 143

CHAPITRE VIII ETUDE DES COMPOSES MAGNETIQUES NON-STOECHIOMETRIQUES EN PHASE BCT.....145

1. une série de composés $ErRh_4B_{4-Y}$ dela phase bct

A). Mesure de $ErRh_4B_{3.8}$

1) Mesure de susceptibilité alternative Xac 148

2) Mesure d'aimantation 149

3) Mesure de magnétorésistance 150

4) Mesure de chaleur spécifique 151

B). Mesure de $ErRh_4B_{3.75}$

1) Mesure de susceptibilité alternative Xac 152

2) Mesure d'aimantation 153

3) Mesure de résistance 158

4) Mesure de chaleur spécifique 165

2. composés $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{4-Y}$

1) Mesure de susceptibilité.....167

2) les cycles d'hystérésis 168

3) Mesure de magnétorésistance de $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$

4) Mesure de chaleur spécifique 170

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES MESURES SUR DES COMPOSES MAGNETIQUE NON-STOECHIOMETRIQUES EN PHASE BCT 173

CONCLUSION 185

BIBLIOGRAPHIE 189

INTRODUCTION

Cette thèse comporte quatre parties:

- La première partie contient trois chapitres.

Dans le chapitre I nous discutons d'une manière générale la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité. Nous allons analyser respectivement deux modèles fondamentaux de magnétisme :

- modèle Heisenberg
- modèle de bande ou modèle itinérant,

deux types de supraconductivité :

- l'onde S
- l'onde P.

Sur cette base, nous décrirons divers modèles pour la coexistence de ces deux phénomènes coopératifs.

Dans le chapitre II nous présentons un modèle de couplage dans lequel le système magnétique et le système des électrons de conduction interagissent par l'interaction d-f et l'interaction électromagnétique.

Dans le chapitre III nous discutons un modèle dans lequel les électrons itinérants eux mêmes seraient responsables de la supraconductivité et du magnétisme. Malgré des difficultés théoriques et expérimentales, ce modèle pourrait être une nouvelle orientation des recherches sur la coexistence.

A partir de la deuxième partie, nous présentons une étude expérimentale systématique des composés $ErRh_4B_4$ en phase primitive et $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ de la phase bct (body-centered tetragonal).

- La deuxième partie(chapitre IV) est consacreé à la procédure expérimentale et au problème des échantillons

Les troisième et quatrième parties sont consacrées à la recherche de propriétés supraconductrices et magnétiques des composés $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$.

- Dans La troisième partie (Chapitre V) nous présentons les résultats sur le composés $ErRh_4B_4$ de la phase primitive.

- La quatrième partie contient trois chapitres.

Dans le chapitre VI nous présentons les résultats sur les composés non-magnétiques (Tr=Y,Lu...) de la phase bct.

Dans le chapitre VII les résultats sur une série d'échantillons $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ sont décrits. Ces composés correspondent aux composés stoechiométriques de la phase bct;

Dans le chapitre VIII nous discutons les échantillons non-stoechiomètriques de la phase bct comme $ErRh_4B_{4-y}$, $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{4-y}$ etc. Cette série d'échantillons contient une phase ferromagnétique $ErRh_3B_2$ qui forme de larges précipités homogènes. Cela offre une possibilité rare d'étudier la coexistence du ferromagnétisme de cette phase avec la supraconductivité.

La "discussion-interprétation" dans cette thèse concernera:

--l'analyse de la courbe d'aimantation d'un supraconducteur magnétique.

--le problème sur la transition du premier ordre et le phénomène tricritique.

--le problème des composés stoechiométriques dopés Ruthénium.

--l'existence possible d'un ordre ferromagnétique à longue distance s'étendant au delà des précipités d'$ErRh_3B_2$ à toute la phase bct.

PREMIERE PARTIE

COEXISTENCE DU MAGNETISME ET DE LA SUPRACONDUCTIVITE

CHAPITRE I

GENERALITES

CHAPITRE I GENERALITES

1. SITUATION GENERALE

Même si le magnétisme et la supraconductivité sont considerés comme deux phénomènes collectifs antagonistes, les propriétés magnétiques d'un supraconducteur ont joué un rôle très important dans le développement de la supraconductivité. Par exemple, au début de la découverte de la supraconductivité, on a d'abord pensé qu'un supraconducteur était super-conducteur. C'est l'effet Meissner qui nous a donné une connaissance nouvelle de la phase condensée. Nous voudrions ici rappeler les principaux résultats de recherche dans ce domaine :

--l'effet Meissner (1933, Meissner)

--quantification du flux magnétique (1961, Deaver)

--réseau de lignes de flux magnétique dans un supraconducteur de type II (prévu en 1952 par Abrikosov et verifié en 1964 Cribier)

--l'effet Josephson, diffraction magnétique (1962, Josephson)

--coexistence du magnétisme et de la supraconductivité

Parmi toutes les propriétés magnétiques des supraconducteurs la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité est la plus exceptionnelle.

Selon B.C.S- base d'une théorie quantique générale de la supraconductivité, la formation de paires de Cooper, c'est à dire de paires de spin antiparallèles est à l'origine de la supraconductivité. Le magnétisme, au contraire, est le résultat de l'orientation des moments magnétiques (des spins, des mouvements orbitaux des électrons, etc). La présence des moments magnétiques peut détruire les paires de Cooper. Il est bien connu que l'introduction d'une faible concentration d'impuretés magnétiques dans un supraconducteur a généralement pour conséquence de faire disparaître toute supraconductivité.

Ginzburg,dès 1957[32], a commencé à étudier la possibilité de l'existence de supraconducteur ferromagnétique, puis Matthias (1958)[58], Lynton (1969)[49], Abrikosov et Gorkov (A-G)[1] ont réalisé beaucoup de travaux. Mais pendant de nombreuses années, ce sujet n'a progressé que faiblement car les matériaux étudiés pendant cette période contiennent des spins localisés qui interagissent fortement avec les électrons supraconducteurs. On ne pouvait pas observer les deux phénomènes dans la même substance.

Depuis une dizaine d'années,les chimistes ont découvert de nouvelles phases[56] constituées d'amas de métaux de transition 4d à l'intérieur d'un réseau de terres rares. La supraconductivité continue d'exister dans le réseau de terres rares magnétiques, même si le moment magnétique et la concentration de terres rares sont beaucoup plus élevés que ceux des impuretés introduits dans les métaux supraconducteurs.

Un résultat assez surprenant est le fait que quelques composés ternaires tel que $ErRh_4B_4$ de la phase primitive, $HoMo_6S_8$, $Sn_{1.8}Er_3Rh_4$ [56] etc sont supraconducteurs entre $T_{c2} < T < T_{c1}$. En dessous de T_{c2}, les composés deviennent ferromagnétiques. Ce problème a fait l'objet de nombreux travaux. Maintenant, on croit que la caractéristique réentrante est due à une transition magnétique de terres rares et que la température de transition Tm est juste au dessus de T_{c2}. C'est à dire $T_{c2} < Tm << T_{c1}$. Des études théoriques et expérimentales (par exemple,la diffraction aux neutrons) ont montré qu'il existe un intervalle étroit entre Tm et T_{c2} où la supraconductivité et le magnétisme coexistent. Cependant, l'ordre dans cet intervalle n'est pas ferromagnétique mais une structure magnétique périodique soit en hélice,soit sinusoidale etc.

La compétition de l'antiferromagnétisme et de la supraconductivité a été discutée par Baltensperger.W et Strassler.S en 1963[5]. Dans un corps antiferromagnétique parfait caractérisé par un double réseau à spin inversés,la supraconductivité peut exister mais l'interaction entre les nouvelles paires d'électron est légèrement plus faible que dans un corps non-magnétique. Le problème clé ici est que la valeur moyenne de l'induction moyenne B, le champ d'échange h et la polarisation moyenne M soient nulles sur l'échelle de la lonqueur de cohérence supraconductrice.

Les composés dans lesquels l'ordre antiferromagnétique et la supraconductivité coexistent sont $Re_xMo_6S_8$ pour Re = Gd, Tb, Dy, Er et $ReRh_4B_4$ pour Re = Nd, Sm et $Re_xMo_6Se_8$ pour Re = Gd, Tb, Er etc.[66]

Plus récemment,une nouvelle série d'échantillons ont ouvert une nouvelle page sur le problème du magnétisme et de la supraconductivité. Citons Y_9Co_7[78], $ErRh_4B_4$ en phase bct[15-17], UBe_{13}, UPt_3[78] etc. En refroidissant,les échantillons subissent une transition magnétique ou une forte fluctuation de spins existe avant la transition supraconductrice. En plus UBe_{13}, Upt_3 sont de nouveaux exemples de la supraconductivité de Fermions lourds. Leur chaleur specifique électronique est très élevée (γ=1000mJ/mole.K^2), la masse effective est 200 fois plus grande que celle de l'électron libre. Il semble que la supraconductivité est produite par les électrons f. Ce qui a amené H.R.Ott et al à proposer la coexistence entre les fluctuations de spins et la supraconductivité.

Certes, cela repose le problème du magnétisme et de la supraconductivité plus profondément et plus largement. Nous nous trouvons alors devant les problèmes suivants :

--Le magnétisme n'est pas seulement lié aux électrons locaux mais aussi aux électrons de conduction ou aux électrons itinérants.

--la supraconductivité n'est pas seulement induite par les électrons de l'onde S mais aussi les électrons de l'onde P, l'onde D....

--D'ailleurs, y a t'il une supraconductivité de bande et en particulier de bande étoite? Quel est l'influence de l'interaction entre électrons et de l'hybridation entre des bandes différentes sur la supraconductivité?

--Enfin, les paires des électrons sont elles induites seulement par une interaction électron-phonon ou par d'autres mécanismes. Par exemple, fluctuation de spin, polaron etc.

C'est pour essayer de répondre à certaines de ces questions que nous avons entrepris cette étude.

Nous voudrions très brièvement discuter dans ce chapitre de "situation générale" deux modèles sur le magnétisme, la supraconductivité de l'onde S et l'onde P, puis le modèle de coexistence.

2.DEUX MODELES FONDAMENTAUX SUR LE MAGNETISME

Dans la théorie de magnétisme moderne, il y a deux principales branches. La première a commencé avec Heisenberg sur la base des moments magnétiques locaux. Chaque électron est localisé sur un atome et produit un moment magnétique local. L'interaction d'échange inter-atomique tend à aligner les moments parallèles, ou à donner naissance au ferromagnétisme. Dans ce modèle,l'état électronique est localisé dans l'espace réel.

La deuxième est basée sur la théorie de bande des électrons dans les solides. Les électrons itinérants ou les électrons de Bloch sont considerés comme des porteurs magnétiques. L'interaction d'échange entre les électrons de Bloch ou itinérants produisant un écart entre le nombre des électrons de spin up et de spin down, donne naissance au ferromagnétisme. Cette image remonte à Bloch, Slater, Stoner. Dans ce cas, l'état électronique est localisé dans l'espace réciproque, c'est à dire dans l'espace des moments cinétiques.

3.SUPRACONDUCTIVITE DE L'ONDE S ET L'ONDE P

Peu après l'établissement de la théorie BCS de la supraconductivité, des nombreux physiciens étaient convaincus qu'un appariement de type P des électrons supraconducteurs pourrait être à l'origine de la supraconductivité. La raison est très simple. La fonction d'onde d'une paire de Cooper peut s'écrire :

$\Psi(r1-r2 : \sigma1, \sigma2)$

ou r1, r2 indiquent les positions des deux électrons et $\sigma1$, $\sigma2$ les projections de leur spin. D'après le principe de Pauli, Ψ doit etre antisymétrique dans toute interversion des positions et des projections de spin des deux électrons. Ceci conduit à la conclusion que soit le moment angulaire orbital l (en unités $\hbar=h/2\pi$, où h est la constante de Planck) doit être pair et le spin total de la paire nul (spin antiparallèles),ou l doit être impair et le spin total égal à un (spins parallèles). Le tableau 1 indique le moment angulaire orbital et les spins des type S et P.

tableau 1 paires d'électrons

l'onde S L = 0

(BCS) S = 0

$|S,Sz\rangle = |0,0\rangle = (1/2)(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

l'onde P L = 1

S = 1

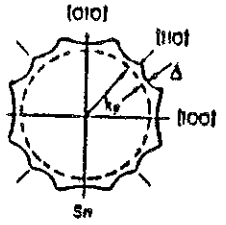
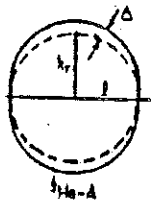
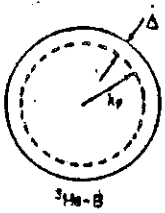
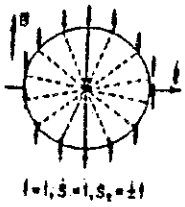
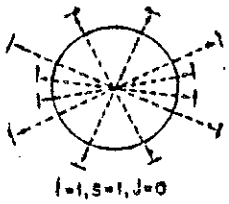
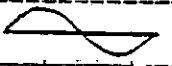
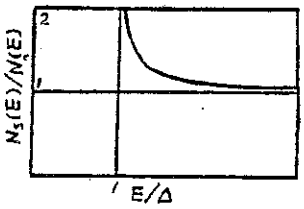
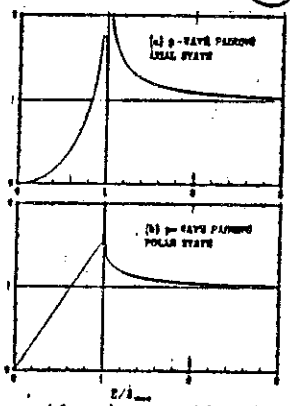
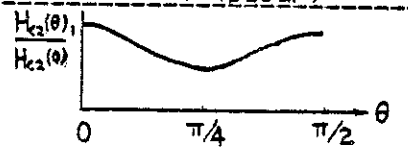
$|S,Sz\rangle = |1,+1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$

$|1, 0\rangle = (1/2)(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$

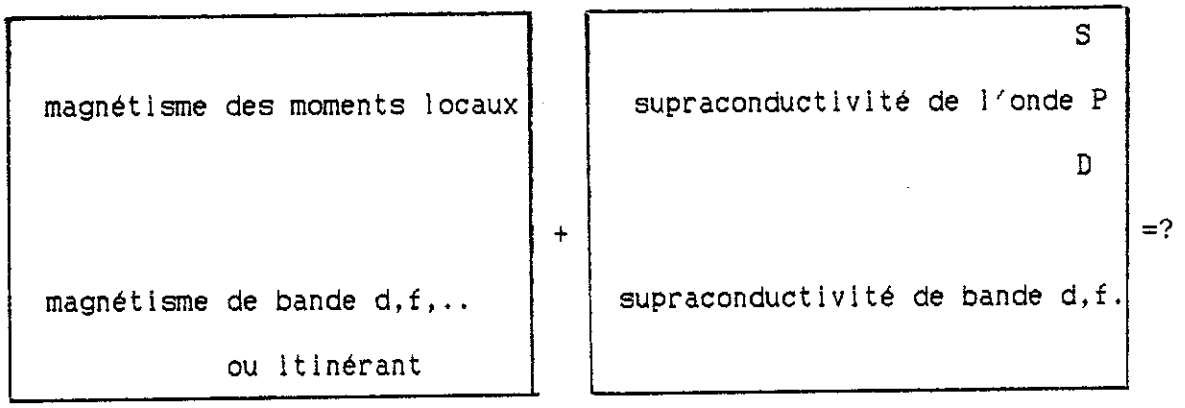
$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$

Le tableau 2 montre les différences principales entre L'onde S et L'onde P.

tableau 2

	L'onde S	l'onde P		
L	L=0	L=1		
S	S=0 ↑↓>	S=1		
Sz		Sz=±1	Sz=0,±1	Sz=1 ou -1
		phase A	phase B	phase A1
anisotropie de Δ gap d'énergie				
				
	Δ isotrope mais peut existé anisotropie cristalline $\Delta=\Delta_0$	Δ anisotrope $\Delta=\Delta_0\cos\theta$ (polar) $\Delta=\Delta_0\sin\theta e^{i\phi}$ (axial)		Δ pseudo-isotrope $\Delta=\Delta_0$
fonction d'onde				
N(E) densité d'état				
l'interaction principale des paire des électrons	électron-phonon ---attractive depend de la température Debye		électron-électron par fluctuation de spin ---attractive depend de la largeur de bande	
l'interaction possible	électron-électron par fluctuation de spin--repulsive		électron-phonon ---repulsive	
largeur de bande	large		étroite	
chaleur (67) specifique	(Cs-Cn)/Cn=1.43 $Cs(T)=e^{\gamma/T}$		$Cs(T)=T^3$(axial) $=T^2$(polar)	
amortissement (70) des ultra-sons	$\alpha/\alpha n=2/(1+\exp(\Delta/KT)$		$=T^2$(axial) $=T$ (polar)	UPt3
anisotropie du champ critique	no			

4.modèle de coexistence



D'après les deux modèles du magnétisme et les différents types de la supraconductivité (l'onde S, P, D, ...), on peut constituer certains modèles pour la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité ; par exemple :

---modèle de couplage = un système des moments magnétiques locaux + un système des électrons de conduction (l'onde S ou l'onde P)

---modèle de bande = magnétisme de bande + supraconductivité de bande. Les mêmes électrons sont responsables du magnétisme et de la supraconductivité.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons ces modèles de coexistence.

CHAPITRE II

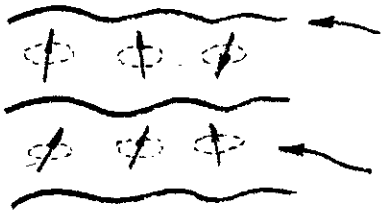
DEUX SYSTEMES DE COUPLAGE

CHAPITRE II DEUX SYSTEMES DE COUPLAGE

Le modèle à deux systèmes de couplage est largement utilisé dans la plupart des publications avec succès. Dans ce chapitre, nous voudrions discuter pour ce modèle, les principales interactions, l'hamiltonien du système et les principaux résultats acquis par ce modèle, ainsi que quelques questions concernant son application.

1. modèle à deux systèmes de couplage

Ce modèle considère un supraconducteur magnétique comme deux systèmes : un système magnétique constitué par un réseau ionique magnétique plus un système d'électrons de conduction. Les deux systèmes se couplent par certaines interactions telles que l'interaction S-f et l'interaction électromagnétique etc.



Fig(II-1)

2. principales interactions entre les deux systèmes

(1) interaction S-f [54,57]

L'interaction S-f est l'interaction entre les électrons de conduction et les spin locaux. Dans notre cas, en effet, c'est l'interaction d-f car dans les composés ternaires comme $TrMo_4S_8$ et $TrRh_4B_4$, ce sont les électrons d qui sont responsables de la supraconductivité.

Pour les électrons de conduction, l'interaction S-f modifie l'état des électrons de conduction par plusieurs mécanismes :

a) la diffusion de spin (spin scattering)

b) séparation de niveau d'énergie (spin splitting) dans un champ d'échange des ions magnétiques polarisés.

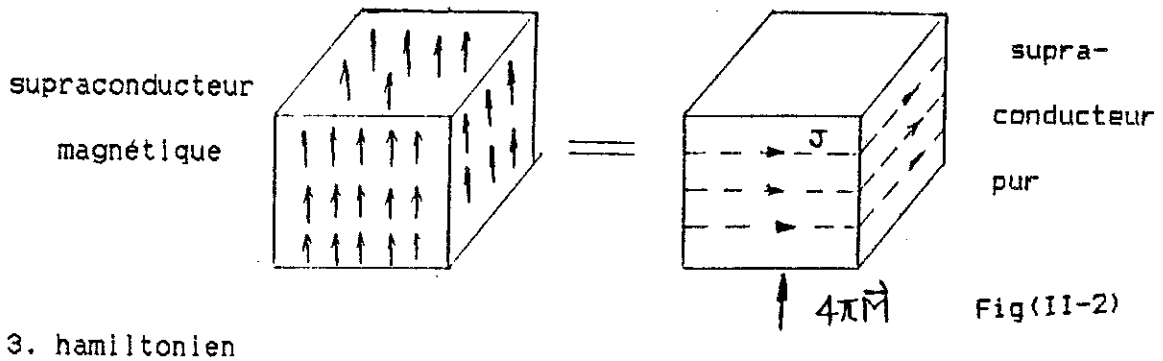
Par conséquent, la température critique supraconductrice Tc et la largeur de bande interdite supraconductrice sont diminuées.

l'influence de l'interaction S-f pour des spins localisés est souvent appelée RKKY. l'interaction S-f modifie l'interaction spin-spin entre les spins locaux. La supraconductivité provoque un changement d'arrangement ordonné des spins. En conséquence, une phase périodique des spins peut apparaître.

(2) interaction électromagnétique[9]

L'interaction électromagnétique est l'interaction entre les électrons supraconducteurs et les moments magnétiques locaux par l'induction B qui est produite par le courant persistant J et l'aimantation M. Physiquement, cela signifie que le courant persistant peut être établi dans un supraconducteur pour écranter ou modifier l'aimantation M.

Quand M n'est pas trop grand ($4\pi M < H_{c2}$), on peut considérer ce système comme un supraconducteur qui est situé dans un champ magnétique des électrons locaux $4\pi M$. On le calcule par l'approximation de champ moyen.



Fig(II-2)

3. hamiltonien

Nous pouvons utiliser l'hamiltonien sous la forme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{BCS} + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{em} + \mathcal{H}_{s-f}$$

$\mathcal{H}_{BCS}$ est l'hamiltonien ordinaire de la théorie BCS. C'est à dire dans l'état normal d'un supraconducteur, l'aimantation M est presque nulle.

$\mathcal{H}_m$ représente l'énergie magnétique.

$\mathcal{H}_{em}$ est l'énergie d'interaction électromagnétique.

$\mathcal{H}_{s-f}$ est l'interaction d'échange entre les moments magnétiques locaux f et les électrons de conduction.

Comme exemple, l'hamiltonien peut s'écrire[37]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(x)=&\psi^{\dagger}(x)\epsilon_0(-i[\vec{\nabla}-(ie/\hbar c)\vec{A}])\psi(x)-V\psi_1^{\dagger}(x)\psi_1^{\dagger}(x)\psi_1(x)\psi_1(x)+\delta\epsilon_F\psi^{\dagger}(x)\psi(x)\\&-\tfrac{1}{2}\vec{M}(x)\cdot\gamma_0(-i\nabla)\vec{M}(x)-I\vec{M}(x)\cdot\psi^{\dagger}(x)\vec{\sigma}\psi(x)-\vec{M}(x)\cdot\vec{B}(x)\\&+\mu_B\psi^{\dagger}(x)\vec{\sigma}\psi(x)\cdot\vec{B}(x)+\frac{1}{8\pi}[|\vec{B}(x)|^2+|\vec{E}(x)|^2]\,.\end{aligned}\qquad\text{(II-2)}$$

Les trois premiers termes contiennent $\mathcal{H}_{BCS}$. Le quatrième terme est l'interaction entre les spins localisés (qui n'inclue pas l'interaction dipolaire et l'interaction S-f). Le cinquième terme représente l'interaction d-f. Le sixième terme correspond à l'interaction entre le champ d'induction magnétique B et les spins localisés: Le septième terme représente l'interaction entre le champ d'induction $\vec{B}$ et les spins des électrons. Le dernier terme est l'énergie électromagnétique.

Le problème clé ici est de connaitre $\vec{B}(x)$ et $\vec{M}(x)$, $\vec{B}(x)$ est le champ d'induction magnétique $\vec{B}=\nabla x\vec{A}(x)$ où $\vec{A}$ est le potentiel vecteur, et $\vec{M}(x)$ est la densité des moments magnétiques des spins localisés. $\vec{B}$ et $\vec{M}$ sont autocorrélés.

Il est facile de calculer l'aimantation $\vec{M}$ dans une approximation de champ moyen:

$$\langle\vec{M}\rangle=g_J\mu_B JNB_J(\beta g_J\mu_B|\vec{H}_{MF}|)\,,\qquad\text{(II-3)}$$

où J est le spin localisé, g_J est le facteur de Landé, N est densité des ions magnétiques, B_J est la fonction de Brillourin, H_{MF} est donné par

$$\vec{H}_{MF}=\langle\vec{B}\rangle+\gamma_0(-i\nabla)\langle\vec{M}\rangle+I\langle\psi^{\dagger}\vec{\sigma}\psi\rangle\,.\qquad\text{(II-4)}$$

La moyenne de la densité de spin des électrons s'écrit

$$\langle\psi^{\dagger}\vec{\sigma}\psi\rangle=\chi_o(I\langle\vec{M}\rangle-\mu_B\langle\vec{B}\rangle)\,,\qquad\text{(II-5)}$$

où Xo représente la susceptibilité de spin statique.

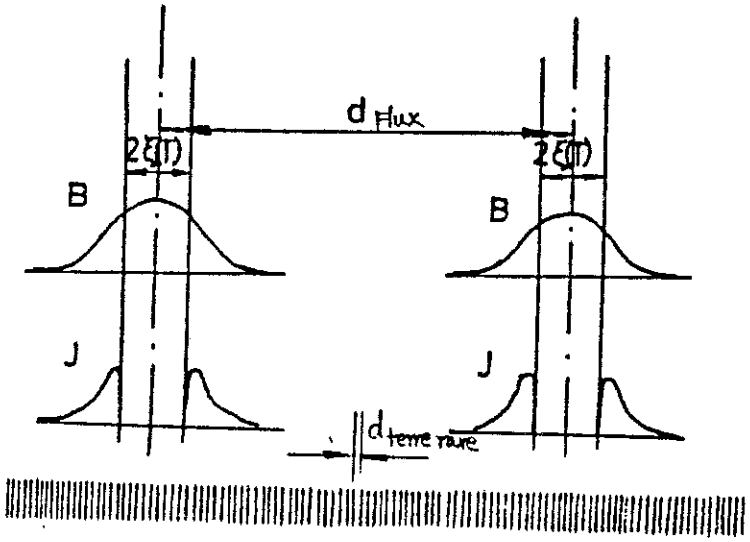
En combinant cette expression avec (II-3), nous obtenons :

$$\begin{aligned}&(1)\quad\langle\vec{B}\rangle=\langle\vec{H}\rangle+4\pi(\langle\vec{M}\rangle-\mu_B\langle\psi^{\dagger}\vec{\sigma}\psi\rangle)\,,\qquad\vec{\nabla}\times\langle\vec{B}\rangle=\frac{4\pi}{e}\langle\vec{j}\rangle+4\pi\vec{\nabla}\times(\langle\vec{M}\rangle-\mu_B\langle\psi^{\dagger}\vec{\sigma}\psi\rangle)\,.\\&(2)\quad\vec{H}_{MF}=\langle\vec{H}\rangle+(\gamma_0+I^2\chi_o+4\pi)\langle\vec{M}\rangle\,.\\&(3)\quad\langle\vec{M}\rangle=g_J\mu_B JNB_J(\beta g_J\mu_B|\vec{H}_{MF}|)\,,\\&(4)\quad\frac{4\pi}{e}\langle\vec{j}\rangle=-\lambda_L^{-2}C(-i\vec{\nabla})\left[\langle\vec{A}\rangle-\frac{\hbar c}{e}\vec{\nabla}f\right]\,,\\&(5)\quad\vec{B}=\vec{\nabla}\times\vec{A}\end{aligned}\qquad\text{(II-6)}$$

l'equation (4) représente une contribution de courant Meissner persistant, $\lambda_L$est la profondeur de pénétration de London et $f(x)$ est la phase du paramètre d'ordre. Le terme $(\hbar c/e)\nabla\vec{f}$ décrit un état de lignes de flux magnétique.

Le groupe des équations indique clairement la situation physique d'un supraconducteur ferromagnétique : Les interactions magnetique corrèlent les moments localisés et les supercourants tendent à écranter cette polarisation magnétique. Dans l'état mixte, le courant persistant de vortex induit un champ magnétique qui polarise les spins des ions de terres rares et produit une aimantation de spin variable avec la périodicité de réseau des lignes de flux dans le cristal.

Il est intéressant de comparer la longueur de cohérence ξ et la distance entre des terres rares. Les longueurs de cohérence intrinsèque au T = 0 K. ξ_0 sont l'ordre 4-160x10^{-6} cm (400-16000A) par exemple : Nb 3.8x10^{-6} cm,Pb 8.3x10^{-6} cm, Al 160x10^{-6} cm, Nb3Sn 5x10^{-7} cm , et la distance entre des terres rares ~6.5A[37]. Cette situation est indiquée dans la Fig(II-3).



Fig(II-3)

4.principaux résultats de modèle de couplage

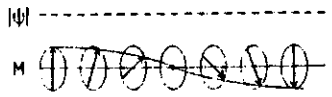
Sur la base du modèle de couplage,on peut obtenir les principaux résultats suivants:

(1) A très basse température, le ferromagnétisme apparaît (supraconductivité réentrante), parce que l'énergie libre de l'état ferromagnétique est plus basse que celle de l'état supraconducteur.

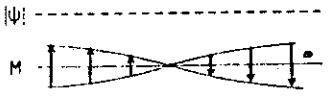
(2) Divers types de structure magnétique sont possibles pour la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité :

a) structure périodique de modulation des spins[37]

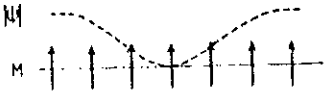
hélicoidale



sinusoidale

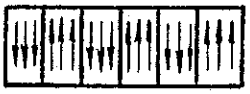


b) l'état vortex



c) domaines magnétiques

+ parois supraconductrices[28,31]



d) régions de vortex et antivortex

La région de coexistence existe dans un intervalle de température $T_{c2} < T < Tm$.

(3) Quand la température est proche de Tm, la transition de phase au champ H_{c1} et H_{c2} sur la courbe d'aimantation peut changer du deuxième ordre au premier ordre[56].

(4) un état mixte auto-induit peut exister[77]. Si $H_{c10} < 4\pi M < H_{c20}$ où H_{c10} et H_{c20} sont les champs critiques H_{c1} et H_{c2} d'un supraconducteur non-magnétique, le système peut entrer dans un état mixte même si le champ magnétique extérieur est nul.

CHAPITRE III

MODELE ITINERANT

CHAPITRE III MODELE ITINERANT

Le modèle itinérant considère que le magnétisme et la supraconductivité peuvent provenir d'un système d'électrons itinérants. C'est à dire que les électrons itinérants eux mêmes seraient responsables de la supraconductivité et du magnétisme. Dans ce chapitre nous voudrions d'abord discuter le magnétisme et la supraconductivité de bande très brièvement, puis analyser quelques posibilités de coexistence.

1. rappel du magnétisme itinérant

Sur la base de la théorie de bande des électrons dans les solides, le magnétisme de bande ou le magnétisme itinérant joue un rôle important dans le magnétisme des métaux de transition. Le plus célèbre exemple est celui du Fe dont 5% des électrons itinérants produit un très fort ferromagnétisme.

Les électrons sont les particules de spin <<demi-impair>>. On peut donc considérer les électrons comme les porteurs magnétiques. En présence d'un champ magnétique Bo, un électron libre voit son énergie se déplacer de $\mathcal{M}_s.Bo = 2(\mathcal{M}_B/\hbar)SzBo$, où $Sz = \pm(1/2)\hbar$ est la composante du spin le long de Bo. Pour l'ensemble de N électrons, si leur interaction est négligée, la différence du nombre des électrons dans l'état associé à l'énergie $E\mp\mathcal{M}_B Bo$ (correspondant à spin up et spin down) produit une aimantation soit $M = \mathcal{M}_B(N_\uparrow - N_\downarrow) = (3/2)n\mathcal{M}_s^2 \cdot Bo/Ef$. Ce phénomène est appelé le paramagnétisme de Pauli.

Le ferromagnétisme itinérant, en revanche, est caracterisé par une très forte interaction des spins des électrons voisins; cette interaction crée un alignement des spins et une aimantation spontanée apparaît, en l'absence de champ extérieur.

Un hamiltonien plus populaire pour traiter ce problème est l'hamiltonian de Hubbard[34]. Cet hamiltonien utilise une simplification : approximation de forte liaison (tight-binding), bande étroite, et seulement

calcul des interactions des électrons à l'intérieur des atomes.

L'hamiltonien de Hubbard sécrit comme(17)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_{j,l} t_{il}\, a_{j\sigma} a^{+}_{l\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_{K} \epsilon_K\, a_{K\sigma} a^{+}_{K\sigma}$$

$$\mathcal{H}_I = U \sum_{j} n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} = I \sum_{q} \sum_{K} \sum_{K'} a^{+}_{K+q\uparrow} a^{+}_{K'-q\downarrow} a_{K'\downarrow} a_{K\uparrow}$$

Selon $M = \mathcal{M}_B(N_\uparrow - N_\downarrow)$, on peut obtenir

$$X = \frac{g^2 \mathcal{M}_B \rho}{2(1-U\rho)} = \frac{X_o}{1-U\rho}$$

où Xo est susceptibilité de Pauli, la susceptibilité donc est renforcée par $S = \frac{1}{1-U\rho}$, S est appelé le facteur de Stoner.

Si $1 = U\rho$, on peut obtenir le ferromagnétisme ou le ferromagnétisme partiel. Cela dépend de la structure de bande, $\rho(E)$ et n etc.

Dans le modèle original de Hubbard et de la théorie de Stoner, les interactions des électrons sont l'interaction de Coulomb et l'interaction d'échange directe. Il y a d'autres interactions qui donnent naissance aux fluctuations de spin ou paramagnons proposées par Izuyama, Kubo, Doniach et al. Un électron au point r et au temps t produira un champ moléculaire qui induit une polarisation de spin des électrons voisins. La polarisation persiste pendant quelques temps avant de disparaître. Si maintenant au temps t' un second électron vient du point r', il sera attiré ou évincé (cela dépend de son spin) par la polarisation. Ainsi une interaction effective est produite entre deux électrons. Mais, ce qu'on appele fluctuations de spin ou paramagnons représentent une quasi-excitation, l'interaction entre deux électrons par un échange de polarisation virtuelle. Cette situation ressemble à celle de la supraconductivité où deux électrons interagissent par un échange de phonon virtuel.

Les caracteristiques expérimentales itinérantes sont montrées dans le tableau(3).

tableau 3

	ferromagnétisme faible	antiferromagnétisme
Tc	$Tc\sim(\alpha-1)$ $1/(\alpha-1)=S$	Tn $(\alpha-1)$, $\alpha=IXo(0)$
1/X	type de Curie-Weiss	type de Curie-Weiss(T>Tn)
constante de Curie C	ne dépend pas du moment à saturation à T=0 dépend de la structure de bande au voisinage de Ef	
chaleur spécifique γ	$\gamma\sim\log M(0)$ $\alpha>1$ $\gamma\sim\log(1-c)$ $\alpha<1$ $\gamma\sim T^{3}\log T$ $\alpha<1$	$\gamma=\gamma o-v(Tn)^{3/4}$
M-H	M(O,T)-H/M linéaire diagramme Arrot	
M-T	$M(T)\sim(Tc^{4/3}-T^{4/3})^{1/2}$ près Tc	$M_B(T)\sim(Tn^{3/2}-T^{3/2})^{1/2}$
R-H	un grand champ peut supprimer les fluctuations de spin	plus petite que ferromagnétique
R-T	$R=Ro+rT^{2}$ $r\sim(1-\alpha)^{1/2}$	$R=Ro+rT^{2}$ $r\sim\lvert c-1\rvert^{-1/2}$

référence (59)

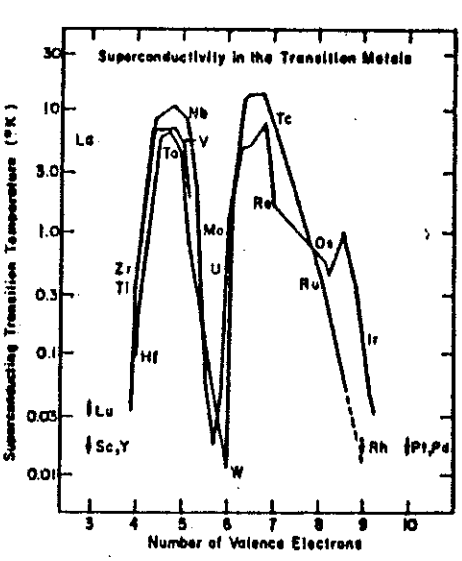
2. supraconductivité de bande

Le nom "supraconductivité de bande d et bande f " est proposé, pour la première fois, par Douglass (1972)[30]. Dans le cadre d'une comparaison avec la supraconductivité de BCS. La théorie BCS est un modèle très simple. Par exemple, dans l'hamiltonien BCS, seulement l'interaction électron-phonon et l'interaction de Coulomb écrantée sont soulignées. On suppose une surface de Fermi sphérique, l = 0, l'onde S, et un couplage faible. Les matériaux étudiés sont des paramagnétiques parfaits. C'est à dire, dans l'état normal, M = 0 etc.

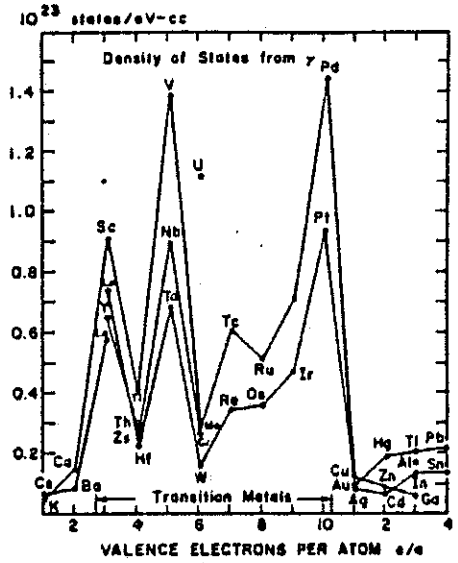
Cependant, la plupart des matériaux supraconducteurs ne sont pas des métaux simples. Par exemple, des matériaux comme A-15 (Nb_3Ge, Nb_3Sn, Nb_3Si, V_3Si etc), des composés de phases de Chevrel ($PbMo_6S_8$, $InMo_6S_8$ etc) sont les matériaux complexes dans lesquels, il existe une forte bande d sur la surface de Fermi, la contribution des électrons d pour N(O) est beaucoup plus grande que celle des électrons S et P. Dans ce sens, supraconductivité de bande d et f signifie que les bandes d et f jouent un rôle très important.

Beaucoup d'expériences ont déja montré que la supraconductivité dans des métaux de bande d et f est généralement très différente de celle des métaux simples. Par exemple, la température de transition supraconductrice manifeste une dépendance très curieuse sur la densité d'état des électrons au niveau de Fermi N(O) et le nombre des électrons de valence. (voir Fig(III-1))

Pour les matériaux d, un traitement théorique est plus difficile que celui de BCS, car la bande est étoite et presque demi-pleine, en plus la surface de Fermi est complèxe... McMillan et al ont fait beaucoup de travaux sur ce sujet.



la variation de Tc dans les métaux de transition



la densité d'etat N(O) en fonction de valence

Fig(III-1) (référence 30)

3. magnétisme et supraconductivité de bande d et f

a) question ouverte

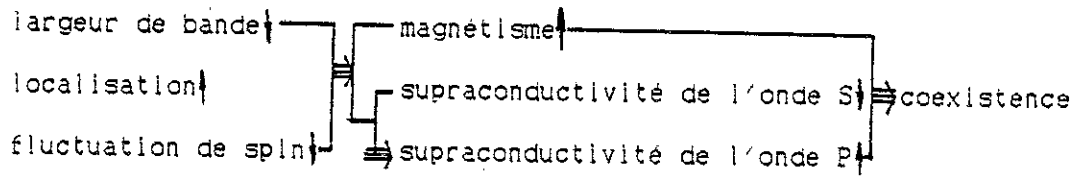
Pour des métaux, alliages et composés de transition, les électrons d sont à l'origine des propriétés magnétiques. Aussi on peut dire que la présence d'une forte densité d'états d au niveau de Fermi Ef donne naissance à la supraconductivité de haute température critique Tc. Est ce qu'il y a une possibilité de ces états condensés qui proviennent de même électrons d?

Pour des matériaux f, généralement on pense que les electrons f sont localisés. Auparavant il n'y avait pas de problème similaire. Mais des résultats récents sur les composés à fermions lourds laissent entrevoir que les électrons f pourraient être à l'origine de leur supraconductivité . Ainsi, maintenant, la question précédente est aussi posée pour les électrons f.

b) Grâce aux études sur les fermions lourds, beaucoup de physiciens ont proposé quelques points de vue importants. Par exemple, ceux du liquide de Fermi presque localisé, des fluctuations de spin, de l'hybridation, paire des électrons de l'onde P...etc.

En utilisant les idées précédentes, on peut imaginer quelques possibilités.

(1). dans le cas d'une bande étoite



Fig(III-2) indique une possibilité de coexistence dans une bande étoite. Les symboles ↑(↓) signifient "augmenter, renforcer (diminuer, baisser)". ⇛ représente "favorable à".

(2) dans un fond de bandes étroites presque localisées

Cette possibilité considère que des électrons itinérants d'une bande sont situés dans un environnement créé par d'autre bandes étroites presque localisés. L'interaction entre deux (ou trois) bandes provoque une polarisation des électrons itinérants.

c) interactions et hamitonien

Pour construire un hamiltonien de coexistence itinérant, on doit analyser les problèmes suivants :

l'interaction des électrons par

électron-phonon

coulomb

échange direct

fluctuation de spin

l'influence de la structure de bande

des interactions entre des bandes

de l'hybridation

paramagnétisme de Pauli

supraconductivité de mécanisme non-phonon

un hamiltonien simplifié seralt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{d\text{-}f} + \mathcal{H}_{hy}$$

où $\mathcal{H}_d$ et $\mathcal{H}_f$ sont les hamiltoniens des électrons d et f respectivement;

$$\mathcal{H}_{d(f)} = \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_{e\text{-}ph} + \mathcal{H}_{\text{échange direct}} + \mathcal{H}_{\text{fluctuation}}$$

$\mathcal{H}_k$ est un terme d'énergie cinétique et potentielle normal, $\mathcal{H}_{e\text{-}ph}$ est l'interaction électron-phonon

Pour un électron itinérant le temps moyen passé sur l'atome est de l'ordre $t = 1/\Delta E$, où ΔE est un largeur de bande ($\hbar = 1$). La fonction d'onde est commode à développer en série de fonctions de Wannier.

4. résultats préliminaires de modèle itinerant

Le modèle itinérant est utilisé par R.Tournier[78]. L'aspect théorique de ce modèle est étudié par Nakanishi et al (1982)[42], puis X.L.Lei et al (1984)[46], Gouri S .Tripathi (1986)[79], sur la base d'une bande, l'hamiltonien s'écrit[46]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{BCS} + \mathcal{H}_h$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{K,\sigma} [\epsilon(K) - \mathcal{M}] C^+_{K\sigma} C_{K\sigma}$$

$$\mathcal{H}_{BCS} = -V \sum_{K,K'} C^+_{K'\uparrow} C^+_{-K'\downarrow} C_{K'\downarrow} C_{K\uparrow}$$

$$\mathcal{H}_h = (U/N) \sum_{K,K',q} C^+_{K+q\uparrow} C^+_{K'-q\downarrow} C_{K'\downarrow} C_{K\uparrow}$$

$\mathcal{H}_h$ est l'hamiltonien de type Hubbard qui est responsable de la transition ferromagnétique.

Pour traiter le problème de structure de pic de bande d, trois paramètres testables de structure B, n, l sont utilisés, la fonction de densité d'état $N(\epsilon)$ s'écrit comme:[46]

$$N(\epsilon) = N(0)\phi(\epsilon/B)$$

$$\phi(\epsilon/B) = (1-(\epsilon/B)^{2l})^n$$

n, l = integer, B est demi-largeur de bande, au niveau de Fermi, $\epsilon = 0$, $\phi(0) = 1$, $N(\epsilon) = N(0)$; quand $\epsilon = B$, $\phi(1) = 0$, $N(\epsilon) = 0$. Cela decrit bien une structure étroite de bande d.

Le résultat numérique montre qu'il y a quatre solutions possibles pour son hamiltonien :

L'état supraconducteur $\Delta \neq 0$, $M = 0$

L'état ferromagnétique $\Delta = 0$, $M \neq 0$

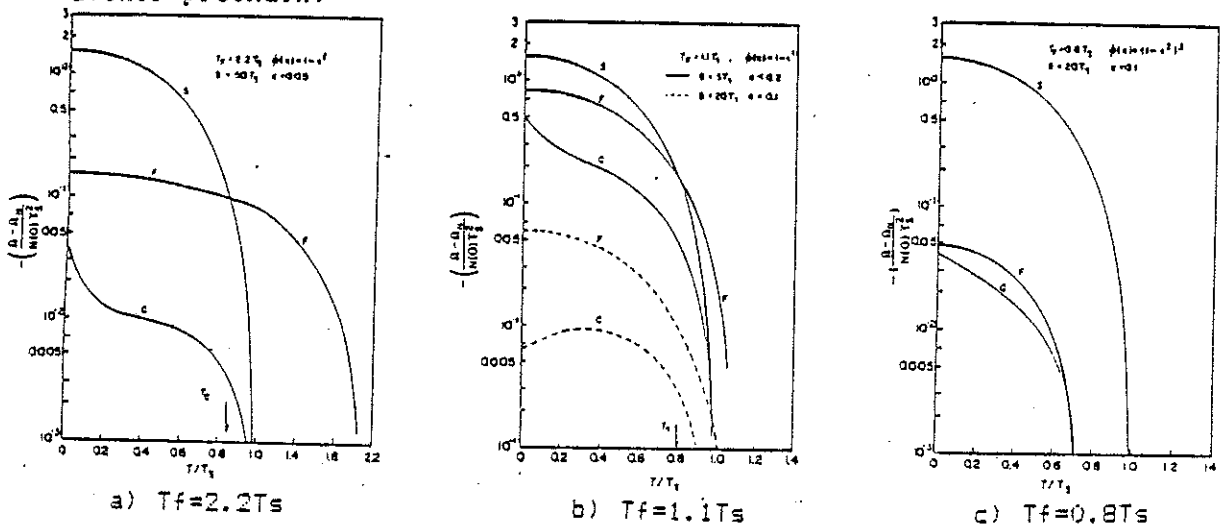
L'état paramagnétique $\Delta = 0$, $M = 0$

L'état de coexistence $\Delta \neq 0$, $M \neq 0$

Selon le calcul, l'énergie libre de l'état de coexistence est plus haute pour l'état supraconducteur que pour l'état ferromagnétique ; donc, l'état de coexistence n'est pas stable. Cependant, quelques résultats sont interéssants par exemple: 1) Un système des électrons itinérants peut devenir supraconducteur par une transition du premier ordre, si ce système, en refroidissant devient d'abord ferromagnétique ; mais le ferromagnétisme itinérant n'apparaitrait Jamais quand la supraconductivité a déja existé. Ce phénomène pourrait être la propriété particulière du modèle des électrons itinérants. 2) Plus la température de transition ferromagnétique T_f est proche de la température de transition supraconductrice Ts (T_f > Ts) et plus la largeur de bande est étroite, plus l'énergie libre de l'état de coexistence est basse. (voir Fig(III-2)) Nous pensons que leur modèle est très simplifié, on doit considérer par exemple la possibilité de l'onde P, l'influence des autres bandes etc pour l'améliorer .

Expérimentalement, depuis longtemps[44,45], des physiciens se sont déja aperçus que quelques supraconducteurs ont une haute température critique Tc et une forte susceptibilité dans l'état normal.

Jusqu'à présent, le modèle itinérant est en état d'élaboration, nous pouvons attendre de nouveaux progrès théoriques et expérimentaux dans un avenir prochain.



a) Tf=2.2Ts b) Tf=1.1Ts c) Tf=0.8Ts

Fig(III-2) l'énergie libre Ω en fonction de la température pour l'état ferromagnétique (F), supraconducteur (S), et de coexistence (C). Où Ω_n est l'énergie libre de l'état paramagnétique normal $\alpha = Ts/\omega_b$

DEUXIEME PARTIE

PROCEDURE EXPERIMENTALE ET ECHANTILLONS

CHAPITRE IV

TECHNIQUE EXPERIMENTALES
ET
PREPARATION DES ECHANTILLONS

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. 1 Mesure de susceptibilité alternative

Les mesure de susceptibilité alternative ont été effectuées dans un apparail permettant de détecter à la fois la partie réelle (en phase) et la partie imaginaire (en quadrature) de la susceptibilité de l'échantillon entre 1.5 et 250 K. Le champ magnétique alternatif est appliqué à l'échantillon au moyen d'une bobine dite primitive, la fréquence d'excitation est imposée par un générateur de fréquence de 0.1 à 20 KHz.

Le signal de l'échantillon est recueilli par deux bobines dites secondaires, montées parallèlement au champ et connectées en série d'une facon inverse. Le signal est analysé par détection synchrone calée à la même fréquence que celle du signal d'exitation. Le déplacement de l'échantillon du centre d'une bobine à l'autre (secondaire) permet, par demidifférence, d'éliminer le signal du porte-échantillon. La sensibilité de la mesure est déterminée par étalonnage $Sb = 1.745 \times 10^{-5}$ (emu/MH).

Les températures sont régulées au moyen d'une régulation P.I.D.. Pour éviter les déphasage parasites dus aux couplages entre parois métalliques le cryostat est réalisé en verre et tous les supports en résine époxy.

Une petite bobine supraconductrice est enroulée sur l'extérieur du calorimètre. Elle peut créer un champ magnétique continu jusqu'à 2 Koe

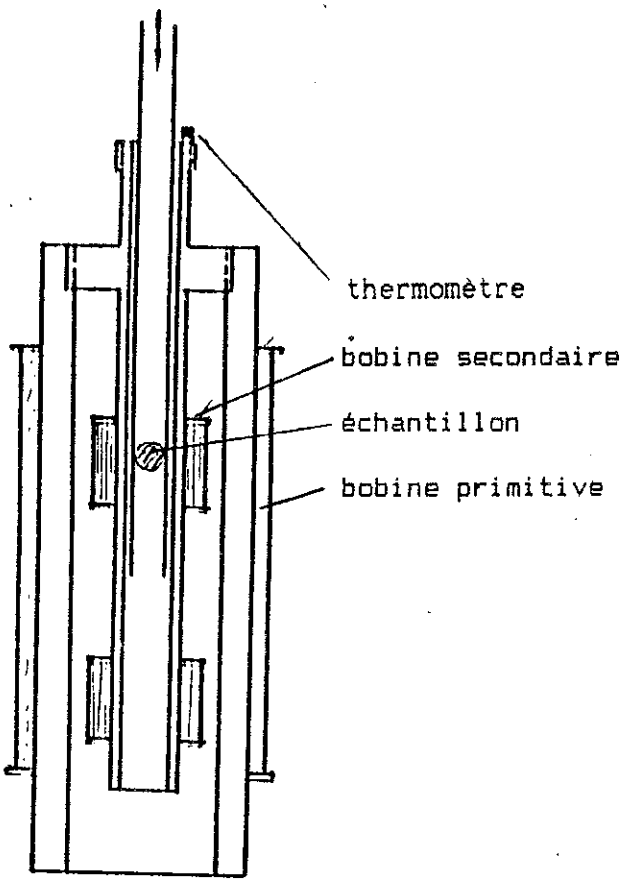
Nous déterminons la susceptibilité par les formules suivantes:

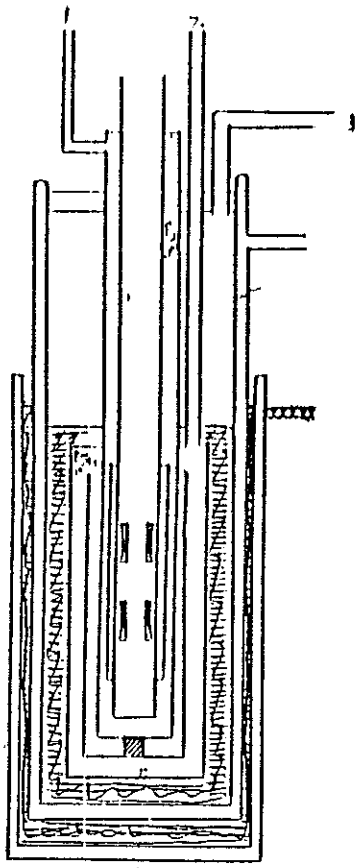
$$X = X' + iX''$$

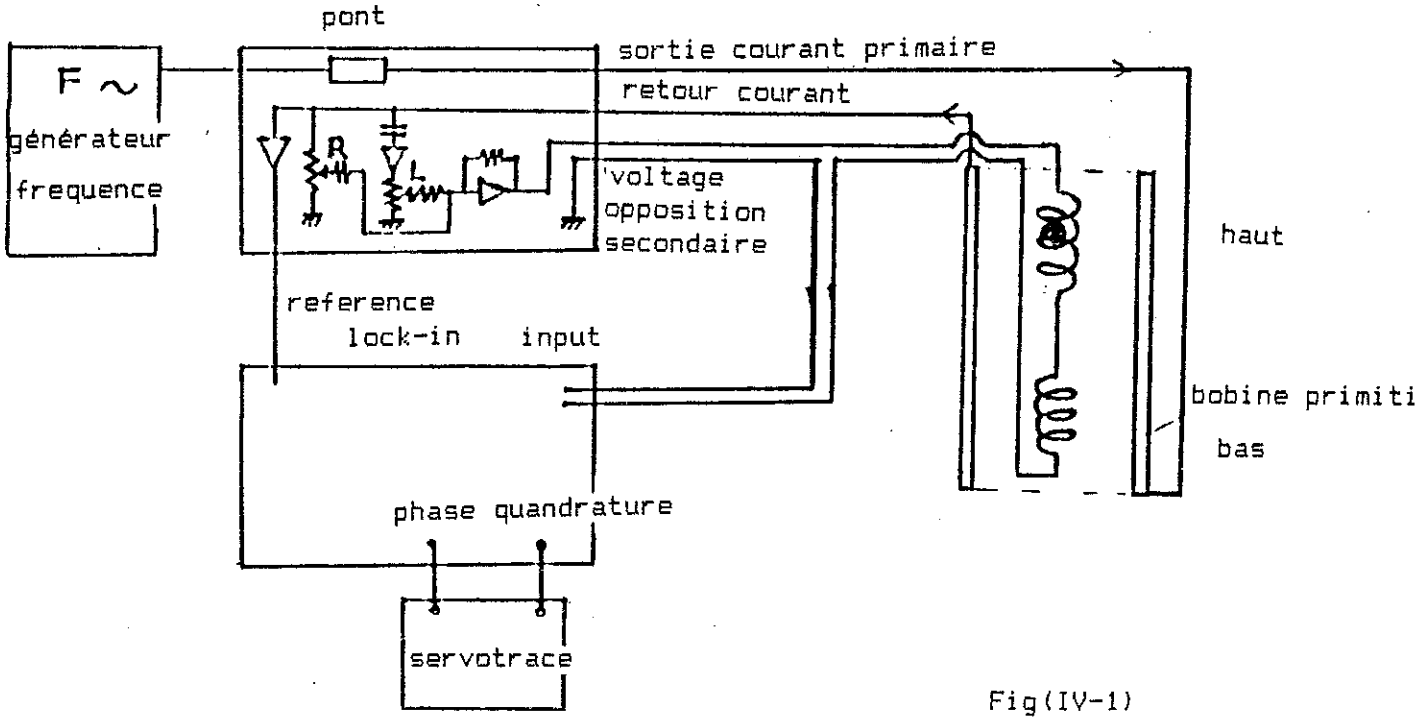
$$X' = Sb * (Mh - Mb)$$

$$X'' = (Sb / 2\pi f) * (Rh - Rb)$$

Où Sb est la sensibilité, M et R sont les valeurs de pont inductif ; h et b indique la position 'haute' et 'basse' respectivement.


thermomètre
bobine secondaire
échantillon
bobine primitive

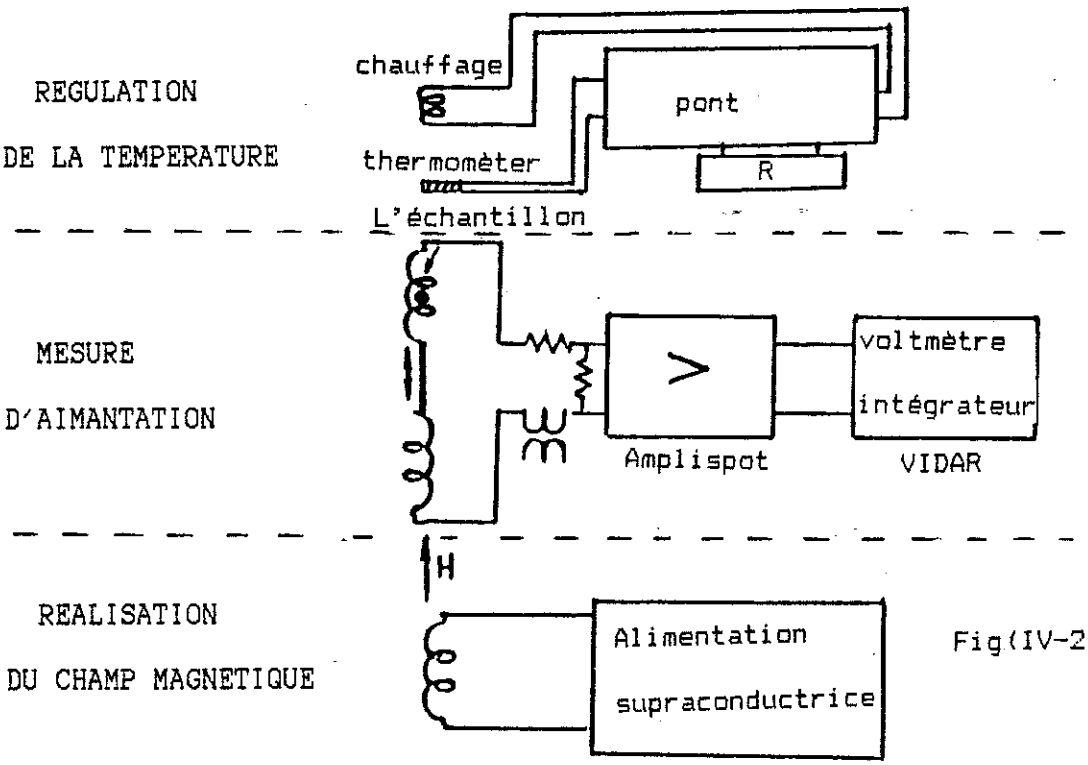



pont
F ~
générateur
frequence
sortie courant primaire
retour courant
R
L
voltage
opposition
secondaire
haut
reference
lock-in
input
bobine primitive
bas
phase quandrature
servotrace

Fig(IV-1)

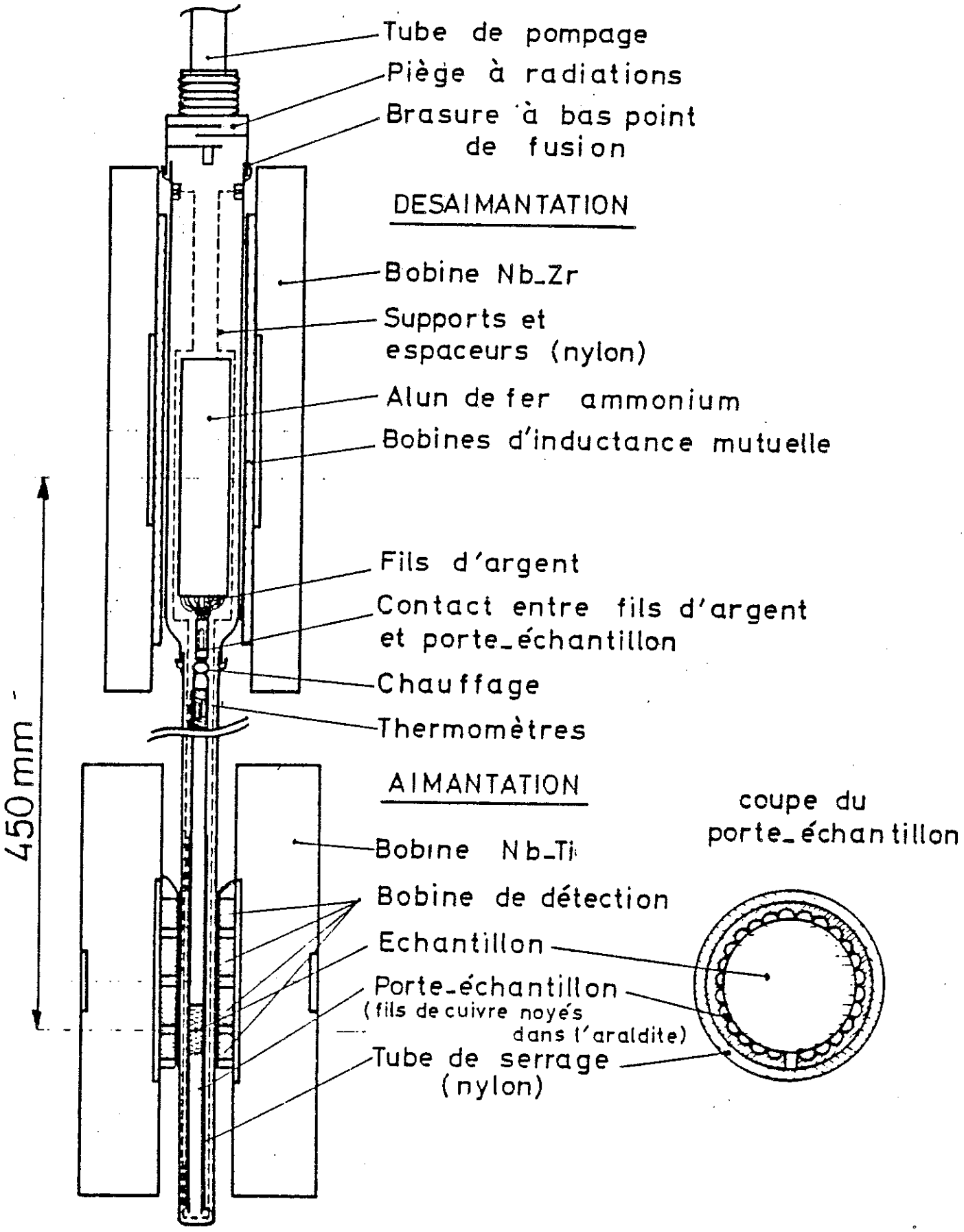
I. 2 Mesure d'aimantation

L'aimantation est mesurée par une méthode d'extraction. L'échantillon sous champ magnétique se déplace entre deux enroulements bobinés en sens inverse et connectés en série. L'échantillon crée alors un signal aux bornes de ces enroulements. Ce signal amplifié par un amplificateur galvanométrique, puis intégré par un voltmètre intégrateur numerique est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. La sensibilité de la mesure varie entre 10^{-4} (emu/digit) et 0.1(emu/digit) selon une selection du gain d'amplification et de la résistance en série.



Fig(IV-2)

L'échantillon est placé dans un calorimètre isotherme séparé du bain par un vide d'isolement. La variation thermique de l'aimantation de l'échantillon est mesurée en laissant dériver la température très lentement, afin que l'échantillon et le thermomètre soient à la même température. L'appareil permet de faire varier la température entre 1.5 K-250 K; le champ magnétique continu peut atteindre 70 Koe.

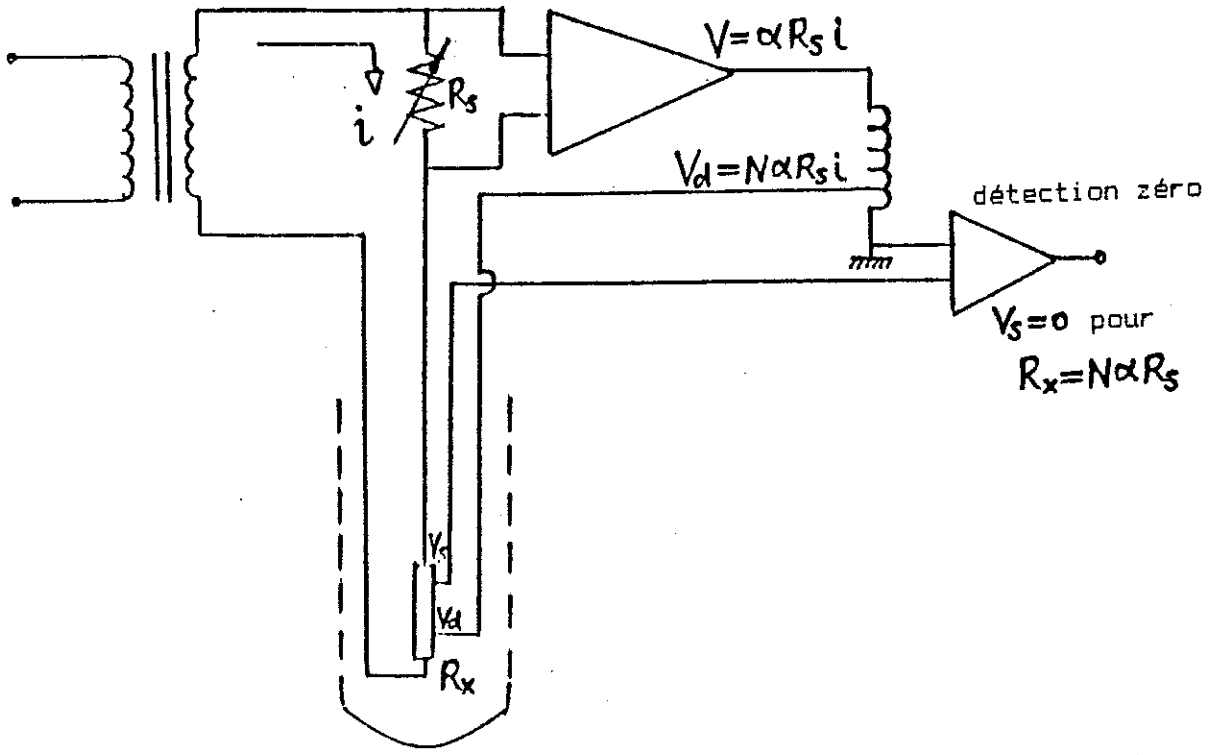


Fig(IV-3): *Appareil de mesure de l'aimantation.*

I. 3 Mesure de résistance

La mesure de résistance est une mesure classique à quatre fils. L'appareil de mesure de l'aimantation décrit dans le paragraphe précedent est modifié pour mesurer la résistance. Cela permet de mesurer l'aimantation et la résistance en même temps.

Le schéma de principe est montré dans la Fig(IV-4). On utilise un pont 4 fils alimenté en courant alternatif et une détection synchrone. On injecte un courant i dans un circuit composé d'une résistance réglable Rs et de l'échantillon Rx. On applique à un bout de l'échantillon une tension Vd proportionnèlle à Rs et on ajuste Rs*N*i pour obtenir une tension nulle a l'autre bout ; on en déduit Rx.



Fig(IV-4)

I.4 Mesure de chaleur spécifique

La chaleur spécifique des échantillons est mesurée par une méthode adiabatique. Un point de chaleur spécifique est obtenu de la manière suivante:

L'échantillon est stabilisé à la température Ti. En faisant passer un courant dans l'élément chauffant, pendant un temps defini, l'échantillon est chauffé à la température Tf. La capacité calorifique experimentale est définie à Tm=(Ti+Tf)/2 par : Cm(Tm)=W/(Tf-Ti) pour Tf-Ti petit de l'ordre de 0.03Ti. Où W=VIt est l'énergie dissipée dans l'élement chauffant avec V=tension aux bornes de l'élement chauffant, I=courant dans cet élement, t=temps de chauffage.

Pour améliorer la précision de la mesure , l'énergie W fournie à l'échantillon, ainsi que les paliers de température Ti et Tf sont obtenus à l'aide d'une mesure assistée par un calculateur.

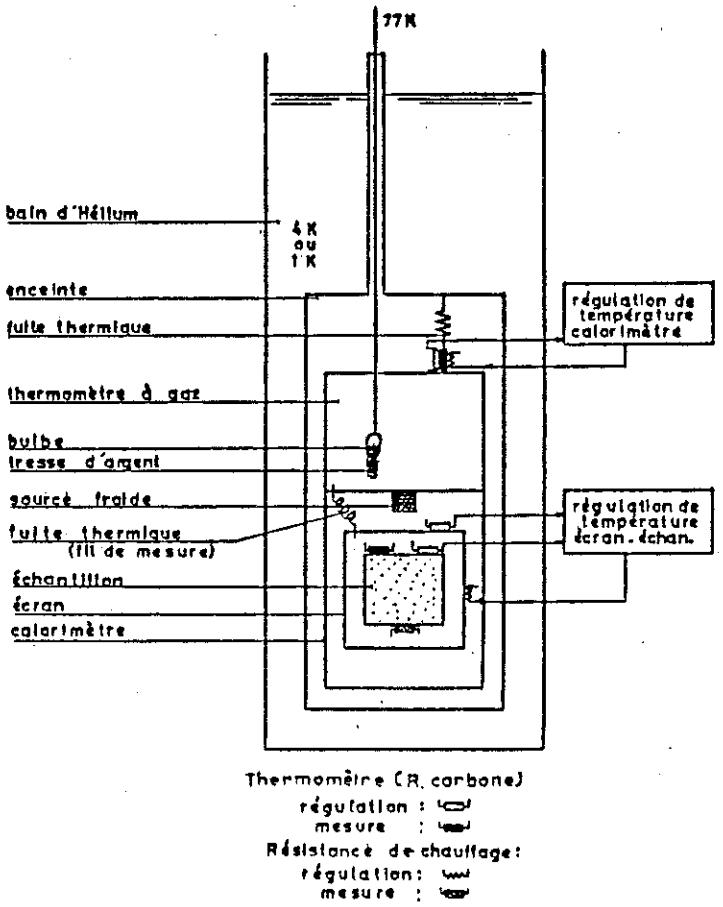
Le schéma de principe du cryostat est donné par Fig(IV-5).

Le schéma de la partie interne de calorimètre est donne par Fig(IV-6). L'échantillon est suspendu de façon rigide à l'intérieur d'un écran par des fils nylon, cet écran est relié au calorimetre par un ressort très souple. Ce dispositif constitue une succession d'un filtre passe-haut et d'un filtre passe bas pour les vibrations parasites.

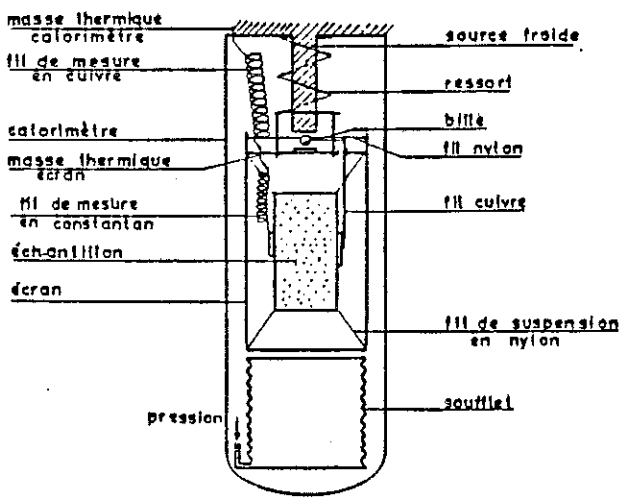
Pendant l'expérience de chaleur spécifique, la pression dans le calorimètre intérieur est maintenue à une valeur inférieure à 10^{-8} mmHg. Pour refroidir l'échantillon nous utilisons un contact mécanique à soufflet qui vient serrer, sur la source froide, une bille de cuivre reliée à l'échantillon par un fil de cuivre.

De bonnes conditions d'adiabaticité sont obtenues en thermalisant à l'écran, tous les fils de mesure qui arrivent sur l'échantillon. La température de l'écran est asservie à cele de l'échantillon à l'aide d'un système de régulation differéntielle.

La valeur de la capacité calorifique des éléments en contact avec l'échantillon(fil de cuivre plus bille, élement chauffant et thérmomètre carbone) est soustraite des résultats obtenus. Il faut cependant noter qu'elle reste toujours assez faible, quelques % de la capacité calorifique de l'échantillon.



Fig(IV-5) : *Schéma de principe du cryostat utilisé pour les mesures de chaleur spécifique.*



Fig(IV-6) *Détail du calorimètre intérieur.*

II.Préparation des échantillons

Nous allons systèmatiquement étudier dans cette thèse des composés $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$. La liste des échantillons est donnée dans le tableau suivant:

$ErRh_4B_4$ en phase primitive

$TrRh_4B_4$ nonmagnétique en phase bct

$LuRu_4B_4$

$YRh_4B_{3.75}$

YRh_4B_3

$LuRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$

$LuRh_4B_{3.75}$

$LuRh_4B_{3.9}$

$Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ en phase bct

$ErRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$

$ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$

$ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$

$ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$

$ErRh_4B_{3.7}$

$ErRh_4B_{3.75}$

$ErRh_4B_3$

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$

$Er_{0.95}Rh_4B_{3.8}$

$Er_{0.9}Rh_4B_3$

$Er_{0.84}Rh_4B_3$

préparation

Ces échantillons ont été préparés au laboratoire de Chimie du solide de l'université Bordeaux et au CRTBT à Grenoble par P.Lejay.

La pureté des matériaux de départ est montrée dans le tableau suivant:

matériaux	Er	Rh	B	Ru	Y	Lu	
pureté	99.5%	99.95%	98%				à Bordeaux
	99.5%	99.999%	98%				à Grenoble

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

Les composés sont ensuite placés respectivement dans un creuset en tantale qui est placé dans une ampoule en quartz scellée sous vide.

Le creuset en tantale a pour role d'éviter que la terre rare réagisse à haute température avec la silice SiO_2 (ampoule de quartz),suivant la réaction:

$$2Tr + 3MO_2 = TrO_3 + 3M$$

Les échantillons sont ensuite recuits sous argon, 5 jours à 1150 c, puis 21 jours à 900 c.Nous obtenons ainsi un échantillon massif.

Analyse microscopique

L'analyse des échantillons est fait à l'aide du microscope à balayage par P.Amiot.

$ErRh_4B_4$ de la phase primitive

Trois phases apparaissent dans l'échantillon mais de structure très fine (voir photo no.1 et no.2)

Ces phases sont $ErRh_4B_4$ (phase grise) ,$ErRh_3B_2$ (phase blanche) et RhB (phase noire) respectivement.

L'analyse de la composition prouve que

--la phase grise contient Er et Rh et le rapport Rh/Er approche la valeur théorique d'$ErRh_4B_4$

--la phase blanche contient aussi Er et Rh et le rapport Rh/Er approche la valeur théorique d'$ErRh_3B_2$

--la phase noire est trop faible pour etre analysée

Le Bore ne peut pas etre analysé car la masse moléculaire du Bore est trop petite. Ainsi,on ne peut pas préciser la fraction de Bore (par exemple $B_{3.8}$ ou B_4.)

L'analyse d'image calculée par ordinateur montre que la phase blanche $ErRh_3B_2$ est 8.06% de la surface par rapport à tout l'échantillon.

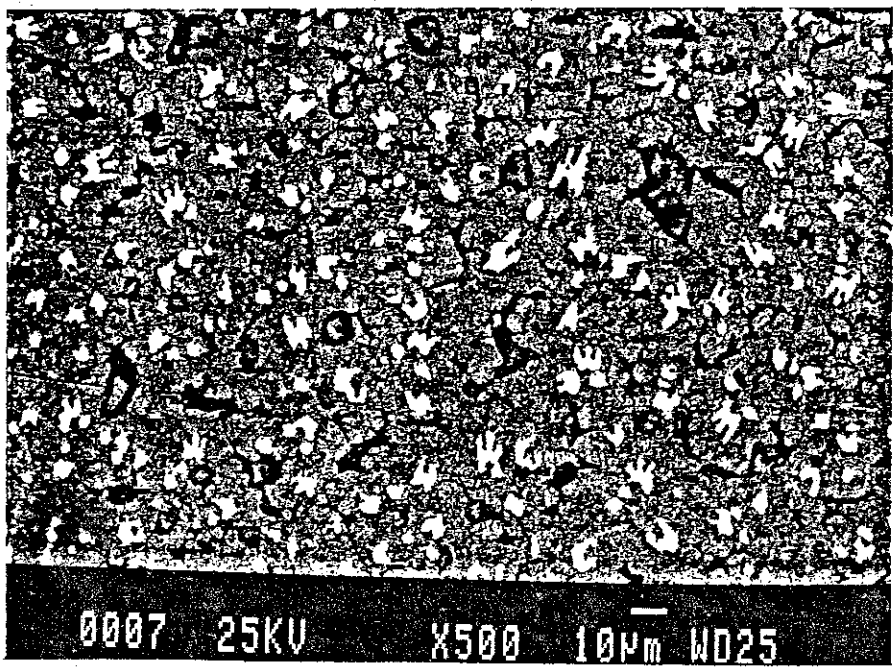


photo 1

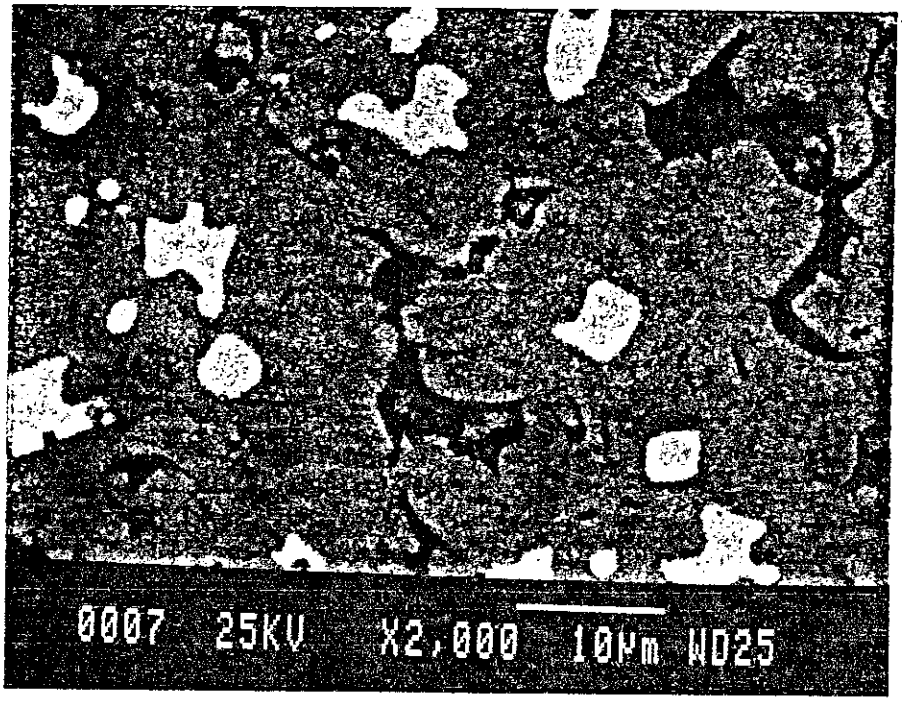


photo 2

composés non-magnétiques $LuRh_4B_{4-y}$ de la phase bct

La photo de l'échantillon $LuRh_4B_{3.75}$ (photo no 3) et la photo de l'échantillon $LuRh_4B_{3.9}$ (photo no 4) au microscope à balayage montrent qu'il existe trois phases dans les échantillons:

pour $LuRh_4B_{3.75}$: la phase grise soit $LuRh_4B_{3.75}$, la phase blanche soit $LuRh_3B_2$, la phase noire soit RhB

pour $LuRh_4B_{3.9}$: la phase grise soit $LuRh_4B_{3.9}$, la phase blanche soit $LuRh_3B_2$, la phase noire soit RhB

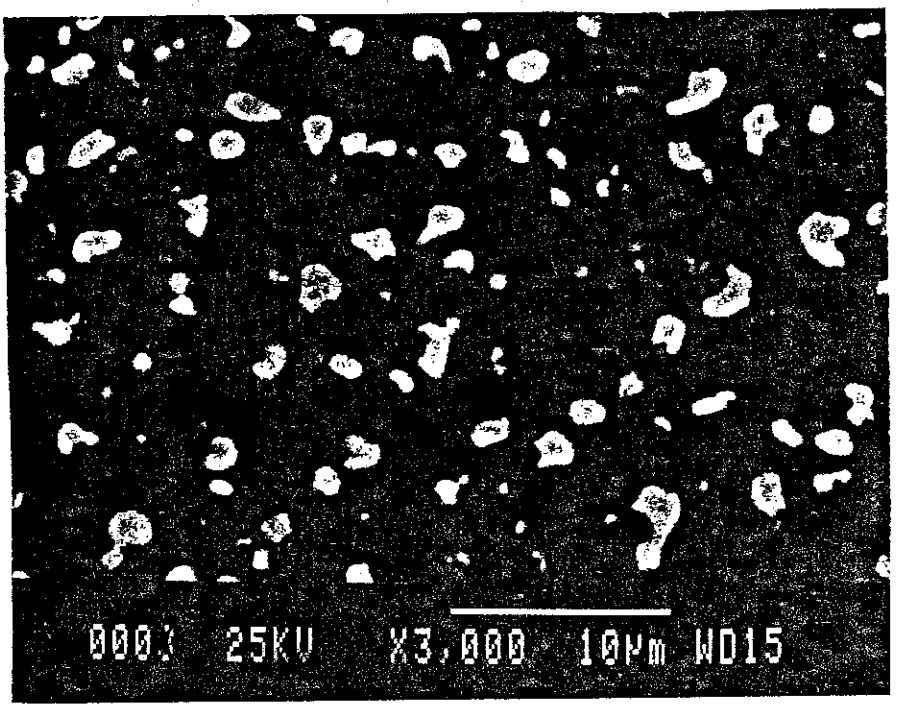


photo 3

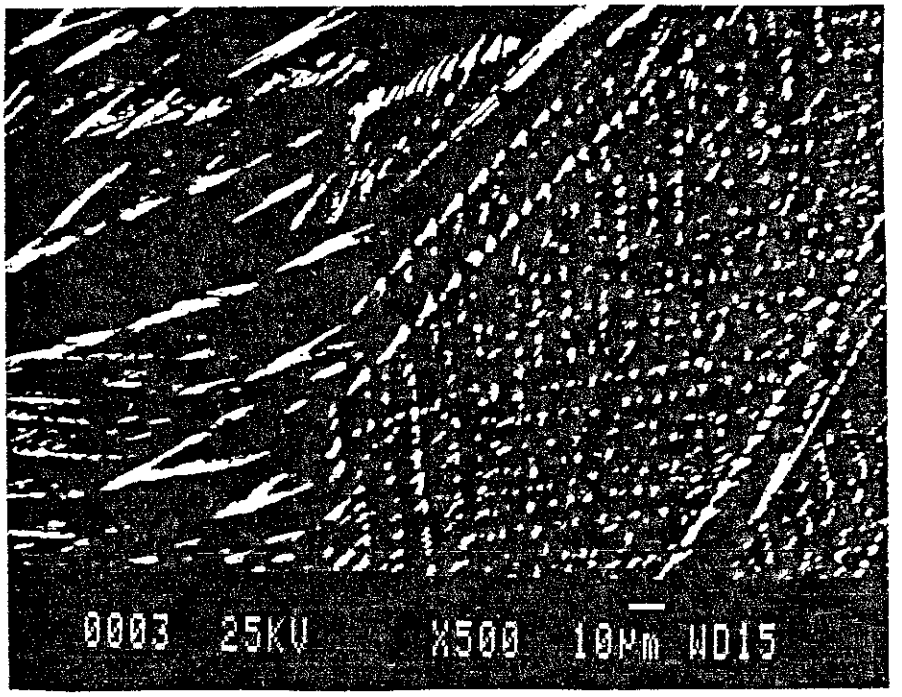


photo 4

composés magnétiques de la phase bct

composés stochiometriques $ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$ et $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$

L'échantillon $ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$ est homogène (voir photo no 5). Il n'y a pas de phase parasite.

L'échantillon $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ est presque homogène. Très peu de phase parasite (blanche) existe dans l'échantillon (voir photo no 6).

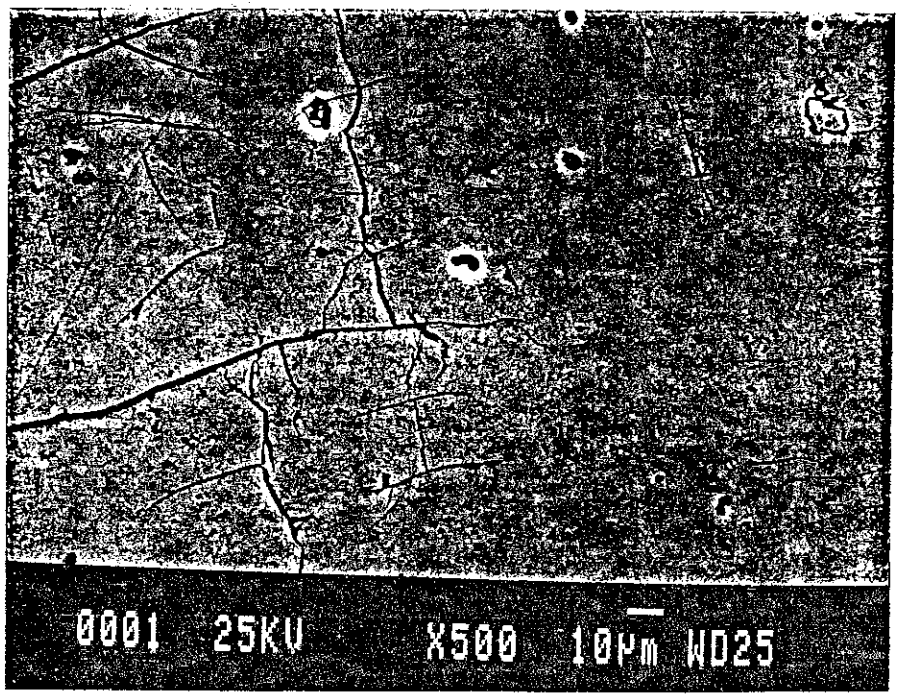


photo 5

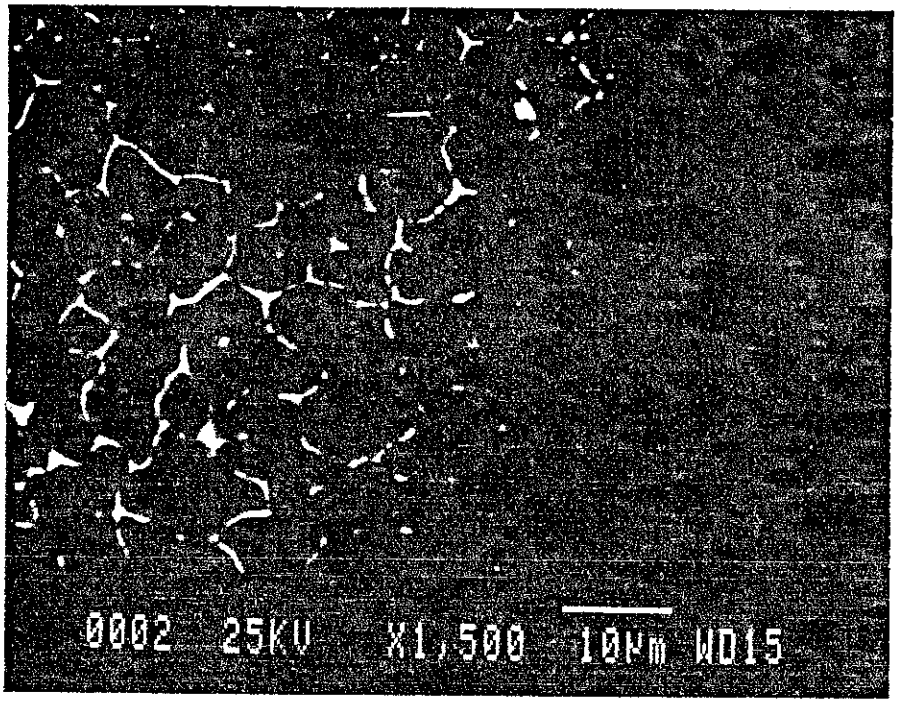


photo 6

composés non-stoechiométriques.

$ErRh_4B_{3.75}$

Trois phases existent dans l'échantillon: $ErRh_4B_{3.75}$ (gris) $ErRh_3B_2$ (blanc) et RhB (noir).

L'échantillon plaquette est examinée selon deux directions:

La direction A est perpendiculaire à la surface de la plaquette (photo no 7 et 8) . Nous pouvons voir que la phase blanche $ErRh_3B_2$ se forme en larges précipités . Cette phase occupe 17.8% de surface de l'échantillon.

Direction B est sur la tranche (photo no 9) .La phase blanche $ErRh_3B_2$ se forme comme des colonnes.

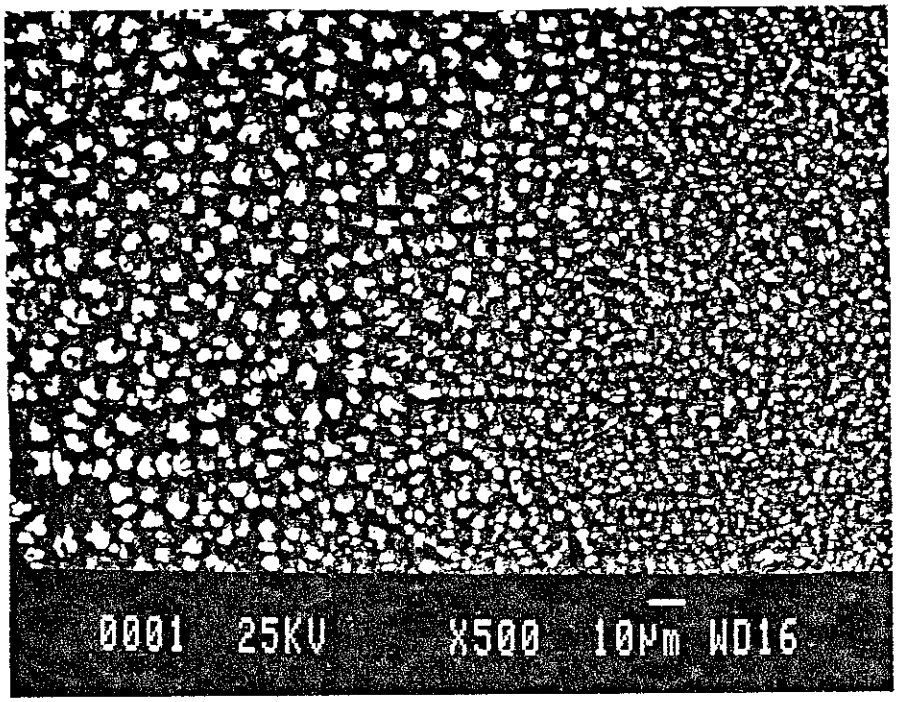


photo 7

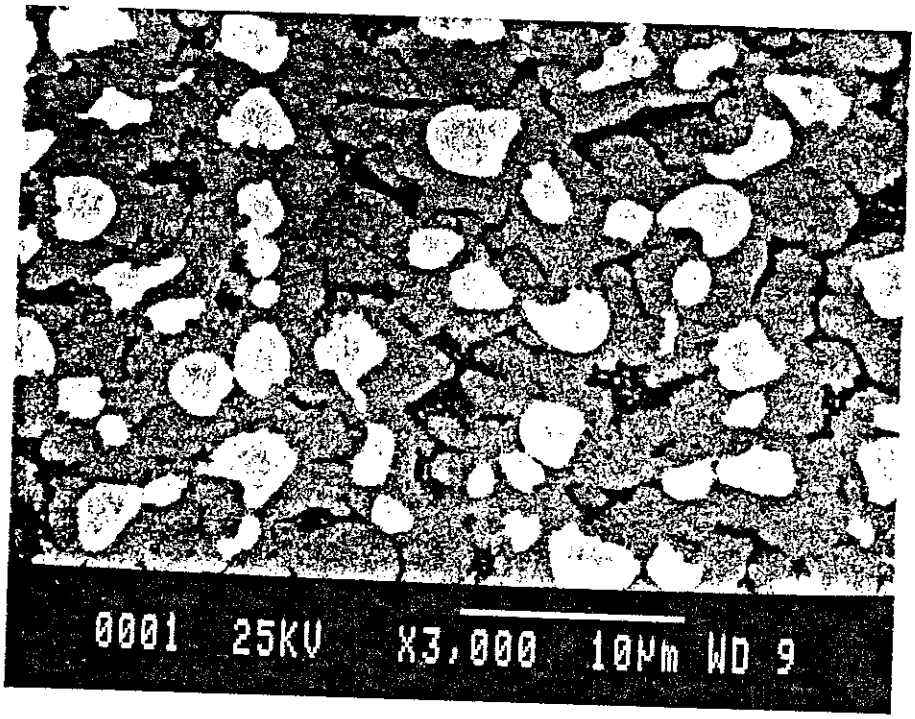


photo 8

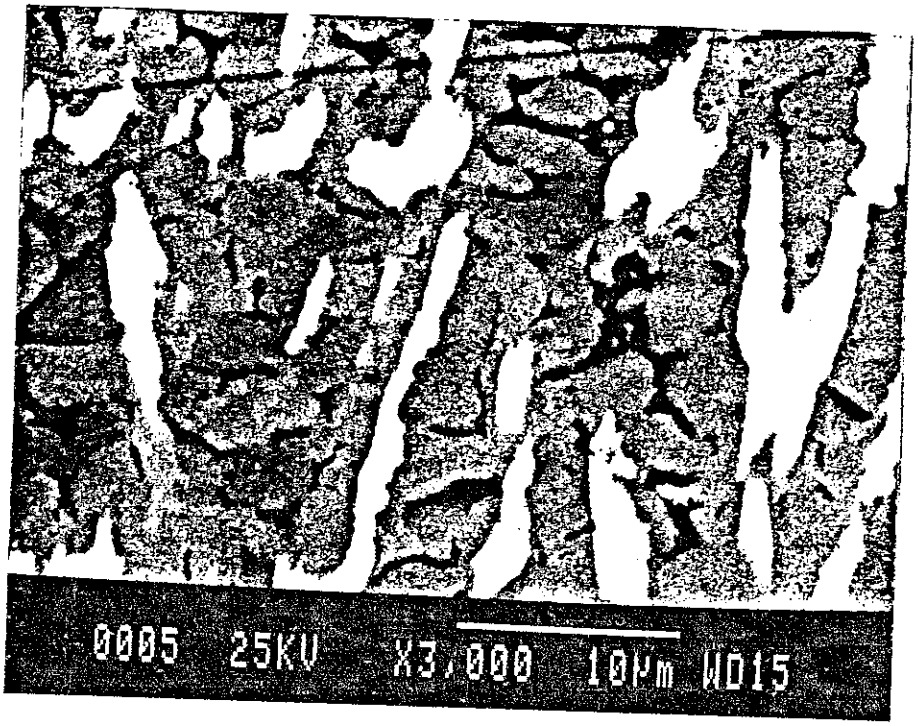


photo 9

$ErRh_4B_{3.8}$(0.073g)

L'échantillon a été préparé à Bordeaux avec du Ruthénium de pureté 99.999%. Il montre au microscope à balayage trois phases détectées (voir photo no 10 et no 11): $ErRh_4B_{3.8}$ (gris), $ErRh_3B_2$ (blanche),et RhB (noir).

La phase blanche occupe 36% de surface en comparant à tout l'échantillon.

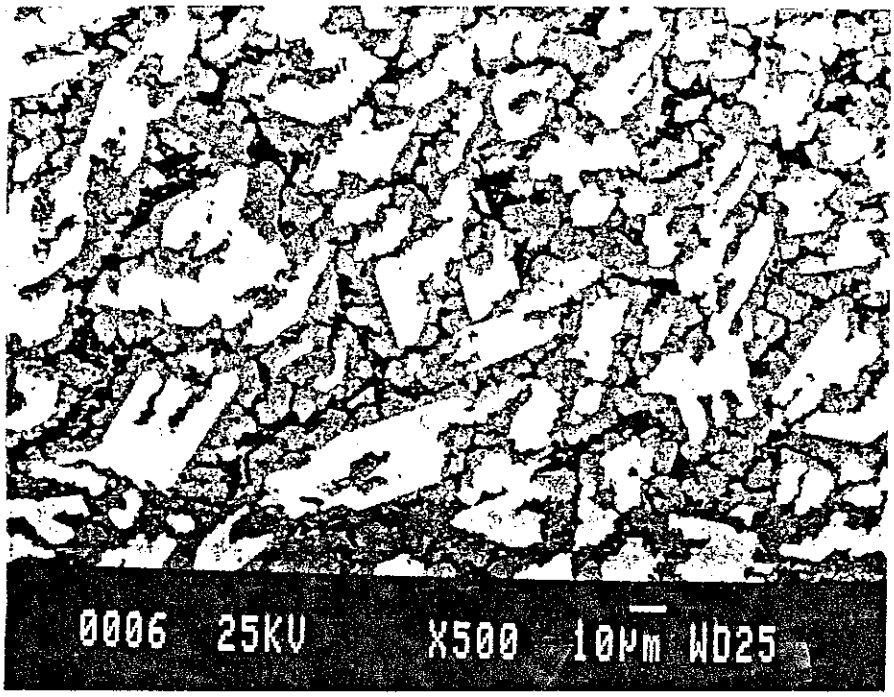


photo 10

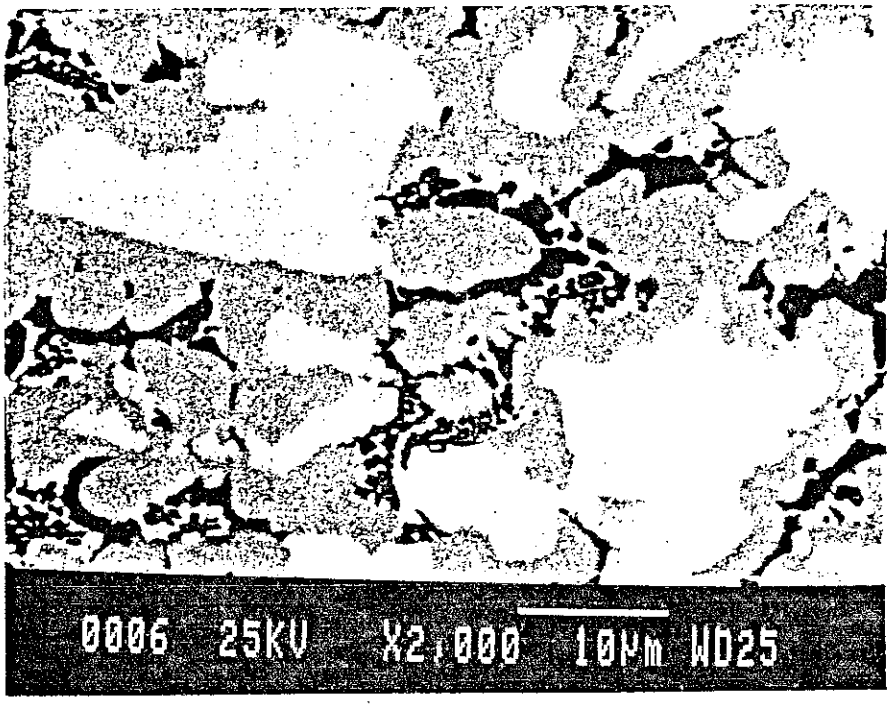


photo 11

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$

L'échantillon contient aussi trois phases détectées (voir photo no 12 et no 13): $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$ (gris), $ErRh_3B_2$ (blanche),et RhB (noir).

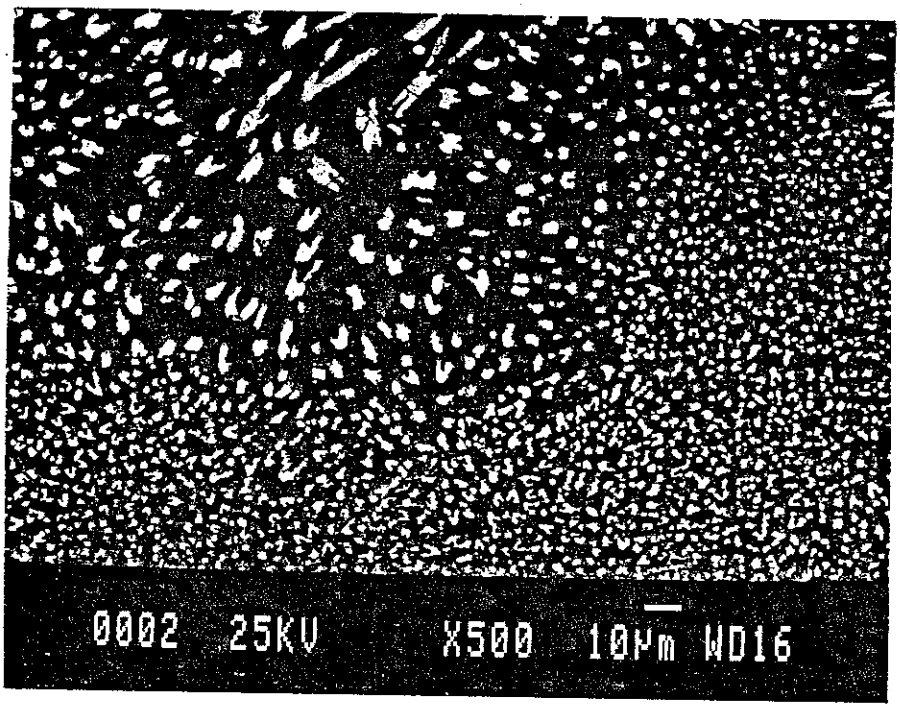


photo 12

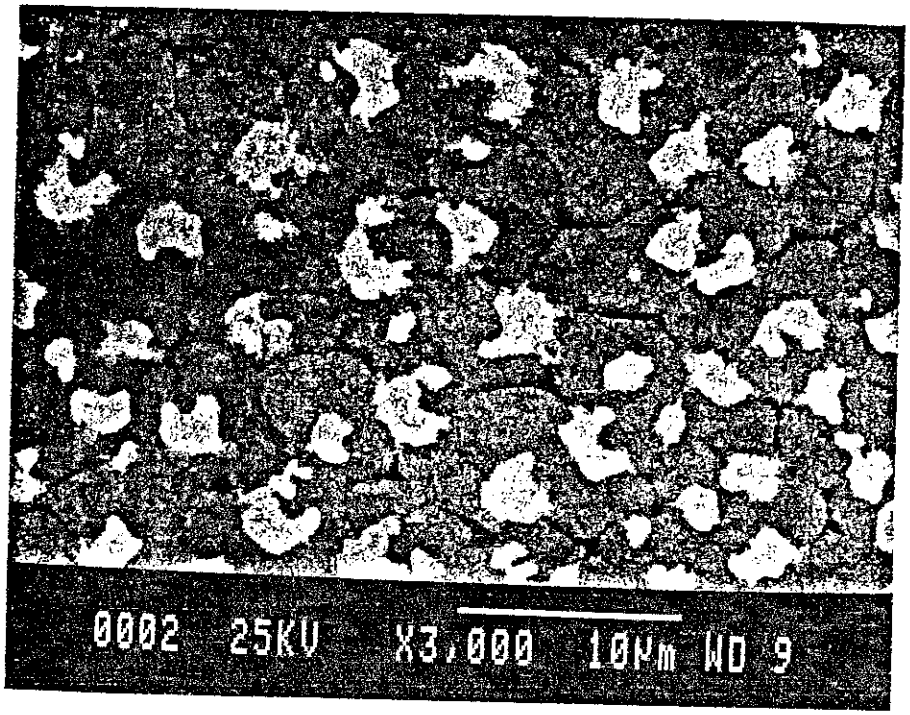
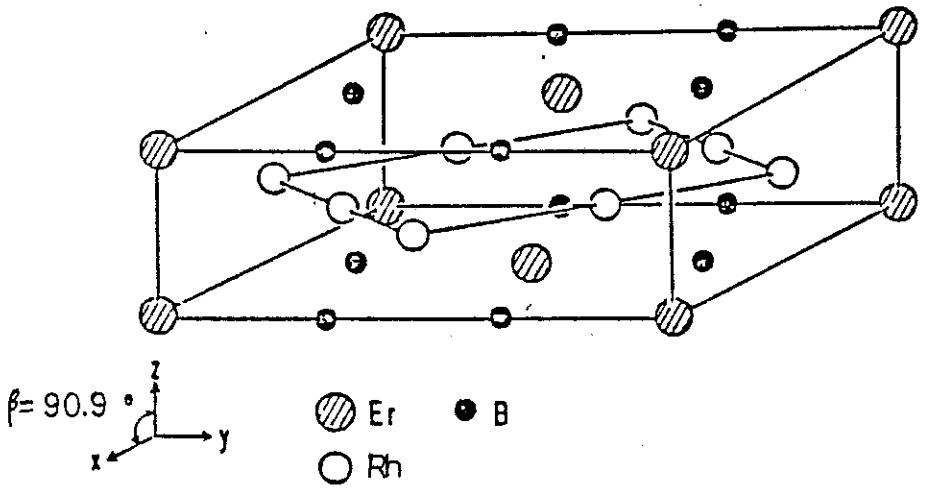


photo 13

III PHASE $ERRH_3B_2$

Dans les composés $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$,il existe une phase parasite $ErRh_3B_2$. Surtout dans les composés lacunaire de Bore ,c'est à dire preparés avec un déficit en Bore, cette phase occupe une partie de l'échantillon. Il est nécessaire d'analyser cette phase.

1)la structure cristallographique de $ErRh_3B_2$ est représentée dans la Fig(IV-7)



Fig(IV-7) la structure d'$ErRh_3B_2$

a=5.362 A

b=9.288 A

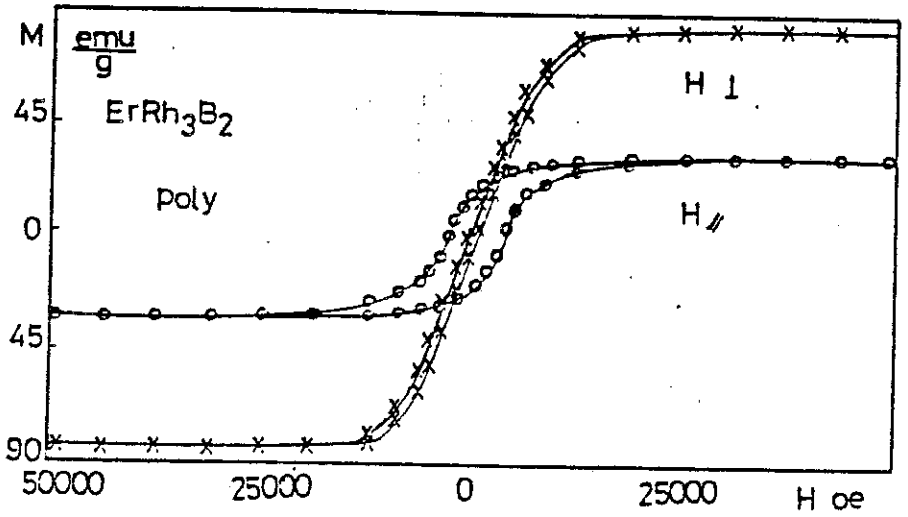
c=3.099 A

β=90.9°

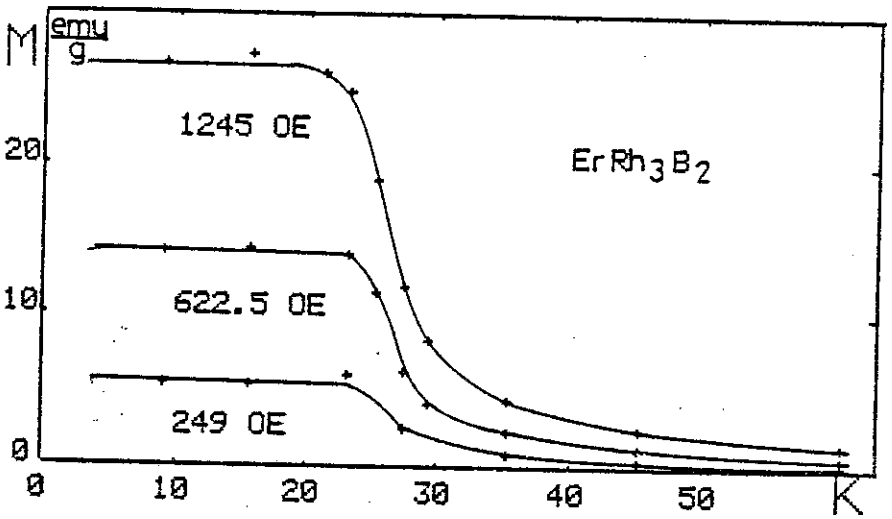
2) Etude de $ErRh_3B_2$

--mesure d'aimantation

la Fig(IV-8,9) représente l'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température d'un échantillon polycristallin. L'aimantation à saturation atteint 81.4 emu/g dans la direction perpendiculaire et 34.2 emu/g dans la direction parallèle à la surface principale de l'échantillon. Pour un échantillon monocristallin l'aimantation à saturation atteint 97 emu/g dans la direction de facile aimantation. Sur la Fig(IV-9), on peut voir une transition ferromagnétique à 25 K. Ce résultat démontre qu'il est possible d'orienter les cristallites suivant l'axe de facile aimantation dans le sens du gradient de température appliqué au cours de la trempe.



Fig(IV-8)



Fig(IV-9)

--mesure de chaleur spécifique

La Fig(IV-10) représente la chaleur spécifique en fonction de la température. Un grand saut de la chaleur spécifique se trouve à 25 K et est sensiblement égale à 1.5R.

T SUP

--détermination de la fraction d'$ErRh_3B_2$

La fraction d'$ErRh_3B_2$ est difficile à évaluer.Quand meme nous pouvons la déterminer par trois méthodes:

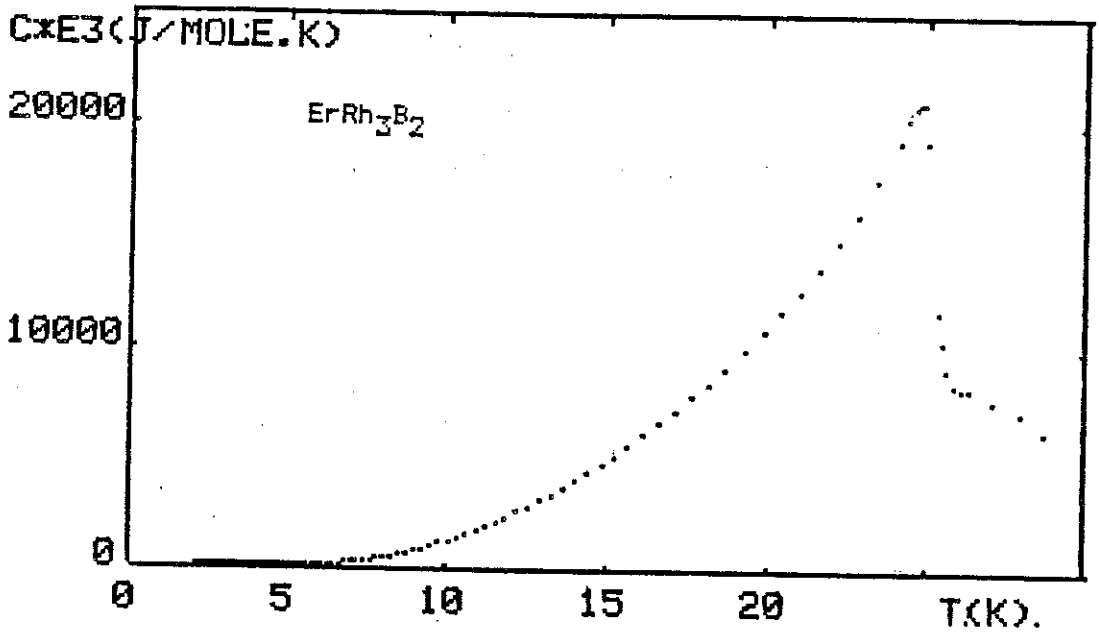
--calculer la surface de la phase $ErRh_3B_2$ d'après l'étude des images au microscope.

--comparer le saut de chaleur spécifique à 25 K environ à 1.5R,amplitude du saut de chaleur spécifique de $ErRh_3B_2$.

--comparer l'aimantation spontanée à 8-12K environ (pour éviter l'influence de l'hystérésis supraconductrice). Puisque nous avons obtenu la valeur de l'aimantation à saturation dans l'axe de facile aimantation σ_{max}=97 emu/g d'un échantillon $ErRh_3B_2$ monocristallin, pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ dans un échantillon polycristallin, nous devons mesurer l'aimantation spontanée dans trois directions σ_x,σ_y,σ_z;

--mesure de chaleur spécifique

La Fig(IV-10) représente la chaleur spécifique en fonction de la température. Un grand saut de la chaleur spécifique se trouve à 25 K et est sensiblement égale à 1.5R.



--détermination de la fraction d'$ErRh_3B_2$

La fraction d'$ErRh_3B_2$ est difficile à évaluer.Quand meme nous pouvons la déterminer par trois méthodes:

--calculer la surface de la phase $ErRh_3B_2$ d'après l'étude des images au microscope. Cette méthode surévalue cette concentration X parce que la surface varie comme C . ($C=\Sigma s/S$).

--comparer le saut de chaleur spécifique à 25 K environ à 1.5R,amplitude du saut de chaleur spécifique de $ErRh_3B_2$.

--comparer l'aimantation spontanée à 8-12K environ (pour éviter l'influence de l'hystérésis supraconductrice). Puisque nous avons obtenu la valeur de l'aimantation à saturation dans l'axe de facile aimantation $\sigma max=97$ emu/g d'un échantillon $ErRh_3B_2$ monocristallin, pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ dans un échantillon polycristallin, nous devons mesurer l'aimantation spontanée dans trois directions $\sigma x, \sigma y, \sigma z$; l'aimantation spontanée moyenne

$$\sigma=\sqrt{\sigma x +\sigma y +\sigma z}$$

La fraction d'$ErRh_3B_2$ est déterminée par $\sigma/\sigma max$.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU COMPOSE $ErRh_4B_4$ DE STRUCTURE TYPE $CeCo_4B_4$ (PHASE PRIMITIVE TETRAGONALE)

CHAPITRE V

ETUDE DU COMPOSE $ErRh_4B_4$
DE STRUCTURE TYPE $CeCo_4B_4$
(PHASE PRIMITIVE TETRAGONALE)

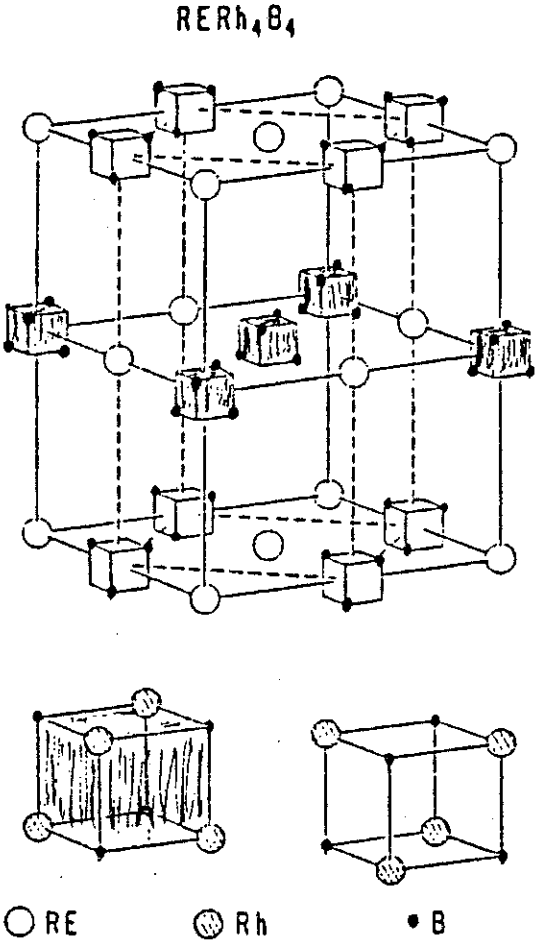
A.RESULTATS ANTERIEURS

$ErRh_4B_4$ phase primitive (notée $ErRh_4B_4$ pt) est bien connu comme un supraconducteur ferromagnétique réentrant.[66]

Depuis sa decouverte, plusieurs physiciens ont fait de nombreuses expériences concernant la mesure de résistance, de champ critique, de susceptibilité, d'aimantation, de chaleur spécifique, d'atténuation des ultrasons, de la diffraction des neutrons, de l'effet Mossbauer, de l'effet tunnel etc. La plupart des publications se concentrent sur les propriétés réentrantes et considèrent les électrons d comme des électrons libres qui induisent la supraconductivité.

Nous présentons brièvement ici quelques résultats importants:

La structure cristallographique quadratique de la phase primitive est représentée sur la Fig(V-1).

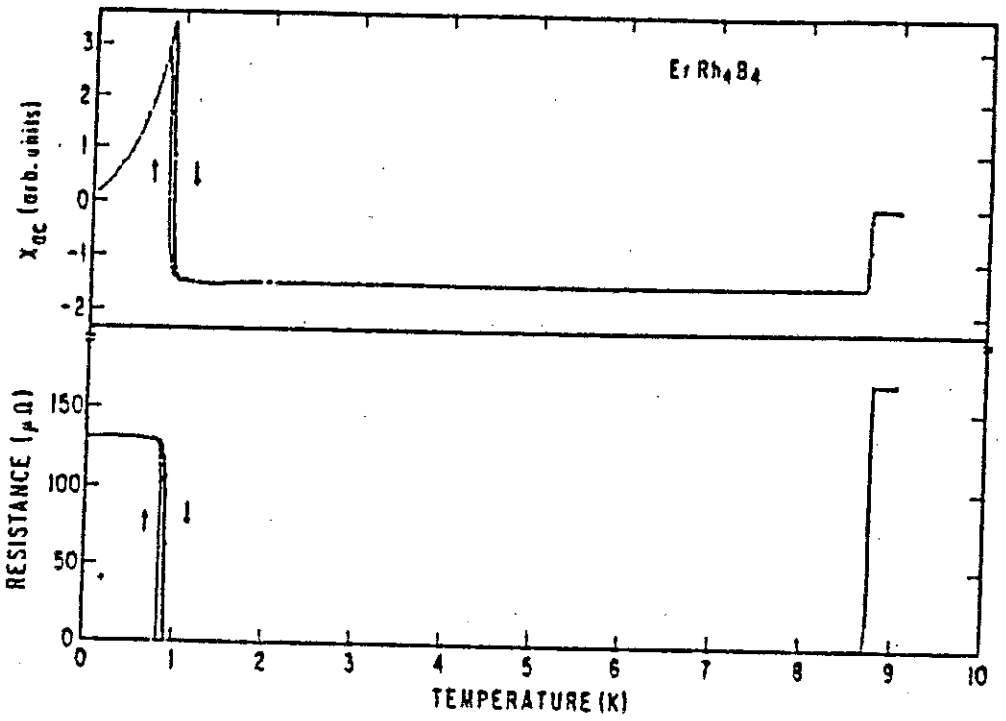


Fig(V-1): *Structure cristallographique primitive de $RERh_4B_4$. Le cluster Rh_4B_4 n'est pas dans l'échelle (réf.37).*

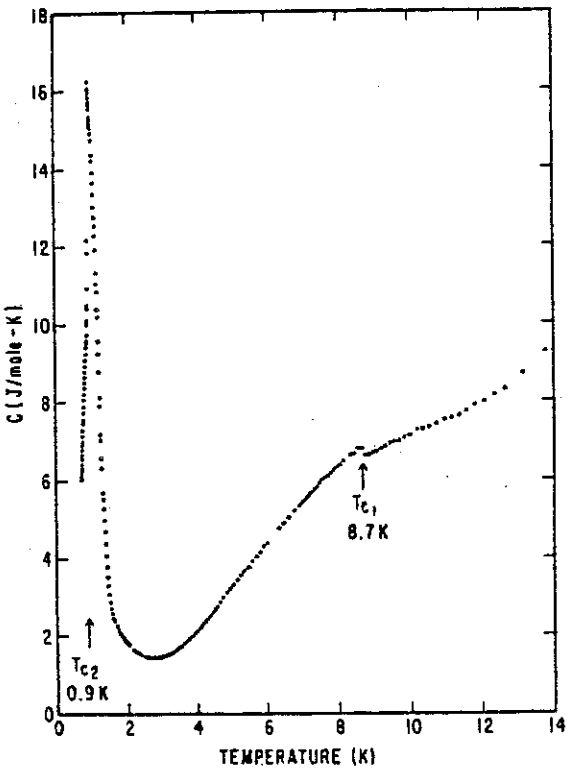
Les Fig(V-2-5) représentent la variation de la susceptibilité alternative ,de la résistance et de la chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin en fonction de la température. On peut voir que $ErRh_4B_4$ est supraconducteur à T_{c1} = 8.7 K et redevient normal à T_{c2} = 0.9 K.

Au dessous de T_{c2}, la résistance de $ErRh_4B_4$ est inférieure à sa résistance au dessus de Tc1 (à l'état paramagnétique). Tachiki, Tournier, Genicon et al (78) proposent une possibilité de supraconductivité des parois de Bloch dans les composés pour expliquer ce phenomène.

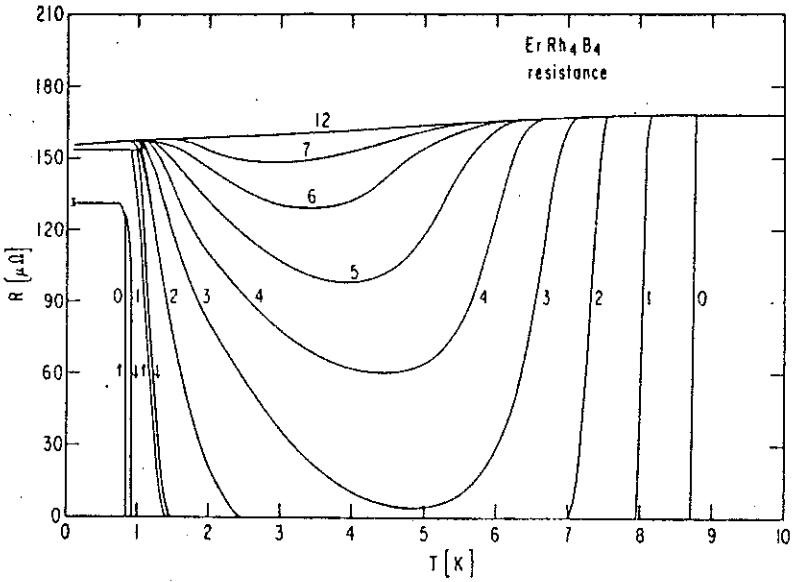
A partir de la mesure de résistance de $ErRh_4B_4$ dans un intervalle de température (OK-10k) et sous différents champs magnétiques (H variant de O à 12 Koe) (voir Fig(V-4), le champ critique a été déterminé en fonction de la température quand la résistance atteint 50% de sa valeur à l'état normal. (voir Fig(V-5))



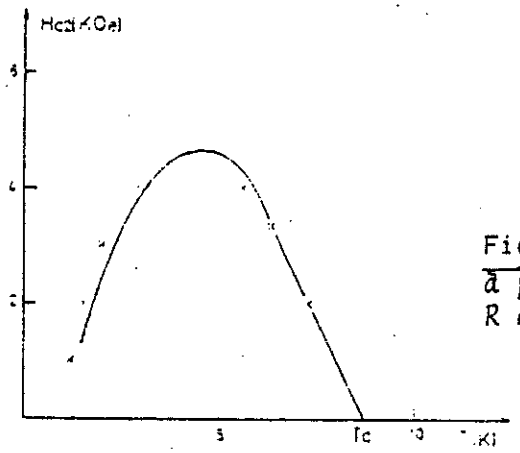
Fig(V-2) : *Susceptibilité alternative et résistance électrique de $ErRh_4B_4$ (66).*



Fig(V-3) chaleur spécifique en fonction de la température de $ErRh_4B_4$ en champ nul. (ref.37)



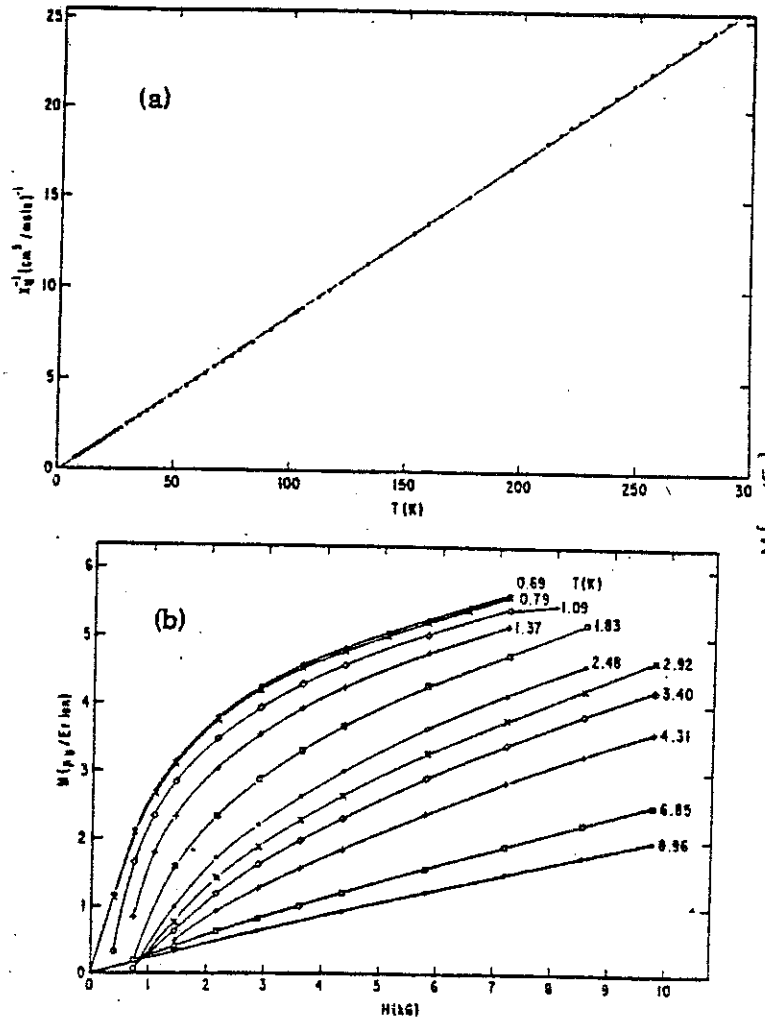
Fig(V-4) : *Résistance électrique de $ErRh_4B_4$ en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués (16).*



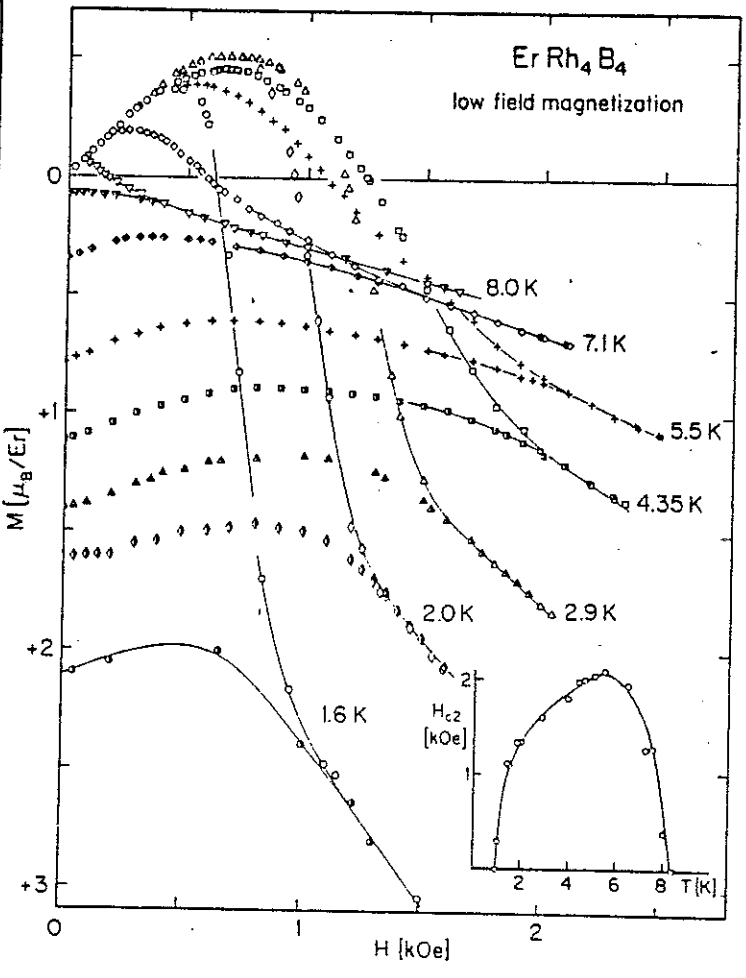
Fig(V-5) : *Champ critique H_{c2} de $ErRh_4B_4$ déterminé à partir des mesures de résistance électrique quand R atteint 50 % de sa valeur à l'état normal (16).*

Des mesures de l'aimantation sont montrées dans Fig(V-6-8). La valeur de l'aimantation à saturation 7.65μ_B/Er indique l'influence de champ cristallin, mais sous champ faible l'inverse de la susceptibilité 1/Xm(T) suit une loi de Curie-Weiss avec μ_{eff}=9.62μ_B/Er correspondant à la même valeur que celle des ions libres d'Er^{+++}. Une étude du champ cristallin a démontré que cela est aussi un effet de champ cristallin par coincidence <23>.

Fig (V-8) représente les courbes de l'aimantation sous champ faible à différentes températures. Notons que quand la température s'approche de la température de transition magnétique Tm, les courbes sont de plus en plus verticales. La transition du premier ordre de type I au type II n'est pas observée faute d'une représentation de l'aimantation en fonction du champ interne.



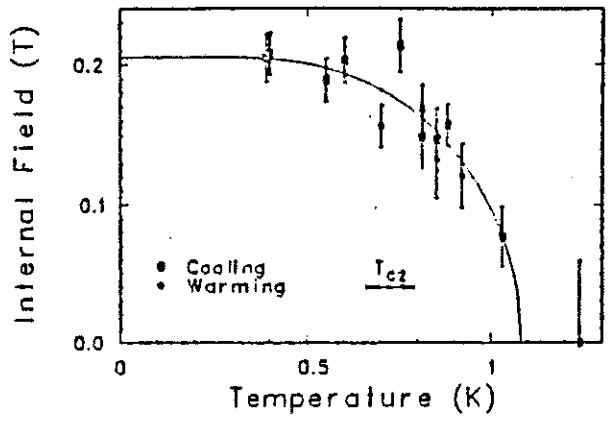
Fig(V-7)



Fig(V-8)

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la possibilité de coexistence de la supraconductivité et d'un ordre ferromagnétique dans ce composé.[63] Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées sur des poudres et un monocristal[23]. Quand on diminue la température des échantillons, un seul pic de Bragg apparaît au dessous de Tm, cela prouve l'existence d'une structure magnétique périodique dont la périodicité est 100 Å. Au dessous de T_{c2}, seule la phase ferromagnétique est observée.

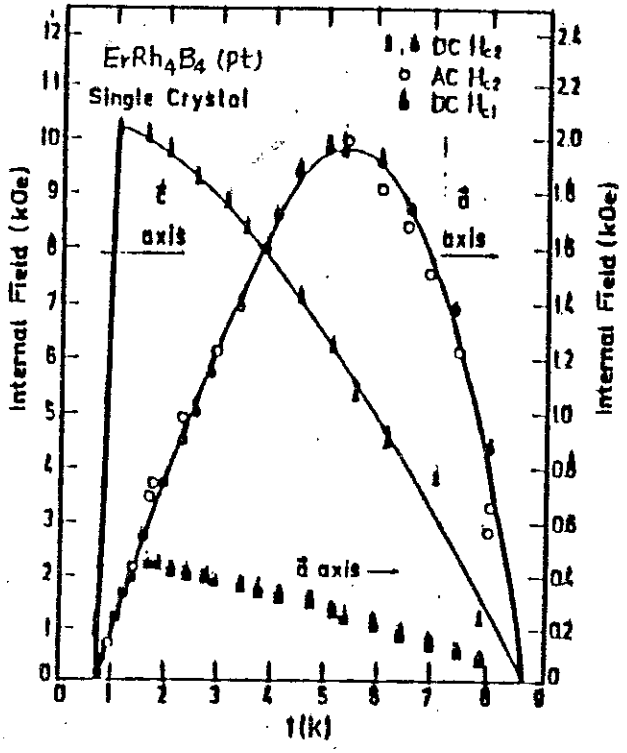
Comme le montre la Fig(V-9), en utilisant l'effet Mossbauer de l'isotope Fe comme une micro-sonde, des mesures de champ hyperfin sur $ErRh_4B_4$ aux températures voisines de T_{c2} ont montré que l'ordre ferromagnétique persiste même au dessus de T_{c2}.



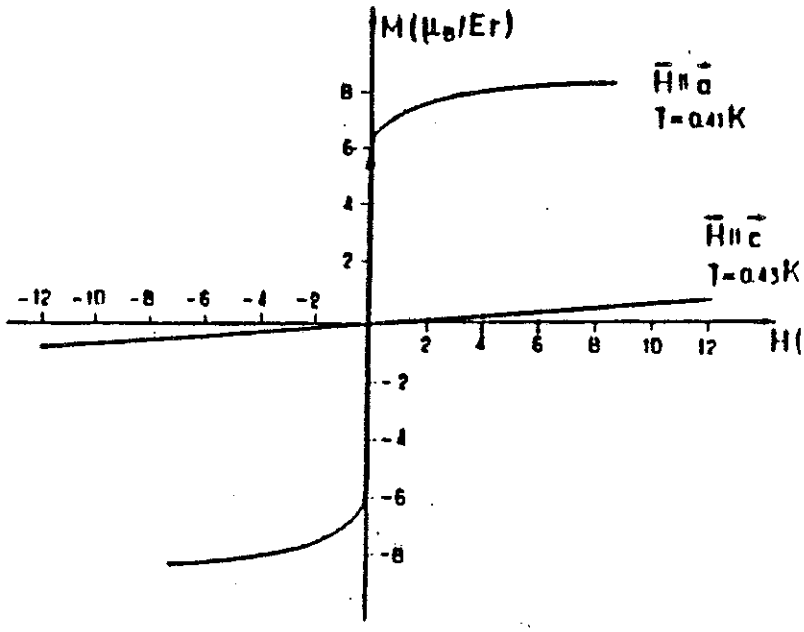
Fig(V-9) : *Champ interne de $ErRh_4B_4$ déterminé à partir de mesures de champ hyperfin (ref. 20).*

G.W.Crabtree et al [21] ont étudié sur un échantillon monocristallin le champ critique en fonction de la température sur un axe a du plan de facile aimantation et sur l'axe $\vec{c}$ dans la direction de difficile aimantation. Le diagramme de phase est présenté dans la Fig(V-10).

Une analyse[19] montre que le champ critique le long de l'axe $\vec{c}$ est seulement déterminé par l'effet orbital, car Xm est très petit (voir Fig(V-11). La valeur expérimentale ($H_{c2}(Tm) / T_{c1}$) / (dH_{c2}/dT) = 0.66 est en bon accord avec la théorie de Gor'kov. Autrement dit, la supraconductivité sur l'axe $\vec{c}$ ressemble à celle d'un supraconducteur non-magnétique jusqu'à $T=T_{c2}$. La forme de $H_{c2}(T)$ sur l'axe $\vec{c}$ est donc celle d'un supraconducteur de type B.C.S.. Xm sur l'axe $\vec{a}$,en revanche, est très grand, la propriété de l'axe a représente ainsi celle d'un supraconducteur magnétique.



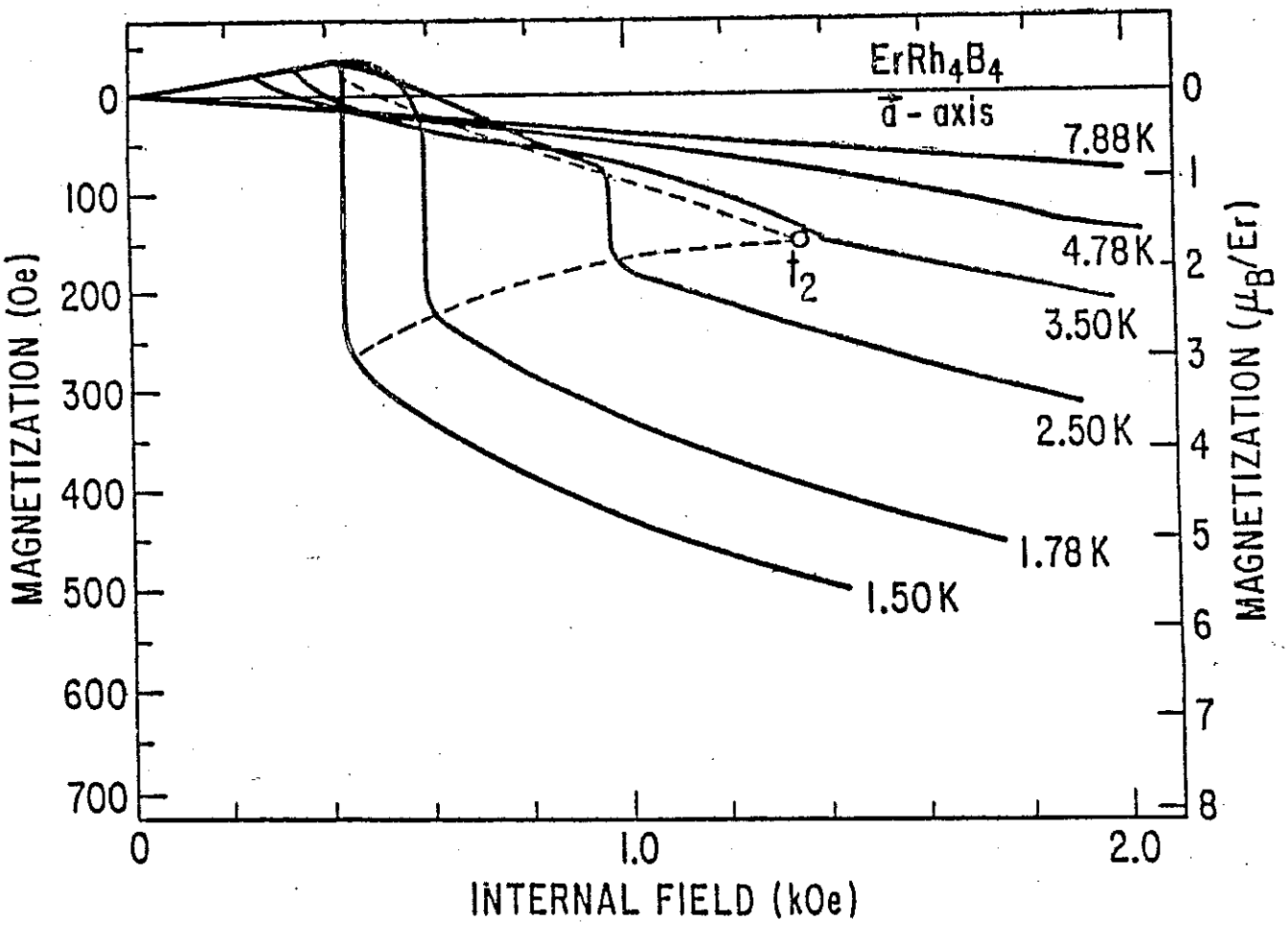
Fig(V-10)



Fig(V-11)

La Fig(V-12) présente des courbes de première aimantation selon l'axe a à différentes températures. Au dessous de la température t_2 = 3.4 K, la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal est du premier ordre (pente infinie). Le changement de l'ordre de la transition indique l'existence de trois phases [19]. La température critique est appelée le point tricritique.

Dans la littérature [21], le phénomène tricritique est seulement observé sur monocristal.



Fig(V-12)

A l'issue de cette présentation, nous faisons les remarques suivantes:

--$ErRh_4B_4$ est un supraconducteur ferromagnétique. Il est supraconducteur à T_{c1} = 8.7 K et en dessous de 0.7 K il devient ferromagnétique. Dans une région intermédiaire 0.9K < T < 1.2K, la supraconductivité peut coexister avec une structure magnétique modulée <37>.

--$ErRh_4B_4$ présente une forte anisotropie à cause du champ cristallin. H_{c2} suivant l'axe $\vec{c}$ est beaucoup plus élevé que H_{c2} suivant l'axe $\vec{a}$.

--Le composé monocristallin présente un phénomène tricritique.

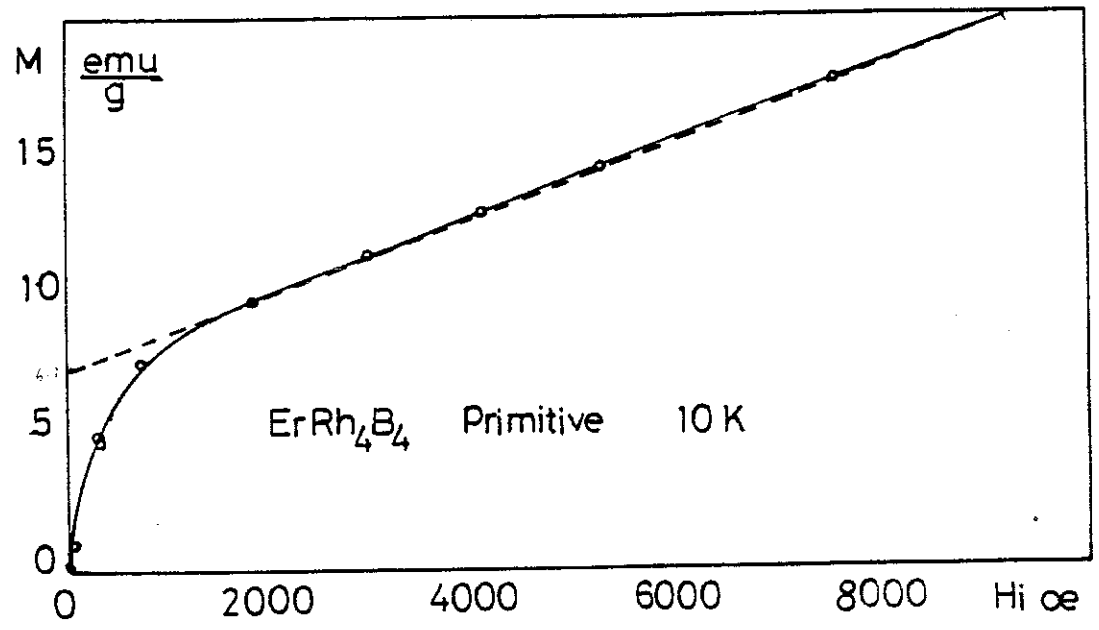
Nous avons fait des mesures magnétiques sur polycristaux au dessus de la température réentrante T_{c2}. Dans ce cas, le réseau de terres rares est paramagnétique. Ce composé est un système idéal pour étudier l'action des électrons itinérants en présence d'un réseau d'ions 4f proche du ferromagnétisme.

B.RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre échantillon est un polycristal (60.7mg, la masse spécifique : $10g/cm^3$).

L'échantillon a une forme irrégulière mais a une surface plane (de dimension 3mmx3mmx1mm environ). Pour les mesures d'aimantation, il est placé de telle façon que le champ appliqué soit perpendiculaire ou parallèle à la surface plane.

L'analyse microscopique montre qu'une phase parasite ferromagnétique de $ErRh_3B_2$ existe dans notre échantillon. Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K (par exemple voir la Fig(V-13)). Selon la méthode discutée dans le chapitre IV (p.57), a partir de l'aimantation spontanée et en comparant avec l'aimantation d'$ErRh_3B_2$, nous pouvons déterminer environ 10.2% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon. Cette valeur est un peu plus grande que celle obtenue par l'analyse d'image microscopique (8%).



Fig(V-13)

1-Mesure d'aimantation

--Mesure d'aimantation en fonction de champ magnétique M-H

1).L'effet Meissner

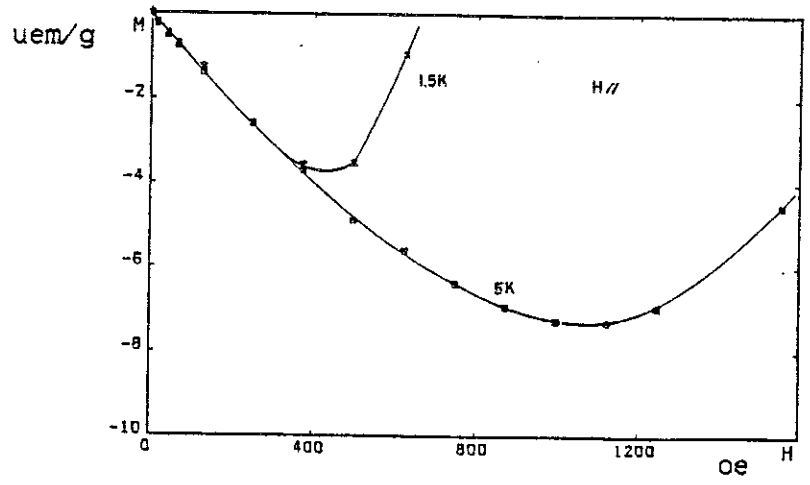
L'effet Meissner est montré dans les Fig (V-14) et (V-15), après refroidissement en champ nul et application du champ dans l'état supraconducteur.

L'effet Meissner est utilisé pour déterminer le coefficient du champ démagnétisant n qui dépend de la forme de l'échantillon et de la direction du champ appliqué.

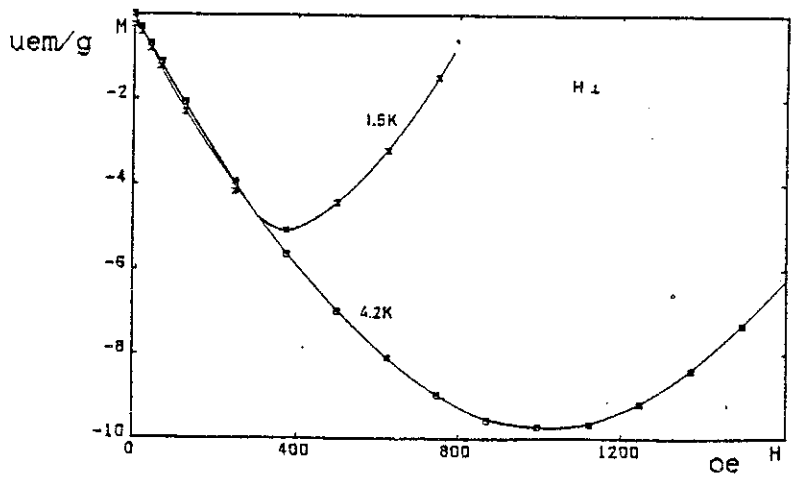
D'après la formule:

$$M/H=-1/4\pi(1-n) \qquad (uem/cm^3)$$

nous avons calculé respectivement n=0.5 et 0.2878 pour les champs perpendiculaire et parallèle à la surface principale.



Fig(V-14)



Fig(V-15)

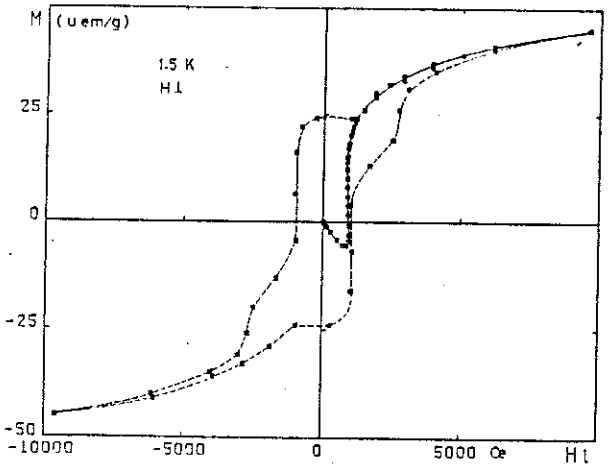
2).CYCLE D'HYSTERESIS DE L'AIMANTATION EN FONCTION DU CHAMP INTERNE

Les cycles d'hystérésis sous champ perpendiculaire et parallèle à la surface principale de l'échantillon à différentes températures sont représentés sur la Fig(V-16). Le champ magnétique interne

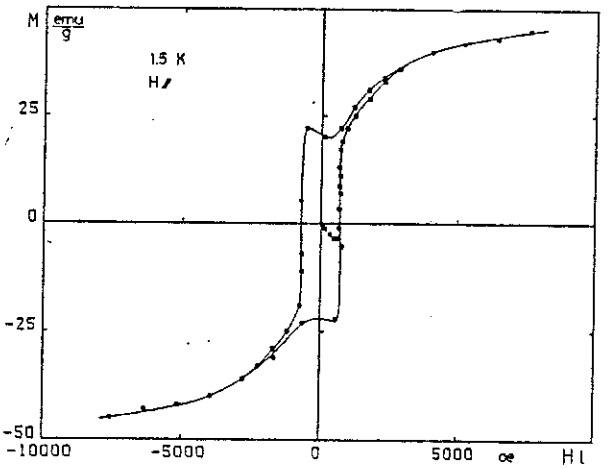
$$Hi=Ha-4\pi nM \qquad (V-1)$$

est obtenue en fonction du champ appliqué Ha, n est le coefficient du champ démagnétisant déterminé par la courbe de première aimantation dans la région des champs faibles (voir Fig(V-14,15)) d'après la formule:

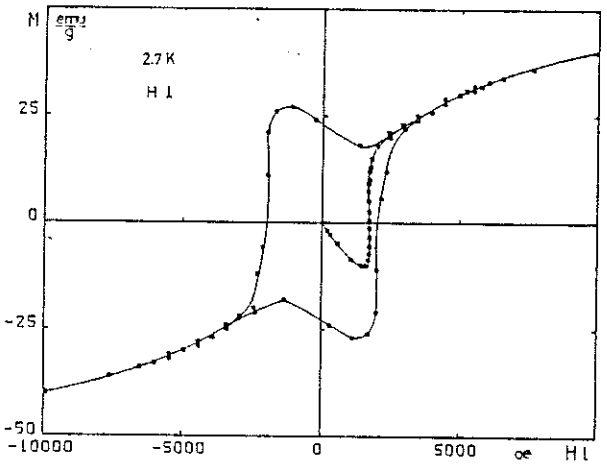
$$M/H=-1/4\pi(1-n) \quad (uem/cm^3) \qquad (V-2)$$



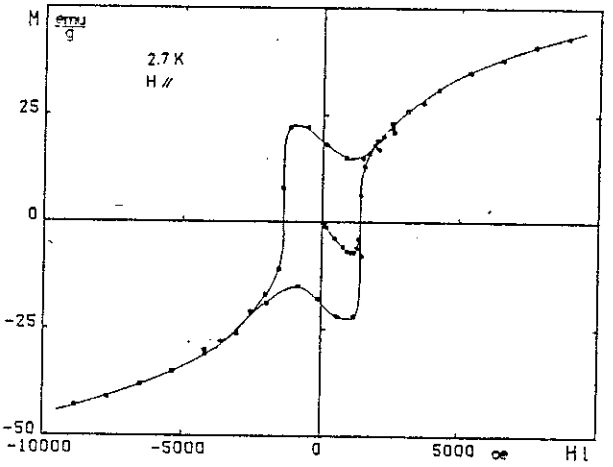
Fig(V-16a)



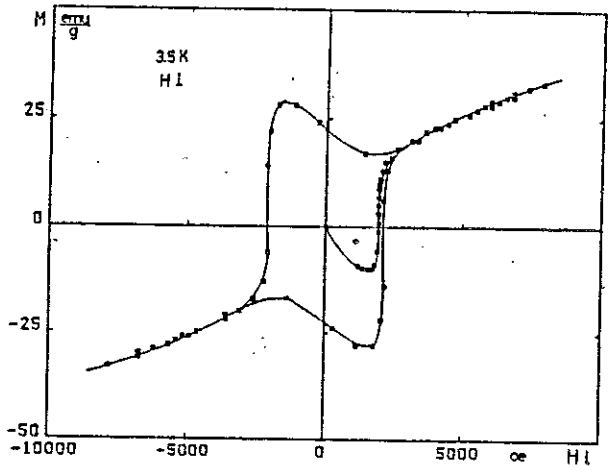
Fig(V-16b)



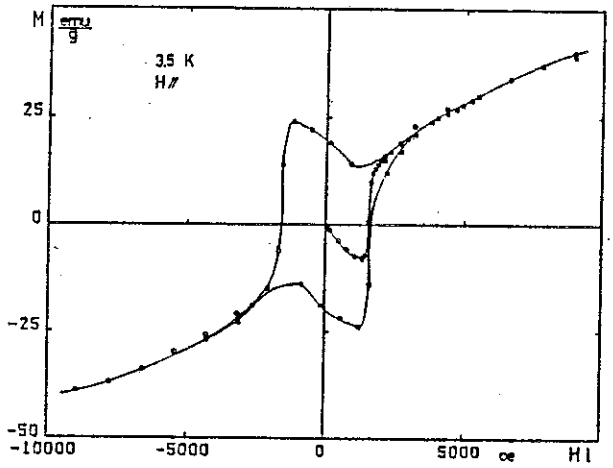
Fig(V-16c)



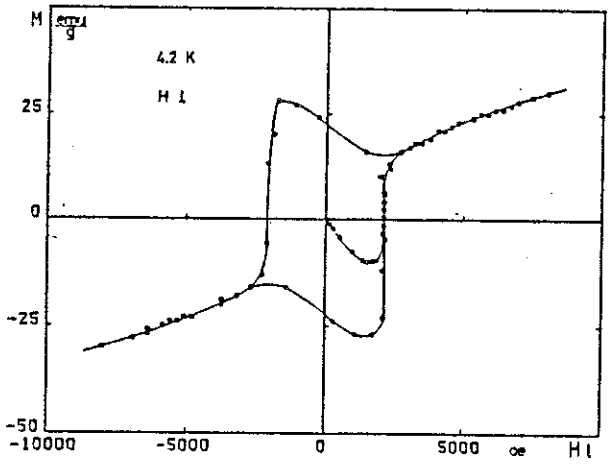
Fig(V-16d)



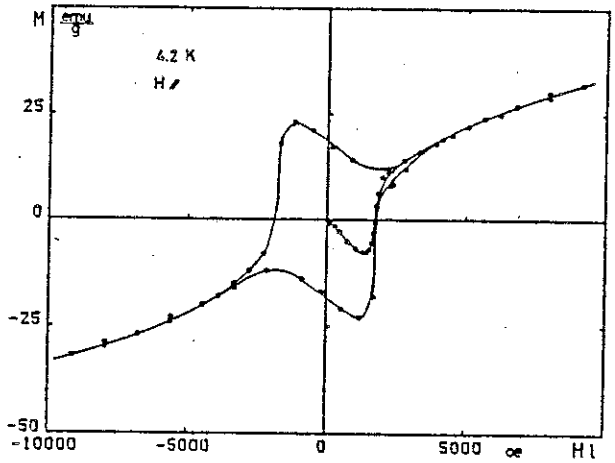
Fig(V-16e)



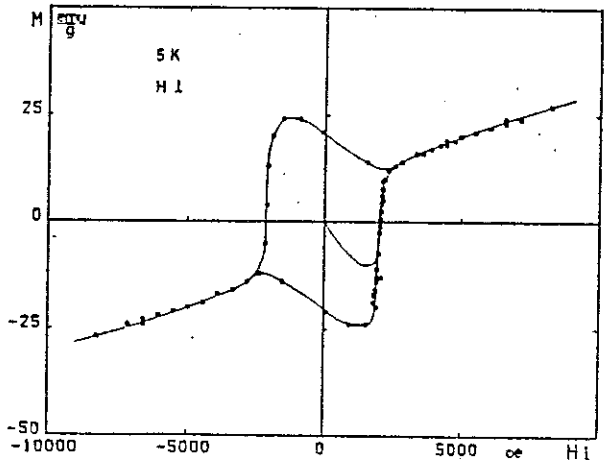
Fig(V-16f)



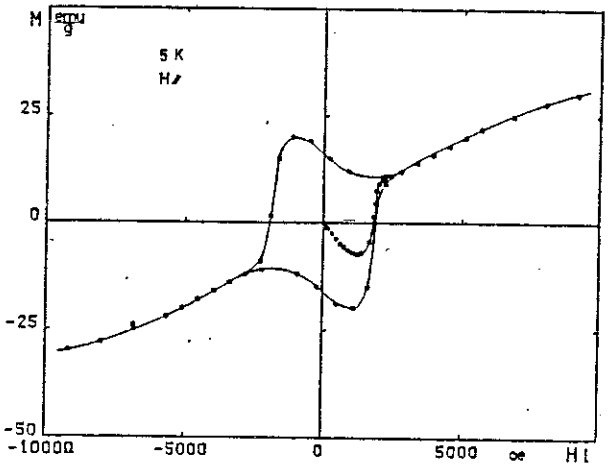
Fig(V-16g)



Fig(V-16h)



Fig(V-16i)



Fig(V-16j)

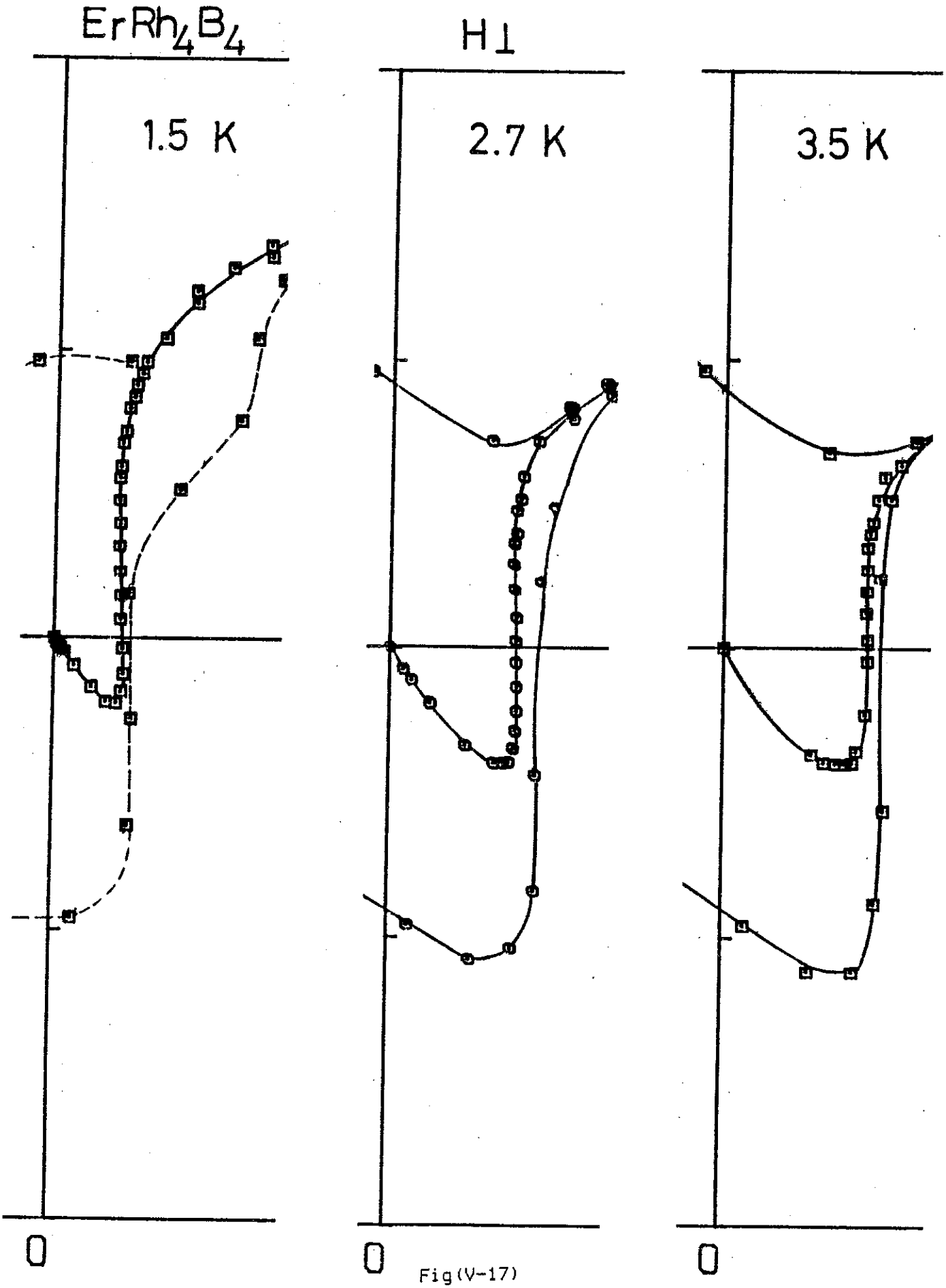
De l'étude du cycle d'hystérésis, nous relevons trois particularités:

a).Dans la Fig(V-16)(a-j)), on peut observer que les cycles d'hystérésis sont rectangulaires jusqu'à la température de 4 K environ.

b).L'aimantation rémanente (H = 0,M(H = 0) = 0) à chaque température est presque égale à l'amplitude du saut d'aimantation à la transition de sortie de l'état diamagnétique.

c) La courbe de la Fig(V-16a) montre une différence de champ critique entre la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis. Pour la courbe de première aimantation, la transition de sortie de l'état diamagnétique a lieu au champ H_1, mais pour le cycle d'hystérésis, la transition présente un double saut, le premier a lieu au champ H_1, l'autre au champ H_2. Ce phénomène existe seulement à très basse température $T < 2K$ et quand le champ magnétique est perpendiculaire à l'échantillon. Tout cela semble indiquer l'existence d'une nouvelle phase entre o et H_2, dans laquelle l'influence de l'énergie magnétique sur la supraconductivité est affaibie, la transition a alors lieu dans le champ $H_2 > H_1$.

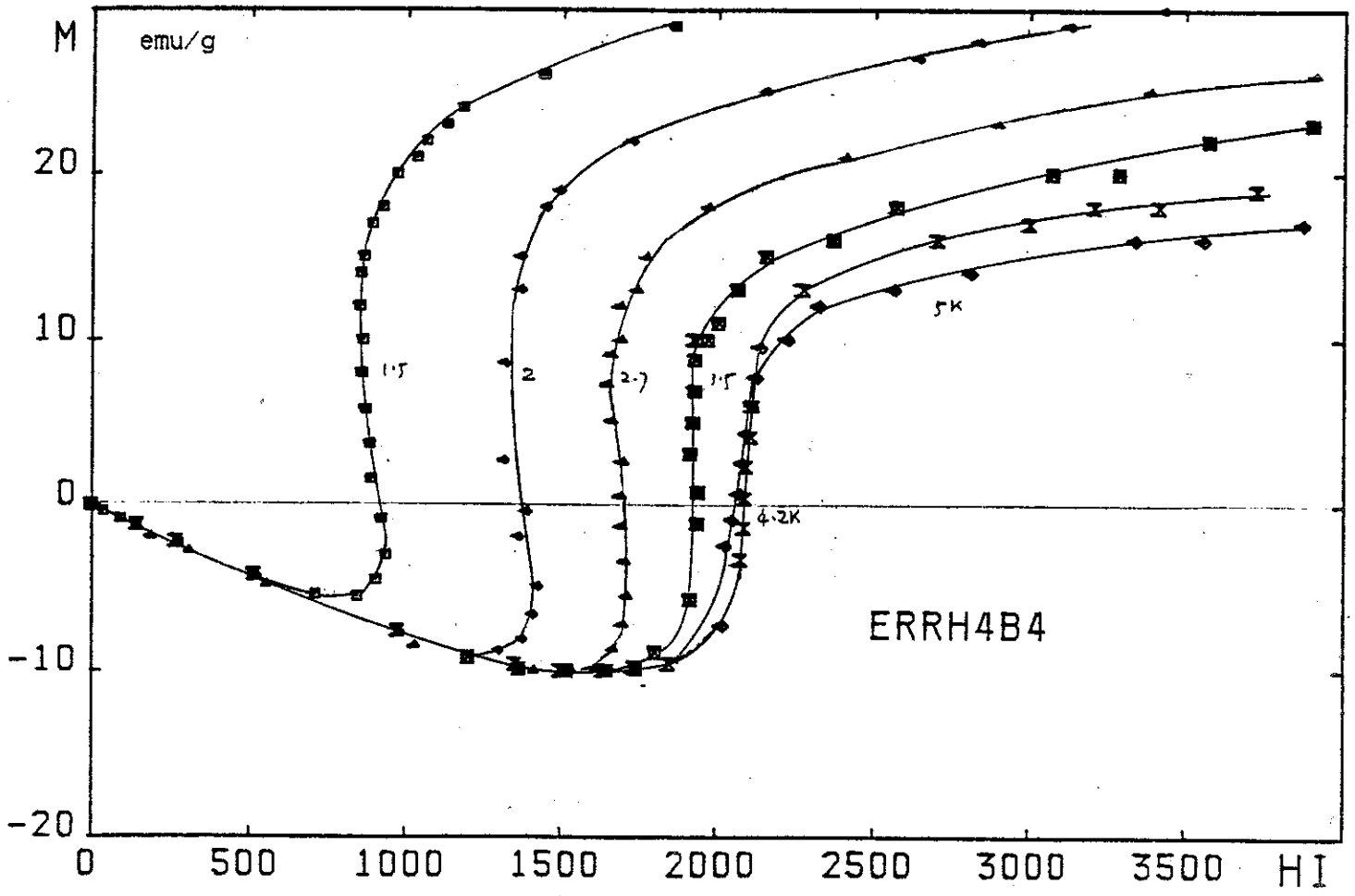
d) Nous avons représenté sur les Fig(V-17), les courbes de première aimantation ainsi que les branches du cycle d'hystérésis au voisinage de champ H_1 pour $T < 3K$. Les branches de pente infinie ne coincident pas. Les champs très différents soulignent l'existence de 2 phases supraconductrices différentes.



Fig(V-17)

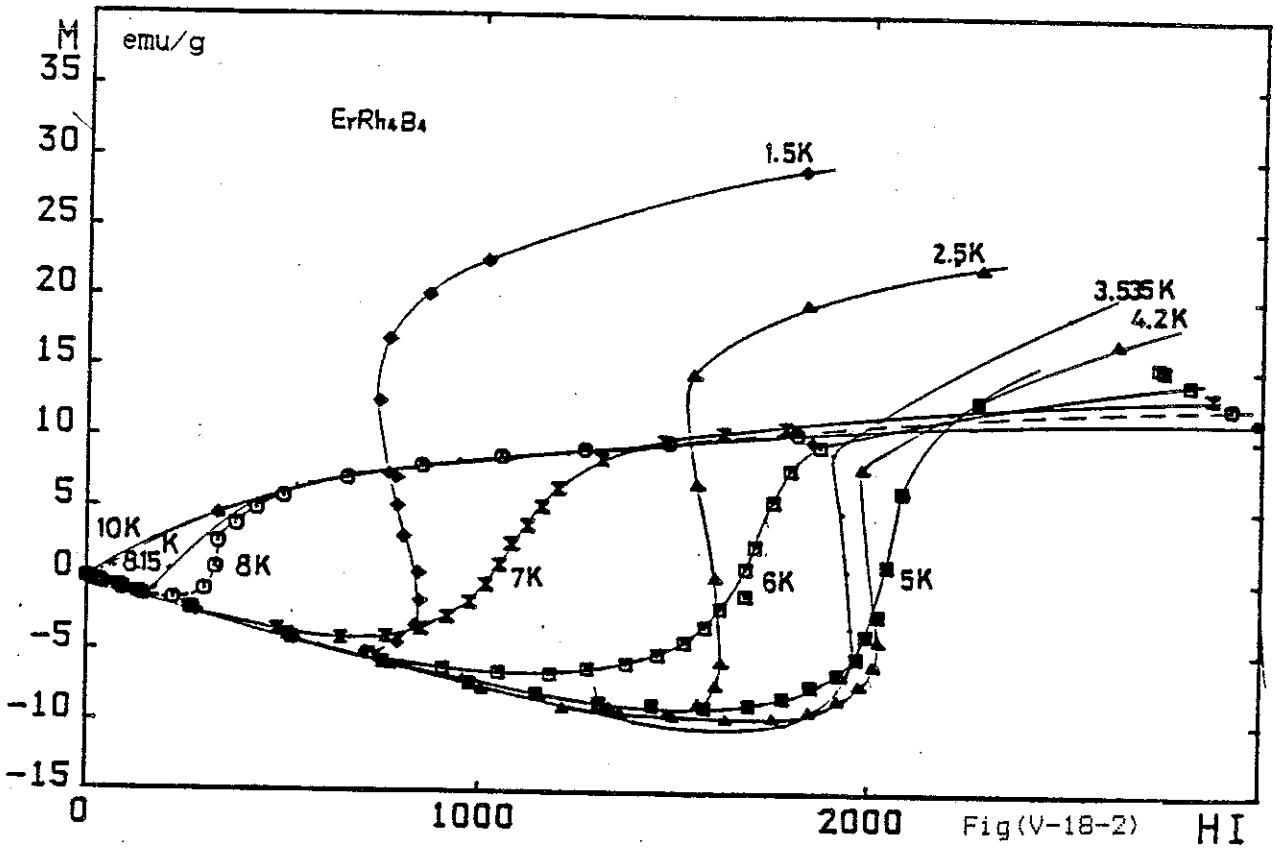
3)TRANSITION DU PREMIER ORDRE ET POINT TRICRITIQUE

Les courbes de première aimantation à différentes température sont présentées dans la Fig(V-18-1)



Fig(V-18-1)

Il semble qu'en dessous de 4 K, la transition de sortie de l'état diamagnétique est du premier ordre. Au delà de cette température, nous avons fait des mesures de première aimantation à plusieurs températures jusqu'à 10 K au delà de la transition supraconductrice T_{c1}. Les résultats sont représentés dans la Fig(V-18-2).



Fig(V-18-2)

Il est assez surprenant que la température tricritique soit observable dans notre échantillon polycristallin. Ce point critique est environ T* = 4.2 K. La transition est du premier ordre au dessous de T* et du second ordre au dessus. Le changement de l'ordre de la transition indique généralement l'existence de trois phases. Le point de transition est appelé le point tricritique [33].

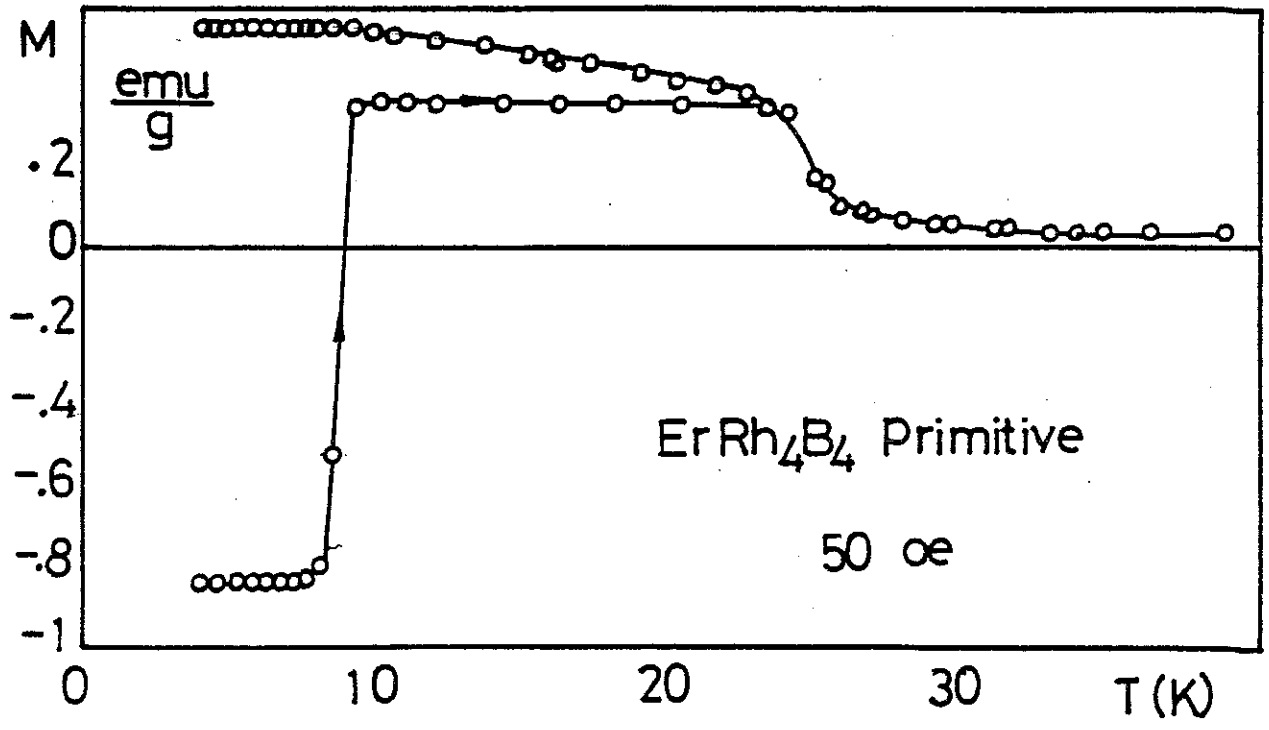
En comparant avec les résultats de Crabtree et al [21] sur un monocristal, nous trouvons que dans notre échantillon, la température tricritique T* = 4.2 K au lieu de t_2 = 3.4 K. La transition du premier ordre se produit dans des champs magnétiques sensiblement égaux au champ critique $H_{c2}^{\vec{a}}$ dans la direction de facile aimantation du monocristal. Le fort pinning observé a probablement pour conséquence d'étendre l'état Meissner dans des champs plus élevés et approcher le champ H_{c1} de $H_{c2}^{\vec{a}}$.

Nous ne pouvons donc pas affirmer que la transition du premier ordre que nous observons montre la limite de l'état Meissner. Le fait que le champ pénètre bien avant $H_{c2}^{\vec{a}}$ semble plutôt confirmer que nous observons la transition du premier ordre $H_{c2}^{\vec{a}}$.

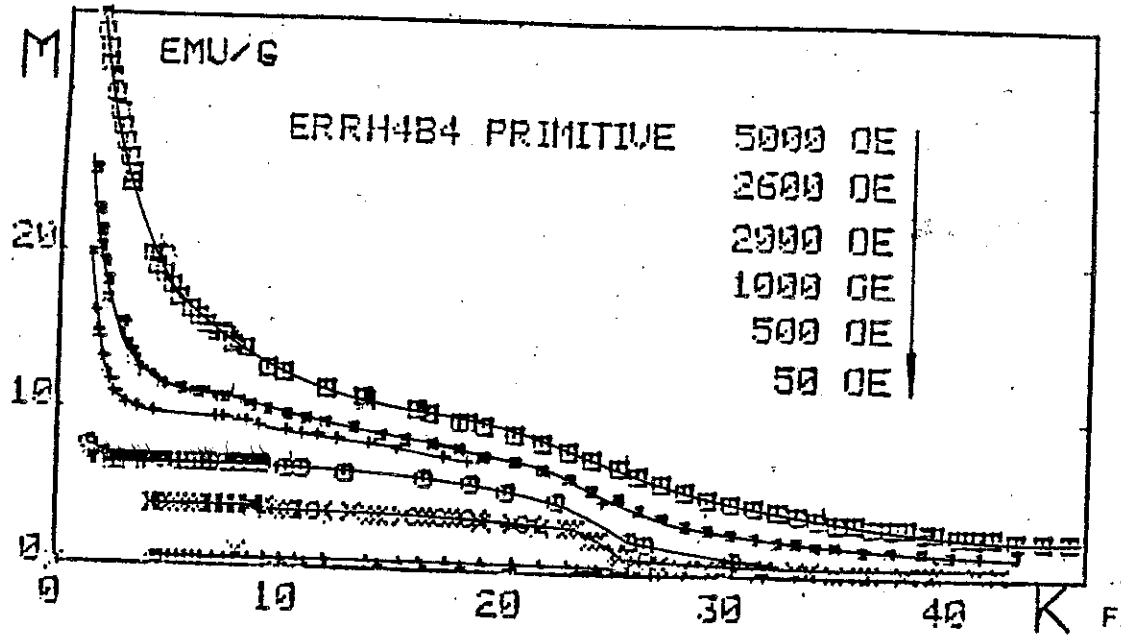
--Mesure d'aimantation en fonction de la température M-T à champ constant

Fig(V-19) représente une courbe M-T. Le champ magnétique 50e est appliqué à 4.2 K. Quand la température est augmentée, le passage abrupt de l'état Meissner à l'état normal est observé à Tc = 8.6 K, puis l'aimantation décroît rapidement à 23 K environ. Cela est causé par une phase parasite ferromagnétique de $ErRh_3B_2$. Quand la température décroît en dessous Tc, l'aimantation reste constante. Il n'y a pas d'effet Meissner. Cela signifie que l'effet de pinning peut jouer un rôle important.

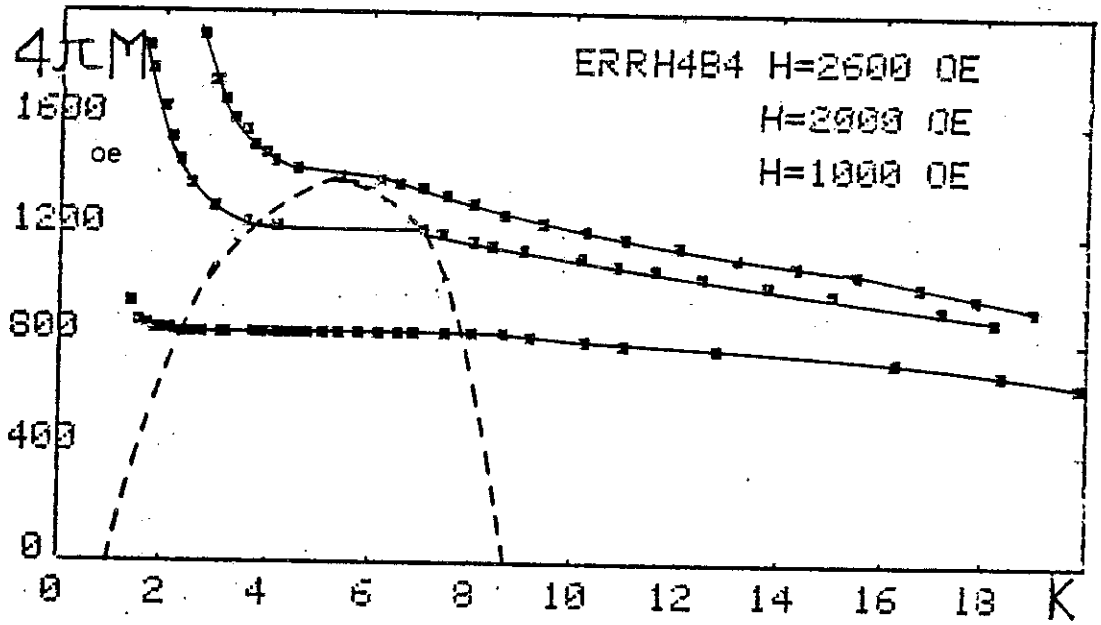
La Fig(V-20) montre des courbes mesurées sous différents champs magnétiques quand la température décroît. Ces courbes nous permettent d'observer le phénomène réentrant, quand la température baisse continuellement, l'état supraconducteur disparaît et l'aimantation s'accroît de nouveau.

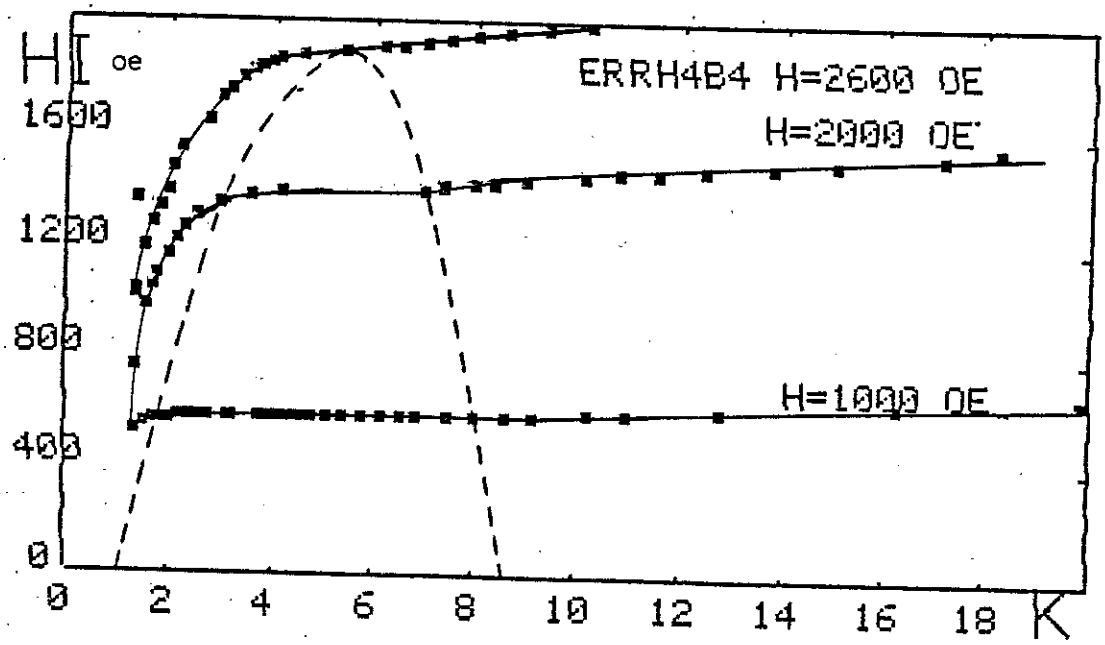


Fig(V-19)

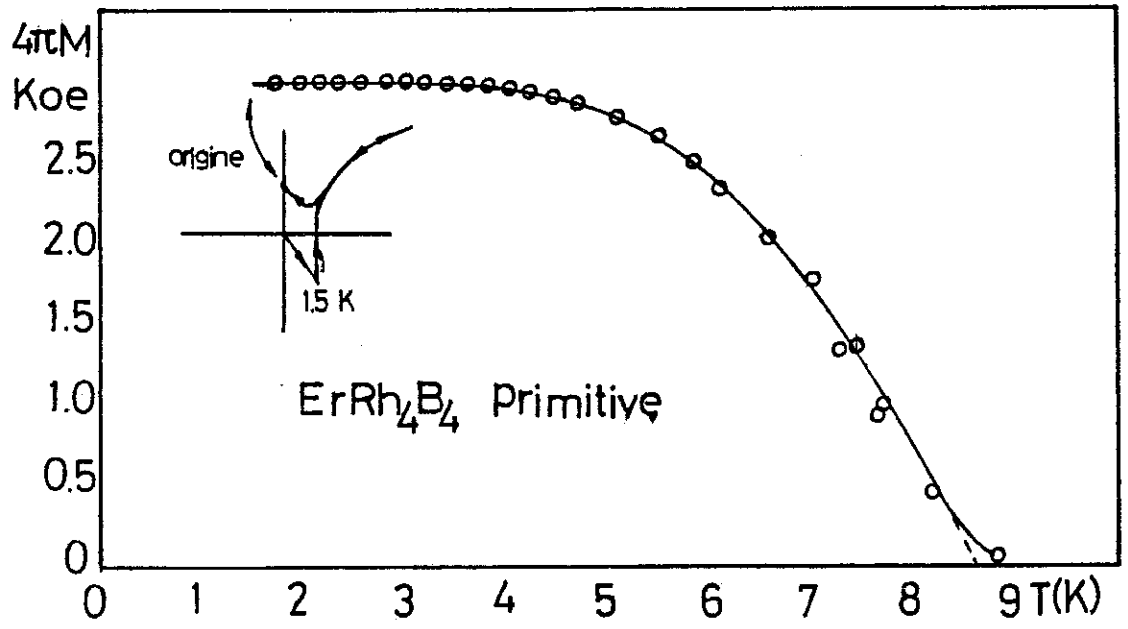

M
EMU/G
ERRH4B4 PRIMITIVE
5000 OE
2600 OE
2000 OE
1000 OE
500 OE
50 OE
20
10
0
0
10
20
30
40
K

Fig(V-20)


4πM
oe
ERRH4B4 H=2600 OE
H=2000 OE
H=1000 OE
1600
1200
800
400
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
K


HI
oe
ERRH4B4 H=2600 OE
H=2000 OE
H=1000 OE
1600
1200
800
400
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
K

Fig(V-21) représente la variation du flux gelé en fonction de la température. A T=1.5K, on applique le champ magnétique jusqu'à 30 Koe, puis, on abaisse le champ jusqu'à Ooe. Ensuite, on varie la température de 1.5K à 10K. Le flux gelé commence à diminuer à 4.5K environ, puis à partir de 5K, diminue rapidement, pour disparaître à T_{c1} = 8.6K. Il semble que cette expérience montre l'existence d'un point tricritique, car le flux ne peut plus varier quand T < T*.

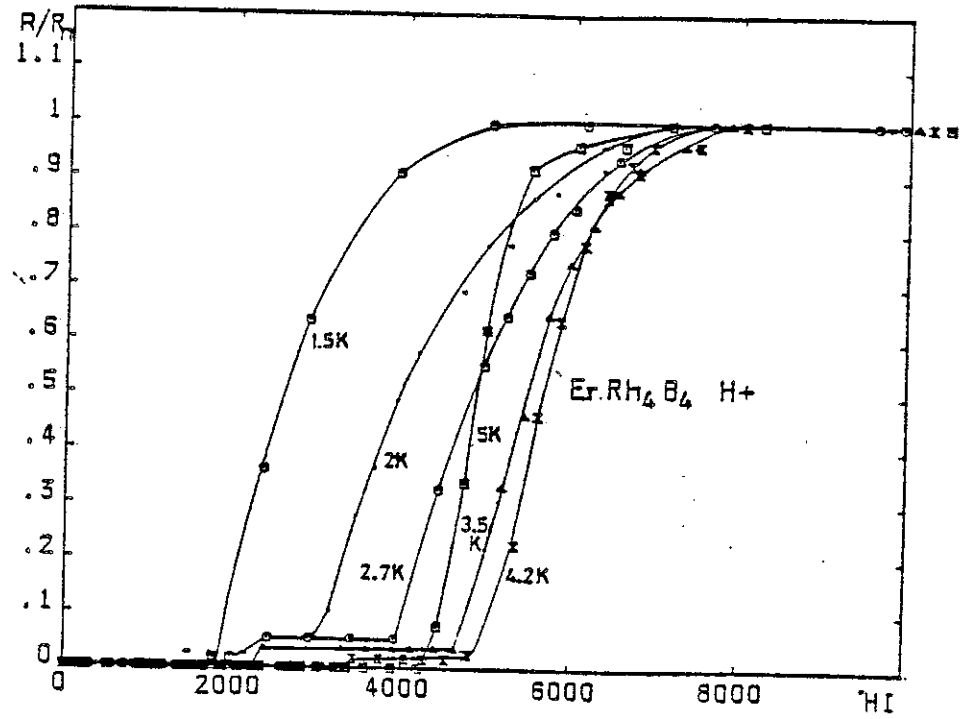


Fig(V-21)

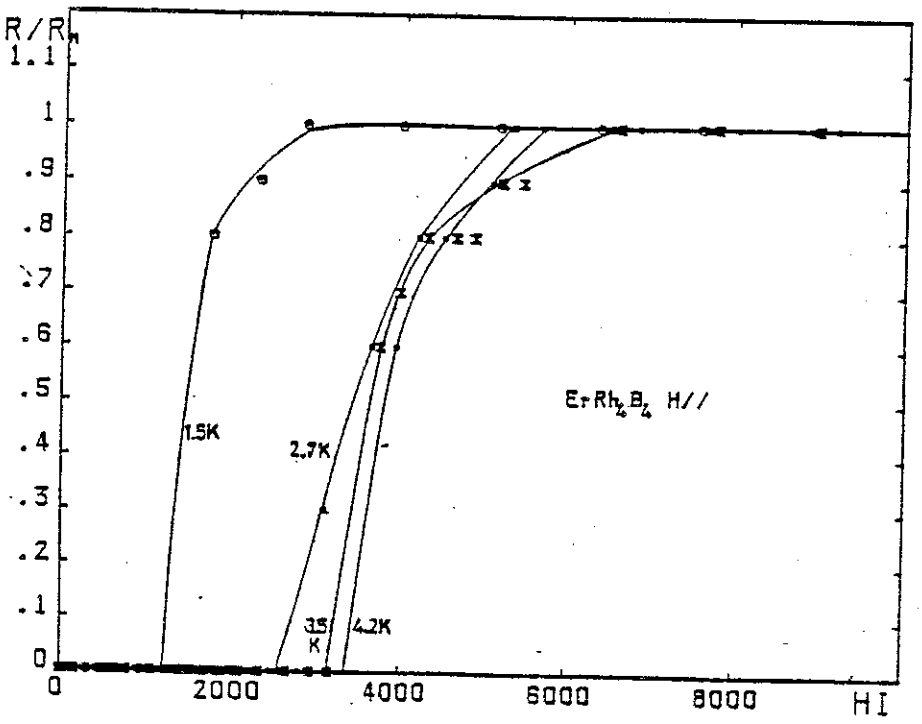
2-Mesure de magnétorésistance .

Nous avons mesuré la résistance de $ErRh_4B_4$ quand il est traversé par un courant alternatif de 30 μA. L'échantillon présente une résistance de 100 $\mu\Omega$ à la température ambiante. Le rapport de R(300K) / R(10K) = 9.

Fig(V-22) et Fig(V-23) représente les résultats de magnéto-résistance. Pour éviter le croisement des courbes, nous n'avons pas tracé les courbes de haute température.

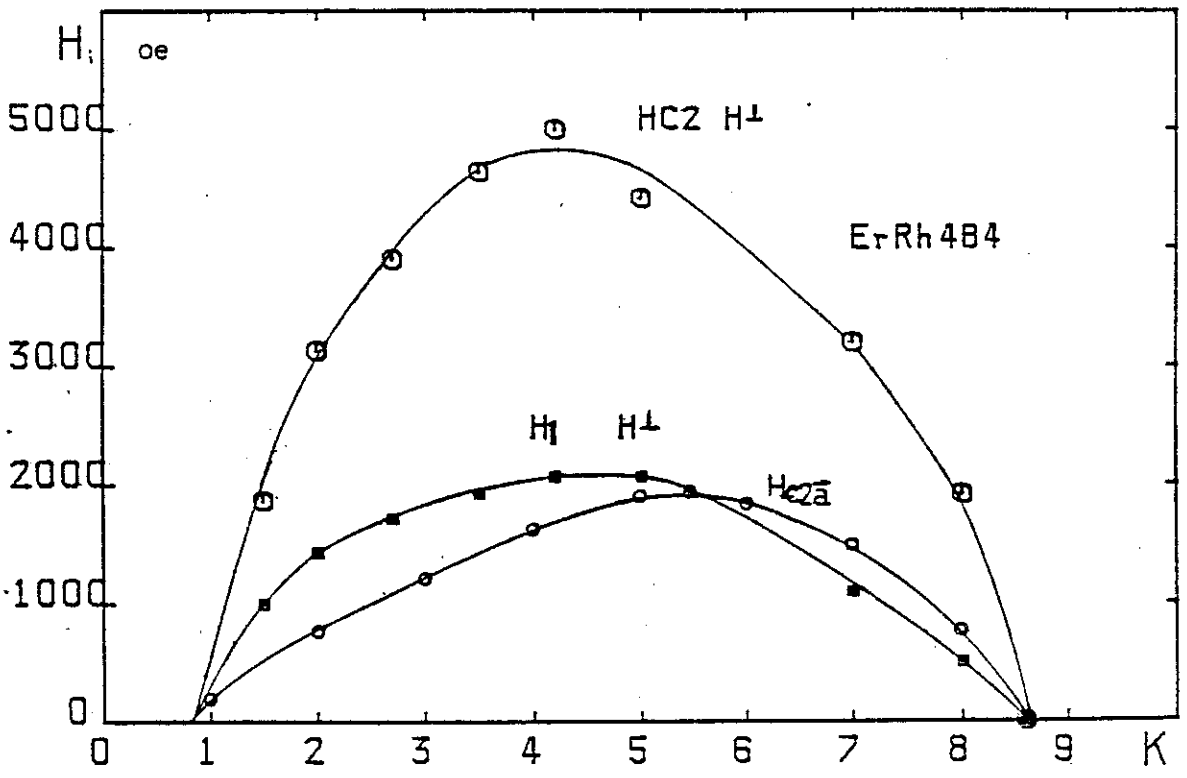


Fig(V-22)



Fig(V-23)

Des mesures de magnétorésistance, nous dédulsons (Fig(V-24)) les courbes de champ critique supérieur H_{c2} en fonction de la température. H_{c2} est déterminé par le champ limite au dessous duquel la résistance cesse d'être égale à zéro. Les mesures d'aimantation et de résistance sont effectuées simultanément. Ce qui permet de calculer le champ interne pour toute valeur du champ extérieur. Les courbes $H_i(T)$ et $H_{c2}\vec{a}(T)$ sont aussi montrées dans la figure. H_i est déterminé par l'aimantation nulle. $H_{c2}\vec{a}$ est H_{c2} sur l'axe a d'un monocristal[21].



Fig(V-24)

DISCUSSION ET INTERPRETATION DE $ERRH_4B_4$ EN PHASE PRIMITIVE

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats de mesures magnétiques sur la phase primitive de $ErRh_4B_4$. Même si ce type de composé est très connu et a été mesuré par beaucoup de physiciens, nos résultats sont assez intéressants et attractifs. Nous avons observé sur un polycristal les phénomènes suivants:

1) Malgré le caractère polycristallin de notre échantillon, des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ interne sont à pente infinie (cycle quasirectangulaires) ; comme dans un monocristal dans les directions de facile aimantation. Ce constat nous permet de comprendre que les pentes infinies observées dans des polycristaux de la phase bct de $ErRh_4B_4$ pourraient correspondre réellement à des transitions du premier ordre observable sur monocristal.

2) La température tricritique observée sur monocristal pour la direction de facile aimantation est rétrouvée sur polycristal. En dessous de ce point, la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal est du premier ordre, Au dessus de ce point elle est en revanche du second ordre.

3) L'existence d'un fort flux gelé détermine l'amplitude du cycle d'hystérésis. Le flux gelé est égale à l'amplitude du saut de transition à la transition du premier ordre. Le pinning est la cause principale de l'observation de l'état Meissner jusqu'à ce que la transition du premier ordre soit atteinte en champ élevé. Le flux gelé est maximal et dépasse la valeur du flux du champ critique interne pour atteindre le flux de l'induction critique à la transition du premier ordre..

4) Une phase nouvelle est induite par le champ magnétique correspondant à la coexistence possible de vortex et antivortex. Cette phase a un champ critique supérieur à la phase précédente. Son existence dépend du coefficient de champ démagnétisant et de l'histoire de l'échantillon dans le champ magnétique. Le champ H_1 dans lequel se produit la transition du premier ordre est bien supérieur pour la phase vortex antivortex à celui observé sur la courbe de première aimantation. Ce qui confirme bien l'existence de phases distinctes

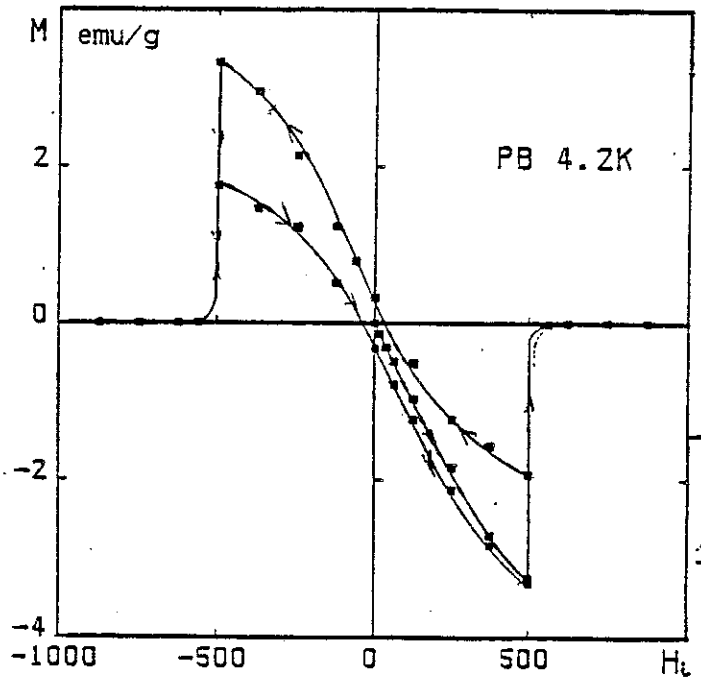
En analysant les résultats, nous discutons des problèmes concernant la formation du cycle d'hystérésis d'un supraconducteur magnétique, la détermination du point tricritique, des calculs de H_{c2}, H_c, de l'amplitude du saut de l'aimantation etc.

Cette discussion des propriétés d'un polycristal de la phase primitive de $ErRh_4B_4$ nous permettra de mieux comprendre les propriétés physiques de la phase bct des composés $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ polycristallins.

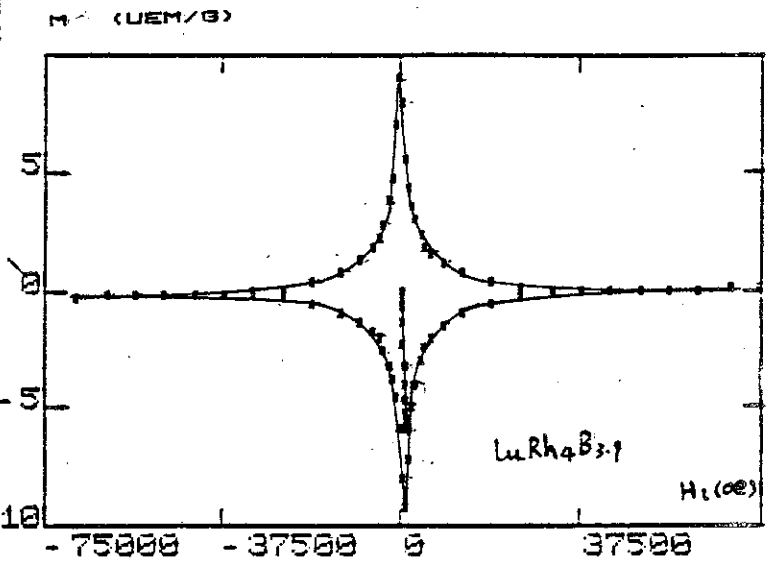
1-ANALYSE DE LA COURBE M-H D'UN SUPRACONDUCTEUR MAGNETIQUE

Les courbes M-H d'un supraconducteur classique

On sait que les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur classique de type I et type II sont des courbes représentées dans la Fig(V-25) et la Fig(V-26).



Fig(V-25)



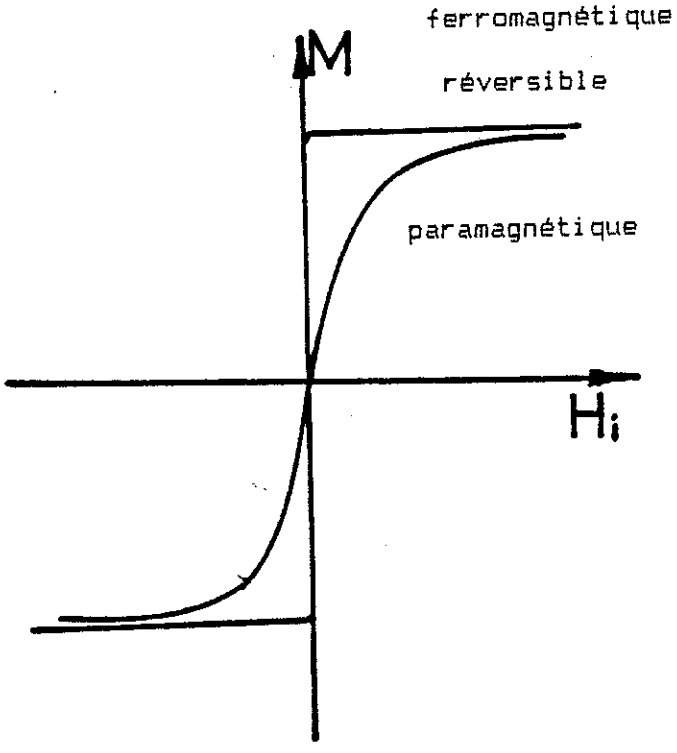
Fig(V-26)

La forme du cycle d'hystérésis dépend du coefficient de champ démangnétisant, de l'irréversibilité du cycle en relation avec les impuretés, des précipités,des défauts, et éventuellement de l'anisotropie[7a]. Pour un supraconducteur de type II, la forme de l'hystérésis est très sensible aux défauts du réseau. Le piégeage du flux par les défauts de réseau conduit à une courbe d'hystérésis irréversible.

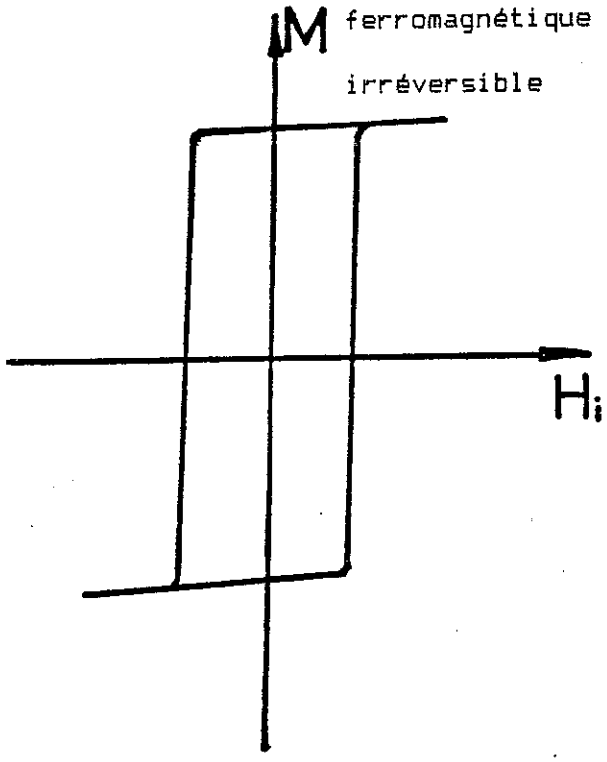
Courbes M-H de magnétisme seul

La Fig(V-27) et la Fig(V-28) montre deux types de courbe d'aimantation. La fig(V-27) représente un paramagnétique et un ferromagnétique reversible, c'est à dire sans hystérésis. La Fig (V-28) représente un cycle d'hystérésis ferromagnétique. La susceptibilité initiale est égale à $1/4\pi n$ pour le cas du ferromagnétique réversible. Ce qui explique qu'en champ interne, l'ordonnée à l'origine soit égale à l'aimantation spontanée.

La forme du cycle d'hystérésis du ferromagnétique seul dépend aussi de l'anisotropie et du piégeage des parois de Bloch par des défauts et impuretés.



Fig(V-27)



Fig(V-28)

Courbes M-H d'un supraconducteur magnétique

Pour obtenir une courbe M-H de première aimantation d'un supraconduceur magnétique, on peut facilement imaginer un aspect qualitatif: Quand H < H_{c1}, le courant de surface supraconducteur écrante les ions de terres rares, l'échantillon montre l'effet Meissner parfait comme un supraconducteur non-magnétique. Quand H > Hc2, la supraconductivité a disparu, l'échantillon doit avoir une caractéristique semblable à celle des ions magnétiques seuls. Dans la région intermédiaire, le flux magnétique pénètre, l'aimantation de l'échantillon augmente plus rapidement que celle d'un composé non-magnétique.

Selon cette idée, différentes méthodes ont déjà été développées. Par exemple,la méthode d'addition simple et la méthode de champ moyen.

Dans ce cas, l'aimantation totale est égale à la contribution paramagnétique des terres rares plus celle d'un supraconducteur de type II non-magnétique comme YRh_4B_4 etc. Mais pour calculer la contribution paramagnétique réelle, il faut considérer l'influence de la supraconductivité par exemple l'effet Meissner...On peut utiliser une méthode d'addition géométrique pour résoudre ce problème.

Marko V.Javic a utilisé un traitement de champ moyen. L'aimantation totale est aussi égale à l'aimantation supraconductrice plus l'aimantation paramagnétique:

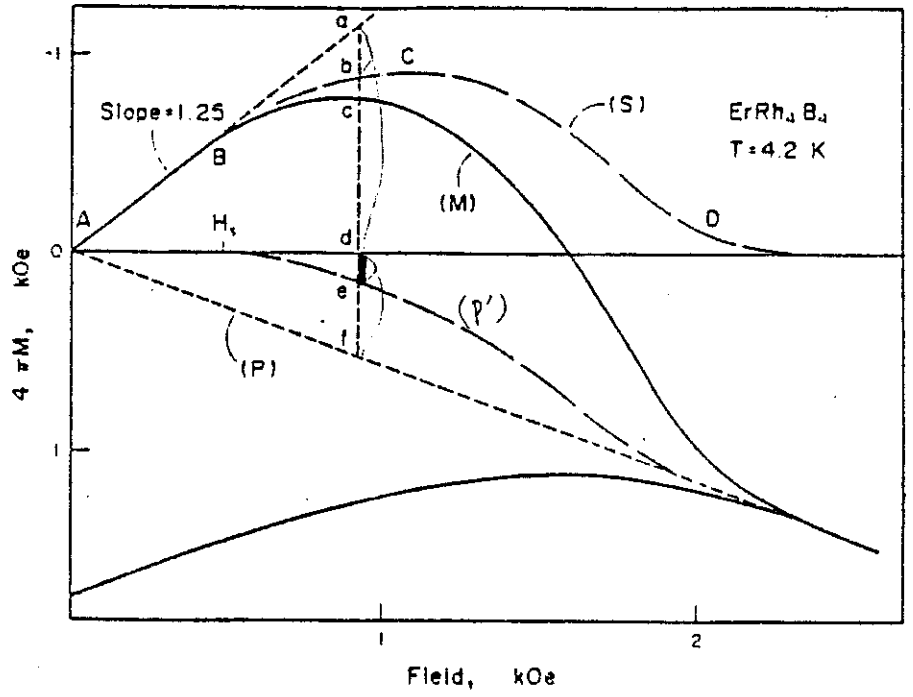
$$M(H,T) = Ms(Hes,T) + Mp(Hep,T) \qquad (V-3)$$

mais avec $Hes = Ha + Mp$

$Hep = Ha + Ms$

C'est à dire que le système supraconducteur est soumis à un champ magnétique Hes qui est égal au champ extérieur Ha plus l'aimantation produite par la partie paramagnétique Mp,et le système paramagnétique est sous un champ magnétique Hep qui est égal au champ extérieur Ha plus l'aimantation produite par la partie supraconductrice.

En comparant avec les courbes expérimentales les deux modèles ne peuvent pas aboutir à une courbe de transition verticale. Cela signifie que l'approximation moyenne est imprécise. La transition du premier ordre et le phénomène tricritique sont causés par une raison physique plus profonde. Nous la discuterons dans les paragraphes suivants.



Fig(V-29) exemple de méthode d'addition

(P) est la courbe paramagnétique

(S) est la courbe supraconductrice

(M) est la courbe totale

2-PROBLEME DE LA TRANSITION DU PREMIER ORDRE ET DU PHENOMENE TRICRITIQUE

Il est bien connu que le phénomène tricritique se trouve dans les mélanges liquides ^3He-^4He .Le point tricritique dans ce système est $T^* = 0.87K$ qui correspond à la concentration d'^3He $X^* = 0.67$.
Au dessous ce point,une transition du premier ordre aura lieu. (voir Fig(V-30))

Dans les supraconducteurs classiques de type II, la transition de l'état Meissner à l'état mixte et la transition de l'état mixte à l'état normal sont des transition du deuxième ordre. La transition du premier ordre et le phénomène tricritique dans notre cas dépend donc évidement de l'interaction entre la supraconductivité et le magnétisme. L'existence des ions magnétiques augmente l'énergie libre du système à cause des interactions d'échange et électromagnétique. Ainsi,

$$Fsm(\Delta) = Fso(\Delta) - Fm$$

$Fso(\Delta)$ est l'énergie libre sans ion magnétique. Par conséquent, dans certains cas surtout quand la température est proche et inférieure à la température de transition ferromagnétique, la transition est gouvernée par le champ d'échange. Il est possible que l'énergie supraconductrice soit encore supérieure à celle de l'état normal alors que le flux magnétique n'a pas atteint la valeur critique de transition de second ordre ; par conséquent la transition est du premier ordre. Pour prouver cette possibilité, il faut calculer et comparer l'énergie libre, les champs critiques H_c, H_{c2} et déterminer la température tricritique T^*.
Heureusement grâce à une raison historique, ce type de travail a déjà été effectué.

En 1963 et 1964, Sarma, Maki, Flude et al [73,54,28] ont calculé l'effet paramagnétique de Pauli dans un supraconducteur de type II. Qualitativement, une transition de l'état supraconducteur à l'état normal polarisé a lieu quand l'énergie de polarisation devient égale à l'énergie de condensation $H_c^2(T)/8\pi$.[51] C'est à dire:

$$(1/2)(Xn - Xs)H_p^2 = H_c^2(T)/8\pi$$

Où $Xn = (1/2)(g\mu_B)\, N(0)$ est la susceptibilité de Pauli des électrons libre qui peut être renforcée d'échange. Xs est la susceptibilité des électrons supraconducteurs. Xs = 0, si T = 0. Cette expression définit un champ de limitation Hp. Au dessous de Hp, la supraconductivité éxiste

$$Hp(T) = Hc(T)/(4\pi(Xn - Xs))^{1/2} \doteq Hc(T)/(4\pi Xn)^{1/2} \qquad (V-4)$$

Si le paramagnétisme de spin des électrons est fort, c'est à dire Xn est grand, il est possible que Hp soit inférieur à H_{c2}, une transition vers l'état normal aura lieu quand le champ magnétique $H = Hp < H_{c2}$. Cette transition sera du premier ordre. Pour le traitement théorique, il est assez simple d'ajouter seulement un terme de polarisation des spins des électrons dû au champ h

$$\gamma\int h(r)(\Psi_\uparrow^+(r)\Psi_\uparrow(r) - \Psi_\downarrow^+(r)\Psi_\downarrow(r))dr \qquad (V-5)$$

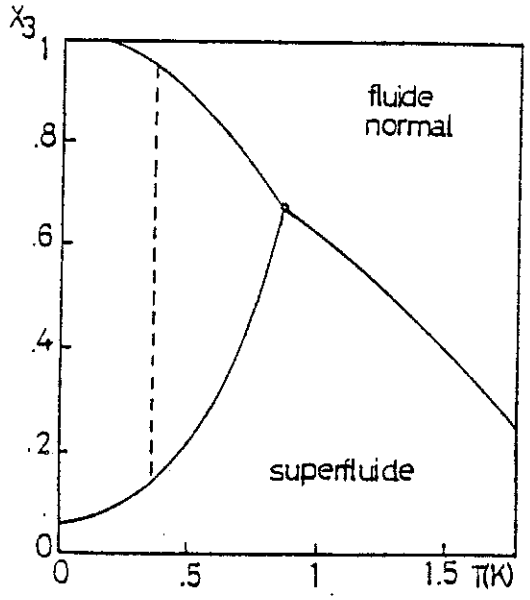
à l'hamiltonien d'un supraconducteur de type BCS. Où $\gamma = (1/2)g\mu_B = (e\hbar/2mc)g$. g est le facteur de Landé = 2. L'influence de ce terme a été estimé en supposant que le champ microscopique h(r) est une constante indépendante de r et égale au champ appliqué dans l'échantillon. Sarma, Maki [73] ont discuté l'ordre de la transition et ils ont conclu que quand $H_{c2}(0)/Hp(0)$ est grand, la transition devient du premier ordre et la température tricritique $T^* = 0.55Tc$. Le diagramme de phase est présenté dans la Fig(V-31), la courbe entre Hp(0) et Ho (point tricritique) correspond à la transition du premier ordre.

Dans un supraconducteur magnétique, le paramagnétisme des électrons de conduction induit par le champ extérieur est négligeable. Le paramagnétisme vient principalement des ions des terres rares 4f qui eux aussi polarisent les électrons de conduction. De plus la transition ferromagnétique des terres rarres peut détruire la supraconductivité. Le diagramme de phase prévu pour un supraconducteur ferromagnétique ($ErRh_4B_4$) sera comme le montre la Fig(V-32) ; la courbe de la transition est très différente de l'analyse de Sarma sur l'effet paramagnétique. Mais grace à la méthode de sarma, Maki, [73,54] nous pouvons traiter ce problème en remplaçant le champ Hext par un champ effectif Heff. Par exemple, dans un traitement simple,

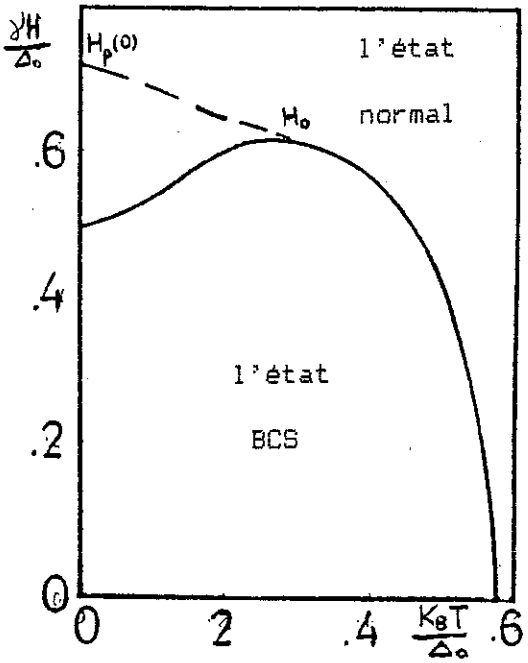
$$Heff = Hext + 4\pi M_f + \gamma M_f$$

$$= Hext(1 + 4\pi X_f + \gamma X_f)\ [27].$$

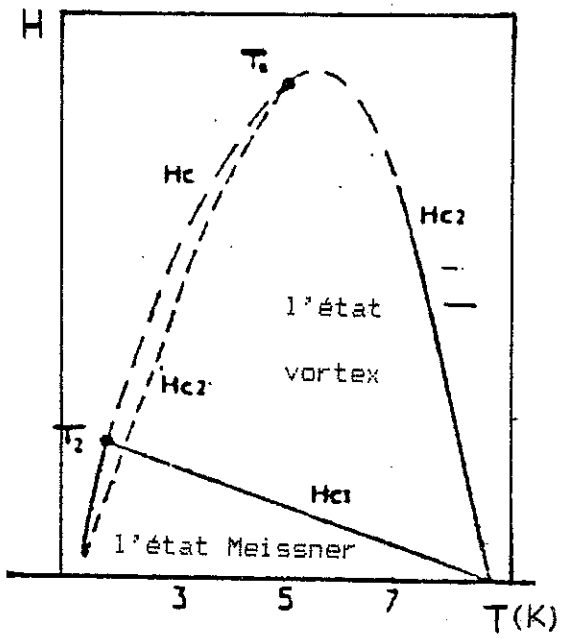
Le champ d'échange est $h=\gamma X_f H$. Selon les formules de Maki et Tsuneto, nous pouvons calculer les champs critiques H_{c2}, H_c, le point tricritique T^*, l'amplitude des saut de transition etc.



Fig(V-30) la courbe de transition des melanges liquides ^3He-^4He.



Fig(V-31) la courbe de transition d'un supraconducteur de l'état BCS à l'état normal en présence d'un champ magnétique appliqué aux spins des électrons (l'état paramagnétique) calculé par Sarma. La courbe entre Hp(0) et Ho correspond à la transition du premier ordre.



Fig(V-32) La courbe de transition d'un supraconducteur ferromagnétique de l'état BCS à l'état normal. La courbe entre To et Tc2 correspond à la transition du premier ordre.

CALCUL DE $H_{c2}(T)$

Dans un supraconducteur de type II sale, on peut utiliser une formule développée par Sarma [78]:

$$\mathrm{Log}(T/To) + fo((De/2\pi T)B + ih/2\pi T) = 0 \qquad (V\text{-}6)$$

$fo(z) = \mathrm{Re}(\Psi(1/2 + z) - \Psi(1/2))$ Ψ est la fonction di-gamma

Cette formule a déjà inclus l'effet paramagnétique, où D est le coefficient de diffusion, B est l'induction magnétique moyenne, h est le champ d'échange effectif. Cette équation est facile à comprendre: la destruction de la supraconductivité est causée par B et h. Dans notre cas, $B = H(1 + 4\pi X)$, $h = X\gamma H$. $\gamma = I(g-1)/ng\mu_B$ est le paramètre d'échange, n est la concentration des ions magnétiques.

Supposons dans une cristallite que Q est un angle entre l'axe $\vec{c}$ et la direction du champ magnétique. On peut obtenir les formules pour B et h:

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M \\ &= \sqrt{(1 + 4\pi Xa)^2 Ha^2 + (1 + 4\pi Xc)^2 Hc^2} \qquad (V\text{-}7) \\ &= H\sqrt{(1 + 4\pi Xa)^2 \sin^2\theta + (1 + 4\pi Xc)^2 \cos^2\theta} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h &= Xa\gamma\sqrt{Ha^2 + (Xc/Xa)^2 Hc^2} \\ &= Xa\gamma H\sqrt{\sin^2\theta + (Xc/Xa)^2 \cos^2\theta} \qquad (V\text{-}8) \end{aligned}$$

Si on ne connait pas les valeurs Xa et Xc d'un monocristal, Xa peut etre déterminé par la courbe M(H) et par l'approximation $X = (2/3)Xa + (1/3)Xc \doteq (2/3)Xa$. Pour déterminer Xc, on doit considerer que pour $ErRh_4B_4$, la contribution principale à la susceptibilité magnétique vient du plus bas doublet Jz = +1/2, dans ce cas on peut trouver[128] $g_x = g_y = 8g$ et $g_z = g_c = g$, ainsi $Xc/Xa = (g_c/g_a)^2 = 1/64 << 1$.

Pour un échantillon polycristallin, on peut imaginer qu'il y a beaucoup de cristallites dont les directions des axes $\vec{c}$ et $\vec{a}$ sont orientées de manière aléatoire. Donc sous champ magnétique quelques cristallites sont dans l'état supraconducteur et les autres sont déjà dans l'état normal. Quand la concentration de cristallites supraconductrices C(H) atteint la concentration critique Ccr(H), un chemin continu supraconducteur apparaît dans tout l'échantillon. Dans ce cas, la résistance est rapidement diminuée. Ainsi, une valeur de résistance R peut être utilisée pour estimer C(H) Nous envisageons un phénomène de percolation typique. En utilisant la théorie de percolation, l'angle θ critique est relié à la concentration :

$$C(H) = 1 - \cos\theta_0(H) \qquad (V-9)$$

C(H) est la concentration des cristallites qui sont dans l'état supraconducteur sous champ H. La relation entre R et C(H) peut être calculée par la théorie du milieu effectif, on peut trouver:

$$R/Rn = 1 - 3C(H) \qquad (V-10)$$

Rn est la résistance dans l'état normal. Expérimentalement, H_{c2} est déterminé par une certaine valeur du rapport R/Rn, par exemple, R/Rn=0.5.

En combinant (V-9) et (V-10), on trouve

$$\cos\theta = 1 - C(H) = 1 - (1/3)(1 - R/Rn) \qquad (V-11)$$

Si on prend R/Rn = 0,$\cos\theta$ = 2/3. Ainsi, on peut calculer $H_{c2}(T)$ selon l'équation (V-6) et obtenir une courbe sinusoidale de $H_{c2}(T)$.

A partir des mesures de M(H) et R/Rn(H), on peut obtenir Xa(T,H) et R(T,H) et d'après la formule (V-8), on peut calculer γ et le paramètre d'échange I, I = 11K >> Tc2 = 0.9K. Cela signifie que le champ d'échange effectif influence fortement la supraconductivité.

CALCUL DE Hc

Pour une transition de l'état supraconducteur à l'état normal, le champ critique thermodynamique est déterminé par Gn(H) = Gs(H).[51]

$$Gn(0) - Gs(0) = (1/4\pi)\int_0^{Hc}(Bs - Bh)dH$$

$$Gn(0) - Gs(0) = Fn(0) - Fs(0) = -Hc^2(T)/8\pi$$

$$\int_0^{Hc}(Bs - Bn)dH = (-1/2)Hc^2(T)$$

$$\int_0^{Hc}(4\pi Ms - 4\pi Mn)dH = (-1/2)Hc^2(T)$$

Dans un supraconducteur magnétique Ms = $-H/4\pi$, Mn = $(X_f + Xp)H$; X_f est la susceptibilité du système 4f; Xp est la susceptibilité paramagnétique de Pauli. Mn = $X_f H$, car $X_f >> Xp$. Donc,

$$\int_0^{Hc}(4\pi(-H/4\pi) - 4\pi X_f H)dH = (-1/2)Hc^2(T)$$

Après intégration, on peut trouver le champ critique thermodynamique

$$Hc = Hc(0)/(1 + 4\pi X_f)^{1/2}$$

Hc(0) est le champ critique thermodynamique à T = 0 et quand le champ d'échange h = 0.

En considerant l'influence du coefficient de champ démagnétisant n

$$Hc = Hco/((1 + 4\pi X_f(n + 1))(1 + 4\pi n X_f))^{1/2}$$

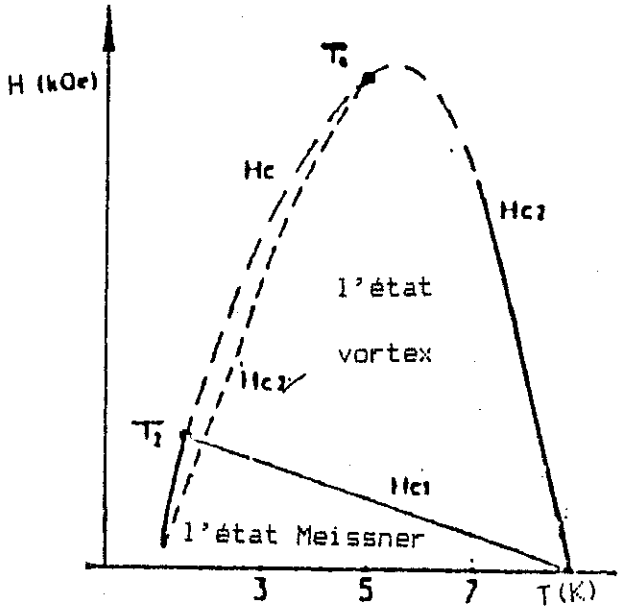
Puisque $X_f = C/(T - \theta)$, quand T proche θ, Hc est proportionnel à $(T - \theta)$ pour n = 0.

DETERMINATION DE POINT TRICRITIQUE T*

Il y a trois méthodes pour déterminer le point tricritique.

1) $H_c > H_{c2}$

C'est un phénomène très intéressant. Quand la température est proche de Tm ou supérieure ,la polarisation du moment local est augmentée à cause des interactions ferromagnétiques. Cela induit une augmentation de l'effet du champ d'échange qui ensemble avec l'induction magnétique détermine la destruction de la supraconductivité. Par conséquent, quand T décroît, le champ critique supérieur baisse plus rapidement que le champ critique thermodynamique. Cela donne naissance à un changement de type de la supraconductivité; les propriétés de type II observées proche T_{c1} sont remplacées par les propriétés de type I quand T s'approche de Tm. La Fig(V-34) montre cette situation.[13]



Fig(V-34)

2) Le coefficient du terme d'ordre quatre de l'énergie libre < 0

En 1937, Laudau[73] a proposé une théorie des transitions de phase de second ordre sur la base de trois hypothèses fondamentales:

a) Il existe un paramètre d'ordre Ψ qui va à zéro à la transition.

b) L'énergie libre peut être développée en puissance de Ψ.

c) Les coefficients du développement sont des fonctions régulières de la température.

Ainsi, l'énergie libre par unité de volume s'écrit:

$$F = Fn + \alpha(T)|\Psi|^2 + (\beta(T)/2)|\Psi|^4 + \ldots$$

Selon les hypothèses, $\alpha(T) < 0$ à $T < Tc$, $\alpha(T) \to 0$ à $T = Tc$; $\beta > 0$ pour $T < Tc$, l'énergie libre présente un minimum absolu, donc

$$\Psi = -\alpha/\beta$$

Notons que si $\beta = 0$ ou β est faible et négatif $|\Psi| \to \infty$, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse a), revient à dire que la transition de second ordre est impossible. La transition est sûrement du premier ordre.

Selon cette condition, Fujita [27], en utilisant un développement de l'équation de bande interdite (expression de Maki[54])

$$-\ln(T/Tco) = fo(p) + \delta^2 F_1(p) - (3/8)\delta^4 F_2(p)$$

ou $p(T) = \mathcal{M}_B H_{ex}/2\pi T$, $\delta = \Delta(T,H)/2\pi T$, Tco est la température de transition près le champ Hex = 0. Il a calculé $T^* = 0.55Tc$ par détermination de $f_1(p) = 0$,

$$f_1(p) = \mathrm{Re}\sum_{n=0}^{\infty}(n + 1/2 + ip)^{-3}.$$

3) chaleur latente = 0

Pour un système magnétique, l'énergie interne U(S,M), l'énergie libre F(T,M) et l'entropie S sont reliées par les relations:

$$dU = TdS + HdM$$

$$dF = -SdT + HdM$$

$$S = -dF/dT$$

A la transition, les indices i, f correspondent à l'état initial et final

$$U = -H(M_i - M_f) + T\Delta S$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T(\partial F/\partial T)$$

La chaleur latente $L = T\Delta S = -T\Delta M(\partial Hc/\partial T)$ dans la transition N-S devient $L = T(Ss - Sn) = -T\Delta M(\partial Hc/\partial T)$; ou $\Delta M = Ms - Mn$. Si $\Delta M = 0$, $L = 0$. C'est une transition du second ordre.

CALCUL DE L'AMPLITUDE DU SAUT D'AIMANTATION A LA TRANSITION

Le saut d'aimantation est facile à calculer quand l'état supraconducteur est un état Meissner parfait[27,13] :

$$M(T) = (1/4\pi + X_f(T))Hc^*(T)$$

C'est à dire que le saut d'aimantation correspond en valeur absolue à la contribution du diamagnétisme dans l'état Meissner , auquel s'ajoute le paramagnétisme de l'état normal.

Pour calculer le saut de transition de l'état mixte à l'état normal, il faut considérer un nombre critique de lignes de flux magnétique Nc

$$Nc\phi = H_{c2}+4\pi MH_{c2}$$

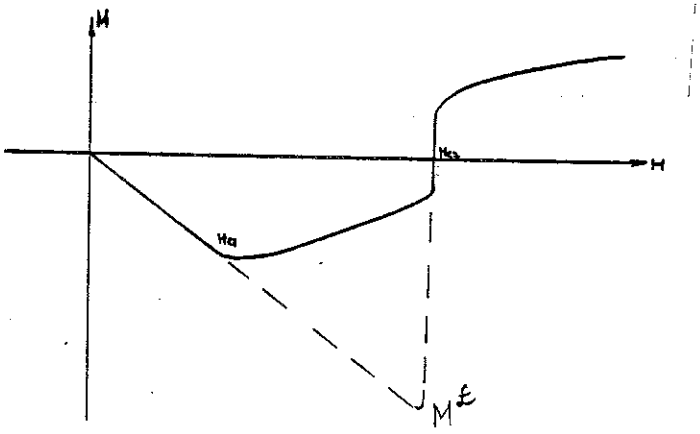
ou $H_{c2} = H(Nc)$, $H(N) = (4\pi/\phi)\partial Fs(N)/\partial N$

Fs(N) est l'énergie libre supraconductrice, le supraconducteur contient N lignes de flux magnétique. Si N = Nc, Gs(Nc) = Gn(H_{c2}), la transition est du second ordre. Si N < Nc, Gs(N) = Gn(H(N)), la transition est du premier ordre.

$$M(T) = (1/4\pi + X_f(T))H_{c2}(T)-Nc\phi$$

FORT PINNING ET FLUX GELE

Dans notre échantillon on ne voit pas de transition de sortie de l'état Meissner aussi claire que celle observée dans un échantillon monocristallin dans la direction de facile aimantation. On croit que dans l'état mixte, à cause du fort pinning, le flux magnétique ne pénètre pas facilement dans l'échantillon. Ainsi, "l'effet Meissner" continue jusqu'à des champs plus proches de H_{c2}. C'est uniquement dans ce champ que l'on observe le mouvement des lignes de flux. Cela peut expliquer pourquoi selon notre définition la transition à H_{c1} se confond avec $H_{c2}\vec{a}$, H_{c2} dans l'axe $\vec{a}$ du plan de facile aimantation d'un échantillon monocristallin.



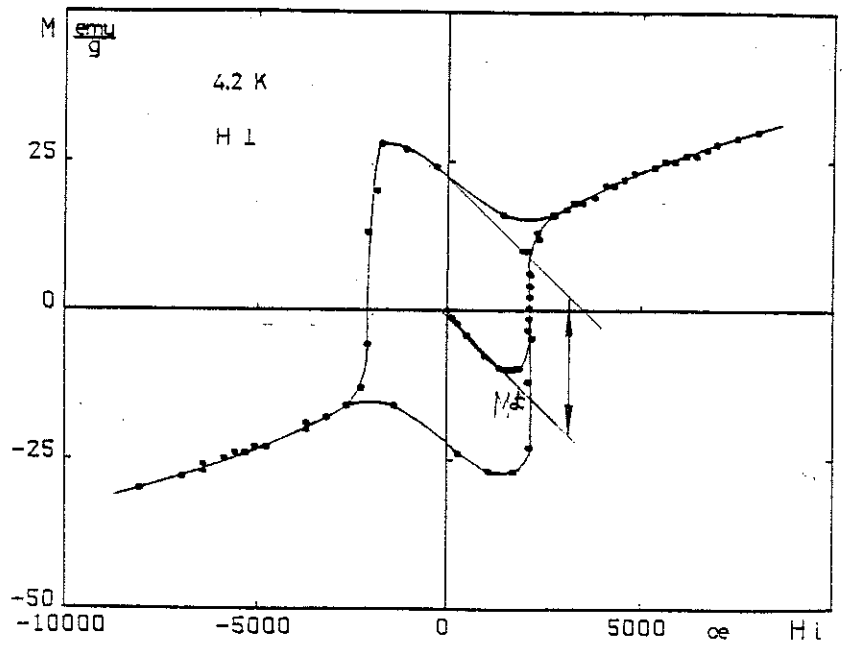
Fig(V-35)

D'après ce point de vue le flux gelé peut atteindre la valeur maximale possible dans un supraconducteur. Le saut de transition doit contenir deux termes: un terme de phase parasite ferromagnétique ($ErRh_3B_2$) et un terme de transition supraconductrice vers l'état normal. Le flux de l'induction au champ H_{c2} est égal au flux gelé par les supercourants en champ nul

$$\Phi = S(H_{c2}+4\pi(M-Mp)) = S(4\pi M^e)$$

où Mp est l'aimantation due à la phase parasite, quand H = 0,Mp = 0. S est l'aire de la section qui est perpendiculaire au champ.

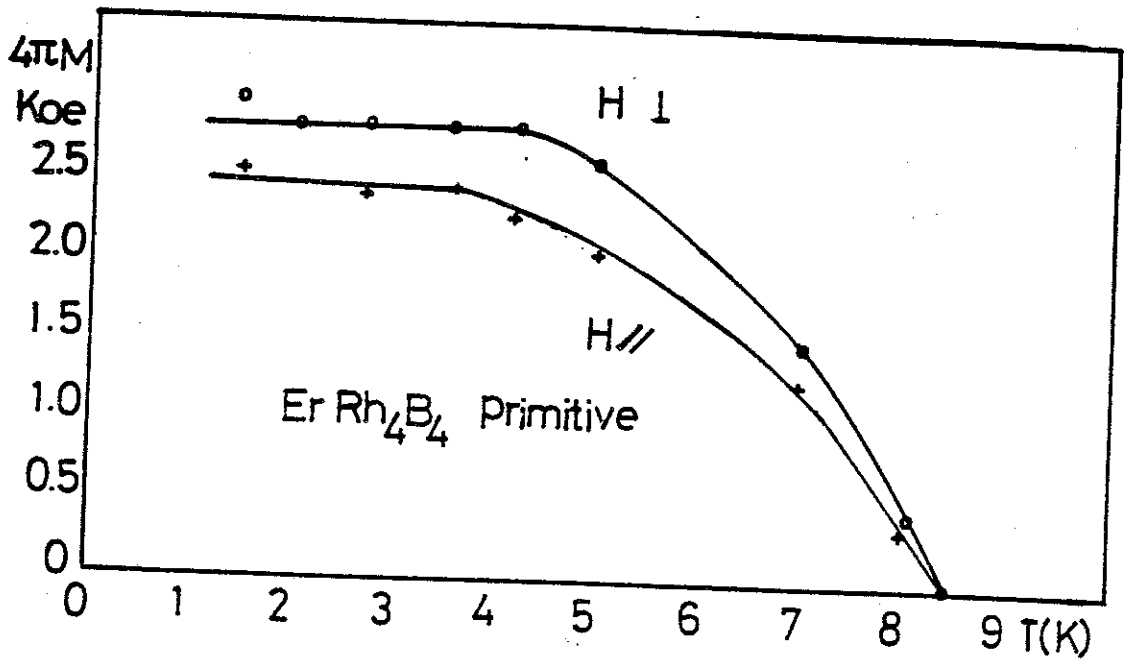
$M^{\acute{e}}$ n'est due qu'à la phase supraconductrice puisque nous avons verifié que la phase $ErRh_3B_2$ est réversible dans l'état ferromagnétique. Ainsi, après avoir soustrait la contribution de $Mp(H_{c2})$, nous obtenons le flux gelé égal à $4\pi M^{\acute{e}}$ en champ interne nul. Cela signifie que sous champ H_{c2} dans la direction de facile aimantation, le saut est causé par une transition de l'état Meissner vers l'état normal. Cet état Meissner est "gelé" par l'absence de mouvement des lignes de flux. Pour la valeur intrinsèque de H_{c1}, on doit se référer au monocristal. Notons que dans les supraconducteurs magnétiques le flux gelé est le flux de l'induction et non pas seulement le flux du champ extérieur.



Fig(V-36)

La Fig(V-37) montre les valeurs de l'aimantation rémanente en champ interne nul sur chacune des courbes d'hystérésis à différentes températures.

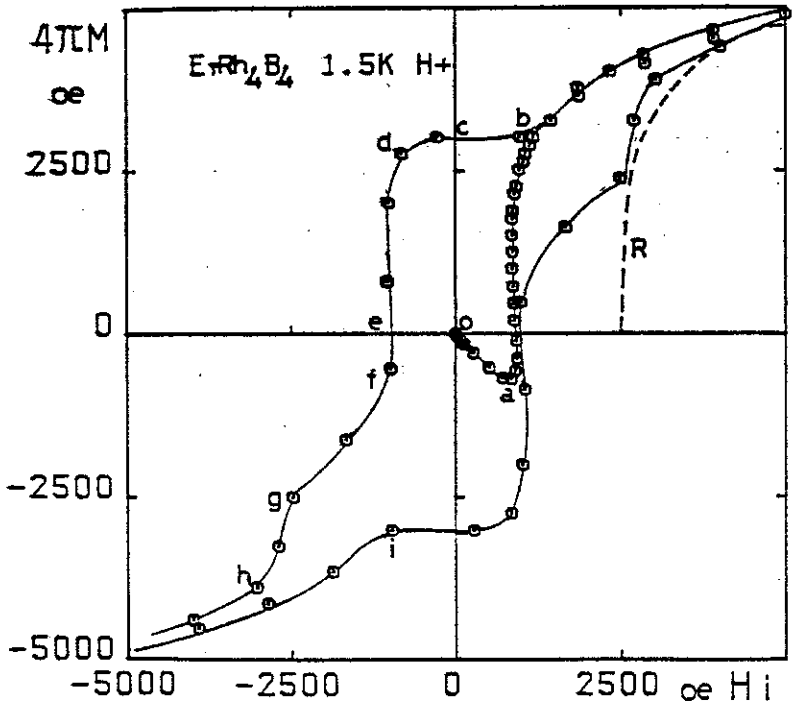
En comparant la courbe du champ critique (Fig(V-24)), on peut apercevoir que même si en dessous de 4.5K, le champ critique diminue, l'aimantation rémanente reste constante. Nous avons vu que l'aimantation rémanente dans la région Meissner reste constante tant que le champ interne $-4\pi nM^{\varepsilon}$ ne depasse pas H_{c1}.



Fig(V-37)

UNE PHASE NOUVELLE DE LA COEXISTENCE: VORTEX ET ANTIVORTEX

La courbe présentée dans la Fig(V-38a) montre une différence de champ critique entre la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis. Pour la courbe de première aimantation la transition du premier ordre a lieu au champ H_1 qui correspond au champ critique $H_{c2}\vec{a}$, mais pour le cycle d'hystérésis, la transition présente un double saut, un a lieu à un champ H_1, l'autre au champ H_2, plus elevé que H_1, qui correspond au champ critique H_{c2} observé par résistivité.



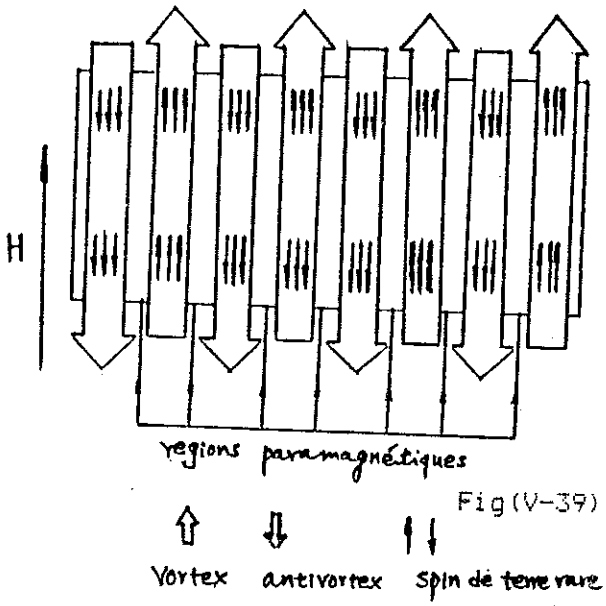
Fig(V-38)

Nous partons de l'origine o, c'est à dire H = 0, M = 0. Quand le champ magnétique est augmenté, la courbe o-a décrit l'effet Meissner. Il n'y a pas de flux magnétique dans l'échantillon. Quand le champ magnétique est égal à H_1, le flux entre brutalement dans l'échantillon (segment ab) ; quand le champ décroît, l'échantillon réentre dans l'état supraconducteur en b, le flux gelé dans l'échantillon est presque constant.

De c à d, le champ s'inverse, mais l'échantillon est encore supraconducteur jusqu'au point d($H = -H_1$), puis le flux magnétique négatif entre brutalement. Normalement, le saut de transition devrait atteindre le point 1, mais dans notre cas le saut est terminé au point e ou f. La différence de e à f est probablement causée par la phase parasite, car dans notre échantillon, il existe des colonnes de $ErRh_3B_2$ ferromagnétique dans la direction perpendiculaire à la plaquette. Un deuxième saut se produit au point g($H = -H_2$) qui correspondant à la transition résistive. C'est à dire que la transition au point g est la transition vers l'état normal.

Ce phénomène existe seulement à très basse température $T < 2K$ et quand le champ magnétique est perpendiculaire à l'échantillon. C'est à dire qu'il existe une certaine anisotropie de forme de l'échantillon ($n = 0.5$). Tout cela semble indiquer qu'il y a une nouvelle phase qui existe entre o et H_2, dans laquelle l'influence de l'énergie magnétique sur la supraconductivité est affaiblie, la transition a lieu dans le champ $H_2 > H_1$.

La structure possible de cette nouvelle phase est la structure de vortex alternés, les lignes de flux magnétique opposées seraient séparées par des régions paramagnétiques polarisées (voir Fig(V-39)). En utilisant ce type de structure,il est facile d'expliquer deux sauts de transition. Au point f, l'échantillon est dans la structure de vortex alternés où l'aimantation moyenne M=0. La supraconductvité continue à exister. Mais quand le champ magnétique est de plus en plus grand, les



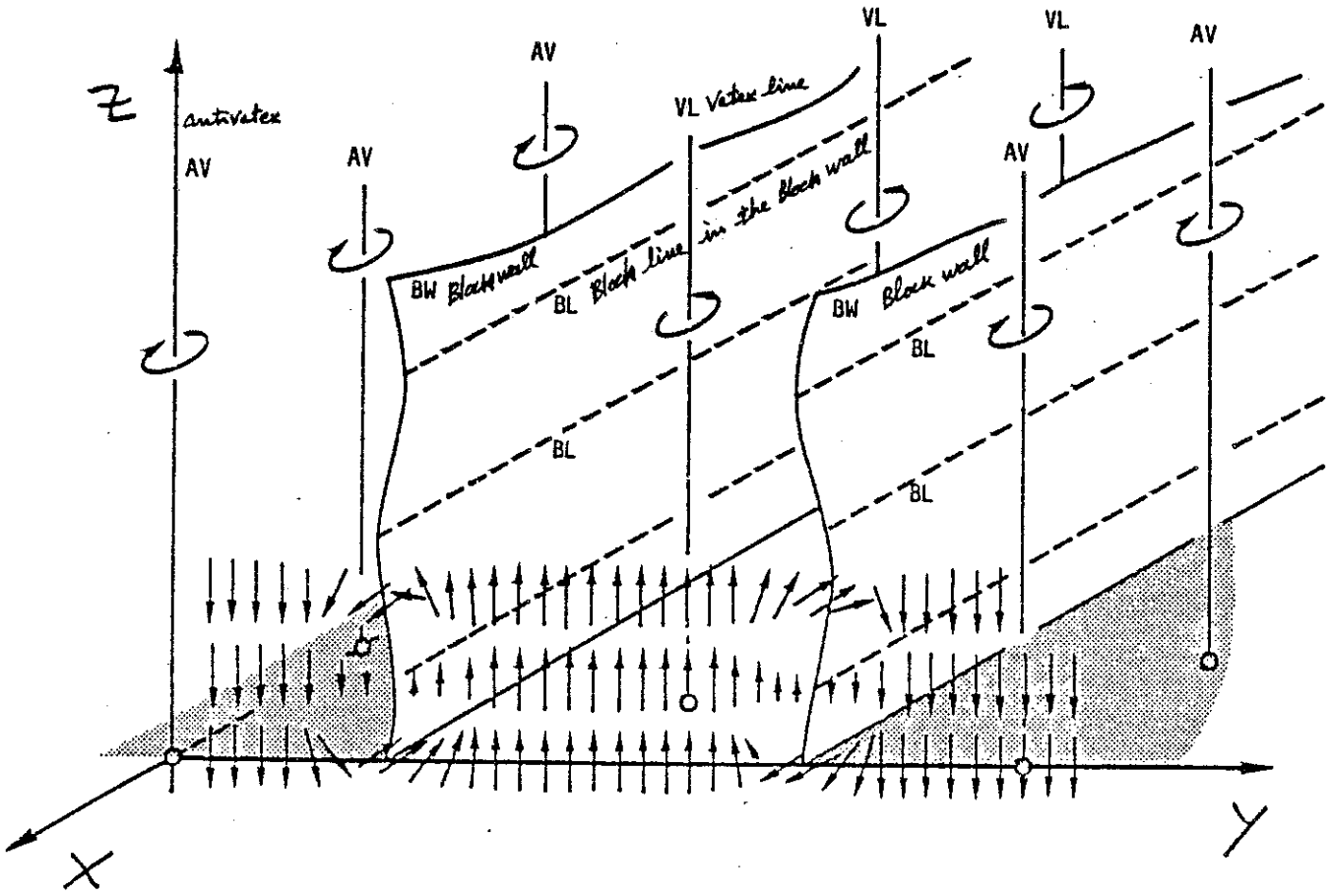
Fig(V-39)

domaines orientés dans la direction du champ magnétique sont de plus en plus importants. Au champ H_{c2}, l'énergie magnétique supprime la supraconductivité. La transition a lieu vers l'état normal. Le champ H_{c2} est le même pour la percolation des cristallites ayant leur axe $\vec{c}$ proche du champ appliqué.

Récemment P.stamfli et T.M.Rice [76] ont proposé une structure de vortex -antivortex alternés constituée de feuillets alternés separés par des parois de Bloch (voir Fig(V-40)). Selon leur analyse, cette structure peut exister dans un intervalle de température 0.7K < T < 1.2K et pour des matériaux qui ont une anisotropie magnétique conduisant à un plan facile et un axe de difficile aimantation comme la phase primitive de $ErRh_4B_4$. Cette structure constituerait un type possible de coexistence du magnétisme et de la supraconductivité sous champ nul. Dans notre cas, pour la température T > 1.5K, il n'y a pas priori de structure en feuillets magnétiques alternés existant sous champ nul puisqu'il n'y a pas d'ordre magnétique.

Après balayage du champ (point o-a-b-c) les spins des terres rares sont orientés dans la direction du champ magnétique. Quand le champ extérieur revient à zéro, il n'y a pas de polarisation des terres rares, mais le flux gelé reste dans l'échantillon à cause du fort pinning, ce flux gelé conduit à un champ interne qui oriente les spins des terres rares .Quand le champ est appliqué et qu'il atteint H > |Hi|, le flux magnétique pénètre dans l'échantillon sous forme de vortex antiparallèles aux vortex gelés initialement. Dans un supraconducteur magnétique, le mouvement des lignes de flux magnétique est plus difficile que dans un supraconducteur classique, parce que dans la région de mouvement, il y a des processus de "spin flip", c'est à dire que les spins de terres rares sont orientés puis désorientés quand le flux magnétique passe. L'interaction entre les vortex

et les spins de terres rares favorise l'autopiègeage des vortex et doit renforcer la formation de domaine de vortex et antivortex. Ainsi une structure en vortex alternés serait possible à cause du fort pinning, les flux magnétiques opposés étant séparés par des régions paramagnétiques. Quand la température est de plus en plus élevée, l'aimantation des spins de terres rares est de plus en plus faible. Cette structure ne peut plus exister. Une annihilation de vortex-antivortex peut avoir lieu.



Fig(V-40) une structure de vortex-antivortex (ref.36) proposée par P.Stampfli et T.M.Rice

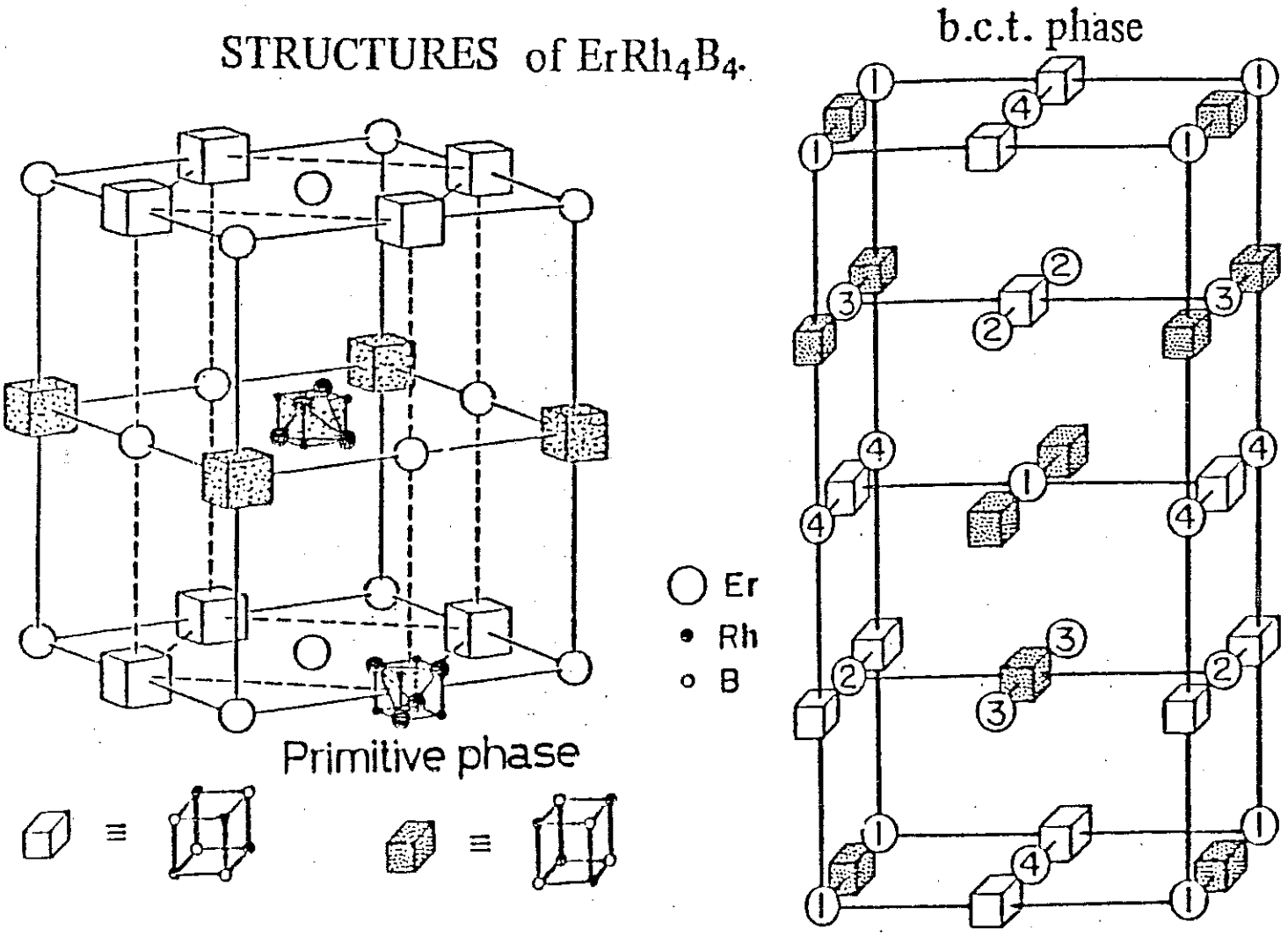
QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE COMPOSE

$TR(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$

DE STRUCTURE TYPE $LuRu_4B_4$

(PHASE BCT)



Fig(4-01)

A.RESULTATS ANTERIEURS

Les Borures en phase bct ont été, pour la première fois, synthétisés par D.C.Johnston en 1977.[42]

STRUCTURE CRUSTALLOGRAPHIQUE [38,12]

Les structures cristallographiques de la phase bct et de la phase primitive sont montrées dans la Fig(4-01). Elles sont très semblables. Dans ces structures, les atomes de terres rares Tr sont ordonnés dans une structure de type NaCl. C'est à dire dans une structure cubique face centrée avec une légère distorsion. Dans ces structures, il y a deux types d'amas Rh_4B_4 de différentes orientations. Dans la structure de la phase primitive, chaque plan d'amas a des amas Rh_4B_4 de même orientation. Dans la structure bct, chaque plan d'amas a des amas de Rh_4B_4 avec deux orientations différentes.

Ainsi les atomes de terres rares forment un réseau cfc qui a un peu de distorsion dans la phase bct, mais les amas de Rh_4B_4 ne forme pas un réseau cfc, car des deux types d'amas existent dans le composé. Donc dans le plan $\vec{c}$, il existe une symétrie quaternaire et dans le plan $\vec{a}$ il existe une symétrie d'ordre 2.

PARAMETRES

tableau 4-1

	PHASE PRIMITIVE	PHASE BCT
a (Å)	5.299	7.419
c (Å)	7.388	14.955
volume de la maille élémentaire	$2.07X10^{-22}cm^3$	$8.23X10^{-22}cm^3$
masse spécifique (g/cm^3)	10	10
distance entre Er-Er (Å)	6.5	5.3
distance entre Rh-Rh (Å)	2.7	2.8
distance entre Rh-Er (Å)	4.2	3

PROPRIETES GENERALES

D.C.Johnston [42] a mesuré la température de transition de $Tr(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$ où Tr est une terre rare. Les températures critiques qu'il a mesurées ainsi que celles de la phase primitive sont présentées dans le tableau (4-2)

tableau 4-2

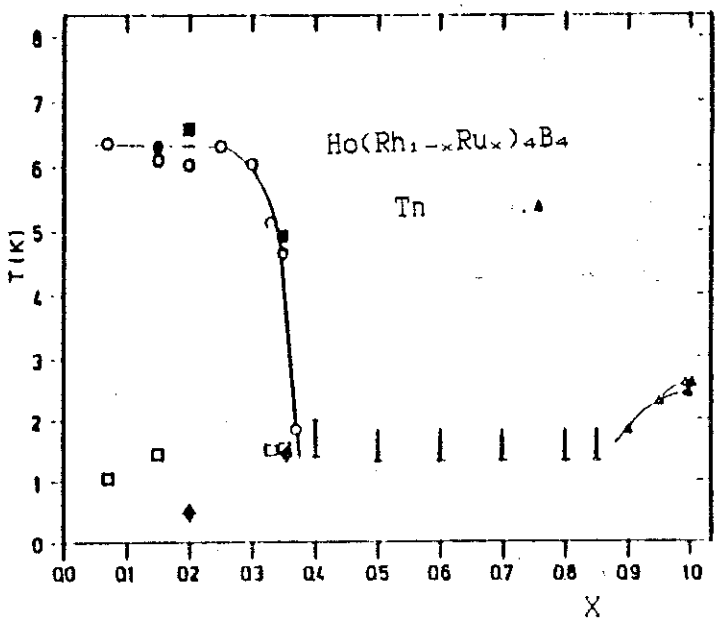
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$TrRh_4B_4$	11.3				5.3		2.5						8.6	9.9		11.7
pt					<1.36>		<0.9>		(5.6	6.9	10.1	6.5	0.9)			
$Tr(Rh_{.85}Ru_{.15})_4B_4$	9.56			2.4				2			4.08	6.54	8	8.38		9.16
bct											<1.5	1.5	0.65>			
$TrRu_4B_4$					(1.62				4.55	4.3	2.65	2.58	2.16)			1.7

***( ) est la température de transition ferromagnétique Tm

***< > est la température de transition antiferromagnétique Tn

Peu de temps après, Shelton et al [65], en changeant la concentration de Ru, ont trouvés deux phénomènes intéressants:

1).La température supraconductrice critique décroît dramatiquement quand la concentration X de Ru s'approche de la concentration critique Xcr=0.35-0.50. C'est un phénomène commun à tous les composés bct (voir Fig(4-02))



Fig(4-02)

2).Dans quelques séries de composés, il y a un changement de l'ordre magnétique quand la concentration de Ru X varie. Trois séries d'échantillons sont présentées dans le tableau (4-3).[35,38]

tableau 4-3

échantillon	pt X=0	bct 0<X<Xcr	X>0.85
$Dy(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$	F pt Tm=4.08K	S,S+AF Tn=1.5K Xcr=0.327	F
$Ho(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$	F pt Tm=6.45K	S,S+AF Tn=1.5K Xcr=0.387	F
$Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$	F,S pt Tm=0.9K Ts=8.6K	S,S+AF Tn=.65K Xcr=0.48	F
$ErRh_4B_4$	AF,S bct Tn=0.65K Ts=7.8K		

F-ferromagnétique S-supraconducteur

AF-antiferromagnétique S+AF-coexistence de S et AF

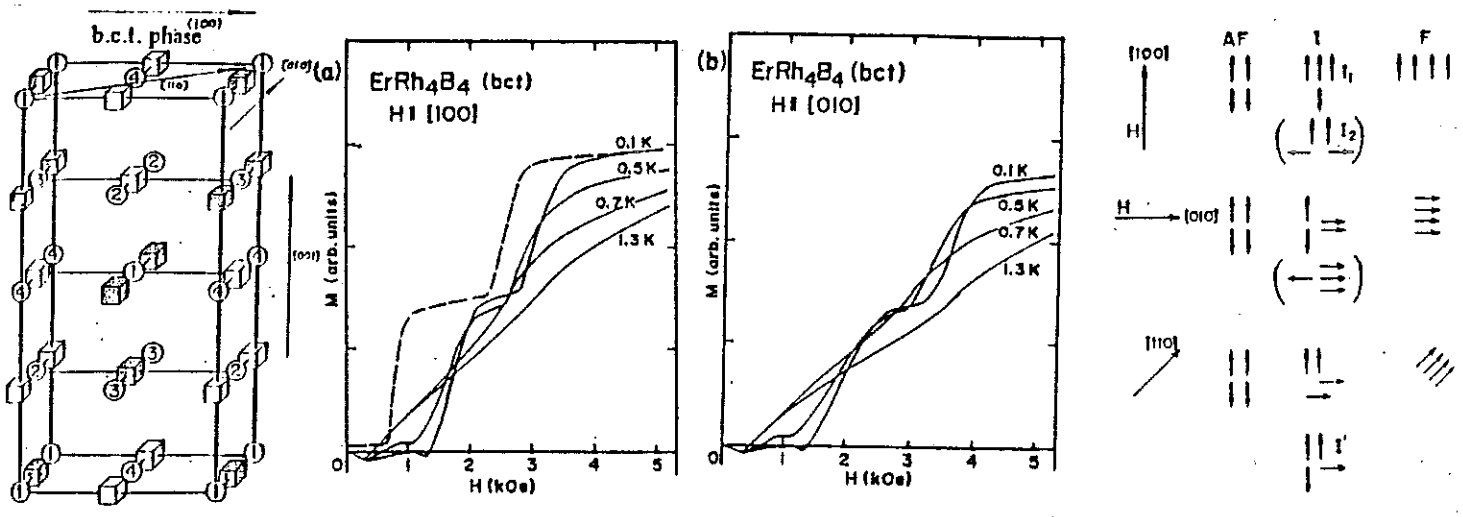
Ces deux phénomènes montrent le rôle important joué par les impuretés de Ruthenium pour stabiliser la phase bct et pour déterminer les propriétés électroniques et magnétiques.

PROPRIETES D'UN COMPOSE $ErRh_4B_4$ MONOCRISTALLIN EN PHASE BCT

Selon Johnston,[42] la phase bct est facile à stabiliser dans un système de $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Cependant H.Iwasaki et al [38] ont déclaré qu'ils ont obtenu un $ErRh_4B_4$ monocristallin en phase bct et le détermine comme un supraconducteur antiferromagnétique.

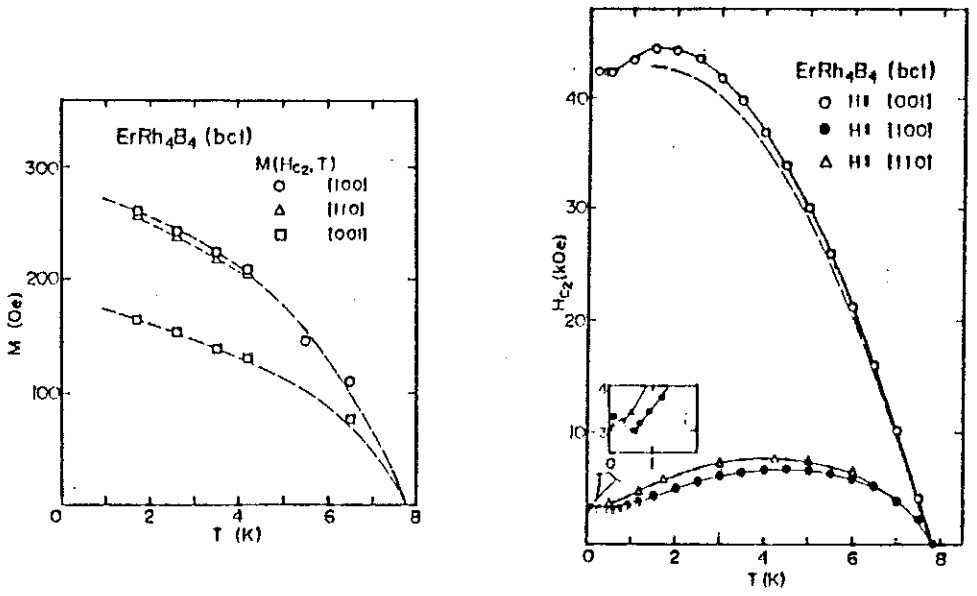
D'après Iwasaki[38], la température de transition magnétique Tn est 0.65K. Au dessous de Tn, l'aimantation en fonction de la température présente un double saut dans les directions [100], [010]. En effet, Tn est déterminée par la disparition du double saut. Ce phénemène peut etre expliqué par un modèle à quatre sous-réseaux et une anisotropie magnétique quaternaire.

le double saut et le modèle de quatre sous-réseaux sont représentées dans la Fig(4-03).



Fig(4-03)

$ErRh_4B_4$ en phase bct a une très forte anisotropie. H_{c2}, M sur l'axe $\vec{c}$ et $\vec{a}$ est représenté dans Fig(4-04).



Fig(4-04)

Mais Iwasaki et al ont seulement mesuré une courbe de M(H) à 1.3K et $H_{c2}(T)$ est déterminé par la mesure de résistance. Selon leur courbe à 1.3K, il n'y a pas de transition du premier ordre. Nous croyons que leur travail est principalement centré sur l'ordre magnétique en dessous de Tn. De plus par comparaison avec la phase primitive, au moment où nous avons commecé ce travail les études sur la phase bct étaient peu nombreuses et dispersées. Pour cela, nous avons entrepris cette étude systématique de la phase bct.

CHAPITRE VI

ETUDE DES COMPOSES $TR(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ NON-MAGNETIQUES DE STRUCTURE TYPE $LuRu_4B_4$ (PHASE BCT)

ETUDE DES COMPOSES NON-MAGNETIQUES EN PHASE BCT

Les composés $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ phase bct non-magnétiques sont les composés avec Tr=Y, Lu. L'étude des composés non-magnétiques est nécessaire pour les comparer aux composés magnétiques et pour étudier les propriétés des électrons itinérants hors de la présence des ions magnétiques.

Nous avons mesuré les composés YRh_4B_4, $YRh_4B_{3.75}$, $LuRh_4B_{3.9}$, $LuRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$, $LuRu_4B_4$ etc.

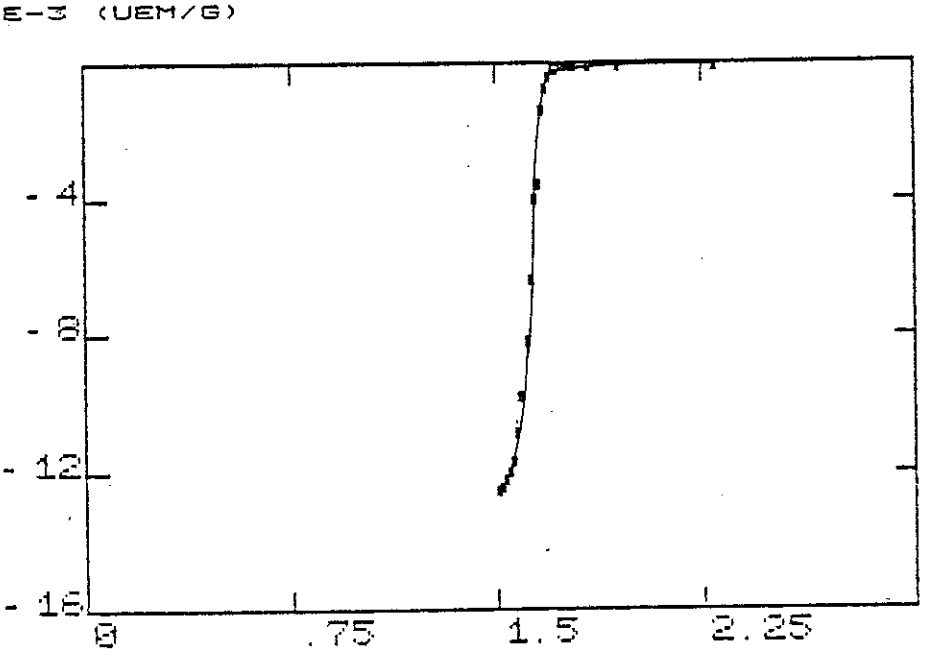
A.mesure de $LuRh_4B_4$

Puisque les composés de la phase bct ont une structure quadratique centrée du type $LuRh_4B_4$, nous voulons donc discuter des propriétés de ce composé.

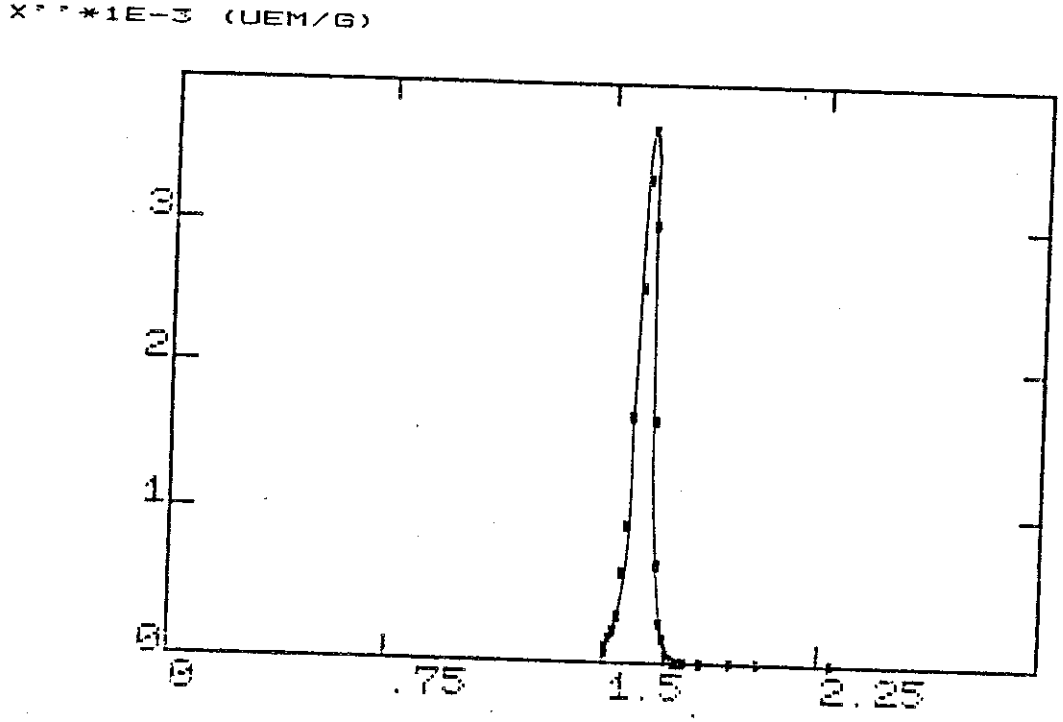
L'échantillon a la forme d'une demi-sphère. Le rayon est 1.8mm.

1.Mesure de susceptibilité alternative

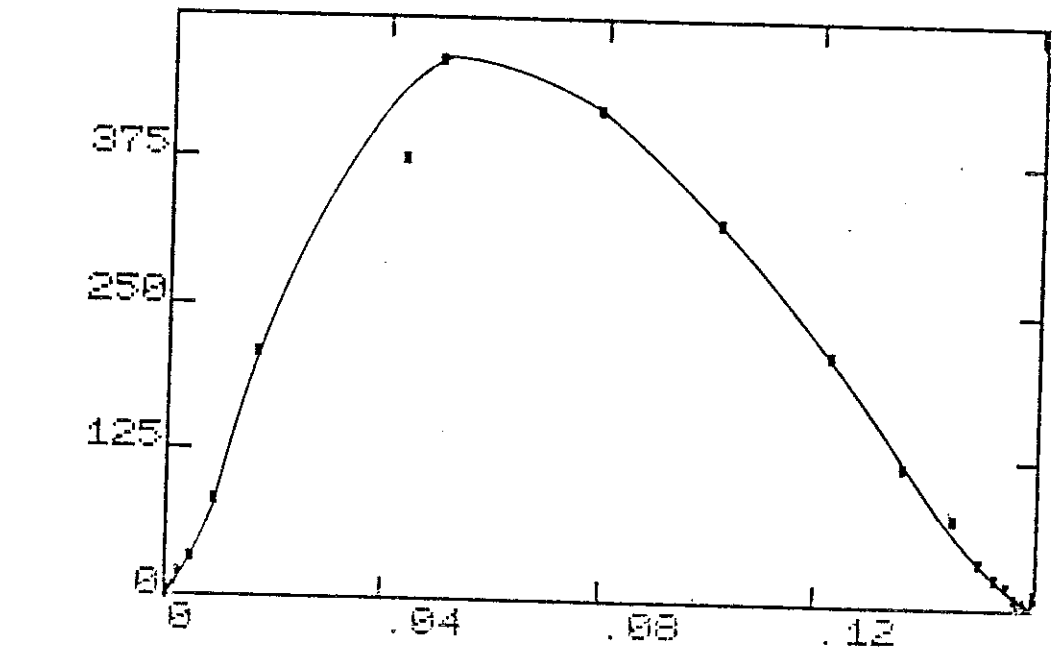
Nous avons mesuré la susceptibilité alternative. La fréquence de mesure est fixée à 21 Hz. La Fig(VI-1,2,3) représente les valeurs de X'(T), X''(T) et $4\pi X''-4\pi X'$. $LuRh_4B_4$ est un supraconducteur à température critique Ts = 1.6K. La largeur de transition est < 0.1K. Cela signifie que l'échantillon est de bonne qualité.



Fig(VI-1)



Fig(VI-2)

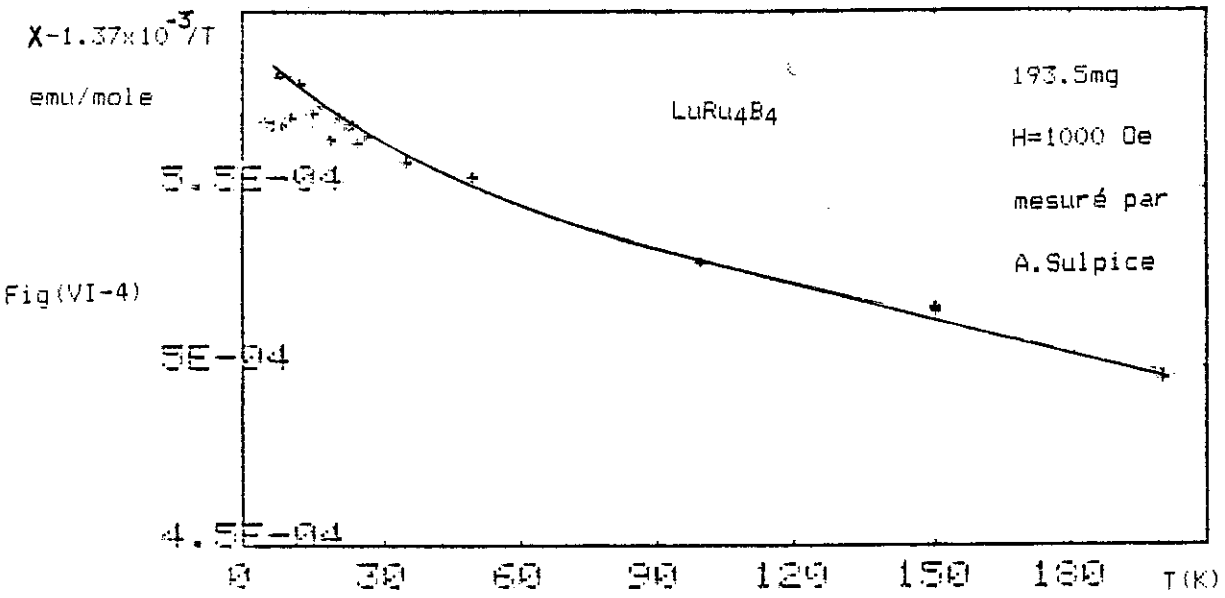


Fig(VI-3)

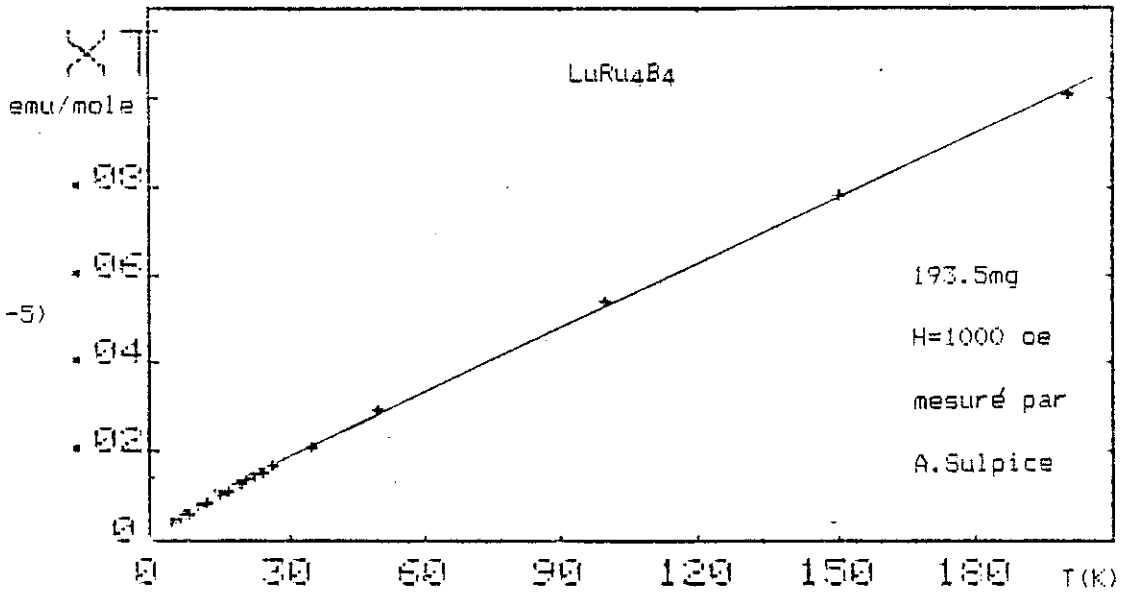
2.Mesure d'aimantation

Pour T < 20K, la susceptibilité est bien décrite par X = C/T + Xp, dont C est la constante de Curie, Xp est susceptibilité de Pauli. X - C/T en fonction de la température est porté sur la Fig(VI-4). XT en fonction de la température est représenté dans la Fig(VI-5). Nous avon obtenu Xp = $5.7X10^{-4}$ emu/mole C = $1.37X10^{-3}$ emu.K/mole.

La susceptibilité de Pauli décroît avec la température, donc la chaleur spécifique doit contenir un terme correctif par rapport à γT. Cette variation thermique de la susceptibilité de Pauli traduit la présence d'une bande étroite des électrons 4d.



Fig(VI-4)



Fig(VI-5)

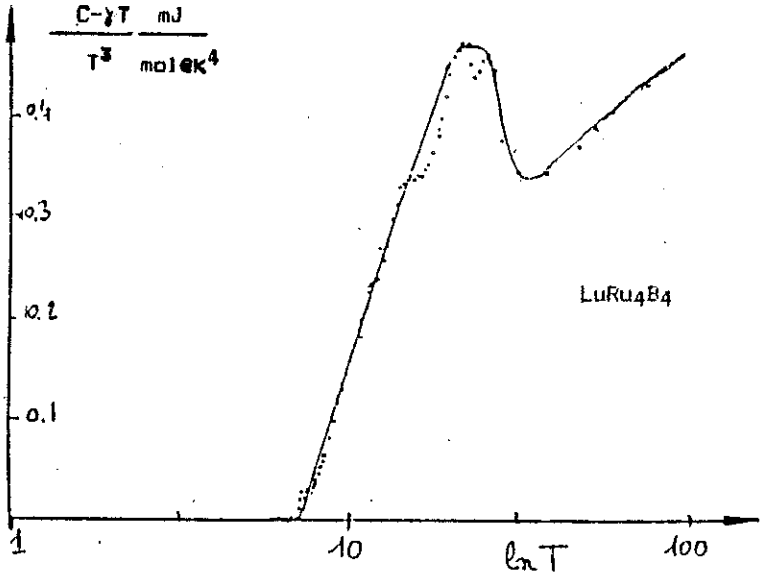
3.Mesure de chaleur spécifique

Une étude récente de A.Sulpice et J.Odin sur cet échantillon démontre que la chaleur spécifique contient un terme en $T^3 \ln T$.

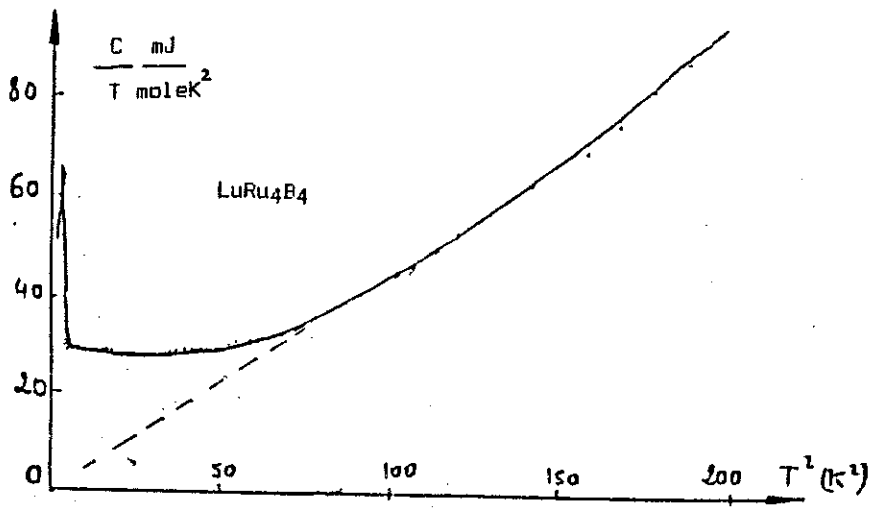
$$Cp = \gamma T + \beta T^3 + \alpha (T^3/T^3_{SF}) \ln(T/T_{SF})$$

Le terme en T^3 de la chaleur spécifique disparait à cause de la présence du terme de fluctuations de spin de signe contraire qui compense la chaleur spécifique de réseau. (voir Fig(VI-6a))

La chaleur spécifique aux très basses températures est alors principalement d'origine électronique avec γ=30mJ/moleK². (voir Fig(VI-6b)) Le comportement de cette chaleur spécifique est tout à fait analoque à celui de UPt_3. La masse effective des électrons d est plus faible que celle des électrons f d'un ordre de grandeur.



Fig(VI-6a)



Fig(VI-6b)

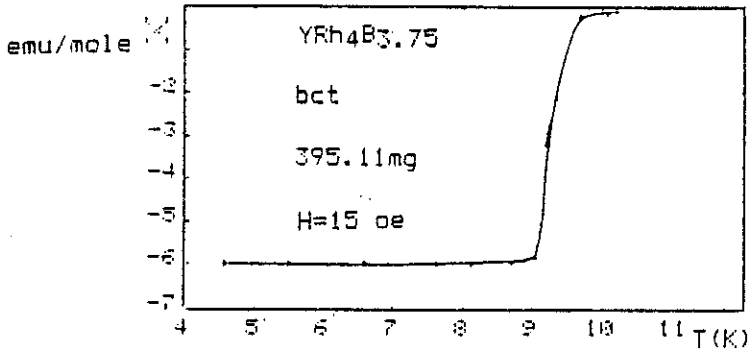
B.Mesure de YRh_4B_4 en phase bct

La phase bct peut être stabilisée par des lacunes de Bore ou en introduisant des impuretés de Ruthénium dans les amas tétraèdriques Rh_4. Des échantillons YRh_4B_4 de la phase bct que nous présentons ici sont en fait des composés $YRh_4B_{3.75}$, $YRh_4B_{3.8}$ etc. Mais il faut faire attention que la concentration de lacunes indique la concentration des éléments de départ avant fusion. En fait, la phase bct contient probablement un nombre de lacunes beaucoup plus faible que la concentration indiquée à cause de la précipitation des phases YRh_3B_2 et RhB.

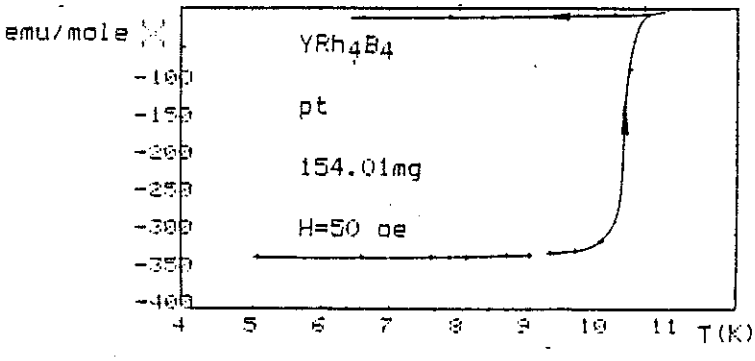
1.Mesure d'aimantation

Fig(VI-7,8) représente des mesures de l'aimantation en fonction de T à champ constant et température variable autour de la transition supraconductrice.

On peut voir que YRh_4B_4 de la phase bct est supraconducteur mais la température critique est plus basse que celle de la phase primitive (par exemple, $YRh_4B_{3.75}$: Tc = 9K, $YRh_4B_{3.8}$: Tc = 9.5K, YRh_4B_4 primitive : Tc = 10.2K). Il n'y a pas d'effet Meissner quand on refroidit l'échantillon. Cela signifie qu'un fort pinning existe.

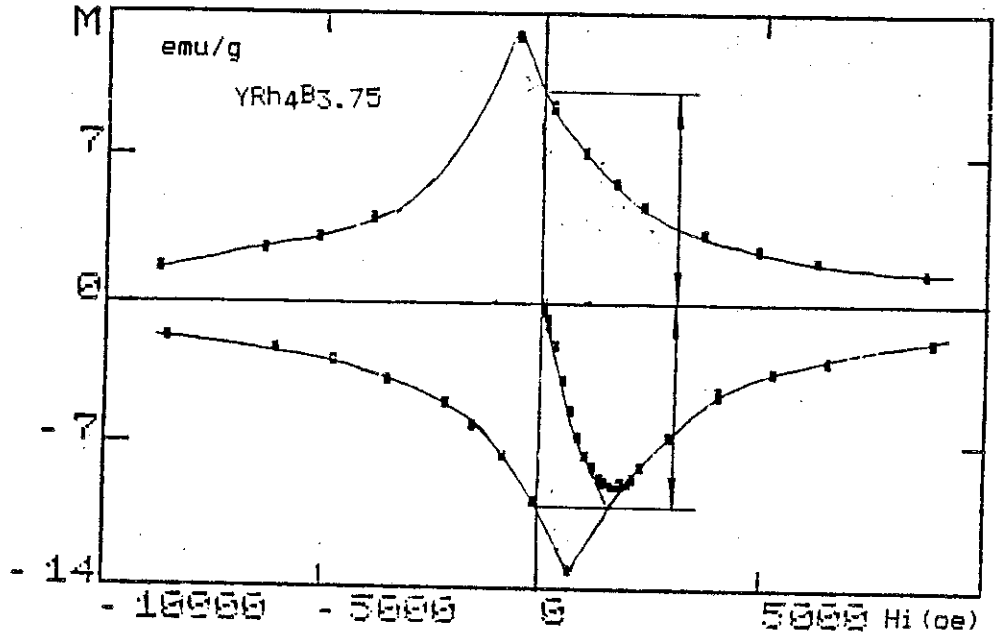


Fig(VI-7)



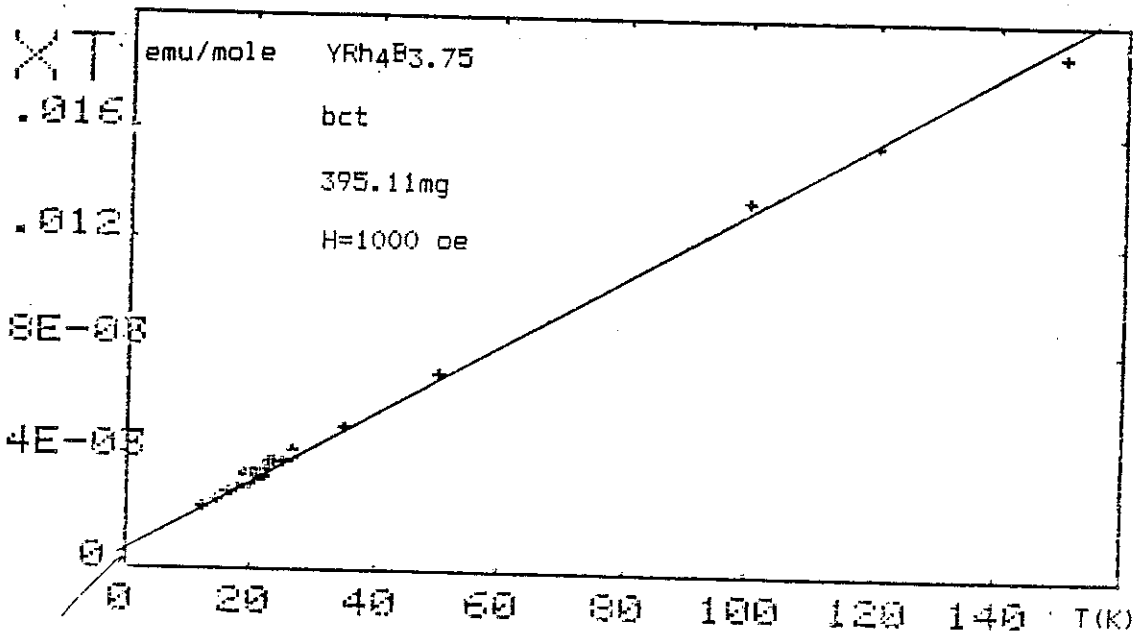
Fig(VI-8)

Le cycle d'hystérésis est montré dans la Fig(VI-9). Ce cycle est celui d'un supraconducteur de type II avec un très fort piégeage des lignes de flux. Le flux piégé en H=0 est égal au flux maximum expulsé après accroissement du champ extérieur à partir de H = 0.



Fig(VI-9)

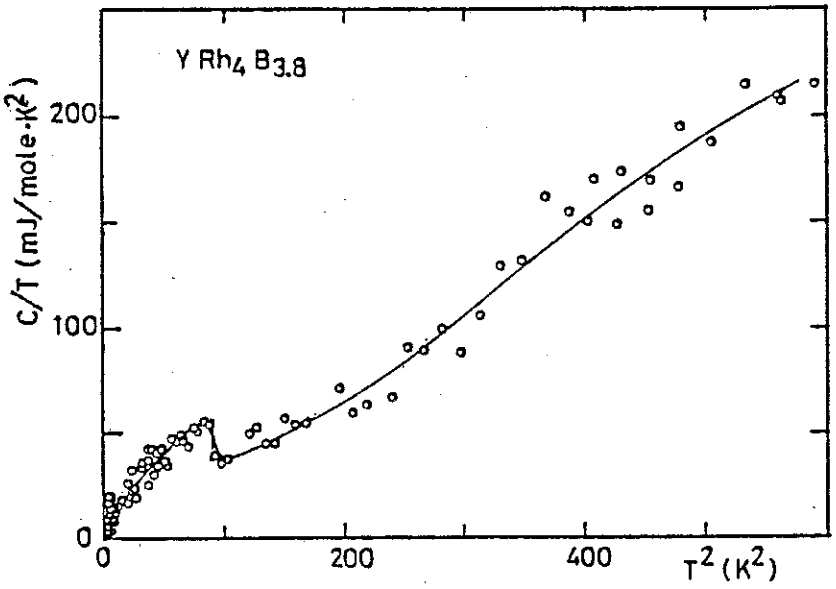
Fig(VI-10) représente le produit de la susceptibilité par la température en fonction de T mesuré en champ faible. On peut trouver $X=1.25X10^{-4}$ emu/mole.



Fig(VI-10)

2.Mesure de chaleur spécifique

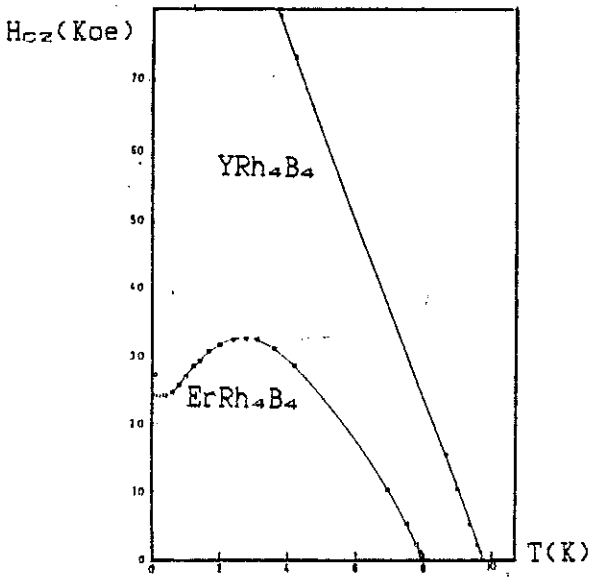
La chaleur spécifique C divisée par la température T en fonction de T est présentée sur Fig(VI-11). Le saut de chaleur spécifique à la transition est égal à $\Delta C/Tc = 25mJ/moleK^2 = 1.4\gamma$ en accord avec la théorie de BCS.Le champ critique thermodynamique déterminé par des résultats de chaleur spécifique est Hco = 1210oe. Le rapport $(Tc/Hc)^2$ est égal $0.18/\gamma$, proche de la valeur théorique déduite de BCS.



Fig(VI-11)

3.Mesure de résistance

Le champ critique supérieur H_{c2} déterminé par la mesure de résistance en fonction de la température T est représenté dans la Fig(VI-12).



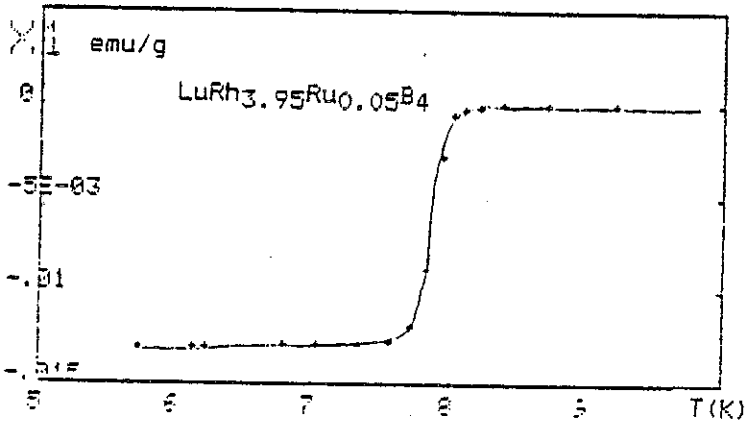
Fig(VI-12)

C.Mesure de $LuRh_4B_4$ en phase bct

Nous avons mesuré trois types d'échantillons: $LuRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$, $LuRh_4B_{3.75}$, $LuRh_4B_{3.9}$. Pour simplifier la présentation, nous les discuterons ensemble.

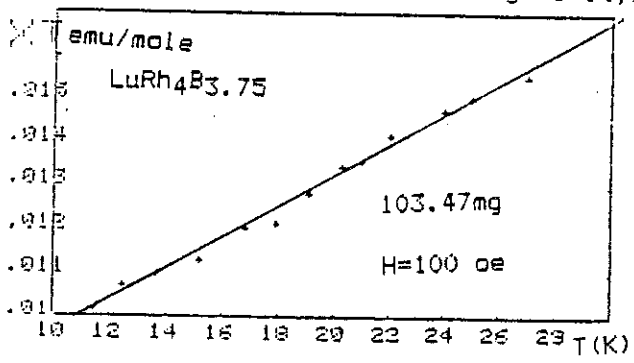
(1) La température critique supraconductrice est relativement basse en comparant avec $LuRh_4B_4$ de la phase primitive et YRh_4B_4 en phase bct.

Par exemple, $LuRh_4B_4$ de la phase bct a Tc = 7.8K-8K, YRh_4B_4 en phase bct a Tc = 9-9.5K, et YRh_4B_4 de la phase primitive a Tc = 10.2-11.3K, $LuRh_4B_4$ de la phase primitive a Tc = 11.7K. Fig(VI-13) représente la susceptibilité alternative des échantillons $LuRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$ en fonction de T.

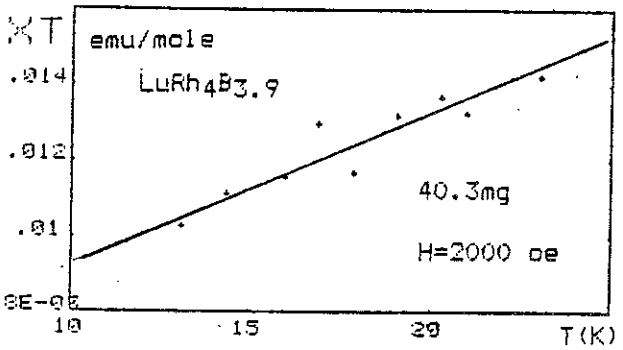


Fig(VI-13)

(2) Les composés $LuRh_4B_4$ de la phase bct présentent aussi une forte susceptibilité de Pauli déduite de XT-T. Par exemple $X=4X10^{-4}$ emu/mole pour $LuRh_4B_{3.9}$ (H = 2000oe), $X=3.6X10^{-4}$ emu/mole pour $LuRh_4B_{3.75}$ (H = 100oe). (voir Fig(VI-14,15)

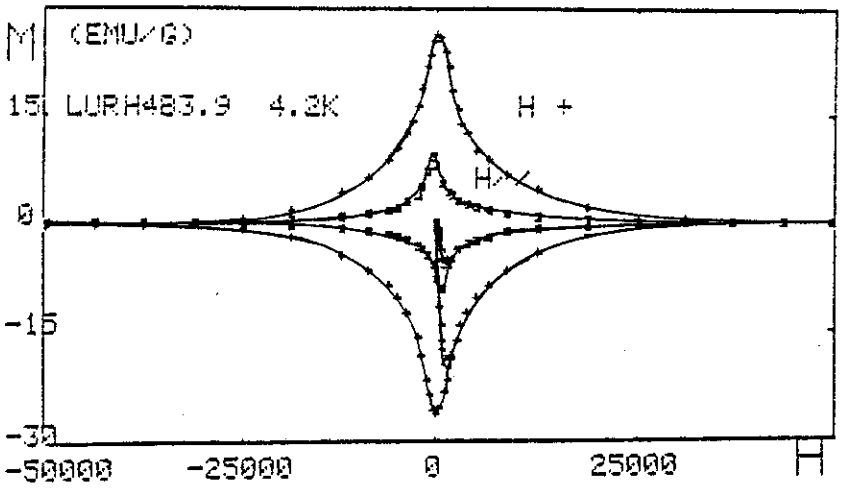


Fig(VI-14)



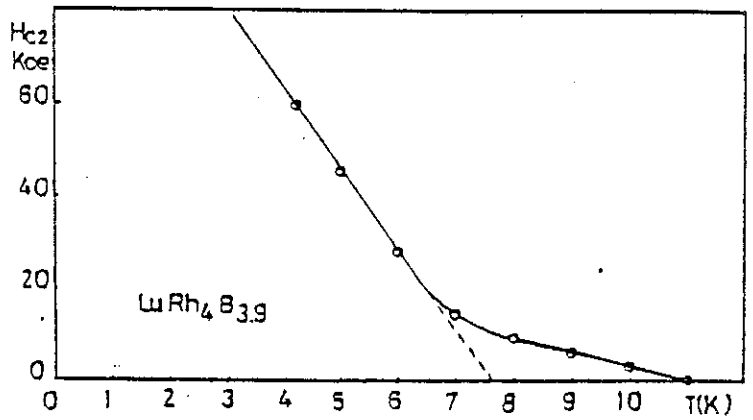
Fig(VI-15)

(3) Il existe une forte anisotropie du cycle d'hystérésis. Les susceptibilités de l'état normal en champ perpendiculaire et parallèle à l'échantillon $X_\perp$ et X// sont différentes. $X_\perp = 3.5X10^{-4}$ emu/mole, X// = $4X10^{-4}$ emu/mole pour $LuRh_4B_{3.9}$. Cette anisotropie peut donc être liée la surface de Fermi, mais elle peut être due à un fort effet de pinning anisotrope qui serait lié à la forme des plaquettes trempées par écrasement de l'échantillon entre enclume et marteau. On observerait une dépendance du pinning avec l'orientation des précipités de $LuRh_3B_2$ et une répartition presque périodique dans la direction du gradient de température. (voir photo no.3 et no.4 chapitre IV)



Fig(VI-16)

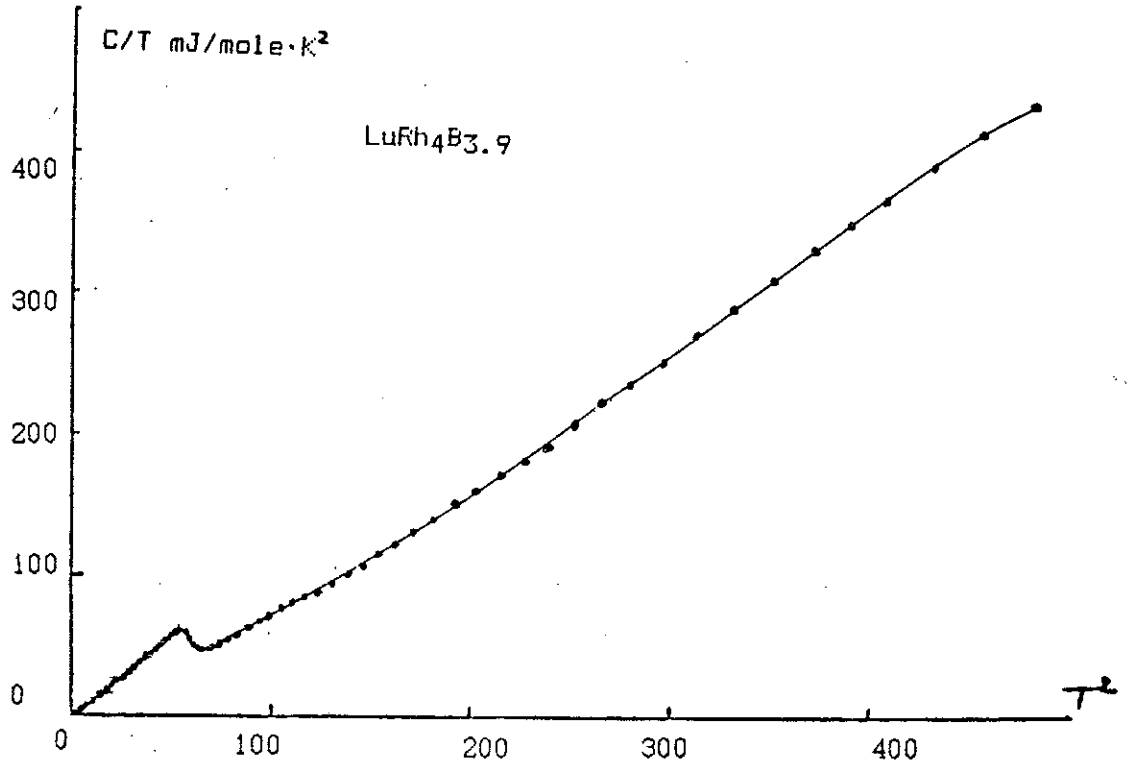
(4) La mesure de magnéto-résistance indique que le champ critique supérieur H_{c2} est grand, par exemple H_{c2} = 60Koe à T = 4.2K pour $LuRh_4B_{3.9}$. Fig(VI-17) représente H_{c2} en fonction de T. La queue entre 7K-11K est causée par la présence possible d'une phase primitive de $LuRh_4B_4$.



Fig(VI-17)

(6) La mesure de chaleur spécifique de $LuRh_4B_{3.9}$ montre une anomalie.(voir Fig(VI-18) Si on fait une extrapolation, on peut obtenir un γ électronique négatif. Cela en fait signifie que l'expression classique de la chaleur specifique $C/T=\gamma T+\beta T^3$ n'est plus valable. La chaleur spécifique C ne contient pas seulement un terme en T^3. Un terme en T^5 ou en $T^3 \ln T$ peut etre présent. Par une contrainte d'entropie et en négligeant ces termes nous avons obtenu γ=8.86mJ/Mole.K^2 ; β=2.25mJ/MOle.K ;$\Delta C/Tc$=30mJ. Ce qui a pour effet de conduire à un γ trop faible.

Le saut de chaleur spécifique à Tc est une meilleure mesure de γ. Ce saut n'est pas tellement différent de celui observé dans $LuRh_4B_4$. Le terme électronique est donc beaucoup plus élevé que celui extrapolé. La chaleur spécifique contient aussi un terme en $T^3 \ln T$ déja observé dans $LuRh_4B_4$.



Fig(VI-18)

DISCUSSION ET INTERPRETATION des composés non-magnétiques en phase bct:

Des composés non-magnétiques en phase bct exhibent les caractéristiques suivantes:

(1).Des fluctuations de spin existent.

A partir des mesures de chaleur spécifique de $LuRu_4B_4$, on peut clairement voir un terme en T^3lnT de fluctuations de spin. L'anomalie de chaleur spécifique de $LuRh_4B_{3.9}$ contient aussi un terme en T^3lnT.

(2).La susceptibilité de Pauli X est légèrement renforcée par rapport à la chaleur spécifique électronique γ pour les composés de Lu. Cette situation est semblable à celle des composés de fermions lourds UPt_3 et UBe_{13}. Nous déterminons γ par le saut de chaleur spécifique à Tc : $\gamma = \Delta c/Tc/1.4$.

	X/γ
$YRh_4B_{3.8}$	0.5
$LuRu_4B_4$	1.4
$LuRh_4B_{3.75}$	1.4

(3) La température critique supraconductrice est plus basse que celle de la phase primitive.

phase bct		phase primitive
$YRh_4B_{3.75}$	$YRh4_4B_{3.8}$	YRh_4B_4
Tc=9K	Tc=9.5K	Tc=10.2K
$LuRh_4B_{3.75}$	$LuRh_4B_{3.9}$	$LuRh_4B_4$
Tc=7.8K	Tc=8K	Tc=11.7K

Pour le moment, nous n'avons pas pu préciser pourquoi la Tc des composés Lu bct est plus basse que celle des composés Y bct.

(4). Il existe un très fort pinning.

Le fort pinning peut être observé par les faits suivants:

a. différence de H_{c1} d'un composé à l'autre;

b. cycles d'hystérésis;

c. phase parasite répartie périodiquement;

d. absence de l'effet Meissner en refroidissement sous champ.

ETUDE DES COMPOSES DE $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ EN PHASE BCT

Dans le chapitre VII et VIII, nous présentons des résultats de mesure magnétiques sur la phase bct de $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$. Au début de cette étude, les lacunes de Bore et les impuretés de Ruthénium ont été introduites dans le but de stabiliser la phase bct. Mais peu de temps après, nous avons trouvé que les propriétés magnétiques et supraconductrices sont très différentes selon la concentration de Ruthénium et de lacunes. Nous ne pouvons pas simplement discuter de nos échantillons au nom de la phase bct de $ErRh_4B_4$.

Il faut préciser que la concentration de Ruthénium et de lacunes indique ici la concentration des éléments de départ avant fusion. On appelle donc échantillions stoechiométriques ceux dont la composition de départ est stochiométrique; et échantillons lacunaires ceux dont la composition de départ n'est pas stoechiométrique . En fait, la phase bct contient probablement un nombre de lacunes beaucoup plus faible que la concentration indiquée à cause de la précipitation des phases $ErRh_3B_2$ et RhB.

Nous avons mesuré les échantillons suivants:

$ErRh_{3.95}Ru_{0.05}B_4$

$ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$

$ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$

$ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$

$ErRh_4B_{3.7}$

$ErRh_4B_{3.75}$

$ErRh_4B_{3.8}$

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$

CHAPITRE VII

ETUDE DES COMPOSES $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ STOECHIOMETRIQUES DOPES RUTHENIUM DE LA PHASE BCT

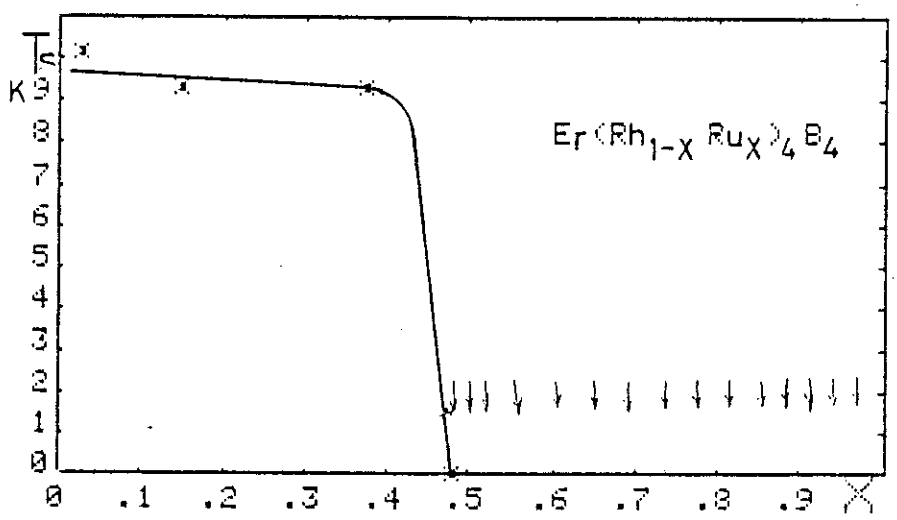
Au début de cette partie, nous avons discuté un phénomène commun aux composés $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$. Quand la concentration de Ruthénium X < Xcr, la température critique supraconductrice Tc est presque indépendante de X, Mais si X > Xcr, Tc tombe brutalement a une valeur 5 fois plus basse.

Nous avons choisi trois échantillons avec X=0.1, 0.6, 1.5 < Xcr. Dans cet intervalle de X, la température critique supraconductrice doit être presque constante. Les trois échantillons ont même masse spécifique: 10g/cm³. Les poids et les coefficients de champ démagnétisant sont montrés dans le tableau suivant:

	poids	n
$ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$	0.124 g	0.333
$ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$	0.363 g	0.3125
$ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$	0.4942g	0.339

1) Mesure d'aimantation

La température critique supraconductrice est présentée dans la Fig(VII-1) en fonction de la concentration X. On peut voir que Tc est presque indépendante de X quand X < Xcr = 0.48. ↓ signifie que la supraconductivité n'est pas observée au dessus de 1.5 K.



Fig(VII-1)

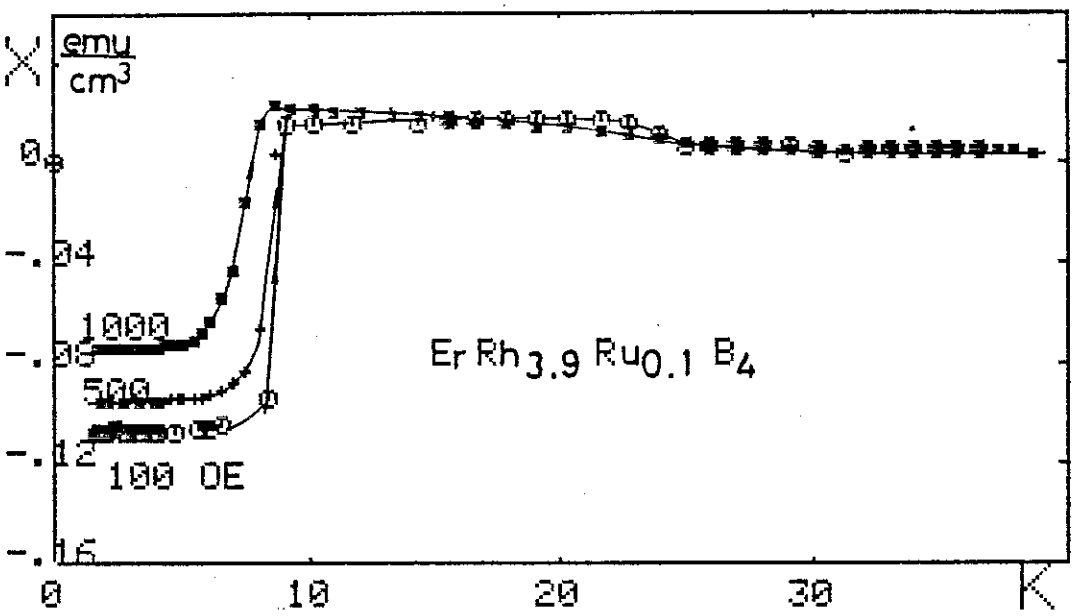
La Fig(VII-2,3,4) représente la susceptibilité X = M/H en fonction de la température T quand T est augmentée jusqu'a 40 K après application du champ à 1.5 K. Sous champ faible les trois échantillons présentent l'effet Meissner parfait X = 1/4π(1-n). Quand le champ est de plus en plus fort, la valeur absolue de la susceptibilité négative est de plus en plus petite. Dans l'état normal (T > Tc), les trois échantillons ont une susceptibilité qui varie avec T comme la loi de Curie. (voir Fig (VII-5,6,7,8) La constante de curie est 11(emu.K/mole). Cela correspond à Er^{+++}. L'échantillon $ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$ a une anomalie de susceptibilité à T = 23 K à cause de la présence de la phase parasite $ErRh_3B_2$ ferromagnétique. L'effet du champ cristallin n'est pas visible sur ces polycristaux. La loi de Curie est analogue à celle suivie par l'ion libre, les terres rares sont donc paramagnétiques dans la région de température que nous étudions (T > 1K)

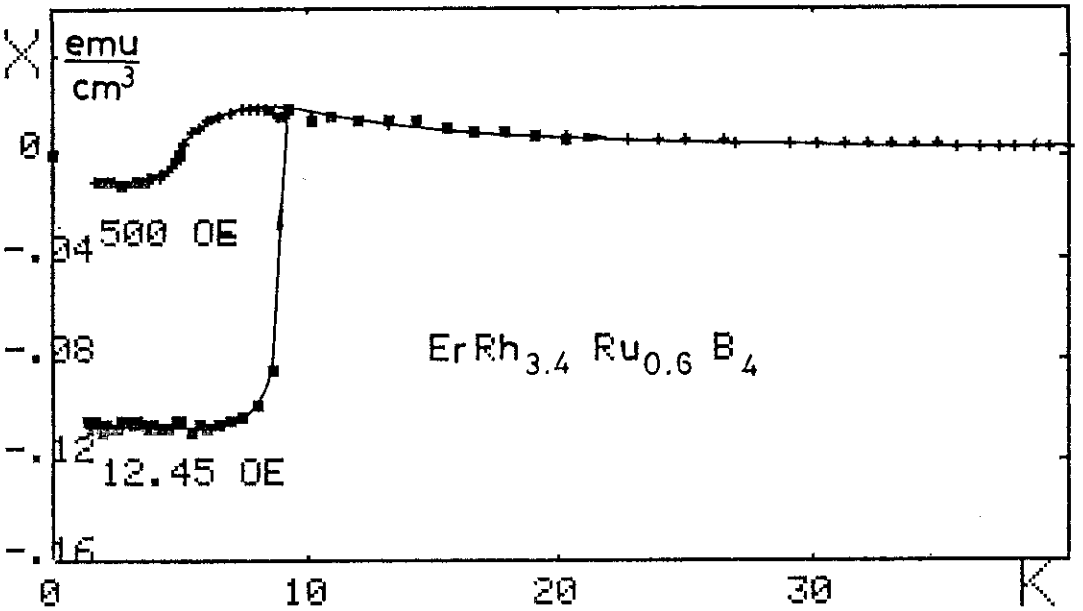
Il est assez étonnant que les cycles d'hystérésis soient dramatiquement changés avec X. Le dopage affaiblit considérablement le piégeage des lignes de flux.

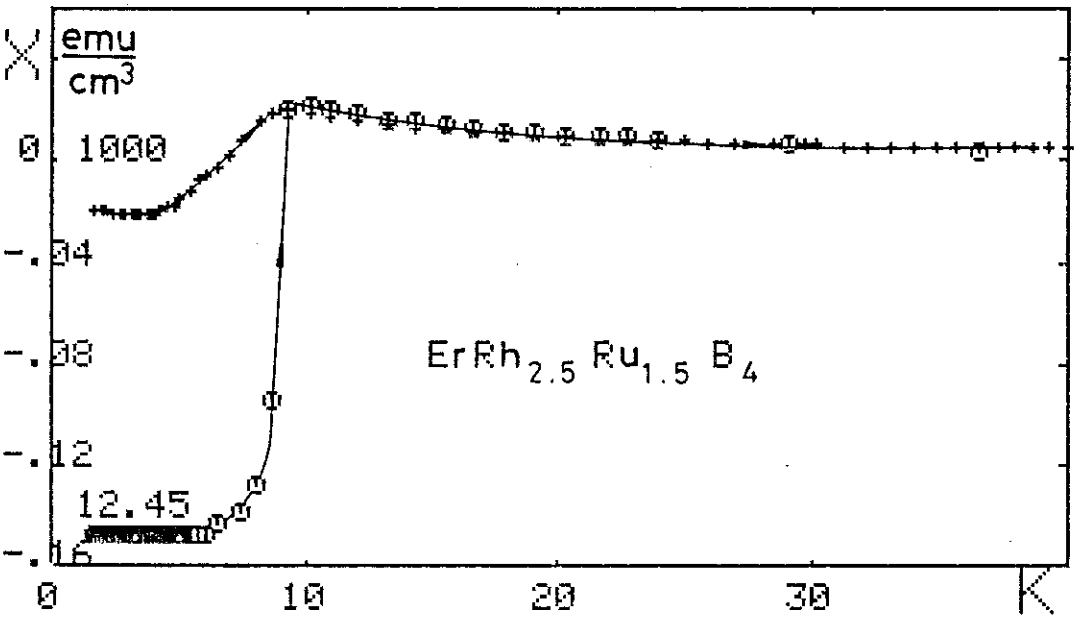
La Fig(VII-9) représente les cycles d'hystérésis des échantillons stoechiométriques $ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$, $ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$, $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ dans lesquels,il n'y a pas de précipités. (voir photo no.5 et no.6)

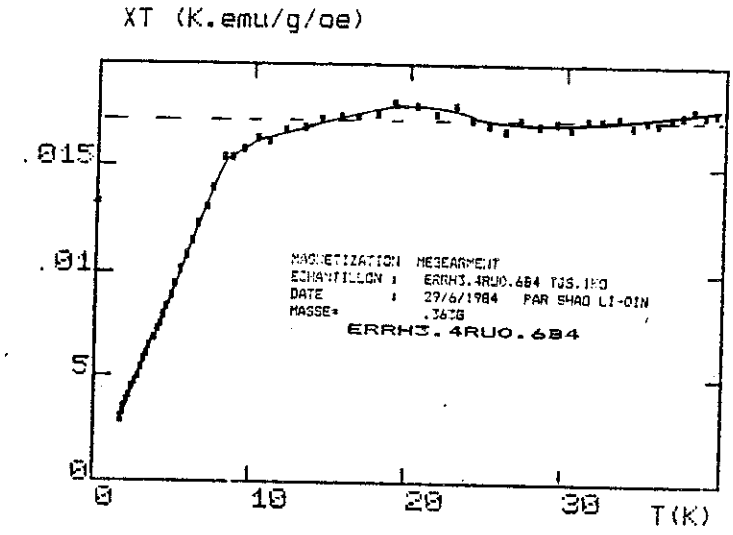
L'aire du cycle d'hystérésis MH est indiquée dans la table (II-III-4) .

	l'aire d'hystérésis MH (oe.emu/g)		H_{c1} (oe)	
	1.5K	4.2K	1.5K	4.2K
$ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$	417043	155747	1454	1454
$ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$	23562	12683	512	320.5
$ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$	1259	712	62	62

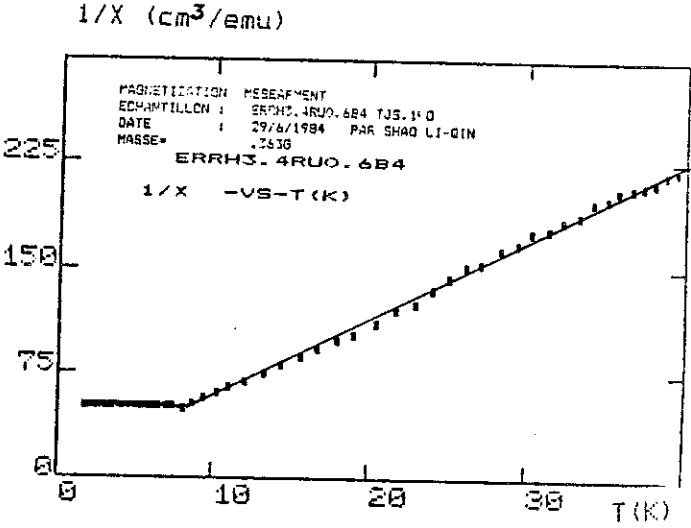

emu
cm3
0
-.04
-.08
-.12
-.16
1000
500
100 OE
ErRh3.9Ru0.1B4
0
10
20
30
K


emu
cm3
0
-.04
-.08
-.12
-.16
500 OE
12.45 OE
ErRh3.4Ru0.6B4
0
10
20
30
K

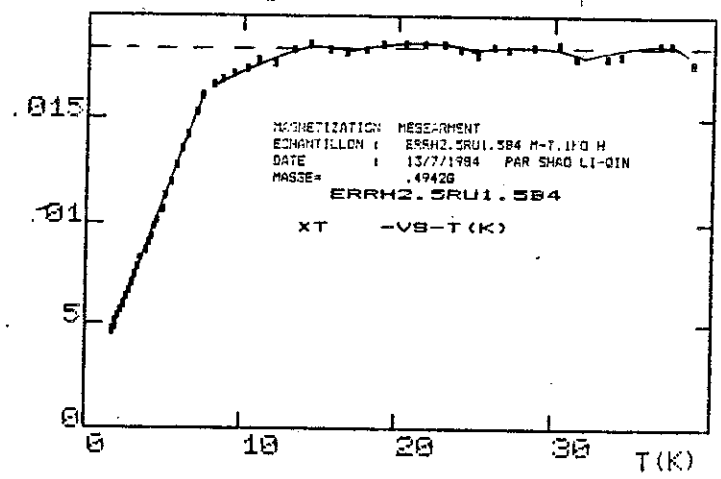

emu
cm3
0
-.04
-.08
-.12
-.16
1000
12.45
ErRh2.5Ru1.5B4
0
10
20
30
K



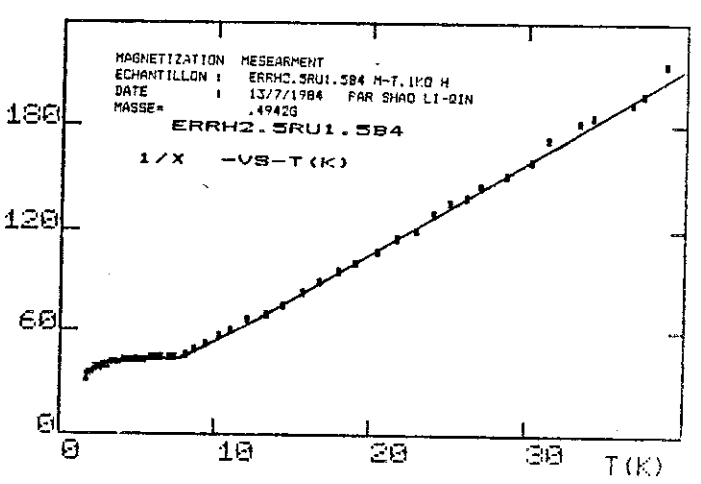
Fig(VII-5)



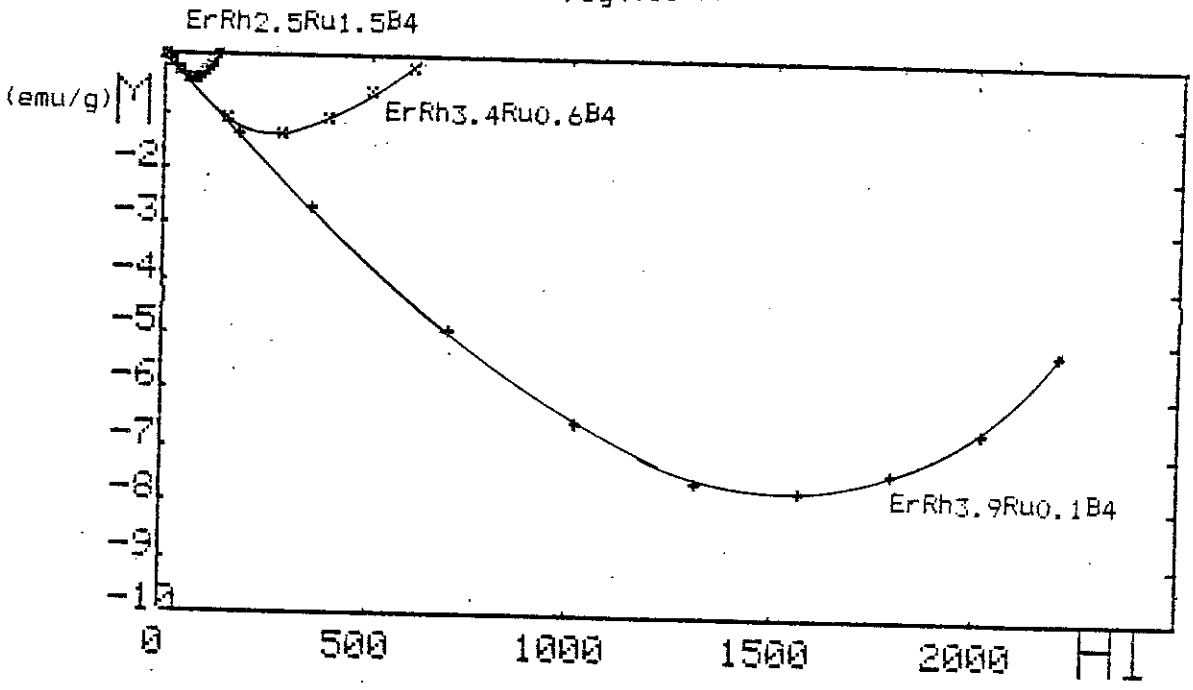
Fig(VII-6)

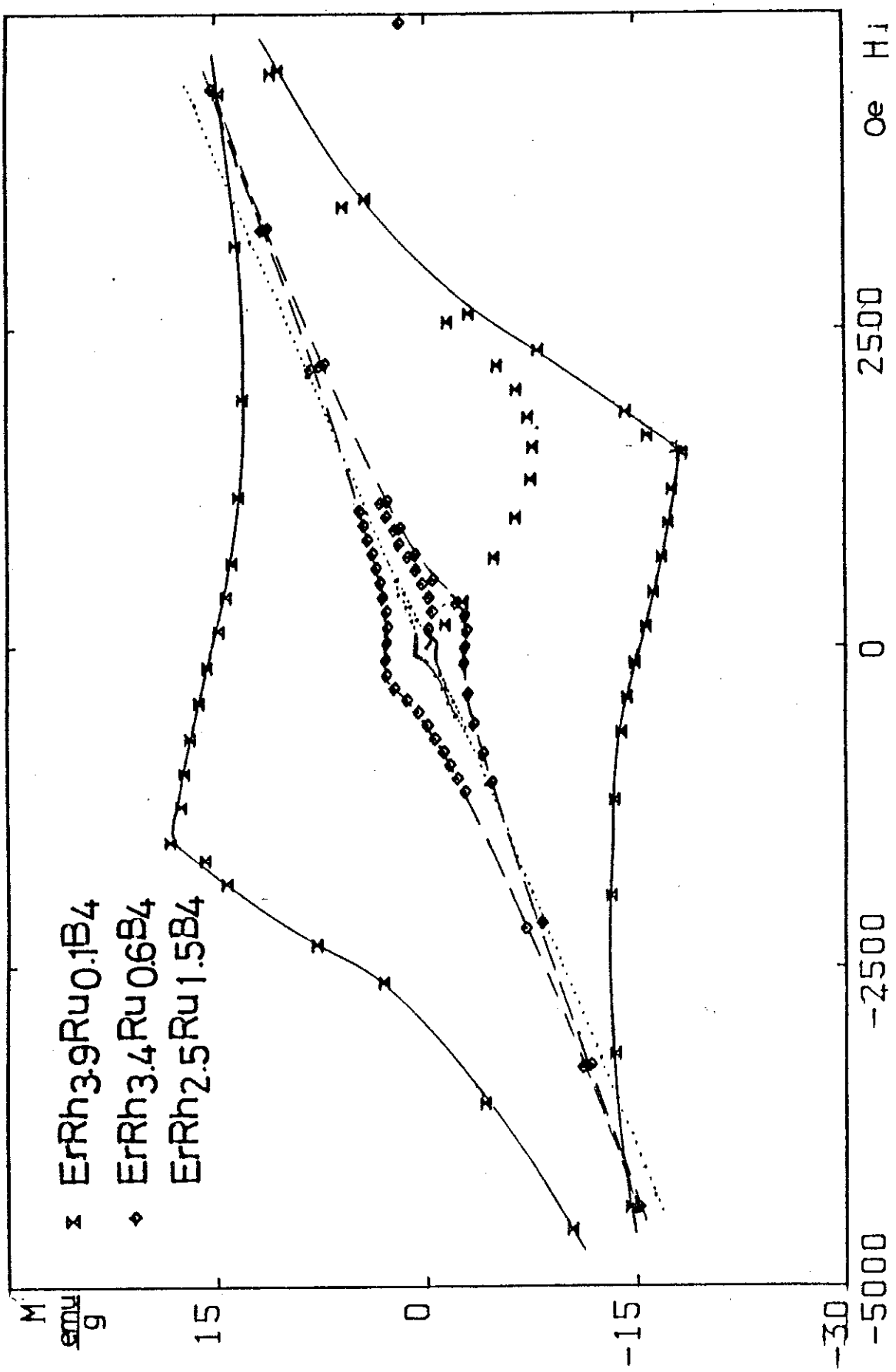


Fig(VII-7)



Fig(VII-8)

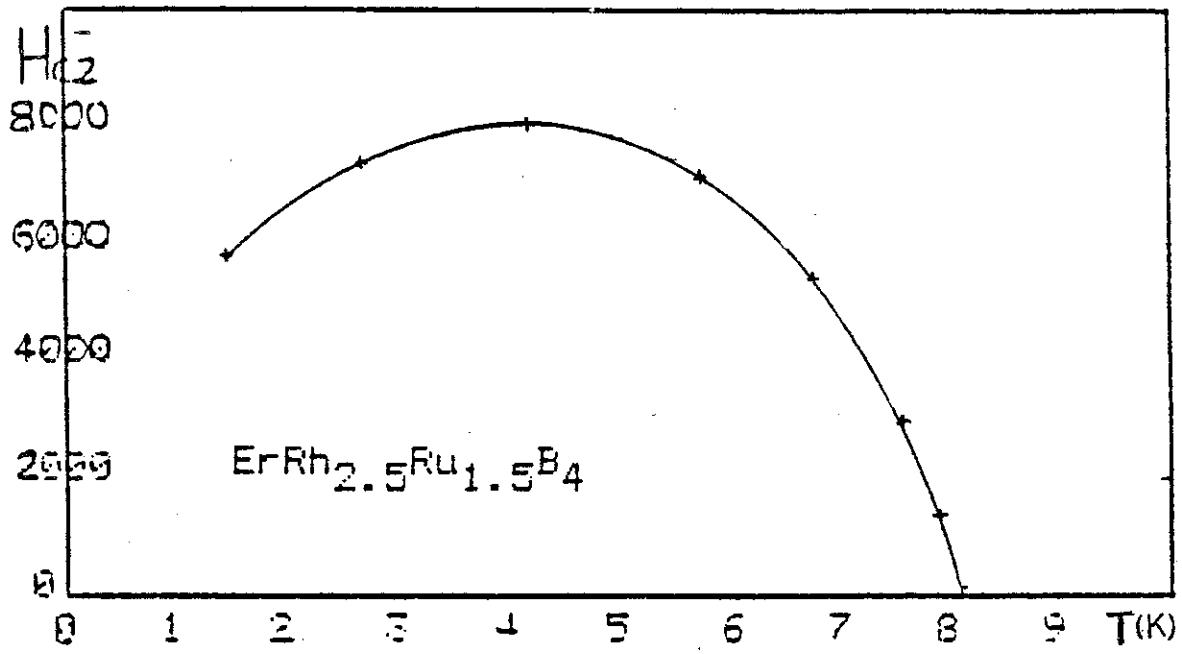



M
emu/g
15
0
-15
-30
-5000
-2500
0
2500
Oe Hi
ErRh3.9Ru0.1B4
ErRh3.4Ru0.6B4
ErRh2.5Ru1.5B4

Fig(VII-9)

2:Mesure de résistance de $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$

La résistance est mesuré quand l'échantillon est traversé par un courant alternatif de 200μA. L'échantillon présente une résistance de 130$\mu\Omega$ à la température ambiante et un rapport de résistivité R(300K)/R(10K) = 1.31. De cette mesure, nous avons obtenu la courbe de champ critique supérieur H_{c2} en fonction de la température comme le montre la Fig(VII-10).Même si le cycle d'hystérésis est très petit, le champ critique H_{c2} est aussi élevé que pour les autres échantillons de la phase bct.

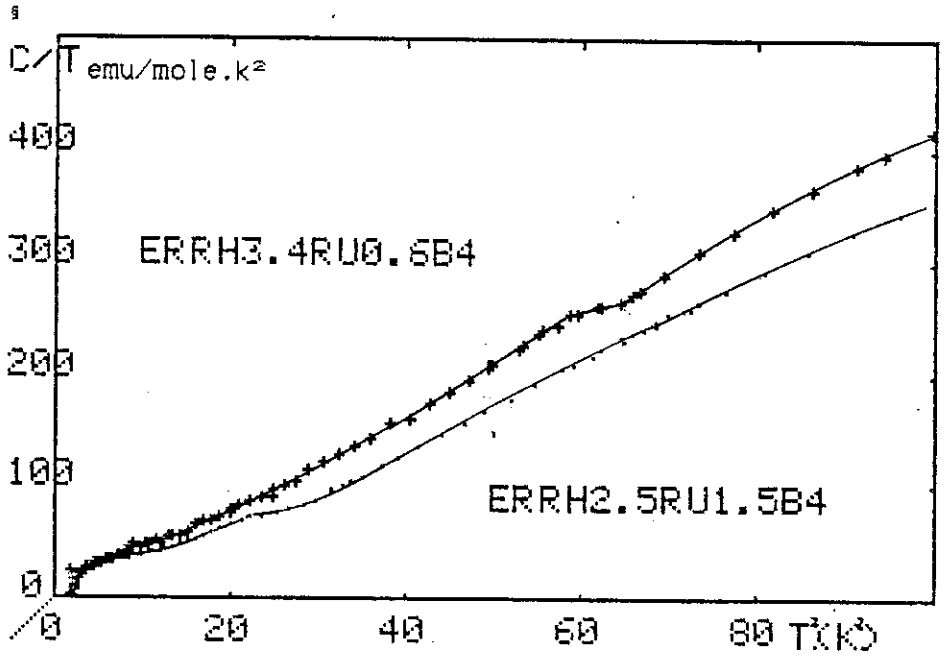


Fig(VII-10)

3.Mesure de chaleur spécifique

Pour tous les composés ternaires magnétiques que nous discutons, une anomalie est observée sur la chaleur spécifique de basse température. Elle varie comme A/T^2 avec A=1140-2300 mJ/mole qui dépend des échantillons. C'est une contribution des terres rares. Nous pouvons donc analyser la chaleur specifique, si on prend soin de soustraire ce terme en A/T^2 .

La chaleur spécifique de $ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$ et $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ a été mesurée par Odin. Les courbes après soustraction de la contribution en A/T^2 de la terre rare sont représentées dans la Fig(VII-11). La mesure de chaleur spécifique prouve que le saut à Tc devient très petit quand la concentration de Ruthénium augmente.



Fig(VII-11)

DISCUSSION ET INTERPRETATION des composés $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ stoechiométrique en phase bct

Pour des composés $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$, quand la concentration de Ruthénium X est augmentée (X < Xcr) ; nous avons observé les phénomènes nouveaux suivants:

a. l'aire du cycle d'hystérésis est dramatiquement changée et devient de plus en plus petite ;

b. le saut de chaleur spécifique à Tc est aussi de plus en plus petit ;

c. la température de transition supraconductrice Tc est presque constante ;

d. le champ critique supérieur H_{c2} ne varie pas de manière significative avec la concentration de Ru.

La conservation des caractéristiques critiques, l'attenuation du saut de chaleur spécifique et la diminution de l'aire du cycle d'hystérésis semblent contradictoires. Elles traduisent forcément une diminution de l'énergie de condensation.

L'influence du dopage en Ruthénium sur l'interaction du magnétisme et de la supraconductivité a été étudié dans différents modèles. Par exemple le modèle de transfert de charge (Johnston), p-d hybridisation (H.C.Hamaker) etc. Tous ces modèles considèrent que quand la concentration de Ru X < Xcr, la densité d'état N(O) ne change pas, car la température critique reste constante. Notre expérience montre qu'en fait, les propriétés magnétiques sont très sensibles au changement de concentration.

Pour un supraconducteur classique l'hystérésis est principalement causée par l'effet de pinning. Notre expérience ne peut pas être expliquée par l'influence du dopage en Ruthénium sur le pinning car l'hystérésis diminue quand la concentration de Ruthénium augmente alors que Tc ne change pas. Mais ce ne serait pas forcément correct de considérer le Ruthénium comme

une impureté, s'il existait avec Ru une deuxième phase précipitée. D'après l'analyse au microscope (voir chapitre IV), les échantillons $ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$ et $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ ne contiennet pas de phase parasite. L'échantillon $ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$, en revanche, en contient un peu. Cela au moins prouve que l'éffet de pinning n'est pas augmenté après dopage en Ru. Les composés riches en Ru, surtout $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ ont une courbe d'aimantation réversible dans l'état supraconducteur puisque l'hystérésis diminue et H_{c2} conserve la même valeur. Le courant critique est donné par la formule :

$$I=d(M_{\downarrow}-M_{\uparrow})$$

où d est une constante, $M_{\downarrow}$ et $M_{\uparrow}$ sont les aimantations quand, respectivement, le champ magnétique augmente et diminue. Ceci indique que le courant critique supraconducteur I doit être faible, quand le pinning est faible.

La diminution considérable de l'énergie de condensation suggère une autre possibilité : l'effet des impuretés sur le champ d'échange. Le volume supraconducteur pourrait aussi varier avec la concentration puisque le saut à Tc diminue considérablement ou alors le gap disparaît à la transition supraconductrice.

Quand la concentration de Ru est augmentée, le champ d'échange est profondément affecté. Les oscillations de Friedel autour de Ruthénium peuvent augmenter localement la densité d'états et donc le couplage des terres rares avec les électrons de conduction. Mais comme nous l'avons analysé dans le chapitre V, le champ critique dans la direction difficile (l'axe $\vec{c}$) Hc n'est pas modifié par la présence de Ru, par contre le champ critique dans la direction facile (l'axe $\vec{a}$) Ha est très sensible au dopage. Si le champ extérieur He est plus grand que Ha, $Ha < He < Hc$, quelques cristallites dont l'axe $\vec{a}$ est presque parallèle au champ deviennent

normales. Néanmoins si cet effet explique la décroissance du champ critique thermodynamique il n'explique pas la décroissance du saut de chaleur spécifique à Tc puisque le champ d'échange n'a pas d'influence en champ extérieur nul sur les propriétés supraconductrices. Tout se passe néanmoins comme si le gap à Tc disparaissait progressivement ou que la densité d'état diminuait. Il s'agit d'une propriété singulière d'un supraconducteur anisotrope dans lequel les impuretés réduisent le champ critique dans les directions de facile aimantation mais laissent le champ critique presque inchangé dans la direction de difficile aimantation. Dans les mesures d'aimantation en fonction de la température nous avons observé que le flux magnétique dans la région Meissner pénètre l'échantillon $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ plus facilement que celui $ErRh_{3.9}Ru_{0.1}B_4$. (voir Fig(VII-2,3,4) Ceci peut soutenir cette explication.

Nous discutons ici le cas X < Xcr. Quand X > Xcr, le remplacement du Rhodium par le Ruthénium réduit le nombre total des électrons d, donc peut faire varier la densité d'états et les interactions électron-électron; la température critique Tc peut alors dramatiquement baisser. Cet effet est déjà prouvé par une mesure de photoémission (R.Knauf).

L'introduction de Ruthénium produit un accroissement important du champ d'échange particulièrement dans la direction de facile aimantation. Cet effet est visible sur ces courbes d'aimantation qui mettent en evidence l'affaiblissement considérable de H_{c1} qui représente, en fait à cause du fort pinning, le H_{c2} correspondant aux directions de facile aimantation ($H_{c2}\vec{a}$).

La disparition rapide du flux gelé qui correspond dans tous les composés au flux de l'induction critique caractérise l'influence considérabledu Ruthénium. La forte variation du champ critique dans la direction facile

avec la concentration de Ruthénium démontre que le Ruthénium en accroissant l'effet du champ d'échange accroît l'anisotropie de la supraconductivité.

Le champ d'échange a un effet semblable à celui des lacunes. Il tend à faire disparaître le saut de chaleur spécifique à Tc. Ce qui tend à développer une supraconductivité sans gap.

CHAPITRE VIII

ETUDE DES COMPOSES $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ NON-STOECHIOMETRIQUES DE LA PHASE BCT

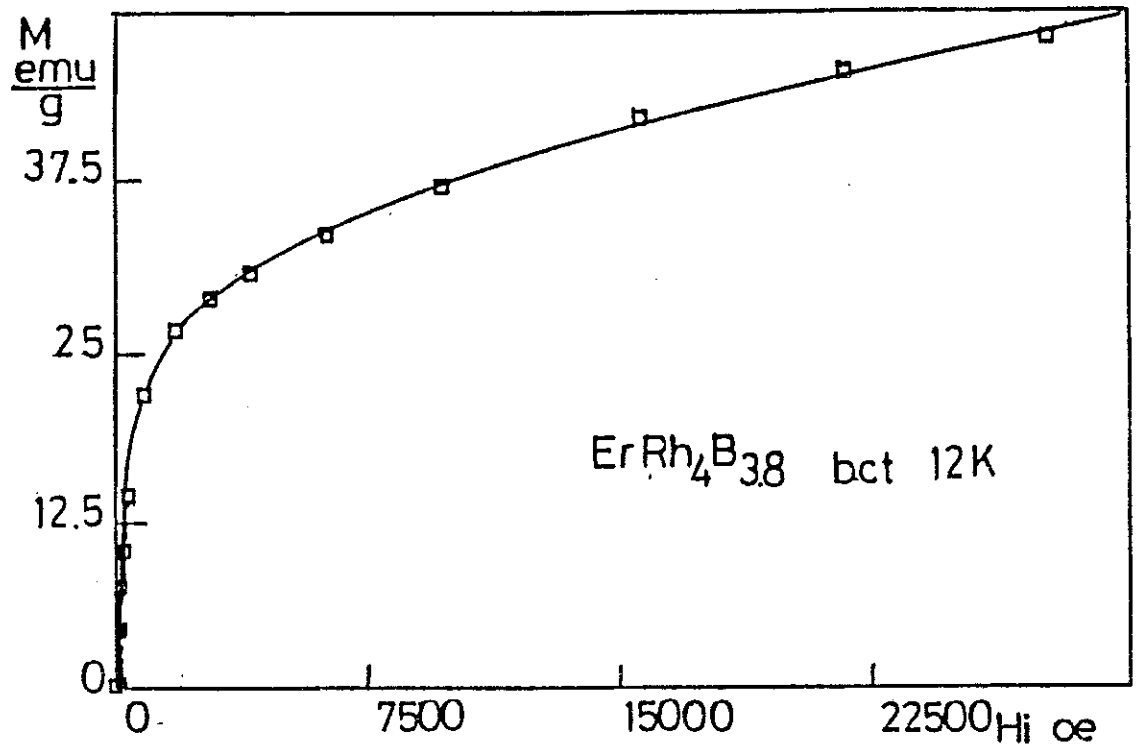
1.Une série de composés $ErRh_4B_{4-y}$ de la phase bct

Dans ce paragraphe, nous présentons des résultats sur des composés lacunaires de Bore comme $ErRh_4B_{3.7}$, $ErRh_4B_{3.75}$, $ErRh_4B_{3.8}$ etc.

A.Mesure de $ErRh_4B_{3.8}$

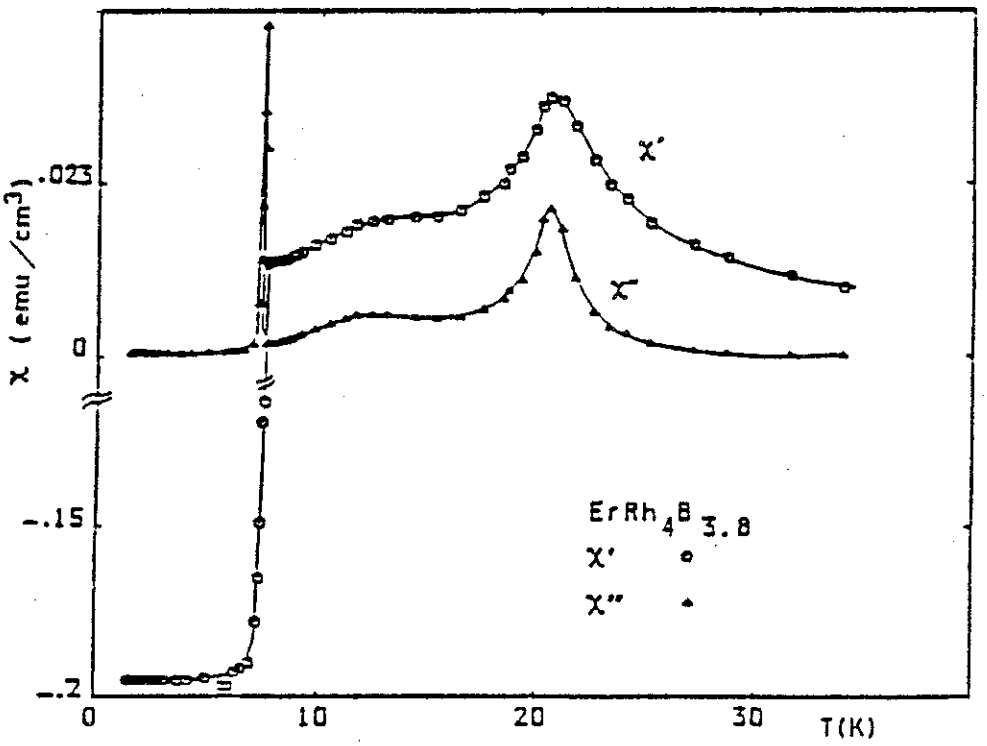
L'échantillon $ErRh_4B_{3.8}$ (0.073g, la masse spécifique : $10g/cm^3$) a une forme irrégulière mais presque demi-sphérique. Si le champ magnétique est perpendiculaire à la surface principale, le coefficient de champ démagnétisant est n = 0.56. L'analyse microscopique montre qu'une phase parasite ferromagnétique de $ErRh_3B_2$ existe dans notre échantillon. Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique à 12K. (voir la figure (VIII-1) Selon la méthode discutée dans le chapitre IV(p.57), à partir de l'aimantation spontanée et en comparant avec l'aimantation d'$ErRh_3B_2$, nous pouvons déterminer environ 46% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon. Cette valeur est plus grande que celle obtenue dans l'analyse microscopique.

Fig(VIII-1)



1). Mesure de susceptibilité alternative

Nous avons mesuré le comportement de la susceptibilité reelle X′ et imaginaire X′′ par mesure de la susceptibilité en courant alternatif. Les résultats sont représentés sur la figure (VIII-2). Selon ces mesures la température critique supraconductrice Tc = 7.7K. La transition supraconductrice est étroite (la largeur de transition est 0.07K). Ce qui confirme que la supraconductivité se développe dans une phase homogène. Sur la courbe de X′′. il y a deux pics, le pic à T = 22K est dû à la phase parasite de $ErRh_3B_2$ ferromagnétique.



Fig(VIII-2)

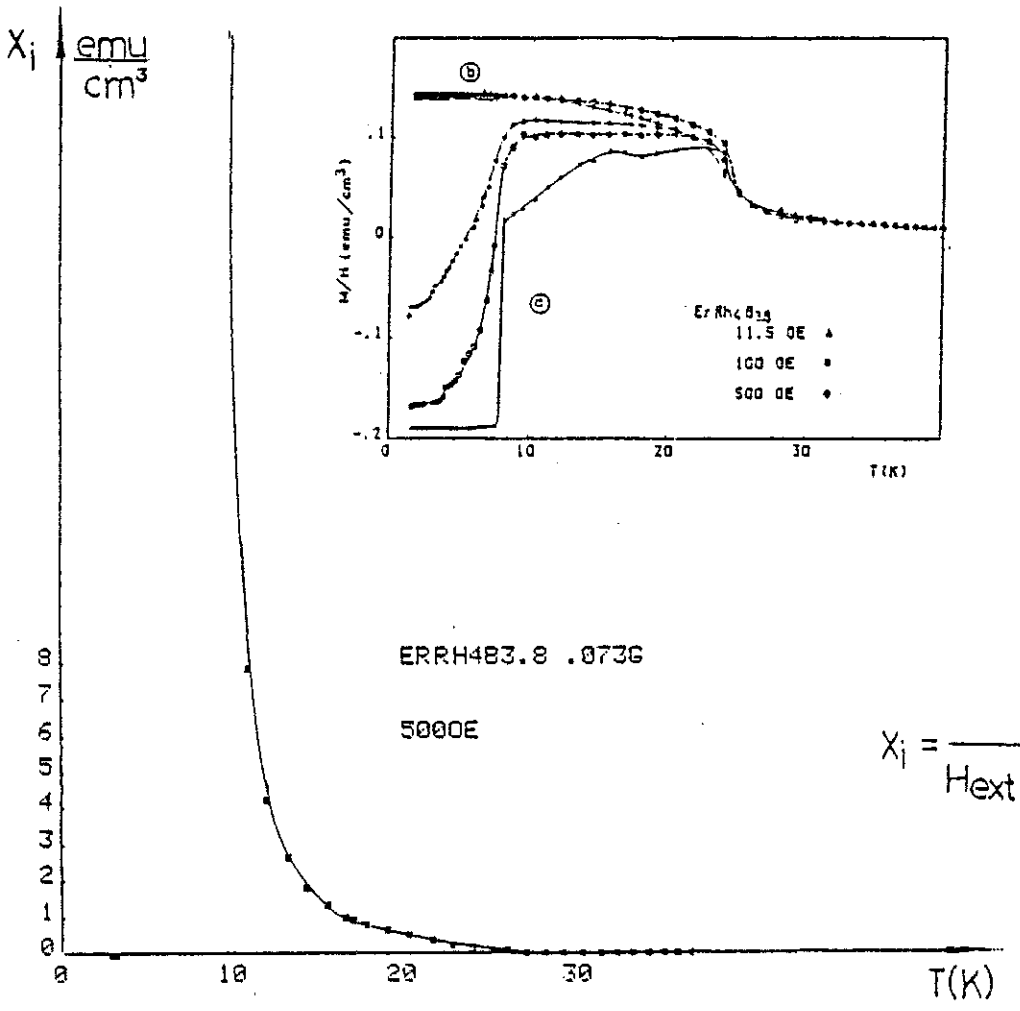
2.Mesure d'aimantation

M-T (l'aimantation en fonction de la température à champ constant)

Fig(VIII-3) montre X = M/H en fonction de T. La susceptibilité diamagnétique est observée au dessous de Tc, après refroidissement en champ nul et application du champ à T = 1.5K. Puis l'échantillon est chauffé jusqu'a T = 40K et refroidi sous le même champ magnétique à 1.5K. L'aimantation est mesurée pendant le cycle de température.

La susceptibilité du composé ne présente pas d'effet Meissner à la transition supraconductrice au cours du refroidissement. Cela peut signifier l'existence d'un fort pinning. Mais quelle que soit la raison, la susceptibilité atteint la valeur maximale X=1/4πn en dessous de T = 9K dans un faible champ magnétique extérieur (H < 1000 Oe). Dans la représentation M(T)/Hi(T), la susceptibilité diverge (voir Fig(VIII-4)).

Fig(VIII-3)

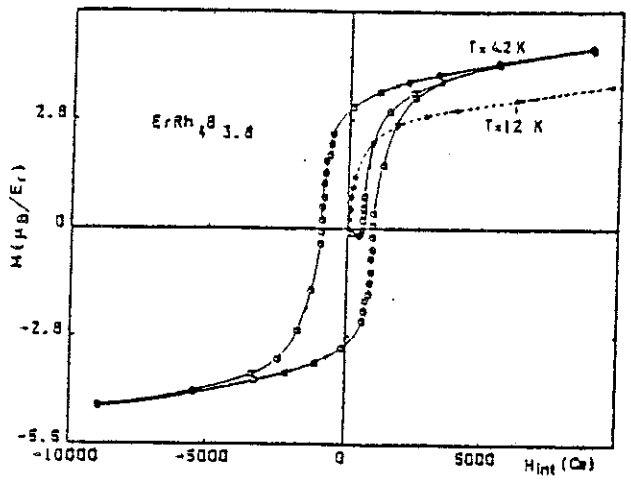


$$X_i = \frac{M}{H_{ext} - 4\pi nM}$$

Fig(VIII-4)

M-H (l'aimantation isotherme en fonction du champ)

Le cycle d'hystérésis est semblable à celui d'un ferromagnétique (voir Fig(VIII-5)). La pente de M/H apparaît infinie au champ coercitif H = 1000 oe et au champ de sortie de l'état Meissner. Ce phénomène ressemble à une transition du premier ordre.

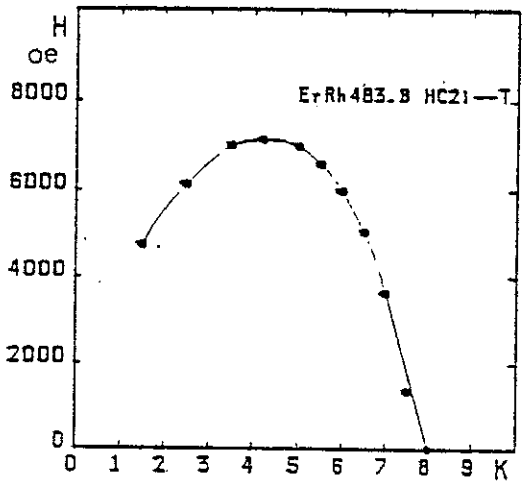


Fig(VIII-5)

3).Mesure de magnétorésistance

La résistance est mesurée quand l'échantillon est traversé par un courant alternatif de 30μA. L'échantillon présente une résistance 540μΩ à la température ambiante. Le rapport R(300K)/R(10K) = 1.35.

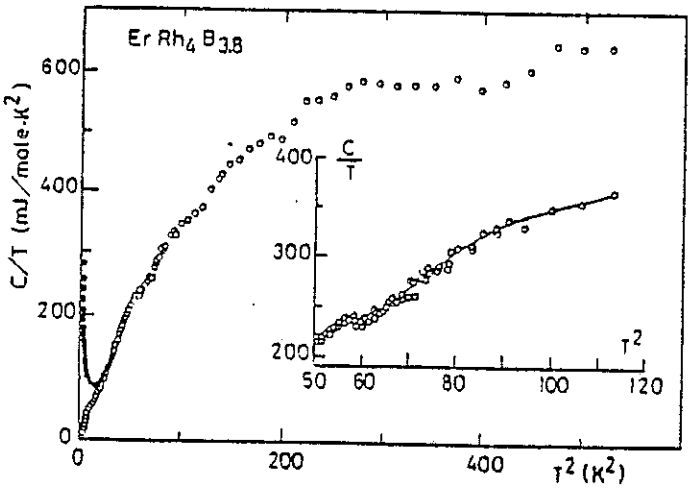
De cette mesure, nous tirons la courbe de champ critique supérieur H_{c2} en fonction de la température. (voir Fig(VIII-6)) H_{c2} est déterminé par le champ limite au dessous duquel la résistance cesse d'être égale à zéro.



Fig(VIII-6)

4.Mesure de chaleur spécifique

La Fig(VIII-7) représente la chaleur spécifique C divisée par T en fonction de T^2.



Fig(VIII-7)

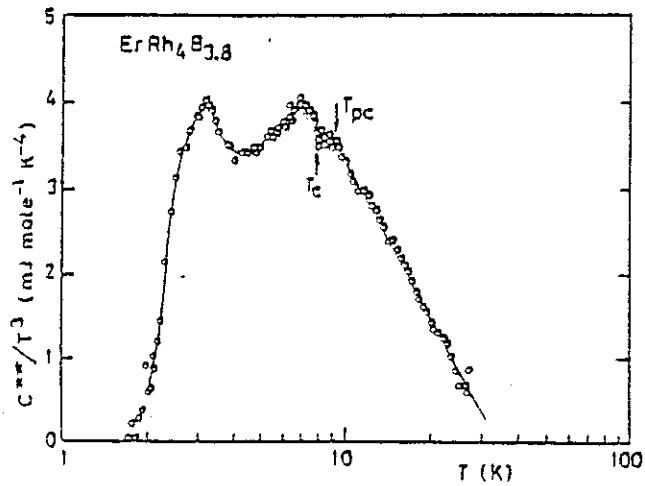
La chaleur spécifique C divisée par T est portée en fonction de T^2.
(•) la courbe avec contribution en A/T^2 de la terre rare.
(○) la courbe après soustraction de la contribution en A/T^2 de la terre rare.
En encart, la transition supraconductrice.

Pour voir une contribution des fluctuations de spin, nous supposons que la chaleur spécifique est représentée par la loi suivante:

$$C = \gamma T + B(T^3 T_F^3/T_{SF}^3)\ln(T/T_{SF}) + \beta T^3 + A/T^2$$

où B est un coefficient, T_F est la température de Fermi, T_{SF} est la température de fluctuation de spin $T_F = ST_{SF}$, S est facteur de Stoner. γ est déterminé par la contrainte d'entropie.

Nous représentons Fig(VIII-8) la loi C^{**}/T^3 en fonction de lnT, où $C^{**} = C - A/T^2 - \gamma T$. Dans cette représentation, la contribution des phonons βT^3 ne produit qu'un changement d'origine. La loi logarithmique est bien observée au-dessus de Tpc > T_{c1}.



Fig(VIII-8)

La quantité C^{**}/T^3 est représentée en fonction de lnT :

$$(C^{**} = C - 14{,}5\,T - \frac{1140}{T^2})$$

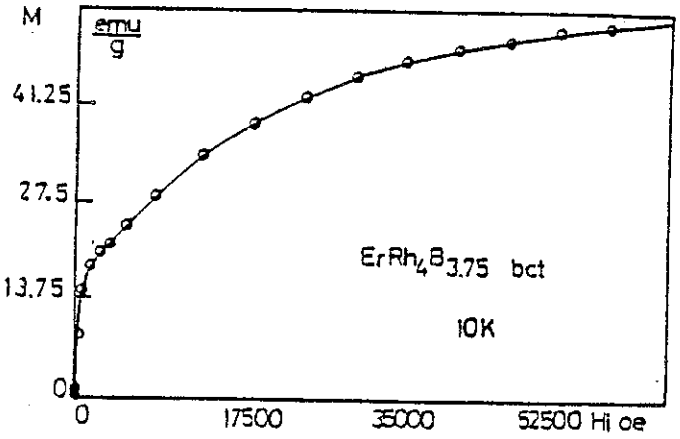
La température critique est indiquée par T_c.

(Dans cette représentation la contribution d'$ErRh_3B_2$ n'est pas soustraite.)

B. Mesure de $ErRh_4B_{3.75}$

L'échantillon $ErRh_4B_{3.75}$ (0.1282g, masse spécifique : 10g/cm^3) a une forme de plaquette. Le coefficient de champ démagnetisant $n_\perp$ = 0.8, $n_{//}$ = 0.1.

L'analyse microscopique montre qu'une phase parasite ferromagnétique de $ErRh_3B_2$ existe dans notre échantillon. Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K. (voir la figure (VIII-9) Selon la méthode discutée dans le chapitre IV (p.57) à partir de l'aimantation spontanée et en comparant avec l'aimantation d'$ErRh_3B_2$, nous pouvons déterminer environ 23.1% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon. Cette valeur est un peu plus grande que celle obtenue dans l'analyse microscopique.

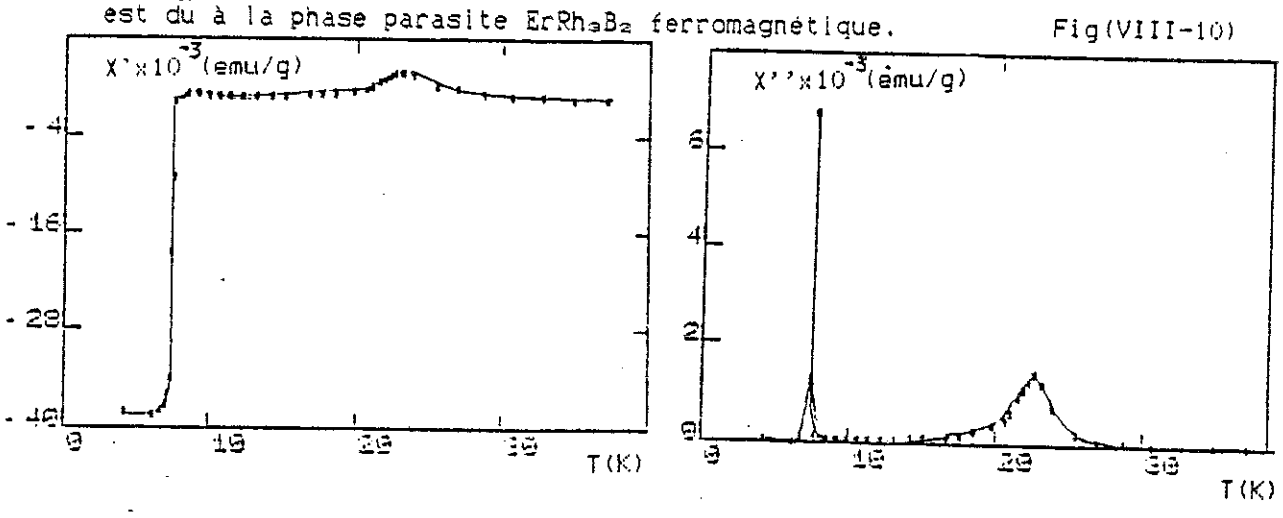


Fig(VIII-9)

1. Mesure de susceptibilité en courant alternatif

Le comportement des parties réelle X' et imaginaire X'' de la susceptibilité alternative est donné par la Fig(VIII-10). Comme $ErRh_4B_{3.8}$, l'échantillon a deux pics sur X''(T), Le pic a T = 23K est dû à la phase parasite $ErRh_3B_2$ ferromagnétique.

Fig(VIII-10)

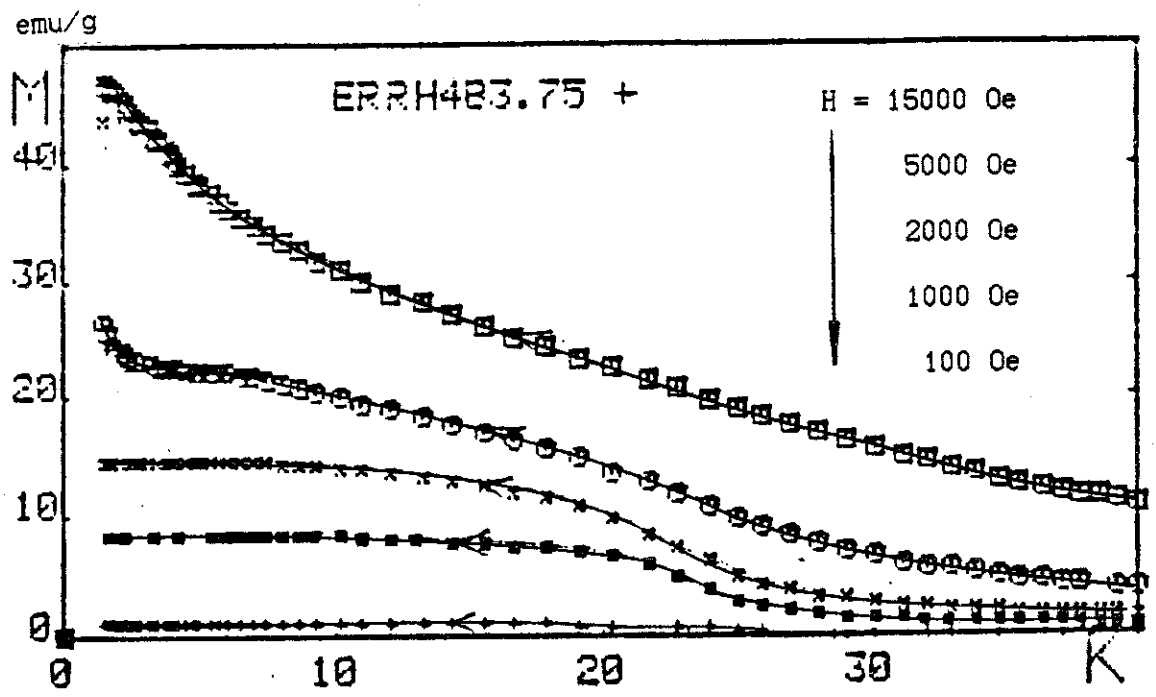


2.Mesure d'aimantation

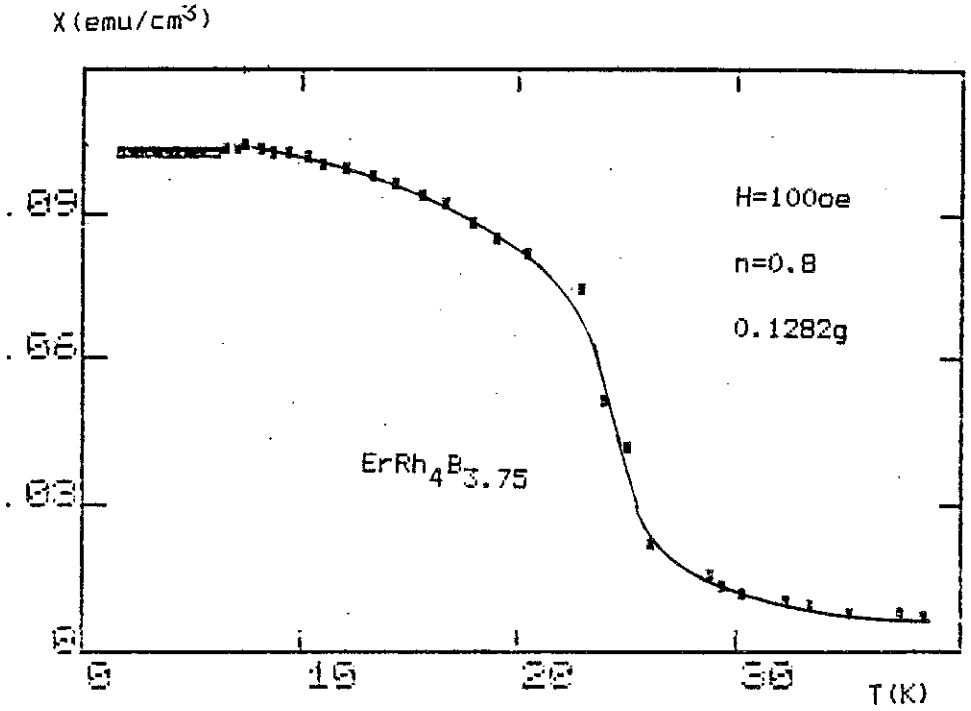
L'aimantation dépend fortement de la direction du champ magnétique extérieur appliqué. Nous voulons présenter d'abord la situation dans laquelle l'échantillon est placé dans un champ magnétique perpendiculaire à la surface principale de l'échantillon (marquee $H_{\perp}$)

En descendant la température, l'aimantation en fonction de la température dans les champs H = 100, 1000, 15000 Oe est représentée dans la Fig(VIII-11).

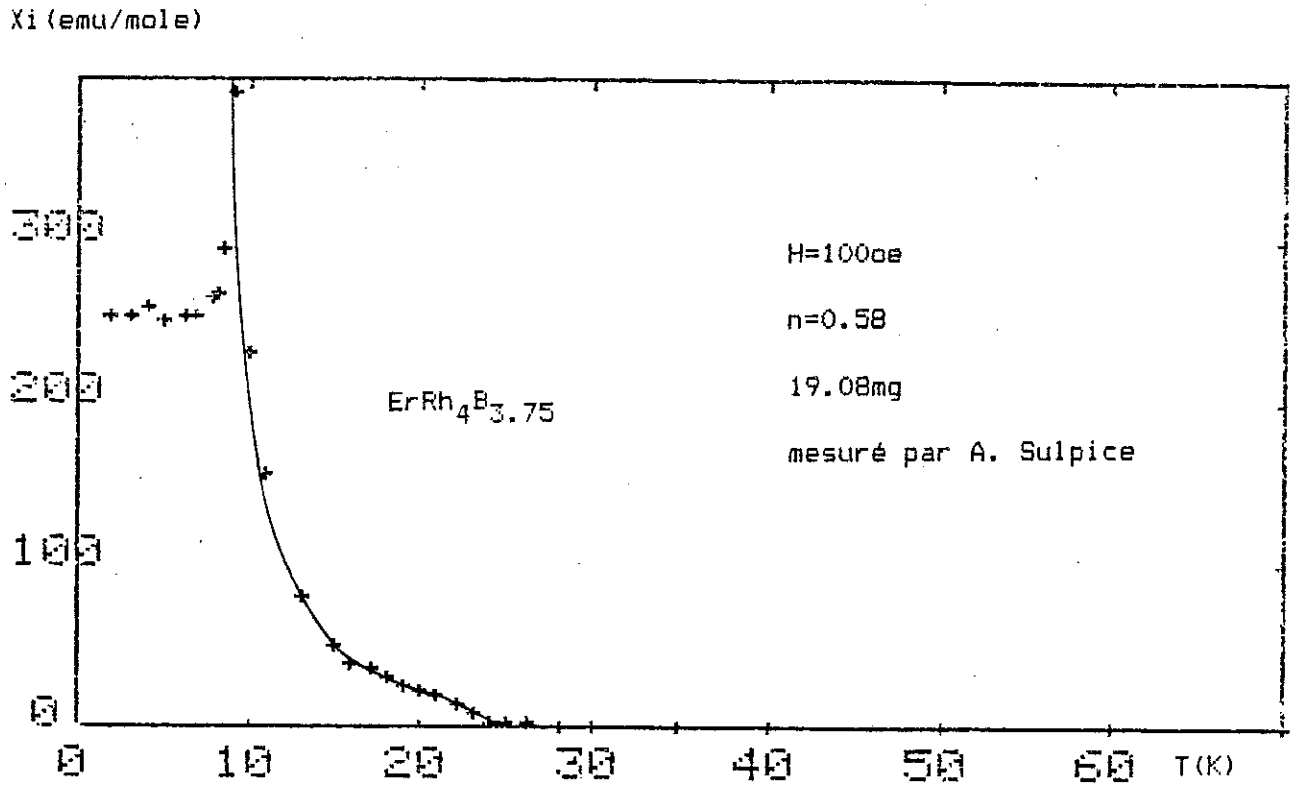
Remarquons que comme pour $ErRh_4B_{3.8}$, la susceptibilité X = M/H atteint $1/4\pi n$, la valeur ferromagnétique en faible champ (H < 1000oe) et au dessous de Tc.



Fig(VIII-11)



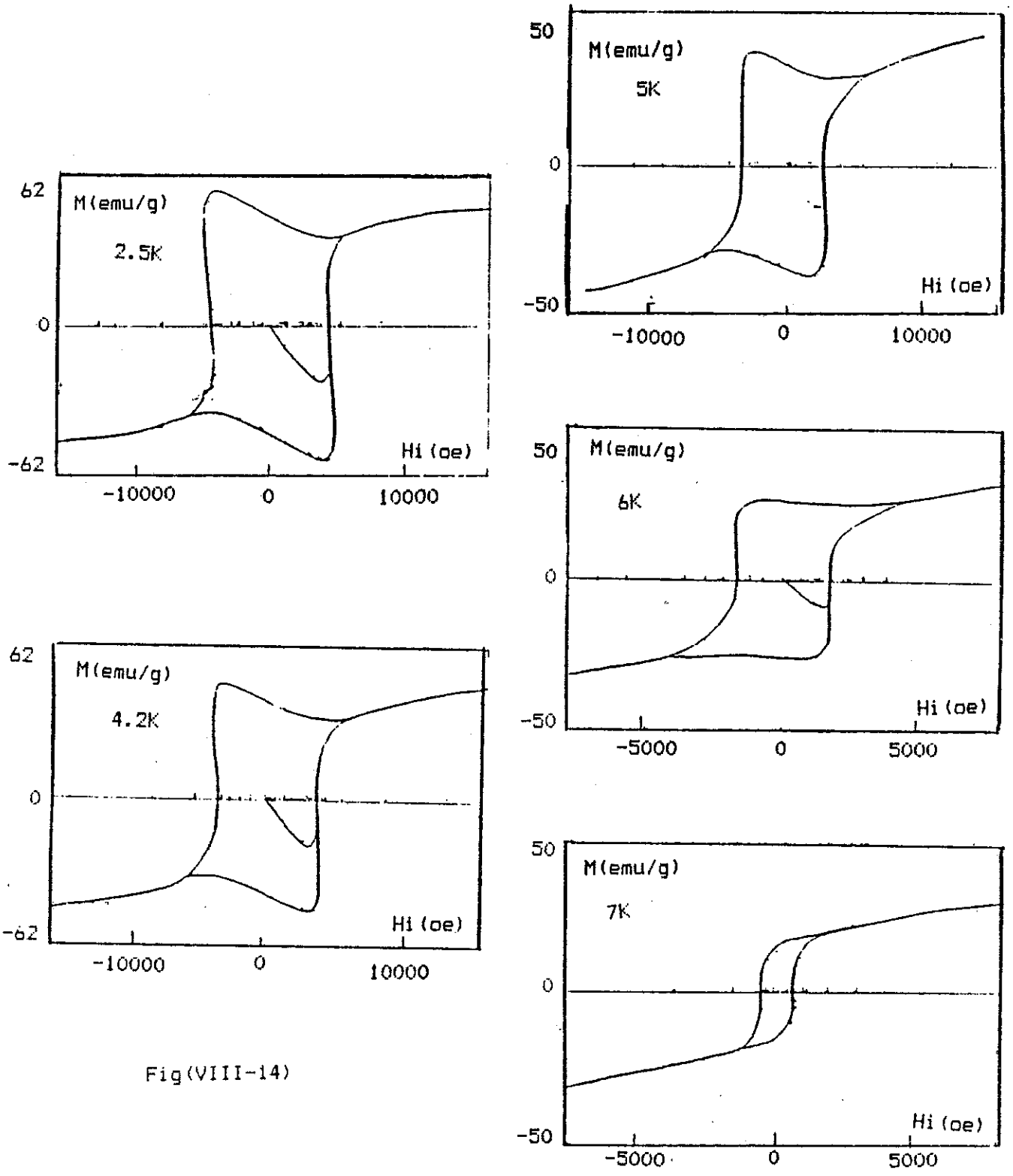
Fig(VIII-12)



Fig(VIII-13)

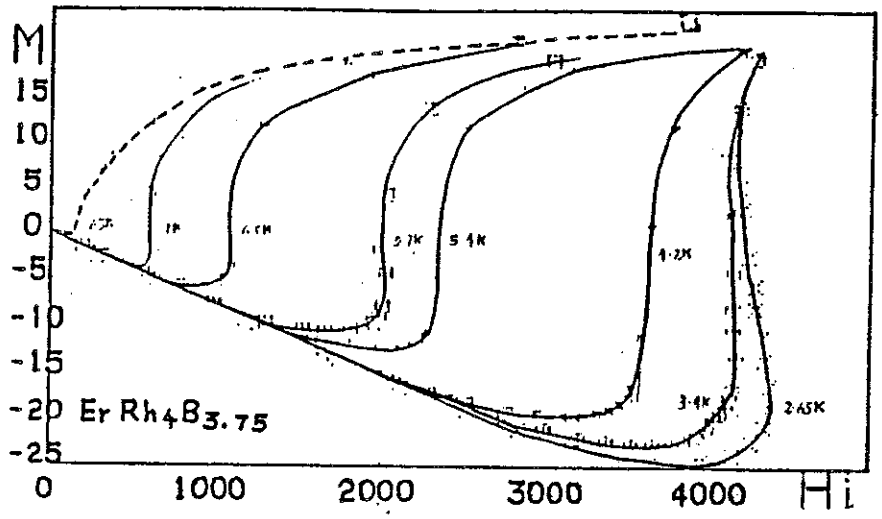
M-H

Comme le montre la Fig(VIII-14), nous observons que les cycles d'hystérésis de $ErRh_4B_{3.75}$ contiennent des branches de pente infinie.



Fig(VIII-14)

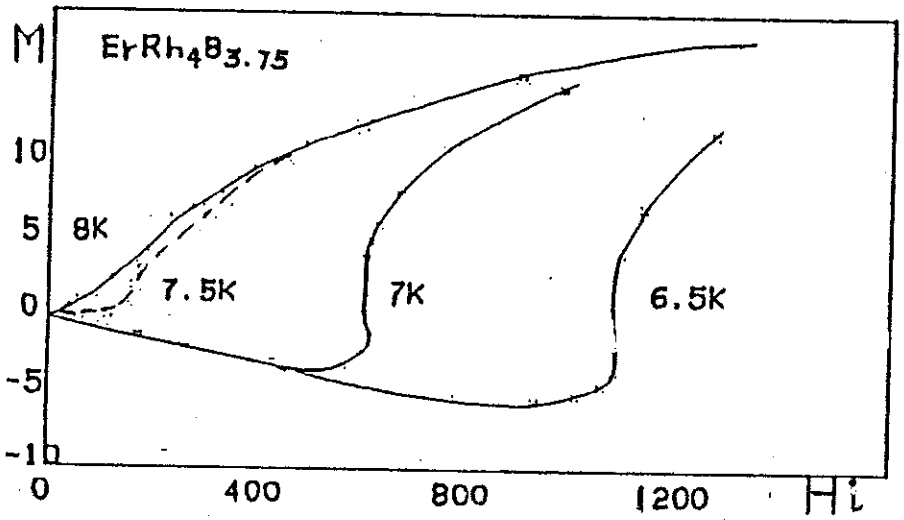
Nous avons mesuré des courbes de première aimantation à différentes températures jusgu'à Tc. Le résultat est représenté dans la Fig(VIII-15).



Fig(VIII-15)

Nous voyons que la transition du premier ordre existe jusgu'à T < 7.4 = Tc environ. Dans la phase primitive de $ErRh_4B_4$, (chapitre V) la transition est du premier ordre, seulement au dessous de T* = 4.2K.

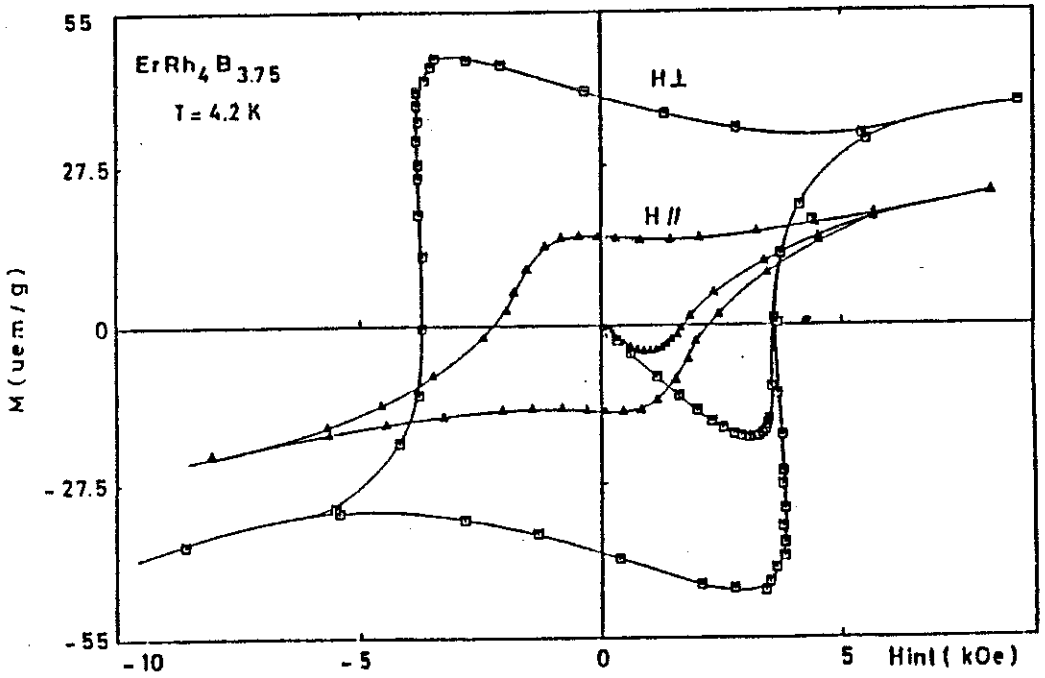
La Fig(VIII-16) représente l'aimantation en fonction du champ magnétique M(Hi) a des températures proches de Tc. On peut voir que l'effet Meissner, c'est à dire l'aimantation diamagnétique disparaît à une température supérieure à 7.5K.



Fig(VIII-16)

Anisotropie

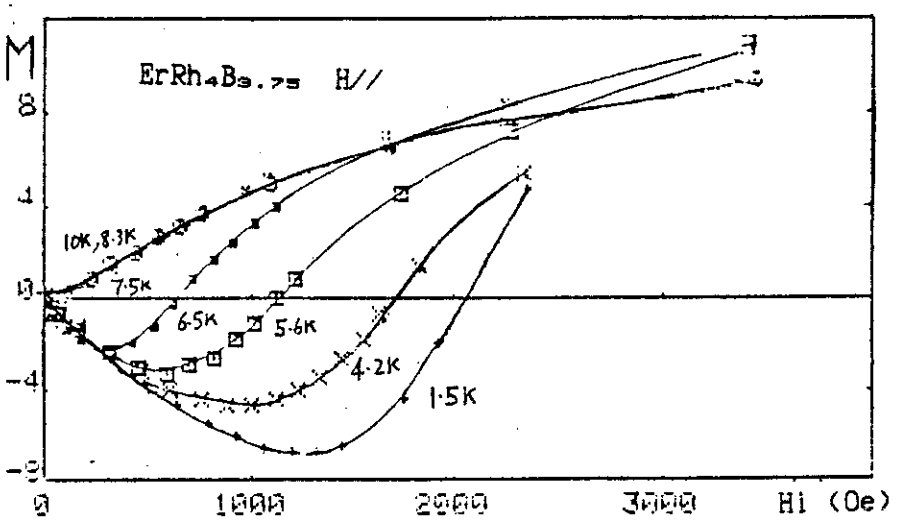
Le cycle d'hystérésis tracé sous champ perpendiculaire et champ parallèle à la surface principale d'échantillon (marqués $H_{\perp}$ et H// respectivement) est représenté sur la Fig(VIII-17).



Fig(VIII-17)

La première aimantation en fonction du champ magnétique parallèle H// à différentes températures est représentée dans la Fig(VIII-18).

on peut voir que sous champ parallèle, il n'y a pas de transition du premier ordre. Il n'y a pas non plus de susceptibilité qui diverge dans l'état normal quand la température s'abaisse.



Fig(VIII-18)

3.Mesure de résistance

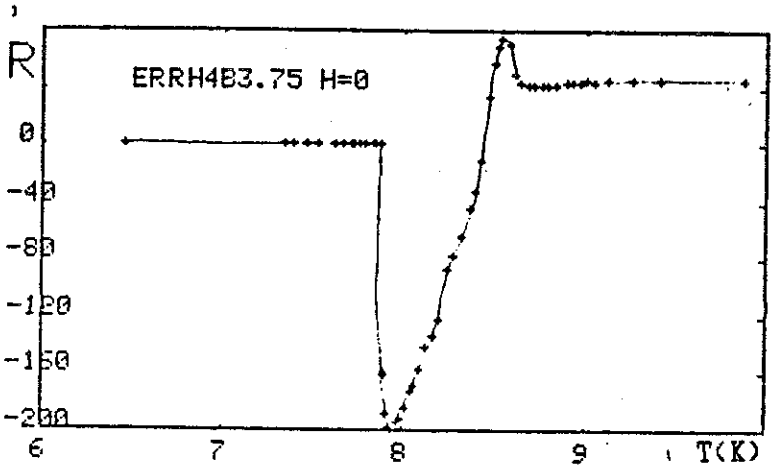
La résistance est mesurée quand l'échantillon est traversé par un courant alternatif de 200μA. L'échantillon présente une résistance de 100μΩ à la température ambiante et un rapport de résistivité R(300K)/R(10K) = 3.1.

Nous avons mesuré la résistance en fonction de la température et le champ magnétique. Nous trouvons deux phénomènes intéressants.

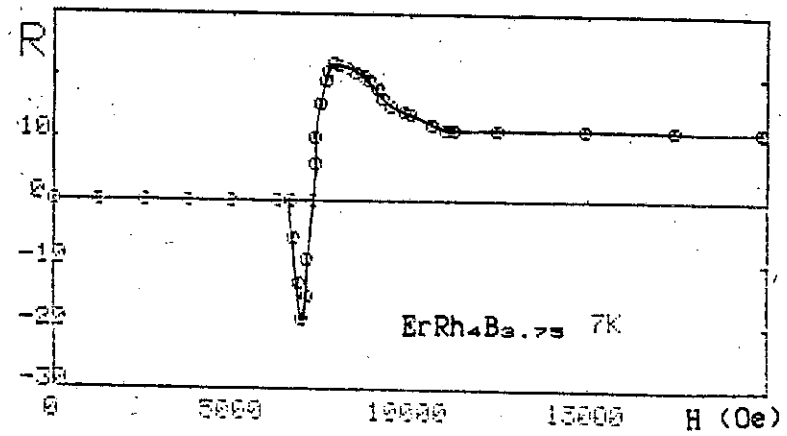
(1) apparition d'une résistance négative

A l'approche de la température critique supraconductrice, il y a une région dans laquelle la résistance devient négative.(Fig(VIII-19))

Ce phénomène existe aussi dans la courbe R-H, il y a une région de résistance négative près du champ critique.(Fig(VIII-20))

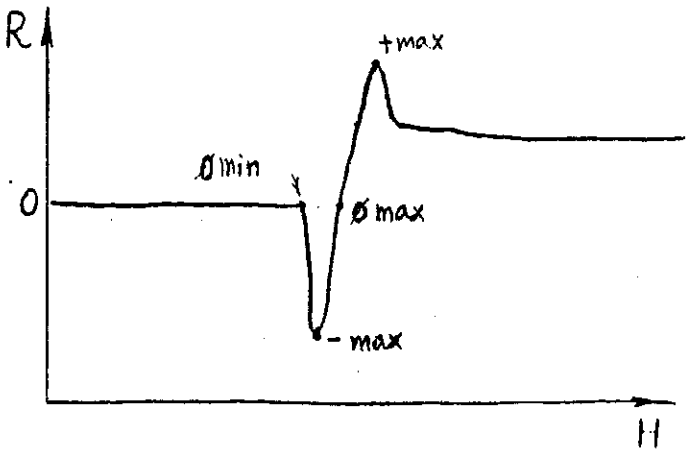


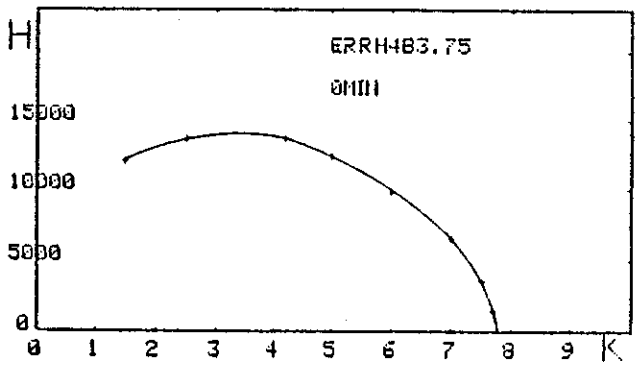
Fig(VIII-19)

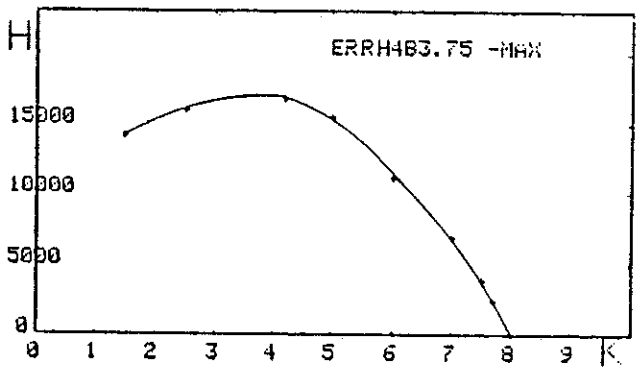


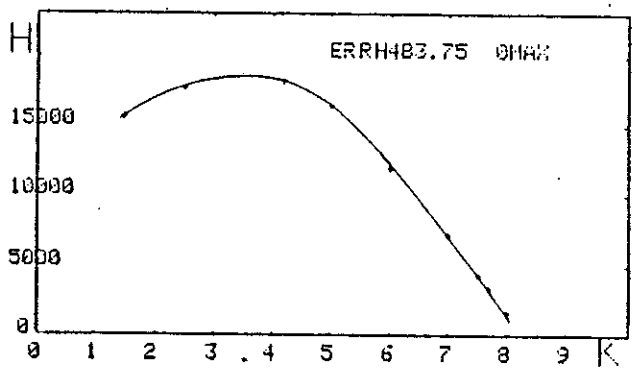
Fig(VIII-20)

Fig(VIII-21) représente le champ critique supérieur H_{c2} (noté H-champ extérieur, Hi-champ interne) et l'induction B ($B=Hext+4\pi(1-n)M=Hi+4\pi M$) en fonction de la température T ; Pour des champs notés Ømin, -max, Ømax, +max correspondant respectivement aux valeurs particulières de la résistance répérées sur la figure gauche.

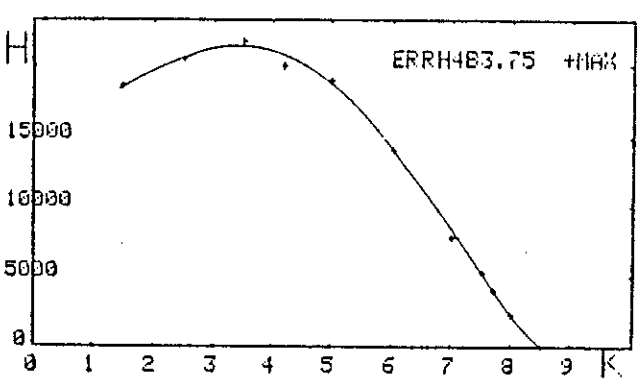


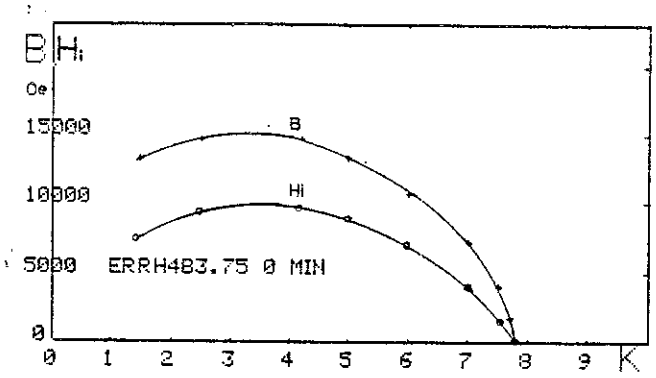


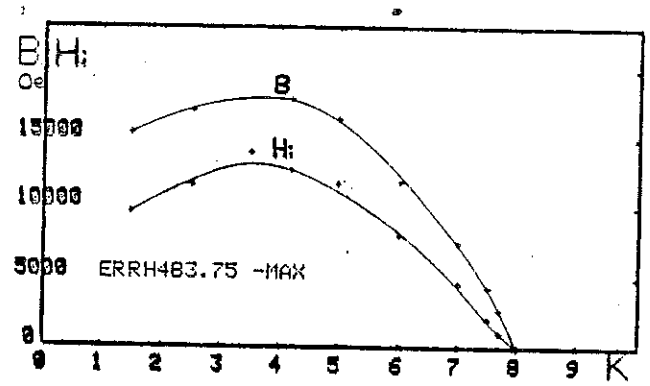


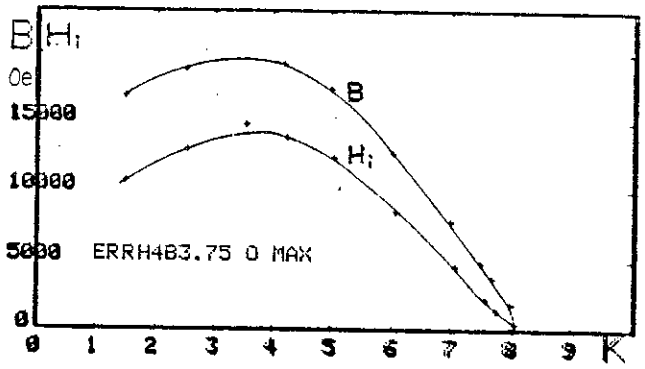


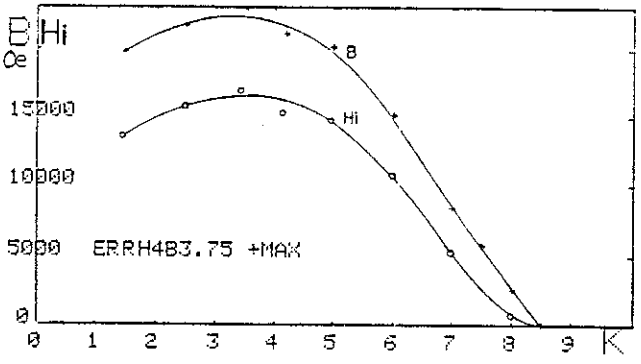
Fig(VIII-21)




B Hi
Oe
15000
10000
5000
0
B
Hi
ERRH483.75 0 MIN
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 K

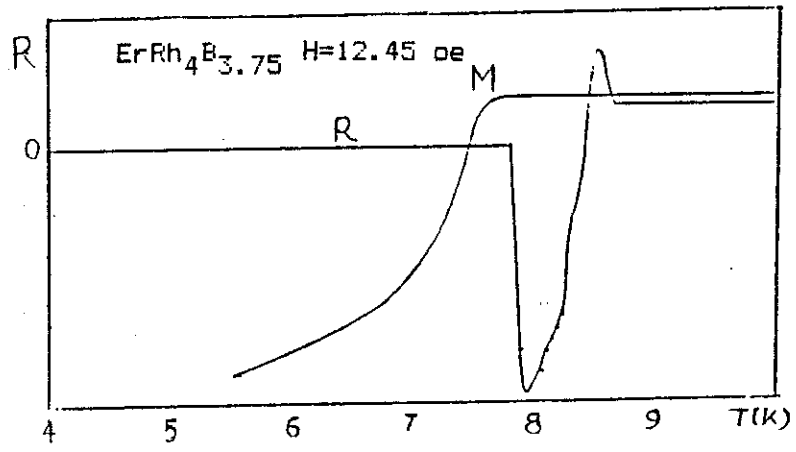

B Hi
Oe
15000
10000
5000
0
B
Hi
ERRH483.75 -MAX
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 K


B Hi
Oe
15000
10000
5000
0
B
Hi
ERRH483.75 0 MAX
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 K


B Hi
Oe
15000
10000
5000
0
B
Hi
ERRH483.75 +MAX
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 K

(2) Dépendance de la température de transition avec les mesures magnétiques et résistives

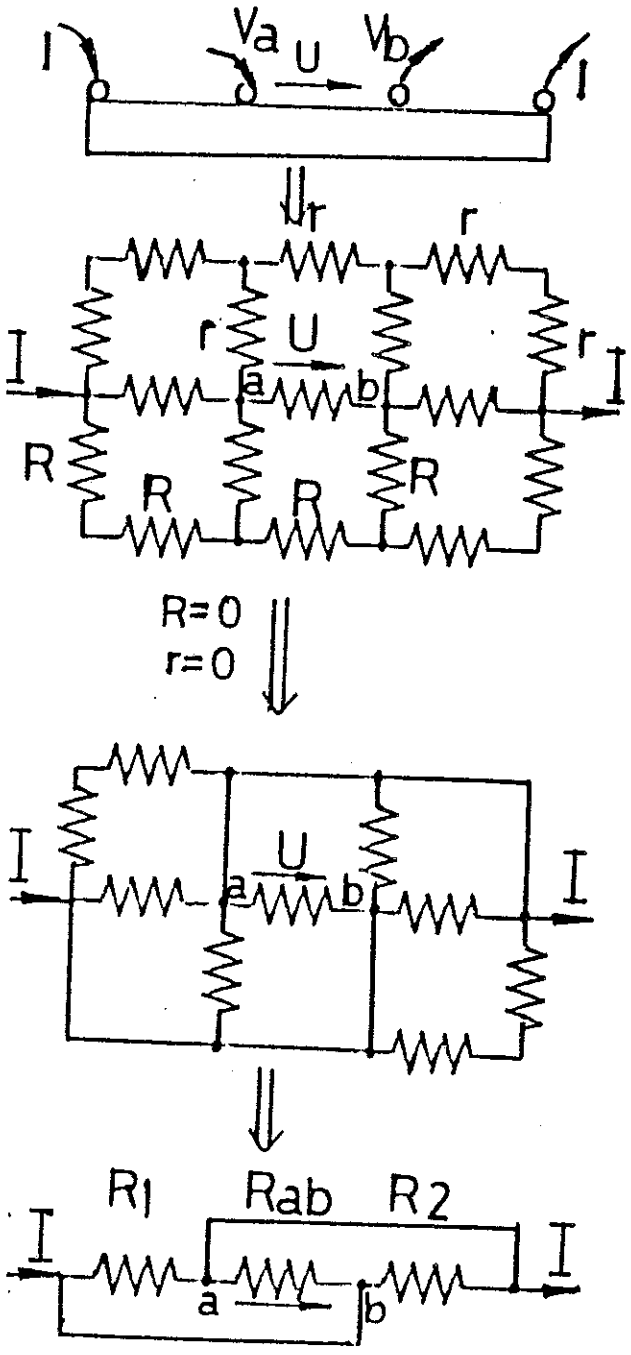
La Fig(VIII-22) représente une différence de température de transition. Selon la mesure de l'aimantation en fonction de la température, nous déterminons que la température critique supraconductrice est 7.5K. Mais selon la mesure de résistance en fonction de la température, la transition vers l'état normal entier a lieu à 8.6K. Les deux mesures ont été effectuées en meme temps, avec le meme thermomètre.



Fig(VIII-22)

Ces deux phénomènes signifient qu'il y a une région intermédiaire qui existe entre l'état supraconducteur entier et l'état normal entier. Dans cette région, R = 0 ou < 0, dM/dH > 0, M > 0.

La présence d'une phase supraconductrice dans $ErRh_4B_{3.75}$, ayant un champ critique et une température critique supérieure à celle de la phase bct, se traduit par une résistance négative. En fait la présence d'une résistance négative est un phénomène connu de la résistance d'un corps inhomogène.



La figure ci-contre montre une méthode de 4 fils pour mesurer la résistance.

U=Va-Vb

Si le corps est inhomogène en résistance électrique, nous envisageons un réseau de résistances.

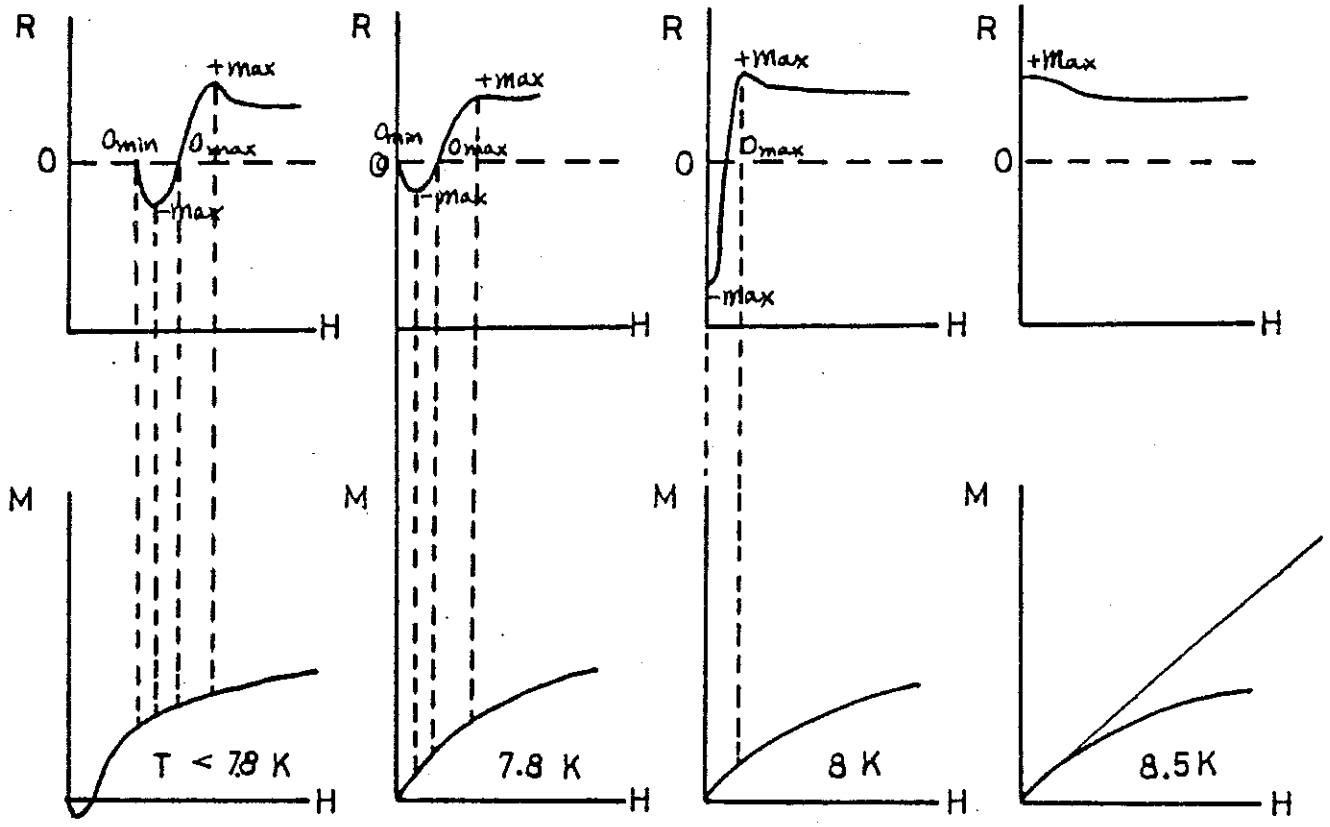
Dans certains cas, par exemple

R=0, r=0, Rab < R1, Rab < R2;

il est possible que Vb soit supérieure à Va, Vb-Va > 0, donc on peut mesurer U = Va-Vb qui est négative.

Dans notre échantillon, résistance négative signifie un état intermédiaire inhomogène dans lequel existe un mélange de régions normales et de régions supraconductrices R=0, r=0 correspondant à des chemins supraconducteurs. Dans l'état normal entier, il n'y a pas d'inhomogénéités, la résistance est toujours positive. Dans l'état supraconducteur entier R=0. L'état intermédiaire inhomogène existe seulement quand T est proche de Tc ou H proche de H_{c2}.

La fig (VIII-36) montre la procédure de détermination de $M(H_{c2})$.



Les courbes $H_{c2}ext$, $H_{c2}i$, B_{c2} en fonction de la température sont obtenues par les relations suivantes (i--interne, ext--extérieur):

$$H_{c2}i = H_{c2}ext - 4\pi nM(H_{c2}ext)$$

$$B_{c2} = H_{c2}i + 4\pi M(H_{c2}ext) = H_{c2}ext + 4\pi(1-n)M(H_{c2}ext)$$

S'il y a ferromagnétisme, $M=Hext/4\pi n$,

$$B_{c2} = H_{c2}ext/n \text{ ; ou } H_{c2}ext = nB_{c2}$$

$$B_{c2} - H_{c2}i = 4\pi M(H_{c2}ext) = H_{c2}ext/n.$$ C'est à dire $H_{c2}i = 0$.

Puisque le ferromagnétisme est uniquement trouvé en champ magnétique faible ($H < 1000$ oe), $H_{c2}i = 0$ doit être trouvé à une température T proche de la température critique

On observe que les caractéristiques +Max du champ critique interne et de l'induction critique correspondent bien à celles que l'on pourrait attendre d'un ferromagnétique supraconducteur dans lequel il n'y a pas de champ d'échange et Bc varient linéairement en T et Hc tendant vers zéro bien avant la température critique.

Par contre la caractéristique critique Omin des mêmes quantités n'est pas linéaire en T et n'obéit pas à aucune relation simple. Ce qui pourrait démontrer la présence attendue d'un champ d'échange qui dépend de l'aimantation spontanée et du champ extérieur appliqué.

On observe donc le comportement des 2 phases supraconductrices de nature différentes qui ne sont pas sensibles aux mêmes champs critiques qui détruisent la supraconductivité.

En comparant avec la différence de température de transition entre les mesures magnétiques et résistives, nous pouvons conclure que quand $T < T = 7.5K$ (Omin), le ferromagnétisme est fortement écranté par les supercourants ; dans ce cas nous pouvons voir le ferromagnétisme seulement par le piégeage de flux magnétique en refroidissement. Quand $7.5K < T < 8.5K$, l'échantillon est dans un état intermédiaire, nous pouvons donc directement voir le ferromagnétisme $Hi = 0$ ($Hext = 4\pi nM$).

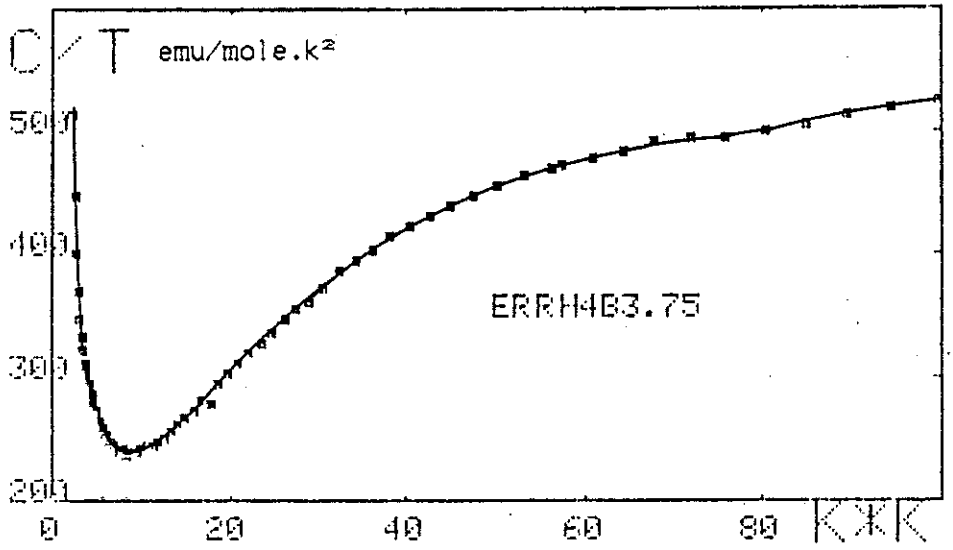
4) Mesure de chaleur spécifique

La Fig(VIII-23) représente la chaleur spécifique C divisée par T en fonction de T^2 .

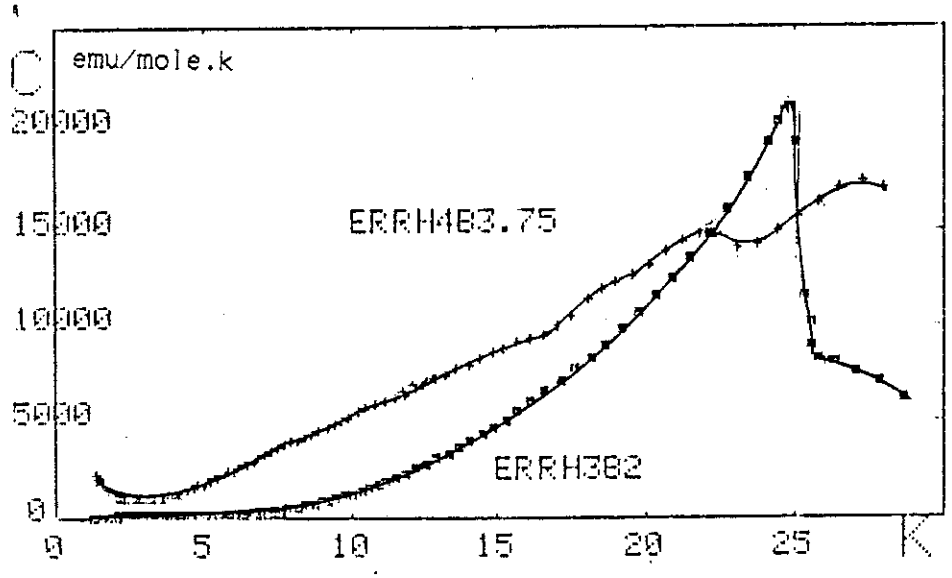
La transition supraconductrice produit un saut très faible.

Cet échantillon contient un terme sensiblement lineaire en T autour de 9K qui correspond à un γ apparent de 400 mJ/mole.K^2.

La Fig(VIII-24) représente la chaleur spécifique en fonction de la température jusqu'a 30K. Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$, la courbe de chaleur spécifique d'$ErRh_3B_2$ est aussi tracée dans la Figure. On peut déterminer 20% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon.



Fig(VIII-23)



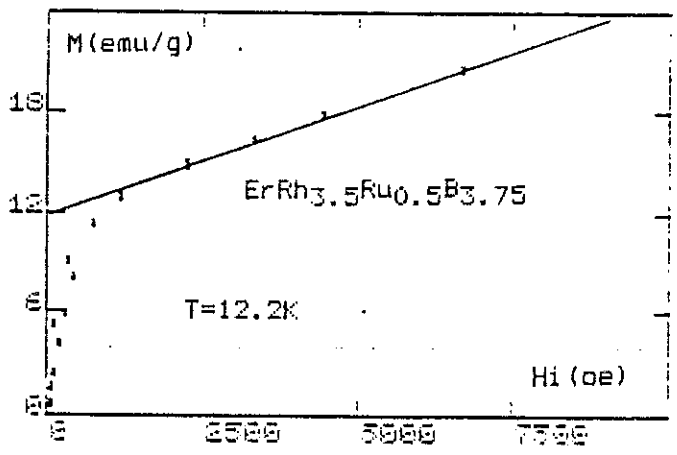
Fig(VIII-24)

3.Composés $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{4-y}$

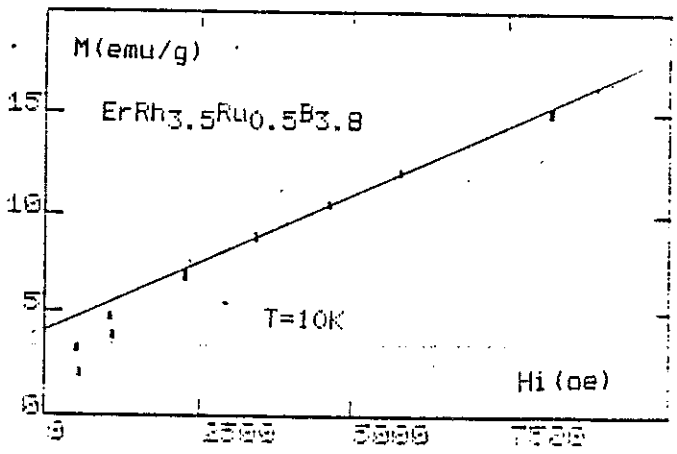
Jusqu'à présent nous avons discuté respectivement des composés lacunaires et dopés au Ruthénium. Nous avons aussi mesuré deux échantillons qui contiennent des lacunes et des impuretés de Ruthénium: $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$, $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$.

$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$ a été préparé au CRTBT à Grenoble avec du Ruthénium de pureté 99.99%. $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$0.5B3.8 a été préparé à l'université de Bordeaux avec Ru de pureté 99.9%. Les propriétés du composé $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{4-y}$ sont un mélange de l'effet du dopage en lacunes et en Ruthénium et des impuretés. Les deux échantillons présentent des propriétés très différentes.

L'analyse microscopique montre qu'une phase parasite ferromagnétique de $ErRh_3B_2$ existe dans notre échantillon. Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K et 12.2K. (voir la Fig(VIII-25,26) Selon la méthode discutée dans le chapitre IV (P.57) à partir de l'aimantation spontanée et en la comparant avec l'aimantation d'$ErRh_3B_2$, nous pouvons déterminer environ 17% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$ et 12.7% d'$ErRh_3B_2$ dans l'échantillon $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$.



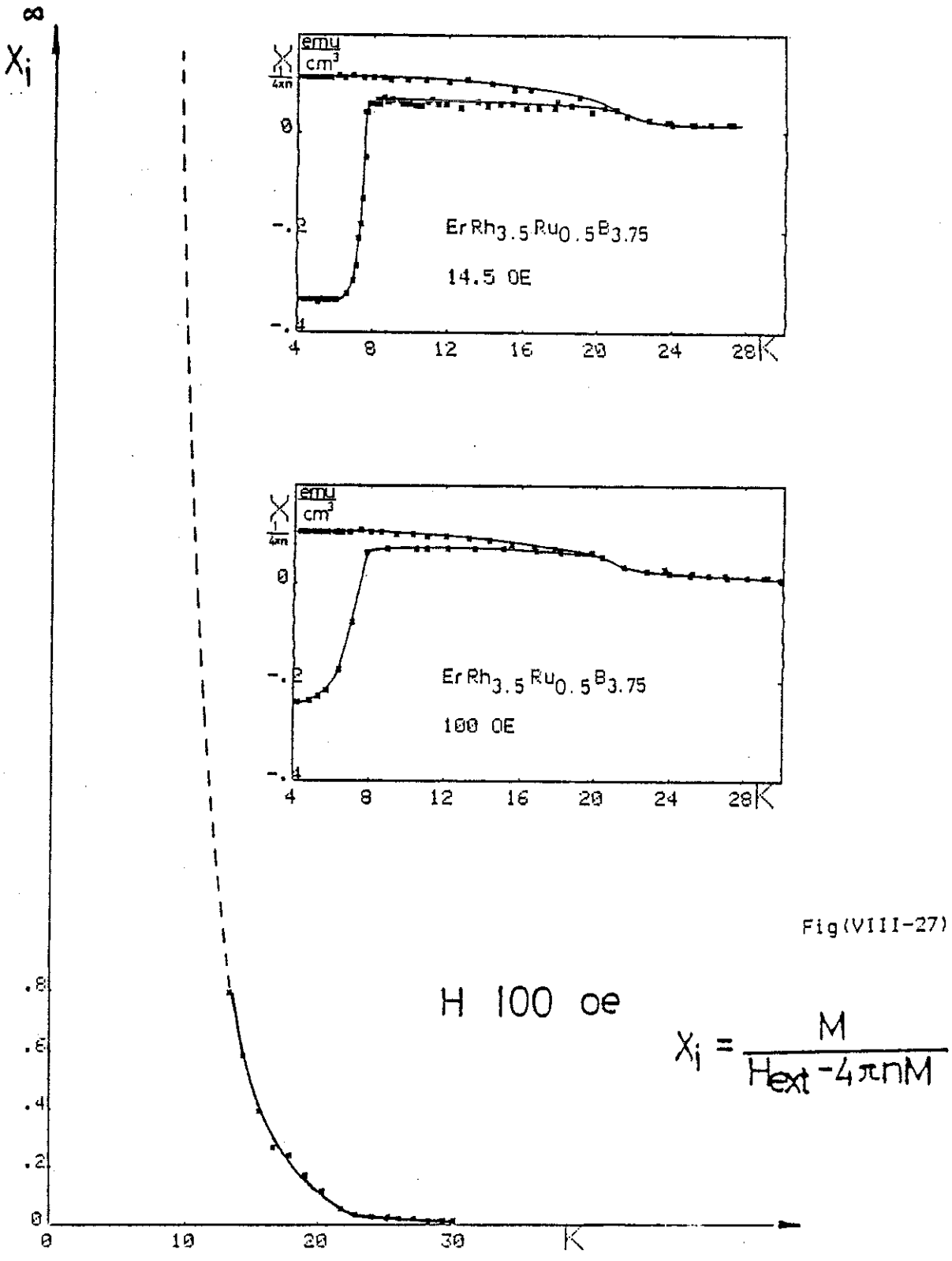
Fig(VIII-25)



Fig(VIII-26)

Nous obtenons les résultats suivants:

1) Une susceptibilité énorme X=1/4πn est aussi trouvée dans l'échantillon $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$. (Fig(VIII-27))

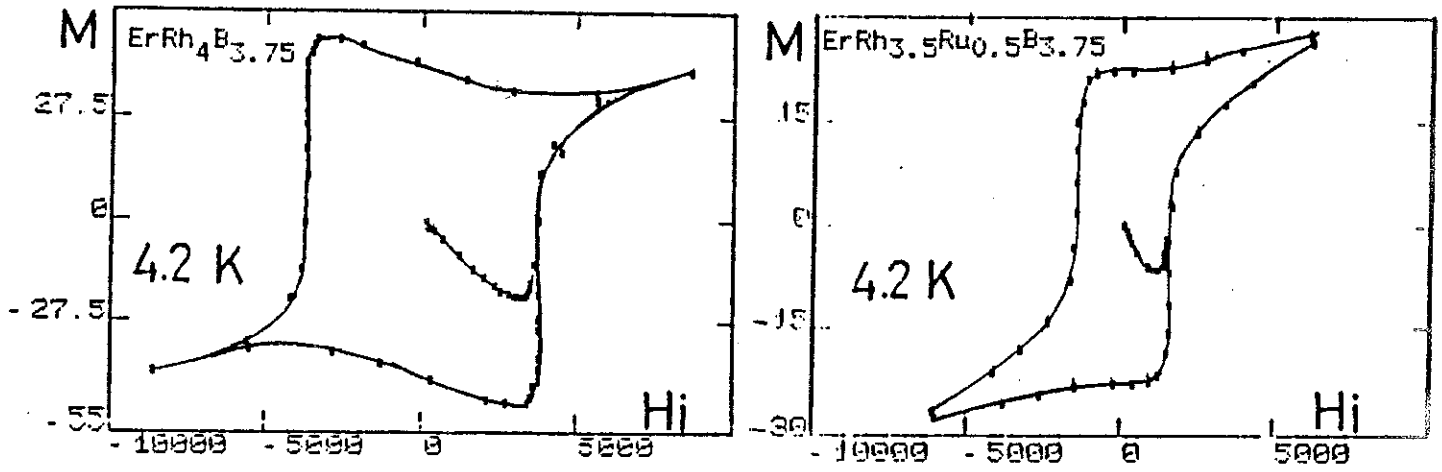


Fig(VIII-27)

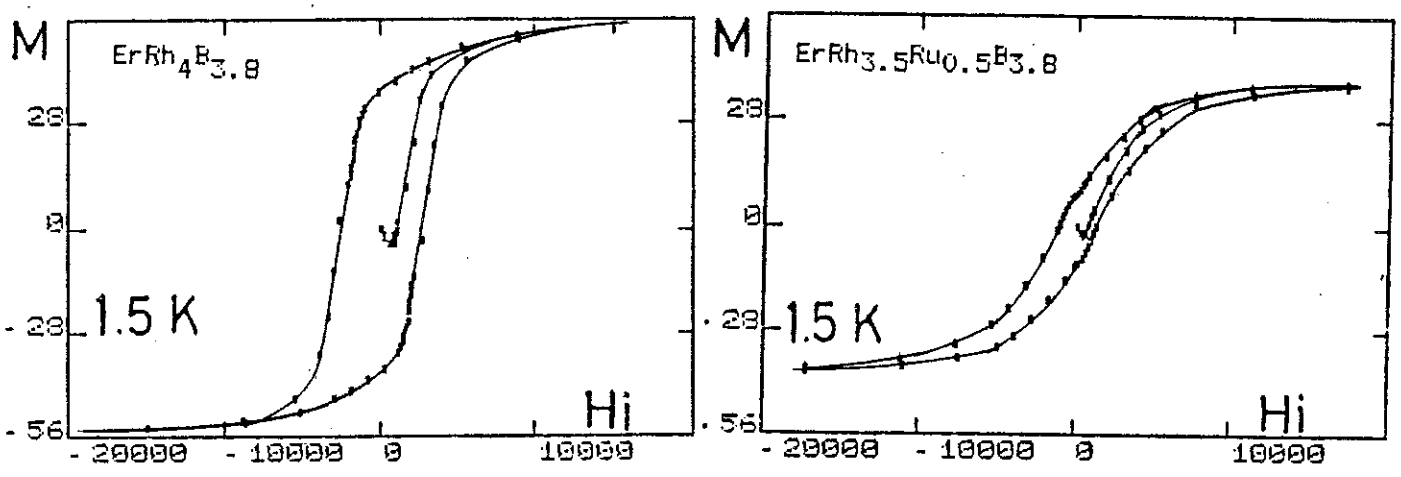
2) Les cycles d'hystérésis ressemblent à ceux de $ErRh_4B_{4-y}$ (Fig(VIII-28,29)), mais leurs surfaces sont plus petites que celle de $ErRh_4B_{4-y}$.

	l'aire d'hystérésis (oe*emu/g)		Hc1(oe.1.5K)	Préparé à
	1.5K	4.2K		
$ErRh_4B_{3.75}$	757754	600912	3590	Grenoble
$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$	352256	191168	2030	Grenoble
$ErRh_4B_{3.8}$	417043	155747	897	Bordeaux
$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$	151200	57204	769	Bordeaux

L'effet Meissner apparaît fortement couplé au ferromagnétisme dans les échantillons preparés au laboratoire. Ce n'est pas forcément le cas pour ceux preparés à Bordeaux.



Fig(VIII-28)

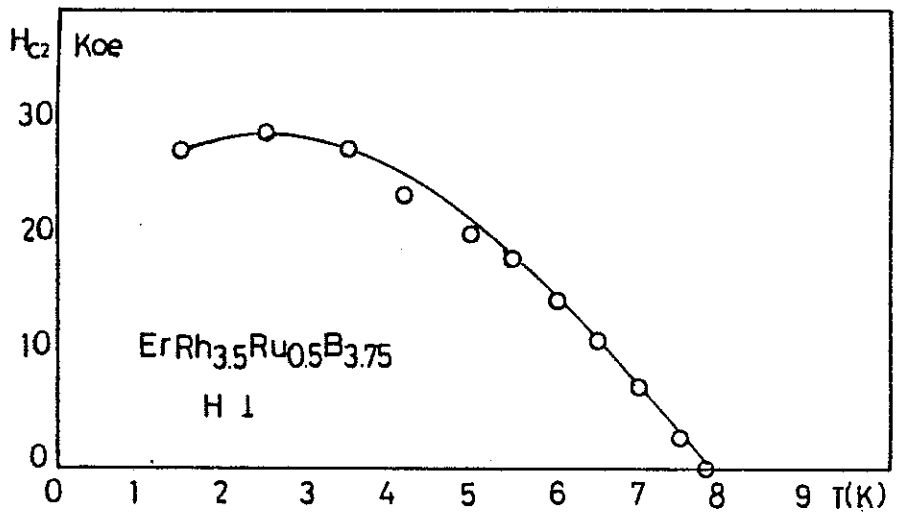


Fig(VIII-29)

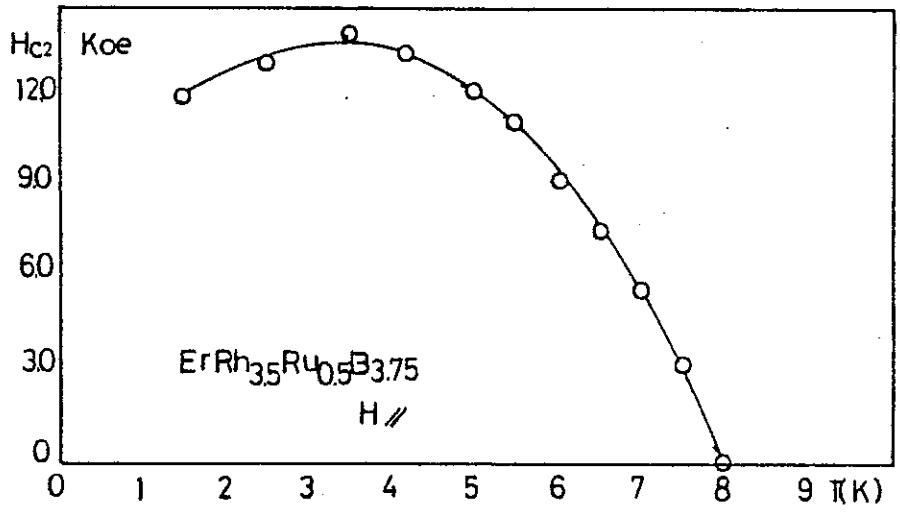
Le champ critique H_{c1} est relié au champ critique des cristallites dont l'axe facile est parallèle au champ magnétique. Le Ruthénium a donc pour effet de diminuer le champ critique suivant l'axe facile.

3) Mesure de magnétorésistance de $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$

La résistance est mesurée quand l'échantillon est traversé par un courant alternatif de 200μA. L'échantillon présente une résistance de 200μΩ à la température ambiante et un rapport de résistivité R(300K)/R(10K) = 1.83. De cette mesure, nous avons obtenu la courbe de champ critique supérieur H_{c2} en fonction de la température comme le montre la Fig(VIII-30).

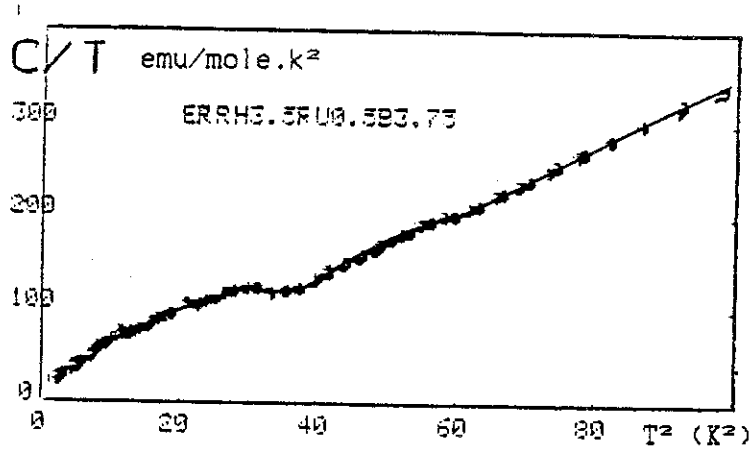


Fig(VIII-30)

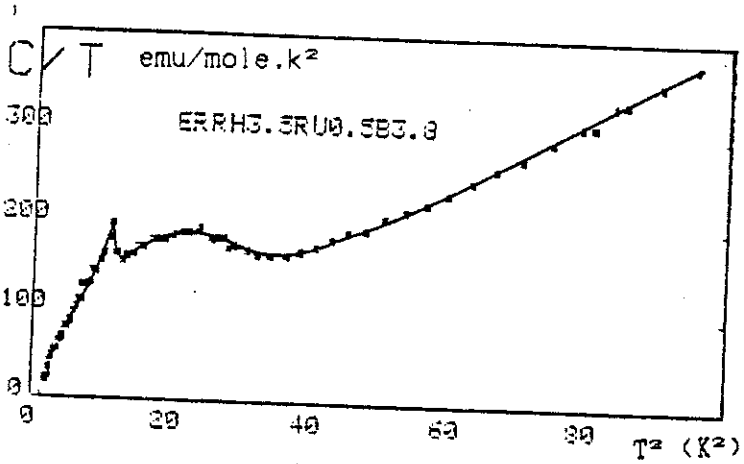


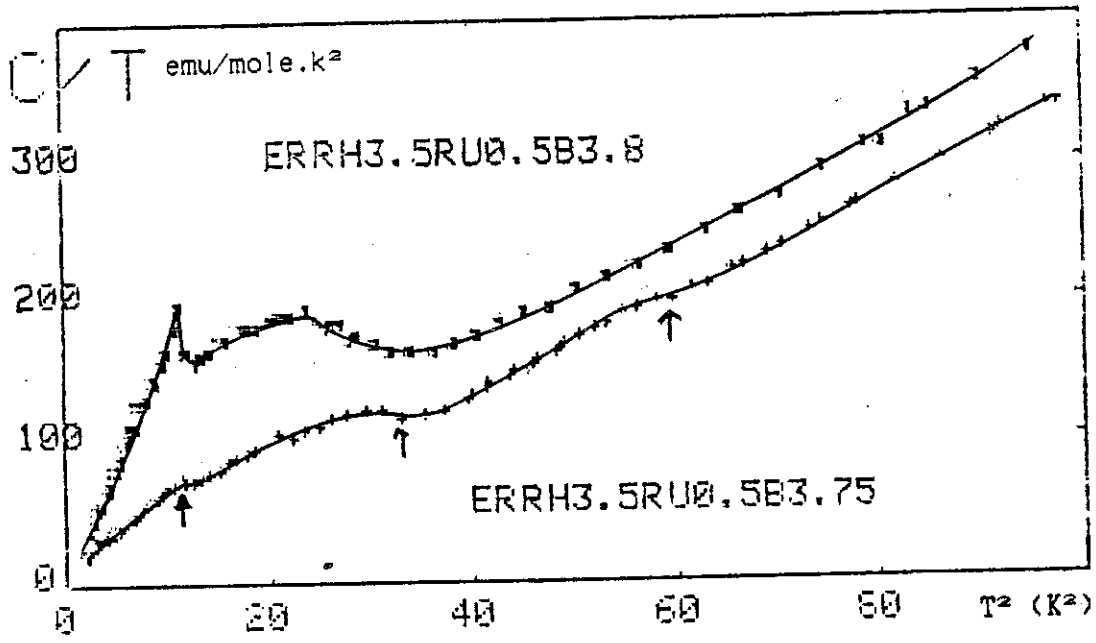
4) Mesure de chaleur spécifique

La Fig(VIII-31) représente la chaleur spécifique de $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.75}$ et de $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$. Nous pouvons voir que la transition supraconductrice à 7.5K environ ne produit qu'un très faible saut de chaleur spécifique. Par contre, un écart se développe à très basse température. Il est surtout important dans les échantillions de Bordeaux. $ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$ a une transition très nette à T_{c2} = 3.5K. Nous n'avons pas encore assez d'informations pour conclure sur ce phénomène. Mais néanmoins nous pouvons suggérer qu'il pourrait s'agir de la présence d'une chaleur spécifique électronique très élevée dans ce composé. Nous avons vu en étudiant $LuRu_4B_4$ et $LuRh_4B_{3.9}$ que l'extrapolation en T^2, à cause de la présence de T^3lnT, sous évalue la chaleur spécifique électronique. Il pourrait s'agir d'une deuxième transition supraconductrice dans l'état supraconducteur



Fig(VIII-31-1)

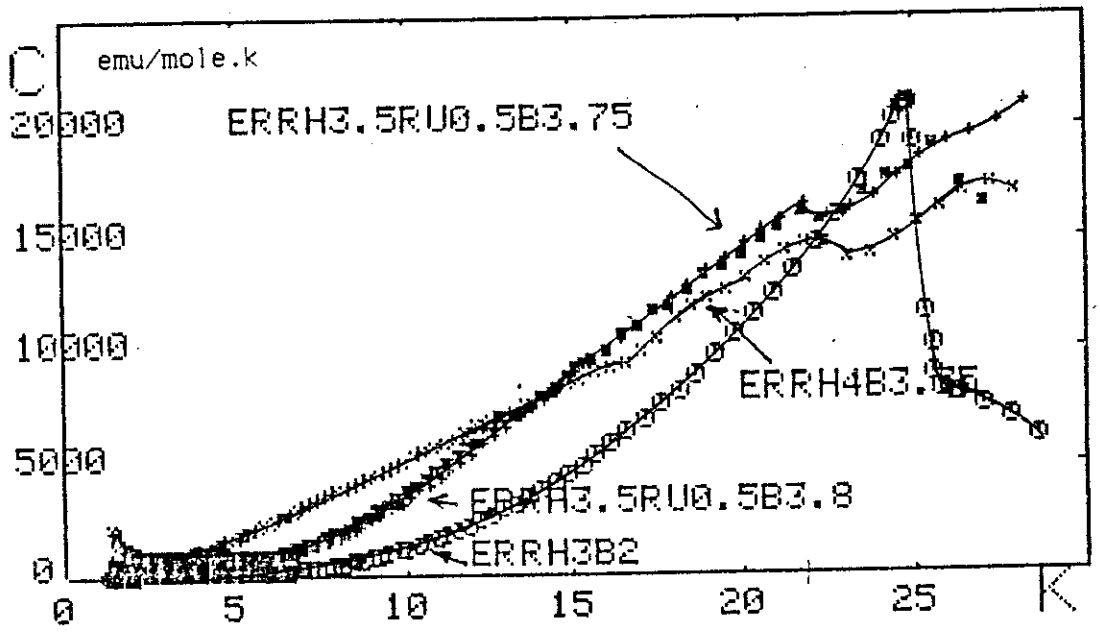




Fig(VIII-31-2)

4) Mesure de chaleur spécifique

Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$ nous avons mesuré la chaleur spécifique jusqu'à 30K. La fig(VIII-32) représente les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température sur deux échantillons. (On peut observer aussi une différence de chaleur spécifique pour T > 30K.) On peut déterminer environ 12.7% d'$ErRh_3B_2$ dans les échantillons.



Fig(VIII-32)

DISCUSSION ET INTERPRETATION sur des composés $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ nonstoechiométriques en phase bct

Pour les composés nonstochiométriques $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$, nous avons trouvé que certains des échantillons manifestent:

a) une susceptibilité énorme $X=1/4\pi n$ en champ faible correspondant à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant et à la présence possible du ferromagnétisme dans tout l'échantillon ;

b) une transition du premier ordre de l'état Meissner vers l'état normal jusqu'à l'approche de la transition supraconductrice T_{c1} ;

c) des fluctuations de spin (elles existent probablement puisqu'elles sont présentes dans la phase bct nonmagnétique) ;

d) un fort pinning ;

e) une forte anisotropie du cycle d'hystérésis ;

f) une région intermédiaire qui semble exister entre l'état supraconducteur entier et l'état normal entier.

Depuis longtemps, des physiciens cherchent une possibilité de la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité. La découverte du composé $ErRh_4B_4$ en phase primitive a entrainé beaucoup de travaux sur ce sujet. Néanmoins, $ErRh_4B_4$ dans la phase primitive montre que dès l'établissement de l'ordre ferromagnétique, la supraconductivité disparaît. Il existe seulement un intervalle étroit dans lequel la supraconductivité peut coexister avec le magnétisme . Cependant, l'ordre dans cet intervalle n'est pas ferromagnétique mais à structure magnétique périodique, soit en hélice, soit sinusoidale.

Notre expérience semble montrer que la supraconductivité peut coexister avec le ferromagnétisme.

Nous voulons ici discuter le ferromagnétisme dans nos échantillons ; tout d'abord la précision expérimentale, puis d'où vient le ferromagnétisme et comment le ferromagnétisme peut coexister avec la supraconductivité.

1) La susceptibilité énorme $X=1/4\pi n$: la valeur maximale pour un ferromagnétique, est un signe important de la présence de ferromagnétisme à travers tout le volume. En analysant la formule :

$$X = M/Hext = 1/4\pi n$$

on peut voir l'importance de la détermenation de n, le coefficient de champ démagnétisant. Si $n = 0$, $X = \infty$; Si $n = 1$, $x = 1/4\pi n = 0.0795774$ (emu/cm^3).

On peut calculer n, si un échantillon a une forme régulière et simple, mais malheusement les échantillons ont des formes compliquées. Nous déterminons n par l'effet Meissner:

$$X = -1/4\pi(1-n) = M/Hext$$

Pour éviter l'influence de la pénétration de flux magnétique près de H_{c1}, nous prenons la valeur X dans le champ le plus petit possible $H << H_{c1}$; Pour éviter l'influence du flux gelé sur le point zéro, nous mesurons la pente dM/dH au lieu de la valeur absolue M et H. Ainsi le coefficient n obtenu est plus précis. Il est égal approximativement au n calculé en tenant compte de la forme approximative d'échantillon.

La précision sur la mesure du champ H et de l'aimantation M aussi joue un rôle important pour déterminer le ferromagnétisme.

La mesure de l'aimantation est soigneusement étalonnée. La mesure de champ est déterminée à partir de l'étalonnage en champ de la bobine soit : $H/I = 1245$ oe/A. En mesurant le courant I, on peut connaitre le champ magnétique. Mais quand le champ est très faible, une erreur expérimentale existe, car elle dépend de la précision sur la mesure du courant. De plus, l'influence du flux gelé dans la bobine supraconductrice est très mauvais. Il vaut mieux donc mesurer la susceptibilité la première fois que le

courant est appliqué dans la bobine ou seulement mesurer la pente (dM/dH).

En analysant tous les facteurs expérimentaux, nous estimons que un écart expérimental de 3-5% est possible. Cet écart n'a pas une grande influence sur la courbe X = M/Hext en fonction de T. Mais pour la courbe M/Hi = M/Hext - $4\pi nm$ en fonction de T, cet écart est dramatique, car la susceptibilité infinie demande exactement que Hext - $4\pi nM = 0$

En examinant les résultats obtenus, nous pouvons calculer que dans la limite de l'écart expérimental de 3-5%, la susceptibilité $X=1/4\pi n$ est trouvée dans les composés non-stoechiométriques de la phase bct.

2) Le ferromagnétisme dans nos échantillons n'est pas seulement basé sur la valeur limite de M/H pour T < Tc et sur la divergence de M/Hi quand T décroît mais aussi verifié par le champ critique interne supraconducteur qui tend vers zéro avec une pente zéro quand T→Tc. La transition du premier ordre prouve sans ambiguité l'existence d'une grande susceptibilité dans la phase supraconductrice.

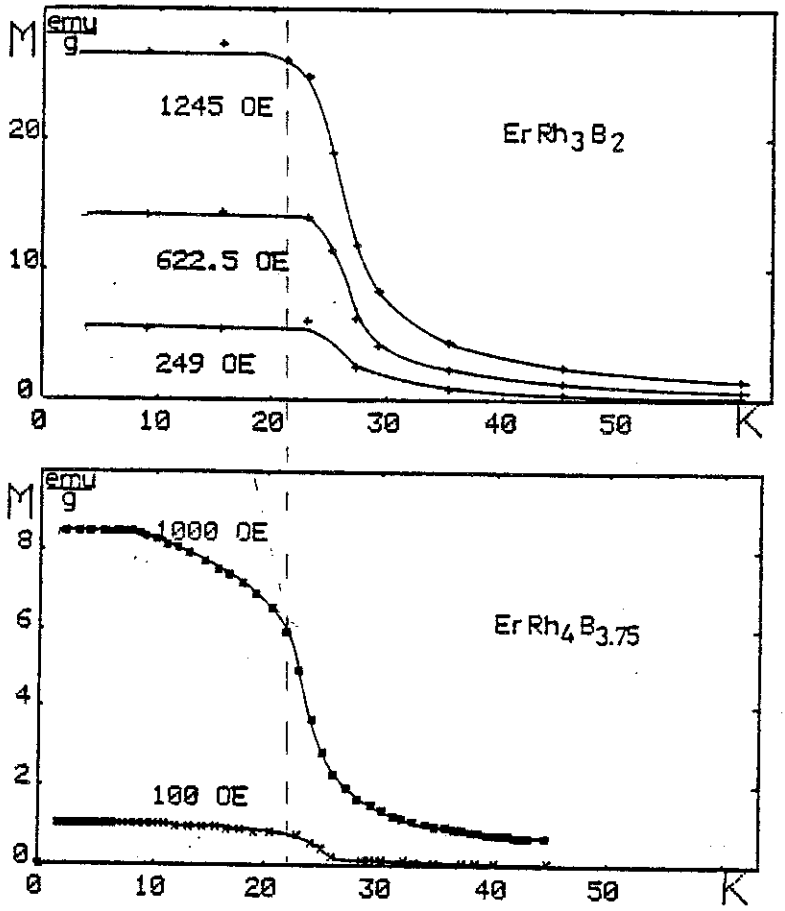
3) La présence du ferromagnétisme est aussi confirmée par l'existence d'une température de Curie paramagnétique positive. Quelle est la température de Curie réelle de nos échantillons ? et d'où vient le ferromagnétisme ?

On sait que dans les composés ternaires comme $ErRh_4B_4$ etc, la terre rare Er est ordonnée à la température T = 0.7K. Donc, quand la température est supérieure à 0.7K, nos échantillons doivent être dans l'état paramagnétique. $ErRh_4B_4$ de la phase primitive et $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ stoechiométrique de la phase bct sont dans ce cas. D'autre part dans nos échantillons, il existe une phase parasite $ErRh_3B_2$ ferromagnétique visible en microscopie formant de larges précipités. L'accroissement de susceptibilité à 23K environ corresond à la température de Curie de ces précipités. Cette phase complique notre problème. Elle nous conduit à considérer que le ferromagnétisme observé est

celui de la phase parasite.

Nous avons soigneusement analysé ce problème et noté les fait suivants:

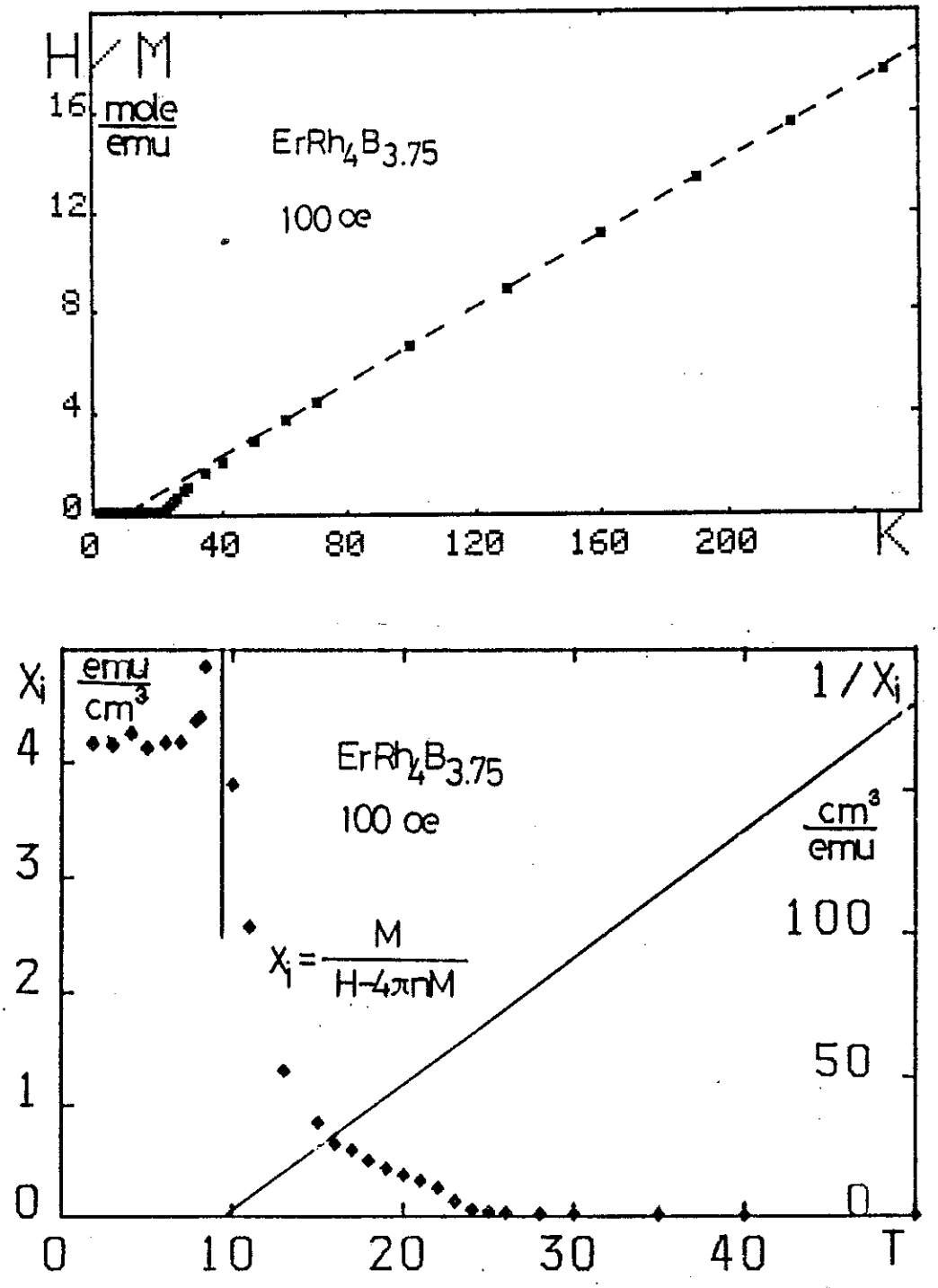
a) En aucun cas, le supplément de susceptibilité d'$ErRh_3B_2$ à 23K environ ne peut expliquer à lui seul le fait que la susceptibilité atteint $1/4\pi n$ à 9K. Nous comparons les courbe M-(H) de $ErRh_3B_2$ et $ErRh_4B_{3.75}$ (voir Fig(VIII-33))



Fig(VIII-33)

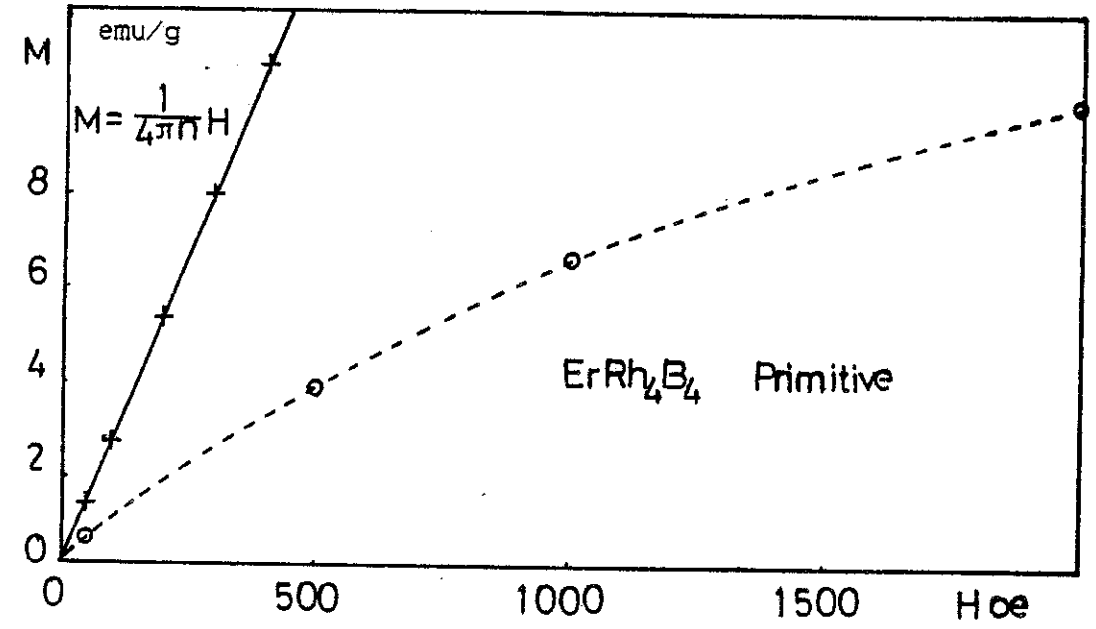
La transition de $ErRh_3B_2$ est très nette. Elle commence à 30K et se termine à 22K. La mesure de chaleur spécifique montre aussi une transition nette à 25K. Mais la transition de $ErRh_4B_{3.75}$ est commencée à 25K et se termine à 9K environ. Le saut de chaleur spécifique à 23K est largement causé par cette phase parasite, mais l'accroissement de susceptibilité à 23K est faible et ne peut pas conduire à $1/4\pi n$, valeur qui est atteinte au voisinage de 9K. Cela semble confirmer que la mise en ordre ferromagnétique s'étale de 23K à 9K.

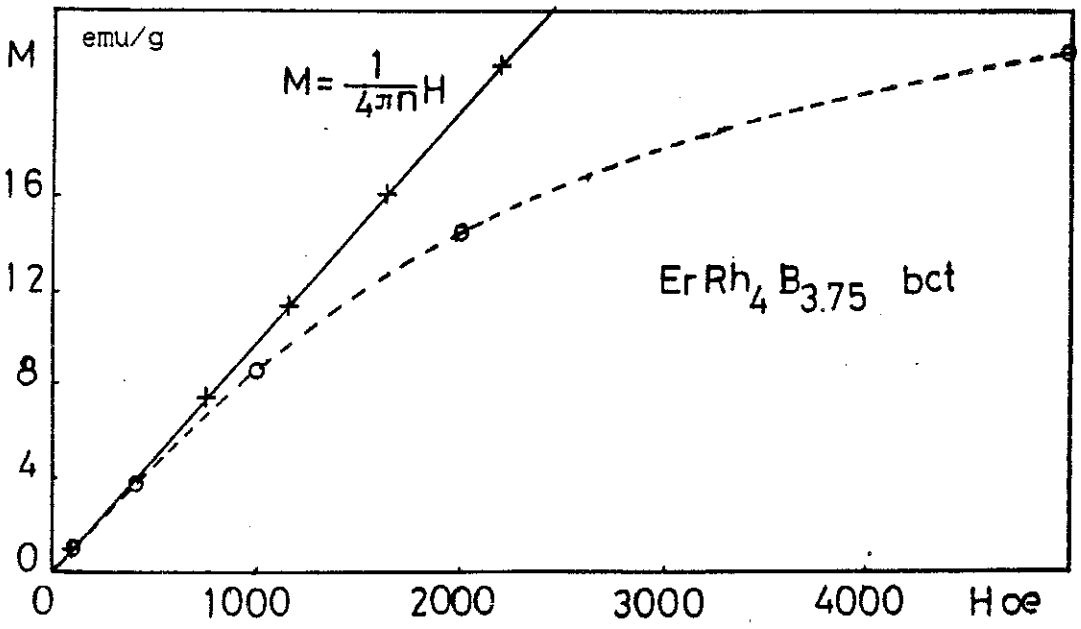
b) Pour éviter l'influence d'$ErRh_3B_2$ à 23K environ, nous avons mesuré la susceptibilité jusqu'à 250K. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est représenté dans la Fig(VIII-34), on peut observer que la température de Curie paramagnétique est de 9K environ.



Fig(VIII-34)

c) En comparant les valeurs de susceptibilité de $ErRh_4B_4$ de la phase primitive et $ErRh_4B_{3.75}$ de la phase bct, nous pouvons voir que l'aimantation de $ErRh_4B_4$ de la phase primitive n'atteint jamais la valeur $(1/4\pi n)H$; même si la phase parasite $ErRh_3B_2$ ferromagnétique existe dans ce composé dans une proportion non-négligeable (8%).





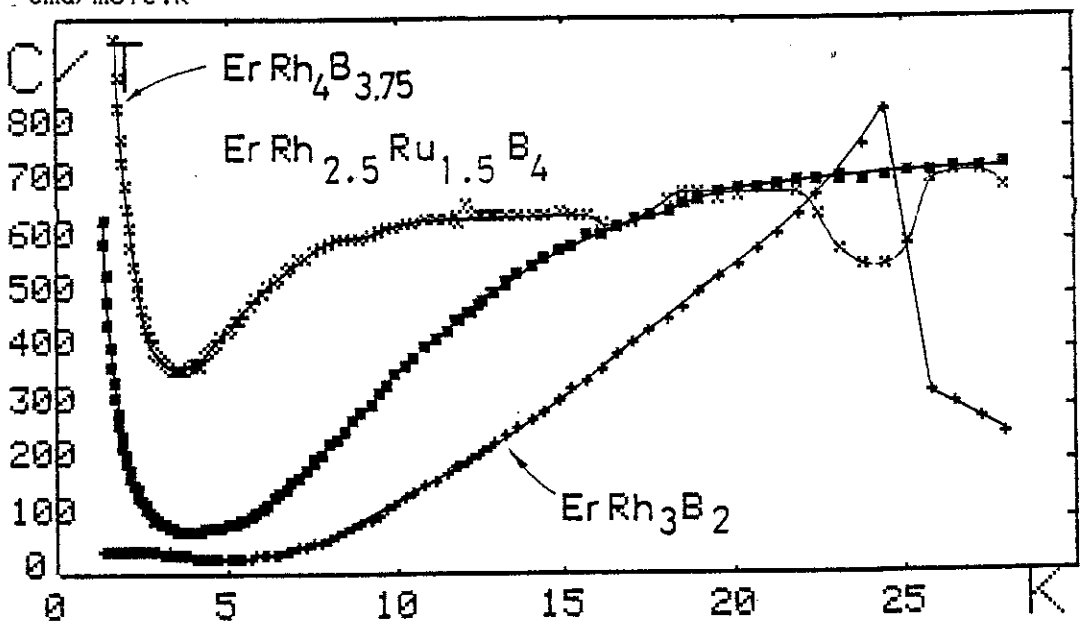
Fig(VIII-35)

d) Il est intéressant de comparer la diférence de chaleur spécifique entre les échantillons $ErRh_4B_4$, $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ et $ErRh_3B_2$ puisque $ErRh_4B_{3.75}$ contient --20% de $ErRh_3B_2$. Pour obtenir la chaleur spécifique de $ErRh_4B_{3.75}$ intrinsèque, on doit corriger les points expérimentaux selon la formule:

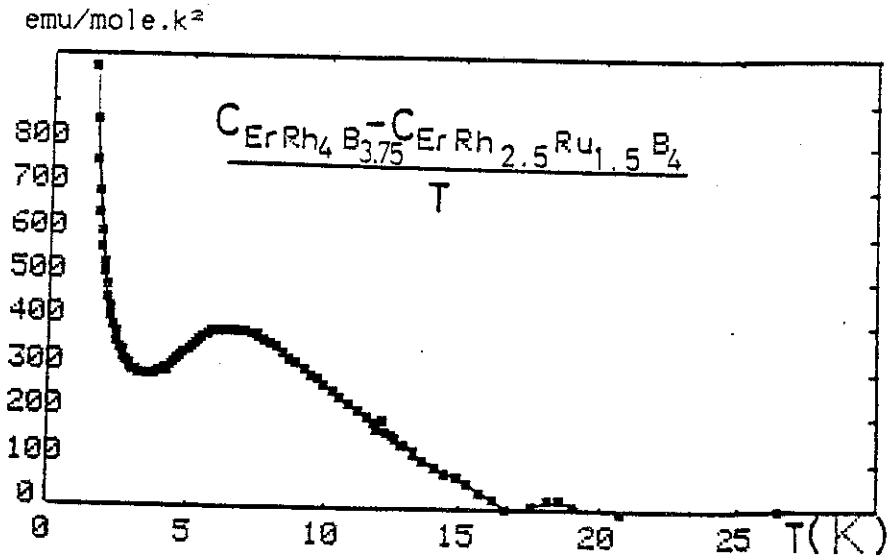
$$C_{ErRh_4B_{3.75}(\text{corrigée})} = \frac{C_{ErRh_4B_{3.75}} - 20\% C_{ErRh_3B_2}}{80\%}$$

Fig(VIII-36) représente la courbe C/T--T de $ErRh_3B_2$, $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ et $ErRh_4B_{3.75}$ (corrigée)

Fig(VIII-36)



Puisque $ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$ ne contient pas de phase parasite et est en phase bct, donc en comparant avec $ErRh_4B_{3.75}$ (corrigée), nous pouvons savoir la différence entre les composés stoechiométrique et non-stoechiométrique. La Fig(VIII-37) représente cette différence. Une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique se trouve dans une intervalle de température de 16K à 7.2K. Le maximum de cet excès de chaleur spécifique correspond à la température critique supraconductrice. Il peut s'agir d'une chaleur spécifique électronique aussi bien que d'effet de champ cristallin lié à des défauts locaux.



Fig(VIII-37)

e) Pour évaluer la fraction d'$ErRh_3B_2$, nous pouvons comparer les valeurs de la chaleur spécifique à 23K environ et de l'aimantation spontanée mesurée à 10K (voir le chapitre IV p.75) Le tableau représente les résultats:

échantillon	σ_s emu/g	ΔC emu/moleK	$\Delta C/1.5R$	$\sigma_s/97$
$ErRh_3B_2$ monocristal	97	12.9	1.04	1
polycristal	95			~1
$ErRh_4B_{3.75}$ plaquette	22.5	2.6	0.2	0.231
$ErRh_{3.5}Ru_{0.5}B_{3.8}$	12.3	1.1	0.088	0.127
$ErRh_{3.4}Ru_{0.6}B_4$	0	0	0	0
$ErRh_{2.5}Ru_{1.5}B_4$	0	0	0	0

Cette aimantation semble toujours un peu plus grande que la fraction de $ErRh_3B_2$ évaluée à partir de la chaleur spécifique. Ce constat laisse ouvert la possibilité que l'aimantation spontanée à 10K environ ne soit pas seulement liée à la phase parasite.

f) Afin de contrôler l'influence des précipités de grandes dimensions sur la susceptibilité, nous avons réalisé un échantillon de InFe composé de 30% de fils de Fer disposés perpendiculairement à la surface d'un échantillon d'Indium. L'effet Meissner continue d'exister. La susceptibilité de l'échantillon bien que très grande est loin d'attendre $1/4\pi n$, n etant le coefficient de champ démagnétisant global.

Tout cela semble indiquer que la température de transition ferromagnétique est 9K environ dans nos échantillons non-stoechiométriques de la phase bct. Puisque il n'existe pas de ferromagnétisme dans les échantillons stoechiométriques de la phase bct, nous pouvons dire que le ferromagnétisme n'est pas une propriété intrinsèque de la phase bct, mais qu'il s'agit de la propriété de la phase bct non-stoechiométrique. Le ferromagnétisme n'est pas seulement dû à la phase parasite $ErRh_3B_2$, mais l'existence de la phase ferromagnétique $ErRh_3B_2$ est la conséquence de la non-stoechiométrie.

L'explication possible est la suivante:

Le ferromagnétisme uniaxial que nous avons observé est dû d'abord à des précipités d'$ErRh_3B_2$ orientés et à des amas d'Erbium situés entre les précipités qui renforcent la divergence de la susceptibilité et éventuellement assurent un ordre ferromagnétique à longue distance grâce à la percolation ferromagnétique de ces sites via les électrons itinérants polarisés à travers la phase bct. Il est aussi possible que des sites entourés d'un défaut local comme une lacune de Bore soient présents dans la phase bct, soient fortement couplés aux électrons de conduction et puissent induire un ordre ferromagnétique à longue distance entre ces sites à environnement stoechiométrique qui restent paramagnétiques pour $T > 0.7K$.

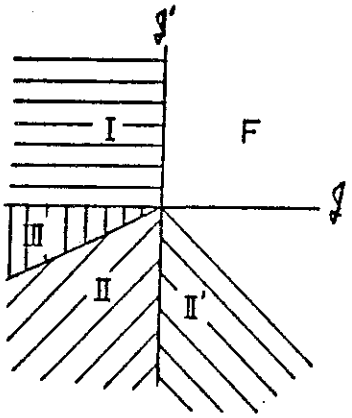
L'analyse de l'origine de l'aimantation à saturation de la phase bct confirme ce point de vue.

En 1983,L.N.Bulaevski, A.I.Buzdin et S.S. Crotor ont analysé la symétrie de $ErRh_4B_4$ de la phase bct et sa sensibilité aux défauts et ont indiqué que " La nouvelle phase (bct) de $ErRh_4B_4$ pourrait être le premièr supraconducteur ferromagnétique faible."(12) Le ferromagnétisme faible est dû à l symétrie cristalline (la théorie correspondante a été donnée par Dzjalohinskii (1957)). Il est lié la présence d'un invariant

F_{WF}

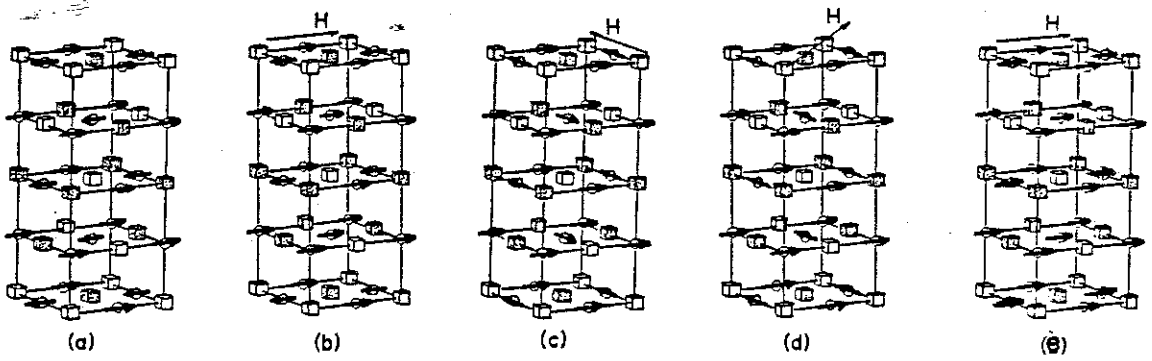
$= D[M_1 X M_2]$.

Où D est un vecteur M_1 et M_2 sont les aimantations des sous-réseaux. La forme de F_{WF} indique que M_1 et M_2 tendent à être perpendiculaires. Ce ferromagnétisme faible ne peut pas detruire la supraconductivité, car le moment magnétique est faible et l'induction maximale $B_{MAX} = 4\pi M$ ne dépasse pas le champ critique supérieur H_{c2}[13]. H.Iwasaki et al (1986)[99] ont fait une analyse similaire mais en plus détaillée. En considérant la constante d'échange $\mathcal{J}$ entre ions plus proches voisins et la constante d'échange $\mathcal{J}'$ entre ions seconds voisins,quatre types de structure sont prévus. Il y a trois types de structure antiferromagnétique et un type de structure ferromagnétique. (voir Fig(VIII-38))

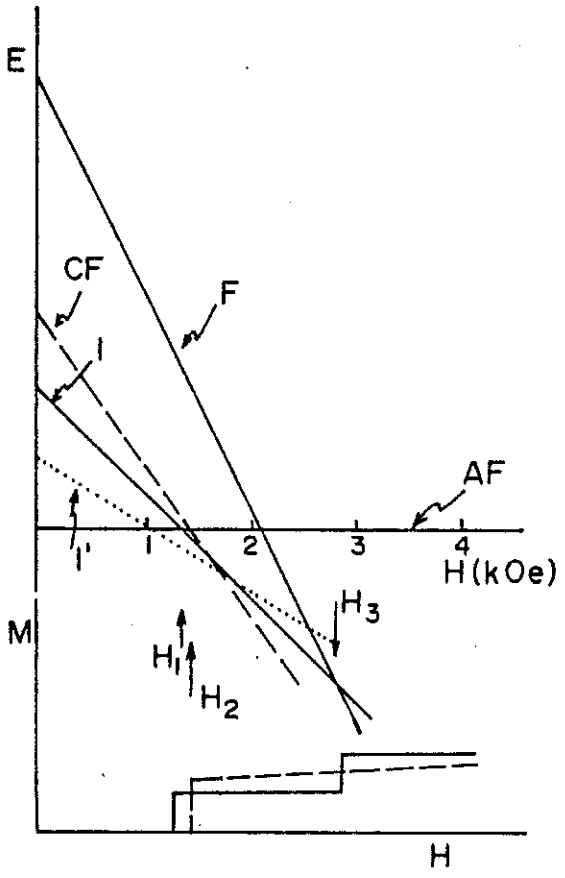


Fig(VIII-38) structures magnétiques déterminées par $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$. F-le ferromagnétisme I II III -antiferromagnétisme respectivement

A partir du double saut de l'aimantation observé en fonction du champ magnétique, Iwasaki a proposé une procédure de passage de l'état antiferromagnétique à " l'état ferromagnétique induit par le champ "; comme le montre la Fig(VIII-39). Où l'état incliné (canted) ferromagnétique est bien l'état ferromagnétique faible qui a été analysé par L.N.Bulaevski et al mais cet état est induit par le champ. L'estimation de l'énergie magnétique libre montre que l'état ferromagnétique incliné devient stable à condition que le champ magnétique soit > H2 = 1500oe.(voir Fig(VIII-39) L' état ferromagnétique induit se stabilise dans un champ H3 = 2800oe; mais il ne coexiste pas avec la supraconductivité dans le monocristal.



Fig(VIII-39) structure magnétique de $ErRh_4B_4$ de la phase bct : a)antiferromagnétique b) et c) ferrimagnétique intermediaire pour H//|100| et H//|010| d)inclinée ferromagnétique pour H//|110| e) ferromagnétique



Fig(VIII-40) variation de l'énergie magnétique libre de $ErRh_4B_4$ de la phase bct en fonction du champ magnétique pour chacun état correspondant Fig(V-III-39) AF(a) I(b) I'(c) CF(d) F(e)

Même si l'analyse de L.Bulaevski et Iwasaki s'applique au dessous de la température de Néel, (car les structures magnétiques n'existent pas dans l'état paramagnétique) ; nous entrevoyons la possibilité d'un état ferromagnétique induit par le champ.

Des mesures effectuées par J.L.Genicon et al [31,32] sur la phase bct non-stoechiométrique ont montré que les terres rares sont ferromagnétiques en champ extérieur nul en dessous de 0.7K. Cette phase bct a été obtenue par remplacement du Bore par du carbone. Les précipités d'$ErRh_3B_2$ ont été formés et le carbone n'est pas présent dans le réseau du Bore. Ces échantillons ont des propriétés semblables à celles de nos composés déficitairés en Bore. L'observation du ferromagnétisme peut constituer une preuve de l'existence d'un champ interne qui polarise les terres rares et élimine aussi l'ordre antiferromagnétique qui etait attendu par les sites à environnement stoechiométrique. Ce champ de polarisation peut etre induit par les sites à environnement non-stoechiométrique qui seraient couplés ferromagnétiquement à longue distance. Le champ d'échange induit par ces sites polariserait aussi les terres rares et jouerait le même rôle que le champ extérieur.

L'observation du ferromagnétisme de toutes les terres rares à très basse température renforcent l'idée de l'existence d'un ferromagnétisme qui préexisterait en dessous de 7K qui s'étendrait à travers toute la phase bct en impliquant uniquement la petite fraction de sites d'Erbium entourés de défauts via les électrons itinérants polarisés par ces sites.

CONCLUSION

Nous avons discuté dans ce mémoire des problèmes soulevés par la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité. L'existence possible d'une supraconductivité de l'onde P et de la participation des électrons itinérants à la supraconductivité et au magnétisme élargissent la recherche de la coexistence.

Nous avons étudié le composé $ErRh_4B_4$ dans la phase primitive . Malgré le caractère polycristallin de notre échantillon, nous avons observé la température tricritique $T^* = 0.4Tc$. En dessous de cette température, les cycles d'hystérésis sont à pente infinie et la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal est du premier ordre. Nous avons trouvé une nouvelle phase qui est induite par le champ magnétique correspondant à la coexistence possible de vortex et d'antivortex.

Nous avons systèmatiquement étudié une serie de composés ternaires $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ de la phase bct. Quand $X < Xcr = 0.4$ les composés sont supraconducteurs.

Les composés nonmagnétiques (avec Tr = Lu, par exemple) manifestent des fluctuations de spin, la susceptibilité de Pauli est légèrement renforcée par rapport à la chaleur spécifique électronique.

Pour les composés magnétiques avec Tr = Er stoechiométriques, quand la concentration de Ruthénium X est augmentée, l'aire du cycle d'hystérésis et le saut de chaleur spécifique sont dramatiquement changés et deviennent de plus en plus petits alors que la température critique supraconductrice Tc et le champ critique supérieur H_{c2} sont presque constants.

Les électrons d sont responsables de la supraconductivité. Les composés stoechiométriques $Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ sont des composés dans lesqueles la supraconductivité coexiste avec le paramagnétisme des ions

terres rares au dessus de la température de transition magnétique. Cette étude montre que l'introduction de Ruthénium modifie profondément le champ d'échange dans la direction de facile aimantation. Un plus fort couplage des terre rares avec les électrons de conduction peut être créé par les oscillations de Friedel induites par le Ruthénium. Dans ce cas, une supraconductivité sans gap semble prendre naissance.

Dans les composés magnétiques Tr = Er non-stoechiométriques, la phase ferromagnétique $ErRh_3B_2$ forme de larges précipités homogènes ; nous avons observé beaucoup de phénomènes intéressants, par exemple, dans l'état supraconducteur, une susceptibilité infinie $X=1/4\pi n$ obtenue par refroidissement en champ faible, une transition du premier ordre de l'état Meissner vers l'état normal jusqu'à l'approche de la transition supraconductrice Tc, des fluctuations de spin, une région intermédiaire existant entre l'état supraconducteur entier et l'état normal entier...etc. Cela prouve non seulement que des sites d'Erbium de la phase bct participent au ferromagnétisme mais aussi une coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans ces composés. Le ferromagnétisme uniaxial est dû d'abord à des précipités d'$ErRh_3B_2$ orientés et à des amas de sites d'Erbium situés entre les précipités qui renforcent la divergence de la susceptibilité et éventuellement assure un ordre ferromagnétique à longue distance grâce à la percolation ferromagnétique de ces sites à travers la phase bct via les électrons itinérants polarisés. Il est aussi possible que des sites entourés d'un défaut local comme une lacune de Bore soient présents dans la phase bct et soient fortement couplés aux électrons de conduction et puissent aussi induire un ordre ferromagnétique à longue distance. Une telle interprétation suppose l'existence de sites d'Erbium à environnement stoechiométrique paramagnétique jusqu'à 0.7K et de sites d'Erbium

fortement couplés entre eux via les électrons de conduction.

L'observation du ferromagnétisme de toutes les terres rares en dessous de 0.7K dans les échantillons non-stoechiométriques confirme la présence d'un champ interne qui fait passer de l'état fondamental antiferromagnétique en champ nul du monocristal à l'état ferromagnétique de nos échantillons.

BIBLIOGRAPHE

--1-A.A.Abricosov,L.P.Gorkov Soviet Phys. JETP Vol.12,1243 (1961)

--2-P.W.Anderson Physical Review B vol.30,no.3 1549-1550 (1984)

--3-P.W.Anderson and P.Morel Physical Review vol.123 No.6 1911-1934 (1961)

--4-R.Ballan and N.R.Werthamer Physical Review Vol 131 no.4 1553-1564 (1963)

--5-W.Baltensperger and S.Strässler Phys.kondens.Mat.1,20 (1963)

--6-K.S.Bedell,K.F.Quader Physical Review B vol.32, no 5 3296-3299 (1985)

--7-F.Behroozi,G.W.Crabtree ,S.A.Campbell ,D.R.Snider ,S.Schneider, and M.Levy Journal of Low Temperature Physics vol.49,no.1/2 73-89 (1982)

--8-F.Behroozi ,M.Levy,D.C.Johnston ,B.T.Matthias Solid State Communications vol.38,515-519 (1981)

--9-E.I.Blount and C.M.Varma Physical Review Letters vol 42,no.16,1079-1082 (1979)

--11-W.F.Brinkman,J.W.Serine,P.W.Anderson Physical Review A vol.10, no.6 2386-2394 (1974)

--12-L.N.Bulaevskii ,A.I.Buzdin and S.S.Crotov Solid State Communication vol.48,no.8,719-723 (1983)

--12B-L.N.Bulaevskii, A.I.Buzdin and M.L.Kulic Solid State Communication Vol.41.no.4 309-312 (1982)

--13-L.N.Bulaevski,A.I.Buzdin,M.L.Kulic and S.V.Panjukov Advances in Physics vol.34,no.2,175-261 (1985)

--14-A.I.Buzdin Sov.Phys.JETP 60 (3) 515-519 (1984)

--15-J.Chaussy,J.L.Genicon,P.Lejay,J.odin,L.Q.Shao,A.Sulpice,R.Tournier ,B.Chevalier J.Etourneau J.Appl.Physics vol.57,no:1,3113-3114 (1985)

--16-J.Chaussy,J.L.Genicon,J.Odin,L.Q.Shao,A.Sulpice,R.Tournier et B.Chevalier J.Etourneau Annales de Chimie 9 1033-1038 (1984)

--17-J.Chaussy,J.L.Genicon,J.odin,L.Q.Shao,A.Sulpice,R.Tournier et B.Chevalier ,J.Etourneau Annales de Chimie 9 1039-1043 (1984)

--18-J.Chaussy,J.L.Genicon,M.Giroud,J.Odin,L.Q.Shao,A.Sulpice, R.Tournier, B.Chevalier, P.Lejay et J.Etourneau conference RCP-CNRS 14-17 Octobre (1985)

--19-J.Chaussy,J.L.Genicon,J.odin,A.Sulpice et B.Chevalier , J.Etourneau Annales de Chimie 9 1029-1032 (1984)

--20-G.Cort,R.D.Taylor,J.O.Willis Physica 108B 809 (1981)

--21-G.W.Crabtree,B.D.Dunlap and D.D.Koelling Physica 135 B 38-40 (1985)

--22-L.E.Delong , R.P.Guertin and S.Hasanain ,T.Fariss Phystcal Review B vol.31,no.11 7059-7076 (1985)

--23-B.D.Dunlap,L.N.Hall,F.Behroozi and G.W.Crabtree Physical Review B Vol.29,no.11 6244-6251 (1984)

--24-W.A.Fertig,D.C.Johnston,L.E.Delong,R.W.Mccallum and M.B.Maple Physical Review Letters Vol.38,no.17,987-990 (1977)

--25-O.Ficher,H.W.Meul,and M.G.Karkut, G.Remenyi ,U.Welp,J.C.Piccoche and K.Maki Physical Review Letters vol.55, no.27,2972-2975 (1985)

--26-A.J.Freeman,T.Jarlborg and T.J.Watson-Yang Journal of Magnetisme and Magnetic Material 7,296-298 (1978);Physical Review Letters Vol.39,no.16,1032,1034 (1977)

--27-M.Fujita,K.Machida,and T.Matsubara Journal of Low Temperature Physics vol.54,no.5/6 535-546 (1984)

--28-P.Fulde and Richard A.Ferrell Physical Review vol.135,no.3A A550-A563 (1964)

--29-H. Fukuyama Physica 135 B 458-463 (1985)

--30-T.H.Gebale "Superconductivity in d and f band matals" 1 (1980)

--31-J.L.Genicon,J.P.Modondanon R.Tournier,E.D.Dahlberg and D.G.Hinks J.of Magnetisme and Magn.Mat 54-57 1545 (1986) ICM 85 San Francisco

--31b-J.L.Genicon, A.Sulpice,R.Tournier J.Physique-letteres 44 L-725-732 (1983)

--32-V.L.Ginsburg Soviet Phys. JETP 4,153 (1957)

--33-R B.Griffiths Physical review Letters vol.24,no.13,715-717 (1970)

--34-L.W.Gruenberg and L.gunther Physical Review Letters vol.16,no.22 996-998 (1966)

--35-R.R.Hake Physical Review vol.158,no.2 375-376 (1967)

--36-J.Hubbard Proc.Roy.Soc.(london),A276 238,(1963); A277,237 (1964)

--37-M.Ishikawa Contemp.Phys. vol.23,no.5 443-468 (1982)

--38-M.Iwasaki,M.Ikebe,and Y.Muto Physical Review B vol.33 no.7 4669-4685 (1986)

--39-Marko V.Jaric Physical Review B vol.20 n0.11 4486-4493 (1979)

--41-Marko V.Jaric and Milivoj Belic Physics Review lettre vol.42 no.15 1015-1019 (1979)

--42-D.C.Johnston Solid State communications vol.24, 699-702 (1977)

--43-R.Knauf,H.Adrian,and A.Meinelt,R.L.Johnson Physical Review B vol.32,no.5 2895-2901 (1985)

--44-C.G.Kuper,M.Revzen and A.Ron Vol.44,no.23,1545-1548 (1980)

--45-Leggett Reviews of Modern Physics vol.47, no.2 (1975)

--46-X.L.Lei,C.S.Ting,J.L.Birman Physical Review B Vol.29,no.5,2483-2488 (1984)

--47-K.levin and O.T.Valls Physics Reports 98 No.1 1-56 (1983)

--48-Yan-min Li Physics letters Vol.112A ,no.1,2 69-73 (1985)

--49E.A.Lynton,Superconductivity, thied edition (methuen) 162 (1969)

--50-J.W.Lynn, A.Raggazoni, Journal of Physics letters Vol.42 (1981)

--51-K.Machida Journal of Low Temperature Physics vol.53 no.3/4 405-417 (1983)

--52-K.Machida,T Ohmi and M-A Ozaki Journal of Physical Society of Japan vol.54,no.4,1552-1559 (1985)

--53-S.Maekawa and M.Tachiki Physical Review vol.18,no.9 4688-4705 (1978)

--54-K.Maki Physical Review vol.148,no.1 362-369 (1966)

--55-Mary Beth Stearns Physics Today 34-39 April (1978)

--56-H.Matsumoto and H.Umezawa Cryogenics 37-51 Jan 1983

--57-H.Matsumoto,H.Umezawa,and J.P.Whitehead Physical Review B vol.30,no.3 1294-1313 (1984)

--58-B.T.Matthias,H suhl,and E.Corenzwit Physical Review Letters vol.1,no.12,(1958) ; vol.1,no.5 92-94 (1958)

--59-Toru Moriya Journal of Magnetism and Magnetic Materials 14,1-46 (1979)

--61-K.K.Murata and S.Doniach Physical Review Letters vol.29 no.5 285-288 (1972)

--62-H.Nakanishi,K.Machida and T.Matsubara Solid State Communication Vol.43 no.12 899-902 (1982)

--63-Nalting and A.Ramakanth Physical Review B vol.33, n0.3 1838-1848 (1985)

--64-T.P.Orlando and M.R.Beasley Physical Review Letters vol 46,no.24, 1598-1601 (1981)

--65-T.P.Orlando,McNiff,J.Foner,and Beasley Physical Review B vol.19 no.5 4558-4561 (1979)

--66-H.R.Ott,W.A.Fertig,D.C.Johnston,and M.B.Maple and B.T.Matthias Journal of Low Temperature Physics vol.33,no.1/2 159-174 (1978)

--67-H.R.Ott and H.Rudigier,Z.Fisk, J.L.Smith Physical Review Letters Vol.50 no.20 1595-1598 (1983)

--68-K.A.Penson and M.kolb Physical Review B vol 33, no.3 1663-1666 (1986)

--69-M.Pfitzner and P.Wolfle Physical Review B vol.33, no.3 2003-2006 (1986)

--70-J.P.Rodriquez Physical Review Letters Vol.55 no.2 250-252 (1985)

--71-J.Ranninger, S.Robaszkiewicz Physica 135 B 468-472 (1985)

--72-Osamu Sakai,Michitaka Suzuki,Sadamichi Maekawa,Masashi Tachiki,George W.Crabtree and Feredon Behroozi Journal of the Physical Society of Japan vol.52,no4 1341-1351 (1983)

--73-D.Saint-James E.J.Thomas and G.Sarma "Type II Superconductivity" Pergamon press (1969)

--74-Schachiger and R.Wunder Physica 135 B 464-467 (1985)

--75-L.J.Sham Physica 135 B 451-456 (1985)

--76-P.Stampfli,T.M.Rice submitted to J.of Physics C:Solis State Physics

--77-M.Tachiki Solid State Communications vol.34,19-23 (1980)

--78-R.Tournier Physica vol.127 B no.1-3 366-367 (1984)

--79-Gouri S Tripathi Physics letters A vol.115,no.4 169-172 (1986)

--81-J.P.Whitehead,H.Matsumoto,R.Teshima,and H.Umeezawa Physical Review B vol.30,no.3 1314-1325 (1984)

--82-K.Ueda and T.M.Rice Physical Review B vol.31,no.11 (1985)

--83-Oriol T.Valles and Zlatko Tesanovic Physics Review Letters vol.53 no.15 1497-1500 (1984)

--84-C.M.Varma Physical Review Letters vol.55 no.24 2723-2725 (1985)

--85-C.M.Varma,E.I.Blount,M.S.Greenside,T.V.Ramakvishnan "Ternary superconductors" édité Par Shenoy, Dunlap, Eradin (1981)

--86-C.M.Varma,W.Weber, and L.J.Randall Physical Review vol 33, no.2 1015-1019 (1985)

--87-Dieter Vollhardt Review of Modern Physics vol 56,no.1 (1984)

RESUME

Nous avons discuté dans ce mémoire des problèmes soulevés par la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité. La participation des électrons itinérants à la supraconductivité et au magnétisme élargissent la recherche de la coexistence.

Nous avons étudié le composé $ErRh_4B_4$ polycristallin dans la phase primitive. Nous avons observé la température tricritique $T^* = 0.4Tc$. En dessous de T^*, les cycles d'hystérésis sont à pente infinie et la transition vers l'état normal est du premier ordre. Nous avons trouvé une nouvelle phase qui est induite par le champ magnétique correspondant à la coexistence possible de vortex et antivortex.

Nous avons systèmatiquement étudié des composés $Tr(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$ de la phase bct (Tr = Y, Lu, Er). Quand X < Xcr = 0.4 les composés sont supraconducteurs.

Les composés nonmagnétiques (Tr = Lu, par exemple) manifestent des fluctuations de spin, la susceptibilité de Pauli est légèrement renforcée.

Pour les composés magnétiques (Tr = Er) stoechiométriques, quand la concentration de Ruthénium X (X < Xcr) est augmentée, l'aire du cycle d'hystérésis et le saut de chaleur spécifique sont dramatiquement diminués alors que Tc et H_{c2} sont presque constants.

Dans les composés magnétiques Tr = Er non stoechiométriques, la phase ferromagnétique $ErRh_3B_2$ forme de larges précipités homogènes ; nous avons observé des phénomènes intéressants, par exemple, dans l'état supraconducteur, une susceptibilité infinie obtenue par refroidissement en champ faible , une transition du premier ordre de l'état Meissner vers l'état normal jusqu'à l'approche de Tc, des fluctuations de spin ...etc.

Les résultats expérimentaux montrent que les électrons itinérants jouent un rôle très important dans les propriétés magnétiques et supraconductrices dans ces composés.

mots cles

coexistence
magnétisme
supraconductivité
électrons itinérants
$Er(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_{4-y}$
phase primitive
phase bct