



**HAL**  
open science

# Etude du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe

Frédéric Hardy

► **To cite this version:**

Frédéric Hardy. Etude du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00008410

**HAL Id: tel-00008410**

**<https://theses.hal.science/tel-00008410>**

Submitted on 8 Feb 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

Frédéric HARDY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

Spécialité : Physique

## Etude du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe

Soutenue le 16 décembre 2004 devant la commission d'examen :

J-L. Tholence	(Président)
N.H. van Dijk	(Rapporteur)
H. Noël	(Rapporteur)
J. Flouquet	(Directeur de Thèse)
A.D. Huxley	(Responsable de Thèse)

Thèse préparée  
au sein du Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité,  
du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,  
au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble.



*...A mon père, ma mère, mon frère (et mes soeurs ??)  
Oh! Oh!, ça serait le bonheur...*

Claude FRANCOIS



# 1 000 000 mercis à

Pas trop mal réussie cette thèse, la preuve on me l'a donnée. Tout d'abord c'est grâce à moi donc je me remercie en premier. Plus sérieusement :

Dans l'ordre on remercie les chefs, c'est la règle et au CEA faut obéir aux règles alors je m'exécute. Je remercie bien sur mes 2 grands manitous Jacques et Andrew pour m'avoir supporté et formé (ou déformé), pour m'avoir encouragé (surtout quand l'Angleterre nous battait au rugby), pour m'avoir laissé la liberté de faire ce que je voulais (en me retirant tout de même mes patins à roulettes quand il le fallait) et de m'avoir aussi mis un coup de pied au cul quand cela était nécessaire (Jacques tape plus fort qu'Andrew). Je les remercie infiniment pour leur patience, leur gentillesse, leur présence, leur très grande disponibilité et leur sens de l'humour. Merci à Jacques pour ses nombreux coups de gueule : on aura au moins bien rigolé dans les conférences quand tu taillais des shorts sur mesure à nos rivaux : j'espère que tu vas continuer !

Là, je regarde dans le dictionnaire : qu'est ce que c'est que ce bordel ? Je trouve voltmètre, ampèremètre, pifomètre, éthylomètre mais pas salcemètre. Je vais donc passer un petit coup de fil au Petit Robert pour leur signaler leur omission sur l'illustre machine créée par notre chef Bernard afin de lui rendre les honneurs qui lui sont dus. Merci à toi pour tes coups de main, pour ton sens de l'humour, pour s'être royalement moqué d'Andrew quand on a battu les anglais et finalement pour ne jamais avoir surveillé nos consommations d'hélium. J'espère que tu vas un peu travailler tes discours inauguraux (de pots de départ à la retraite) car il y a du boulot.

C'est un immense plaisir de remercier mes meilleurs coéquipiers : le cryo-génie Jean-Mimi et Jean-Luc qui a les mêmes patins à roulettes que moi. Je les remercie de m'avoir tant appris sur ce merveilleux monde des basses températures (je sais presque tout maintenant, enfin pas mal de choses). Je les remercie surtout pour leur infinie disponibilité, leur gentillesse, leur compréhension, leur humilité, leurs nombreux coups de pouce et leur réconfort quand rien ne marche.

Vient ensuite mon cousin germanique pfooooo Georg. Ce fut un plaisir de travailler avec toi, de t'entendre faire pfooooo, de me moquer des piètres résultats de la Mannschaft (en + tu étais toujours d'accord avec moi). Ça me manque déjà ici, à Berkeley, de ne plus entendre "Ach mais Fret, mais pourquoi ça marche pas ???".

Merci également à Daniel qui fut le premier à supporter mes frasques, merci pour tes conseils, tes coups de main, merci de m'avoir laissé utiliser ton vélo (d'avoir regonflé les pneus et tout et tout) et surtout pour être le premier, avec moi, à rigoler de Georg quand il faisait pfooooo.

Un grand merci également à papy Jeannot et à Marie Jo sa digne élève pour avoir mis beaucoup d'animation dans cette salle de torture de montage d'échantillons. Merci pour votre éternelle bonne humeur, votre patience et votre disponibilité. Dis moi Jean est-ce bien raisonnable de confier les diamants du labo à une femme ?? Je sais bien qu'ils sont éternels mais bon ! Je n'oublie pas de remercier Jacques le savoyard aux doigts de fée pour m'avoir rapidement fait les pièces que j'avais besoin et également pour avoir ouvert une succursale de la FNAC avec des tarifs toujours de plus en plus compétitifs.

---

Merci également à la petite clique de l'électronique, Pierre, papy Daniel et Michel l'exilé du C5. Quand est-ce que vous allez réussir à bidouiller cette imprimante pour éviter que Jean-Claude ne décime la forêt amazonienne ?

Merci à Marielle et à Nicole de m'avoir sauvé de la noyade dans cette mer de paperasse, d'avoir toujours les clés pour nous faire rentrer dans le centre. Merci Marielle d'avoir toujours déchaîné ta colère sur William et pas sur moi.

Je salue mes thésard(e)s et post-docs acolytes Boom Boom William, Cocorentin, le Corse, Rodolphe mon poulain, Jean-Fred, Mam, Ilya, Philipp, Bertrand, Stephen et Julien pour m'avoir accueilli à mon arrivée à Grenoble, pour les multiples virées nocturnes, pour les maux de têtes le lendemain et tout le reste.

Merci également à la petite troupe du groupe Matériaux et en particulier à Gérard pour ses conseils, ses astuces et ses coups de pouce, je lui souhaite bien du courage chez les dingos de l'Iowa, moi j'ai opté pour des ricains sensiblement plus tranquilles.

Enormes merci Jérôme pour avoir toujours été là pour moi, pour être l'unique représentant (avec moi) de la Lorraine au coeur de l'Isère, pour les virées, les bouffes, les méga-maux de tête, pour avoir payé les courses et plein de bières, pour avoir cassé la gueule à ceux qui m'embêtaient.

Merci également à la bande du groupe méso, Claude, François, Marc, Christian ainsi qu'à Zizou Paquignon, à Jean-Pierre, à la bande des joyeux lurons du MDN pour les déconnades, les pauses cafés et les superbes matchs de foot.

Un milliard de mercis à mes plus fervents supporters *i.e.* mon Frangin, mes Parents, Patrice, Vincent, Bes et Houchlouf pour m'avoir donné tant de courage, pour m'avoir remonté le moral, pour avoir toujours été là.

Finalement je remercie ma chère et tendre pour m'avoir soutenu et pour me soutenir encore et toujours plus à présent alors que je me trouve outre-atlantique.

J'espère n'avoir oublié personne, sinon qu'ils me pardonnent.

*I love you, I don't know why, but I love you...*

Eric CANTONA



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Le composé URhGe</b>	<b>11</b>
1.1 Motivations . . . . .	11
1.2 Propriétés d'URhGe . . . . .	13
1.2.1 Structure cristallographique . . . . .	13
1.2.2 Ferromagnétisme itinérant . . . . .	13
1.2.3 Supraconductivité à basse température . . . . .	15
<b>2 Techniques et réalisations expérimentales</b>	<b>17</b>
2.1 Mesures de transport . . . . .	17
2.1.1 Caractéristiques des échantillons . . . . .	17
2.1.2 Technique de mesure . . . . .	17
2.1.3 Mesures à faible bruit en tension . . . . .	17
2.1.4 Mesures de transport sous pression . . . . .	19
2.2 Calorimétrie alternative sous pression . . . . .	20
2.2.1 Principe . . . . .	20
2.2.2 Mesure sous pression . . . . .	21
2.3 Mesures d'aimantation sous pression . . . . .	23
<b>3 Elaboration, traitements thermiques et caractérisation des monocristaux</b>	<b>25</b>
3.1 Elaboration . . . . .	25
3.1.1 Difficultés . . . . .	25
3.1.2 Travaux précédents . . . . .	26
3.2 Traitements thermiques réalisés . . . . .	26
3.2.1 Premier recuit à haute température . . . . .	26
3.2.2 Second recuit à basse température . . . . .	28
3.3 Caractérisation des échantillons recuits . . . . .	29
3.4 Conclusion . . . . .	32
<b>4 Diagramme de phase (P,T)</b>	<b>33</b>
4.1 Conditions et résultats expérimentaux . . . . .	33
4.1.1 Calorimétrie alternative . . . . .	33
4.1.2 Aimantation sous pression . . . . .	35
4.1.3 Résistivité électrique sous pression . . . . .	38
4.1.4 Comparaison des résultats . . . . .	40
4.2 Interprétation . . . . .	41
4.2.1 Evolution du moment magnétique avec la pression . . . . .	41
4.2.2 Evolution de la température de Curie avec la pression . . . . .	42
4.2.3 Evolution de la supraconductivité sous pression . . . . .	44
4.3 Conclusion . . . . .	47



<b>5</b>	<b>Supraconductivité non conventionnelle et symétrie du paramètre d'ordre d'URhGe</b>	<b>49</b>
5.1	Rappels . . . . .	49
5.1.1	Eléments de la théorie BCS . . . . .	49
5.1.2	Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau . . . . .	50
5.1.3	Etat de spin des paires de Cooper . . . . .	50
5.2	Notions de supraconductivité non conventionnelle . . . . .	51
5.2.1	Définition . . . . .	51
5.2.2	Symétrie de la phase supraconductrice . . . . .	52
5.3	L'état fondamental supraconducteur d'URhGe . . . . .	53
5.3.1	Symétrie ponctuelle . . . . .	53
5.3.2	Groupe magnétique . . . . .	54
5.3.3	Classe supraconductrice . . . . .	54
5.3.4	Conclusion . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Effet des défauts et mesure du courant critique</b>	<b>59</b>
6.1	Dépendance de $T_c$ avec le taux d'impuretés . . . . .	59
6.1.1	Effet des impuretés dans les supraconducteurs conventionnels . . . . .	59
6.1.2	Effet des impuretés dans les supraconducteurs non conventionnels . . . . .	60
6.1.3	Effet des impuretés dans les ferromagnétiques supraconducteurs . . . . .	60
6.1.4	Application à URhGe . . . . .	61
6.2	Mesure du courant critique . . . . .	62
6.2.1	Courant critique et flux flow . . . . .	62
6.2.2	Déscriptif du montage expérimental . . . . .	64
6.2.3	Caractéristiques thermiques du montage expérimental . . . . .	67
6.2.4	Résultats obtenus . . . . .	68
6.3	Conclusion . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Etude du second champ critique</b>	<b>73</b>
7.1	Rappels et définitions . . . . .	73
7.1.1	Limite orbitale . . . . .	73
7.1.2	Limite paramagnétique . . . . .	74
7.1.3	Couplage fort . . . . .	75
7.2	Détermination de $H_{c2}(T)$ . . . . .	76
7.2.1	Méthode et dispositif expérimentaux . . . . .	76
7.2.2	Rampes en température à champ fixe . . . . .	77
7.2.3	Rampes en champ à température fixe . . . . .	79
7.2.4	Résultats obtenus . . . . .	81
7.3	Saut de $H_{c2}(T)$ lorsque $T \rightarrow T_c$ . . . . .	82
7.3.1	Champ et induction magnétiques au sein d'un métal ferromagnétique . . . . .	82
7.3.2	Analyse des données expérimentales . . . . .	84
7.3.3	Ajustement des courbes expérimentales au voisinage de $T_c$ . . . . .	85
7.4	Analyse préalable . . . . .	87
7.4.1	Limite propre ou limite sale ? . . . . .	87
7.4.2	Limite de $H_{c2}(T)$ pour $T \rightarrow 0$ . . . . .	88
7.5	Ajustements de la dépendance en température de $H_{c2}(T)$ . . . . .	89
7.5.1	Ajustement BCS . . . . .	89
7.5.2	Ajustement en couplage fort . . . . .	91
7.5.3	Ajustement par une phase polaire triplet . . . . .	95
7.6	Conclusion . . . . .	97
<b>8</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>101</b>

# Introduction

Le premier à avoir envisagé l'existence de composés qui pourraient être à la fois ferromagnétiques et supraconducteurs fut V.L. Ginzburg [1] en 1957, l'année de publication de la théorie BCS [2] qui décrit l'état fondamental des supraconducteurs conventionnels. Ginzburg en a simplement conclu que ces deux ordres pouvaient coexister à condition que le champ critique  $H_c(0)$  excède le champ interne  $B_0 = \mu_0 M_0$ . Son étude se restreignait cependant au cas des supraconducteurs de type I et ses prédictions de trouver un tel comportement parmi les métaux simples étaient très pessimistes (hormis le cas des couches minces). Cela tenait à la faible valeur des champs critiques (de 0,26 T pour le niobium à 0,0028 T pour le cadmium) par rapport aux aimantations spontanées observées dans les métaux ferromagnétiques usuels (les valeurs de  $\mu_0 M_0$  pour le fer, le cobalt et le nickel sont respectivement de 2,2 T ; 1,85 T et 0,64 T).

Il semblait alors impossible de trouver un ordre supraconducteur en présence d'une forte polarisation ferromagnétique, pour les supraconducteurs de type I notamment.

La première preuve expérimentale de cet antagonisme fut donnée par Matthias, Suhl et Corneitz [3]. Ils parvinrent à diluer une solution solide de gadolinium<sup>1</sup> au sein d'une matrice de lanthane<sup>2</sup> et à suivre la chute de la température critique supraconductrice  $T_c$  avec la concentration en inclusions de gadolinium (Fig.1).

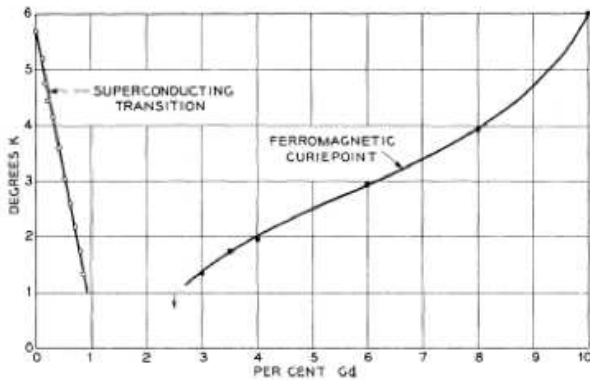


FIG. 1 – Evolution de la température de Curie et de la température critique supraconductrice d'une solution solide de gadolinium dissoute dans une matrice de lanthane en fonction de la concentration de Gd, d'après [3].

Ils attribuèrent la disparition de la supraconductivité à l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les moments magnétiques localisés qui empêche l'appariement de ces électrons en paires de spins opposés.

Par la suite, ces travaux ont amené Abrikosov et Gor'kov [4] à établir leur théorie sur la brisure des paires de Cooper par la présence de ces impuretés magnétiques dans les supraconducteurs conventionnels. La relation qui lie  $T_c$  à la concentration  $x$  en impuretés s'écrit :

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2t\rho}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (1)$$

<sup>1</sup>le gadolinium est ferromagnétique :  $T_{Curie} = 293$  K et  $\mu_0 M_0 = 2,48$  T

<sup>2</sup>le lanthane est supraconducteur :  $T_c = 5,9$  K et  $H_c(0) = 0,0798$  T

où  $\psi$  est la fonction digamma,  $t = \frac{T_c}{T_{c0}}$  avec  $T_c$  et  $T_{c0}$  qui sont respectivement les températures critiques en présence et en l'absence d'impuretés et  $\rho \propto x$  est le paramètre de *pair breaking*.

La présence d'impuretés magnétiques localisées même en très faible concentration conduit à la suppression de la supraconductivité. Finalement ces impuretés sont distribuées de manière aléatoire et on ne peut pas considérer qu'il s'agisse d'un réseau d'ions magnétiques à proprement dit.

C'est seulement au milieu des années 1970 qu'apparaissent les premiers supraconducteurs qui présentent un réseau ordonné d'ions magnétiques. Ces composés appartiennent à la famille des phases de Chevrel [5] (RE)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (RE est une terre rare) ou à la famille des alliages ternaires de rhodium-bore du type (RE)Rh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> dont les plus étudiés sont respectivement HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>.

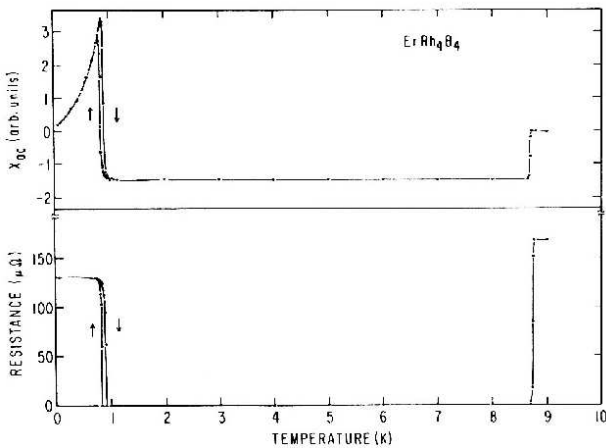


FIG. 2 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et de la résistance électrique du composé ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, d'après [6].

Dans ces composés, la supraconductivité de type *s* ( $L=0$  et  $S=0$ )<sup>3</sup> disparaît au profit d'un ordre ferromagnétique ( $T_{Curie} < T_c$ ) qui est l'état fondamental (Fig.2). De plus dans un domaine très restreint de température  $T_{Curie} < T < T_m$ , la supraconductivité coexiste avec un ordre magnétique complexe spatialement modulé de période  $d < \xi$  où  $\xi$  est la longueur de cohérence des paires de Cooper [7].

A l'échelle de  $\xi$  ces paires ressentent un champ nul en moyenne et la présence simultanée des deux ordres est possible. Par contre, au point de Curie, il est énergétiquement plus favorable de stabiliser un ordre ferromagnétique pur et la supraconductivité disparaît. Néanmoins elle peut perdurer localement au sein des parois de domaines [8] mais il n'existe pas de coexistence de ces deux ordres à l'échelle microscopique.

En conclusion, il apparait donc impossible de trouver un singulet de spin caractéristique de la supraconductivité de type *s* au sein de matériaux présentant un réseau périodique de spins localisés. C'est l'interaction d'échange responsable de l'alignement de ces spins dans un ferromagnétique qui s'oppose à la condensation de paires d'électrons de spins opposés [9].

Est-il possible de condenser des paires de Cooper dans un état de spin triplet afin de s'affranchir de cet effet ?

En physique, il est d'usage de comparer supraconductivité et superfluidité car ces deux phénomènes partagent un grand nombre de points communs. Le premier système physique qui a présenté une phase superfluide avec un appariement triplet fut l'<sup>3</sup>He découvert en 1972 [10]. Dans ce système, les atomes d'<sup>3</sup>He (qui sont des fermions de spin nucléaire demi-entier) condensent en paires de symétrie *p* ( $L = 1$  et  $S = 1$ ).

<sup>3</sup>L est le moment orbital total et S est le spin total de la paire

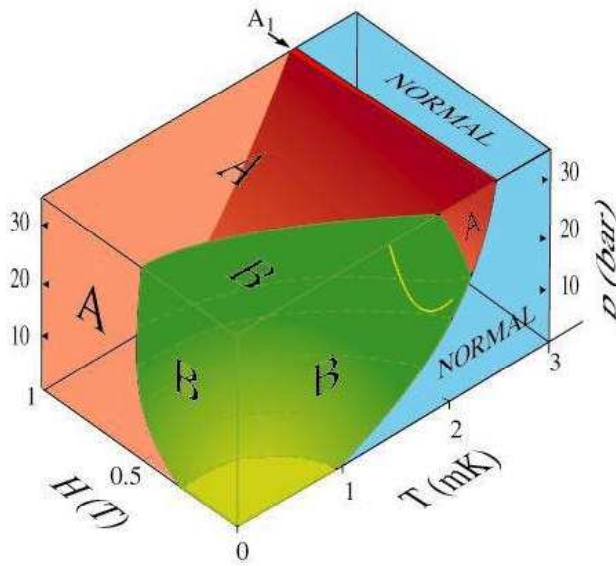


FIG. 3 – Diagramme de phase (P,T,H) de l' $^3\text{He}$  superfluide.

En dessous de 2,7 mK et en l'absence de champ magnétique, le diagramme de phase de l'hélium 3 présente deux phases superfluides distinctes de symétrie  $p$  nommées respectivement phase A (ou ABM<sup>4</sup>) et phase B (ou BW<sup>5</sup>) comme l'indique la figure 3.

Pour la phase A, le paramètre d'ordre est une combinaison linéaire des deux états  $|\uparrow\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\downarrow\rangle$  d'amplitude égale (au signe près) alors que celui de la phase B inclut également la composante  $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ .

Par ailleurs, à basse température (en-dessous de 100 mK), l'hélium 3 peut être décrit par un modèle de liquide de Fermi dans lequel règnent de très fortes corrélations entre quasiparticules et notamment des fluctuations de spin ferromagnétiques. Il s'avère que ces fluctuations donnent lieu à une interaction attractive entre ces quasiparticules qui favorise la création de paires de spins parallèles (elles stabilisent la phase A à haute température) alors qu'elles détruisent les états singulets [11], [12], [13].

La similarité entre superfluidité et supraconductivité a poussé les expérimentateurs à rechercher de tels états triplets au sein des métaux. La structure plus complexe de cet état supraconducteur non conventionnel est cependant beaucoup moins robuste que l'état singulet conventionnel : elle est fortement perturbée par la présence des défauts cristallins. Naturellement pur, l'hélium 3 n'est pas sensible à ces impuretés.

En 1980, Fay et Appel [14] ont discuté la possibilité de trouver une phase supraconductrice  $p$  avec des paires de spins parallèles (ESP<sup>6</sup>) similaire à la phase A<sub>1</sub> de l'hélium 3 superfluide dans les métaux ferromagnétiques itinérants : le paramètre d'ordre de cette phase possède une unique composante  $|\uparrow\uparrow\rangle$ . Dans l' $^3\text{He}$  cette phase est stable uniquement sous champ (Fig.3).

Dans leur modèle, l'interaction attractive, responsable de l'appariement des électrons serait l'échange de fluctuations de spin longitudinales. On assiste à une réelle coexistence des 2 ordres (ferromagnétique et supraconducteur) dans la phase magnétiquement ordonnée (Fig.4). Par ailleurs Kirkpatrick et al. [15] ont également démontré que la température critique  $T_c$  pouvait être bien plus élevée dans cette phase ordonnée que dans la phase paramagnétique.

<sup>4</sup>pour Anderson-Brinkman-Morel [11].

<sup>5</sup>pour Balian-Werthamer [12].

<sup>6</sup>Equal Spin Pairing en anglais

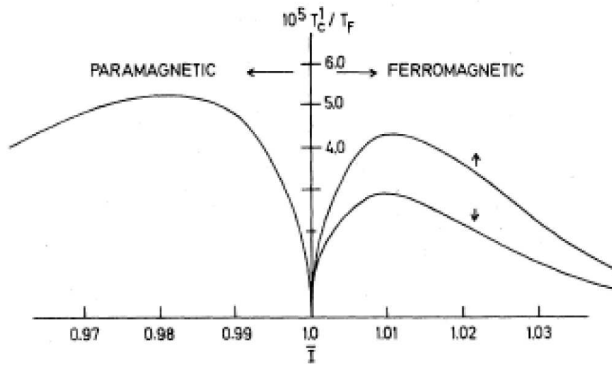


FIG. 4 – Variation de la température critique  $T_c$  (normalisée par la température de Fermi) en fonction du paramètre de Stoner  $\bar{I}$ , d'après [14].

Les fermions lourds sont des composés intermétalliques contenant un élément des lanthanides (principalement cérium ou ytterbium) ou un élément de la famille des actinides (généralement uranium). A basse température, l'hybridation des électrons de conduction avec les électrons  $f$  de la terre rare conduit à la formation de quasiparticules ayant une très grande masse effective (100 à 1000 fois la masse de l'électron libre). Les fermions lourds possèdent très souvent, à basse température, les caractéristiques de liquide de Fermi [16] (comme l' $^3\text{He}$ ).

Cette famille présente une très grande diversité de comportements à basse température (antiferromagnétisme, supraconductivité). En faisant varier des paramètres tels que la pression ou le dopage, on peut faire disparaître l'ordre magnétique [17]. Cette disparition se traduit par une transition de phase qui intervient au zéro absolu et qu'on appelle *point critique quantique*. La raison de cette dénomination est due au fait que les fluctuations responsables de la disparition de l'ordre magnétique sont d'origine quantique et non thermique. Ce point critique quantique est généralement atteint expérimentalement par dopage (pression chimique) ou par application d'une pression hydrostatique.

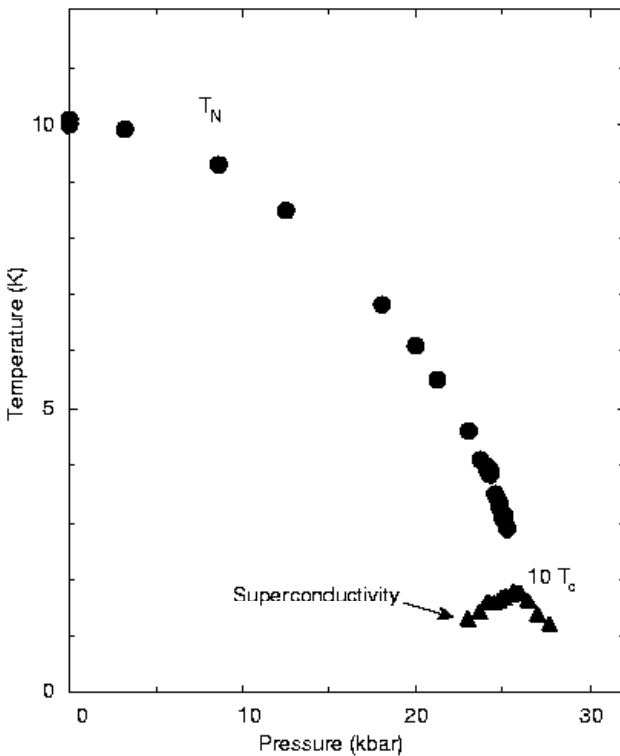


FIG. 5 – Diagramme de phase pression-température du fermion lourd  $\text{CeIn}_3$  obtenu par mesures de transport, d'après [19].  $T_N$  est la température de Néel,  $T_c$  est la température critique supraconductrice. La supraconductivité apparaît dans une faible gamme de pression au voisinage du point où l'ordre antiferromagnétique disparaît.

La grande majorité des fermions lourds sont des composés antiferromagnétiques et il a été démontré expérimentalement pour plusieurs d'entre eux (notamment  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [18], [19],  $\text{CeIn}_3$  [19], [20]) la présence d'une poche de supraconductivité au voisinage de la pression critique *i.e.* la

pression à laquelle la température de Néel s'annule. Il semblerait que les fluctuations magnétiques qui règnent dans cette partie du diagramme de phase (P,T) soient à l'origine de l'apparition de la supraconductivité (Fig.5).

D'un point de vue classique, l'antiferromagnétisme et la supraconductivité peuvent cohabiter car à l'échelle de leur longueur de cohérence les paires de Cooper voient un champ moyen nul ( $\xi$  est généralement plus grande que l'inverse du vecteur de propagation antiferromagnétique). Par contre la supraconductivité n'a jamais été observée en présence d'un ordre ferromagnétique jusqu'en 2000.

Dans le but de trouver de la supraconductivité au voisinage d'un point critique ferromagnétique, l'attention des chercheurs s'est portée sur le composé  $UGe_2$  qui s'ordonne ferromagnétiquement en-dessous de  $T_{Curie} \approx 53$  K et dont le moment ordonné vaut  $1,4 \mu_B$ . La supraconductivité apparaît uniquement à basse température ( $T < 0,7$  K) et sous pression dans la gamme  $\approx 10 - 16$  kbar [21], [22].

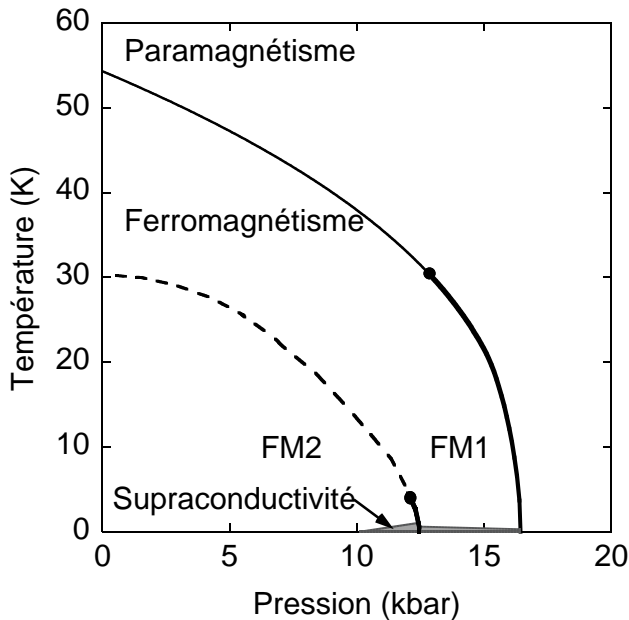


FIG. 6 – Diagramme de phase schématisé (P,T) du ferromagnétique - supraconducteur  $UGe_2$ , d'après [22]. Les lignes épaisses représentent des transitions du premier ordre, la ligne fine indique une transition du second ordre et celle en pointillés illustre un crossover. Les phases nommées FM1 et FM2 diffèrent par la valeur de leur moment ordonné.

De plus les deux ordres disparaissent conjointement à la pression critique  $P_c \approx 16$  kbar et la supraconductivité ne perdure pas dans la phase paramagnétique contrairement aux prédictions de Fay et Appel (Fig.6).

Par ailleurs la nature massive de l'état supraconducteur a été démontrée via des mesures de chaleur spécifique qui indiquent un saut de 30 % à  $T_c$  pour une pression de 12 kbar [23] alors que la persistance de la composante ferromagnétique a pu être suivie par diffusion magnétique de neutrons sur toute la gamme de pression concernée [22]. Finalement l'absence apparente de limitation paramagnétique suggère un état triplet de spin [24], [17].

Cependant la mise en oeuvre expérimentale de mesures thermiques (notamment calorimétrie et conductivité thermique) sous pression hydrostatique est très délicate du fait de la présence du milieu transmetteur. L'objectif était de trouver un composé qui présente, à pression ambiante, les mêmes caractéristiques physiques que possède  $UGe_2$  au voisinage de son point critique quantique (par exemple : forte anisotropie magnétocristalline, faible moment ordonné, etc...).

URhGe est le second composé qui présente cette coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité [25]. Contrairement à  $UGe_2$ , la supraconductivité apparaît déjà à pression ambiante vers 0,3 K bien en dessous du point de Curie ( $T_{Curie} = 9,5$  K).

Néanmoins elle a seulement pu être observée dans des polycristaux de haute qualité car les échantillons monocristallins ne satisfaisaient pas à la condition de limite propre  $\ell \gg \xi$  (où  $\ell$  est le libre parcours moyen électronique).

Dans le premier chapitre nous évoquons les motivations et les indices qui ont poussé Aoki et al. [25] à chercher de la supraconductivité dans le composé URhGe. Cette courte partie s'accompagne de la présentation des propriétés du composé dans la phase normale et supraconductrice. Nous dressons l'état de l'art au début de cette thèse.

L'étude de ce composé a nécessité la mise en oeuvre de nombreuses techniques expérimentales (résistivité, chaleur spécifique, aimantation,...) dans diverses conditions extrêmes (très basse température, haute pression hydrostatique, champ magnétique élevé) : celles-ci sont décrites dans le chapitre 2.

La principale difficulté est de synthétiser des monocristaux supraconducteurs. Nous présentons en détail, dans le chapitre 3, la synthèse, les traitements thermiques et les caractérisations qui ont abouti à l'obtention des premiers cristaux présentant une transition résistive complète à basse température.

Compte-tenu de l'originalité du diagramme de phase (P,T) d'UGe<sub>2</sub> nous l'avons établi pour URhGe jusqu'à la pression maximale de 130 kbar. Celui-ci est présenté et décrit dans le chapitre 4.

Les composés ferromagnétiques supraconducteurs font l'objet de nombreux efforts théoriques pour décrire leur état fondamental. Nous nous proposons de présenter quelques prédictions concernant la symétrie du paramètre d'ordre d'URhGe en guise d'introduction aux mesures d'anisotropie du second champ critique. C'est l'objet du chapitre 5.

Le chapitre 6 présente l'influence des impuretés sur l'état supraconducteur et nous détaillons la première tentative de mesure de courant critique dans nos monocristaux.

Nous présentons dans le dernier chapitre les mesures concernant l'anisotropie du second champ critique sur 2 monocristaux de RRR différent<sup>7</sup> et nous discutons la symétrie du paramètre d'ordre à l'aide des éléments théoriques évoqués dans le chapitre 5.

---

<sup>7</sup>Residual Resistivity Ratio

# Chapitre 1

## Le composé URhGe

### 1.1 Motivations

L'étude d'UGe<sub>2</sub> a permis de dégager quelques propriétés caractéristiques des métaux pouvant potentiellement présenter un état fondamental ferromagnétique et supraconducteur à savoir :

- forte anisotropie cristalline et magnétocristalline
- faible moment ordonné
- forte valeur du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = \frac{C_p}{T}$

La recherche d'un composé satisfaisant à ces critères s'est appuyée sur les travaux de Hill [26]. Ce dernier a réalisé une étude systématique des propriétés magnétiques des intermétalliques d'uranium en fonction de la distance  $d_{U-U}$  séparant 2 atomes d'uranium proches voisins.

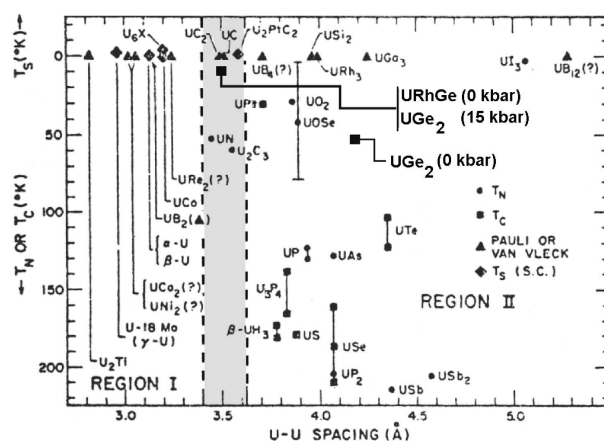


FIG. 1.1 – Diagramme de Hill pour les intermétalliques d'uranium, d'après [26].

En fonction de cette distance, il démontra que :

- **pour  $d_{U-U} < 3,4 \text{ \AA}$**  : l'état fondamental du composé est paramagnétique, souvent supraconducteur (Région I sur la figure 1.1)
- **pour  $d_{U-U} > 3,6 \text{ \AA}$**  : le composé est magnétique généralement antiferromagnétique (Région II sur la même figure)



Ainsi pour les faibles valeurs de  $d_{U-U}$  le paramagnétisme s'interprète comme la conséquence directe du recouvrement des orbitales  $5f$ . La délocalisation des électrons induit la disparition du moment magnétique sur les ions d'uranium et autorise la stabilisation éventuelle d'un état fondamental supraconducteur. D'autre part, pour les grandes valeurs de  $d_{U-U}$ , un ordre magnétique à longue distance s'établit avec des moments magnétiques localisés sur les ions d'uranium.

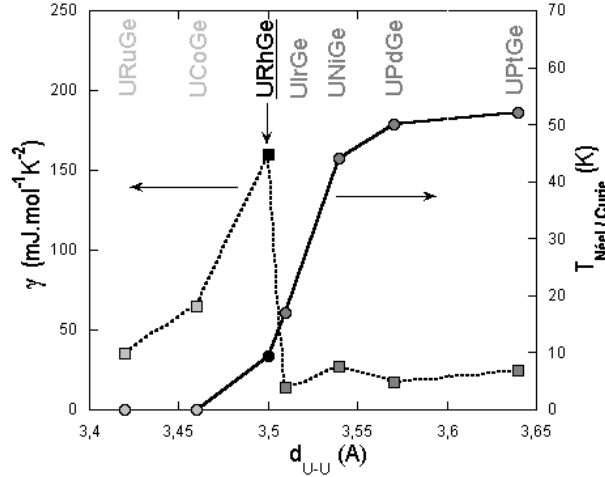


FIG. 1.2 – Variation de la température d'ordre et du terme  $\gamma = \frac{C_p}{T}$  de plusieurs alliages de la série des UTGe en fonction de la distance entre atomes voisins d'uranium, les données sont tirées de [27].

La région comprise entre  $3,4 \text{ \AA} < d_{U-U} < 3,6 \text{ \AA}$  est appelée *région critique de Hill*. Cette région est potentiellement intéressante pour chercher des composés à la fois ferromagnétiques et supraconducteurs.

URhGe est le seul composé ferromagnétique de la série des UTGe [27] (où T est un métal de transition) et se trouve dans cette région critique comme UGe<sub>2</sub> à 15 kbar (Fig.1.1 et Fig.1.2). Cette observation coïncide avec l'émergence de la supraconductivité dans ces 2 alliages. Par ailleurs URhGe est le composé qui possède le terme  $\gamma$  le plus élevé de cette série traduisant l'importance des fluctuations de spin.

Il présente, à pression ambiante, des propriétés similaires à UGe<sub>2</sub> sous pression. Celles-ci sont résumées dans le tableau 1.1.

	URhGe	UGe <sub>2</sub> (15 kbar)
$T_{Curie}$ (K)	9,5	15
$T_c$ (K)	0,25	$\approx 0,23$
$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	0,4	0,8
$d_{U-U}$ (Å)	$\approx 3,48$	3,5
$\gamma = \frac{C_p}{T}$ (mJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )	160	120

TAB. 1.1 – Comparaison entre UGe<sub>2</sub> et URhGe, d'après [22], [25], [28].

C'est la similitude avec UGe<sub>2</sub> et sa position particulière dans le diagramme de Hill qui ont motivé les travaux sur URhGe. Dans la section suivante nous allons rappeler les principales propriétés de ce composé.

## 1.2 Propriétés d'URhGe

### 1.2.1 Structure cristallographique

URhGe cristallise dans une structure orthorhombique du type TiNiSi (de groupe d'espace Pnma) [29]. L'originalité de celle-ci est que les atomes d'uranium s'arrangent en chaînes en zig-zag dans la direction  $\vec{a}$ . Ces atomes sont séparés d'une distance  $d_{U-U} \approx 3,5 \text{ \AA}$  (Fig.1.3). Cet agencement est identique à celui d'UGe<sub>2</sub> sauf que la distance inter-uranium est plus grande dans ce dernier ( $d_{U-U} = 3,85 \text{ \AA}$  à pression ambiante) et que ces chaînes en zig-zag sont moins aplaties.

La plus courte distance U-Ge dans UGe<sub>2</sub> s'élève 2,921 Å et est comparable à celle observée pour URhGe ( $d_{U-Ge} = 2,935 \text{ \AA}$ ). La distance U-Rh vaut  $d_{U-Rh} = 2,989 \text{ \AA}$ . Toutes ces distances sont inférieures aux sommes des rayons de Slater<sup>1</sup> [30] pour chaque espèce. Ceci suggère que l'hybridation de l'uranium avec les ligands joue un rôle important sur la délocalisation des électrons [31].

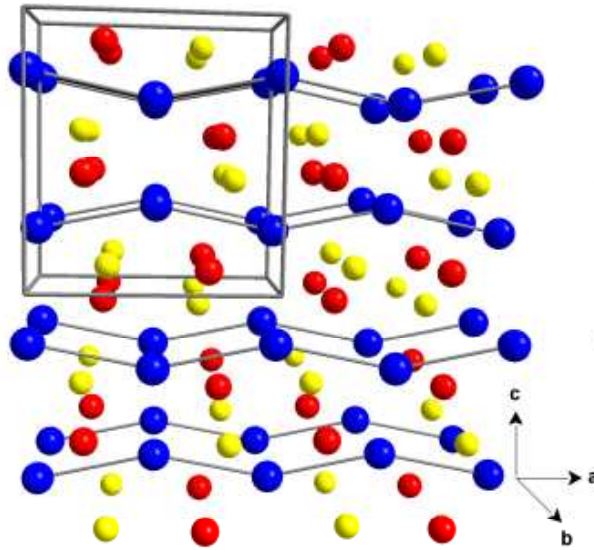


FIG. 1.3 – Structure cristallographique d'URhGe. Les atomes d'uranium (en bleu) premiers voisins sont reliés entre eux. En rouge figurent les atomes de rhodium et en jaune ceux de germanium. La cellule dessinée représente la maille élémentaire.

### 1.2.2 Ferromagnétisme itinérant

La structure magnétique d'URhGe, en-dessous de  $T_{Curie} = 9,5 \text{ K}$ , a été établie sans ambiguïté par E. Ressouche [25]. Les moments magnétiques sont orientés dans la direction  $\vec{c}$  (axe de facile aimantation) perpendiculaire aux plans contenant les chaînes d'uranium. La structure est du type ferromagnétique pur et son vecteur de propagation vaut  $\vec{k} = (0,0,0)$  contrairement aux résultats de Tran et al. [29] qui ont également observé une composante antiferromagnétique supplémentaire parallèle à  $\vec{a}$ .

Des mesures de diffusion neutronique ont révélé que le moment est porté par les électrons  $5f$  avec une valeur  $\mu_{5f} = 0,4 \mu_B$  et qu'il existe une petite composante de l'ordre de  $0,023 \mu_B$  induite sur les atomes de rhodium [25], [32].

<sup>1</sup>ces valeurs sont des valeurs empiriques moyennes :  $r_U=1,75 \text{ \AA}$ ,  $r_{Rh}=1,35 \text{ \AA}$  et  $r_{Ge}=1,25 \text{ \AA}$ .

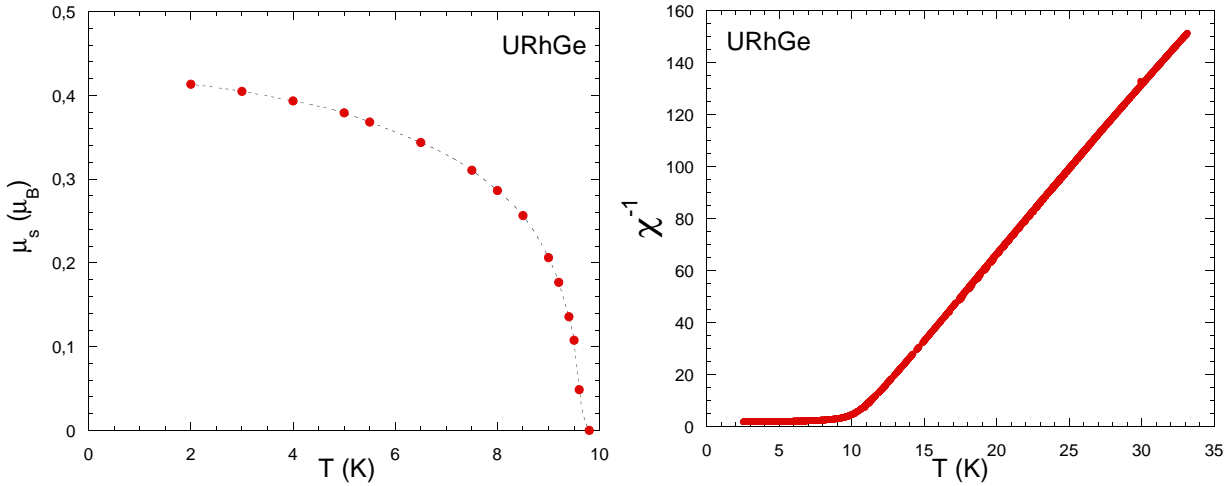


FIG. 1.4 – À gauche, dépendance en température de l'aimantation spontanée. À droite, dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour  $T > T_{Curie}$ . Les 2 sont obtenues en appliquant le champ dans la direction de facile aimantation  $\vec{c}$ .

D'autre part plusieurs observations expérimentales indiquent qu'URhGe peut être décrit comme un métal itinérant faiblement ferromagnétique au sens défini par Lonzarich [33] et Moriya [34] dans leur théorie de fluctuations de spin car :

- le moment à saturation diffère fortement du moment effectif déduit de la loi de Curie-Weiss :  $\mu_{eff} = 1,8 \mu_B$  (Fig.1.4)
- l'entropie magnétique  $S = \int_0^{T_{Curie}} \frac{C_p}{T} dT = 0,4.R.\ln 2$  est bien inférieure à la valeur  $R.\ln 2$  prédite pour un composé ferromagnétique localisé
- à basse température l'aimantation suit une loi du type  $M^2 \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T^*}\right)^2\right)$ , avec  $T^* \approx T_{Curie}$ , dépendance également observée pour  $Ni_3Al$  et expliquée par Lonzarich (Fig.1.4)
- l'aimantation ne parvient pas à saturation au moins jusqu'à 35 T [27]

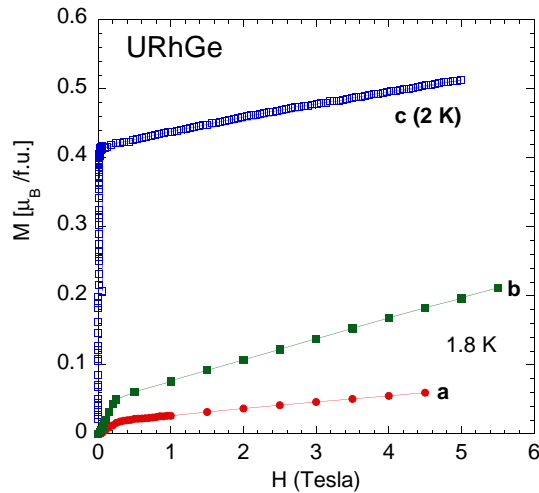


FIG. 1.5 – Courbes d'aimantation d'URhGe à basse température, d'après [35]. Le pied observé à bas champ selon  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  est dû à une légère désorientation de l'échantillon.

Finalement le cristal présente également une énorme anisotropie magnétocristalline (Fig.1.5) et le champ d'anisotropie dépasse 100 T [36].

### 1.2.3 Supraconductivité à basse température

Aoki et al. [25] ont démontré par plusieurs techniques qu'URhGe (Fig.1.6), sous forme polycristalline, transite vers un état supraconducteur à  $\approx 0,250$  K.

Le large saut de chaleur spécifique qui apparaît à la même température que le début de l'écrantage (observé en susceptibilité alternative) démontre clairement que la supraconductivité est massive dans ce matériau. Cependant la valeur de  $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} \approx 0,5$  (avec  $\gamma = \frac{C_p}{T}$  et  $\Delta C$  la valeur du saut à  $T_c$ ) s'écarte de la valeur 1,43 attendue dans le cadre de la théorie BCS pour un supraconducteur conventionnel en couplage faible avec un gap isotrope.

Plusieurs raisons peuvent conduire à une valeur de  $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} < 1,43$  [37]. D'une part, si la supraconductivité est inhomogène, la diffusion des électrons par les impuretés peut élargir les noeuds du gap et conduire à une valeur réduite de ce saut. D'autre part, si l'échantillon est pur et que l'on considère que seuls les électrons de spin  $\uparrow$  s'apparient en paires de Cooper, on s'attend pour un état triplet défini par :

$$\psi^{pol.}(\vec{k}) \propto \Delta_{\uparrow\uparrow} k_x \quad (1.1)$$

à ce que<sup>2</sup>  $\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$  soit égal à 0,8 [38]. Ainsi un état polaire avec seulement 60% des électrons qui condensent en paires peut expliquer la hauteur du saut observé (Fig.1.6).

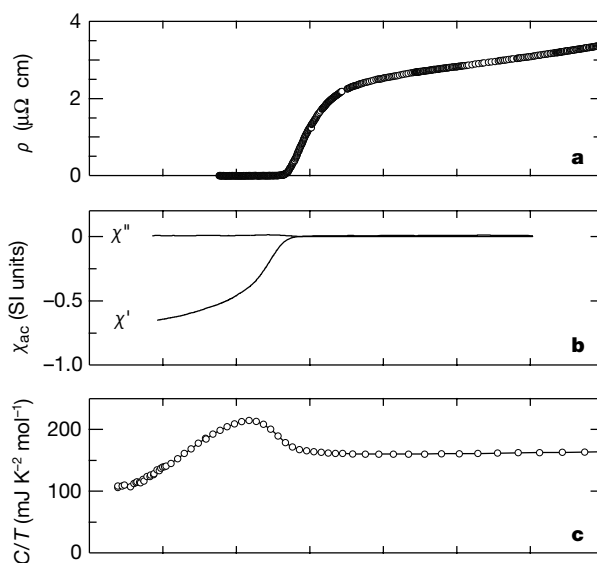


FIG. 1.6 – Dépendance en température de la résistivité électrique, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité alternative obtenue sur des polycristaux d'URhGe, d'après [25].

Finalement deux observations expérimentales d'Aoki et al. suggèrent fortement que l'état fondamental supraconducteur d'URhGe est non conventionnel et que les paires de Cooper sont dans un état triplet de spin. D'une part la supraconductivité a pu être observé uniquement dans des échantillons de haute qualité métallurgique ce qui contredit le théorème d'Anderson [39] pour des impuretés non magnétiques. D'autre part la valeur élevée du second champ critique à  $T = 0$  K,  $H_{c2}(0) = 0,7$  T, indiquerait l'absence possible de limitation paramagnétique ( $H_p = 1,85.T_c \approx 0,46$  T d'après la théorie BCS) en supposant que le facteur gyromagnétique est égal à 2.

<sup>2</sup> $\gamma = \gamma_{\uparrow} + \gamma_{\downarrow}$  est la somme des termes  $\gamma$  pour chaque orientation de spin



## Chapitre 2

# Techniques et réalisations expérimentales

### 2.1 Mesures de transport

#### 2.1.1 Caractéristiques des échantillons

Nos échantillons d'URhGe se présentent sous la forme de barrettes dont les dimensions caractéristiques sont  $\approx 0,5 \times 0,3 \times 4$  mm. Les fils de mesure (en or,  $\varnothing 20 \mu\text{m}$ ) sont soudés directement sur l'échantillon par soudure par points : l'échantillon est mis à la masse par l'intermédiaire d'une plaque en or et le fil à souder est maintenu en position sur l'échantillon à l'aide d'une fine pointe en tungstène commandée par des micro-manipulateurs. La soudure est réalisée par décharge électrique (10 V pendant  $10 \mu\text{s}$ ) entre cette pointe et l'ensemble échantillon-plaque. En général les mesures ont été effectuées en plaçant les contacts selon la longueur de l'échantillon parallèle à l'axe  $\vec{a}$  du cristal.

#### 2.1.2 Technique de mesure

On utilise la méthode alternative 4 fils classique. Cette méthode permet de réaliser une mesure absolue de la résistance de l'échantillon en se débarrassant des résistances de contact et des forces électromotrices parasites provoquées par les effets thermoélectriques.

La mesure du signal est obtenue par détection synchrone, idéale pour détecter de faibles signaux même parasités par du bruit. Le lock-in génère un courant alternatif  $i(t) = i_0 \sin(\omega t)$  et le signal en tension est détecté à cette fréquence d'excitation  $\omega$  : ceci permet de rejeter les signaux parasites qui ont une fréquence différente.

A basse température, afin de ne pas provoquer un auto-échauffement de l'échantillon par effet Joule, nous avons travaillé avec des faibles courants  $\approx 20$  à  $50 \mu\text{A}$ .

#### 2.1.3 Mesures à faible bruit en tension

A basse température la résistivité d'URhGe est de quelques  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Les résistances mesurées sont de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\Omega$ . Pour des faibles courants, par exemple pour  $50 \mu\text{A}$ , on doit mesurer des tensions de quelques dizaines de nanovolts.

### Perturbations électromagnétiques

Pour réaliser des mesures avec un faible niveau de bruit en tension un soin particulier doit être apporté pour limiter l'effet des perturbations électromagnétiques. A cet effet le câblage sur le cryostat est constitué de fils (en cuivre ou en niobium-titane) torsadés 2 à 2 et placés dans un capillaire de cupro-nickel.

De plus, à la sortie du cryostat, les embases<sup>1</sup> sont équipées de filtres passe-bas RC<sup>2</sup> permettant de rejeter les perturbations radiofréquences. La réponse en fréquence de ce filtre à été vérifiée avec un analyseur de spectre jusqu'à 100 kHz (la fréquence de coupure à -3 dB est plus grande que cette valeur limite).

### Amplification du signal à température ambiante

La tension aux bornes de l'échantillon est amplifiée via un transformateur commercial EGG 1900 de rapport de transformation n égal à 100. Ce transformateur se trouve à l'extérieur du cryostat. Son gain est indépendant de l'impédance d'entrée (mieux que 1 dB) pour des impédances inférieures à 50  $\Omega$  et pour une fréquence d'excitation comprise entre 10 et 100 Hz.

Le bruit de cette chaîne de mesure est dominé par le bruit thermique, ou bruit Johnson<sup>3</sup>, et par celui du transformateur. Le bruit total à l'entrée de la détection synchrone s'élève à 35 nV/ $\sqrt{Hz}$  et correspond à 350 pV/ $\sqrt{Hz}$  ramené aux bornes de l'échantillon. Nous avons utilisé ce transformateur à une fréquence peu élevée et égale à 17 Hz.

### Amplification du signal à froid

Les performances en termes de bruit peuvent être grandement améliorées à l'aide d'un transformateur à froid. La détection synchrone mesure un signal égal à :

$$v^{mes} = v^{ech} + \Delta v \quad (2.1)$$

Il correspond en effet à la superposition de la tension aux bornes de l'échantillon  $v^{ech}$  et du bruit  $\Delta v$ . L'idée est donc d'amplifier le signal à basse température avant que celui-ci soit parasité par le bruit thermique des fils de mesure. Pour cela nous avons remplacé le transformateur (à 300 K) par un transformateur artisanal thermalisé sur la boîte à 1,2 K du réfrigérateur à dilution. L'avantage est qu'il améliore le rapport signal sur bruit en amplifiant par n uniquement la tension  $v^{ech}$  aux bornes de l'échantillon.

Le transformateur réalisé pendant cette thèse est constitué d'un bobinage primaire de 10 tours en niobium-titane et d'un bobinage secondaire commercial de 10000 tours en cuivre. Ces 2 bobinages sont enroulés autour d'un noyau torique de très haute perméabilité magnétique du type Vitrovac 6025 ( $\varnothing$  30 mm)<sup>4</sup>. Ce transformateur est placé dans une armature en plomb qui permet d'écranter les faibles champs magnétiques perturbateurs. Sa réponse en fréquence est donnée sur la figure 2.1.

Le bruit Johnson est ainsi réduit dans cette configuration. Il est dû uniquement à la résistance de l'enroulement secondaire en cuivre car le primaire est en niobium-titane supraconducteur à 1,2 K. Ramené à la détection synchrone, le bruit vaut 0,4 nV/ $\sqrt{Hz}$  (qui correspond à 4 pV/ $\sqrt{Hz}$  ramené à l'échantillon). Sauf mention contraire, nous utiliserons ce transformateur à une fréquence  $f = 77$  Hz car c'est à cette fréquence que le déphasage est minimum comme le démontre la figure 2.1.

Utiliser ce type de transformateur présente néanmoins 2 désavantages :

- la fréquence de coupure basse à -3 dB est fonction de l'impédance d'entrée (*i.e.* au primaire)
- le déphasage dépend de la fréquence de travail (Fig.2.1)

---

<sup>1</sup>Jaeger 12 broches

<sup>2</sup>dotés de capacités de traversée et fabriqués au CRTBT

<sup>3</sup>Le bruit Johnson en tension vaut  $\sqrt{4k_B(R + R')T}$  où :  $k_B$  est la constante de Boltzmann, R est la résistance du primaire du transformateur (4  $\Omega$  à 300 K) et R' est la résistance des fils ( $\approx$  14  $\Omega$  à 300 K)

<sup>4</sup>le noyau provient de Vacuumschmelze GmbH et le bobinage est réalisé chez ASB à Grenoble

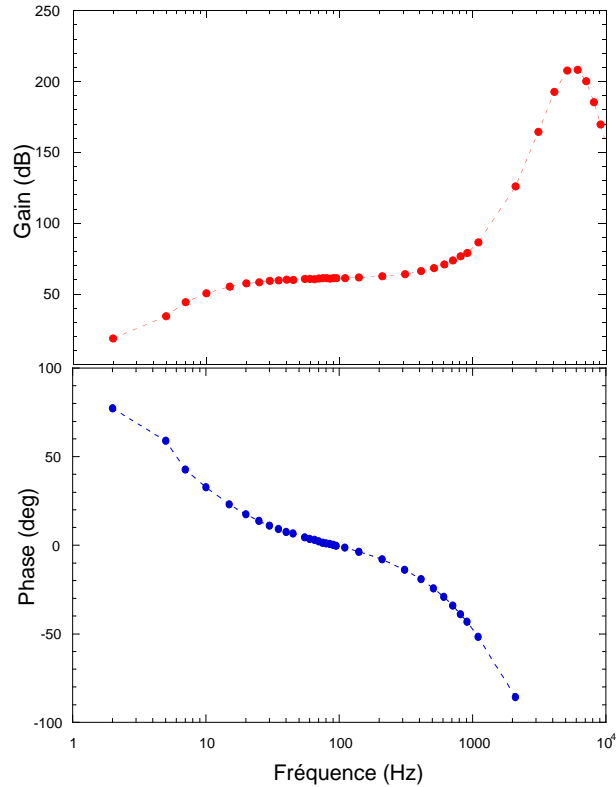


FIG. 2.1 – Réponse en fréquence (gain en décibels et phase en degrés) du transformateur basse température.

#### 2.1.4 Mesures de transport sous pression

La mesure a été entreprise dans une cellule du type piston-cylindre conventionnelle (décrite largement dans la thèse d'Ilya Sheikin [40]) avec l'huile Daphne 7373<sup>5</sup> comme liquide transmetteur de la pression [41]. La pression maximale qu'il est possible d'atteindre varie de 20 à 30 kbar selon la compressibilité du milieu transmetteur utilisé [40]. A température ambiante la cellule est chargée et la pression est mesurée via la variation de résistance d'un fil de manganin calibré [40]. A basse température la pression est remesurée par le déplacement de la transition supraconductrice d'un morceau d'étain. La précision est typiquement de l'ordre de 0,1 kbar (Fig.2.2).

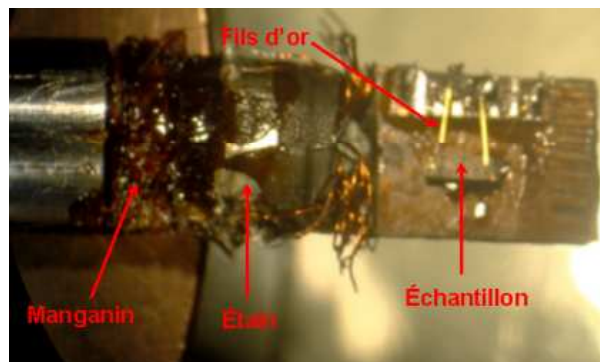


FIG. 2.2 – Montage de résistivité électrique dans la cellule piston-cylindre.

La résistivité se mesure par la méthode 4 fils classique au moyen d'une détection synchrone comme décrit précédemment. En plus de servir à mesurer la résistance de l'échantillon ces 4 fils d'or jouent également le rôle de fuite thermique.

<sup>5</sup>fabriquée par Idemitsu Co., Tokyo, Japan



## 2.2 Calorimétrie alternative sous pression

La technique de mesure de la chaleur spécifique sous très haute pression hydrostatique est une spécialité du laboratoire. Cette mesure alternative est réalisée au sein d'une cellule de pression du type enclume-diamant [42]. L'originalité et la puissance du dispositif expérimental reposent sur la possibilité de faire varier la pression à basse température (sans réchauffer le cryostat) via un système de modulation de force in-situ [43]. Nous allons détailler brièvement cette technique dans cette section et nous incitons le lecteur à consulter les thèses de A. Demuer et L. Devoille qui ont contribué au développement de cette technique avec B. Salce et J. Thomasson [44], [45].

Cette technique est reconnue pour être beaucoup plus sensible que les mesures adiabatiques. Elle est particulièrement bien adaptée pour détecter de faibles anomalies sur des échantillons de dimensions réduites ( $\approx 200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ,  $m < 1 \text{ mg}$  pour notre échantillon d'URhGe).

### 2.2.1 Principe

Si une puissance alternative de la forme  $\dot{Q} = \dot{Q}_0 (1 + \cos(\omega t))$  est fournie à un échantillon (de chaleur spécifique  $C_p$ ) couplé à un bain thermique de conductance  $\kappa_f$ , la température de l'échantillon va osciller en réponse à cet échauffement (Fig.2.3). Elle s'écrit de la manière générale suivante :

$$T = T_{\text{bain}} + T_{dc} + T_{ac} \cos(\omega t + \phi) \quad (2.2)$$

Dans cette équation,  $T_{\text{bain}}$  est la température du bain thermique,  $T_{dc} = \frac{\dot{Q}_0}{\kappa_f}$  représente l'échauffement moyen de l'échantillon dû à la partie continue de la puissance de chauffage.  $T_{ac}$  est l'oscillation de température dont l'expression est donnée dans le modèle de Sullivan [46] par :

$$T_{ac} = \frac{\dot{Q}_0}{C_p \omega} \left( 1 + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$\tau_1$  et  $\tau_2$  sont des constantes de temps caractéristiques des couplages thermiques du montage (Fig.2.3).  $\tau_1 = \frac{C_p}{\kappa_f}$  est le temps de relaxation entre l'échantillon et le bain thermique.  $\tau_2$  traduit l'ensemble des thermalisations dites internes (de l'échantillon lui-même, puis entre celui-ci, le chauffage et le thermomètre). Ces 2 temps définissent 2 fréquences de coupure qui délimitent 3 régimes caractéristiques de réponse représentés sur la figure 2.4.

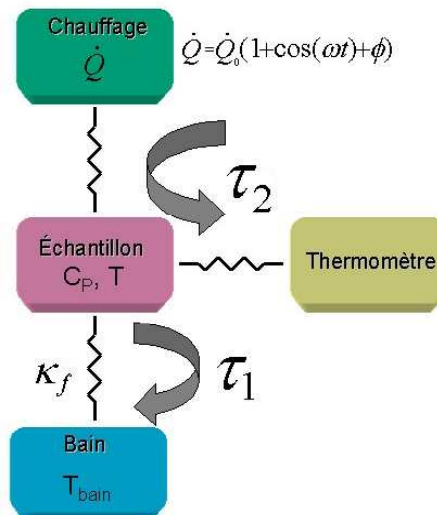


FIG. 2.3 – Schéma de principe résumant les couplages thermiques et les temps de relaxation associés.

- **A haute fréquence**, pour  $\omega \gg \tau_2^{-1}$ , l'excitation est trop rapide pour le montage et aucune oscillation en température n'est observable<sup>6</sup> (Régime (3)).
- **A basse fréquence**, pour  $\omega \ll \tau_1^{-1}$ , toute la chaleur fournie est évacuée directement au bain via la fuite thermique  $\kappa_f$ . On observe alors que  $T_{ac} = T_{dc} = \frac{\dot{Q}_0}{\kappa_f}$  et que l'amplitude des oscillations de température ne dépend pas de la chaleur spécifique de l'échantillon. La température de l'échantillon oscille en phase avec la puissance de chauffage (Régime (1)).
- on définit le **régime de fonctionnement** par  $\tau_1^{-1} \ll \omega \ll \tau_2^{-1}$  (Régime (2)). Dans cette gamme l'échantillon se découple de plus en plus du bain. La température oscille cette fois en quadrature avec la puissance de chauffage avec une amplitude plus faible  $T_{ac} = \frac{\dot{Q}_0}{C_p \omega}$ .

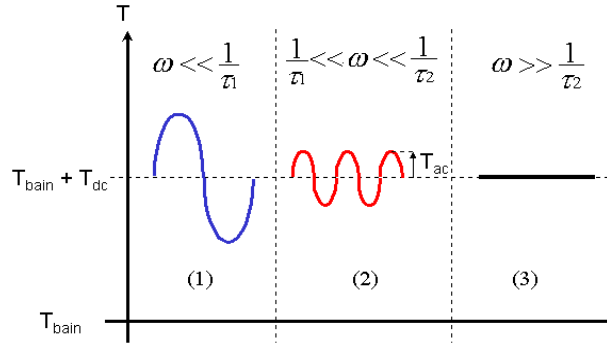


FIG. 2.4 – Réponse en température en fonction de la fréquence.

Pour  $\omega \ll \tau_2^{-1}$  l'expression (2.3) se réécrit en notation complexe :

$$\bar{T}_{ac} = \frac{\dot{Q}_0}{\kappa_f + iC_p\omega} \quad (2.4)$$

Dans la limite  $\omega \gg \tau_1^{-1}$

$$|T_{ac}| \approx \frac{\dot{Q}_0}{C_p\omega} \quad (2.5)$$

et :

$$\text{tg}(\phi) = -\frac{C_p\omega}{\kappa_f} \quad (2.6)$$

### 2.2.2 Mesure sous pression

Sous pression, la situation se complique : il faut à présent tenir compte du milieu transmetteur dont le couplage thermique notamment avec l'échantillon ne peut pas se résumer à une simple fuite thermique. Pour plus de détails concernant ce problème nous renvoyons le lecteur à la thèse d'A. Demuer [44] et à la référence [47].

<sup>6</sup>La température mesurée est alors constante égale à  $T_{bain} + T_{dc}$

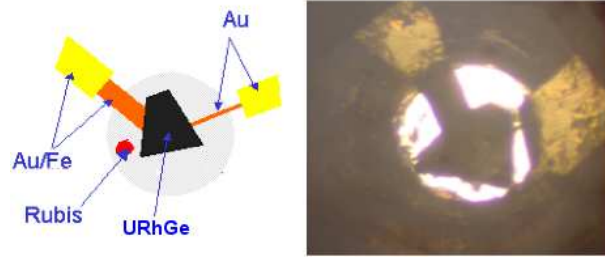


FIG. 2.5 – Montage de chaleur spécifique au sein de la chambre de pression de la cellule enclume-diamant.

La figure 2.5 illustre le montage de chaleur spécifique au sein de la chambre de pression de la cellule DAC<sup>7</sup>. Le diamètre initial de la chambre est de 350  $\mu\text{m}$ . Les oscillations de température sont mesurées à l'aide d'un thermocouple Au/AuFe (Fe : 0,07 %) qui est particulièrement bien adapté pour les mesures dans la gamme 1 K - 20 K. L'échantillon est chauffé par voie optique : un laser émet une puissance lumineuse amenée à l'échantillon par une fibre optique. Un hacheur permet de moduler la fréquence du chauffage. Un nanovoltmètre nous autorise de mesurer  $V_{dc} = S_{th}T_{dc}$ . En ajoutant  $T_{dc}$  à la température du bain  $T_{bain}$  (mesurée par une résistance de carbone Matsushita) on obtient la température moyenne de l'échantillon. L'oscillation de température est détectée par  $V_{ac} = S_{th}T_{ac}$  qui est amplifiée par un transformateur bas-bruit puis mesurée à la fréquence du hacheur par détection synchrone.

Le milieu transmetteur utilisé est l'argon qui a l'avantage d'être très hydrostatique (comparable à l'hélium) jusqu'à  $\approx 80 - 90$  kbar (Fig.2.6). Le laser utilisé pour chauffer l'échantillon est également employé pour mesurer la fluorescence des grains de rubis situés aussi dans la chambre de pression. A l'aide d'un spectromètre on peut suivre le déplacement en pression des longueurs d'onde de 2 raies caractéristiques du rubis et remonter à la valeur de la pression au sein de la cellule [48].

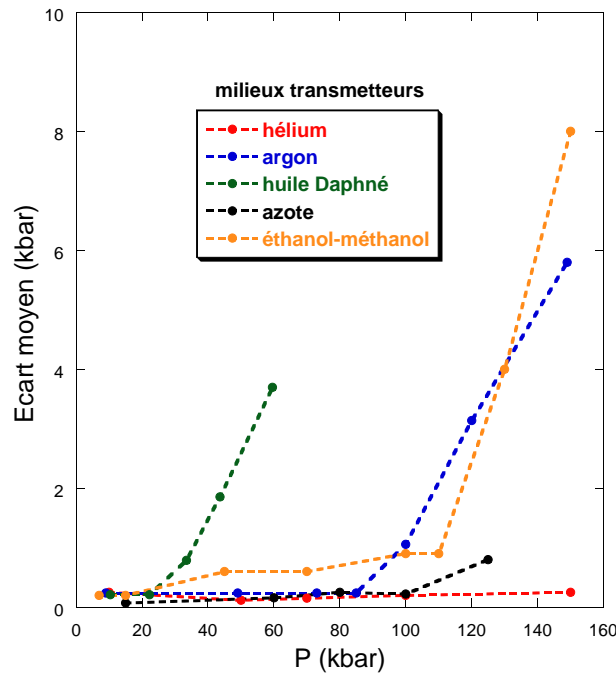


FIG. 2.6 – Variation de l'écart moyen de pression en fonction de la pression appliquée au sein d'une cellule enclume-diamant pour plusieurs milieux transmetteurs couramment utilisés [49].

<sup>7</sup>DAC : Diamond Anvil Cell *i.e* Cellule Enclume Diamant.

## 2.3 Mesures d'aimantation sous pression

Les mesures d'aimantation sous pression ont été réalisées en collaboration avec C. Pfeleiderer et M. Uhlarz à l'université de Karlsruhe (Allemagne).

L'échantillon est enfermé dans la chambre de pression d'une bombe conventionnelle de type piston-cylindre (réalisée en CuBe non magnétique) fermée par une capsule en Téflon. Le liquide transmetteur utilisé est un mélange de méthanol-éthanol (1 :4) réputé pour être hydrostatique jusqu'à  $\approx 100$  kbar (Fig.2.6.) [49], [50].

L'aimantation totale (échantillon+cellule) est mesurée à l'aide d'un VSM<sup>8</sup>. La cellule vide génère un bruit de fond très faiblement dépendant de H et de T inférieur à 2 % du signal [51]. Finalement la pression est mesurée par la transition supraconductrice (diamagnétique) d'un morceau d'étain après avoir soigneusement désaimanté la bobine supraconductrice. Les conditions extrêmes que l'on peut espérer atteindre sont 12 T et 20 kbar.

---

<sup>8</sup>Vibrating Sample Magnetometer *i.e.* magnétomètre à échantillon vibrant



## Chapitre 3

# Elaboration, traitements thermiques et caractérisation des monocristaux

La structure orthorhombique du cristal lui confère des caractéristiques d'anisotropie qui influent à la fois sur les propriétés électroniques (surface de Fermi), magnétiques (anisotropie magnetocristalline) et supraconductrices (anisotropie du gap). Il est donc d'un grand intérêt expérimental et théorique d'étudier des échantillons monocristallins.

Le second intérêt est de travailler avec des échantillons de pureté différente. En effet les propriétés supraconductrices sont également extrêmement sensibles aux inhomogénéités de nature chimique (atomes interstitiels, substitution) ou métallurgique (dislocations, lacunes).

Finalement plusieurs alliages binaires réalisés à partir des éléments uranium, rhodium et germanium sont supraconducteurs comme l'indique le tableau 3.1. Ceci justifie l'importance des caractérisations par les techniques classiques (microscopie électronique à balayage et microanalyse de composition aux rayons X, diffraction de rayons X, résistivité) [52] afin d'exclure l'éventualité d'une contamination des échantillons par des phases parasites.

Elément	Température Critique
U ( $\alpha$ )	0,68 K
U ( $\gamma$ )	1,8 K
Rh	0,000325 K
Ge	sous pression
UGe <sub>2</sub>	sous pression
U <sub>7</sub> Ge	1,4 K
U <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0,99 K

TAB. 3.1 – Température critique supraconductrice de certains éléments et alliages, d'après [53], [54], [55] et [56].

### 3.1 Elaboration

#### 3.1.1 Difficultés

Comme pour beaucoup d'alliages ternaires, la synthèse d'URhGe est rendue difficile par le fait que nous ne disposons pas du diagramme de phase métallurgique. Seules les tables JCPDS [57] donnent quelques composés définis à base d'uranium, de rhodium et de germanium dont les stoechiométries sont les suivantes : (1 : 1 : 1), (1 : 1 : 2), (1 : 2 : 2). Le lieu d'existence de ces composés étant inconnu de même que la position des points particuliers (eutectiques, péritectiques, etc...),

cristalliser des phases secondaires connues ou inconnues est un risque majeur.

De plus comme le montre la figure 3.1, la tension de vapeur du germanium est relativement élevée à la température de fusion par rapport à celle de l'uranium et du rhodium. On s'attend donc à ce qu'une synthèse sous ultra-vide entraîne une perte significative de Ge (présence de phases secondaires pauvres en Ge) et d'un excès de germanium en surface. Ce problème a été rencontré à plusieurs reprises dans les intermétalliques de Ge ainsi que pour les composés UNiAl, URuAl et URhAl [58], [59].

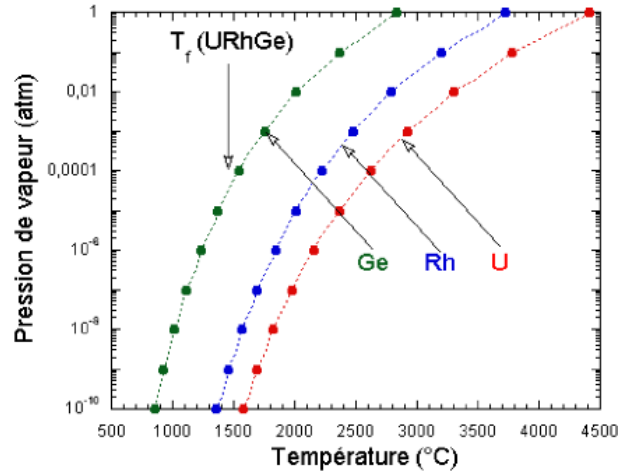


FIG. 3.1 – Pression de vapeur saturante en fonction de la température des éléments U, Rh et Ge.

### 3.1.2 Travaux précédents

Les polycristaux ont été synthétisés par A. Huxley et D. Aoki par trempe dans un creuset froid. Ces échantillons ont ensuite été recuits à 900°C. Le RRR dépend fortement de la stoechiométrie du bain de départ : des RRR supérieurs à 100 sont obtenus seulement lorsque celle-ci est idéale. Un excès de germanium, aussi faible que 1%, conduit à des échantillons dont le rapport de résistivité est beaucoup plus faible de l'ordre de 5.

Les monocristaux obtenus par tirage Czochralski ont des RRR tout aussi peu élevés mais indépendamment de la stoechiométrie de départ. Un recuit à 900°C ne les améliore pas. Il apparaît ainsi que le solide en équilibre avec le liquide, au liquidus, ne possède pas la stoechiométrie parfaite 1 : 1 : 1 désirée : la fusion d'URhGe ne semble pas être congruente.

Dans les sections suivantes nous allons discuter les résultats obtenus sur des monocristaux qui ont subi des traitements thermiques différents.

## 3.2 Traitements thermiques réalisés

La majorité des échantillons que nous présentons est issue d'un monocristal tiré d'un bain de stoechiométrie (1 : 1 : 1) par la méthode de Czochralski. Ce tirage a été effectué sous une atmosphère d'argon purifié suite à un dégazage sous ultra-vide. La pureté des éléments de départ est indiquée dans le tableau 3.2.

### 3.2.1 Premier recuit à haute température

Une tranche de ce monocristal (de dimensions :  $\approx 6 \times 8 \times 3$  mm), découpée par électro-érosion, a subi un recuit à 1300 °C pendant 20 heures sous ultra-vide. Ce recuit, réalisé dans un creuset

refroidi à l'eau (au sein d'un four à induction), est achevé par une coupure brutale du four entraînant le refroidissement à l'ambiante de l'échantillon en quelques secondes.

Elément	Pureté
U appauvri	99,95 %
Rh	99,99 %
Ge	99,9999 %

TAB. 3.2 – Pureté des différents éléments de départ.

Cette opération se déroule à haute température (proche du point de fusion) afin de se débarrasser d'un éventuel excès de germanium. Ceci est possible compte-tenu de sa pression de vapeur élevée à cette température contrairement aux 2 autres éléments (Fig.3.1). Ce recuit est bref afin de ne pas trop appauvrir le cristal en Ge : la masse perdue se rapporte à une perte de germanium pur égale à 5%.

A la surface de l'échantillon on observe, par microscopie électronique à balayage, la présence de phases secondaires totalement dépourvues de germanium représentant 50 % du volume sur une profondeur de quelques  $\mu\text{m}$  comme le montre la figure 3.2 (à gauche).

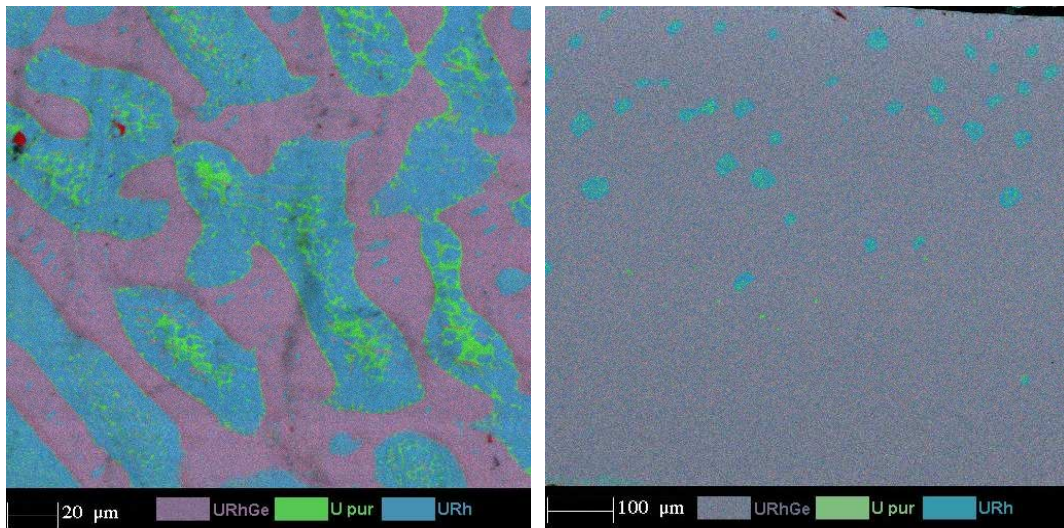


FIG. 3.2 – A gauche, image MEB (en fausses couleurs) de la surface de l'échantillon d'URhGe. A droite, image MEB de la section du même échantillon. Les couleurs sont associées aux pics d'émission de chaque élément afin d'avoir une image multicolore.

Ces phases secondaires persistent dans l'échantillon au-delà de cette épaisseur superficielle sur une profondeur de 500  $\mu\text{m}$  avec une faible densité représentant seulement quelques % du volume total (Fig.3.2, à droite). Celles-ci démontrent que le contenu de germanium est réduit en profondeur.

L'échantillon a ensuite été découpé en barettes, toujours par électro-érosion, dont les dimensions sont illustrées sur la figure 3.3. Ces barettes ont ensuite subi un décapage à l'eau régale<sup>1</sup> à 60 °C pendant 30 s avant d'être finalement lavées au méthanol puis à l'acétone. Cette procédure a été renouvelée jusqu'à ce que les échantillons présentent une surface propre c'est-à-dire jusqu'à ce que la couche superficielle ait été complètement retirée.

<sup>1</sup>HNO<sub>3</sub> et HCl (1 :3) à partir des acides concentrés.



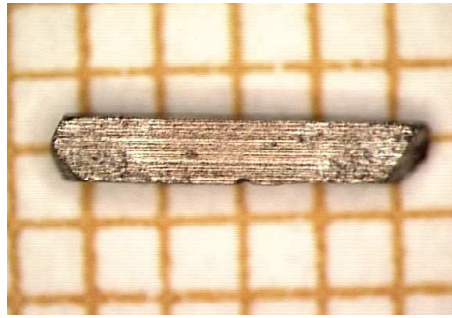


FIG. 3.3 – Barette monocristalline typique d'URhGe.

### 3.2.2 Second recuit à basse température

Chaque barette a ensuite subi un second recuit sous ultra-vide à basse température (devant la température de fusion) dans la gamme **860-900 °C** pendant des durées beaucoup plus longues que le premier recuit (**5 à 33 jours**). La masse des échantillons n'a pas été modifiée par cette procédure. Cependant comme l'illustre la figure 3.4 (à gauche) représentant une surface non décapée, la structure des précipités est modifiée : ceci démontre que les ions migrent.

La qualité des cristaux est grandement améliorée par ce type de procédure car il permet, en partie, de se débarrasser des défauts cristallins et donc d'augmenter le rapport de résistivité. Le recuit agit sur les défauts structuraux tels que les dislocations, les lacunes ou les intersticiels en favorisant leur migration et leurs recombinaisons éventuelles.

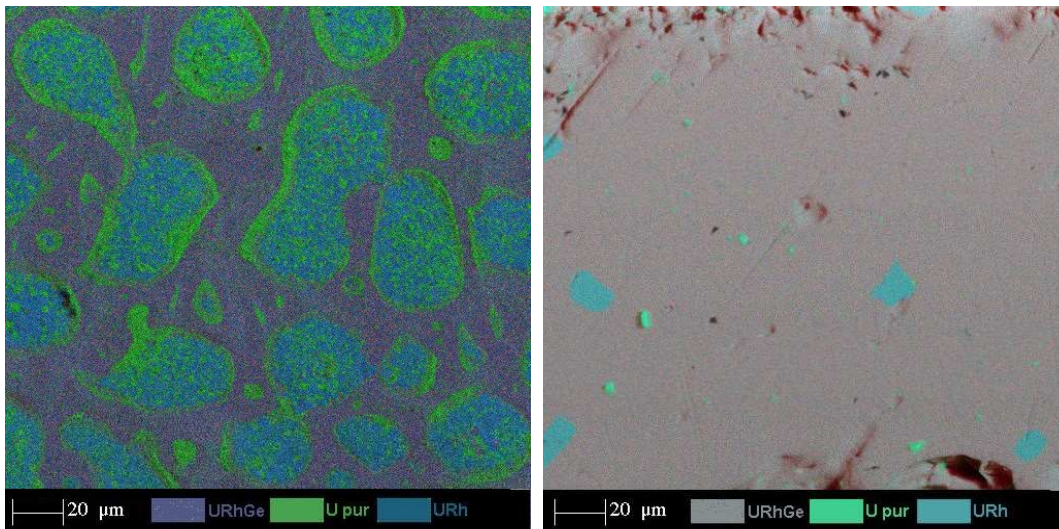


FIG. 3.4 – A gauche, image MEB (en fausses couleurs) de la surface (non décapée) d'un échantillon ayant subi le second recuit. A droite, nous représentons aussi une image MEB de la section de cet échantillon : on remarque qu'il n'y a quasiment plus de phases secondaires.

Pour ce type de recuit la température et la durée sont importantes. Il n'existe pas de règles générales pour le choix de ces 2 grandeurs et cela dépend fortement des échantillons. Un recuit à la température empirique de  $\frac{2}{3}T_f$  (où  $T_f$  est la température de fusion) est communément admis et donne généralement des résultats satisfaisants.

Sur la figure 3.4 (à droite), on observe que quelques inclusions d'URh et d'uranium pur persistent en profondeur : elles ne représentent qu'une fraction tout à fait négligeable du volume total.

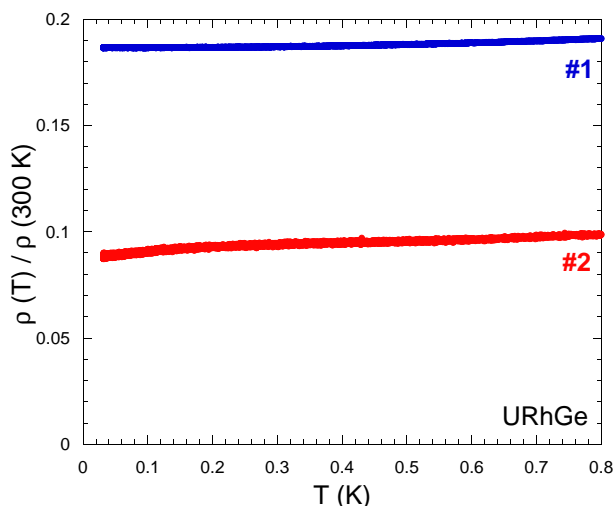
La monocristallinité de tous les échantillons a été finalement vérifiée par diffraction de rayons X selon la méthode de Lauë. A présent nous allons décrire les caractérisations par résistivité de ces échantillons selon les différents recuits appliqués.

### 3.3 Caractérisation des échantillons recuits

La résistivité des échantillons a été mesurée par la technique 4 fils standard afin d'estimer leur RRR et leur température critique  $T_c$ . Cette technique a été discutée dans le chapitre 2.

#### Echantillon #1 recuit uniquement à 900 °C

L'étude MEB (non présentée) a démontré que cet échantillon ne présente pas de phases parasites. Celui-ci ne devient pas supraconducteur jusqu'aux plus basses températures atteintes (Fig.3.5). Son RRR est faible et vaut seulement 5.



#	Recuit		RRR	$T_c$
	T(°C)	durée		
# 1	900	5 j	5	-
# 2	1300	20 h	10*	-

FIG. 3.5 – Courbes de résistivité des échantillons #1 et #2.(\*). voir les commentaires dans le texte.

#### Echantillon #2 recuit à 1300 °C sans recuit supplémentaire

Les images MEB de cet échantillon ont été discutées précédemment. Sur la courbe de résistivité de la figure 3.5 l'échantillon présente une déviation à la loi quadratique du liquide de Fermi à peine discernable. Son RRR est incertain car la tension mesurée présentait un grand déphasage par rapport au courant appliqué. Ceci est dû à la résistance de contact sur l'un des fils de mesure qui peut réduire le gain du transformateur basse température. Son RRR est estimé à 10 et ne tient pas compte de cet effet.

#### Echantillons #3 à #5 recuits à 1300 °C puis à 900 °C pendant 5 jours

Ces échantillons montrent une amélioration significative du RRR. Les images MEB (Fig.3.4) préalablement discutées indiquent une évolution de la microstructure des inclusions de seconde phase suite à ce recuit. La supraconductivité apparaît dans ces échantillons. Néanmoins les transitions sont larges et parfois incomplètes. Elles indiquent que les échantillons sont toujours inhomogènes à l'échelle de leurs dimensions.

#	1 <sup>er</sup> recuit		2 <sup>eme</sup> recuit		RRR	T <sub>c</sub> (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)
	T(°C)	durée	T(°C)	durée			
# 3	1300	20 h	900	5 j	≈ 17	0,054	incomplet
# 4	1300	20 h	900	5 j	≈ 25	0,230	0,042 (ρ ≠ 0)
# 5	1300	20 h	900	5 j	≈ 27	0,272	0,121 (2 transitions)

TAB. 3.3 – Caractéristiques des échantillons #3, #4 et #5.

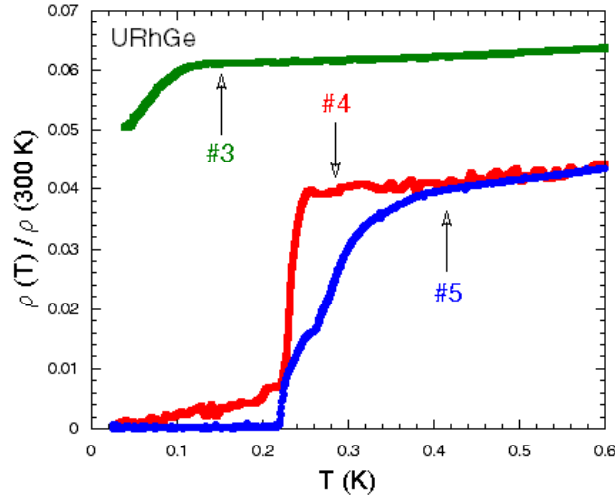


FIG. 3.6 – Courbes de résistivité des échantillons #3, #4 et #5.

L'échantillon #4 a été découpé par électro-érosion en 4 barrettes plus fines d'épaisseur ≈ 150 μm. Le cristal #3 est le meilleur de ces 4 échantillons et possède un RRR égal à 17 (Fig.3.6). Nous constatons alors que cette découpe altère la qualité des échantillons en introduisant des défauts supplémentaires sur une profondeur comparable à l'épaisseur des cristaux.

#### Echantillons #6 à #8 recuits à 1300 °C et à T < 900 °C pendant plus de 5 jours

Les recuits subis par ces 3 échantillons sont détaillés dans le tableau 3.4. Ces monocristaux présentent tous des transitions supraconductrices beaucoup plus étroites de l'ordre de 0,01 K à 0,02 K. La résistivité s'annule également pour ces 3 cristaux (Fig.3.7). Il semble que cette amélioration est liée à la durée et à la température du recuit. On ne peut néanmoins pas écarter l'hypothèse que ces 3 monocristaux sont issus d'une partie du cristal de départ où le RRR est beaucoup plus élevé.

#	1 <sup>er</sup> recuit		2 <sup>eme</sup> recuit		RRR	T <sub>c</sub> (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)
	T(°C)	durée	T(°C)	durée			
# 6	1300	20 h	880	18 j	≈ 21	0,218	0,021
# 7	1300	20 h	860	20 j	≈ 34	0,257	0,011
# 8	1300	20 h	880	33 j	≈ 48	0,262	0,010

TAB. 3.4 – Caractéristiques des échantillons #6, #7 et #8.

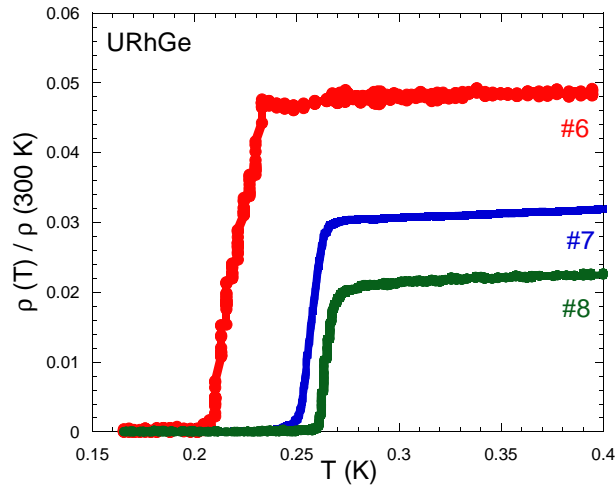


FIG. 3.7 – Courbes de résistivité des échantillons #6, #7 et #8.

### Echantillon #9 : grain monocristallin extrait du lot polycristallin

Cet échantillon a été isolé mécaniquement (avec un scalpel) du polycristal trempé et recuit à 900 °C pendant 5 jours. Le monocristal #9 résultant a une taille bien inférieure à celle des cristaux obtenus par tirage : ses dimensions sont approximativement égales à 100 - 200  $\mu\text{m}$ . Le RRR de ce grain vaut 150 :  $T_c$  s'élève à 0,274 K avec une largeur de transition étroite  $\Delta T_c \approx 0,023$  K. La figure 3.8 donne la comparaison entre ce grain, le polycristal duquel il est issu et le meilleur monocristal de taille millimétrique. Ce grain est l'échantillon qui possède le RRR le plus élevé à ce jour.

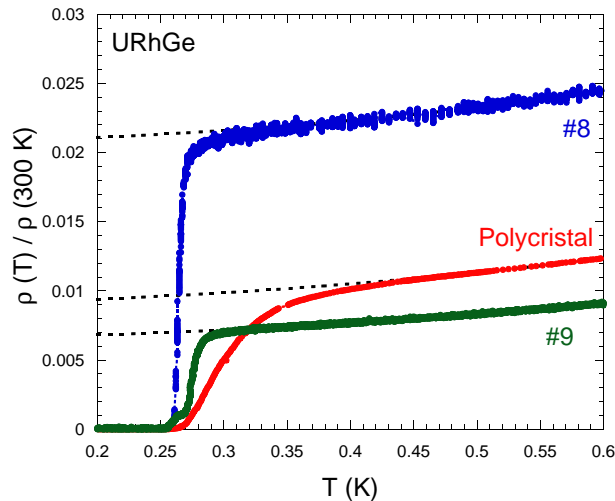


FIG. 3.8 – Comparaison entre le meilleur monocristal (#8), un échantillon polycristallin et le grain monocristallin #9. On a représenté en pointillés la dépendance quadratique de la résistivité attendue pour un liquide de Fermi.

A cause de l'ordre ferromagnétique les électrons dans le polycristal voient une distribution inhomogène de champ magnétique car les grains sont orientés aléatoirement. Au sein de ce polycristal il peut exister des régions où l'induction  $B$  est nulle. Par contre dans les monocristaux l'induction vaut  $B = \alpha M_s$ . Comme nous le verrons dans le chapitre concernant le second champ critique cette différence d'induction peut expliquer un déplacement de  $T_c$  de l'ordre de  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial H_{c2}}\right)_{T_c} \cdot \alpha M_s \approx 0,020$  K comme observé entre l'échantillon polycristallin et l'échantillon #9.

Cet effet n'explique pourtant pas la déviation au régime du liquide de Fermi dès 0,43 K observé uniquement dans le polycristal (Fig.3.8). Cette dernière remarque suggère l'existence d'autres effets : on peut citer la magnetostriction qui entraîne l'apparition de régions sous contrainte négative dans l'échantillon polycristallin. Cette contrainte négative peut expliquer une éventuelle hausse de  $T_c$ .

#	<b>1<sup>er</sup> recuit</b>		<b>2<sup>eme</sup> recuit</b>		<b>RRR</b>	<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>c</sub> (K)</b>
	T(°C)	durée	T(°C)	durée			
<b>polycristal</b>	900	5 j	-	-	≈ 110	0,3	0,175
<b># 8</b>	1300	20 h	880	33 j	≈ 48	0,262	0,010
<b># 9</b>	900	5 j	-	-	≈ 150	0,274	0,023

TAB. 3.5 – Caractéristiques des échantillons #8, #9 et du polycristal.

### 3.4 Conclusion

Le tableau 3.6 résume les propriétés des échantillons produits et caractérisés. Il est donc possible de fabriquer des monocristaux supraconducteurs par la méthode de tirage de Czochralski. Cependant il faut faire subir à ces matériaux 2 recuits successifs (à des températures et des durées différentes) pour obtenir des transitions résistives complètes et étroites ( $\Delta T_c \approx 0,010 - 0,020$  K). Les rapports de résistivité varient de 20 à  $\approx 50$  et restent bien inférieurs à ceux obtenus dans le laboratoire pour UGe<sub>2</sub> (RRR > 100) [40] par A. Huxley et pour UPt<sub>3</sub> (RRR  $\approx 800$ ) par P. Rodière [60].

Notre étude comparative a également démontré que le RRR de ces monocristaux est 2 fois plus petit que celui des polycristaux : pour avoir des échantillons ayant un rapport de résistivité supérieur à 100 il semble préférable d'essayer d'extraire des grains du polycristal par voie mécanique. Ils auront cependant des tailles micrométriques.

#	<b>1<sup>er</sup> recuit</b>		<b>2<sup>eme</sup> recuit</b>		<b>RRR</b>	<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>c</sub> (K)</b>	<b>Méthode</b>
	T(°C)	durée	T(°C)	durée				
<b># 1</b>	900	5 j	-	-	≈ 5	-	-	Czochralski
<b># 2</b>	1300	20 h	-	-	≈ 10	-	-	Czochralski
<b># 3</b>	1300	20 h	900	5 j	≈ 17	0,054	incomplet	Czochralski
<b># 4</b>	1300	20 h	900	5 j	≈ 25	0,230	0,042 ( $\rho \neq 0$ )	Czochralski
<b># 5</b>	1300	20 h	900	5 j	≈ 27	0,272	0,121 (2 transitions)	Czochralski
<b># 6</b>	1300	20 h	880	18 j	≈ 21	0,218	0,021	Czochralski
<b># 7</b>	1300	20 h	860	20 j	≈ 34	0,257	0,011	Czochralski
<b># 8</b>	1300	20 h	880	33 j	≈ 48	0,262	0,010	Czochralski
<b># 9</b>	900	5 j	-	-	≈ 150	0,274	0,023	Mécanique
<b>polycristal</b>	900	5 j	-	-	≈ 110	0,3	0,175	Fusion simple

TAB. 3.6 – Caractéristiques des échantillons.

Le comportement des échantillons sous champ magnétique sera discuté dans le chapitre concernant le second champ critique.

# Chapitre 4

## Diagramme de phase (P,T)

### 4.1 Conditions et résultats expérimentaux

#### 4.1.1 Calorimétrie alternative

##### Détails expérimentaux

Le dispositif expérimental a été décrit dans le chapitre 2. Dans le but de déterminer la fréquence à laquelle il nous faut travailler, nous avons réalisé une caractéristique en fréquence de notre montage à 4,2 K et à pression ambiante. La figure 4.1 illustre la variation en fréquence du terme  $|V_{ac}|.f$  où  $|V_{ac}| \propto |T_{ac}|^{-1}$ .

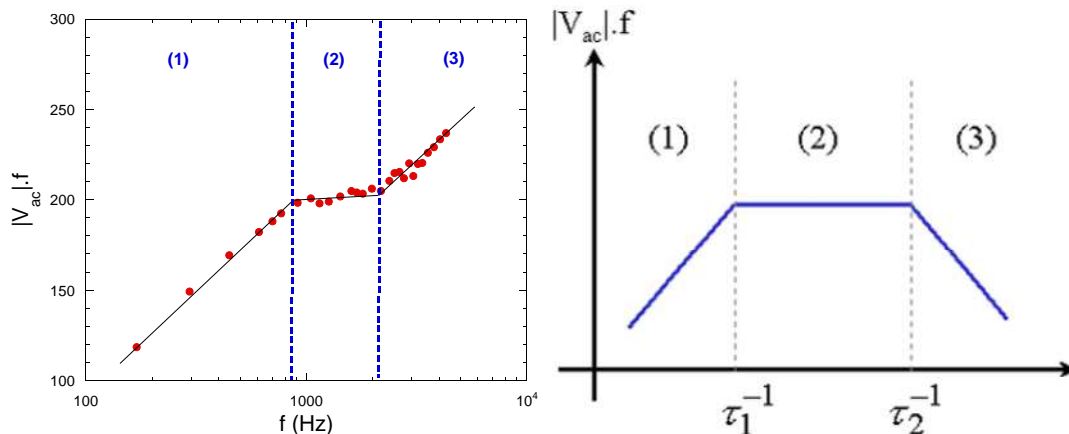


FIG. 4.1 – A gauche, caractéristique en fréquence de notre montage expérimental à 4,2 K et à pression ambiante. A droite, la dépendance en fréquence attendue, d'après [46].

Pour  $f < 2$  kHz, la dépendance obtenue est relativement conforme à celle attendue dans le cadre du modèle simplifié de Sullivan décrit précédemment. La gamme de fréquence exploitable est toutefois extrêmement étroite de l'ordre de  $\Delta f \approx 1$  kHz. La fréquence de coupure basse se situe vers 900 Hz.

Au-delà de 2 kHz, le modèle ne s'applique plus car il ne tient pas compte de la complexité des échanges thermiques au sein de la chambre de pression au sujet desquels nous disposons que de très peu d'informations expérimentales.

En conséquence nous avons choisi une valeur de 1,6 kHz comme fréquence de travail. A cette valeur l'anomalie ferromagnétique de chaleur spécifique est clairement observable aussi bien dans le module que dans la phase du signal mesuré.

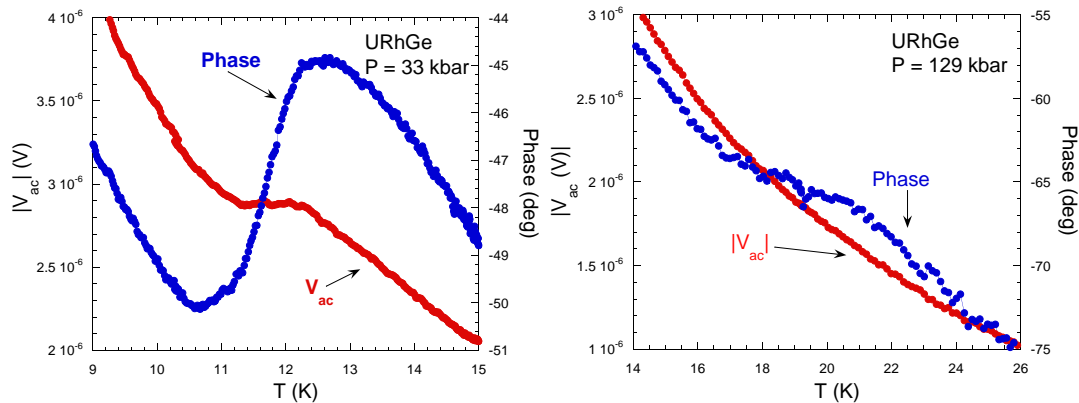


FIG. 4.2 – A gauche, dépendance en température des signaux bruts (module et phase) à 33 kbar. A droite, les mêmes à 129 kbar.

Par contre à très haute pression, celle-ci n'est visible que dans la phase comme le montre la figure 4.2 (à la pression maximale atteinte de 129 kbar).

### Détermination de la température d'ordre

Compte-tenu des conditions expérimentales, il est difficile d'obtenir des résultats quantitatifs à partir des signaux mesurés. En effet la puissance  $\dot{Q}_0$  délivrée est inconnue. De plus la lumière émise par le laser n'est pas focalisée sur l'échantillon et l'ensemble du contenu de la chambre de pression est irradié. Le signal inclut également une contribution du milieu transmetteur. Néanmoins cette technique est un outil très performant car l'anomalie est nettement observable même à très haute pression.

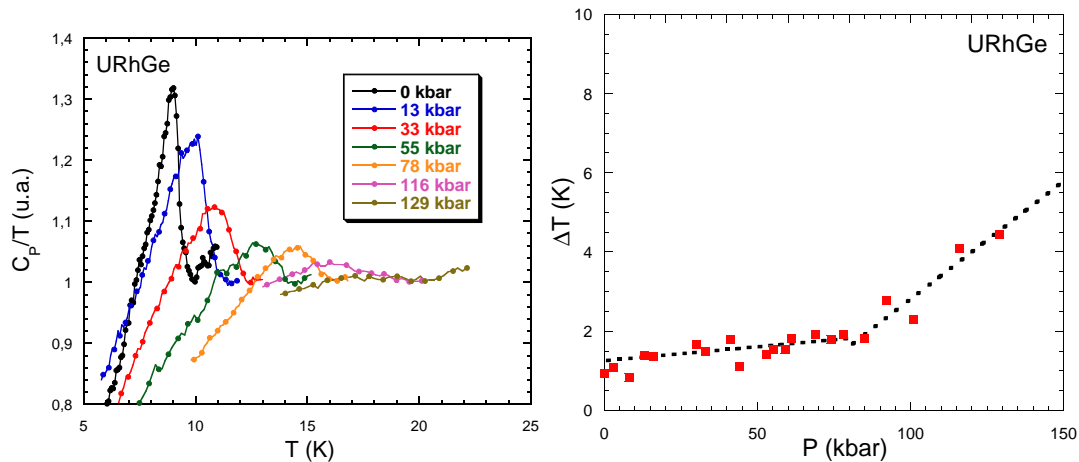


FIG. 4.3 – A gauche, dépendance en température du rapport  $\frac{C_p}{T}$ . A droite, variation de la largeur de transition avec la pression.

La figure 4.3 illustre la dépendance en température du rapport  $\frac{C_p}{T}$  sous pression (proportionnel à  $\frac{1}{|V_{ac}|}$  où  $V_{ac}$  est la tension aux bornes du thermocouple). Le saut est déplacé vers les hautes températures indiquant que la température de Curie croît avec la pression. L'examen des courbes obtenues met en évidence que la largeur de l'anomalie reste relativement constante de l'ordre de  $\Delta T \approx 1,5$  K pour des pressions inférieures à 80 - 90 kbar puis s'élargit considérablement au-delà de cette valeur (Fig.4.3). Cet élargissement peut en partie s'expliquer par une forte diminution d'hydrostaticité de l'argon observée notamment par M.J. Blanchard et J. Thomasson dans leur

étude comparative des milieux transmetteurs (Fig.2.6). Cette perte d'hydrostaticité conduirait à une large distribution de  $T_{Curie}$  au sein de l'échantillon et justifie de choisir le milieu de la transition comme définition de la température d'ordre.

Le diagramme de phase (P,T) obtenu par cette technique est finalement représenté sur la figure 4.4. La température d'ordre croît linéairement et atteint  $\approx 19$  K à  $P_{max} = 129$  kbar.

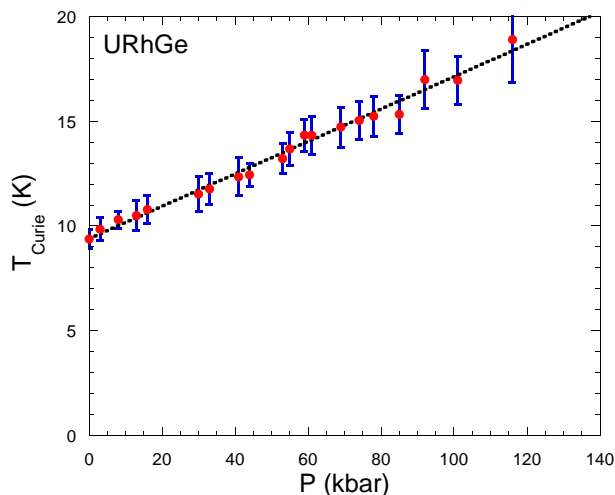


FIG. 4.4 – Dépendance en pression de la température de Curie obtenue par calorimétrie alternative.

### 4.1.2 Aimantation sous pression

#### Détails expérimentaux

Afin de limiter les effets du champ démagnétisant un échantillon d'URhGe a été découpé par voie d'électro-érosion sous la forme d'un cylindre ( $\phi = 2,4$  mm,  $h = 5$  mm,  $m \approx 250$  mg). L'axe  $\vec{c}$  de facile aimantation est parallèle à la génératrice et au champ magnétique appliqué.

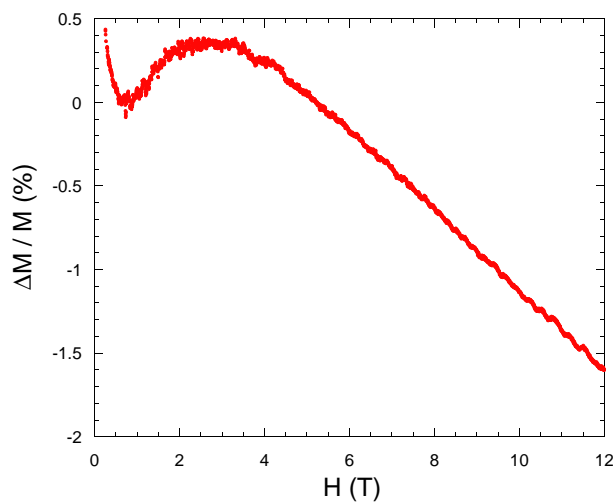


FIG. 4.5 – Variation relative de l'aimantation d'URhGe (à 2,3 K et 0 kbar) avec et sans cellule sous champ.

Puisque c'est la cellule entière qui est déplacée dans les bobines de détection du VSM, nous avons estimé la contribution due à l'ensemble (piston + corps de cellule) car le piston, en carbure de tungstène, peut contenir des impuretés magnétiques. A pression ambiante et 2,3 K nous avons réalisé successivement deux courbes d'aimantation sur URhGe avec et sans cellule. La figure 4.5



représente l'écart relatif<sup>1</sup>  $\frac{\Delta M}{M} = \frac{M(\text{URhGe})^{\text{cell.}} - M(\text{URhGe})^{\text{sans}}}{M(\text{URhGe})^{\text{sans}}}$  de l'aimantation d'URhGe entre ces 2 mesures en fonction du champ. La cellule apporte donc une contribution diamagnétique qui croît avec le champ appliqué mais qui reste négligeable jusqu'à 12 T.

### Détermination de la température de Curie

Nous avons entrepris des rampes en température pour plusieurs valeurs de la pression sous champ magnétique. En l'absence de champ, l'échantillon est subdivisé en domaines magnétiques conduisant à une aimantation macroscopique nulle : il est donc nécessaire de le polariser faiblement. Par contre si ce champ appliqué est trop élevé l'aimantation induite  $\chi H$  est grande devant l'aimantation spontanée (qui apparaît à  $T_{\text{Curie}}$ ) et la transition ferromagnétique est élargie rendant difficile la détermination précise de la température d'ordre. Cette constatation est illustrée par la figure 4.6.

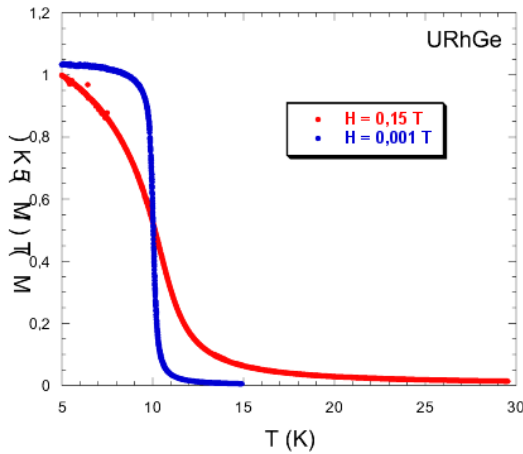


FIG. 4.6 – Dépendance en température de l'aimantation d'URhGe pour 2 valeurs du champ appliqué. On remarque que la transition s'élargit avec les valeurs croissantes du champ.

La figure 4.7 représente les dépendances en température de l'aimantation pour plusieurs pressions dans un faible champ de 10 G.  $T_{\text{Curie}}$  est facilement estimée par le point d'inflexion situé à mi-hauteur du saut d'aimantation. La largeur de transition est faible de l'ordre de 0,5 K et ne varie pas significativement avec la pression.

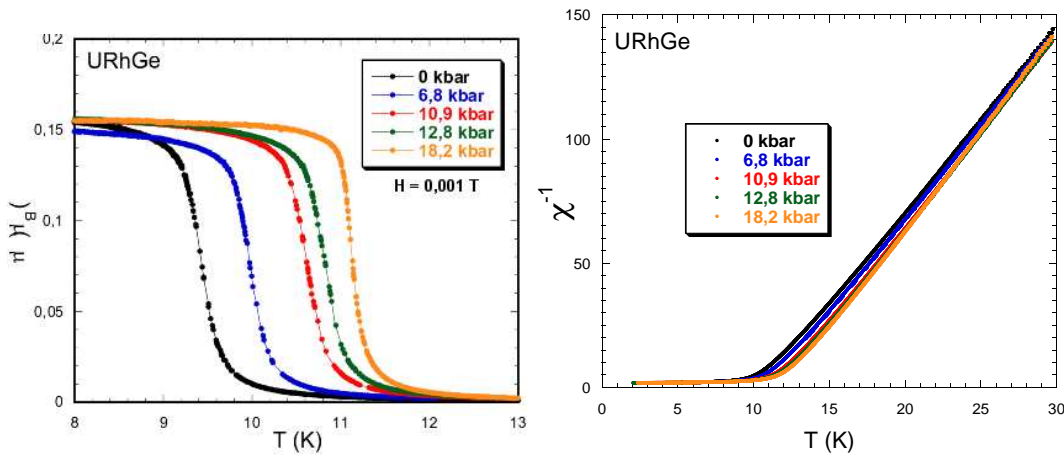


FIG. 4.7 – A gauche, dépendance en température de l'aimantation dans un champ de 10 G. A droite, dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique dans un champ de 1500 G.

<sup>1</sup> $M(\text{URhGe})^{\text{cell.}}$  est l'aimantation d'URhGe mesuré à  $P = 0$  kbar avec l'échantillon dans la cellule de pression et  $M(\text{URhGe})^{\text{sans}}$  est l'aimantation d'URhGe mesurée dans les mêmes conditions de température et de pression sans la cellule.

Finalement une dernière méthode pour déterminer  $T_{Curie}$  consiste à ajuster la susceptibilité paramagnétique par une loi de Curie-Weiss telle que  $\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T-T_{Curie})}$  où  $\chi_0$  est un terme indépendant de la température (contribution de Pauli et de van Vleck) et  $C$  est la constante de Curie proportionnelle au carré du moment effectif  $\mu_{eff}$  (Fig.4.7).

Comme le montre la figure 4.8 les dépendances en pression de la température d'ordre obtenues par  $M(T_c, B \rightarrow 0) = 0$  et  $\chi^{-1}(T_c) = 0$  s'accordent bien aux erreurs expérimentales près : les 2 critères sont équivalents. Nous discuterons de l'évolution de  $T_{Curie}$  dans la section suivante.

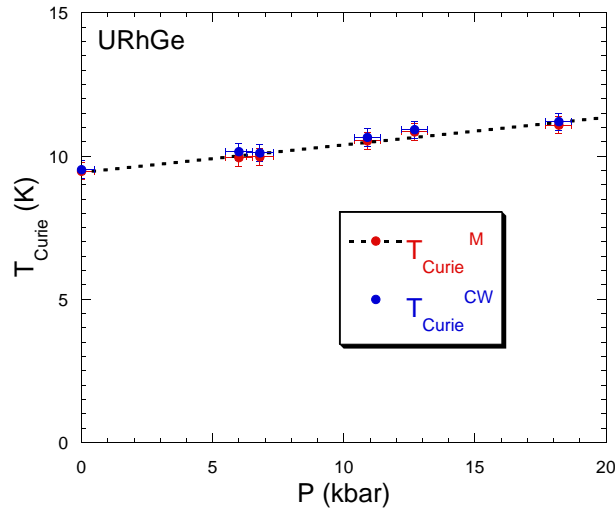


FIG. 4.8 – Dépendances en pression de  $T_{Curie}$  obtenues au moyen des courbes d'aimantation et des courbes de susceptibilité paramagnétique.

### Détermination du moment ordonné

Pour calculer la valeur du moment ordonné et sa dépendance en température, nous avons tracé les courbes d'aimantation en représentation d'Arrott. Cette méthode est valable uniquement pour les matériaux qui présentent une faible aimantation spontanée. En supposant que  $M$  soit faible, la contribution magnétique à l'énergie libre de Landau en présence d'un champ appliqué  $\vec{H}$  s'écrit :

$$F(M) = \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \dots - \mu_0MH \quad (4.1)$$

La minimisation de  $F(M)$  par rapport à  $M$  conduit à l'équation d'état :  $aM + bM^3 = \mu_0H$ .

Cette expression se réécrit de la façon suivante :

$$M^2 = \frac{\mu_0 H}{b M} - \frac{a}{b} \quad (4.2)$$

La méthode d'Arrott consiste donc à tracer les variations isothermes de  $M^2$  en fonction de  $\frac{H}{M}$ . Ces isothermes sont linéaires.

- pour  $T < T_{Curie}$ , l'ordonnée à l'origine vaut  $M_s^2 = -\frac{a}{b}$  ( $a < 0$  et  $b > 0$ ) qui est le carré de l'aimantation spontanée du système à la température  $T$ .
- Pour  $T > T_{Curie}$  ( $a > 0$ ) il n'y a plus d'aimantation spontanée et l'abscisse à l'origine vaut  $\frac{1}{\chi} = \frac{a}{\mu_0}$  [61].

- Le tracé d'Arrott qui passe par l'origine correspond à la température de Curie (Fig.4.9).

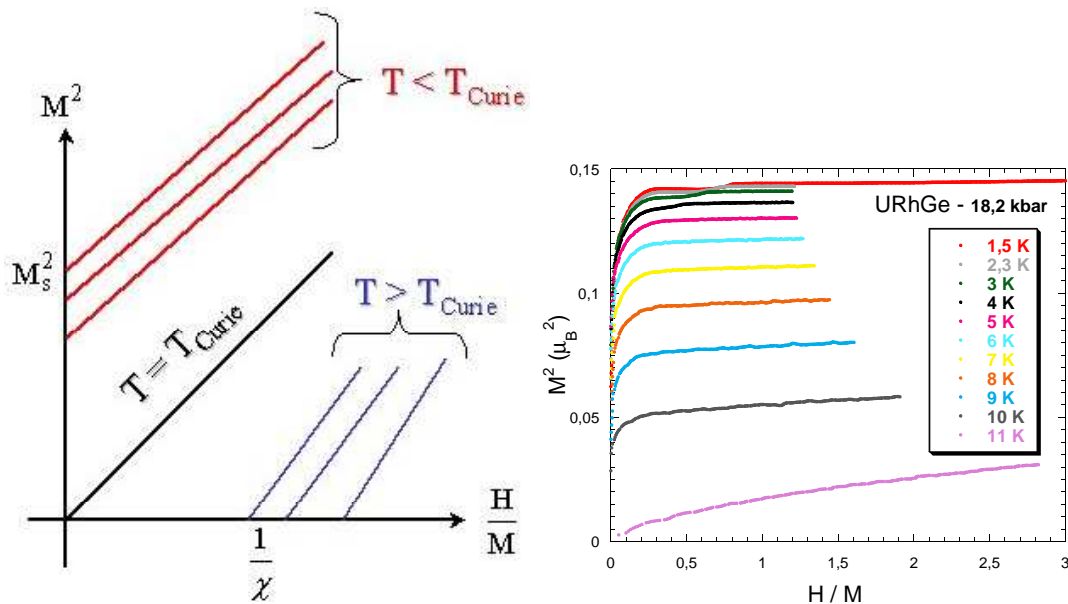


FIG. 4.9 – Tracés d'Arrott obtenus pour URhGe à 18,2 kbar.

Sur la même figure, on trouve un exemple de ce type de tracé obtenu pour URhGe à 18,2 kbar. On obtient effectivement des droites à toute température sauf aux faibles valeurs de  $\frac{H}{M}$  à cause de la subdivision de l'échantillon en domaines magnétiques. On observe une anomalie pour les isothermes  $T < 3$  K aux faibles valeurs de  $\frac{H}{M}$  : celle-ci est due au signal diamagnétique provenant du morceau d'étain (également présent dans la chambre de pression) que nous utilisons pour estimer la valeur de la pression. Le champ correspondant à cette transition est voisin du champ critique de l'étain  $H_c = 0,035$  T. Pour obtenir l'aimantation spontanée  $M_s$ , on extrapole ces droites à  $\frac{H}{M} = 0$  pour chaque température.

Finalement en traçant  $M_s = f(T)$  on obtient la dépendance en température de l'aimantation spontanée. Une extrapolation à  $T = 0$  K de cette dernière courbe, en utilisant une loi du type  $(M_s^2 - M^2) \propto T^2$ , nous donne accès au moment ordonné  $M_s$  à la pression  $P$  et  $T = 0$  K.

### 4.1.3 Résistivité électrique sous pression

#### Détails expérimentaux

Nous avons utilisé un échantillon sous forme polycristalline synthétisé par D. Aoki. Il possède un rapport de résistivité égal à 105 et présente une transition supraconductrice vers 0,270 K à pression ambiante. La mesure a été réalisée par détection synchrone selon la technique 4 fils standard à la fréquence de 17 Hz et un courant de  $50 \mu A$  à basse température. La cellule de pression a été montée sur un réfrigérateur à dilution dont la température de base est 0,060 K.

#### Détermination de $T_{Curie}$ et $T_c$

L'anomalie ferromagnétique est clairement visible (Fig.4.10) mais s'avère être beaucoup plus large que celles observées par calorimétrie et par aimantation sur des monocristaux.  $T_{Curie}$  est donnée par la rupture de pente qui marque l'entrée dans la phase ferromagnétique.

D'après la figure 4.10 un écart à la loi quadratique du liquide de Fermi observé dès 0,4 K indique la formation du condensât supraconducteur alors que la résistivité s'annule seulement vers 0,270 K (à pression ambiante). Le fait que l'échantillon se présente sous forme polycristalline conduit à une large distribution de  $T_c$  (et de  $T_{Curie}$ ) au sein de celui-ci et implique que les transitions supraconductrices sont larges de l'ordre 0,130 K. Cet élargissement est certainement aussi dû à une éventuelle distribution de contraintes dans le matériau lorsque ce dernier est pressurisé.

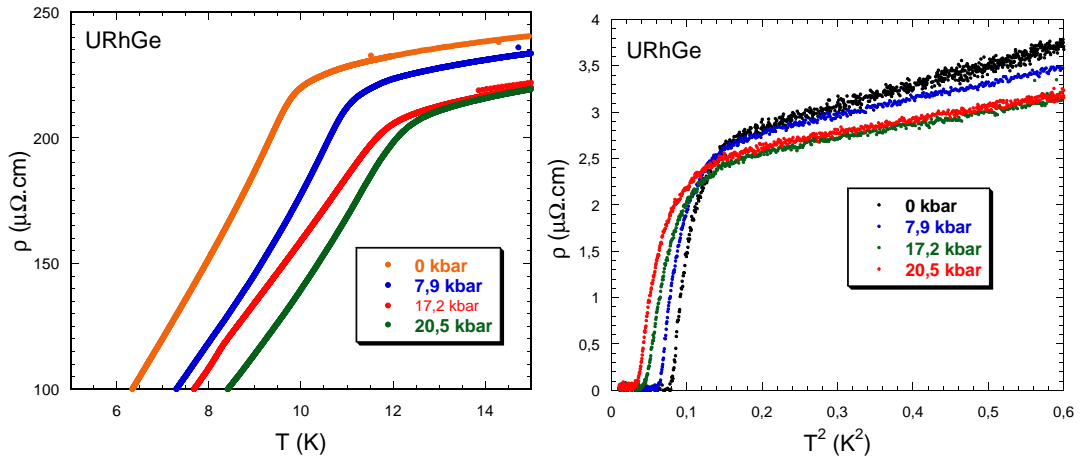


FIG. 4.10 – A gauche, anomalie ferromagnétique observée pour plusieurs valeurs de la pression. A droite, dépendance de la résistivité avec le carré de la température pour plusieurs pressions inférieures à 20,5 kbar.

Bien que cela conduise à une sous-estimation de la température critique supraconductrice, il nous faut choisir  $T_c$  comme la température pour laquelle la résistivité s'annule. Finalement le diagramme de phase obtenu par résistivité est illustré sur la figure 4.11.

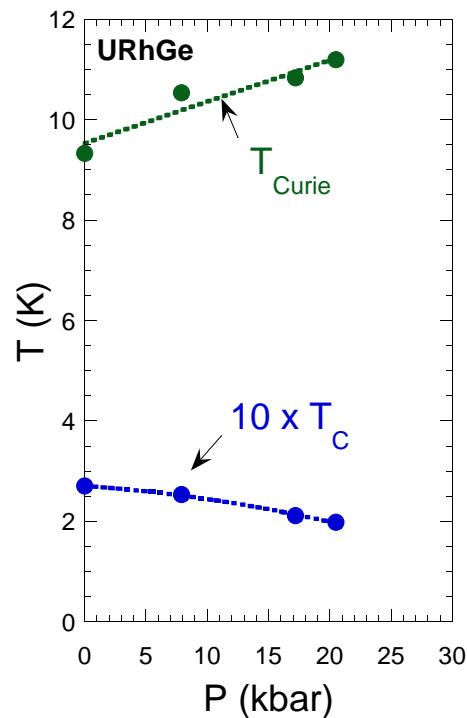


FIG. 4.11 – Diagramme de phase obtenu par des mesures de résistivité.

## 4.1.4 Comparaison des résultats

Nous avons reporté sur la figure 4.12 les variations de  $T_{Curie}$  avec la pression obtenues par ces trois techniques. Les résultats sont en bon accord aux incertitudes expérimentales près jusqu'à 20 kbar. La définition de  $T_{Curie}$  comme le milieu de la transition s'avère être un critère convenable pour décrire l'évolution de la température d'ordre malgré les élargissements provoqués à la fois par le milieu transmetteur et par l'échantillon lui-même. La pente estimée est faible et vaut :  $\frac{dT_{Curie}}{dp} \approx 0,077 \text{ K.kbar}^{-1}$ .

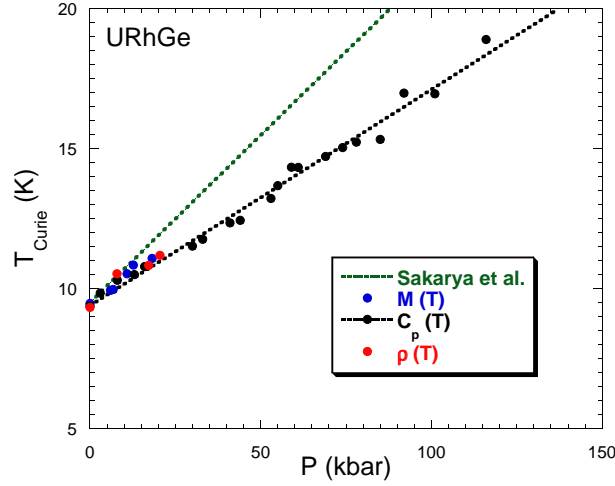


FIG. 4.12 – Comparaison des dépendances en pression de  $T_{Curie}$  obtenues par résistivité, aimantation et chaleur spécifique. La courbe en pointillés verts est la dépendance prédite par Sakarya et al. [62] à l'aide de mesures de chaleur spécifique et de dilatation thermique réalisées à pression nulle.

Grâce à des expériences de dilatométrie associées à des mesures de chaleur spécifique (à pression ambiante, Fig.4.13), Sakarya et al. [62] ont prédit l'évolution de la température de Curie avec la pression. Pour une transition du second ordre leurs mesures permettent de calculer  $\frac{dT_{Curie}}{dP}$  au moyen de la relation d'Ehrenfest :

$$\frac{dT_{Curie}}{dp} = \frac{V_m \Delta \alpha}{\Delta \left( \frac{C_p}{T} \right)} \approx 0,119 \text{ K.kbar}^{-1} \quad (4.3)$$

où :  $\Delta \left( \frac{C_p}{T} \right)$  et  $\Delta \alpha$  sont respectivement les hauteurs des sauts de chaleur spécifique et d'expansion thermique (en volume) à  $T_{Curie}$  et  $V_m$  est le volume molaire.

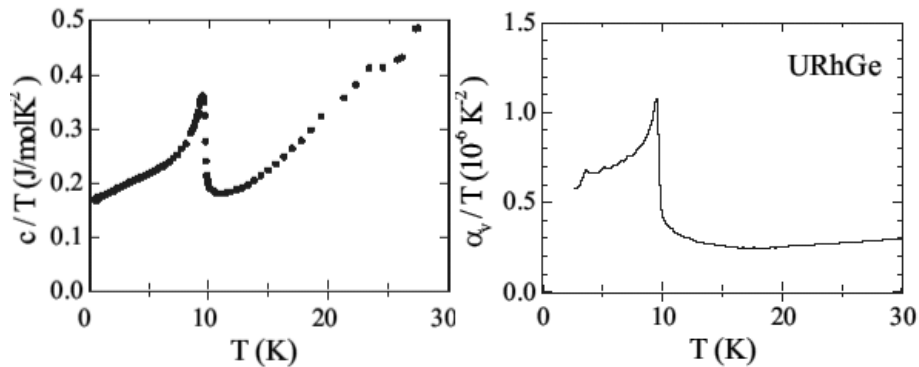


FIG. 4.13 – Courbes de chaleur spécifique et d'expansion thermique, d'après [62].

Cette valeur diffère de 54 % avec celle que nous avons obtenue. Cet écart peut être dû au fait que la valeur prédite par la relation d'Ehrenfest reflète uniquement la pente initiale de  $T_{Curie} = f(P)$  à  $P = 0$  kbar. Dans ce cas la dépendance de  $T_{Curie}$  n'est pas linéaire à basse pression. L'écart peut aussi provenir des difficultés expérimentales à déterminer les hauteurs des sauts de  $\frac{C_p}{T}$  et  $\frac{\alpha_V}{T}$  (Fig.4.13) à cause de la largeur intrinsèque de la transition et des contributions dues aux fluctuations critiques.

## 4.2 Interprétation

### 4.2.1 Evolution du moment magnétique avec la pression

La dépendance en pression du moment ordonné est représentée sur la figure 4.14. Celui-ci varie peu et a seulement chuté de 4 % à 18,2 kbar tout comme le moment effectif déduit de la loi de Curie-Weiss.

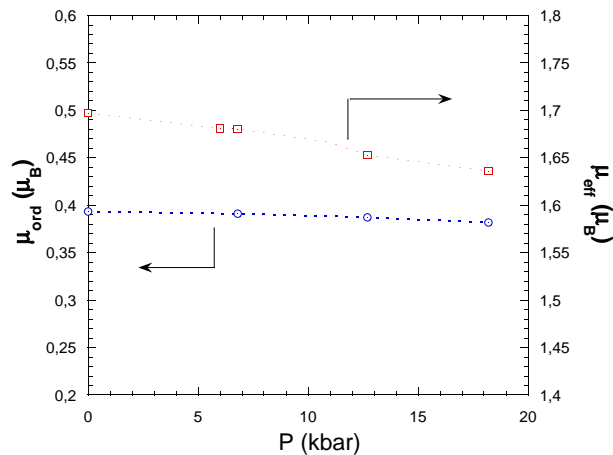


FIG. 4.14 – Variation du moment ordonné et du moment effectif (déduit de la loi de Curie-Weiss) en fonction de la pression.

Cette diminution peut s'interpréter par le blocage du moment orbital. En effet, à cause du large couplage spin-orbite dans les alliages  $5f$  le moment magnétique est la somme d'une contribution orbitale et d'une contribution de spin de signe opposé [63] :

$$\mu = \mu_L + \mu_S = \mu_B(L^z + 2S^z) \quad (4.4)$$

Dans les actinides légers la première est généralement beaucoup plus importante. C'est le cas d'URhGe pour lequel Yamagami [64] a démontré, par un calcul de structure de bandes, que  $\mu_L = 1,89 \mu_B$  et  $\mu_S = -1,39 \mu_B$ . Ainsi lorsqu'on applique la pression la bande  $5f$  s'élargit et la partie orbitale s'effondre plus rapidement que celle de spin et tend à s'annuler comme dans les métaux  $3d$  [65]. A titre de comparaison, Brooks et al. [66] ont démontré que la disparition du moment magnétique dans le composé antiferromagnétique itinérant UN ( $\mu = 0,73 \mu_B$ ) s'explique parfaitement par le blocage de la partie orbitale ( $\mu_L = -1,83 \mu_B$  à  $P = 0$  kbar) au fur et à mesure que la pression augmente.

Finalement la dépendance en température de l'aimantation reste naturellement inchangée (Fig.4.15) : on conserve toujours la même loi ( $M_s^2 - M^2$ )  $\propto T^2$  caractéristique d'un métal itinérant faiblement ferromagnétique à basse température.

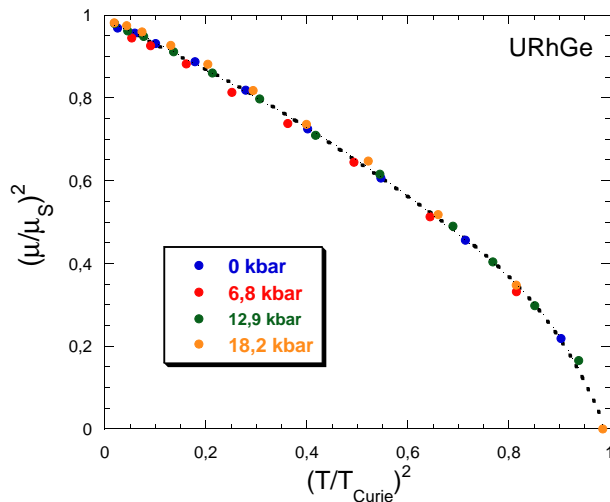


FIG. 4.15 – Variation du carré de l’aimantation (normalisée par l’aimantation à saturation) en fonction du carré de la température (normalisée par  $T_{Curie}$ ).

#### 4.2.2 Evolution de la température de Curie avec la pression

##### Comparaison avec $UGe_2$

Pour URhGe la température d’ordre ferromagnétique croît jusqu’à 130 kbar. Ce comportement est surprenant si on le compare à  $UGe_2$ . A pression ambiante la température de Curie et le moment ordonné d’URhGe sont respectivement 5 et 3 fois plus petits que ceux d’ $UGe_2$  : on s’attendrait donc à ce que l’ordre ferromagnétique du premier disparaisse bien en-deçà de la pression critique  $P_c \approx 17$  kbar trouvée pour le second [22]. Cette observation suggère que l’état fondamental d’URhGe est de nature différente de celui d’ $UGe_2$ .

Bien qu’URhGe présente à pression ambiante les caractéristiques d’un métal itinérant faiblement ferromagnétique son comportement sous pression contredit les prédictions des théories de fluctuations de spin dans lesquelles la température d’ordre doit décroître de façon monotone selon une loi du type  $T_{Curie} \propto M_s^{\frac{3}{2}} \propto (P_c - P)^{\frac{3}{4}}$  [67].

##### Comparaison avec les fermions lourds

Bien qu’inattendu le comportement magnétique d’URhGe sous pression n’est pas unique. En effet plusieurs fermions lourds à base de cérium comme  $CePd_{2+x}Ge_{2-x}$  ( $x=0$  et  $x=0,02$ ) [68] et  $CeRh_3B_2$  [69] ou à base d’ytterbium tel que  $YbNiSn$  [70] présentent une augmentation initiale de leur température d’ordre qui précède une chute brutale de celle-ci jusqu’à la pression critique. Cependant, dans ces composés on observe que la masse effective des quasiparticules lourdes (reflétée dans la large valeur  $\gamma = \frac{C_p}{T}$ ) augmente à l’approche de  $P_c$  car les fluctuations de spin responsables de la destruction de l’ordre magnétique divergent à cette pression caractéristique.

Contrairement à ces composés et à  $UGe_2$  la masse effective d’URhGe chute avec la pression comme le montre la variation du coefficient  $A \propto m^{*2}$  de la résistivité à basse température (Fig.4.16).

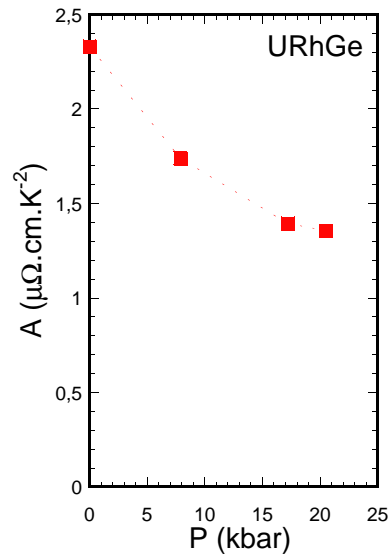


FIG. 4.16 – Variation du terme A de la résistivité avec la pression.

De plus Sakarya et al. ont également prédit une diminution de  $\gamma \propto m^*$  telle que<sup>2</sup> :

$$\frac{d \ln \gamma}{dp} = -\beta \cdot \Gamma_{el.} \approx -18 \text{Mbar}^{-1} \quad (4.5)$$

Les variations relatives  $\frac{\Delta m^*}{m^*}$  (entre 0 et 20 kbar) de la masse effective obtenues par A et  $\gamma$  valent respectivement - 23 % et -36 %. Ainsi il semblerait qu'URhGe s'éloigne d'une instabilité magnétique *i.e.* d'un point critique quantique au fur et à mesure que la pression augmente. Une extrapolation linéaire de  $T_{Curie} = f(P)$  indiquerait une pression critique négative de l'ordre de - 140 kbar qu'il serait théoriquement possible d'atteindre par une substitution chimique appropriée (dopage).

### Approche dans le modèle de Hill

A partir de la valeur du module de compressibilité  $\beta = 0,8 \text{ Mbar}^{-1}$  donnée par Sakarya [62] nous pouvons estimer la variation approximative de la distance interatomique avec la pression. A 130 kbar, le volume de la maille élémentaire a diminué de  $\approx 10 \%$  ce qui correspond à une distance entre atomes d'uranium réduite à 3,4 Å. D'après la figure 1.2, URhGe devrait déjà être paramagnétique. Le comportement sous pression d'URhGe ne peut pas être décrit dans le cadre de ce modèle. D'ailleurs le composé antiferromagnétique  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  [27] contredit également ses prédictions.

Cette violation est courante pour les alliages  $5f$  car ce modèle ne tient pas compte du rôle important de l'hybridation des orbitales  $f$  avec celles des ligands. Il ne considère que le recouvrement direct entre orbitales  $f$  centrées sur des atomes d'uranium voisins. D'ailleurs plusieurs calculs de bandes révèlent que l'hybridation  $5f$  - ligands domine largement le recouvrement  $5f$  -  $5f$  dans les alliages UTX comme le montre le tableau 4.1.

### Explication par le modèle de Cooper

Compte-tenu de la plus grande extension spatiale des orbitales  $5f$  par rapport aux orbitales  $4f$ , Cooper a proposé une alternative au modèle de Doniach pour décrire l'évolution du magnétisme dans les actinides légers.

<sup>2</sup> $\beta$  est le module de compressibilité isotherme et  $\Gamma_{el.}$  est le paramètre de Grüneisen électronique



Composé	$V_{ff}$ (meV)	$V_{fd}$ (meV)	$V_{fd}$ (meV)
UIrGe	128.4	615.8	749.1
UNiGe	147.1	287.4	179.3
UNiAl	166.0	527.1	828.0
UNiGa	165.8	458.7	778.1
UCoAl	172.7	536.43	872.1

TAB. 4.1 – Energies d’hybridation pour les alliages UTX, d’après [71].

L’hybridation des électrons  $5f$  avec les orbitales  $p$  ou  $d$  des ligands joue un rôle prépondérant. Ce modèle a été appliqué avec succès pour décrire l’évolution des propriétés magnétiques dans les monochalcogénures d’uranium tels que US, USe et UTe sous pression [72], [73].

Néanmoins son modèle requiert la connaissance précise de la structure de bandes du cristal et il nous permet, dans notre cas, de décrire le magnétisme d’URhGe uniquement de manière qualitative.

D’après Sheng et Cooper [74], la diminution des distances interatomiques due à la pression implique que les fonctions d’onde  $5f$  diffusent davantage en dehors des noyaux. Cette diffusion génère une augmentation de l’hybridation des électrons  $5f$  avec ceux des ligands et entraîne une diminution graduelle du moment magnétique par élargissement des bandes. L’intégrale d’échange  $J \propto T_m$  entre atomes d’uranium croit et peut conduire à une augmentation de la température d’ordre  $T_m$ .

Bien qu’initialement l’augmentation de l’intégrale d’échange soit le processus dominant c’est la réduction du moment qui domine à haute pression conduisant irrémédiablement à la disparition de l’ordre magnétique. La hausse de la température de Curie d’URhGe peut alors être expliquée par l’augmentation de l’intégrale d’échange. Néanmoins nous n’avons pas été en mesure d’atteindre la pression à partir de laquelle la réduction du moment par élargissement des bandes conduit à la chute de la température d’ordre et à la disparition du magnétisme.

### 4.2.3 Evolution de la supraconductivité sous pression

#### Supraconductivité, fluctuations de spin et instabilité magnétique

Plusieurs auteurs suggèrent [67], [75] que l’émergence de la supraconductivité au voisinage d’une instabilité magnétique est liée aux fluctuations de spin régnant dans cette région critique. L’appariement de 2 électrons en paires de Cooper est favorisée par un potentiel attractif de la forme :

$$V(\vec{q}, \omega) = -\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 \text{Re}(\chi(\vec{q}, \omega)) \quad (4.6)$$

où  $\text{Re}(\chi(\vec{q}, \omega))$  est la partie réelle de la susceptibilité dynamique  $\chi(\vec{q}, \omega)$ ,  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  sont les moments des 2 électrons constituant la paire de Cooper.

Expérimentalement on observe que la susceptibilité et la masse effective divergent à l’approche de  $P_c$  dans les composés antiferromagnétiques. Parallèlement la température de Néel s’effondre et  $T_c$  augmente (Fig.4.17). Au-delà de  $P_c$ ,  $T_c$  chute conjointement avec  $A$  et  $\gamma$  comme cela a été observé pour les fermions lourds antiferromagnétiques CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [19] et CeIn<sub>3</sub> [20].

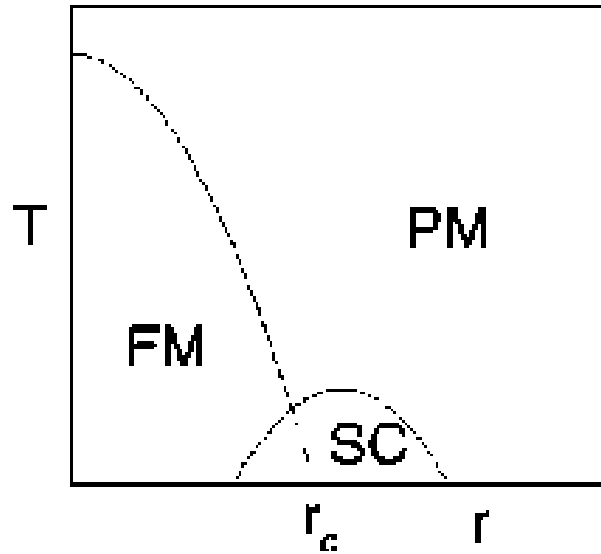


FIG. 4.17 – Variation de la température critique supraconductrice en fonction de la distance  $r$  au point critique, d'après [76].

Dans le cas d'URhGe, à 20,5 kbar,  $T_c$  et  $m^*$  ont chuté respectivement de 26 % et 23 % alors que  $T_{Curie}$  a augmenté de 10 %.

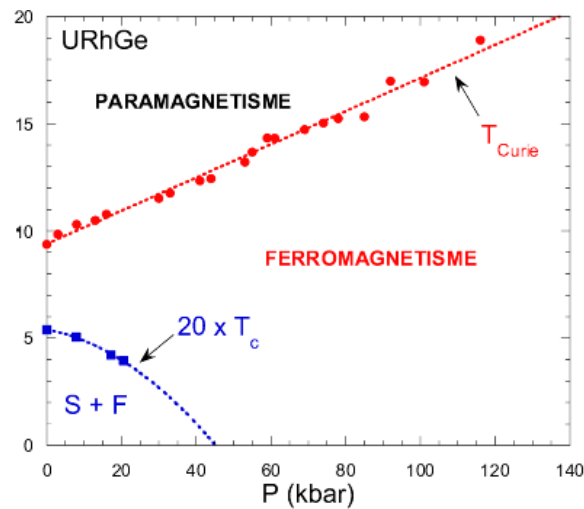


FIG. 4.18 – Diagramme de phase (P,T) d'URhGe.

En admettant que l'instabilité magnétique existe à  $P < 0$  kbar, il semble qu'URhGe s'en éloigne puisque  $T_{Curie}$  augmente alors que les fluctuations et  $T_c$  chutent conjointement. Ces observations semblent confirmer les prédictions de Roussev et Millis [76] (Fig.4.17) qui ont démontré que la valeur de  $T_c(P)$  est fortement liée à la distance  $r = |P - P_c|$  séparant la pression  $P$  de la pression critique  $P_c$ .

Par ailleurs les valeurs obtenues pour le paramètre de Grüneisen (Tab. 4.2) à pression ambiante soulignent que les différentes échelles d'énergie du système à savoir celles des fluctuations de spin, de l'ordre ferromagnétique et de la supraconductivité sont sensiblement égales en volume (au signe près).

La valeur  $\Gamma_{sf} = 14$  obtenue pour URhGe est largement inférieure à celles trouvées pour les fermions lourds  $CeNi_2Ge_2$  et  $CeRu_2Si_2$  pour lesquels  $\Gamma_{sf}$  vaut respectivement 1000 et 200 [17].

$\Gamma_{sf}$	$\Gamma_{Ferro}$	$\Gamma_{Supra}$
14	10	-16

TAB. 4.2 – Valeurs des paramètres de Grüneisen. Ces valeurs sont calculées à partir des dépendances en pression de A,  $T_{Curie}$  et  $T_c$  obtenues expérimentalement avec  $\beta = 0,8 \text{ Mbar}^{-1}$ .

### Supraconductivité stimulée par le ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique le champ interne, ou champ d'échange  $H_{exc}$ , entraîne le déplacement des surfaces de Fermi de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . Qualitativement, comme  $T_c$  varie exponentiellement avec la densité d'états, on peut définir 2 températures critiques  $T_{c\uparrow}$  et  $T_{c\downarrow}$  relatives à ces 2 orientations de spin. Une augmentation de la densité d'états pour une des directions de spin aura donc pour effet de faire croître la température critique : c'est la stimulation de la supraconductivité par le ferromagnétisme. Cet effet est similaire à celui prédit par Ambegaokar et Mermin [77] pour l' $^3$  superfluide sous champ appliqué : la température critique est donnée par :

$$T_c^{\uparrow,\downarrow}(H) \propto \omega_c e^{-\frac{1}{VN(E_f \pm \mu_B H)}} \propto T_c \left[ 1 \pm \mu_B H \left( \frac{N'}{N(E_f)} \right) \ln \frac{\omega_c}{T} \right] \quad (4.7)$$

où :  $N'$  est la dérivée de la densité d'états,  $\omega_c$  une énergie de coupure et  $V$  le potentiel d'interaction.

En prenant la valeur de  $T_c$  la plus grande, cette équation se simplifie et s'écrit [78] :

$$\left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_{exc} = \frac{T_c(H_{exc}) - T_c}{T_c} \approx \frac{\mu H_{exc}}{E_f} \quad (4.8)$$

où :  $\mu$  est le moment magnétique du composé et où nous avons remplacé  $H$  par  $H_{exc}$  pour décrire la supraconductivité dans un ferromagnétique.

Néanmoins le champ détruit la supraconductivité par effet orbital, modélisé par  $H_{em}$ , qui conduit à une réduction de la température critique [78] tel que :

$$\left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_{em} = \frac{T_c(H_{em}) - T_c}{T_c} \approx -\frac{\xi_0^2 H_{em}}{\phi_0} \approx -\frac{E_f \mu_B H_{em} m}{T_c^2 m^*} \quad (4.9)$$

où :  $\phi_0$  est le quantum de flux,  $m$  est la masse de l'électron libre,  $m^*$  est la masse effective.

La supraconductivité est stimulée par le ferromagnétisme si :

$$\frac{H_{exc}}{H_{em}} > \frac{E_f^2 m}{T_c^2 m^*} \quad (4.10)$$

La compétition entre l'échange et l'effet orbital a été avancée par Walker et Samokhin [79] pour décrire l'évolution de  $T_c$  et de  $T_{Curie}$  pour le composé  $ZrZn_2$ .

A partir de nos données expérimentales on peut calculer la variation relative entre 0 et 20 kbar du terme  $\frac{\mu H_{exc}}{E_f} \propto \frac{k_B T_{Curie} m^*}{\mu}$  de l'égalité (4.8) car  $k_B T_{Curie} \approx \mu H_{exc}$  et  $E_f \propto m^{*-1} \propto \gamma^{-1}$ .

Le terme  $\left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_{exc}$  diminue de 23 % entre 0 et 20 kbar. Parallèlement le terme  $\left( \frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_{em} \propto -\frac{E_f \mu_B H_{em} m}{T_c^2 m^*}$  qui varie comme  $\mu m^{*-2} T_c^{-2}$  augmente rapidement sous pression.

A la lumière de ces estimations la diminution de  $T_c$  avec la pression appliquée peut se comprendre par l'effet orbital (qui tend à briser les paires de Cooper). Au fur et à mesure que la pression augmente la supraconductivité est également de moins en moins stimulée par l'ordre ferromagnétique.

### 4.3 Conclusion

Nous avons établi le diagramme de phase (P,T) du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe. Nos résultats révèlent que la température de Curie croît jusqu'à la pression maximale atteinte de 130 kbar. Parallèlement le moment ordonné décroît lentement et  $T_c$  chute également. Malheureusement nous n'avons pas pu atteindre la pression à laquelle l'ordre ferromagnétique disparaît. Nos mesures n'ont pas révélé l'existence d'une éventuelle transition magnétique supplémentaire comme observé pour UGe<sub>2</sub>.

Il apparaît qu'URhGe s'éloigne d'une instabilité magnétique et l'évolution du magnétisme sous pression ne peut pas être comprise dans le cadre du modèle de Doniach si populaire pour décrire une grande majorité de composés à fermions lourds. On lui préférera les arguments de Cooper qui invoque l'hybridation des orbitales  $5f$  avec celles des ligands comme étant à l'origine à la fois de la hausse de  $T_{Curie}$  et de la diminution du moment ordonné sous pression.

Finalement l'effet orbital ainsi que la stimulation de la supraconductivité par l'échange semblent être des explications possibles de la suppression de  $T_c$  sous pression.



## Chapitre 5

# Supraconductivité non conventionnelle et symétrie du paramètre d'ordre d'URhGe

### 5.1 Rappels

#### 5.1.1 Éléments de la théorie BCS

La description microscopique de l'état fondamental supraconducteur a été donnée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer et est connue sous le nom de théorie BCS [2]. Sous l'effet d'un potentiel attractif  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  des électrons de vecteur d'onde et de spin opposés respectivement  $(-\vec{k}, \downarrow)$ ,  $(\vec{k}, \uparrow)$  s'apparient pour donner naissance à des paires de Cooper. Cette attraction est due à l'interaction de ces électrons avec les vibrations du réseau cristallin (phonons) : c'est le couplage électron-phonon.

Les paires de Cooper se trouvent dans un état singulet avec un moment orbital nul. On parle de supraconductivité de type  $s$ .

La formation de ces paires est un processus favorable du point de vue énergétique (théorème de Cooper [2]) et elle s'accompagne de l'ouverture d'un gap  $\Delta(\vec{k})$  dans le spectre des excitations. Pour une surface de Fermi sphérique et un potentiel attractif isotrope le gap BCS est aussi isotrope,  $\Delta(\vec{k}) = \Delta_0$ , comme le montre la figure 5.1.

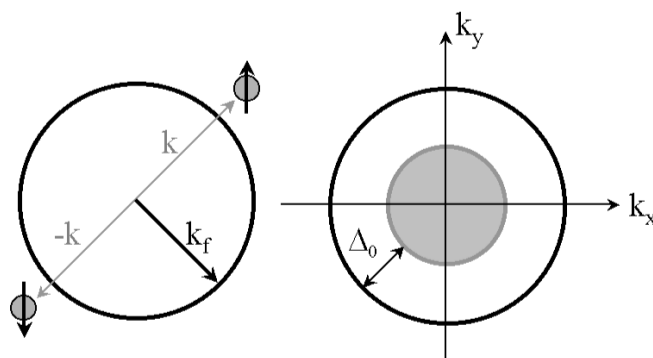


FIG. 5.1 – A gauche, une paire de Cooper composée de 2 électrons dans les états  $(\vec{k}, \uparrow)$  et  $(-\vec{k}, \downarrow)$ . A droite, le gap BCS d'une surface de Fermi sphérique.

### 5.1.2 Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau

Une autre possibilité pour décrire l'état supraconducteur près de  $T_c$  est la théorie de Ginzburg-Landau [80]. La supraconductivité est une transition de phase du second ordre au sens défini par Landau. Les paires de Cooper sont caractérisées par un état macroscopique de cohérence de phase et sont décrites par une fonction d'onde macroscopique : c'est le paramètre d'ordre noté  $\psi(\vec{r})$  qui est défini par :

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\theta} \quad (5.1)$$

où :  $|\psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r})$  est la densité d'électrons superfluides au point  $\vec{r}$  et  $\theta$  la phase de ce paramètre d'ordre. Comme pour toute transition du second ordre le paramètre d'ordre devient non nul lorsque le système passe dans son état supraconducteur et cette transition s'accompagne d'une brisure de symétrie : les états quantiques qui ont des phases différentes ne sont plus des états équivalents. On dit que la supraconductivité brise l'invariance de jauge globale notée  $\mathbf{U}(1)$ .

La théorie de Ginzburg-Landau décrit bien cette transition lorsque le paramètre d'ordre est petit *i.e.* près de  $T_c$ . On peut ainsi développer l'énergie libre en puissances de  $|\psi(\vec{r})|^2$  :

$$F_s = F_n + \frac{a}{2}|\psi|^2 + \frac{b}{4}|\psi|^4 + \dots \quad (5.2)$$

où les paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être reliés à la théorie microscopique.

### 5.1.3 Etat de spin des paires de Cooper

Les paires de Cooper sont composées de particules de spin  $\frac{1}{2}$  et doivent satisfaire au principe d'exclusion de Pauli : la fonction d'onde totale du système (orbitale+spin) doit être antisymétrique vis-à-vis de la permutation des particules [81].

$$g(\vec{k})\chi_{12} = -g(-\vec{k})\chi_{21} \quad (5.3)$$

où :  $g(\vec{k})$  est la partie orbitale et  $\chi_{12}$  la fonction d'onde de spin.

#### Etat singulet (S=0)

Si la partie orbitale de la fonction d'onde est paire (*i.e.*  $L=0, 2, 4 \dots$ )<sup>1</sup> alors c'est la fonction d'onde de spin qui est antisymétrique. Cette dernière correspond à l'état singulet ( $S=0, S_z=0$ ). La fonction d'onde de l'état singulet s'écrit alors [81] :

$$|S = 0, S_z = 0\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_y \quad (5.4)$$

où  $\sigma_y$  est une des matrices de Pauli  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ .

Le paramètre d'ordre singulet a pour expression :

$$\psi^s(\vec{k}) = g(\vec{k})i\sigma_y \quad (5.5)$$

---

<sup>1</sup>On utilise la notation spectroscopique : si  $L=0$  on a un supraconducteur  $s$ , si  $L=1$  alors c'est un supraconducteur  $p$ , etc...

### Illustration

Prenons le cas d'un supraconducteur  $s$  c'est-à-dire de moment orbital  $L=0$ . On peut alors décomposer ce paramètre d'ordre sur la base des harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}(\vec{k})$  de telle sorte que :

$$\psi^s(\vec{k}) = g(\vec{k})i\sigma_y = \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} a_{\ell m}(\vec{r})Y_{\ell m}(\vec{k})i\sigma_y \quad (5.6)$$

Si  $\ell=0$  alors  $m=0$  et  $\psi^s(\vec{r}) = a_{00}(\vec{r})i\sigma_y$  où  $a_{00}(\vec{r})$  est un nombre complexe. On retrouve le paramètre d'ordre de Ginzburg-Landau  $\psi(\vec{r}) = a_{00}(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\theta}$  introduit précédemment.

### Etat triplet (S=1)

Dans ce cas c'est la fonction d'onde de spin qui est symétrique. Il existe 3 états possibles de spin total  $S=1$  :

$$S_z = \begin{cases} 1, & |\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ 0, & |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ -1, & |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

Le paramètre d'ordre triplet se décompose de la manière suivante [81] :

$$\Delta(\vec{k}) = \psi^t(\vec{k}) = g_1(\vec{k})|\uparrow\uparrow\rangle + g_2(\vec{k})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + g_3(\vec{k})|\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} g_1(\vec{k}) & g_2(\vec{k}) \\ g_2(\vec{k}) & g_3(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Finalement on définit par commodité le vecteur  $\vec{d}(\vec{k})$  par :

$$\psi^t(\vec{k}) = i(\vec{d}(\vec{k})\vec{\sigma})\sigma_y = (d_x(\vec{k})\sigma_x + d_y(\vec{k})\sigma_y + d_z(\vec{k})\sigma_z)i\sigma_y \quad (5.8)$$

Le paramètre d'ordre triplet a pour expression :

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \psi^t(\vec{k}) = \begin{pmatrix} -d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) & d_z(\vec{k}) \\ d_z(\vec{k}) & d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Le vecteur  $\vec{d}(\vec{k})$  contient ainsi toutes les informations sur la structure orbitale et sur la structure de spin de l'état triplet en question. Sa direction donne l'orientation de l'état de spin par :

$$\vec{d}(\vec{k}) \cdot \vec{S} = 0 \quad (5.10)$$

## 5.2 Notions de supraconductivité non conventionnelle

### 5.2.1 Définition

Nous avons vu que la transition supraconductrice s'accompagne de la brisure de l'invariance de jauge globale notée  $\mathbf{U}(1)$ . Ce groupe  $\mathbf{U}(1)$  contient tous les éléments  $e^{i\theta}$  où  $\theta$  est un angle quelconque.

Formellement on dit qu'un **supraconducteur est non conventionnel** lorsque la symétrie de son paramètre d'ordre est plus basse que  $\mathbf{R} \otimes \mathbf{G}$  où  $\mathbf{R}=\{E, R\}$  est le groupe de renversement du temps<sup>2</sup> et  $\mathbf{G}$  est le groupe de symétrie ponctuelle du cristal. En d'autres termes il y a une brisure de symétrie supplémentaire à celle de l'invariance de jauge [81], [60].

<sup>2</sup>L'opérateur R transforme un élément en son complexe conjugué.



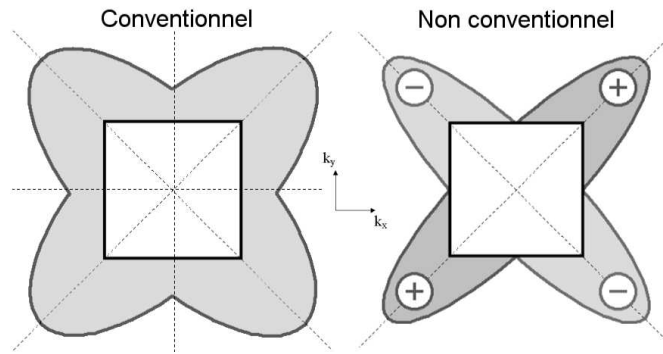


FIG. 5.2 – Gap conventionnel et non conventionnel pour une surface de Fermi carrée [60]

### Illustration

On a représenté sur la figure 5.2 une surface de Fermi carrée de symétrie  $\mathbf{D}_4$ . A gauche, le gap supraconducteur possède toutes les symétries du carré : il a bien la symétrie  $\mathbf{D}_4$ . Bien qu'anisotrope, c'est un gap conventionnel. En revanche, à droite, selon la direction de  $\vec{k}$  la phase du gap change : le gap ne possède plus les deux axes de symétrie respectivement parallèles à  $\vec{k}_x$  et  $\vec{k}_y$ . Il s'agit d'un gap non conventionnel [60] car sa symétrie est inférieure à  $\mathbf{D}_4$ . On remarquera que cette baisse de symétrie engendre des zones où le gap s'annule.

### 5.2.2 Symétrie de la phase supraconductrice

Pour définir toutes les symétries possibles d'un état supraconducteur, nous devons faire appel à la théorie des groupes<sup>3</sup>. La méthode générale pour obtenir les classes supraconductrices a été donnée par Gor'kov [82], [83].

Déterminer la symétrie du paramètre d'ordre revient à trouver le sous-groupe du groupe paramagnétique  $\mathbf{G}_{para} = \mathbf{U}(1) \otimes \mathbf{R} \otimes \mathbf{G}$  dont les opérations de symétrie laissent le paramètre d'ordre invariant. Ces sous-groupes sont appelés les classes supraconductrices [81] du cristal et seront notées  $\mathbf{S}_\alpha$ .

D'après la théorie générale de Landau des transitions de phase [84], le paramètre d'ordre se transforme selon les **représentations irréductibles** du groupe ponctuel  $\mathbf{G}$  du cristal.

- Les états conventionnels possèdent l'intégralité des symétries ponctuelles du cristal. Ils appartiennent à la représentation *identité* (notée  $A_1$ ) et sont décrits par la classe supraconductrice  $\mathbf{R} \otimes \mathbf{G}$ .
- Chaque état non conventionnel appartient à une représentation  $\Gamma$  de  $\mathbf{G}$  autre que  $A_1$ .

Pour décrire le paramètre d'ordre  $\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k})$  il est nécessaire d'utiliser des fonctions formant une base de la représentation irréductible [81]<sup>4</sup>  $\Gamma$  de  $\mathbf{G}$ . Si  $\{\psi_i^\Gamma(\vec{k})\}$  sont les fonctions de base de la représentation  $\Gamma$  alors le paramètre d'ordre s'écrit :

$$g(\vec{k}) = \sum_{i=1}^{d_\Gamma} \eta_i \psi_i^\Gamma(\vec{k}) \text{ pour l'état singulet} \quad (5.11)$$

<sup>3</sup>Tout groupe  $\mathbf{G}$  sera noté en caractères gras et les éléments  $G$  seront en caractères normaux :  $G \in \mathbf{G}$

<sup>4</sup>on dit qu'un ensemble de fonctions  $\{\psi_i^\Gamma(\vec{k})\}$  forme une base d'une représentation irréductible d'un groupe de symétrie  $\mathbf{G}$  si toute fonction de cette base se transforme, par une opération  $G$  de ce groupe, en une combinaison linéaire de fonctions appartenant à cette même base telle que :  $\psi_i^\Gamma(G\vec{r}) = \sum_{j=1}^{d_\Gamma} c_{ij} \psi_j^\Gamma(\vec{r})$

Pour les états triplets il faut utiliser des fonctions de base vectorielles et :

$$\vec{d}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{d_\Gamma} \eta_j \psi_j^\Gamma(\vec{k}) \quad (5.12)$$

où :  $d_\Gamma$  est la dimension de la représentation  $\Gamma$  et  $\eta_j \in \mathbb{C}$

Finalement des états supraconducteurs ayant des températures critiques différentes appartiennent à des représentations irréductibles différentes *i.e.*  $T_c = T_c(\Gamma)$  [81].

### 5.3 L'état fondamental supraconducteur d'URhGe

Nous allons étudier dans cette section les symétries possibles du paramètre d'ordre (et du gap) pour le composé ferromagnétique-supraconducteur URhGe.

#### 5.3.1 Symétrie ponctuelle

URhGe est un cristal orthorhombique de groupe spatial **Pnma**. Le groupe de symétrie ponctuelle associé est  $\mathbf{D}_{2h}$  (ou **mmm**) dont les éléments de symétrie sont représentés sur la figure 5.3.

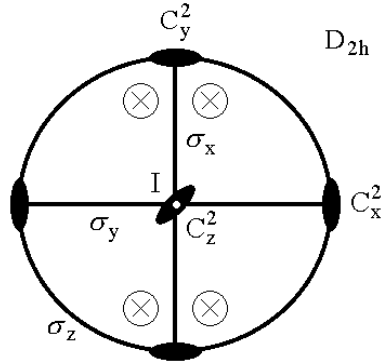


FIG. 5.3 – Projection stéréographique du groupe ponctuel  $\mathbf{D}_{2h}$  représentant tous les éléments de symétrie de ce groupe.

Les éléments de ce groupe sont les suivants :

$$\mathbf{G} = \mathbf{D}_{2h} = \mathbf{D}_2 \otimes \mathbf{I} = \{E, C_2^x, C_2^y, C_2^z\} \otimes \mathbf{I} \quad (5.13)$$

où :  $\mathbf{I}$  est le groupe de l'inversion  $\mathbf{I} = \{E, I\}$  et  $C_2^i$  est une rotation d'ordre 2 autour de l'axe  $\vec{i}$ .

Nous tiendrons uniquement compte de la symétrie d'orientation du cristal c'est-à-dire seulement des éléments du groupe ponctuel (pas de translations) [81]. La raison est la suivante : dans URhGe la longueur de cohérence des paires de Cooper est bien plus grande que les paramètres de maille du cristal. Considérer les opérations de translation n'apportera donc pas d'informations supplémentaires sur la symétrie du paramètre d'ordre puisque celui-ci varie à l'échelle de  $\xi_0$ .

Comme nous le verrons par la suite, la présence de l'inversion impose de choisir la parité du paramètre d'ordre (singulet ou triplet), il suffit donc de travailler avec  $\mathbf{D}_2$  [85] [78].

$$\mathbf{D}_2 = \{E, C_2^x, C_2^y, C_2^z\} \quad (5.14)$$

Ce groupe possède 4 représentations irréductibles dont la table des caractères est donnée dans le tableau 5.1 [85]. Toutes ces représentations sont unidimensionnelles. Le paramètre d'ordre  $\psi^\Gamma(\vec{k})$

$\mathbf{D}_2$	E	$C_2^x$	$C_2^y$	$C_2^z$
A <sub>1</sub>	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	-1	-1	1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1
B <sub>2</sub>	1	1	-1	-1

TAB. 5.1 – Table des caractères du groupe  $\mathbf{D}_2$  [85].

l'est également : il y a alors une correspondance biunivoque entre les représentations irréductibles  $\Gamma$  et les classes supraconductrices  $\mathbf{S}_\alpha$  [81]. Schématiquement :

$$\mathbf{S}_\alpha \longleftrightarrow \psi^\Gamma(\vec{\mathbf{k}}) \longleftrightarrow \Gamma \longleftrightarrow \mathbf{T}_c(\Gamma) \quad (5.15)$$

### 5.3.2 Groupe magnétique

URhGe est un composé ferromagnétique. La recette pour déterminer le groupe magnétique a été établie par Landau [84]. On définit le groupe paramagnétique du cristal  $\mathbf{G}_{para} = \mathbf{R} \otimes \mathbf{G}$ . Ce groupe contient tous les éléments du groupe ponctuel  $\mathbf{G}$ , l'opérateur de renversement du temps R et tous les produits  $\mathbf{R}G_i$  où  $G_i$  décrit  $\mathbf{G}$ .

Les groupes magnétiques possibles sont ceux qui laissent l'aimantation invariante. Ils constituent des sous-groupes de  $\mathbf{G}_{para}$ . L'aimantation se transforme également selon les représentations irréductibles  $\Gamma$  de  $\mathbf{G}$ . Celles-ci étant unidimensionnelles on peut donc associer à chacune un groupe magnétique.

Il y a 4 groupes possibles pour  $\mathbf{G} = \mathbf{D}_2$ . Ils sont résumés dans le tableau 5.2.

Représentation	Groupe magnétique	Eléments
A <sub>1</sub>	$\mathbf{D}_2(\mathbf{E})$	$\{E, C_2^x, C_2^y, C_2^z\}$
A <sub>2</sub>	$\mathbf{D}_2(C_2^z)$	$\{E, RC_2^x, RC_2^y, C_2^z\}$
B <sub>1</sub>	$\mathbf{D}_2(C_2^y)$	$\{E, RC_2^x, C_2^y, RC_2^z\}$
B <sub>2</sub>	$\mathbf{D}_2(C_2^x)$	$\{E, C_2^x, RC_2^y, RC_2^z\}$

TAB. 5.2 – Groupes magnétiques compatibles avec le groupe ponctuel  $\mathbf{D}_2$  [78].

### Application à URhGe

En dessous de 9,5 K URhGe devient ferromagnétique avec un moment ordonné  $\vec{M}$  parallèle à l'axe  $\vec{z}$ . Cette aimantation (parallèle à  $\vec{z}$  dans la phase ferromagnétique et nulle dans la phase paramagnétique) représente le paramètre d'ordre de la transition.

Un de ces 4 groupes est celui d'URhGe : c'est celui qui conserve la composante de  $\vec{M}$  parallèle à  $\vec{z}$ . Il s'agit donc de :

$$\mathbf{D}_2(C_2^z) = \{E, RC_2^x, RC_2^y, C_2^z\} \quad (5.16)$$

### 5.3.3 Classe supraconductrice

Le paramètre d'ordre supraconducteur  $\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k})$  constitue la fonction d'onde macroscopique des paires de Cooper dans le condensat supraconducteur. Nous allons suivre la procédure donnée par Mineev [78] pour déterminer les classes supraconductrices.

$\mathbf{D}_{2h}$  contient l'inversion. Si le paramètre d'ordre est singulet alors :

$$\psi^s(\vec{k}) = g(\vec{k})i\sigma_y \text{ et } Ig(\vec{k}) = g(\vec{k}) \quad (5.17)$$

alors que si celui-ci est triplet :

$$\psi^t(\vec{k}) = i(\vec{d}(\vec{k})\vec{\sigma})\sigma_y \text{ et } Id(\vec{k}) = -\vec{d}(\vec{k}) \quad (5.18)$$

On en déduit que la présence de l'inversion interdit les états du type  $a\psi^s + b\psi^t$  [81]. Les 2 conditions ne pouvant pas être satisfaites simultanément il nous faut choisir la parité. Nous étudierons uniquement le cas de la supraconductivité de spin triplet.

### Transition paramagnétique-supraconducteur

Selon Mineev [78] les classes supraconductrices sont isomorphes<sup>5</sup> au groupe ponctuel  $\mathbf{D}_2$ . On forme le groupe paramagnétique du cristal :

$$\mathbf{G}_{\text{para}} = \mathbf{U}(1) \otimes \mathbf{R} \otimes \mathbf{G} \quad (5.19)$$

et on cherche les sous-groupes de  $\mathbf{G}_{\text{para}}$  qui sont isomorphes à  $\mathbf{G}$ . En combinant les éléments de symétrie de  $\mathbf{D}_2$  avec  $e^{i\pi}$  (qui est un élément de  $\mathbf{U}(1)$ ) on obtient les 4 classes supraconductrices  $\mathbf{S}_\alpha$  du tableau 5.3.

Représentation	Classe supraconductrice	Eléments
A <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	$\{E, C_2^x, C_2^y, C_2^z\}$
A <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	$\{E, e^{i\pi}C_2^x, e^{i\pi}C_2^y, C_2^z\}$
B <sub>1</sub>	S <sub>3</sub>	$\{E, e^{i\pi}C_2^x, C_2^y, e^{i\pi}C_2^z\}$
B <sub>2</sub>	S <sub>4</sub>	$\{E, C_2^x, e^{i\pi}C_2^y, e^{i\pi}C_2^z\}$

TAB. 5.3 – Classes supraconductrices compatibles avec le groupe ponctuel  $\mathbf{D}_2$  pour un composé paramagnétique-supraconducteur.

### Transition ferromagnétique-supraconducteur

Cependant comme l'ont souligné Fomin [85] puis Mineev [78], URhGe comme UGe<sub>2</sub> passe d'un état ferromagnétique à un état supraconducteur et non d'un état paramagnétique à un état supraconducteur. Le paramètre d'ordre supraconducteur se transforme selon les coreprésentations irréductibles du groupe magnétique  $\mathbf{D}_2(\mathbf{C}_2^z)$  et non selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel  $\mathbf{D}_2$ .

Ces classes sont alors des sous-groupes de  $\mathbf{U}(1) \otimes \mathbf{D}_2(\mathbf{C}_2^z)$  et non de  $\mathbf{U}(1) \otimes \mathbf{R} \otimes \mathbf{D}_2$ . Elles sont ainsi isomorphes au groupe magnétique  $\mathbf{D}_2(\mathbf{C}_2^z)$ . Ces classes sont détaillées dans le tableau 5.4.

Coreprésentation	Classe supraconductrice	Eléments
A <sub>1</sub>	$\mathbf{D}_2(\mathbf{C}_2^z)$	$\{E, RC_2^x, RC_2^y, C_2^z\}$
A <sub>2</sub>	$\overline{\mathbf{D}}_2(\mathbf{C}_2^z)$	$\{E, e^{i\pi}RC_2^x, e^{i\pi}RC_2^y, C_2^z\}$
B <sub>1</sub>	$\mathbf{D}_2(\mathbf{E})$	$\{E, e^{i\pi}RC_2^x, RC_2^y, e^{i\pi}C_2^z\}$
B <sub>2</sub>	$\overline{\mathbf{D}}_2(\mathbf{E})$	$\{E, RC_2^x, e^{i\pi}RC_2^y, e^{i\pi}C_2^z\}$

TAB. 5.4 – Classes supraconductrices possibles pour URhGe

<sup>5</sup>2 groupes  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{H}$  sont isomorphes si à chaque élément  $G_i \in \mathbf{G}$  on peut lui faire correspondre un élément  $H_i \in \mathbf{H}$  et réciproquement. Deux groupes isomorphes sont du même ordre, ont la même table de multiplication ainsi que la même table de caractères.

Dans l'approximation du **fort couplage spin-orbite**, le paramètre d'ordre triplet peut se décomposer dans la base des vecteurs du réseau direct  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  sous la forme [81] :

$$\vec{\psi}(\vec{k}) = f_x(\vec{k})\vec{x} + f_y(\vec{k})\vec{y} + f_z(\vec{k})\vec{z} \quad (5.20)$$

Le tableau 5.5 indique le paramètre d'ordre pour chaque coreprésentation :

Coreprésentation	$\mathbf{f}_x(\vec{k})$	$\mathbf{f}_y(\vec{k})$	$\mathbf{f}_z(\vec{k})$
A <sub>1</sub>	$k_x u_1^{A_1} + i k_y u_2^{A_1}$	$k_y u_3^{A_1} + i k_x u_4^{A_1}$	$k_z u_5^{A_1} + i k_x k_y k_z u_6^{A_1}$
A <sub>2</sub>	$i k_x u_1^{A_2} + k_y u_2^{A_2}$	$i k_y u_3^{A_2} + k_x u_4^{A_2}$	$i k_z u_5^{A_2} + k_x k_y k_z u_6^{A_2}$
B <sub>1</sub>	$k_z u_1^{B_1} + i k_x k_y k_z u_2^{B_1}$	$i k_z u_3^{B_1} + k_x k_y k_z u_4^{B_1}$	$k_x u_5^{B_1} + i k_y u_6^{B_1}$
B <sub>2</sub>	$i k_z u_1^{B_2} + k_x k_y k_z u_2^{B_2}$	$k_z u_3^{B_2} + i k_x k_y k_z u_4^{B_2}$	$i k_x u_5^{B_2} + k_y u_6^{B_2}$

TAB. 5.5 – Paramètres d'ordre possibles pour URhGe [78]

où : les  $u_i$  sont des fonctions réelles de  $k_x^2, k_y^2, k_z^2$ . On peut finalement écrire le paramètre d'ordre de la façon suivante :

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \psi^t(\vec{k}) = \begin{pmatrix} -f_x(\vec{k}) + i f_y(\vec{k}) & f_z(\vec{k}) \\ f_z(\vec{k}) & f_x(\vec{k}) + i f_y(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \psi^t(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

### Remarque : représentations et coreprésentations

Les coreprésentations diffèrent des représentations par la loi de multiplication des matrices de représentation. Si  $G_1$  et  $G_2$  sont 2 éléments du groupe magnétique alors :

$$\Gamma(G_1)\Gamma(G_2) = \Gamma(G_1 G_2) \text{ si } R \notin G_1 \quad (5.23)$$

$$\Gamma(G_1)\Gamma^*(G_2) = \Gamma(G_1 G_2) \text{ si } R \in G_1 \quad (5.24)$$

Deux coreprésentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  sont dites équivalentes si leurs matrices respectives  $\Gamma_1(G)$  et  $\Gamma_2(G)$  se déduisent les unes des autres par :

$$\Gamma_2(G) = U^{-1}\Gamma_1(G)U \text{ si } R \notin G \quad (5.25)$$

$$\Gamma_2(G) = U^{-1}\Gamma_1(G)U^* \text{ si } R \in G \quad (5.26)$$

Dans notre cas où les coreprésentations sont unidimensionnelles :  $U = i$ .

### 5.3.4 Conclusion

Il se peut que le paramètre d'ordre (ou le gap) s'annule dans certaines directions de l'espace réciproque : on parle de **noeuds** ou de **zéros**. L'examen des fonctions d'onde fait apparaître qu'il n'existe pas de noeuds dans le paramètre d'ordre (Tab.5.5).

### Noeuds du gap

Dans le cas d'URhGe,  $T_{Curie} \gg T_c$ , ce qui revient à considérer que l'amplitude d'appariement pour des électrons de spin opposé est nulle :  $\Delta_{\uparrow\downarrow} = f_z(\vec{k}) = 0$ . Dans ce cas particulier il existe des noeuds dans le paramètre d'ordre.

Pour les états  $A_1$  et  $A_2$  le gap présente des zéros isolés aux pôles en  $(k_x; k_y) = (0; 0)$  (Figure 5.4).

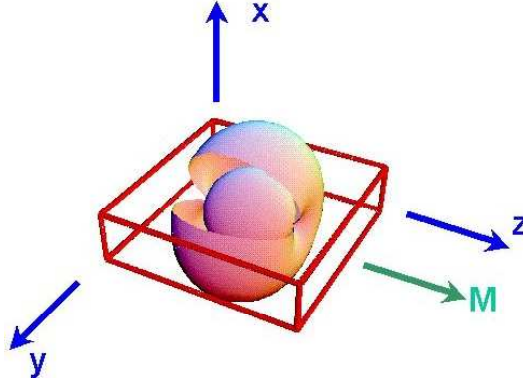


FIG. 5.4 – Paramètre d'ordre pour les états  $A_1$  et  $A_2$ . Il existe des zéros aux poles en  $(k_x; k_y) = (0; 0)$ . En vert, nous avons indiqué le moment magnétique. La cellule rouge représente la première zone de Brillouin.

Pour les états  $B_1$  et  $B_2$  : le gap présente une ligne équatoriale de zéros en  $k_z = 0$  (Figure 5.5)

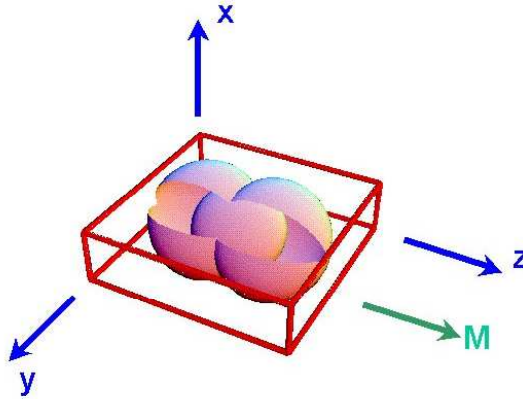


FIG. 5.5 – Paramètre d'ordre pour les états  $B_1$  et  $B_2$ . Il existe une ligne de zéros dans le plan équatorial  $(\vec{x}, \vec{y})$ . En vert, nous avons indiqué le moment magnétique. La cellule rouge représente la première zone de Brillouin.

### Coreprésentations équivalentes

Les coreprésentations  $A_1$  et  $A_2$  sont équivalentes. Ceci est également vrai pour  $B_1$  et  $B_2$ . En effet<sup>6</sup> :

$$\psi_{A_2} = i\psi_{A_1}^* \text{ et } \psi_{B_2} = i\psi_{B_1}^* \quad (5.27)$$

Nous avons seulement 2 états supraconducteurs (notés A et B) de température critique différente car seules les coreprésentations non équivalentes ont des  $T_c$  différentes. Les états  $A_1$  et  $A_2$  représentent deux formes particulières du même état supraconducteur. Il en est de même des états  $B_1$  et  $B_2$ .

Le spin de la paire de Cooper est non nul et est défini par [78], [86] :

$$\vec{s} = i \left\langle \psi^*(\vec{k}) \times \psi(\vec{k}) \right\rangle_{SF} \quad (5.28)$$

Si  $u_i^{A_1} = u_i^{A_2}$  alors on obtient :

$$\vec{s}_{A_1} = -\vec{s}_{A_2} \quad (5.29)$$

<sup>6</sup> à condition que :  $u_i^{A_1} = u_i^{A_2}$  et  $u_i^{B_1} = u_i^{B_2}$

Physiquement cela signifie que si nous avons l'état  $A_1$  dans les domaines magnétiques d'aimantation  $\uparrow$  alors l'état supraconducteur dans le domaine adjacent d'aimantation  $\downarrow$  sera donc l'état  $A_2$  [78]. De plus la température critique dans chacun des domaines sera la même :  $T_c^{A_1}(\vec{M}) = T_c^{A_2}(-\vec{M})$ . Le même raisonnement est applicable aux états  $B_1$  et  $B_2$  (Fig.5.6).

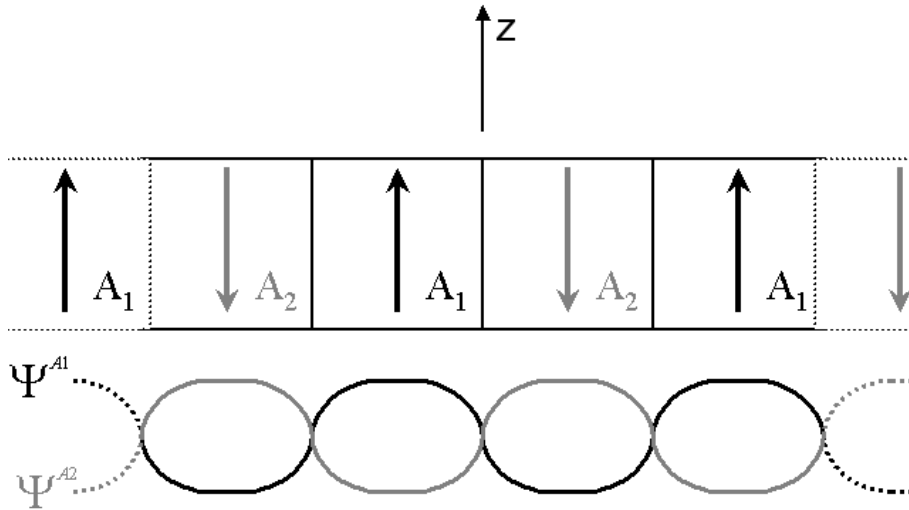


FIG. 5.6 – Coexistence de la structure en domaines magnétiques avec sa structure en domaines supraconducteurs correspondante.

## Chapitre 6

# Effet des défauts et mesure du courant critique

### 6.1 Dépendance de $T_c$ avec le taux d'impuretés

#### 6.1.1 Effet des impuretés dans les supraconducteurs conventionnels

##### Impuretés non magnétiques

L'état supraconducteur d'un matériau conventionnel est très peu sensible à la présence d'impuretés non magnétiques. La température critique change seulement de quelques % pour des concentrations en impuretés très importantes qu'elles soient d'origine structurale ou chimique. En 1959, Anderson [39] a énoncé un théorème pour rendre compte de cette quasi-insensibilité des paires de Cooper au désordre. Il stipule que toute perturbation qui ne brise pas la symétrie par renversement du temps laisse les propriétés thermodynamiques du supraconducteur inchangées.

Ce résultat provient du fait que sous l'effet d'un potentiel diffusant élastique, les états de Bloch  $\phi_{k\sigma}$  d'un cristal parfait peuvent former une base complète pour décrire les états perturbés  $\Psi_{n\sigma}$  sous la forme<sup>1</sup> :

$$\phi_{k\sigma} \rightarrow \Psi_{n\sigma} = \sum_n \langle n|k \rangle \phi_{k\sigma} \quad (6.1)$$

L'observation d'Anderson est que l'état quantique  $\Psi_{n\sigma}$  et  $\Psi_{n\sigma}^*$  renversé par rapport au temps sont tous les 2 des états propres exacts de l'hamiltonien perturbé avec la même valeur propre. Le résultat remarquable est que les interactions électron-électron à l'origine de l'appariement des électrons en paires sont simplement moyennées sur tous les états participant à  $\Psi_{n\sigma}$  sur la surface de Fermi. Paradoxalement cet effet rend l'approximation de champ moyen à la base de la théorie BCS bien meilleure dans le cas sale que dans le cas du cristal parfait.

##### Impuretés magnétiques

Le résultat d'Anderson n'est plus valable lorsque les centres diffuseurs sont des impuretés magnétiques c'est-à-dire lorsque la perturbation brise la symétrie par renversement du temps. La diffusion d'un électron de spin  $\vec{\sigma}$  par une impureté de spin  $\vec{S}_i$  est décrite par le potentiel :

$$V_s = -\frac{JV}{N} \sum_i \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (6.2)$$

où  $\vec{\sigma} \cdot \vec{S}_i = \sigma^x \cdot S_i^x + \sigma^y \cdot S_i^y + \sigma^z \cdot S_i^z$ , J est l'intégrale d'échange et N le nombre d'électrons dans le volume V.

---

<sup>1</sup> $\langle n|k \rangle$  est la matrice de la transformation



L'action de cette impureté se mesure par la quantité  $\frac{\xi}{\ell_s}$  où  $\ell_s$  est le libre parcours moyen associé à ce processus spin-flip. De manière équivalente on peut décrire ce processus par  $\frac{\hbar}{\tau_s k_B T_c}$  où  $\tau_s$  est le temps de relaxation associé à  $\ell_s = \tau_s v_f$  où  $v_f$  est la vitesse de Fermi des électrons. Alors que les impuretés non magnétiques n'agissent que sur la charge des électrons de la paire de Cooper, les impuretés magnétiques peuvent renverser leur spin et briser ces paires.

La solution complète de ce problème a été donnée par Abrikosov et Gor'kov en 1961. L'abaissement de la température critique est donnée par la formule [87] :

$$\ln\left(\frac{T_{c0}}{T_c}\right) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rho\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (6.3)$$

où  $T_{c0}$  est la température critique en l'absence d'impuretés,  $\psi(x)$  est la fonction digamma<sup>2</sup>,  $\rho = \frac{\hbar}{2\pi k_B T_c \tau_s} \propto x$  est appelé le paramètre de *pair breaking* et  $x$  est la concentration en impuretés magnétiques.

### 6.1.2 Effet des impuretés dans les supraconducteurs non conventionnels

Dans les supraconducteurs non conventionnels les paires de Cooper peuvent être brisées par toute impureté qu'elle soit magnétique ou non. En effet pour ces matériaux, lors de la diffusion d'un électron par une impureté, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  change. Or la phase du paramètre d'ordre (Fig.5.2) dépend de  $\vec{k}$  : une impureté non magnétique entraînera en moyenne une perte de cohérence de la partie orbitale des électrons appariés conduisant à la brisure des paires.

Larkin [88] a démontré que pour un paramètre d'ordre non conventionnel la dépendance de  $T_c$  avec la concentration en impuretés suit la loi d'Abrikosov-Gor'kov donnée par la formule (6.3) avec un temps  $\tau = \frac{\ell}{v_f}$  égal au temps de diffusion élastique isotrope ( $\ell$  est le libre parcours moyen électronique).

Cet effet peut encore se comprendre de la manière suivante : les impuretés rendent le paramètre d'ordre isotrope. Si l'appariement est réalisé dans un état spatial de symétrie brisée alors la seule façon de le rendre isotrope est de l'annuler sur toute la surface de Fermi. C'est ce qui arrive pour une concentration  $x$  en impuretés pour laquelle  $\tau \approx \frac{\hbar}{\Delta_0}$  où  $\Delta_0$  est la valeur du gap à  $T = 0$  K en l'absence d'impuretés.

### 6.1.3 Effet des impuretés dans les ferromagnétiques supraconducteurs

Plus récemment, Mineev [86] a examiné la suppression de la supraconductivité dans les ferromagnétiques supraconducteurs avec un appariement triplet des spins et en présence d'un fort couplage spin-orbite. Dans son modèle ces composés sont considérés comme des supraconducteurs à 2 bandes car l'aimantation résulte du splitting des bandes respectivement de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ .

A cause de la conservation du spin, la diffusion inter-bandes est négligée et on ne considère que la diffusion des quasiparticules à l'intérieur d'une même bande. En définissant 2 temps de diffusion  $\tau_\uparrow$  et  $\tau_\downarrow$  relatifs à ces 2 bandes la température critique est définie par  $T_c = \max(T_{c\uparrow}, T_{c\downarrow})$  où  $T_{c\uparrow}$  et  $T_{c\downarrow}$  sont les solutions des équations d'Abrikosov-Gor'kov modifiées suivantes :

$$\ln\left(\frac{T_{c0}}{T_{c\uparrow}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi\tau_\uparrow k_B T_{c\uparrow}}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{g_\uparrow} - \ln\frac{2\gamma\omega_c}{\pi k_B T_{c0}} \quad (6.4)$$

$$\ln\left(\frac{T_{c0}}{T_{c\downarrow}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi\tau_\downarrow k_B T_{c\downarrow}}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{g_\downarrow} - \ln\frac{2\gamma\omega_c}{\pi k_B T_{c0}} \quad (6.5)$$

<sup>2</sup> $\psi(x) = \frac{\Gamma(x)'}{\Gamma(x)}$  où  $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$  est la fonction d'Euler

où :  $g_{\uparrow}$  et  $g_{\downarrow}$  sont les constantes de couplage,  $\omega_c$  une énergie de coupure et  $\gamma=0,561$ .

Ainsi les courbes représentatives de  $T_{c\uparrow} = f(\tau_{\uparrow})$  et  $T_{c\downarrow} = f(\tau_{\downarrow})$  peuvent en principe se croiser. En conséquence la dépendance de  $T_c$  avec le taux d'impuretés  $x$  peut présenter de larges déviations à la dépendance universelle d'Abrikosov-Gor'kov donnée par l'équation (6.3).

Ces déviations seraient une preuve du caractère à 2 bandes de la supraconductivité. Par contre si elles sont absentes cela signifie que la supraconductivité se développe uniquement dans une seule bande.

#### 6.1.4 Application à URhGe

A partir des températures critiques et des RRR obtenus pour les échantillons #1, #6, #7, #8 et #9 nous avons tracé sur la figure 6.1 la dépendance de  $T_c$  en fonction de l'inverse du rapport de résistivité.

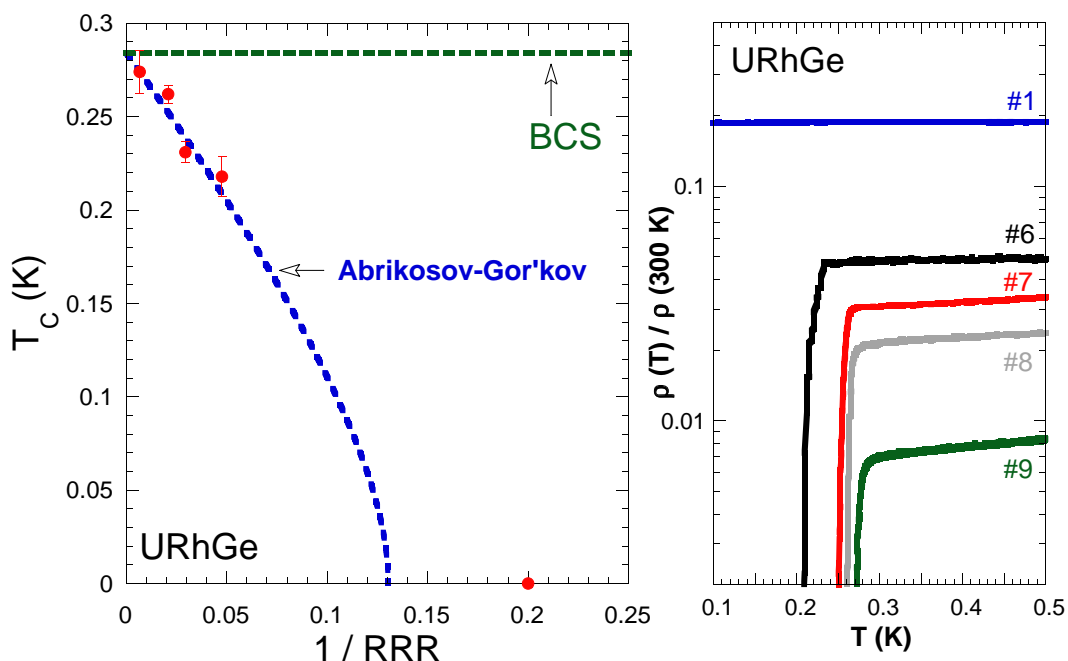


FIG. 6.1 – A gauche, variation de la température critique en fonction de l'inverse du RRR. A droite, les courbes de résistivité à basse température des 5 cristaux correspondants.

Le rapport de résistivité est proportionnel au libre parcours moyen électronique. D'après nos résultats plus le RRR est important plus la température critique est élevée ce qui signifie que les imperfections cristallines responsables de la résistivité résiduelle sont également à l'origine de la brisure des paires de Cooper.

D'après la figure 6.1 la dépendance de  $T_c$  avec l'inverse du RRR peut être ajustée par la loi universelle d'Abrikosov-Gor'kov valable pour un paramètre d'ordre non conventionnel à une seule composante. Cependant le manque de points expérimentaux, particulièrement pour des valeurs de RRR proches de 10, ne nous permet pas d'exclure la possibilité d'un paramètre d'ordre à 2 composantes ( $|\uparrow\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\downarrow\rangle$ ) qui se manifesterait par un écart à cette loi universelle.

### Calcul du libre parcours moyen électronique

Il est intéressant d'estimer la valeur du libre parcours moyen  $\ell$  afin de vérifier qu'URhGe se trouve effectivement en limite propre  $\xi \ll \ell$ . Cette grandeur peut être calculée à partir de la relation de Wiedermann-Franz que l'on écrit de la manière suivante :

$$\ell = \frac{3L_0}{\gamma\rho_0v_f} \quad (6.6)$$

où  $L_0$  est le nombre de Lorentz,  $v_f$  la vitesse de Fermi et  $\gamma = \frac{C_p}{T}$  (le coefficient de Sommerfeld dans l'état normal). Dans le cadre de la théorie BCS pour un gap isotrope :

$$\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c} T_c = \frac{24\pi}{7\zeta(3)}\phi_0 \left(\frac{k_B T_c}{\hbar v_f}\right)^2 \quad (6.7)$$

où  $\zeta(x)$  est la fonction zeta de Riemann au point  $x$  et  $\phi_0$  est le quantum de flux. Nous pouvons utiliser cette formule pour estimer  $v_f$  en remplaçant  $\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$  par sa moyenne géométrique selon les 3 axes cristallographiques. Les valeurs des pentes sont données dans le chapitre 7.

Dans le tableau 6.1 on compare  $\ell$  à la longueur de cohérence définie par  $\xi_0 = \frac{\hbar v_f}{2\pi k_B T_c}$ . Selon Abrikosov et Gor'kov [87], la supraconductivité est détruite lorsque  $\frac{\xi}{\ell} = \frac{2}{\gamma}$  où  $\gamma=0,561$ .

#	RRR	$T_c$	$\ell$ (Å)	$\xi_0$ (Å)
# 6	21	$\approx 0,218$	$\approx 322$	$\approx 200$
# 7	34	$\approx 0,257$	$\approx 540$	$\approx 168$
# 8	48	$\approx 0,262$	$\approx 737$	$\approx 166$
# 9	150	$\approx 0,274$	$\approx 2298$	$\approx 158$
# 1	5	non supra	$\approx 77$	non supra

TAB. 6.1 – Libre parcours moyen électronique et longueur de cohérence pour les échantillons #6, #7,#8,#9 et #1.

Les 4 échantillons supraconducteurs se trouvent effectivement en limite propre. De plus pour l'échantillon dont le RRR  $\approx 5$  on trouve très approximativement que  $\ell$  vaut 77 Å : cette valeur est bien inférieure à  $\xi_0$ . Ces estimations semblent bien compatibles avec notre interprétation de la dépendance de  $T_c$  par la loi universelle d'Abrikosov-Gor'kov.

## 6.2 Mesure du courant critique

### 6.2.1 Courant critique et flux flow

#### Définitions

Lorsqu'on applique un courant  $\vec{J}$  à un supraconducteur de type II, les vortex sont soumis à une force de Lorentz  $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}$  et vont se mouvoir à une vitesse notée  $\vec{v}_L$  transverse à  $\vec{J}$ . En se déplaçant ils dissipent de l'énergie sous l'effet d'une force visqueuse que l'on peut écrire  $\eta\vec{v}_L$  où  $\eta$  est une constante de viscosité phénoménologique du milieu.

Cependant il existe toujours des défauts cristallins dans le matériau et ceux-ci peuvent ancrer les vortex c'est-à-dire empêcher leur déplacement sous l'action de cette force de Lorentz : ces défauts sont appelés des centres d'ancrage. Le supraconducteur maintient un état de résistance nulle jusqu'à ce que le courant de transport atteigne une valeur critique : c'est le courant critique. Lorsque la force de Lorentz excède cette force d'ancrage  $\vec{F}_p$  alors le supraconducteur passe dans un

état dissipatif de résistance électrique non nulle qu'on appelle le régime flux flow.

Cet régime flux flow est défini par l'équilibre des forces suivant :

$$\eta \vec{v}_L = \vec{F}_L + \vec{F}_p \quad (6.8)$$

A courant de transport  $\vec{J}$  constant, ce mouvement du réseau de vortex engendre un champ électrique  $\vec{E}$  défini par :

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}_L \quad (6.9)$$

Dans le cas idéal c'est-à-dire en l'absence d'ancrage ( $\vec{F}_p=0$ ) on peut définir la résistivité flux flow par la relation [89] :

$$\rho_{ff} = \frac{dE}{dJ} = \frac{B^2}{\eta} \quad (6.10)$$

### Modèle de Bardeen-Stephen

Le modèle le plus simple pour expliquer l'origine de cette résistance flux flow a été donné par Bardeen et Stephen [90] en 1966. Le même résultat peut être obtenu par le raisonnement plus simple suivant : la dissipation d'énergie intervient au sein des coeurs de vortex de rayon  $\approx \xi$  (où le métal est dans son état normal résistif) et le courant appliqué traverse ces régions normales lorsque les vortex se déplacent.

La résistivité flux flow s'écrit :

$$\rho_{ff} = \rho_N \frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \quad (6.11)$$

Autrement dit le coefficient de viscosité  $\eta$  est proportionnel au champ appliqué tant que  $\frac{B}{\mu_0 H_{c2}} \ll 1$ . Lorsque  $\frac{B}{\mu_0 H_{c2}}=1$ , le supraconducteur retrouve son état normal et  $\rho_{ff}=\rho_N$ .

Cependant ce modèle ne prend pas en compte la force d'ancrage comme définie dans l'équation (6.8) c'est-à-dire n'inclut pas la notion de courant critique. Kim et Stephen [91] ont complété ce modèle afin d'en tenir compte : si  $F_L \gg F_p$ ,  $E$  augmente et devient rapidement linéaire en  $J$  *i.e.*  $E \propto v_L$  d'après (6.9).

Ceci revient à définir conjointement le courant critique  $J_c$  et  $\rho_{ff}$  par le système d'équations suivant :

$$E = \begin{cases} 0, & \text{pour } J < J_c \\ \rho_{ff} J_c \left( \frac{J}{J_c} - 1 \right), & \text{pour } J > J_c \end{cases}$$

### Cas des supraconducteurs non conventionnels

Les modèles standards de courant critique tels que celui de Bardeen-Stephen s'appliquent généralement mal aux supraconducteurs non conventionnels. La raison est que la résistivité flux flow est particulièrement sensible aux zéros du gap [92] au voisinage desquels il existe des excitations de basse énergie.

## 6.2.2 Descriptif du montage expérimental

### Principe

Pour estimer le courant critique, on réalise une mesure de transport. L'objectif est de déterminer la valeur du courant qu'il faut faire passer dans le supraconducteur pour que celui-ci quitte son état de résistance nulle. En d'autres termes on injecte un courant  $I$  dans l'échantillon et on mesure la différence de potentiel aux bornes de celui-ci : les courbes expérimentales sont des courbes  $V=f(I)$ .

### Difficultés

La difficulté majeure de la mesure du courant critique est d'empêcher que l'échantillon s'échauffe lorsqu'on lui applique des courants élevés. Cet échauffement est dû : (1) à la mauvaise conductivité thermique du supraconducteur lui-même ( $\kappa \rightarrow 0$  lorsque  $T \rightarrow 0$ ) et à la résistance de contact thermique entre l'échantillon et ses 4 fils, (2) à l'échauffement de l'échantillon à cause de la résistance de contact électrique. Pour le fermion lourd UPt<sub>3</sub>, la densité de courant critique atteint  $10 \text{ A.cm}^{-2}$  (pour  $\frac{H}{H_{c2}} \approx 0,5$  et  $\frac{T}{T_c} \approx 0,5$ ) [93] : cette valeur correspond à un courant de l'ordre de 40 mA pour un échantillon ayant la même section que le nôtre ! Du fait de ces difficultés Kambe et al. [92] ont seulement réussi à mesurer  $J_c$  au-dessus de 0,3 K.

### Echantillon

L'échantillon que nous avons utilisé pour réaliser cette mesure est la barrette monocristalline #6. La configuration est la suivante :

- le courant est injecté dans la direction  $\vec{a}$  (la plus grande dimension)
- le champ magnétique est appliqué dans la direction  $\vec{c}$

Sur la distance égale à longueur séparant les 2 fils dédiés à la mesure de tension ( $\approx 0,7 \text{ mm}$ ) la section de l'échantillon est constante et vaut à  $0,825 \times 0,480 \text{ mm} = 0,396 \text{ mm}^2$ .

### Montage expérimental

Les figures 6.2 et 6.3 illustrent le montage expérimental vissé sur la boîte de mélange de notre réfrigérateur à dilution.

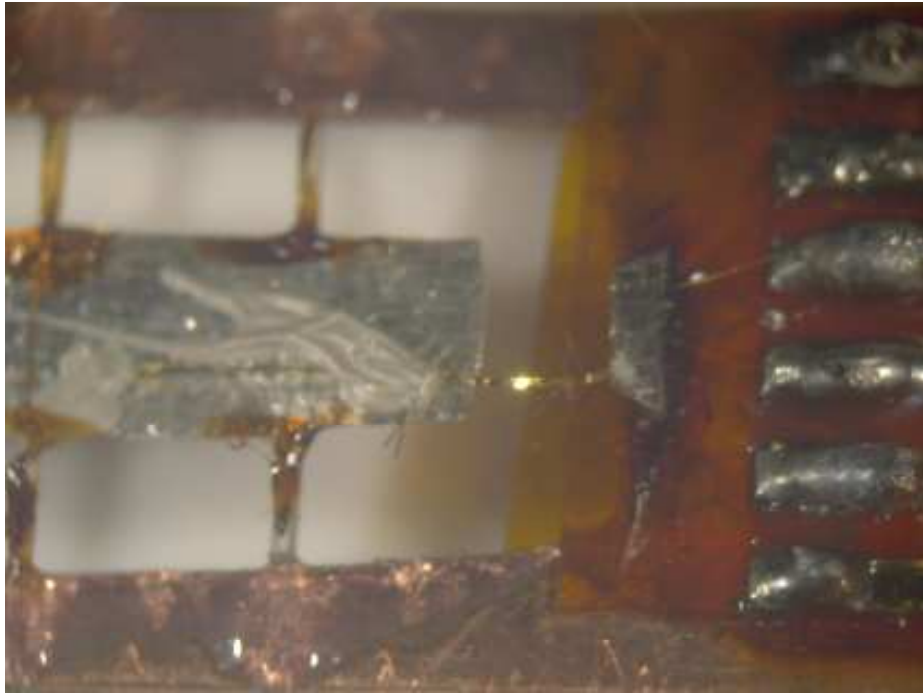


FIG. 6.2 – Photo du montage expérimental utilisé pour mesurer le courant critique.

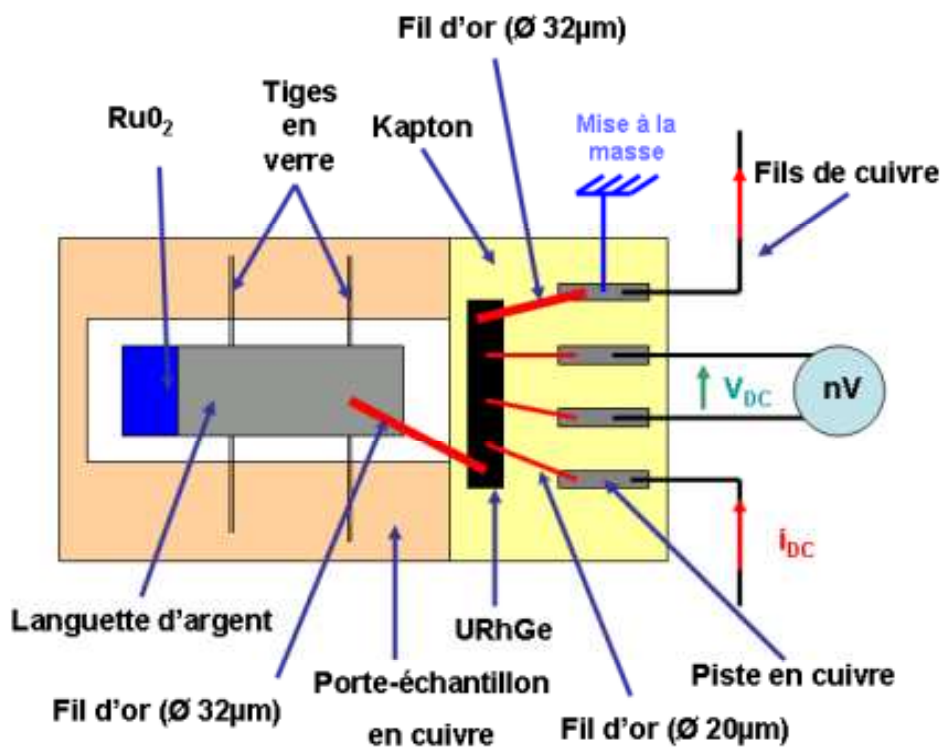


FIG. 6.3 – Croquis détaillé du même montage expérimental.

L'échantillon est collé sur un morceau de kapton qui l'isole électriquement de son porte échantillon. Nous avons connecté 5 fils en or sur le cristal par soudure par points. 3 de ces fils ont un diamètre de  $20 \mu\text{m}$  : le premier sert à amener le courant à l'échantillon et les 2 autres sont utilisés pour mesurer la chute de tension. Le quatrième, qui ferme la boucle de courant, a un diamètre de  $32 \mu\text{m}$  : il est volontairement mis à la masse sur la boîte de mélange par l'intermédiaire du porte-échantillon de cuivre. Tous ces fils jouent le rôle de fuite thermique. A leur autre extrémité ces 4 fils sont soudés sur des pistes de cuivre collées sur la même feuille de kapton. La soudure est réalisée au bismuth plutôt qu'à l'étain car ce dernier est également supraconducteur (donc mauvais conducteur thermique à basse température). 4 fils de cuivre ( $\phi = 1 \text{ mm}$  et  $L = 35 \text{ cm}$ ) relient ces pistes à d'autres pistes situées sur la source froide *i.e.* la boîte de mélange (en zone de champ compensé).

Le premier thermomètre (résistance de  $\text{RuO}_2$ ) est thermalisé sur la boîte de mélange par une languette en argent : il indique la température du porte-échantillon et accessoirement celle du cristal à travers les 4 fuites thermiques. Cependant un tel montage est insuffisant car le réfrigérateur possède une énorme puissance frigorifique de l'ordre de  $350 \mu\text{W}$  à  $0,1 \text{ K}$  : un faible échauffement de l'échantillon par passage du courant de mesure passera inaperçu.

Afin de pouvoir contrôler directement la température du cristal nous avons employé un second thermomètre (issu du même lot que le premier). Le 5<sup>ème</sup> fil d'or ( $\phi = 32 \mu\text{m}$ ) connecté d'un côté à l'échantillon est soudé à son autre extrémité sur la languette d'argent de cette seconde résistance de  $\text{RuO}_2$  (par soudure aux ultra-sons recouverte de laque d'argent). Sa languette est collée au vernis  $\text{GE}^3$  sur 2 fines tiges de verre qui permettent d'une part de l'isoler du reste du montage expérimental et d'autre part de le maintenir en position. Dans cette configuration la zone sensible du thermomètre est dans le vide et on mesure seulement la température de l'échantillon.

### Régulation de température

Nous enregistrons simultanément la température donnée par les 2 thermomètres. La consigne est fixée sur le thermomètre connecté à l'échantillon. Le chauffage est assuré par une jauge de contrainte collée sur la boîte de mélange. La régulation est réalisée par le jeu de correcteurs PID<sup>4</sup> d'un régulateur multi-capteurs<sup>5</sup>. Tout écart de température entre l'échantillon et la boîte de mélange sera automatiquement détecté dans cette configuration.

Cependant le thermomètre soudé à l'échantillon se trouve en plein champ. Les résistances en oxyde de ruthénium présentent une faible magnétorésistance dans la gamme de  $0,01 - 0,2 \text{ K}$ . L'erreur en température est au maximum de 6 % pour des champs inférieurs à  $7 \text{ T}$  [94].

On procède de la manière suivante : en l'absence de courant dans l'échantillon on régule la température sur le thermomètre situé dans la zone de champ compensé et on augmente le courant dans la bobine supraconductrice. Une fois la consigne en champ atteinte, on relève la résistance du thermomètre connecté à l'échantillon et on régule la température sur ce dernier avec cette valeur pour consigne. De cette façon l'échantillon est maintenu à température constante et nous ne sommes pas sensibles à la magnétorésistance des thermomètres.

### Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon

Le courant critique est une grandeur DC : on applique donc à l'échantillon un courant DC. Pour cela on utilise un générateur de tension du type Yokogawa 7651. Le courant est obtenu en faisant chuter la tension délivrée par ce générateur sur l'ensemble constitué par l'échantillon et

---

<sup>3</sup>General Electric

<sup>4</sup>Proportionnel-Intégrateur-Dérivateur

<sup>5</sup>du type ORPX Barras-Provence

une résistance de  $10\text{ k}\Omega$  connectée en série (à l'extérieur du cryostat). La tension aux bornes de l'échantillon est détectée à l'aide d'un nanovoltmètre du type Keithley 2182.

### Procédure

Une fois les consignes en température et en champ atteintes on augmente le courant dans l'échantillon. Pour chaque valeur du courant on attend effectivement que la température se stabilise. On mesure la chute de tension en appliquant le courant dans un sens puis dans l'autre : de cette façon on réalise une mesure 4 fils et on se débarrasse des forces électromotrices thermoélectriques qui apparaissent notamment au niveau des soudures.

On réitère cette opération 10 fois avant de changer l'intensité du courant : la tension est égale à la valeur moyenne calculée sur ces 10 mesures.

### 6.2.3 Caractéristiques thermiques du montage expérimental

La figure 6.4 indique l'écart en température entre l'échantillon et la boîte de mélange pour une consigne de  $0,15\text{ K}$  imposée sur l'échantillon en l'absence de champ magnétique.

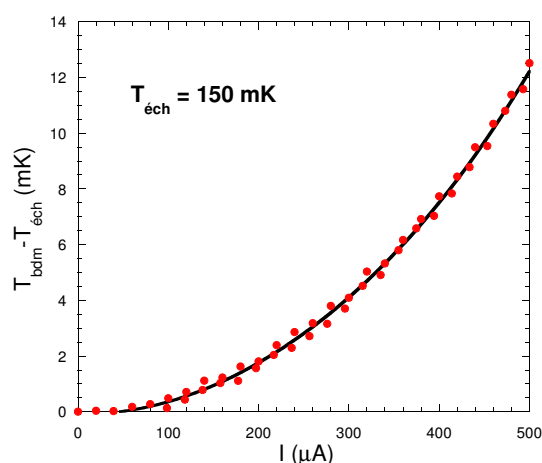


FIG. 6.4 – Ecart en température entre l'échantillon et la boîte de mélange du réfrigérateur pour une température égale à  $150\text{ mK}$  sur l'échantillon.

Au fur et à mesure que le courant traversant l'échantillon augmente la température de la boîte de mélange diminue pour contrebalancer la puissance qui lui est transmise à travers les fuites thermiques en or. Un gradient de température est visible lorsque  $I > 60\ \mu\text{A}$  et celui-ci croît avec le carré du courant appliqué.

Il existe également un gradient de température au sein même de l'échantillon. Il peut être estimé de la manière suivante à l'aide de la figure 6.5.

Dans cette configuration, l'échantillon est chauffé à cause de la résistance de contact entre celui-ci et les fils en or au passage du courant d'intensité  $i$ . On considère que  $T_1$  est égale à la température indiquée par le thermomètre  $T_{\text{éch}}$ . Une partie de la puissance de chauffage<sup>6</sup>  $P = R_c i^2$  est évacuée par la fuite thermique de conductance  $K_f^{\text{or}}$  alors que l'autre partie chauffe l'échantillon de conductance  $K_{\text{éch}}$ . Le gradient de température qui apparaît au sein de l'échantillon est  $\nabla T = T_1 - T_2$ .

<sup>6</sup> $R_c \approx 0,1\ \Omega$  est la résistance de contact mesurée à température ambiante



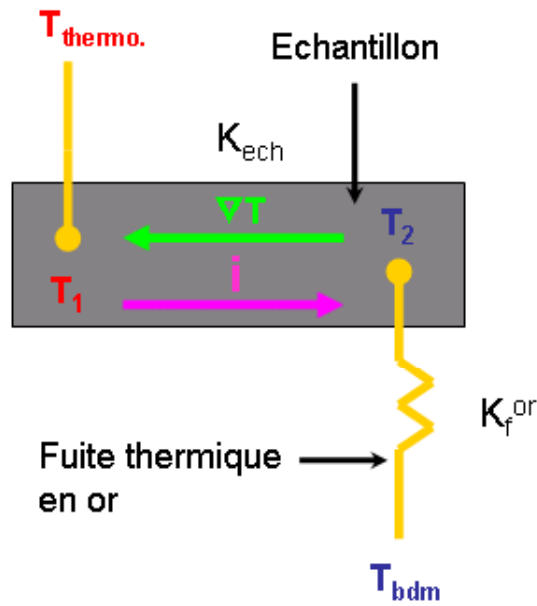


FIG. 6.5 – Schéma simplifié du montage expérimental.  $R_c$  est la résistance de contact entre les fils d'or et l'échantillon.  $K_f^{or}$  est la conductance de la fuite thermique en or et  $K_{ech}$  est la conductance de l'échantillon.  $i$  est le courant appliqué et  $\nabla T = T_1 - T_2$  le gradient thermique au sein de l'échantillon.  $T_{ech}$  et  $T_{bdm}$  sont respectivement la température du thermomètre et de la boîte de mélange. On suppose que  $T_1 = T_{ech}$ .

Le bilan thermique s'écrit :

$$R_c i^2 = K_{ech}(T_1 - T_2) + K_f^{or}(T_2 - T_{bdm}) \quad (6.12)$$

Si  $\rho_0^{or} = 0,4 \mu\Omega.cm$  pour la résistivité résiduelle de l'or et  $\rho_0^{ech} \approx 7 \mu\Omega.cm$  on peut calculer les conductances thermiques  $K_f^{or}$  et  $K_{ech}$  par la loi de Wiedermann-Franz<sup>7</sup>.

On peut finalement estimer le gradient thermique dans l'échantillon grâce à l'équation (6.12) et à la figure 6.5. Par exemple, à  $T_{ech} = 0,15$  K, ce gradient s'élève à 4 mK pour un courant appliqué égal à 400  $\mu A$ .

## 6.2.4 Résultats obtenus

### Régime flux flow

La figure 6.6 présente les courbes  $V=f(I)$  obtenues pour le monocristal #6 à 0,15 K pour différentes valeurs du champ appliqué.

On observe effectivement une chute de tension nulle pour un courant  $I < I_c$  et une dépendance initiale linéaire de la tension avec le courant appliqué au-delà de cette valeur critique  $I_c$ . La pente de chaque courbe, égale à la résistance flux flow, est bien inférieure à la résistance de l'état normal  $R_N$  tant que le champ reste inférieur à 0,34 T.  $R_N$  est donnée par la pente de la droite qui passe par l'origine et vaut  $\approx 125 \mu\Omega$ .

La réponse est linéaire sur une large gamme de courant confirmant l'existence d'un ensemble de vortex en régime flux flow. La courbe 6.6 est une preuve expérimentale que la supraconductivité de nos échantillons n'est pas filamentaire. En effet si cela était le cas on retrouverait directement la résistance de l'état normal une fois que le courant critique est dépassé.

<sup>7</sup> $K = \kappa \frac{S}{L}$  où :  $\kappa$  est la conductivité thermique,  $S$  la section et  $L$  la longueur. Pour l'échantillon,  $S \approx 0,4 \text{ mm}^2$  et  $L = 5 \text{ mm}$  et pour les fils d'or  $\phi = 20 \mu\text{m}$  et  $L' = 3 \text{ mm}$

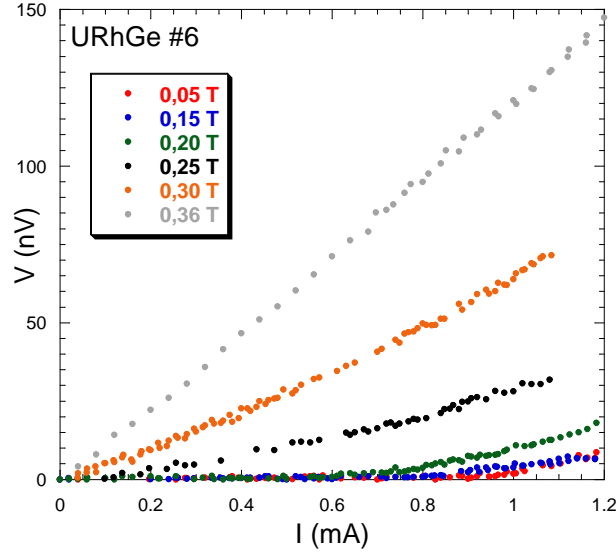


FIG. 6.6 – Caractéristique tension-courant du monocristal #6 pour plusieurs valeurs du champ appliqué à 0,15 K.

### Dépendance en champ de $R_{ff}$ et de $I_c$

La figure 6.7 illustre la dépendance en champ du courant critique  $I_c$  et de  $\frac{R_{ff}}{R_N}$  égal au rapport de la résistance flux flow par la résistance de l'état normal à 0,15 K.

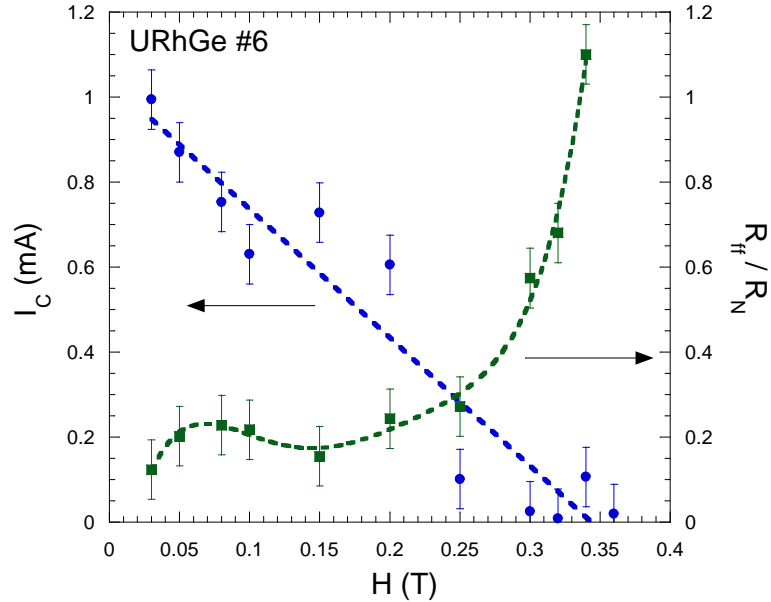


FIG. 6.7 – Variation du courant critique  $I_c$  et de la résistance flux flow  $R_{ff}$  (normalisée par la résistance de l'état normal) en fonction du champ appliqué à 0,15 K. Les lignes servent à relier les points, elles n'ont pas de signification physique.

Malgré la dispersion des points le courant critique décroît de façon monotone avec le champ appliqué. A  $H=0$  et à  $T = 0,15$  K (*i.e.*  $\frac{T}{T_c} \approx 0,68$ )  $I_c$  vaut environ  $\approx 1$  mA. Ramené à la section de notre échantillon, on obtient une densité de courant critique faible de l'ordre de  $0,25$  A.cm $^{-2}$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue par Huxley et al. [22] sur UGe $_2$  (lorsque  $\frac{H}{H_{c2}} \approx 0,5$  et  $\frac{T}{T_c} \approx 0,5$ ) pour lequel  $J_c = 0,1$  A.cm $^{-2}$ . Par contre elles sont bien inférieures à celles reportées par Kambe et al. [93] qui ont obtenu  $10$  A.cm $^{-2}$  pour le supraconducteur non conventionnel UPT $_3$ .

Une faible valeur du courant critique signifie que les vortex sont faiblement piégés par les défauts cristallins ou qu'il y a peu de centres d'ancrage. Dans le cadre du modèle de piégeage collectif faible de Larkin et Ovchinnikov [95] de larges valeurs du coefficient<sup>8</sup>  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  de Ginzburg-Landau favorisent des faibles densités de courant critique. En effet, le courant critique s'écrit :

$$J_c = \frac{n^2 F_p^4}{16 B a^2 c_{44} c_{66}} \quad (6.13)$$

où :  $F_p$  est la force d'ancrage,  $n$  est la densité de défauts,  $B$  est le champ magnétique,  $a$  est la distance entre vortex et  $c_{66} \propto \frac{1}{\kappa^2}$  et  $c_{44}$  sont respectivement les modules de cisaillement et de torsion du réseau de vortex (pour  $\kappa \gg 1$ ) [60], [89]. Une faible valeur de  $J_c$  peut s'expliquer par un cristal relativement propre avec une large valeur de  $\kappa$ .

Nous avons été en mesure de calculer la valeur de  $\kappa$  pour URhGe grâce à des mesures d'aimantation à basse température réalisées au CRTBT<sup>9</sup> avec S. Yates sur un magnétomètre à SQUID (développé par C. Paulsen) [96]. L'échantillon utilisé est le monocristal #8 qui possède un rapport de résistivité plus élevé que celui utilisé pour le courant critique. La courbe 6.8 illustre la dépendance en température de l'aimantation d'URhGe observée en appliquant un champ de 60 mT dans la direction de facile aimantation  $\vec{c}$ .

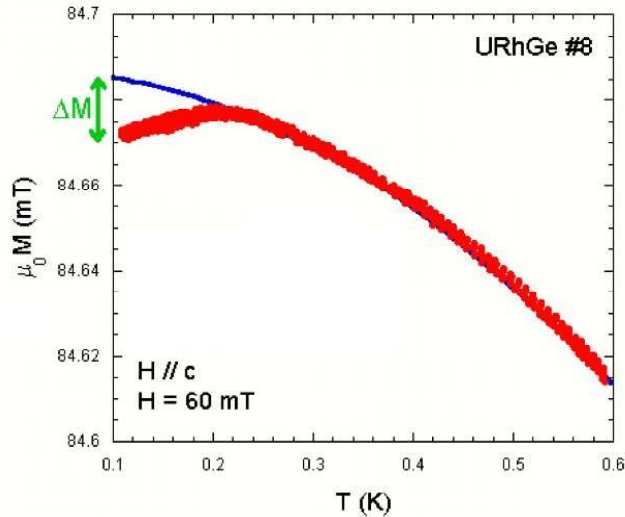


FIG. 6.8 – Variation d'aimantation du monocristal #8 en fonction de la température. En rouge, nous avons représenté la courbe expérimentale. La courbe bleue est la dépendance en température de l'aimantation d'URhGe en l'absence de supraconductivité.

L'échantillon a été préalablement refroidi en champ constant. La mesure a été effectuée en augmentant puis en diminuant la température. D'après la figure 6.8 on observe, en-dessous de  $T_c$ , que l'échantillon expulse en partie le flux magnétique et que la variation d'aimantation est réversible.

En l'absence de piégeage des vortex, on s'attend effectivement à ce que l'échantillon expulse le flux de façon réversible et que la variation d'aimantation observée soit égale à :

<sup>8</sup> $\lambda$  est la longueur de pénétration et  $\xi$  est la longueur de cohérence

<sup>9</sup>Centre de Recherches sur les Très Basses Températures

$$\Delta M = \frac{H - H_{c2}(T)}{\beta(2\kappa^2 - 1)} \quad (6.14)$$

dans la théorie de Ginzburg-Landau [89]. Dans cette formule  $\beta$  est une constante égale à 1,18 pour un réseau carré et à 1,16 pour un réseau hexagonal. On obtient finalement une valeur de  $\kappa$  de l'ordre de 100 pour cet échantillon [96]. Cette valeur est élevée si on la compare, par exemple, à celle du supraconducteur CeRu<sub>2</sub> :  $\kappa = 17$  pour une densité de courant critique élevée et égale à 100 A.cm<sup>-2</sup> [97], [98]. Pour UPt<sub>3</sub>  $\kappa = 50$  [93] et  $J_c = 10$  A.cm<sup>-2</sup>.

La faible valeur de  $J_c$  semble alors s'accorder avec la forte valeur de  $\kappa$  pour un échantillon décrit qualitativement en piégeage collectif faible.

Comme le démontre la figure 6.7 la variation de la résistance flux flow  $R_{ff}$  avec le champ magnétique ne peut pas s'interpréter dans le cadre du modèle simple de Bardeen-Stephen qui prévoit une dépendance linéaire.  $R_{ff}$  augmente très lentement pour des champs inférieurs à 0,2 T. Au-delà, la forme concave de la courbe est compatible avec les prédictions de la théorie de Ginzburg-Landau dépendante du temps (TDGL) pour un supraconducteur conventionnel [99], [100]. Cette courbure a d'ailleurs également été observée pour UGe<sub>2</sub> à 0,3 K et 11,4 kbar [22] (Fig.6.9). Par contre, à faible champ, l'accord est beaucoup moins satisfaisant : il faut remarquer qu'il existe un important gradient de température dans l'échantillon de l'ordre de 20 mK pour un courant de 1 mA. Il est souhaitable de faire des mesures plus précises pour vérifier si la saturation de  $\rho_{ff}$  est confirmée. Si cela était le cas, cette saturation pourrait provenir du champ interne dans l'échantillon dû au ferromagnétisme. Des effets similaires seront discutés dans le chapitre suivant.

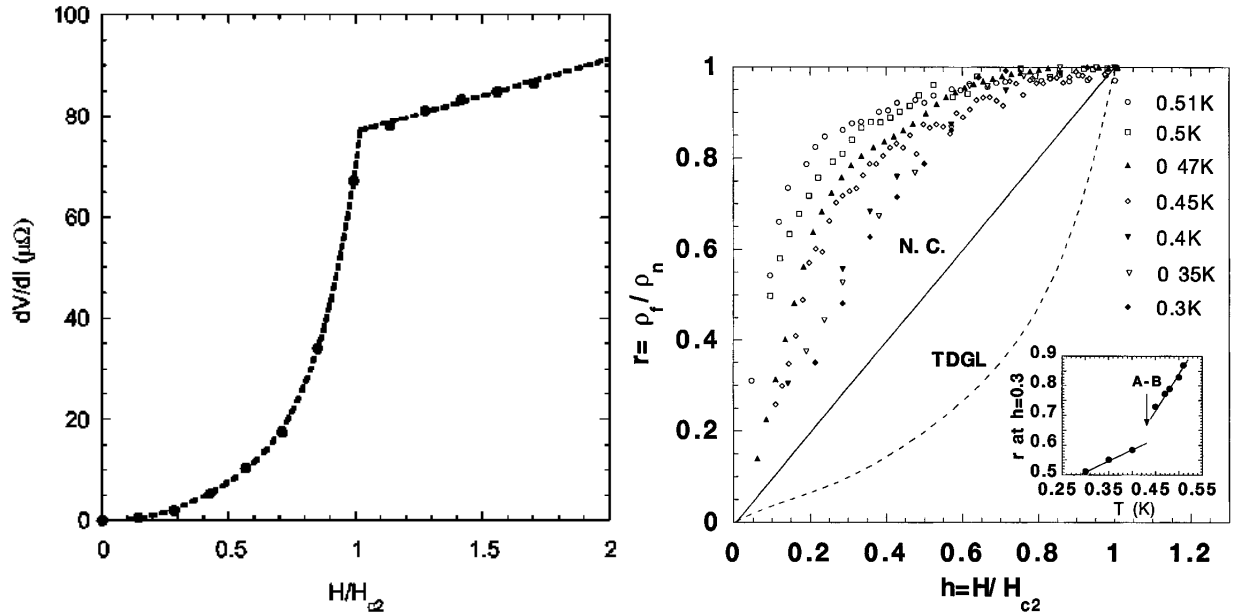


FIG. 6.9 – A gauche, dépendance en champ de  $R_{ff}$  d'UGe<sub>2</sub> à 11,5 kbar et 0,3 K, d'après [22]. A droite, dépendance en champ de  $R_{ff}$  pour UPt<sub>3</sub>, d'après [92].

Les dépendances en champ de  $R_{ff}$  d'URhGe et d'UGe<sub>2</sub> diffèrent fortement de celle obtenue par Kambe et al. [92] sur UPt<sub>3</sub> pour lequel ils ont observé une courbure convexe inhabituelle (Fig.6.9). Selon eux la large valeur de  $R_{ff}$ , par rapport à celle prévue dans le modèle de Bardeen-Stephen, est due aux excitations localisées au voisinage des noeuds présents dans le gap.

Pour les ferromagnétiques URhGe et UGe<sub>2</sub> on s'attend à ce que les valeurs des gaps  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  et

$\Delta_{\downarrow\downarrow}$  soient très différentes. Si l'un de ces gaps est très petit voire nul comme le suggère les mesures du second champ critique ( $\Delta_{\downarrow\downarrow}=0$ ) alors cette hypothèse justifie l'application de la théorie de Ginzburg-Landau dépendante du temps comme dans le cas des supraconducteurs *gapless* classiques [101].

### 6.3 Conclusion

Compte-tenu de nos résultats expérimentaux il semble que la variation de  $T_c$  d'URhGe avec la concentration en défauts suit la dépendance universelle prévue par Abrikosov-Gor'kov pour les supraconducteurs non conventionnels. Cependant le manque de données au voisinage de la concentration critique (pour laquelle  $T_c$  s'annule) ne nous permet d'exclure la possibilité d'un paramètre d'ordre à 2 composantes comme cela a été prédit par Mineev.

Nous reportons également la première tentative de mesure du courant critique sur un monocristal supraconducteur d'URhGe. Malgré les difficultés expérimentales liées à l'échauffement de l'échantillon nous avons pu suivre la dépendance en champ du courant critique et de la résistance flux flow à une température égale à 150 mK. Il apparait que nos résultats expérimentaux peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau dépendante du temps à condition que l'un des 2 gaps,  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  ou  $\Delta_{\downarrow\downarrow}$ , soit très petit ou nul. Le courant critique observé à cette température (et en champ nul) est faible devant celui obtenu pour les fermions lourds CeRu<sub>2</sub> et UPt<sub>3</sub> : il vaut  $\approx 0,25 \text{ A.cm}^{-2}$ . Par contre cette valeur est comparable à celle du supraconducteur ferromagnétique UGe<sub>2</sub>.

Néanmoins il convient d'améliorer encore le dispositif expérimental en multipliant les fuites thermiques afin de limiter l'échauffement de l'échantillon dans le but de poursuivre cette étude à plus basse température.

# Chapitre 7

## Etude du second champ critique

### 7.1 Rappels et définitions

L'application d'un champ magnétique sur un métal supraconducteur conduit à la brisure des paires de Cooper. Lorsque ce champ devient trop intense le métal retrouve son état normal. Deux mécanismes permettent d'expliquer cette action destructrice. Il s'agit de l'effet orbital et de l'effet paramagnétique. Nous nous proposons, dans cette première section, de rappeler l'origine de ces 2 effets avant de passer à la discussion du second champ critique mesuré sur URhGe. Cette partie inclut également une description de l'influence du couplage fort.

#### 7.1.1 Limite orbitale

La principale caractéristique d'un supraconducteur est son fort diamagnétisme. Pour un supraconducteur de type II, en-dessous du premier champ critique noté  $H_{c1}$ , il y a expulsion totale du champ magnétique de l'intérieur de l'échantillon grâce à la présence de supercourants d'écrantage circulant en surface.

Entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  il y a apparition d'une phase mixte ou phase de Shubnikov où le champ pénètre au sein de l'échantillon sous forme de vortex ordonnés en réseau. Au coeur de ces vortex le paramètre d'ordre s'annule dans un diamètre de l'ordre de  $\approx 2 \xi$  (T). Pour un vortex isolé le champ magnétique est maximum en son centre et chute exponentiellement à zéro sur une longueur égale à la longueur de pénétration  $\lambda$  (loin du coeur de vortex). Le flux magnétique porté par chaque vortex est égal à un quantum de flux  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ .

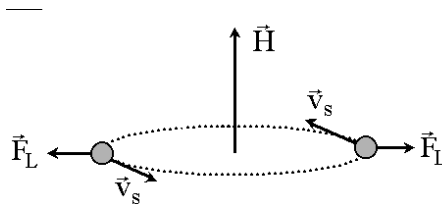


FIG. 7.1 – Illustration de la brisure des paires par le champ appliqué (effet orbital).

L'effet orbital, résultant de l'action du champ magnétique, brise les paires de Cooper et conduit à cet état mixte dans les supraconducteurs de seconde espèce. La supraconductivité sera complètement détruite quand la vitesse des paires sous l'action du champ magnétique (via la force de Lorentz) devient trop élevée c'est-à-dire lorsque :

$$r_L = \frac{mv_s}{e\mu_0 H} > \xi \quad (7.1)$$

où  $r_L$  est le rayon de Larmor et  $v_s$  la vitesse superfluide des paires (Fig.7.1).

L'énergie libre de Ginzburg-Landau de la phase supraconductrice tenant compte de l'action du champ magnétique s'écrit<sup>1</sup> :

$$F_s = \int_V \left( a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A}) \psi \right|^2 + \frac{\mu_0 H^2}{2} \right) dV \quad (7.2)$$

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur et  $\psi$  est le paramètre d'ordre. En minimisant cette énergie libre par rapport à  $\psi$  on trouve le champ critique résultant de l'effet orbital.

$$H_{c2}^{orb}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (7.3)$$

Il s'agit du champ pour lequel les vortex envahissent la totalité de l'échantillon. La longueur de cohérence est donnée par la théorie microscopique BCS [80] et vaut :

$$\xi(T) = 0,74 \frac{\xi_{BCS}}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}} \text{ avec } \xi_{BCS} = 0,18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} = 0,18 \frac{\hbar^2 k_F}{m^* k_B T_c} \quad (7.4)$$

On s'aperçoit ainsi que  $H_{c2}(T)$ , déterminé par la limite orbitale, varie linéairement en température au voisinage de  $T_c$ . La pente initiale à  $T_c$  s'écrit :

$$\left( \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)_{T_c} \propto m^{*2} T_c \propto \frac{T_c}{v_F^2} \quad (7.5)$$

Elle est proportionnelle au carré de la masse effective. On trouve ici la raison des grandes valeurs de  $H_{c2}^{orb}(T)$  observées pour les fermions lourds.

### 7.1.2 Limite paramagnétique

Si la limite orbitale est trop élevée, d'autres effets peuvent intervenir pour limiter  $H_{c2}(T)$  dans un supraconducteur  $s$ . Il s'agit de la limite de Pauli ou limite paramagnétique<sup>2</sup>. Les paires de Cooper sont constituées de 2 électrons de spin opposé. Par effet Zeeman, les spins ont tendance à s'aligner dans la direction du champ appliqué ce qui conduit à la brisure des paires. En suivant Clogston [102] et Chandrasekhar [103] on peut déterminer la limite de Pauli notée  $H_p(T)$  en écrivant qu'elle correspond au champ pour lequel la différence d'énergie Zeeman entre la phase supraconductrice et la phase normale compense l'énergie de condensation des paires de Cooper soit :

$$\frac{1}{2}(\chi_N - \chi_S)H_p^2(T) = \frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2} \quad (7.6)$$

d'où :

$$H_p(T) = \frac{H_c(T)}{\sqrt{4\pi(\chi_N - \chi_S)}} \quad (7.7)$$

où :  $\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{N(E_F)\Delta(0)^2}{2}$  est l'énergie de condensation des paires de Cooper,  $H_c(T)$  le champ critique thermodynamique ( $\Delta(0)$  est la valeur du gap à température nulle et  $N(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi),  $\chi_N$  et  $\chi_S$  sont respectivement les susceptibilités de la phase normale et de la phase supraconductrice.

<sup>1</sup>L'intégration en volume est nécessaire pour tenir compte de la modulation spatiale du paramètre d'ordre en présence de vortex.

<sup>2</sup>également appelée limite de Clogston-Chandrasekhar

Dans l'état normal  $\chi_N = (\frac{g\mu_B}{2})^2 N(E_f)$  et à température nulle  $\chi_S = 0$  car les électrons condensent en paires de spin total nul. On obtient alors l'expression de la limite de Pauli au zéro absolu par :

$$H_p(0) = \frac{\sqrt{2}\Delta(0)}{g\mu_B} = 1,85T_c \quad (7.8)$$

où nous avons utilisé la relation BCS [80],  $\Delta(0) = 1,76k_B T_c$ , avec  $g$  le facteur gyromagnétique pris égal à 2. Cette expression est exprimée en  $T.K^{-1}$

Cette limite paramagnétique ne fait pas intervenir la densité d'états au niveau de Fermi et doit être identique dans les fermions lourds et dans les supraconducteurs classiques : la distinction se fait uniquement sur la limite orbitale. Cette observation est illustrée sur la figure 7.2 qui représente la dépendance en température de ces 2 limites (orbitale et paramagnétique) pour les supraconducteurs usuels et pour les fermions lourds.

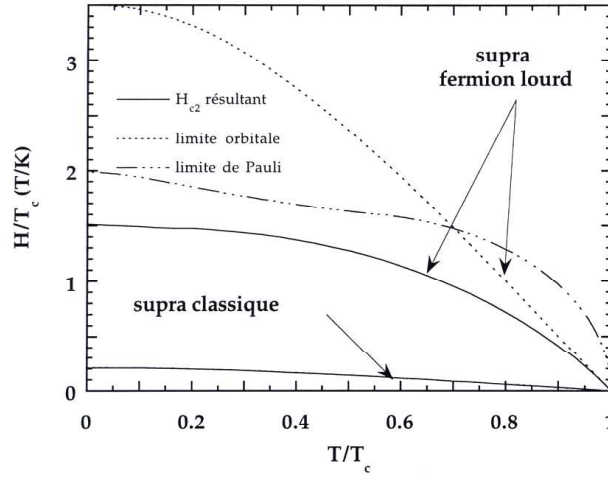


FIG. 7.2 – Dépendance en température de la limite de Pauli et de la limite orbitale, d'après [104].

### Remarque

Si les électrons appariés en paires de Cooper se trouvent dans un état de spin triplet du type  $|\uparrow\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\downarrow\rangle$  alors la limite de Pauli n'existe pas. Le principal objectif des mesures du second champ critique est de déterminer si cette limite paramagnétique existe ou non.

Pour les électrons libres le facteur gyromagnétique est égal à 2 et la limite de Pauli est parfaitement définie par l'équation (7.8). Par contre dans les fermions lourds  $g$  diffère de cette valeur à cause des fortes corrélations électroniques entre électrons et du couplage spin-orbite. C'est bien là toute la difficulté : quelle valeur faut-il donner à  $g$ ? La détermination expérimentale de cette grandeur est très difficile. Il faut également noter que, pour des composés non cubiques,  $g$  peut être anisotrope.

### 7.1.3 Couplage fort

Dans le cas simple de la théorie BCS où l'appariement est dû à l'interaction électron-phonon la température critique est définie par la relation suivante [105] :

$$k_B T_c = \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{v_0 N(E_f)}} \quad (7.9)$$

où  $\gamma = 0,561$  est la constante d'Euler,  $\omega_D$  est la fréquence de coupure de Debye et  $N(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi.



L'attraction des électrons via les excitations du réseau (phonons) se matérialise par le potentiel noté  $V_0$ . La théorie BCS est une théorie dite de *couplage faible* c'est-à-dire que les électrons sont faiblement couplés au réseau cristallin. En d'autres termes, on parle de couplage faible lorsque le paramètre sans dimension défini par  $\lambda = V_0 N(E_f) \ll 1$ . La plupart des supraconducteurs classiques (les métaux simples comme l'étain ou l'aluminium) sont parfaitement bien décrits dans ce cadre. Cependant dans certains métaux (par exemple le mercure et le plomb) il peut exister un couplage particulièrement fort entre électrons et phonons et la théorie BCS se révèle être insuffisante pour décrire les propriétés thermodynamiques du supraconducteur.

Eliashberg [105] a étendu la théorie BCS pour tenir compte de cet effet. Le paramètre  $\lambda$  qui traduit l'interaction électron-phonon s'écrit de la manière suivante :

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) N_{ph}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (7.10)$$

où  $N_{ph}(\omega)$  est la densité d'états phononique et  $\alpha^2(\omega)$  est la force du couplage électron-phonon. Si  $\lambda \approx 1$  on dit que le supraconducteur est en couplage intermédiaire tandis que si  $\lambda \gg 1$  il est en couplage fort.

En plus de cette interaction attractive il est nécessaire de tenir compte de la répulsion coulombienne caractérisée par le paramètre  $\mu^*$ . On écrit alors que :  $N(E_f) V_0 = \lambda - \mu^*$ . Il n'existe pas de formule analytique pour  $T_c$ . Mc Millan [106], [105] a proposé la formule empirique suivante :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} e^{-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}} \quad (7.11)$$

où :  $\theta_D$  est la température de Debye. En couplage fort les propriétés du supraconducteur sont augmentées à basse température par rapport au cas BCS. Par exemple, pour  $\lambda \gg 1$ , on trouverait que le gap à température nulle  $\Delta(0) \approx \sqrt{\lambda} k_B T_c$  est bien plus grand que la valeur BCS  $\Delta(0) = 1,76 k_B T_c$  [104].

## 7.2 Détermination de $H_{c2}(T)$

### 7.2.1 Méthode et dispositif expérimentaux

#### Echantillons étudiés

L'étude du second champ critique a été menée sur 2 échantillons à savoir sur les 2 barrettes monocristallines référencées #6 et #7 selon les notations données dans le chapitre 3. Nous rappelons les caractéristiques de ces cristaux dans le tableau 7.1.

#	RRR	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	Dimensions	Orientation
# 6	$\approx 21$	0,218	0,021	$\approx 0,5 \times 0,4 \times 4$ mm	$\vec{a}$
# 7	$\approx 34$	0,257	0,011	$\approx 0,5 \times 0,4 \times 4$ mm	$\vec{a}$

TAB. 7.1 – Rappel des caractéristiques des échantillons #6 et #7.

#### Dispositif de mesure

La détermination de  $H_{c2}(T)$  a été obtenue par mesure de transport selon la technique 4 fils habituelle. Par détection synchrone à la fréquence de 77 Hz nous avons détecté la chute de tension aux bornes du secondaire du transformateur basse température dont le primaire est connecté directement à l'échantillon.

Le cristal muni de ces 4 fils est monté sur un porte-échantillon en cuivre. L'ensemble est vissé sur la boîte de mélange d'un réfrigérateur à dilution dont la température minimale est 0,030 K. Afin d'éviter l'auto-échauffement de l'échantillon évoqué précédemment nous avons utilisé un courant de 10 à 25  $\mu\text{A}$  à basse température.

Le champ magnétique, obtenu au moyen d'une bobine supraconductrice 8 T, a été appliqué selon les 3 directions du cristal. Pour chaque orientation du champ la direction du courant est la même et est rappelée dans le tableau 7.1. Le champ rémanent de la bobine a été estimé par nos soins et ne dépasse pas 0,005 T. La zone de champ homogène ( $h = 1$  cm) est large bien plus grande que les dimensions de l'échantillon.

La température est indiquée par une résistance d'oxyde de ruthénium ( $\approx 2,2$  k $\Omega$  à 300 K) thermalisée par l'intermédiaire d'une languette en argent sur la boîte de mélange : cette résistance a été étalonnée par rapport à une résistance de germanium calibrée<sup>3</sup>.

## Méthode

Selon la gamme de température nous avons procédé comme suit :

- **au voisinage de  $T_c$**  :  $H_{c2}(T)$  se mesure à l'aide de rampes en température à champ fixe
- **à basse température (de 0,03 K à 0,1 K)** : on l'estime grâce à des rampes en champ à température fixe afin de ne pas être gêné par la limitation en température du réfrigérateur
- **aux températures intermédiaires** : on réalise les 2 types de rampe

Les vitesses de balayage en température et de montée/descente en champ sont indiquées dans le tableau 7.2. Celles-ci sont faibles de telle sorte que l'échantillon reste correctement thermalisé (toujours à la même température que la boîte de mélange) d'une part et qu'il ne s'échauffe pas à cause des courants de Foucault d'autre part.

<b>T</b>	0,1 K/h
<b>H</b>	de 0,5 à 1 T/h

TAB. 7.2 – Vitesse de montée/descente en température et en champ.

### 7.2.2 Rampes en température à champ fixe

Nous avons représenté sur les figures 7.3, 7.4 et 7.5 un ensemble de rampes en température pour un champ aligné respectivement selon les axes cristallographiques  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  pour l'échantillon #6.

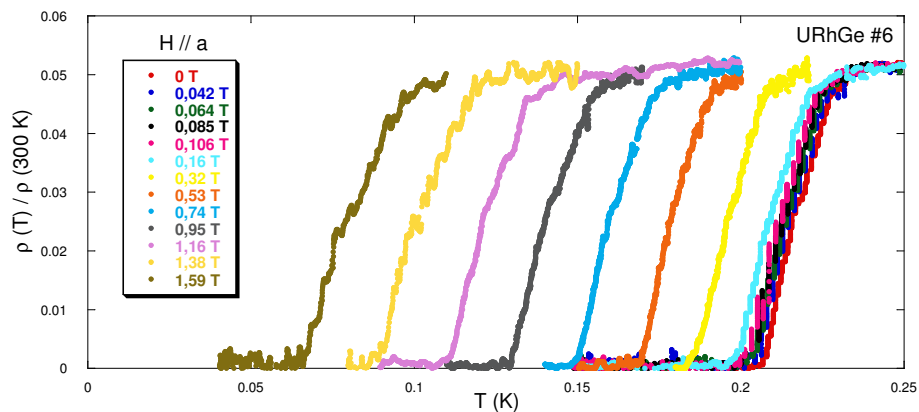
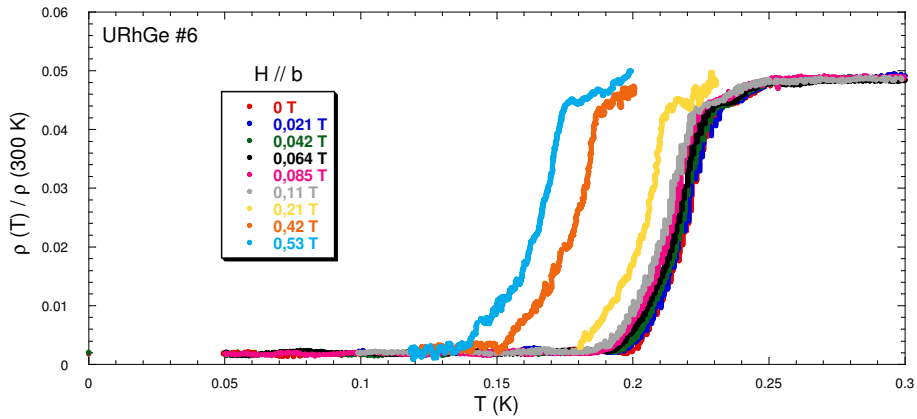
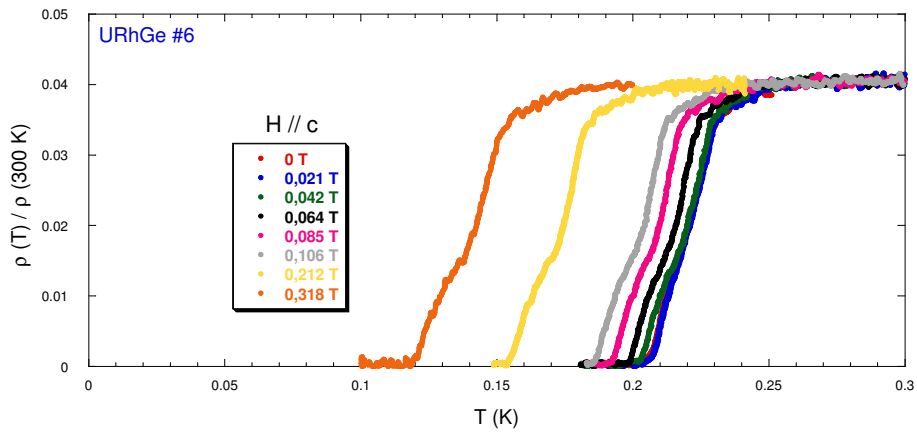


FIG. 7.3 – Rampes en température à champ fixe parallèle à  $\vec{a}$  pour l'échantillon #6.

<sup>3</sup>du type LakeShore


 FIG. 7.4 – Rampes en température à champ fixe parallèle à  $\vec{b}$  pour l'échantillon #6.

 FIG. 7.5 – Rampes en température à champ fixe parallèle à  $\vec{c}$  pour l'échantillon #6.

On remarque que les transitions ont des allures différentes selon la direction d'application du champ. Cette différence peut s'expliquer par une distribution de défauts au sein de l'échantillon. En effet entre chaque jeu de mesures les contacts ont été sensiblement déplacés et nous n'avons pas mesuré exactement la résistance au même endroit. Cette explication est confortée par des largeurs de transition<sup>4</sup> sensiblement différentes pour ces 3 séries de mesures comme le démontre la figure 7.6 à champ nul.

Si on considère qu'il existe une distribution de champ critique  $\Delta H_{c2} = \text{cste}$  au sein de l'échantillon alors l'élargissement en température des transitions supraconductrices est donnée par l'équation (7.12). Cet élargissement théorique est indiqué en pointillés sur la figure 7.6.

$$\Delta T = \left| \left( \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)^{-1} \right| \Delta H_{c2} \quad (7.12)$$

Cette hypothèse explique correctement l'élargissement observé pour les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Selon  $\vec{b}$  il faut tenir compte d'autres effets.

<sup>4</sup>La largeur  $\Delta T_c$  est donnée par  $T_c^{90\%} - T_c^{10\%}$  où  $T_c^{x\%}$  correspond à la température à laquelle la résistivité de l'échantillon vaut x % de la résistance de l'état normal.

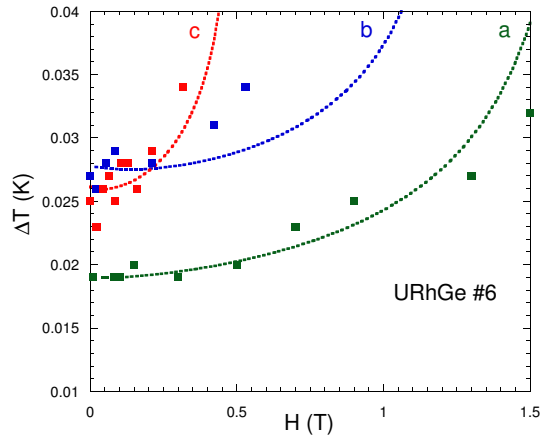


FIG. 7.6 – Evolution de la largeur de transition en fonction du champ appliqué pour l'échantillon #6.

Bien que ces transitions s'élargissent sensiblement au fur et à mesure que le champ augmente, elles restent tout de même raisonnablement étroites ( $T < 0,035$  K) pour définir  $T_c$  comme la température pour laquelle la résistivité chute de moitié (Fig.7.6).

Aucun signe de réentrance n'a été détecté au voisinage de  $T_c$  contrairement à ce qui a été observé pour  $UGe_2$  par Sheikin et al. [24], à 13,5 kbar, en appliquant le champ dans la direction de facile aimantation  $\vec{a}$ .

Par contre nous remarquons que, pour des champs inférieurs à  $\approx 0,04 - 0,05$  T, ces transitions ne sont pas déplacées en température (Fig.7.7). Cet effet est observé uniquement lorsque le champ est parallèle à la direction  $\vec{c}$  c'est-à-dire la direction de facile aimantation. Comme nous l'avons précisé plus haut le champ rémanent de la bobine supraconductrice vaut environ 0,005 T et ne permet donc pas d'expliquer ce phénomène. Cet effet est bien intrinsèque car celui-ci a également été observé sur l'échantillon #7 dont le RRR est plus élevé (Fig.7.7). Nous donnerons une interprétation de cet effet plus tard dans la discussion.

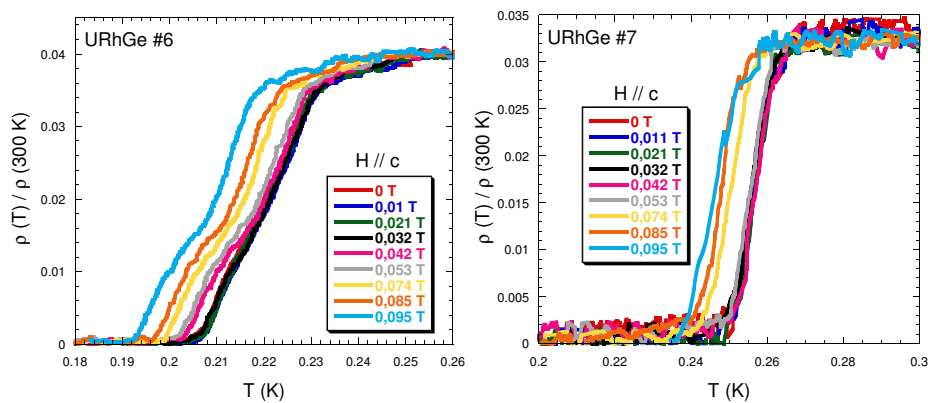


FIG. 7.7 – Courbes de résistivité pour des champs appliqués inférieurs à 0,1 T. A gauche il s'agit de l'échantillon #6 et à droite l'échantillon #7.

### 7.2.3 Rampes en champ à température fixe

Les figures 7.8, 7.9 et 7.10 illustrent des rampes en champ à température fixe pour l'échantillon #6.

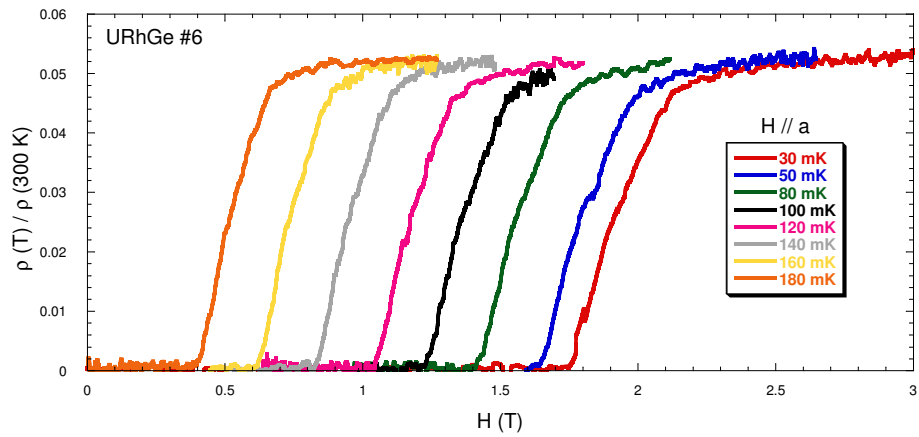


FIG. 7.8 – Rampes en champ à température fixe avec H parallèle à  $\vec{a}$  pour l'échantillon #6.

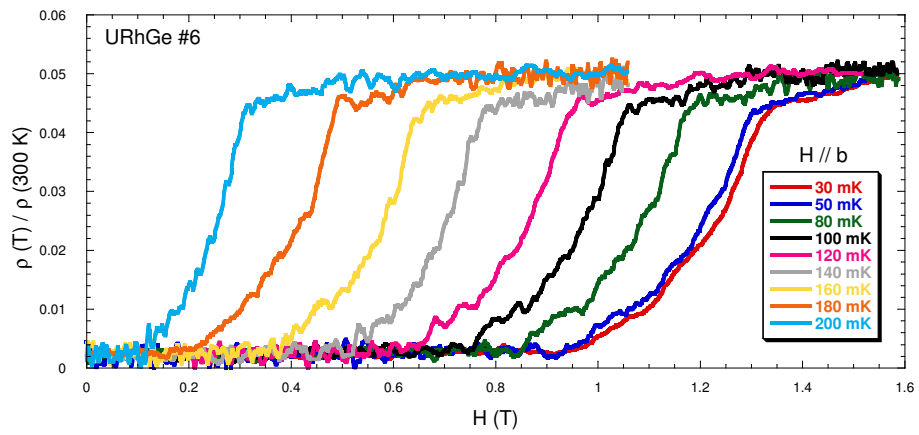


FIG. 7.9 – Rampes en champ à température fixe avec H parallèle à  $\vec{b}$  pour l'échantillon #6.

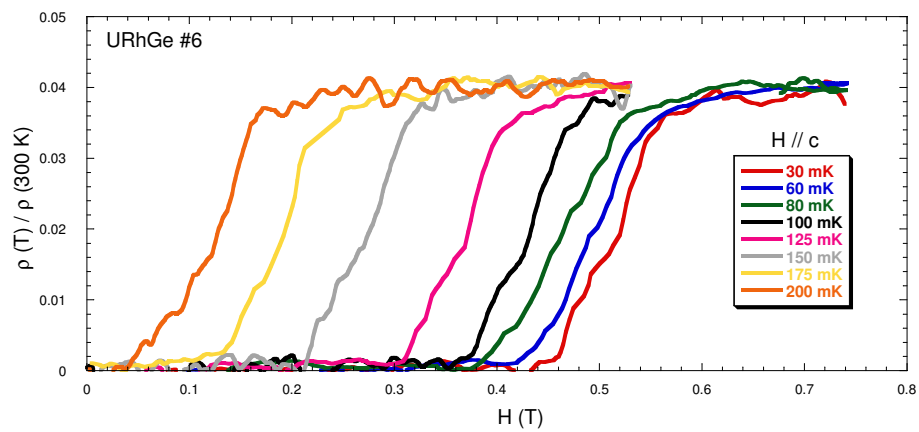


FIG. 7.10 – Rampes en champ à température fixe avec H parallèle à  $\vec{c}$  pour l'échantillon #6.

Les transitions sont continuellement déplacées vers les forts champs au fur et à mesure que la température diminue. Parallèlement la largeur de transition en champ augmente (Fig.7.11) mais reste inférieure à 0,4 T pour un champ critique de 1,92 T. Comme précédemment  $T_c$  est définie comme la température pour laquelle la résistivité chute de moitié.

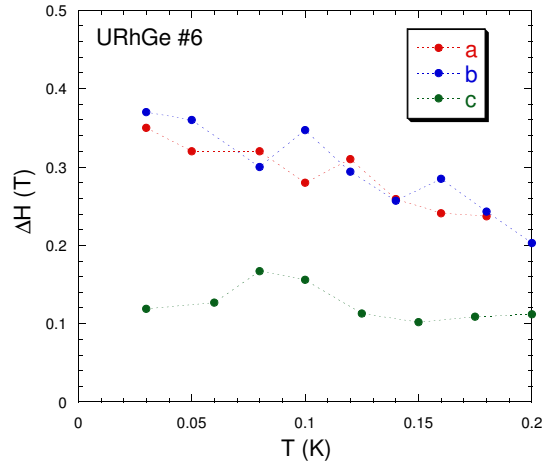


FIG. 7.11 – Evolution de la largeur de transition  $\Delta H$  en fonction de la température pour l'échantillon #6.

#### 7.2.4 Résultats obtenus

A partir de ces rampes nous avons pu établir la dépendance en température du second champ critique  $H_{c2}(T)$  pour le monocristal #6 selon les 3 directions. Par contre notre étude de l'échantillon #7 dont le RRR est plus élevé est incomplète : nous avons seulement mesuré  $H_{c2}(T)$  le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les dépendances obtenues pour ces échantillons sont illustrées sur la figure 7.12.

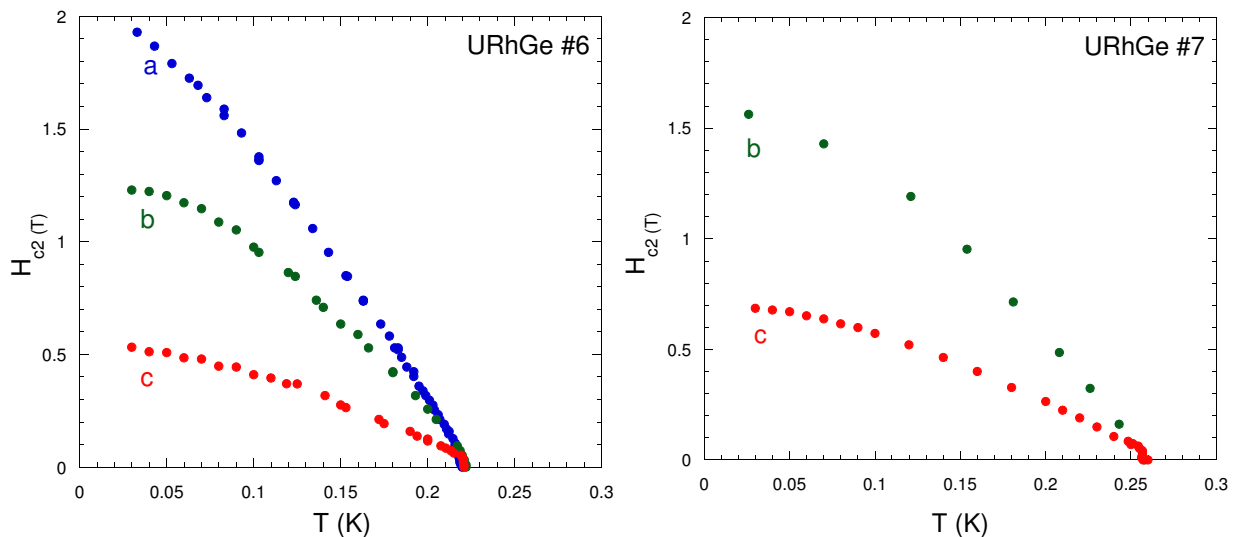


FIG. 7.12 – Dépendance en température du second champ critique d'URhGe (monocristaux #6 et #7).

L'originalité de ces courbes expérimentales est due à la présence simultanée des ordres ferromagnétique et supraconducteur. La subdivision de l'échantillon en domaines magnétiques se manifeste par un saut de  $H_{c2}(T)$  au voisinage de  $T_c$  observée uniquement lorsque le champ est appliqué dans la direction de facile aimantation  $\vec{c}$ . Ce saut est illustré sur la figure 7.13 pour les deux monocristaux.

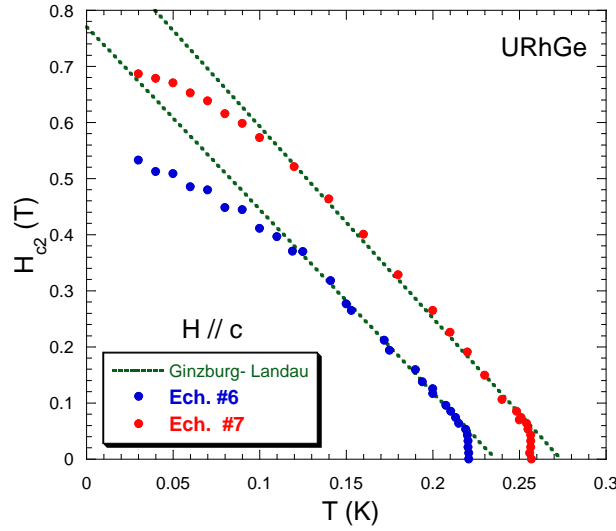


FIG. 7.13 – Dépendance en température de  $H_{c2}(T)$  (parallèle à  $\vec{c}$ ) pour les monocristaux #6 et #7. En pointillés nous avons indiqué la dépendance théorique de Ginzburg-Landau.

Nous allons discuter cette propriété dans la section suivante.

### 7.3 Saut de $H_{c2}(T)$ lorsque $T \rightarrow T_c$

#### 7.3.1 Champ et induction magnétiques au sein d'un métal ferromagnétique

##### Champ magnétique et influence des domaines magnétiques

Si  $u_\uparrow$  est la proportion de domaines orientés  $\uparrow$ , il y a  $u_\downarrow=(1-u_\uparrow)$  domaines en sens opposé. Le champ magnétique appliqué  $H_0$  a pour effet de faire grossir, par déplacement des parois, une phase aux dépens de l'autre. L'aimantation vaut alors :

$$M = (u_\uparrow - (1 - u_\uparrow))M_s = (2u_\uparrow - 1)M_s \quad (7.13)$$

où  $M_s$  représente l'aimantation à saturation. A cette aimantation  $\vec{M}$  on associe un champ démagnétisant (lié uniquement à la forme de l'échantillon) noté  $\vec{H}_d$  qui vaut  $\vec{H}_d=-N\vec{M}$  où  $N$  est le coefficient de champ démagnétisant dans la direction d'application du champ. Au sein du cristal le champ total est la somme de 2 termes :  $\vec{H} = \vec{H}_d + \vec{H}_0$  où  $\vec{H}_0$  est le champ effectivement appliqué. L'énergie magnétique associée à  $H_d$  s'écrit :

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2}\vec{H}_d\vec{M} = \frac{\mu_0}{2}NM^2 = \frac{\mu_0}{2}N(2u_\uparrow - 1)^2M_s^2 \quad (7.14)$$

L'énergie de couplage au champ magnétique  $\vec{H}_0$  s'écrit alors :

$$E_H = -\mu_0\vec{M}\vec{H}_0 \quad (7.15)$$

L'énergie totale de cette assemblée de domaines magnétiques vaut :

$$E_{tot} = E_0 + E_d + E_H \quad (7.16)$$

Pour chaque valeur de  $\vec{H}_0$ , l'état d'équilibre du système est défini par la condition :

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial u_\uparrow} = 0 \rightarrow (2u_\uparrow - 1)NM_s = H_0 \quad (7.17)$$

D'après les équations (7.13) et (7.17) on en conclue que le champ appliqué  $\vec{H}_0$  vaut  $N\vec{M}$ . Ceci signifie que le champ total au sein de l'échantillon  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_d$  est nul.

En conclusion :

- Tant que  $H_0 < NM_s$  la variation d'aimantation induite par le champ est telle qu'elle permet à tout instant d'annuler le champ interne. Le champ appliqué est exactement égal au champ démagnétisant : **pour  $H_0 < NM_s$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ .**
- Lorsque  $H_0 > NM_s$ , l'aimantation est saturée à  $M_s$  et  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - \mathbf{NM}_s$ . L'échantillon est alors monodomaine et le champ appliqué ne peut pas être compensé par une redistribution des domaines magnétiques.

Ces explications constituent une description macroscopique des propriétés de l'échantillon. A l'échelle des domaines magnétiques le champ effectivement ressenti par les électrons de conduction n'est pas le champ appliqué  $H_0$ .

### Induction magnétique ressentie par les électrons de conduction

Un métal paramagnétique ne présente pas d'aimantation spontanée et le champ vu par les électrons est le champ magnétique appliqué  $H_0$ . De façon équivalente on peut parler d'une induction  $B$  définie par :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_0 \quad (7.18)$$

Par contre, pour un métal ferromagnétique comme URhGe, les électrons de conduction subissent l'effet d'une induction magnétique définie par :

$$B = B_{loc} + \mu_0(H_0 + H_d) \quad (7.19)$$

Dans cette équation le premier terme  $B_{loc} = \mu_0 \alpha M_s$  est l'induction locale ressentie par les électrons de conduction.  $\alpha$  est une constante similaire à celle introduite par Clausius et Mossotti pour décrire le champ électrique local dans les diélectriques [107].  $H_0$  et  $H_d$  ont été définis précédemment.

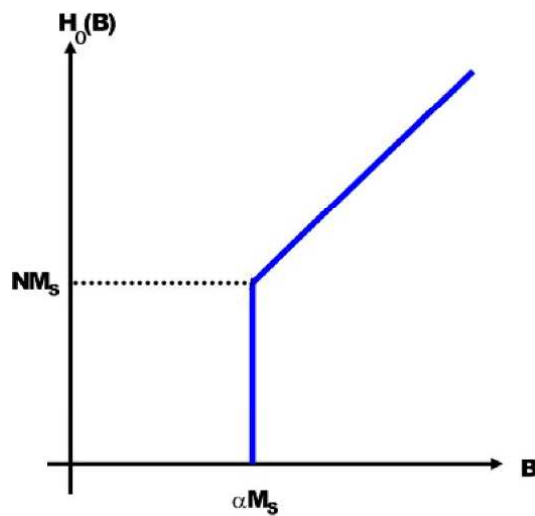


FIG. 7.14 – Variation du champ appliqué en fonction de l'induction dans la direction  $\vec{c}$ .

Comme précédemment on doit distinguer 2 cas (Fig.7.14) :

- $H_0 < NM_s$  :  $B = \mu_0 \alpha M_s$



$$- \mathbf{H}_0 > \mathbf{NM}_s : B = \mu_0(\alpha M_s - \mathbf{NM}_s + \mathbf{H}_0)$$

Dans un supraconducteur paramagnétique suffisamment proche de  $T_c$  la dépendance en température de  $H_{c2}(T)$  est linéaire car c'est l'effet orbital qui domine dans cette gamme de température. Dans le cas d'URhGe, on peut définir une température critique  $T_c^*$  en extrapolant à induction nulle la dépendance linéaire initiale de  $H_{c2}(T)$  comme cela est représenté sur la figure 7.13. En toute rigueur l'extrapolation doit se faire à la valeur  $H_0 = (\alpha - N)M_s$  selon la dernière équation. Nous verrons plus tard que  $\alpha \approx N$  expérimentalement donc cette extrapolation à  $H_0 = 0$  donne une  $T_c^*$  équivalente. Ces températures sont reportées dans le tableau 7.3

	#6	#7
$T_c^*$	0,237 K	0,274 K
$T_c$	0,220 K	0,257 K

TAB. 7.3 – Valeurs de  $T_c^*$  et  $T_c$  pour les échantillons #6 et #7.

Par rapport à un supraconducteur non magnétique la présence des domaines magnétiques dans URhGe entraîne un déplacement de la température critique de  $\approx 0,017$  K. Nous verrons dans la suite comment il est possible d'ajuster les courbes de  $H_{c2}(T)$  en tenant compte de cet effet. La température utilisée dans ces ajustements sera toujours  $T_c^*$  sauf mention contraire.

### 7.3.2 Analyse des données expérimentales

#### Interprétation

Cette distribution des domaines magnétiques permet d'expliquer les courbes de  $H_{c2}(T)$  (Fig.7.13) aux faibles valeurs du champ appliqué. L'échantillon voit une induction  $B = \alpha M_s$  constante tant que la saturation n'est pas atteinte : en conséquence  $T_c(H_0)$  reste inchangée : c'est ce que nous avons également observé sur la figure 7.7. Les transitions supraconductrices ne sont pas déplacées en température tant que  $H_0$  ne dépasse pas  $\approx 0,04 - 0,05$  T. Lorsqu'il dépasse cette valeur, le champ interne est non nul et on retrouve la dépendance linéaire classique de  $H_{c2}(T)$  due à l'effet orbital.

Cette explication est confortée par les courbes d'aimantation mesurées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID au CRTBT. La figure 7.15 présente des courbes d'aimantation réalisées à 0,1 et 0,4 K sur un autre échantillon supraconducteur d'URhGe de forme différente. Le champ à saturation vaut approximativement  $0,06 \text{ T} < H_{sat} < 0,07 \text{ T}$  indépendamment de la température (pour un coefficient de champ démagnétisant de l'ordre de  $0,63^5$ ).

Cette valeur du champ de saturation est en bon accord avec celle estimée par nos mesures de résistivité. L'écart peut être attribué à une différence de forme des échantillons.

Par ailleurs on remarque également (Fig.7.15) que le champ coercitif <sup>6</sup> vaut approximativement  $0,0077 \text{ T} < H_{coerc} < 0,011 \text{ T}$  (ces 2 valeurs extrêmes correspondent aux champs coercitifs obtenus respectivement à 0,4 et 0,1 K). Cette faible valeur explique pourquoi nous n'avons pas observé d'hystérésis (dans nos mesures de résistivité) au cours des rampes en champ pour une température fixe voisine de  $T_c$ .

<sup>5</sup>la pente du cycle d'hystérésis vaut  $\frac{1}{N}$  pour  $H < H_{sat}$

<sup>6</sup>le champ qu'il faut appliquer pour retourner les domaines magnétiques c'est-à-dire le champ qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation

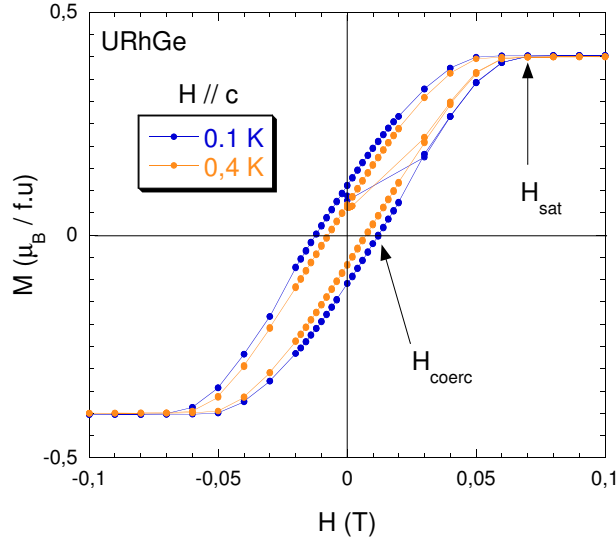


FIG. 7.15 – Courbes d’aimantation (à 0,1 K et 0,4 K) réalisées sur un échantillon d’URhGe différent.  $H_{sat}$  est le champ de saturation et  $H_{coerc}$  est le champ coercitif.

### 7.3.3 Ajustement des courbes expérimentales au voisinage de $T_c$

#### Direction de facile aimantation $\vec{c}$

Expérimentalement nous mesurons la variation du champ appliqué  $H_0$  (donné par la bobine) en fonction de la température alors qu’il ne s’agit pas du champ réellement vu par les électrons de conduction.

Dans le regime (1) (Fig.7.14), l’induction est constante et égale à  $\alpha M_s$ . Dans le régime (2),  $H_0$  croît linéairement avec  $\frac{B}{\mu_0}$  et on obtient :

$$H_0 = \frac{B}{\mu_0} + (N - \alpha)M_s \quad (7.20)$$

Comme  $N$ ,  $\alpha$  et  $M_s$  sont des constantes, on a également l’égalité suivante :

$$\left( \frac{\partial H_0}{\partial T} \right) = \left( \frac{\partial \frac{B}{\mu_0}}{\partial T} \right) \quad (7.21)$$

Or près de  $T_c$ , la limite orbitale domine :

$$B_{c2}^{orb}(T) = - \left( \frac{\partial B_{c2}}{\partial T} \right)_{T_c} (T_c^* - T) \quad (7.22)$$

Où  $T_c^*$  est la température critique à induction nulle définie précédemment. On obtient donc à partir des équations (7.21) et (7.22) la condition suivante :

$$H_{c2}^{mes}(T) = \left( \frac{\partial B_{c2}}{\mu_0 \partial T} \right)_{T_c}^c (T - T_c^*) + (N - \alpha)M_s \quad (7.23)$$

où : l’exposant *mes* rappelle qu’il s’agit du champ appliqué. L’aimantation est alignée selon  $\vec{c}$  et cette relation est donc uniquement valable dans cette direction. L’équation (7.23) est la nouvelle équation de  $H_{c2}(T)$  qui tient compte de la présence des domaines magnétiques. Elle est valable uniquement pour  $H_0 > NM_s$ .

**Dans les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$** 

Lorsque le champ appliqué  $H_0$  est aligné dans la direction  $\vec{b}$ , il faut tenir compte de l'induction transverse toujours présente selon  $\vec{c}$  et qui vaut  $\alpha M_s$ .

Dans le modèle de Ginzburg-Landau pour un supraconducteur à masse effective anisotrope [89], on peut écrire :

$$\left( \frac{B_{c2}^b(T)}{\left( \frac{\partial B_{c2}^b}{\partial T} \right)_{T_c}} \right)^2 + \left( \frac{B_{c2}^c(T)}{\left( \frac{\partial B_{c2}^c}{\partial T} \right)_{T_c}} \right)^2 = (T - T_c^*)^2 \quad (7.24)$$

Selon  $\vec{b}$  il n'y a pas de moment magnétique et donc  $\mu_0 H_{c2}^b(T) = B_{c2}^b(T)$ . Compte-tenu de (7.21), l'équation (7.24) s'écrit finalement :

$$H_{c2}^{mes}(T) = \left( \frac{\partial B_{c2}^b}{\mu_0 \partial T} \right)_{T_c} \sqrt{(T - T_c^*)^2 - \left( \frac{\alpha M_s}{\left( \frac{\partial H_{c2}^c}{\partial T} \right)_{T_c}} \right)^2} \quad (7.25)$$

Selon  $\vec{a}$ , nous avons la même relation :

$$H_{c2}^{mes}(T) = \left( \frac{\partial B_{c2}^a}{\mu_0 \partial T} \right)_{T_c} \sqrt{(T - T_c^*)^2 - \left( \frac{\alpha M_s}{\left( \frac{\partial H_{c2}^c}{\partial T} \right)_{T_c}} \right)^2} \quad (7.26)$$

Au voisinage de  $T_c$  les véritables dépendances en température de  $H_{c2}(T)$  sont donc données par les équations (7.23), (7.25) et (7.26). C'est à l'aide de celles-ci que l'on peut décrire l'influence des domaines magnétiques et ajuster les courbes expérimentales.

On dispose d'un système de 3 équations avec seulement 3 inconnues  $\alpha$ ,  $T_c^*$  et  $N$  car  $\left( \frac{\partial H_{c2}^i}{\partial T} \right)_{T_c}$  ( $i = \vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$ ) peuvent être calculées à partir des courbes expérimentales.

Les figures 7.16, 7.17 et 7.18 présentent les meilleurs ajustements obtenus pour chaque direction avec  $N = 0,45$ ,  $\alpha = 0,54$  et  $T_c^* = 0,237$  K.

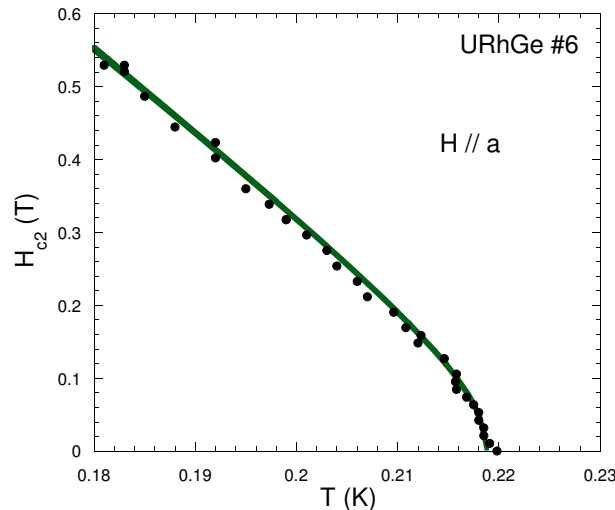


FIG. 7.16 – Ajustement de  $H_{c2}(T)$  près de  $T_c$  pour rendre compte de l'effet des domaines (direction  $\vec{a}$ ).

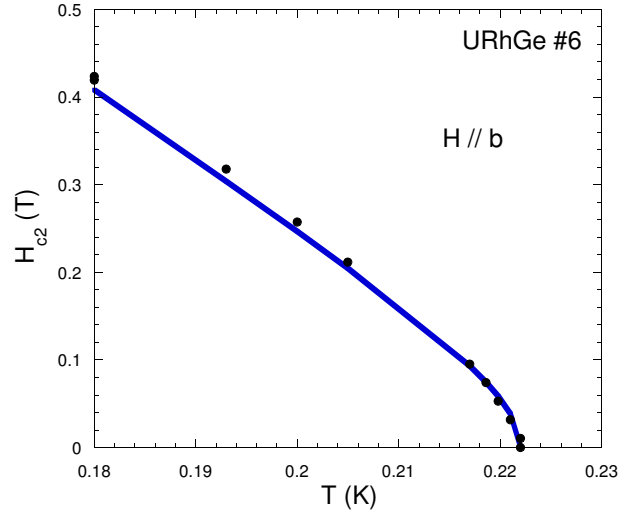


FIG. 7.17 – Ajustement de  $H_{c2}(T)$  près de  $T_c$  pour rendre compte de l'effet des domaines (direction  $\vec{b}$ ).

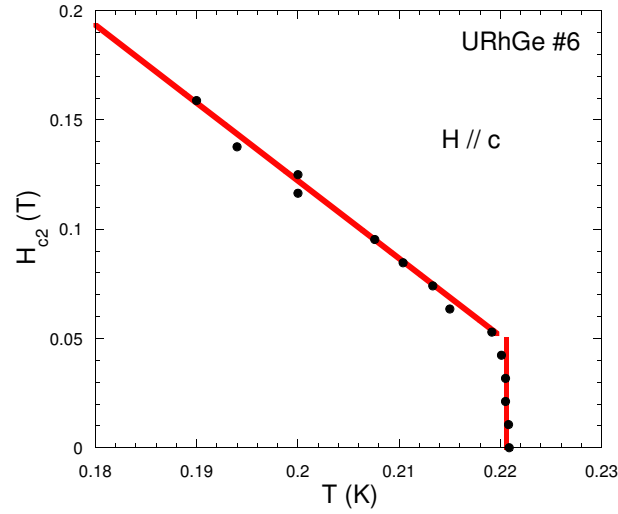


FIG. 7.18 – Ajustement de  $H_{c2}(T)$  près de  $T_c$  pour rendre compte de l'effet des domaines (direction  $\vec{c}$ ).

## 7.4 Analyse préalable

### 7.4.1 Limite propre ou limite sale ?

Avant d'ajuster les courbes expérimentales de  $H_{c2}(T)$  par une quelconque dépendance théorique, il est impératif de déterminer si le supraconducteur se trouve en limite propre ou sale. Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que les 2 monocristaux se trouvent en limite propre en comparant le libre parcours moyen à la longueur de cohérence. La dépendance de  $T_c$  avec le libre parcours moyen électronique montre que la supraconductivité est non-conventionnelle. Une deuxième méthode pour le démontrer est de tester si la relation (7.5) est vérifiée.

A partir des pentes initiales de  $H_{c2}(T)$  à  $T_c^*$ , nous avons calculé le rapport  $-\frac{1}{T_c^*} \left( \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)_{T_c} \propto m^2$  pour les échantillons #6 et #7. Nous avons choisi  $T_c^*$  comme définition de la température critique : en effet la formule (7.5) n'est valable que pour un supraconducteur propre. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 7.4.

Axe	#6	#7
$\vec{a}$	44	-
$\vec{b}$	32(1)	32,5(1,0)
$\vec{c}$	13,9(1,0)	14,2(1,0)

TAB. 7.4 – Valeurs expérimentales du rapport  $-\frac{1}{T_c^*} \left( \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)_{T_c}$  obtenues pour les 2 échantillons #6 et #7. Les erreurs sont indiquées entre parenthèses.

Pour des échantillons de RRR différent les valeurs de ces rapports sont quasiment égales dans les directions  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  : on peut en conclure que nos échantillons se trouvent bien en limite propre.

#### 7.4.2 Limite de $H_{c2}(\mathbf{T})$ pour $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$

Dans le cadre de la théorie BCS, c'est-à-dire pour un supraconducteur singulet  $s$  avec un gap isotrope la limite orbitale  $H_{c2}^{orb}(\mathbf{T})$  est complètement déterminée par la pente de  $H_{c2}$  à  $T_c$ . Werthamer-Helfand et Hohenberg [108] ont trouvé que :

$$H_{c2}(T \rightarrow 0) = \epsilon T_c \left( \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)_{T_c} \text{ avec } \epsilon = \frac{7e^2}{48\gamma} \zeta(3) = 0,727 \quad (7.27)$$

où :  $\gamma$  est la constante d'Euler et  $\zeta(x)$  la fonction zeta de Riemann au point  $x$ . Il existe des formules équivalentes pour les supraconducteurs  $p$  mais avec une valeur  $\epsilon$  différente de celle donnée dans l'équation (7.27). Scharnberg et Klemm [109] ont examiné la possibilité d'obtenir un état fondamental supraconducteur  $p$  dans le cas où les propriétés de leur état normal sont isotropes (pas d'anisotropie de la masse effective). A condition que le potentiel d'interaction s'écrive sous la forme :

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = -3V_0 \frac{\vec{k}\vec{k}'}{k_f^2} \quad (7.28)$$

ils ont ainsi démontré qu'il existe seulement 3 phases possibles pour un supraconducteur  $p$  (en couplage faible) respectant ces conditions. Il s'agit de :

- la phase polaire
- la phase A
- la phase de Scharnberg-Klemm (SK)

Les paramètres d'ordre de ces 3 phases sont donnés dans la référence [81]. Bien que les propriétés de l'état normal d'URhGe soient anisotropes, il est tout de même intéressant de calculer les valeurs de  $H_{c2}(0)$  prédites pour ces 3 nouvelles phases. Le tableau 7.5 indique les valeurs théoriques et expérimentales de  $\epsilon$ . On s'aperçoit que la plus grande valeur de  $\epsilon$  est obtenue pour la phase polaire qui est l'état privilégié pour un supraconducteur isotrope avec l'interaction définie par (7.28).

	BCS	Polaire	A	SK	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
$\epsilon$	0,727	0,85	0,313	0,65	0,85	0,72	0,72

TAB. 7.5 – Valeurs théoriques de  $\epsilon$  pour les phases BCS, polaire, A et SK. On donne aussi les valeurs de  $\epsilon$  calculées expérimentalement selon les 3 axes.

On s'aperçoit que la théorie BCS prévoit des valeurs de  $\epsilon$  compatibles avec celles obtenues expérimentalement pour les directions  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Par contre, selon  $\vec{a}$ ,  $\epsilon$  dépasse déjà la valeur prédite.

Pour les phases A et SK,  $\epsilon$  est inférieure aux valeurs expérimentales pour toutes les directions. Seule la phase polaire prédit la valeur exacte de  $\epsilon$  dans la direction  $\vec{a}$ .

Malgré les approximations relatives à l'isotropie des propriétés de l'état normal, cette analyse grossière laisse entrevoir qu'il existe 2 phases (singulet BCS et triplet polaire) susceptibles de décrire l'état fondamental supraconducteur d'URhGe.

## 7.5 Ajustements de la dépendance en température de $H_{c2}(T)$

L'objectif des ajustements de la dépendance en température de  $H_{c2}(T)$  est de déterminer la valeur du facteur gyromagnétique afin de vérifier si URhGe se trouve ou non en limite paramagnétique à basse température. En d'autres termes, nous allons essayer de trancher entre un état singulet et un état triplet de spin.

L'expression (7.8) pour la limite paramagnétique peut se réécrire de la manière suivante :

$$H_p = 1,85 \left( \frac{2}{g} \right) T_c \quad (7.29)$$

Les valeurs approximatives de  $H_{c2}(0)$  obtenues expérimentalement selon les 3 directions sont répertoriées dans le tableau 7.6 ainsi que les valeurs de  $g$  calculées à l'aide de cette dernière équation dans l'hypothèse où URhGe est en limite paramagnétique uniquement. La valeur choisie pour  $T_c$  est  $T_c^*$ , grandeur que nous avons déjà discuté.

	$H_{c2}(T \rightarrow 0)$	$g$
$\vec{a}$	$\approx 2,1$ T	$\approx 0,4$
$\vec{b}$	$\approx 1,3$ T	$\approx 0,68$
$\vec{c}$	$\approx 0,56$ T	$\approx 1,46$

TAB. 7.6 – Valeurs hypothétiques de  $g$  pour qu'URhGe se trouve en limite paramagnétique au zéro absolu.

Dans les fermions lourds,  $g$  peut être très différent de 2. Les grandeurs données dans ce tableau sont réalistes : il s'agit toutefois de valeurs extrêmes car on ignore la limite orbitale.

Maintenant nous allons présenter les ajustements de  $H_{c2}(T)$  selon les 3 directions afin de déterminer les valeurs de  $g$  qui reproduisent le plus fidèlement les courbes expérimentales.

### 7.5.1 Ajustement BCS

#### Modèle utilisé

Contrairement au cas des supraconducteurs sales il n'existe pas d'expression analytique simple pour ajuster la dépendance en température du second champ critique en limite propre.

Elle peut être approchée de manière numérique au moyen de l'équation implicite donnée par Werthamer - Helfand et Hohenberg [108] en 1966. Il s'agit de la dépendance exacte de  $H_{c2}(T)$  établie dans le cadre de la théorie BCS. Cette équation inclut à la fois la limite paramagnétique et la limite orbitale. Son expression peut s'écrire de la manière suivante :

$$\ln t = \int_0^\infty \frac{dy}{shy} \int_0^1 \left[ \cos \left( 0,28 \frac{\alpha H}{H_{orb}(0)} \frac{y}{t} \right) e^{-0,25 \frac{y^2(1-x^2)}{t^2} \frac{H}{H_{orb}(0)}} - 1 \right] dx \quad (7.30)$$

où  $t = \frac{T}{T_c}$ ,  $H_{c2}^{orb}(0)$  représente la limite orbitale pure à température nulle,  $\alpha = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^{orb}(0)}{H_p(0)}$  est le paramètre de Maki et  $H_p(0)$  est la limite de Pauli pure à  $T = 0$  K. Cette formulation ne tient pas compte d'une éventuelle phase FFLO.

### Procédure

Dans cette expression il y a un seul paramètre expérimental à fournir : il s'agit de la valeur de  $H_{c2}^{orb}(0)$ . Celle-ci est calculée à partir  $\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$  et de  $T_c$  selon l'équation (7.27).

Le seul paramètre libre est le facteur  $g$ . La procédure est la suivante : nous ajustons séparément les dépendances en température pour les 3 directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  en utilisant l'équation implicite (7.30) et en attribuant à  $g$  une valeur donnée (comprise entre 0 et 2). Pour chaque valeur de  $g$  nous comparons la dépendance calculée avec celle obtenue expérimentalement. Le tableau 7.7 indique les valeurs des pentes utilisées dans ces ajustements. Le calcul est réalisé à l'aide d'un programme écrit par J-P. Brison.

Axe	$-\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$
$\vec{a}$	$\approx 10,4(2) \text{ T.K}^{-1}$
$\vec{b}$	$\approx 7,6(2) \text{ T.K}^{-1}$
$\vec{c}$	$\approx 3,3(2) \text{ T.K}^{-1}$

TAB. 7.7 – Valeurs des pentes  $-\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$  utilisées pour ajuster les dépendances en température de  $H_{c2}(T)$ .

### Résultats obtenus

La figure 7.19 présente les courbes expérimentales ainsi que les meilleurs ajustements (en pointillés). Ces derniers ont été obtenus pour une valeur de  $g$  égale à 0.

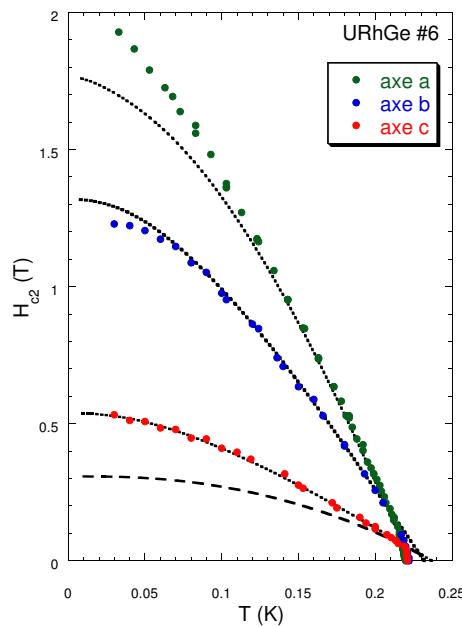


FIG. 7.19 – Dépendances en température du second champ critique pour les 3 directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les lignes en pointillés représentent les meilleurs ajustements obtenus : la valeur de  $g$  est nulle. En tirets, nous avons également représenté l'ajustement BCS obtenu pour  $g=2$  dans la direction  $\vec{c}$ .

La dépendance BCS, en l'absence de limitation de Pauli, reproduit parfaitement la courbe expérimentale lorsque le champ est appliqué dans la direction de facile aimantation  $\vec{c}$  jusqu'aux plus basses températures atteintes. La valeur prédite de  $H_{c2}^c(0)$  est égale à 0,54 T et on peut considérer qu'il n'existe pas de limitation paramagnétique dans cette direction.

Tant que  $T > 0,08$  K environ, l'ajustement proposé permet également de retrouver la courbe de  $H_{c2}(T)$  obtenue expérimentalement selon  $\vec{b}$ . En dessous de cette température il ne reproduit pas fidèlement l'apparente saturation de  $H_{c2}(T)$ . Pour des valeurs de  $g$  différentes de zéro toujours selon  $\vec{b}$ , la situation empire (Fig.7.20). Par exemple, dès 0,12 K l'ajustement obtenu pour  $g = 0,2$  s'écarte fortement de la courbe expérimentale alors que pour  $g=0$  la reproduction est valable au moins jusqu'à 0,08 K. En d'autres termes une limitation de Pauli est possible dans la direction  $\vec{b}$  mais pour un facteur gyromagnétique tel que  $0 < g < 0,2$ .

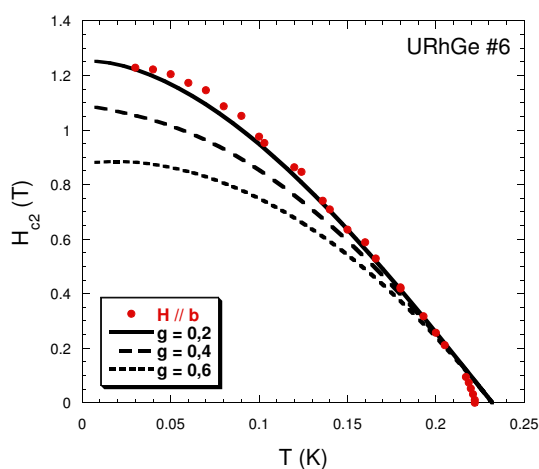


FIG. 7.20 – Dépendance en température expérimentale de  $H_{c2}(T)$  selon la direction  $\vec{b}$ . Les ajustements présentés sont donnés pour des valeurs de  $g$  respectivement égales à 0,2 ; 0,4 et 0,6.

Finalement le long de l'axe  $\vec{a}$  toute limite de Pauli est exclue car l'ajustement recouvre la courbe expérimentale seulement sur une très faible gamme de température entre 0,220 et 0,140 K.

## 7.5.2 Ajustement en couplage fort

### Modèle utilisé

Dans le cas conventionnel un modèle de couplage fort doit s'appuyer sur des mesures du spectre d'excitation des phonons, les inclure dans les équations d'Eliashberg ou dans les équations donnant  $H_{c2}(T)$  et tenter de reproduire les résultats expérimentaux. Ceci est hors de portée et il faut faire des approximations.

Le modèle utilisé est celui proposé par Bulaevskii, Dolgov et Ptitsyn [110] qui considèrent un système d'électrons fortement couplé à des phonons décrits dans un modèle d'Einstein. Bulaevskii introduit une fréquence caractéristique  $\Omega$  analogue à la fréquence de Debye  $\Theta_D$  et le terme sans dimension  $\lambda$  préalablement défini dans la section 7.1.3.

L'importance des effets de couplage fort sur le second champ critique provient des effets thermiques introduits par cette fréquence de coupure  $\Omega$ . Dans la théorie BCS on considère que  $T_c \ll \theta_D \ll T_f$  (où :  $T_f$  est la température de Fermi) et à  $T_c$  les seules excitations thermiques du système sont d'origine électronique.

Pour un supraconducteur conventionnel le couplage fort implique que le spectre des phonons



responsable de la formation des paires de Cooper s'étend sur une gamme d'énergie de l'ordre de  $k_B T_c$ . Ces phonons excités thermiquement réduisent la durée de vie des électrons et leur contribution à la formation des paires est alors affaiblie. A basse température, lorsque  $T \ll \Omega$ , il n'y a plus de phonons thermiques et les propriétés supraconductrices se trouvent relativement renforcées. Pour  $\lambda \gg 1$  et à  $T = 0$  K, on trouverait que :

$$\Delta(0) \approx \sqrt{\lambda} k_B T_c > 1,76 k_B T_c \text{ donné par la théorie BCS} \quad (7.31)$$

En d'autres termes, la limite de Pauli est renforcée en couplage fort car  $\frac{H_p}{T_c}$  varie comme  $\sqrt{\lambda}$  (pour  $\lambda \gg 1$ ).

Par contre pour un supraconducteur non conventionnel, le couplage fort amène des résultats très différents. D'après Millis et al. [111] et Levin et Valls [112]  $T_c$  reste toujours bien inférieure à  $\theta_D$  car les excitations de basse énergie brisent les paires. Ces excitations peuvent éventuellement diminuer le libre parcours moyen avec la température ce qui conduirait à une augmentation de  $\frac{\Delta(0)}{T_c}$ .

Pour URhGe le terme  $AT^2$  de la résistivité à  $T_c$  est plus petit que  $\rho_0$  pour nos échantillons. Le libre parcours moyen reste toujours très grand devant  $\xi_0$ . De tels effets seront donc peu importants dans notre cas contrairement à UBe<sub>13</sub> [104].

Bien que la supraconductivité d'URhGe soit non conventionnelle, il est tout de même instructif de comparer nos données au cas d'un supraconducteur  $s$  en couplage fort afin d'évaluer si on peut écarter la présence d'une limitation paramagnétique.

Composés	$T_c$	$\lambda$	$\mu^*$
<b>Ru</b>	0,49	0,47	0,15
<b>Zr</b>	0,61	0,22	0,17
<b>Pb</b>	7,2	1,55	-
<b>Nb</b>	9,3	0,85	-
<b>La</b>	5,04 K	0,90	-
<b>V<sub>3</sub>Si</b>	17,1	1,12	-
<b>Nb<sub>3</sub>Ge</b>	23,2	1,80	-
<b>(La<sub>0,913</sub>Sr<sub>0,087</sub>)CuO<sub>4</sub></b>	35	2	0,18
<b>YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	90	2,50	0,1
<b>UBe<sub>13</sub></b>	0,9	14,5	-
<b>CeRu<sub>2</sub></b>	6,2	2	-

TAB. 7.8 – Valeurs des paramètres  $\lambda$  et  $\mu^*$  pour plusieurs composés, d'après [105], [113] et [114].

## Procédure

Nous avons utilisé un logiciel mis au point par J-P. Brison à partir des équations de Bulaevskii [104] pour un supraconducteur isotrope conventionnel. Les paramètres expérimentaux à fournir sont  $T_c$  et  $\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$ . Les paramètres libres sont  $\lambda$ ,  $\mu^*$  et  $g$ . Nous avons répertorié dans le tableau 7.8 quelques chiffres tirés de la littérature afin de nous aider à attribuer à  $\lambda$  et  $\mu^*$  des valeurs réalistes.

La procédure est la suivante : on fixe les valeurs de  $\lambda$  et  $\mu^*$  et on calcule ces ajustements théoriques en attribuant au facteur  $g$  une valeur donnée (entre 0 et 2). Pour chaque valeur de  $g$  on compare la dépendance théorique avec celle obtenue expérimentalement.

Les valeurs expérimentales de  $T_c$  et  $\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$  sont les mêmes que précédemment (Tab.7.7).

Compte-tenu des valeurs indiquées dans le tableau 7.8 nous avons attribué à  $\mu^*$  la valeur 0,1 et nous présentons les meilleurs ajustements obtenus pour plusieurs valeurs de  $\lambda$  comprises entre 0 et 2.

### Résultats obtenus

Les figures 7.21, 7.22 et 7.23 représentent les meilleurs ajustements obtenus selon les 3 directions en attribuant à  $\lambda$  respectivement les valeurs 1 ; 1,5 et 2. Les tableaux associés résument les paramètres utilisés.

Ces courbes démontrent clairement que selon la direction  $\vec{a}$  les ajustements obtenus en couplage fort sont incapables de décrire la dépendance en température de  $H_{c2}(T)$ . En effet la reproduction de la courbe expérimentale n'est valable que sur une gamme de température restreinte. On peut ainsi totalement exclure l'existence d'une limitation de Pauli dans cette direction.

Dans la direction de facile aimantation  $\vec{c}$  l'ajustement en couplage fort (pour toutes les valeurs de  $\lambda$  présentées) reproduit fidèlement la courbe de  $H_{c2}(T)$  sur toute la gamme de température. Ceci est valable à condition de faire croître le facteur gyromagnétique avec  $\lambda$ . Celui-ci varie rapidement : il passe de 0 pour  $\lambda = 0$  à 1,8 pour  $\lambda = 2$ .

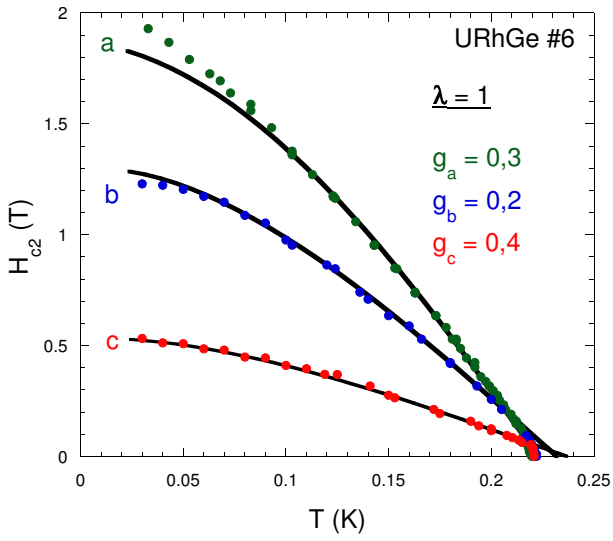
Dans la direction  $\vec{b}$ , l'accord est également excellent jusqu'à des températures de l'ordre de 0,06-0,08 K selon la valeur de  $\lambda$ . Comme en couplage faible, en-dessous de cette température, ces ajustements ne reproduisent pas l'apparente saturation de  $H_{c2}(T)$  observée expérimentalement. Contrairement à la direction  $\vec{c}$  le facteur  $g$  augmente beaucoup plus lentement avec le paramètre de couplage fort : pour  $\lambda = 2$  on obtient  $g = 0,8$ .

En admettant qu'URhGe se trouve en couplage fort, on ne peut pas exclure l'éventualité d'une limitation de Pauli dans la direction  $\vec{c}$ . Selon  $\vec{b}$  cette limitation ne peut également pas être écartée mais d'autres effets doivent être pris en considération pour décrire complètement la courbe de  $H_{c2}(T)$  à basse température.

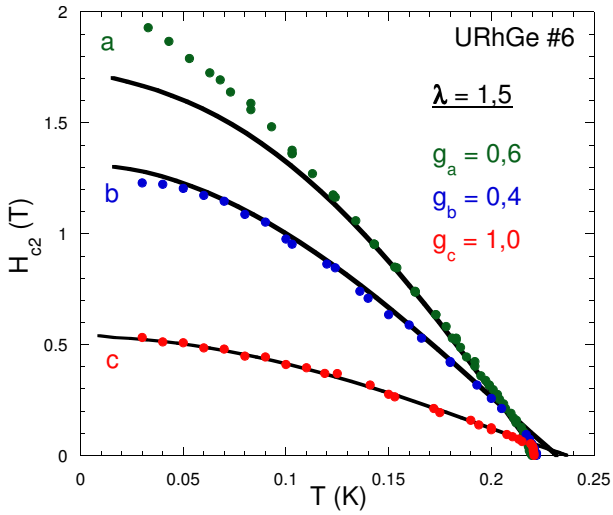
### Quelques remarques

Ces observations sont à considérer avec précaution, en effet :

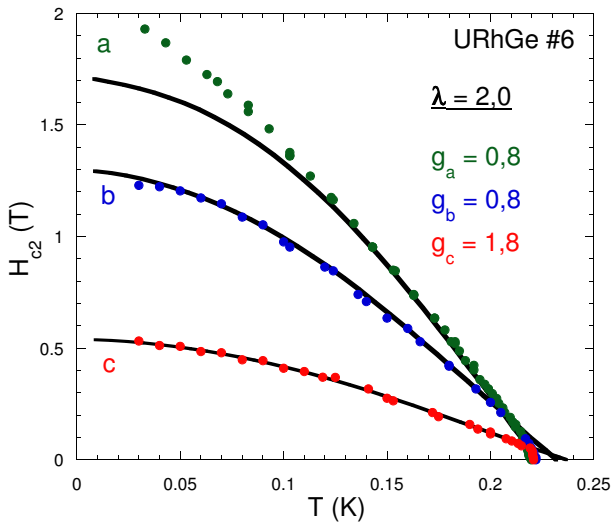
- le modèle utilisé est une approximation car les excitations du réseau sont décrites par un modèle d'Einstein (à un seul mode)
- pour URhGe, l'utilisation des équations de Bulaevskii est discutable car nous ne connaissons pas l'origine (magnétique ou phononique) de la supraconductivité
- si les interactions responsables du comportement de liquide de Fermi à basse température sont celles qui gouvernent la supraconductivité alors on s'attendrait à observer des déviations à la loi  $\rho = \rho_0 + AT^2$  en résistivité. De tels déviations n'ont jamais été observées contrairement à UBe<sub>13</sub> [114] pour lequel il faut un paramètre  $\lambda = 14$  pour reproduire les courbes expérimentales. Dans ce système  $\lambda$  diminue avec la pression et le régime de liquide de Fermi apparaît progressivement [115].



	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
$\lambda$	1		
$\mu^*$	0,1		
$\mathbf{g}$	0,2	0,2	0,4

 FIG. 7.21 – Meilleurs ajustements obtenus en couplage fort pour  $\lambda = 1$ 


	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
$\lambda$	1,5		
$\mu^*$	0,1		
$\mathbf{g}$	0,6	0,4	1

 FIG. 7.22 – Meilleurs ajustements obtenus en couplage fort pour  $\lambda = 1,5$ .


	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
$\lambda$	2		
$\mu^*$	0,1		
$\mathbf{g}$	0,8	0,8	1,8

 FIG. 7.23 – Meilleurs ajustements obtenus en couplage fort pour  $\lambda = 2$ .

### 7.5.3 Ajustement par une phase polaire triplet

#### Motivations

Pour un fort couplage spin-orbite, si le paramètre d'ordre est triplet alors l'analyse par la théorie des groupes prédit que le gap supraconducteur d'URhGe présente :

- soit une ligne de zéros dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  (Fig.7.24, à gauche)
- soit des zéros isolés aux pôles (ces noeuds sont alignés selon l'axe  $\vec{c}$ , Fig.7.24 à droite)

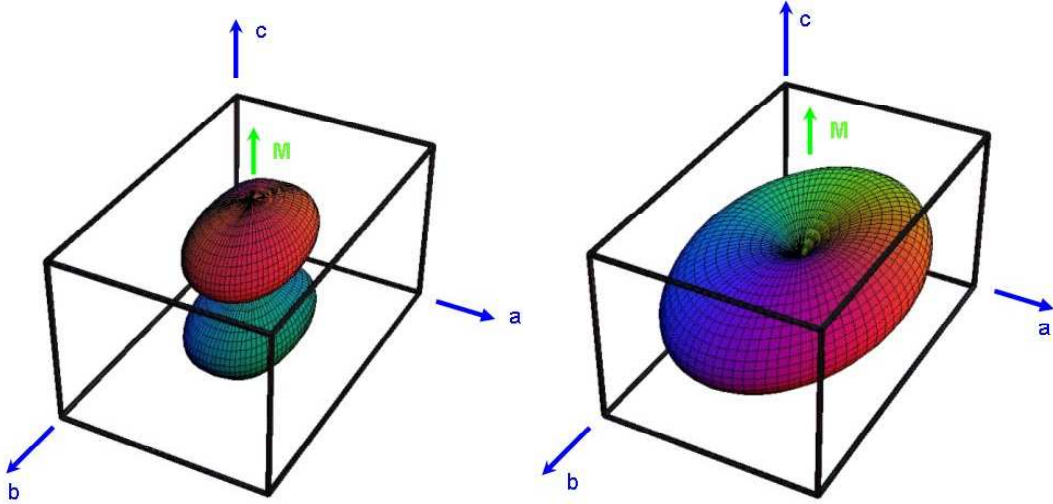


FIG. 7.24 – Gaps supraconducteurs possibles pour URhGe selon la théorie des groupes. Dans les 2 cas l'axe  $\vec{c}$  est vertical. Nous avons également représenté la première zone de Brillouin.

Nous allons donc tenter dans cette section de reproduire les courbes de  $H_{c2}(T)$  pour un état triplet.

#### Ajustement proposé

La figure 7.25 présente la dépendance en température des 2 rapports  $\frac{B_{c2}^{//a}(T)}{B_{c2}^{//b}(T)}$  et  $\frac{B_{c2}^{//c}(T)}{B_{c2}^{//b}(T)}$ . Le premier augmente de  $\approx 24\%$  lorsque la température est diminuée de  $T_c$  à 0 K. Le second reste constant.

Cette différence d'anisotropie est compatible avec une ligne de zéros dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  pour un paramètre d'ordre triplet  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$ . Afin de vérifier si un état triplet peut décrire les résultats expérimentaux, nous faisons le choix particulier suivant du potentiel d'appariement :

$$V_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \vec{k}') = \delta_{\uparrow\sigma}\delta_{\uparrow\sigma'}k_a k'_a \quad (7.32)$$

qui donne lieu à l'état polaire triplet de paramètre d'ordre :

$$\psi(\vec{k}) \propto k_a |\uparrow\uparrow\rangle \quad (7.33)$$

Pour cet état, on a  $k_b = k_c = 0$ . Il respecte la condition de symétrie ( $k_c = 0$ ) imposée à un paramètre d'ordre possédant des zéros isolés alignés dans la direction  $\vec{c}$  (Fig.7.24). L'état défini par (7.33) possède même une symétrie inférieure car il faut également que  $k_b$  soit nul.

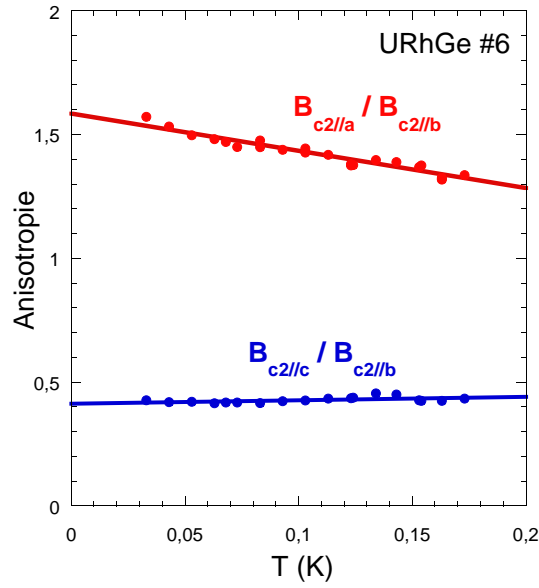


FIG. 7.25 – Dépendance en température de l’anisotropie.

La dépendance en température de  $H_{c2}(T)$  a été étudiée théoriquement par Scharnberg et Klemm [116] pour un tel état. Les ajustements obtenus à partir de leurs résultats sont présentés sur les figures 7.26 et 7.27 respectivement pour les échantillons #6 et #7.

Ces courbes ont été tracées à l’aide d’un logiciel développé par A. Huxley. Les seuls paramètres sont  $T_c^*$  et  $\left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}\right)_{T_c}$ . Les corrections préconisées pour tenir compte de l’ordre magnétique près de  $T_c$  ont été appliquées.

A la différence des ajustements BCS et de couplage fort, ceux réalisés pour une phase polaire du type  $k_a|\uparrow\rangle$  reproduisent parfaitement les dépendances en température de  $H_{c2}(T)$  pour les 3 directions simultanément jusqu’à très basse température.

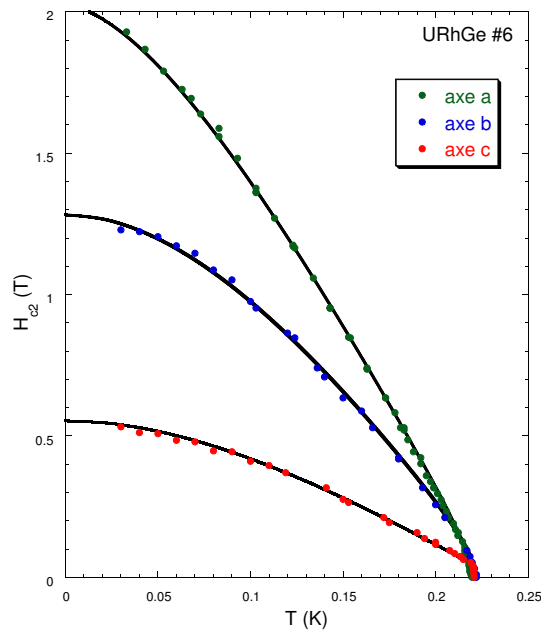


FIG. 7.26 – Dépendance en température du second champ critique pour les 3 directions de l’échantillon #6. Les ajustements pour la phase polaire sont en noir.

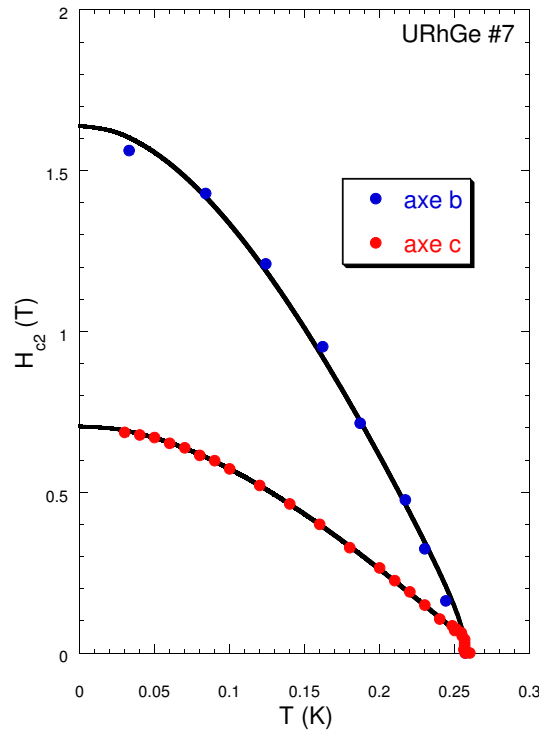


FIG. 7.27 – Dépendance en température du second champ critique pour les 2 directions de l'échantillon #7. Les ajustements pour la phase polaire sont en noir.

## 7.6 Conclusion

Nous avons présenté la dépendance en température du second champ critique pour 2 monocristaux supraconducteurs d'URhGe de RRR différent jusqu'à 0,03 K. L'originalité des courbes expérimentales est due à la présence simultanée de l'ordre ferromagnétique et supraconducteur. Dans la direction de facile aimantation,  $H_{c2}(T)$  présente un saut au voisinage de  $T_c$  que nous avons interprété comme résultant de la présence des domaines magnétiques.

Nous avons étudié ces courbes expérimentales dans le cadre de la théorie BCS, en couplage fort et pour un paramètre d'ordre triplet polaire.

Les ajustements BCS reproduisent fidèlement les courbes expérimentales pour seulement 2 des 3 directions *i.e.* pour  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  avec un facteur gyromagnétique égal à 0 c'est-à-dire en l'absence de limitation paramagnétique.

En couplage fort, nous avons également réussi à reproduire les résultats expérimentaux pour plusieurs valeurs de  $\lambda$  (comprises entre 0 et 2) à condition d'attribuer à  $g$  des valeurs non nulles. Comme dans le cas BCS seules les dépendances en température de  $H_{c2}(T)$  selon  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont fidèlement retrouvées. Pour  $\lambda > 0$ , on ne peut pas exclure qu'il existe une limite paramagnétique selon ces 2 directions. Néanmoins le couplage fort est incapable de rendre compte de la dépendance observée selon l'axe  $\vec{a}$ .

Finalement les meilleurs ajustements sont obtenus pour une phase triplet polaire définie par le paramètre d'ordre  $\psi(\vec{k}) \propto k_a |\uparrow\uparrow\rangle$ . Cette phase présente une ligne de zéros dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  et satisfait aux conditions de symétrie dictées par la théorie des groupes (Fig.7.28). A l'instar des 2 autres modèles, les courbes expérimentales de  $H_{c2}(T)$  sont parfaitement reproduites dans les 3 directions du cristal pour cette phase polaire.

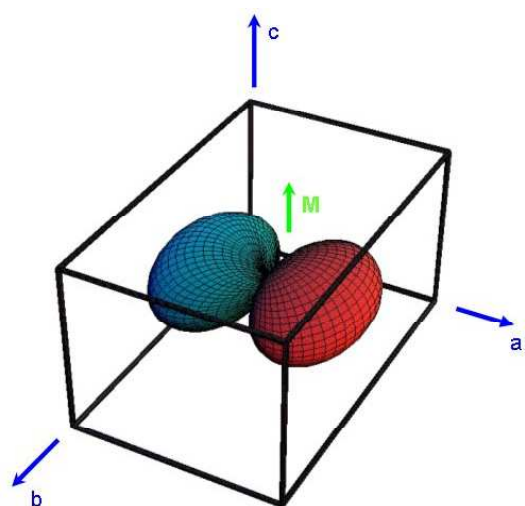


FIG. 7.28 – Paramètre d'ordre pour la phase triplet polaire décrite par  $\psi(\vec{k}) \propto k_a |\uparrow\rangle$ .

## Chapitre 8

# Conclusion et perspectives

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe. Elle présente un travail expérimental important réalisé dans des conditions extrêmes à savoir : très basse température, fort champ magnétique et haute pression hydrostatique. Il s'agit de la première étude menée sur des cristaux se présentant sous forme monocristalline. Cette thèse se situe dans la continuité du projet initié par la découverte, en 2001 à Grenoble, de la supraconductivité dans des polycristaux de ce composé ferromagnétique par D. Aoki et al. [25].

Nous avons démontré qu'il est possible de synthétiser des monocristaux supraconducteurs de dimensions millimétriques présentant des transitions résistives complètes et étroites. Afin de faire émerger la supraconductivité nous avons observé qu'il est nécessaire de faire subir à ces échantillons 2 recuits successifs à des températures et pendant des durées différentes. Les rapports de résistivité de ces matériaux ne dépassent pas 50 et sont bien inférieurs à ceux obtenus, dans le laboratoire, pour les supraconducteurs anisotropes UGe<sub>2</sub> et UPt<sub>3</sub>. Il est tout de même possible d'obtenir des échantillons de RRR beaucoup plus élevé. Cet accroissement de la qualité métallurgique est intéressant si on accepte de travailler avec des cristallites de dimensions réduites (quelques centaines de microns).

Notre étude sous pression nous a permis de tracer le diagramme de phase pression-température d'URhGe jusqu' à 130 kbar par des mesures de calorimétrie, de transport et d'aimantation. Contrairement à son homologue UGe<sub>2</sub> l'ordre magnétique persiste sous pression malgré une faible chute du moment ordonné. URhGe semble s'éloigner d'une instabilité magnétique et son comportement sous pression peut être compris dans un modèle de magnétisme de bandes où l'hybridation joue un rôle prédominant. Parallèlement, la supraconductivité disparaît progressivement jusqu'à 20 kbar.

La forte dépendance observée de la température critique  $T_c$  de nos échantillons avec la concentration en défauts est une signature d'un état supraconducteur non conventionnel. En effet la supraconductivité émerge uniquement lorsque la condition de limite propre  $\xi_0 \ll \ell$ , imposée par la loi universelle d'Abrikosov-Gor'kov, est satisfaite. Nos caractérisations (par mesures de transport) démontrent qu'il est difficile d'obtenir des monocristaux supraconducteurs homogènes proches de la concentration critique en impuretés à laquelle la supraconductivité disparaît. Cette difficulté ne nous permet pas d'exclure l'éventualité d'un paramètre d'ordre à 2 composantes  $|\uparrow\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\downarrow\rangle$  qui se manifesterait par des déviations à la loi universelle.

En apportant un soin particulier à la thermalisation de l'échantillon nous avons été en mesure de suivre la dépendance en champ du courant critique et de la résistance flux flow. L'observation de ce régime flux flow sur une large gamme de courant exclue la possibilité que la supraconductivité soit filamentaire dans nos échantillons. Des mesures de chaleur spécifique sur polycristaux ont démontré qu'au moins 50 % de l'échantillon est supraconducteur. Comme UGe<sub>2</sub> la densité de courant critique d'URhGe est très faible par rapport à d'autres supraconducteurs non conventionnels tels qu' UPt<sub>3</sub>.



Nous avons déterminé la dépendance en température du second champ critique sur 2 monocristaux de RRR différent. Nous avons démontré qu'un état supraconducteur triplet de symétrie polaire défini par le paramètre d'ordre  $\psi(\vec{k}) \propto k_a |\uparrow\uparrow\rangle$  reproduit parfaitement les dépendances en température et l'anisotropie effective de  $H_{c2}(T)$ . Le gap de cette phase supraconductrice présente une ligne de zéros dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  et satisfait aux conditions de symétrie dictées par la théorie des groupes. Néanmoins nos ajustements réalisés dans le cadre d'un modèle de couplage fort ne nous permettent pas d'exclure complètement la présence d'une limitation paramagnétique selon 2 directions cristallographiques  $(\vec{b}$  et  $\vec{c})$ . Nous avons également mis en évidence l'influence de la décomposition de l'échantillon en domaines magnétiques : celle-ci se distingue par un saut dans la dépendance en température de  $H_{c2}$  au voisinage de  $T_c$ .

Les perspectives concernant l'étude du ferromagnétique supraconducteur URhGe sont très nombreuses. A présent les monocristaux possèdent des transitions résistives complètes et étroites. Par des mesures de chaleur spécifique il serait intéressant de comparer la valeur du saut à  $T_c$  ainsi que le terme résiduel de  $\frac{C_p}{T}$  avec le RRR des échantillons.

Bien que l'étude du second champ critique ait donné des résultats très satisfaisants elle ne constitue pas la meilleure sonde pour étudier l'anisotropie du gap supraconducteur. Dans le cas des supraconducteurs à haute température critique le débat sur la symétrie du paramètre d'ordre a été définitivement résolu par des mesures sensibles à la phase de ce paramètre d'ordre. Kirtley et al. [117] ont trouvé un flux égal à  $\frac{\phi_0}{2}$  à la jonction de 3 cristaux de YBCO en couche mince. Pour URhGe l'étude des jonctions Josephson qui apparaissent aux parois de domaines est un thème porteur mais nécessite d'énormes progrès sur le développement des matériaux.

Nous avons suggéré à travers nos mesures du second champ critique que l'appariement est plus fort selon l'axe  $\vec{a}$ . On peut donc envisager des mesures de diffusion inélastique de neutrons afin de vérifier s'il existe une forte anisotropie des fluctuations magnétiques compatible avec le potentiel d'attraction proposé.

Finalement il est nécessaire de mesurer les oscillations quantiques de de Haas-van Alphen afin d'acquérir davantage de renseignements sur la surface de Fermi dans le but de mieux comprendre l'origine de l'anisotropie de  $H_{c2}$  effectivement mesurée.

# Bibliographie

- [1] V.L. Ginzburg, *Ferromagnetic Superconductors*, Sov. Phys. JETP **4**, 153 (1957).
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [3] B.T. Matthias, H. Suhl and E. Corenwitz, *Spin Exchange in Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **1**, 92 (1958).
- [4] A.A. Abrikosov and L.P. Gor'kov, *Contribution to the Theory of Superconducting Alloys with Paramagnetic Impurities*, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [5] R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, *Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène*, J. Solid. State. Chem. **3**, 515 (1971).
- [6] M.B. Maple, H.C. Hamaker, L.D. Woolf, H.B. MacKay, Z. Fisk, W. Odoni and H.R. Ott, *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-electron Systems*, page 533, Plenum New York (1980).
- [7] S.K. Sinha, G.W. Crabtree and D.G. Hinks, *Study of Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single Crystal ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>*, Phys. Rev. Lett. **48**, 950 (1982).
- [8] M. Tachiki, A. Kotani, H. Matsumoto and H. Umezawa, *Superconducting Bloch-Wall in Ferromagnetic Superconductors*, Solid. State. Comm. **32**, 599 (1979).
- [9] J. Flouquet and A. Buzdin, *Ferromagnetic Superconductors*, Physics World. **108**, 41 (2002).
- [10] D.D. Osheroff, R.C. Richardson and D.M. Lee, *Evidence for a New Phase of Solid <sup>3</sup>He*, Phys. Rev. Lett. **28**, 885 (1972).
- [11] P.W. Anderson and W.F. Brinkman, *Anisotropic Superfluidity in <sup>3</sup>He : A Possible Interpretation of Its Stability as a Spin-Fluctuation Effect*, Phys. Rev. Lett. **30**, 1108 (1973).
- [12] R. Balian and N.R. Werthamer, *Superconductivity with Pairs in a Relative p Wave*, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [13] N.F. Berk and R. Schrieffer, *Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **17**, 433 (1966).
- [14] D. Fay and J. Appel, *Coexistence of p-State Superconductivity and Itinerant Ferromagnetism*, Phys. Rev. B **22**, 3173 (1980).
- [15] T.R. Kirkpatrick, D. Belitz, T. Vojta and R. Narayanan *Strong Enhancement of Superconducting T<sub>c</sub> in Ferromagnetic Phases*, Phys. Rev. Lett. **87**, 127003 (2001).
- [16] P. Nozières, *Le Problème à N Corps*, chap. 1, Dunod (1963).
- [17] J. Flouquet, *On the Heavy Fermion Road*, Prog. Low. Temp. Phys., Elsevier Science Publication (2004).
- [18] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism : CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [19] N.D. Mathur, F.M. Grosche, S.R. Julian, I.R. Walker, D.M. Freye, R.K.W. Haselwimmer and G.G. Lonzarich, *Magnetically Mediated Superconductivity in Heavy Fermion Compounds*, Nature **394**, 39 (1998).

- [20] G. Knebel, D. Braithwaite, P.C. Canfield, G. Lapertot and J. Flouquet, *Electronic Properties of CeIn<sub>3</sub> under High Pressure near the Quantum Critical Point*, Phys. Rev. B **65**, 024425 (2002).
- [21] S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Hasselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite and J. Flouquet, *Superconductivity on the Border of Itinerant-Electron Ferromagnetism in UGe<sub>2</sub>*, Nature **406**, 587 (2000).
- [22] A. Huxley, I. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavanois, D. Braithwaite, R. Calemczuk and J. Flouquet, *UGe<sub>2</sub> : A Ferromagnetic Spin-Triplet Superconductor*, Phys. Rev. B **63**, 144519 (2001).
- [23] N. Tateiwa, T.C. Kobayashi, K. Hanazono, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai and Y. Ōnuki, *Pressure-induced Superconductivity in a Ferromagnet UGe<sub>2</sub>*, J. Phys. : Cond. Matt. **13**, L17 (2001).
- [24] I. Sheikin, A. Huxley, D. Braithwaite, J-P. Brison, S. Watanabe, K. Miyake and J. Flouquet, *Anisotropy and Pressure Dependence of the Upper Critical Field of the Ferromagnetic Superconductor UGe<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **64**, 220503 (2001).
- [25] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J-P. Brison, E. Lhotel and C. Paulsen, *Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in URhGe*, Nature **413**, 613 (2001).
- [26] H.H. Hill, *Plutonium 1970 and other actinides compounds*, **17**, Nuclear Metallurgy, W. N. Miner (1970).
- [27] V. Sechovsky and L. Havela, *Magnetism of Ternary Intermetallic Compounds of Uranium*, Handbook of Magnetic Materials **11**, K.H.J. Buschow, Elsevier Science (1998).
- [28] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, I. Sheikin, J. Flouquet, J-P. Brison and C. Paulsen *Superconductivity in Two Itinerant Uranium Ferromagnets : UGe<sub>2</sub> et URhGe*, J. Phys. Chem. Solid. **63**, 1179 (2002).
- [29] V.H. Tran, R. Troc and G. André, *Magnetic Ordering in URhSi and URhGe*, J. Magn. Magn. Mater. **186**, 81 (1998).
- [30] J.C. Slater, J. Chem. Phys. **39**, 3199 (1964).
- [31] K. Prokes, T. Tahara, Y. Echizen, T. Takabatake, T. Fujita, I.H. Hagemus, J.C.P. Klasse, E. Brück, F.R. De Boer, M. Divis and V. Sechovsky, *Electronic Properties of a URhGe Single Crystal*, Physica B **311**, 220 (2002).
- [32] K. Prokes, A. Gukasov, T. Takabatake, T. Fujita and V. Sechovsky, *Magnetic Form Factor of URhGe*, Acta. Phys. Polonica **34**, 1473 (2003).
- [33] G.G. Lonzarich and L. Taillefer, *Effect of Spin Fluctuations on the Magnetic Equation of State of Ferromagnetic or Nearly Ferromagnetic Metals*, J. Phys. C **18**, 4439 (1985).
- [34] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, ed. Cardona M., Fulde, P., Queissier H.J., Springer Berlin (1985).
- [35] A. Huxley, non publié.
- [36] F.R. De Boer, E. Brück, V. Sechovsky, L. Havela and K.H.J. Buschow, *UTX Compounds in High Magnetic Fields*, Physica B **163**, 175 (1990).
- [37] A.J. Leggett, *A Theoretical Description of the New Phases of liquid <sup>3</sup>He*, Rev. Mod. Phys. **47**, 331 (1975).
- [38] A. Huxley, V. Mineev, B. Grenier, E. Ressouche, D. Aoki, J.P. Brison and J. Flouquet, *Order Parameter Symmetry in the Superconducting Ferromagnets UGe<sub>2</sub> and URhGe* Physica C **403**, 9 (2004).
- [39] P.W. Anderson, *Theory of Dirty Superconductors*, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).

- [40] I. Sheikin, *Fermions Lourds et Conditions Extrêmes*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2000).
- [41] K. Murata, H. Yoshino, H.O. Yadav, Y. Honda and N. Shirakawa, *Pt Resistor Thermometry and Pressure Calibration in a Clamped Pressure Cell with the Medium, Daphne 7373*, Rev. Sci. Inst. **68**(6), 2490 (1997).
- [42] J. Thomasson, Y. Dumont, J-C. Griveau and C. Ayache, *Transport Measurements at Low Temperature in a Diamond Anvil Cell with Helium as Pressure Medium*, Rev. Sci. Inst. **68**(3), 1514 (1997).
- [43] B. Salce, J. Thomasson, A. Demuer, J.J. Blanchard, J.M. Martinod, L. Devoille and A. Guillaume, *Versatile Device for Low Temperature in-situ Generation of Forces up to 25 kN : Application to Hydrostatic Pressure Experiments*, Rev. Sci. Inst. **71**(6), 2461 (2000).
- [44] A. Demuer, *Etude du Point Critique Magnétique Quantique des Fermions Lourds sous Pression Hydrostatique*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2000).
- [45] L. Devoille, *Contribution à l'Etude des Composés Magnétiques Isolants Quasi-unidimensionnels  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  par Mesures Thermiques*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (2000).
- [46] P.F. Sullivan and G. Seidel, *Steady-State, AC-Temperature Calorimetry*, Phys. Rev. **173**, 679 (1968).
- [47] J.D. Baloga and C.W. Garland, *AC Calorimetry at High Pressure*, Rev. Sci. Inst. **48**, 105 (1977).
- [48] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman, *Calibration of the Pressure Dependence of the  $R_1$  Ruby Fluorescence Line to 195 kbar.*, J. Appl. Phys. **46**(6), 2774 (1975).
- [49] M.J. Blanchard and J. Thomasson, to be published
- [50] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press (1996).
- [51] C. Pfeleiderer and A. Huxley, *Pressure Dependence of the Magnetisation in the Ferromagnetic Superconductor  $\text{UGe}_2$* , Phys. Rev. Lett. **89**, 147005 (2002).
- [52] Y. Adda, J-M. Dupouy, J. Philibert and Y. Queré, *Techniques du Laboratoire de Sciences des Matériaux*, INSTN CEA-Collection Enseignement (1993).
- [53] G.H. Lander, E.S. Fischer and S.D. Bader, *The solid-state properties of uranium : a historical perspective and review*, Adv. Phys. **43**(1), 1 (1984).
- [54] C. Buchal, F. Pobell, R.M. Mueller, M. Kubota and J.R. Owers-Bradley, *Superconductivity of rhodium at ultralow temperature*, Phys. Rev. Lett **50**(1), 64 (1983).
- [55] [www.superconductors.org](http://www.superconductors.org).
- [56] Y. Onuki, I. Ukon, S.W. Yun, I. Umehara, K. Satoh, T. Fukuhara, H. Sato, S. Takayanagi, M. Shikama and A. Ochiai *Magnetic and Electrical Properties of U-Ge Intermetallic Compounds* J. Phys. Soc. Japan. **61**, 293 (1992).
- [57] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWin v.2.4, 2003.
- [58] A.A. Menovsky, *The crystal growth of pseudobinary and ternary Cerium and Uranium intermetallic compounds*, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 653 (1965).
- [59] K. Prokes, *Magnetism in U intermetallics compounds*, Thèse de Doctorat de l'Université Zeeman-van der Waals, Amsterdam (1997).
- [60] P. Rodière, *Supraconductivité et magnétisme dans le composé à électrons fortement corrélés  $\text{UPt}_3$* , Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1, (2001).
- [61] E. du Trémolet de Lacheisserie et auteurs associés, *Magnétisme, I. Fondements*, chap 4-p144, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences (2000).
- [62] S. Sakarya, N.H. van Dijk, A. de Visser and E. Brück, *Dilatometry Study of the Ferromagnetic Order in Single-Crystalline  $\text{URhGe}$* , Phys. Rev. B **67**, 144407 (2003).

- [63] G.H. Lander, M.S.S. Brooks and B. Johansson, *Orbital Band Magnetism in Actinide Intermetallics*, Phys. Rev. B **43**, 13672 (1991).
- [64] H. Yamagami, résultats non publiés.
- [65] M.S.S. Brooks, *Pressure Effects upon the Magnetization of Actinide Compounds*, Physica B **190**, 55 (1993).
- [66] M.S.S. Brooks and P.J. Kelly, *Large Orbital-Moment Contribution to 5f Band Magnetism*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1708 (1983).
- [67] G.G. Lonzarich, *Electron : a Centenary Volume*, chap. 6, Cambridge University Press (1996).
- [68] H. Wilhelm and D. Jaccard *Calorimetric and Transport Investigations of CePd<sub>2+x</sub>Ge<sub>2-x</sub> (x=0 and x=0,02) up to 22 GPa*, Phys. Rev. B **66**, 064428 (2002).
- [69] A.L. Cornelius and J.S. Schilling *High-Pressure Study of the Anomalous Ferromagnet CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> to 7 GPa : Comparison with Substitutional Experiments*, Phys. Rev. B **49**, 3955 (1994).
- [70] A.L. Cornelius, J.S. Schilling, D. Mandrus and J.D. Thompson *Anomalous Hydrostatic Pressure Dependence of the Curie Temperature of the Kondo-Lattice Compound YbNiSn to 38 GPa*, Phys. Rev. B **52**, R15699 (1995).
- [71] A.M. Alsmadi, V. Sechovsky, A.H. Lacerda, K. Prokes, J. Kamarad, E. Brück, and P.J. Kelly *Large Orbital-Moment Contribution to 5f Band Magnetism*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1708 (1983).
- [72] B.R. Cooper, Y-L. Lin and Q-G. Sheng, *Magnetic Ordering in Strongly Correlated-Electron Uranium Systems : Consequences of Two Kinds of f-Electron-Band-Electrons-States*, J. Appl. Phys. **85**(8), 5338 (1999).
- [73] B.R. Cooper, Y-L. Lin, *f-Electron Delocalization/Localization and the Abrupt Disappearance of Uranium Magnetic Ordering with Dilution Alloying*, J. Appl. Phys. **83**(11), 6432 (1998).
- [74] Q.G. Sheng and B.R. Cooper, *Prediction of Pressure-Induced Changes in Magnetic Ordering of Correlated-Electron Uranium System*, J. Appl. Phys. **75**(10), 7035 (1994).
- [75] T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda, *Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Superconductivity in High T<sub>c</sub> Oxides*, Physica C **185-189**, 114 (1991).
- [76] R. Roussev and A.J. Millis, *Quantum Critical Effects on Transition Temperature of Magnetically Mediated p-wave Superconductivity*, Phys. Rev. B **63**, 140504 (2001).
- [77] V. Ambegaokar and N.D. Mermin, *Thermal Anomalies of <sup>3</sup>He : Pairing in a Magnetic Field* Phys. Rev. Lett. **30**, 81 (1973).
- [78] V.P. Mineev, *Superconducting States in Ferromagnetic Metals*, Phys. Rev. B **66**, 134504 (2002).
- [79] M.B. Walker and K.V. Samokhin, *Model for Superconductivity in Ferromagnetic ZrZn<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett **88**, 207001 (2002).
- [80] P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, W.A. Benjamin INC, New York-Amsterdam (1966).
- [81] V.P. Mineev and K.V. Samokhin, *Introduction to Unconventional Superconductivity* Gordon and Breach, New York, (1999).
- [82] L.P. Gor'kov, *Superconductivity in Heavy-Fermion Systems*, Sov. Sci. Rev. A. Phys. **9**, 1 (1987).
- [83] G. E. Volovik and L.P. Gor'kov, *Superconducting Classes in Heavy-Fermion Systems*, Sov. Phys. JETP **61**(4), 843 (1985).
- [84] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* Butterworth-Heinemann, Oxford (1984).
- [85] I. A. Fomin, *Symmetry of the Order Parameter in the UGe<sub>2</sub> Superconductor*, JETP Lett. **74**, 111 (2001).
- [86] V. P. Mineev and T. Champel, *Theory of Superconductivity in Ferromagnetic Superconductors with Triplet Pairing*, Phys. Rev. B. **69**, 144521 (2004).

- 
- [87] A.A. Abrikosov, *Fundamentals of the Theory of Metals*, Elsevier North Holland (1988).
- [88] A.I. Larkin, JETP Letters **2**, 130 (1965).
- [89] J.B. Ketterson, and S.N. Song *Superconductivity* Cambridge University Press, (1999).
- [90] J. Bardeen and M.J. Stephen, *Theory of the Motion of Vortices in Superconductors* Phys. Rev. **140**, 1195 (1965).
- [91] Y.B. Kim and M.J. Stephen, *Superconductivity*, ed. R.D. Parks vol 2., New York-Marcel Dekker (1969).
- [92] S. Kambe, A.D. Huxley, P. Rodière and J. Flouquet, *Low Field Scaling of the Flux Flow Resistivity in the Unconventional Superconductor  $UPt_3$*  Phys. Rev. Lett. **83**, 1842 (1999).
- [93] S. Kambe, A.D. Huxley, P. Rodière, C. Paulsen and J. Flouquet, *The Critical Current and Irreversible Magnetisation in  $UPt_3$*  Physica B **259-261**, 670 (1999).
- [94] Rapport interne du CEA.
- [95] A.I. Larkin and Y.N. Ovchinnikov, *Pinning in Type II Superconductors* J. Low Temp. Phys. **34**, 409 (1979).
- [96] S. Yates, C. Paulsen, E. Lhotel, A. Huxley and F. Hardy, to be published
- [97] M. Hedo, Y. Kobayashi, Y. Inada, E. Yamamoto, Y. Haga, J. Suzuki, N. Metoki, Y. Ōnuki, H. Sugawara, H. Sato, K. Tenya, T. Tayama, H. Amitsuka and T. Sakakibara, *Characterization and Flux Flow Experiments in  $CeRu_2$*  Physica B **259-261**, 688 (1999).
- [98] A. Huxley, N. van Dijk, D. McK Paul, R. Cubitt and P. Lejay, *A Low Field Study of the Flux Flow in  $CeRu_2$*  Physica B **259-261**, 696 (1999).
- [99] K. Maki, Prog. Theor. Phys. **41**, 902 (1969).
- [100] K. Maki and a. Houghton, *Transport Properties of Clean Type II Superconductors in the Flux Flox Regime* Phys. Rev. B **4**, 847 (1971).
- [101] C.R. Hu and R.S. Thomson, *Dynamic Structure of Vortices in Superconductors. II.  $H \ll H_{c2}$*  Phys. Rev. B **6**, 110 (1972).
- [102] A.M. Clogston, *Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [103] B.S. Chandrasekhar, *A Note on the Maximum Critical Field of High-Field Superconductors*, Appl. Phys. Lett. **1**, 7 (1962).
- [104] J.P. Brison, *Quelques Aspects de la Supraconductivité des Systèmes à Fermions Lourds*, Habilitation à diriger des recherches de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1997).
- [105] C.P. Poole, H.A. Farach and R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press (1995).
- [106] W.L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [107] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley, 2nd edition (1995).
- [108] N.R. Werthamer, E. Helfand and P.C. Hohenberg, *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field,  $H_{c2}$ . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects* Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [109] K. Scharnberg and R.A. Klemm, *p-wave Superconductors in Magnetic Fields* Phys. Rev. B **22**, 5233 (1980).
- [110] L.N. Bulaevskii, O.V. Dolgov and M.O. Ptitsyn, *Properties of Strong-Coupled Superconductors* Phys. Rev. B **38**, 11290 (1988).
- [111] A.J. Millis, S. Sachdev and C.M. Varma, *Inelastic Scattering and Pair Breaking in Anisotropic and Isotropic Superconductors* Phys. Rev. B **37**, 4975 (1988).
- [112] K. Levin and O.T. Valls, *Simple Model for the Quasiparticle Interaction in  $^3He$ .I. The Superfluid Transition Temperature* Phys. Rev. B **20**, 105 (1979).

- [113] H.L. Skriver, I. Mertig, *Electron-Phonon Coupling in the Rare-Earth Metals* Phys. Rev. B **41**, 6553 (1990).
- [114] J-P. Brison, A. Buzdin, L. Glémot, F. Thomas and J. Flouquet *Upper Critical Field of heavy Fermion Superconductors* Physica B **230-232**, 406 (1997).
- [115] L. Glémot, J-P. Brison, J. Flouquet, A.I. Buzdin, I. Sheikin, D. Jaccard, C. Thessieu and F. Thomas *Pressure Dependence of the Upper Critical Field of the Heavy Fermion Superconductor UBe<sub>13</sub>* Phys. Rev. Lett. **82**, 169 (1999).
- [116] K. Scharnberg and R.A. Klemm, *Upper Critical Field in p-wave Superconductors with Broken Symmetry* Phys. Rev. Lett. **54**, 2445 (1985).
- [117] J.R. Kirtley, C.C. Tsuei and K.A. Moler, *Temperature Dependence of the Half-Integer Magnetic Flux Quantum* Science **285**, 1373 (1999).

# Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés physiques du composé ferromagnétique supraconducteur URhGe. Il s'agit de la première étude menée sur des échantillons se présentant sous forme monocristalline et dans des conditions expérimentales extrêmes : très basse température, très haute pression hydrostatique et fort champ magnétique. Dans un premier temps, nous décrivons la cristallogenèse ainsi que les traitements thermiques nécessaires à l'obtention de cristaux présentant des transitions supraconductrices résistives complètes et étroites. Dans un second temps nous présentons le diagramme de phase (P,T) obtenu par des mesures d'aimantation, transport et calorimétrie. Contrairement à son homologue UGe<sub>2</sub>, la température de Curie ( $T_{Curie}$ ) croît quasi linéairement jusqu'à 130 kbar alors que la température critique supraconductrice ( $T_c$ ) diminue de façon monotone. Nous reportons également l'influence des défauts cristallins sur l'état supraconducteur ainsi que la première tentative de mesure du courant critique. Ces résultats démontrent que l'état fondamental de ce composé est non conventionnel. Finalement nous présentons les premières mesures du second champ critique ( $H_{c2}$ ) réalisées sur des échantillons de qualité différente. La présence des domaines magnétiques au sein du condensât supraconducteur s'illustre par un saut de  $H_{c2}$  au voisinage de  $T_c$ . La valeur de  $H_{c2}$  au zéro absolu ainsi que la forte anisotropie observée mettent en évidence que la symétrie du paramètre d'ordre est très certainement triplet polaire.

## Mots-Clés

Ferromagnétiques supraconducteurs  
Supraconductivité non conventionnelle  
URhGe  
Cristallogénèse et traitements thermiques

Diagramme de phase (P,T)  
Courant critique  
Second champ critique





# Abstract

This thesis deals with the physical properties of the ferromagnetic superconductor URhGe. It is the first study realized on single crystals in extreme experimental conditions *i.e.* very low temperature, high hydrostatic pressure and intense magnetic field. First of all we describe the crystal growth and the different annealing procedures necessary to obtain samples that exhibit a complete and narrow resistive superconducting transition. Then we present the pressure-temperature phase diagram obtained by calorimetry, resistivity and magnetisation. On contrary to UGe<sub>2</sub> the Curie temperature ( $T_{Curie}$ ) increases linearly up to 130 kbar while the ordered moment and the superconducting critical temperature ( $T_c$ ) decrease monotonically. We also report the influence of the lattice defects and the first try of measuring the critical current. Our results are compatible with an unconventional superconducting ground state. Finally we present the first measurements of the upper critical field ( $H_{c2}$ ) on samples with different RRR. A clear jump of  $H_{c2}$  close to  $T_c$  illustrates the presence of the ferromagnetic domains in the superconducting condensate. The value of  $H_{c2}$  at 0 K and the observed strong anisotropy are coherent with a polar order parameter with spin triplet pairing.

## Key Words

Ferromagnetic superconductors  
Unconventional superconductivity  
URhGe  
Crystal growth

(P,T) phase diagram  
Critical current  
Upper critical field