HAL
open science

Thermodynamic study of the mixed state in YBa2Cu3O7 (YBCO, YBa_2Cu_3O_7 − δ)

Frederic Bouquet

To cite this version:

Frederic Bouquet. Thermodynamic study of the mixed state in YBa2Cu3O7 (YBCO, YBa_2Cu_3O_7 − δ). Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1998. Français. NNT : . tel-00008617

HAL Id: tel-00008617

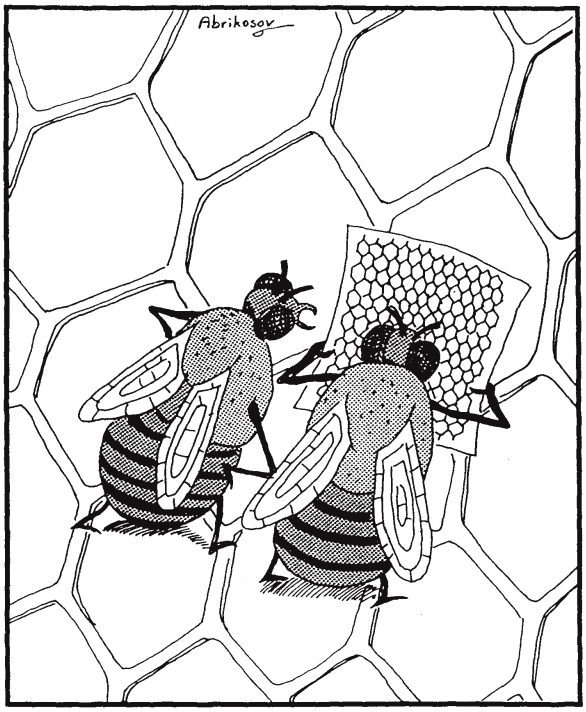
https://theses.hal.science/tel-00008617v1

Submitted on 1 Mar 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.

Étude thermodynamique de l'état mixte dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$



"Face it, Fred—you're lost!"

Thèse présentée et soutenue publiquement par Frédéric Bouquet
préparée au sein du Laboratoire de Cryophysique,
SPSMS/DRFMC/CEA–Grenoble.

Couverture : illustration de Gary Larson, dans *the Far Side Gallery 5*, page 38. La signature a été modifiée par des amis facétieux qui ont découvert ce dessin dont la légende (d'origine) est prémonitoire. Cette illustration n'apparaît *pas* dans la version officielle de ce manuscrit, qui a été déposée à l'Université Joseph Fourier.

Thèse

présentée et soutenue publiquement le 18 novembre 1998 par

Frédéric Bouquet

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Discipline : Physique

Étude thermodynamique de l'état mixte dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Composition du jury :

M. Schlenker (président)
N. Phillips
A. Junod
L. Jansen
C. Marcenat
R. Calemczuk

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Cryophysique,
Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité,
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,
CEA–Grenoble

Remerciements

Je viens d'apporter le point final à ce manuscrit. J'en profite pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : celles qui m'ont recueilli et initié au monde de la physique amusante, celles qui m'ont nourri, celles qui m'ont éduqué, celles qui m'ont aidé, celles qui ont discuté avec moi des vortex, celles qui ont discuté avec moi de la pluie et des nuages, celles qui n'ont pas discuté avec moi (me permettant par là de travailler), celles qui ont dû me supporter, celles qui m'ont souri dans la rue, celles qui ont pu venir me soutenir moralement lors de ma soutenance orale. Il serait vain d'essayer d'en faire une liste exhaustive, je m'abstiendrai donc. De toute façon, je préfère les listes à la Prévert (et les brocolis). Ces remerciements sont néanmoins sincères.

Merci à tous, j'essaierai de faire mieux la prochaine fois.

0.4pt0.5pt 0pt0.5pt

Table des matières

Introduction **9**

1 Rappels historiques **13**
1.1 Les supraconducteurs conventionnels 13
1.2 Les SHTC 17
1.3 Études thermodynamiques 22

2 Réalisations expérimentales et échantillons mesurés **31**
2.1 Mesure de chaleur spécifique 31
2.1.1 Principes généraux 31
2.1.2 Description pratique 35
2.2 Mesures d'aimantation par couple 40
2.3 Échantillons 42
2.3.1 Différences cristallographiques 43
2.3.2 Caractérisations physiques 45

3 Étude des diagrammes de phase **49**
3.1 Région A : fusion du réseau de vortex 51
3.2 Région B : passage du fluide au solide désordonné 57
3.3 Région C : transformation entre les deux solides 59
3.4 Étude de l'aimantation 61
3.5 Région D : disparition de la chaleur latente 65
3.6 Région E : double transition ? 68
3.7 Conclusion 70

4 Étude de la fusion **75**
4.1 Liens avec la ligne d'irréversibilité 75
4.2 Étude de l'hystérésis 81

4.3 Étude de l'allure de la ligne de fusion dans le plan $H - T$ . . 91
4.3.1 Critère de Lindemann 91
4.3.2 Ligne universelle 95
4.3.3 Modèle des fluctuations 97

Conclusion **103**

Annexes **107**

A Mesure de la chaleur spécifique : compléments **109**
A.1 Sensibilité de l'expérience 109
A.2 Précision de l'expérience 112

B Modélisation d'une transition du premier ordre mesurée par une technique de calorimétrie AC **115**
B.1 Modèle utilisé 116
B.2 Transition du premier ordre sans hystéresis 118
B.3 Transition du premier ordre hystérétique 121

C Note ajoutée après rédaction **125**

Bibliographie **131**

Introduction

Introduction

La découverte des supraconducteurs (SHTC) à hautes températures critiques en 1986, a fait naître de grands espoirs quant aux possibilités nouvelles que ces composés apporteraient. Douze ans plus tard, l'enthousiasme et les illusions sont retombés. Des applications pour ces nouveaux matériaux commencent à apparaître, dans le domaine des radio–télécommunications notamment, mais elles ne paraissent pas aussi révolutionnaires qu'on le rêvait.

Leur découverte, cependant, a ouvert de nouveaux champs pour la recherche fondamentale, et a en particulier relancé l'étude de la physique des vortex. Les vortex sont des objets caractéristiques de la supraconductivité : dans l'état mixte d'un supraconducteur, le champ magnétique peut traverser l'échantillon sous forme de lignes de flux quantifiées crées par des supercourants, les vortex. Dans un supraconducteur conventionnel, ces vortex sont ordonnés en un réseau triangulaire dans pratiquement tout leur domaine d'existence défini dans le plan champ–température $(H - T)$. En revanche les SHTC ont rapidemment montré des comportements originaux qui ont été interprétés comme le signe d'un diagramme de phase complexe pour le système de vortex. La présence d'une transition thermodynamique correspondant à une «fusion» du réseau de vortex en un «liquide» ainsi que l'existence éventuelle d'une troisième phase distincte de vortex sous fort champ magnétique sont devenues des questions très débattues dès le début des années 90.

Toutefois la nature de ces différentes phases et leurs transformations respectives ont surtout été étudiées par des mesures de transport ou d'aimantation, très sensibles à des phénomènes irréversibles rendant l'interprétation de leurs résultats difficile. Ce n'est que récemment, en 1996, que des mesures de chaleur spécifique ont réussi à isoler la signature calorimétrique d'une transition de phase des vortex, permettant ainsi l'étude de leur thermodynamique dans le plan $(H - T)$ ce qui permet d'améliorer la compréhension de l'état

mixte dans les SHTC. Cette étude demeure délicate car elle nécessite à la fois des échantillons très purs et un calorimètre très sensible. Les travaux qui vont être présentés dans ce manuscrit font de nous l'un des quatre groupes à avoir actuellement pu effectuer une telle étude.

Notre spécificité a été de pouvoir explorer le plan $H - T$ sur une grande étendue avec une très bonne sensibilité. En effet, pour ces études, nous avons développé et adapté une expérience de calorimétrie alternative aux forts champs magnétiques, jusqu'à 26 T grâce aux installations du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI). Nous avons particulièment étudié la fameuse «fusion du réseau de vortex», apportant un éclairage complémentaire quant à la question de l'équilibre thermodynamique des vortex lors de cette transition. En outre le principe alternatif de notre mesure nous a permis d'effectuer une étude originale afin de tester la présence d'une hystérésis, c'est–à–dire une température de fusion différente de la température de solidification.

Grâce à la sensibilité de notre technique, nous avons pu explorer d'autres régions du plan $H - T$, où les signatures calorimétriques sont plus faibles. Il devient alors difficile d'être quantitatif ; nous donnerons une description qualitative de plusieurs autres transformations du système de vortex. Nos mesures ont mis en évidence une phase basse température, haut champ, dont la nature exacte n'a pas été éclaircie, mais sur laquelle le désordre possède une grande influence. Une étude complémentaire d'aimantation afin de mieux comprendre ce phénomène a débuté, et ses premiers résultats seront présentés. Nous ne proposons donc pas un diagramme de phase définitif de l'état mixte dans les SHTC, mais nous explorons plusieurs scénarios qui peuvent expliquer nos résultats.

Le chapitre qui suit nous permettra de replacer nos travaux dans leur contexte historique et d'en développer la problématique.

Puis nous détaillerons les moyens expérimentaux mis en œuvre. Nous insisterons particulièrement sur notre technique de mesure alternative de la chaleur spécifique, et sur son adaptation aux forts champs magnétiques.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude générale du diagramme de phase des vortex. Chaque transition éventuelle du système de vortex est ainsi présentée, en comparant nos différents échantillons quand cela est possible.

Le dernier chapitre est consacré à la fusion du réseau de vortex, qui sera étudiée plus en détails car la réalité thermodynamique de son existence a longtemps été controversée. Nous montrerons en quoi nos mesures apportent un éclairage complémentaire et original sur cette transition.

Rappels historiques

Chapitre 1

Rappels historiques

Ce chapitre n'a pas pour but de constituer une introduction complète à la supraconductivité, mais d'introduire le sujet de notre étude, le système de vortex et ses différentes phases. C'est un sujet qui suscite beaucoup d'intérêt et de travaux. Nous allons resituer avec ce chapitre notre étude dans son contexte et présenter notre problématique.

1.1 Les supraconducteurs conventionnels

La supraconductivité se caractérise par deux propriétés importantes [1] :

- une conductivité électrique infinie ;
- un diamagnétisme parfait.

La première propriété est la plus connue et la plus médiatisée. Historiquement, elle est aussi la première à avoir été observée, mettant ainsi en évidence l'existence de la supraconductivité : en 1911, K. Onnes et G. Hollst mesurent la résistivité du mercure à basse température et constatent son annulation soudaine en dessous de 4,23 K.

Le caractère diamagnétique de la supraconductivité sera mis en évidence par Meissner en 1933 : en présence d'un champ magnétique, des supercourants sont générés pour expulser les lignes de flux du volume de l'échantillon. Cette propriété est fondamentale : elle distingue un supraconducteur d'un très bon conducteur métallique qui n'écrante que les variations de champ. L'état supraconducteur est un état thermodynamique qui existe à suffisamment basse température et suffisamment bas champ.

En 1952 Ginzburg et Landau (GL) proposent une théorie phénoménologique qui permet de décrire la supraconductivité en s'appuyant sur la formulation de Landau des transitions de phase. C'est une description qui s'attache aux changements de symétries des états, et qui utilise un paramètre d'ordre pour quantifier ce changement. Pour la transition supraconductrice, ils introduisent un paramètre d'ordre complexe, Ψ, de norme nulle dans l'état normal et de norme non nulle dans l'état supraconducteur. Cette théorie introduit le rapport de GL, $\kappa = \lambda/\xi$, où λ est la longueur caractéristique de pénétration de flux magnétique, et ξ la longueur de cohérence de l'état supraconducteur. Ce rapport κ gouverne l'énergie de paroi normal–supra. Ginzburg et Landau ont considéré le cas $\kappa \lessapprox 1$ (supraconducteur de type I), ce qui implique une énergie positive. L'état de plus basse énergie est alors celui qui minimise la surface de ces parois, ce qui correspond à l'état Meissner, où le champ est expulsé entièrement de l'échantillon.

À partir de ces équations, Abrikosov va considérer en 1957 le cas des énergies de paroi négatives (supraconducteur de type II, $\kappa \gtrapprox 1$). Au delà d'un certain champ H_{c1}, il devient favorable de créer une région normale dans le supraconducteur, l'énergie perdue par le volume non supraconducteur étant compensée par l'énergie de l'interface. Cette apparition se fait par le biais de boucles de courants paramagnétiques qui apparaissent et définissent en leur centre une région normale, convoyant un quantum de flux magnétique Φ_0 qui traverse l'échantillon de part en part (voir fig. 1.1). Cette quantification du flux est due à la cohérence du paramètre d'ordre Ψ. C'est cet objet que l'on appelle «vortex».

En tenant compte de leurs interactions mutuelles, Abrikosov a montré que l'état de plus basse énergie est obtenu quand ces vortex s'ordonnent en un réseau. Un ordre à grande distance existe donc dans cette phase de vortex. Cette prédiction sera vérifiée en 1964 par des mesures de diffraction de neutrons, puis par d'autres techniques.

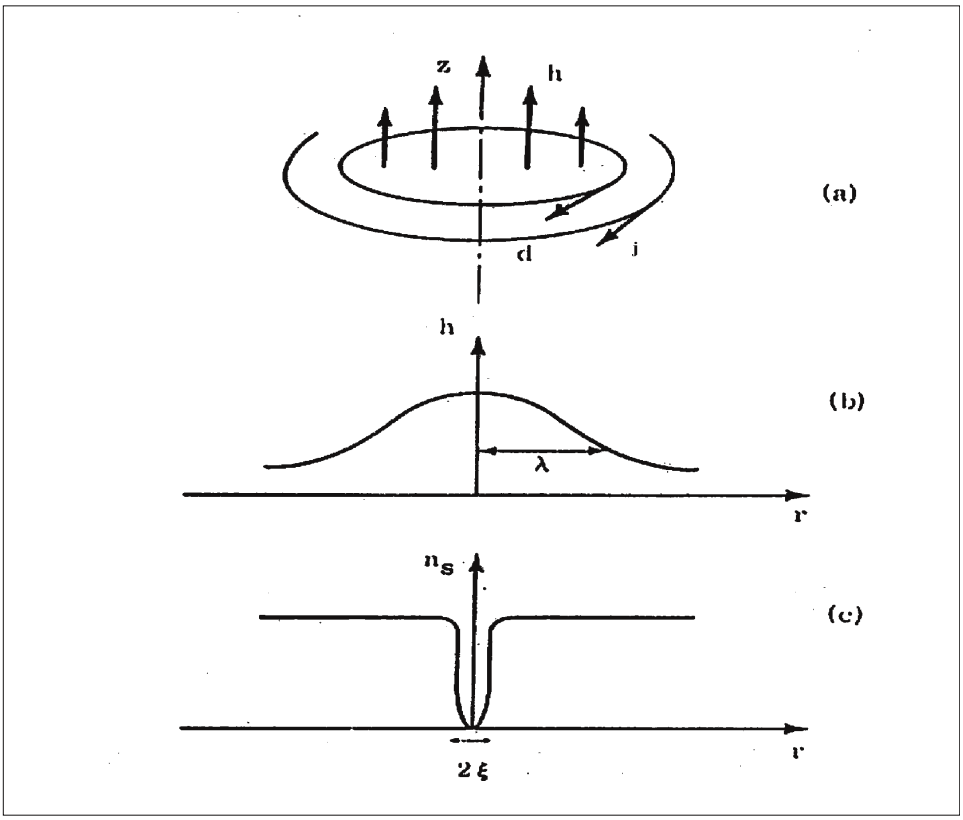


FIG. 1.1 – *Description d'un vortex, copiée de la ref. [2]. h correspond au champs magnétique, j à une densité de courant et n_s à $|\Psi|^2$.*

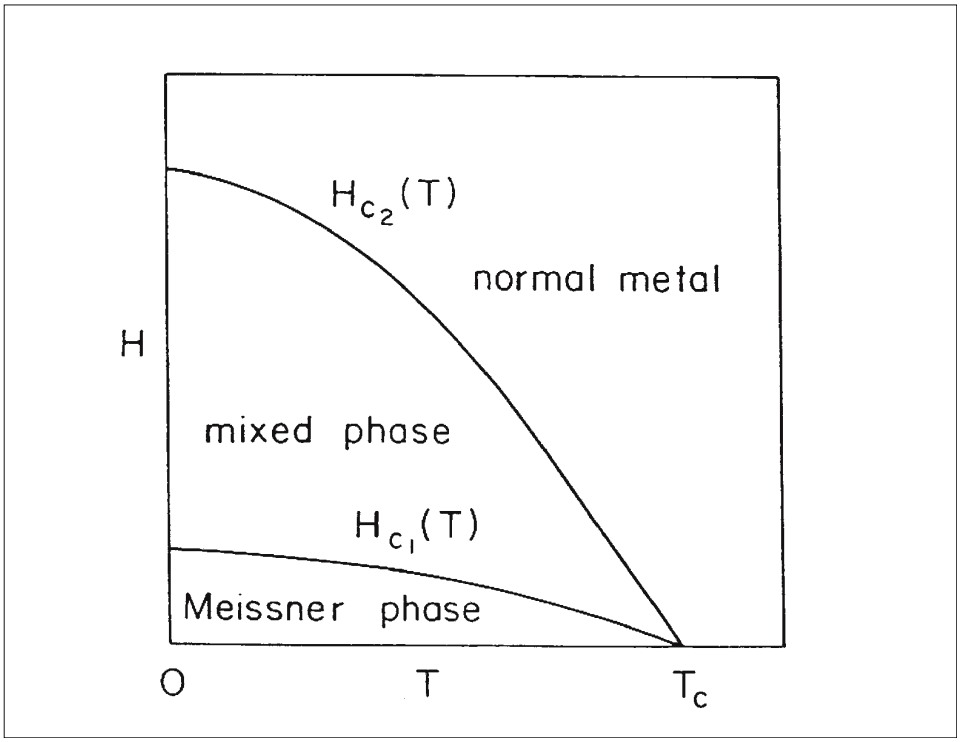


FIG. 1.2 – *Diagramme de phase dans le plan $H - T$ d'un supraconducteur conventionnel de type II (Ref. [8]).*

Pour les supraconducteurs conventionnels, le réseau reste stable jusqu'à la disparition de l'état supraconducteur (voir fig. 1.2) : sauf très près de $T_{c(H)}$, les fluctuations ne sont jamais suffisamment fortes pour perturber l'ordre du réseau. Il était cependant prédit que si les fluctuations thermiques devenaient plus importantes que l'énergie d'interaction entre vortex, elles pourraient faire disparaître cet ordre à grande distance, et donc faire «fondre» le réseau [3], induisant alors de nouvelles phases de vortex. Pour tester ces idées, il était alors proposé d'explorer des géométries de basse dimension pour augmenter l'importance de ces fluctuations [4, 5].

1.2 Les SHTC

En 1986, quand les supraconducteurs dits «à hautes températures critiques» (SHTC) ont été découverts, ils sont tout naturellement apparus comme des candidats idéaux pour tester l'existence de nouvelles phases de vortex. En effet, plusieurs facteurs contribuent à augmenter l'importance des fluctuations thermiques dans ces composés : ils sont fortement de type II, sont anisotropes, et offrent des domaines accessibles en température plus étendus.

Une propriété caractéristique des SHTC est que leur comportement en champ ne suit pas le comportement classique des supraconducteurs conventionnels présenté à la figure 1.2. En présence d'un champ magnétique, ces composés présentent une résistivité électrique non nulle dans une large région sous $T_c(H)$. On définit ainsi une ligne d'irréversibilité (LI) dans le plan $H-T$. Au–dessous de cette ligne, les vortex sont piégés et ne sont pas mobiles. Ce piégeage engendre des effets irréversibles lors de la pénétration de vortex dans l'échantillon ou de leur départ, provoquant des hystérésis magnétiques dans les mesures d'aimantation. Au–dessus de cette ligne, les vortex sont mobiles et peuvent entrer ou sortir de façon réversible. Ce mouvement des vortex produit une dissipation qui se traduit par l'apparition d'une résistance électrique. Dans les supraconducteurs conventionnels cette LI est pratiquement confondue avec la transition supraconductrice, car le réseau de vortex est facile à piéger : son ordre à grande distance lui impose de fortes contraintes spatiales. Une interprétation du comportement de cette LI est que ce soit une ligne de transition du système de vortex dans le plan $H-T$. Le réseau de vortex transiterait en une phase haute température, sans ordre, où les vortex seraient facilement mobiles : un «fluide» de vortex. Cette phase, qui n'aurait plus de contraintes spatiales à respecter, ne serait pas piégée [6].

Une autre propriété caractéristique des SHTC est leur structure lamellaire. Ces matériaux possèdent donc une anisotropie intrinsèque γ [1], qui peut être élevée, mais surtout présentent un caractère bidimensionnel qui modifie la nature des vortex. Le modèle de Lawrence et Doniach est alors bien adapté pour modéliser le comportement des SHTC, puisqu'il permet de tenir compte de cette structure en couches. La notion de vortex est alors remplacée par la notion de «pancakes», des boucles de supercourants restreintes dans un

[1] Nous nous intéresserons ici à l'anisotropie électronique, qui est définie par la formule $\gamma = \sqrt{M_\perp/M_\parallel}$, où $M_\perp$ et $M_\parallel$ sont les masses électroniques effectives perpendiculairement et parallèlement aux plans supraconducteurs.

plan supraconducteur qui interagissent entre elles selon des interactions électromagnétiques ou Josephson [7, 8]. L'effet de cette structure lamellaire est d'autant plus important que le champ est appliqué parallèlement aux plans CuO_2, ce qui induit des nouvelles phases de vortex : vortex escalier, vortex Josephson [7, 8]. Toutefois, dans une grande région d'angle et de champ, ce modèle est équivalent à un modèle GL 3D anisotrope, dans lequel on peut utiliser la notion de vortex d'Abrikosov en introduisant l'anisotropie par une renormalisation des longueurs.

Dans ce manuscrit, les travaux exposés ont porté sur un composé peu anisotrope, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO). Bien qu'une partie de nos mesures ait été obtenue en appliquant le champ dans une direction proche des plans supraconducteurs, l'alignement n'était pas suffisant pour permettre l'existence de ces nouveaux vortex. Nous pouvons donc a priori toujours utiliser le modèle homogène anisotrope. Dans le cadre de ce modèle, il est alors possible de calculer les constantes élastiques du réseau de vortex [7, 8, 9, 10] et de vérifier sa stabilité vis–à–vis des fluctuations thermiques. L'énergie d'interaction vortex–vortex ne domine alors pas toujours l'énergie thermique [9, 10] et une phase désordonnée doit exister à haute température, expliquant ainsi la place de la LI dans le plan $H-T$. Par analogie avec les réseaux cristallins, les termes de «solide» et de «fluide» de vortex sont utilisés. Cette analogie voudrait que la «fusion» entre une phase basse température ordonnée et une phase haute température sans ordre à grande distance soit une transition thermodynamique du premier ordre.

Cependant, dans ces composés, une autre échelle d'énergie peut devenir importante : il s'agit de l'énergie de piégeage, qui caractérise le désordre. La question de la nature du solide de vortex est alors posée. Le réseau d'Abrikosov classique doit être instable vis–à–vis du désordre [11, 12, 13, 14, 15] et la phase basse température ne devrait pas posséder d'ordre à grande distance. Cette phase pourrait alors être un nouvel état de vortex, un «verre de vortex» [11, 12], qui se transformerait en fluide via une transition continue du second ordre, ou un solide amorphe, qualitativement identique au fluide de vortex, mais dans un état piégé. Dans ce dernier cas, la transformation entre la phase basse température et la phase haute température ne serait pas une transition thermodynamique, mais un cross–over dû au dépiégeage des vortex. De nombreux efforts expérimentaux ont été fournis pour essayer de caractériser les différentes phases de vortex et leurs transitions mutuelles ainsi que la nature de la LI.

En 1992, des mesures de résistivité dans un échantillon d'YBCO semblent

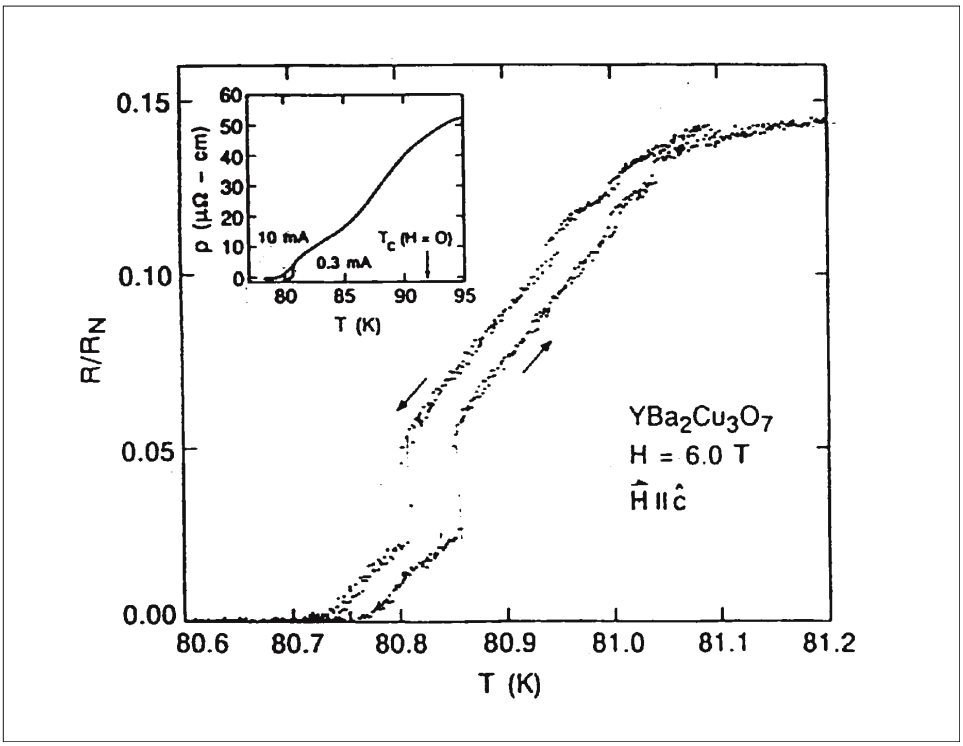


FIG. 1.3 – *Mesures de résistivité dans la région de la fusion du réseau de vortex par Safar* et al. *[16].*

montrer l'existence d'une transition du premier ordre [16], qui est attribuée à la fusion du réseau de vortex. En effet, ces expériences montrent l'existence d'une transition très étroite et hystérétique (cf. figure 1.3, voir aussi la ref. [17]). De plus, au–dessus d'un champ caractéristique B_{cr} ($\approx$ 10 T), cette transition s'élargit et perd sa nature hystérétique [18]. L'existence d'un tel champ peut être expliquée par la présence de deux phases solides différentes, à haut champ et bas champ [19, 20, 21, 22]. Dans la phase bas champ, le désordre déforme le réseau de vortex, mais ce dernier peut s'adapter de façon élastique (si le désordre est suffisamment faible). L'ordre à grande distance est affaibli, mais ne disparaît pas totalement. Cette phase, appelée parfois verre de Bragg, pourrait se transformer en fluide de vortex via une transition du premier ordre. L'augmentation du champ magnétique accroît

l'importance du désordre : il diminue le couplage entre plans, et les vortex, moins rigides, peuvent alors plus facilement s'adapter au profil des défauts ponctuels. Au delà d'un certain champ, le verre de Bragg deviendra instable vis–à–vis des dislocations : le système des vortex deviendra alors désordonné. Que cette phase soit un verre de vortex ou un solide amorphe est encore une question ouverte [19].

Un nouveau diagramme de phase est alors proposé pour les SHTC (cf. figure 1.4). On ne peut alors plus parler de «fusion du réseau de vortex», puisque la phase basse température bas champ n'est pas le réseau de vortex tel que le décrit Abrikosov. Par commodité cependant, nous garderons cette appellation. De plus, nous appellerons «solide (ordonné)», «solide désordonné» et «fluide» respectivement les phases basse température bas champ, basse température haut champ, et la phase haute température, sans que cela ne préjuge en rien de leur nature.

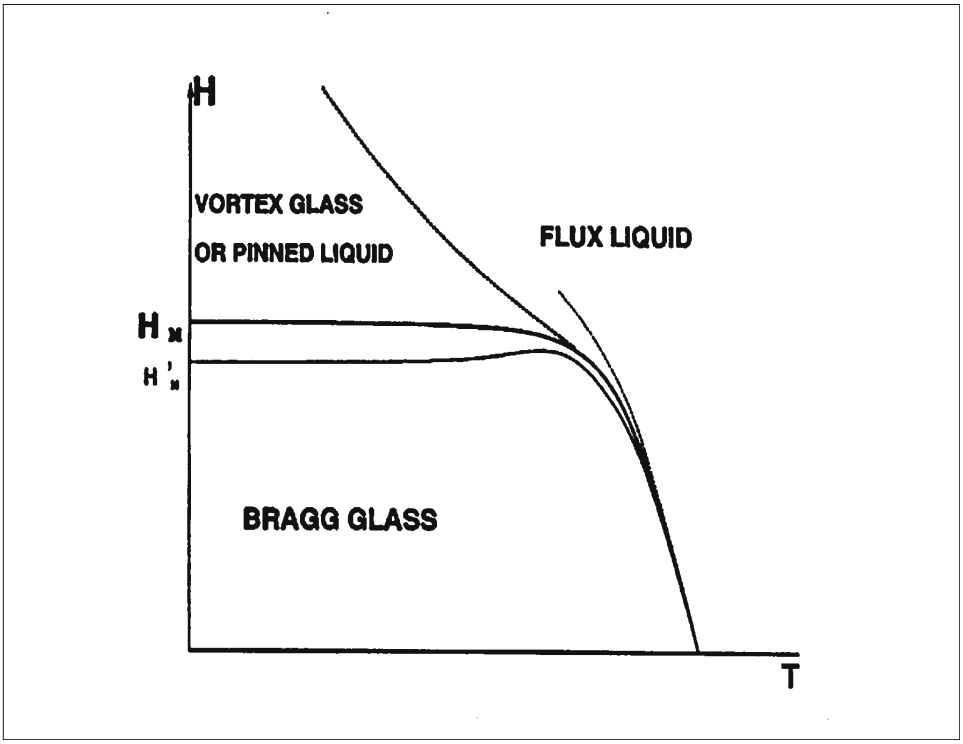


FIG. 1.4 – *Diagramme de phase schématique du sytème de vortex prédit par la référence [19]. L'énergie d'interaction entre vortex est prépondérante dans la phase «Bragg Glass», l'énergie de piégeage dans la phase solide désordonné, et l'énergie thermique dans la phase fluide. Le comportement à proximité de la ligne H_{c1} doit être plus exotique car il s'agit alors d'un système dilué de vortex [8], mais il n'est pas représenté ici et ne sera pas traité dans ce manuscrit. La transition état normal–supraconducteur (H_{c2}) n'est pas non plus représentée.*

1.3 Études thermodynamiques

Les mesures de transport ne sont cependant pas idéales pour étudier la thermodynamique du système de vortex. En effet des chemins de percolation entre les contacts de mesure peuvent court–circuiter l'échantillon, et de façon plus générale leur interprétation repose sur la dynamique des vortex. L'interprétation des mesures de résistivité en terme de diagramme de phase est discutée, notamment à propos de l'ordre de la transition entre le solide et le fluide [23, 24, 25]. La raideur des transitions résistives plaide plutôt en faveur d'une transition du premier ordre, alors qu'une transition du second ordre est attendue [5, 12]. Des mesures thermodynamiques sont alors indispensables pour confirmer la nature intrinsèque des différentes phases de la figure 1.4.

Les vortex sont des objets magnétiques. Deux grandeurs thermodynamiques sont alors à notre disposition pour étudier ce système : l'aimantation, qui caractérise la dépendance de l'énergie libre de Gibbs (G) en champ, et la chaleur spécifique (C) qui caractérise sa dépendance en température par le biais de l'entropie (S). La relation entre ces quantités est donnée par les équations classiques de thermodynamique :

$$M = -\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial G}{\partial H} \tag{1.1}$$

$$\frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \tag{1.2}$$

Deux classifications sont souvent utilisées pour décrire les transitions de phase : celle d'Ehrenfest, et celle de Landau [26]. La première est uniquement descriptive : en 1933 Ehrenfest a proposé d'appeler transition du N^{ème} ordre une transition qui se manifeste par une discontinuité de la dérivée N^{ème} de l'énergie libre de Gibbs (et une continuité de la dérivée (N-1)^{ème}). Cette description est moins riche que celle proposée par Landau en 1937, qui s'attache au changement de symétries lors d'une transition. L'énergie libre est alors développée selon les puissances successives d'un paramètre d'ordre, dont la valeur d'équilibre détermine l'état du système et sa symétrie. Une transition du premier ordre se caractérise par une discontinuité du paramètre d'ordre, alors que ce dernier est continu pour une transition du second ordre. Dans ces deux descriptions, une transition du premier ordre est de nature discontinue, marquée par la présence d'une chaleur latente : à la température de transition T_{tr}, le système est composé d'un mélange hétérogène des deux

phases, et la chaleur latente correspond à l'énergie à fournir pour transformer une phase en une autre. La description de Landau est mieux adaptée pour décrire les transitions du 2nd ordre, car, au contraire de la classification d'Ehrenfest, elle permet de tenir compte des fluctuations à la température de transition. C'est une description qui est prédictive, dans la mesure où elle impose certaines règles, basées sur les symétries. Toutefois toutes les transitions n'admettent pas de paramètre d'ordre ; ces transitions sont en général du 1er ordre au sens d'Ehrenfest, comme l'est par exemple la transition entre un liquide et sa vapeur (où il n'y a pas de changement de symétrie entre les phases). La description d'Ehrenfest n'offre néanmoins qu'une classification facile mais empirique des transitions de phase, classification qui prédit des transitions d'ordre supérieur ou égale à trois qui n'apportent rien à la thermodynamique.

La figure 1.5 présente une transition du premier ordre où toute fluctuation a été négligée : un saut d'aimantation correspond à un dirac en chaleur spécifique. L'énergie contenue sous ce dirac correspond au saut d'entropie, c'est–à–dire à la chaleur latente ($L = T_{tr}\Delta S$) de la transition. Lors d'une telle transition, la relation de Clausius–Clapeyron, qui est le pendant des équations 1.1 et 1.2, relie le saut d'entropie au saut d'aimantation :

$$\Delta S = -\mu_0 \Delta M \frac{\mathrm{d}H_m}{\mathrm{d}T}. \tag{1.3}$$

Quand cela est possible, cette relation doit être vérifiée pour s'assurer de l'équilibre thermodynamique du système.

Les premières études thermodynamiques du système de vortex ont été faites par des mesures d'aimantation sur $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCO) [27, 28, 29, 30], puis YBCO (cf. figure 1.6) [31, 32, 33, 34]. Ces deux composés montrent un saut d'aimantation à bas champ, qui a été interprété comme un signe clair d'une transition du premier ordre. Dans ces deux composés, les sauts d'entropie qui sont calculés, rapportés au nombre de vortex et de plans supraconducteurs, sont de l'ordre de k_B. Pour BSCO, cette transition disparaît au delà de quelques centaines de gauss. À ces faibles champs, les vortex ne sont pas assez nombreux pour avoir une signature calorimétrique mesurable expérimentalement. En utilisant la formule de Clausius–Clapeyron, on peut estimer cet effet à 10^{-5} de la chaleur spécifique totale [30], ce qui est en deçà des résolutions expérimentales. Dans YBCO, des mesures d'aimantation ont suivi la fusion jusqu'à des champs magnétiques de quelques teslas. Les vortex sont alors 100 fois plus nombreux que pour les champs caractéristiques

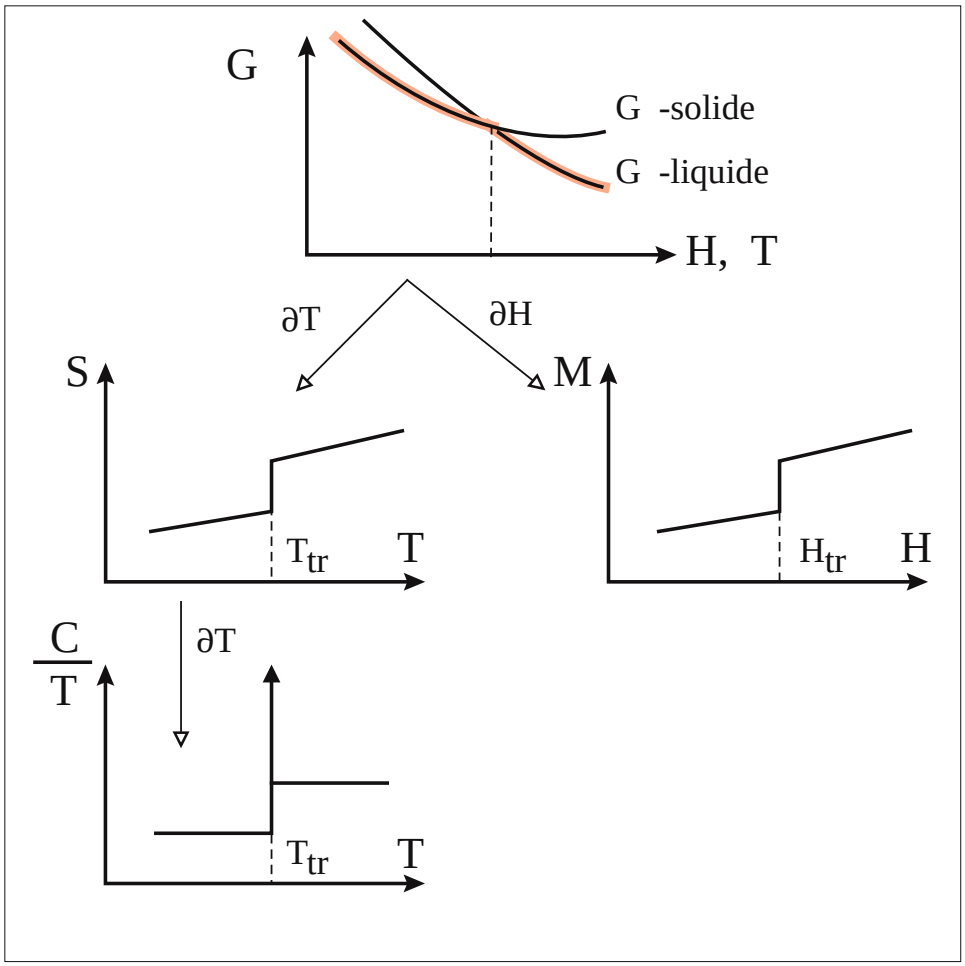


FIG. 1.5 – *Transition thermodynamique du premier ordre au sens d'Ehrenfest.*

de BSCO et l'on peut alors espérer mesurer la signature calorimétrique des vortex. Les efforts expérimentaux se sont donc portés sur ce composé afin de confirmer ces études. En effet Farrell *et al.* [35] ont émis l'hypothèse que la ligne d'irréversibilité puisse provoquer des artefacts dans les mesures d'aimantation, qui sont très sensibles à la dynamique des vortex, et simuler ainsi une transition. Le problème de l'interaction entre irréversibilité et fusion est un point important, car il est au centre de l'interrogation sur l'équilibre

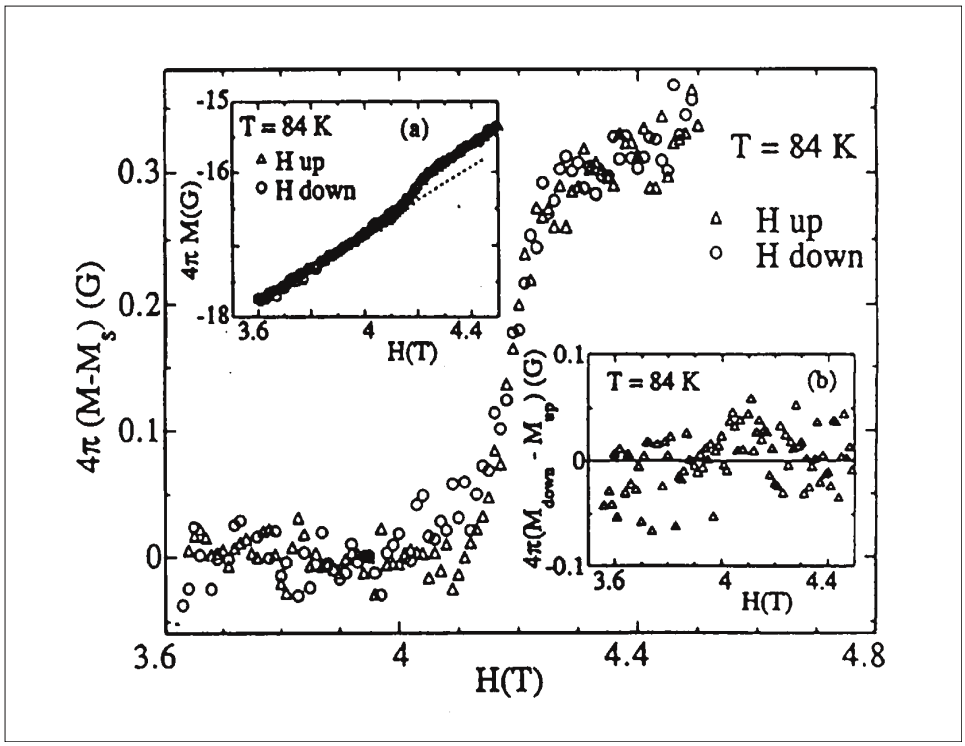


FIG. 1.6 – *Exemple de mesure d'aimantation d'un échantillon d'YBCO (ref. [33]). Cet échantillon est semblable à l'échantillon Y–Arg que nous avons étudié et dont nous allons présenter les résultats.*

thermodynamique des vortex.

Jusqu'en 1996, aucune mesure de chaleur spécifique ne montrait un signe clair de fusion [36]. Deux groupes publient alors des résultats à ce sujet : un groupe de l'université de Berkeley [37, 38], et un groupe de l'université de Genève [39, 40, 41]. Les courbes de chaleur spécifique présentent un pic sous champ (voir figures 1.7 et 1.8) qui est interprété comme la chaleur latente d'une transition du premier ordre, d'environ $\frac{1}{2}$ k_B/vortex/plan, ce qui est cohérent avec les mesures d'aimantation de Réf [33]. Cette vérification de l'équation de Clausius–Clapeyron est considérée comme une forte preuve de l'existence thermodynamique d'une transition dans le système de vortex [37]. Schilling *et al.* [38] observent cette transition de 0,75 T jusqu'à 9 T, le champ

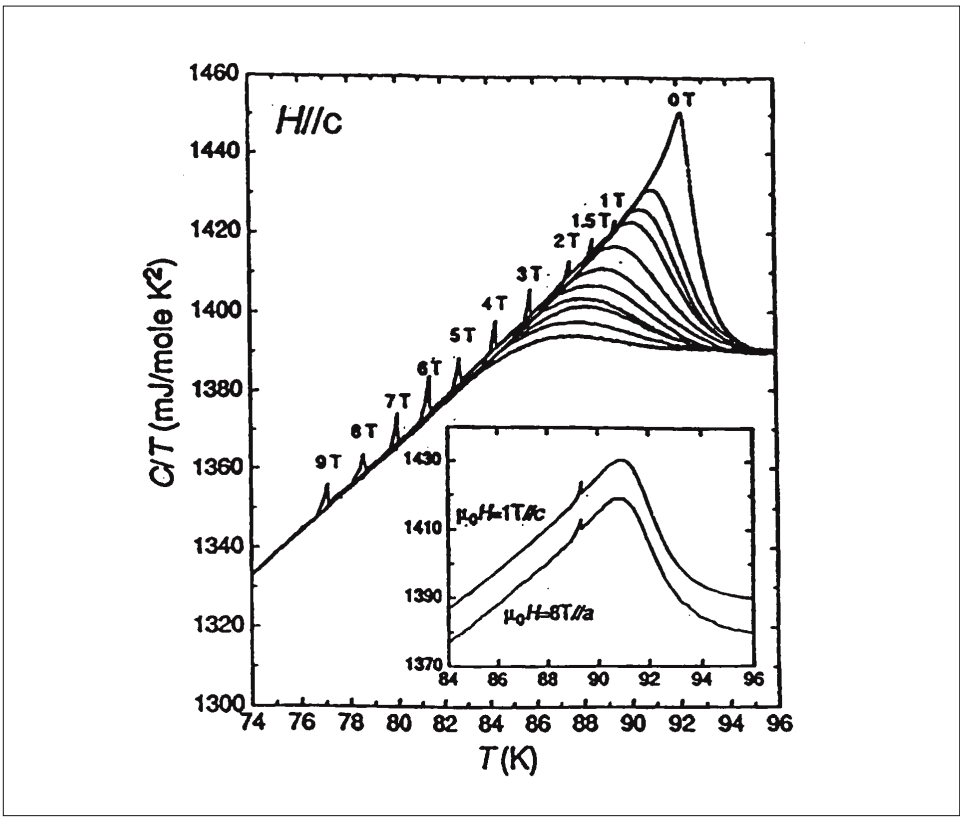


FIG. 1.7 – *Mesures de chaleur spécifique présentées par Schilling* et al. *dans la référence [38]. La transition est suivie jusqu'à 9 T, et des mesures d'aimantation sur le même échantillon vérifient la relation de Clausius–Clapeyron.*

magnétique le plus élevé qu'ils aient mesuré, dans un échantillon au dopage en oxygène proche du T_c optimal (voir fig. 1.7). Roulin *et al.* [41] ont mis en avant le rôle du dopage : quand leur échantillon est surdopé, ils suivent la fusion jusqu'à leur champ d'étude maximum, 16 T. Quand l'échantillon est près de son dopage optimal, ils observent alors un champ B_{cr} de 9,5 T au delà duquel la transition perd sa chaleur latente : il ne reste alors plus qu'un saut de chaleur spécifique qui disparaît au–dessus d'un champ B_{end} de 11,5 T (voir fig. 1.8). Quel que soit son dopage, cet échantillon présente aussi un champ caractéristique B_{low} de quelques teslas (2–5 T) en dessous duquel ils

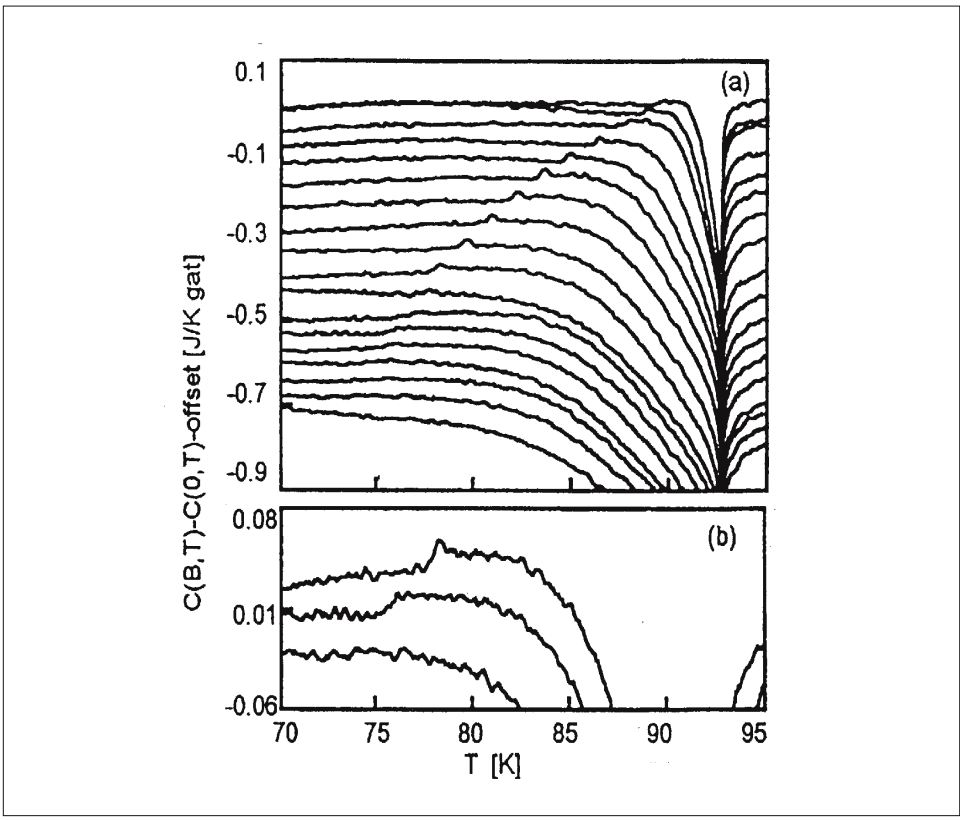


FIG. 1.8 – *Mesures de chaleur spécifique présentées par Roulin* et al. *dans la référence [41]. Ces courbes représentent la chaleur spécifique d'un échantillon pour différents champs magnétiques (de haut en bas : 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 13, 14 T). La courbe en champ nul, ainsi qu'une constante ont été soustraites (à ce sujet, voir la figure 3.2 page 52). Ces courbes ont été obtenues pour un dopage proche de l'optimal, et présentent un champ B_{low} (2 T pour ce dopage) en dessous duquel aucune chaleur latente n'est mesurée, un champ B_{cr} (9,5 T) au–dessus duquel la chaleur latente disparaît, et un champ B_{end} (11,5 T) au–dessus duquel plus aucune signature n'est mesurée. Les trois courbes isolées (9, 10,5 et 13 T) illustrent le passage de ces deux derniers champs caractéristiques.*

n'observent aucune signature [41]. Leurs études démontrent en outre l'importance de la qualité des échantillons mesurés. Pour des échantillons de moins bonne qualité cristallographique, ils ont montré l'absence de chaleur latente : seul un saut de chaleur spécifique marque alors la transition [39, 40, 41, 42].

Les mesures de chaleur spécifique permettent donc l'étude du diagramme de phase des vortex et peuvent offrir des renseignements nouveaux. La complémentarité de notre technique de mesure avec ces expériences a rendu possible une collaboration avec ces groupes. Nous avons ainsi étudié un échantillon provenant du groupe de Genève (libellé Y–Gen) et un échantillon semblable à celui étudié par Schilling *et al.*, qui provient du groupe d'Argonne (Y–Arg). Pour tester l'hypothèse du rôle des macles comme origine de B_{low}, l'échantillon Y–Gen a été démaclé avant nos mesures. C'est l'étude de ces cristaux qui sera présentée dans ce manuscrit.

Il était d'abord intéressant de confirmer les observations de ces groupes par une technique de calorimétrie différente. De fait, la calorimétrie AC nous a permis d'accéder indirectement à des informations sur la transition du réseau de vortex inaccessibles aux autres mesures (voir le chapitre 4.2). De plus, nous espérions qu'étudier deux échantillons différents avec une même technique apporte des informations complémentaires.

Notre technique nous permet aussi d'explorer plus en détail le diagramme de phase des vortex. Nous nous sommes attachés à essayer de caractériser chaque transition du système de vortex, et nous avons couplé nos expériences avec des mesures d'aimantation afin de vérifier l'équilibre thermodynamique des vortex. La calorimétrie AC permet de faire des mesures lors de rampes en champ, et d'explorer ainsi des transitions qui dépendent très peu de la température, comme cela est attendu pour la transition entre les deux phases solides de la figure 1.4 (voir page 21), transition qui n'avait pas encore été étudiée par des mesures de chaleur spécifique. De plus, pour ces études, nous avons adapté notre technique aux champs magnétiques élevés, ce qui nous a permis de travailler jusqu'à 26 T grâce aux installations du LCMI de Grenoble.

Parallèlement à notre étude, un autre groupe a fait un travail similaire : B. Billon *et al.* [43, 44] ont observé et étudié la fusion du réseau de vortex avec une technique de calorimétrie alternative dans un cristal d'YBCO provenant de l'université de Vancouver. Ils ont couplé leurs mesures de chaleur spécifique avec des expériences très sensibles de susceptibilité alternative, mettant ainsi en évidence un lien entre la ligne d'irréversibilité et la ligne de fusion [45].

Réalisations expérimentales et échantillons mesurés

Chapitre 2

Réalisations expérimentales et échantillons mesurés

L'outil principal de nos études a été la mesure de chaleur spécifique par une méthode alternative, et ce à basse température (de 2 à 300 K) et sous champ magnétique (jusqu'à 26 T). Dans ce chapitre nous aborderons les problèmes expérimentaux mais nous ne parlerons pas des dispositifs cryogéniques, qui sont bien connus. Dans un premier temps nous présenterons notre dispositif de mesure de chaleur spécifique en détaillant son principe et ses performances (l'annexe A chiffre plus précisément les montages utilisés). Ensuite nous décrirons rapidement la mesure d'aimantation par couple. En effet, nous avons commencé à utiliser cette technique à la fin de ma thèse, et nous présenterons plus loin nos résultats préliminaires. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux échantillons que nous avons étudiés.

2.1 Mesure de chaleur spécifique

2.1.1 Principes généraux

De nombreuses techniques de mesures de chaleur spécifique existent. On peut trouver une description détaillée de la calorimétrie AC dans la référence [46]. Nous allons exposer ici une version simplifiée, adaptée à notre dispositif. La figure 2.1 présente le montage schématique de cette technique.

Le principe de cette technique est simple ; on étudie l'évolution de la température d'un échantillon en réponse à un chauffage alternatif. L'échantillon,

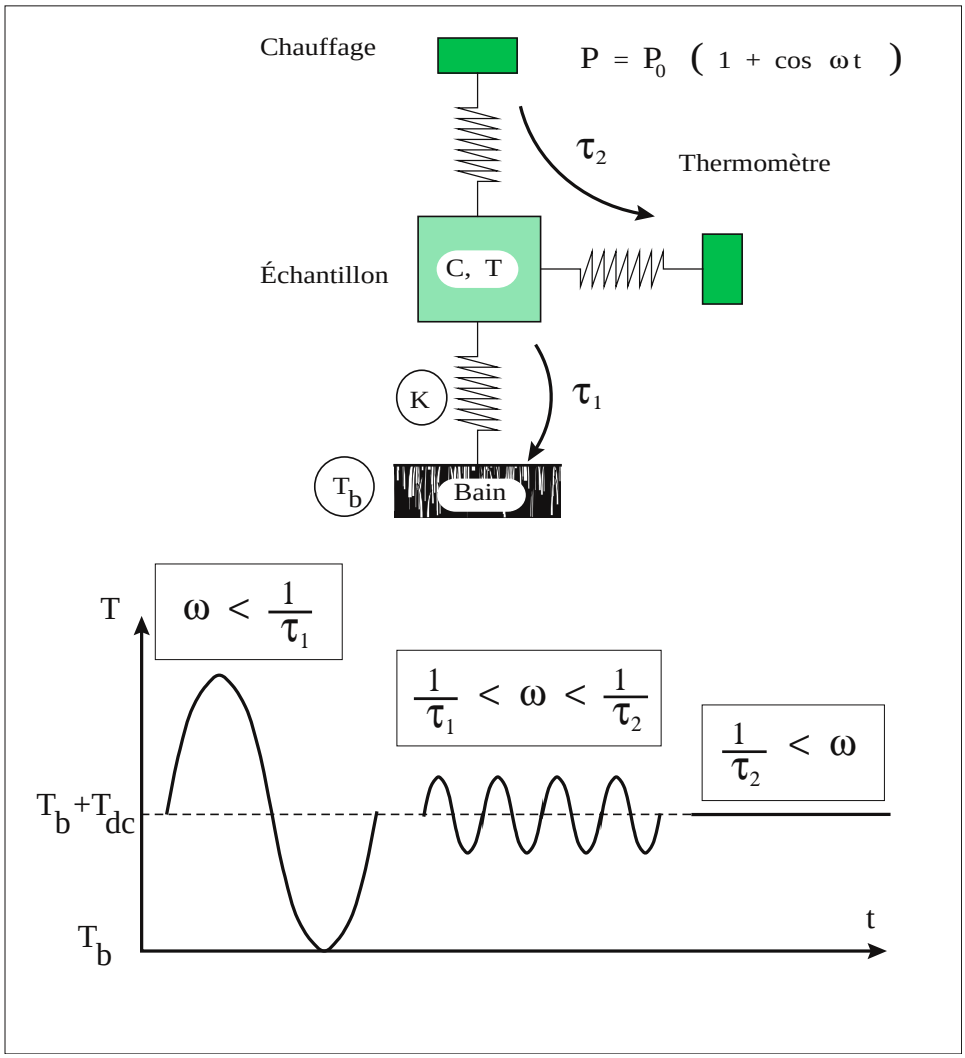


FIG. 2.1 – *Schéma illustrant le principe de la calorimétrie alternative.*

faiblement couplé à un bain (via une conduction thermique K), reçoit une puissance sinusoïdale $P = P_0(1 + \cos \omega t)$. La température de l'échantillon T oscille en réponse. L'amplitude de ses oscillations est déterminée en partie

par sa chaleur spécifique C. De façon générale, on peut écrire :

$$T \;=\; T_{bain} \;+\; T_{dc} \;+\; T_{ac}\cos(\omega t + \varphi) \tag{2.1}$$

où T_{dc} $(= \frac{P_0}{K})$ représente l'échauffement moyen de l'échantillon, et où

$$T_{ac} \;=\; \frac{P_0}{C\omega}\left(1 + \omega^2\tau_2^2 + \frac{1}{\omega^2\tau_1^2}\right)^{-\frac{1}{2}} . \tag{2.2}$$

Dans l'équation précédente, τ_1 et τ_2 sont deux temps caractéristiques de couplage thermique dans le montage (voir figure 2.1). $\tau_1 (= {}^{C}\!/_{K})$ caractérise le temps de relaxation entre l'échantillon et le bain thermique. τ_2 caractérise le temps de mise à l'équilibre interne de l'échantillon ainsi que les différents couplages thermiques entre l'échantillon et le chauffage ou le thermomètre. Il est donc responsable d'une coupure à haute fréquence : si $\omega \gg \tau_2^{-1}$, l'excitation est trop rapide pour le montage. Quand $\omega \ll \tau_2^{-1}$, ce qui sera le cas dans nos expériences, il est plus parlant de le négliger et de réécrire l'équation 2.2 en notation complexe :

$$\overline{T}_{ac} \;=\; \frac{P_0}{K + iC\omega} \quad . \tag{2.3}$$

À basse fréquence, quand $\omega \ll \tau_1^{-1}$, toute l'énergie fournie par le chauffage va être transmise au bain par la fuite thermique, ce qui se traduit alors par $T_{ac} = T_{dc} = {}^{P_0}\!/_{K}$: l'amplitude des oscillations ne dépend alors pas de la chaleur spécifique de l'échantillon. Pour être dans des conditions idéales, il faut travailler à une fréquence ω comprise entre τ_1^{-1} et τ_2^{-1} (cf. annexe A). La partie alternative de la puissance est alors trop rapide pour le temps de relaxation τ_1 : cette puissance va servir uniquement aux variations de température de l'échantillon. Pour ce domaine de fréquences, on peut considérer ces échanges thermiques comme étant quasi–adiabatiques. T_{ac} est alors inversement proportionnel à $C\omega$ (voir la figure 2.1). Dans ce régime, la mesure de T_{ac} permet donc d'obtenir la valeur de la chaleur spécifique.

Cette technique est connue pour sa sensibilité, et sa capacité à mesurer des échantillons de faible masse. En revanche, il est plus difficile d'obtenir une mesure précise de C.[1]

[1] La sensibilité est définie ici comme étant la capacité de l'expérience à détecter une variation relative de la quantité mesurée, dont une bonne estimation est donnée par le rapport bruit sur signal. La précision est sa capacité à donner la valeur absolue de cette quantité.

Il est important de définir clairement ce que mesure une expérience de calorimétrie AC. En effet, l'existence de phénomènes irréversibles ou dynamiques peut totalement invalider les équations précédentes, obtenues dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique est toujours atteint. Dans la mesure où l'on ne s'intéresse qu'à la partie oscillant à la fréquence ω du signal $T(t)$, *cette technique caractérise en fait la capacité de l'échantillon à échanger de manière réversible de l'énergie thermique à une fréquence donnée.* Bien évidemment, un processus de dynamique hors équilibre ne correspond pas à cette définition.

Cette capacité à rejeter les effets irréversibles est particulièrement intéressante pour les expériences sous champ élevé. En effet, une expérience de mesure de chaleur spécifique adaptée aux bobines de Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI) avait déjà été développée au Laboratoire de Cryophysique en collaboration avec l'université de Genève. Les mesures se faisaient sur le principe d'une technique dite adiabatique. Marcenat *et al.* [47] ont montré que cette technique ne pouvait pas être facilement utilisée pour notre étude. En effet, les hauts champs ne peuvent être générés que par des bobines résistives, qui produisent un champ magnétique plus bruité que les bobines supraconductrices. Ces fluctuations de champ, par interaction avec les vortex, génèrent une dissipation à l'endroit même que l'on veut étudier, à la fusion du réseau de vortex. Cette dissipation provoque un effet de réchauffement non contrôlé de l'échantillon, ce qui rend la mesure difficile à interpréter. La méthode alternative est beaucoup moins sensible à cet effet : T_{ac} ne doit pas être affecté par la présence d'une dissipation dans l'échantillon, qui doit se traduire dans le seul T_{dc}. Cependant, si cet effet dépend fortement de T, il sera modulé par l'oscillation en température de l'échantillon. Cette modulation, bien cadencée à ω par le biais de T_{ac}, participerait au signal et perturberait notre mesure. Nous n'avons toutefois pas observé de telles perturbations lors de nos expériences au LCMI.

Notons que la calorimétrie AC n'est donc pas a priori adaptée à l'étude d'une transition de phase du premier ordre, ce que nous avons pourtant fait. Des phénomènes non–thermodynamiques, comme la surfusion, peuvent gêner la mesure d'une chaleur latente [48, 49, 50]. Nous justifierons nos mesures au chapitre 3.1 où nous nous intéresserons à la thermodynamique des vortex, mais nous montrerons par ailleurs au chapitre 4.2 que nous avons pu observer de tels effets dans certaines conditions opératoires.

2.1.2 Description pratique

Afin de pouvoir faire une mesure de calorimétrie alternative, il faut donc un chauffage, un thermomètre et une fuite thermique. Le rôle du bain thermique est joué par le porte–échantillon, une plateforme en cuivre dont la température est régulée. Tout au long de nos travaux, nous avons travaillé pour développer cette expérience, et l'adapter à nos besoins. Nous allons présenter dans ce chapitre quels ont été nos choix techniques pour réaliser nos différents montages, et quelles en sont désormais les capacités.

Travail sur de petits échantillons

À l'origine, cette méthode a été développée dans notre laboratoire pour pouvoir travailler sur de petits échantillons, de masse inférieure à 100 μg, et à des champs relativement faibles (inférieurs à 8 T). Ce travail a été principalement mené par A. Carrington [51], afin d'étudier la transition supraconductrice dans les SHTC à base de mercure et de thallium. En effet, la synthèse de ces composés est difficile, et les monocristaux disponibles sont rarement plus massifs.

Pour d'aussi petits échantillons, il convient de limiter au maximum les addenda. L'échantillon est directement collé sur un thermocouple, et on utilise une puissance lumineuse comme chauffage. Le thermocouple, soudé en croix (cf. figure 2.2), sert à la fois de support pour l'échantillon, de thermomètre et de fuite thermique. L'énergie lumineuse (fournie par une diode électroluminescente, et convoyée par une fibre optique) permet d'exciter thermiquement l'échantillon sans contact, mais ne permet pas de connaître la puissance P_0 effectivement reçue par l'échantillon. La technique garde toute sa sensibilité, mais ne permet pas de mesure absolue. Ce système a un autre inconvénient majeur ; c'est son manque de souplesse. Il faut en effet installer diodes et fibres optiques dans la canne de mesure.

La mesure du signal est classique. La partie continue du signal est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre, ce qui permet de connaître la température moyenne de l'échantillon. La partie alternative est d'abord amplifiée par un transformateur bas bruit (gain 100), puis par un préamplificateur (gain 100), et est finalement mesurée par une détection synchrone. La détection synchrone fait subir au signal l'équivalent d'une transformée de Fourier et en extrait la composante à la fréquence ω. Cette chaîne de mesure est bien adaptée pour les impédances typiques de nos thermocouples, environ 10 Ω,

et nous permet une sensibilité de 10^{-4} de la chaleur spécifique totale dans nos conditions classiques de mesure (ω de l'ordre du hertz, et T_{ac} autour de 70 mK rms[2]).

L'originalité de cette expérience était de permettre une mesure différentielle. En effet, en montant deux thermocouples en opposition (cf. figure 2.2), la mesure de V_{ac}^{diff} donne la différence entre la chaleur spécifique de l'échantillon et celle d'une référence. En choisissant la référence de façon à ce que sa chaleur spécifique soit très proche de celle de l'échantillon, la mesure différentielle permet de diminuer l'importance de l'effet du champ magnétique sur le pouvoir thermoélectrique des thermocouples car c'est un signal quasi–nul que l'on mesure alors. Cette technique permet aussi d'améliorer la reproductibilité de l'expérience. En effet, les campagnes de mesures s'étalant sur plusieurs jours, de nombreuses dérives perturbent alors le signal. Le montage différentiel est bâti de la façon la plus symétrique possible, pour que ces dérives soient identiques sur l'échantillon et sur la référence.

Pour travailler au–dessus de 10 K, nous avons utilisé des thermocouples constantan–chromel, avec un diamètre typique de 12 μm. Pour souder les fils en croix, nous avons fabriqué un appareil de soudure par décharge selon les données de la littérature [52], ce qui permet des soudures très propres. Pour améliorer le contact thermique avec l'échantillon, les fils sont aplatis. Avec cette même technique nous avons pu travailler jusqu'à 2 K en utilisant un thermocouple plus adapté à ces températures, un thermocouple AuFe–chromel (ces mesures ne seront pas présentées dans ce manuscrit). Il faut cependant rappeler que le thermocouple joue aussi le rôle de fuite thermique et que sa conduction doit aussi être adaptée à la taille de l'échantillon.

[2]Sauf indication contraire, nos oscillations de température sont toujours données en mK rms.

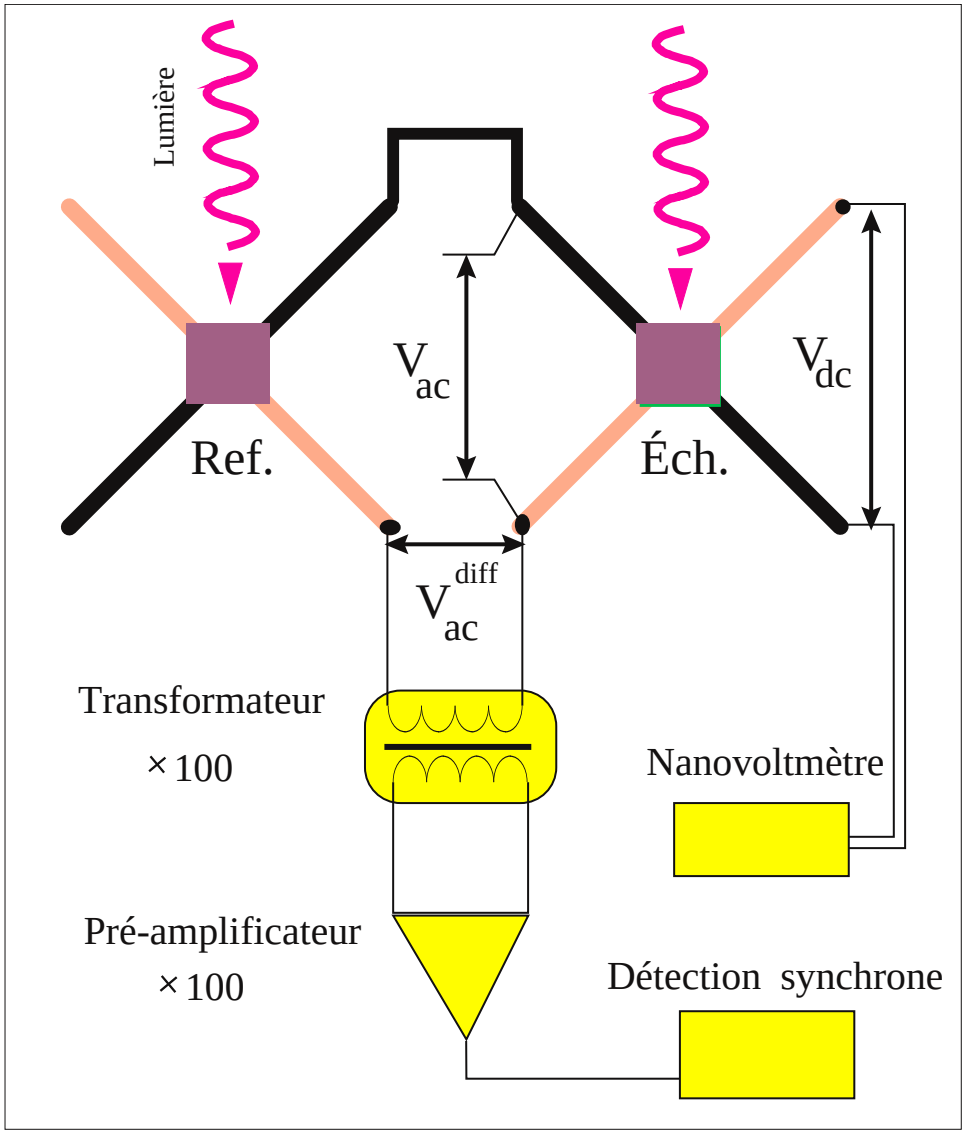


FIG. 2.2 – *Schéma de la mesure alternative en configuration différentielle.*

Travail à haut champ

L'adaptation de cette technique aux hauts champs a été un travail important pour le déroulement de nos études ; c'est en effet une des originalités de notre expérience. Ce développement s'est fait en deux temps ; nous avons d'abord profité de l'acquisition au laboratoire d'une bobine supraconductrice qui peut atteindre 18 T, puis nous avons développé une canne adaptée aux bobines de champ intense du LCMI (jusqu'à 26 T dans la «vieille» bobine hybride).

Parallèlement à cette évolution, les échantillons sur lesquels nous avons travaillé étaient plus massifs (voir le paragraphe 2.3). Nous avons adapté la fuite thermique de notre montage en travaillant avec des fils de constantan et de chromel plus épais, de diamètres 50 ou 80 μm.

Lors des premières phases de ce développement, nos expériences montraient un signal parasite en quadrature avec notre mesure. Ce signal, qui semblait peu dépendant de la fréquence de travail et qui changeait de signe avec le champ, était reproductible d'une expérience à l'autre, mais ne correspondait pas à une mesure de chaleur spécifique. Il était en fait dû au déplacement du thermocouple dans le champ. En effet, l'aimantation de l'échantillon, qui dépend de sa température, oscille à la fréquence de travail ω, ce qui provoque un couple mécanique alternatif sur l'échantillon si le champ n'est pas parfaitement aligné avec un axe cristallographique (voir le chapitre 2.2). Comme la croix du thermocouple est son seul support, elle va osciller mécaniquement. Ce mouvement à travers le flux magnétique induit une f.e.m. dans le circuit de mesure. Comme cet effet est déclenché par l'oscillation en température de l'échantillon, il aura la *même fréquence caractéristique* ω et ne sera pas rejeté par la détection synchrone. Ce signal a totalement disparu quand nous avons fixé fermement l'échantillon sur une fine lame de verre glissée sous le thermocouple. Cet effet indésirable nous a cependant apporté des informations quant à la physique de la fusion du réseau de vortex (voir le chapitre 4.1).

Pour travailler avec les bobines de LCMI, il nous fallait un montage facilement transportable et adaptable à différents cryostats. Dans cette optique, l'utilisation du chauffage lumineux était une forte contrainte. De plus, pour l'échantillon le plus massif de notre étude (1,5 mg), les diodes n'avaient pas la puissance nécessaire pour obtenir des oscillations en température d'amplitude suffisante. Nous avons alors développé un montage utilisant un chauffage résistif. Pour cela, nous avons collé sur nos échantillons un éclat d'une ré-

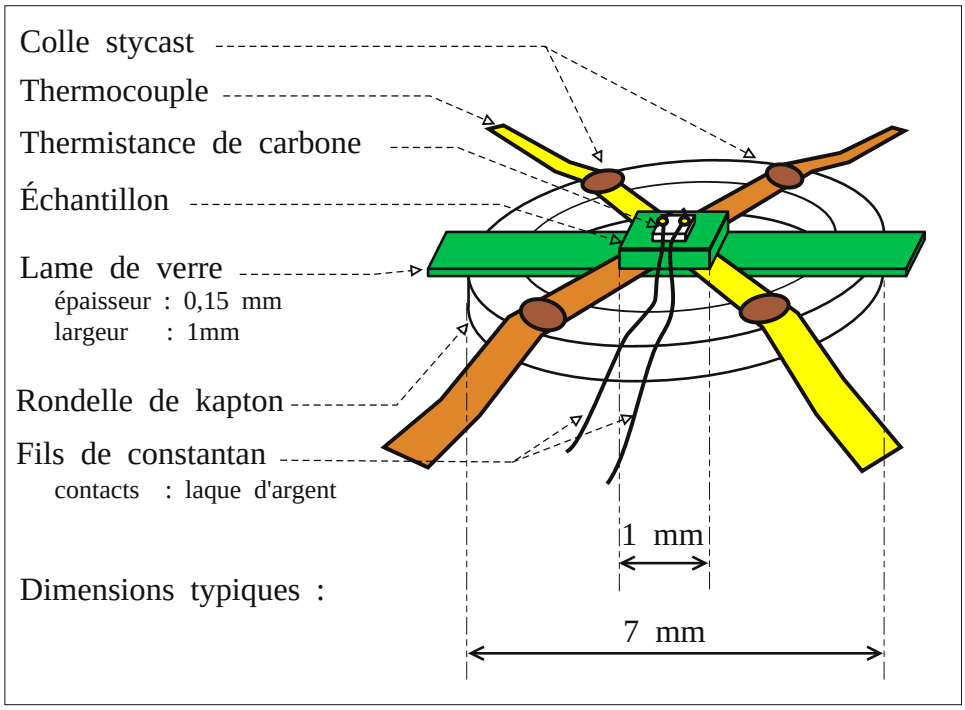


FIG. 2.3 – *Schéma d'un montage résistif.*

sistance de carbone AllenBradley 100 Ω aminci avec du papier de verre, sur lequel nous avons fait deux contacts avec une laque d'argent. Pour alimenter ce chauffage, nous avons utilisé des fils de constantan de ∅ 12 μm, afin de minimiser la fuite thermique parallèle à l'échantillon que constituent ces fils.

Techniquement, ce montage est beaucoup plus complexe à réaliser. De plus, il ne peut être réalisé que sur des échantillons suffisamment massifs pour que les addenda apportés par le chauffage soient négligeables. Ce montage apporte toutefois des avantages appréciables. Ainsi, il est désormais possible de quantifier la puissance thermique que reçoit l'échantillon, c'est–à–dire la puissance dissipée par effet Joule dans le résistor. Il s'agit plutôt d'une estimation, car une partie de la puissance est dissipée dans les fils d'amenée, mais cela permet une évaluation de la chaleur spécifique absolue de l'échantillon (voir Annexe A). De plus, ce montage, une fois fixé sur une rondelle de kapton comme support mécanique, est très facilement transportable et

adaptable à n'importe quel dispositif de mesure. Peu encombrant ($\approx$ 1 cm de diamètre, voir la figure 2.3), il ne demande que six fils pour permettre la mesure. Nous avons donc pu travailler dans les bobines du LCMI, et cela avec un porte–échantillon rotatif. Cette technique résistive nous permet la même sensibilité que le chauffage lumineux dans notre bobine supraconductrice (10^{-4} de C jusqu'à 18 T pour $\omega \approx 1$ Hz et $T_{ac} \approx 70$ mK). Cette sensibilité est cependant moindre lors des mesures en champ intense, à cause de l'environnement plus difficile : le bruit de la mesure est alors 5 à 10 fois plus élevé que dans une bobine supraconductrice.

Pour des raisons pratiques, de place et d'appareils, nous n'avons pas fait de mesure différentielle avec le montage résistif bien que cela soit possible. Afin de pouvoir dépouiller nos données, nous avons donc dû étalonner totalement notre expérience en fonction du champ magnétique, et ce jusqu'à 26 T. Pour cela, nous avons monté un échantillon de cuivre pur (qualité 4N) et nous avons mesuré sa chaleur spécifique. Cet étalonnage, fastidieux, était néanmoins indispensable.

Typiquement, nous sommes désormais capables, avec cette expérience, de mesurer la chaleur spécifique de façon très sensible (10^{-4} de la chaleur spécifique totale), pour des échantillons de poids variables (de quelques μg à quelques mg), dans de grandes plages de températures et de champs. Il reste cependant toujours plus facile de mesurer un échantillon de 1 mg à 100 K, sans champ magnétique, qu'un échantillon de 1 μg à 2 K sous 26 T.

2.2 Mesures d'aimantation par couple

La comparaison de différentes grandeurs physiques sur un même échantillon permet une meilleure compréhension des phénomènes. Nous avons déjà présenté en quoi les mesures d'aimantation sont complémentaires des mesures de chaleur spécifique. Cette étude ne fait que commencer, et nous n'en présenterons ici que les résultats préliminaires.

L'aimantation de nos échantillons a été mesurée par un magnétomètre à couple commercial (Oxford CMP). Cette technique de mesure est basée sur l'anisotropie γ des échantillons : quand le champ appliqué $\vec{H}$ n'est pas parallèle à une direction cristallographique principale, l'aimantation induite $\vec{M}$ n'est pas colinéaire à ce champ. Un couple $\vec{\Gamma} = \mu_0 \vec{M} \wedge \vec{H}$ apparaît alors. L'échantillon est collé à l'extrémité d'un plongeoir : le couple exercé provoque une légère déflexion, qui est mesurée par une méthode capacitive classique

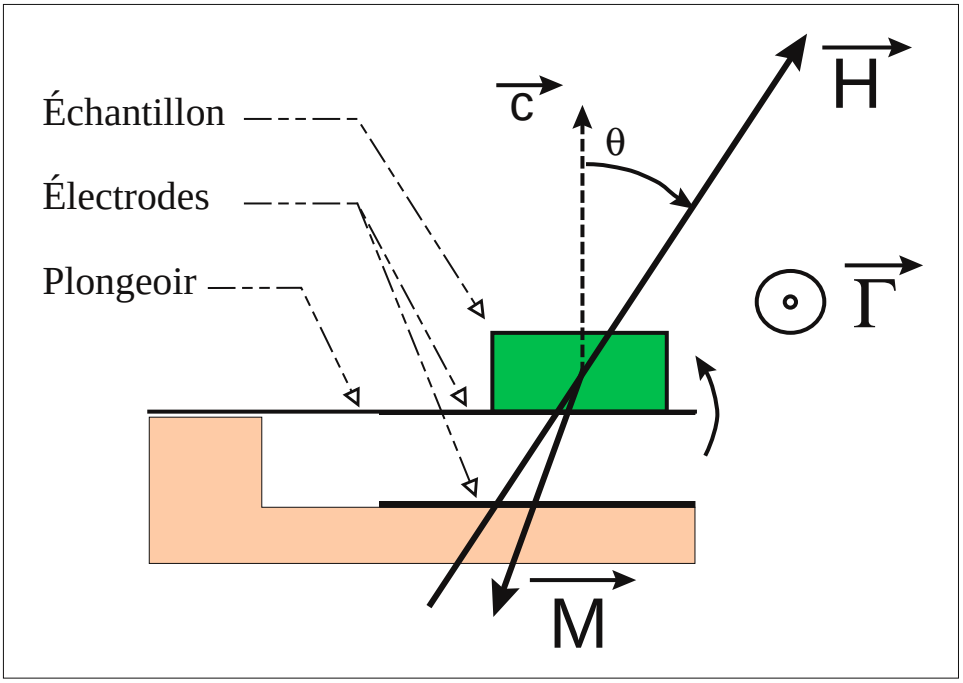


FIG. 2.4 – *Principe d'une mesure d'aimantation par couple. Du fait de l'anisotropie de l'échantillon, l'aimantation induite par le champ magnétique ne lui est pas colinéaire. Un couple mécanique apparaît donc sur l'échantillon, qui tend à aligner $\vec{M}$ sur $\vec{H}$. Ce couple tord le plongeoir. Ce mouvement fait varier la capacité mesurée entre le plongeoir et le support.*

(voir figure 2.4). Une boucle de courant sur ce même plongeoir permet de produire une aimantation étalon pour calibrer le signal.

En théorie, un échantillon isotrope produirait aussi un signal de couple dans cette configuration. En effet, le champ démagnétisant, de façon générale, désaligne l'aimantation vis–à–vis du champ appliqué, puisque l'on a :

$$\vec{H}_{\text{total}} = \vec{H}_{\text{appliqué}} + \vec{H}_{\text{démagnétisant}} \tag{2.4}$$

$$\vec{H}_{\text{démagnétisant}} = -\overline{\overline{N}}\,\vec{M} \tag{2.5}$$

$$\vec{M} = \overline{\overline{\chi}}\,\vec{H}_{\text{total}} \tag{2.6}$$

où $\overline{\overline{\chi}}$ et $\overline{\overline{N}}$ sont des tenseurs, traduisant respectivement l'anisotropie γ et le

facteur démagnétisant de l'échantillon. On peut alors écrire :

$$\vec{\Gamma} = \mu_0 \vec{M} \wedge \vec{H}_{\text{appliqué}} \tag{2.7}$$

$$= \mu_0 \left\{ \overline{\overline{\chi}} \left(\vec{H}_{\text{appliqué}} - \overline{\overline{N}}\, \overline{\overline{\chi}}\, \vec{H}_{\text{total}} \right) \right\} \wedge \vec{H}_{\text{appliqué}} \tag{2.8}$$

Le champ démagnétisant est donc en compétition avec le signal que l'on veut mesurer, celui qui est induit par l'anisotropie et qui traduit par là la physique de la supraconductivité de notre échantillon. Toutefois le facteur démagnétisant produit une correction qui est au plus de l'ordre de $\vec{M}$: dans l'état mixte, comme l'aimantation est petite devant le champ appliqué (à cause de la présence des vortex, qui sont paramagnétiques, réduisant par là le diamagnétisme du supraconducteur), l'anisotropie des échantillons, même quand elle est relativement faible comme pour le composé YBCO ($\gamma \sim 10$), est l'effet prépondérant dans la mesure de couple. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte du champ démagnétisant dans notre étude.

Une conséquence de cette technique est qu'il faut incliner le champ par rapport aux axes principaux (a,b, ou c). Or les mesures de chaleur spécifique ont été faites avec le champ selon ces axes. Pour pouvoir comparer chaleur spécifique et aimantation, il faut connaître la dépendance angulaire de $\vec{M}$ en fonction de γ afin de corriger l'effet de ce désalignement. Le modèle homogène anisotrope permet de calculer cette dépendance, et on peut alors écrire [53, 54] :

$$\frac{\Gamma}{V} = \mu_0 \frac{H \sin(2\theta)\,(\gamma^2 - 1)}{2\,\epsilon(\theta)\,\gamma}\, \widetilde{M}\left(H \tfrac{\epsilon(\theta)}{\gamma}\right), \tag{2.9}$$

avec

$$\epsilon(\theta) = \sqrt{\sin^2(\theta) + \gamma^2 \cos^2(\theta)},$$

où V est le volume de l'échantillon, θ l'angle entre le champ et l'axe (c), et $\widetilde{M}$ est l'aimantation volumique de l'échantillon quand le champ est appliqué selon l'axe (c). Comme la capacité que l'on mesure caractérise le couple, tracer $^{Capa}/_{H}$ en fonction de $\frac{H\epsilon(\theta)}{\gamma}$ donne l'allure qualitative de $\widetilde{M}(H)$. C'est ce que nous avons fait aux paragraphes 3.4 et 4.1 ; les unités arbitraires de l'aimantation dans nos figures correspondent à des pF/T.

2.3 Échantillons

Le composé $YBa_2Cu_3O_7$, et plus récemment [55] les composés voisins $DyBa_2Cu_3O_7$ et $EuBa_2Cu_3O_7$, sont actuellement les seuls composés à mon-

trer une signature calorimétrique de la fusion du réseau de vortex. Ces études demandent des cristaux d'une très grande pureté cristallographique, car les défauts affectent très fortement le piégeage des vortex.

Les études que nous présenterons dans ce manuscrit ont porté sur deux échantillons du composé YBCO. Nous allons maintenant présenter ces échantillons, en les comparant pour mettre en relief leurs différences physico–chimiques sur lesquelles nous nous appuierons lors de l'analyse de nos données.

2.3.1 Différences cristallographiques

YBCO est un SHTC. Ces composés ont en commun une structure lamellaire : ils sont constitués de plans CuO_2 qui provoquent l'apparition de la supraconductivité, et de couches intermédiaires qui servent de réservoir de charges à ces plans. YBCO présente donc une anisotropie γ entre ses plans supraconducteurs et l'axe (c) perpendiculaire. Pour les dopages auxquels nous avons travaillé, sa structure cristallographique est orthorhombique : il y a alors une faible anisotropie entre les deux directions principales des plans (a) et (b), mais qui est couramment négligée. Elle peut cependant être responsable de l'existence de parois de macles dans les échantillons. En faisant varier la concentration d'oxygène dans les couches intermédiaires, on affecte l'environnement électronique des plans CuO_2, ce qui permet de faire varier le comportement des échantillons, jusqu'à faire disparaître la supraconductivité, comme le montre la figure 2.5. Roulin *et al.* [41] ont montré l'importance de ce dopage pour la fusion du réseau de vortex, notamment sur la valeur de B_{cr} (voir paragraphe 3.2). Les deux échantillons que nous avons étudiés sont deux monocristaux, des plaquettes de dimensions millimétriques et épaisses de quelques centaines de micromètres. L'axe cristallographique (c) est perpendiculaire aux plaquettes.

Nos échantillons ont été synthétisés dans deux laboratoires distincts, et diffèrent en plusieurs points. L'échantillon Y–Arg provient du groupe d'Argonne, et il est semblable aux cristaux étudiés par Schilling *et al.* [37, 38] : sa méthode de synthèse est détaillée par la référence [56]. C'est un échantillon relativement massif (1,5 mg), avec un dopage proche du T_c optimum. La croissance de cet échantillon a été faite dans un creuset d'or : par cette technique les échantillons obtenus sont légèrement contaminés par l'or, ce qui semble ne pas trop affecter les propriétés supraconductrices de l'échantillon. Toutefois, cette contamination affecte légèrement l'effet du dopage en

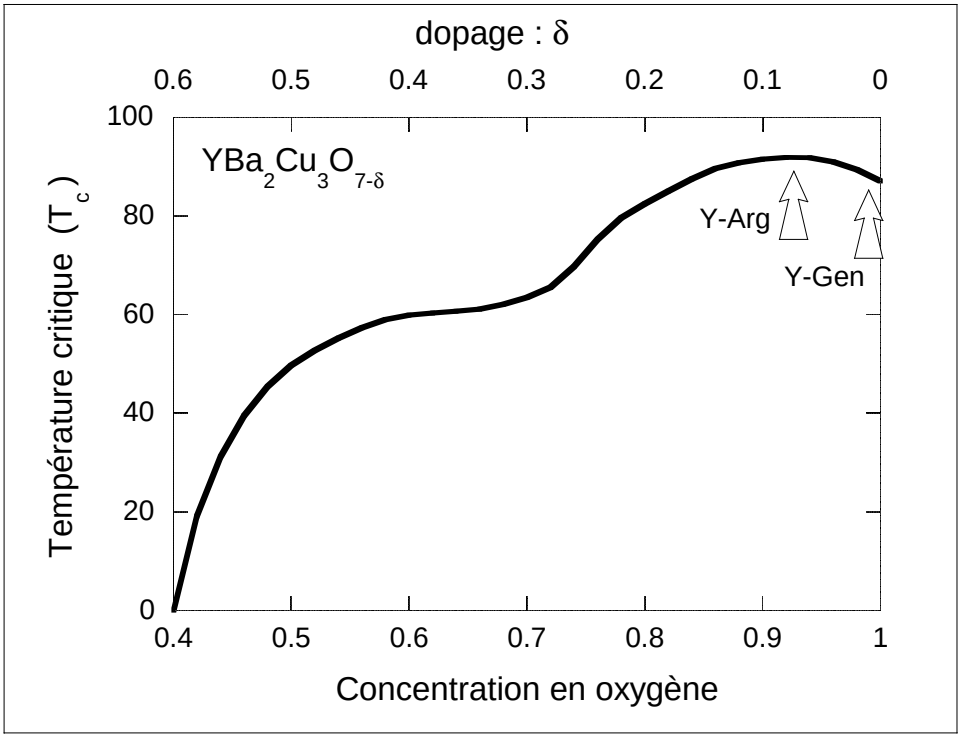


FIG. 2.5 – *Évolution de la température critique du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de son dopage δ en oxygène. La position approximative de nos échantillons est indiquée.*

oxygène [57] : cela rend délicat la comparaison entre nos échantillons. Une des caractéristiques marquantes de l'échantillon Y–Arg est qu'il est naturellement démaclé ; il ne présente donc pas de défauts corrélés, et cela sans traitement supplémentaire. En effet, la présence d'impuretés comme l'or, même en faible quantité, est défavorable pour l'apparition de macles. Avant de nous parvenir, une étude d'aimantation par SQUID a été menée par Welp *et al.* [58] qui ont observé la transition du réseau de vortex jusqu'à 5 T de façon semblable à la Ref. [33]. Nous pouvons ainsi comparer sur le même échantillon mesures d'aimantation et mesures de chaleur spécifique.

L'autre échantillon provient du groupe de Genève (Y–Gen), semblable aux échantillons étudiés par Roulin *et al.* [39] et Junod *et al.* [40]. Les réfé-

rences [59, 60] détaillent le procédé de croissance utilisé pour cet échantillon : une grande attention a été portée à sa pureté cristallographique. Pour cela, un creuset non réactif en $BaZrO_3$ a été utilisé lors de la synthèse, ce qui permet une pureté atomique supérieure à 99,995%. L'échantillon Y–Gen a été traité pendant 200 heures à 300°C sous 100 bars d'oxygène, ce qui correspond à l'équilibre pour un échantillon totalement surdopé O_7. Les études de Roulin *et al.* ont porté sur des échantillons maclés. Pour étudier le rôle de ces macles Y–Gen a été mécaniquement démaclé avant nos mesures : il a subi une contrainte uniaxiale de 50 MPa pendant 10 minutes à 400°C, avec seulement 1 bar de pression d'oxygène.

2.3.2 Caractérisations physiques

Nos mesures de chaleur spécifique en champ nul nous permettent de caractériser nos échantillons. Le T_c obtenu pour Y–Arg (92,3 K) ainsi que sa largeur de transition (0,5 K)[3] confirment sa qualité. Toutefois, la température de transition de l'échantillon Y–Gen est surprenante : il présente une transition relativement étroite (0,7 K) à 89 K. Or, mesuré par une méthode de susceptibilité alternative χ_{ac} avant démaclage, cet échantillon présentait un T_c de 87 K : le démaclage semble avoir produit une légère fuite d'oxygène. Cette fuite est particulièrement sensible en surface, car la transition mesurée par χ_{ac} *après* le démaclage est de 92 K. La mesure de chaleur spécifique caractérise l'ensemble de l'échantillon. Sa transition indique que, malgré la brièveté du démaclage, le dopage de l'échantillon a légèrement changé, et ce de façon homogène dans le volume. Seule la surface présente une inhomogénéité sous la forme d'un déficit en oxygène qui écrante l'échantillon lors des mesures de susceptibilité. L'extrême pureté cristallographique de cet échantillon n'est cependant pas affectée par ce traitement. Il est intéressant de noter que les conditions en oxygène et température du démaclage correspondent à un équilibre de $O_{6,98}$ selon les travaux de Lindemer [61], ce qui est à peu près compatible avec le nouveau T_c mesuré.

Nous avons aussi mesuré l'anisotropie de ces échantillons. En comparant l'effet du champ sur la chaleur spécifique à la transition suivant qu'il est appliqué selon l'axe (c) ou selon les plans (ab), on peut obtenir une bonne

[3] La température de transition et sa largeur sont définies arbitrairement à partir de la dérivée en température de la courbe de chaleur spécifique en champ nul. T_c est la température où la dérivée est maximale, et la largeur de transition est la largeur à mi–hauteur de cette courbe.

estimation de l'anisotropie. Les caractéristiques de ces échantillons sont rappelées dans le tableau suivant.

Label	T_c	γ	Creuset	Masse	Maclage
Y–Gen	89,0	6,2 ± 0,3	$BaZrO_3$	300 μg	Démaclé
Y–Arg	92,3	8,0 ± 0,3	Au	1,5 mg	Non maclé

TAB. 2.1 – *Caractéristiques principales des échantillons étudiés.*

Étude des diagrammes de phase

Chapitre 3

Étude des diagrammes de phase

Nous allons présenter dans ce chapitre nos études sur le diagramme de phase des vortex dans nos échantillons Y–Gen et Y–Arg. Nous nous sommes exclusivement intéressé à la physique des vortex : nous n'avons pas étudié la transition état normal–supraconducteur lors du passage de la ligne $H_{c2}(T)$. Ce point est un sujet d'étude à part entière [93, 94, 95] : en effet, en présence d'un champ magnétique, l'anomalie de chaleur spécifique associée à cette transition diminue et s'élargie fortement (voir figure 3.2 page 52), montrant l'existence de fortes fluctuations qui pourraient éventuellement détruire la transition [98]. Notre originalité, par rapport aux autres études du système de vortex, réside dans la technique que nous avons utilisée (calorimètre AC) qui nous a permis d'explorer une grande région du diagramme des phases, en particulier vers les hauts champs, et discuter ainsi la nature des différentes phases de vortex et de leurs transitions. Pour cela, nous avons mesuré la chaleur spécifique de nos échantillons en appliquant le champ parallèlement et perpendiculairement à l'axe (c). Dans un modèle GL homogène anisotrope, la relation angulaire de la chaleur spécifique est la suivante [62] :

$$C(H, T, \theta = 0°) \;=\; C(\gamma H, T, \theta = 90°) \tag{3.1}$$

Le champ appliqué selon les plans supraconducteurs est alors équivalent à un champ γ fois moins élevé appliqué selon l'axe (c). C'est donc dans cette dernière configuration qu'une plus vaste région du diagramme de phase des vortex est accessible, (cf. fig. 3.1). Nous avons donc travaillé principalement

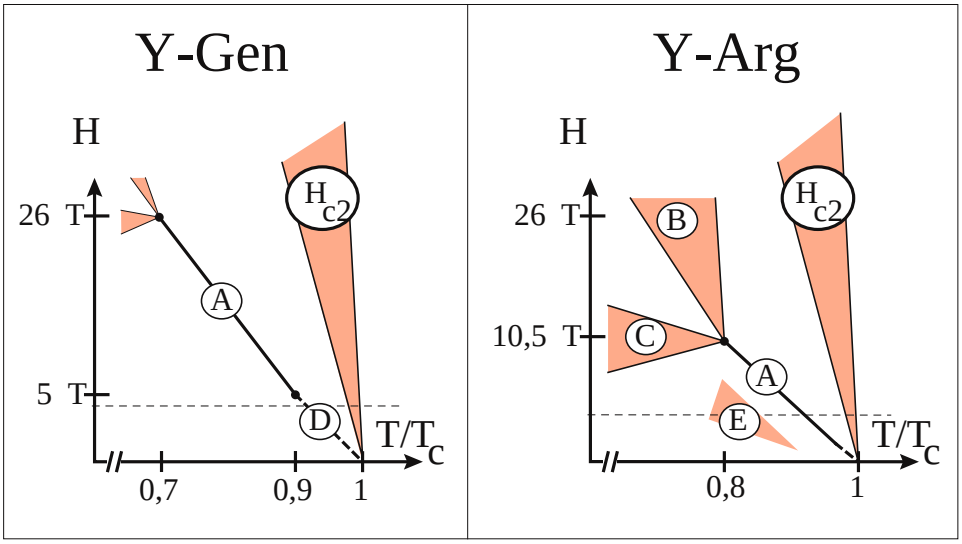


FIG. 3.1 – *Schéma des diagrammes de phase pour nos deux échantillons. Pour ces diagrammes, le champ est parallèle à l'axe* (c)*. Les traits en pointillés correspondent à un champ équivalent de 26 T appliqué parallèlement aux plans supraconducteurs ; ils indiquent la région accessible dans cette configuration. À la fin de ce chapitre se trouvent les diagrammes établis à l'aide des points expérimentaux (figures 3.11 et 3.12). Les régions ombrées correspondent à des transitions larges, ce qui rend difficile leur positionnement et leur caractérisation (voir les parties correspondantes dans le texte). La transition état normal–supraconducteur* (H_{c2})*, bien que mal définie, est indiquée mais n'est pas le sujet de nos études.*

dans cette configuration ; dans ce manuscrit, nous indiquerons explicitement les expériences réalisées en inclinant le champ magnétique vis–à–vis de l'axe (c). Quand cela a été possible, nous avons vérifié la validité de l'équation 3.1.

La figure 3.1 présente un schéma de ces diagrammes. Nous y avons défini plusieurs régions (représentées par des lettres) que nous avons particulièrement étudiées. Nos deux échantillons présentent la signature de la fusion du réseau de vortex (*région A*). Cette transition mérite qu'un chapitre entier lui soit consacré : nous présenterons au chapitre 4 l'ensemble de nos résultats à son sujet, ainsi nous serons plus succincts ici. Nous décrirons cependant

dans ce chapitre le comportement de sa chaleur latente. Nous avons mis en évidence un champ magnétique B_{cr} au–dessus duquel la transition devenait continue (*région B*), mais nous n'observons pas de champ critique B_{end} qui terminerait cette transition. Nous nous sommes aussi intéressé à la possibilité de l'existence d'une ligne de transition horizontale (*région C*) qui rejoindrait B_{cr}, comme semble l'indiquer la figure 1.4. Enfin, nous détaillerons la région bas champ, en regardant l'existence éventuelle d'un champ B_{low} qui terminerait la ligne de fusion (*région D*). Pour l'un de nos échantillon, Y–Arg, nous avons observé un effet en dessous de la ligne de fusion que nous ne savons pas interpréter, mais qui est à la limite de notre sensibilité (*région E*).

Nous allons maintenant détailler ces différentes régions.

3.1 Région A : fusion du réseau de vortex

La signature calorimétrique des vortex est relativement faible : à ces températures, entre 50 et 100 K, les phonons sont responsables de la majeure partie de la chaleur spécifique, et l'effet calorimétrique lié aux vortex est inférieur au pourcent de la chaleur spécifique totale (voir fig. 3.2).

Pour présenter nos courbes, nous retrancherons désormais la courbe en champ nul afin d'éliminer les contributions qui ne dépendent pas du champ magnétique. Cette utilisation des données en champ nul comme référence est arbitraire, mais elle permet de bien mettre en évidence les transitions du système de vortex (cf. fig. 3.2).

La figure 3.3 présente ainsi nos résultats obtenus pour tous les champs. La *région A*, c'est–à–dire la région où l'on observe un pic en chaleur spécifique sera étudiée plus en détail au chapitre 4. Nous allons considérer ce pic comme la signature thermodynamique d'une transition du premier ordre, et nous allons maintenant décrire le comportement de sa chaleur latente.

Cette région s'étend jusqu'à 10,5 T pour l'échantillon Y–Arg, et jusqu'à 26 T pour Y–Gen. Ce dernier présente un comportement bas champ caractéristique (*région D*) qui sera traité au paragraphe 3.5. Le pic de chaleur spécifique est accompagné d'un saut ΔC qui caractérise la différence de chaleur spécifique entre le fluide et le solide de vortex.

Pour connaître le saut d'entropie ΔS associé à cette transition, nous avons mesuré l'aire contenue sous le pic de la fonction C/T en fonction de T. Cette estimation se fait avec une incertitude non négligeable, et ce pour plusieurs raisons :

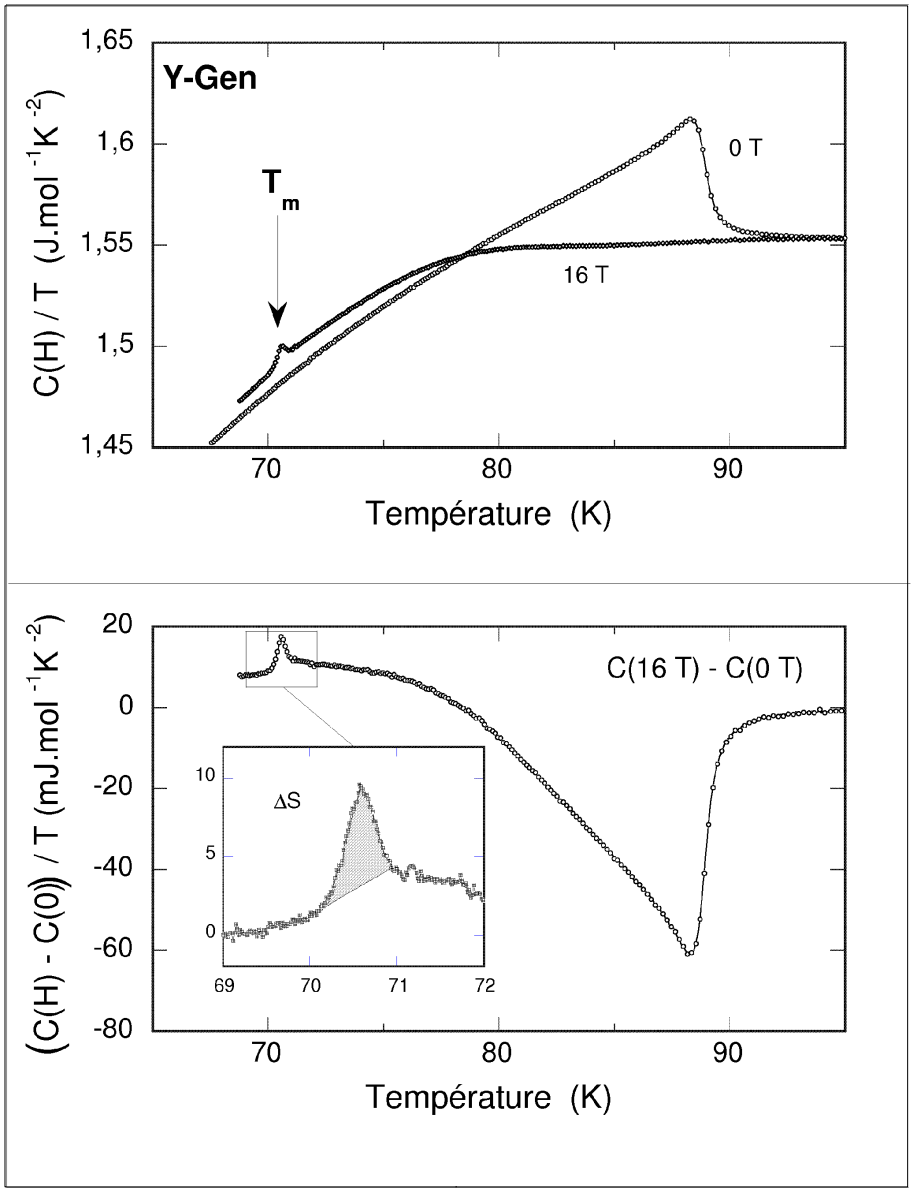


FIG. 3.2 – *En haut : mesure de la chaleur spécifique de l'échantillon Y–Gen, à champ nul et sous 16 T. La hauteur du pic de chaleur spécifique représente alors 0,4% de la chaleur spécifique. En bas : différence entre ces deux courbe. L'insert illustre notre procédure pour mesurer* ΔS.

- malgré notre bonne résolution expérimentale, la petitesse du signal dû aux vortex (cf. fig. 3.2) rend difficile une bonne précision ;
- le saut de chaleur spécifique qui accompagne la transition est de taille comparable à la hauteur du pic : les valeurs obtenues seront sensibles à la méthode d'intégration.

En ce qui concerne ce dernier point, la figure 3.2 présente notre méthode pour déterminer ΔS. Des procédures d'intégration plus complexes pourraient être envisagées, mais leur intérêt serait limité. En effet, la précision de notre intégration est suffisante devant l'incertitude de cette détermination, pour les raisons évoquées ci–dessus. C'est évidemment quand la hauteur du pic de chaleur spécifique devient plus petite que ΔC, que l'incertitude relative est la plus grande (aux champs faibles ou proche de B_{cr}).

Les valeurs du saut d'entropie ainsi calculées sont présentées fig. 3.4. Pour nos deux échantillons, à bas champ, la chaleur latente de la transition suit une loi à peu près linéaire. Si on normalise par le nombre de vortex (c'est–à–dire par rapport au champ) et par rapport au nombre de plans supraconducteurs CuO_2 des cristaux, on obtient des valeurs pour ΔS de 0,4 et 0,6 k_B/vortex/plan pour Y–Gen et Y–Arg respectivement. La variation ΔC dépend très peu du champ magnétique et est d'environ 200 $mJmol^{-1}K^{-1}$. Il est remarquable de noter qu'il y a une concordance expérimentale entre les différents groupes qui observent cet effet par des mesures de chaleur spécifique. Quand une transition du premier ordre est observée dans YBCO, tous mesurent une chaleur latente d'environ $1/2$ k_B/vortex/plan et une variation de chaleur spécifique entre le fluide et le solide de 200 mJ/molK [37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 63]. Les mesures d'aimantation sur Y–Arg ([58], voir fig. 3.4) ou sur des cristaux semblables [33, 34] donnent aussi les mêmes valeurs quand on utilise l'équation de Clausius–Clapeyron pour comparer les résultats. Aimantation et chaleur spécifique mesurent donc le même effet.

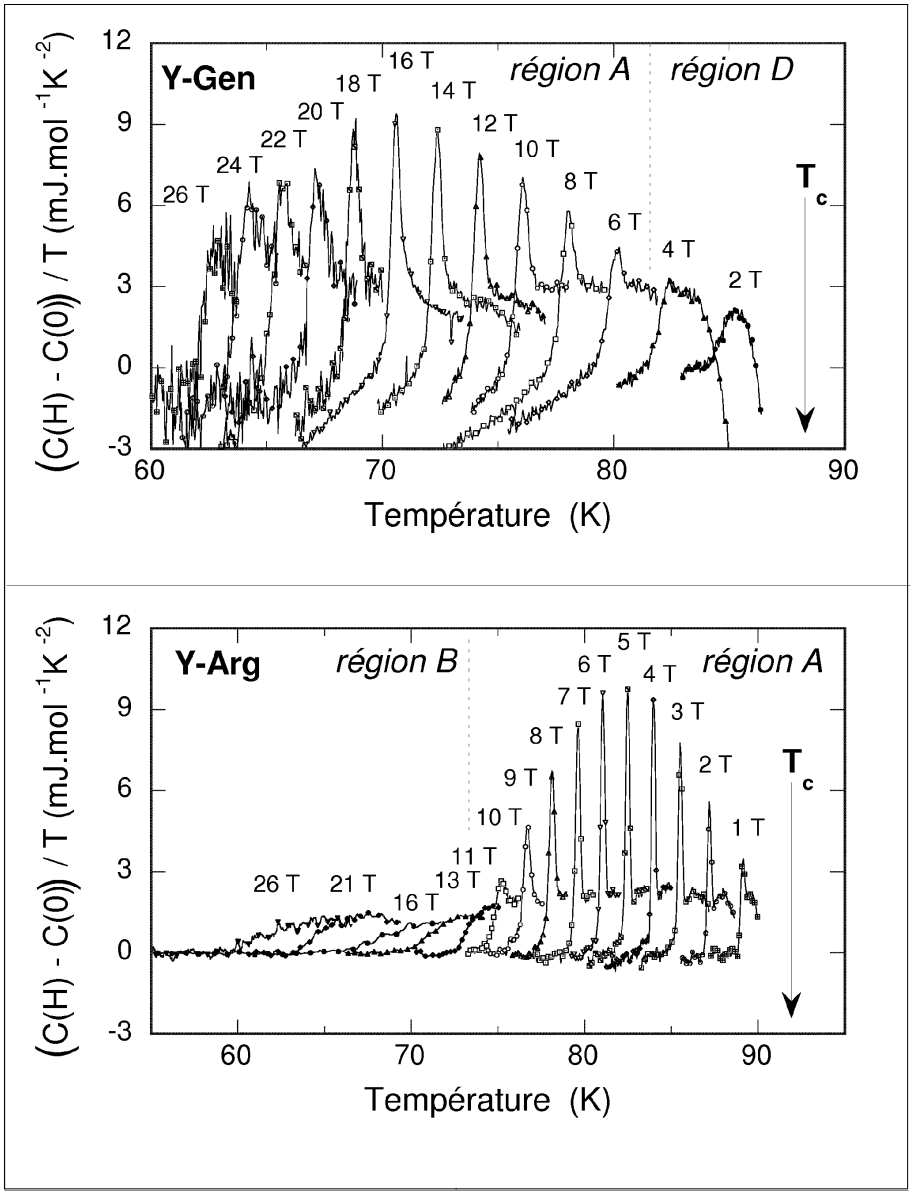


FIG. 3.3 – *Chaleur spécifique : signature du système de vortex. Tous les champs sont représentés : ces mesures couvrent donc plusieurs régions du schéma 3.1. La courbe en champ nul, ainsi qu'une constante, ont été soustraites à nos mesures en champ.*

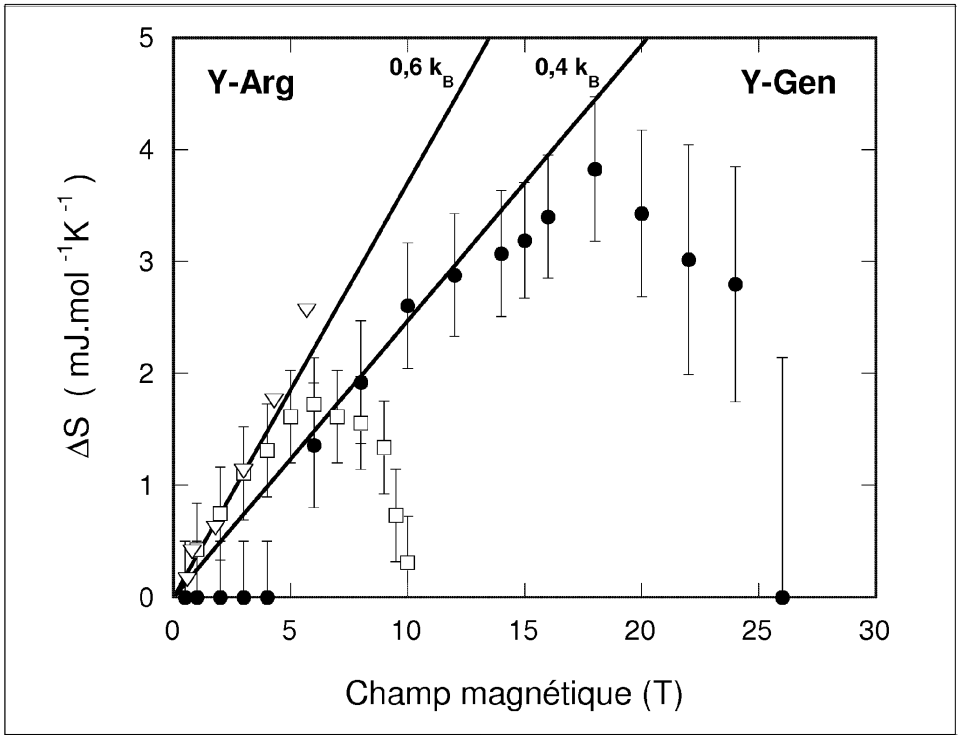


FIG. 3.4 – *Saut d'entropie associé à la transition en fonction du champ. Les lignes en trait plein représentent des valeurs de 0,4 et 0,6 k_B/vortex/plan. Les triangles (▽) représentent les valeurs de ΔS déduites par la relation de Clausius–Clapeyron des mesures d'aimantation par* SQUID *réalisées sur l'échantillon Y–Arg [58].*

Ces comportements ont d'abord semblé anormaux [38]. ΔC représente la différence de chaleur spécifique entre le fluide et le solide de vortex ; il est étonnant que cette différence dépende peu du nombre total de vortex, c'est–à–dire du champ. La dépendance linéaire de la chaleur latente est elle aussi étonnante. Il est classique d'avoir un saut d'entropie constant (de quelques fractions de k_B) par degré de liberté. Or, dans l'approximation homogène anisotrope, le système ne dispose que d'une seule grandeur caractéristique ℓ homogène à une longueur ; il s'agit de la distance inter–vortex a_0 ($\ell = a_0 \approx \sqrt{\phi_0/B}$). Pour une raison d'homogénéité, le volume caractéristique d'un degré

de liberté V_{edf} doit être proportionnel à ℓ^3. En effet, l'anisotropie d'YBCO, de l'ordre de 7, est relativement faible, et la distance inter–plan ne doit pas intervenir : la notion de «pancakes», pourtant introduite pour les SHTC, n'est pas indispensable pour cette configuration ($\vec{H} \parallel c$) et ce composé. Le fait que ΔS soit une constante quand on le normalise par rapport au nombre de plans supraconducteurs est donc surprenant. En effet, en tenant compte de la renormalisation par γ de la longueur selon l'axe (c), on peut alors écrire :

$$V_{edf} \propto \frac{a_0^3}{\gamma} \propto B^{-\frac{3}{2}}, \tag{3.2}$$

ce qui implique un saut d'entropie proportionnel à $B^{\,3/2}$. Ce raisonnement sur les degrés de liberté du système est un argument purement configurationnel, et ne tient pas compte de la dépendance en température des paramètres. En introduisant la correction due à la température, puis à la proximité de $H_{c2(T)}$, Dodgson *et al.* [64, 65] ont développé des arguments théoriques simples qui expliquent les résultats expérimentaux. De plus, grâce à des simulations numériques, ils peuvent évaluer quantitativement leurs formules et trouvent des résultats extrêmement proches de ce qui est effectivement mesuré, même si l'accord avec ΔC est moins bon qu'avec ΔS (voir ref. [65]).

Nous avons vérifié la validité de l'équation 3.1 qui donne la dépendance angulaire de la chaleur spécifique. Pour une température donnée, la chaleur latente est la même (non normalisée par rapport au champ), mais la transition a lieu à un champ magnétique γ fois plus élevé. Cette relation n'a cependant pas pu être testée dans la *région A* de l'échantillon Y–Gen, à cause de son comportement bas–champ particulier (*région D*).

Bien que la technique AC permette une très grande sensibilité, rappelons qu'elle n'est pas a priori la technique idéale pour étudier une transition du premier ordre. Cependant, nous pensons que nos mesures reflètent la vraie chaleur latente de nos échantillons. En effet, dans nos conditions standards de mesures, les oscillations de température typiques sont grandes devant L/C ($T_{ac} \simeq 70$ mK$\gg \frac{L}{C} \simeq 1$ mK). L'annexe B développe ce point. Un argument fort est toutefois donné expérimentalement par la concordance des résultats entre les différentes techniques calorimétriques et avec les mesures d'aimantation par SQUID de Welp *et al.* sur le même échantillon [58], prouvant que nous mesurons bien la chaleur latente de cette transition.

3.2 Région B : passage du fluide au solide désordonné

Nos données (cf. fig. 3.3) montrent clairement une disparition de la chaleur latente au–dessus d'un champ B_{cr} ($\approx$ 10,5 T) pour l'échantillon Y–Arg. L'existence d'un tel champ a déjà été rapportée dans d'autres échantillons d'YBCO, par des mesures résistives [18, 66, 67] et par des mesures calorimétriques [41, 43, 44, 55]. Ce champ supérieur est précédé d'une diminution de la chaleur latente, comme le montre la figure 3.4. À partir de 6 T, ΔS quitte sa dépendance linéaire en champ et décroît pour disparaître à 10,5 T. Un comportement similaire est observé dans l'échantillon Y–Gen : le saut d'entropie commence à décroître au–dessus de 18 T et disparaît aux alentours de 26–30 T. Nous interprétons cette disparition de la chaleur latente comme un signe de la présence d'un champ $B_{cr} \approx 26$ T dans cet échantillon. Les vortex dans Y–Gen présentent donc le même genre de physique que Y–Arg, mais il faut monter à des champs plus élevés pour pouvoir le mettre en évidence. De par leurs différences, il est délicat de comparer directement ces deux échantillons. Toutefois, Y–Gen provient de la même origine que les échantillons mesurés par Roulin *et al.* [41, 55], qui observent un champ supérieur à 9,5 T quand leur échantillon est dopé de façon optimale ($T_c = 93$ K, $\gamma = 7$).

Il y a donc une grande dispersion dans les valeurs de ces champs : $\approx$ 3 T [66], $\approx$ 9 T [41, 43, 44, 55], $\approx$ 10 T ([18], Y–Arg), 13 T [67], 26 T (Y–Gen). On peut cependant dégager une tendance : plus l'échantillon est surdopé, plus grand est B_{cr} [41]. Quand le dopage d'un échantillon est changé, tous ses paramètres sont affectés, et il serait tentant de relier cette dispersion à une variation de l'anisotropie des échantillons. De nombreuses études ont cependant montré l'importance du désordre ponctuel sur ce champ supérieur [66, 67] notamment le désordre induit par les lacunes d'oxygène [41, 68]. Y–Gen étant un échantillon très pur et avec très peu de lacunes d'oxygène (car proche de la composition stœchiométrique O_7), le désordre effectif est moindre et la fusion du solide de vortex peut se produire jusqu'à très haut champ.

Seul l'échantillon Y–Arg permet d'étudier les champs plus élevés que B_{cr} (*région B* du schéma 3.1), car cette région est inaccessible expérimentalement pour l'échantillon Y–Gen. Au–dessus de B_{cr}, nous observons une transition marquée par un saut de chaleur spécifique ΔC qui s'élargit avec le champ (cf. fig. 3.3). Ce saut est semblable en amplitude à celui qui accompagnait

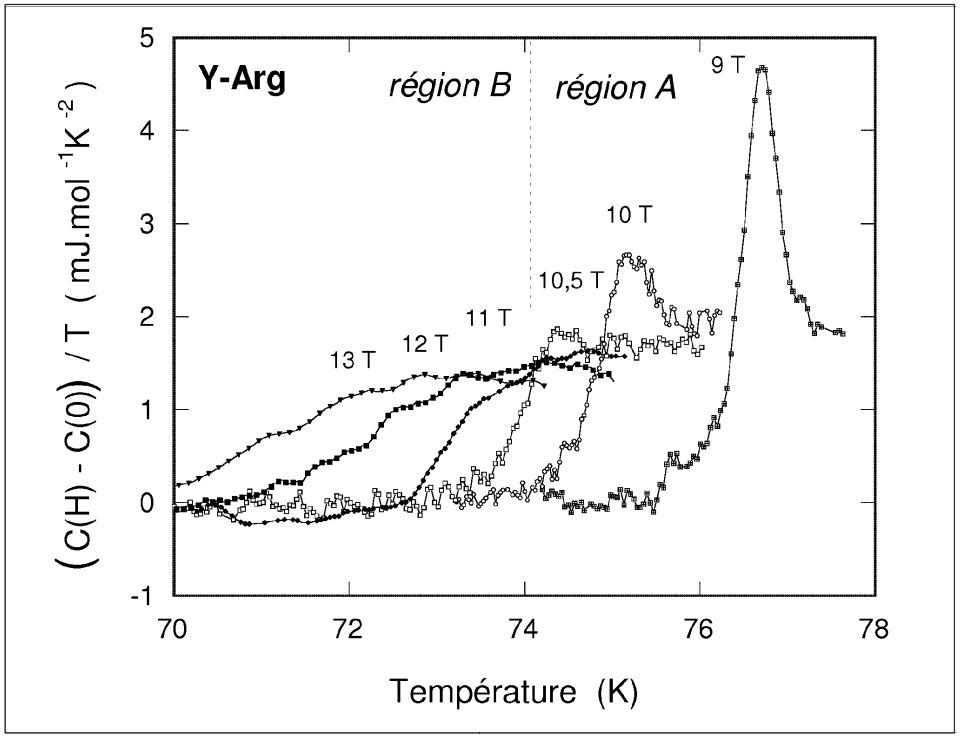


FIG. 3.5 – *Détail du passage entre la* région A *et la* région B. *La représentation est la même que celle de la figure 3.3. Ces courbes montrent l'élargissement progressif de la transition au–dessus de* B_{cr}.

la transition du premier ordre en dessous de B_{cr} et devient de plus en plus large quand le champ augmente : à 16 T, il s'étale déjà sur plus de 3 K.

Roulin *et al.* et Billon *et al.* [41, 43, 44, 55] observent aussi un tel saut jusqu'à un champ B_{end} où cette transition disparaît. Nos mesures diffèrent en ce point : elles ne montrent aucune discontinuité dans l'évolution de cette transition, que nous suivons jusqu'à 26 T, mais un élargissement progressif comme le montre la figure 3.5. Il est probable que ce champ terminal ne soit qu'apparent et reflète un élargissement rapide de la transition.

Ces sauts de chaleur spécifique seraient alors la signature calorimétrique du passage du fluide de vortex à un solide désordonné. La nature exacte de ce solide et sa transformation en fluide est un point encore discuté de la

physique des vortex [12, 19, 34, 69]. Il y a alors deux hypothèses principales. Soit cette phase est une nouvelle phase thermodynamique (le verre de vortex de la ref. [12]), et il doit y avoir une transition de phase avec le fluide, sans doute du second ordre. Soit cette phase est qualitativement identique au fluide, mais les basses températures ont «gelé» les vortex : le saut de chaleur spécifique mesuré au–dessus de B_{cr} serait le signe de ce piégeage.

Un saut de chaleur spécifique comme celui que l'on mesure, serait compatible avec une transition du second ordre. Cependant la chaleur spécifique de la région basse température est plus basse que celle du fluide de vortex, ce qui, dans le formalisme de Landau, impliquerait que la phase désordonnée soit *plus* symétrique que le fluide de vortex. Bien que rares, il y a effectivement certains exemples où la phase basse température est la phase qui possède le plus de symétries [70], mais ce n'est pas ce qui est prévu pour l'hypothèse de verre de vortex [12]. Un tel scénario s'accorde donc relativement mal avec nos données. De plus l'effet que présente Y–Arg s'élargit tellement qu'il est difficile de parler encore d'une transition de phase. Nos résultats sont donc plutôt compatibles avec une transformation graduelle du fluide de vortex en un ensemble désordonné de vortex piégés («pinned liquid»). Le saut de chaleur spécifique corresponderait alors à une diminution du nombre d'excitations possibles dans le système due au piégeage des vortex.

3.3 Région C : transformation entre les deux solides

Nous avons essayé de caractériser le passage entre les deux phases solides de vortex, la *région C* du schéma 3.1. De la même façon que pour la *région B*, seul Y–Arg a pu être étudié. Pour cela, nous avons fait des excursions en champ en gardant la température moyenne de l'échantillon constante. En effet, on s'attend à ce que cette transition ne dépende que très peu de la température, et c'est l'un des avantages de la technique AC que de permettre ce genre d'expérience. À notre connaissance, nous sommes les seuls à avoir pu étudier cette région. La figure 3.6 présente nos résultats. Les rampes en champ qui traversent les *régions A* et *B* donnent les mêmes renseignements que la figure 3.3.

Les courbes qui doivent traverser la *région C* montrent l'absence de toute anomalie étroite dans cette région, dans la limite de notre sensibilité, et présentent plutôt l'image d'un très large cross–over de plusieurs teslas. Cette absence de transition clairement établie est étonnante : dans le cadre de

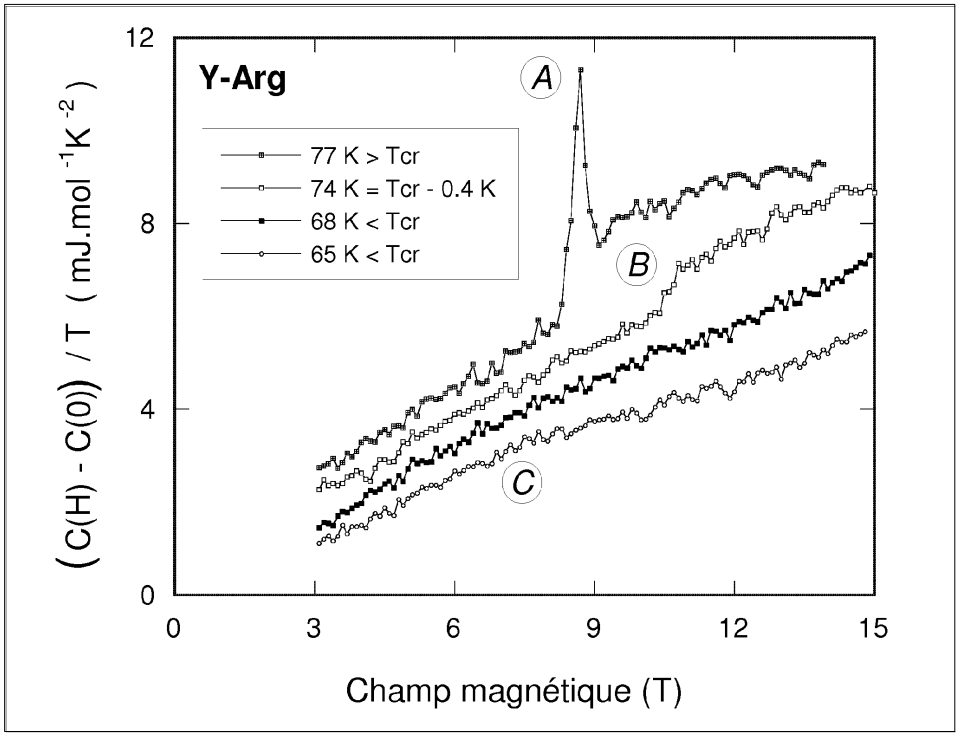


FIG. 3.6 – *Balayage en champ à température moyenne constante. Les courbes ont été légèrement décalées verticalement afin d'améliorer leur lisibilité.*

notre interprétation d'une transformation d'un solide ordonné à un solide désordonné (quelque soit la nature de cette phase), on s'attend à ce qu'il y ait une transition de phase thermodynamique. Ces deux phases ont en effet des symétries différentes. Il est probable que des phénomènes irréversibles cachent ou détruisent cette transition. En effet, ces deux phases solides sont des phases de vortex piégés, et il n'est pas acquis que les vortex atteignent leur état d'équilibre.

De fait, nos mesures de chaleur spécifique indiquent que la *région C* est le siège d'une forte irréversibilité dans la physique des vortex. En effet, les courbes présentées à la figure 3.6 sont reproductibles entre une montée et une descente de champ magnétique, ce qui confirme la validité de nos mesures. Toutefois durant ces expériences, T_{dc} a subi des variations que nous

avons attribuées à des effets irréversibles dans la dynamique des vortex et à de fortes forces exercées sur l'échantillon, modifiant son couplage thermique avec la plateforme. En particulier, ces effets sont inversés au cours d'une montée ou d'une descente de champ et ils dépendent de la qualité du montage expérimental. La figure 3.12 page 72 montre la zone où ces effets sont observés : ils définissent une large zone du diagramme $H - T$ soumise à une forte irréversibilité. Plus exactement, ils définissent une zone où l'irréversibilité est suffisamment grande pour perturber notre montage quand il n'est pas suffisamment rigide. Il est difficile d'être plus précis car notre mesure est indirecte, via T_{dc}. Nous avons donc essayé d'étudier cette irréversibilité par des mesures d'aimantation qui y sont très sensibles.

3.4 Étude de l'aimantation

L'étude de l'aimantation et de son irréversibilité est en effet un outil classique pour étudier la physique des vortex. Quand les vortex sont piégés et n'atteignent pas leur état d'équilibre, l'aimantation mesurée à champ magnétique ascendant et descendant est alors différente. Dans les SHTC, des maxima ont été observés dans cette hystérésis magnétique ; ils ont reçu le nom de «fishtail effect». Une augmentation de cette hystérésis caractérise en fait un piégeage des vortex plus efficace, c'est–à–dire une augmentation de l'irréversibilité. Erb *et al.* [68] ont montré que la formation d'agglomérats de lacunes d'oxygène dans les couches intermédiaires d'YBCO peut être responsable d'un tel effet, et qu'un traitement thermique approprié peut alors le faire disparaître. Dans le composé BSCO, on observe un effet fishtail qui, tracé dans le plan $H - T$, rejoint le point supérieur de la ligne de fusion, et semble délimiter la phase solide de vortex ordonnée [71, 72, 73]. Il a alors été proposé que l'origine de ce changement de piégeage signalé par le fishtail soit une transition de phase dans le système de vortex, semblable à celle que nous avons essayé de caractériser lors du paragraphe précédent. Des effets similaires ont aussi été rapportés pour le composé YBCO [74, 75], et pour tester ces idées, nous avons essayé de coupler nos mesures de chaleur spécifique avec des mesures d'aimantation. Nous avons donc commencé une étude de mesure par couple dont nous allons présenter ici les résultats préliminaires.

Nous avons eu des difficultés pour mesurer l'aimantation dans la *région C* à basse température ($T < 73$ K) : Y–Arg était trop massif par rapport à la raideur de notre plongeoir, et le couple induit était tel que nous avons craint

de briser le système. En travaillant avec le champ quasiment aligné (mieux que le degré) avec l'axe (c) à 70 K, nous obtenons un signal suffisamment petit pour être mesuré. Nous observons alors un large effet fishtail dans la région où nous avons observé des effets irréversibles dans T_{dc}, ce qui confirme a posteriori notre analyse de ces effets.

Près du champ supérieur B_{cr} l'irréversibilité diminue, et nous pouvons alors mesurer l'aimantation par couple dans de meilleures conditions. Nous avons fait des rampes en champ à température fixe, en inclinant notre échantillon de 10° vis–à–vis du champ magnétique. La figure 3.7 présente nos résultats dans cette configuration (nos mesures faites à 70 K ne sont pas représentées, car elles ont été obtenues dans une configuration différente). L'unité de l'axe des ordonnées représente une aimantation (voir le chapitre 2.2), et une droite a été soustraite pour que les courbes soit comparables : l'axe zéro représente la courbe d'équilibre pour le fluide de vortex aux températures considérées, et non une aimantation nulle.

La courbe faite à la température de 73,4 K, c'est–à–dire juste en dessous de T_{cr}, montre effectivement un effet fishtail aux alentours de 10,5 T (c'est–à–dire B_{cr}). Cet effet est très amoindri par rapport à ce que l'on mesure à plus basse température. Cependant il ne disparaît pas au point de terminaison de la ligne de fusion. Pour les températures supérieures à T_{cr}, cet effet est toujours visible à des champs légèrement inférieurs au champ de fusion. Le fishtail, dans le plan $H-T$, plonge sous la ligne de fusion qu'il croise à ≈ 5 T où il disparaît. Ce point de rencontre (PR) est absent dans le diagramme de BSCO, mais des mesures de résistivité dans YBCO, récemment présentées par Crabtree *et al.* [67], montrent un effet similaire : ils mesurent une variation non monotone du courant critique j_c (c'est–à–dire une augmentation de l'irréversibilité). Le diagramme qu'ils tracent ressemble alors à ce que nous présentons à la figure 3.8.

En dessous de ce point de rencontre, nous observons un saut réversible d'aimantation, comme cela est prévu pour une transition du premier ordre, même si des problèmes quantitatifs subsistent (voir page 77). Au–dessus de ce PR, la ligne d'irréversibilité et de fusion coïncident pour Y–Arg.

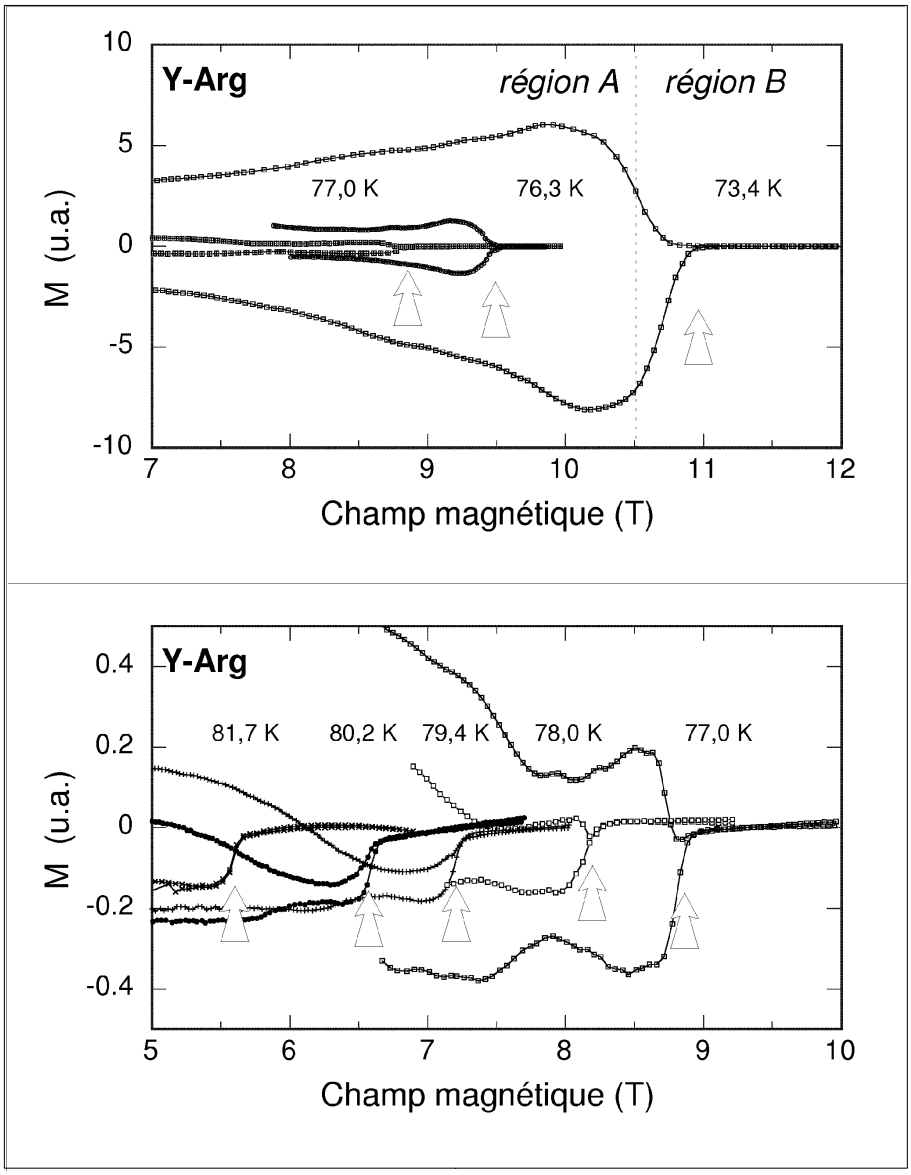


FIG. 3.7 – *Mesures d'aimantation par couple sur l'échantillon Y–Arg. Ces résultats sont qualitatifs et préliminaires. Les flèches indiquent le champ de fusion mesuré par chaleur spécifique : il y a correspondance avec la disparition de l'irréversibilité.*

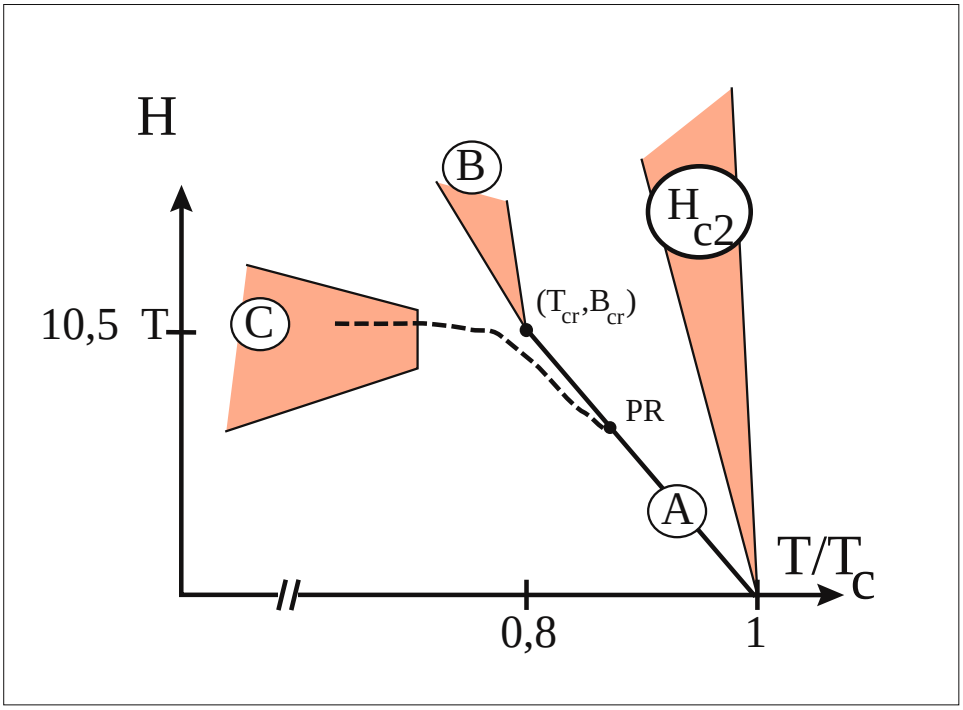


FIG. 3.8 – *Diagramme schématique de la position du fishtail vis–à–vis de la ligne de fusion du réseau de vortex dans Y–Arg selon nos mesures présentées figure 3.7. Les points expérimentaux sont présentés à la figure 3.12 page 72. Pour placer cet effet dans le plan $H-T$, nous avons pris comme critère soit le maximum local, soit le minimum local de l'hystérésis magnétique.*

Il est cependant difficile de prétendre que ce point de rencontre soit un paramètre intrinsèque de l'échantillon. En effet, nous avons observé une forte relaxation de l'aimantation dans cette zone. En travaillant avec des constantes de temps plus longues, c'est–à–dire en laissant le système de vortex relaxer vers son état d'équilibre plus longtemps, ce PR remonterait le long de la ligne de fusion, peut–être jusqu'à B_{cr}. Réciproquement, en travaillant plus rapidement, on pourrait mesurer un point de rencontre à plus bas champ. De fait, Kwok *et al.* [76] ont mesuré un effet similaire aux mesures de Crabtree *et al.* [67] mais avec une amplitude moindre. À bas champ (0,3–1,5 T), ils observent un maximum dans la valeur du courant critique à des tempéra-

tures légèrement inférieures à la température de fusion. Ils interprètent ce «peak effect» comme un précurseur de la fusion : le réseau de vortex, moins rigide à l'approche de la transition, peut s'adapter de manière plus efficace aux défauts (en l'occurence deux macles présentes dans leur échantillon), ce qui augmente l'efficacité de son piégeage. Un tel effet est observé dans les supraconducteurs classiques près de $H_{c2(T)}$. Il est tentant de voir dans nos mesures et dans celles de Crabtree *et al.* une prolongation de cet effet. Dans cette hypothèse, le fishtail que nous mesurons sous la ligne de fusion serait un effet précurseur de la transition, dû à une modification du piégeage. Cet effet ne serait visible qu'à partir de 6 T, puisque l'importance du désordre augmente avec le champ. Quand l'influence du désordre devient trop importante (à B_{cr}), la fusion disparaît. La forte hystérésis magnétique que l'on observe aux températures inférieures serait alors le signe que le solide de vortex devient désordonné, ce qui lui permettrait un meilleur piégeage.

Cependant, la rémanence de l'effet fishtail sous la ligne de fusion pose un problème important : si le désordre joue un tel rôle, comment être sûr de la nature thermodynamique de la transition du premier ordre que l'on observe ? Ce point sera étudié en détail au chapitre 4.1.

Peut–on alors dire que l'effet fishtail, dans la *région C*, est le signe d'une transition thermodynamique entre deux phases de vortex différentes ? Cela reste discutable. Cet effet est très large, et nous avons déjà vu qu'il n'y a pas de signature calorimétrique claire dans nos mesures de chaleur spécifique. Soit on considère qu'une transition existe dans cette région, mais qu'elle est masquée par l'irréversibilité des vortex, irréversibilité dont la présence est indubitable. Soit on considère qu'il n'y a pas de transition, mais un cross–over induit par le champ magnétique : la phase haut champ serait alors qualitativement semblable à la phase bas champ. Dans cette hypothèse, la *région B* serait alors identique à la *région A* et représenterait une transition du premier ordre élargie par le désordre : cet élargissement progressif expliquerait la disparition de la chaleur latente.

3.5 Région D : disparition de la chaleur latente

Nous avons examiné le comportement bas champ de nos échantillons. L'évolution de la chaleur latente de la fusion dans l'échantillon Y–Arg ne présente pas d'anomalie : son comportement est linéaire avec le champ, même aux basses valeurs de champs. Nous avons pu observer une chaleur latente

jusqu'à 0,5, voire 0,3 T. Ensuite, la résolution de notre expérience nous empêche de déterminer la présence ou non d'un pic dans la chaleur spécifique, mais nous pouvons suivre le saut de chaleur ΔC associé jusqu'à 0,1 T. Willemin *et al.* [77] ont étudié la fusion avec une technique très sensible de mesure d'aimantation par couple et détectent une chaleur latente jusqu'à 90 mT. La fusion du réseau de vortex peut donc exister très près de T_c.

L'échantillon Y–Gen, en revanche, présente un comportement différent. En dessous d'un champ B_{low} de 5 T, la chaleur latente disparaît (voir fig. 3.9). Seul un saut de chaleur spécifique marque la transition. La différence entre ces deux échantillons est frappante : B_{low}, s'il existe dans l'échantillon Y–Arg, est au moins dix fois plus petit que pour Y–Gen. L'existence de ce champ est difficile à interpréter. Certaines simulations prédisent un comportement bas champ exotique en présence de désordre [78, 79]. Or Y–Gen est un échantillon très pur ; la forte valeur de son champ supérieur B_{cr} atteste de la faible quantité de désordre ponctuel présent. Roulin, Junod *et al.* [39, 40, 41] ont déjà observé de tels champs inférieurs. Ils en ont attribué l'existence à la présence de macles dans leur échantillons. C'est justement pour tester cette hypothèse que Y–Gen a été démaclé avant nos mesures. Le fait que l'on observe un B_{low} identique semble donc invalider cette hypothèse. On pourrait suggérer que les contraintes résiduelles qu'a certainement induit le démaclage mécanique puissent aussi piéger les vortex et simuler la présence de macles. Toutefois, cela semble peu probable :

- Billon *et al.* n'ont pas observé de champ inférieur B_{low} jusque 0,5 T dans leur échantillon qui est aussi démaclé [43, 44].
- Cet effet suit parfaitement la loi de scaling angulaire (eq. 3.1). Or les macles sont des défauts planaires et leur piégeage effectif ne doit pas être identique quand l'orientation du champ magnétique varie. Un test similaire a déjà été effectué par Junod *et al.* [40].

Nos mesures semblent donc indiquer que les macles ne sont pas responsables de B_{low}. Cependant nous n'avons pas d'explication alternative à fournir pour expliquer ce phénomène.[1]

[1] Des mesures récentes modifient l'analyse de ce paragraphe : voir le chapitre *Note ajoutée après rédaction* page 125.

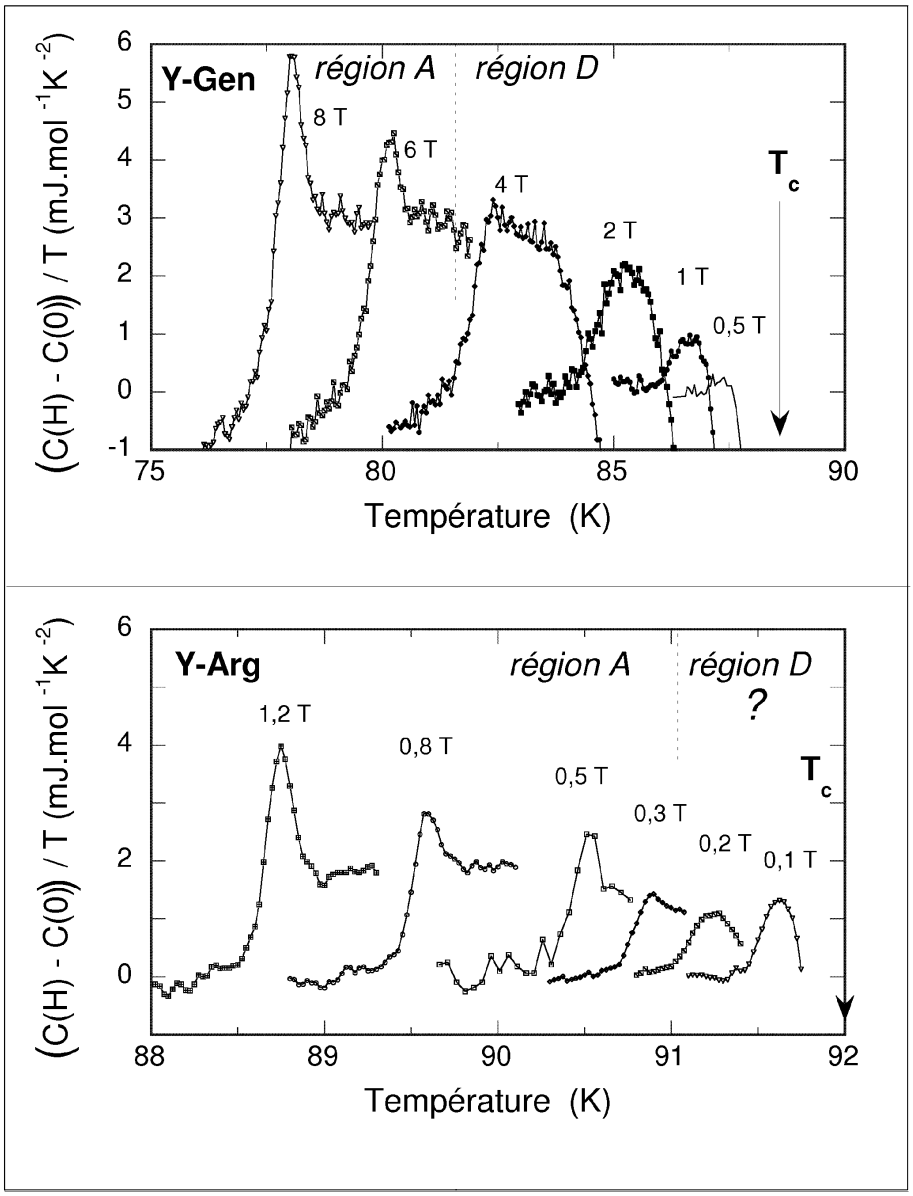


FIG. 3.9 – *Étude de la transition à bas champ magnétique.*

3.6 Région E : double transition ?

Un comportement étrange a attiré notre attention dans Y–Arg. Au–dessous de la ligne de fusion, dans la région du solide ordonné, une petite anomalie apparaît dans nos expériences. Cette anomalie est très petite, à la limite de résolution de nos expériences, ce qui rend son étude quasiment impossible pour l'instant. La figure 3.10 met en évidence cet effet. Ce phénomène est aussi observé quand le champ est appliqué parallèlement aux plans supraconducteurs. De plus, le même effet est mesuré par Schilling *et al.* [80] sur des échantillons semblables, mais avec une technique différente. Cela semble indiquer que le diagramme de phase des vortex est plus compliqué que l'image que nous avons développée jusqu'à ce point.

Cependant rien ne prouve que cet effet soit thermodynamique : dans cette région, l'équilibre des vortex n'est pas assuré, au contraire (cf. paragraphe 4.1). Ces anomalies peuvent être dues à un effet de dépiégeage des vortex produisant une dissipation supplémentaire.

Nous avons exploré attentivement cette région dans l'échantillon Y–Gen, mais nous n'avons rien observé de semblable. Il faut donc rester prudent quant à l'existence d'une autre phase de vortex au pied de la fusion : une étude plus systématique devrait être menée afin de bien comprendre ce phénomène.

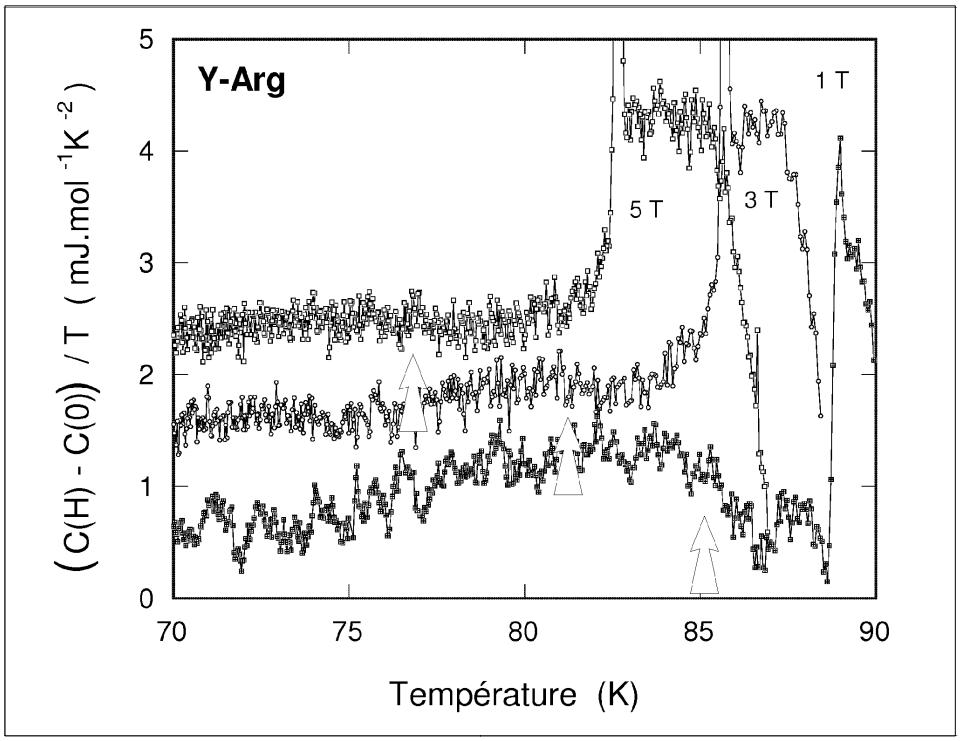


FIG. 3.10 – *Étude du pied de la transition pour l'échantillon Y–Arg.*

3.7 Conclusion

Grâce aux capacités de notre dispositif, nous avons pu explorer en détail une grande partie du diagramme de phase de nos échantillons. Les figures 3.11 et 3.12 présentent une synthèse de nos différentes études des échantillons Y–Gen et Y–Arg.

Nous observons la transition du premier ordre entre le solide et le fluide de vortex. Nos deux échantillons présentent un champ supérieur B_{cr} au delà duquel la chaleur latente disparaît. Le désordre joue un rôle prépondérant quant à la valeur de ce champ, qui atteint 26 T dans l'échantillon Y–Gen. Au delà de B_{cr} une ligne de transformation continue prolonge la ligne de fusion. Nous n'avons pas observé de transition dans la *région C*, mais de forts effets irréversibles.

Nos mesures peuvent donc être interprétées en terme de diagramme de phase avec deux phases solides différentes, comme le prévoient plusieurs théories [19, 20, 22]. La transition du premier ordre sépare alors un solide ordonné d'un fluide de vortex, et il existe une phase solide désordonnée à haut champ. Il doit alors y avoir une transition entre les deux phases solides, que nous n'avons pas réussi à mettre en évidence. La nature de la transition entre le solide désordonné et le fluide de vortex, au vu de nos résultats, serait plutôt une transformation large qu'une transition du 2nd ordre : cette phase serait un ensemble amorphe de vortex, qui se fluidifierait par activation thermique.

Nous n'avons cependant pas formellement prouvé l'existence de deux phases solides distinctes. La *région B* pourrait être considérée comme la continuation de la transition du 1er ordre, où la chaleur latente, puis le saut de chaleur spécifique seraient élargis par le désordre. Le désordre ponctuel induirait un cross–over (*région C*) dans cette phase solide, dont la nature resterait à être précisée.

Nos études d'aimantation ne nous permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses, mais elles ont néanmoins montré un effet original : l'effet fishtail, présent dans la *région C*, ne disparaît pas au point (T_{cr},B_{cr}) mais continue d'exister sous la ligne de fusion, bien qu'avec une amplitude qui décroît rapidement. Une origine possible de cet effet pourrait être un phénomène précurseur de la fusion, semblable à l'effet de pic étudié Kwok *et al.* [76], mais avec une importance accrue par le désordre.

Le comportement bas champ de nos échantillons reste peu compris. La ligne de fusion semble perdre sa chaleur latente au–dessous d'un champ B_{low} dans l'échantillon Y–Gen. Il ne semble pas y avoir de nouvelle phase de vor-

tex, et les macles ne sont pas a priori responsables de ce champ. Y–Arg quant à lui présente les traces d'une deuxième transition pour des températures inférieures à la fusion, sans que l'on puisse vraiment caractériser ce phénomène.

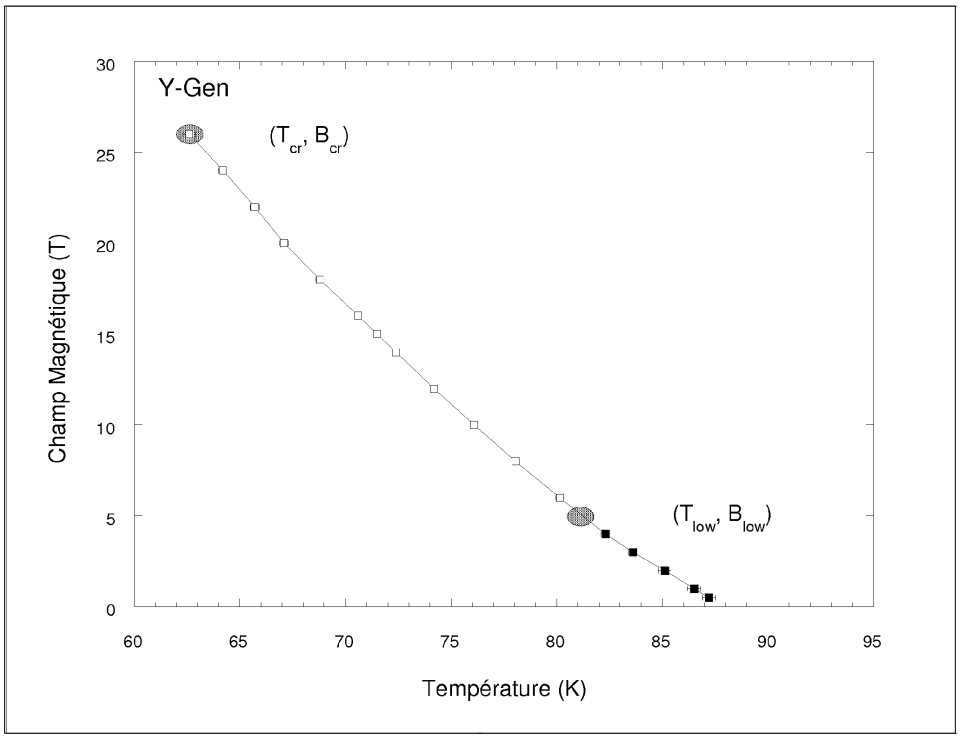


FIG. 3.11 – *Diagramme $H-T$ résumant nos études sur l'échantillon Y–Gen. Nous n'avons pas pu étudier la région autour du champ B_{cr}. Le symbole □ correspond à une transition avec chaleur latente, le symbole ■ à une transition sans chaleur latente.*

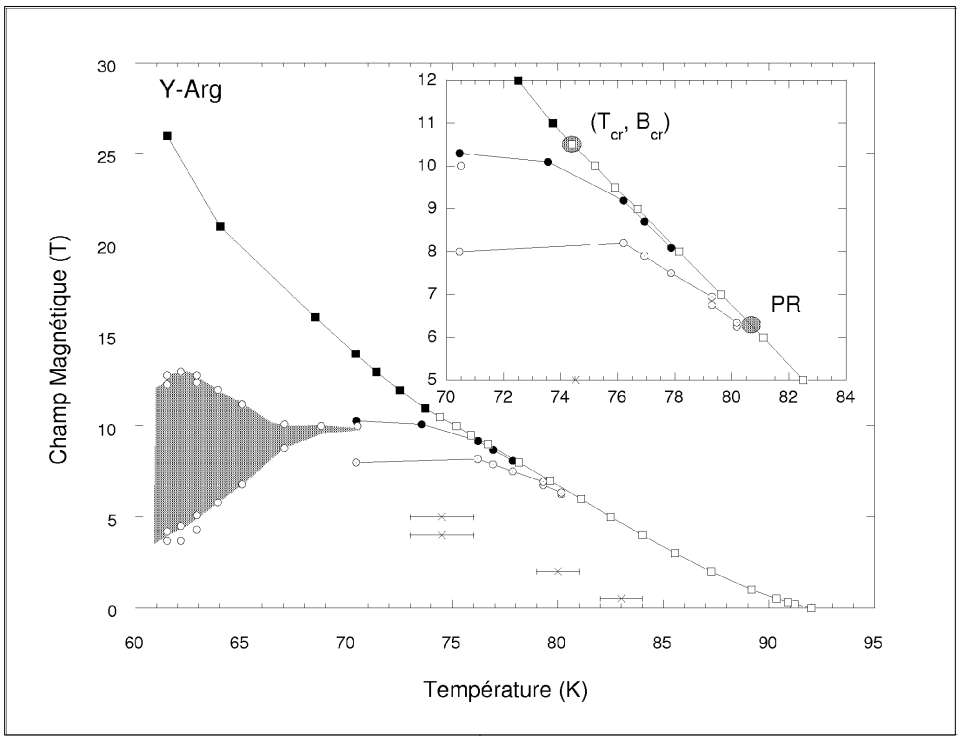


FIG. 3.12 – *Diagramme $H-T$ résumant nos études sur l'échantillon Y–Arg. La zone ombrée correspond aux effets irréversibles relevés dans T_{dc} lors de rampes en champ. Les symboles □ et ■ ont la même signification que pour la figure 3.11. L'insert est un agrandissement de la région autour du champ B_{cr}. Les symboles ● et ⊚ correspondent aux maxima et minima des courbes d'aimantation de la figure 3.7. Les croix (×) représentent la* région E.

Étude de la fusion

Chapitre 4

Étude de la fusion

Nous avons étudié au chapitre précédent le diagramme de phase général des vortex dans le plan $H - T$. Dans ce diagramme, la fusion du réseau de vortex est la transition la plus marquée et est celle qui a suscité le plus d'études. Nous allons l'étudier plus en détail dans ce chapitre. Nous allons d'abord revenir sur la question importante de l'équilibre thermodynamique des vortex lors de la transition, que nous avons négligée lors du chapitre précédent. Puis nous verrons en quoi notre technique AC permet d'étudier de façon originale la présence d'une hystérésis à cette transition. Enfin, nous testerons plusieurs théories pour expliquer l'allure de cette ligne de fusion.

4.1 Liens avec la ligne d'irréversibilité

Le problème du lien possible entre la ligne d'irréversibilité (LI) et la ligne de fusion s'est posé dès les débuts de l'hypothèse de la fusion du réseau de vortex dans les SHTC : l'irréversibilité est–elle due à l'apparition de l'ordre à grande distance dans le système des vortex, ou bien est–ce que les signes expérimentaux qui semblent montrer l'existence de la fusion sont en fait des artefacts dus à un piégeage des vortex lors du passage de la ligne d'irréversibilité ? De plus en plus, un consensus s'établit autour de l'existence thermodynamique de la fusion, notamment grâce aux expériences qui semblent découpler ces deux lignes [29]. L'existence d'un pic de chaleur spécifique n'est pas en soi une preuve formelle d'une transition : des effets irréversibles liés à des états métastables peuvent avoir des signatures en mesure de chaleur spécifique [81]. Nous avons étudié ce problème attentivement et nous allons

présenter maintenant les arguments qui nous font croire à la réalité thermodynamique de cette transition. Nous pouvons distinguer trois arguments essentiels.

La compatibilité entre les expériences calorimétriques. Trois types différents de mesures de chaleur spécifique ont montré la fusion du réseau de vortex :

- une technique dynamique, utilisée par Schilling *et al.* [37, 38] ;
- une technique adiabatique, utilisée par Roulin *et al.* [39, 40, 41] ;
- la calorimétrie alternative, que nous avons utilisée, ainsi que Billon *et al.* [43, 44].

Ces trois techniques utilisent des principes de mesure différents. Pourtant toutes montrent la présence d'une chaleur latente d'environ $\frac{1}{2}$ k_B/vortex/plan. Une transition thermodynamique ne doit justement pas dépendre de l'expérience utilisée pour la mettre en évidence. En revanche, les effets irréversibles seront sensibles aux temps caractéristiques mis en jeu et à l'histoire thermique ou magnétique de l'échantillon. Il est difficile de concevoir qu'un tel effet puisse avoir une signature identique sur trois expériences aussi différentes.

La robustesse de la chaleur latente. Nous avons modifié au maximum nos conditions opératoires afin de tester la robustesse de la transition. Comme pour l'argument précédent, on s'attend à ce qu'un effet non thermodynamique y soit sensible.

Nous avons d'abord vérifié l'influence du chemin utilisé dans le plan $H - T$. Nous avons comparé des montées et des descentes en température, des montées et des descentes en champ, l'application du champ à basse et haute température. Quelle que soit la procédure utilisée, ni la position de la transition ni la valeur de la chaleur latente n'ont été affectées. Ce point est remarquable, car nous savons que les vortex ne sont pas toujours à l'équilibre puisque des effets irréversibles ont été mis en évidence, au moins dans la *région C*. Ce que montrent ces tests de manière certaine, c'est que la chaleur spécifique alternative, en ne mesurant que les échanges à une fréquence donnée, est très peu sensible à l'irréversibilité des vortex.

Nous avons ensuite testé le rôle des deux temps caractéristiques de notre expérience : la vitesse v_m de variation de la température moyenne de l'échantillon, et ω la fréquence de l'excitation thermique. Nous avons ainsi varié v_m de 1 mK/min à 500 mK/min, et ω de 1 à 10 Hz. Ces changements n'ont pas eu d'effet sur la transition.

Enfin, nous avons rajouté un petit champ alternatif sur notre échantillon. En effet, un tel champ peut aider les vortex à atteindre leur équilibre thermodynamique [35, 77]. Pour cela, nous avons fabriqué un petit bobinage que nous avons monté face à notre échantillon. Le champ appliqué est de l'ordre de quelques gauss à 183 Hz. Pour des raisons matérielles, nous n'avons fait ce test que sur l'échantillon Y–Gen. La présence de ce champ n'a eu aucun effet observable.

Tous ces tests semblent donc indiquer que la transition du système de vortex est bien thermodynamique. Une condition opératoire a cependant un effet sur la chaleur latente : en diminuant T_{ac}, nous avons mis en évidence un effet non thermodynamique. Nous verrons au paragraphe 4.2 que cela ne réfute pas notre argumentation : en effet, nous avons attribué cet effet à la présence d'une hystérésis à la transition, ce qui est tout à fait compatible avec une transition du premier ordre.

Accord avec les mesures d'aimantation. Un argument fort en faveur de la nature thermodynamique de cette transition a été donné par Schilling *et al.* [37, 38] : les mesures d'aimantation, faites par Welp *et al.* [33], sont compatibles avec ces résultats par le biais de la relation de Clausius–Clapeyron. Welp *et al.* [58] ont aussi mesuré l'échantillon Y–Arg, et là encore, il y a compatibilité entre les mesures magnétiques et nos mesures calorimétriques (voir la figure 3.4 page 55).

Les mesures d'aimantation ont été faites à l'aide d'un SQUID, et sont donc limitées à 5 T. Nous avons mesuré l'aimantation de nos échantillons par une technique de couple qui n'a pas cette limite. Les résultats de nos mesures sur l'échantillon Y–Arg ont été présentées au paragraphe 3.4 (voir la figure 3.7 page 63). En dessous de 5 T, nos courbes présentent un saut d'aimantation, et il n'y a pas d'hystérésis magnétique mesurable. Quand nous avons évalué quantitativement ce saut à l'aide de la formule 2.9, nous obtenons des valeurs deux fois trop petites par rapport à nos mesures de chaleur spécifique et aux mesures précédentes de Welp *et al.* [58] sur le même échantillon. Ce point n'a pas été éclairci, mais nous pensons que ce problème est dû à la calibration

de cette nouvelle expérience. Qualitativement, on observe cependant une disparition de la signature de la transition pour les points qui se situent au–dessus de 6–8 T avec l'ouverture de l'hystérésis magnétique (voir fig. 3.7), alors que la chaleur spécifique montre une chaleur latente jusqu'au champ supérieur B_{cr}, à 10,5 T. Dans cette région du plan $H-T$, Clausius–Clapeyron n'est plus vérifié !

Nous avons aussi étudié l'échantillon Y–Gen. Lors de la période de mise au point de notre technique de calorimétrie AC sous forts champs, nous avons été gênés par la présence d'effets irréversibles simultanés à la fusion (voir le chapitre 2.1.2, page 38). Nous nous sommes affranchis de ces effets en fixant l'échantillon sur une lame de verre, mais leur présence montre la coexistence de la LI avec la ligne de fusion. Nos mesures de couple, présentées à la figure 4.1, confirment ce résultat : tant au–dessus qu'au–dessous de B_{low}, l'irréversibilité magnétique commence au champ magnétique où nos mesures de chaleur spécifique ont observé une signature du système des vortex (une chaleur latente au–dessus de B_{low}, un saut ΔC seul en dessous). Il n'y a pas de sauts étroits à la transition dans nos mesures d'aimantation : Clausius–Clapeyron ne semble jamais vérifié dans cet échantillon. Cependant ce saut pourrait être élargi, et il serait alors difficile de le distinguer de la ligne de fond : nos mesures ne nous permettent pas de trancher pour l'instant.

Son irréversibilité est surprenante : des mesures d'aimantation réalisées sur un échantillon semblable à Y–Gen [82] ont cependant montré un très grand domaine de réversibilité. Nous pouvons distinguer deux raisons plausibles pour expliquer cette différence :

- l'âge de notre cristal, qui augmente son irréversibilité [57] ;
- le démaclage mécanique, qui a provoqué une inhomogénéité de surface.

Dans l'échantillon Y–Arg, l'irréversibilité magnétique augmente fortement avec le champ, et rejoint l'effet fishtail dans la *région C*. Nous n'avons pas mesuré l'aimantation à haut champ dans l'échantillon Y–Gen ($H <$ 10 T), mais le comportement de son irréversibilité semble différent : l'hystérésis magnétique existe même à bas champ mais elle ne semble pas augmenter significativement entre 4 et 9 T (voir figure 4.1).

Nous voyons donc qu'il n'est pas possible d'obtenir une systématique du comportement de la ligne d'irréversibilité :

- certains échantillons présentent une ligne d'irréversibilité découplée de la ligne de fusion jusqu'au point terminant la ligne de fusion [74] ;

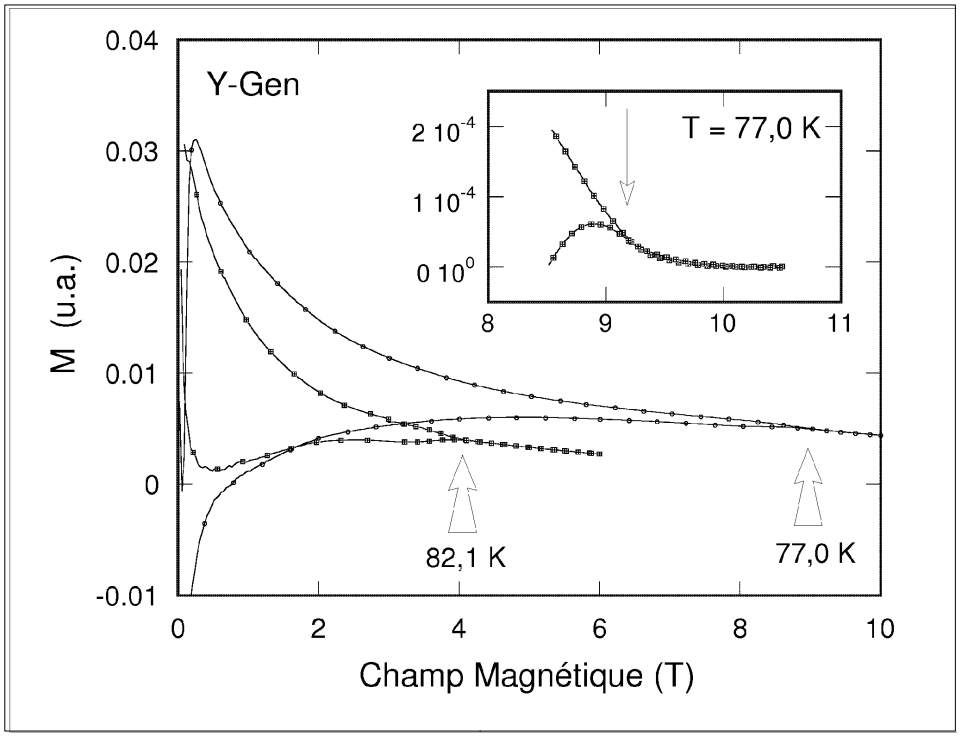


FIG. 4.1 – *Mesures d'aimantation par couple réalisées sur l'échantillon Y–Gen. Ces courbes sont typiques et représentent deux rampes en champ qui traversent la ligne de transition au–dessus et au–dessous de* B_{low}.

- Y–Arg montre une ligne d'irréversibilité qui rejoint la ligne de fusion *en dessous* de ce point (voir page 62) ;
- Y–Gen présente une ligne d'irréversibilité confondue avec la ligne de fusion des vortex.

Billon *et al.* [45, 44] tranchent cette question en suggérant que la LI soit toujours confondue avec la ligne de fusion, mais que cette irréversibilité puisse être très faible. Grâce à des mesures de χ_{ac} très sensibles, ils ont en effet mis en évidence de faibles courants critiques sous la ligne de transition : ces courants critiques peuvent être suffisamment faibles pour que des expériences classiques de mesure d'aimantation (SQUID ou couple) ne voient pas d'hys-

térésis magnétique sous la ligne de fusion. Ce que nos mesures dans Y–Arg et Y–Gen ont montré est que l'on peut avoir une hystérésis magnétique plus forte que le saut ΔM en aimantation associé à la fusion, et mesurer quand même un saut d'entropie en chaleur spécifique.

Bien que les premières expériences thermodynamiques qui ont mis en évidence la fusion du réseau de vortex aient été des mesures d'aimantation [27, 28, 31, 32], il semble que la chaleur spécifique soit un outil plus robuste pour son étude.

Le fait que l'aimantation soit très sensible à l'irréversibilité s'explique facilement. En effet, l'aimantation représente une différence entre un champ et une induction :

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu_0}\vec{B} - \vec{H}. \tag{4.1}$$

Dans l'état mixte des SHTC, on a $\vec{B} \approx \mu_0\vec{H}$; l'aimantation M est faible devant H. Un petit nombre de vortex piégés peuvent donc avoir un grand effet sur M. En revanche, la chaleur spécifique est sensible *à l'ensemble* des vortex. Le saut d'aimantation mesuré par SQUID à 4,3 T dans l'échantillon Y–Arg [58] est de 0,3 G, soit une variation de 15000 vortex, alors que la chaleur spécifique caractérise les 2 milliards de vortex présents dans l'échantillon à ce champ : il y a cinq ordres de grandeur de différence. Le fait que Clausius–Clapeyron puisse être vérifié (pour des champs inférieurs à 6 T dans Y–Arg) est important : cela confirme en effet la réalité thermodynamique de nos mesures. La chaleur latente observée dans l'échantillon Y–Gen montre alors que la majorité des vortex participent à la transition dans cet échantillon aussi.

On peut alors se poser la question suivante : la diminution de la chaleur latente, au–dessus de 6 T dans Y–Arg et de 18 T dans Y–Gen, est–elle gouvernée par la thermodynamique, comme un précurseur pour annoncer l'approche d'un point tricritique, ou est–ce le signe que de plus en plus de vortex se piègent et ne participent plus à la transition ? Dans cette première hypothèse, B_{cr} est un champ tricritique dont l'existence est thermodynamique, mais dont la valeur est fortement influencée par le désordre. Dans la mesure où solide et fluide de vortex ont des symétries différentes, une ligne de transition *doit* continuer au delà de B_{cr}, peut–être dans la *région C*. Dans la deuxième hypothèse, B_{cr} n'a aucune réalité thermodynamique et marque seulement un cross–over de l'importance du désordre. Ce problème rejoint donc la question évoquée au paragraphe 3.4 à propos de l'existence

d'une transition dans la *région C*, question à laquelle nous n'avons pas pu répondre.

Si la question de la physique aux alentours de B_{cr} reste donc ouverte, nous pouvons toutefois conclure que la fusion du réseau de vortex existe réellement dans la majeure partie de la *région A*, que ce soit pour l'échantillon Y–Arg ou Y–Gen.

4.2 Étude de l'hystérésis

Nous avons conclu à la nature thermodynamique de la ligne de fusion. Intéressons nous maintenant à l'ordre de celle–ci.

L'analogie poussée que l'on entretient entre cette transition du système de vortex dont on ne connaît pas avec certitude la nature des différentes phases, et la fusion entre un solide et un fluide classique voudrait que cette transition soit du premier ordre, avec chaleur latente. Il n'y a cependant pas d'arguments théoriques majeurs pour confirmer ce point.

Peu à peu, cependant, des résultats expérimentaux (résistivité [16, 17, 18], aimantation [28, 29, 33, 34] et chaleur spécifique [37, 39]) ont soutenu cette hypothèse, ainsi que des simulations numériques [78, 79, 83]. La question n'est cependant pas totalement tranchée. Les mesures de chaleur spécifique montrent un pic, ce qui, au sens d'Ehrenfest, confirme le caractère 1er ordre de la transition. Cependant, une transition du second ordre peut aussi présenter une telle signature : le désordre [84], mais surtout les fluctuations présentes près de la température transition, peuvent créer une divergence de la chaleur spécifique, comme c'est le cas de la transition supraconductrice en champ nul du composé YBCO, ou encore dans la transition superfluide de l'He^4. (cf. figure 4.2). Tous les arguments en faveur d'une transition du premier ordre dans le système de vortex reposent en fait sur la faible largeur de cette transition ($\approx$ 100 mK pour Y–Arg, $\approx$ 300 mK pour Y–Gen). Nous allons développer ici une argumentation complémentaire, en étudiant la présence éventuelle d'une hystérésis à la transition.

Fondamentalement, une transition du premier ordre se distingue d'une transition du second ordre par son caractère discontinu. À T_{tr}, les deux phases coexistent à l'équilibre ; la chaleur latente correspond à la différence d'entropie entre les deux phases, c'est l'énergie qu'il faut fournir pour passer d'une phase à l'autre. Par nature, le système est donc hétérogène lors de la transition, et l'équilibre thermodynamique peut être difficile à atteindre.

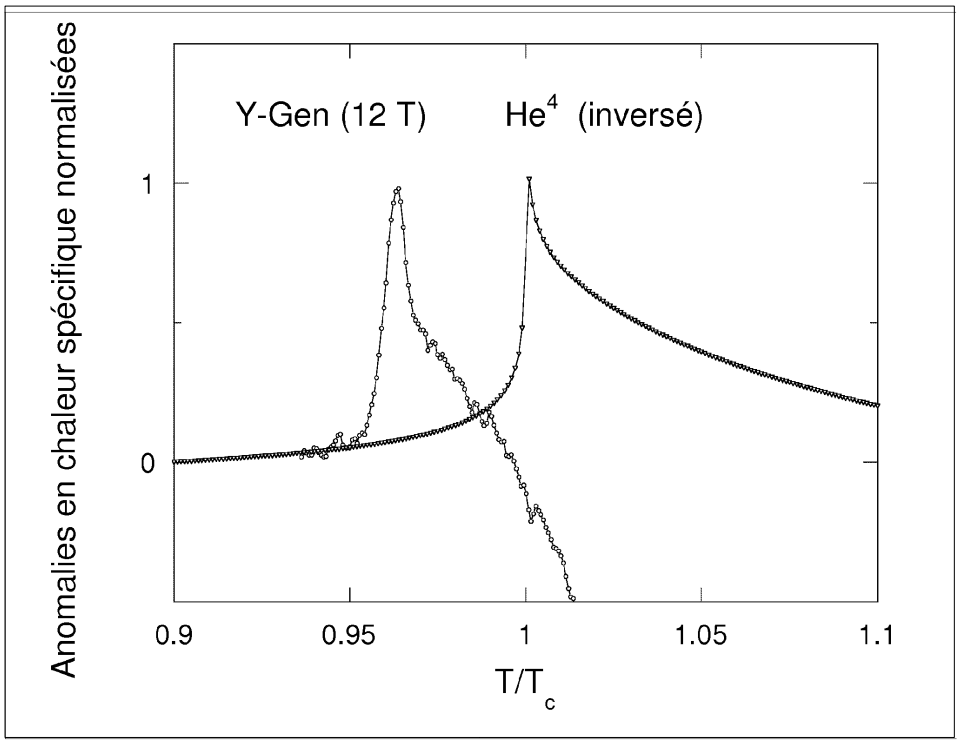


FIG. 4.2 – *Comparaison entre la transition de la fusion du réseau de vortex et la transition superfluide de l'He*^{4}*. Le pic de fusion correspond à nos mesures à 12 T sur Y–Gen, et il a été décalé horizontalement par commodité. La transition superfluide a été inversée par rapport à l'axe* $T/T_c = 1$.

Une transition du 1er ordre peut alors être facilement perturbée par des effets irréversibles. L'exemple le plus connu est le cas de la surfusion d'un liquide due à des problèmes de germination quand il faut payer l'énergie de l'interface entre les deux phases, ce qui provoque une hystérésis en température entre la fusion et la solidification. Il faut insister sur le fait que cette hystérésis n'est pas une propriété intrinsèque de la transition, mais une conséquence possible de sa nature discontinue. De nombreux paramètres, hors du système lui–même peuvent intervenir sur cette hystérésis ; ainsi, dans le cas de la surfusion d'un liquide, la propreté du récipient est un facteur décisif pour la stabilité de la phase métastable. Le fait que des mesures de résistivité aient

montré la présence d'une hystérésis a été considéré comme un argument fort en faveur de l'existence d'une transition du premier ordre dans le système des vortex. Cependant ces effets pourraient être dus à la présence de la ligne d'irréversibilité.

La calorimétrie AC est un instrument idéal pour sonder ces phénomènes, en étudiant les dépendances en T_{ac} et ω. En fonction de ces paramètres, nous avons étudié l'amplitude de notre signal (c'est–à–dire la chaleur spécifique de nos échantillons), et sa *phase*. Notre intérêt pour la phase de notre mesure était motivé par des études de calorimétrie AC sur des cristaux liquides qui corrélaient l'ordre de la transition avec le sens de variation de la phase lors cette même transition : une transition du 1er ordre doit être accompagnée d'un pic positif de la phase, alors qu'une transition du 2nd ordre provoque un pic négatif [50]. Les auteurs suggèrent que l'hétérogénéité du système lors d'une transition du premier ordre soit responsable de cette corrélation. A titre d'essai, nous avons mesuré la phase de notre signal lors de la transition supraconductrice en champ nul. La figure 4.3 montre qu'effectivement un pic négatif de la phase accompagne cette transition du second ordre.

Nous nous sommes placé à un champ fixe (5 T pour Y–Arg, 15 T pour Y–Gen), et nous avons exploré la réponse de nos échantillons à des oscillations en température de plus en plus petites, jusqu'à 2 mK. Travailler avec d'aussi petites oscillations a été un défi expérimental, car notre signal diminue d'autant (cf. annexe A). La figure 4.4 présente nos résultats.

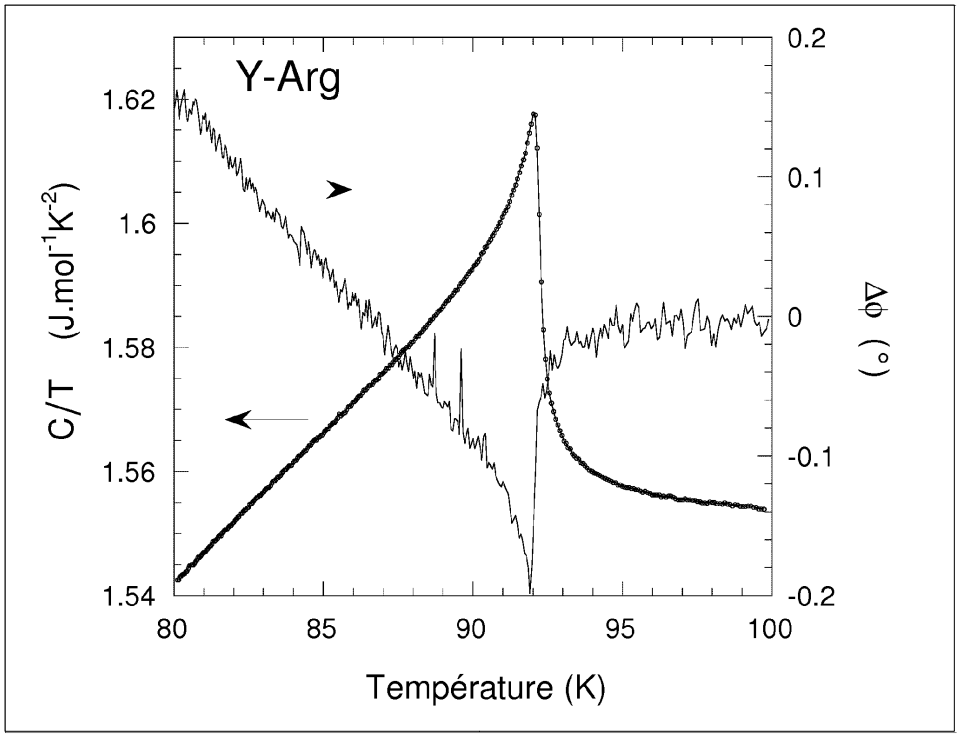


FIG. 4.3 – *Signature dans la phase de la transition principale en champ nul.*

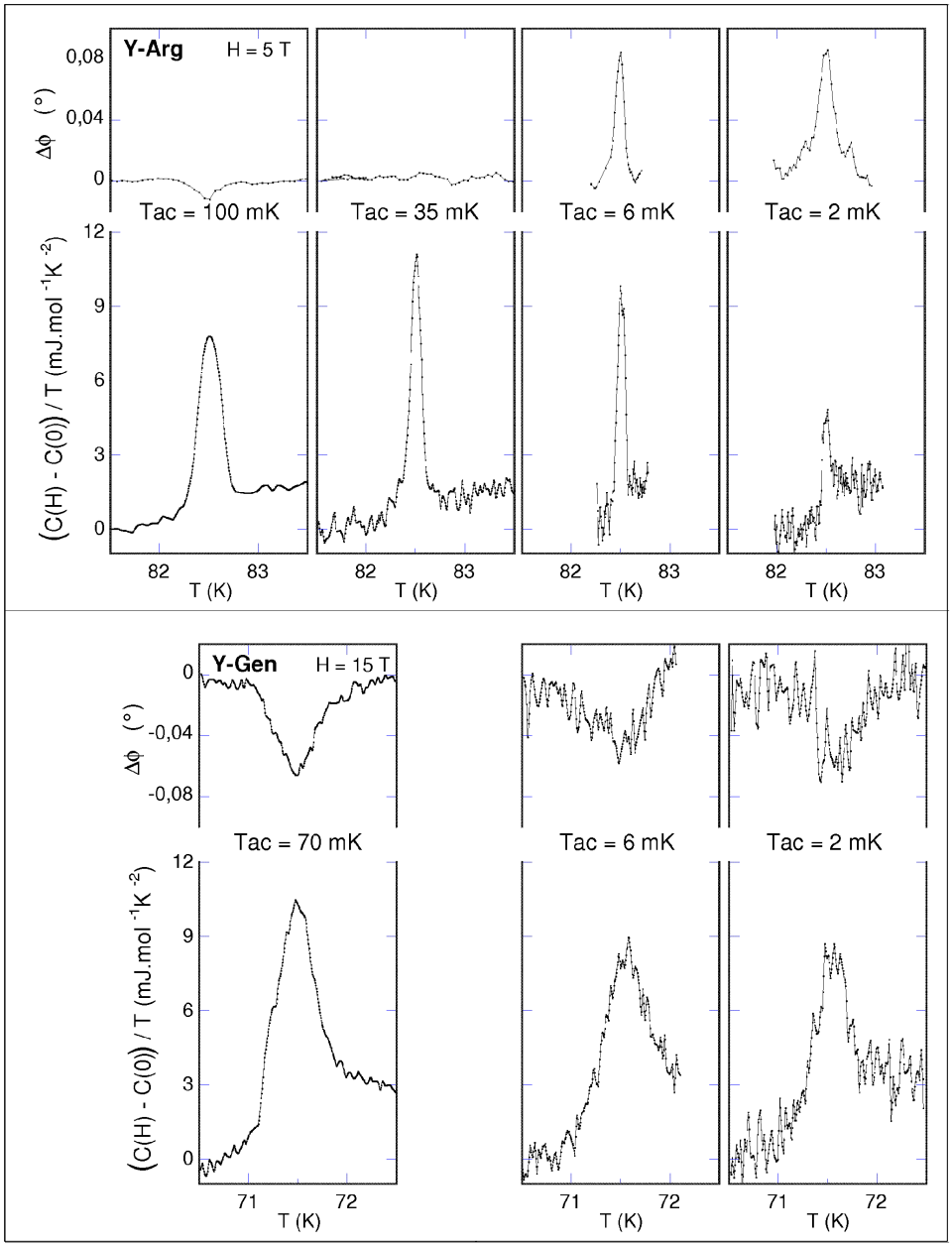


FIG. 4.4 – *Dépendance en T_{ac} de notre signal et de sa phase pour Y–Arg (5 T) et Y–Gen (15 T).*

Il est assez évident que la corrélation relevée par les études dans les cristaux liquides ne peut pas s'appliquer ici : la transition dans Y–Arg changerait d'ordre avec T_{ac} ! Cette différence est peut–être due au fait que les chaleurs latentes mises en jeu dans les cristaux liquides sont plus importantes que dans le système des vortex, et que les conditions opératoires ne sont vraisemblablement pas les mêmes. Nous allons maintenant présenter une interprétation de ces courbes en terme de présence ou d'absence d'hystérésis lors de la transition.

Tout d'abord, nous considérons le pic négatif de la phase comme un signe d'équilibre thermodynamique. En effet, à partir de l'équation 2.3 qui exprime T_{ac} en notation complexe, la phase du signal peut s'écrire :

$$\tan\phi = -\frac{C\omega}{K}. \tag{4.2}$$

Le signe $-$ rappelle qu'il s'agit d'un retard (de notre signal vis–à–vis de l'excitation thermique). À l'équilibre, une augmentation de C correspond à une diminution de ϕ quel que soit l'ordre de la transition. Cela explique tant le comportement de Y–Gen que celui de Y–Arg à fortes oscillations. En revanche, si l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique, un pic *positif* de la phase est inexplicable. La figure 4.4 montre donc que pour de faibles T_{ac}, des phénomènes non–thermodynamiques apparaissent dans l'échantillon Y–Arg, alors que Y–Gen semble insensible. Cette analyse est confirmée par le comportement du pic de chaleur spécifique mesuré. Pour l'échantillon Y–Arg, le pic mesuré avec un large T_{ac} (100 mK) est plus petit et plus large que celui mesuré par une oscillation moyenne (35 mK), ce qui est normal : de larges oscillations en température moyennent la chaleur spécifique et érodent les anomalies étroites. En revanche, on ne peut pas expliquer la diminution du pic pour de faibles T_{ac} autrement que par des effets dynamiques ou irréversibles.

Le comportement de l'échantillon Y–Arg peut être interprété comme une manifestation de la présence d'une hystérésis de plusieurs mK correspondant à une température de transition différente entre la fusion et la solidification. Une telle hystérésis explique la diminution de la chaleur latente apparente mesurée quand les oscillations en températures deviennent comparables à la largeur de l'hystérésis ΔT_{tr} : seule une partie de plus en plus petite du système de vortex peut alors subir de façon réversible la transition. Il y a fusion ou solidification partielle. Pour comprendre le comportement de la phase, nous avons essayé de modéliser l'influence d'une hystérésis sur la phase d'un

signal de calorimétrie AC (cf. Annexe B). Nous avons négligé K et postulé que la transition était toujours réversible, mais avec deux températures de transition légèrement différentes, selon qu'il s'agit de solidification ou de fusion. La phase du signal doit alors présenter un pic *positif* lors de la transition qui va contrebalancer le pic *négatif* de la situation d'équilibre. Ce pic positif de la phase ne représente pas une avance du signal, mais une diminution du retard : le signal ne peut pas précéder l'excitation. Physiquement cette variation de la phase est due à la transformée de Fourier du signal car une composante en quadrature est apparue, du fait de l'asymétrie entre la montée et la descente en température. Cet effet devient d'autant plus important que T_{ac} devient comparable à la largeur de l'hystérésis. Quand T_{ac} devient plus petit que l'hystérésis (cas non traité par notre modèle), une partie de l'échantillon devient métastable et la chaleur latente échangée de façon réversible diminue fortement. Les contributions positive et négative à la phase diminuent pareillement, avec T_{ac}, ce qui explique que le pic (positif) de ϕ n'évolue alors plus beaucoup. Il devrait cependant disparaître avec la chaleur latente si tout l'échantillon était dans un état métastable.

La présence d'une hystérésis d'une dizaine de mK expliquerait donc le comportement de l'échantillon Y–Arg. Nous n'avons pas de modèle précis pour décrire cette hystérésis, mais elle pourrait être reliée à des phénomènes de surfusion ou de surchauffe accompagnant la transition (alors du premier ordre) du système de vortex. Y–Gen ne présente pas le même effet : dans les mêmes conditions (T_{ac} = 2 mK), la chaleur latente ne diminue que de 20% et la phase ne subit aucune variation mesurable, au contraire de Y–Arg (voir figure 4.4). Cela ne réfute pas notre interprétation, puisqu'une hystérésis n'est pas une condition nécessaire pour l'existence d'une transition du 1er ordre. À l'aide de mesures résistives, Charalambous *et al.* [17] ont conclu à la présence de surchauffe lors de la fusion du réseau de vortex, et ont insisté sur l'importance de l'état de surface pour que de tels phénomènes puissent se produire : la surchauffe, comme la surfusion, est un état métastable très sensible à la présence d'impuretés dont une très faible quantité peut bloquer ces phénomènes. Du fait du démaclage de l'échantillon Y–Gen, sa surface présente une inhomogénéité de surface en oxygène, qui pourrait être responsable de l'absence d'hystérésis dans cet échantillon.

Nous avons clairement montré la présence d'effets non–thermodynamiques pour les faibles T_{ac} dans l'échantillon Y–Arg, que nous avons interprétés en introduisant une hystérésis à la transition. La transition serait alors une transition du premier ordre. Cette interprétation est toutefois discutable. Bien

qu'une transition du 2nd ordre ne présente pas de discontinuités, les fluctuations présentes peuvent introduire des problèmes de mise à l'équilibre et induire des phénomènes irréversibles. Il s'avère difficile d'infirmer totalement cette hypothèse, mais nous avons cependant une indication qui va à son encontre. Un tel problème de mise à l'équilibre sera accompagné d'effets de relaxation. Nous avons donc cherché à mettre en évidence des phénomènes dynamiques. Nous avons déjà vu au chapitre 4.1 que la chaleur latente était peu sensible à la vitesse moyenne de rampe en température. Mais diminuer T_{ac} a aussi un effet dynamique : cela diminue la vitesse des échanges énergétiques. En effet, on a :

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}T_{ac}}{\mathrm{d}t} \propto \omega T_{ac}. \tag{4.3}$$

Afin de séparer l'effet de ces paramètres, T_{ac} et ωT_{ac}, il faut tester le rôle de la fréquence de travail. Nous avons donc comparé les cas suivants :

- $T_{ac} = 2$ mK, $\omega = 1$ Hz ($\omega T_{ac} = 2$ mKs^{-1}) ;
- $T_{ac} = 2$ mK, $\omega = 6$ Hz ($\omega T_{ac} = 12$ mKs^{-1}) ;
- $T_{ac} = 12$ mK, $\omega = 1$ Hz ($\omega T_{ac} = 12$ mKs^{-1}).

Les deux premiers cas ont la même amplitude d'oscillation, mais des vitesses différentes, alors que les deux derniers ont des amplitudes différentes pour une même vitesse. La figure 4.5 présente le résultat de ce test : le facteur déterminant dans l'apparition des effets non thermodynamiques ne semble pas être la vitesse d'échange thermique, mais bien l'amplitude des oscillations en température. On peut difficilement expliquer un tel comportement à l'aide d'effets irréversibles dus à des retards, alors qu'on peut le comprendre comme lié à une différence quasi–statique (à nos échelles de fréquence) entre la température de fusion et de solidification.

Dans le cadre de cette interprétation, on peut évaluer très grossièrement la largeur de l'hystérésis ΔT_{tr} en prenant pour critère la valeur à partir de laquelle la chaleur latente mesurée diminue fortement. À partir de la figure 4.4 on calcule L_{mes} en fonction de T_{ac} pour un champ de 5 T dans l'échantillon Y–Arg. Nous avons aussi fait ces tests à 2 et 9 T. La figure 4.6 montre les résultats de ces mesures : qualitativement nous observons une augmentation de l'hystérésis avec le champ. Il est remarquable que Safar *et al.* [18] observent un comportement semblable avec des mesures de résistivité. Ils mesurent en

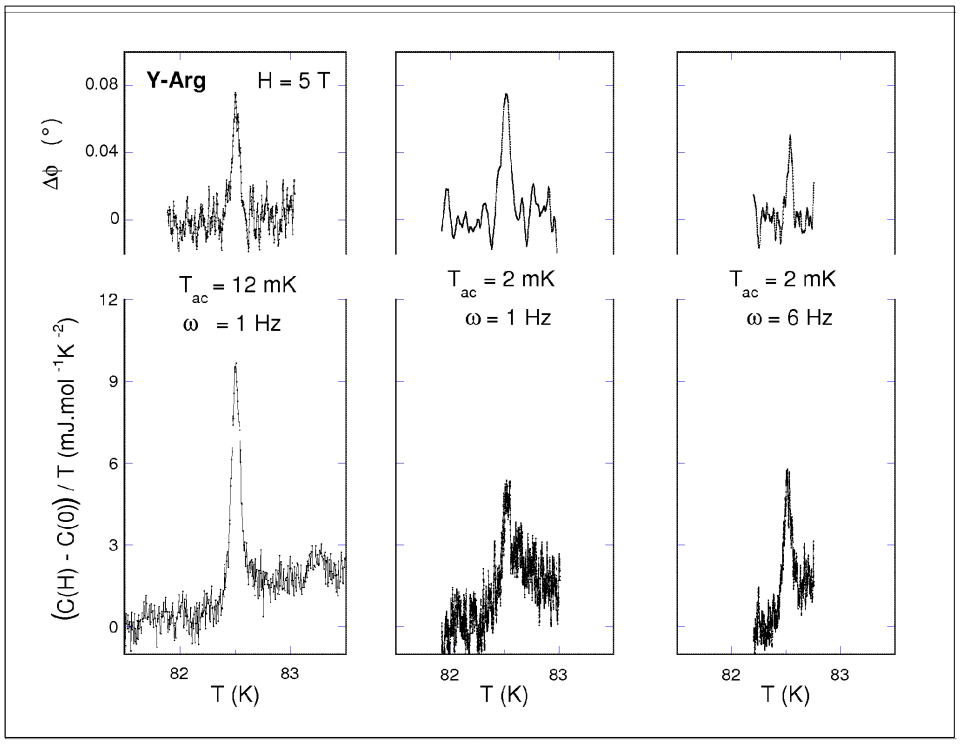


FIG. 4.5 – *Test de l'effet de la fréquence sur la disparition du pic de chaleur spécifique dans l'échantillon Y–Arg : pour T_{ac} = 2 mK, augmenter la fréquence ne fait pas réapparaître un grand pic dans la chaleur spécifique.*

effet une hystérésis de quelques dizaines de mK qui augmente avec le champ, avant de disparaître très rapidement vers 10 T. Toutefois, il n'est pas évident que chaleur spécifique et résistivité mettent en jeu le même phénomène, malgré la similitude des résultats. La résistivité est une mesure de transport, et la fusion y apparaît comme une transition très étroite. Nos mesures de chaleur spécifique sont sensibles à l'ensemble du système, et la transition est large de 100 mK. L'observation directe d'une hystérésis de 10 mK sera difficile par une méthode continue. C'est la force de la technique AC d'avoir pu mettre en évidence un tel effet. Cette méthode est robuste, car parallèlement à notre étude, Billon *et al.* [43, 44] ont observé un comportement de la chaleur latente mesurée en fonction de T_{ac} semblable à ce que présente la figure 4.6,

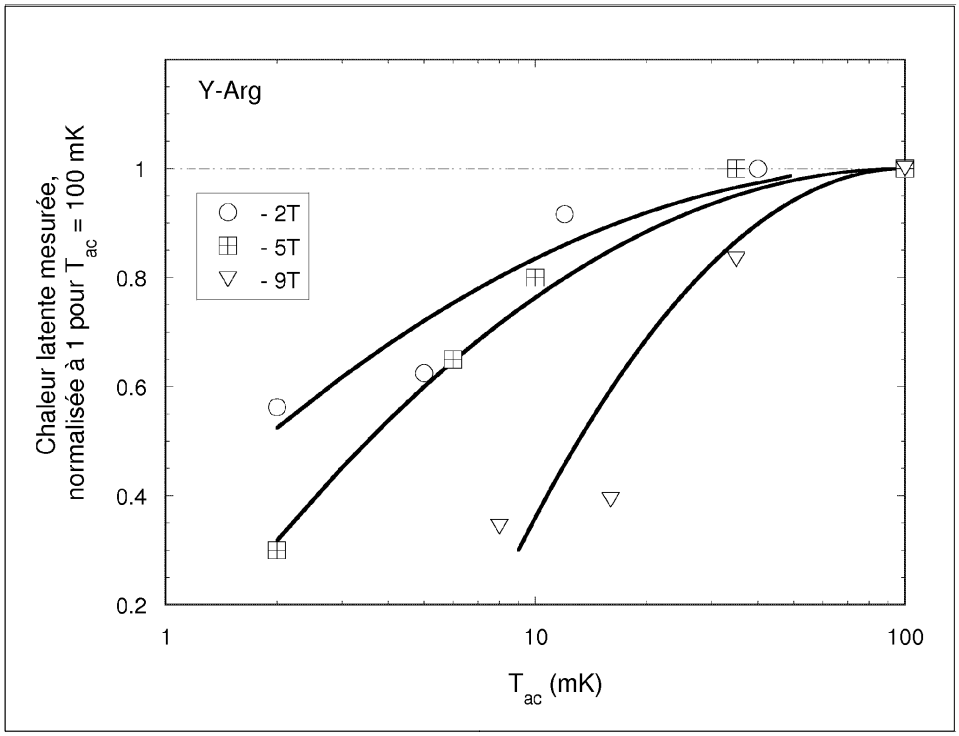


FIG. 4.6 – *Évolution de la chaleur latente apparente en fonction de T_{ac} pour 2, 5 et 9 T. Les lignes sont des guides pour les yeux.*

et ils interprètent aussi ce comportement comme étant peut–être dû à une hystérésis lors de la transition.

Le mécanisme et la nature exacte de cette hystérésis est cependant encore un problème ouvert. Nous avons proposé qu'elle soit reliée à un phénomène de surchauffe. Toutefois, il reste alors à comprendre les points suivants :

- Comment expliquer une hystérésis de 10 mK dans une transition large de 100 mK ? Il faut envisager une distribution de T_{tr} et d'hystérésis, et il n'est alors pas facile de modéliser le comportement du système de vortex quand on fait un petit cycle de température.
- Pourquoi voit–on une large hystérésis dans l'échantillon Y–Arg à 9 T ? Nos mesures d'aimantation ont montré l'importance du désordre sur

la transition à ce champ : Clausius–Clapeyron n'y est plus vérifié. Or notre analyse du comportement d'Y–Gen était que son faible désordre de surface soit suffisant pour empêcher un état métastable de s'établir. Le même raisonnement voudrait qu'il n'y ait plus d'hystérésis à haut champ dans Y–Arg...

4.3 Étude de l'allure de la ligne de fusion dans le plan $H - T$

La forme de la ligne de transition dans le plan $H - T$ peut apporter des informations importantes sur la physique qui la gouverne, en validant ou invalidant les prédictions théoriques à son sujet. Nous allons étudier la compatibilité de nos données avec plusieurs approches de cette transition :

- l'approche empirique du critère de Lindemann ;
- une approche qui essaye de trouver un comportement universel à tous les SHTC ;
- une approche liée à l'importance des fluctuations critiques.

4.3.1 Critère de Lindemann

Le critère de Lindemann est une approche empirique, générale à toute fusion. Cette approche considère les fluctuations spatiales des «atomes» d'un réseau. La fusion aura lieu quand la longueur caractéristique de ces fluctuations atteint une fraction c_L de la distance inter–atomique a_0. Cette méthode ne préjuge en rien de l'ordre de la transition, et n'a pas de justification théorique profonde. Cependant, on conçoit assez facilement qu'un cristal ne soit pas stable si ses éléments voient leurs positions fluctuer sur des distances plus grandes que leurs écarts respectifs. Ce critère fonctionne assez bien sur la fusion des cristaux réels. De par sa simplicité, il est aussi beaucoup utilisé pour traiter la fusion du réseau de vortex. Dans ce formalisme, les vortex sont des objets macroscopiques clairement définis ; la fusion du réseau de vortex provient de l'agitation thermique de ces objets. L'approche la plus classique consiste à se placer dans un formalisme de Ginzburg–Landau, et d'en déduire les constantes élastiques (c_{11}, c_{22} et c_{33}) du réseau de vortex [9, 10, 7, 8]. À

partir de ces constantes, on peut calculer les déplacements moyens des vortex ($d^2{}_{(T)}$) induits par les fluctuations thermiques :

$$d^2{}_{(T)} = k_B T \int_0^{\infty} \frac{dk_z}{2\pi} \int_0^{\Lambda^2} \frac{dk_\perp^2}{2\pi} \left[\frac{1}{c_{66(k)} k_\perp^2 + c_{44(k)} k_z^2} + \frac{1}{[c_{L(k)} + c_{66(k)}] k_\perp^2 + c_{44(k)} k_z^2} \right] \tag{4.4}$$

La formulation la plus générale adaptée aux supraconducteurs à haut T_c a été donnée par Houghton *et al.* [9]. Ils expriment les constantes élastiques en fonction du vecteur réciproque $\vec{k}$, et se placent dans un régime bas champ ($b = {}^{H}/_{H_{c2}(T)} \ll 0,5$) pour poursuivre cette intégration. Ils obtiennent alors la formule suivante comme critère de fusion :

$$d^2{}_{(T)} = c_L^2 a_0^2 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\epsilon M_z}{M} \right]^{1/2} \frac{t}{(1-t)^{1/2}} \frac{b^{1/2}}{(1-b)} \left[\frac{4(\sqrt{2}-1)}{(1-b)^{1/2}} + 1 \right] a_0^2 \tag{4.5}$$

(les formules 4.4 et 4.5 correspondent aux formules 3.2 et 3.9 de la Ref. [9]). L'approximation faible champ n'est pas valide pour nos échantillons. Expérimentalement nous avons $b \simeq 0,5$ sur une grande plage de température. Nous avons repris l'intégration de l'équation 4.4 sans se placer dans cette hypothèse. L'intégration n'est alors possible qu'à condition de négliger une fréquence de coupure pour les faibles vecteurs réciproques k ($< \omega_0 >$ dans la référence [9]). Nous avons vérifié, numériquement, que cette approximation est justifiée pour nos échantillons. Nous obtenons alors un terme correctif à l'équation 4.5. Cette correction, pour nos échantillons, est très peu dépendante du champ magnétique et augmente c_L de 15%.

Nous avons alors pu calculer le nombre de Lindemann c_L correspondant à chaque point de notre ligne de fusion. La figure 4.7 présente ce calcul pour Y–Gen et Y–Arg.

Ce calcul introduit deux paramètres libres, $H_{c2(0)}$ (qui détermine $\frac{\mathrm{d}H_{c2}}{\mathrm{d}T}(T)$ et ξ_0) et λ_0 (qui détermine κ). Pour T_c et γ, nous avons pris les valeurs du tableau 2.1. En prenant des valeurs raisonnables pour $H_{c2(0)}$ et λ_0, nous obtenons des valeurs de c_L comprises entre 0,35 et 0,45.

Le fait que ces valeurs soient à peu près constantes semble prouver la validité du critère de Lindemann. Cette démarche présente néanmoins de sérieux inconvénients :

– De nombreuses hypothèses ont été faites, notamment la linéarisation de $H_{c2(T)}$, l'approximation circulaire de la zone de Brillouin et le caractère

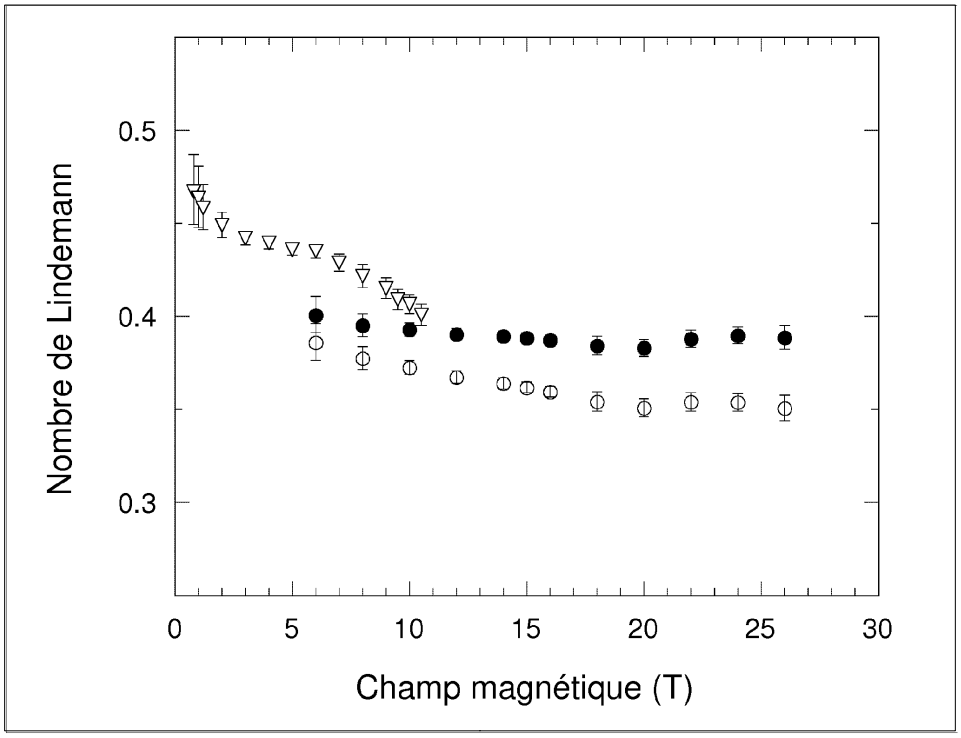


FIG. 4.7 – *Valeurs de c_L calculées pour nos données. Ces courbes ont été obtenues pour des valeurs de $H_{c2}(0)$ et de λ_0 de 150 T et 1100 Å pour Y–Gen (○) ; de 100 T et 1100 Å pour Y–Arg (▽). L'effet des fluctuations quantiques a été calculé pour Y–Gen (●) seulement.*

orthorhombique d'YBCO qui a été négligé. Il y a donc une incertitude quant à la valeur calculée de c_L.

– Les valeurs de c_L obtenues sont relativement importantes par rapport aux valeurs standards de fusion classique ($\sim$ 0,2). Nous ne pouvons pas expliquer ce point, tout au plus pouvons nous remarquer que ce n'est pas la première fois que de telles valeurs sont observées [9, 40, 85]. Des valeurs plus raisonnables ont aussi été rapportées, mais en utilisant des formules simplifiées [86, 88].

– Même en nous restreignant à des valeurs raisonnables pour les paramètres libres, ces derniers permettent une grande marge de manœuvre pour obtenir la valeur de c_L. Il reste cependant difficile d'obtenir des valeurs inférieures à 0,3 pour le nombre de Lindemann.

Pour ces raisons, nous considérons que le critère de Lindemann ne doit pas être utilisé de façon trop quantitative : rechercher le nombre de Lindemann qui minimise l'écart par rapport à nos points expérimentaux serait offrir une précision illusoire.

Il a été proposé que les fluctuations quantiques (FQ), qui doivent être prépondérantes à 0 K, aient encore un effet non négligeable sur l'allure de la ligne de fusion, notamment à haut champ [86]. Des expériences semblaient avoir mis cet effet en évidence, mais à des champs relativement faibles ($\leq$ 5 T) [87, 88, 89]. Nos mesures effectuées sur Y–Gen, où l'on suit la transition jusqu'à 26 T, sont idéales pour tester l'importance de ces fluctuations dans une région où elles sont sensées être dominantes. Pour cela, nous avons calculé leur effet sur le déplacement moyen des vortex en utilisant la formule 58 de la Ref. [86] :

$$\frac{4\nu}{\pi^2}\frac{\xi}{K_F} = c_L^2 a_0^2 \quad \text{où} \quad \nu = 4 \quad \text{et} \quad K_F = 0,2\ \text{Å}^{-1} \tag{4.6}$$

Nous pouvons alors évaluer les corrections que ces fluctuations quantiques imposent au nombre de Lindemann que nous avons calculé pour nos données. La figure 4.7 présente l'effet des FQ pour l'échantillon Y–Gen : elles n'engendrent pas de corrections notables. Nos mesures ne démontrent en rien l'existence ou non des FQ, mais elles montrent que leur influence a été sur–évaluée. En particulier, les corrections numériques que nous avons apportées à la formule 4.5, qui est utilisée par Blatter *et al.*, sont plus importantes que l'effet des FQ pour des champs inférieurs à 10 T.

4.3.2 Ligne universelle

Il serait satisfaisant pour l'esprit d'avoir un modèle simple, commun à tous les SHTC, qui explique le comportement des vortex. Schimoyama *et al.* [90], à partir d'études sur le composé BSCO, et Sasagawa *et al.* [91], à partir d'études sur $La_{1-x}Sr_xCuO_4$, ont inféré un comportement universel de la transition des vortex. Leur modèle se base sur l'hypothèse de découplage entre les plans CuO_2. Ils proposent comme équation de la ligne de fusion[1] :

$$H = 2,85\gamma^{-2}s^{-1}\left(\frac{T_c}{T} - 1\right), \tag{4.7}$$

où s est la distance entre les plans supraconducteurs (dans leur modèle, il s'agit plus d'une sublimation que d'une fusion, car la cohérence selon la direction du champ magnétique est perdue lors de la transition). Nous avons confronté cette formule à nos données. Cette équation est compatible avec nos données pour l'échantillon Y–Gen, mais l'accord est bien moins bon pour l'échantillon Y–Arg (voir fig. 4.8). Ces résultats sont cependant remarquables dans la mesure où l'équation 4.7 n'a pas de paramètre libre qui permettrait de l'ajuster. Toutefois, cette approche prédit une renormalisation totale vis à vis de γ^2, ce qui n'est absolument pas vérifié, ni pour B_{cr} comme nous l'avons montré pour nos deux échantillons, ni pour la position de la ligne dans le plan $H - T$, où Roulin *et al.* [41] observent une loi d'échelle en γ.

On peut reprocher à cette approche de négliger totalement l'effet du désordre, alors que ce dernier est certainement un paramètre important de la fusion. L'accord entre nos données sur l'échantillon Y–Gen et l'équation 4.7 peut n'être qu'une coïncidence. De plus, nos études d'aimantation dans l'échantillon Y–Arg (voir le chapitre 3.4) ont montré un comportement magnétique différent de celui qui est communément admis pour le composé BSCO. Il faut donc être prudent dans toute tentative de comparaison directe entre différents SHTC.

[1] Cette équation est reproduite telle qu'elle apparaît dans la référence [91]. C'est donc la seule formule donnée en unités cgs de ce manuscrit ; H est en Oe et s en cm.

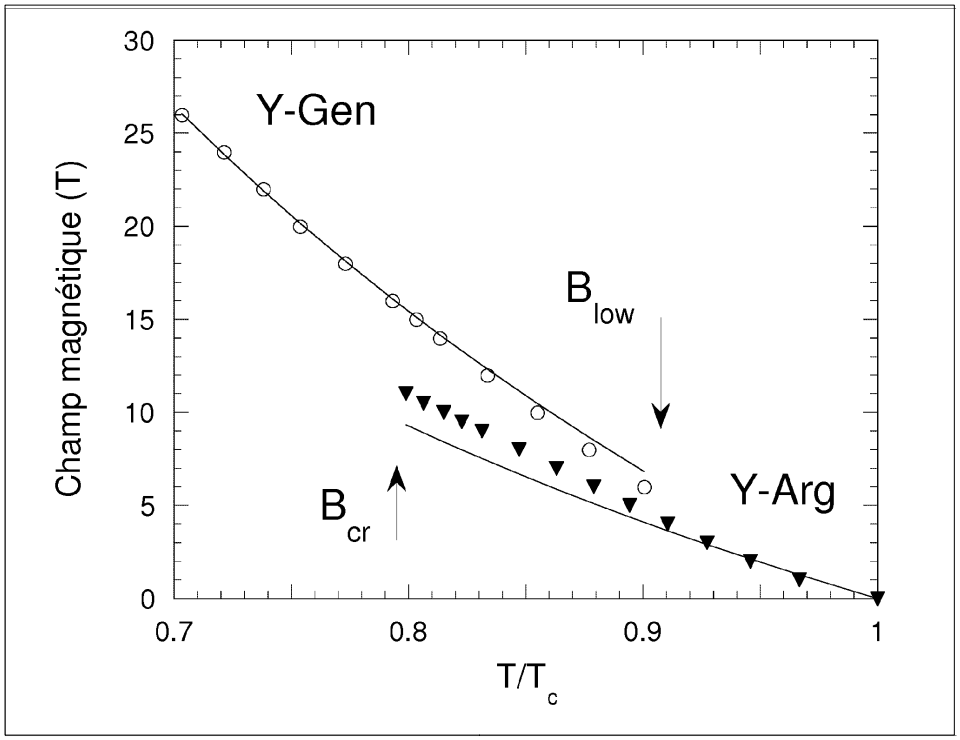


FIG. 4.8 – *Test de la formule 4.7 en prenant 12 Å comme distance inter–plans, et les valeurs du tableau 2.1 page 46 pour* T_c *et* γ.

4.3.3 Modèle des fluctuations

L'anomalie en chaleur spécifique de la transition supraconductrice en champ nul, dans le composé YBCO, ne correspond pas à la vision d'Ehrenfest d'une transition du 2nd ordre. Cette divergence de la chaleur spécifique a été attribuée à la présence de fluctuations à la température de transition. Près de T_c, les fluctuations critiques doivent être prépondérantes, et doivent appartenir à la classe d'universalité 3D–XY [92]. Ces fluctuations semblent avoir été mises en évidence, notamment par des mesures de chaleur spécifique dans YBCO [93, 94, 95], mais la largeur de leur zone d'influence est un point encore âprement discuté. L'introduction du champ magnétique devrait introduire des fluctuations de type 3D–LLL en réduisant la dimensionnalité du système, mais il semble expérimentalement difficile de distinguer ces deux phénomènes [95, 96]. La mesure de chaleur spécifique permet d'étudier ces fluctuations en utilisant des procédés de renormalisation par lois d'échelle («scaling»). Le modèle 3D–XY prévoit que la variable $(T_c - T)/T_c B^{\frac{1}{2\nu}}$ (où $\nu \simeq 2/3$) gouverne la transition. Une ligne de la forme $(1 - T/T_c)^{\frac{4}{3}}$ dans le plan $H - T$ représente donc un ensemble de points équivalents vis–à–vis de ces fluctuations.

Or il semble qu'une telle loi décrit bien l'allure de la ligne de fusion pour le composé YBCO. Il a alors été proposé que les fluctuations critiques soient le moteur de cette transition [97, 98]. De fait, nos données sont en bon accord avec une loi de puissance $4/3$, en particulier Y–Arg, que nous avons pu étudier jusqu'à de faibles champs (voir figure 4.9).

Cette analyse est cependant discutable : il faudrait pour cela que les fluctuations critiques soient importantes sur un grand domaine de température. À 5 T, l'écart entre la température de fusion et la température estimée est de l'ordre de 5 K dans nos échantillons. Ce point est actuellement au centre du débat concernant ces fluctuations. La détermination de $T_c(H)$ est difficile : les fluctuations sous champ produisent une signature calorimétrique large et de faible amplitude. Il a été proposé que ces fluctuations provoquent la disparition de cette transition [12, 8], et que la seule transition thermodynamique dans le plan $H - T$ soit la fusion du réseau de vortex. Il n'y aurait alors pas de différence qualitative entre le fluide de vortex et l'état normal. Cooper *et al.* [98] défendent cette idée, et voient dans la dépendance en exposant $4/3$ de la ligne de fusion un argument supplémentaire en faveur de cette théorie.

Ces idées sont néanmoins quelque peu spéculatives, car il reste à prouver que les fluctuations critiques sont vraiment le moteur de la fusion. Après tout,

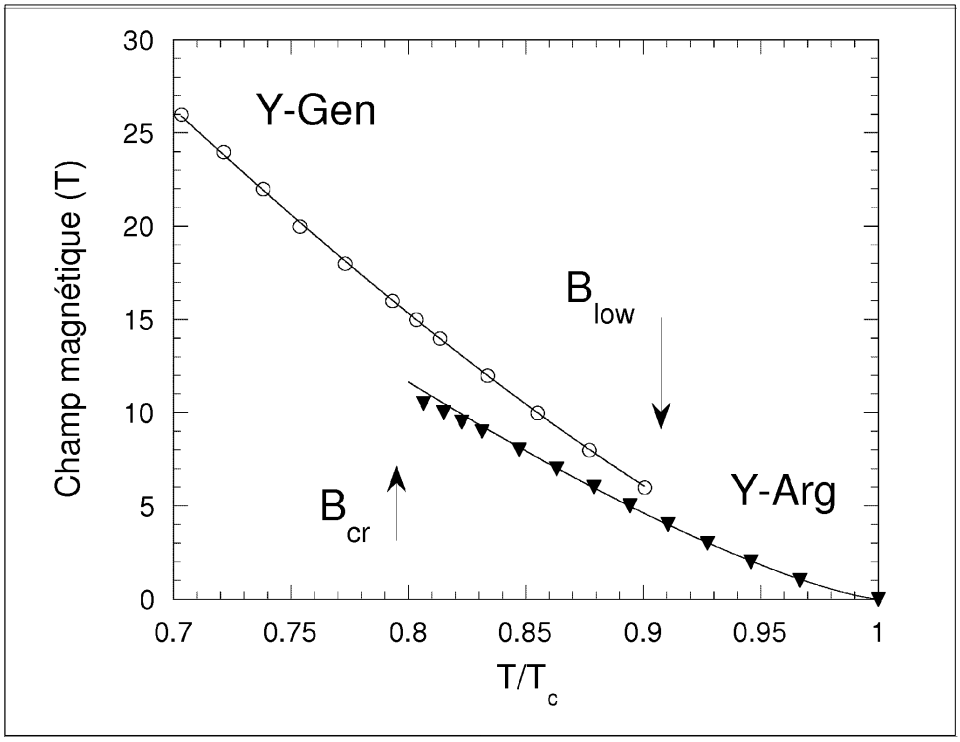


FIG. 4.9 – *Test du modèle 3D–XY : ajustement d'une loi de puissance* $^4/_3$ *à la ligne de fusion.*

une démarche empirique comme le critère de Lindemann, aussi insatisfaisante soit–elle, permet aussi d'expliquer nos résultats. Il reste également étonnant que les fluctuations 3D–XY puissent s'appliquer à haut champ, alors que leur région d'application est a priori restreinte près de $T_c(0)$.

Aucune théorie ne s'est encore imposée pour expliquer le mécanisme de cette transition du système de vortex. L'allure de la ligne de fusion ne semble pas être un test suffisant pour trancher clairement ce problème. Des simulations intéressantes ont ouvert de nouvelles perspectives : Nguyen *et al.* [99] ont appliqué un modèle 3D–XY au système de vortex. Ce modèle suppose que seule la phase du paramètre d'ordre fluctue, et doit être valable dans toute la phase supraconductrice, au contraire des théories qui ne s'intéressent qu'aux fluctuations. Ces simulations montrent une ligne de fusion qui est gouvernée

par l'apparition de boucles de vortex planaires («Onsager loop»), et délimitent une région dans le plan $H - T$ où les vortex ne sont pas vraiment définis. Leurs simulations semblent bien décrire, au moins qualitativement, la transition principale d'YBCO et son comportement sous champ. Une comparaison plus quantitative serait nécessaire avec les diagrammes de phase que nous avons obtenus. Cependant, le champ qu'ils utilisent dans leur simulation est difficile à traduire en champ magnétique réel, ce qui rend cette comparaison difficile.

Conclusion

Conclusion

La connaissance du diagramme de phase des vortex dans les SHTC progresse peu à peu. Il y a désormais de moins en moins de doute quant à l'existence d'une transition du premier ordre dans le composé YBCO, à condition que le désordre ne soit pas trop élevé. En cela, nos travaux ont apporté une confirmation supplémentaire de la nature thermodynamique de cette transition et écartent l'idée d'effets non réversibles produits par un dépiégeage des vortex. La mesure de chaleur spécifique était l'outil idéal pour cette étude : c'est une mesure thermodynamique, au contraire des mesures de transport, et nous avons montré qu'elle est moins sensible au désordre que ne l'est l'aimantation. Le principe alternatif de notre technique de mesure nous a permis de tester la présence d'une hystérésis lors de cette transition. Cet effet n'est pas une condition indispensable pour observer la fusion comme le démontre l'échantillon Y–Gen.

Toutefois la nature exacte des phases de vortex et celle du mécanisme moteur de cette transition sont toujours discutées. Si nos mesures ne nous permettent pas de répondre de manière définitive, elles ont montré cependant que l'importance des fluctuations quantiques sur l'allure de la ligne de fusion a généralement été surévaluée.

Le comportement bas champ de cette transition est encore mal compris, et nos échantillons présentent des effets différents. Y–Gen présente un champ B_{low} en dessous duquel nous ne mesurons plus de chaleur latente, en dépit du fait que cet échantillon ait été démaclé : nous n'avons pas pu expliquer la nature de ce champ. Y–Arg présente une chaleur latente jusqu'à notre limite de sensibilité. Une deuxième anomalie est présente quelques kelvins en dessous de la température de fusion dans cet échantillon, mais son amplitude est trop faible pour permettre son étude. Des mesures complémentaires doivent être menées pour répondre à ces questions.

Une partie importante de nos travaux a concerné la région haut champ du

diagramme de phase d'YBCO, où de nombreux problèmes persistent. Au–dessus d'un champ caractéristique B_{cr}, la chaleur latente de la transition disparaît. L'importance du désordre est forte sur ce champ, dont la valeur peut varier beaucoup jusqu'à atteindre 26 T dans l'échantillon Y–Gen.

Dans l'échantillon Y–Arg, une valeur plus faible (10,5 T) de ce champ nous a permis d'étudier la partie supérieure du diagramme de phase, par des mesures de chaleur spécifique, et plus récemment par des mesures d'aimantation. Nous observons un saut de chaleur spécifique qui prolonge la ligne de fusion, saut qui s'élargit continûment avec le champ jusqu'à 26 T. Ces mesures ne sont guère compatibles avec l'existence d'une transition du second ordre ; la variation de la chaleur spécifique lors de cette transformation impliquerait que la phase haute température soit moins symétrique que la phase basse température, ce qu'aucune théorie ne semble prédire pour le système de vortex.

Nos mesures sont compatibles avec deux hypothèses concernant la nature de cette phase haut champ : elle proviendrait d'un cross–over avec l'une ou l'autre des phases présentes lors de la transition bas champ du premier ordre, soit du liquide, soit du solide de vortex, à laquelle elle serait alors qualitativement semblable. Dans la première hypothèse, cette phase, alors semblable au liquide, est qualitativement différente de la phase solide. Ceci est compatible avec plusieurs théories qui prédisent que la phase solide de vortex devient instable à haut champ magnétique. Cette instabilité devrait se traduire par une ligne de transition horizontale dans le plan $H - T$. Nous n'avons pas détecté une telle transition, ce qui peut être dû à l'irréversibilité présente dans cette région, ou bien à une signature calorimétrique plus petite que notre résolution. La deuxième hypothèse expliquerait cette absence de transition puisque les deux phases basse température seraient alors semblables. Les sauts de chaleur spécifique que nous observons pour des champs supérieurs à B_{cr} seraient une continuation qualitative de la transition du premier ordre étalée par le désordre.

Pour trancher ce problème, il faut comprendre si B_{cr}, bien que gouverné par le désordre, a une existence thermodynamique ou non. Un test que nous proposons serait de mesurer la chaleur spécifique et l'aimantation de ce même échantillon avec un petit champ alternatif superposé. Cette procédure permet aux vortex d'atteindre plus facilement leur équilibre. Nous n'avons actuellement pu mener ce test que pour l'échantillon Y–Gen, jusqu'à 16 T où cela n'a pas eu d'effet notable. Il faudrait maintenant étudier l'effet de ce champ alternatif sur la valeur de B_{cr} dans l'échantillon Y–Arg. Si B_{cr} peut

varier beaucoup selon les conditions opératoires, il deviendrait alors difficile de considérer ce champ comme propre à la thermodynamique des vortex.

Le désordre reste un élément clé de la physique des vortex. Pour étudier son influence, il serait aussi intéressant de mesurer un échantillon avec le minimum de désordre possible, c'est–à–dire un échantillon semblable à Y–Gen, mais avec une composition stœchiométrique O_7 totale, afin de ne pas avoir de piégeage par les lacunes d'oxygène.

Enfin, des expériences plus exotiques peuvent être tentées. Il serait possible notamment d'étudier la thermodynamique des vortex Josephson en alignant parfaitement le champ magnétique aux plans supraconducteurs, et comparer leur physique avec celle des vortex d'Abrikosov. Seules des mesures de transports ont pour le moment été réalisées, et la maniabilité de notre montage rend la mesure de chaleur spécifique possible.

Annexes

Annexe A

Mesure de la chaleur spécifique : compléments

Nous allons développer et chiffrer plus précisément les capacités de notre expérience calorimétrique. En notation complexe, nous avons, pour des fréquences pas trop élevées :

$$\overline{T}_{ac} = \frac{P_0}{K + ic\omega}. \tag{A.1}$$

L'amplitude de l'oscillation en température est alors :

$$T_{ac} = \frac{P_0}{\sqrt{K^2 + C^2\omega^2}}. \tag{A.2}$$

Pour l'exprimer en unités rms, il faut rajouter un facteur $1/\sqrt{2}$. Rappelons les formules suivantes :

$$\tau_1 = \frac{C}{K} \quad \text{, et} \quad T_{dc} = \frac{P_0}{K}.$$

A.1 Sensibilité de l'expérience

Nous avons défini notre sensibilité comme étant notre capacité à détecter une variation de la quantité mesurée C, et nous avons pris comme critère le rapport bruit/signal. Avant de parler du bruit de notre expérience, il faut

souligner l'importance du choix de la fréquence de travail sur la sensibilité de la calorimétrie AC. Pour montrer cela, il suffit de calculer la sensibilité relative théorique de l'expérience à partir de l'équation A.2 :

$$S_{rel} = \left| \frac{\mathrm{d} \ln T_{ac}}{\mathrm{d} \ln C} \right| = \frac{\omega^2 C^2}{K^2 + \omega^2 C^2} \approx 1 \quad \text{pour } \omega > (\tau_1)^{-1} \tag{A.3}$$

Pour ω suffisamment grand, une variation de 1% de la chaleur spécifique se traduit donc par une variation de 1% de T_{ac}. $(\tau_1)^{-1}$ est une fréquence de coupure basse, en dessous de laquelle l'expérience ne devient plus sensible aux variations de C mais à celles de K. Bien que non représenté ici, $(\tau_2)^{-1}$ joue un rôle symétrique pour les haute fréquence. Dans le domaine de fréquence a priori favorable pour la mesure ($\tau_1^{-1} \ll \omega \ll \tau_2^{-1}$), T_{ac} est inversement proportionnel à $C\omega$: travailler à hautes fréquences implique une diminution du signal mesuré. Cette diminution peut être en partie compensée par une augmentation de la puissance moyenne fournie à l'échantillon, mais cela pose plusieurs problèmes :

- T_{dc} croît linéairement avec P_0, augmentant d'autant la température la plus basse accessible ;
- de grandes puissances peuvent générer des gradients thermiques à travers le montage et biaiser les mesures de température.

Il y a donc un équilibre à obtenir entre $C\omega$, K et P_0 pour pouvoir travailler dans de bonnes conditions.

Les valeurs typiques des temps caractéristiques pour nos montages sont de quelques secondes pour τ_1 et de quelques dizaines de millisecondes pour τ_2. Notre fréquence de travail typique pour nos études a été de l'ordre du hertz.

Nous utilisons un thermocouple comme thermomètre. Nous avons donc :

$$V_{ac} = s\, T_{ac}, \tag{A.4}$$

où V_{ac} est la tension alternative que l'on mesure et s le pouvoir thermoélectrique du thermocouple. Notre signal est donc entièrement déterminé par T_{ac} ; on ne peut changer s qu'en changeant de thermocouple. À 80 K, notre thermocouple Constantan–Chromel a un pouvoir thermoélectrique de 30 μV/K.

Notre chaîne de mesure nous permet un bruit de 0,2 nV/$\sqrt{\text{Hz}}$, avant amplification ($\times$ 10000). Pour $\omega = 1$ Hz, et un moyennage d'environ 3 secondes

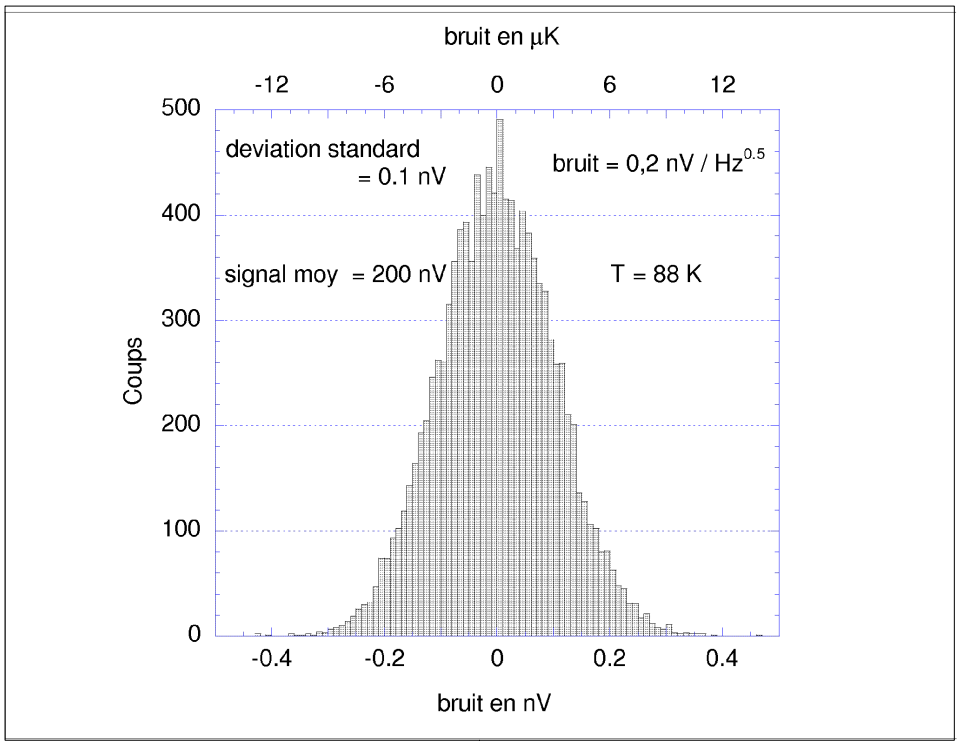


FIG. A.1 – *Bruit de notre expérience : dispersion de notre mesure.*

(effectué par la détection synchrone), nous obtenons un bruit de $\pm 0,1$ nV pour V_{ac}, ce qui correspond à un bruit en température de $\pm$ 3 μK sur T_{ac}. Nous avons donc une sensibilité de 10^{-4} pour des oscillations de 70 mK, dans nos conditions standards de mesure. La figure A.1 présente un histogramme traduisant le bruit de notre expérience.

Diminuer v_m, la vitesse de la rampe en température moyenne imposée à l'échantillon, nous permet de moyenner plus et d'augmenter notre résolution, mais le temps nécessaire pour une mesure augmente alors beaucoup. C'est ce que nous avons dû faire pour les expériences à faibles T_{ac} présentées au chapitre 4.2. Notre signal est alors divisé par 35 par rapport à notre configuration classique de mesure. Pour obtenir un bon rapport bruit/signal, nous avons moyenné notre signal environ 100 fois plus, ce qui nous à fait gagner un facteur 10 sur le bruit de notre mesure. Nous avons donc dû diminuer

notre vitesse de rampe jusqu'à 1 mK/min, afin de rester dans de bonnes conditions de mesure. Il était primordial que cette vitesse de rampe ne soit pas chaotique, et ce sur de longues périodes : en effet, la stabilité thermique du système est cruciale, puisque l'on veut mesurer des oscillations de 2 mK avec une sensibilité supérieure au pour mille, et pour parcourir 1 K à cette vitesse, il faut plus de 16 heures. Pour obtenir ces rampes, nous n'avons pas régulé la température de la plateforme, mais celle d'un écran thermique autour du porte–échantillon, en imposant un (faible) écart de température constant entre eux. La vitesse de rampe est alors gouvernée par les fuites thermiques entre le porte–échantillon et l'écran.

Au–dessus de 18 T, le bruit de notre expérience augmente d'un facteur ≈ 5 : on travaille alors dans une bobine hybride, et le système est soumis à des vibrations magnétiques et mécaniques. Le temps d'utilisation de la bobine est réduit, il est donc difficile de faire de longs moyennages pour améliorer le rapport bruit/signal. Quand cela est possible, il suffit d'augmenter T_{ac}, afin d'augmenter en conséquence le signal. Cependant, cela augmente aussi la plage en température sur laquelle le signal est convolué, ce qui n'est pas souhaitable quand on veut détecter une anomalie étroite.

A.2 Précision de l'expérience

Quand on utilise un chauffage lumineux, il n'est pas possible d'évaluer C directement, car on ne connait pas la puissance effectivement délivrée à l'échantillon. Il faut normaliser la mesure par rapport à une valeur connue. Le chauffage résistif permet en revanche une évaluation directe.

Dans le cas de notre montage, il y a deux fils connectés sur le chauffage (une résistance de carbone). On peut donc faire une mesure deux fils de la résistance pour calculer la puissance dissipée par effet Joule. Ces fils sont toutefois très résistifs, puisque nous avons choisi des fils très fins de constantan ($\varnothing$ 12 μm) afin de diminuer au maximum la fuite thermique parallèle à l'échantillon que constituent ces amenées. La résistance de carbone est de l'ordre de 1–2 kΩ, et celle des fils de 200 Ω. Notre mesure de la puissance reçue par l'échantilon est donc précise à $\approx 10\%$. Ce sont typiquement des puissances de l'ordre de 100 μW que l'on utilise pour obtenir des T_{dc} de quelques K (ces valeurs dépendent des montages utilisés).

La mesure précise de T_{ac} est aussi délicate : il faut connaître la dépendance en champ du pouvoir thermoélectrique des thermocouples : celle ci

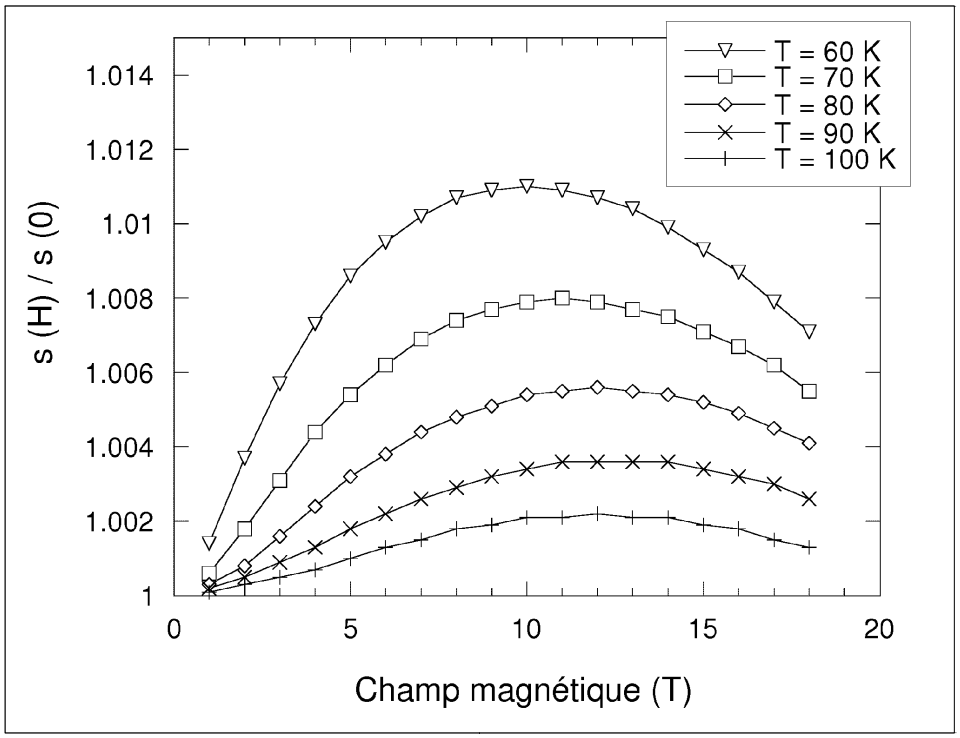


FIG. A.2 – *Dépendance du pouvoir thermoélectrique de nos thermocouples de constantan–chromel en fonction du champ magnétique à plusieurs températures. Ces courbes ont été obtenues en mesurant la chaleur spécifique d'un échantillon pur (4N) de cuivre.*

varie de façon non monotone, comme le montre la figure A.2.

La maîtrise de ces deux paramètres (puissance effectivement délivrée et pouvoir thermoélectrique) est indispensable pour obtenir des mesures quantitatives. Nos premières mesures avec un chauffage résistif ont correspondu avec nos premières mesures au LCMI. Faute de bien connaître ces paramètres, nous avons alors surestimé d'un facteur 2 le saut de chaleur spécifique à 26 T pour l'échantillon Y–Gen. Nous avons donc interprété à ce moment notre mesure comme un pic élevé de chaleur spécifique amoindri par les larges oscillations en température que nous imposions à notre échantillon afin de garder un bon rapport bruit sur signal. Des mesures réalisées par la suite,

dans de meilleures conditions, nous ont permis de mesurer plus précisément le comportement de cet échantillon.

Nous nous sommes aperçu de l'importance de la qualité des collages de notre montage, notamment du collage entre le chauffage et l'échantillon. Notre meilleur montage a été obtenu en utilisant du vernis General Electric dilué à l'éthanol seul, et en collant la résistance carbone avant d'y faire les contacts électriques des fils d'amenée. La valeur calculée de C est alors très proche des valeurs rapportées par la littérature (nous avons choisi comme référence la valeur de 1,505 $\mathrm{Jmol^{-1}K^{-2}}$ pour C/T à 95 K, et notre mesure donne 1,65 $\mathrm{Jmol^{-1}K^{-2}}$). Nos montages moins performants donnent des valeurs moins bonnes, de l'ordre de 20–30%. Qualitativement, ces montages ont tendance à se dégrader avec le temps : le bruit peut alors augmenter, voire la résistance carbone peut se décoller. Pour comparer toutes ces données, nous avons normalisé nos courbes par rapport à la valeur donnée par la littérature.

Le traitement des données pour l'échantillon Y–Gen, 5 fois plus petit, a été problématique. À 90 K, nous avons évalué les addenda a 50% de notre signal total, provenant majoritairement de la chaleur spécifique de la lame de verre. Cet effet a été mis en évidence en comparant des mesures en champ nul avec et sans lame de verre. Pour calculer la chaleur spécifique de cet échantillon, nous avons normalisé à 95 K nos mesures avec les données de la littérature.

Pour nos deux échantillons, toutes corrections effectuées, nous estimons notre incertitude absolue de l'ordre de 20%. Cette incertitude est importante : en effet, elle doit aussi être prise en compte lors de la détermination de la chaleur latente, car ce sont des valeurs absolues de la chaleur spécifique qui doivent être intégrées. Notons cependant que cette erreur est systématique, et qu'elle n'influe pas sur l'allure de la courbe ΔS en fonction du champ magnétique (figure 3.4).

Annexe B

Modélisation d'une transition du premier ordre mesurée par une technique de calorimétrie AC

Nous allons développer ici quelles peuvent être les interactions entre une transition du premier ordre et une méthode de calorimétrie AC. Nous allons essayer de répondre à deux questions :

- Pourquoi l'aire contenue sous le pic de chaleur spécifique associé à la fusion du réseau de vortex représente bien la chaleur latente de cette transition ?
- Comment une hystérésis peut provoquer une avance de phase lors de la transition ?

Dans le corps de ce manuscrit, en effet, nous avons considéré que nos mesures permettaient de mesurer la chaleur latente en s'appuyant sur plusieurs facteurs : l'invariance de notre signal mesuré vis–à–vis des conditions opératoires (sauf T_{ac}), la concordance avec les expériences magnétiques et calorimétriques.

Nous allons présenter ici une modélisation de mesures effectuées par un calorimètre AC pour apporter une justification d'un autre type.

Cette modélisation nous permet en outre d'expliquer en quoi nos résultats expérimentaux du chapitre 4.2 sont compatibles avec la présence d'une hystérésis.

B.1 Modèle utilisé

Nous avons présenté au chapitre 2 les équations qui décrivent le principe de la calorimétrie alternative. Ces équations ont cependant été obtenues en considérant la chaleur spécifique comme peu dépendante de T pendant les oscillations en température. En effet, l'équation différentielle correspondant au schéma thermique de cette technique (voir la figure 2.1) est la suivante :

$$C_{(T)} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + K\,(T - T_{bain}) \;=\; P_0\,(1 - \cos\omega t). \tag{B.1}$$

La solution T_{ac} que donne l'équation 2.3 en notation complexe a été obtenue en supposant $C_{(T)} = cte$. Dans le cas d'une transition du premier ordre idéale, quand C présente un dirac à T_{tr}, cette approximation n'est plus justifiée : C varie alors infiniment pour une variation infinitésimale de T. Il faut alors tenir compte de la non–linéarité de l'équation B.1. Dans le cas le plus général, cette équation n'a pas de solution facilement exprimable. Toutefois ce problème peut se résoudre analytiquement si on néglige la fuite thermique K devant $C\omega$, ce qui est justifié pour nos montages. La partie alternative de cette équation peut alors se réécrire ainsi :

$$C_{(T)} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \;=\; P_0\,\cos\omega t. \tag{B.2}$$

On pose alors

$$H_{(T)} \;=\; \int C_{(T)}\,\mathrm{d}T\ ,$$

une primitive de $C_{(T)}$. On a alors :

$$H_{(t)} \;=\; \int C_{(T(t))}\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t\ , \tag{B.3}$$

d'où l'équation B.2 :

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}_{(t)} \;=\; P_0\,\cos\omega t, \tag{B.4}$$

dont la solution évidente est

$$H_{(t)} \;=\; H_0\,\sin\omega t \;+\; H_{dc}, \quad \text{avec} \quad H_0 \;=\; \frac{P_0}{\omega}. \tag{B.5}$$

Quand on peut négliger K, c'est–à–dire quand on travaille dans de bonnes conditions de fréquence, l'équation non–linéaire en C peut donc se réécrire de façon linéaire en H, qui va donc osciller sinusoïdalement en réponse au chauffage quelle que soit la forme de $C(T)$. Physiquement, H représente l'enthalpie du système, qui échange de l'énergie de façon réversible avec le chauffage. Cette énergie est alors «utilisée» par le système soit pour varier sa température, soit pour transiter, provoquant les non–linéarités dans la courbes $T(t)$.

Pour modéliser notre mesure, il faut donc définir une chaleur spécifique «réelle», $C(T)$, que va mesurer notre appareillage virtuel. L'équation B.4 impose alors à $H(T)$ d'osciller sinusoïdalement avec une amplitude P_0/ω autour d'une valeur moyenne H_{dc} qui est un paramètre libre. Soit $\hat{H}$, la fonction réciproque de $H(T)$. On peut alors écrire :

$$T(t) \;=\; \hat{H}(H(t)) \;=\; \hat{H}(H_0 \,\sin\omega t + H_{dc}). \tag{B.6}$$

Pour obtenir T_{dc} et T_{ac}, il suffit de faire un développement en série de Fourier de $T(t)$ et de prendre les harmoniques zéro (partie DC) et 1 (partie alternative à la fréquence ω, ce que mesure la détection synchrone).

Dans ce modèle, T_{dc} représente alors la température moyenne de l'échantillon, et non son écart par rapport au bain comme dans nos expériences réelles. On en déduit alors la chaleur spécifique que mesure effectivement le calorimètre AC à cette température :

$$C_{mes(T_{dc})} \;=\; \frac{P_0}{T_{ac}\,\omega}. \tag{B.7}$$

En faisant varier la valeur moyenne de $H(t)$, on simule une rampe de T_{bain}, ce qui nous permet de «mesurer» la chaleur latente L_{mes} ; il suffit alors d'intégrer la courbe $C_{mes(T)}$ ainsi obtenue.

Nous allons maintenant appliquer cette démarche au cas d'une transition du 1er ordre. Notons cependant un point important : T_{ac} est notre *mesure*, et H_{ac} notre *excitation*. Pourtant, au chapitre 4.2, nous avons présenté T_{ac} comme un paramètre que l'on peut fixer afin de tester la nature de la transition. C'est un abus de langage, qui est justifié par le fait que T_{ac} varie peu lors de la transition : $\frac{\Delta T_{ac}}{T_{ac}} = \frac{\Delta C}{C} < 1\%$.

Dans la suite de cette annexe, nous poursuivrons cet abus, qui a l'avantage d'être explicite. Rappelons que les valeurs de T_{ac} sont données en unités rms.

B.2 Transition du premier ordre sans hystéresis

À l'aide de notre modèle, voyons comment une transition du premier ordre idéale est mesurée par une méthode de calorimétrie AC. Le but de cette question est de savoir si la chaleur latente mesurée par une méthode alternative correspond réellement à la chaleur latente de la transition. L'étude de différentes transitions dans des systèmes de cristaux liquides a montré que ce n'est pas toujours le cas [50].

La figure B.1 illustre l'effet d'une transition du premier ordre sur une oscillation en température. La transition est modélisée par un dirac, ce qui se traduit par une discontinuité à $H(T_{tr})$, dont la valeur vaut L. En réponse à l'excitation alternative, H oscille sinusoïdalement. À la transition, la température marque un plateau : l'énergie ne sert plus à changer la température de l'échantillon, mais à passer d'une phase à l'autre. $T(t)$ est toujours en phase avec $H(t)$, c'est–à–dire en retard de $\pi/2$ vis–à–vis du chauffage puisque nous avons négligé K. Notre modèle ne reproduit donc pas le pic négatif en phase qui accompagne une augmentation de C (voir au chapitre 4.2), ce qui est normal, puisque K est le responsable de cet effet, même s'il est petit devant $C\omega$. La non–linéarité des équations ne produit donc pas d'effet dans la phase de notre signal.

La figure B.2 présente la chaleur latente que mesure un calorimètre AC pour différentes valeurs de T_{ac}. Cette figure montre qu'une telle expérience ne mesure plus la chaleur latente quand les effets non–linéaires deviennent importants, c'est–à–dire quand les oscillations en température deviennent comparables à L/C. Quand $T_{ac} \gg L/C$, ces effets deviennent négligeables, et L_{mes} est très proche de L. Ce résultat peut sembler paradoxal : c'est pour les grandes oscillations qui convoluent le plus la transition que l'on mesure le mieux la chaleur latente. C'est la nature discontinue du dirac qui provoque cela ; pour de grandes oscillations, et donc pour de grandes énergies H_{ac}, la chaleur latente peut être considérée comme une perturbation du premier ordre dans les échanges énergétiques, et l'aire de la courbe mesurée traduira bien cette énergie. Pour les petites oscillations, la discontinuité de $H(T)$ ne peut plus être considérée comme une perturbation, et des harmoniques apparaissent alors dans le signal.

Nos résultats présentés à la figure B.2 ont été obtenus avec un rapport $L/C = 10^{-3}$ K, ce qui correspond à notre situation expérimentale. Quand on mesure cette transition avec des oscillations de 16 mK, l'erreur dans la mesure de la chaleur latente n'est que de 6%, ce qui est inférieur à nos barres

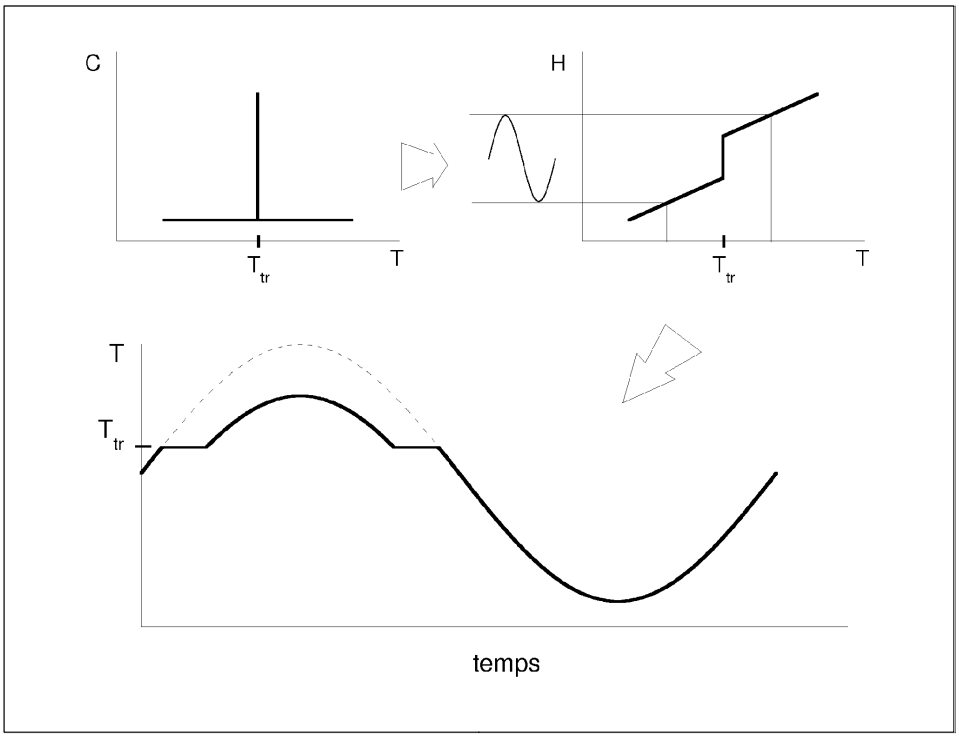


FIG. B.1 – *Description de notre modèle dans le cas d'un transition du premier ordre non hystérétique.*

d'erreur expérimentales. De plus, la transition que nous mesurons réellement est élargie sur une centaine de mK, ce qui doit atténuer les effets non–linéaires par rapport au dirac de notre modèle.

Ce résultat justifie donc nos mesures présentées au chapitre 3 : même en accentuant les effets non–linéaires au maximum en considérant une transition du premier ordre idéale, nous avons bien mesuré la chaleur latente de la transition du système de vortex dans nos configurations standards de mesure ($T_{ac} \approx 70$ mK). Toutefois, ces effets non–linéaires ne permettent pas d'expliquer un pic positif dans la phase du signal ou une diminution de la chaleur latente mesurée pour de petites oscillations en température : il faut introduire des effets non–thermodynamiques pour pouvoir expliquer ces observations expérimentales.

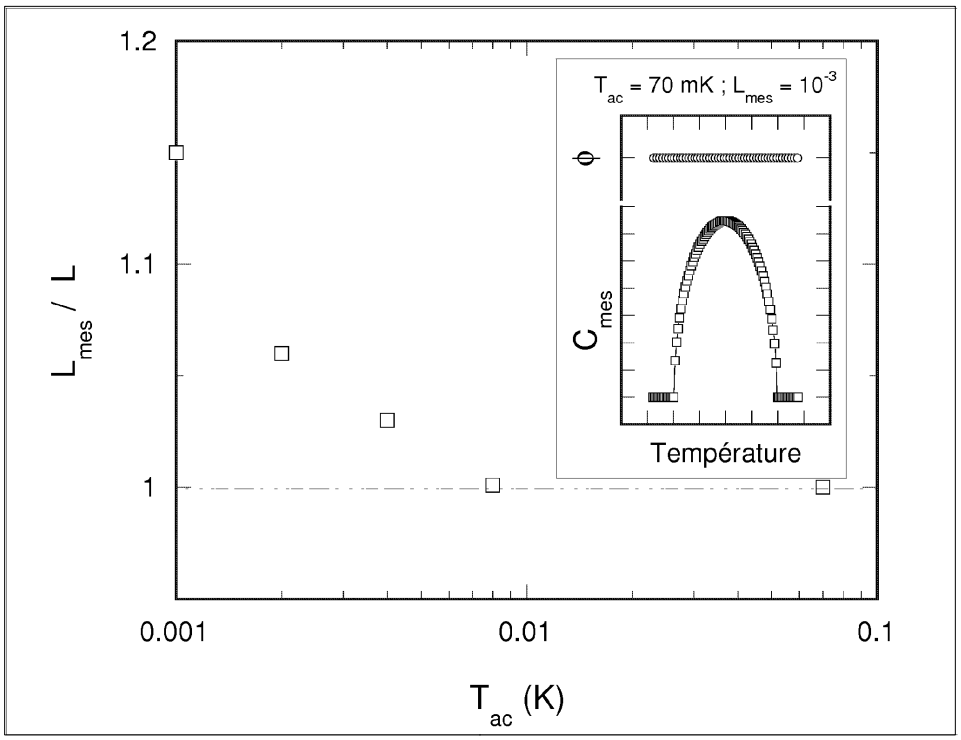


FIG. B.2 – *Évolution de L_{mes} en fonction de H_{ac}. Nous indiquons le T_{ac} correspondant à H_{ac} hors de la transition. Ces calculs ont été obtenus en prenant $C = 1$, $\omega = 1$ et $L = 10^{-3}$ (unités si). En insert, une courbe expérimentale simulée : la phase du signal ne présente pas d'anomalie, et ce quelque soit T_{ac}.*

Notons que dans les cristaux liquides, les chaleurs latentes sont plus importantes que dans le système de vortex. Les effets non–linéaires que nous venons de décrire peuvent peut–être expliquer en partie les problèmes rapportés dans ces systèmes car le rapport L/C devient plus élevé. Toutefois notre modèle ne considère que les effets réversibles, alors que des effets non réversibles peuvent perturber la mesure [48, 49]. Nous avons montré au chapitre 4.1 que de tels effets étaient absents de nos mesures.

B.3 Transition du premier ordre hystérétique

Nous allons maintenant montrer qu'une hystérésis peut introduire un effet positif dans la phase du signal mesuré, comme celui que l'on observe expérimentalement. Nous ne nous intéresserons plus à la valeur de la chaleur latente mesurée : en effet, dans notre modélisation de l'hystérésis que nous allons présenter, nous avons fait des hypothèses assez fortes qui provoquent des variations non monotones de la température, rendant la chaleur latente de la transition difficile à mesurer. Dans la mesure où nous avons déjà expliqué qualitativement le comportement de la chaleur latente vis–à–vis de T_{ac} en terme de fusion ou solidification partielle, nous allons ici nous intéresser exclusivement au comportement de la phase du signal mesuré.

Pour introduire l'hystéresis, nous avons considéré deux températures différentes de transition pour la fusion (T_f) et pour la solidification (T_s). Ces deux températures sont indépendantes des conditions expérimentales (ω, H_{ac} et H_{dc}) de notre modèle. La thermodynamique nous impose la relation suivante : $T_s < T_f$; on ne peut pas basculer d'un état stable à un état metastable. Nous supposons aussi qu'à ces deux températures la chaleur latente s'échange à la fréquence ω. Cette hypothèse est importante, et discutable. En effet, l'image classique que l'on peut avoir d'une transition du premier ordre hystérétique est la surfusion de l'eau. À l'introduction d'un germe, l'eau surfondue peut cristalliser de façon quasi instantanée, ce qui n'est pas compatible avec notre hypothèse. Cependant, tous les états métastables ne basculent pas de cette façon vers leur état d'équilibre : cette hypothèse nous permet d'appliquer notre modèle, qui a l'avantage de la simplicité. De plus nous avons travaillé avec des oscillations H_{ac} suffisamment grandes pour que les oscillations de température pic–pic ($2\sqrt{2}T_{ac}$) soient toujours plus grandes que la largeur de l'hystérésis ΔT_{tr} : ainsi nous évitons le problème d'une oscillation en température entière dans un système métastable, ce qui aurait

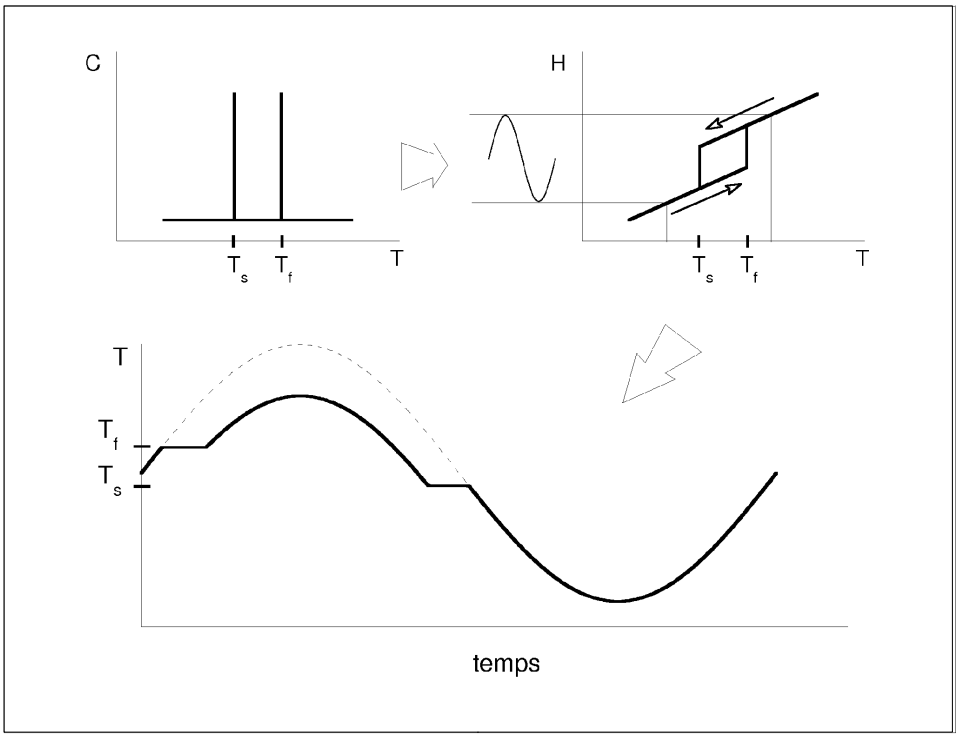


FIG. B.3 – *Description d'une transition du premier ordre hystérétique dans le cadre de notre modèle.*

demandé de plus fortes hypothèses. Malgré ces restrictions, nous avons pu montrer comment une hystéresis pouvait produire un pic positif dans la phase du signal d'un calorimètre AC.

La figure B.3 illustre bien la différence fondamentale introduite par l'hystérésis dans notre mesure : les oscillations de température ne sont plus symétriques entre la montée et la descente. $T(t)$ n'est alors plus en phase avec $H(t)$, ce qui se traduit par l'apparition d'un déphasage *positif* lors de la transition (voir la figure B.4). Le signe de cette variation de phase est régi par le sens de l'hystérésis de $H(T)$, c'est–à–dire par le fait que $T_s < T_f$. Cette avance de la phase ne correspond pas à un changement dans le retard du signal : dans notre modèle, nous avons négligé K. Il correspond simplement à une déformation du signal, qui se traduit par l'apparition d'un signal en quadrature.

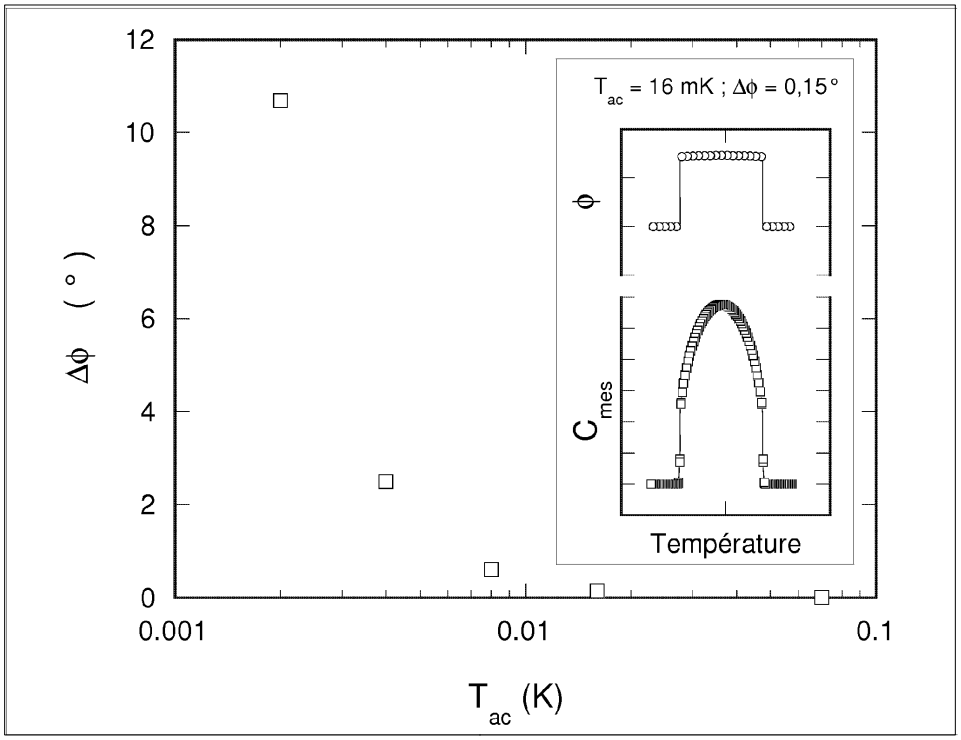


FIG. B.4 – *Hauteur du pic de la phase de C_{mes} en fonction de différents T_{ac}. Les valeurs de C, L et ω sont les mêmes qu'au paragraphe précédant, une hystérésis de 4 mK a été introduite. En insert, une courbe expérimentale simulée : la phase du signal présente une anomalie de 0,15°.*

La figure B.4 montre que cet effet devient de plus en plus important quand T_{ac} se rapproche de ΔT_{tr} ; l'asymétrie est alors plus importante par rapport à la taille du signal.

Nos mesures présentées au chapitre 4.2 sont donc bien compatibles avec la présence d'une hystérésis à la transition. Notre modèle prévoit en effet l'apparition d'un pic positif dans la phase de notre signal, dont les valeurs ont à peu près le bon ordre de grandeur : l'insert de la figure B.4 montre un déphasage de 0,15° pour un T_{ac} de 16 mK et une hystérésis de 4 mK. Expérimentalement, nous observons des déphasages de l'ordre de 0,1° dans l'échantillon Y–Arg. Pour des oscillations plus petites, notre modèle présente des effets en phase qui deviennent énormes (plus de 10° de déphasage quand $T_{ac} = 2$ mK), car les effets non–linéaires deviennent alors très importants. Dans nos mesures, cet effet n'est pas observé, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, comme au paragraphe précédent, le fait que la transition réelle soit élargie doit être pris en compte pour les petites oscillations. D'autre part, pour les petits T_{ac}, nous avons montré au chapitre 4.2 qu'il y a fusion et solidification partielles, ce qui se traduit par une diminution de la chaleur latente apparente. Cela signifie qu'une partie des vortex ne participe plus à ces effets. Si tout le système de vortex était bloqué dans un état métastable, il n'y aurait plus ni de pic en chaleur spécifique, ni de pic dans la phase.

Notons cependant que tout phénomène créant une asymétrie dans l'oscillation en température sera responsable d'une variation de la phase, le facteur déterminant pour que cet effet soit positif étant que l'asymétrie soit dans *le même sens* que celle créée dans notre modèle. Nous avons montré qu'une hystérésis convenait, mais d'autres explications peuvent sans doute être invoquées.

Annexe C

Note ajoutée après rédaction

L'analyse du chapitre 3.5 repose sur le fait que l'échantillon Y–Gen a été démaclé : une contrainte uniaxiale a été appliquée sur cet échantillon pendant 10 minutes à 400°C. La disparition des macles a été suivie lors du démaclage sous lumière polarisée [57]. Les deux orientations cristallographiques que sépare une macle apparaissent de couleurs différentes sous cet éclairage ; après le démaclage, l'échantillon semblait monochrome, donc monodomaine.

L'observation d'un champ terminateur B_{low} dans cet échantillon contredit alors l'hypothèse des macles comme origine de ce champ [39, 40, 44]. Pour contrôler l'état cristallographique de l'échantillon, des mesures complémentaires ont été réalisées avec le groupe de Konczykowski et Van Der Beek au Laboratoire des Solides Irradiés de l'école polytechnique [100], après la rédaction de ce manuscrit. En plus d'une expérience d'imagerie sous lumière polarisée, une imagerie en couplage magnéto–optique a été réalisée, permettant de connaître la distribution du champ magnétique dans l'échantillon. Les résultats sont présentés figure C.1.

Les images obtenues sous lumière polarisée montrent effectivement un échantillon monochromatique. Toutefois, un agrandissement de l'image montre que l'échantillon est marqué par des lignes sombres, plus ou moins épaisses, portées par deux directions privilégiées orthogonales. Ces lignes sont en fait constituées chacune de deux macles parallèles qui définissent une étroite bande d'orientation cristallographique opposée, qui apparaît de couleur sombre sous cet éclairage. L'échantillon Y–Gen est bien majoritairement monodomaine, mais les macles sont toujours présentes dans son volume, groupées en paires. Le «démaclage» a donc bien sélectionné une orientation cristal-

lographique, mais il n'a pas supprimé les macles. La distribution du flux magnétique lors d'une montée et d'une descente en champ confirme ce résultat (voir la figure C.1) puisque les profils obtenus sont caractéristiques d'un piégeage des vortex volumique.

Bien que la persistance de B_{low} pour un champ magnétique incliné reste à être expliquée, les macles semblent donc pouvoir être à l'origine de ce champ, à l'inverse de la conclusion du chapitre 3.5.

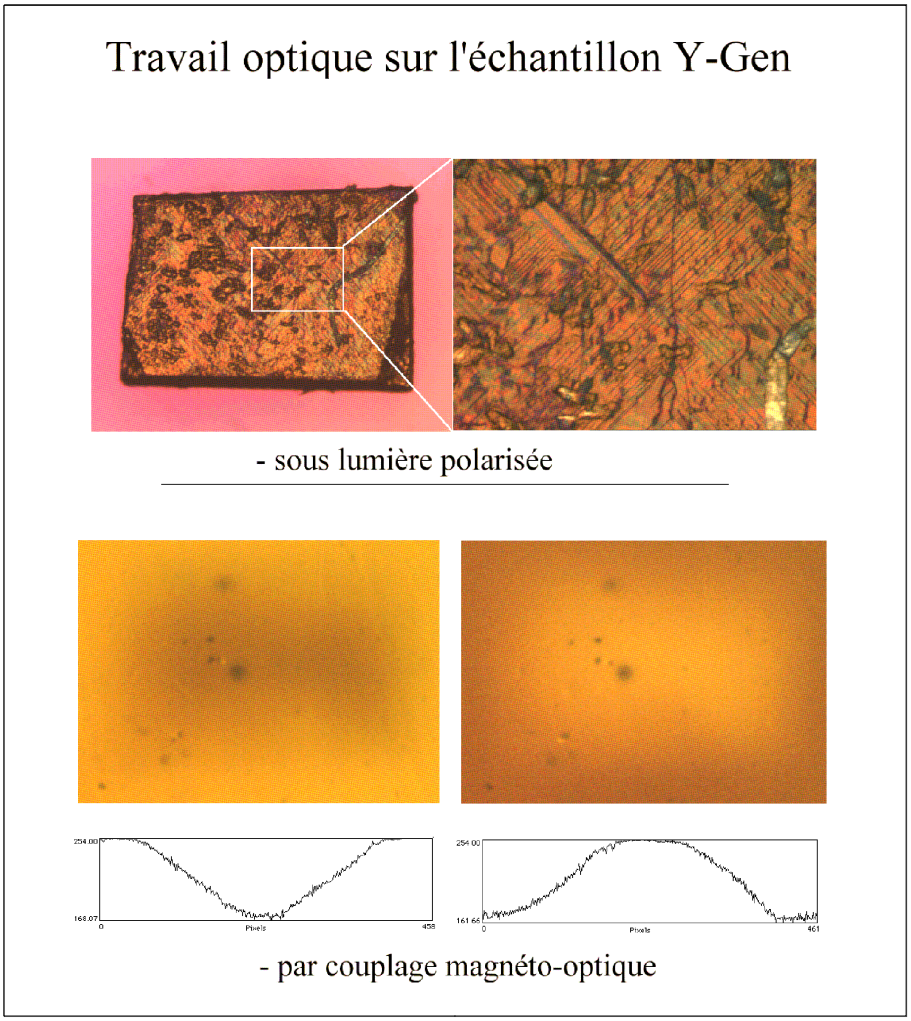


FIG. C.1 – *Images de l'échantillon Y–Gen. En haut : images réalisées sous lumière polarisée, avec deux agrandissements différents. La couleur est caractéristique de l'orientation cristallographique. En bas : images réalisées en couplage magnéto–optique, après augmentation (à gauche) et diminution (à droite) d'un champ magnétique appliqué de quelques centaines de gauss à 77 K. La couleur est caractéristique de la valeur locale du champ magnétique. Une coupe latérale de l'échantillon représentant le profil du champ local en unité arbitraire est représentée sous les images.*

NOTE AJOUTÉE APRÈS RÉDACTION

Bibliographie

Bibliographie

[1] G. Waysand et J. Matricon, *La guerre du froid*, Seuil (1994).

[2] P.–G. De Gennes, *Superconductivity of Metalls and Alloys*, Addison–Wesley, Reading (1966).

[3] G. Eilenberg, Phys. Rev. **153**, 584 (1967).

[4] B. A. Huberman and S. Doniach, Phys. Rev. Lett. **43**, 950 (1979).

[5] D. S. Fisher, Phys. Rev. B **22**, 1190 (1980).

[6] P. L. Gammel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1666 (1988).

[7] D. Feinberg, J. Phys. III France **4**, 169 (1994).

[8] G. Blatter *et al.*, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).

[9] A. Houghton, R. A. Pelcovits and A. Subdø, Phys. Rev. B **40**, 6763 (1989).

[10] E. H. Brandt, Phys. Rev. Lett. **63**, 1106 (1989).

[11] M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **62**, 1415 (1989).

[12] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **43**, 130 (1991).

[13] M. A. Moore, Phys. Rev. B **39**, 136 (1989).

[14] M. A. Moore, Phys. Rev. B **45**, 7336 (1992).

[15] M. A. Moore, Phys. Rev. B **55**, 14136 (1997).

[16] H. Safar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 824 (1992).

[17] M. Charalambous *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 436 (1993).

[18] H. Safar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3800 (1993).

[19] T. Giamarchi and P. Le Doussal, Phys. Rev. B **55**, 6577 (1997).

[20] M. J. P. Gingras and D. A. Huse, Phys. Rev. B **53**, 15193 (1996).

[21] D. Ertaş and D. R. Nelson, Physica (Amsterdam) **272C**, 79 (1996).

[22] D. S. Fisher, Phys. Rev. Lett. **78**, 1964 (1997).

[23] W. Jiang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1438 (1995).

[24] S. N. Gordeev *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 645 (1998).

[25] V. B. Geshkenbein, L. B. Ioffe and A. I. Larkin, Phys. Rev. B **48**, 9917 (1993).

[26] *La physique des transitions*, Presses Universitaires de France, 1970.

[27] H. Pastoriza *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2951 (1994).

[28] E. Zeldov *et al.*, Nature (London) **375**, 373 (1995).

[29] D. Majer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1166 (1995).

[30] B. Revaz *et al.*, Europhys. Lett. **33**, 701 (1996).

[31] T. Nishizaki *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 82 (1996).

[32] R. Liang, D. A. Bonn and W. Hardy, Phys. Rev. Lett. **76**, 835 (1996).

[33] U. Welp *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4809 (1996).

[34] J. A. Fendrich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2073 (1996).

[35] D. E. Farrell *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 11807 (1996).

[36] A. Schilling and O. Jeandupeux, Phys. Rev. B **52**, 9714 (1995).

[37] A. Schilling *et al.*, Nature (London) **382**, 791 (1996).

[38] A. Schilling *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4833 (1997).

[39] M. Roulin *et al.*, J. Low Temp. Phys. **105**, 1099 (1996).

[40] A. Junod *et al.*, Physica (Amsterdam) **275C**, 245 (1997).

[41] M. Roulin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1722 (1998).

[42] M. Roulin *et al.*, Science **273**, 1210 (1996).

[43] B. Billon *et al.*, in *Proceedings of the APS March meeting 1998*, Section U37, and private communications.

[44] B. Billon, thèse de l'Université de Grenoble I, soutenue le 1er octobre 1998.

[45] B. Billon *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 1 (1997).

[46] P. F. Sullivan and G. Seidel, Phys. Rev. **173**, 679 (1968).

[47] C. Marcenat *et al.*, Physica (Amsterdam) **282C–287C**, 2059 (1997).

[48] K. A. Q. O'Reilly and B. Cantor, Proc. R. Soc. Lond. A **452**, 2141 (1996).

[49] P. R. Garnier and M. B. Salamon, Phys. Rev. Lett. **27**, 1523 (1971).

[50] X. Wen *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 5131 (1992).

[51] A. Carrington *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R8674 (1997).

[52] E. Babić, B. Leontić and M. Vulkelić, Journal of Physics E **4**, 382 (1971).

[53] A. Buzdin and D. Feinberg, Physica (Amsterdam) **220C**, 74 (1994).

[54] V. Vulcanescu, thèse de l'Université de Paris–Sud, centre d'Orsay, soutenue le 21 mars 1997.

[55] M. Roulin *et al.*, in Proceedings of the ASI *Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics*, (1998), Kluwer Academic Publishers.

[56] D. L. Kaiser *et al.*, J. Cryst. Growth **85**, 593 (1987).

[57] A. Erb, communication privée.

[58] U. Welp, résultats non publiés.

[59] A. Erb *et al.*, Physica (Amsterdam) **245C**, 245 (1995).

[60] A. Erb *et al.*, J. Low Temp. Phys. **105**, 1023 (1996).

[61] T. B. Lindemer *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1775 (1989).

[62] G. Blatter, V. B. Geshkenbein and A. I. Larkin, Phys. Rev. Lett. **68**, 875 (1992).

[63] F. Bouquet *et al.*, in Proceedings of the ASI *Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics*, (1998), Kluwer Academic Publishers.

[64] M. J. W. Dodgson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 837 (1998).

[65] M. J. W. Dodgson *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 14498 (1998).

[66] D. López *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1070 (1998).

[67] G. W. Crabtree *et al.*, in Proceedings of the ASI *Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics*, (1998), Kluwer Academic Publishers.

[68] A. Erb *et al.*, preprint, cond–mat/9805222.

[69] T. K. Worthington *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 11854 (1992).

[70] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii (1980), *Statistical Physics, 3rd edition Part 1*, p. 451, 493, Pergamon Press, Oxford.

[71] B. Khaykovitch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 2555 (1996).

[72] B. Khaykovitch *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R517 (1997).

[73] P. H. Kes *et al.*, J. Phys. I France **6**, 2327 (1996).

[74] T. Nishizaki, T. Naito and N. Kobayashi, Physica (Amsterdam) **282–287C**, 2117 (1997).

[75] K. Deligiannis *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2121 (1997).

[76] W. K. Kwok *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2614 (1994).

[77] M. Willemin *et al.*, à paraître dans Phys. Rev. Lett. **81** (1998).

[78] S. Ryu and D. Stroud, Phys. Rev. Lett. **78**, 4629 (1997).

[79] E. A. Jagla and C. A. Balseiro, Phys. Rev. B **55**, 3193 (1997).

[80] A. Schilling, communications privées.

[81] M. Rajeswari and A. K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B **47**, 3036 (1993).

[82] K. Hirata *et al.*, in Proceedings of *International Workshop on Vortex Physics in High–Temperature Superconductors*, Hachimantai Japan, June 1998.

[83] A. K. Nguyen and A. Subdø, Phys. Rev. B **57**, 3123 (1998).

[84] E. K. H. Salje, *Phase transitions in ferroelastic and co–elastic crystals (...)*, Cambridge University Press (1993).

[85] H. Ma and S. T. Chui, Phys. Rev. Lett. **67**, 505 (1991).

[86] G. Blatter and B. I. Ivlev, Phys. Rev. B **50**, 10272, (1994).

[87] A. Schilling *et al.*, Physica (Amsterdam) **194–196B**, 1555 (1994).

[88] R. de Andrade, Jr. and O. F. de Lima, Phys. Rev. B **51**, 9383, (1995).

[89] H. Ghamlouch *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 9070 (1996).

[90] J. Shimoyama *et al.*, Physica (Amsterdam) **282C–287C**, 2055 (1997).

[91] T. Sasagawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4297 (1998).

[92] C. Marcenat, R. Calemczuk and A. Carrington, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, World Scientific (1995).

[93] J. W. Loram *et al.*, Phil. Mag. B, **65**, 1405 (1992).

[94] N. Overend, M. A. Howson and I. D. Lawrie, Phys. Rev. Lett. **72**, 3238 (1994).

[95] A. Junod, *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 19, Nova Science Publishers (1996).

[96] M. Roulin, A. Junod and E. Walker, Physica (Amsterdam) **260C**, 257 (1996).

[97] T. Schneider *et al.*, preprint.

[98] J. R. Cooper *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1730 (1997).

[99] A. K. Nguyen and A. Subdø, in Proceedings of the ASI *Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics*, (1998), Kluwer Academic Publishers.

[100] K. Van Der Beek and M. Konczykowski, communications privées.

Abstract

The mixed phase of type II superconductors is characterised by the existence of vortices of supercurrent that each enclose a magnetic flux quantum. Whereas the vortices order themselves in a lattice for most fields and temperatures in the mixed phase of conventional superconductors, the phase diagram for the high critical temperature superconductors is much more complex. We present here a thermodynamic study of the system of vortices for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, mainly based on specific heat experiments, but also on magnetisation measurements. To carry out the experimental work a modulated temperature calorimeter was developed, allowing us to achieve a very good resolution over a wide range of magnetic field.

Our results confirm the existence of a first order thermodynamic transition in the mixed phase. We also present an original way to test the presence of a possible hysteresis associated with this transition by exploiting the oscillatory principle of our technique.

The question of the existence of a low temperature high field vortex phase is dicussed. Above a characteristic field B_{cr}, which can reach very high values depending on the sample (up to 26 T), we find the latent heat associated with the first order transition disappears and the transition becomes continuous. By performing both magnetisation and specific heat experiments we show that B_{cr} is related to pinning of the vortices. The existence of a third thermodynamically stable vortex phase at high field, different from the two phases at low field separated by the first order transition, does not seem to be compatible with our data.

Key Words

Superconductivity	Copper Oxides	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Vortices	Melting	
Specific Heat	Magnetisation	

Résumé

L'état mixte des supraconducteurs de type II est caractérisé par l'existence de vortex, quanta de flux définis par des boucles de supercourants. Alors que dans les supraconducteurs conventionnels ces vortex s'ordonnent en réseau dans pratiquement tout l'état mixte (réseau d'Abrikosov), le diagramme de phase dans le plan champ-température est beaucoup plus riche dans les supraconducteurs à haute température critique. Nous présenterons ici une étude thermodynamique du système de vortex dans le composé $YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$, réalisée principalement par des mesures des chaleur spécifique, mais également par des mesures d'aimantation. Expérimentalement, nous avons porté nos efforts sur le développement d'un calorimètre par modulation de température, atteignant ainsi une très bonne résolution et permettant le travail sous champ magnétique élevé.

Nos mesures confirment l'existence d'une transition thermodynamique, du premier ordre, dans le système de vortex. Nous présentons de plus un test original de la présence éventuelle d'une hystérésis lors de cette transition, grâce au principe alternatif de notre mesure.

Nous discutons aussi la question de l'existence d'une phase de vortex basse température haut champ. En effet au dessus d'un champ caractéristique B_{cr}, qui peut être très élevé selon l'échantillon (jusqu'à 26 T), la chaleur latente disparaît et la transition devient continue. Le couplage entre mesures d'aimantation et mesures de chaleur spécifique montre l'importance du désordre dans cette disparition, et nous explorons plusieurs hypothèses pour expliquer nos résultats. L'existence d'une phase de vortex entièrement différente des deux phases mises en jeu lors de la transition du premier ordre à bas champ ne semble pas compatible avec nos mesures.

Mots clés :

Supraconductivité	Cuprates	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Vortex	Fusion	
Chaleur spécifique	Aimantation	