



HAL
open science

**Développement instrumental pour les mesures de
résistivité sous pression hydrostatique. Étude de
systèmes à électrons corrélés d'ytterbium et de la famille
A_{0,33}V₂O₅.**

Estelle Colombier

► **To cite this version:**

Estelle Colombier. Développement instrumental pour les mesures de résistivité sous pression hydrostatique. Étude de systèmes à électrons corrélés d'ytterbium et de la famille A_{0,33}V₂O₅. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00305344

HAL Id: tel-00305344

<https://theses.hal.science/tel-00305344>

Submitted on 24 Jul 2008

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.

Thèse

soutenue publiquement le 26 Mai 2008 par

Estelle COLOMBIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble 1

Discipline : **Physique**

**Développement instrumental pour les mesures de
résistivité sous pression hydrostatique. Étude de
systèmes à électrons corrélés d'ytterbium et de la
famille $A_{0.33}V_2O_5$**

Composition du jury :

K. HASSELBACH	Président du jury
P. BONVILLE	Rapporteur
E. JANOD	Rapporteur
D. BRAITHWAITE	Directeur de thèse
P. CANFIELD	Examineur
D. JACCARD	Examineur

Thèse préparée au sein du Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité
Institut Nanosciences et Cryogénie
CEA - Grenoble

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la région Rhône-Alpes qui a financé la bourse grâce à laquelle j'ai pu réaliser cette thèse.

Je remercie Pierre Bonville et Etienne Janod, qui ont accepté d'être rapporteurs, pour leur lecture attentive du manuscrit malgré les contraintes de temps. Je remercie Klaus Hasselbach, le président du jury et les examinateurs, Didier Jaccard et Paul Canfield qui est venu de loin pour cette occasion.

Je veux remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Daniel Braithwaite, qui a su se rendre disponible et attentif à mon travail de façon quotidienne pour m'aider à avancer au cours de ces trois années. Son approche vis-à-vis des problèmes expérimentaux et ses réponses claires et concrètes pour répondre à toutes mes questions, de la plus simple à plus délicate m'ont particulièrement motivée pour ce travail.

Je remercie les « occupants » de l'aile A du bâtiment C1 que j'ai pu cotoyer au quotidien, en particulier Marie-José Blanchard, Jean-Michel Martinod, Jean-Luc Thomassin, Pierre Payet-Burin et Michel Boujard sur lesquels j'ai pu compter lorsque j'avais un problème technique. Bernard Salce, Elena Hassinger et Georg Knebel pour le temps consacré et leur aide au cours de l'utilisation de leurs cryostats de prédilection. Je remercie aussi les membres du « groupe matériaux » qui m'ont très bien accueillie lors de mes passages au D5, en particulier Gérard Lapertot qui m'a initiée à la synthèse de cristaux, et Karine Mony pour les mesures par diffraction de rayons X.

Je tiens aussi à remercier les nombreux post-docs, thésards et stagiaires que j'ai pu rencontrer au laboratoire, tout au long de cette thèse. Leur présence m'a été bien agréable pour les échanges d'expériences, partages de galères, et de plaisanteries qui apportent un peu de détente au milieu d'un montage délicat ou entre deux lignes de rédaction.

Enfin, je remercie mes proches, amis et famille pour leur soutien et leur intérêt pour ce travail, et en particulier Etienne qui a eu le courage de me supporter, même dans les périodes difficiles de la fin de thèse.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Techniques expérimentales	3
1.1 Dispositifs cryogéniques	3
1.2 Mesures sous pression	4
1.2.1 Principe des cellules à enclumes	4
1.2.2 Les manomètres	5
1.2.3 Les cellules Bridgman	7
1.2.4 Les cellules à enclumes diamant	8
1.2.5 La cellule Bridgman modifiée	10
1.3 Mesures physiques	10
1.3.1 Résistivité	10
1.3.2 Chaleur spécifique	11
1.3.3 Susceptibilité magnétique alternative	14
2 Cellule Bridgman adaptée pour un milieu liquide	17
2.1 Introduction	17
2.2 Motivations	18
2.3 Contexte : techniques de pression	18
2.3.1 La cellule piston-cylindre	19
2.3.2 La cellule à enclumes cubiques	19
2.3.3 Les adaptations de cellules Bridgman	19
2.4 Mise au point	21
2.4.1 Réalisation préalable : conception d'une nouvelle cellule mesurable au PPMS	21
2.4.2 Principe de départ	23
2.4.3 Choix des dimensions du joint	24
2.4.4 Choix du type de fil. Mise en place des échantillons dans la cellule	27
2.5 Tests	27
2.5.1 Choix du liquide transmetteur de pression	27
2.5.2 Thermalisation de la cellule	32
2.5.3 Conditions de pression	35
2.6 Premiers résultats	40
2.6.1 Comparaison entre la stéatite et le Fluorinert	41
2.6.2 Comparaison entre l'argon et le Fluorinert	43
2.6.3 Autre approche pour l'adaptation d'une cellule Bridgman	44

2.7	Conclusion	44
3	Composés d'ytterbium à valence intermédiaire	45
3.1	Introduction	45
3.1.1	Les fermions lourds	45
3.1.2	Intérêt des composés d'ytterbium à valence intermédiaire	45
3.1.3	Les interactions mises en jeu	46
3.1.4	Le Point Critique Quantique	47
3.1.5	La relation de Kadowaki-Woods	48
3.2	YbAl ₃	49
3.2.1	Présentation du composé	49
3.2.2	Caractérisation à pression ambiante	50
3.2.3	Recherche d'un point critique quantique	51
3.2.4	Conclusion	56
3.3	YbCu ₂ Si ₂	56
3.3.1	Présentation du composé	56
3.3.2	Synthèse, caractérisation et choix des cristaux	56
3.3.3	Anisotropie de la résistivité	59
3.3.4	Magnétorésistance	64
3.3.5	Mesures sous pression	65
3.3.6	Diagramme de phase	76
3.4	Conclusion générale	78
4	Composés à échelles de spins : la famille A_{0.33}V₂O₅	81
4.1	Introduction	81
4.1.1	Principe d'une échelle de spins	81
4.1.2	Études expérimentales	82
4.2	Présentation de la famille A _{0.33} V ₂ O ₅	83
4.3	Préparation et mesures à pression ambiante.	86
4.3.1	Méthodes testées pour la préparation des contacts	86
4.3.2	Résistivité	87
4.3.3	Chaleur spécifique	89
4.4	Mesures sous pression	90
4.4.1	Résistivité	90
4.4.2	Susceptibilité alternative	93
4.5	Conclusions	94
	Conclusions et perspectives	97
	Annexe	101
	A Montage d'une cellule Bridgman avec milieu liquide	101
	Bibliographie	103

Liste des publications et communications relatives à ce travail de thèse	111
Abstract	113
Résumé	115

Introduction

L'application d'une pression hydrostatique sur un échantillon solide permet de faire varier les interactions microscopiques en modifiant les distances interatomiques. Cela peut permettre d'atteindre et d'étudier des états non observables à pression ambiante. On peut citer par exemple la richesse des propriétés découvertes près d'une instabilité quantique lorsque par un ajustement précis de la pression, une transition de phase est amenée à se produire à température nulle ou très basse. Mais cette richesse s'accompagne souvent d'une relative fragilité des phénomènes qui peuvent être très sensibles à la qualité des échantillons et à l'homogénéité des conditions de pression. Ainsi, ces études sont fortement tributaires de la maîtrise de l'instrumentation. Il est évident que plus la pression où les phénomènes étudiés se produisent est élevée, plus les études deviennent difficiles. De même, certains composés fragiles ou sensibles sont bien plus difficiles à étudier sous pression que d'autres.

L'objectif de ce travail a été d'étendre le champ des investigations possibles vers ces cas où les pressions nécessaires sont élevées ou les composés sensibles, tout en maintenant d'excellentes conditions de pression. Nous détaillerons dans le premier chapitre les techniques expérimentales disponibles au laboratoire, et que nous avons utilisées au cours de cette thèse. Parmi ces techniques, la cellule à enclumes diamant offre d'excellentes conditions de pression. Cependant, elle n'est pas toujours bien adaptée, en particulier étant donné le faible volume de travail disponible. Un des objectifs principaux de cette thèse est la mise au point d'une nouvelle technique de pression bien adaptée aux composés que l'on souhaite étudier, au niveau de la gamme et des conditions de pression, ainsi que d'un volume de travail assez grand. Le chapitre 2 expose cette technique développée à partir de la technique Bridgman déjà existante que nous avons modifiée pour adapter un milieu transmetteur de pression liquide. Nous décrivons le travail nécessaire pour la mise au point. Des résultats sont présentés pour mettre en évidence le gain en hydrostaticité.

Un objet de très nombreuses études est le point critique quantique magnétique, qui est le point du diagramme de phase (p, T) où une transition magnétique a lieu à température nulle. Une variété de phénomènes a pu être observée à proximité de cette zone dominée par les fluctuations magnétiques. L'effet le plus spectaculaire est la supraconductivité dont le mécanisme à l'origine pourrait être des fluctuations de spins.

En particulier, de nombreux composés de cérium, dits à fermions lourds, présentent un point critique quantique magnétique et une phase supraconductrice à proximité. Cette phase est très sensible à la qualité des échantillons et de la pression. Un de ces deux critères non respecté peut empêcher l'établissement de la supraconductivité.

Les composés à valence intermédiaire à base d'ytterbium, étudiés dans cette thèse, peuvent être vus comme l'équivalent électronique des composés de cérium par analogie électron-trou (la couche 4f du cérium est presque vide tandis que celle de l'ytterbium est presque pleine). Aucune phase supraconductrice n'a encore été observée à proximité du point critique quan-

tique dans un composé d'ytterbium et la qualité insuffisante des échantillons ou des conditions de pression est une des raisons possibles à cela. Nous souhaitons réaliser pour différents composés d'ytterbium, une étude détaillée autour du point critique quantique et rechercher la présence d'une éventuelle phase supraconductrice. Les atouts de ce travail de thèse sont la possibilité de mesurer jusqu'à très haute pression (8 GPa) dans de très bonnes conditions des échantillons de bonne qualité.

Dans le chapitre 3, nous présentons la recherche d'un point critique quantique par des mesures de résistivité sous pression pour YbAl_3 et l'étude d' YbCu_2Si_2 autour de la zone de pression où un ordre magnétique apparaît.

Le chapitre 4 est consacré aux composés à échelles de spins tels que $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ou $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ qui peuvent présenter une phase supraconductrice. Les modèles théoriques de ces systèmes quasi-unidimensionnels permettent la prédiction d'une supraconductivité causée par l'existence d'un ordre de charge. Une meilleure connaissance de ces mécanismes pourrait contribuer à la compréhension des cuprates à haute température critique, prometteurs en vue d'applications. Nous souhaitons mesurer le champ magnétique critique et son anisotropie, qui peuvent nous donner des indications sur les origines de cette supraconductivité. Très peu d'études sur la phase supraconductrice des systèmes à échelles de spins ont été réalisées, à cause des difficultés expérimentales. Il est en effet nécessaire d'atteindre de très hautes pressions pour observer cette phase, dans de très bonnes conditions d'hydrostaticité nécessaires à ces échantillons fragiles.

Nous réalisons dans ce chapitre une description générale de ces systèmes, puis en particulier de la famille $\text{A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Nous présentons les mesures de résistivité à pression ambiante et sous pression en utilisant la cellule du chapitre 2 pour $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Enfin, nous discutons des probables raisons qui nous ont empêché d'observer la phase supraconductrice devant apparaître au-delà de 6.5 et 7 GPa respectivement.

Chapitre 1

Techniques expérimentales

Les travaux expérimentaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la mesure jusqu'aux très basses températures de différentes propriétés physiques de composés sous hautes pressions. Nous allons présenter dans ce chapitre les techniques expérimentales disponibles au laboratoire, qui nous ont permis d'effectuer ces études.

1.1 Dispositifs cryogéniques

Parmi les dispositifs cryogéniques disponibles au laboratoire, nous avons eu l'occasion d'utiliser des cryostats à ^4He et à ^3He , qui nous ont permis d'atteindre des températures respectives d'environ 1.4 et 0.4 K par pompage sur le bain. En utilisant un cryostat à dilution, dont le principe de fonctionnement est basé sur le mélange des deux isotopes précédent, nous avons atteint des températures inférieures à 100 mK.

Nous allons nous attarder sur un autre dispositif que nous avons largement utilisé pour une gamme variée de mesures : le PPMS développé par Quantum Design.

Le PPMS (Physical Property Measurement System)

Le PPMS, développé par Quantum Design est un cryostat couplé à un système de mesure automatisé. Il est ainsi possible de réaliser de façon très simple et rapidement une multitude de mesures, dont la résistivité et la chaleur spécifique que nous avons utilisé. Des porte-échantillons spécifiques sont dédiés à chaque type de mesure, ce qui simplifie les préparatifs. Une bobine supraconductrice nous permet d'atteindre des champs jusqu'à 9 T. Il est possible d'atteindre 1.8 K pour les mesures standard par pompage sur le bain d'hélium, et l'utilisation d'une canne à ^3He permet d'atteindre des températures inférieures à 0.4 K. La conception du cryostat le rend très peu consommateur, et il est possible de ne remplir la garde d'azote que tous les dix jours et le réservoir d'hélium tous les quinze jours (de l'ordre de 80 L).

Le gros avantage de ce système est sa rapidité. Par exemple, une mesure de résistivité entre 300 et 2 K est réalisée en 5 heures. De plus, la chambre de l'échantillon pour les mesures traditionnelles à ^4He est relativement spacieuse et nous avons pu y insérer des cellules de pression jusqu'à 2.3 cm de diamètre et 6 cm de hauteur, moyennant l'adaptation d'un connecteur spécifique au PPMS.

1.2 Mesures sous pression

1.2.1 Principe des cellules à enclumes

Pour générer une pression, nous exerçons une force sur une surface déterminée. La pression est le rapport entre la force et la surface sur laquelle cette force est appliquée. Étant donné les gammes de pression sur lesquelles nous avons travaillé, les unités que nous utiliserons par la suite sont le kilobar et le gigapascal, où 1 kbar correspond à 0.1 GPa.

Nous avons utilisé au cours de cette thèse des cellules Bridgman et des cellules diamant qui font partie de la catégorie des cellules à enclumes. Le principe consiste à écraser entre deux enclumes un joint percé d'une cavité cylindrique au centre qui constitue la chambre de pression, où l'échantillon est situé. Cette chambre est remplie d'un milieu transmetteur de pression, solide ou liquide suivant les cas. Le volume de la chambre va diminuer sous chargement de façon à augmenter la pression par l'intermédiaire du milieu transmetteur, qui ne doit pas être trop compressible. La déformation plastique du joint contre les enclumes va permettre d'assurer son étanchéité et sa bonne tenue par friction. Le terme enclume provient de la forme des deux pièces entre lesquelles la chambre est comprimée, comme illustré figure 1.1. Cette forme

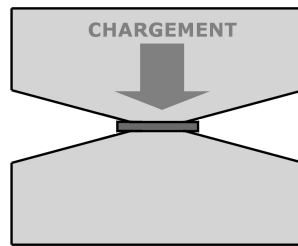


Fig. 1.1: Principe général des cellules à enclumes : une chambre de pression est comprimée entre deux enclumes en opposition.

offre l'avantage d'avoir une petite surface de contact, appelée table, et donc la possibilité d'atteindre des pressions importantes (10 à 20 GPa pour le type de mesures que nous avons réalisé). La forme conique qui part de cette surface permet un grand volume qui renforce la solidité de la pièce. Cependant, une petite surface de contact implique un diamètre limité de la chambre de pression et la taille des échantillons s'échelonne de la centaine de micromètre au millimètre suivant les cellules. Les corps de ces cellules (typiquement 3 cm de diamètre et 7 cm de hauteur pour les cellules Bridgman) peuvent être suffisamment compacts pour permettre leur utilisation sous fort champ magnétique ou très basse température, par exemple dans un cryostat à dilution.

De bonnes conditions de pression sont essentielles pour la qualité des mesures. Dans le cas idéal, elles sont qualifiées d'hydrostatiques, c'est-à-dire que la distribution de pression autour de l'échantillon est homogène et qu'il n'existe ni gradients ni contraintes de cisaillement. Ce cas est vérifié lorsque le milieu transmetteur de pression utilisé à l'intérieur d'une cellule est liquide. Si ce milieu est solide, il possèdera une force de frottement interne capable de supporter des gradients de pression ou des efforts de cisaillement. La précision d'une mesure peut alors être altérée par des variations de pression au sein du milieu transmetteur, ou par un échantillon détérioré. Même si la solidification a lieu au cours de la descente en température, l'hydrostaticité aura été établie à température ambiante et sera bien meilleure que pour un

milieu solide lors du chargement. Les causes de non-hydrostaticité seraient alors principalement dues aux contractions thermiques et aux brusques variations de volume éventuellement créées lors de la solidification.

Avant de détailler les deux types de cellules utilisés, nous nous intéressons aux manomètres, qui en plus de déterminer la pression sont souvent de bons indicateurs des conditions d'hydrostaticité.

1.2.2 Les manomètres

Le manomètre est choisi suivant le type de mesure réalisé, et la gamme de pression utilisée. Par exemple, pour les cellules Bridgman, un manomètre résistif sera tout à fait approprié tandis que les enclumes diamant transparentes permettront de déterminer la pression par mesure optique. Nous allons présenter un certain nombre de manomètres fréquemment employés, qui peuvent être utilisés dans les cellules déjà exposées, et que nous aborderons à nouveau dans le prochain chapitre.

Les manomètres résistifs

Suivant le manomètre résistif utilisé, la pression peut être déterminée à température ambiante ou à basse température. Pour le plomb et l'étain, c'est à basse température, à partir de leur température de transition supraconductrice T_c que l'on détermine la pression. Le plomb a été étalonné sous pression jusqu'à 30 GPa [1], par la technique de fluorescence du rubis. T_c diminue de 7.2 K à pression ambiante jusqu'à 1.2 K à 30 GPa.

Pour déterminer la pression à température ambiante, on peut par exemple utiliser les transitions de phase structurales du Bismuth à 2.55, 2.69 et 7.3 GPa, respectivement pour les transitions I-II, II-III et III-V, celle du thallium à 3.67 GPa [2], ou du baryum à 5.53 GPa [3]. Le manganin est un alliage de cuivre, manganèse et nickel fréquemment utilisé, dont la résistance varie peu avec la température et augmente quasi-linéairement avec la pression, au moins jusqu'à 8 GPa. On utilise en général de petites bobines pour minimiser les contraintes uniaxiales auxquelles ce fil est très sensible [4] et qui permettent d'avoir une résistance plus élevée dans un petit volume.

Lors de mesures dans une cellule, la pression peut varier avec la température du fait des contractions thermiques, et il peut être utile d'avoir un manomètre à haute et à basse température. Ainsi, pour le plomb, un modèle a été développé [2] de façon à déterminer sa résistance sous pression pour des températures au moins supérieures à 100 K, dans la zone où la contribution des phonons est majoritaire.

La fluorescence du rubis

Des mesures optiques permettent aussi de déterminer la pression. Parmi elles, la plus répandue est la fluorescence du rubis que nous utilisons au laboratoire pour les cellules diamant. Pour réaliser l'excitation, nous nous servons d'un laser à argon dont la puissance maximale est 50 mW. A température ambiante, on observe deux raies sur le spectre d'excitation, R_1 et R_2 situées dans le visible (de longueurs d'ondes $\lambda_{R_1}=694.24$ nm et $\lambda_{R_2}=692.82$ nm). Ces raies se déplacent sous pression de façon linéaire vers les plus grandes longueurs d'onde jusqu'à environ 20 GPa [5; 6]. La raie R_1 est la plus intense, et peut facilement être observée à basse

température, tandis que R_2 devient très peu visible. En dessous de 77 K, les variations de λ_{R_1} avec la température sont faibles et peuvent être négligées.

Évaluation de l'hydrostaticité

Ces jauges de pression peuvent aussi être utilisées pour évaluer les conditions d'hydrostaticité. Les manomètres résistifs donnent plutôt une indication locale. Par exemple, les gradients de pression entre les fils de tension du plomb créent un élargissement de sa transition supraconductrice.

Des matériaux qui présentent une transition structurale à haute température peuvent de la même manière indiquer des gradients de pression, mais c'est un élargissement en pression à température fixe que l'on observe alors.

Le manganin n'est plus fiable dès l'apparition de faibles gradients de pression car il ne supporte pas les déformations. Il est de ce fait particulièrement sensible aux conditions d'hydrostaticité, et constitue donc un bon indicateur de la pression de solidification d'un mélange. Une technique pour cela consiste à insérer dans une cellule de pression deux petites bobines de manganin similaires placées parallèlement et perpendiculairement au chargement [7; 8]. Une augmentation de résistivité identique doit être observée entre les deux tant que les conditions sont hydrostatiques. La solidification du milieu est mise en évidence lorsque la dépendance des résistivités des deux bobines n'est plus la même.

Pour le rubis, on prend la largeur à mi-hauteur du pic comme référence pour contrôler l'hydrostaticité. La présence de gradients de pression ou de contraintes de cisaillement résulte en un élargissement des raies. Il est possible de contrôler l'hydrostaticité dans l'ensemble de la cellule où de façon locale. Pour la première option, plus utilisée et plus simple à mettre en oeuvre, plusieurs morceaux de rubis sont répartis dans la chambre de pression. L'élargissement des raies est significatif d'une augmentation des gradients de pression dans la cellule. En utilisant un dispositif de focalisation [5], il est possible de sonder la pression localement dans la chambre. Pour cela, une fine poudre de rubis est disposée uniformément à l'intérieur de la chambre et la pression est déterminée sur plusieurs zones de la cellule pour comparaison.

Le plomb, mou, a tendance à moins percevoir les gradients de pression et en particulier les contraintes de cisaillement puisqu'il s'y adapte facilement. A l'inverse, le rubis est très dur et constitue un bon indicateur de ces contraintes. Cependant, du fait de sa dureté, le rubis n'est pas sensible aux faibles contraintes de cisaillement. Les gradients de pression déterminés à partir de plusieurs sondages locaux seront donc moins faussés et l'on obtient la limite hydrostatique du milieu avec plus de précision [5].

Ainsi, d'après plusieurs études croisées pour différents milieux, il apparaît qu'un début de dégradation de l'hydrostaticité détecté par un manomètre n'est pas forcément indicateur de la solidification, mais plutôt de l'apparition de contraintes suffisamment élevées dans le milieu transmetteur pour qu'il y soit sensible. Le mélange 1 : 1 pentane : isopentane est un exemple parmi d'autres. Il apparaît comme hydrostatique jusqu'à 7 GPa d'après une étude utilisant la fluorescence du rubis [5], et jusqu'à 5 GPa si le manomètre utilisé est une bobine de manganin [4]. Ces différences de sensibilité des manomètres à l'hydrostaticité sont relativement importantes, et amènent parfois à des conclusions divergentes quant à la limite hydrostatique des milieux.

1.2.3 Les cellules Bridgman

De façon rigoureuse, toutes les cellules à enclumes sont des cellules Bridgman, du nom du concepteur de cette géométrie d'enclume. Nous nommerons par abus de langage "cellule Bridgman" les cellules que nous allons décrire dans ce paragraphe, dérivées de la technique mise au point par Bridgman [9]. Elles sont utilisées au laboratoire pour les mesures de résistance. Un exemple de montage est représenté figure 1.2. La pression est induite par des

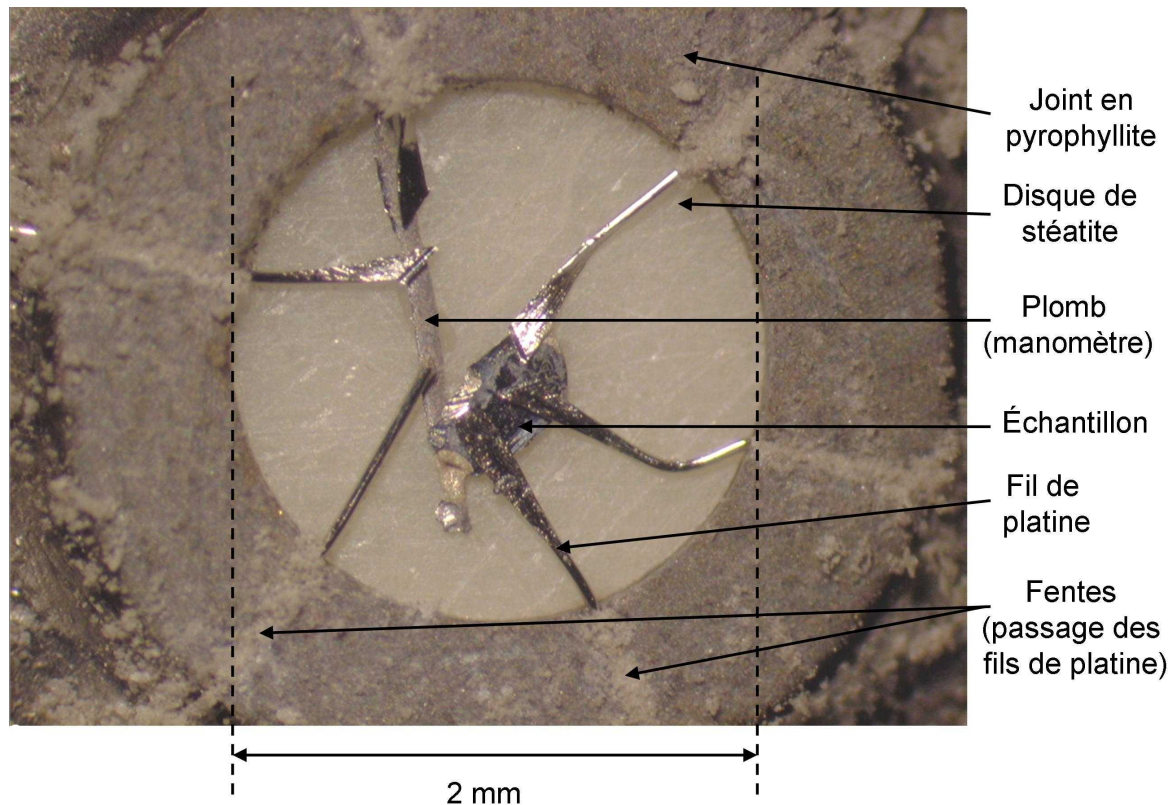


Fig. 1.2: Cellule Bridgman avec des enclumes en carbure de tungstène. Les contacts sont réalisés en posant directement les fils de platine sur les échantillons. Les échantillons sont montés en série (une goutte de laque d'argent réalise un contact électrique entre les deux à pression ambiante). Les fentes dans le joint sont rebouchées avec de la poudre de pyrophyllite après insertion des fils.

enclumes en carbure de tungstène ou en diamant fritté. Le premier matériau est amagnétique et permet de réaliser des mesures sous champ, mais reste limité à des pressions inférieures à 10 GPa. Les enclumes en diamant sont utilisables jusqu'à 30 GPa, mais contiennent des éléments magnétiques qui empêchent les mesures sous champ. Pour chacun des deux matériaux, le diamètre de la table de l'enclume est 3.5 et 2 mm respectivement, de façon à ce que l'on obtienne la pression maximale acceptable sans que les enclumes cassent pour une force maximale de 60 kN.

Le joint est un anneau en pyrophyllite dont le fort coefficient de friction permet de contenir le milieu transmetteur de pression par contact contre l'enclume. Il reste en même temps suffisamment malléable pour induire de la pression en se déformant. La pyrophyllite (composé de Al_2O_3 , SiO_2 et H_2O) possède également l'avantage d'être isolant. Il est ainsi possible de faire passer les fils de mesure à travers des fentes creusées dans le joint. L'inconvénient de ce

matériau est sa porosité, qui nécessite d'utiliser un milieu transmetteur de pression solide. C'est habituellement de la stéatite, un minéral principalement constitué de talc (composition proche de la pyrophyllite : MgO , SiO_2 et H_2O) qui remplit cette fonction. Ce matériau a été choisi, outre ses propriétés d'isolant, pour son faible coefficient de friction interne qui lui permet une faible résistance au cisaillement. On obtient ainsi une pression quasi-hydrostatique, avec des gradients de pression de l'ordre de 5 à 10% [10]. On utilise deux disques dont les dimensions (100 μm d'épaisseur et diamètre ajusté sur le joint soit légèrement inférieur à 2 mm) sont choisies pour obtenir un facteur de remplissage proche de 75%. Cette valeur permet une stabilité optimale du joint [11], dont le diamètre intérieur a tendance à se rétrécir puis à s'agrandir, ce qui augmente les gradients de pression.

Suivant la taille des tables d'enclumes, deux ou trois échantillons en série peuvent être mesurés. Un de ces échantillons est du plomb qui assure le rôle de manomètre. Les contacts sont réalisés directement dans la chambre de pression, en insérant des fils de platine par les fentes creusées dans le joint. Étant donné la taille relativement grande des échantillons, il est souvent possible de poser l'extrémité aplatie et recoupée des fils de platine directement sur l'échantillon. Autrement, il faut lui souder des fils d'or. Les contacts électriques sont finalement réalisés lorsque la pression est appliquée. L'isolation de la partie inclinée des enclumes qui sont conductrices, est assurée par une fine couche de colle époxy (Araldite standard). Le gros inconvénient de ce type de cellule reste les conditions quasi-hydrostatiques offertes, qui peuvent être tout à fait acceptables pour l'étude d'un certain nombre d'échantillons, mais catastrophiques pour d'autres, comme nous verrons au chapitre 2.

1.2.4 Les cellules à enclumes diamant

Ces cellules ont des enclumes en diamant monocristallin qui permettent d'atteindre des pressions jusqu'à plusieurs centaines de GPa. Elles peuvent être utilisées pour une large gamme de mesures, notamment grâce à la transparence des enclumes qui permet des mesures optiques. Ainsi, nous avons utilisé des cellules diamant pour des mesures de résistivité et de chaleur spécifique où l'on peut atteindre 10 à 20 GPa. Un exemple de cellule pour chaque type de mesure est représenté figure 1.3. Une mesure de susceptibilité magnétique a également été réalisée dans une cellule diamant.

La taille des enclumes en diamant est limitée, à cause de leur prix et de leur disponibilité, ce qui oblige à avoir de faibles volumes de travail dans la chambre de pression. Nous disposons au laboratoire d'enclumes de 0.7 et 1 mm de diamètre de table, ce qui correspond à des chambres respectivement de 0.35 et 0.5 mm de diamètre pour une hauteur d'environ 100 μm . Il est ainsi difficile de mesurer des échantillons de plus de 200 à 300 μm de long. Du fait de ces petites dimensions, les cellules diamant présentent plus de difficultés techniques au montage que les cellules Bridgman et ne sont pas utilisables pour tous les composés.

L'utilisation d'un joint métallique en acier inoxydable a été privilégiée, pour sa rigidité, qui permet de bien contenir le milieu transmetteur de pression et pour sa malléabilité nécessaire afin d'obtenir des pressions importantes malgré un milieu compressible. De plus, l'étanchéité du joint permet d'utiliser un milieu transmetteur de pression liquide. L'inconvénient d'un joint métallique est sa conductivité, et il faut donc l'isoler pour faire parvenir des fils de mesure dans la chambre de l'échantillon. La réalisation de la couche d'isolant est une étape délicate. Un mélange de poudre d'alumine et d'époxy (stycast blanche) est déposé sur le joint puis

pressé contre l'enclume avant polymérisation à 70°C. Si la couche obtenue est trop fine, un contact électrique avec le joint risque d'apparaître sous pression, et si elle est trop épaisse, l'isolation va entrer dans la chambre de pression et réduire le volume disponible pour l'échantillon. Le milieu transmetteur que nous avons utilisé est de l'argon, qui, en tant que gaz rare, offre de bonnes conditions hydrostatiques du fait de ses faibles liaisons interatomiques. Une étude réalisée au laboratoire par fluorescence du rubis dans une cellule diamant a montré un élargissement des raies de fluorescence uniquement à partir de 8 GPa

Des nappes, obtenues à partir de fils d'or écrasés sont placées entre le joint et l'enclume pour assurer le relais des fils de l'échantillon. Pour les mesures de résistivité, les faibles dimensions de l'échantillon contraignent en général à le souder par une méthode de décharge capacitive qui exige un composé bon conducteur. La mesure d'un échantillon mauvais conducteur est par contre difficile, puisqu'elle implique de coller à la laque d'argent les 4 fils de mesure et nécessite une certaine surface. Du fait de la forte compressibilité du milieu transmetteur, le volume de la chambre de pression diminue beaucoup et les fils de l'échantillon subissent d'importantes contraintes. Il est donc nécessaire de les couder dans le même sens pour les mesures de résistivité, de façon à ce que l'échantillon tourne autour de lui-même quand le volume de la chambre diminue, ce qui évite l'arrachement des fils de mesure ou des contact directs entre eux.

Une fois le chargement à l'argon effectué, un faisceau laser amené via une fibre optique

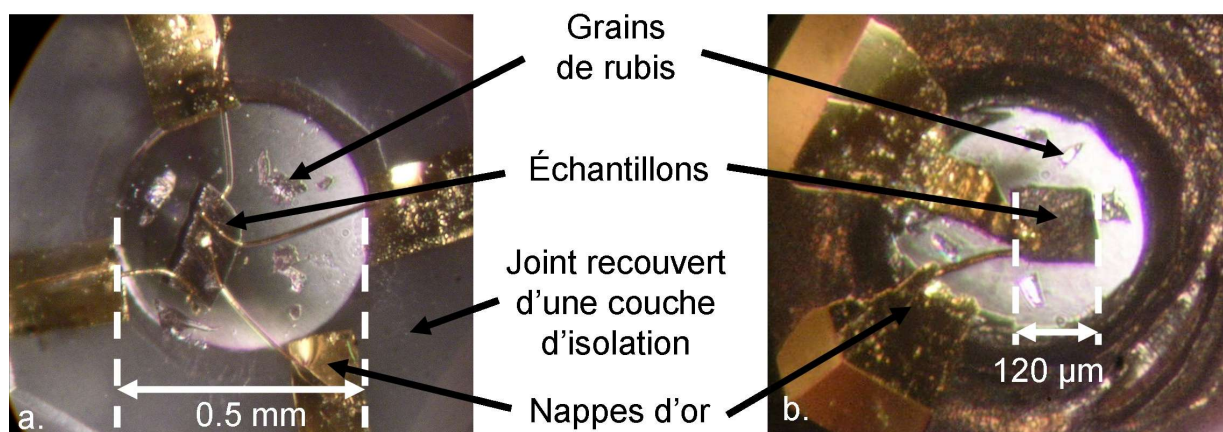


Fig. 1.3: Exemple de montage de cellules diamant. a. En résistivité avant chargement. La table a un diamètre de 1 mm. b. En chaleur spécifique à une pression de 6.5 GPa. La table a un diamètre de 0.7 mm.

contre l'enclume permet de déterminer la pression par fluorescence de petits morceaux de rubis disposés dans la chambre de pression. Cette méthode est également utilisable à basse température, grâce à des fibres optiques montées sur la canne de mesure.

Il est possible d'obtenir une meilleure hydrostaticité avec de l'hélium liquide, mais la procédure de chargement est un peu plus compliquée. La cellule est plongée dans un bain d'hélium pompé de façon à obtenir de l'hélium superfluide qui est plus dense. En effet, un inconvénient de ce milieu est sa compressibilité (réduction de volume d'un facteur 5 entre 0 et 30 kbars) qui augmente le risque d'échec sous pression.

Il a été développé au laboratoire un dispositif qui permet de modifier la pression de la cellule directement à l'intérieur du cryostat à basse température [12]. La force, qui peut atteindre

environ 25 kN, est générée à froid, grâce à un soufflet mis sous pression avec de l'hélium et couplé avec un amplificateur de force. Cette technique permet de réduire le nombre de cycles thermiques imposés à la cellule, ce qui lui assure une plus grande longévité et fait gagner du temps. Un autre avantage concerne la meilleure précision en pression. D'une part, on s'affranchi des variations de pression entre haute et basse température, habituellement difficiles à maîtriser. D'autre part, les pas en pression réalisés sont de l'ordre du kbar, ce qui est très utile pour suivre par exemple l'apparition d'une transition sous pression (Point critique quantique...). Ce dispositif est particulièrement bien adapté lorsque le milieu transmetteur est de l'hélium, puisqu'il offre une excellente hydrostaticité même si la pression est appliquée lorsqu'il est solide. Par contre avec de l'argon, on observe que la raie R_1 obtenue par fluorescence rubis s'élargit sous pression à basse température comparé à la température ambiante. Pour l'instant, l'utilisation de ce dispositif est limité au cryostat à ^4He et la température est environ 1.3 K, mais l'adaptation à une dilution peut permettre d'atteindre 100 mK.

1.2.5 La cellule Bridgman modifiée

Dans certaines circonstances, aucune des deux techniques précédentes n'est adaptée. C'est le cas par exemple lorsque le composé est sensible aux conditions de pression et que des difficultés dans la réalisation des contacts électriques nécessitent une taille d'échantillon relativement importante. Nous avons mis au point pour ce type de situation un dispositif permettant d'utiliser la technique Bridgman avec un milieu liquide. Nous le détaillerons au chapitre 2.

1.3 Mesures physiques

1.3.1 Résistivité

Pour les mesures de résistivité, 4 fils conducteurs sont soudés à l'échantillon, deux aux extrémités qui amènent le courant et deux autres pour mesurer la tension. De cette façon, il est possible de s'affranchir des résistances des fils et des contacts, souvent plus importantes que la résistivité de l'échantillon lui-même, en ayant une résistance d'entrée dans le système de mesure suffisamment élevée pour empêcher tout courant de circuler dans les fils de mesure de la tension. La résistivité ρ , est intrinsèque à un matériau, contrairement à la résistance R qui dépend des dimensions de l'échantillon mesuré. Si l'on mesure un barreau tel que les lignes de courant entre les fils de tension soient parallèles et rectilignes, la résistivité se déduit de la résistance par la relation :

$$R = \frac{V}{I} = \frac{E \cdot l}{\frac{E}{S \cdot \rho}} = \frac{\rho * l}{S}$$

Où S représente la section de l'échantillon et l la longueur entre les deux fils de tension. Le rapport $F = \frac{l}{S}$ est appelé facteur de forme.

À très basse température, la résistivité résiduelle ρ_0 , qui est la résistivité de l'échantillon extrapolée à 0 K, dépend des collisions des électrons avec les défauts du cristal (impuretés, lacunes, dislocations, surfaces...). Par contre, à haute température, tous les échantillons d'un même composé métallique ont la même résistivité, au moins lorsqu'on leur a soustrait la résistivité

résiduelle. En effet, ce sont alors les grandeurs macroscopiques qui priment, dont la contribution due à la diffusion des électrons par les phonons est en général la plus importante. Ainsi, le critère utilisé pour caractériser la qualité d'un échantillon est le rapport de résistivité résiduel RRR qui est le rapport entre la résistivité à haute température (à 300 K en général) et la résistivité résiduelle. On utilise parfois par commodité la valeur de la plus basse résistance mesurée au lieu de ρ_0 .

Des dispositions particulières sont nécessaires pour réaliser des mesures de résistivité sous pression, en particulier dans les cellules à enclumes, du fait de la petite taille des échantillons. En effet, il est alors nécessaire de réaliser 4 soudures électriques sur un échantillon de quelques centaines de μm de long. La technique la plus appropriée pour cela, dont nous disposons au laboratoire est la soudure par point. Deux micromanipulateurs sont utilisés, un pour placer le fil d'or sur l'échantillon et l'autre pour amener par-dessus une pointe de tungstène. L'échantillon est posé sur une plaque conductrice reliée à la masse. Une décharge capacitive calibrée est alors transmise par la pointe et fait fondre l'or sur l'échantillon. On obtient ainsi un bon contact électrique et thermique. Ce procédé ne s'applique évidemment qu'aux matériaux bons conducteurs, et peut être remplacé par un collage des fils de mesure avec un conducteur tel que de la laque d'argent.

Nous avons effectué nos mesures de résistivité à pression ambiante comme sous pression soit en utilisant une détection synchrone soit avec le PPMS. Ce dernier propose deux types de mesures :

- Soit une mesure de résistivité classique, avec un courant continu.
- Soit une mesure dite de "transport AC". Un courant alternatif à une fréquence donnée est injecté dans l'échantillon. Le signal mesuré est filtré à cette fréquence pendant un intervalle de temps défini par l'utilisateur, entre 0.1 et 10 s. Ce type de mesure permet donc une meilleure précision, comme l'illustre la figure 1.4, avec un bruit qui peut être diminué jusqu'à un facteur proche de 10. Nous avons travaillé à une fréquence de 17 Hz, pour éviter que la mesure soit perturbée par la fréquence de réseau ou ses harmoniques.

Nous avons travaillé avec des courants variant de 0.1 à 1 mA suivant la gamme de température. Malgré un bruit parfois important, il peut être nécessaire de choisir une valeur suffisamment faible pour ne pas chauffer l'échantillon et ne pas fausser la mesure. Si l'on mesure un même échantillon à deux courants différents, une translation vers les plus basses températures de la courbe de résistivité au plus fort courant doit indiquer un chauffage de l'échantillon.

1.3.2 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est la quantité de chaleur qu'il faut apporter à un gramme d'un matériau pour que sa température augmente d'un degré. Étant donné les conditions de travail, sur des matériaux solides, nous travaillons implicitement avec la chaleur spécifique à pression constante. Parmi les intérêts de ce type de mesure, on peut noter la mise en évidence nette des transitions, le sondage sur le volume des propriétés de l'échantillon et l'accès à des grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie libre ou l'entropie.

Nous avons réalisé deux types de mesures différentes :

- Par relaxation lors de la caractérisation d'échantillons à pression ambiante avec le PPMS
- Par calorimétrie alternative [12; 13] lors de mesures sous pression dans une cellule diamant.

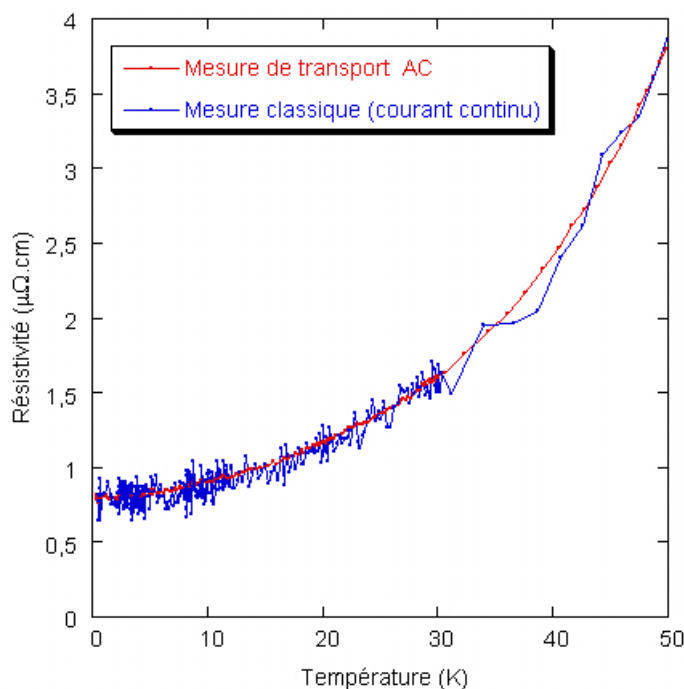


Fig. 1.4: Comparaison avec le PPMS entre les mesures de résistivité classique et transport AC moyenné sur 10 s, pour un même échantillon et un même courant d'excitation.

La méthode de relaxation

C'est une méthode quantitative basée sur l'observation de la relaxation thermique de l'échantillon lorsqu'on lui applique un pulse de chaleur. Elle est bien appropriée aux petits échantillons, typiquement de quelques milligrammes, dont le temps de diffusivité interne, qui caractérise la rapidité de l'échantillon pour atteindre l'équilibre thermique est faible.

L'échantillon est collé avec une goutte de graisse, pour un bon contact thermique, sur une plaquette où se situent un chauffage et un thermomètre. Des fils métalliques relient mécaniquement, thermiquement, et électriquement la plaquette avec le support. Une quantité de chaleur connue est apportée à l'échantillon à puissance constante pendant une durée donnée. L'échantillon, dont le temps de diffusivité interne est beaucoup plus faible que la constante de temps thermique du système $\tau = C/K_B$, voit ensuite sa température diminuer via une fuite K_B avec le bain thermique qui est à la température T_B . L'équation différentielle qui régit cette relaxation est :

$$C \cdot \frac{dT}{dt} = K_B(T_B - T)$$

La calorimétrie alternative

Cette technique est particulièrement bien adaptée pour des échantillons de taille encore plus petite, dont la constante de temps de mise en équilibre thermique est très faible. En effet, contrairement à la méthode précédente basée sur le régime transitoire, et qui demande des constantes de temps relativement importantes pour rendre possible la mesure, la présente technique doit être utilisée pour la mesure d'échantillons beaucoup plus petits, puisqu'on travaille en régime alternatif établi. Une adaptation de la technique à pression ambiante [13] a

été réalisée pour des mesures sous pression dans une cellule diamant [12].

La grosse difficulté sous pression est relative au couplage thermique de l'échantillon avec son environnement, c'est-à-dire le milieu transmetteur de pression, le thermocouple, le joint, et l'ensemble de la cellule. Or, cette méthode présente l'intérêt d'être basée sur le découplage d'un petit échantillon avec son environnement, par application d'une puissance alternative. Le but est de trouver la fréquence de travail adéquate, assez basse pour que l'équilibre thermique soit établi dans l'échantillon, tout en restant assez élevée pour que l'amplitude des oscillations de température de l'échantillon dépende surtout de sa capacité calorifique, et pas de la fuite thermique vers le bain.

Un modèle simplifié de cette méthode, proposé par Sullivan *et al.* [13], présente un échantillon couplé au bain par une fuite thermique comme indiqué figure 1.5. On obtient alors à

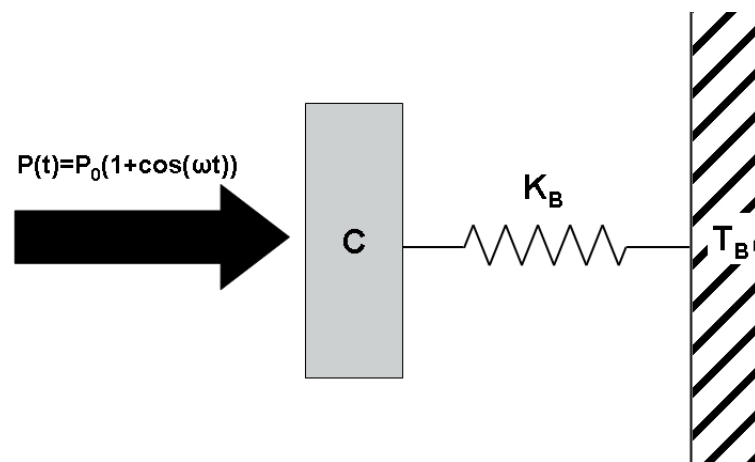


Fig. 1.5: Principe du modèle proposé par Sullivan *et al.* [13]. Une puissance de chauffage de moyenne P_0 est appliquée à un échantillon de chaleur spécifique C . Cet échantillon est couplé via une fuite thermique au bain de température T_B .

puissance fixée et fréquence choisie dans la gamme de travail adéquate, une chaleur spécifique inversement proportionnelle aux oscillations en température T_{ac} .

$$C \propto \frac{P_0}{\omega \cdot T_{ac}}$$

Où T_{ac} représente les oscillations en température et P_0 la puissance moyenne de chauffage. Le signal d'un échantillon de forte chaleur spécifique sera donc faible.

Pour mesurer la chaleur spécifique, on utilise en pratique un thermocouple Au-AuFe(0.07%) soudé ou collé à l'échantillon, comme présenté figure 1.3b., de façon à avoir un bon contact thermique. L'AuFe a été choisi pour son fort pouvoir thermoélectrique ($15\mu V/K$ à basse température), qui permet d'avoir un bon signal malgré de petits échantillons et offre l'avantage d'être invariant avec la pression à basse température, au moins dans nos gammes d'étude. Les oscillations en température sont directement reliées aux oscillations de tension aux bornes du thermocouple par la relation : $T_{ac} = \frac{|V_{ac}|}{S_{th}}$, où S_{th} est la sensibilité du thermocouple. Contrairement à l'or pur qui est très mou, il est nécessaire d'écraser le fil d'Au-Fe (de $20\mu m$ de diamètre) pour obtenir une nappe. On minimise ainsi les problèmes de masse ou de casse du fil. La préparation d'un petit échantillon est plus facile qu'en résistivité puisqu'il n'y a qu'un thermocouple à lui attacher au lieu de 4 fils d'or. Il est donc possible de travailler dans des

chambres de pression plus petites et les diamètres de table des enclumes utilisées sont plus faibles (0.7 au lieu de 1 mm). Par ailleurs, la conception de la chambre de pression est la même que pour les mesures de résistivité.

La puissance de chauffage alternative est envoyée par un faisceau laser acheminé via une fibre optique placée contre le diamant. Le laser habituellement utilisé est un laser à argon dont la puissance maximale est 50 mW. Un signal alternatif est obtenu en faisant passer le faisceau à travers un hacheur mécanique à fréquence de rotation variable. Nous utilisons aussi sur certains dispositifs une diode laser qui offre une meilleure stabilité de puissance. Dans ce cas, une puissance de chauffage sinusoidale est obtenue en alimentant la diode au courant et à la fréquence souhaitée, par le générateur d'une détection synchrone. La tension aux bornes du thermocouple est amplifiée avec un gain de 100 par un transformateur, puis un gain de 1000 au niveau du préamplificateur. Ainsi, nous avons obtenu un signal à basse température de l'ordre de quelques centièmes de volt après amplification, ce qui donne une tension de quelques dizaines de nanovolts aux bornes du thermocouple.

Cependant, cette méthode comporte quelques inconvénients relatifs à la précision de mesure. Certains comportements en opposition avec le modèle précédemment évoqué sembleraient être dus à un mauvais couplage entre l'échantillon et le thermocouple [14] aux très hautes fréquences (de l'ordre de quelques kHz).

De plus, la chaleur spécifique mesurée à partir de cette méthode n'est pas quantitative, et ce pour plusieurs points. D'une part, une focalisation du faisceau laser sur l'échantillon n'est pas possible, ce qui implique qu'on ne puisse pas connaître précisément la quantité de chaleur qui lui est transmise. On se contente donc d'obtenir une valeur relative des oscillations en température T_{ac} , et par conséquent de la chaleur spécifique. Une partie de cette puissance est transmise à différents éléments de la chambre de pression, tels que le joint, le milieu transmetteur ou le thermocouple, ce qui peut apporter des contributions extérieures au signal, même dans la zone de fréquence où l'échantillon est censé être découplé. Ceci pourrait fortement influencer un signal trop faible voire masquer une transition dans un cas extrême. Pour s'affranchir au mieux de la contribution du milieu transmetteur, qui est non négligeable, l'échantillon doit être le plus gros possible, mais ses dimensions doivent être choisies en tenant compte des dimensions finales de la chambre de pression. D'autre part, il n'est pas possible de connaître la proportion du signal qui provient de la chaleur spécifique de l'environnement de l'échantillon.

Malgré tout, lorsqu'on travaille en changeant la pression à basse température, on peut supposer que la puissance parvenue à l'échantillon ainsi que la contribution extérieure restent à peu près identiques d'une pression à l'autre. Nous pouvons alors qualifier nos mesures de semi-quantitatives, c'est-à-dire qu'elles sont comparables entre elles.

1.3.3 Susceptibilité magnétique alternative

L'échantillon est soumis à un faible champ alternatif. La susceptibilité alternative est le rapport entre la variation du moment magnétique et l'amplitude du champ alternatif $\chi_{ac} = \frac{dM}{dH}$.

Nous avons réalisé de telles mesures dans une cellule à enclumes diamant. La technique utilisée est une adaptation d'une technique mise au point à Cambridge [15]. Une petite bobine de détection en cuivre, dont le fil fait $12\mu\text{m}$ de diamètre est insérée dans la chambre de pression.

Son diamètre extérieur est $350 \mu\text{m}$, et elle est constituée de 10 spires. La bobine d'excitation est placée autour des diamants et comprend 140 spires. Elle permet d'appliquer un champ d'environ 0.1 mT et la fréquence de travail est 733 Hz .

Chapitre 2

Adaptation d'un milieu transmetteur de pression liquide aux cellules Bridgman

2.1 Introduction

Pour faire des mesures les plus propres et fiables possibles, l'idéal est de travailler en pression hydrostatique, c'est-à-dire une pression parfaitement isotrope et homogène, telle qu'obtenue lorsque le milieu transmetteur est liquide. Or, dans les conditions où nous effectuons les mesures, soit aux hautes pressions et basses températures, aucun milieu n'est liquide. Il faut donc chercher à s'approcher des conditions idéales, mais en tenant compte d'autres contraintes imposées par l'échantillon, la technique de mesure...

Nous pouvons classer les milieux transmetteurs de pression en trois catégories, suivant les conditions d'hydrostaticité qu'ils offrent.

En général, dans un milieu solide sur toute la gamme de pression et de température, d'importants gradients sont générés lorsqu'une pression lui est appliquée. La stéatite possède une faible résistance au cisaillement, ce qui provoque l'ajustement du milieu dans la cellule lorsque les forces dues aux gradients de pression sont supérieures aux contraintes internes du matériau. L'homogénéité de la pression est alors améliorée, mais suivant les échantillons, anisotropes, plus ou moins fragiles, cassants, les conditions de pression sont trop mauvaises et peuvent endommager l'échantillon ou fausser la mesure. Les gradients de pression et les contraintes de cisaillement peuvent créer du désordre ou des fissures dans l'échantillon, ayant diverses conséquences : transition supraconductrice partielle ou supprimée, modification du facteur de forme de l'échantillon, augmentation de la résistivité résiduelle...

Si l'on applique la pression sur un milieu transmetteur liquide, les conditions d'hydrostaticité sont bien meilleures, même à basse température lorsqu'il est solide, probablement à cause de déplacements minimes dans la chambre. Une fois que la pression de solidification est atteinte, on peut voir apparaître des contraintes de cisaillement, des gradients et des distributions anisotropes de pression qui restent généralement plus faibles que pour un milieu solide à 0 GPa. La pression de solidification à 300 K est donc considérée en général comme la limite d'hydrostaticité. Lorsqu'il est solide, un bon milieu transmetteur possèdera de faibles forces mécaniques internes qui lui permettront de se déformer au lieu de supporter des inhomogénéités de pression.

Les gaz rares, tels que l'hélium ou l'argon, offrent les meilleures conditions de pression. En effet, même lorsqu'ils sont solides, leurs faibles liaisons interatomiques permettent de conserver une bonne hydrostaticité.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une nouvelle technique que nous avons développée [16] pour réaliser des mesures de résistivité sur des échantillons de quelques centaines de μm de long dans des conditions hydrostatiques jusqu'à 8 GPa. Après avoir situé le contexte en présentant des techniques de pression offrant de bonnes conditions d'hydrostaticité, nous exposerons la réalisation de cette technique, avec la mise au point et la phase de tests.

2.2 Motivations

Ce développement expérimental a été motivé par l'étude en résistivité du composé à échelles de spin $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, dans laquelle la supraconductivité a été découverte à une pression de 7 GPa. Pour la mesure en résistivité d'un composé, le choix parmi les techniques de pression disponibles peut se faire selon trois critères : la gamme de pression disponible, les conditions d'hydrostaticité et le volume de la chambre de pression. Les trois techniques habituellement utilisées au laboratoire recouvrent des domaines complémentaires selon ces trois critères, mais certains trous ne sont pas comblés, et rendent difficile l'étude de certains échantillons, dont $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$:

- La nécessité d'atteindre 7 GPa pour observer la supraconductivité exclut l'utilisation d'une cellule piston-cylindre où la pression maximale est de 3 GPa.
- Ce composé est un mauvais métal à température ambiante ($\rho=2.10^{-2}\Omega.\text{cm}$). Pour préparer un échantillon en vue de mesures de résistivité, il faut réaliser dessus des contacts électriques à la laque d'or sur lesquels on colle les fils de mesure à la laque d'argent. Préparer de cette manière un échantillon de 200 μm de long est nécessaire pour s'adapter à la chambre d'une cellule diamant mais semble très difficile expérimentalement.
- Une série de mesures préalable à ce travail de thèse a été réalisée au laboratoire sur le composé $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ dans une cellule Bridgman. Cette étude a montré que les conditions d'hydrostaticité n'étaient pas assez bonnes pour des résultats satisfaisants, en particulier la phase supraconductrice n'a pas été observée sur la gamme de pression et de température attendue.

Nous devons donc chercher une technique de pression permettant des échantillons assez grands pour réaliser les contacts électriques, des conditions suffisamment hydrostatiques, et une pression assez élevée. De plus, nous souhaitons faire des mesures sous champ, ce qui nécessite un dispositif compact et non magnétique.

2.3 Contexte : techniques de pression

Nous répertorions ici différentes techniques de pression utilisées pour réaliser des mesures de résistivité, en conditions hydrostatiques. Les milieux liquides généralement utilisés pour les cellules de pression sont des alcools, des huiles ou des liquides organiques, de pression de solidification élevée, et qui permettent de conserver de bonnes conditions hydrostatiques

même après solidification. Comme dit précédemment, nous avons écarté la cellule à enclumes diamant et la cellule Bridgman.

2.3.1 La cellule piston-cylindre

La cellule piston-cylindre [17] est largement utilisée pour des mesures variées, avec des tailles, spécificités et matériaux différents suivant les applications. Une bonne hydrostaticité est obtenue grâce à l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression liquide. A l'intérieur de la cellule, un piston cylindrique appuie sur la chambre de pression dont une capsule de téflon assure l'étanchéité. Un grand volume est disponible à l'intérieur de la capsule, ce qui permet l'utilisation d'échantillons de taille relativement grande (de l'ordre du millimètre) et facilite le montage.

Du fait de sa conception, les pressions atteintes dépendent directement de la limite élastique du matériau et ne dépassent pas 3 GPa en général.

Le but des techniques suivantes est d'obtenir les conditions d'hydrostaticité de la cellule piston-cylindre sur une plus grande gamme de pression, en conservant un volume relativement grand dans la chambre de pression.

2.3.2 La cellule à enclumes cubiques

C'est l'utilisation de cette technique qui a permis la découverte de la supraconductivité de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. La cellule à enclumes cubiques [18], atteint 10 GPa grâce à une presse qui génère des forces jusqu'à 2500 kN. Six enclumes en carbure de tungstène viennent presser un joint cubique, généralement en pyrophyllite, et constitué en deux parties. Une capsule de téflon insérée dans le joint assure l'étanchéité de la chambre de pression. Seul l'échantillon se trouve dans la chambre car un étalonnage de la pression en fonction de la force a déjà été effectué. Il peut être relativement gros puisque le volume disponible dans la capsule est 1,5*1,5 mm de section et 1,8 mm de haut. Le milieu transmetteur de pression utilisé, un mélange de Fluorinert FC-70 et FC-77 en proportions égales 1 : 1 FC-70 : FC-77, permet d'obtenir des pressions hydrostatiques jusqu'à 8 GPa. Cependant, aux plus hautes pressions de cette gamme, certains échantillons voient parfois leur résistivité résiduelle être nettement augmentée. Cette cellule a également été conçue pour des mesures de rayons X.

L'encombrement généré par ce dispositif et notamment la presse utilisée ne permet pas de refroidir la cellule en-dessous de 2 K ni de coupler ce dispositif avec un aimant supraconducteur pour générer des forts champs.

2.3.3 Les adaptations de cellules Bridgman

Une technique a été développée par Nakanishi *et al.* de l'ISSP Tokyo pour des mesures de résistivité et de susceptibilité alternative [19]. Le corps de la cellule mesure 3.8 cm de diamètre et une quinzaine de centimètres de hauteur, permettant ainsi des mesures sous champ ou dans un cryostat à dilution. La pression maximale atteignable était initialement 6 GPa, mais des améliorations récentes ont permis d'atteindre 10 GPa [20]. Le centre de la table des enclumes a été usiné pour obtenir une cavité cylindrique et augmenter ainsi la hauteur de la chambre de

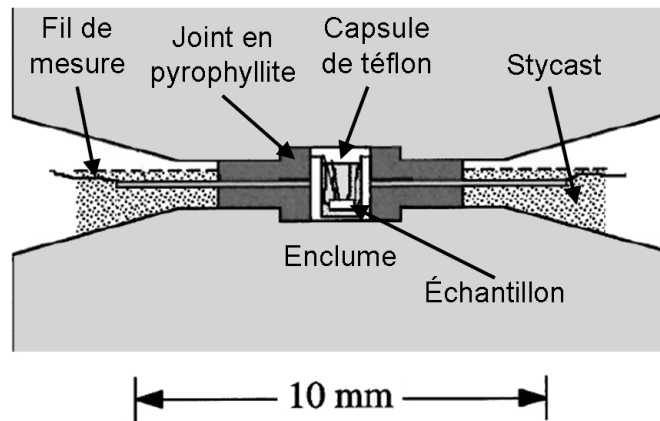


Fig. 2.1: Chambre et enclumes de la cellule de pression développée par Nakanishi et al. [19]

pression. Comme on peut voir figure 2.1, il faut alors usiner le joint de façon assez compliquée. Une capsule en téflon de petites dimensions, dont l'usinage est de ce fait également difficile, assure l'étanchéité de la chambre de pression. Le joint et la capsule sont tous les deux en deux parties, de façon à pouvoir laisser passer les fils de mesure au milieu. Cette capsule offre un volume de l'ordre de 1 mm de diamètre et 1 mm de hauteur. Du Fluorinert 1 : 1 FC-70 : FC-77 a été choisi comme milieu transmetteur de pression. La transition du plomb, mesurée à 6 GPa par susceptibilité alternative, ne connaît pas d'élargissement en température par rapport à la pression ambiante, ce qui indique une bonne hydrostaticité.

Seul l'échantillon se trouve dans la chambre de pression. La dépendance de la pression en fonction de la force a donc été établie au préalable, ce qui laisse une certaine incertitude sur la valeur de la pression lors des mesures.

Le montage de cette cellule, et en particulier l'usinage du téflon et de la pyrophyllite sont délicats d'un point de vue technique, et constituent l'inconvénient majeur de cette cellule. De plus, la force nécessaire pour générer une pression équivalente est 4 à 5 fois plus élevée que dans une cellule Bridgman classique. Par exemple, une force de 200 kN permet d'atteindre une pression d'environ 6 GPa.

Une cellule toroïdale utilisant des enclumes semblables à celles de la cellule Bridgman a été développée en Russie [21]. Différentes tailles existent suivant les gammes de pression, pour une multitude d'usages : synthèse de matériaux sous hautes pressions, divers types de mesures physiques... Le nom de cette cellule provient de la présence, sur la table de l'enclume, d'une rainure concentrique qui entoure une cavité centrale. Le but de cette rainure est de diminuer les gradients de pression dans la zone de travail, et les contraintes sur les enclumes, en laissant les parties en excès du joint s'y extruder sous pression.

Une capsule de téflon contenant l'échantillon peut être placée à l'intérieur du joint pour adapter à cette cellule un milieu transmetteur de pression liquide. On peut obtenir des pressions allant jusqu'à 15 GPa environ, pour une cavité d'un centimètre de diamètre. Outre les forces très importantes nécessaires pour générer de hautes pressions sur une grande surface, le grand volume de ce type de cellule ne permet pas de descendre à de très basses températures, comme

dans une dilution.

Aucun de ces dispositifs ne convient exactement à nos besoins. Nous avons donc décidé de réaliser une modification plus simple de la technique Bridgman pour adapter un milieu transmetteur liquide. Nous avons établi le cahier des charges de la technique de pression adaptée à notre étude :

- Principe simple qui permette un montage facile.
- Possibilité d'atteindre des pressions d'au moins 8 GPa, dans des conditions hydrostatiques, c'est-à-dire utilisant un milieu transmetteur de pression liquide.
- Chambre de pression suffisamment grande pour accueillir des échantillons d'au moins 500 ou 600 μm de long.
- Diamètre de la table des enclumes pas trop grand (inférieur à 4 mm) pour pouvoir obtenir les pressions désirées avec une force modérée de dépassant pas 60 kN.
- Utilisation de matériaux non magnétiques pour pouvoir réaliser des mesures sous champ.

Au cours de la mise au point, de nombreux cycles en température sont nécessaires pour observer la transition supraconductrice d'un échantillon de plomb, qui est notre manomètre. Nous avons souhaité concevoir une nouvelle cellule adaptée au PPMS de façon à réaliser nos tests rapidement et facilement. Elle doit être constituée de matériaux non magnétiques et résistant à des forces d'au moins 60 kN. Une telle cellule est suffisamment compacte pour pouvoir aussi être mesurée dans une dilution ou sous fort champ magnétique dans une bobine supraconductrice.

Signalons enfin qu'une autre cellule a été développée en même temps que la nôtre par A.S. Rüetschi et D. Jaccard à l'Université de Genève [22], avec des motivations similaires et une approche légèrement différente. Nous la présenterons en fin de chapitre.

2.4 Mise au point

2.4.1 Réalisation préalable : conception d'une nouvelle cellule mesurable au PPMS

Nous avons commencé, avant de nous attaquer à la mise au point de la technique de pression, par concevoir une nouvelle cellule. Pour cela, nous sommes partis du modèle des cellules Bridgman disponibles au laboratoire. La principale difficulté de ce travail a consisté à diminuer les dimensions de la cellule sans dépasser la limite élastique du matériau utilisé. Pour introduire la cellule dans le cryostat du PPMS, il est nécessaire d'utiliser un insert disposant d'un espace cylindrique dont les dimensions contraignent à travailler avec une cellule de 23 mm de diamètre et 60 mm de hauteur au maximum.

Deux matériaux non magnétiques sont habituellement utilisés pour ce type de cellule : un alliage de cuivre et de béryllium CuBe (Be : 2%) ou un alliage de titane, aluminium et vanadium TiAlV (Al : 6%, V : 4%). Leurs limites élastiques, c'est-à-dire la contrainte à partir de laquelle le matériau commence à se déformer de façon irréversible, est d'environ 1200 N/mm² et de 1000 N/mm², respectivement. Nous avons vérifié pour chaque pièce de la nouvelle cellule que la contrainte maximale acceptable était inférieure au rapport entre la

force maximale appliquée et la surface transversale de la pièce. Par sécurité, nous avons veillé dans nos calculs à ne jamais dépasser 75% de la limite élastique, pour une force maximale appliquée de 60 kN. Les zones potentiellement plus fragiles sont situées au niveau du piston et des filetages, où de la matière est enlevée du corps de la cellule. L'alliage TiAlV se contracte beaucoup moins que le CuBe lorsque l'on descend en température, et il est possible, en réalisant un corps de cellule en TiAlV et en ajustant les dimensions d'un piston en CuBe, de compenser au mieux les contractions thermiques. On garantit de cette façon une meilleure hydrostaticité. Nous avons néanmoins réalisé le corps de la cellule en CuBe, car la limite élastique de TiAlV était un peu trop faible face à nos exigences. Ainsi, nous avons réalisé deux cellules de 23 mm de diamètre. Nous avons diminué au minimum la hauteur de la première cellule (59 mm). Après des tests concluants, nous en avons réalisé une deuxième dont la hauteur a été diminuée au maximum, soit 9 mm de moins que la précédente. Son plus petit volume permettrait de descendre à très basse température dans une future dilution spécialement adaptée au PPMS et qui est en cours de développement au laboratoire. On peut observer figure 2.2 une ancienne cellule Bridgman et la plus petite des deux nouvelles cellules Bridgman PPMS. Le

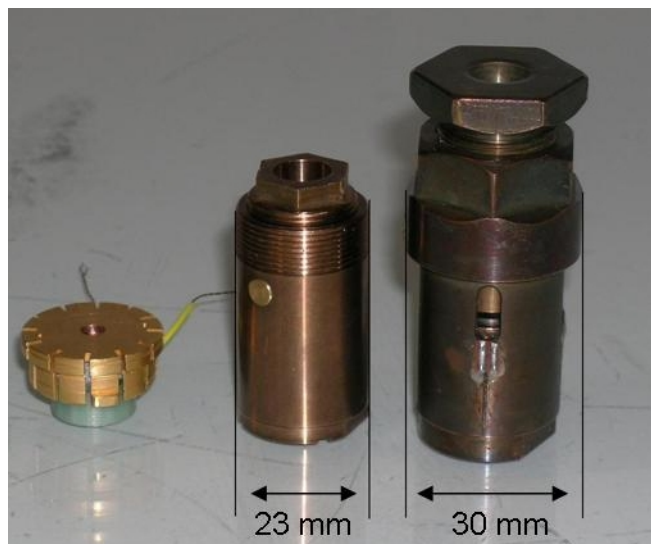


Fig. 2.2: De gauche à droite : un porte échantillon PPMS, la nouvelle cellule Bridgman adaptée au PPMS et une ancienne cellule Bridgman.

schéma de la nouvelle cellule est montré figure 2.3a. Le trou au centre du bouchon supérieur permet le passage d'un piston qui transmet la pression. Le chargement est appliqué avec une presse hydraulique par l'intermédiaire de ce piston qui appuie sur la rondelle, comme indiqué figure 2.3b. Le bouchon supérieur est alors serré pour conserver après chargement la pression appliquée par la presse. L'anneau circulaire de l'ancienne cellule sert à la suspendre par le haut sur un socle cylindrique creux lors du chargement sous la presse. Puisque nous étions trop limités sur la largeur des nouvelles cellules, nous avons remplacé cette partie par un pas de vis extérieur sur lequel on adapte un anneau qui joue le même rôle. Suspendre la cellule par le haut permet de l'étirer lors de la mise sous pression, ce qui minimise les pertes de force lorsque l'on relâche le chargement de la presse. Une partie hexagonale avait été prévue sur le haut du corps de l'ancienne cellule Bridgman pour pouvoir la serrer sans qu'elle bouge, avec deux clés (figure 2.2). Pour les mêmes raisons de limite élastique, nous n'avons pas pu

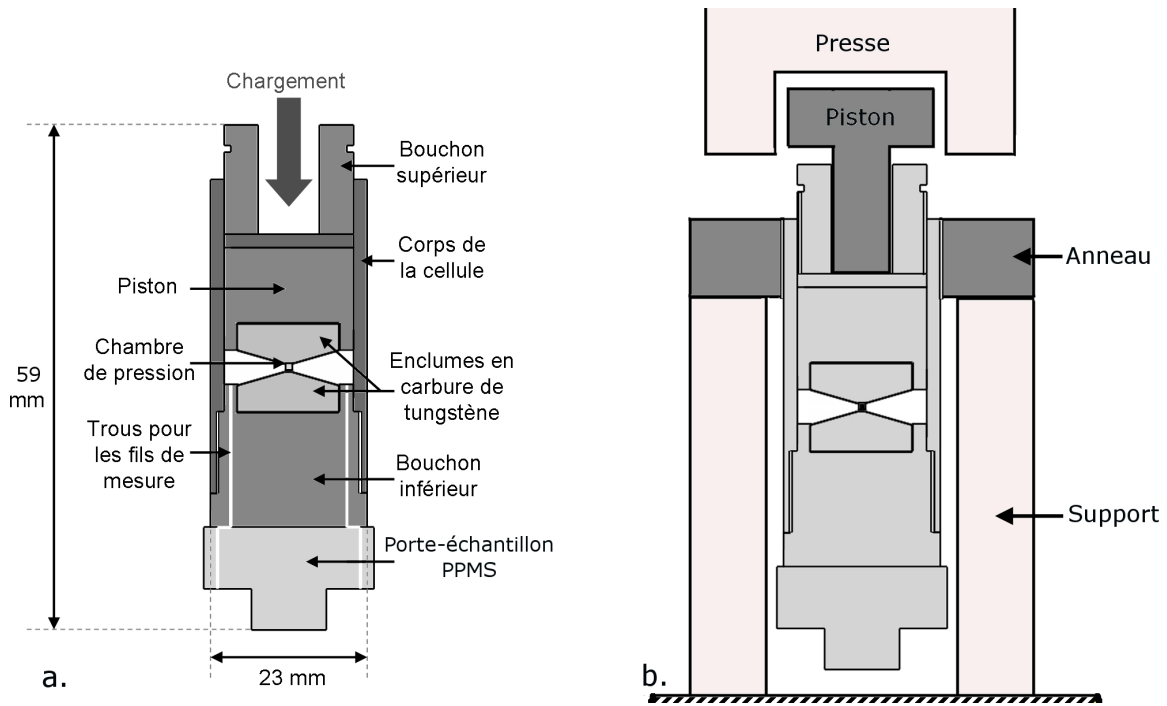


Fig. 2.3: a. Plan de la nouvelle cellule Bridgman. b. Schéma du chargement sous la presse hydraulique

réaliser cette partie hexagonale sur les nouvelles cellules, mais la force appliquée par la presse empêche la cellule de tourner au serrage. L'utilisation d'une clé plus longue nous permet de conserver un serrage suffisant.

Les fils de mesure sont guidés vers l'extérieur grâce à quatre trous percés sur la hauteur du bouchon inférieur, évitant ainsi de percer des fenêtres sur le corps de la cellule comme il existait sur l'ancienne. Le diamètre intérieur de la cellule et le piston, dont les proportions sont délicates étant donné les contraintes appliquées, n'ont pas été modifiés. Les enclumes doivent pouvoir être utilisées indifféremment pour toutes nos cellules. Comme dans les cellules Bridgman classiques, nous avons utilisé des enclumes en carbure de tungstène non magnétique, pour réaliser des mesures sous champ. Le gain en hauteur sur la plus petite cellule a été réalisé au niveau de la base et de l'écrou des bouchons inférieurs et supérieurs, respectivement, et sur la hauteur des filetages. Mis à part les enclumes, tous les éléments constituant la cellule sont en CuBe.

Enfin, il suffit de visser sous la cellule un porte-échantillon spécifique au PPMS pour réaliser nos mesures de résistivité.

2.4.2 Principe de départ

Au vu du cahier des charges précédemment énoncé, la cellule Bridgman paraît être un très bon candidat pour servir de base à notre nouvelle technique, puisqu'elle permet d'atteindre des pressions élevées dans des volumes suffisants pour nos études. La modification de sa chambre de pression pour la rendre étanche semble être tout à fait faisable. A l'inverse, des changements dans les cellules piston-cylindre et diamant seraient empêchés, respectivement par la limite élastique de la cellule et par la taille des enclumes disponibles. Le principe de

notre adaptation consiste à remplacer dans une cellule Bridgman classique les deux disques de stéatite par un milieu transmetteur de pression liquide et par deux rondelles de nylon qui assurent l'étanchéité. Cette configuration illustrée figure 2.4 a été retenue, car elle est

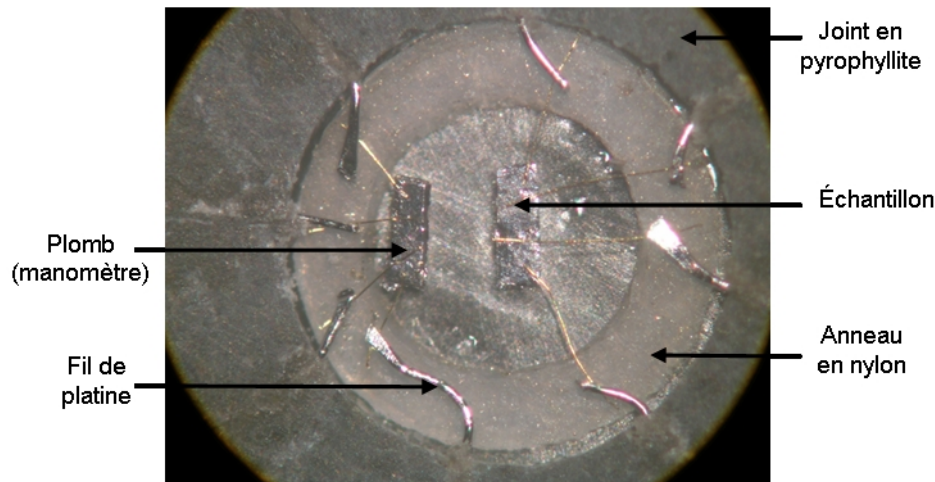


Fig. 2.4: *Chambre de pression d'une cellule Bridgman modifiée. Le diamètre intérieur de la rondelle de pyrophyllite est de 2 mm.*

très proche de la technique Bridgman classique, et elle doit permettre, par des modifications minimales et un montage très simple, de remplir notre cahier des charges. Les détails du montage d'une telle cellule sont indiqués en annexe.

Les essais de mise au point ont été réalisés avec un seul échantillon de plomb dans la cellule, de façon à rendre le montage plus rapide.

2.4.3 Choix des dimensions du joint

Nous avons décidé de réaliser un joint annulaire hybride, constitué par un anneau extérieur de pyrophyllite et deux rondelles intérieures de nylon superposées. On peut ainsi laisser passer les fils de mesure entre les deux rondelles. La figure 2.5 compare les coupes transverses d'une cellule Bridgman classique et d'une cellule modifiée, avec leurs dimensions respectives. La pyrophyllite assure la tenue mécanique du joint. En effet, son fort coefficient de friction offre une très bonne accroche sur les deux enclumes et ainsi, une bonne stabilité lorsqu'on lui applique une force, tout en restant suffisamment compressible pour permettre l'augmentation de pression dans la chambre. Le nylon a été choisi pour son élasticité et sa bonne adhésion, qui permet d'assurer l'étanchéité. Des tests comparatifs avec du téflon ont montré qu'après usinage, les rondelles de nylon conservent un aspect beaucoup plus net et s'étalent moins au ponçage, car elles paraissent moins élastiques.

Les anneaux constituant le joint sont usinés sur un tour mécanique. Un ponçage permet ensuite d'affiner leur aspect et de leur donner précisément l'épaisseur souhaitée. Pour l'anneau de pyrophyllite, nous avons conservé les dimensions choisies pour une cellule Bridgman classique avec enclumes en carbure de tungstène, c'est-à-dire 250 μm de hauteur, 3.5 mm de diamètre extérieur, et 2 mm de diamètre intérieur. Une hauteur équivalente de nylon a été choisie, soit environ 125 μm pour chaque rondelle. Cependant, la mise sous pression d'une cellule avec un tel joint a résulté en une explosion quasi-immédiate (due à la rupture latérale du joint)

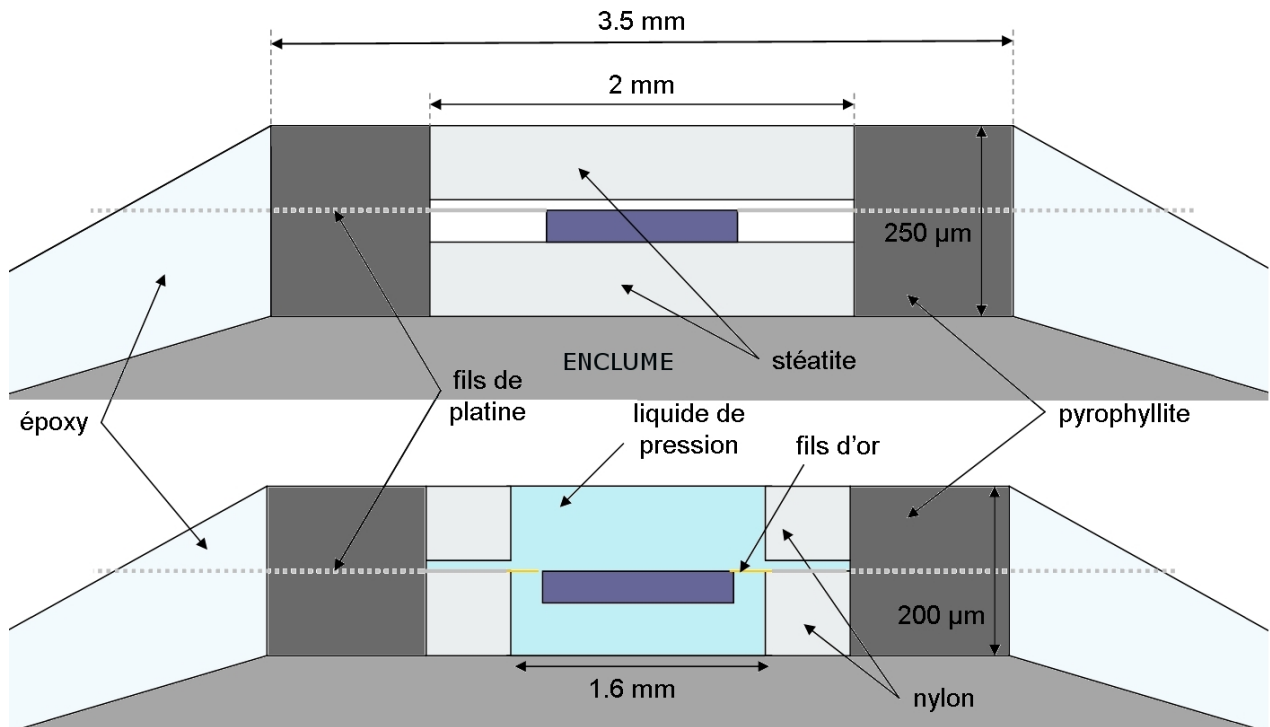


Fig. 2.5: Coupe transversale d'une cellule Bridgman classique (en haut) et d'une cellule Bridgman adaptée à un milieu liquide (en bas).

lorsque la résistivité du plomb a diminué, indiquant le début de l'augmentation de pression dans la cellule.

La figure 2.6 illustre de telles explosions. On observe que l'explosion et ses dommages dans la chambre sont d'autant plus importants que la force du chargement appliqué est grande. On distingue encore figure 2.6 a. l'échantillon à l'intérieur de la chambre de pression, tandis que figure 2.6 b., l'échantillon a disparu et le nylon est totalement déchiqueté.

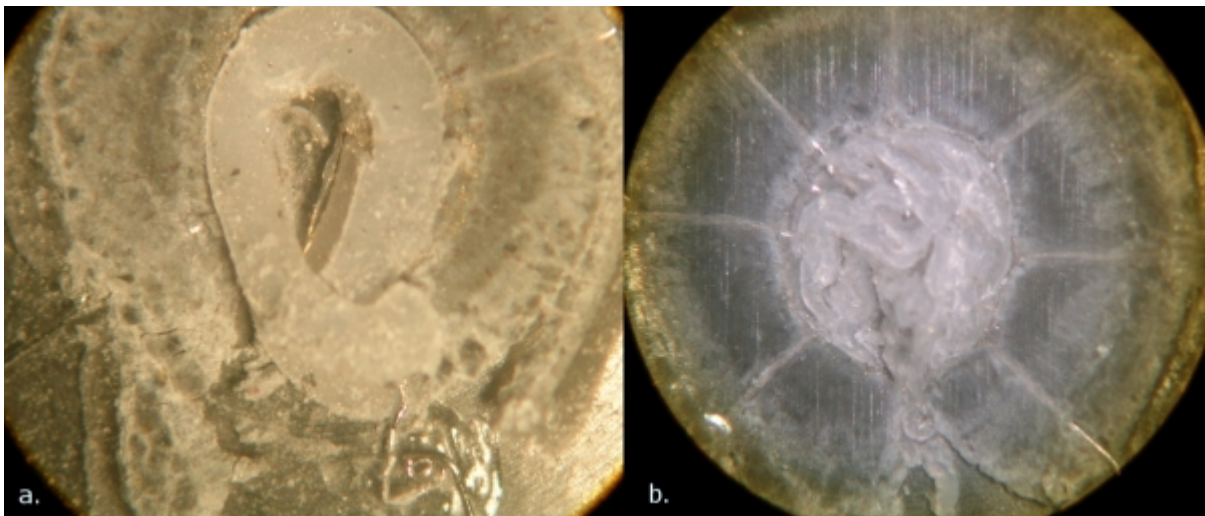


Fig. 2.6: Cellules après explosions dues à la rupture du joint a. à faible chargement appliqué (5 kN) b. à fort chargement appliqué (30 kN).

En diminuant progressivement la hauteur de nylon et de la pyrophyllite, nous avons retardé l'explosion de quelques secondes à quelques minutes après mise sous pression de la cellule. En effet, la force appliquée à la paroi intérieure du joint de pyrophyllite est proportionnelle à la surface de cette paroi et donc à la hauteur du joint. Ainsi, un anneau de pyrophyllite moins haut est soumis à des forces moins importantes. Finalement, nous avons obtenu un joint stable en choisissant 200 μm de hauteur pour la pyrophyllite et 80 à 90 μm pour chaque rondelle de nylon.

Le diamètre extérieur des rondelles de nylon est légèrement inférieur à 2 mm pour s'insérer parfaitement dans l'anneau de pyrophyllite. Leur diamètre intérieur est 1.6 mm, c'est-à-dire le plus grand possible qui permette un usinage facile. En effet, si la rondelle est trop étroite, le ponçage de sa hauteur va la déformer, et la rendra alors inutilisable. L'augmentation de l'épaisseur de nylon permet d'augmenter la pression dans la cellule. Etant donné les caractéristiques différentes des milieux liquides testés, en particulier en ce qui concerne leur compressibilité, les dimensions de la pyrophyllite et du nylon pourraient être optimisées pour chaque milieu. Pour atteindre des pressions plus élevées, nous avons décidé d'utiliser des enclumes avec un diamètre de table plus petit. Pour cela, il a été nécessaire de réduire les dimensions du joint tout en conservant les mêmes proportions. Un tableau donnant les dimensions du joint suivant les différentes tailles d'enclumes utilisées est présenté en annexe. Le plus petit diamètre de table sur lequel nous avons monté une chambre de pression était 3.2 mm. Il ne pourrait probablement pas être diminué au-delà de 3 mm, limité par la difficulté d'usinage des rondelles de nylon et aussi par la hauteur et le diamètre utile minimal de la chambre de pression (pour accueillir des échantillons d'au moins 500-600 μm de long).

Échecs au chargement

Au fil de l'utilisation de cette technique, nous avons été confrontés à un certain nombre de circonstances qui ont conduit à une explosion de la chambre de pression à cause de la rupture du joint :

- Lorsque la force à l'intérieur de la chambre est trop importante pour le joint (hauteur de pyrophyllite trop grande, liquide pas assez compressible) ou qu'il comporte une fragilité. Cette circonstance dont nous avons déjà parlé crée en général une explosion dans les secondes ou minutes qui suivent le chargement, et semble avoir lieu dès les plus basses pressions.
- Lorsque le joint est mal collé sur l'enclume, ou que la colle est trop vieille. Dans un tel cas, la rupture se produit jusqu'à une semaine après la mise sous pression. L'époxy pourrait être poussé sous le joint qui n'adhère plus à l'enclume inférieure et se rompt.
- De façon quasi-systématique, le joint se rompt lorsque l'on diminue totalement la pression dans la chambre. Pour éviter cela, une alternative consiste à annuler le plus rapidement possible la force exercée par la presse, pour que le joint n'ait pas le temps de se rompre au moment où du liquide s'échapperait de la chambre de pression. Il est en revanche possible de diminuer la pression sans observer d'explosion, tant que l'on conserve un chargement supérieur à environ 20 kN. Cependant, l'écrasement du joint est essentiellement irréversible donc la pression diminue peu, typiquement de quelques kbar pour une diminution de force de 10 kN, et peut même réaugmenter si l'on serre un peu fort le bouchon supérieur de la cellule.

2.4.4 Choix du type de fil. Mise en place des échantillons dans la cellule

Nous avons décidé d'utiliser des fils de platine de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre traversant le joint par des fentes, comme dans les cellules Bridgman classiques. Quatre fils d'or de $10\ \mu\text{m}$ sont soudés ou collés avec de la laque d'argent à l'échantillon et au morceau de plomb qui sert de manomètre. On aplatit une extrémité de chaque fil de platine que l'on place sur un fil d'or au niveau des rondelles de nylon (figure 2.4). Le contact s'établit lorsque l'on applique de la pression. Les fils d'or sont utiles pour poser l'échantillon sur la rondelle de nylon collée sur l'enclume inférieure, comme l'illustrent les figures 2.4 et 2.5.

Lorsque l'on travaille avec les enclumes de plus petit diamètre ($3.2\ \text{mm}$), il est fréquent d'avoir une masse sur une des voies de mesure. En effet, pour une épaisseur initiale de $180\ \mu\text{m}$, l'épaisseur du joint après chargement à $50\ \text{kN}$ est d'environ $140\ \mu\text{m}$. Le joint est donc seulement deux à trois fois plus épais que les fils. On comprend donc que les fils, enfoncés environ à la moitié de l'épaisseur du joint, soient fréquemment trop peu recouverts par la pyrophyllite. Ces problèmes sont moins fréquents pour les enclumes de $3.3\ \text{mm}$ et $3.5\ \text{mm}$, où les épaisseurs sont plus grandes. Nous avons réalisé des tests avec d'autres types de fils plus fins : des fils d'or de diamètres 12.5 , 25 et $38\ \mu\text{m}$ et des fils de platine de $25\ \mu\text{m}$. Les fils d'or, qui fondent à environ 1000°C ont été recuits une nuit à 800°C à l'air. Les fils de platine ont simplement été recuits à la flamme d'un briquet, comme nous procédons d'habitude pour les fils de $50\ \mu\text{m}$. Les fils d'or présentaient de petites aspérités sur leur surface après ce recuit, peut-être attaqués par l'air. Ces 4 différents types de fils ont été testés par paires dans une même cellule Bridgman chargée à $45\ \text{kN}$. Tous les fils ont bien tenu, sauf un des deux fils d'or de $25\ \mu\text{m}$, peut-être fragilisé par une irrégularité de sa surface. Il sera donc nécessaire d'effectuer des tests ultérieurs à cet essai. Il pourrait être intéressant par la suite d'effectuer le recuit des fils d'or sous atmosphère d'argon ou à des températures plus faibles. L'utilisation de plus petits fils à travers le joint, pourrait aussi permettre de réduire la hauteur et surtout la largeur des fentes dans le joint, qui le fragilisent.

A la fin du montage, les fentes du joint sont remplies d'un mélange résine époxy-pyrophyllite, pour assurer l'isolation des fils de platine par rapport à l'enclume supérieure. On pose une rondelle de nylon sur celle qui est déjà placée dans la chambre de pression. Une fois le corps de la cellule vissé sur le bouchon inférieur, on verse un excès de liquide de pression pour immerger totalement la chambre. On peut alors adapter le piston, fermer la cellule et appliquer le chargement.

2.5 Tests

2.5.1 Choix du liquide transmetteur de pression

Un certain nombre de caractéristiques vont être déterminantes dans le choix de notre milieu transmetteur de pression :

- Être un bon isolant électrique.
- Être un milieu inerte.
- Avoir une haute pression de solidification à $300\ \text{K}$, pour une meilleure hydrostaticité.

- Ne pas être trop compressible, pour atteindre des pressions élevée.
- Ne pas avoir de variations de volume trop importantes avec la température, pouvant créer des contraintes de cisaillement dans le milieu solidifié.

Il est également préférable d'avoir une température d'ébullition inférieure à la température de travail, pour faciliter le chargement. Certains critères favorisent généralement l'hydrostaticité, comme par exemple une faible viscosité cinématique ou une faible température de solidification à pression ambiante. Il ne s'agit cependant pas du tout d'une règle générale, ces caractéristiques étant modifiées de façon différente avec la pression d'un milieu à l'autre. De plus, le coefficient de friction interne d'un milieu solidifié n'est pas forcément lié à sa pression de solidification à température ambiante. Entre deux milieux solidifiés, le meilleur ne sera donc pas forcément celui dont la pression de solidification est la plus élevée, mais celui qui possède les contraintes internes les plus faibles.

Nous avons comparé entre eux différents liquides de pression : plusieurs Fluorinert et huiles de silicones, le mélange d'isomères 1 : 1 pentane : isopentane, un mélange d'alcool 4 : 1 méthanol : éthanol, du Daphne Oil 7373 et de l'azote liquide. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, plusieurs types de techniques existent pour contrôler l'hydrostaticité des milieux. L'utilisation d'un manomètre résistif est appropriée pour les cellules Bridgman, et la mesure en 4 fils d'un échantillon de plomb est facile à mettre en oeuvre. La largeur de la transition supraconductrice du plomb est liée à la variation de pression entre les fils de tension, et donne donc une estimation de l'homogénéité de la pression dans le milieu. Cette transition est abrupte dans des conditions parfaitement hydrostatiques et va s'élargir sous l'action de gradients de pression.

Les liquides Fluorinert

Les liquides Fluorinert, commercialisés par 3M, sont des perfluorocarbones, inertes et bons isolants électriques. Ne contenant pas d'hydrogène, ils sont notamment utilisés pour des mesures sous pression de diffraction de neutrons. Nous avons choisi le Fluorinert pour la phase de mise au point afin de reproduire les bonnes conditions de pression de la cellule à enclumes cubiques, et pour sa facilité d'utilisation.

Nous avons testé quatre Fluorinert différents : FC-70, FC-77, FC-84 et FC-87. Le Fluorinert FC-70 a une viscosité cinématique de 12 cSt à 20°C tandis que les 3 autres utilisés possèdent des viscosités inférieures à 1 cSt. Les différents liquides Fluorinert purs ont une limite hydrostatique autour de 1 GPa, sauf le FC-87 qui est hydrostatique jusqu'à 2.2 GPa [23; 7]. Ces mesures d'hydrostaticité ont été réalisées par diffraction de rayon X sur un monocristal de quartz [23] et par mesure de résistance de bobines de manganin [7].

Les liquides de faible viscosité, au moins inférieure à 5 cSt [5; 24], cristallisent parfois lorsqu'ils sont utilisés pur. Ceci crée alors une forte détérioration de l'hydrostaticité. Ainsi, nous avons pu constater pour certains essais avec du FC-84 pur, de fortes dégradations de l'hydrostaticité dues à une probable cristallisation du milieu liquide. La cristallisation est favorisée lorsque l'on chauffe une phase solide amorphe après fort refroidissement, ou lors de la relaxation après mise sous pression [24]. Pour éviter cette cristallisation, on peut mélanger notre liquide avec une petite quantité de liquide plus visqueux ou utiliser des mélanges entre deux liquides de viscosité proche. L'utilisation de mélanges au lieu de liquides purs peut également permettre une augmentation de la pression de solidification. Il a ainsi été mis en évidence [7] que le

mélange 1 : 1 FC-84 : FC-87 est liquide à plus haute pression que ses deux composés pris séparément (2.3 GPa contre 2.2 GPa et 0.8 GPa respectivement pour le FC-87 et le FC-84), tandis que le mélange 1 : 1 FC-70 : FC-77 a une pression de solidification intermédiaire entre ses deux composés (0.85 GPa contre 0.4 GPa et 1.5 GPa respectivement pour le FC-70 et le FC-77). Cependant, malgré cette moindre performance du deuxième mélange sur le premier, nous n'avons pas observé de différence notable pour l'élargissement de la transition supraconductrice du plomb aux pressions atteintes pour les tests, supérieures à 3 GPa, où les deux milieux sont solides. Les liquides Fluorinert ont dans l'ensemble présenté de bonnes caractéristiques hydrostatiques. L'hydrostaticité obtenue pour les trois essais avec du FC-84 était particulièrement bonne, sauf dans un cas où le milieu a dû cristalliser, ce qui nous a dissuadé de l'utiliser.

Les huiles de silicones

Les huiles de silicone appartiennent à la classe des siloxanes, chimiquement inertes et bons isolants électriques. Nous avons testé deux fluides Q7-9180 de viscosité 0.65 et 1 cSt (à 25°C) et un fluide Q7-9120 de viscosité 20 cSt, commercialisés par Dow Corning. Les liquides à base de silicones se solidifient généralement entre 0.8 et 1.4 GPa [24]. D'après des études sur le fluide à 1 cSt, il semblerait que les forces de contraintes internes de ce milieu solidifié augmentent exceptionnellement peu avec la pression, tant qu'il ne cristallise pas. En effet, la pression de solidification à température ambiante est d'environ 1.4 GPa, d'après des mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique [25]. Par contre, des mesures de fluorescence du rubis indiquent un élargissement de raie, caractéristique d'une dégradation de l'hydrostaticité, à partir de 10 GPa seulement [26]. Une étude similaire [27], également réalisée dans une cellule à enclumes diamant mais pour un fluide beaucoup plus visqueux (1000000 cSt) a conduit à la même caractéristique : jusqu'à 10 GPa, aucun élargissement des raies n'est observé. A titre comparatif, pour des milieux comme le 1 : 1 pentane : isopentane ou le 4 : 1 méthanol : éthanol, l'écart entre la limite hydrostatique et la pression où la raie R1 du rubis s'élargit est plutôt de 2 GPa.

Le liquide à 1 cSt utilisé pur, de même que le FC-84, a parfois créé une forte dégradation de l'hydrostaticité que nous avons attribué à la cristallisation du milieu. On observe par exemple sur la courbe 2.7, pour la série "Q7-9180 1 cSt", que le gradient de pression estimé pour une force de 40 kN est particulièrement important, environ deux fois supérieur aux valeurs habituelles pour des pressions équivalentes. Le mélange de liquides Q7-9180 1 : 1 0.65 cSt : 1cSt nous a permis d'éviter ce problème. Le liquide Q7-9120 de viscosité 20 cSt, a conduit à une explosion systématique du joint. Ceci est peut-être dû à une trop faible compressibilité, caractéristique souvent liée à une forte viscosité, qui a amené le liquide à exercer des forces trop élevées sur la paroi intérieure de l'anneau de pyrophyllite.

Le mélange 1 : 1 pentane : isopentane

Des mesures d'hydrostaticité sur le mélange 1 : 1 pentane : isopentane ont été réalisées par Piermarini *et al.* [5], par fluorescence du rubis. La pression de solidification du mélange, considérée d'après cette étude comme la pression d'élargissement des raies du rubis, a été estimée aux alentours de 7 GPa. Par ailleurs, des mesures utilisant une petite bobine de manganin ont indiqué une pression hydrostatique jusqu'à 5 GPa [4], qui est plus probablement la

pression de solidification. A partir des tests que nous avons réalisés, ce milieu nous a semblé plus hydrostatique que les précédents cités, avec une variation de pression estimée à 0.11 GPa entre les fils de tension du plomb, pour une pression de 4.9 GPa et des enclumes de 3.2 mm de diamètre. Les pressions atteintes avec ce milieu, généralement considéré comme très compressible, étaient inférieures à celles obtenues avec du Fluorinert et des huiles de silicones. Cependant, nous avons eu un taux de réussite très faible, de 50% sur six essais, probablement dû au fait que lors du remplissage de la cellule, on est à la limite d'ébullition de l'isopentane, 28.5°C, qui pourrait créer une certaine instabilité.

Les trois milieux transmetteurs de pression suivant ont été testés sans succès.

Le mélange 4 : 1 méthanol : éthanol

Le mélange 4 : 1 méthanol : éthanol est un milieu transmetteur de pression fréquemment utilisé pour ses excellentes propriétés hydrostatiques. Un inconvénient de ce milieu est son isolation électrique médiocre, due à la présence d'eau, et qui peut être gênante pour les composés fortement résistifs. D'après des mesures de fluorescence du rubis [5], la limite hydrostatique de ce mélange est 9.5 GPa et la raie R1 du rubis est élargie par des gradients de pression à partir de 10.4 GPa. Au-dessus de cette pression, ce mélange peut supporter des gradients de pression jusqu'à 4 GPa, dus à de très forts coefficients de friction interne mais qui diminuent fortement après plusieurs heures de relaxation.

Lors des essais réalisés, nous avons remarqué qu'il est très agressif, en particulier avec l'époxy que nous utilisons pour enduire la partie inclinée des enclumes. Cette couche assure d'une part l'isolation électrique et d'autre part elle contribue au maintien du joint. Nous n'avons pas observé de rupture de la pyrophyllite mais le ramollissement de la couche de colle époxy qui a été arrachée en bordure de joint. Ceci associé avec le fait que ce milieu transmetteur soit très compressible a provoqué un étalement du joint inhabituel qui est probablement la cause de la casse de fils de platine et l'apparition de masses. Un essai avec de la stycast blanche a donné un résultat similaire et la colle a elle aussi été dissoute par le mélange. Ainsi, au cours des deux essais réalisés, nous n'avons pas pu obtenir de signal.

L'huile Daphne Oil 7373

Le Daphne Oil 7373, commercialisé par Idemitsu, se solidifie à 1.9 GPa à température ambiante [28], d'après des mesures utilisant du manganin comme manomètre. De faibles pertes de pression, dues à de faibles contractions thermiques, sont obtenues avec ce milieu lorsque l'on diminue la température, ce qui offre l'avantage de minimiser les gradients de pression. De plus, la variation de pression à la température de solidification est faible et continue [29], évitant tout risque de saut de pression susceptible d'abîmer les échantillons.

Les deux essais que nous avons réalisés ont conduit à une rupture du joint. Comme pour l'huile de silicone à 20 cSt, ces explosions ont probablement été causées par une faible compressibilité augmentant ainsi la force latérale appliquée sur le joint. Une fois la cellule démontée, nous avons constaté un étalement inhabituel du joint, qui aurait pu être dû au glissement du joint sur l'enclume, du fait de sa forte viscosité (17.5 cSt à 40°C), causant alors l'explosion. Cependant, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, ce milieu a été utilisé avec succès

pour une adaptation proche de la nôtre [22]. Ceci prouve qu'il est tout à fait utilisable avec ce type de dispositif, mais une modification des dimensions du joint serait nécessaire.

L'azote

Les gaz rares comme l'hélium et l'argon sont incontestablement les meilleurs milieux et sont fréquemment utilisés comme milieu transmetteur de pression, en particulier dans les cellules à enclumes diamant. Ils permettent une bonne hydrostaticité du fait de leurs faibles liaisons interatomiques. Nous nous sommes demandés si l'utilisation de l'argon avec notre cellule serait envisageable. Pour des questions pratiques, nous avons choisi de réaliser des tests avec de l'azote liquide, même s'il est plus compressible.

Les essais de remplissage à l'azote ont toujours conduit à une rupture d'au moins deux fils de mesure sur les échantillons. Au cours des trois essais réalisés, nous avons perdu notre signal après avoir plongé la cellule dans le bain d'azote. Il revenait à basse température, lorsque la température était stable. Quelques minutes après avoir mis la cellule sous pression, lorsqu'elle se réchauffait, nous perdions définitivement le signal. Après examen d'une cellule démontée, il semblerait que les fils d'or se soient cassés ou les contacts or-platine aient bougé au cours des variations de température. L'azote étant plus compressible que les milieux précédemment utilisés, nous avons augmenté l'épaisseur de nylon jusqu'à 210 μm sans rupture du joint. Cependant il est également possible que la casse des fils de mesure soit causée par une trop forte déformation de la pyrophyllite due à la compressibilité.

Néanmoins, une mesure en deux fils de la transition du plomb a été possible sur une des cellules, et indiquait de la pression dans la chambre. L'utilisation ultérieure de l'argon n'est donc pas exclue, moyennant une modification de la configuration de la chambre de pression (dimension du joint, laque d'argent sur les contacts or platine, utilisation de fils d'or plus épais...) ou du protocole de chargement de la cellule.

Comparaison entre les liquides

La figure 2.7 permet une comparaison entre différents essais typiques réalisés pour choisir le milieu transmetteur de pression.

Sur la figure 2.7, on observe que plus le chargement initial appliqué est important, plus les pressions obtenues pour le chargement final sont élevées. Par exemple, pour un même liquide 1 : 1 FC-84 : FC-87, on obtient une différence de pression d'environ 2 GPa pour un chargement identique de 50 kN mais des chargements intermédiaires différents. Ceci pourrait être dû au tassement de la pyrophyllite qui la rendrait moins compressible par la suite, ou à des fuites de liquide. Nous avons en effet remarqué parfois une légère augmentation de la résistance du plomb dans les heures suivant le chargement, significative d'une diminution de pression, ce qui est l'inverse lorsque le chargement appliqué est plus élevé.

Deux morceaux de plomb ont été mesurés dans une même cellule : "1 : 1 FC84 : FC87 voie 1", situé au bord de la rondelle de nylon et "1 : 1 FC84 : FC87 voie 2", situé plus au centre. Pour un chargement de 50 kN, la différence de pression entre les deux échantillons est d'environ 0.4 GPa, ce qui est relativement important, mais explicable par leur différence de position dans la cellule. Les pressions obtenues pour la série de mesures "FC-84" ont été particulièrement basses, peut-être à cause d'une épaisseur de nylon plus faible de 20 μm que les autres essais. Les résultats comparatifs entre les huiles de silicone et le Fluorinert ont été assez proches,

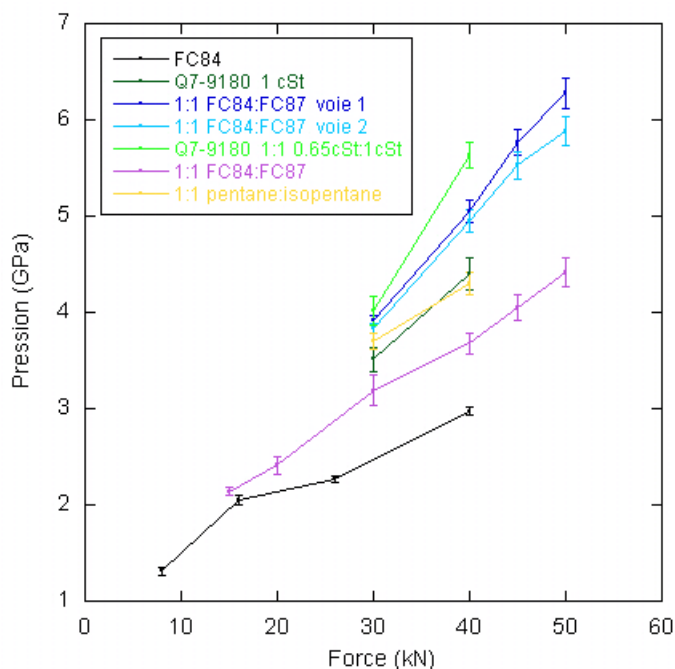


Fig. 2.7: Pression dans la chambre en fonction de la force appliquée lors du chargement, pour différents milieux liquides. Le diamètre extérieur du joint est 3.5 mm et le diamètre intérieur de la chambre 1.4 mm. La distance entre les fils de tension du plomb est toujours du même ordre de grandeur, $200\mu\text{m}$ à 10% près. Les barres d'erreur représentent les gradients de pression estimés à partir de la largeur de transition supraconductrice du plomb. Les échantillons des séries "1 : 1 FC84 : FC87 voie 1" et "1 : 1 FC84 : FC87 voie 2" ont été mesurés dans une même cellule.

mais de façon générale sur l'ensemble des tests, nous avons jugé les liquides Fluorinert plus hydrostatiques que les huiles de silicone. L'hydrostaticité des différents Fluorinerts se dégrade en général à partir de 2-3 GPa, ce qui correspond à des pressions plus grandes que celles où ils se solidifient [7]. Le tableau 2.1 répertorie des caractéristiques des liquides de pression testés. Sur l'ensemble des tests, les mélanges 1 : 1 FC-70 : FC-77 et Q7-9180 1 : 1 0.65 cSt : 1cSt ont permis d'atteindre les plus hautes pressions, tandis que le 1 :1 pentane : isopentane est apparu comme plus compressible. Le mélange 1 : 1 FC-84 : FC-87 a été choisi comme un bon compromis entre conditions d'hydrostaticité, pression maximale atteinte et facilité d'utilisation. Par la suite, nous avons plutôt utilisé le mélange 1 : 1 FC-70 : FC-77 disponible au laboratoire qui offre des conditions de pression proches d'après nos tests. Cependant, lors de certains essais (moins de 20%), nous avons obtenu des transitions particulièrement larges, ce qui n'était pas le cas avec le mélange 1 : 1 FC-84 : FC-87.

Il serait intéressant de réaliser à nouveau des tests avec de l'argon ou de l'azote liquide, plus hydrostatiques dans notre gamme de pression, et qui doivent pouvoir être utilisés avec succès moyennant certaines modifications.

2.5.2 Thermalisation de la cellule

Il a été nécessaire de vérifier la bonne thermalisation de la cellule au cours des mesures sur le PPMS. En effet, il n'est pas possible de placer un thermomètre directement sur la cellule,

Liquide de pression	Pression typique atteinte pour un chargement de 40 kN (GPa)	Variation de pression entre les fils de tension du plomb (GPa)	Remarques
FC-84	4.7	0.1-0.35	Cristallise parfois
1 : 1 FC-84 : FC-87	5	0.15	
1 : 1 FC-70 : FC-77	5.2	0.15	
Q7-9180 1 cSt	4.4	0.2-0.3	Cristallise parfois
Q7-9120 20 cSt	/	/	Explosion systématique
Q7-9180 1 : 1 1 cSt : 0.65 cSt	5.6	0.16	
1 : 1 pentane : isopentane	4.3	0.11	Fréquentes explosions (50%)
4 : 1 méthanol : éthanol	/	/	Perte systématique des contacts
Azote	/	/	Perte systématique des contacts
Daphne oil 7373	/	/	Explosion systématique

Tab. 2.1: Récapitulatif de tests réalisés pour les différents milieux liquides. Les valeurs de pression et gradients de pression sont données pour une cellule avec un joint de 3.5 mm de diamètre, chargée une première fois à 30 kN puis à 40 kN.

et les thermomètres du PPMS sont situés au fond de la chambre de l'échantillon, sous le connecteur du porte-échantillon. Lorsqu'il y a une masse importante à refroidir, comme c'est le cas avec notre cellule de pression, il risque d'exister un certain décalage entre la température indiquée par le thermomètre et celle de l'échantillon. On observe alors un écart de la résistance de l'échantillon entre la descente et la montée en température.

La thermalisation s'effectue grâce au porte-échantillon métallique sur lequel est vissée la cellule et à quelques millibars d'hélium présents dans la chambre de l'échantillon, qui jouent le rôle de gaz d'échange. Nous avons réalisé un grand nombre de cycles en température afin de déterminer le meilleur compromis entre rapidité et bonne thermalisation. Pour effectuer nos mesures de résistivité au cours d'un balayage en température, nous avons le choix entre deux approches différentes :

- Soit la température varie de façon continue (la plus grande vitesse étant de quelques Kelvins par minute) et les mesures de résistivité sont réalisées au cours de la rampe en température.
- Soit la température se stabilise pour chaque valeur souhaitée, avant qu'une mesure soit effectuée.

On conçoit facilement que le deuxième type de mesure favorise une bonne thermalisation, mais il est beaucoup plus long car il faut compter deux à cinq minutes pour stabiliser à une température donnée.

Pour déterminer les écarts à la thermalisation dans le cas d'un balayage continu à une vitesse donnée, on peut vérifier que la différence de résistivité à une même température entre la montée et la descente est minime. Cette méthode peut cependant être faussée par des variations de pression dans la cellule, dues aux contractions thermiques, et auxquelles la résistivité des échantillons est généralement sensible. Il faut donc arriver à distinguer les effets des deux phénomènes.

Pour cette étude, nous avons pris comme référence la résistivité du plomb à pression ambiante. Nous verrons au prochain paragraphe qu'une augmentation de pression résulte en une diminution de la résistivité du plomb. Nous avons donc examiné la courbe de résistivité du plomb, qui à pression constante est linéaire avec la température à moins de 1% près entre 150 et 300 K. Le spectre des phonons étant supposé constant avec la pression, la résistivité peut être ajustée à celle à pression ambiante, au moins au-dessus de 100 K.

Nous avons effectué des cycles entre 30 et 300 K à 0.5 K/min et 1 K/min. Un exemple est donné figure 2.8 pour une vitesse de 1 K/min. On observe une certaine inertie lors de la descente en température, c'est-à-dire que la résistivité ne diminue pas tandis que la température du thermomètre commence à diminuer. Il se crée ainsi un décalage suivant la vitesse, respectivement de 1.6 K et 3 K, qui reste à peu près constant jusqu'à 30 K où l'on stabilise la température. Cet écart est plus faible à la montée, même s'il est augmenté par une diminution de résistivité due au gain de pression. En complément, pour mieux distinguer les effets du retard à la thermalisation et de l'augmentation de pression au cours du cycle, on peut mesurer la résistivité à plusieurs instants successifs pour une température donnée. On obtient la résistivité réelle lorsque l'écart entre deux mesures successives est minime. Un écart de cette résistivité entre la montée et la descente est caractéristique d'une variation de pression. Par exemple, à 300 K, on observe un écart relatif de résistivité typiquement inférieur à 0.5%.

Pour conserver une bonne hydrostaticité dans la cellule, en particulier lorsque le milieu est encore liquide à pression ambiante, il est préférable de travailler avec une vitesse continue et au maximum de 1 K/min entre 300 K et 77 K, c'est-à-dire jusqu'à ce que les contractions thermiques de la cellule et du milieu transmetteur de pression deviennent faibles et ne produisent plus de contraintes de cisaillement perceptibles par l'échantillon. Comme nous l'avons vu, cette vitesse est suffisante pour ne pas avoir d'écarts trop importants en température.

Un cycle total de mesure entre 300 K et 2 K, avec retour à température ambiante dure environ 17 heures. Nous réalisons un premier balayage en température entre 300 et 30 K à 1 K/min. Nous avons estimé les écarts de température entre l'échantillon et le thermomètre à environ 3 K, comme le montre la figure 2.8. Entre 30 et 10 K, un balayage à 0.2 K/min permet un décalage en température inférieur à 100 mK. En-dessous de 10 K, on mesure en stabilisant le système à chaque température de mesure, tous les 10 mK au cours de la transition supraconductrice et tous les 100 mK sinon, permettant un décalage inférieur à 30 mK sur la transition. Ces paramètres de base sont évidemment modifiés suivant les éventuelles transitions des échantillons.

À titre comparatif, un cycle thermique a été réalisé entre 300 et 2 K à pression ambiante, avec ces paramètres de vitesse, pour un échantillon de plomb seul, donc avec une inertie thermique

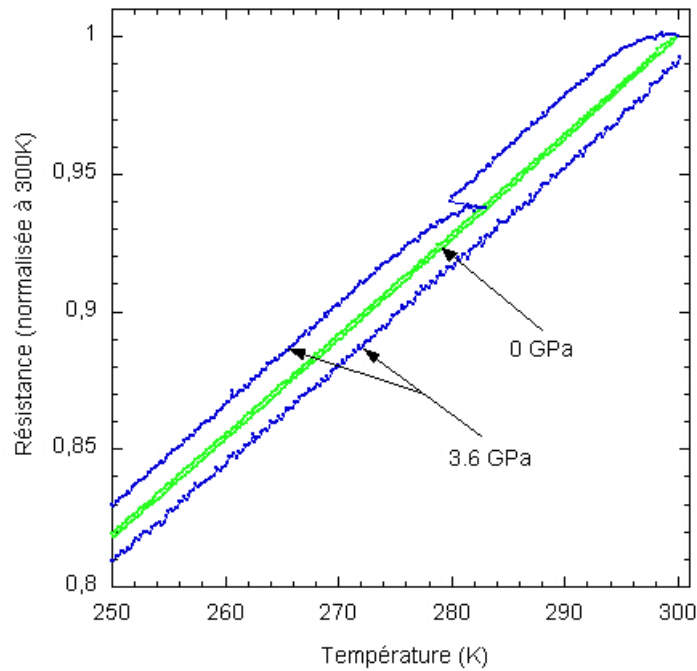


Fig. 2.8: Résistivité sous pression d'un échantillon de plomb, normalisée à température ambiante sur un échantillon mesuré à 0 GPa. Une interruption de mesure suivie d'un chauffage d'environ 3 K et d'une stabilisation de 10 minutes, met en évidence une inertie en température d'environ 3 K pour cette cellule. La vitesse de balayage est de 1 K/min.

beaucoup plus faible. Nous avons observé un écart de 0.5 K sur la résistivité entre la montée et la descente en température, au dessus de 100 K, et un écart de 30 mK sur la transition supraconductrice du plomb, qui de plus est relativement large, de 20 mK. Il existe donc une certaine inertie thermique, même lorsque l'on mesure des échantillons seuls, en-dehors de la cellule de pression. Un mauvais choix des paramètres du balayage en température peut conduire à un élargissement artificiel de la transition du plomb. Par exemple, sur le graphe 2.7, pour la série 1 : 1 FC-84 : FC-87 à 30 kN, on remarque que la transition du plomb reportée est beaucoup plus large qu'aux pressions suivantes, probablement à cause d'un balayage en température trop rapide dans cette gamme.

Enfin, le courant de mesure est un paramètre important pour la précision en température. Un courant trop élevé, va chauffer un peu l'échantillon, et la température supraconductrice lue sera plus faible de quelques mK par rapport à la réalité. Nous avons donc choisi de travailler avec un courant de 0.3 mA en-dessous de 10 K.

2.5.3 Conditions de pression

Nous avons en particulier examiné trois points distincts : la pression obtenue, les conditions d'hydrostaticité et les variations de pression lors de la rampe en température.

Augmentation de pression

Un des problèmes apporté par la diminution de l'épaisseur de la pyrophyllite est une montée en pression plus faible. A titre comparatif, pour une force appliquée de 50 kN, nous

obtenons des pressions maximales entre 6 et 7 GPa, alors qu'avec la stéatite, la pression est comprise entre 8.5 et 9.5 GPa, pour des enclumes de même diamètre de table. Nous pouvons trouver deux explications à ces pressions plus faibles. D'une part, puisque le milieu liquide est plus compressible que la stéatite, il supporte moins de pression, tandis que de ce fait la pyrophyllite en supporte plus que dans une cellule classique. D'autre part, le fait d'utiliser un joint moins haut crée une diminution de la pression maximale atteinte. Par exemple, une étude sur des disques en pyrophyllite [30] a montré que le rapport entre hauteurs initiales e_i et finales e_f , après application d'une force de 50 kN pendant 5 minutes, était d'autant plus grand que la hauteur de départ était grande. Ainsi, plus e_i est importante, plus la diminution de volume dans la cellule est forte et plus le liquide est comprimé sous pression.

Le chargement initial minimal utilisé a été de 8 kN ; nous avons préféré ne jamais appliquer des forces plus faibles pour être sûrs que l'étanchéité soit effective. Pour pouvoir augmenter la pression, nous avons réalisé plusieurs séries d'essais visant à optimiser l'épaisseur de nylon. La cellule a explosé pour une épaisseur totale supérieure à 190 μm . Les autres alternatives consistent à diminuer la taille de la table des enclumes et à augmenter plus rapidement la force sous la presse. Nous avons ainsi observé, pour deux montages à peu près identiques, de grandes différences entre les pressions pour une même force appliquée, suivant la première pression atteinte. Par exemple, nous avons atteint une pression de 7.6 GPa en appliquant directement une force de 45 kN avec des enclumes de 3.2 mm, et avec les mêmes conditions que 1 : 1 FC-84 : FC-87 voie 1 & voie 2 présentés figure 2.7, où la pression était d'environ 5.5 GPa pour le même chargement.

Nous sommes limités sous la presse à des forces de 50 kN, le dépassement de cette valeur résultant dans plus de 50% des cas à la casse d'une enclume au moins. Ce fait est étonnant car la force maximale supportable pour des enclumes de 3.5 mm de diamètre est supérieure à 60 kN. Ceci pourrait venir du carbure de tungstène amagnétique utilisé, ou des forts gradients de pression sur la surface de l'enclume en particulier aux limites du joint. Pour pouvoir appliquer des forces plus importantes, nous avons testé des enclumes de plusieurs tailles, plus épaisses ou plus larges. Les enclumes plus épaisses résistent mieux mais on voit apparaître des fissures dans l'enclume après avoir appliqué des forces de 50 ou 55 kN, et une diminution de pression dans la chambre peut en résulter. Nous avons aussi testé des enclumes frettées dans un cône de CuBe recuit. Cette technique est fréquemment utilisée dans les cellules Bridgman. On frette un anneau en CuBe dont l'intérieur est légèrement conique sur l'enclume en carbure de tungstène elle-même conique latéralement, avec un angle de quelques degrés (2° dans notre cas). Le frettage comprime latéralement l'enclume, et la contrainte créée est opposée au chargement, ce qui permet en théorie d'augmenter la limite de rupture. Cependant, dans notre cas le diamètre réduit de la cellule limite l'épaisseur des bagues et les performances des enclumes n'ont pas été améliorées avec cette technique : lors du premier chargement à 55 kN, l'une des deux enclumes a cassé.

Notre nouvelle technique de pression nous a permis d'atteindre des pressions maximales d'environ 8 GPa avec des enclumes de 3.2 mm de diamètre et un mélange 1 : 1 FC-70 : FC-77, pour un chargement de 50 kN.

Hydrostaticité

Typiquement, les valeurs de gradients de pression attendus dans une cellule Bridgman classique sont de l'ordre de 10% [10]. Nous avons souhaité comparer les conditions de pression obtenues avec la technique Bridgman classique et notre nouvelle technique en utilisant le liquide sélectionné : 1 : 1 FC84 : FC87. La figure 2.9 compare les largeurs de transition du plomb obtenues avec les milieux transmetteurs stéatite et Fluorinert.

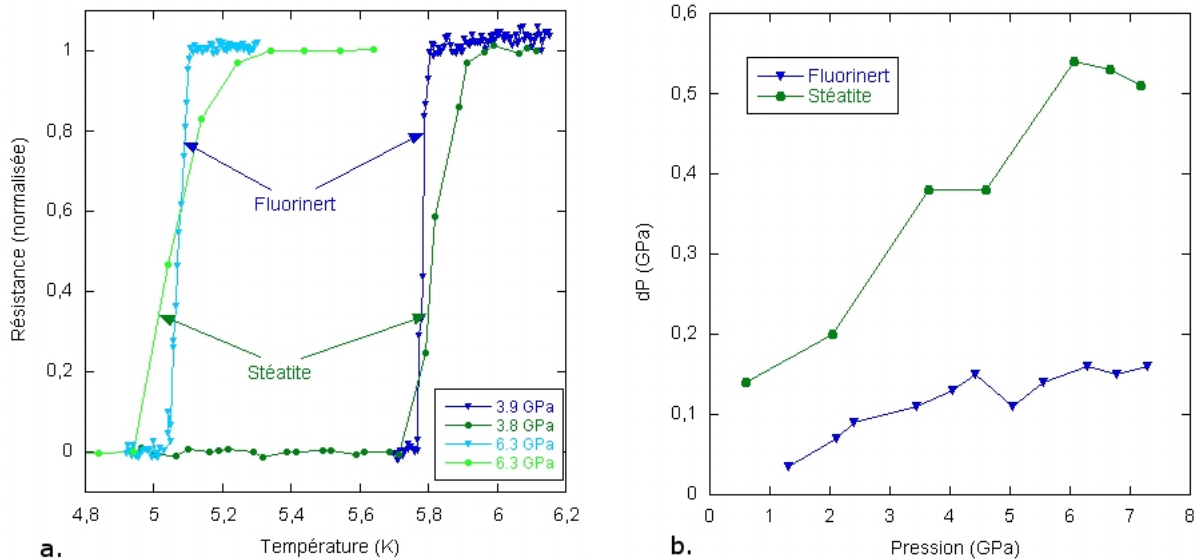


Fig. 2.9: a. Transition supraconductrice d'un échantillon de plomb, mesuré à deux pressions différentes dans de la stéatite et dans un mélange de Fluorinert 1 : 1 FC-84 : FC-87. b. Gradients de pression dP déduits directement de la largeur de transition supraconductrice du plomb entre 10 et 90% de l'amplitude de la transition, pour les deux milieux transmetteurs de pression.

La figure 2.9 a. compare la largeur de transition supraconductrice du plomb entre les deux milieux transmetteurs de pression, pour deux pressions différentes, l'une légèrement inférieure à 4 GPa et l'autre supérieure à 6 GPa. Cette transition reste très étroite par rapport à la technique Bridgman classique lorsqu'elle est mesurée avec notre nouvelle technique. La différence est encore plus nette à 6.3 GPa, car la transition continue à s'étaler avec la pression dans la stéatite. Figure 2.9 b., la transition supraconductrice du plomb dans le Fluorinert s'élargit jusqu'à environ 4 GPa puis reste plutôt constante jusqu'aux pressions maximales mesurées. Les variations de pression estimées sont environ trois fois plus faibles dans le Fluorinert que dans la stéatite. Cependant en convertissant directement la largeur en température de la transition, à partir de tables d'étalonnage, nous surestimons les gradients de pression entre les fils de tension du plomb. En effet, nous avons vu qu'un échantillon mesuré avec le PPMS à pression ambiante avait une largeur de transition supraconductrice d'environ 20 mK. Dans notre cellule, où l'échantillon est à priori moins bien thermalisé, la transition risque d'être encore élargie, même sans gradients de pression. Ainsi sur la figure 2.9b., on obtient aux plus hautes pressions atteintes un gradient entre 1 et 2 kbar par estimation directe à partir d'une largeur de transition de 40-50 mK, qui en réalité est probablement due au moins pour moitié à un retard à la thermalisation. Finalement, les conditions d'hydrostaticité nous ont donc semblé

tout à fait satisfaisantes.

Nous avons vu au précédent paragraphe qu'une rampe lente et continue en température entre 300 et 77 K est nécessaire pour obtenir de bonnes conditions de pression. Un autre moyen de conserver l'hydrostaticité est de laisser relaxer le milieu transmetteur, même lorsqu'il est solide. Plus la viscosité d'un milieu liquide sera importante, plus le temps de relaxation sera long. Lors de la relaxation après chargement, nous observons une diminution de la résistivité du plomb de 3-4% pour une force appliquée de 30 kN, et qui traduit une augmentation de la pression dans la cellule. Lorsque le milieu est solidifié, cette diminution s'opère dans les 12 heures après chargement, et n'est pas visible à l'échelle de quelques dizaines de minutes. Ce phénomène est probablement dû au tassement de la pyrophyllite en plus des réarrangements du milieu dans la cellule.

Variations de pression avec la température

Lorsque la température diminue, il apparaît des variations de pression dues à la contraction du liquide et de la cellule en CuBe. Nous allons voir que la pression varie peu au cours du cycle en température car la perte de pression due à la contraction du milieu liquide est plutôt bien compensée par son augmentation due à la contraction de la cellule elle-même. Ces deux effets sont réversibles mais tendent à écraser le joint de façon irréversible, ce qui crée une augmentation de pression lors du réchauffement. Elle est visible d'un cycle en température à l'autre, comme illustre la figure 2.11. Dans notre gamme de pressions, la résistivité du plomb diminue quand la pression augmente, ce qui peut être un bon moyen pour sonder les variations de pression avec la température. La résistivité du plomb a été calculée jusqu'à 10 GPa [2], à partir de la loi de Bloch-Grüneisen et de données expérimentales. L'erreur par rapport aux expériences est estimée inférieure à 1% entre 50 et 300 K pour des pressions de 0 à 8 GPa. A une pression donnée, de légères déviations d'une courbe de résistivité expérimentale par rapport à la courbe théorique doivent traduire des variations de pression avec la température, si la thermalisation de la cellule est bonne. Nous avons donc utilisé ce modèle pour estimer les variations de pression dans la cellule lorsque la température diminue, en réalisant des simulations sous Mathematica. Ainsi, une variation de pression de 1 kbar correspond à une variation relative maximale de la résistivité $\frac{R(P;T)-R(P+0.1;T)}{R(P;T)}$ entre 1.4% (à pression ambiante) et 0.9% (à 8 GPa). La courbe théorique s'accorde avec nos données expérimentales à pression ambiante à moins de 0.5% près entre 50 et 300 K. A 7.65 GPa (figure 2.10), on obtient un écart de 1% au maximum, entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, entre 80 et 300 K. Ainsi, on obtient des variations de pression d'environ 1 kbar au maximum sur la descente. A ces pressions élevées, la diminution de résistivité est typiquement de 2% à 300 K pour un cycle, soit une augmentation d'environ 2 kbar. Le modèle ne semble plus valable en-dessous de 80 K, et l'erreur atteint des valeurs importantes à des températures où les contractions thermiques sont généralement considérées comme faibles. À pression ambiante, la résistivité du plomb varie de façon linéaire avec la température à 1% près environ, entre 50 et 300K. Jusqu'à 8 GPa, la résistivité théorique a une forme identique à celle à pression ambiante à 0.3% maximum entre 150 et 300 K, et cette différence augmente jusqu'à 2.1% à 100 K et 8 GPa. Dans les gammes de température plus faibles, on peut supposer les contractions thermiques faibles et donc une pression constante. Le fait que ces courbes au-dessus de 150 K et jusqu'à 8 GPa puissent être calées sur celle à pression ambiante est en bon accord avec l'hypothèse que le

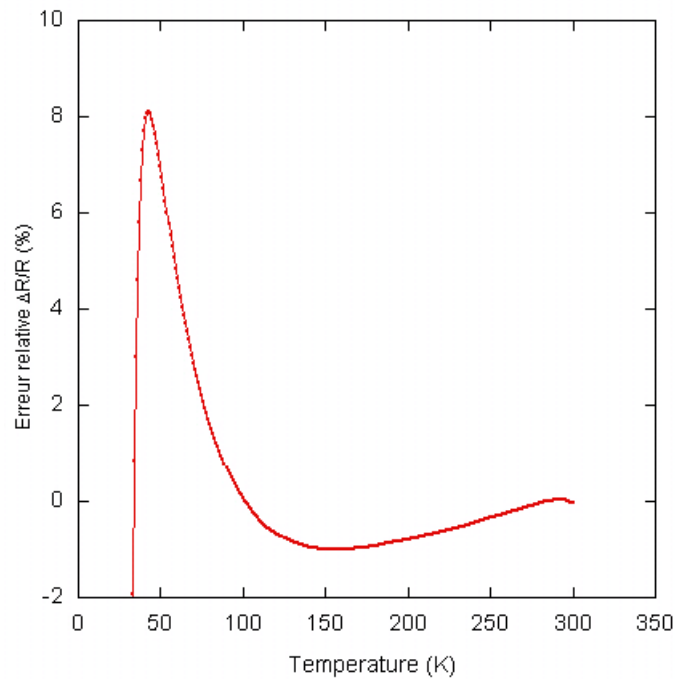


Fig. 2.10: Erreur relative en % entre les courbes de résistivité du plomb théoriques et expérimentales au cours d'une descente en température, à 7.65 GPa. Une erreur de 1% correspond à une variation de 1 kbar environ

spectre des phonons, dont la contribution à la résistivité est majoritaire à haute température, soit invariant sous pression.

Étant donné le comportement proche de la linéarité, nous avons par la suite simplement estimé les variations de pression en calculant l'erreur relative entre une courbe expérimentale et une droite ajustée sur cette courbe. Cette approximation a été vérifiée avec le modèle et considérée comme correcte à moins de 1% près sur notre gamme de mesure. Pour certaines pressions, nous avons observé une discontinuité de l'erreur ainsi calculée, dont l'amplitude était d'environ 1%. Nous l'avons attribuée à la solidification ou à la cristallisation du milieu. En effet, ces discontinuités n'ont été observées que pour des milieux liquides à température ambiante ou des liquides purs de faible viscosité qui s'étaient solidifiés.

Pour valider expérimentalement ces estimations, nous avons réalisé 4 cycles consécutifs en température, pour une cellule dont la pression à basse température était de 4.34 GPa lors du premier cycle. Entre chacun des 4 cycles de la figure 2.11, l'augmentation moyenne de pression à basse température est de 0.3 kbar, soit 1.2 kbar sur l'ensemble des cycles. La résistivité diminue de 0.9% à 300 K, entre le premier et le dernier cycle, ce qui correspond à une variation de pression équivalente d'après la diminution relative de résistivité [31]. L'hydrostaticité ne semble pas dégradée d'un cycle à l'autre par les contractions thermiques, car la transition supraconductrice n'est pas élargie.

Pour estimer la pression à température ambiante après chargement, nous avons comparé les rapports de résistances $\frac{R(300K;P)}{R(300K;0GPa)}$ théoriques et expérimentaux. Nous obtenons une différence au maximum de 10% entre la pression réelle et la pression ainsi estimée. La résistance à pression et température ambiante n'est en général pas connue ou estimée approximativement, car les contacts électriques ne sont pas bien réalisés avant mise sous pression, ce

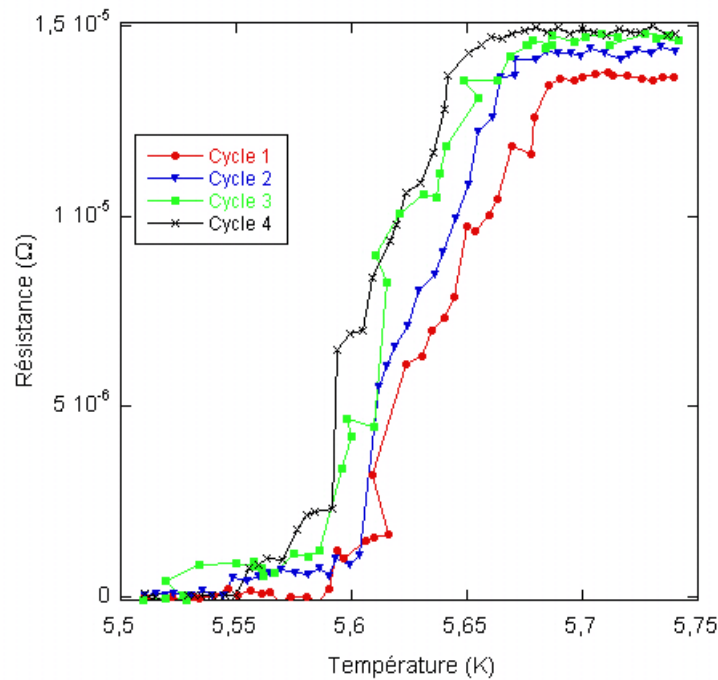


Fig. 2.11: Transition supraconductrice du plomb pour 4 cycles en température consécutifs entre 2 et 300 K, à un même chargement. Les cycles thermiques ont été réalisés dans des conditions identiques

qui peut expliquer une partie de cette différence. Les variations de pression au cours du cycle thermique, qui ne sont pas forcément reproductibles, doivent également être prises en compte.

D'un essai à l'autre dans les mêmes conditions, nous avons souvent obtenu des valeurs de pression et des conditions d'hydrostaticité différentes. En ce qui concerne le premier point, nous avons vu que le rapport entre hauteur initiale et finale du joint est très sensible à la hauteur initiale. Ainsi, des variations de quelques μm sur l'épaisseur du joint en pyrophyllite sont susceptibles d'avoir une influence sur la valeur de la pression. L'épaisseur du nylon, qui influe sur la pression, est déterminée à 5 ou 10% près seulement, à cause de sa tendance élastique. La pression et l'hydrostaticité dans la cellule sont également très sensibles aux conditions de chargement, c'est-à-dire à la valeur de la force, à la vitesse à laquelle elle est appliquée, à la relaxation et à la force de serrage du bouchon supérieur. L'utilisation d'une clé dynamométrique qui nous permet de fixer le couple de serrage devrait améliorer ce dernier point.

2.6 Premiers résultats

Nous venons de mettre en évidence un net gain en hydrostaticité avec notre technique par rapport à la méthode Bridgman classique. Nous allons maintenant donner les exemples des composés YbAl_3 et $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ étudiés au cours de cette thèse, pour lesquels le gain en hydrostaticité est apparu comme appréciable. Nous relatons seulement brièvement les résultats qui mettent en évidence l'amélioration des conditions de pression puisque les études des composés eux-mêmes seront détaillées aux chapitres 3 et 4. Nous présentons ensuite une comparaison pour YbCu_2Si_2 (étudié au chapitre 3) entre des mesures sous pression dans du Fluorinert et

dans de l'argon, qui est plus hydrostatique.

2.6.1 Comparaison entre la stéatite et le Fluorinert

Cas de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

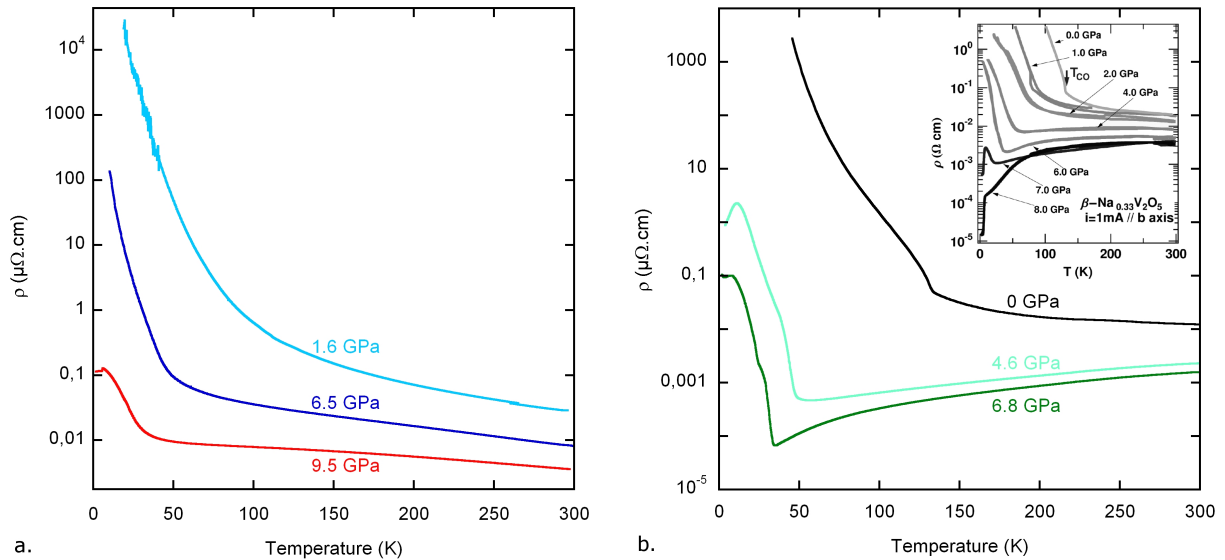


Fig. 2.12: Résistivité ρ de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ sous pression. a. Avec un milieu transmetteur de pression solide :stéatite. b. Avec un milieu transmetteur de pression liquide : mélange de Fluorinerts 1 : 1 FC-84 : FC-87. Encart : Mesures de résistivité sous pression avec l'apparition d'une phase supraconductrice à partir de 7 GPa [32]

Nous avons déjà présenté nos motivations pour mesurer $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ dans une cellule Bridgman modifiée. Ce composé est un mauvais métal à température et pression ambiante. Yamauchi *et al.* [32] l'ont déjà mesuré en résistivité jusqu'à plus de 8 GPa sous pression, dans une cellule à enclumes cubiques, avec le mélange de Fluorinerts 1 : 1 FC-70 : FC-77 comme milieu transmetteur de pression, donc équivalent voire moins hydrostatique que le nôtre [7]. Ils ont observé à pression ambiante une transition d'ordre de charge aux alentours de 135 K, caractérisée par une augmentation raide de la résistivité lorsque la température diminue, et le système devient isolant. Sous pression, la transition est décalée vers les plus basses températures. L'ordre de charge disparaît vers 7 GPa et une phase supraconductrice apparaît. Cette étude est représentée sur l'encart de la figure 2.12.

Une série de mesures préalables à ce travail de thèse, représentée sur la figure 2.12a., avait été réalisée au laboratoire dans une cellule Bridgman classique. Dès les plus basses pressions, on n'observe plus une transition d'ordre de charge bien nette. Les résistivités à basse température sont plus élevées d'au moins deux ordres de grandeur par rapport à ce auquel on s'attendrait. De plus, la pression maximale atteinte a été 9.5 GPa, et la supraconductivité qui doit apparaître vers 7 GPa n'a pas été observée, bien que le fléchissement présent aux plus basses températures à 9.5 GPa aurait pu être dû à un début de supraconductivité.

Une dizaine de séries de mesures ont été réalisées en utilisant notre nouvelle technique de pression. Nous avons fréquemment eu des problèmes, probablement dus aux échantillons ou à leurs

contacts, et nous les reporterons au chapitre 4. L'essai présenté ici, figure 2.12b. est celui qui a donné les meilleurs résultats. Même s'il n'a pas permis d'atteindre une pression suffisante pour observer la supraconductivité, de nettes améliorations ont été reportées, par rapport aux mesures dans une cellule Bridgman classique. L'évolution avec la pression est conforme à l'étude réalisée par Yamauchi *et al.*, c'est-à-dire que l'on observe bien une diminution de la température d'ordre de charge, et un rapprochement progressif vers un état métallique à basse température. Cependant, de petites différences au niveau de la résistivité en dessous de la température d'ordre de charge sont observées et seront discutées au chapitre 4.

Cas d' YbAl_3

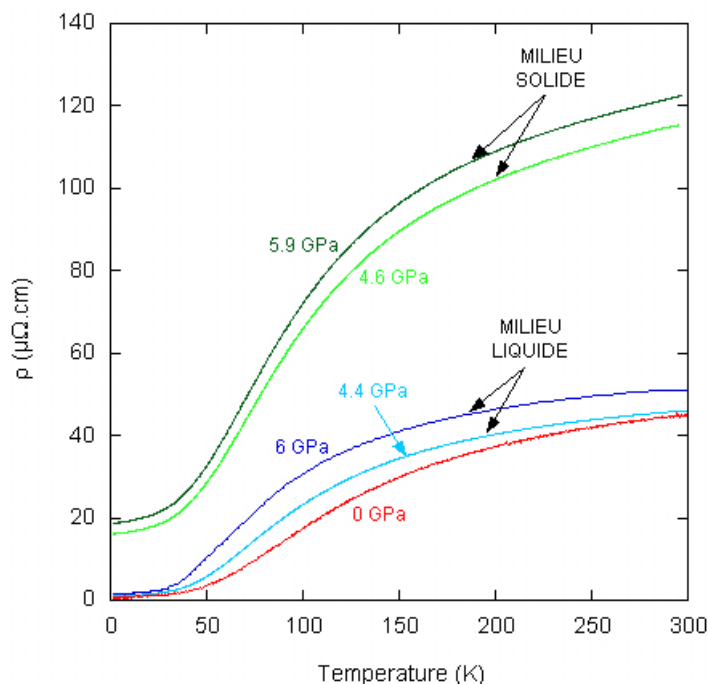


Fig. 2.13: Résistivité d' YbAl_3 sous pression. Comparaison entre deux séries de mesures : une réalisée avec un milieu transmetteur de pression solide : la stéatite et l'autre avec un milieu liquide : mélange de Fluorinerts 1 : 1 FC84 : FC87.

Nous avons travaillé selon la même approche pour YbAl_3 , en comparant des mesures dans une cellule Bridgman dont la chambre de pression a été remplie de Fluorinert 1 : 1 FC-84 : FC-87 avec des mesures dont le milieu transmetteur de pression est de la stéatite. La figure 2.13 présente ces mesures. Deux cellules avec Fluorinert ont été mesurées : une entre 1.5 GPa (pour une force appliquée de 10 kN) et 4.4 GPa (50 kN) et l'autre entre 4.6 (30 kN) et 6 GPa (50 kN). Pour plusieurs essais dans des cellules Bridgman classique, soit les échantillons ont été cassés dès la mise sous pression, soit leur Rapport de Résistivité Résiduel (RRR) entre 300 et 2 K a diminué d'un facteur proche de 10. La résistivité à 2 K, ρ_{2K} , augmente d'un ordre de grandeur dès les plus faibles pressions, lorsque le milieu est solide, ce qui rend peu fiables les analyses à basses température. En revanche, ρ_{2K} reste du même ordre de grandeur lorsque le milieu transmetteur utilisé est liquide. Ceci appuie le fait que la diminution de RRR dans le cas de la stéatite pourrait être due à une détérioration de l'échantillon, plutôt qu'à des

propriétés intrinsèques au matériau. A 300 K, pour des pressions équivalentes, la résistivité est presque 3 fois plus élevée dans la cellule Bridgman classique, ce qui est probablement dû en grande partie à un changement du facteur de forme à cause de fentes dans l'échantillon. Ainsi, l'utilisation d'un milieu de pression plus hydrostatique est très bénéfique pour cette étude.

2.6.2 Comparaison entre l'argon et le Fluorinert

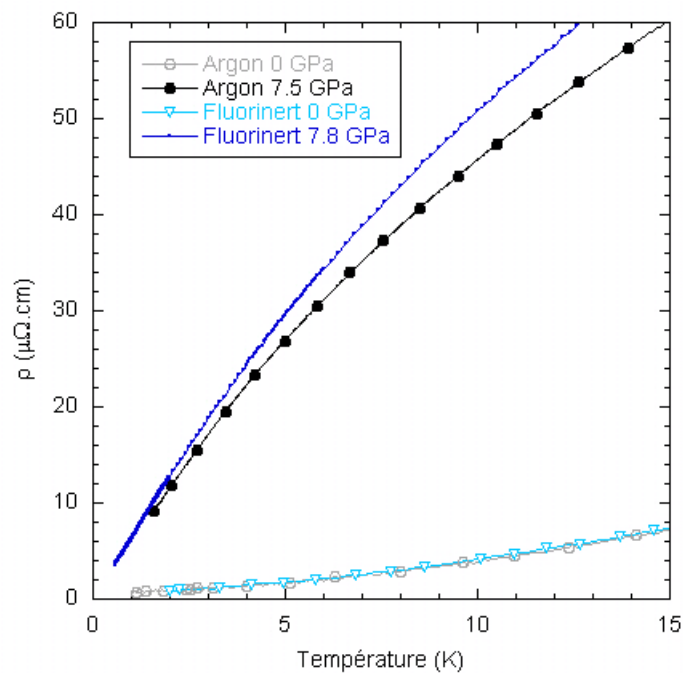


Fig. 2.14: Résistivité d' YbCu_2Si_2 sous pression. Comparaison à basse température entre des mesures réalisées avec de l'argon comme milieu transmetteur de pression et avec le mélange de Fluorinerts 1 : 1 FC-70 : FC-77. Les deux séries de mesures ont été normalisées à $80 \mu\Omega.\text{cm}$ à température et pression ambiante. La série réalisée dans une cellule diamant avec de l'argon ne monte qu'à environ 15 K à cause de l'utilisation du dispositif de modulation de pression *in situ* à froid.

L'étude du composé YbCu_2Si_2 que nous exposerons au prochain chapitre a été l'occasion de mesures de résistivité dans une cellule diamant et dans une cellule Bridgman adaptée à un milieu liquide. Nous avons ainsi pu comparer le Fluorinert avec l'argon qui est plus hydrostatique. La résistivité d' YbCu_2Si_2 est représentée figure 2.14 pour les deux milieux transmetteurs à pression ambiante et sous pression.

La caractéristique des deux échantillons est identique à pression ambiante. Il est cependant difficile de comparer directement les deux mesures à 7.5 et 7.8 GPa puisqu'une différence de quelques kbar induit des effets importants sur la résistivité à ces pressions proches de l'apparition de la phase magnétique. En comparant le comportement et les valeurs des résistivités en-dessous de 15 K, il semble tout de même que les résistivités résiduelles seraient équivalentes pour une même pression, n'indiquant pas de détérioration de l'échantillon dans le milieu Fluorinert, par rapport à l'argon. Notons tout de même que la pression dans la cellule diamant a été changée à froid (~ 4 K), ce qui implique des gradients de pression environ deux fois

plus importants à 7.5 GPa que si elle avait été changée à température ambiante, d'après des mesures d'élargissement de raie par fluorescence rubis réalisées au laboratoire.

2.6.3 Autre approche pour l'adaptation d'une cellule Bridgman

Nous présentons maintenant l'autre cellule développée en même temps que la nôtre [22]. Le principe consiste à rendre étanche le joint en pyrophyllite en appliquant une fine couche de colle époxy (araldite prise rapide) sur sa paroi intérieure. Ainsi, la taille de la chambre de pression reste à peu près identique à une cellule Bridgman classique. Jusqu'à 14 fils de mesure en or de $25\mu\text{m}$ peuvent être insérés pour la mesure simultanée en résistivité d'un grand nombre d'échantillons. Le montage d'une telle cellule implique de fixer les échantillons par leurs fils sur des plots d'époxy qui permettent aussi de réduire les tensions mécaniques. Le joint est constitué de deux anneaux de pyrophyllite identiques posés l'un sur l'autre, ce qui permet de faire passer les fils de mesure dans de petites rainures de $40\mu\text{m}$ de profondeur. Ceci complique le montage, mais évite l'apparition de masses sous pression. Comme pour notre technique, la hauteur totale du joint en pyrophyllite a été diminuée par rapport à une cellule Bridgman classique et lors du chargement, la chambre est immergée avec le liquide transmetteur de pression : du Daphne Oil 7373. Une pression maximale de 7 GPa a été atteinte pour un chargement de 64 kN. Les gradients de pression estimés à partir de la température de transition supraconductrice du plomb en mesure de résistivité sont largement diminués par rapport au cas d'une cellule Bridgman classique, ce qui est comparable avec nos résultats.

2.7 Conclusion

Nous avons mis au point une technique de pression répondant à nos exigences de facilité de montage et de mesures. Des échantillons jusqu'à 1 mm de long peuvent être insérés dans la chambre.

La plus haute pression atteinte pour l'instant a été environ 8 GPa avec des enclumes dont la table mesurait 3.2 mm au lieu de 3.5 mm, pour une force appliquée de 50 kN. Des pressions plus fortes pour un chargement plus important devraient pouvoir être atteintes.

Sans être parfaitement hydrostatiques, les conditions de pression sont tout à fait satisfaisantes, même au-dessus de 7 GPa, ce qui nous a été prouvé lors de l'étude des composés YbAl_3 , $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, et YbCu_2Si_2 . Comme l'on pouvait s'y attendre, une nette amélioration de l'hydrostaticité a été mise en évidence par rapport à la stéatite jusqu'à environ 3-4 GPa, lorsque l'on augmente la pression sur un milieu liquide. De façon moins évidente, on obtient encore de très bons résultats à plus haute pression, lorsque le milieu est solide à température ambiante.

Nous obtenons un taux de réussite supérieur à 80% sur douze essais si on ne considère que les essais réalisés dans des conditions équivalentes, c'est-à-dire avec un mélange de Fluorinerts ou d'huiles de silicone peu visqueux, des enclumes dont la table a un diamètre de 3.5 mm et un joint de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Chapitre 3

Composés d'ytterbium à valence intermédiaire : Étude d' YbAl_3 et YbCu_2Si_2

3.1 Introduction

Ce travail s'inscrit dans l'étude des systèmes à électrons corrélés, qui sont de bons modèles pour étudier les interactions électroniques et une diversité de phénomènes qui en résultent. Dans les composés intermétalliques de terres rares auxquels nous nous intéressons, on peut noter parmi ces phénomènes, le comportement fermion lourd, les fluctuations de valence, l'apparition de la supraconductivité. Nous allons aborder ces notions dans cette introduction.

3.1.1 Les fermions lourds

Les fermions lourds sont en général des composés intermétalliques à base d'actinides ou de terres-rares, dont les fortes interactions entre leurs électrons 5f ou 4f avec les électrons de conduction des autres atomes conduit à l'apparition de quasi-particules lourdes. Cette dénomination est due à leur masse effective particulièrement importante (au moins 100 fois plus que la masse de l'électron libre) à basse température, déterminée par exemple à partir de mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique.

On considère en général, de façon arbitraire, qu'un composé est un fermion lourd si sa constante de Sommerfeld vérifie $\gamma > 100 \text{mJ}/(\text{mol.K}^2)$. Ainsi cette constante, qui est proportionnelle à la masse effective m^* , est de plus de deux ordres de grandeur supérieure à celle du cuivre ($\gamma \sim 0.5 \text{mJ}/\text{K}^2.\text{mol}$).

3.1.2 Intérêt des composés d'ytterbium à valence intermédiaire

Nous nous intéressons dans ce chapitre à des composés à valence intermédiaire à base d'ytterbium, c'est à dire que la moyenne de la valence de l'ytterbium sur les sites d'un cristal donné n'est pas un nombre entier. Ces composés d'ytterbium présentent des fluctuations de valence car leurs états 4f se situent à proximité du niveau de Fermi. La configuration de leur couche 4f pleine ($4f^{14}$) est donc proche d'un point de vue énergétique d'une autre configuration, presque pleine ($4f^{13}$), et une combinaison entre les deux configurations est alors possible.

L'ytterbium métallique est divalent à pression ambiante, mais sa valence varie entre 2 et 3 dans les composés que nous allons étudier.

Des composés proches à base d'autres terres rares, en particulier cérium, ont été fréquemment étudiés. CeAl_3 a été le premier composé à fermions lourds connu [33] et CeCu_2Si_2 le premier fermion lourd supraconducteur [34]. La pression s'est montrée comme un bon moyen de faire varier la valence puisqu'elle produit une diminution des distances interatomiques et modifie donc les interactions électroniques. En particulier, il a été mis en évidence la possibilité de faire disparaître une phase magnétique sous pression, par exemple pour CeIn_3 [35], avec la présence d'une phase supraconductrice à proximité.

En se basant sur cette étude des composés de cérium, un travail similaire sur les composés d'ytterbium est particulièrement intéressant dans un but comparatif. En effet, d'un point de vue schématique, l'ion cérium du composé intermétallique se trouve majoritairement dans une configuration magnétique, avec un seul électron sur sa couche 4f qu'il va avoir tendance à perdre sous l'effet de la pression. Il se retrouvera alors dans une configuration non magnétique. À l'inverse, l'atome d'ytterbium se trouve dans une configuration divalente et non magnétique $4f^{14}$ et va avoir tendance à perdre un électron sous pression pour se retrouver dans une configuration majoritairement trivalente et magnétique $4f^{13}$.

On a ainsi tendance à considérer l'ytterbium comme le composé parallèle du cérium à partir d'une analogie électron-trou. Des propriétés réciproques, inversées avec la pression seraient alors attendues, avec l'apparition d'une phase magnétique sous pression, éventuellement accompagné d'une phase supraconductrice.

Cependant, beaucoup moins d'études ont été réalisées sur les composés à base d'ytterbium, et ceci peut s'expliquer en deux points. D'une part, la pression de vapeur saturante de l'ytterbium aux températures nécessaires pour la synthèse de nombreux composés est élevée. Ceci crée des difficultés pour la synthèse de composés stœchiométriques et nécessite des techniques de croissance en volume fermé, comme la croissance par flux qui permet de travailler avec des températures plus basses. L'obtention de monocristaux de bonne qualité a ainsi longtemps été problématique. D'autre part, les pressions à atteindre pour étudier les propriétés intéressantes de ces matériaux, telles que l'apparition d'une phase magnétique, sont en général élevées, à partir de 8 GPa, tandis qu'une cellule piston-cylindre est suffisante pour étudier ces propriétés dans le cas des composés de cérium où les pressions critiques sont généralement inférieures à 3 GPa.

3.1.3 Les interactions mises en jeu

Nous présentons ici trois types d'interactions qui peuvent être en compétition dans nos systèmes.

Les effets de champ cristallin

Dans un cristal, il existe un champ électrique inhomogène vu par un atome et créé par les autres atomes de son environnement. L'effet principal mis en jeu est la levée de dégénérescence des orbitales due à l'interaction entre le nuage électronique et le champ cristallin.

L'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida)

C'est l'interaction indirecte d'un moment magnétique avec les moments des sites voisins du cristal, par l'intermédiaire du gaz d'électrons de conduction qu'il aimante. On obtient ainsi une interaction à longue distance qui peut résulter en un état fondamental magnétique.

L'effet Kondo

Cet effet a été mis en évidence avec un modèle [36] qui explique la présence d'un minimum de résistivité dans les métaux présentant des impuretés isolées. En dessous d'une température T_K appelée température de Kondo, le moment magnétique de l'impureté est écranté par un nuage polarisé formé des électrons de conduction. L'état fondamental est alors non magnétique. Du fait de cette interaction, il apparaît une contribution supplémentaire à la résistivité, proportionnelle à $-\ln(T)$ qui diverge à T_K .

Ce modèle de l'impureté magnétique a été transposé aux réseaux Kondo c'est-à-dire aux matériaux qui présentent une distribution périodique d'impuretés magnétiques. Dans ce cas, la contribution magnétique à la résistivité sature à T_K .

3.1.4 Le Point Critique Quantique

Les deux dernières interactions que nous venons d'évoquer sont basées sur le couplage d'échange J entre les électrons de conduction et les spins des impuretés magnétiques. L'énergie d'écrantage Kondo est $W_K \propto D(\varepsilon_F)^{-1} e^{-1/D(\varepsilon_F)J}$ tandis que celle de l'état magnétique RKKY est $W_{AF} \propto J^2 D(\varepsilon_F)$ où $D(\varepsilon_F)$ est la densité d'état des électrons de conduction au niveau de Fermi. Étant donné les dépendances respectives de ces deux énergies, on imagine bien que la domination d'une interaction sur l'autre dépendra de la valeur de J .

Doniach [37] a proposé un diagramme de phase (T, J) où une transition du second ordre s'établit lorsque le couplage d'échange J varie. Un exemple d'un tel diagramme est présenté figure 3.1. Un état fondamental magnétique (interaction RKKY) est favorisé pour les faibles valeurs de J . Pour les fortes valeurs de J , l'effet Kondo est plus important et les moments magnétiques sont écrantés.

À une valeur critique J_c , la transition de phase se produit à 0 K. Le point du diagramme de phase (T, J) où cette transition a lieu pour une température nulle est appelé Point Critique Quantique (QCP) car on se situe à suffisamment basse température pour que les fluctuations existant à l'approche de la transition soient quantiques plutôt que thermiques.

Une variété de propriétés a été observée à proximité du Point Critique Quantique (QCP), parmi lesquelles nous pouvons noter la supraconductivité non conventionnelle et les écarts au comportement de liquide de Fermi.

Dans les composés de cérium, une phase supraconductrice est presque systématiquement observée autour d'un point critique quantique. La bonne qualité des cristaux s'est avéré un facteur primordial pour l'induire, donc il existe une forte sensibilité au désordre qui suggère que ce n'est pas une phase supraconductrice classique où la création des paires de Cooper se fait par l'interaction électron-phonon. Des mesures de chaleur spécifique ont mis en évidence que c'était bien les quasi-particules lourdes qui formaient les paires de Cooper. La proximité de cette phase supraconductrice par rapport au point critique quantique fait penser à

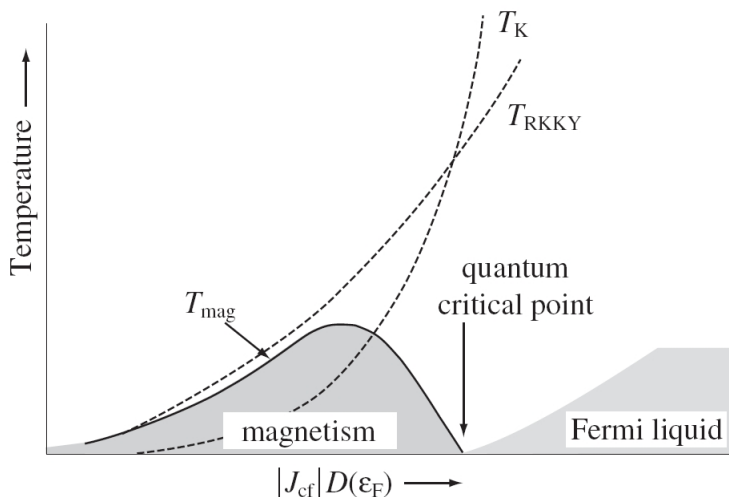


Fig. 3.1: Exemple de diagramme de Doniach, d'après [38], illustrant la compétition entre l'effet Kondo et les interactions RKKY.

des mécanismes de fluctuations de spins qui seraient à l'origine de ce phénomène. Ainsi, le magnétisme jouerait un rôle central dans cette supraconductivité, à l'opposé des supraconducteurs conventionnels où un taux même faible d'impuretés magnétiques risque d'empêcher l'établissement d'une phase supraconductrice.

L'écart au comportement de liquide de Fermi, peut par exemple se traduire par une divergence logarithmique de la contribution électronique à la chaleur spécifique $\gamma=C/T$ à basse température, au lieu d'atteindre une valeur constante, et une dépendance de la résistivité non quadratique avec la température.

Expérimentalement, nous pouvons faire varier le couplage J par exemple en réalisant une substitution chimique ou en appliquant de la pression, qui permet de modifier les distances interatomiques dans le cristal. Pour les composés d'ytterbium le couplage d'échange diminue avec la pression, et c'est l'inverse pour les composés de cérium. L'intérêt du dopage est la possibilité d'atteindre un point critique situé à une "pression négative" en substituant avec des atomes de volume plus important. Par contre, contrairement à la pression, cette méthode induit du désordre.

3.1.5 La relation de Kadowaki-Woods

Il a été établi expérimentalement pour un certain nombre de composés à fermions lourds à base de cérium ou d'uranium, une relation "universelle" appelée relation de Kadowaki-Woods [39] :

$$A/\gamma^2 = 10^{-5} \mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}.$$

En effet, dans ce type de composés on observe un comportement de liquide de Fermi à basse température, soit des dépendances de la chaleur spécifique et de la résistivité en γT et en AT^2 respectivement, où A et γ sont deux constantes. Elles sont respectivement proportionnelles à la masse effective de l'électron m^* et à son carré, si bien que le rapport de Kadowaki-Woods ne dépend pas de m^* .

En réalité, tous les composés présentant un comportement de liquide de Fermi à basse tem-

pérature ne vérifient pas l'équation ci-dessus. Une déviation par rapport à la relation de Kadowaki-Woods a été établie [40], et en particulier, un certain nombre de composés à base d'ytterbium présentent un même rapport $A/\gamma^2 \approx 0.4 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{mJ}^{-2}$, soit 25 fois plus faible que le rapport de KW.

En se basant sur la théorie des liquides de Fermi et en prenant en compte la dégénérescence des orbitales f, une valeur universelle de la relation de Kadowaki-Woods a été établie [41] :

$$\tilde{A}/\tilde{\gamma}^2 = 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{mJ}^{-2}$$

avec

$$\tilde{A} = A / \left[\frac{1}{2} \cdot N(N-1) \right] \quad \text{et} \quad \tilde{\gamma} = \gamma / \left[\frac{1}{2} \cdot N(N-1) \right]$$

où N correspond à la dégénérescence des quasi-particules. En choisissant N=8 qui correspond la dégénérescence orbitalaire totale dans le cas de l'ion Yb³⁺, on retrouve bien un rapport $A/\gamma^2 = 0.36 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{mJ}^{-2}$, proche de la valeur reportée expérimentalement.

Le champ cristallin dans les systèmes à fermions lourds à base d'ytterbium est en général plus faible que celui des composés de cérium. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ion Yb³⁺ est plus petit que l'ion Ce³⁺. Dans beaucoup de systèmes à valence intermédiaire à base d'ytterbium, la température de Kondo T_K peut être du même ordre ou plus grande que les effets de champ cristallin. Or la dégénérescence N peut varier du fait de la compétition entre les effets de champ cristallin caractérisés par l'énergie Δ et l'effet Kondo d'énergie caractéristique T_K . Si $\Delta > T_K$, la dégénérescence de l'état fondamental est levée et N=2. À l'inverse, si $\Delta < T_K$, c'est l'effet Kondo qui domine et l'on conserve la dégénérescence. Ceci est en bon accord avec le fait que de nombreux composés de cérium vérifient la relation de Kadowaki-Woods tandis que de nombreux composés d'ytterbium présentent un rapport A/γ^2 beaucoup plus faible.

Le but de l'étude de ces composés est l'établissement du diagramme de phase, avec le point critique quantique et la recherche d'une éventuelle phase supraconductrice. Pour la recherche de supraconductivité, nous avons comme atout la possibilité de travailler dans de très bonnes conditions d'hydrostaticité avec de très bons échantillons à disposition.

3.2 YbAl₃

3.2.1 Présentation du composé

YbAl₃ est un composé à valence intermédiaire qui présente une structure cubique. La valence de l'ytterbium est d'environ 2.7-2.8 à basse température, et augmente légèrement, de 0.05 entre 20 et 300 K [42; 43; 44]. La contribution électronique γ à la chaleur spécifique a été déterminée entre 40 et 58 mJ/(mol.K²) [45; 46], pour des échantillons de qualité similaire. D'après [47; 48] par des mesures aux neutrons et confirmé par des mesures de susceptibilité [42], la température de Kondo est estimée à environ 400-500 K.

Une motivation pour les études expérimentales antérieures d'YbAl₃ a été la confrontation entre les prédictions du modèle d'impureté d'Anderson et celles de modèles récents de réseau d'Anderson, donc la généralisation à un réseau d'impuretés. Ce système est en effet simple et bien approprié pour ce type d'étude, du fait de sa structure cubique et de la très bonne qualité des échantillons disponibles. Malgré le fait que les impuretés magnétiques soient beaucoup

plus concentrées dans ce type de systèmes, le modèle d'Anderson permet une bonne description qualitative de certaines propriétés physiques, telles que la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique. Par contre, le passage d'un état cohérent à basse température, caractérisé notamment par un comportement de liquide de Fermi, vers un état de réseau Kondo où les moments sont écrantés est plus lent que ce qui est prédit par le modèle d'Anderson et nécessite de mettre en jeu une deuxième énergie caractéristique, T^* à basse température, en plus de T_K . Ainsi les quantités physiques ne sont alors plus régies par une seule énergie caractéristique. Un certain nombre d'observations, dont la présence d'un maximum à basse température dans la susceptibilité magnétique et C/T [46] ont été interprétées comme signe d'un état de cohérence du réseau d'Anderson, dont l'énergie caractéristique est estimée à 50 K environ.

YbAl_3 est un composé peu étudié sous pression. Une étude a été réalisée [49] jusqu'à 1.7 GPa dans une cellule piston-cylindre pour des mesures de résistivité et d'effet Hall sur des monocristaux de qualité équivalente à ceux dont nous disposons, d'après leur RRR. L'augmentation du terme A de la dépendance quadratique avec la température a été mise en évidence. Pour servir de composé de référence non magnétique, LuAl_3 a aussi été mesuré sous pression, jusqu'à 1 GPa.

3.2.2 Caractérisation à pression ambiante

Les échantillons dont nous disposons sont des monocristaux qui nous ont été fournis par T. Ebihara (lot TE021028). Ils ont été synthétisés par une méthode de croissance par flux d'aluminium [45].

Pour les caractériser à pression ambiante, nous avons mesuré leur résistivité, entre 300 K et 0.5 K, dans le PPMS (figure 3.2). Pour les deux composés que nous nous présentons dans ce chapitre, la résistivité peut s'écrire comme la somme de trois contributions : la résistivité résiduelle, la contribution due à la diffusion des électrons par les phonons et le terme dû aux impuretés magnétiques 4f :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{phonons}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T)$$

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, un très bon moyen pour déterminer la qualité d'un échantillon est de se référer à son rapport de résistivité résiduel $\text{RRR} = \rho_{300\text{K}} / \rho_0$. Le RRR de ces échantillons varie entre 60 et 70. Cette valeur est meilleure que celle des précédentes études reportées, pour lesquelles le RRR variait entre 20 [50] et 50 [49], suivant la méthode de croissance utilisée. La forme de la résistivité est caractéristique d'un composé à valence intermédiaire avec une forte diminution en-dessous de 300 K vers un état de cohérence.

On observe sur l'insert de la figure 3.2 une dépendance de ρ en T^2 en-dessous de 30 K, caractéristique d'un comportement de liquide de Fermi. La résistivité résiduelle, inférieure à $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ est très bonne, et le coefficient A de la dépendance en T^2 est d'environ $9 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} / \text{K}^2$, plutôt faible.

Le composé LuAl_3 est un métal normal qui peut être considéré comme l'équivalent non magnétique d' YbAl_3 car sa couche 4f est entièrement remplie. Sa résistivité linéaire au-dessus de 100 K est caractéristique d'une contribution prédominante due à la diffusion des électrons par les phonons. Nous avons donc pu estimer la résistivité d' YbAl_3 sans le terme des phonons, en

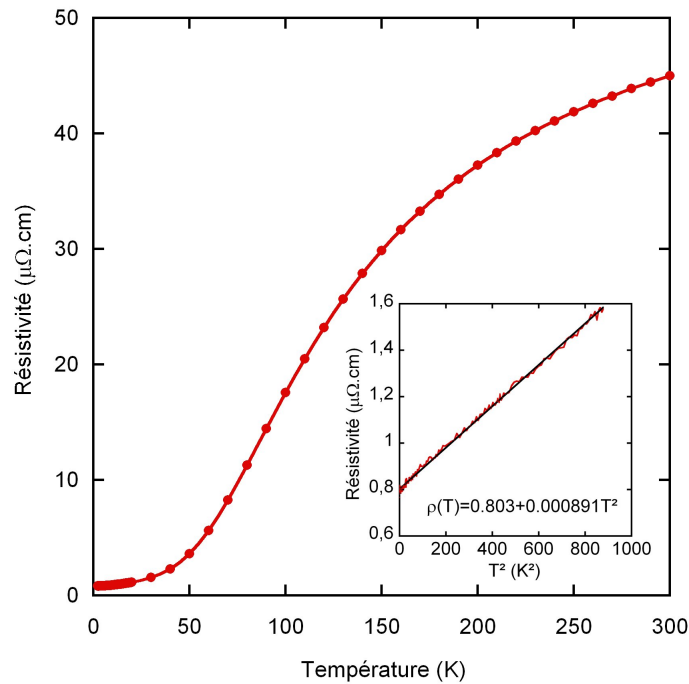


Fig. 3.2: Résistivité à pression ambiante d'YbAl₃. Insert : Dépendance linéaire en fonction de T^2 en-dessous de 30 K.

soustrayant à haute température la résistivité de LuAl₃ d'après [49]. Ce terme est relativement faible à pression ambiante comparé à la résistivité de YbAl₃, puisqu'il passe d'environ $10\mu\Omega.cm$ pour $T=300$ K à $2\mu\Omega.cm$ pour $T=100$ K. La résistivité ainsi obtenue est la somme des contributions résiduelles et magnétiques et elle diminue entre 300 K et les basses températures, indiquant que la température de Kondo T_K se situe au-delà de la gamme mesurée. Ceci est en bon accord avec une température de Kondo de 400 K.

Les échantillons dont nous disposons sont typiquement des cubes de taille millimétrique. Pour pouvoir les insérer dans une cellule Bridgman, il est nécessaire de réduire leurs dimensions, en particulier l'épaisseur, ce que nous avons fait par ponçage. Les RRR obtenus restent dans la même gamme et la courbe de résistivité est identique ; le ponçage ne les a donc pas altérés.

3.2.3 Recherche d'un point critique quantique

Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures de résistivité sous pression pour sonder l'apparition d'une éventuelle phase magnétique.

Mesures de résistivité dans une cellule Bridgman classique

Dans un premier temps, les échantillons ont été mesurés dans une cellule Bridgman classique, avec des enclumes en diamant fritté dont la table fait 2 mm de diamètre pour une pression maximale supérieure à 20 GPa.

Sur quatre essais, deux ont conduit à la casse de l'échantillon d'YbAl₃ dès la plus basse pression. Ce composé nous avait en effet semblé particulièrement fragile et cassant, lors du ponçage et de la soudure des échantillons. Une des deux cellules a été mesurée dans un cryostat à ⁴He

classique (série 1) avec pompage sur le bain pour atteindre 1.6 K, et l'autre a été mesurée dans le PPMS (série 2), jusqu'à 2 K. La figure 3.3.a présente l'évolution de la résistivité obtenue sous pression, jusqu'à 21 GPa pour la série 1. On observe une forte augmentation de

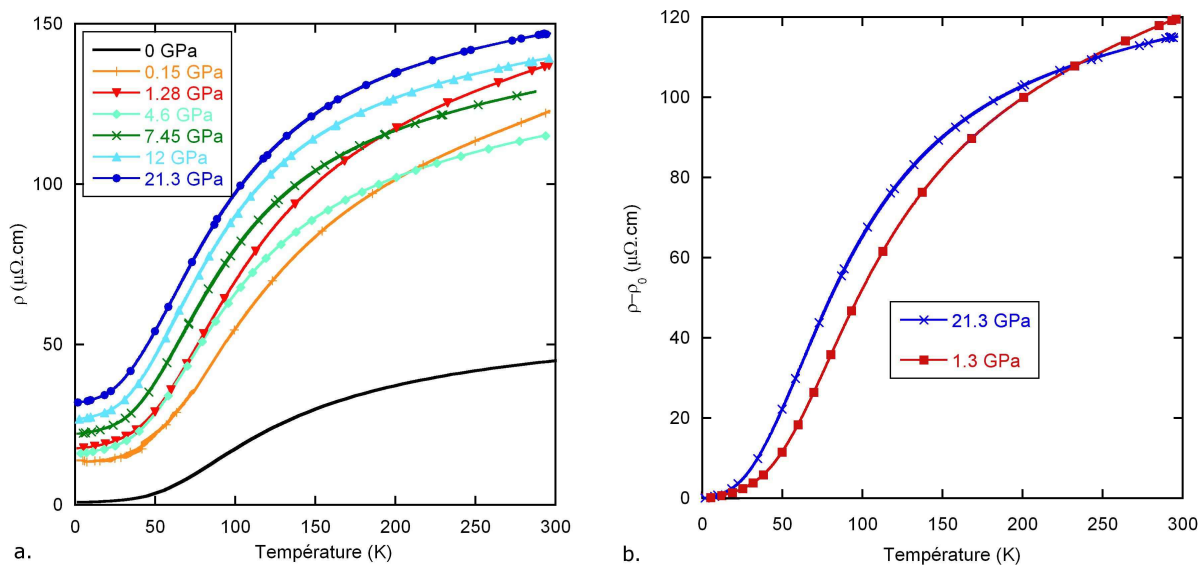


Fig. 3.3: Résistivité sous pression de la série 1 de mesures réalisées dans une cellule Bridgman classique. a. : Évolution générale jusqu'à 21 GPa. b. : Comparaison entre les mesures à 1.3 et 21.3 GPa, une fois la résistivité résiduelle soustraite.

la résistivité dès 0.15 GPa, en particulier de la résistivité résiduelle qui augmente d'un ordre de grandeur. Ce point déjà discuté au dernier paragraphe du chapitre 2 peut être expliqué par les forts gradients de pression et contraintes de cisaillement générés au sein de ce milieu transmetteur solide. D'une part, ces mauvaises conditions de pression risquent de créer des fissures dans l'échantillon qui résultent en une augmentation de son facteur de forme et donc de sa résistivité sur toute la gamme de température. D'autre part, des défauts microscopiques sont provoqués dans l'échantillon et résultent en une augmentation de la résistivité résiduelle.

Les évolutions de la résistivité résiduelle, de la résistivité à 300K et du rapport de résistivité résiduel sont reportés figure 3.4. Si lors du premier chargement de la cellule, c'est à la fois la résiduelle et le facteur de forme qui semblent avoir été modifiés, au fur et à mesure de l'augmentation de pression, c'est surtout la résistivité résiduelle qui augmente.

Un point étonnant observé pour les deux séries de mesures est l'augmentation avec la pression de la résistivité à température ambiante, suivie d'une diminution puis à nouveau d'une augmentation. Lors d'une précédente étude sous pression en conditions hydrostatiques, il avait été observé une légère diminution de la résistivité à température ambiante suivie d'une augmentation à partir de 3 kbar [49]. Dans notre cas, cette diminution de forte amplitude, qui a lieu à des pressions beaucoup plus importantes n'est certainement pas intrinsèque au composé. Elle serait plutôt due à une amélioration de l'hydrostaticité après les réarrangements de la stéatite dans la chambre, étant donné notamment le fait que la résiduelle diminue elle aussi, ou à un effet de la pression sur l'échantillon détérioré.

Le même type d'augmentation de la résistivité a été observé pour la série 2, avec même des effets beaucoup plus importants, et des résistivités environ 4 fois plus élevées. Cette forte différence entre les deux séries de mesures prouve encore que ces problèmes ont dû être causés

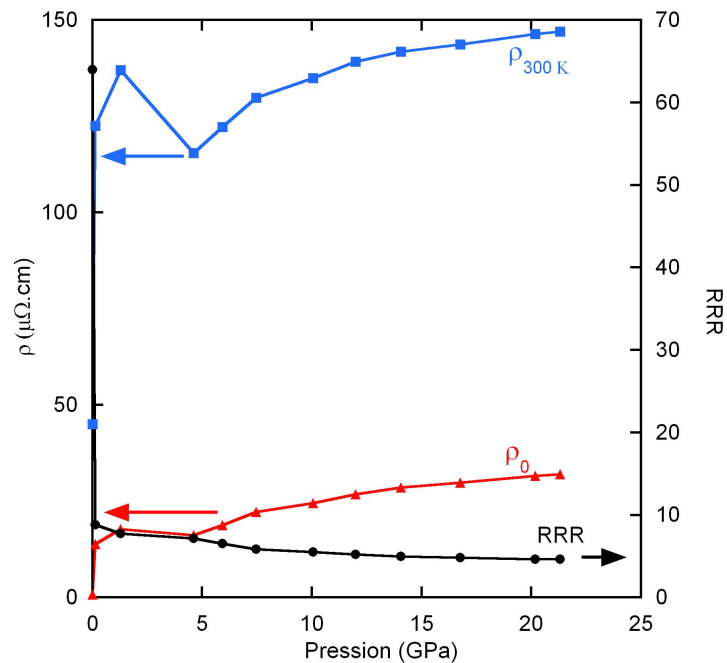


Fig. 3.4: Évolution de la résistivité résiduelle, la résistivité à 300K et du rapport de résistivité résiduel obtenus lors de la mesure de la résistivité sous pression de la série 1 dans une cellule Bridgman classique.

par de mauvaises conditions de pression. Nous présentons donc uniquement les résultats de la série 1, qui nous ont semblés plus fiables.

Il peut être intéressant de comparer entre elles les mesures de résistivité une fois la résiduelle soustraite, étant donné sa très forte augmentation, et son ordre de grandeur proche de la résistivité à 300 K. La figure 3.3.b qui compare les résistivités à 21.3 GPa et 1.3 GPa sans la résiduelle, montre que la diminution de $\rho - \rho_0$ entre 300 K et les basses températures reste du même ordre malgré un rapport de résistivité résiduelle qui diminue d'un facteur 2, pour passer de 9 à 4.5. La probable détérioration de l'échantillon, n'empêche cependant pas d'observer une évolution nette de la courbe de résistivité sous pression, avec notamment une pente à 300 K qui a tendance à devenir moins raide, confirmant la diminution de la température de Kondo. Ainsi, la contribution magnétique à la résistivité semble être augmentée. Une augmentation du coefficient A de la dépendance quadratique de la résistivité à basse température oriente vers la même conclusion.

Malgré les fortes pressions atteintes, aucune conclusion fiable n'a pu être faite sur la proximité d'un point critique quantique. L'utilisation de la cellule Bridgman adaptée à un milieu transmetteur liquide s'est avérée nécessaire pour obtenir des conditions d'hydrostaticité suffisantes et que les échantillons ne soient pas abîmés.

Mesures de résistivité dans une cellule Bridgman modifiée

Nous avons réalisé deux séries de mesures en utilisant cette technique. Pour la série 3, 7 pressions ont été mesurées entre 1.5 et 4.5 GPa et pour la série 4, dont le but était d'atteindre des pressions plus élevées, 4 mesures ont été réalisées entre 4.6 et 6 GPa.

La figure 3.5.a présente la dépendance de la résistivité sous pression obtenue lors des deux

séries de mesures. La concordance entre les deux séries de mesures est assez bonne.

L'évolution sous pression de la dérivée de la résistivité avec la température est reportée figure

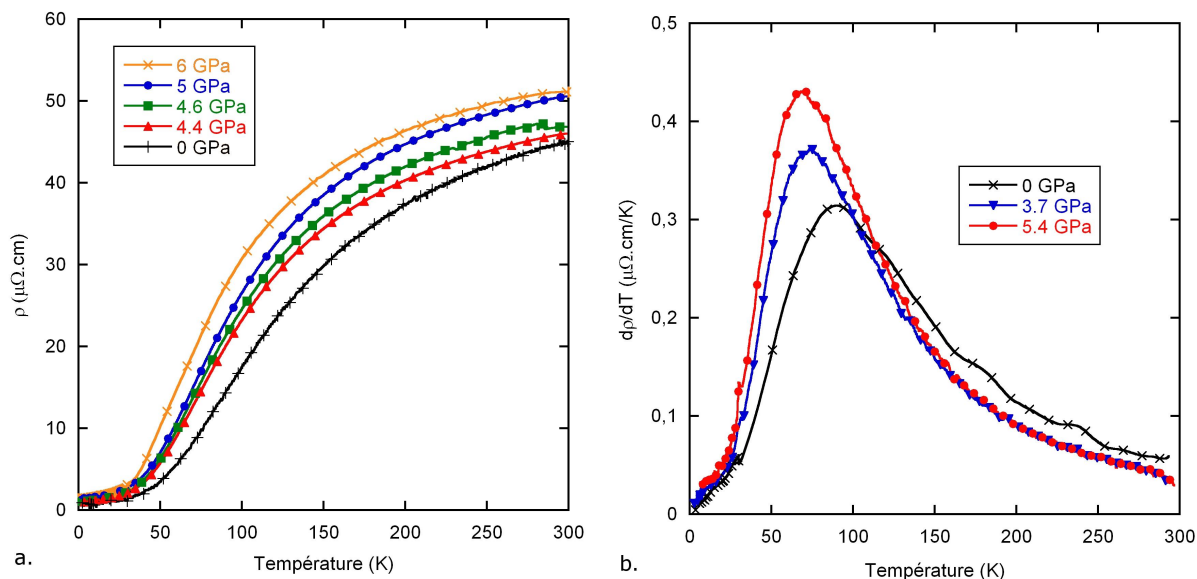


Fig. 3.5: Évolution avec la pression (a.) de la résistivité, et (b.) de sa dérivée par rapport à la température pour les séries 3 et 4 de mesure, réalisées dans une cellule Bridgman modifiée.

3.5.b. Il est ainsi mis en évidence une diminution de la résistivité à partir d'environ 150 K qui devient plus brutale avec la pression et se décale vers les plus basses températures. On peut noter que la forme générale de la résistivité ne change pas trop, ce qui indique plutôt une certaine stabilité de comportement avec la pression, et qu'un éventuel point critique quantique est encore loin, même vers 6 GPa. En particulier, dans d'autres composés d'ytterbium où une phase magnétique a été observée sous pression, tels que YbCuAl [51] ou YbNi_2Ge_2 [52], on observe des variations importantes dans la forme des courbes, par exemple dues à des contributions différentes à la température du maximum de résistivité T_{max} .

Pour suivre l'évolution de la contribution magnétique à la résistivité, nous avons soustrait la contribution des phonons. Pour cela, nous supposons qu'elle est à peu près invariante sous pression. En effet, d'après [49], la diminution de $\rho(\text{LuAl}_3)$ entre 0 et 1 GPa est de $0.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$, donc très faible comparé à la résistivité à 300 K d' YbAl_3 . De cette façon, on obtient un T_{max} d'environ 250 K à 6 GPa. La température de Kondo T_K , dont nous supposons l'évolution liée à celle de T_{max} , a donc bien dû diminuer. En examinant la résistivité figure 3.6 nous observons une augmentation modérée de ρ_0 et $\rho_{300\text{ K}}$ jusqu'à 4.5 GPa, puis un saut assez brutal, dont l'amplitude est inférieure à 10% pour $\rho_{300\text{ K}}$ mais supérieure à 30% pour ρ_0 . Il est probable que la résistivité ait augmenté, au moins en partie à cause de gradients de pression qui auraient détériorés l'échantillon. Cependant, la contribution magnétique à la résistivité doit également être impliquée dans cette augmentation, en particulier à haute température, du fait de la diminution de T_{max} .

La figure 3.7.a montre le comportement linéaire en T^2 de la résistivité à basse température. Jusqu'à 4 GPa nous pouvons observer ce comportement entre 2 et 8 K. À 6 GPa, la dépendance quadratique avec la température n'existe plus que jusqu'à 6 K.

Un certain nombre d'outils permettent de sonder l'apparition d'une phase magnétique, ou la

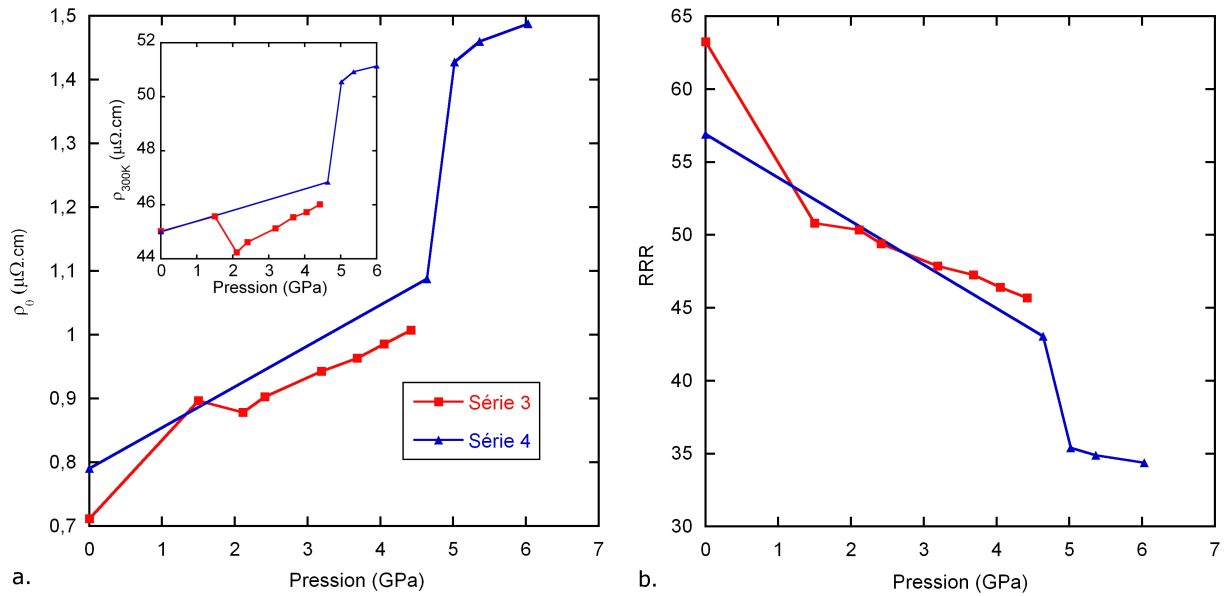


Fig. 3.6: Évolution avec la pression pour les séries 3 et 4 de mesures réalisées dans une cellule Bridgman modifiée. a. : de la résistivité résiduelle estimée à partir de la dépendance en $\rho_0 + AT^2$ obtenue entre 2 et 6 K, et de la résistivité à 300 K (insert) b. du rapport de résistivité résiduel.

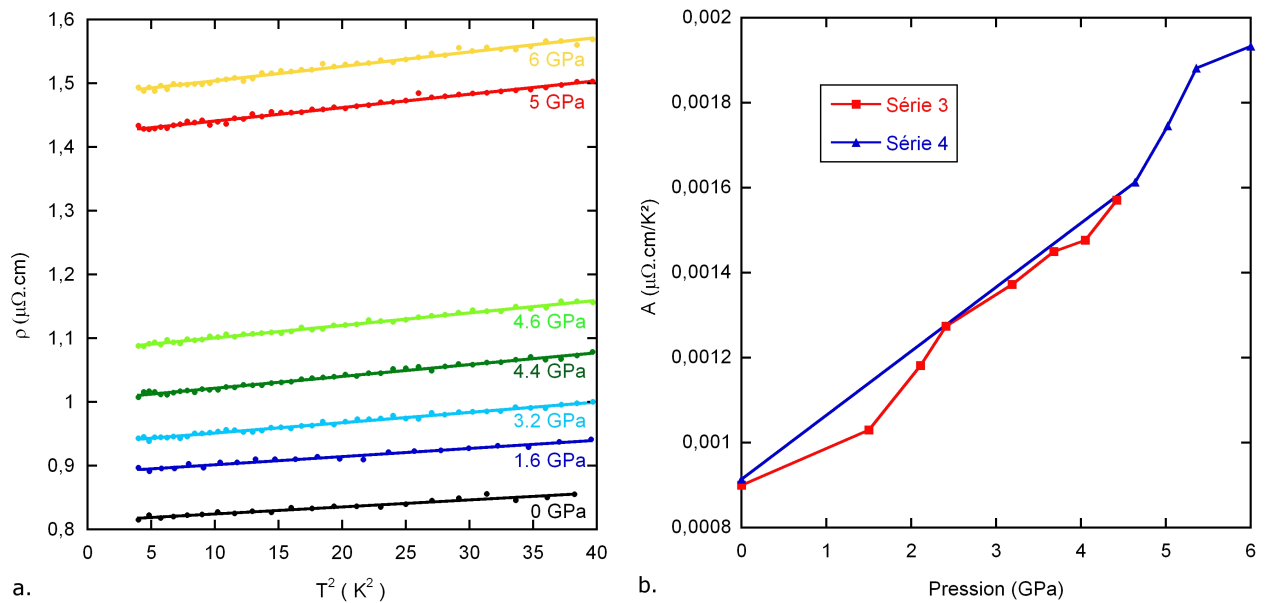


Fig. 3.7: Résistivité sous pression des séries 3 et 4 de mesures réalisées dans une cellule Bridgman modifiée. a. : dépendance linéaire de la résistivité avec le carré de la température, jusqu'à au moins 6 K. b. évolution avec la pression du coefficient A déduit de la dépendance entre 2 et 6 K : $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$

proximité de celle-ci. L'ajustement à basse température d'une courbe d'équation $\rho_0 + AT^\alpha$ à la mesure de résistivité fournit différentes informations.

Dans les composés d'ytterbium aux basses pressions, la résistivité à basse température suit un comportement de liquide de Fermi soit $\alpha=2$. Du fait des mécanismes de fluctuations de spin, on s'attend à ce que α diminue à proximité du point critique quantique (QCP), puis

augmente à nouveau pour devenir supérieur à 2 lorsque l'ordre magnétique est atteint.

Un fort accroissement des coefficients A et ρ_0 est généralement attendu à l'approche du QCP, respectivement à cause de contributions magnétiques supplémentaires et d'une augmentation du désordre.

Ainsi dans notre cas, l'observation de $\alpha=2$ sur une gamme de température relativement large indique que nous nous situons loin d'un point critique. Ceci est supporté par une faible augmentation de A , seulement d'un facteur 2, alors qu'on s'attendrait plutôt à des valeurs au moins dix fois plus élevées à la pression critique par rapport à la pression ambiante.

3.2.4 Conclusion

Les pressions hydrostatiques permises par la cellule Bridgman modifiée ne sont pas suffisamment élevées pour approcher une éventuelle phase magnétique. Une étude supplémentaire jusqu'à des pressions supérieures à 10 GPa dans une cellule diamant en résistivité ou chaleur spécifique ne nous a pas semblé pertinente pour les mêmes raisons. S'il existe une phase magnétique à basse température, elle se situe probablement à des pressions plus élevées.

3.3 YbCu₂Si₂

3.3.1 Présentation du composé

YbCu₂Si₂ est un composé à valence intermédiaire pour lequel la valence de l'ytterbium est d'environ 2.8 à basse température et augmente presque jusqu'à 2.9 à température ambiante [42]. Sa structure cristalline est tétragonale [53]. Ce composé paraît plus proche de l'instabilité magnétique qu'YbAl₃ étant donné son comportement de liquide de Fermi observable seulement à très basse température dans une dilution, et sa plus faible température de Kondo, en général estimée autour de 40 K [42; 54].

YbCu₂Si₂ a déjà été mesuré en résistivité dans une cellule Bridgman [55] et dans une cellule diamant [56] à des pressions atteignant 25 GPa et des températures jusqu'à 30 mK. Dans les deux cas, le milieu transmetteur de pression était solide, donc les conditions étaient quasi-hydrostatiques. Ces études ont mis en évidence l'apparition d'une transition à partir d'une pression d'environ 8 GPa. La mesure de la résistivité sous pression donne plusieurs indices, relatifs à la forme de la transition et à la dépendance de la résistivité proche de T^3 à basse température, qui laissent penser que c'est une phase magnétique qui apparaît. Des mesures par effet Mössbauer [56], ont confirmé un ordre magnétique à basse température. La transition du diagramme de phase (p, T_m) serait plutôt du premier ordre car elle disparaît de façon abrupte quand on diminue la pression. Les observations par spectroscopie Mössbauer auraient tendance à appuyer ce point puisqu'une coexistence entre une phase magnétique et une phase non magnétique a été mise en évidence.

3.3.2 Synthèse, caractérisation et choix des cristaux

Lors des précédentes études, les échantillons mesurés présentaient un rapport de résistivité de 20 environ, entre 300 et 1.2 K [57]. Nous avons à notre disposition, au début de cette thèse, des échantillons dont le rapport de résistivité était du même ordre soit environ 15 entre 2 et

300 K. Souhaitant travailler avec des échantillons de meilleure qualité, nous en avons refait deux lots avec Gérard Lapertot du groupe matériaux du SPSMS, en modifiant légèrement les conditions de croissance à chaque fois. Un grand nombre d'essais, principalement par des mesures de résistivité, a ensuite été réalisé pour caractériser les échantillons suivant les conditions de croissance et d'éventuels recuits.

Croissance par flux

La technique utilisée est la croissance par flux d'indium. Elle est particulièrement bien adaptée dans le cas de l'étude des composés d'ytterbium, qui possède une forte pression de vapeur saturante. D'une part, l'utilisation du flux permet de diminuer la température à laquelle la synthèse est effectuée et d'autre part, le volume de travail est fermé.

Le principe de la croissance par flux d'indium consiste à rassembler dans un creuset les différents éléments mis en jeu (ytterbium, cuivre et silicium) dans des proportions stœchiométriques, avec beaucoup d'indium. Le creuset, constitué d'un matériau inerte tel qu'un oxyde, est inséré avec de la laine de quartz dans une ampoule en quartz. Le tube est alors rempli d'argon sous vide partiel. L'ampoule est chauffée à 850 °C pendant une semaine. Les échantillons sont alors sortis du four et l'ampoule est placée dans une centrifugeuse, de façon à séparer l'indium des cristaux. Nous avons réalisé deux lots d'échantillons de cette façon, dont la seule différence de préparation se situait dans l'utilisation d'un creuset différent (un en Al₂O₃ pour le lot LAP359 et l'autre en MgO pour le lot LAP360).

Le refroidissement à la sortie du four est brutal, de l'ordre de 20 minutes pour passer de 850 °C à la température ambiante, ce qui peut créer des contraintes internes qui altèrent la qualité des échantillons. Pour y remédier, un recuit a été réalisé à 850 °C pendant 15 jours. Des échantillons nettoyés de toute trace d'indium sont insérés dans une enveloppe de tantale puis, comme précédemment, dans un creuset et dans un tube de quartz sous vide partiel. Cette fois, ils sont refroidis lentement, en 20 heures, jusqu'à la température ambiante.

Les cristaux obtenus ont la forme de plaquettes dont les dimensions typiques sont 1-2 mm pour les cotés et quelques centaines de μm d'épaisseur, pour les deux lots.

Chaleur spécifique

Dans ce paragraphe, nous allons nous référer à la grandeur C/T plutôt qu'à la chaleur spécifique C . Aux températures très inférieures à la température de Debye (au moins $T \ll \theta_D/50$), C/T vérifie la relation :

$$C(T)/T = \gamma + \beta T^2$$

où γ représente la contribution électronique et βT^2 la contribution des phonons. À partir de mesures de chaleur spécifique sur des polycristaux, il a précédemment été estimé $\theta_D=221$ K, donc l'équation précédente est au moins valable jusqu'à 4 K [54]. Cette étude a également déterminé $\gamma=135$ mJ/(mol.K²) d'où l'on peut déduire qu'YbCu₂Si₂ est un fermion lourd modéré. Une étude plus récente, avec un monocristal obtenu par croissance par flux d'indium a permis d'obtenir une valeur proche : $\gamma=150$ mJ/(mol.K²) [58].

La chaleur spécifique de nos échantillons a été mesurée par une méthode de relaxation (PPMS) jusqu'à environ 1 K et est représentée figure 3.8. À basse température jusqu'à environ 6 K,

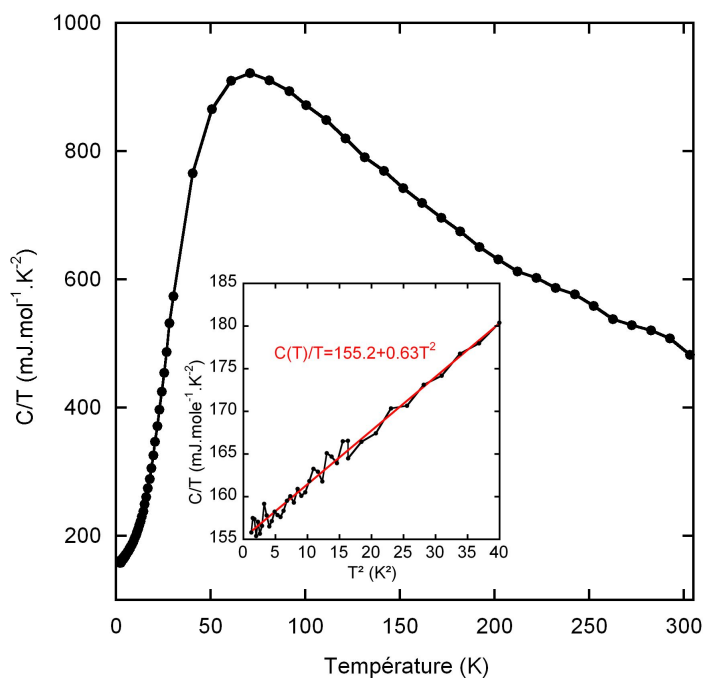


Fig. 3.8: Chaleur spécifique à pression ambiante d'un échantillon d' YbCu_2Si_2 . Insert : dépendance linéaire en T^2 à basse température.

nous obtenons un comportement de liquide de Fermi, c'est-à-dire que la précédente équation est vérifiée. Nous avons obtenu pour le terme électronique de la chaleur spécifique $\gamma=155 \text{ mJ}/(\text{mol}.\text{K}^2)$, proche de la valeur précédemment reportée par [58], où la méthode de croissance des échantillons est similaire à la nôtre.

Comparaison de la résistivité avec les précédents cristaux

De même que pour YbAl_3 , nous nous sommes référés au rapport de résistivité résiduel de nos échantillons afin de vérifier leur qualité. Lors des précédentes études, les échantillons mesurés présentaient des rapports de résistivité d'environ 20 entre 1.2 et 300 K [57; 55; 56], et d'environ 40 pour des échantillons obtenus par une méthode de croissance par flux d'indium similaire à la nôtre [58].

Avant recuit, nos deux lots d'échantillons ont conduit à des caractéristiques identiques. Le rapport de résistivité entre 300 et 2K était aux alentours de 15. Après recuit, ce même rapport était légèrement supérieur à 20 pour les échantillons du lot LAP359, et entre 90 et 120 pour les échantillons du lot LAP360, bien supérieur aux valeurs précédemment reportées. Les résistivités à basse température reportées sont beaucoup plus faibles, de quelques dixièmes de $\mu\Omega.\text{cm}$ contre quelques $\mu\Omega.\text{cm}$ pour les précédents cristaux. Nous nous intéressons donc par la suite aux échantillons de ce deuxième lot. Nous avons tracé figure 3.9 les courbes de résistivité, assez caractéristiques, de trois différents échantillons. On note de nettes différences d'un échantillon à l'autre concernant la caractéristique de la résistivité à haute température. Pour la plupart des échantillons préparés en vue de mesures sous pression, c'est-à-dire poncés dans l'épaisseur de la plaquette jusqu'à $40\text{-}50\mu\text{m}$, on observe une augmentation de la résistivité entre 300 et environ 200 K, qui n'a jamais encore été reportée à pression ambiante.

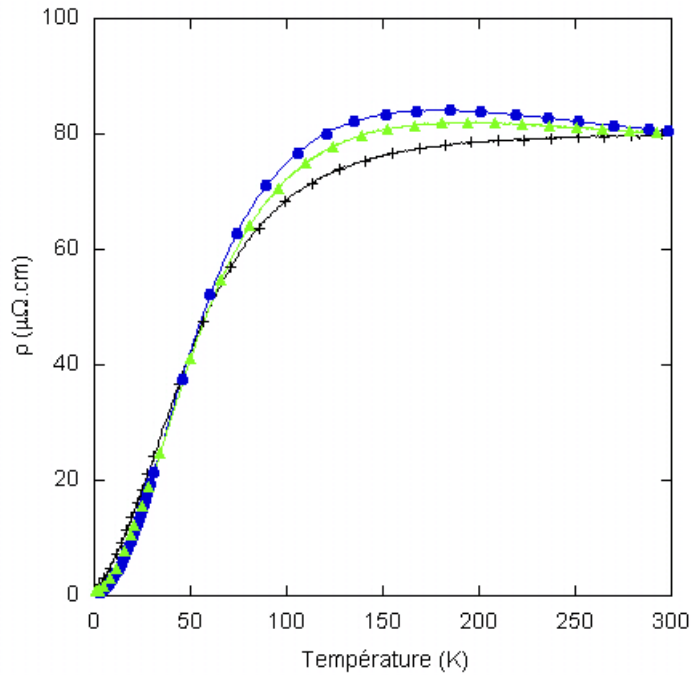


Fig. 3.9: Résistivité à pression ambiante normalisée à 300 K à $80 \mu\Omega.cm$ pour 3 échantillons d' $YbCu_2Si_2$ caractéristiques

Nous avons noté des variations, d'un échantillon à l'autre, concernant l'amplitude de cette montée ainsi que la température du maximum de résistivité. Par contre lorsque l'échantillon est entier, donc son épaisseur est de plusieurs centaines de μm , on observe généralement une diminution de la résistivité dès 300 K. Les rapports de résistivité ne sont pas diminués après ponçage des échantillons, indiquant que ces derniers ne sont pas abîmés.

3.3.3 Anisotropie de la résistivité

Il nous a semblé que les fortes différences visibles pour la caractéristique de la résistivité d'un échantillon à l'autre pouvaient être dues à de l'anisotropie. Plusieurs études antérieures nous ont conforté dans cette hypothèse. Des mesures susceptibilité magnétique ont mis en évidence une forte anisotropie pour $YbCu_2Si_2$ [54; 59], qui s'accroît quand la température diminue. Lors de mesures de résistivité sous pression, des variations de la température du maximum de résistivité ont été remarquées d'un échantillon à l'autre [56], et attribuées à un effet d'anisotropie.

Les différents cristaux utilisés au cours de cette étude ont été orientés en utilisant la méthode Laue par diffraction de rayons X. Nous avons par la même occasion vérifié que le plan des plaquettes était orienté perpendiculairement à l'axe c . Les tâches de diffraction obtenues sur nos clichés sont assez nettes et peu étalées, ce qui témoigne de la bonne qualité cristallographique des échantillons.

Méthode Montgomery

La méthode de Montgomery [60] permet de déterminer les différentes composantes du tenseur de résistivité d'un composé. Pour cette méthode, il faut disposer d'un échantillon de la

forme d'un pavé dont les cotés sont orientés selon les axes cristallographiques comme présenté figure 3.10 avec 4 fils soudés aux coins d'une face du plan (a,c). Il n'y a pas de contraintes sur le choix des dimensions relatives du pavé, mais les calculs sont simplifiés si l'épaisseur de l'échantillon est très faible devant les deux autres dimensions. Le principal avantage est la possibilité de n'utiliser qu'un seul échantillon avec 4 fils de mesure pour déterminer les composantes du tenseur de résistivité.

Le principe de cette méthode est basé sur une transformation qui permet de se ramener

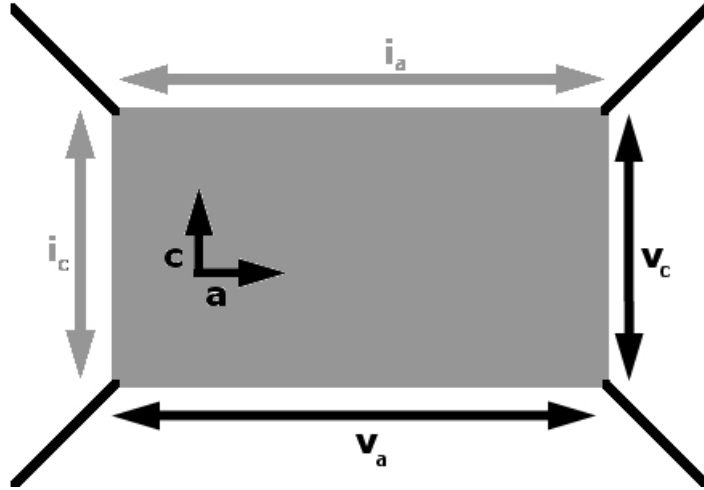


Fig. 3.10: Configuration d'un échantillon préparé pour une mesure des composantes de son tenseur de résistivité par la méthode de Montgomery.

à la détermination de la résistivité d'un échantillon isotrope équivalent à notre échantillon anisotrope. Équivalent signifie ici que si un courant identique traverse les deux échantillons, alors la tension mesurée sera elle aussi identique. Les équations de Wasscher permettent de faire facilement cette transformation, avec pour chaque direction du cristal $i=a, b$ ou c :

$$l_i = l'_i \cdot \sqrt{\rho_i / \rho}$$

et

$$\rho^3 = \rho_a \cdot \rho_b \cdot \rho_c$$

où ρ correspond à la résistivité de l'échantillon isotrope et les ρ_i aux composantes du tenseur de résistivité de l'échantillon anisotrope. Les dimensions des échantillons isotrope et anisotrope sont notées l_i et l'_i , respectivement. Ainsi, plus la résistivité selon une direction donnée est grande par rapport aux deux autres, plus la dimension de l'échantillon isotrope selon cette direction sera augmentée par rapport à celle de l'équivalent anisotrope. YbCu_2Si_2 étant tétragonal, $\rho_a = \rho_b$.

Il a été montré que ρ peut être déterminée [61] à partir de l'équation ci-dessous qui traduit sa proportionnalité avec $R=V/I$:

$$V_i = (4/\pi)M(a, b, c) \cdot I_i \cdot \rho$$

où M est une fonction des dimensions de l'échantillon et est liée à la circulation du courant dans l'échantillon. Des développements de cette fonction ont été réalisés [61] en déterminant

la distribution de courant à partir de la méthode des images, fréquemment utilisée en électromagnétisme, qui permet de passer d'un échantillon de dimensions finies à un milieu infini. De plus, ce problème est transposé à un problème d'électrostatique par analogie entre les lignes de courant et les lignes de force électriques créées par l'interaction entre charges. Des transformations de séries [61] ont permis de simplifier l'expression mathématique de M pour une convergence rapide.

Après orientation par la méthode Laue, notre échantillon a été découpé avec une scie à fil diamant. Deux échantillons ont été découpés de cette façon, et avaient comme dimensions $100\mu\text{m}$ d'épaisseur et $400\text{-}300\mu\text{m}$ dans le plan (a,c). Ensuite, nous avons mesuré les rapports tension/courant $R_a=V_a/I_a$ pour l'échantillon avec les fils de courant et de tension placés selon la configuration reportée figure 3.10 et $R_c=V_c/I_c$ obtenu en mesurant le courant et la tension perpendiculairement à la précédente mesure, entre 2 et 300 K. Un traitement à partir des rapports tension/courant R_a , R_c et des dimensions de l'échantillon permet d'obtenir nos deux composantes du tenseur de résistivité.

Nous avons réalisé une simulation sous Mathematica qui permet d'obtenir ce tenseur à chaque température. Pour se ramener à l'échantillon isotrope équivalent, la première étape consiste à déterminer la relation entre R_a/R_c , identique par définition pour les échantillons anisotrope et isotrope, et le rapport des dimensions l_a/l_c . Cette étape est assez simplement résolue de façon numérique, également par la méthode des images [62] pour un échantillon sans épaisseur, sachant que R_a/R_c varie très peu avec l'épaisseur l_b de l'échantillon, au moins pour les valeurs de l_a/l_c qui nous intéressent [60], inférieures à 10. À partir de ce dernier rapport et des relations de Wasscher, nous sommes en mesure de calculer la grandeur M , puis la résistivité ρ , avant d'effectuer la transformation qui nous permet de passer à l'échantillon anisotrope. Les résistivités obtenues pour les deux échantillons testés par cette méthode ont été sensiblement identiques, et sont présentées figure 3.11 pour un des deux échantillons. Les résistivités ρ_a et ρ_c sont en bon accord avec les caractéristiques obtenues pour nos échantillons. On observe une augmentation de la résistivité entre 300 et 170 K lorsque la tension est mesurée selon a et une diminution continue selon c dès 300 K. Ainsi, il est logique de voir la résistivité augmenter pour un échantillon fin poncé dans le plan de la plaquette (a,b), ou proche. À l'inverse, pour un échantillon épais dont la tension est dans le même plan, il existera une composante de la résistivité selon c non négligeable, puisque les lignes de courant dévient plus du plan des fils de mesure.

L'anisotropie ainsi mise en évidence peut être attribuée aux effets de champ cristallin sur les électrons 4f, et montre l'influence de cette contribution à la résistivité d'YbCu₂Si₂.

Mis à part un maximum de résistivité en-dessous de la température ambiante, on observe le même type de comportement qu'YbAl₃, avec une forte diminution de la résistivité à partir d'environ 100 K, vers un état de cohérence, typique des composés à valence intermédiaire.

Nous avons de plus souhaité comparer la température T_{max} du maximum de la contribution magnétique à la résistivité selon les deux axes. Pour cela, nous avons soustrait aux composantes ρ_a et ρ_c d'YbCu₂Si₂ la contribution des phonons estimée à partir de la résistivité de LuCu₂Si₂ [63]. Ce composé, dont la couche 4f est remplie, peut en effet être considéré comme l'équivalent non magnétique d'YbCu₂Si₂.

Il nous a paru raisonnable de supposer que cette contribution soit relativement isotrope. En supposant que les variations maximales de cette contribution n'excèdent pas quelques pour-

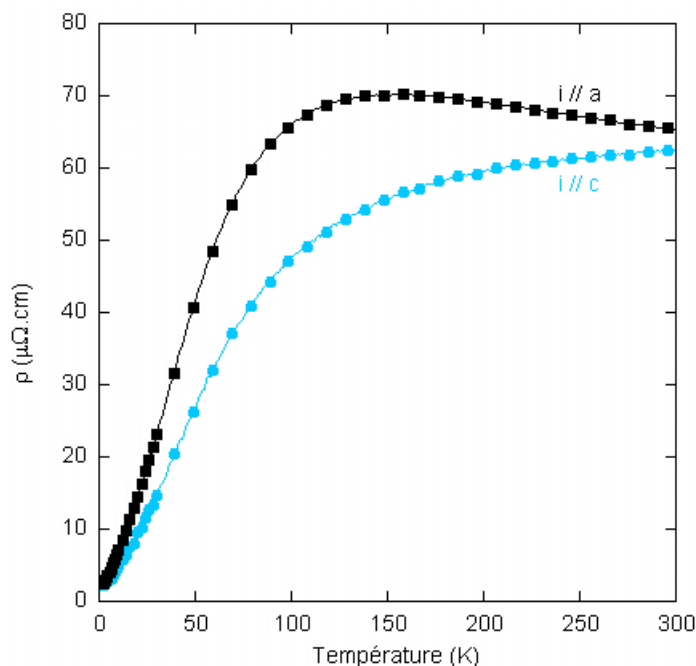


Fig. 3.11: Dépendance en température des composantes du tenseur de résistivité d' YbCu_2Si_2 obtenu à pression ambiante à partir de la méthode Montgomery.

cents suivant la direction étudiée, nous avons vérifié que T_{max} variait au maximum de 3%, selon l'axe c , lorsque la pente du terme des phonons est modifiée de 5%. Nous avons finalement trouvé T_{max} égal à 148 K et 195 K selon a et c respectivement.

L'anisotropie de T_{max} , très importante, nous montre que cette température ne dépend pas seulement la température de Kondo T_K , mais également pour une bonne partie, de l'énergie de champ cristallin. Nous ne pourrions donc pas apparenter directement l'évolution sous pression de T_{max} à celle de la température de Kondo, comme il serait tentant de faire.

Finalement, des rapports de résistivité décevants ont été obtenus pour les deux échantillons Montgomery mesurés, avec le rapport ρ_{300K}/ρ_{2K} qui varie entre 20 et 30, et aucune conclusion possible pour savoir si ce rapport est plus grand selon l'un des deux axes a ou c . Nous n'avons pas pu non plus déterminer la dépendance en $\rho_0 + AT^\alpha$ selon les deux directions car la résistivité à basse température mesurée directement sur l'échantillon Montgomery était trop faible.

Mesure de barrettes orientées

Pour conclure sur une éventuelle anisotropie du rapport ρ_{300K}/ρ_0 et étudier le comportement à basse température, nous avons alors mesuré deux échantillons sous forme de barrettes, l'un dont la longueur était orientée selon l'axe a et l'autre selon l'axe c . Ils avaient pour dimensions $100 \cdot 100 \mu\text{m}^2$ de section et $300 \mu\text{m}$ de long environ. Cette autre méthode est à peu près équivalente à la méthode Montgomery en termes de rapidité et simplicité de mise en œuvre, mais présente l'avantage d'obtenir au moins une dizaine de barrettes à partir d'un même échantillon entier. Il nous a donc été facile de trouver des échantillons avec de grands RRR, pour les deux directions, à partir d'un gros échantillon de bonne qualité.

La figure 3.12.b présente la dépendance quadratique en température de la résistivité. Contrai-

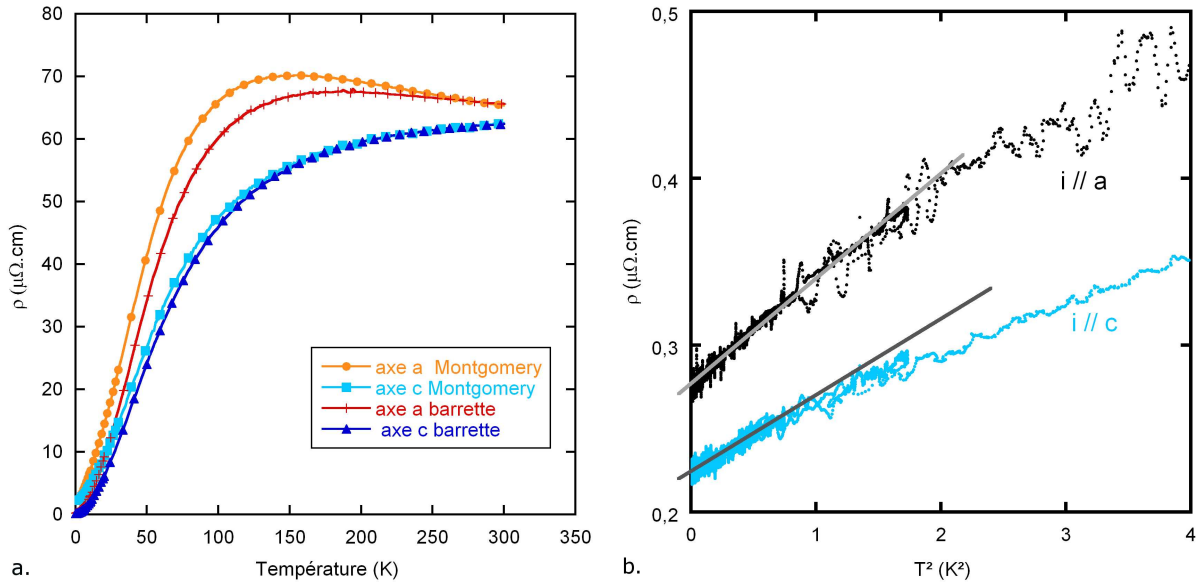


Fig. 3.12: a. Comparaison entre les résistivités obtenues selon les deux axes avec un échantillon Montgomery d'une part, et deux barrettes orientées (dont les résistivités ont été normalisées à 300 K sur celles de l'échantillon Montgomery). b. Dépendance quadratique de la résistivité d'YbCu₂Si₂ mesurée à pression ambiante avec la température en-dessous de 2 K dans un cryostat à dilution pour deux barrettes, orientées selon les axes a et c.

rement à la chaleur spécifique où un comportement caractéristique de liquide de Fermi est observé jusqu'à au moins 6 K, il semble que la dépendance de la résistivité en T^2 ne soit observée qu'aux très basses températures inférieures à 800 mK, nécessitant l'utilisation d'un cryostat à dilution. Lors des études précédentes, ce point avait déjà été reporté. Une dépendance en $T^{1.2}$ ou $T^{1.3}$ a été reportée entre 1.2 et 6 K [57] et le même type de comportement est reporté dans [58].

Le comportement de liquide de Fermi caractérisé par une dépendance quadratique de la résistivité avec la température n'est donc visible qu'entre la plus basse température atteinte (60 mK) et environ 800 mK. On obtient des résistivités résiduelles et $RRR_{300K-0K}$ comparables selon les deux directions, avec $\rho_{0a}=0.27\mu\Omega.cm$ et $\rho_{0c}=0.22\mu\Omega.cm$, qui amènent à $RRR_a=295$ et $RRR_c=332$. Par contre le coefficient A de dépendance quadratique avec la température est presque deux fois plus élevé pour la résistivité selon a que selon c, respectivement 0.071 et $0.044\mu\Omega.cm/K^2$.

Comme observé figure 3.12.a, la caractéristique de $\rho_c(T)$ obtenue avec une barrette est tout à fait similaire au résultat de la mesure Montgomery. Par contre, on observe un léger écart à haute température entre les deux types de mesure, selon l'axe a. Ceci est probablement dû au fait que sa longueur, seulement 2 à 3 fois plus grande que les dimensions de sa section, favorise l'apparition d'une contribution de la résistivité selon l'axe c, d'autant plus lorsque la résistivité selon c est plus faible.

Au cours des tests d'échantillons fins orientés selon l'axe a, nous avons remarqué que plus la résistivité des échantillons augmentait à partir de 300 K et plus la température du maximum de résistivité était basse, plus le RRR de l'échantillon était élevé. Puisque le RRR suivant les deux axes cristallographiques est identique, il semble que cette différence de la courbe de

résistivité d'un échantillon à l'autre soit plutôt due à des défauts dans le cristal qui ont tendance à dévier les lignes de courant, qu'à de légères différences d'orientation. De plus, le fait que le maximum de résistivité vers 200 K n'ait jamais été reporté peut être expliqué par les échantillons mesurés qui étaient soit polycristallins [54; 55; 56], soit des monocristaux entiers [58].

Ainsi, cette anisotropie assez importante sur notre gamme de température doit probablement exister aussi sous pression. Nous n'avons réalisé les mesures d'anisotropie qu'à pression ambiante, mais comme pour des études antérieures [56], nous avons parfois observé des différences suivant les échantillons, pour une même pression. Cette différence existe surtout pour la température du maximum de résistivité et le coefficient A de la dépendance quadratique avec la température.

3.3.4 Magnétorésistance

Lorsque la résistivité électrique est en partie influencée par les fluctuations magnétiques proches d'un point critique quantique, l'application d'un champ magnétique aura un effet important. De cette façon, on s'éloigne en général de l'ordre magnétique, comme par exemple pour YbRh_2Si_2 où l'ordre antiferromagnétique à pression ambiante disparaît progressivement sous champ [64] jusqu'à atteindre le point critique quantique.

Un autre effet possible, dans le cas d'une surface de Fermi très anisotrope, est l'observation d'un comportement différent de la résistivité suivant la direction du champ appliqué.

Nous avons utilisé un échantillon orienté dans le plan (a,b), obtenu à partir d'une plaquette poncée. La résistivité a été mesurée sous champ magnétique orienté dans les directions parallèles et perpendiculaires au plan de l'échantillon entre 0 et 8 T, par pas de 2 T. La figure 3.13 présente les résultats obtenus pour des champs de 0, 4 et 8 T. On n'observe pas de différences

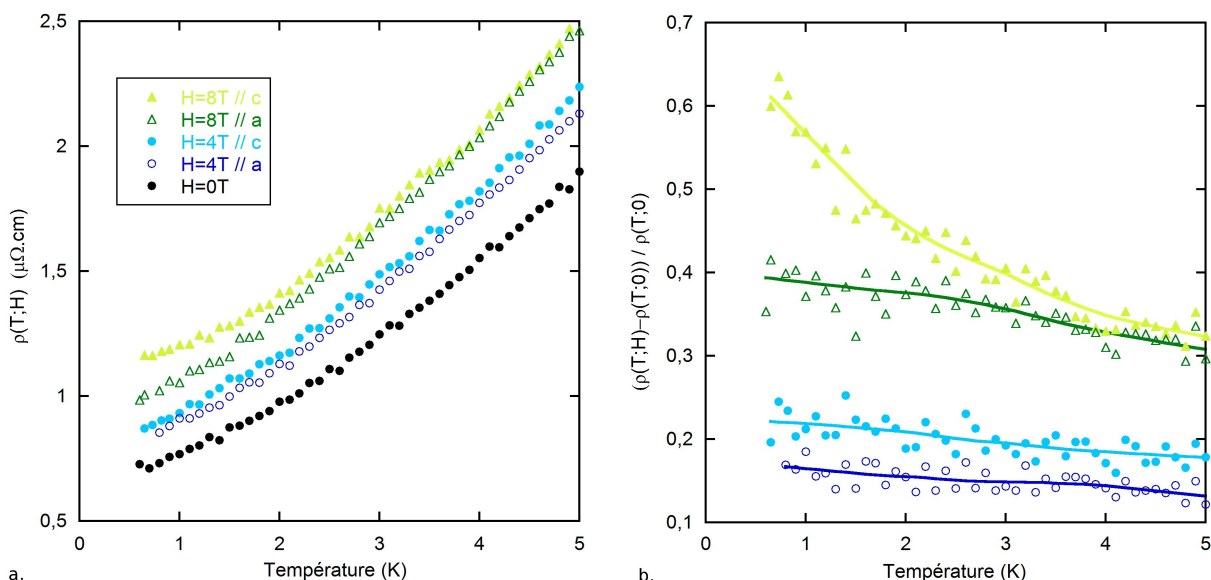


Fig. 3.13: a. Résistance sous champ d'un échantillon d' YbCu_2Si_2 orienté dans le plan (a,b).
b. Magnétorésistance correspondante

importantes dans la magnétorésistance entre les deux directions du champ pour les champs

jusqu'à 6 T. A 8 T on commence à observer des différences aux plus basses températures. Nous avons comparé suivant le champ et l'orientation le coefficient α de la dépendance à basse température entre 2 et 5 K : $\rho(T) = \rho_0 + AT^\alpha$. Suivant les deux directions du champ pour 4 T, α reste sensiblement identique à la mesure en champ nul ($\alpha \approx 1.5$). Puis à 8 T, α diminue pour un champ selon a et augmente pour un champ selon c ($\alpha \approx 1.4$ et 1.6 respectivement). Ainsi, l'effet ne semble pas très fort, au moins dans cette gamme de température, puisque seule une légère différence dans la magnétorésistance a été observée pour le plus fort champ.

3.3.5 Mesures sous pression

Chaleur spécifique, établissement du diagramme de phase

Lors de précédentes études de résistivité sous pression, il est reporté une faible visibilité de la transition magnétique d'YbCu₂Si₂ en-dessous de 10 GPa [55]. Nous avons souhaité mesurer sa chaleur spécifique qui était susceptible de nous permettre d'obtenir une transition plus nette. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de calorimétrie alternative pour toutes nos mesures de chaleur spécifique sous pression, dans une cellule diamant dont les tables d'enclumes faisaient 0.7 mm de diamètre. Les échantillons mesurés étaient typiquement des carrés d'environ 150 μ m de côté.

Pour choisir la fréquence de travail préalablement aux séries de mesures, nous avons systématiquement mesuré la dépendance en fréquence du signal à température fixe. On trace ensuite le signal multiplié par la fréquence en fonction de la fréquence avec des échelles logarithmiques. Un exemple de dépendance typique est présenté figure 3.14.a. Aux basses fréquences, trop basses pour que l'échantillon soit découplé du bain, nous observons une dépendance linéaire. Un plateau est ensuite visible dans la gamme de mesure adéquate, c'est à dire que cette fois l'échantillon est découplé du bain. Enfin, aux plus hautes fréquences, nous pouvons à nouveau remarquer une dépendance linéaire, qui serait due à un mauvais couplage entre l'échantillon et son thermocouple [14].

La plupart des mesures présentées ont été réalisées entre 400 et 600 Hz, et comparaisons entre pressions seront faites à une même fréquence.

Il est possible de traiter les données pour s'affranchir de la contribution du bain. Le principe consiste à soustraire un signal à basse fréquence ou signal de fond provenant de l'environnement au signal mesuré pour notre fréquence de travail, selon la formule suivante :

$$C \propto \sqrt{\frac{1}{\omega_W^2 - \omega_{BF}^2}} \sqrt{\frac{1}{T_{ac,W}^2} - \frac{1}{T_{ac,BF}^2}}$$

Où les indices BF et W correspondent respectivement à la basse fréquence et la fréquence de travail. Pour pouvoir être traitée ainsi, la courbe obtenue à partir des données est lissée au préalable. Dans le cas présenté figure 3.14.b, nous observons que cette contribution est faible, mais elle peut parfois être beaucoup plus importante. Nous avons donc systématiquement réalisé ce traitement pour vérifier que la transition observée n'était pas un artéfact de mesure, où qu'elle n'était pas caché par la contribution de l'environnement.

Une première série de mesures a été réalisée dans un cryostat à ⁴He pourvu d'un dispositif de modulation de la pression in-situ. Grâce à ce dispositif nous avons pu mesurer rapidement la chaleur spécifique pour un grand nombre de pressions jusqu'à 11 GPa, évitant ainsi que la

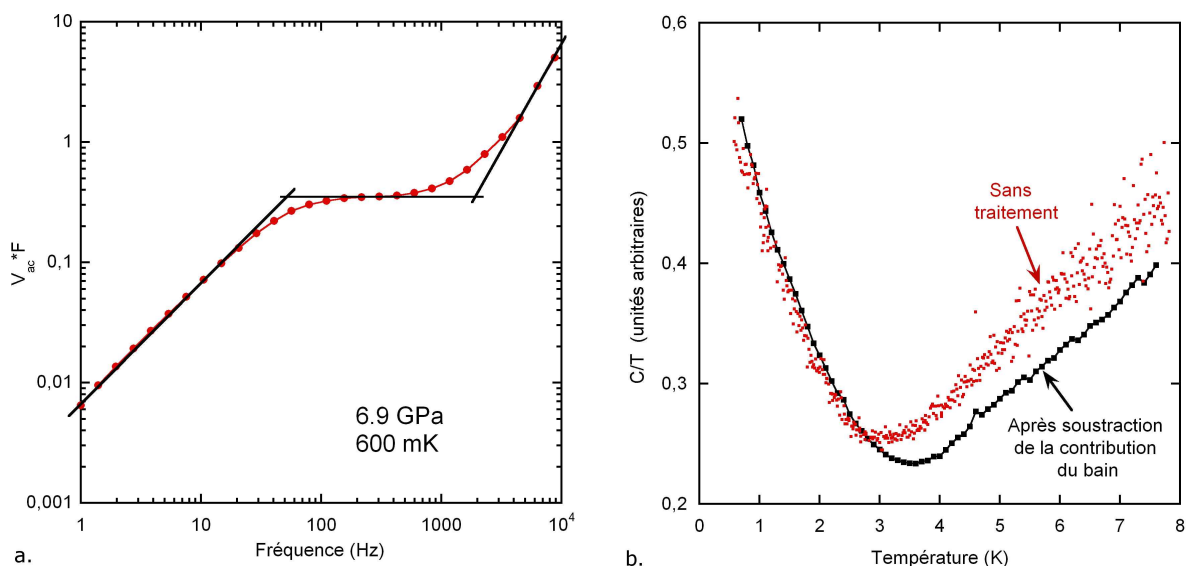


Fig. 3.14: a. Dépendance typique de la tension aux bornes du thermocouple multiplié par la fréquence de travail en fonction de cette fréquence. Exemple donné à 600 mK et 6.9 GPa. b. Comparaison entre C/T obtenu directement à partir de la tension aux bornes du thermocouple, et C/T obtenu après lissage de la courbe puis traitement pour enlever la contribution du bain, comme expliqué dans le texte.

chambre de pression ne soit détériorée par des cycles successifs en température.

La figure 3.15.a présente ces mesures pour des pressions où l'on n'observe pas encore la

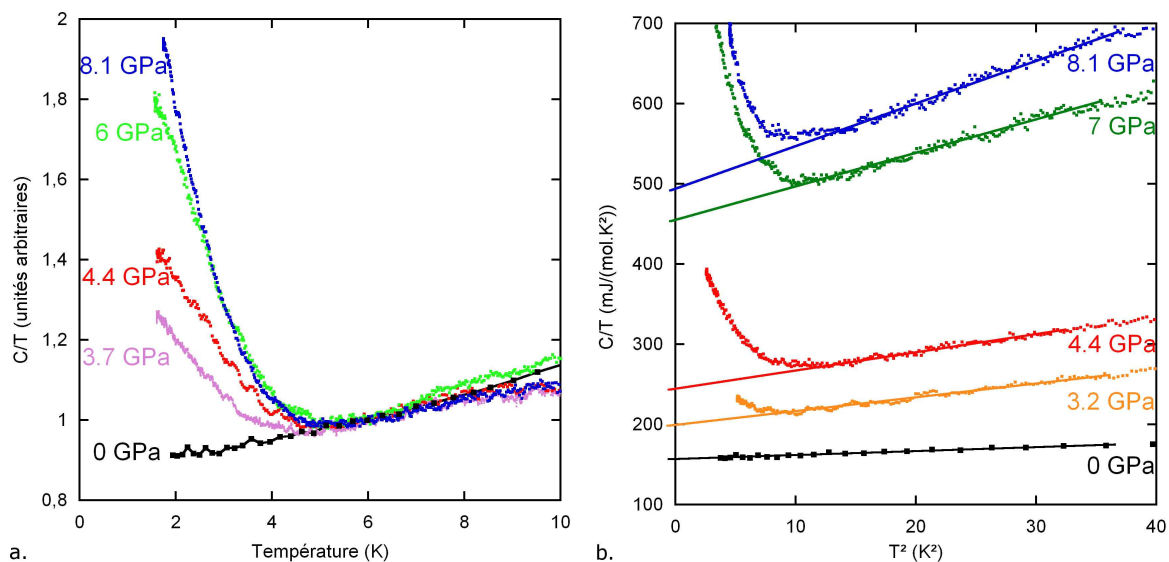


Fig. 3.15: a. Évolution de la chaleur spécifique divisée par la température, normalisée à environ 5 K. Mesure réalisée dans une cellule diamant jusqu'à 8 GPa avec un cryostat à ^4He . b. Évolution de la chaleur spécifique estimée à partir de données semi-quantitatives sous pression calées sur la courbe à pression ambiante.

transition magnétique. Puisque ces données ne sont pas quantitatives, et pour une meilleure comparaison entre ces courbes, nous les avons normalisées à environ 5 K. Au dessus de cette

température, l'évolution est comparable entre les différentes pressions. Par contre, il apparaît une divergence de la chaleur spécifique en-dessous de 5 K, caractéristique d'un écart au comportement de liquide de Fermi, qui commence à partir d'environ 2 GPa et devient plus prononcée avec la pression. Cette divergence de plus en plus importante à l'approche de la pression où l'ordre magnétique apparaît est en accord avec les théories de fluctuations de spin [65].

Comme déjà expliqué au chapitre 1, les mesures de calorimétrie alternative ne sont pas quantitatives du fait de la contribution du bain, mais il est possible d'obtenir une comparaison semi-quantitative entre les mesures si l'échantillon reçoit une même puissance d'une pression à l'autre. Nous avons ainsi pu réaliser des mesures semi-quantitatives jusqu'à environ 10 GPa. Nous avons rassemblé ces courbes $C(T)/T$ en fonction de T^2 , en unités arbitraires, de façon à les ajuster, avant le début de la divergence, la droite d'équation $C(T)/T = \gamma + \beta T^2$, comme représenté figure 3.15.b. Nous remarquons que ce comportement de $C(T)/T$ linéaire avec T^2 au-dessus de la transition reste valable, même aux hautes pressions, sur une large gamme de température, au moins jusqu'à 6 K. Une fois toutes les valeurs du coefficient γ obtenues pour chaque pression en unité arbitraire, nous les avons ajustées avec le γ mesuré à pression ambiante (155 mJ/(mol.K²)) comme reporté figure 3.18. Enfin, à partir de ces valeurs de γ en mJ/(mol.K²) nous avons déduit celles de C/T présentées figure 3.15.b, et qui montrent une forte augmentation de la chaleur spécifique sous pression.

La figure 3.16 présente l'évolution sous pression de C/T à l'approche puis après la transition

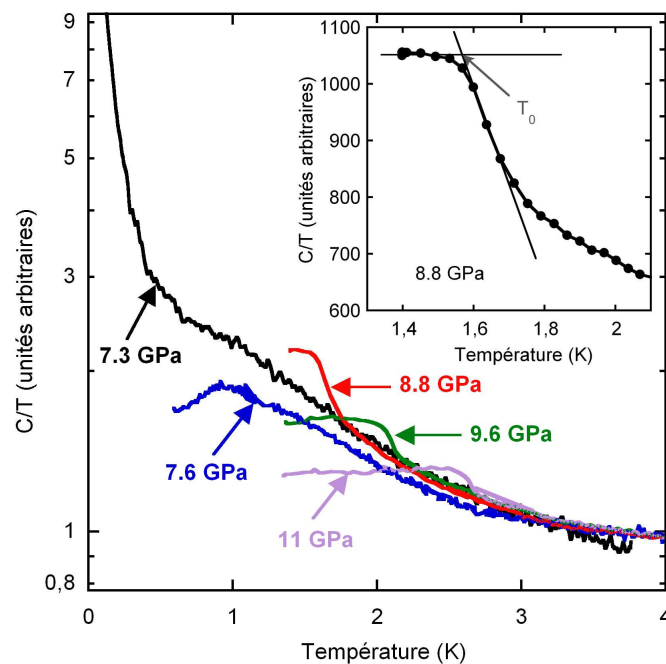


Fig. 3.16: Évolution sous pression de C/T normalisé à 6 K après apparition de l'ordre magnétique à basse température. La courbe $P=7.3$ GPa où l'on se situe très proche de cet ordre est également représentée. Insert : Critère choisi pour déterminer la température de transition.

magnétique. Les mesures à 8.8 GPa et au-delà ont été réalisées dans le cryostat à ⁴He jusqu'à environ 1.4 K, avec un même échantillon. Il a ensuite été nécessaire d'utiliser un cryostat à ³He pour suivre la transition à des pressions inférieures, jusqu'à 7.6 GPa qui est la plus basse

pression où la transition a été observée. Deux mesures dans une dilution à 6.8 et 7.3 GPa n'ont mis aucune transition en évidence. Il semble ainsi que la transition apparaît entre 7.3 et 7.6 GPa.

Le critère choisi pour déterminer la température d'ordre magnétique est présenté sur l'insert de la figure 3.16. La divergence continue à s'accroître sous pression jusqu'à environ 9 GPa, soit après l'apparition de l'ordre magnétique. Elle diminue ensuite progressivement, tandis que l'on s'éloigne de la pression critique. La forme de la transition à 7.6 GPa, qui se distingue des suivantes pourrait s'expliquer par le fait que l'échantillon mesuré est différent, de même que la contribution de l'environnement, ce qui a pu influencer la mesure. Le fait que l'on se situe proche du point critique pourrait également avoir eu une influence. Enfin, à 7.3 GPa, nous pouvons remarquer une divergence en-dessous de 500 mK beaucoup plus forte que celles précédemment reportées, et qui précédaient la transition.

La figure 3.17 présente la divergence avec plus de détail. Cette montée doit être causée, au

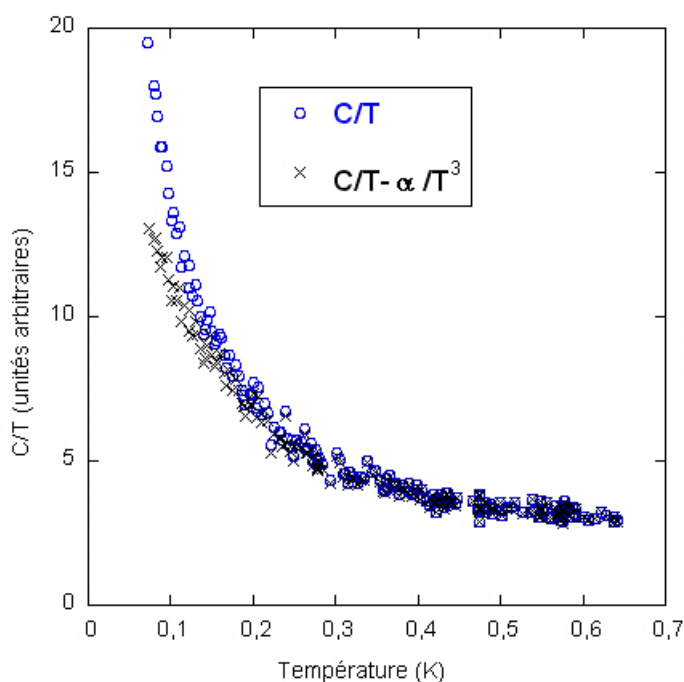


Fig. 3.17: Chaleur spécifique divisée par la température à 7.3 GPa. Les cercles et les croix représentent respectivement C/T avant et après lui avoir soustrait la contribution nucléaire.

moins en partie, par des contributions nucléaires avec en général deux mécanismes principaux en jeu qui sont les interactions magnétiques hyperfines et électriques quadrupolaires. Nous avons estimé la contribution nucléaire $C_n \propto \alpha/T^2$ à partir de la mesure, pour vérifier qu'elle ne risquait pas de cacher une transition. Nous avons ainsi déduit $\alpha \approx 1.4$ mJ·K/mol à partir de la dépendance linéaire de $C(T) \cdot T^2$ en fonction de T^3 pour des températures inférieures à 100 mK. Nous avons aussi estimé directement α à partir de [64]. Dans un premier temps, nous avons estimé la valeur de γ en mJ/(mol·K²) à partir de la figure 3.18 afin de passer notre C/T en mJ/(mol·K²). Nous avons considéré la contribution quadrupolaire négligeable. Le coefficient de la contribution magnétique hyperfine est obtenue à partir des valeurs du champ hyperfin (donné dans [56]), et des coefficients aux contributions quadrupolaires et magnétiques dipolaires (prises pour YbRh₂Si₂ [64] et supposées proches de celles de YbCu₂Si₂).

Par cette estimation, nous trouvons $\alpha \approx 1.23$ mJ·K/mol, proche de la valeur précédemment trouvée. Nous avons pris 127 T comme valeur du champ hyperfin, qui a été estimé par effet Mössbauer [56] en présence de la phase magnétique. Au pire, α est donc surestimé en procédant de cette façon.

La contribution ainsi estimée est tracée figure 3.17. Elle ne semble pas assez importante pour cacher une transition magnétique à basse température. L'amplitude des divergences à 6.8 et 7.3 GPa est identique, mais aucune comparaison semi-quantitative entre les deux mesures n'a été possible car la puissance du laser et la position de la fibre optique avaient été changées entre les deux mesures. Ainsi cette divergence à 7.3 GPa particulièrement importante pourrait plutôt être due à la forte proximité d'une transition magnétique.

On remarque figure 3.18 une forte augmentation du coefficient γ de la contribution électro-

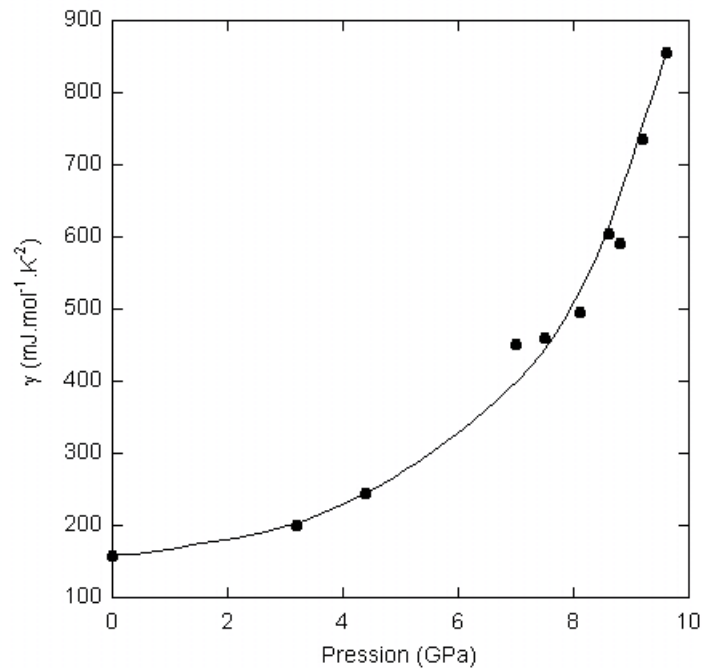


Fig. 3.18: Évolution du coefficient γ de la contribution électronique à la chaleur spécifique estimé sous pression à partir de valeurs semi-quantitatives calées sur la chaleur spécifique à 0 GPa.

nique à la chaleur spécifique, d'un facteur supérieur à 4 entre 3.2 et environ 10 GPa, et estimé à 6 entre 0 et 10 GPa. Les valeurs reportées sur cette figure restent cependant des estimations. En effet, puisque d'une part il est possible que nous ayons de légères variations de la puissance transmise à l'échantillon induits par une augmentation de pression (modifications dans la chambre de pression). D'autre part, le fait d'avoir calé γ sous pression sur la valeur à pression ambiante apporte des incertitudes.

Résistivité

Ces mesures ont été réalisées avec une cellule diamant jusqu'à 4.5 GPa dans un cryostat à ³He (entre 0.5 et 300 K) et jusqu'à 7.5 GPa dans le cryostat à ⁴He qui utilise le dispositif de modulation de pression in-situ (donc entre 1.4 et 15 K). En parallèle, nous avons mesuré

YbCu_2Si_2 dans une cellule Bridgman modifiée entre 6 et 7.8 GPa, d'une part pour observer l'apparition sous pression du magnétisme et d'autre part pour sonder à très basse température dans une dilution une éventuelle apparition de supraconductivité.

La figure 3.19 présente l'évolution sous pression de la résistivité de YbCu_2Si_2 de 300 K aux basses températures, dans une cellule Bridgman modifiée. On observe que le maximum de résistivité devient plus prononcé sous pression.

L'insert présente l'évolution du maximum de la contribution magnétique à la résistivité

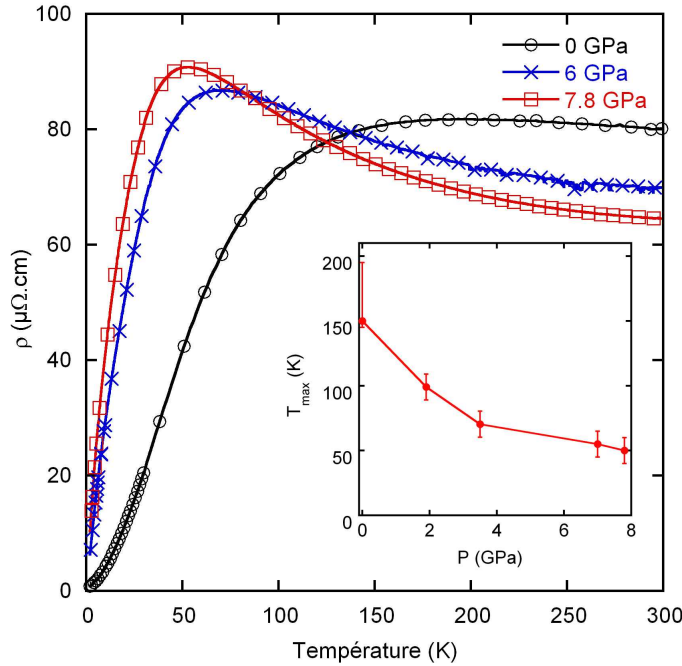


Fig. 3.19: Résistivité sous pression entre 300 K et les basses températures dans une même cellule Bridgman modifiée. Insert : Température sous pression du maximum de la résistivité une fois le terme des phonons soustrait, pour un échantillon orienté dans le plan (a,b). Les barres d'erreur représentent les différences de T_{max} estimées d'un échantillon à l'autre.

T_{max} , une fois la contribution des phonons soustraite. Pour soustraire cette contribution, nous avons procédé comme à pression ambiante, et en considérant que le terme des phonons déduit de la résistivité de LuCu_2Si_2 était invariant sous pression. En fait, il doit légèrement diminuer sous pression car il paraît logique que l'amplitude des vibrations du réseau s'atténuent. Nous considérons cependant que cette diminution est faible relativement à la résistivité totale de YbCu_2Si_2 . Nous avons pu observer une diminution de T_{max} plus prononcée aux basses pressions et qui s'adoucit au delà de 4 GPa. La forte anisotropie de T_{max} mise en évidence à pression ambiante semble diminuer sous pression tout en restant du même ordre en valeurs relatives ($\Delta T_{max}/T_{max}$). D'une part, l'écart de T_{max} entre deux cellules à une pression proche tend à diminuer sous pression. D'autre part l'évolution reportée dans une étude précédente [56] passe d'une différence de T_{max} avec nos données d'environ 100 K aux basses pressions à environ 10 K au-dessus de 7 GPa. Ainsi dans la gamme de pression que nous avons examinée, T_{max} ne reflète pas directement la température de Kondo T_K , car l'énergie de champ cristallin est comparable à T_K . Les deux énergies caractéristiques diminuent avec la pression, ne laissant visible qu'un seul maximum dans la résistivité. C'est d'ailleurs souvent le cas dans

les composés d'ytterbium à valence intermédiaire tels que YbNi_2Ge_2 ou YbIr_2Si_2 , au moins avant la pression critique [66; 52]. Lors des mesures d' YbCu_2Si_2 au delà de 10 GPa [56], un deuxième maximum à basse température devient progressivement visible. Il est causé par la transition magnétique, et donc caractéristique de l'interaction RKKY. La forme de la courbe est alors fortement modifiée et seuls les effets de champ cristallin doivent contribuer à T_{max} . La résistivité sous pression en dessous de 5 K est présentée figure 3.20.a. Au moins au-dessus de 1 K, l'exposant α de la dépendance en température diminue de façon sensible, pour devenir inférieur à 1 au-dessus d'environ 6 GPa. Ainsi, si un comportement de liquide de Fermi existe aux plus hautes pressions, ce ne doit être qu'aux très basses températures, bien inférieures à 1 K. La résistivité résiduelle ne semble pas trop augmenter, mettant en évidence les bonnes conditions de pression de nos cellules.

À 6.5 et 7 GPa, figure 3.20.b, nous observons un large dôme de la dérivée de la résistivité par

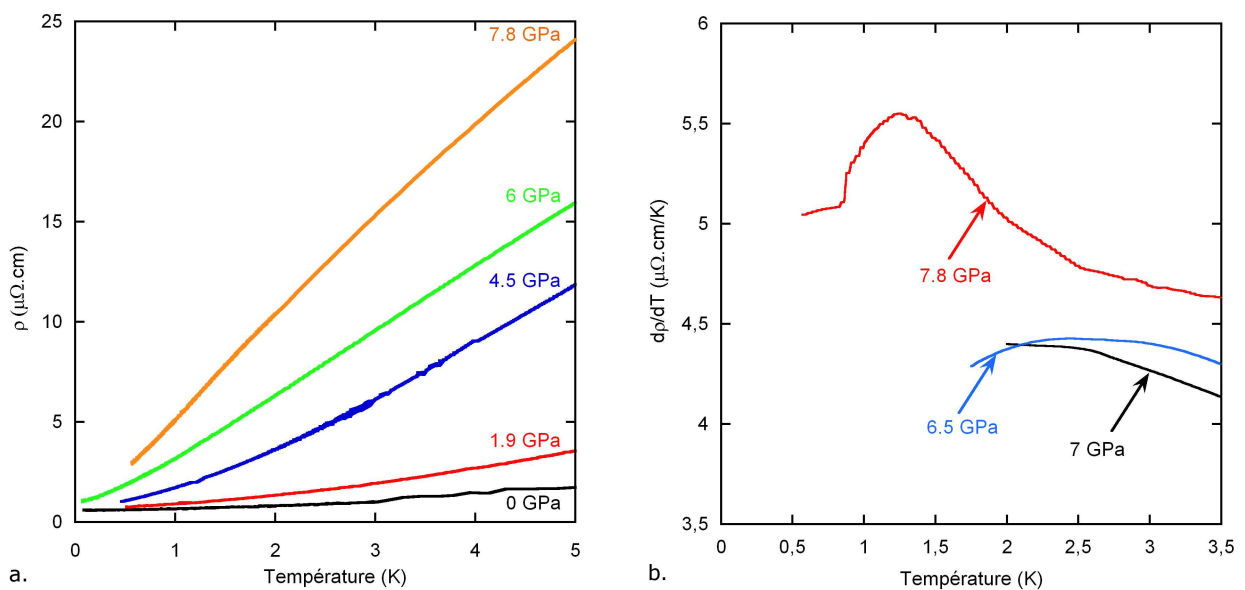


Fig. 3.20: a. Résistivité d' YbCu_2Si_2 sous pression à basse température. Les mesures jusqu'à 4.5 GPa ont été réalisées dans une même cellule diamant et une même cellule Bridgman modifiée a été utilisée pour les deux mesures à 6 et 7.8 GPa. b. Dérivée de la résistivité en fonction de la température. Les deux mesures à 7 et 7.8 GPa sont issues de la même cellule Bridgman modifiée. Une cellule diamant a été utilisée pour la mesure à 6.5 GPa.

rapport à la température, qui se déplace vers les plus basses températures avec la pression. Un pic assez net mais de faible amplitude apparaît à 7.8 GPa, entre 1 et 1.5 K, révélateur de la transition magnétique. La faible amplitude de ce pic doit être due au fait que nous nous trouvons à une pression proche de l'apparition de la phase magnétique. En considérant que la température d'ordre magnétique correspond au maximum de ce pic, nous obtenons $T_m = 1.27$ K.

À cette pression, aucune transition n'avait été observée lors des précédentes études, dans la même gamme de température [55]. On voit ainsi l'intérêt d'une étude avec de meilleures conditions d'hydrostaticité et des monocristaux de bonne qualité.

Nous avons réalisé une mesure à 4.5 GPa, sous champ magnétique de 6 T parallèle à l'axe cristallographique a de l'échantillon. Il apparaît de façon flagrante une dépendance quadratique

de la résistivité avec la température. Un comportement proche de liquide de Fermi est retrouvé sous champ, sur une large gamme de température. À l'inverse, à pression ambiante, l'exposant α de la dépendance $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ était très peu modifié à 6 T selon cette orientation. Ainsi, ce pourraient être des contributions bien différentes de celles à 0 GPa qui apparaissent sous pression. En particulier, lorsque l'on s'approche d'un point critique, on observe des écarts au comportement de liquide de Fermi à basse température, du fait des fluctuations de spin. Il est alors possible de retrouver un comportement de liquide de Fermi en appliquant un champ magnétique [67]. Nous avons également appliqué un champ magnétique de 5 T à l'échantillon mesuré en chaleur spécifique à 7.3 GPa dans un cryostat à dilution. Nous observons une augmentation de C/T entre 0.6 et 0.08 K qui s'atténue de 10% sous champ, et donc en bon accord avec le comportement de la résistivité.

Nous avons calculé l'exposant α (figure 3.22.a) en ajustant localement l'équation ρ_0+AT^α aux

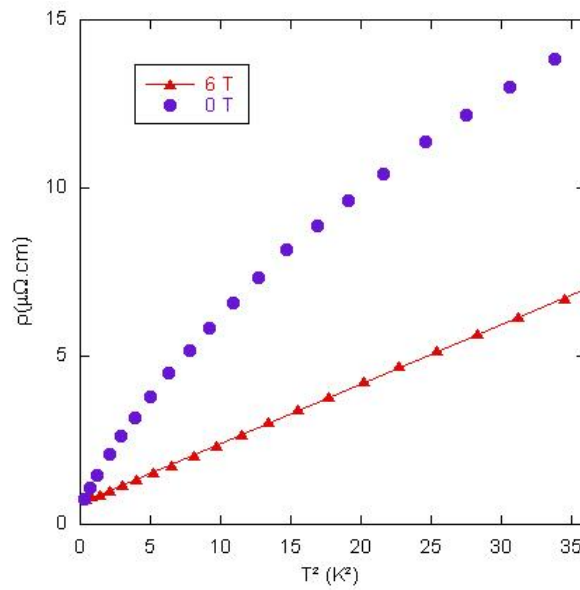


Fig. 3.21: Résistivité d' YbCu_2Si_2 à 4.5 GPa, sans champ magnétique et sous un champ de 6 T, en fonction du carré de la température.

courbes de résistivité à 0 et 6 GPa mesurées dans un cryostat à dilution, sur des domaines de température de 100 mK, entre 0 et 6 K. La valeur de ρ_0 a été déterminée à partir de l'ajustement à la plus basse température (entre 0.06 et 0.15 K), et gardée pour les températures plus élevées. Ainsi, si on observe un comportement de liquide de Fermi au moins jusqu'à 500 mK à pression ambiante, il semble n'être qu'approché aux plus basses températures à 6 GPa, inférieures à 100 mK. Nous pouvons considérer un comportement assez constant en $T^{1.6}$ entre 2 et 6 K au moins à 0 GPa tandis qu'à 6 GPa la dépendance est proche de la linéarité vers 6 K.

Figure 3.22.b, la résistivité à 6 GPa a été tracée en fonction du carré de la température. À partir de cette dépendance, nous avons considéré qu'un comportement de liquide de Fermi était au moins approché entre 60 et 350 mK. Les deux lignes en pointillés et en tirets permettent une comparaison des termes A et ρ_0 suivant l'intervalle choisi pour ajuster notre courbe de résistivité à l'équation $\rho(T)=\rho_0+AT^2$.

En effet, une seule mesure sous pression, à 6 GPa a été réalisée dans une dilution, donc

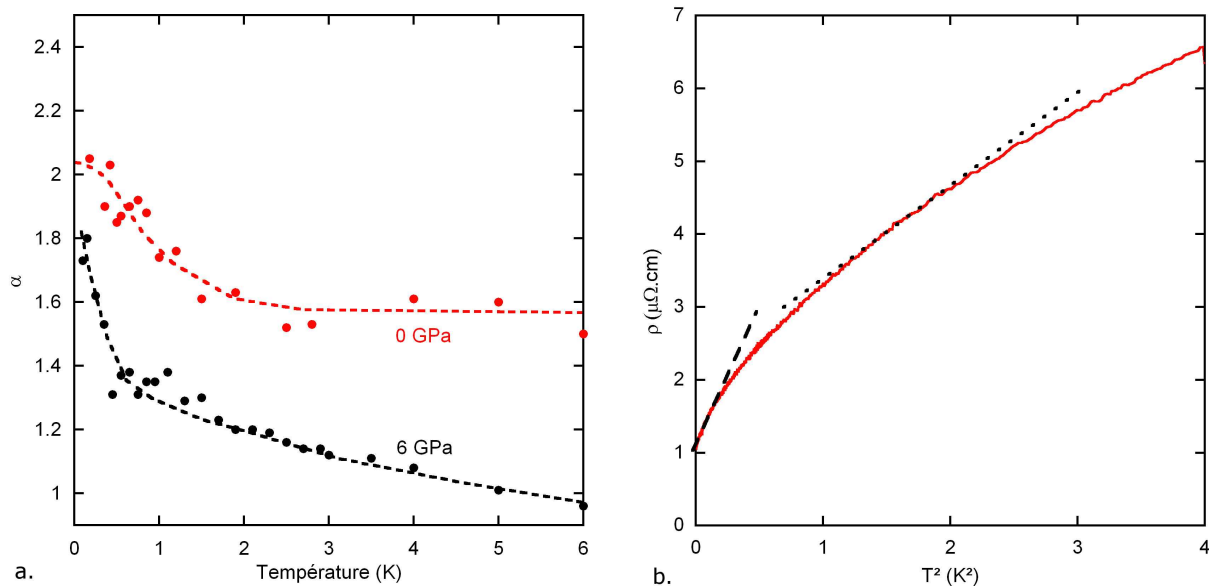


Fig. 3.22: a. Coefficient α de la dépendance de la résistivité à basse température. Comparaison entre deux mesures dans une dilution à 0 et 6 GPa. b. Dépendance quadratique en température de la résistivité à basse température pour une pression de 6 GPa. Les lignes pointillés et en tirets représentent respectivement la dépendance linéaire aux températures intermédiaires et aux plus basses températures

jusqu'aux températures nécessaires pour observer le comportement de liquide de Fermi. La plupart des mesures ont été réalisées seulement jusqu'à 1.4K, et la gamme sur laquelle l'équation précédente a été ajustée est symbolisée par la ligne en pointillés. Ainsi les deux lignes tracées mettent en évidence le fait qu'un intervalle de température trop élevé conduit à une surestimation de ρ_0 et une sous-estimation de A. Un intervalle choisi entre 0.5 et 1 K (donc dans un cryostat à ³He) permet une plus faible erreur, mais A reste encore surestimé.

Nous avons reporté figure 3.23 les termes ρ_0 et A obtenus à partir des différentes mesures, respectivement dans une dilution ou dans des cryostats à ³He et à ⁴He. Les lignes en tirets représentent la dépendance attendue sur cette gamme de pression à partir de nos données, et les lignes en pointillés illustrent les valeurs obtenues à partir des données dans un cryostat à ⁴He. Ainsi nous voyons bien que jusqu'à 4 GPa, l'intervalle choisi n'a pas une grande influence. Par contre, à 6 GPa, on surestime ρ_0 d'un facteur deux environ et A est sous-estimé d'un facteur 4, en choisissant cet intervalle de température plus élevé. La résistivité résiduelle ρ_0 présentée figure 3.23.a augmente modérément sur toute la gamme de pression mesurée, d'un facteur inférieur à 2. Le point à 7.8 GPa est probablement surestimé d'au moins 20-30% et une augmentation de ρ_0 beaucoup plus douce devrait être observée entre 6 et 7.8 GPa. Une barre d'erreur à cette dernière pression symbolise l'erreur estimée lors de la détermination de ρ_0 . La barre d'erreur à 0 GPa représente les différences de résistivité résiduelle d'un échantillon à l'autre. D'après [55], où la résistivité résiduelle a été suivie au-delà de 20 GPa, une forte augmentation autour du point critique suivie d'une diminution à partir de 12-13 GPa a été constatée. Ceci paraît en partie logique si nous sommes en présence d'une transition du premier ordre, du fait de la coexistence entre les phases magnétiques et non magnétiques. Le maximum de ρ_0 mesuré vers 12 GPa pourrait indiquer une transition de valence à cette

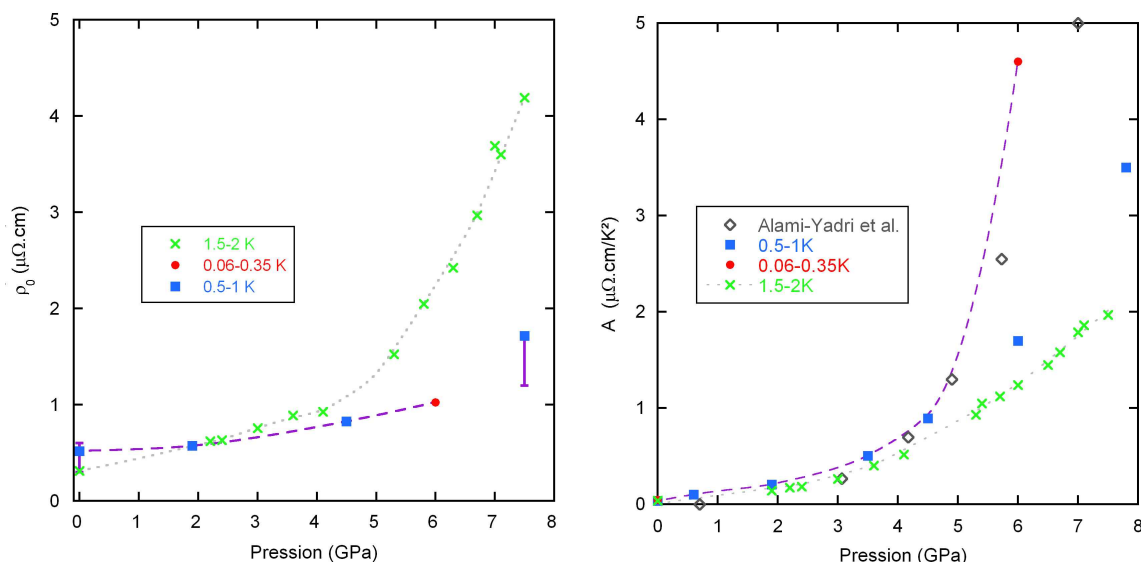


Fig. 3.23: Évolution sous pression (a.) de la résistivité résiduelle et (b.) du coefficient de la dépendance quadratique en température de la résistivité, obtenus à partir d'un ajustement à basse température de type $\rho(T)=\rho_0+AT^2$

pression, supporté, toujours d'après la même étude, par une augmentation du coefficient A [68].

On observe une forte augmentation de A d'un facteur 65 entre 0 et 6 GPa, qui s'accroît à partir d'environ 4 GPa. On s'attend bien à trouver ce comportement à l'approche d'un point critique quantique où A est augmenté par une contribution des fluctuations de spin. En réalité, d'après une étude précédente [55], A augmente au-delà de 10 GPa, probablement dû à des effets de changement de valence.

La figure 3.24 compare l'augmentation de A entre CeCu_2Si_2 avec celle de YbCu_2Si_2 . ΔP , l'écart au point critique est égal à $P-P_c$ pour YbCu_2Si_2 et P_c-P pour CeCu_2Si_2 , où P_c est choisi égal à 7.5 et 0 GPa, respectivement. L'évolution de A est comparable, du fait d'une structure de bande proche. Cependant l'approche du point critique s'effectue avec une augmentation assez continue de A pour YbCu_2Si_2 tandis que dans le cas de CeCu_2Si_2 , l'on observe une sorte de plateau pour ΔP entre environ -4 et -2 GPa. Ainsi, pour ce composé, la première augmentation de A serait plutôt due aux effets de changement de valence tandis que la seconde, proche du point critique serait directement due aux fluctuations de spin. À l'inverse, dans le cas d' YbCu_2Si_2 , les effets d'augmentation de valence sont plus importants et présents sur une gamme de pression beaucoup plus large. Ils contribuent à l'augmentation de A à proximité du point critique et au-delà.

Nous pouvons estimer figure 3.23.b que notre A obtenu est plus élevé que celui reporté dans [55] par exemple d'environ 30% à 6 GPa. Cette différence pourrait venir de la qualité du cristal. En effet, certains défauts peuvent influencer sur l'état de cohérence du réseau Kondo, avec pour conséquence la contribution d'un terme supplémentaire de type $-BT^2$ à la résistivité.

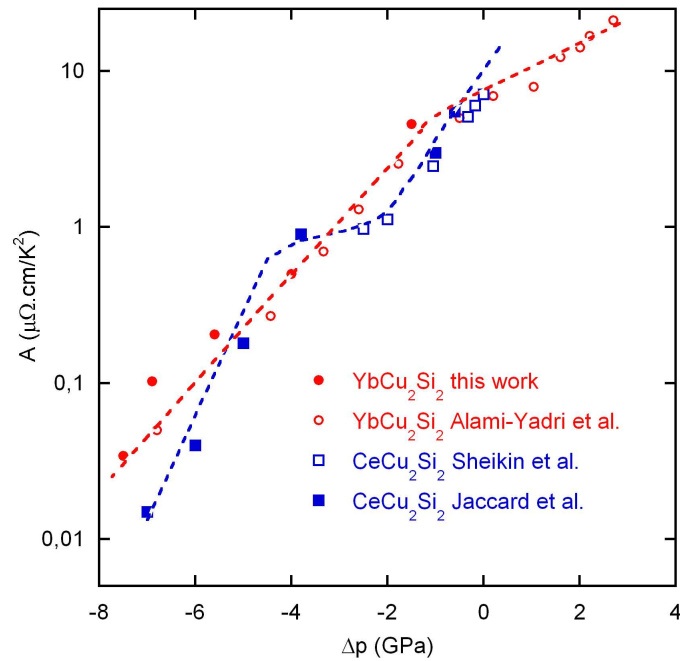


Fig. 3.24: Comparaison du coefficient A de la dépendance quadratique en température entre YbCu₂Si₂ d'après notre étude et [55] et CeCu₂Si₂ d'après [69] et [70]. ΔP représente l'écart à la pression critique.

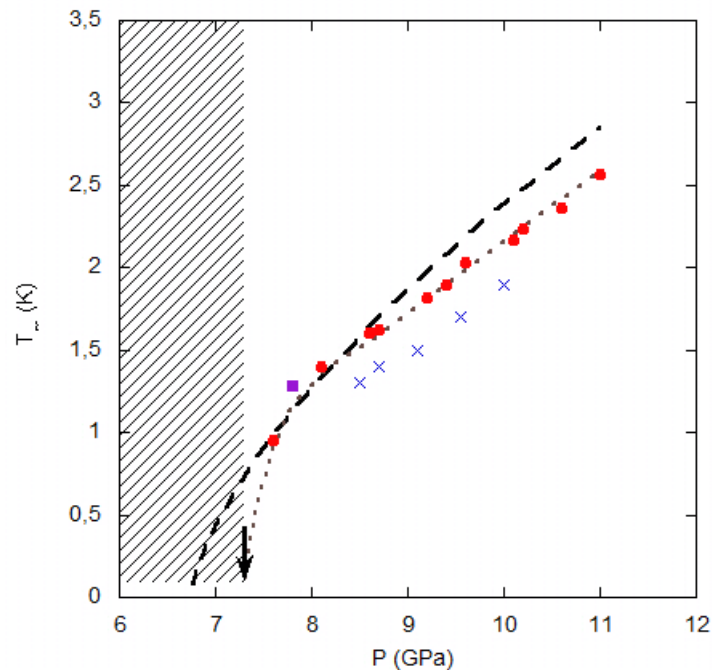


Fig. 3.25: Évolution avec la pression de la température d'ordre magnétique. Les ronds et le carré sont déduits de nos mesures de chaleur spécifique et de résistivité, respectivement. Les croix proviennent de mesures antérieures de résistivité [55]. La flèche représente la mesure de C/T dans une dilution à 7.3 GPa, où l'ordre magnétique n'a pas été mis en évidence. Aucune transition n'a été observée dans la zone hachurée.

3.3.6 Diagramme de phase

La figure 3.25 résume les températures d'ordre magnétique obtenues lors de notre étude sous pression. Une transition magnétique a été observée pour T_m entre 0.95 et 2.57 K, respectivement à des pressions variant de 7.6 à 11 GPa. Avec de très bons échantillons et des conditions de pression hydrostatiques, nous avons donc pu observer la transition à des pressions plus basses que lors des précédentes études.

Le point déduit de notre mesure de résistivité à 7.8 GPa est en bon accord avec ceux provenant des mesures de chaleur spécifique. Notre critère choisi pour déterminer la température d'ordre à partir des courbes C/T permet un assez bon accord avec la référence [55] où T_m correspond à la température d'annulation de la dérivée de la résistivité. Par contre, il existe un écart supérieur à 1 K sur la gamme de pression étudiée par rapport à la référence [56], où c'est l'annulation de la dérivée seconde qui a été le critère choisi. Pour notre part, étant donné la forte divergence de C/T avant le plateau, si nous choisissons un critère légèrement différent de celui présenté sur l'insert figure 3.16, comme par exemple le point d'inflexion de la divergence, nous obtenons pour T_m une différence de l'ordre la centaine de mK seulement. Aucune transition n'a été décelée dans la zone hachurée, c'est-à-dire jusqu'à 7.3 GPa et 80 mK. Ainsi, si au-dessus d'environ 8.5 GPa, la dépendance de T_m est presque linéaire avec la pression, on observe une pente qui devient beaucoup plus raide en-dessous, nous sommes donc en présence soit d'une transition du premier ordre, soit d'une transition du second ordre très raide. La courbe en tirets noirs a été tracée à partir de nos 3 points à plus basse pression en suivant une dépendance de la température en $P^{2/3}$, qui d'après les théories de fluctuations de spins correspond à une transition antiferromagnétique du second ordre [65]. Si nous sommes bien en présence d'une transition du second ordre, on s'attendrait donc à avoir un point critique quantique plutôt vers 6.5 GPa, donc beaucoup plus bas que la zone de pression où nous estimons l'apparition de la phase magnétique. De plus, des mesures par effet Mössbauer [56] ont indiqué une coexistence de phases magnétiques et non magnétiques à 8.9 GPa, ce qui laisse donc plutôt pencher pour une transition du premier ordre.

La nature de cet ordre, ferromagnétique ou antiferromagnétique n'a pas encore été précisément déterminée. La transition magnétique a été suivie sous champ en résistivité à 9.6 GPa, où la transition est nettement visible [55]. Il a ainsi été mis en évidence que l'anomalie diminuait progressivement pour totalement disparaître au-dessus de 8 T, laissant plutôt penser à un ordre antiferromagnétique. À l'inverse, plusieurs études sur l'ordre magnétique de composés tels qu' YbNi_2Ge_2 , YbIr_2Si_2 ou YbRh_2Si_2 [52; 66] laissent pencher pour un ordre ferromagnétique, qui pourrait être une tendance générale des composés d'ytterbium. Pour aider à conclure sur la nature de cette transition, des mesures de susceptibilité magnétique sont actuellement en cours au laboratoire.

Pas de supraconductivité induite sous pression

Nous avons réalisé en résistivité une mesure à 6 GPa jusqu'à 60 mK et une à 7.8 GPa jusqu'à 500 mK qui n'ont pas montré l'apparition d'une éventuelle phase supraconductrice. Une mesure en chaleur spécifique à 7.3 GPa jusqu'à 80 mK n'a rien mis en évidence non plus. Il aurait fallu mesurer la résistivité à des pressions plus proches de la pression critique et à plus basse température simultanément pour conclure plus sérieusement sur ce point.

Dans notre étude, contrairement aux précédentes, une mauvaise qualité des échantillons ne peut pas être mise en cause.

De façon générale pour tous les composés d'ytterbium, aucune phase supraconductrice n'a encore été observée.

D'une part, plusieurs propriétés sont en désaccord avec les théories de fluctuations de spin. Pour les composés d'ytterbium en général, une transition abrupte, considérée du premier ordre est observée. Un comportement de liquide de Fermi peut être observé aux plus basses température, même après la transition. Pour YbRh₂Si₂, une transition de phase du second ordre avec un ordre antiferromagnétique a été mise en évidence pour une pression critique autour de 0 GPa. Cependant aucune phase supraconductrice n'a été observée [71].

Il serait également possible que la supraconductivité n'apparaisse qu'à des températures beaucoup plus basses que dans les composés de cérium. Une raison à cela serait les températures caractéristiques des énergies mises en jeu qui sont beaucoup plus basses. En effet, la supraconductivité autour du point critique quantique apparaît fréquemment à des températures de l'ordre de 1 K pour les composés de cérium, alors qu'une transition magnétique peut être encore visible en-dessous de cette température pour les composés d'ytterbium.

De plus, comme nous avons vu, l'ordre pourrait être ferromagnétique, et donc un mécanisme de formation des paires de Cooper d'origine magnétique serait moins favorable.

Il n'est pas possible de se contenter de considérer une équivalence entre les composés d'ytterbium et ceux de cérium par une simple analogie électron-trou. On peut noter que l'influence d'une couche 4f presque pleine (ions ytterbium) doit être bien différente de celle d'une couche presque vide (ion cérium). Des caractéristiques observées dans les composés de cérium autour du point critique quantique, tel qu'un maximum du terme A dû aux fluctuations de spin ne s'observent pas pour YbCu₂Si₂, à cause des fluctuations de valence qui continuent au-delà du point critique.

Relation de Kadowaki-Woods

D'après des mesures de susceptibilité magnétique [59], la dégénérescence de l'état fondamental pour YbCu₂Si₂ serait N=2, à pression ambiante. A pression ambiante, nous trouvons $A/\gamma^2=2.96 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm} \text{ mol}^2 \text{K}^2 \text{mJ}^{-2}$ avec $A=0.07 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ et $\gamma=155 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$. Cette valeur est trois fois plus faible que la relation de Kadowaki-Woods et dix fois plus forte que la valeur fréquemment trouvée pour des composés d'ytterbium ($0.4 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm} \text{ mol}^2 \text{K}^2 \text{mJ}^{-2}$) tels que YbAl₃ ou YbCuAl, où la dégénérescence est N=8. La dégénérescence d'YbCu₂Si₂ doit donc être plus élevée que 2. Cette faible dégénérescence est bon accord avec l'hypothèse d'effets de champ cristallins importants dans ce composé, et donc comparables à l'effet Kondo. Sous pression, nous nous attendons à ce que ce rapport s'approche de $10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm} \text{ mol}^2 \text{K}^2 \text{mJ}^{-2}$, puisque la température de Kondo va diminuer sous pression avec comme conséquence une diminution de la dégénérescence.

À partir des termes A et γ déduits respectivement des mesures de résistivité et de chaleur spécifique jusqu'à environ 8 GPa, nous pouvons estimer l'évolution du rapport de Kadowaki-Woods sous pression. Cela reste cependant une approximation, étant donné la façon dont nous avons déterminé γ . Une source d'erreur importante dans la détermination de A/γ^2 peut se situer dans le choix de l'intervalle de détermination de γ et A. A a été déterminé entre 0.5

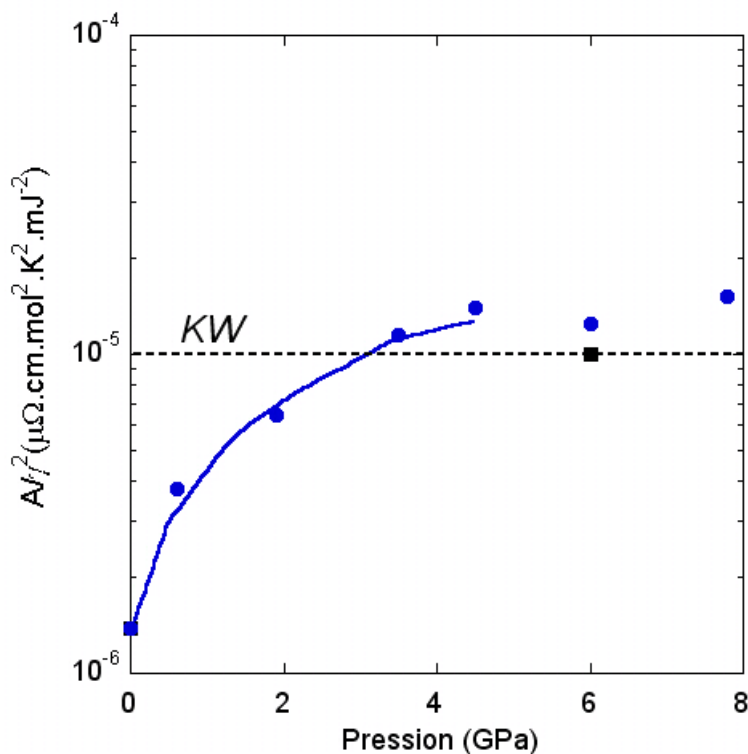


Fig. 3.26: Évolution du rapport A/γ^2 avec la pression. La ligne en tirets représente le rapport de Kadowaki-Woods pour une dégénérescence $N=2$.

et 1 K. Comme nous avons vu, ce terme est peu modifié jusqu'à 4 GPa suivant ce choix, par contre il est sous-estimé au-delà, et nous devrions en réalité obtenir des valeurs de A/γ^2 deux à trois fois plus élevées que la relation de Kadowaki-Woods, au moins jusqu'à 8 GPa.

Nous nous sommes donc interrogés sur la validité du calcul de γ , au-dessus de la divergence due à la transition, soit à des températures supérieures à 3 K. Pour comparaison, le carré noir à 6 GPa a été tracé pour A déterminé entre 0.06 et 0.35 mK et γ estimé à partir de la valeur de C/T aux plus basses températures mesurées, soit $\gamma=700$ mJ/(mol.K²). Nous retrouvons alors quasiment la valeur de la relation de Kadowaki-Woods. Étant donné les approximations que nous avons faites, nous ne pouvons pas nous formaliser sur cette très bonne concordance. Cependant, elle semble indiquer que nous retrouvons bien, ou au moins que nous approchons la relation de Kadowaki-Woods sous pression aux très basses températures.

3.4 Conclusion générale

Nous avons mesuré sous pression YbAl_3 , jusqu'à 21 GPa dans des conditions de pression quasi-hydrostatiques qui ont conduit à une nette détérioration de l'échantillon. Des mesures jusqu'à 6 GPa dans des conditions hydrostatiques ont permis des mesures de bien meilleure qualité. Aucune transition magnétique n'a été mise en évidence, cependant il semble que nous nous approchions d'un éventuel ordre magnétique. En effet, nous observons à la fois une augmentation du coefficient A de la dépendance quadratique en température de la résistivité, et la température T_{max} du maximum de la contribution magnétique à la résistivité semble dimi-

nuer. Des mesures en conditions hydrostatiques à trop haute pression auraient été nécessaires pour pouvoir continuer cette étude.

Les échantillons d' YbCu_2Si_2 de très bonne qualité dont nous disposons nous ont permis de mettre en évidence une anisotropie dans la résistivité à pression ambiante, et de déterminer les composantes de son tenseur de résistivité. Les mesures sous pression de résistivité et de chaleur spécifique ont permis de suivre la transition magnétique à plus basse température que ce qui avait déjà été fait et nous laisserait plutôt pencher pour une transition du premier ordre. Nous avons estimé l'évolution des coefficients A et γ de la contribution électronique à la résistivité et à la chaleur spécifique, respectivement. Nous en avons déduit une augmentation du rapport de Kadowaki-Woods qui signifie une diminution de la dégénérescence. Les effets de changement de valence sont conséquents même au-delà de la pression où apparaît la phase supraconductrice. Ils contribuent notamment à l'augmentation du coefficient A . Aucune trace de supraconductivité n'a été observée en résistivité pour les mesures à basse température que nous avons réalisées, proches de la pression critique. Des mesures magnétiques supplémentaires seront nécessaires pour déterminer la nature de cet ordre.

Chapitre 4

Composés à échelles de spins : la famille $A_{0.33}V_2O_5$

4.1 Introduction

4.1.1 Principe d'une échelle de spins

Ce sont des systèmes à n chaînes de spins $S=1/2$ couplées entre elles qui au départ ont été étudiés d'un point de vue théorique. L'analogie à une échelle justifie leur dénomination dans le cas $n=2$ que nous considérons ici. Les échelles de spins présentent un caractère quasi-unidimensionnel, régies par un couplage fort au sein d'une échelle et faible entre elles. Tandis que la théorie des liquides de Luttinger décrit les systèmes unidimensionnels, la compréhension des interactions électroniques dans les systèmes bidimensionnels, tels que les oxydes supraconducteurs à haute température critique, est plus délicate. Les échelles de spins, dont la structure est intermédiaire, sont un bon outil plutôt simple pour aider à cette compréhension. La figure 4.1 schématise l'état fondamental d'un tel système, ainsi que les mécanismes mis en jeu par dopage. Les échelles non dopées (figure 4.1.a) considérées théoriquement sont des isolants de Mott avec un électron par site. Il se forme des singulets le long des barreaux de l'échelle. Il faut une énergie finie pour atteindre l'excitation magnétique de plus basse énergie : celle-ci consiste à amener les deux spins d'un barreau dans un état excité triplet. Il existe donc un gap dans les excitations de spin.

Si par dopage, on introduit des trous dans l'échelle (figure 4.1.b), certains singulets formés par les spins seront cassés. Il faut une énergie de l'ordre de l'énergie de couplage sur un barreau d'échelle pour casser un singulet. Nous nous retrouverons donc dans un état moins favorable d'un point de vue énergétique.

Il existe alors une interaction attractive entre trous qui ont tendance à se rassembler sur un même barreau d'échelle pour minimiser l'énergie du système. Une fois appariée, la paire de trous peut sauter librement d'un barreau à l'autre suivant les valeurs respectives de l'énergie de couplage le long d'un montant d'échelle et l'énergie de saut.

Ce mécanisme proposé a prédit théoriquement l'apparition de supraconductivité dans un système à échelles de spins dopé [73].

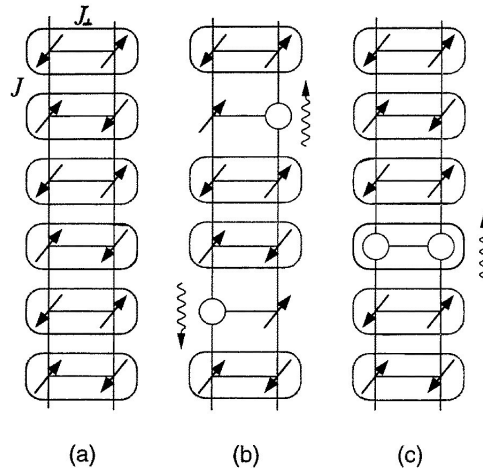


Fig. 4.1: Représentation schématique d'une échelle à deux montants d'après [72]. Les spins sont soumis à un couplage J_{\perp} le long d'un barreau, et à un couplage J le long d'un montant. (a) Cas d'un système non dopé, où l'état fondamental est singulet. (b) Si des trous sont introduits dans le système par dopage, des singulets sont cassés et les trous se déplacent de façon indépendante. (c) Les trous vont avoir tendance à s'apparier sur un même barreau d'échelle pour minimiser leur énergie.

4.1.2 Études expérimentales

Quelques systèmes présentant une telle structure ont été synthétisés pour des études expérimentales. Les prédictions de gap de spin ont été retrouvées expérimentalement. Aucun système à échelles de spins connu actuellement ne présente de la supraconductivité à pression ambiante, mais de telles phases ont été trouvées sous pression. L'origine de cette supraconductivité est le sujet de nombreuses études pour indiquer si les prédictions théoriques sur l'appariement des trous constituent bien le mécanisme en jeu. En effet, un éventuel couplage entre chaînes induit sous pression pourrait jouer un rôle dans la supraconductivité, et nous serions alors en présence, non plus d'interactions quasi-unidimensionnelles, mais bidimensionnelles.

Dans ce type d'étude, le rôle de la pression est de modifier le couplage relatif entre les chaînes et au sein des chaînes. Elle permet donc d'étudier l'influence de la dimensionnalité sur les différentes transitions de phase du système. Des pressions relativement élevées, de l'ordre de quelques GPa, sont nécessaires pour observer la supraconductivité. La limitation la plus forte pour les études expérimentales est la qualité des échantillons, puisque les systèmes unidimensionnels sont particulièrement sensibles au désordre. Par exemple, des impuretés peuvent conduire à la localisation des paires de trous.

Le premier système à échelles de spins pour lequel une phase supraconductrice a été observée est $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ [74] à partir de 3 GPa, avec $T_c=12$ K. Plus généralement, le système $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ présente une phase supraconductrice pour un niveau de dopage x compris entre 11.5 et 13.6, lorsqu'on lui applique de la pression.

Le fait que la phase supraconductrice n'apparaisse que sous pression restreint sérieusement les études qui peuvent donner des indications sur sa nature. Des mesures du champ critique H_{c2} ont également été réalisées [75; 76] sur $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ avec $x=11.5$ et $x=12$, respectivement. Ces mesures sont susceptibles de donner des indications sur la nature des interactions

en jeu. Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements sur la longueur de cohérence et son anisotropie.

Pour les deux composés, une courbure positive de $H_{c2}(T)$ est trouvée selon l'axe perpendiculaire aux plans de l'échelle. Pour $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ [76], la limite de Pauli (autour de 9 T) est dépassée d'un facteur au moins 2 selon l'axe a, parallèle aux barreaux de l'échelle. Une caractéristique similaire existe probablement selon l'axe c, parallèle aux montants de l'échelle, mais la mesure dans cette direction n'a été réalisée que jusqu'à 7 T. Pour $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ [75], un comportement assez proche est trouvé, même si les champs magnétiques atteints ont été plus limités (7 T selon b et 4 T selon a et c). Le champ critique est assez isotrope dans le plan de l'échelle, et la pente de $H_{c2}(T)$ aux bas champs est six fois plus élevée que perpendiculairement au plan de l'échelle. Ces caractéristiques sont assez similaires à celles des cuprates à haute température critique. Dans ce composé, il a également été observé une coexistence entre la phase supraconductrice et une phase antiferromagnétique qui apparaît à plus basse température, sans qu'un lien direct entre la supraconductivité et le magnétisme ait pu être établi.

La présente étude a été motivée par le souhait de mesurer le champ critique du composé $Na_{0.33}V_2O_5$. Il est en effet intéressant de voir si les caractéristiques trouvées pour la famille $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ sont généralisables aux composés à échelles de spins. Au cours de l'étude antérieure qui avait mis en évidence une phase supraconductrice de $Na_{0.33}V_2O_5$ sous pression [32], il n'a pas été possible de réaliser des mesures sous champ. En effet, la cellule à enclumes cubiques utilisée est trop volumineuse pour permettre l'utilisation de bobines à fort champ magnétique.

4.2 Présentation de la famille $A_{0.33}V_2O_5$

La famille $A_{0.33}V_2O_5$ (A=Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb) a une structure monoclinique et fait partie de la catégorie des bronzes de vanadium. La figure 4.2 présente la structure de ces composés, cristallisés dans la phase β , caractérisés par une structure quasi-unidimensionnelle.

Les atomes A donnent leurs électrons de la couche externe au réseau V_2O_5 . Les atomes de vanadium se trouvent dans un état de valence intermédiaire entre V^{4+} qui est magnétique ($3d^1$) et V^{5+} , non magnétique ($3d^0$). La famille $A_{0.33}V_2O_5$ peut être divisée en deux sous-groupes, suivant la valence v de l'atome A. Les propriétés physiques sont alors différentes. Pour $v=1$, soit A=Li, Na ou Ag, le rapport entre le nombre d'électrons d et le nombre d'ions vanadium est $1/6$ ($V^{4.83+}$) tandis que pour $v=2$, soit A=Ca, Sr ou Pb, ce même rapport est $1/3$ ($V^{4.67+}$). Une transition métal-isolant accompagnée d'un ordre de charge puis un état fondamental antiferromagnétique est observé pour le premier groupe de composés. Le comportement est métallique le long de l'axe b. Le second groupe présente un état fondamental gap de spin pour A=Ca ou Sr, et un état paramagnétique pour A=Pb. Seul ce dernier composé ne présente pas de transition métal-isolant.

Ces différents composés ont été mesurés sous pression [77] dans une cellule à enclumes cubiques jusqu'à 9 GPa, dont le principe a été expliqué au chapitre 2. Ces mesures visaient à déterminer l'état fondamental existant après disparition de l'ordre de charge. Aucune phase supraconductrice n'a été observée pour les composés avec A=Sr, Ca ou Pb jusqu'à 2 K. Parmi les explications à cela, il y a une qualité un peu moins bonne des cristaux pour lesquels la

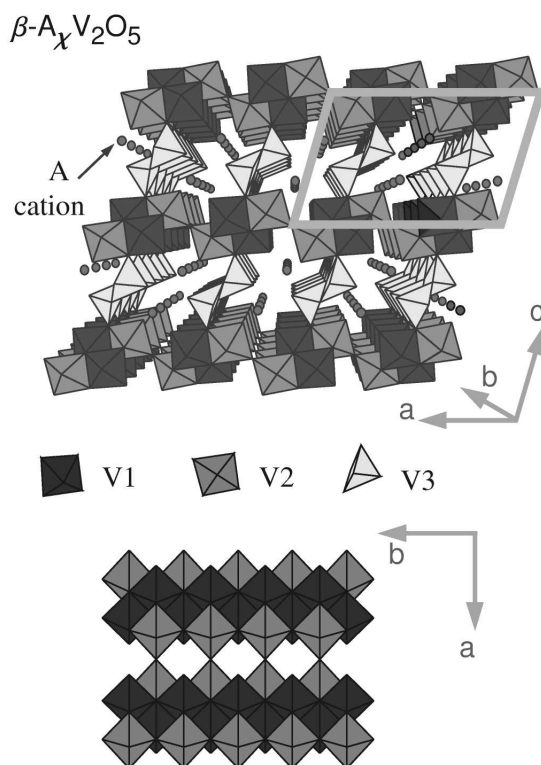


Fig. 4.2: Structure cristalline des composés $\beta-A_x V_2 O_5$, d'après [32]. Les sites V1 possèdent une structure octaédrique VO_6 et forment des chaînes zigzag. Les sites V2 s'organisent en échelles à deux montants également constituées d'octaèdres VO_6 . Enfin, les sites V3 sont formés de pyramides à base carrée VO_5 en chaînes zigzag. Les atomes A sont intercalés dans les "tunnels" du réseau $V_2 O_5$ et forment une échelle selon l'axe b. Pour la composition $x=1/3$, seuls 50% des sites de cette échelle sont occupés, et chaque barre d'une échelle ne contient qu'un atome, alternativement situé sur l'un ou l'autre montant de l'échelle (en zigzag).

valence de A est 2 [77] et le taux de dopage pourrait donc être optimal lorsque $v=1$. $Na_{0.33}V_2O_5$ est le premier oxyde de vanadium dans lequel de la supraconductivité a été observée par des mesures de résistivité et de susceptibilité alternative sous pression. Une phase supraconductrice a ainsi été mise en évidence à 8 GPa, avec $T_c=8K$ [32]. À pression ambiante, on observe une transition métal-isolant vers 135 K accompagnée d'un début d'ordre de charge, puis un ordre antiferromagnétique à longue distance est visible à 25 K [32]. La résistivité de ce composé est fortement anisotrope, comme le montre la figure 4.3. À température ambiante, il y a plus d'un ordre de grandeur de différence entre la résistivité selon b et celles selon a ou c. De petites anomalies dans la courbe de la résistivité ont été observées entre 220 et 240 K environ [78; 79], et seraient dues à l'ordre des chaînes d'ions Na^+ . En effet, des mesures de diffraction par rayons X [80] ont montré que les chaînes zigzag de Na s'ordonnent à longue distance en-dessous de 230 K. Sous pression, cette température augmente pour devenir supérieure à 300 K au-dessus de 3 GPa [77]. D'après le diagramme de phase (p,T), présenté figure 4.4.a, il apparaît sous pression une transition d'un ordre de charge vers une phase supraconductrice.

$Li_{0.33}V_2O_5$ est également supraconducteur, à partir d'environ 9.5 GPa avec $T_c=8.5 K$. $Ag_{0.33}V_2O_5$ présente un comportement proche de celui de $Na_{0.33}V_2O_5$ avec, à pression am-

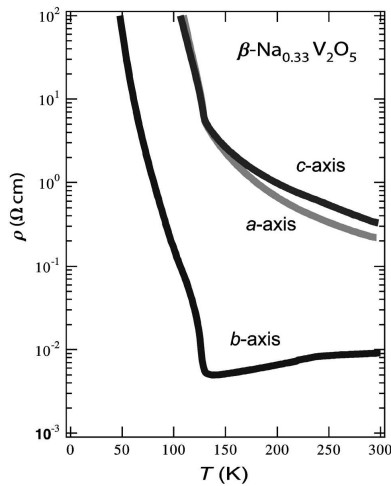


Fig. 4.3: Résistivité de $Na_{0.33}V_2O_5$ selon les trois directions du cristal, d'après [32]. Mise en évidence de l'anisotropie.

biante, la présence d'un ordre de charge à 90 K et un ordre antiferromagnétique à 24 K. La supraconductivité apparaît à partir de 7.5 GPa pour $T_c=6.5$ K. De même que pour $Na_{0.33}V_2O_5$, la résistivité paraît caractéristique d'une coexistence entre une phase d'ordre de charge et une phase supraconductrice, aux plus basses pressions où cette dernière phase apparaît. En effet une augmentation de résistivité caractéristique d'un début d'ordre de charge précède la transition supraconductrice, et la résistivité atteint une valeur constante non nulle aux plus basses températures. Une transition étroite en température semble exclure une inhomogénéité de pression causant cette coexistence, et l'on aurait donc une transition du premier ordre, entre l'ordre de charge et la supraconductivité.

D'après les composés ainsi mesurés, plus l'ordre de charge semble persister, plus la température critique de la phase supraconductrice semble élevée. On observe donc une relation entre ordre de charge et supraconductivité. Aucune mesure de la température de Néel n'a été réalisée au-delà de 1 GPa pour savoir si l'ordre de charge à proximité de la phase supraconductrice est paramagnétique ou antiferromagnétique. Ainsi, il n'est pas possible de conclure sur le rôle des corrélations de spins pour cette supraconductivité.

Ces composés sont très sensibles à la stoechiométrie ($x=1/3$), comme nous l'avons déjà évoqué pour les systèmes unidimensionnels, et un écart même léger de quelques pourcents de A en plus ou en moins empêche l'observation du comportement magnétique, de l'ordre de charge et de l'ordre magnétique. Ceci est dû au fait qu'une lacune ou un atome supplémentaire sur un site A va créer du désordre. Par exemple, aucune phase supraconductrice n'a été observée pour $Na_{0.32}V_2O_5$, alors que l'écart à la stoechiométrie est très faible.

Pour $Ag_{0.33}V_2O_5$ et $Na_{0.33}V_2O_5$, un comportement de liquide de Fermi est observé avant la remontée de résistivité à basse température, au-dessus de 6 GPa et 7 GPa respectivement [77]. Ceci serait significatif d'un comportement non unidimensionnel. Une dépendance linéaire de la température de transition d'ordre de charge en fonction de la pression est observée autour de la pression critique où l'ordre de charge disparaît, comme le montre la figure 4.4. En reprenant la relation qui traite le cas de la température d'ordre magnétique dans le cas des fermions lourds [81] : $T_c \propto (P_c - P)^\delta$ avec $\delta = \frac{z}{z+d-2}$ où $z=2$ ou 3 , respectivement pour un ordre antiferromagnétique ou ferromagnétique, et d représente la dimension du système, il a

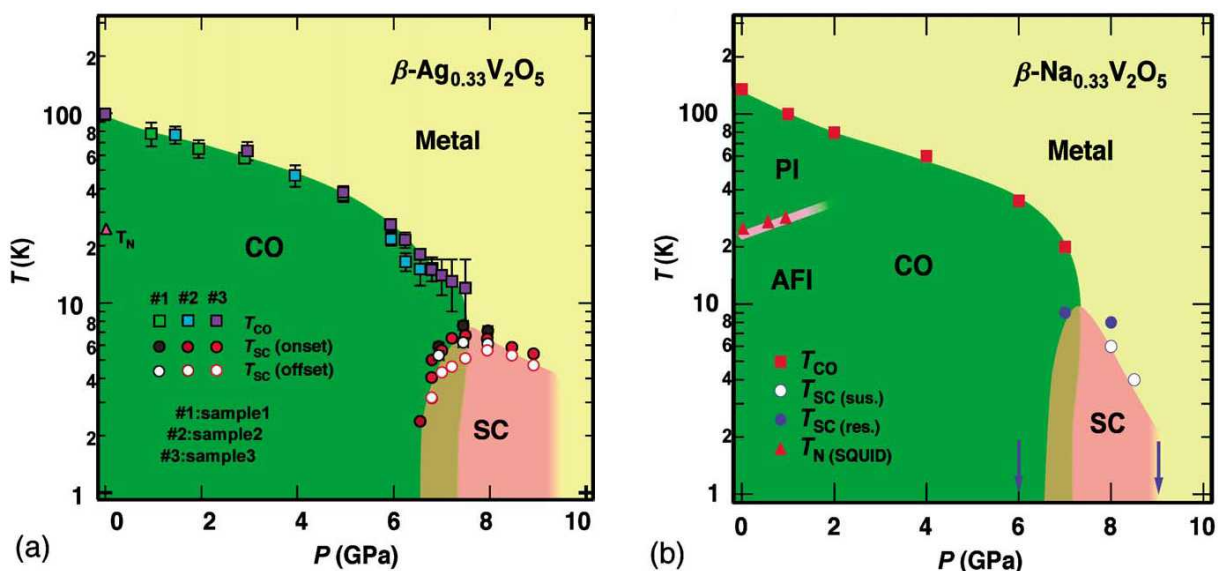


Fig. 4.4: Diagramme de phase (P, T) de a. $Na_{0.33}V_2O_5$ et b. $Ag_{0.33}V_2O_5$ d'après [77]. Dans la phase isolante, on distingue l'ordre de charge (CO), un ordre antiferromagnétique (AFI) et une phase paramagnétique (PI). La phase supraconductrice (SC) est séparée en deux zones, dont la partie à plus basse pression présente une coexistence entre un ordre de charge et la supraconductivité.

été estimé que dans cette zone le système pourrait être bidimensionnel puisque l'on doit avoir $\delta = 1$. On passerait donc d'un système quasi-unidimensionnel à pression ambiante, vers un système quasi-bidimensionnel sous pression, où la conduction serait réalisée dans le plan(a,b).

Nous allons maintenant exposer les mesures que nous avons réalisées. Comme nous le verrons, nous avons eu de nombreux problèmes sur les échantillons, et il n'a pas été possible d'observer la phase supraconductrice. Nous décrivons maintenant le travail réalisé et les difficultés rencontrées.

4.3 Préparation et mesures à pression ambiante.

Des cristaux, a priori de bonne qualité, réalisés par la même méthode que [32] nous ont été fournis par T. Yamauchi de l'ISSP Tokyo.

4.3.1 Méthodes testées pour la préparation des contacts

Nous avons testé plusieurs techniques pour réaliser les contacts. Ces échantillons se trouvent typiquement sous forme d'allumettes, dont la plus grande dimension est selon b . Ils sont constitués de feuillets, relativement facilement détachables, ce qui nous permet de les cliver pour obtenir des échantillons dont la surface est propre et non oxydée.

Nous avons évoqué au chapitre 2 les difficultés existantes pour réaliser des contacts sur ces cristaux, mauvais conducteurs à température ambiante. Il a été nécessaire de coller les fils de mesure avec de la laque d'or ou d'argent, qui sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Les tests réalisés sans cliver les échantillons ont conduit systématiquement à de

mauvais résultats, dont un exemple typique est présenté figure 4.5.b.

Tous les échantillons ont été contactés de façon à ce que le courant soit selon l'axe b, c'est-à-dire selon la direction des feuillets. Pour réaliser nos contacts électriques, nous avons testé trois techniques différentes : nous avons soit collé des fils d'or sur l'échantillon avec les laques d'argent Dupont 4929 et 6838, qui polymérisent respectivement à température ambiante où après chauffage de 45 minutes à 200 °C. La première laque est moins solide et n'a donc pas été utilisée, car nous pensions que la résistance mécanique des contacts était insuffisante pour réaliser des mesures sous pression.

Par ailleurs, nous avons également testé la technique utilisée par le groupe qui nous a fourni les échantillons. Une laque d'or (Tokuriki 8560) est déposée sur l'échantillon aux 4 points où l'on souhaite réaliser les contacts. Un chauffage sous atmosphère d'argon à 500 °C pendant une nuit est effectué avant de coller des fils d'or dessus avec de la laque d'argent Epotek H20E. Un chauffage de 5 minutes à 150 °C est encore nécessaire pour faire durcir ces contacts.

La grande majorité des contacts ont été réalisés avec de la laque d'argent Dupont 6838 qui a généralement donné des résultats aussi bons que la technique utilisant de la laque d'or, tout en étant beaucoup plus simple à mettre en oeuvre. Un bon contact doit avoir une résistance de l'ordre de 10 Ω , d'après les données du groupe japonais qui nous a fournis les échantillons. En réalité, pour près du tiers des échantillons, nous obtenions des résistances bien plus élevées, d'un à deux ordres de grandeur, et les meilleures résistances de contact étaient de l'ordre de 20 Ω .

Un point délicat dans l'utilisation de la laque d'or concerne sa dilution avec du solvant. Il est possible qu'une dilution optimale ait pu permettre d'obtenir de plus faibles résistances de contact.

Il n'a pas été possible de vérifier la stoechiométrie de nos échantillons ou la présence de phases parasites. Nous disposions de trop peu d'échantillons pour pouvoir réaliser des mesures de diffraction de rayons X sur poudre, et par exemple une mesure au MEB risque d'être trop peu précise étant donné la sensibilité des propriétés physiques à la stoechiométrie.

4.3.2 Résistivité

Avant de monter un échantillon dans une cellule Bridgman, nous commençons par en mesurer plusieurs à pression ambiante pour choisir le meilleur. Les critères de choix sont :

- La température de transition métal-isolant (normalement 135 K).
- Une pente abrupte de la résistivité dans la phase isolante.
- Une pente de résistivité positive à haute température (comportement métallique selon l'axe b).

Nous avons mesuré à pression ambiante un grand nombre d'échantillons de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. La figure 4.5.a expose différentes courbes de résistivité caractéristique des échantillons de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ mesurés.

Environ la moitié des échantillons (courbe c) présentent une résistivité à 300 K de l'ordre de celle attendue pour un échantillon selon l'axe b, mais qui augmente quand la température diminue, comme pour un échantillon orienté selon a ou c. De plus, la température d'ordre de charge est généralement plus basse que la valeur attendue, d'au moins 2-3 K. Des mesures comparatives de chaleur spécifique sur $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_{0.33\pm 0.01}\text{V}_2\text{O}_5$, ont montré que la transition

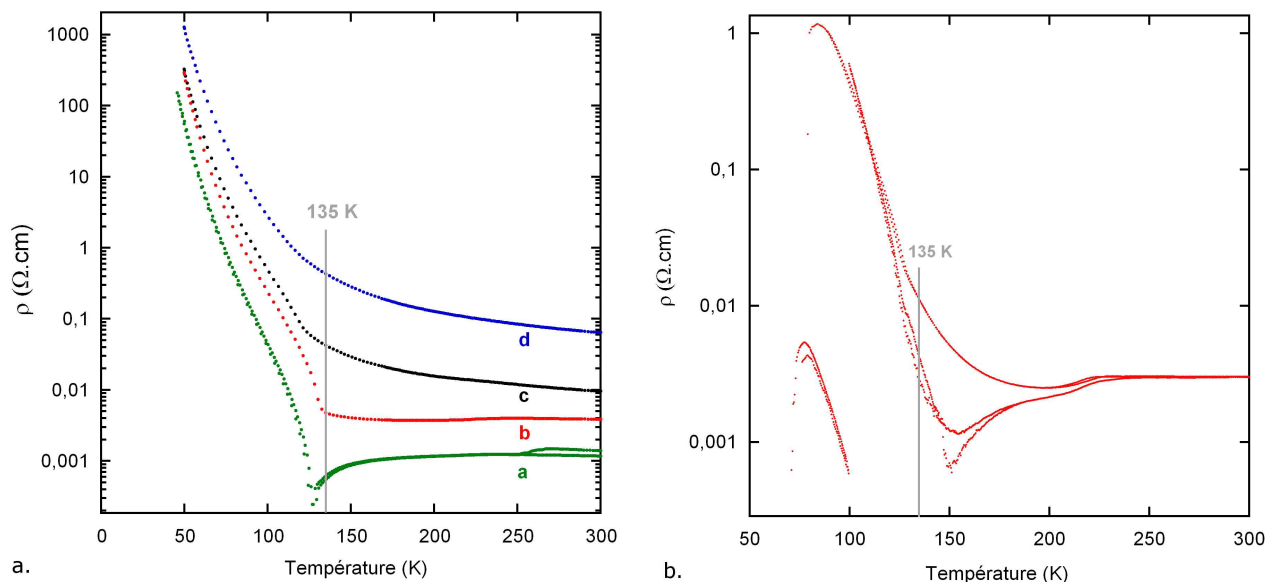


Fig. 4.5: Résistivité de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ à pression ambiante. a. Courbes typiques d'échantillons de qualité variée. b. Exemple de caractéristique obtenue pour des contacts réalisés sans avoir clivé l'échantillon.

d'ordre de charge n'est pas supprimée mais atténuée et décalée vers de plus basses températures [80], de l'ordre de 5 K pour $\text{Na}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$. Il a également été déterminé pour $\text{Na}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ que sa résistivité à 300 K est un peu plus élevée et qu'elle augmente quand la température diminue [79]. Nous pourrions aussi imaginer un mauvais alignement des contacts électriques, qui résulterait en une contribution pas uniquement selon b. Cependant la température d'ordre de charge est identique selon les deux directions, et un unique effet d'anisotropie ne doit donc pas entièrement expliquer la forme des courbes obtenues. Ce point est appuyé par le fait que la résistivité à 300 K de nos échantillons est très proche de celle obtenue selon b, et donc éloignée du comportement semi-conducteur attendu selon a et c.

Dans environ 30% des cas (courbe d), on observe une caractéristique avec une résistivité à 300 K assez élevée et pas de transition d'ordre de charge visible. Généralement, dans ce cas-là, la résistance de contact est très importante de l'ordre de 1 k Ω et pourrait avoir une influence sur la mesure. De plus, une explication à ces fortes résistances serait l'oxydation du composé et une stœchiométrie bien différente de celle recherchée. On peut également imaginer que les contacts, dont la résistance est élevée à l'origine, deviennent isolants et ce n'est plus la caractéristique de l'échantillon que l'on observe. Pour supporter le fait que les problèmes viennent de l'échantillon ou des contacts dans ce cas, nous avons remarqué qu'en général, lorsqu'on prépare un lot d'échantillons contactés à partir d'un même morceau, soit ils sont majoritairement bons, soit ils sont assez mauvais, surtout en ce qui concerne la résistance de contact. Aucune des deux méthodes de contact n'a conduit à de meilleurs résultats que l'autre. Si l'on considère que les contacts sont toujours réalisés dans les mêmes conditions, nous pouvons alors pencher sur un défaut propre à l'échantillon.

Pour environ 20% des échantillons (courbe a), la résistivité est négative, en général à proximité de la température d'ordre de charge. On observe alors une résistivité à 300 K inférieure aux valeurs habituelles. Cette caractéristique a également parfois été observée sous pression. Une

hypothèse pour expliquer ce comportement pourrait venir de défauts tels que des fentes dans l'échantillon qui créeraient une circulation inversée du courant et une contribution négative à la tension.

Enfin dans de très rares cas, nous avons obtenu une caractéristique proche de celle d'un échantillon orienté selon l'axe b , avec une anomalie vers 240 K puis un comportement métallique caractérisé par une légère diminution de la résistivité jusqu'à la température d'ordre de charge. La courbe 4.5.b a été tracée pour un échantillon non clivé, et deux rampes de température successives ont été réalisées, les contacts ayant été refaits entre temps. Cette fois aussi, ces mesures assez aléatoires doivent au moins en partie être causées par de fortes résistances de contact, et une couche oxydée en surface. Nous obtenons une résistance du bon ordre de grandeur à 300 K, mais la courbe en-dessous de la température d'ordre de charge augmente peu et présente un maximum. Ce maximum a été observé la plupart du temps pour des échantillons non clivés. Une oxydation en surface doit rendre plus difficile l'obtention de bons contacts, comme en témoignent les sauts et la non-reproductibilité.

La figure 4.6 montre que les caractéristiques et problèmes rencontrés sont assez similaires

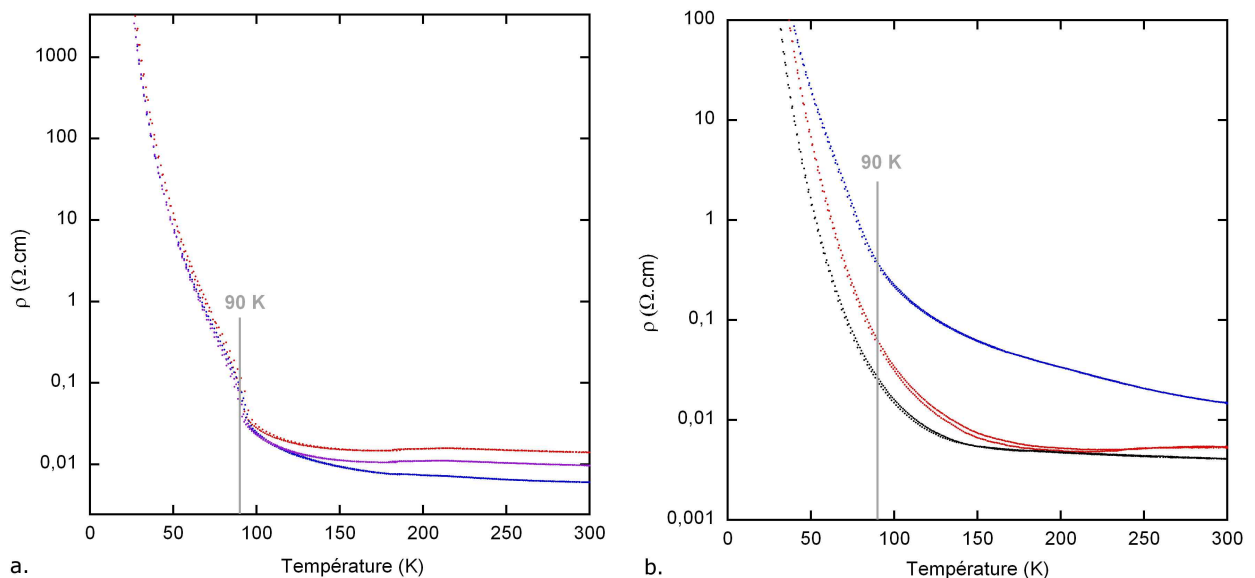


Fig. 4.6: Résistivité de $Ag_{0.33}V_2O_5$ à pression ambiante. a. Échantillons de bonne qualité présentant une transition métal-isolant nette. b. Échantillons présentant une très forte résistance de contact, de l'ordre du $k\Omega$, et pour lesquels il n'est pas possible d'observer la transition métal-isolant.

pour $Ag_{0.33}V_2O_5$.

4.3.3 Chaleur spécifique

Cette mesure, par rapport à la résistivité présente l'intérêt de caractériser des échantillons à pression ambiante sans avoir à réaliser des contacts. La courbe symbolisée par les ronds présente des irrégularités qui doivent être attribuées au bruit dû à un échantillon de petite taille.

La transition métal-isolant de $Na_{0.33}V_2O_5$ résulte en un pic net à 136 K de la chaleur spécifique [80]. Ici, nous observons un pic assez net de C/T pour les deux échantillons mesurés

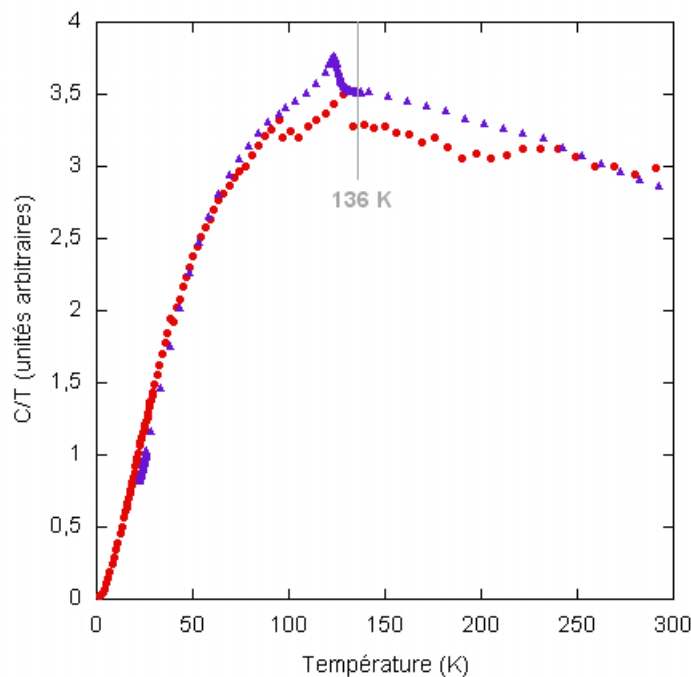


Fig. 4.7: Chaleur spécifique divisée par la température de $Na_{0.33}V_2O_5$, à pression ambiante, mesurée par une méthode de relaxation (PPMS). Les données ont été normalisées à 300 K.

mais à des températures plus faibles, 129 et 123 K. Cette constatation va donc dans le même sens que les mesures de résistivité, avec une température d'ordre de charge plus basse que la valeur attendue, et conforte dans l'hypothèse un écart à la stœchiométrie.

4.4 Mesures sous pression

4.4.1 Résistivité

Seul $Na_{0.33}V_2O_5$, dont nous disposons de plus d'échantillons, a été mesuré sous pression. Deux cellules ont été montées avec un échantillon d' $Ag_{0.33}V_2O_5$, mais ont explosé lors du chargement à cause d'une colle trop vieille qui empêchait un bon maintien du joint. En tout, sept cellules ont été préparées puis mesurées en utilisant la technique Bridgman modifiée. Les figures 4.8 et 4.9 présentent des évolutions sous pression caractéristiques, pour trois cellules différentes.

Deux séries de mesures sont comparées figure 4.8.a. On observe bien la température d'ordre de charge qui diminue sous pression, et une forme de courbe conforme à celles présentées figure 4.8.b. Cependant en examinant de plus près ces courbes, et à l'aide du tableau 4.1 nous pouvons observer des différences d'une part avec les mesures de référence, et d'autre part entre nos deux séries de mesures. La série 2 est en bon accord avec les résultats de référence [32], mais une fois sous pression, la résistivité de l'échantillon de la série 3 présente des différences. En particulier, la température d'ordre de charge ne diminue plus, de même que la résistivité à 2 K, qui conserve des valeurs élevées. Ainsi, même au-dessus de 7 GPa, il n'est pas possible d'observer l'apparition de la supraconductivité. En revanche, pour la série 2, nous aurions

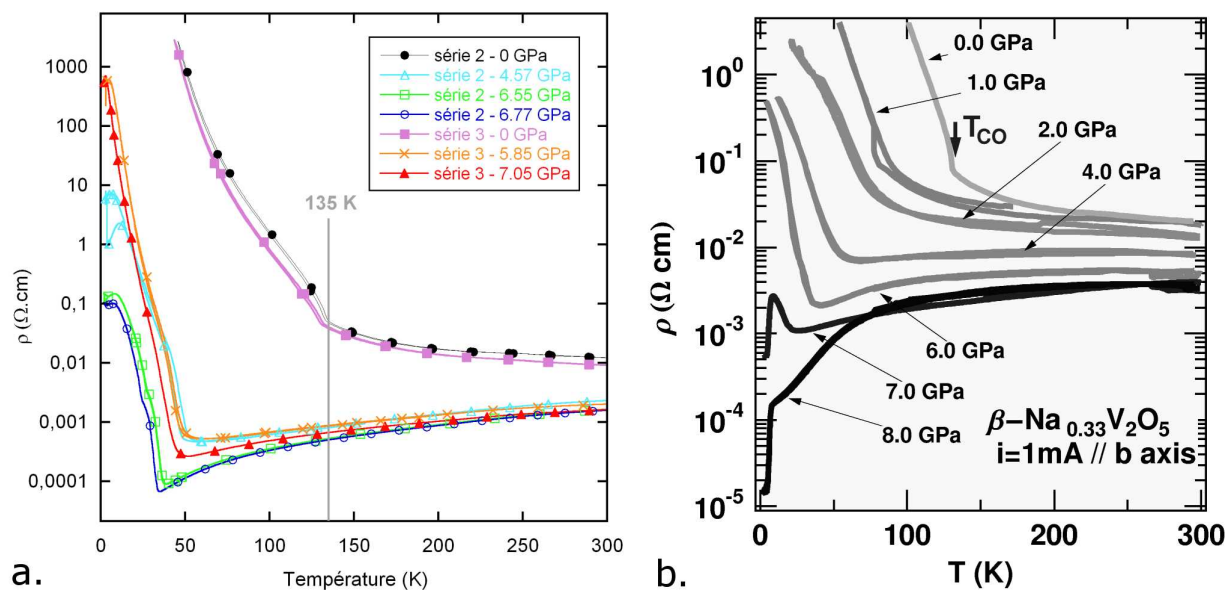


Fig. 4.8: *a. Comparaison entre deux séries de mesures de la résistivité de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ sous pression. b. Evolution de la résistivité sous pression et apparition d'une phase supraconductrice, d'après [32].*

probablement pu observer une phase supraconductrice si des pressions plus élevées avaient été atteintes.

Nous pouvons également noter que la résistivité diminue aux plus basses températures à des pressions trop faibles pour que ce soit causé par la proximité de la phase supraconductrice. Par contre, il pourrait y avoir un lien avec la mise accidentelle d'un ou plusieurs fils à la masse de la cellule. En effet, cette bosse apparaît pour des résistances d'autant plus faibles que la masse est faible. Si nous examinons par exemple la courbe "Série2 4.57 GPa", nous remarquons une non-reproductibilité de la mesure qui pourrait bien confirmer cette hypothèse.

Le tableau 4.1 compare la température d'ordre de charge, les résistivités à 2 et 300 K et la valeur du minimum de résistivité pour les deux séries de mesures de la figure 4.8.a et celle provenant de [32] (représentée sur l'encart de la figure 4.8.b).

La série 2 est celle qui a donné les meilleurs résultats parmi toutes les cellules mesurées, et la série 3 est beaucoup plus caractéristique du comportement obtenu en général sous pression. Nous n'avons pas pu déterminer précisément les causes des différences sous pression d'un échantillon à l'autre, et du fait de n'avoir pas observé la phase supraconductrice à 7 GPa. Au moins pour une partie des échantillons utilisés, nous pouvons supposer que la stœchiométrie était mauvaise. Une détérioration sous pression de l'échantillon doit également être envisagée. Pour la série 2, qui a donné les meilleurs résultats, l'échantillon a une caractéristique à pression ambiante plus conforme à ce que l'on doit obtenir. Il possède une température d'ordre de charge de 135 K et sa pente au début de la transition isolante est plus raide que celle de l'échantillon de la série 3.

Dans le doute que la non-observation de la supraconductivité soit due à une détérioration lors de la préparation des contacts, T. Yamauchi nous a fourni des échantillons avec des contacts déjà prêts. La série de mesures présentée figure 4.9 a utilisé un tel échantillon dont la caractérisation sur place au Japon a montré sa bonne qualité. Nous pouvons déjà remarquer à

essai	$T_{CO}(K)$	$\rho_{2K} (\Omega.cm)$	$\rho_{300K} (\Omega.cm)$	Min(ρ) ($\Omega.cm$)
série2 0GPa	135		0.02	
série2 4.57 GPa	50	8.13	0.00374	$7.58 \cdot 10^{-5}$
série2 6.55 GPa	37	0.24	0.0027	$14.47 \cdot 10^{-5}$
série2 6.77 GPa	33	0.16	0.0026	$10.89 \cdot 10^{-5}$
série3 0 GPa	131		0.02	
série3 5.85 GPa	49	1428	0.0044	0.0011
série3 7.05 GPa	45	1189	0.0035	0.00057
0 GPa [32]	135		0.02	
4 GPa [32]	53	0.55	0.0085	0.0075
6 GPa [32]	36	0.5	0.005	0.002
7 GPa [32]	23	0.003	0.004	

Tab. 4.1: Récapitulatif de séries de mesure de la résistivité de $Na_{0.33}V_2O_5$ sous pression, pour deux cellules que nous avons mesuré. Pour comparaison, nous reportons les résultats de [32] d'après l'encart de la figure 4.8.b.

pression ambiante une tendance de la résistivité à saturer vers les plus basses températures et quelques petites irrégularités entre la montée et la descente. Un contact un peu abîmé pourrait en être la cause.

Malgré des pressions proches, nous pouvons observer des comportements assez différents

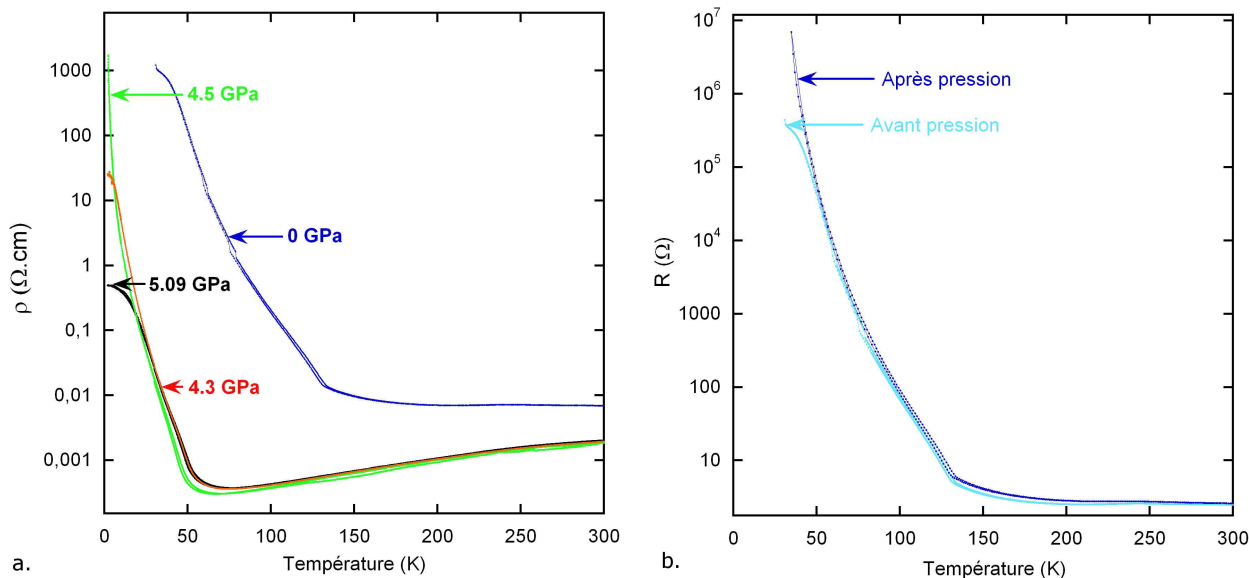


Fig. 4.9: Mesure de résistivité d'un échantillon préparé au Japon par T. Yamauchi a. sous pression b. comparaison entre la mesure à pression ambiante de l'échantillon avant mise sous pression et après.

d'une mesure à l'autre. Pour la première pression, la résistivité à basse température augmente beaucoup moins que pour la deuxième, ce qui devrait être l'inverse. Ceci pourrait s'expliquer, comme pour les deux précédentes séries de mesure (figure 4.8.a), par la présence d'une mise à la masse de l'échantillon ou par un échantillon abîmé par la pression, qui a pour conséquence ce caractère un peu aléatoire d'une mesure à l'autre. En particulier, la température d'ordre

de charge ne diminue pas avec la pression.

Cette cellule a finalement été démontée de façon à récupérer l'échantillon. La figure 4.9.b compare sa caractéristique à pression ambiante avant et après mise sous pression. Le comportement global de la résistivité reste proche, dont la température d'ordre de charge. L'augmentation de la résistivité est de l'ordre de 2% à 300 K. Un des fils ayant été cassé au démontage, les différences observées peuvent être attribuées au moins en partie au nouveau contact réalisé. Il semble donc que les résultats non conformes obtenus sous pression ne viennent pas d'une détérioration de l'échantillon, même s'il a pu être contraint sous pression. Il reste la différence de pente aux plus basses températures entre ces deux mesures à pression ambiante qui est difficile à expliquer, si l'on considère que la "saturation" est propre à l'échantillon et vient de sa stoechiométrie.

La figure 4.10 compare les résultats de Yamauchi et al. [32] avec différentes mesures que

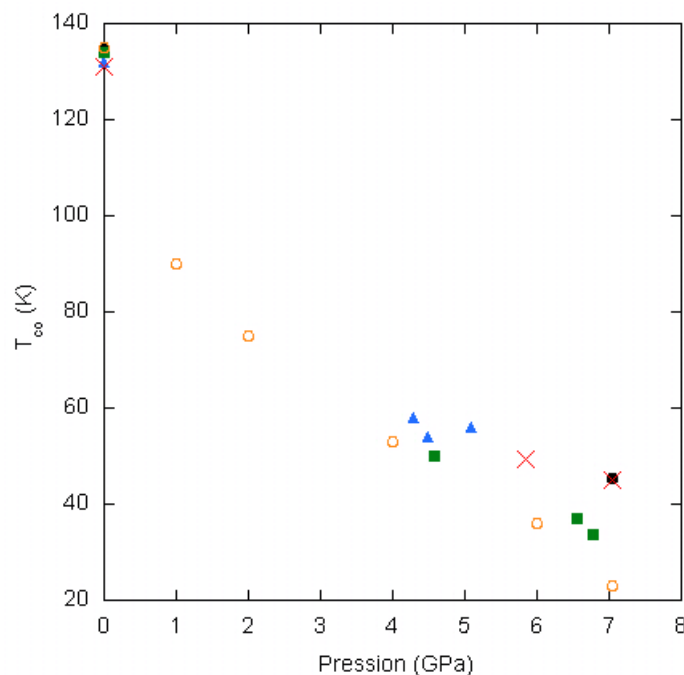


Fig. 4.10: Evolution de la température d'ordre de charge sous pression, pour 5 mesures différentes. Les cercles vides représentent la mesure figure 4.8.b. Les séries 2 et 3 sont respectivement représentées par des carrés et des croix.

nous avons réalisé. Nous observons bien une diminution de la température d'ordre de charge. Cependant la concordance de nos mesures d'une part avec les mesures de référence, mais aussi entre elles et d'une pression à l'autre n'est pas parfaite, et des écarts d'au moins 10 K environ, comparé à ce que l'on devrait obtenir sont observables.

4.4.2 Susceptibilité alternative

Un échantillon a été mesuré en susceptibilité alternative dans une cellule diamant. L'avantage de cette technique est la possibilité de rechercher la supraconductivité sous pression sans avoir à réaliser des contacts sur l'échantillon. Sur la figure 4.11 une mesure à 8.3 GPa est

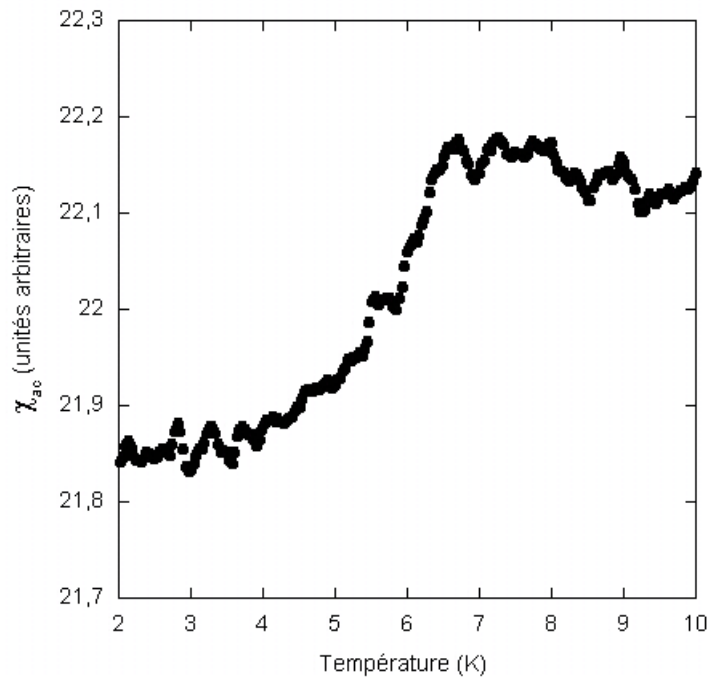


Fig. 4.11: Mesure de susceptibilité magnétique de $Na_{0.33}V_2O_5$ sous pression dans une cellule diamant à 8.3 GPa.

montrée, pour un champ alternatif d'environ 10^{-4} T et un champ continu de 0.1 T. Le champ continu a été appliqué pour supprimer la transition parasite due à des soudures à l'étain. On observe une transition à environ 6.7 K. En se référant aux mesures de susceptibilité de Yamauchi et al. [32], la température de transition pour cette pression semble un peu élevée, d'environ 1.5 K. Nous l'attribuons cependant à la phase supraconductrice ; pour comparaison, un morceau de plomb a été mesuré à pression ambiante avec le même dispositif, et l'amplitude de la transition de $Na_{0.33}V_2O_5$ représentait 30% de celle du plomb.

Finalement, cette technique nous aura permis d'observer la phase supraconductrice de $Na_{0.33}V_2O_5$ mais n'est pas appropriée aux mesures de champ critique, car dès que l'on augmente un peu le champ magnétique, ici au-delà de 0.3 T, il apparaît trop de bruit pour que la transition reste visible.

4.5 Conclusions

Nous avons réussi à mesurer plusieurs échantillons de $Na_{0.33}V_2O_5$ sous pression jusqu'à 7 GPa, et à suivre la transition d'ordre de charge qui reste bien visible. Cependant, nos tentatives d'observer la phase supraconductrice de $Na_{0.33}V_2O_5$ n'ont pas été fructueuses. Nous n'avons donc pas pu réaliser les mesures du champ critique et de son anisotropie, comme nous le souhaitions. Des problèmes de mesure sont apparus dès la pression ambiante. Ils ont probablement plusieurs causes, dont la plus importante nous a semblé être un écart à la stœchiométrie survenu avec le temps ou lors de la cuisson des contacts. Les contacts eux-mêmes ont souvent été problématiques, avec une forte résistance de contact, qui pourrait être relié au défaut précédent. Pour appuyer ce fait, une mesure de susceptibilité magnétique à 8.3 GPa, donc sur un échantillon non contacté, a permis d'observer la supraconductivité.

Enfin, des conditions de pression trop peu hydrostatiques pourraient avoir abîmé l'échantillon sous pression. Même si l'échantillon ne paraît pas abîmé après avoir été sorti de la cellule, il pourrait avoir été soumis à des contraintes sous pression qui auraient faussé la mesure.

La mise au point de la technique Bridgman modifiée est une avancée significative pour l'étude de la supraconductivité des échelles de spin, mais le présent travail montre la difficulté du sujet, alliant échantillons très sensibles et hautes pressions. C'est une des raisons pour lesquelles le domaine est encore très peu exploré, et les questions sur l'origine de la supraconductivité restent encore largement ouvertes.

Étant donné les problèmes auxquels nous avons été confrontés, les études futures nécessiteront une meilleure maîtrise des échantillons utilisés.

Conclusions et perspectives

La motivation de cette thèse a été d'étendre le champ des investigations de systèmes à électrons corrélés en conditions extrêmes, aux très hautes pressions et très basses températures. Nous avons étudié le diagramme de phase autour du point critique de composés d'ytterbium, et le comportement de systèmes à échelles de spins pour lesquels une phase supraconductrice est attendue sous pression. Une attention particulière a été portée à la qualité des conditions de pression, et des échantillons.

Dans cette démarche, nous avons mis au point une nouvelle technique de pression basée sur la technique Bridgman. Le but était de remplacer le milieu transmetteur de pression solide par un liquide pour améliorer les conditions de pression. Nous pouvons désormais atteindre 8 GPa dans une chambre de pression suffisamment grande pour accueillir des échantillons d'un millimètre de long. Sans être parfaitement hydrostatiques, les conditions de pression obtenues lors de nos différentes mesures ont montré une nette amélioration par rapport à la technique Bridgman. Une grosse partie de ce travail a consisté à tester différents milieux liquides et réunir les conditions nécessaires pour des gradients de pression les plus faibles possibles. Nous avons conçu un corps de cellule compact, compatible pour des mesures dans une dilution, dans le PPMS et sous hauts champs magnétiques.

Quelques améliorations sont encore souhaitables. L'adaptation de fils de mesure plus fins dans la chambre de pression devrait permettre d'éviter les fréquentes mises à la masse de l'échantillon qui apparaissent lors de la mise sous pression. L'utilisation de l'argon, pour des pressions plus hydrostatiques est peut-être envisageable, mais nécessiterait quelques modifications de la technique.

Des cellules à enclumes diamant nous ont permis d'accéder à des pressions plus élevées dans des conditions hydrostatiques, mais pour des échantillons de plus petite taille.

Les composés d'ytterbium YbAl_3 et YbCu_2Si_2 ont été choisis étant donné la bonne qualité des monocristaux disponibles, dans le but d'étudier leurs propriétés autour du point critique quantique.

Les mesures de la résistivité d' YbAl_3 dans une cellule Bridgman classique jusqu'à 21 GPa n'ont pas mis en évidence l'apparition d'un éventuel point critique quantique. Cependant, les forts gradients de pression présents dans la cellule ont abîmé l'échantillon et par conséquent peut-être faussé la mesure. Le même travail avec notre nouvelle technique de pression jusqu'à 6 GPa a conduit à des résultats beaucoup plus raisonnables. D'après l'analyse à basse température, nous nous approchons sous pression d'un point critique quantique, mais il doit se situer à beaucoup plus haute pression. Il semble difficile avec les techniques de pression dont nous disposons au laboratoire de l'atteindre.

La croissance d'un nouveau lot d' YbCu_2Si_2 en utilisant un creuset en oxyde de magnésium a permis d'obtenir des échantillons d'excellente qualité dont le rapport de résistivité résiduel

est au moins cinq fois plus grand que celui des meilleurs échantillons mesurés jusque là. Nous avons mis en évidence une anisotropie dans la résistivité d' YbCu_2Si_2 à pression ambiante qui n'avait encore jamais été constatée. Nous avons réalisé les premières mesures de chaleur spécifique d' YbCu_2Si_2 sous pression à proximité de son point critique quantique. La transition magnétique observée est nette, ce qui nous a permis de suivre l'apparition de la phase magnétique sous pression jusqu'à 7.6 GPa. La disparition brutale de la phase magnétique, qui n'est pas visible à 7.3 GPa jusqu'à 60 mK laisse plutôt penser à une transition du premier ordre. Une mesure de résistivité sous pression à 7.8 GPa a permis d'observer la transition de phase magnétique alors qu'elle n'était visible qu'à partir de 8.5 GPa lors des précédentes études de résistivité [55; 56] dans des conditions quasi-hydrostatiques. L'intérêt de la mesure d'échantillons de grande qualité dans de bonnes conditions de pression est ainsi mis en évidence. Cependant, les mesures dans une dilution à proximité du point critique quantique n'ont pas montré la présence d'une phase supraconductrice. Contrairement aux études précédentes, cette fois la qualité de l'échantillon ne peut être mis en cause. Deux mesures ont pu être réalisées en-dessous de 100 mK. Parmi les points à éclaircir, il reste la nature de cet ordre magnétique. Pour y répondre, des mesures de susceptibilité magnétique sous pression sont actuellement en cours au laboratoire. Des mesures supplémentaires de résistivité autour du point critique dans une dilution seraient souhaitables pour conclure plus formellement sur la présence ou non d'une phase supraconductrice. Enfin des mesures de résistivité dans une cellule diamant au-delà de 10 GPa permettrait d'étudier l'ensemble du diagramme de phase dans des conditions hydrostatiques.

Les mesures de résistivité sous pression jusqu'à 7 GPa de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ n'ont pas permis d'induire une phase supraconductrice et donc aucune mesure de champ critique n'a été réalisée. La cause principale à cela semble être une détérioration des échantillons, de bonne qualité au départ. Un écart à la stœchiométrie se serait produit au cours du temps ou lors de la préparation des contacts. Grâce aux bonnes conditions de pression, il a cependant été possible de suivre la température d'ordre de charge sous pression. Une meilleure maîtrise des échantillons serait souhaitable en vue d'une étude ultérieure.

Annexe

Annexe A

Montage d'une cellule Bridgman avec milieu liquide

La chambre de pression se monte directement sur l'enclume collée sur le bouchon inférieur, comme indiqué figure 2.5. La première étape consiste à usiner sur un petit tour mécanique l'anneau de pyrophyllite et deux rondelles de nylon. La pyrophyllite est usinée à une vitesse de 1400 tr/min et le nylon, qui fond facilement, à 350 tr/min.

Un cylindre de pyrophyllite est usiné au bon diamètre à l'aide d'un burin standard. Puis un trou au centre du cylindre est réalisé à l'aide de forets, jusqu'à la dimension souhaitée. On coupe alors des tranches de ce tube à une épaisseur d'environ 300 μm avec un petit burin. Ce burin de 50 μm d'épaisseur a été réalisé au laboratoire en carbure de tungstène pour résister à la pyrophyllite qui est très abrasive. Les anneaux ainsi obtenus sont alors poncés jusqu'à une épaisseur de 200 μm avec un papier abrasif de 1200 de taille de grains, pour obtenir une surface bien nette.

La préparation du tube de nylon est identique, mais à cause de son élasticité, on n'utilise que le foret de la taille souhaitée pour percer le trou et éviter de le déformer au lieu d'enlever de la matière. De fines tranches de 200 μm sont ensuite découpées, toujours sur le tour à l'aide d'un scalpel fixé à la "tourelle". Un foret de la taille du trou central est inséré dedans pour permettre la rigidité du tube lorsqu'on le coupe. La grosse difficulté dans la préparation du nylon est relative à son élasticité et sa tendance à fondre. Ainsi, il est difficile d'enlever de petites épaisseurs de nylon, inférieures à 10 μm , et les dimensions finales obtenues ne sont pas toujours celles que l'on souhaite. Typiquement, pour obtenir une rondelle de nylon de 2 mm de diamètre extérieur, on l'usine à 1.8 mm à l'extérieur avant de percer un trou au centre avec un foret de 1.6 mm. Du fait de l'élasticité de la rondelle, ce trou va l'élargir, et l'on obtiendra le diamètre extérieur souhaité. Les tranches sont ensuite poncées avec un papier abrasif en très bon état, de mêmes caractéristiques que celui utilisé pour la pyrophyllite.

Nous utilisons habituellement des enclumes en carbure de tungstène non magnétique de trois diamètres différents : 3.2, 3.3, et 3.5 mm. Les rondelles de pyrophyllite et de nylon ont alors des dimensions différentes, mais leurs proportions (rapports entre diamètres et épaisseurs) restent identiques. Lorsque les enclumes sont neuves, il est nécessaire d'écraser un disque de pyrophyllite entre les deux, sous un chargement de 10 kN par exemple. Nous avons en effet remarqué à plusieurs reprises des explosions inexplicables lors de la première utilisation d'enclumes. Une fois qu'un joint est écrasé contre une enclume, elle n'a plus le même aspect ; on observe des empreintes de pyrophyllite sur la table, qui pourraient augmenter sa rugosité

et contribuer au maintien du joint. Le tableau A.1 répertorie les dimensions du joint, suivant la taille des enclumes utilisées. L'anneau de pyrophyllite est ensuite collé sur la table de

Taille de la table	Diamètre intérieur de pyrophyllite	Hauteur de pyrophyllite	Diamètre intérieur de nylon	Hauteur de nylon
3.5 mm	2 mm	200 μm	1.6 mm	80-90 μm
3.3 mm	1.9 mm	190 μm	1.5 mm	75-85 μm
3.2 mm	1.8 mm	180 μm	1.45 mm	70-80 μm

Tab. A.1: Dimension des différents constituant du joint, suivant la taille de la table des enclumes.

l'enclume avec une solution de silicate de sodium. Pour l'isolation, on enduit entièrement la partie inclinée et centrale de l'enclume avec de l'époxy (araldite standard). On en applique aussi sur la parois extérieure du joint pour une meilleure tenue mécanique. Lorsque cette colle a durcit, on peut découper huit petites entailles triangulaires de colle en bordure extérieure du joint. On creuse alors huit fentes sur la largeur du joint aux endroits où la colle a été enlevée de la surface extérieure. Ces fentes doivent être profondes au plus aux deux tiers du joint et avoir pile la largeur des fils de platine qui seront insérés dedans. De cette façon, les fils sont assez enfoncés pour ne pas créer de masse contre l'enclume supérieure tout en ne fragilisant pas trop le joint. Les 8 entailles sur l'enclume sont alors recouvertes d'une couche d'araldite (prise rapide cette fois) suffisamment fine pour qu'elle n'entre pas dans les fentes.

On fait passer à travers les 4 trous du bouchon inférieur 4 paires de fils de cuivre torsadé de 250 μm de diamètre. On les soude à des relais en capton collés sur le dessus du bouchon. Les 4 trous sont alors rebouchés avec de l'araldite rapide partiellement polymérisée, pour qu'elle ne coule pas à l'intérieur des trous. Une petite goutte de cette colle sur la table de l'enclume, à l'intérieur du joint permet de fixer une première rondelle de nylon. On applati sur 1 mm l'extrémité de 8 fils de platine, d'environ un centimètre de long et recuits à la flamme d'un briquet. L'extrémité non aplatie est soudée sur un des 8 relais où les fils de cuivre ont déjà été soudés. On fixe alors les fils, avec un bout de scotch capton à 2 ou 3 mm de la fente où ils seront insérés. On place notre échantillon et le morceau de plomb dans la chambre. Tous deux doivent avoir 4 fils d'or soit soudés soit collés à la laque d'argent, et placés selon la configuration de la figure 2.4. Il est également possible de connecter les deux échantillons en série pour n'utiliser que 6 fils de mesure. Il faut alors que l'angle entre les fils de courant des deux échantillons soit d'environ 180°.

Il est nécessaire de gratter avec un scalpel toute la surface du plomb pour enlever la couche d'oxyde externe qui le rend isolant. On peut ensuite l'aplatir légèrement entre deux plaques de verre pour lui donner une surface bien lisse. 4 fils d'or de 12.5 μm sont soudés par décharge capacitive (avec une tension de 7 V pendant 10 ms).

Les extrémités des fils d'or coupées à la bonne dimension sont placées sur la rondelle de nylon, à peu près face à une fente. On enfonce alors chaque fil de platine dans une fente en ajustant sa longueur de façon à ce que son extrémité plate recouvre exactement un fil d'or sur la rondelle. Le fil de platine doit être un peu appuyé sur l'or de façon à maintenir l'échantillon en place et à réaliser les contacts à pression ambiante.

On réduit en fine poudre de la pyrophyllite que l'on mélange avec une petite pointe d'araldite. On remplit alors les fentes du joint avec ce mélange qui contribue à éviter les masses. Une petite goutte d'araldite rapide est posée sur un des fils de platine à l'intérieur de la chambre. On y fixe la rondelle supérieure de nylon, pour éviter qu'elle ne soit emportée lorsque l'on immergera la cellule dans le milieu liquide. On visse alors le bouchon inférieur sur le corps de la cellule. On verse environ 1 mL de liquide à l'intérieur pour bien immerger le joint. On pose alors le piston par-dessus sans appuyer puis on referme la cellule. Lors du chargement sous la presse, on augmente rapidement la force, au moins jusqu'à 5 kN pour que l'étanchéité se crée.

Bibliographie

- [1] B. Bireckoven and J. Wittig, "A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa : Pb as a low temperature manometer," *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **21**, 841 (1988).
- [2] A. Eiling and J. S. Schilling, "Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300 K and 0-10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range ; superconductivity under pressure in Pb, Sn, and In," *J. Phys. F : Metal Phys.* **11**, 623 (1981).
- [3] G. Anderson, B. Sundqvist, and G. Bäckström, "A high-pressure cell for electrical resistance measurements at hydrostatic pressures up to 8 GPa : Results for Bi, Ba, Ni and Si," *J. Appl. Phys.* **65**, 3943 (1989).
- [4] B. Sundqvist, "Low t hydrostatic limits of n-pentane/iso-pentane mixture measured by a self-supporting manganin pressure gauge," *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **20**, 984 (1987).
- [5] G. Piermarini, S. Block, and J. Barnett, "Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar," *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [6] G. Piermarini, S. Block, J. Barnett, and R. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbars," *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [7] V. A. Sidorov and R. A. Sadykov, "Hydrostatic limits of Fluorinert liquids used for neutron and transport studies at high pressure," *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, S3005 (2005).
- [8] T. Sakai, T. Kagayama, and G. Oomi, "Application of the strain gauge method to thermal expansion measurement under high pressure and high magnetic field," *J. Mater. Process. Technol.* **85**, 224 (1999).
- [9] P. Bridgman, "Explorations toward the limit of utilizable pressures," *J. Appl. Phys.* **12**, 461 (1941).
- [10] R. Lortz, A. Junod, D. Jaccard, Y. Wang, C. Meingast, T. Masui, and S. Tajina, "Evolution of the specific-heat anomaly of the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O₇ under the influence of doping through application of pressure up to 10 GPa," *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, 4135 (2005).
- [11] D. Jaccard, E. Vargoz, K. Alami-Yadri, , and H. Wilhelm, "Transport properties of heavy fermion compounds," *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 412 (1998).
- [12] A. Demuer, C. Marcenat, J. Thomasson, R. Calemczuk, B. Salce, P. Lejay, D. Braithwaite, and J. Flouquet, "Calorimetric study of CeRu₂Ge₂ under continuously swept hydrostatic pressure up to 8 GPa," *J. Low Temp. Phys.* **120**, 245 (2000).
- [13] P. F. Sullivan and G. Seidel, "Steady-state, ac-temperature calorimetry," *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- [14] M. Méasson, "La skutterudite PrOs₄Sb₁₂ : supraconductivité et corrélations," Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.

- [15] P. Alireza and S. Julian, "Susceptibility measurements at high pressures using a microcoil system in an anvil cell," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4728 (2003).
- [16] E. Colombier and D. Braithwaite, "Simple adaptation of the Bridgman high pressure technique for use with liquid media," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 093903 (2007).
- [17] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Univ. Press, ADDRESS, 1996).
- [18] N. Mōri, H. Takahashi, and N. Takeshita, "Low-temperature and high-pressure apparatus developed at ISSP, University of Tokyo," *High Press. Res.* **24**, 225 (2004).
- [19] T. Nakanishi, N. Takeshita, and N. Mōri, "A newly developed high-pressure cell by using modified bridgman anvils for precise measurements in magnetic fields at low temperatures," *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1828 (2002).
- [20] H. Fukazawa, N. Yamatoji, Y. Kohori, C. Terakura, N. Takeshita, Y. Tokura, and H. Takagi, "Manometer extension for high pressure measurement : Nuclear quadrupole resonance study of Cu_2O with a modified Bridgman anvil cell up to 10 GPa," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 015106 (2007).
- [21] L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, "Toroid type high-pressure device : history and prospects," *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
- [22] A. Rüetschi and D. Jaccard, "Adaptation of the Bridgman anvil cell to liquid pressure mediums," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123901 (2007).
- [23] T. Varga, A. P. Wilkinson, and R. J. Angel, "Fluorinert as a pressure-transmitting medium for high-pressure diffraction studies," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4564 (2003).
- [24] B. Sundqvist, "Comment on "Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells" [*Rev. Sci. Instrum.* 75, 4450 (2004)]," *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 057101 (2005).
- [25] O. Sandberg and B. Sundqvist, "Thermal properties of two low viscosity silicone oils as functions of temperature and pressure," *J. Appl. Phys.* **53**, 8751 (82).
- [26] Y. Shen, R. S. Kumar, M. Pravica, and M. F. Nicol, "Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells," *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4450 (2004).
- [27] D. D. Ragan, D. R. Clarke, and D. Schiferl, "Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 494 (1996).
- [28] T. Itou, K. Kanoda, K. Murata, T. Matsumoto, K. Hiraki, and T. Takahashi, "Collapse of charge order in a quasi-one-dimensional organic conductor with a quarter-filled band," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216408 (2004).
- [29] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, and N. Shirakawa, "Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium Daphne 7373," *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2490 (1997).
- [30] R. J. Vaisnys and P. W. Montgomery, "Materials for ultrahigh pressure sealing in Bridgman anvil devices," *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 985 (1964).
- [31] A. Balchan and H. G. Drickamer, "High pressure electrical resistance cell, and calibration points above 100 Kilobars," *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 308 (1961).
- [32] T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Mōri, "Pressure-Induced Superconductivity in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ beyond Charge Ordering," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057002 (2002).
- [33] K. Andres, J. Graebner, and H. Ott, "4f-virtual-bound-state formation in CeAl_3 at low temperatures," *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1779 (1975).

- [34] F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, “Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism : CeCu_2Si_2 ,” *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [35] F. Grosche, I. Walker, S. Julian, N. Mathur, D. Freye, M. Steiner, and G. Lonzarich, “Superconductivity on the threshold of magnetism in CePd_2Si_2 and CeIn_3 ,” *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 2845 (2001).
- [36] J. Kondo, “Resistance minimum in dilute magnetic alloys,” *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [37] S. Doniach, “The Kondo lattice and weak antiferromagnetism,” *Physica B* **91**, 231 (1977).
- [38] T. T. R. Settai and Y. Önuki, “Recent advances in Ce-Based heavy-fermion superconductivity and fermi surface properties,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051003 (2007).
- [39] K. Kadowaki and S. Woods, “Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds,” *Solid State Comm.* **58**, 507 (1986).
- [40] N. Tsujii, K. Yoshimura, and K. Kosuge, “Deviation from the Kadowaki-Woods relation in Yb-based intermediate-valence systems,” *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 1993 (2003).
- [41] H. Kontani, “Generalized Kadowaki-Woods relation in heavy fermion systems with orbital degeneracy,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 515 (2004).
- [42] J. Lawrence, G. Kwei, P. Canfield, J. DeWitt, and A. Lawson, “ L_{III} x-ray absorption in Yb compounds : Temperature dependence of the valence,” *Phys. Rev. B* **49**, 1627 (1994).
- [43] L. Tjeng, S.-J. Oh, E.-J. Cho, H.-J. Lin, C. Chen, G.-H. Gweon, J.-H. Park, J. Allen, T. Suzuki, M. Makivi?, and D. L. Cox, “Temperature dependence of the kondo resonance in YbAl_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1419 (1993).
- [44] L. Moreschini, C. Dallera, J. Joyce, J. Sarrao, E. Bauer, V. Fritsch, S. Bobev, E. Carpene, S. Huotari, G. Vankó, G. Monaco, P. Lacovig, G. Panaccione, A. Fondacaro, G. Paolicelli, P. Torelli, and M. Grioni, “Comparison of bulk-sensitive spectroscopic probes of Yb valence in Kondo systems,” *Phys. Rev. B* **75**, 035113 (2007).
- [45] T. Ebihara, S. Uji, C. Terakura, T. Terashima, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Inada, and Y. Onuki, “Single-crystal growth and de Haas-van Alphen effect of YbAl_3 ,” *Physica B* **281-282**, 754 (2000).
- [46] A. Cornelius, J. Lawrence, T. Ebihara, P. Riseborough, C. Booth, M. Hundley, P. Pagliuso, J. Sarrao, J. Thompson, M. Jung, A. Lacerda, and G. H. Kwei, “Two energy scales and slow crossover in YbAl_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **88**, 117201 (2002).
- [47] A. Murani, “Observation of f-band hybridization gap in the anomalous rare-earth compound YbAl_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1444 (1985).
- [48] E. Bauer, C. Booth, J. Lawrence, M. Hundley, J. Sarrao, J. Thompson, P. Riseborough, and T. Ebihara, “Anderson lattice behavior in $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3$,” *Phys. Rev. B* **69**, 125102 (2004).
- [49] S. Ohara, G. Chen, and I. Sakamoto, “Effect of pressure on transport properties of mixed-valence compound YbAl_3 ,” *J. Alloys Comp.* **323 ?324**, 632 (2001).
- [50] H. J. van Daal, P. B. van Aken, and K. H. J. Buschow, “The seebeck coefficient of YbAl_2 and YbAl_3 ,” *Phys. Lett. A* **19**, 246 (1974).
- [51] K. Alami-Yadri, H. Wilhelm, and D. Jaccard, “Electrical resistivity of YbInAu_2 and YbCuAl up to 8 GPa,” *Solid State Comm.* **108**, 279 (1998).

- [52] G. Knebel, D. Braithwaite, G. Lapertot, P. C. Canfield, and J. Flouquet, “Magnetically ordered Kondo lattice in YbNi_2Ge_2 at high pressure,” *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 10935 (2001).
- [53] W. Rieger and E. Parthe, “Ternäre erdalkali- und seltene erdmetall-silicide und -germanide mit ThCr_2Si_2 -struktur,” *Monatsh. Chem.* **100**, 444 (1969).
- [54] B. Sales and R. Viswanathan, “Demagnetization due to interconfiguration fluctuation in the RE- Cu_2Si_2 compounds,” *J. Low Temp. Phys.* **23**, 449 (1976).
- [55] K. Alami-Yadri, H. Wilhelm, and D. Jaccard, “Pressure-induced magnetically ordered kondo lattice state in YbCu_2Si_2 ,” *Eur. Phys. J. B* **6**, 5 (1998).
- [56] H. Winkelmann, M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, J. Sanchez, P. Vulliet, K. Alami-Yadri, and D. Jaccard, “Direct observation of a magnetically ordered state in YbCu_2Si_2 under high pressure,” *Phys. Rev. B* **60**, 3324 (1999).
- [57] K. Alami-Yadri and D. Jaccard, “High pressure electrical resistivity of YbCu_2Si_2 ,” *Solid State Comm.* **100**, 385 (1996).
- [58] N. Tsujii, H. Kitazawa, T. Aoyagi, T. Kimura, and G. Kido, “Non-fermi liquid behavior in YbCu_2Si_2 ,” *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 349 (2007).
- [59] T. Shimizu, H. Yasuoka, Z. Fisk, and J. Smith, “ ^{63}Cu NMR and susceptibility studies of YbCu_2Si_2 single crystal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4113 (1987).
- [60] H. Montgomery, “Method for measuring electrical resistivity of anisotropic materials,” *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [61] B. Logan, S. Rice, and R. Wick, “Series for computing current flow in a rectangular block,” *J. Appl. Phys.* **42**, 2975 (1971).
- [62] C. Bergemann, “Exact voltage and current distribution in the rectangular geometry,” *J. Appl. Phys.* **98**, 043707 (2005).
- [63] D. Wohlleben and B. Wittershagen, “Resistivity anomalies due to valence fluctuations,” *Adv. Phys.* **34**, 403 (1985).
- [64] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. Pépin, and P. Coleman, “The break-up of heavy electrons at a quantum critical point,” *Nature* **424**, 524 (2003).
- [65] T. Moriya and K. Ueda, “Antiferromagnetic spin fluctuation and superconductivity,” *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299 (2003).
- [66] H. Yuan, M. Nicklas, Z. Hossain, C. Geibel, and F. Steglich, “Quantum phase transition in the heavy-fermion compound YbIr_2Si_2 ,” *Phys. Rev. B* **74**, 212403 (2006).
- [67] C. Pfleiderer, G. McMullan, S. Julian, and G. Lonzarich, “Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure,” *Phys. Rev. B* **55**, 8330 (1997).
- [68] A. Holmes, D. Jaccard, and K. Miyake, “Signatures of valence fluctuations in CeCu_2Si_2 under high pressure,” *Phys. Rev. B* **69**, 024508 (2004).
- [69] I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Brison, W. Assmus, and J. Flouquet, “Transport measurements of the heavy fermion superconductor CeCu_2Si_2 under pressure,” *J. Low Temp. Phys.* **118**, 113 (2000).
- [70] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, and E. Vargoz, “Magnetism and superconductivity in heavy fermion compounds at high pressure,” *Physica B* **259-261**, 1 (1999).
- [71] F. Steglich, “Twenty-five years of heavy-fermion superconductivity,” *Physica B* **359**, 326 (2005).

- [72] E. Dagotto, “Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity,” *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [73] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, “Superconductivity in ladders and coupled planes,” *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
- [74] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mōri, and K. Kinoshita, “Superconductivity in the ladder material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- [75] D. Braithwaite, T. Nagata, I. Sheikin, H. Fujino, J. Akimitsu, and J. Flouquet, “Upper critical field of the spin ladder system $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$,” *Solid State Comm.* **114**, 533 (2000).
- [76] T. Nakanishi, N. Motoyama, H. Mitamura, N. Takeshita, H. Takahashi, H. Eisaki, S. Uchida, T. Goto, H. Ishimoto, and N. Mōri, “Anisotropy of the upper critical field of the spin-ladder $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$,” *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 449 (2001).
- [77] T. Yamauchi, M. Isobe, and Y. Ueda, “Charge order and superconductivity in vanadium oxides,” *Solid State Sci.* **7**, 874 (2005).
- [78] H. Yamada and Y. Ueda, “Charge and magnetic ordering in $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($A=\text{Na}, \text{Ag}, \text{Li}$),” *Physica B* **284-288**, 1651 (2000).
- [79] G. Obermeier, D. Ciesla, S. Klimm, and S. Horn, “Pressure dependence of phase transitions in the quasi-one-dimensional metal-insulator transition system $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$,” *Phys. Rev. B* **66**, 085117 (2002).
- [80] H. Yamada and Y. Ueda, “Magnetic, Electric and Structural Properties of $\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($A=\text{Na}, \text{Ag}$),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2735 (1999).
- [81] A. Millis, “Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems,” *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).

Liste des publications et communications

Publications :

E. Colombier, D. Braithwaite

Simple adaptation of the Bridgman high pressure technique for use with liquid media.
Rev. Sci. Instrum., **78**, 093903 (2007)

E. Colombier, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, G. Knebel, J. Flouquet

High pressure transport and micro-calorimetry studies on high quality YbCu_2Si_2 single crystals.

Soumis prochainement à Phys. Rev. B

Proceeding de congrès :

E. Colombier, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, G. Knebel, J. Flouquet

High pressure transport and micro-calorimetry studies on quantum phase transitions in Yb heavy fermion systems.

Proceedings of Joint XXI AIRAPT International Conference & XLV EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology, (Catania, 2007).

A paraître dans Journal of Physics : Conference Series (2008)

Communications dans des congrès nationaux :

E. Colombier, D. Braithwaite

Adaptation d'un milieu transmetteur de pression liquide aux cellules Bridgman
Ecole Nouveaux Etats Electroniques de la Matière, Aussois (2006), présentation d'un poster

E. Colombier, D. Braithwaite

Etude sous pression du système à échelles de spin $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$

10èmes Journées de la Matière Condensée, Toulouse (2006), présentation d'un poster

E. Colombier, D. Braithwaite, G. Lapertot, B. Salce, G. Knebel, J. Flouquet

High pressure transport and micro-calorimetry studies on quantum phase transitions in Yb heavy fermion systems.

Congrès général de la Société Française de Physique, Grenoble (2007), présentation d'un poster

Abstract

Instrumental development for resistivity measurements under hydrostatic pressure. Study of ytterbium-based strongly correlated electron systems and compounds from $A_{0.33}V_2O_5$ family.

The aim of this work is to extend the range of possible investigations in extreme conditions of high pressure and low temperature in order to study the phase diagram (p,T) around the quantum critical point for ytterbium-based strongly correlated electron compounds, and also the superconducting phase which appears under pressure in spin-ladder compounds from $A_{0.33}V_2O_5$ family. Particular emphasis is made on high quality crystals and good hydrostatic conditions.

To achieve this, we developed a new technique to measure resistivity under pressure up to 8 GPa with an available chamber volume which allows millimetric samples. This development work consisted in the adaptation of a liquid transmitting medium to the Bridgman pressure cell which uses a solid medium. A success rate higher than 80% was obtained.

This technique was used for the study of the compounds measured during this thesis.

We showed that no magnetic phase exists under pressure up to about 6 GPa for $YbAl_3$, down to 2 K.

Resistivity measurements on high quality $YbCu_2Si_2$ single crystals showed anisotropy, and the resistivity tensor was calculated by the Montgomery method. This compound is magnetic above pressures around 8 GPa. We performed resistivity and specific heat measurements under pressure to investigate precisely the phase diagram in the vicinity of the magnetic phase appearance. Measurements down to 60 mK in this pressure area found no evidence of superconductivity, which has so far still never been found at an ytterbium quantum critical point. Resistivity measurements were performed on the spin ladder compound $Na_{0.33}V_2O_5$ up to 7 GPa. Whereas this pressure must be high enough to observe the superconducting phase, we didn't observe any transition. We discuss about experimental reasons for this.

KEYWORDS

Correlated electron systems
Ytterbium-based intermediate valence compounds
Spin-ladder compounds
High hydrostatic pressure
Quantum critical point
Unconventionnal superconductivity

Résumé

Cette thèse vise à étendre la gamme des investigations possibles en conditions extrêmes de hautes pressions et basses températures pour étudier d'une part le diagramme de phase (p, T) autour du point critique quantique de composés à électrons corrélés à base d'ytterbium, et d'autre part la phase supraconductrice qui apparaît sous pression dans des systèmes à échelles de spins de la famille $A_{0.33}V_2O_5$. Nous nous attachons à mesurer des cristaux de très bonne qualité dans des conditions de pression hydrostatique.

Dans ce but, une nouvelle technique de mesure de résistivité sous pression a été mise au point pour atteindre 8 GPa avec un volume de travail permettant des échantillons de taille millimétrique. Ce développement instrumental a consisté à adapter un milieu transmetteur de pression liquide à la technique de la cellule Bridgman qui en utilise un solide. Le taux de réussite au montage est supérieur à 80%. Cette technique a contribué à l'étude des différents composés mesurés au cours de cette thèse.

Nous avons montré qu'aucune phase magnétique n'apparaît sous pression au-dessus de 2 K pour le composé $YbAl_3$, jusqu'à 6 GPa.

Des mesures de résistivité sur des monocristaux d' $YbCu_2Si_2$ de très bonne qualité ont mis en évidence une anisotropie. Le tenseur de résistivité a été déterminé par la méthode de Montgomery. $YbCu_2Si_2$, qui est magnétique à partir d'environ 8 GPa a été mesuré sous pression en chaleur spécifique et en résistivité. Un diagramme de phase plus précis a été établi. Des mesures jusqu'à environ 60 mK dans un cryostat à dilution n'ont pas mis en évidence l'apparition d'une phase supraconductrice. La question de la présence d'une phase supraconductrice à proximité d'une instabilité magnétique dans les composés d'ytterbium reste ouverte.

Enfin, la mesure du composé $Na_{0.33}V_2O_5$ jusqu'à 7 GPa n'a pas permis d'observer la supraconductivité, qui doit pourtant apparaître à cette pression. Nous discutons des raisons expérimentales qui peuvent en être la cause.

MOTS CLÉS

Systèmes à électrons corrélés
Composés d'ytterbium à valence intermédiaire
Composés à échelles de spins
Fortes pressions hydrostatiques
Point critique quantique
Supraconductivité non conventionnelle