

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Badji Mokhtar - Annaba University
Université Badji Mokhtar - Annaba



جامعة باجي مختار
عناية

Année : 2014

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Etude magnétique du système nanométrique YBCO/YIG

Option : Physique des matériaux

Par

Mounia GASMI

Directeur de thèse: KHENE Samir Prof. Univ. d'Annaba

Devant le Jury

Président: EL AKRMI Abdessetar Prof. Univ. d'Annaba

Examineurs: LAYADI Abdelhamid Prof. Univ. de Sétif
MOSBAH Fayçal Prof. Univ. de Constantine
AMIRA Abderrezak Prof. Univ. de Jijel

Remerciements

Les expériences présentées dans cette étude ont été toutes réalisées à l'institut Néel du centre national de la recherche scientifique (CNRS) de Grenoble. Le dépeuillement des données expérimentales, leurs interprétations, la rédaction de cette thèse et des articles scientifiques ont été faits à Annaba.

Je tiens à remercier Monsieur A. El Akermi, Professeur à l'université d'Annaba pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury de thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur F. Mosbah, Professeur à l'université de Constantine, Monsieur A. Layadi, Professeur à l'université de Sétif et Monsieur A. Amira, Professeur à l'université de Jijel pour avoir bien voulu accepter la pénible tâche d'examiner ce travail.

Je suis heureuse de remercier Monsieur S. Khène, Professeur à l'université d'Annaba de m'avoir proposée ce sujet de recherche et d'avoir bien voulu en assurer la direction scientifique.

Pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour réaliser ce travail, je tiens à remercier G.Fillion, J. Marcus, R. Haettel, S. Pairis, D. Fruchart, A. Lienard, L. Bogani, L. Ortega, H. ElKebir et B.Barbara.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مغناطيسية للنظام النانومتري YBCO/YIG .

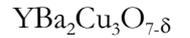
قمنا بوصف دقيق للإجراءات المتبعة لتحضير بودرة أكسيد الديتيريوم, الباريوم والنحاس وبودرة أكسيدات الحديد والديتيريوم و شرحنا الطرق المستعملة لتقليص أبعاد حبيباته إلى غاية 80 نانومتر و لمزج البذرتين مع اجتناب تكسد الحبيبات.

أظهرت التغيرات الحرارية للمغطة تحت حقل مغناطيسي معدوم أنه بالرغم من إضافة 5 و 9 بالمائة لمادة غير فائقة الناقلية (أكسيدات الحديد والديتيريوم) في مادة فائقة الناقلية (أكسيد الديتيريوم, الباريوم والنحاس) فإن نوعية الناقلية الفائقة لعيناتنا لم تتأثر كثيراً بذلك . بينت نتائجنا أن إضافة أكسيدات الحديد والديتيريوم بكميات قليلة جدا بين 0 و 0,5 سمح برفع كثافة التيار الحرج. و في هذا الصدد, اقترحنا قانون تجريبي لتغير التيار الحرج بدلالة النسبة المئوية لأكسيدات الحديد والديتيريوم المضافة.

و في سياق آخر, أثبتنا تعايش حالتي الفيرومغناطيسية و فائقة الناقلية في الجزيئات الصغيرة لأكسيد الديتيريوم والباريوم والنحاس عند درجة الحرارة 4,2 كلفن. من أجل حقل أقل من حقل عتبة الذي يتناقص مع درجة الحرارة و النسبة المئوية لأكسيدات الحديد والديتيريوم والباريوم المضافة, تأكدت هيمنة المجالات النانومترية فائقة الناقلية داخل العينة . عندما نزيد من قيمة الحقل أكثر من حقل العتبة, يستقيم السبين الموجود داخل المجالات النانومترية فائقة الناقلية بشكل متوازي في اتجاه الحقل المطبق لتنتج عنها حالة فيرومغناطيسية تدعم المجالات النانومترية الفيرومغناطيسية المتواجدة أصلا على سطح العينة . في ما يخص الحقل المتناقص, يتجمع السبين الموجود داخل المجالات النانومترية فائقة الناقلية المتواجدة داخل العينة من جديد ليشكل أزواج كوبر. لا تتعايش حالتي الناقلية الفائقة و الفيرومغناطيسية بصفة منتظمة داخل العينة و إنما تتواجد داخل مجالات نانومترية منفصلة عن بعضها البعض.

بينت تغيرات الحقل بدلالة كثافة التيار الحرج وجود آليتين للاصطياد: اصطياد في مجال الحقل الضعيف و اصطياد في مجال الحقل المرتفع. اسندنا الآلية الأولى لاصطياد من نوع دوامة – مانع السطح الذي يتغير بسرعة بدلالة الحقل مقارنة بالآلية الثانية من نوع سبين – دوامة الخاصة بمجال الحقل المرتفع. أظهرت التغيرات الحرارية للتيار الحرج وجود آليتين للاصطياد : اصطياد تحت تأثير درجة حرارة منخفضة و اصطياد تحت تأثير درجة حرارة مرتفعة ناتجتين عن الفعل الحراري.

الكلمات الجوهرية :



الحبيبات النانومترية

التيار الحرج

الفيرومغناطيسي

فائقة الناقلية

المجالات النانومترية

الاصطياد

Abstract

This work is a magnetic study of nanosized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YBCO/YIG) powders.

A detailed description of the used procedures to elaborate the nanometrical YBCO/YIG system has been presented. In particular, the used ways to reduce the grains size below 80 nm and to mix these grains avoiding their coagulation have been explained.

The thermal variations of Zero Field Cooled magnetizations have shown that the addition of 5 and 9% in weight of a non-superconductor material (YIG) into a superconducting matrix (YBCO) has not damaged the samples superconducting quality. In another way, our results have shown that the incorporation of YIG in very low quantities, between 0 and 0.5% in weight of YIG, has increased the value of critical current J_C of YBCO. An empirical law of the critical current density J_C variation versus the added YIG percentage has been proposed.

The coexistence of ferromagnetism and superconductivity in nanosized powders of YBCO has been established at 4.2 K. For H less than a threshold field H^* which is a decreasing function of temperature and added YIG percentage, there is a predominance of the superconducting nano domains in the sample. When the field increases beyond H^* , the spins into the superconducting nano domains line up along the applied field direction to create a ferromagnetism phase that reinforces the ferromagnetic nano domains that are on the sample surface. In decreasing field, the spins of superconducting nano domains that occupy the sample volume condense to reform Cooper pairs. Superconductivity and ferromagnetism in YBCO do not exist uniformly in the sample but are phase-separated in nano domains.

The field dependence of critical current density J_C has revealed the existence of two pinning mechanisms: a pinning at low field and a pinning at higher field. The first mechanism has been attributed to a vortex-surface barrier pinning which varies more rapidly with H than the one of spin-vortex type controlling the high field cycle. The thermal variation of J_C has also unveiled the existence of two pinning mechanisms: a pinning in low- T region and a pinning at higher temperatures which are connected to thermal effects.

Key - words :

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Nanoparticles, Critical current, Ferromagnetism, Superconductivity, Nano domains, Pinning.

Résumé

Ce travail est une étude magnétique des poudres nanométriques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (YBCO) et de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YBCO/YIG).

Une description détaillée des procédures utilisées pour élaborer le système nanométrique YBCO/YIG a été présentée. En particulier, les voies usitées pour réduire la taille des grains en dessous de 80 nm et pour mélanger ces grains tout en évitant leur coagulation ont été expliquées.

Les variations thermiques des aimantations *Zero Field Cooled* de nos pastilles ont montré que l'ajout de 5 et 9 % en masse d'un matériau non supraconducteur (YIG) dans une matrice supraconductrice (YBCO) n'a pas détérioré la qualité supraconductrice des échantillons. Par ailleurs, nos résultats ont montré que l'incorporation du YIG en très faibles quantités, entre 0 et 0.5%, permettait d'augmenter la densité du courant critique J_C de l'YBCO. Une loi empirique de la variation du courant critique J_C en fonction du pourcentage du YIG ajouté a été proposée.

La coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans les nanoparticules d'YBCO a été établie à 4.2 K. Pour un champ H inférieur à un champ seuil H^* , qui est une fonction décroissante de la température et du pourcentage de YIG ajouté, il y a prédominance des nano domaines supraconducteurs dans l'échantillon. Quand le champ augmente au-delà de H^* , les spins à l'intérieur des nano domaines supraconducteurs s'alignent le long de la direction du champ appliqué pour créer une phase ferromagnétique qui renforce les nano domaines ferromagnétiques situés sur la surface de l'échantillon. En champ décroissant, les spins des nano domaines supraconducteurs qui occupent le volume de l'échantillon se condensent pour reformer les paires de Cooper. La supraconductivité et le ferromagnétisme n'existent pas uniformément dans l'échantillon mais sont confinés dans des nano domaines séparés.

La dépendance en champ de la densité du courant critique J_C a révélé l'existence de deux mécanismes de piégeage : un piégeage à bas champ et un piégeage à haut champ. Le premier mécanisme a été attribué à un piégeage de type vortex-surface qui varie plus rapidement avec H que celui de type spin-vortex contrôlant le cycle à haut champ. La variation thermique de J_C a également dévoilé l'existence de deux mécanismes de piégeage : un piégeage dans la région des basses températures et un piégeage aux hautes températures qui sont connectés à des effets thermiques.

Mots clés :

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Nanoparticules, Courant critique, Ferromagnétisme, Supraconductivité, Nano domaines, Piégeage.

Liste des tableaux

Ch. 1 : Notions théoriques et structures des échantillons

Tableau 1.1 : Quelques éléments purs supraconducteurs de type I. T_C est la température de transition et $B_C(0)$ le champ critique thermodynamique à 0 K (adapté de A.C.Rose-Innes et E.H.Rhoderick, 1969 ^[31], (*) d'après B.T.Mathias, 1953 ^[32], adapté de C.Kittel, 1986 ^[33]).

Tableau 1.2 : Températures de transition et champs critiques supérieurs de quelques matériaux supraconducteurs de type II. (1) Éléments purs (d'après B.Bleaney et B.I.Bleaney, 1976 ^[35]), (2) Composés A-15, (3) Phases de Chevrel, (4) Matériaux organiques, (5) Oxydes à haut T_C (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[34]).

Tableau 1.3 : Températures critiques à pression ambiante de quelques supraconducteurs à haut T_C (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

Tableau 1.4 : Caractéristiques à $T = 0$ K de trois supraconducteurs à haut T_C (adapté de M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

Tableau 1.5 : Valeurs des coefficients H^* , α , β et γ pour deux formes particulières de l'échantillon.

Ch. 2 : Techniques expérimentales

Tableau 2.1 : Classification des différents événements intervenant dans le MEB ^[141].

Ch. 3 : Elaboration et caractérisation

Tableau 3.1 : Produits utilisés dans l'élaboration de la poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Tableau 3.2 : Facteurs les plus employés.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des produits de départ.

Tableau 3.4 : Résumé des différentes expériences effectuées sur les pastilles ybcopur et ybcogyg.

Ch. 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.1 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcopur.*

Tableau 4.2 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig0.5pc.*

Tableau 4.3 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig1pc.*

Tableau 4.4 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig2pc.*

Tableau 4.5 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig9pc.*

Tableau 4.6 : *Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig20pc.*

Tableau 4.7 : *Paramètres d'ajustement avec les relations 4.7 et 4.8. Pour $T = 4.2$ K, les données ont été ajustées de 0 à 10 T alors que pour $T = 10, 20, 40$ K, elles n'ont été ajustées que de 0 à 3.5 T.*

Tableau 4.8 : *Valeurs de l'ajustement avec les relations 4.1 à et 4.11 pour des valeurs du champ comprises entre 0 et 25 T.*

Tableau 4.9 : *Valeurs des paramètres d'ajustement avec la relation 4.12 pour plusieurs pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à la même température 4.2 K.*

Annexe C

Tableau 1 : *Grandeurs dans les systèmes SI et c.g.s. gauss.*

Tableau 2 : *Quelques équations utiles.*

Table des figures

Ch. 1 : Notions théoriques et structures des échantillons

Fig.1.1 : Diagramme de phases d'un supraconducteur de type I.

Fig.1.2 : Aimantation en fonction du champ magnétique d'un supraconducteur de type I. L'état Meissner est caractérisé par un diamagnétisme parfait.

Fig.1.3 : Aimantation en fonction du champ magnétique pour d'un supraconducteur de type II. Dans l'état mixte, l'effet Meissner est partiel.

Fig.1.4 : Différents états dans un supraconducteur de type II (adapté de M.Decroux et Q.Fisher, 1989 ^[36]).

Fig.1.5 : Réseau triangulaire d'Abrikosov.

Fig.1.6 : Structure d'un vortex (adapté de A. M. Ettohmi, 1994 ^[37]).

Fig.1.7 : Diagramme de phases d'un supraconducteur de type II, supposé parfait.

Fig.1.8 : Variation en fonction de la température des trois champs critiques d'un supraconducteur de type II, de taille finie.

Fig.1.9 : Représentation schématique (a) du composé isolant $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et (b) de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

Fig.1.10 : Structure cristalline de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ illustrant les chaînes CuO et les plans CuO_2 . Cette figure donne aussi la zone de Brillouin orthorhombique correspondante, avec une indication des points de symétrie (d'après W.E.Pickett, 1989 ^[68]).

Fig.1.11 : Courbes d'aimantation $M(H)$ d'un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ pour une vitesse $dH/dt = 0.47 \text{ T/min}$ avec H parallèle à l'axe c (d'après S.Khène, 1999 ^[1a]).

Fig.1.12 : (a) Représentation schématique de l'état mixte où les vortex forment un réseau hexagonal. (b) Force de Lorentz $\mathbf{z} \times \mathbf{f}$ agissant sur une ligne de flux en présence d'un courant \mathbf{J} (adapté de Buckel, d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

Fig.1.13 : Processus d'aimantation dans le cadre du modèle de Bean. La courbe en pointillés est expérimentale. C'est celle d'un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ effectuée pour une vitesse $dH/dt = 0.47 \text{ T/min}$, H parallèle à l'axe c et $T = 15 \text{ K}$. B est la densité de flux qui règne à

l'intérieur d'un échantillon de forme cylindrique, r est une distance comptée à partir de son milieu. B_0 est la valeur de la densité de flux au niveau de l'interface échantillon/vide. Pour $H = H^*$, les vortex atteignent le centre de l'échantillon. La densité d'aimantation est la surface comprise entre B et B_0 . Dans ce modèle, la densité de courant J est constante et égale J_C dans les régions pénétrées par le flux magnétique, et nulle ailleurs.

Fig.1.14 : Représentation des trois courants critiques d'un supraconducteur anisotrope. Le premier exposant indique la direction du courant et le second celle du champ appliqué.

Fig.1.15 :(a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

Fig.1.16 :(a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

Fig.1.17 :(a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

Fig.1.18 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau anti-ferromagnétique.

Fig.1.19 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique, (c) variation thermique de l'aimantation de saturation.

Fig.1.20 : Représentation schématique des domaines de Weiss et des parois de Bloch.

Fig.1.21 : Courbe de première aimantation.

Fig.1.22 : Cycle d'hystérésis.

Fig.1.23 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique doux.

Fig.1.24 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur.

Fig.1.25 : Structure cristalline des grenats. La figure du bas montre les différents sites dans le ferrite grenat. Pour la clarté de la figure, nous avons omis un des deux dodécaèdres. Le site de terre rare, 24(c), montré, est celui de l'ion $N^{\circ}21$. Comme pour la structure spinelle, la maille cubique élémentaire peut être divisée en huit octants identiques, orientés différemment par rapport aux axes principaux^[116].

Fig.1.26 : Projection frontale (selon $[\bar{1}11]$) du dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare $N^{\circ}21$. Les axes ξ , η et ζ se différencient bien entre eux : ζ est l'axe quaternaire du cube initial,

alors que ξ et η en sont deux axes binaires. Parmi ces deux derniers, ξ se caractérise par le fait qu'il porte les deux proches Fe^{3+} (24d), 2^{ème} voisins (distance $\{R_3^{3+} - (Fe_3^{3+})\} \sim 3.09 \text{ \AA}\}^{[116]}$.

Ch. 2 : Techniques expérimentales

Fig.2.1 : Vue d'ensemble du magnétomètre à extraction (BS2) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Fig.2.2 : Représentation schématique du magnétomètre à extraction (BS2).

Fig.2.3 : Compensations axiale et radiale du bobinage de mesure, composé de 4 bobines.

Fig.2.4 : Vue d'ensemble du diffractomètre à rayons X (D 5000) du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Fig.2.5 : Trajet du faisceau du diffractomètre en mode de fonctionnement $\theta/2\theta$. θ est l'angle incident, (2θ) l'angle de diffraction et α l'angle d'ouverture ^[135].

Fig.2.6 : Diffractomètre D 5000, en position verticale ^[134].

Fig.2.7 : Vue d'ensemble du microscope à force atomique (AFM) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Fig.2.8 : Force de Van der Waals en fonction de la distance pointe-échantillon. Le microscope peut fonctionner dans les deux modes indiqués sur la figure en traits gras.

Fig.2.9 : Représentation du potentiel empirique de Lennard-Jones, correspondant au potentiel entre deux atomes non chargés. Le minimum a pour coordonnées la distance interatomique σ et l'énergie ε de la liaison atomique.

Fig.2.10 : Image MEB du microlevier en silicium. Longueur $290 \pm 5 \mu\text{m}$, largeur $40 \pm 3 \mu\text{m}$, épaisseur $2.0 \mu\text{m}$, $k = 1.0 \text{ N/m}$, $f_0 = 25 \text{ kHz}$. La pointe possède une hauteur de 20 à 25 μm , un rayon de courbure inférieur à 10 nm et un angle conique inférieur à 30° ^[136].

Fig.2.11 : Représentation schématique de la technique de la déflexion optique pour la détection de la déflexion du microlevier (beam-bounce deflection).

Fig.2.12 : Schémas comparatifs des images AFM des modes contact et à distance d'une surface recouverte de gouttelettes d'eau.

Fig.2.13 : Vue d'ensemble du microscope électronique à balayage du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Fig.2.14 : Schéma du microscope électronique à balayage. Il comporte deux parties distinctes, la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite.

Fig.2.15 : Schéma du canon à électrons.

Fig.2.16 : Représentation d'une bobine magnétique.

Fig.2.17 : Principe du balayage de la surface de l'échantillon.

Fig.2.18 : Dans cette figure, on représente en haut les différents signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon et en bas leurs origines.

Fig.2.19 : Production des rayons X et nomenclature des raies ^[141].

Fig.2.20 : Domaine où se produisent les émissions (poire) ^[142].

Ch. 3 : Elaboration et caractérisation

Fig.3.1: Balance de très grande précision de marque Mettler AE 163. Dans un premier temps, le creuset est pesé à vide. Ensuite, la balance est mise à zéro et enfin on ajoute le produit à peser (dans une figure, une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Comme on peut le voir, la balance indique une masse de 3.94027 g ^[134].

Fig.3.2 : Vue du four tubulaire de marque Adamel entièrement piloté par ordinateur du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Fig.3.3 : Cycle d'oxygénation réalisé dans le four tubulaire.

Fig.3.4 : Variations thermiques des aimantations ZFC et FC de la poudre d'YBCO.

Fig.3.5 : Exemple de formation d'un diagramme de poudre à partir de cristaux bidimensionnels. Nous voyons, à gauche, une poudre composée de 4 cristaux et à droite leurs diagrammes de diffraction. En bas, nous montrons un diagramme de diffraction de 40 monocristaux.

Fig. 3.6 : Intersections cônes de diffraction/film.

Fig.3.7: Dans cette figure, nous donnons en haut une représentation des cônes rétrodiffusés et transmis entourés par un film cylindrique centré sur l'échantillon, au milieu l'enregistrement réel obtenu sur film et en bas, la correspondance entre anneaux et pics de diffraction.

Fig.3.8: Trajet du faisceau du diffractomètre en mode de fonctionnement $\theta/2\theta$. θ est l'angle incident, 2θ l'angle de diffraction et α l'angle d'ouverture.

Fig.3.9 : Indexation des pics de diffraction.

Fig.3.10 : Fichier Winplotr de la poudre de l'YBCO traité avec le logiciel Fullprof. Les points en rouge représentent les points expérimentaux donnés par le diffractomètre D 5000, l'anode utilisée étant en Co (cf. Ch. 4). La courbe en noir est la courbe théorique calculée par Fullprof. La courbe en bleu est la différence entre les deux courbes précitées. Les tirés verticaux donnent les positions de Bragg des différents pics.

Fig.3.11: Fichier Winplotr de la poudre de YIG traité avec le logiciel Fullprof. Les points en rouge représentent les points expérimentaux donnés par le diffractomètre D 5000, l'anode utilisée étant en Co (cf. Ch. 4). La courbe en noir est la courbe théorique calculée par Fullprof. La courbe en bleu est la différence entre les courbes expérimentale et théorique. Les tirés verticaux donnent les positions de Bragg des différents pics.

Fig.3.12 : Vue du microscope optique du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble)^[134].

Fig.3.13: Cliché pris par un appareil photo incorporé dans le microscope optique de la figure précédente. Cette photo donne une première estimation de la taille des grains du YIG qui ont pour certains d'autres eux des tailles bien inférieures au micromètre. Elle révèle également la présence d'agrégats de grains.

Fig. 3.14: Cycles d'hystérésis de la poudre de yig nanométrique.

Fig.3.15: Vue du broyeur utilisé pour réduire la taille des grains jusqu'à la soixantaine de nanomètres. Il est formé dans sa partie essentielle d'un cylindre en agate, à l'intérieur duquel s'agitent librement trois billes également en agate, d'un centimètre de diamètre^[134].

Fig.3.16: Nanoparticules d'ybcO/acétone dans des récipients en pyrex placées dans des bacs à ultrasons chauffants^[134].

Fig.3.17: Vue de la centrifugeuse. Nous voyons quatre tubes à essai remplis d'un mélange acétone/poudre nanométrique de yig^[134].

Fig.3.18 : Une analyse au microscope à force atomique montre que les grains obtenus après broyage et centrifugation ont une taille moyenne de l'ordre à 70 nm.

Fig.3.19 : Vue d'ensemble de la pastilleuse^[134].

Fig.3.20 : Huit pastilles, de 5 mm de diamètre et d'un demi-millimètre d'épaisseur, placées dans un creuset en céramique ^[134].

Fig.3.21 : Traitement thermique montrant les conditions du recuit et d'oxygénation des pastilles.

Ch. 4 : Résultats et discussions

Fig.4.1 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur pour des pas de variation du champ appliqué de 0.2 et 0.5 T, effectués à une même température de 77 kelvins

Fig.4.2: Cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

Fig.4.3 : Variation thermique de l'aimantation de la pastille ybcopur sous un champ de 4.7 mT.

Fig.4.4 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

Fig.4.5: Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc pour des pas de variation du champ appliqué de 0.2 et 0.5 T, effectués à une même température de 77 kelvins.

Fig.4.6 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig1pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

Fig.4.7 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig2pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

Fig.4.8: Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig9pc pour quatre températures 4, 10, 60 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T.

Fig.4.9 : Variations thermiques des aimantations Zero Field Cooled des pastilles ybcoyig9pc (à gauche) et ybcoyig3pc (à droite) sous un champ de 4.7 mT.

Fig.4.10 : Influence du traitement thermique sur les cycles d'hystérésis. Ces deux expériences ont été réalisées à une même température de 10 kelvins et à un même pas de variation de 0.5 tesla.

Fig.4.11 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig20pc pour deux températures 4 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T.

Fig.4.12 : Au centre, la pastille ybcoyig20pc après un polissage optique.

Fig.4.13: Photo au microscope électronique à balayage de la surface de la pastille ybcoyig20pc, sous une tension de 15000 volts.

Fig. 4.14 : Cartographie X de la pastille ybcoyig20pc.

Fig.4.15: Densité du courant critique J_C en fonction du pourcentage de yig incorporé dans la matrice ybco.

Fig.4.16 : Les courbes $M(T)$ obtenues par la méthode ZFC des pastilles ybco et ybcoyig9pc (Encart)

Fig.4.17 : Cycles d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H à 4.2 K variant entre +10 et -10 T des pastilles ybco et ybcoyig9pc. La courbe $M(H)$ de la pastille ybcoyig20pc à 4.2 K est présentée dans l'encart.

Fig. 4.18: Le produit $|M| \times |H|$ en fonction de H de la pastille ybco à 4.2 K. La dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ de la poudre nanométrique de yig est présentée dans l'encart.

Fig.4.19 : Aimantation spontanée $\chi_0 H$ en fonction du champ appliqué de la pastille ybco pour trois températures 4.2, 10 et 77 K.

Fig.4.20 : Dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ des pastilles ybco (zéro pc de yig ajouté) et du système ybcoyig pour deux concentrations de la poudre de yig (3 et 9 pc) à 4.2 K. $|M| \times |H|$ en fonction de H de la pastille ybcoyig20pc à 4.2 K est présenté dans l'encart.

Fig. 4.21 : Dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ en champs croissants (flèche dirigée vers le haut) et décroissants (flèche dirigée vers le bas) de la pastille ybco à 4.2 K. les droites ont été tracés manuellement.

Fig.4.22 : Variations thermiques de l'aimantation en mode ZFC et FC de la pastille ybcoyig3pc

Fig.4.23 : Cycles hystérésis de la pastille ybcoyig3pc pour trois températures 4.2, 10 et 40 K.

Fig.4.24 : La variation de la densité du courant critique J_C en fonction du champ (H) de la pastille ybcoyig3pc à 4.2 K. la courbe est un ajustement avec la relation

Fig.4.25: Variation thermique de la densité du courant J_C de la pastille ybcoyig3pc % à $H = 0.5$ T. la courbe est un ajustement avec la relation 4.9. Dépendance en champ des paramètres d'ajustement de la relation 4.9 sont représentés dans les encarts a) B_1 and B_2 , les courbes sont des ajustements avec la relation 4.10, (b) t_1 et t_2 , les lignes sont des ajustements avec la relation 4.11.

Fig.4.26 : Cycles d'hystérésis pour quatre pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à $T = 4.2$ K. La courbe $M(H)$ de la pastille $ybc_{0.5}yig_{20}pc$ à 4.2 K est présentée dans l'encart

Fig.4.27 : Courbes $J_C(H)$ pour plusieurs pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à la même température 4.2 K. la courbe est un ajustement avec la relation 4.12.

Fig.4.28 : Cycles d'hystérésis de l'ybco pour les températures 4.2, 10, 60, and 77 K. En encart, on y voit une variation linéaire de $\mu_0 H_{irr}$ en fonction de $1 - (T/T_C)^4$. H_{irr} est le champ appliqué où les branches en champ croissant et décroissant de l'aimantation deviennent distinctes.

Fig.4.29 : Dépendance en champ du courant critique J_C de l'ybco pour $T = 10$ K. Le trait continu est un ajustement avec l'Eq.4.13.

Fig.4.30. Courbe de première aimantation de l'ybco $T = 10$ K.

Fig.4.31 : Représentation schématique des interactions entre les moments d'une distribution de nano domaines ferromagnétiques et le champ régnant à l'intérieur d'un vortex en mouvement d'une position P_1 à position P_2

Table des matières

Résumés

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des symboles

Table des matières

Introduction générale 1

Ch. 1 : Notions théoriques et structures des échantillons

| | |
|---|----|
| 1. Notions de base de la supraconductivité | 6 |
| 1.1. Définition d'un matériau supraconducteur | 6 |
| 1.2. Effet Meissner | 7 |
| 2. Destruction de la supraconductivité | 8 |
| 2.1. Supraconducteurs de type I | 9 |
| 2.2. Supraconducteurs de type II | 10 |
| 2.3. Effet de surface | 14 |
| 3. Origine de la supraconductivité | 15 |
| 3.1. Fonction d'onde de l'état supraconducteur | 15 |
| 3.2. Courant persistant | 15 |
| 4. Caractéristiques des supraconducteurs à haut T_C | 16 |
| 4.1. Introduction | 16 |
| 4.2. Composé $YBa_2Cu_3O_x$ | 18 |
| 4.3. Propriétés physico-chimiques | 20 |
| 5. Dynamique des vortex | 23 |
| 5.1. Origine de d'hystérésis dans les courbes d'aimantation | 23 |
| 5.2. Courant de brisure des paires de Cooper | 23 |
| 5.3. Force de piégeage | 24 |
| 5.4. Régime de l'écoulement de flux (flux flow) | 25 |
| 5.5. Concept de l'état critique de Bean | 27 |
| 5.5.1. Modèle de Bean | 27 |
| 5.5.2. Estimation de la valeur du courant critique | 29 |

| | |
|---|----|
| 6. Matériaux magnétiques | 30 |
| 6.1. Matériaux diamagnétiques | 31 |
| 6.2. Matériaux paramagnétiques | 31 |
| 6.3. Matériaux anti-ferromagnétiques | 33 |
| 6.4. Matériaux ferrimagnétiques | 34 |
| 6.5. Matériaux ferromagnétiques | 35 |
| 7. Ferrite grenat d'yttrium ($Y_3Fe_5O_{12}$) | 39 |
| 7.1. Propriétés cristallographiques | 39 |
| 7.2. Propriétés magnétiques | 42 |

CH. 2 : Techniques expérimentales

| | |
|---|----|
| 1. Magnétomètre à extraction | 46 |
| 1.1. Description de l'appareil | 46 |
| 1.2. Détection du signal | 47 |
| 2. Diffractomètre de RX | 50 |
| 3. Microscope à force atomique | 53 |
| 3.1. Forces mises en jeu | 54 |
| 3.2. La sonde | 56 |
| 3.3. Modes de fonctionnement | 58 |
| 4. Microscope électronique à balayage | 59 |

CH. 3 : Elaboration et caractérisation

| | |
|--|----|
| 1. Poudre de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ | 68 |
| 1.1. Elaboration | 69 |
| 1.2. Caractérisation magnétique | 70 |
| 1.3. Caractérisation structurale | 71 |
| 1.3.1. Résolution de structure d'une poudre par la méthode de profil | 72 |
| 1.3.2. Diagramme de diffraction de la poudre d'ybcO | 80 |
| 2. Poudre de $Y_3Fe_5O_{12}$ | 82 |
| 2.1. Elaboration | 82 |
| 2.2. Caractérisation | 82 |
| 2.2.1. Caractérisation structurale | 82 |
| 2.2.2. Caractérisation magnétique | 84 |
| 3. Mélange nanométrique ybcO/yig | 85 |
| 3.1. Elaboration | 85 |

CH. 4 : Résultats et discussions

| | |
|--|-----|
| 1. Etude de la variation du courant critique en fonction du pourcentage de $Y_3Fe_5O_{12}$ ajouté | 92 |
| 2. Etude de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans les nanoparticules d'YBCO à 4.2 K | 106 |
| 3. Etude de la variation du courant critique en fonction du champ appliqué et de la température dans $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ et $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_3Fe_5O_{12}$ | 113 |
| Conclusion générale | 126 |
| Bibliographie | 131 |
| Annexes | |
| A. Fichier pcr de Fullprof de la poudre de l'YBCO | 140 |
| B. Fichier pcr de Fullprof de la poudre de YIG | 144 |
| C. Systèmes d'unité en magnétisme | 147 |

Introduction générale

Le domaine de la supraconductivité est en constante évolution. Des découvertes très importantes ont été faites depuis le début de ce siècle, certaines d'entre elles ont été même récompensées par des Prix Nobel. En 1911, K.H. Onnes découvre que la résistivité électrique de nombreux métaux s'annule en dessous de certaines températures critiques très basses (Prix Nobel). En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld montrent que, refroidi à des températures inférieures à sa température critique, un matériau supraconducteur expulse le champ magnétique de l'intérieur de son volume. En 1935, F. et H. London suivis en 1950 par V.L. Ginzburg et L.D. Landau élaborent des théories phénoménologiques qui permettent de mieux comprendre la supraconductivité (Prix Nobel). En se basant sur ces modèles, A. Abrikosov présente en 1957 une théorie de l'état mixte des supraconducteurs de type II qui stipule que le flux magnétique pénètre dans ces matériaux sous forme de vortex (Prix Nobel). La même année, J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer élucident les causes physiques du phénomène de la supraconduction (Prix Nobel). En 1962, B.D. Josephson en déduit la prédiction du comportement des jonctions tunnel entre les supraconducteurs (Prix Nobel). Vers la même période, la découverte de matériaux supraconducteurs de type II qui supportent des champs magnétiques très élevés (20 teslas) conduit à leur utilisation intensive pour la génération de champs forts. En 1986, J.G. Bednorz et K.A. Müller découvrent la supraconductivité dans un oxyde de cuivre et de lanthane dopé au baryum avec une température critique de l'ordre de 30 K (Prix Nobel). C'est le début de l'ère des supraconducteurs à haute température critique. La température critique la plus élevée atteinte à ce jour est égale à 133 K dans un composé de type $\text{HgBaCa}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\square}$ avec $n = 3$, à pression ambiante, elle atteint les 164 K dans le composé $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sous haute pression, sans que l'on comprenne encore bien les mécanismes physiques responsables des propriétés de ces matériaux. Cependant, le trait commun de cette nouvelle génération de supraconducteurs est la structure lamellaire composée d'éléments peu conducteurs auxquels sont juxtaposées des couches de cuivre-oxygène supraconductrices. Ce caractère quasi-bidimensionnel induit dans ces composés une anisotropie de l'ensemble de leurs propriétés supraconductrices. C'est ainsi que la conductivité électrique est très grande le long des plans ab alors qu'elle est beaucoup plus faible dans la direction qui leur est perpendiculaire. Le courant critique est très grand lorsque le courant circule dans ces feuillettes, et il est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire. Les champs critiques sont plus élevés dans la direction des feuillettes que dans la direction perpendiculaire.

L'engouement qu'a suscité la découverte des oxydes à haute température critique dans la communauté scientifique est motivé par la perspective d'une utilisation, à

plus ou moins long terme, de ces matériaux dans les applications industrielles. Un tel espoir passe obligatoirement par une optimisation des performances de ces oxydes, notamment par l'obtention de températures critiques et de densités de courant critique les plus élevées possible. Alors que le premier objectif est lié aux mécanismes fondamentaux poussant la supraconductivité vers les hautes températures, problème encore non résolu, le second objectif repose quant à lui sur une meilleure compréhension des effets de piégeage des vortex dans ces matériaux, question traitée intensément par de nombreux chercheurs ces dernières années. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail que nous avons divisé en quatre chapitres.

L'objectif que nous nous sommes fixé au chapitre 1 est de réunir un certain nombre de données essentielles concernant l'état supraconducteur et les propriétés fondamentales des supraconducteurs conventionnels, des oxydes à haute température critique et des matériaux magnétiques. Nous allons tout particulièrement introduire les grandeurs caractéristiques que sont la température critique T_C , les champs critiques B_C , B_{C1} , B_{C2} et les longueurs de pénétration λ et de cohérence ξ , en donnant à chaque fois quelques-unes de leurs valeurs, et en les comparant, autant que cela est possible, aux valeurs des mêmes grandeurs dans les oxydes à haut T_C . Nous donnerons ensuite un rappel des propriétés magnétiques des matériaux diamagnétiques, paramagnétiques, anti-ferromagnétiques, ferrimagnétiques et ferromagnétiques et nous décrirons la structure cristallographique de la ferrite grenat d'yttrium ($Y_3Fe_5O_{12}$). L'intérêt de cette démarche est d'avoir une idée globale sur les propriétés cristallographiques et magnétiques de l'oxyde d'yttrium, de baryum et de cuivre ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) matériau supraconducteur connu sous le nom YBCO (ou $YBaCuO$) et de la ferrite grenat d'yttrium $Y_3Fe_5O_{12}$, communément appelé YIG car notre travail consiste à incorporer une fine dispersion de YIG dans une matrice nanométrique d'YBCO et à étudier ce système.

Nous consacrerons le chapitre 2 aux appareils lourds dont nous nous sommes servis pour caractériser nos échantillons. A travers ce chapitre, nous décrirons le magnétomètre à extraction à l'aide duquel nous avons effectué nos mesures d'aimantation, nous donnerons une description détaillée de son système de mesure et nous expliquerons le principe de la détection du signal. Nous passerons ensuite à la description du diffractomètre à rayons X. Cet appareil peut être mis en œuvre pour presque tous les domaines d'application de la diffractométrie des rayons X comme par exemple l'analyse de poudres, l'étude de structures, l'analyse de phases, les mesures de contraintes et de textures. Il nous a permis de caractériser la structure de nos échantillons. Le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope, AFM*) fera également l'objet d'une description détaillée. Cet appareil explore les forces de surface à l'échelle nanométrique grâce aux faibles dimensions de sa sonde (< 10 nm). Il est capable d'imager une surface quelques en soient ses

propriétés, électriques, isolantes ou conductrices. Nous étudierons en détail toutes les forces, attractives ou répulsives, de différentes portées et intensités, qui rentrent en jeu dans l'interaction pointe/surface, et sur lesquelles est basée cette technique. Nous donnerons aussi ses trois modes de fonctionnement. Cet appareil a été utilisé pour mesurer la taille nanométrique de nos grains. Nous terminerons ce chapitre par une description éclairée du microscope électronique à balayage (MEB) dont le fonctionnement repose sur le principe suivant : un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, produit par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions avec l'échantillon. Ces dernières sont détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Grâce aux cartographies X, cet appareil permet une analyse aussi bien qualitative que quantitative des échantillons. Il nous a renseignés sur la morphologie de la surface de nos échantillons et sur la nature des phases qui le constituent.

Dans le chapitre 3, nous présenterons la méthode d'élaboration de la poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ par réaction à l'état solide à partir d'un mélange stœchiométrique des poudres d'oxyde d'yttrium, d'oxyde de cuivre et de peroxyde de baryum suivi de cycles de recuit et d'oxygénation. Le produit d'arrivée sera caractérisé par des mesures d'aimantation en ce qui concerne sa qualité supraconductrice et par diffractométrie X en ce qui concerne sa structure et les phases qui le constituent. Nous passerons ensuite à l'élaboration de la poudre de la ferrite grenat d'yttrium par réaction à l'état solide de mélange d'oxydes de fer et d'yttrium de grande pureté. Cette poudre sera caractérisée par mesures d'aimantation, diffractométrie X et microscopie optique. Nous passerons ensuite à la préparation et à l'étude du mélange nanométrique YBCO/YIG. Nous expliquerons la méthode utilisée pour réduire la taille des grains à l'échelle nanométrique et pour mélanger ces deux poudres en évitant la reformation d'agrégats de grains. La taille nanométrique sera confirmée par une analyse au microscope à force atomique. Huit pastilles, de 5 mm de diamètre et d'un demi-millimètre d'épaisseur, pressées sous deux tonnes seront ainsi élaborées et feront l'objet d'une étude magnétique très poussée.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux formeront le chapitre 4. Ce chapitre sera divisé en trois paragraphes correspondant chacun à trois études distinctes. Dans le premier paragraphe, nous traiterons dans le cadre du modèle critique de Bean de la variation de la densité du courant critique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ en fonction du pourcentage de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ajouté. Une valeur élevée de la densité du courant critique est une qualité très recherchée pour les applications industrielles. Le deuxième paragraphe sera consacré à la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ à 4.2 K. Nos résultats seront interprétés dans le cadre de la loi de Weiss et Forrer qui décrit les cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques dans le domaine des champs forts. Cette étude est motivée par le fait que les mécanismes d'appariement des électrons

dans ce système, et par extension dans les autres cuprates, sont à ce jour mal compris. L'étude de la compétition entre le ferromagnétisme et la supraconductivité contribuera à lever le voile sur certains aspects de la formation des paires de Cooper à l'origine du phénomène de la supraconduction dans les nouveaux oxydes à haute température critique. Nous consacrerons le troisième et dernier paragraphe à l'étude des mécanismes qui régissent le piégeage des vortex à travers l'étude de la variation du courant critique en fonction du champ appliqué et de la température dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ et dans le système $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale et les prolongements qu'elle suggère.

CHAPITRE 1

Notions théoriques et structures des échantillons

1. Notions de base de la supraconductivité
 - 1.1. Définition d'un matériau supraconducteur
 - 1.2. Effet Meissner
2. Destruction de la supraconductivité
 - 2.1. Supraconducteurs de type I
 - 2.2. Supraconducteurs de type II
 - 2.3. Effet de surface
3. Origine de la supraconductivité
 - 3.1. Fonction d'onde de l'état supraconducteur
 - 3.2. Courant persistant
4. Caractéristiques des supraconducteurs à haut T_C
 - 4.1. Introduction
 - 4.2. Composé $YBa_2Cu_3O_x$
 - 4.3. Propriétés physico-chimiques
5. Dynamique des vortex
 - 5.1. Origine de d'hystérésis dans les courbes d'aimantation
 - 5.2. Courant de brisure des paires de Cooper
 - 5.3. Force de piégeage
 - 5.4. Régime de l'écoulement de flux (flux flow)
 - 5.5. Concept de l'état critique de Bean
 - 5.5.1. Modèle de Bean
 - 5.5.2. Estimation de la valeur du courant critique
6. Matériaux magnétiques
 - 6.1. Matériaux diamagnétiques
 - 6.2. Matériaux paramagnétiques
 - 6.3. Matériaux anti-ferromagnétiques
 - 6.4. Matériaux ferrimagnétiques
 - 6.5. Matériaux ferromagnétiques
7. Ferrite grenat d'yttrium ($Y_3Fe_5O_{12}$)
 - 7.1. Propriétés cristallographiques
 - 7.2. Propriétés magnétiques

NOTIONS THEORIQUES ET STRUCTURES DES ECHANTILLONS

1. Notions de base de la supraconductivité

1.1. Définition d'un matériau supraconducteur

Un matériau est dit supraconducteur s'il possède les deux propriétés remarquables suivantes :

- i) $\rho = 0$ pour tout $T < T_C$: refroidi en dessous d'une certaine température assez basse dite température critique T_C , un matériau supraconducteur présente une résistivité électrique nulle (autrement dit une conductivité électrique infinie). Citons à titre d'exemple l'annulation totale de la résistivité du mercure en dessous de 4.2 K dans un intervalle de température très court, de l'ordre de 0.05 K ^[1].
- ii) $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ à l'intérieur du matériau : placé dans un champ magnétique faible, le supraconducteur expulse le flux magnétique de son corps lorsqu'il est refroidi en dessous de T_C . C'est l'effet Meissner ; il permet de tester de manière très simple tout matériau candidat à la supraconduction.

Remarques

- i) L'annulation du flux magnétique à l'intérieur du supraconducteur n'est pas une conséquence de sa conductivité électrique infinie : ces deux phénomènes ne sont pas liés et constituent deux caractéristiques indépendantes de l'état supraconducteur.
- ii) Même refroidi en dessous de sa température critique T_C , un matériau supraconducteur perd ses propriétés supraconductrices lorsqu'il est soumis à un champ magnétique intense. Ceci nous amène à définir un certain champ interne $B_C(T)$ dit champ critique thermodynamique au-dessus duquel la supraconductivité est détruite. Ce champ dépend de la température et de la substance ; il s'annule à T_C .
- iii) Traversé par un courant électrique, un matériau supraconducteur ne peut pas supporter des densités de courant très élevées : il existe une limite au-delà de laquelle le matériau oppose une résistance non nulle au passage du courant. Cette limite notée J_C est dite densité de courant critique. Elle conditionne l'utilisation des matériaux supraconducteurs en tant que conducteurs d'électricité. Elle dépend aussi bien de la température que du champ. En conclusion, un matériau ne conserve ses propriétés supraconductrices que si sa température est inférieure à T_C , le champ

appliqué inférieur à H_C (dans le vide, on a $B = \mu_0 H$ où μ_0 est perméabilité magnétique du vide, elle vaut $4\pi \times 10^{-7}$ MKSA) et la densité du courant qui le parcourt inférieure à J_C .

1.2. Effet Meissner

En champ faible, un matériau supraconducteur refroidi à des températures inférieures à sa température critique expulse les lignes de flux magnétiques qui le traversaient initialement. Ce phénomène remarquable découvert par W.Meissner et R.Ochsenfeld^[5] en 1933 est connu sous le nom d'effet Meissner. Le matériau se comporte alors comme un milieu diamagnétique parfait. En effet, considérons la loi d'Ohm :

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \mathbf{I} \quad (1.1)$$

que l'on peut aussi écrire sous sa forme locale :

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad (1.2)$$

où \mathbf{E} représente le champ électrique, ρ la résistivité et \mathbf{J} la densité de courant dans l'échantillon. Une résistivité nulle implique donc un champ électrique nul. Par conséquent, si on prend l'équation de Maxwell :

$$\mathbf{rotE} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

on obtient dans l'état supraconducteur :

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (1.4)$$

Cette équation montre que l'induction magnétique à l'intérieur de l'échantillon ne varie pas en fonction du temps. Autrement dit, l'état final de l'échantillon serait différent selon qu'il est refroidi sous champ ou que le champ est appliqué après son refroidissement en dessous de T_C . Dans le premier cas le champ subsisterait à l'intérieur de l'échantillon alors que dans second cas il disparaîtrait. Ceci contredit tous les faits expérimentaux qui indiquent que les supraconducteurs expulsent les lignes de flux dans les deux cas : le diamagnétisme parfait est une propriété caractéristique de l'état supraconducteur, indépendante de la résistivité nulle. L'état supraconducteur est donc un nouvel état thermodynamique.

2. Destruction de la supraconductivité

En réalité, l'effet Meissner n'est pas toujours réalisé en volume. Il existe deux comportements distincts à l'application d'un champ magnétique extérieur donnant naissance à deux types de supraconducteurs, les supraconducteurs de type I où le diamagnétisme est parfait jusqu'à la valeur du champ critique B_C et au-delà duquel le matériau redevient normal et les supraconducteurs de type II où le diamagnétisme est parfait jusqu'au premier champ critique B_{C1} , il devient partiel entre B_{C1} et B_{C2} pour disparaître au-delà du second champ critique B_{C2} . La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau nous donne l'équation suivante qui permet de différencier ces deux cas :

$$B_{C2} = \mu_0 H_{C2} = \mu_0 \kappa \sqrt{2} H_C \quad (1.5)$$

où κ est le rapport entre λ et ξ , appelé paramètre de Ginzburg-Landau.

i) Si $\kappa < 1/\sqrt{2}$, on a $B_{C2} < B_C$. En diminuant le champ, l'état supraconducteur apparaît à et en dessous de B_C avec une expulsion totale du flux magnétique, le supraconducteur est de type I.

ii) Si $\kappa > 1/\sqrt{2}$, on a $B_{C2} > B_C$. L'état supraconducteur apparaît à et en dessous de B_{C2} . Comme l'expulsion du flux n'est pas complète, le supraconducteur est donc de type II.

Tous éléments purs supraconducteurs sont de type I sauf le niobium et le vanadium (voir Tableau 1.1) alors que les alliages, les composés et les oxydes à haut T_C sont de type II (voir Tableau 1.2).

Du fait des valeurs très faibles du champ critique B_C , les supraconducteurs de type I ne sont pas utiles pour la construction des bobines pour aimants supraconducteurs. Au contraire, les valeurs élevées du champ critique supérieur B_{C2} des supraconducteurs de type II permettent d'utiliser ces supraconducteurs pour la fabrication des aimants. Un champ B_{C2} de 41 T a été effectivement atteint dans un alliage de Nb, Al et Ge à la température d'ébullition de l'hélium, de 51 teslas dans le composé $Pb_1Mo_{5.1}S_6$ ^[33] et de l'ordre de 100 T dans l'oxyde métallique $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ à 6 K par des mesures d'aimantation sous champs magnétiques pulsés^[34].

Tableau 1.1: Quelques éléments purs supraconducteurs de type I. T_C est la température de transition et $B_C(0)$ le champ critique thermodynamique à 0 K (adapté de A.C.Rose-Innes et E.H.Rhoderick, 1969 ^[31], (*) d'après B.T.Mathias, 1953 ^[32], adapté de C.Kittel, 1986 ^[33]).

| Élément pur | T_C (K) | $B_C(0)$ (10^{-4} T) |
|---------------------------|-----------|-------------------------|
| Aluminium (Al) | 1.2 | 99 |
| Etain (Sn) | 3.7 | 306 |
| Lanthane (cfc) | 6.00* | 1100* |
| Mercure (α) (Hg) | 4.2 | 413 |
| Molybdène (Mo) | 0.92* | 95* |
| Plomb (Pb) | 7.2 | 803 |
| Tungstène (W) | 0.016 | 1.2 |
| Zinc (Zn) | 0.9 | 53 |

Tableau 1.2: Températures de transition et champs critiques supérieurs de quelques matériaux supraconducteurs de type II. (1) Éléments purs (d'après B.Bleaney et B.I.Bleaney, 1976 ^[35]), (2) Composés A-15, (3) Phases de Chevrel, (4) Matériaux organiques, (5) Oxydes à haut T_C (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[34]).

| Matériau | T_C (K) | B_{C2} (T) |
|--|-----------|--------------|
| V ¹ | 5.4 | 0.14 |
| Nb ¹ | 9.5 | 0.19 |
| V ₃ Al ² | 9.6 | - |
| V ₃ Ga ² | 15.4 | 23 |
| SnMo ₆ S ₈ ³ | 12 | 34 |
| PbMo ₆ S ₈ ³ | 15 | 60 |
| κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ ⁴ | 12 | 20 |
| YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ⁵ | 92 | > 100 |
| Bi ₂ Ca ₂ Sr ₂ Cu ₃ O ₁₀ ⁵ | 110 | > 120 |
| Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀ ⁵ | 125 | > 130 |

2.1. Supraconducteurs de type I

Le champ magnétique qui détruit la supraconduction du matériau de type I est appelé champ critique thermodynamique B_C . Sa variation en fonction de la température pour plusieurs substances est presque parabolique (Fig. 1.1) :

$$B_C = B_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

où B_0 représente la valeur extrapolée de B_C à $T = 0$ K.

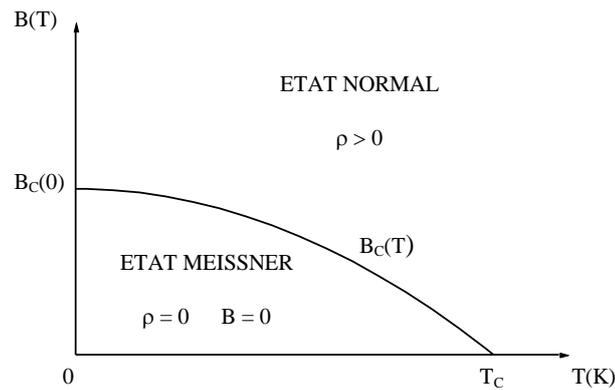


Fig.1.1 : Diagramme de phases d'un supraconducteur de type I.

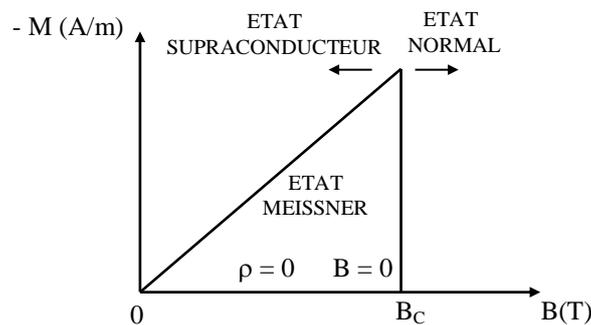


Fig.1.2 : Aimantation en fonction du champ magnétique d'un supraconducteur de type I. L'état Meissner est caractérisé par un diamagnétisme parfait.

Dans le système international (SI), le champ magnétique B (en tesla) qui règne dans le matériau est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.7)$$

où \mathbf{M} est l'aimantation de l'échantillon en A/m, \mathbf{H} le champ d'excitation en A/m et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. L'état Meissner correspond au cas où $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ conduisant à $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$: le diamagnétisme y est donc parfait jusqu'au champ critique B_C au-delà duquel le matériau redevient normal, soit $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ (Fig.1.2).

2.2. Supraconducteurs de type II

Un supraconducteur de type II possède deux champs critiques, le champ critique inférieur B_{C1} et le champ critique supérieur B_{C2} . Pour des champs magnétiques inférieurs à B_{C1} , le supraconducteur de type II se comporte comme un

supraconducteur de type I en dessous de B_C : il expulse totalement le flux magnétique de son corps (Fig. 1.3). Pour des champs supérieurs à B_{C2} l'échantillon redevient normal. Pour des champs compris entre B_{C1} et B_{C2} , le flux magnétique pénètre partiellement dans l'échantillon sous forme de tubes microscopiques très minces appelés vortex (Fig. 1.4). Le matériau se trouve alors dans un état supraconducteur dit mixte, les vortex s'y arrangent selon une configuration triangulaire dite d'Abrikosov ^[11] (Fig. 1.5). Chaque vortex contient seulement un quantum de flux Φ_0 :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (1.8)$$

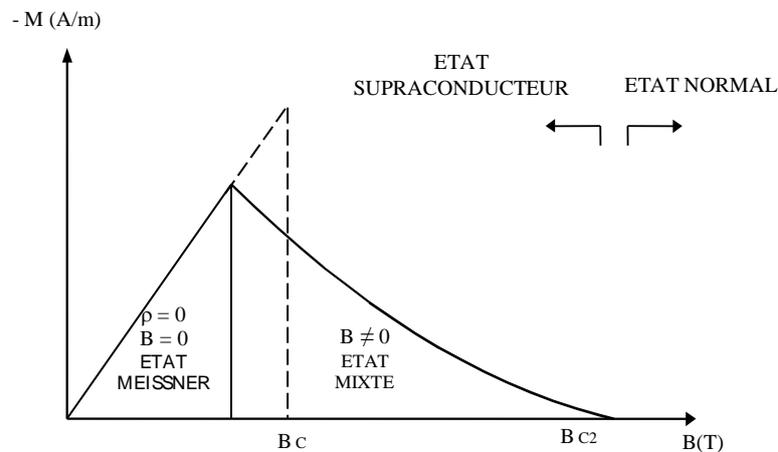


Fig.1.3 : Aimantation en fonction du champ magnétique pour d'un supraconducteur de type II. Dans l'état mixte, l'effet Meissner est partiel.

où h est la constante de Planck ($h \sim 6.63 \times 10^{-34}$ J.s) et e la charge de l'électron ($e \sim 1.6 \times 10^{-19}$ C). A partir de son centre, le vortex est formé d'un noyau normal de rayon ξ où la supraconductivité est détruite. Ce noyau est entouré d'une région de rayon λ où tourbillonnent des courants supraconducteurs (ou supracourants) qui circonscrivent le flux magnétique dans le noyau (voir Figure 1.6). Le champ magnétique B est directement lié à n , nombre de vortex par m^2 , par la relation :

$$B = n \Phi_0 \quad (1.9)$$

Comme il ne peut y avoir qu'un quantum de flux par vortex, c'est donc le nombre vortex par unité de surface qui augmente progressivement lorsque le champ magnétique passe de B_{C1} à B_{C2} . Près de B_{C1} , leur nombre est faible et la distance qui

sépare deux vortex voisins est de l'ordre de λ alors que pour une valeur du champ proche de B_{C2} , ils sont tellement nombreux qu'ils se touchent, la distance qui sépare deux vortex voisins devient alors ξ .

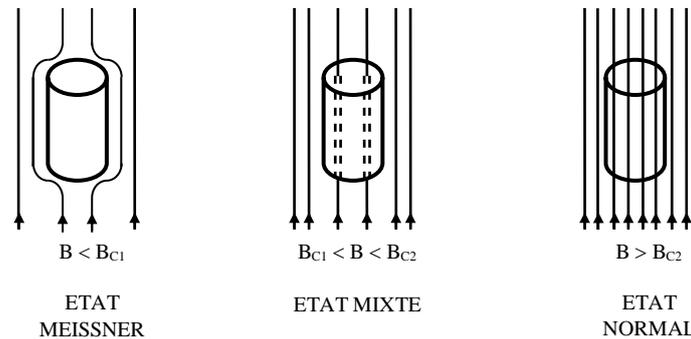


Fig.1.4 : Différents états dans un supraconducteur de type II (adapté de M.Decroux et Q.Fisher, 1989 ^[36]).

Le courant critique J_C est le courant qui crée à la surface de l'échantillon le champ H_{C1} et non H_{C2} comme on serait tenté de le penser de prime abord car dès que les premiers vortex apparaissent dans l'échantillon (juste au-dessus de H_{C1}) ils seront soumis aux forces de Lorentz qui les mettent immédiatement en mouvement. Ce mouvement crée à son tour un champ électrique $\mathbf{E} = d\Phi/dt$ et par conséquent une perte d'énergie $\mathbf{E} \times \mathbf{J}$, donc une résistivité. Donc pour faire passer des courants intenses sans perte d'énergie, il faut empêcher ce mouvement de vortex en créant des pièges que les vortex ne peuvent pas quitter facilement. Le supracourant peut alors circuler dans les régions supraconductrices entre les vortex, et J_C ne sera plus limité par H_{C1} .

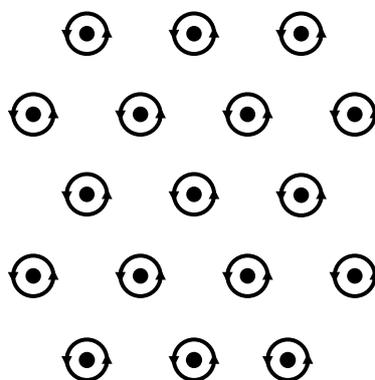


Fig.1.5 : Réseau triangulaire d'Abrikosov.

Dans les supraconducteurs conventionnels de type II, les petites inclusions non supraconductrices dont la taille est de l'ordre de ξ constituent un exemple de pièges efficaces pour les vortex grâce auxquels on arrive à faire passer dans les fils à base

Nb-Ti ($B_{C2} \sim 14$ teslas^[34]) par exemple, des densités de courant très élevées, entre 10^5 et 10^6 A/cm² à 5 T et 4.2 K.

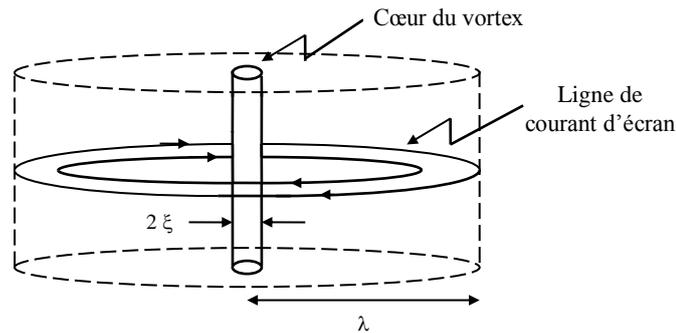


Fig.1.6 : Structure d'un vortex (adapté de A. M. Ettouhami, 1994^[37]).

De tels fils servent à fabriquer des aimants qui produisent des champs magnétiques d'une dizaine de teslas^[38]. Dans les oxydes à haut T_C où ξ est très petit, de l'ordre de 10 \AA ^[34], les mécanismes qui régissent le piégeage des vortex ne sont pas encore bien compris.

La variation avec la température des champs critiques définit le diagramme de phases d'un supraconducteur de type II (voir Figure 1.7). Ce diagramme concerne un supraconducteur parfait car la présence de défauts par leur action de piégeage sur les vortex peut le modifier.

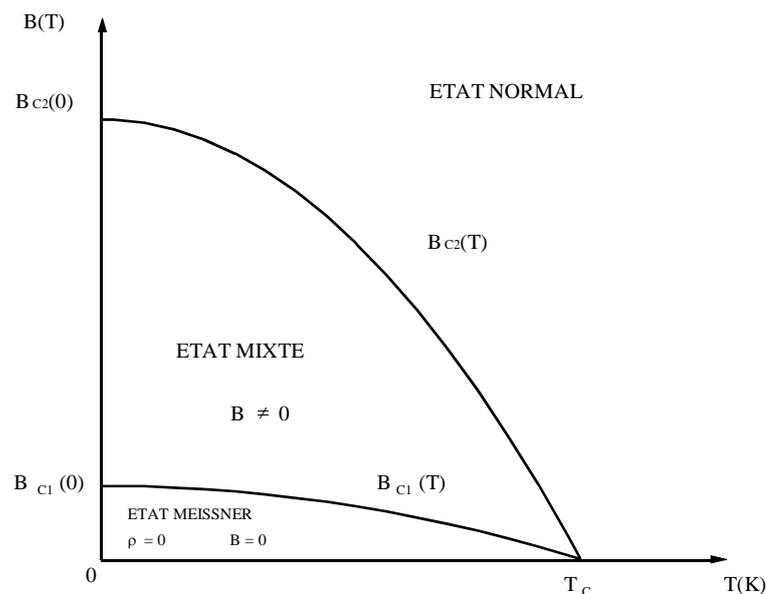


Fig.1.7 : Diagramme de phases d'un supraconducteur de type II, supposé parfait.

2.3. Effet de surface

Dans la détermination précédente du champ critique supérieur, on a considéré un échantillon de taille infinie. La prise en compte de la surface d'un supraconducteur, semi-infini par exemple, soumise à un champ qui lui est parallèle impose une restriction supplémentaire : il n'y a pas de courant perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Cela conduit à l'apparition d'un troisième champ critique $B_{C3} > B_{C2}$ de telle sorte que la surface de l'échantillon parallèle au champ magnétique B compris entre ces deux champs présente une couche supraconductrice d'épaisseur de l'ordre de ξ . Bien sûr, si on réduit le champ appliqué en dessous de B_{C2} , la supraconductivité s'étend à tout le volume de l'échantillon. L'existence d'une troisième ligne dans le diagramme de phases d'un supraconducteur de type II, $B_{C3}(T)$ (Fig. 1.8), permet d'expliquer certains faits de l'expérience. En effet, pour un champ appliqué parallèlement à la surface de l'échantillon, les mesures de résistivité donnent B_{C3} en dessous duquel la résistivité s'annule, le supracourant circule dans la couche superficielle. Maintenant, si on fait des mesures d'aimantation, on obtient B_{C2} car cette expérience est sensible à l'état massif de l'échantillon. Le champ B_{C3} n'est pas spécifique au supraconducteur de type II, il a été également observé dans certains supraconducteurs de type I.

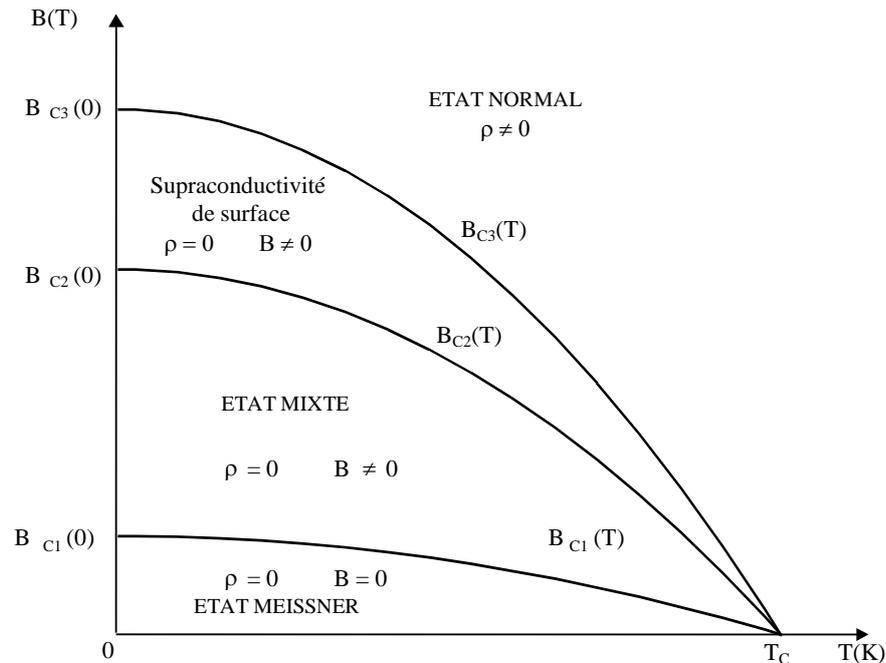


Fig.1.8 : Variation en fonction de la température des trois champs critiques d'un supraconducteur de type II, de taille finie.

3. Origine de la supraconductivité

Lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique T_C , sa conductivité électrique devient infinie. Ce phénomène spectaculaire ne peut être compris que dans le cadre de la description quantique de la théorie microscopique de BCS. En effet, en dessous de T_C , le gaz d'électrons célibataires qui caractérisait l'état normal du matériau avant la transition se transforme en un fluide quantique de paires d'électrons corrélés dans l'espace réciproque des quantités de mouvement c'est-à-dire qu'un électron de quantité de mouvement et de spin donnés s'accouple avec un autre électron de quantité de mouvement et de spin opposés pour former une paire de quantité de mouvement nulle dite de Cooper. La colle est assurée par les ondes élastiques du réseau cristallin, appelés phonons. La distance qui sépare les deux électrons de la paire n'est autre que la longueur de cohérence ξ (ex. : $\xi_{Al} = 16\,000 \text{ \AA}$, $\xi_{Nb} = 380 \text{ \AA}$ et seulement 10 \AA pour les oxydes à haut T_C ^[34]). Il est d'usage de visualiser l'attraction entre les deux électrons répulsifs par une description naïve de l'espace réel de la manière suivante : un électron interagit avec le réseau d'ions et le déforme créant localement par ce fait un excès de charge positive qui a pour effet d'attirer un second électron. Le second électron interagit donc avec le premier par l'intermédiaire de la déformation de réseau.

3.1. Fonction d'onde de l'état supraconducteur

La paire de Cooper possède le double de la charge de l'électron, soit $q = 2e$. Alors que les électrons célibataires sont des fermions et obéissent à la statistique de Fermi-Dirac et au principe d'exclusion de Pauli qui n'autorise qu'un électron par état quantique, les paires de Cooper sont des quasi-bosons obéissant à la statistique de Bose-Einstein qui permet d'avoir deux électrons différents dans le même état quantique. Dans un métal, chaque électron possède sa propre fonction d'onde. Dans l'état supraconducteur, toutes les paires de Cooper sont décrites par une seule et même fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n_s(\mathbf{r})} \exp[i\varphi(\mathbf{r})] \quad (1.10)$$

où $n_s(\mathbf{r})$ est le nombre de paires (ou encore électrons supraconducteurs) avec $\psi(\mathbf{r}) \cdot \psi^*(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})$, et $\varphi(\mathbf{r})$ la phase, quantité macroscopique proportionnelle au courant qui circule dans le supraconducteur.

3.2. Courant persistant

Pour vérifier que la résistivité d'un supraconducteur était rigoureusement nulle en dessous de T_C , H.K.Onnes ^[39] refroidit un matériau supraconducteur, d'une température supérieure à la température T_C à une température inférieure à T_C ; le

champ s'annule alors induisant des courants dans l'anneau. Pour un anneau de résistance R et de self induction L , ces courants décroissent selon la loi $I(t) = I(0) \exp(-Rt/L)$. En observant par exemple le couple exercé par l'anneau sur un autre anneau concentrique parcouru par un courant connu, il est possible de mesurer $I(t)$ avec une très grande précision. Dans ses expériences faites à Leyde, H.K. Onnes utilisa une bobine de 700 mètres de fil de plomb et ne détecta aucune décroissance du courant durant 12 heures environ. Par calculs, il aboutit à une valeur de la résistance inférieure à $10^{-17} R_0$, R_0 étant la résistance du plomb à température ambiante (ou encore inférieure à $10^{-15} R'_0$, avec R'_0 résistance résiduelle à 0 °K, extrapolée comme si la supraconductivité n'apparaissait pas). Au cours d'un travail similaire effectué à l'institut de technologie du Massachusetts (MIT), S.C. Collins^[40] réussit en 1956 à conserver pendant environ deux ans et demi un anneau de plomb dans l'état supraconducteur, traversé par un courant induit constant de plusieurs centaines d'ampères. Il en déduisit que la résistivité du supraconducteur était inférieure à $10^{-21} \Omega \cdot \text{cm}$ (à titre de comparaison, la résistivité à basse température du cuivre pur est de l'ordre de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$). Puis en 1963, J. File et R.G. Mills^[41] étudièrent l'amortissement des courants dans un solénoïde supraconducteur en utilisant des méthodes très précises de résonance magnétique nucléaire (RMN) et en déduisirent que le temps d'amortissement du supracourant était supérieur à 100 000 ans.

4. Caractéristiques des supraconducteurs à haut T_C

4.1. Introduction

Le problème clé de la supraconductivité à haute température est la variation de la température critique T_C avec les caractéristiques du matériau. Plusieurs modèles ont été proposés ces dernières années pour expliquer la valeur élevée du T_C . Même si ces modèles ne font pas pour l'instant l'unanimité au sein de la communauté scientifique, il n'est pas moins vrai qu'ils prédisent en partie les variations de certains paramètres. Les théories les plus réalistes semblent être celles qui affinent ou modifient les théories classiques déjà existantes.

Parmi les faits surprenants qui se sont révélés avec ces nouveaux matériaux figurent^[54] : une ligne d'irréversibilité insolite dans le plan H - T avec une fusion possible du réseau de vortex au-dessus de cette ligne, un énorme temps de relaxation non exponentiel des propriétés magnétiques et ses effets de vieillissement, un désaccord dans l'estimation des densités de courant critique, une diminution presque exponentielle de la densité du courant critique en fonction de la température et du champ, une anomalie dans le profil de la variation de la susceptibilité en fonction du champ, un élargissement imprévu de la transition résistive sous champ, et bien d'autres encore. Ces propriétés, qui constituent la base des interprétations actuelles et futures, nécessitent une connaissance complète et

précise de la structure de ces matériaux. En effet, bien que les interactions fondamentales qui rendent supraconducteurs ces composés restent à ce jour mal connues, leurs caractéristiques structurales semblent jouer un rôle crucial dans l'apparition de ce phénomène car presque tous ces nouveaux matériaux contiennent des plans d'oxyde de cuivre CuO_2 alternés par des couches isolantes ou faiblement métalliques. En dessous de la température de transition supraconductrice, ces plans se transforment en voies de propagation idéale pour les porteurs de charge : la bidimensionnalité de la structure cristalline et la valence mixte du cuivre sont donc à l'origine du caractère supraconducteur de ces matériaux.

Tableau 1.3 : Températures critiques à pression ambiante de quelques supraconducteurs à haut T_C (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[34]).

| Composé | T_C (K) |
|---|----------------------|
| $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ M = Ba, Sr, Ca x ~ 0.15, y petit | 38 |
| $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (dopé) | 30 |
| $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (isotrope, cubique) | 30 |
| $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$ $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2+m}\text{O}_{6+m}$ R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Tm, Lu m = 1 (123) m = 1.5 (247) m = 2 (124) | 70 92 95 82 |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ n = 1 (2201) n = 2 (2212) n = 3 (2223) | ~ 10 85 110 |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ n = 1 (2201) n = 2 (2212) n = 3 (2223) | 85 105 125 |

À partir de la découverte de base de J.G.Bednorz et K.A.Müller ^[55] en septembre 1986 du composé $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ avec un T_C d'environ 30 K, matériau préalablement synthétisé à Caen par B.Raveau ^[56], on s'est vite rendu compte qu'il était possible, d'une part d'obtenir des températures critiques de 20 à 40 K dans toute la famille $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ avec M = Ba, Sr, Ca, (voir Tableau 1.3), et d'autre part que la pression pouvait augmenter cette température critique au-delà des 50 K pour M = Sr. M.K.Wu et al. ^[57] et C.W.Chu ^[58] simulèrent alors une pression chimique en remplaçant dans cette famille les atomes de lanthane par des atomes

d'yttrium et produisirent ainsi en janvier 1987 le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ avec un T_C de l'ordre de 92 K, c'est-à-dire avec une température de transition supérieure à la température de liquéfaction de l'azote. Peu après, plusieurs composés avec des T_C avoisinant les 90-94 K ont été découverts dans la famille $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ où R est une terre rare sauf le praséodyme (Pr) et l'ytterbium (Yb) ^[59]. En janvier 1988, H.Maeda et al. ^[60] et C.W.Chu et al. ^[61] découvrirent le composé au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ avec un T_C de l'ordre de 110 K et en février de la même année, Z.Z.Sheng et al. ^[62] produisirent le composé au thallium $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ avec un T_C de l'ordre de 125 K. Toute la famille des composés à haut T_C de type $(\text{AO})_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ a été ensuite découverte où A peut être remplacé par Tl, Pb, Bi ou un mélange de ces éléments, $m = 1$ ou 2, M étant Ba ou Sr. Actuellement le record des températures critiques à pression ambiante est détenu par le composé $\text{HgBaCa}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ^[63] avec un T_C de l'ordre de 133 K, où $n = 3$. La température critique atteint sous pression les 150 K dans le composé $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ^[64, 65].

4.2. Composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ pour lequel la concentration en oxygène partielle x est nulle est un isolant. Sa maille élémentaire est formée d'un empilement selon l'axe c de trois mailles pérovskite consistant en un enchaînement de plans cuivre-oxygène (Fig. 1.9).

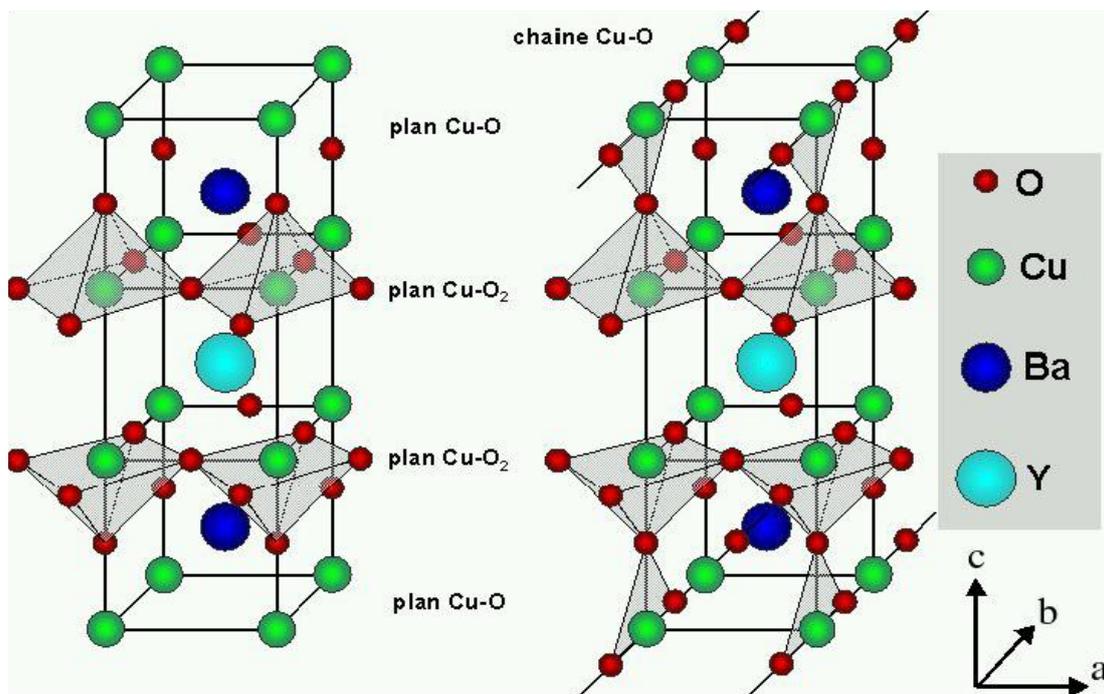


Fig.1.9 : Représentation schématique (a) du composé isolant $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et (b) de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

Par addition d'atomes d'oxygène, ce composé devient pour $x > 0.4$ métallique et supraconducteur en dessous de sa température critique. Les ions d'oxygène dopants, se logeant dans les chaînes CuO, attirent les électrons des plans CuO₂ augmentant ainsi le nombre de trous dans ces plans et la valeur de la température critique T_C . Une valeur maximale de la température critique de 94 K est ainsi atteinte pour $x \sim 0.93$. A $x = 1.0$, la température critique chute à 92 K. Le composé de dopage optimal YBa₂Cu₃O_{6.9} est communément appelé YBCO 123 ou simplement « 123 »^[59]. Sa structure moyenne est orthorhombique, de groupe d'espace Pmmm et de paramètres $a = 3.8227 \text{ \AA}$, $b = 3.8872 \text{ \AA}$ et $c = 11.6802 \text{ \AA}$ ^[66]. Sa maille élémentaire est structurée comme suit :

- Plan Cu-O qui contient deux lacunes d'oxygène. Dans ce plan, l'atome de cuivre Cu(1) est entouré de 4 ions d'oxygène. Ce plan forme les chaînes CuO.
- Plan Ba-O.
- Plan Cu-O où le cuivre Cu(2) est entouré de 5 ions d'oxygène. C'est le fameux plan CuO₂.
- Plan d'yttrium qui possède 4 lacunes d'oxygène.

Le reste de la structure est symétrique par rapport à l'ion d'yttrium qui peut être remplacé par l'une des terres rares sauf Pr et Yb sans qu'il perde ses propriétés supraconductrices formant ainsi le système RBa₂Cu₃O_x. Le cuivre occupe donc deux sites différents : Cu(1) au centre d'un carré CuO₄ et Cu(2) à l'intérieur d'une pyramide à base carrée CuO₅. La distance entre 2 biplans CuO₂ est de l'ordre de 11.7 Å^[67]. La séparation faite par les ions d'yttrium confère à cette structure un caractère bidimensionnel. Les chaînes Cu-O sont formées de l'atome de cuivre Cu(1) et de l'atome d'oxygène O(1) le long de l'axe b respectivement à (0, 0, 0) et (0, 1/2, 0) (voir Figure 1.10). L'atome de cuivre O(4) se trouve en dessous et au-dessus de Cu(1) à (0, 0, z_{O(4)}). La distance Cu(1)-O(4) est la plus petite distance cuivre-oxygène de la structure.

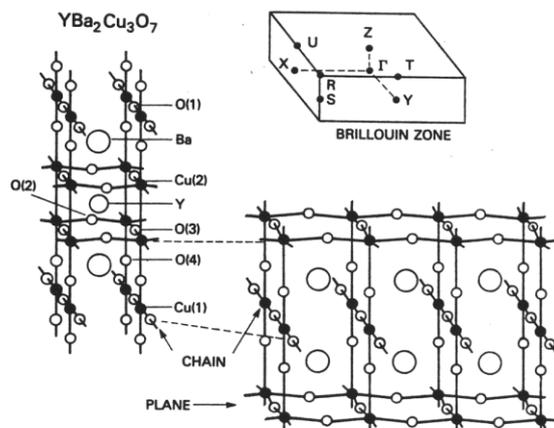


Fig.1.10 : Structure cristalline de YBa₂Cu₃O₇ illustrant les chaînes CuO et les plans CuO₂. Cette figure donne aussi la zone de Brillouin orthorhombique correspondante, avec une indication des points de symétrie (d'après W.E.Pickett, 1989^[68]).

L'atome de cuivre Cu(1) a un nombre de coordination égal à 4, et chaque atome d'oxygène O(1) est entouré de deux atomes de cuivre Cu(1). Les plans CuO_2 contiennent les sites Cu(2) à $(0, 0, z_{\text{Cu}(2)})$ et les sites voisins O(2) à $(1/2, 0, z_{\text{O}(2)})$ et O(3) à $(0, 1/2, x_{\text{O}(3)})$. Les différentes hauteurs, données en unités c , sont : $z_{\text{Cu}(2)} = 0.3574$, $z_{\text{O}(2)} = 0.3767$, $z_{\text{O}(3)} = 0.3804$ et $z_{\text{O}(4)} = 0.1542$ ^[69]. Ces valeurs, comme d'ailleurs tous les paramètres structuraux, dépendent de la stœchiométrie et de l'histoire de l'échantillon ^[70-72, 73, 74]. Ces plans sont donc ondulés, avec deux oxygènes O(2) et O(3) dans le plan et le cuivre Cu(2) un peu au-dessus à $\sim 0.022 c = 0.25 \text{ \AA}$, vers le site O(4) ; toutefois, la distance Cu(2)-O(4) est grande (2.38 \AA) par rapport à la distance Cu(1)-O(4) (1.78 \AA). Le site Cu(1) étant pris à l'origine, le site de l'atome d'yttrium est à $(1/2, 1/2, 1/2)$ et le site de l'atome de baryum à $(1/2, 1/2, z_{\text{Ba}})$, avec $z_{\text{Ba}} = 0.1895 c$. La valence formelle du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ s'écrit : $\text{Y}^{3+}(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{2+})_2\text{Cu}^{3+}(\text{O}^{2-})_7$, l'ion de cuivre trivalent se trouvant dans les chaînes. Ce composé étant métallique, le concept de valence est en lui-même problématique ^[68].

4.3. Propriétés physico-chimiques

- Structure lamellaire et forte anisotropie :

À l'exception de quelques composés tels que $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($T_C \sim 13 \text{ K}$, $x = 0.25$) ^[75-78], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($T_C > 30 \text{ K}$) ^[78-80] et LiTi_2O_4 ($T = 12 \text{ K}$) ^[81-82] qui ne contiennent pas d'atomes de cuivre, tous les autres composés sont des oxydes métalliques qui possèdent des structures stratifiées composées de plans CuO_2 séparés par des couches isolantes ou faiblement métalliques. Cette structure en feuillets confère à ces matériaux une forte anisotropie de toutes leurs propriétés supraconductrices. C'est ainsi que la conductivité électrique est très grande le long des plans ab alors qu'elle est beaucoup plus faible dans la direction qui leur est perpendiculaire. Le courant critique est très grand lorsque le courant circule le long des feuillets, et il est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire. Les champs critiques sont plus élevés dans la direction des feuillets que dans la direction perpendiculaire.

- Oxydes métalliques

Alors que la plupart des oxydes sont des isolants les supraconducteurs à haut T_C sont des oxydes métalliques (en fait, ils le deviennent graduellement par dopage). A la température ambiante, les conductivités électriques dans les directions a ou b du plan CuO_2 sont du même ordre de grandeur que les conductivités de certains alliages métalliques. Dans la direction perpendiculaire aux plans ab , la conductivité y est beaucoup plus faible ^[59].

- Céramiques

Les supraconducteurs à haut T_C sont des céramiques qui ne diffèrent des services à café ou à thé que par la couleur et par le fait qu'en dessous de T_C , les premiers cités deviennent supraconducteurs. Comme les céramiques, les oxydes à haut T_C sont granulaires et contiennent une multitude de défauts. Même les monocristaux de très bonne qualité contiennent plusieurs défauts et imperfections qui semblent être essentiels à leur stabilité thermodynamique. La compréhension des propriétés physiques de ces matériaux et le développement des applications dont elles découlent dépendent fortement des progrès faits en science des matériaux, très complexe de ces composés ^[59].

- Température critique élevée

La température critique correspond à l'énergie de liaison de l'ordre de $k_B T_C$ nécessaire à la cohésion des paires de Cooper dans l'état supraconducteur. Le fait que l'on ait pour les supraconducteurs à haut T_C , des températures critiques de l'ordre de 100 K signifie que l'énergie de liaison est de l'ordre de 10 meV alors que dans le cas des supraconducteurs conventionnels, elle est inférieure à 1 meV. Ceci pose un problème d'interprétation et constitue un grand défi aux théoriciens qui s'intéressent au mécanisme microscopique de la supraconductivité. En effet, dans la théorie de BCS, l'expression de T_C est donnée par :

$$T_C = 1.14 \times \Theta_D e^{-\frac{1}{\lambda_{ep}}} \quad (1.11)$$

Dans les supraconducteurs conventionnels, le paramètre de couplage λ_{ep} est de l'ordre de 0.3. La valeur maximale de la température de Debye dans les métaux est de l'ordre de 500 K. Ce qui conduit à une valeur maximale de la température critique de l'ordre de 25 K. Une température limite de 23.2 K à 0.01 K a été effectivement observée dans ces matériaux, plus précisément dans le composé Nb_3Ge ^[83-84]. Pour envisager une température de 75 K par exemple, même dans le cas du couplage fort de McMillan, il faut admettre une valeur de λ_{ep} égale à 3, valeur incompatible avec les faits de l'expérience, notamment les mesures de résistivité. En fait plusieurs modèles aboutissant à des valeurs de T_C élevées existent mais aucun d'eux n'a été à ce jour confirmé expérimentalement ^[59].

- Très courte longueur de cohérence

L'expression de la longueur de cohérence déduite de la théorie de BCS est donnée par :

$$\xi_0 = 0.18 \times \frac{\hbar v_F}{k_B T_C} \quad (1.12)$$

Comme la densité des porteurs dans les supraconducteurs à haut T_C est faible, la vitesse de Fermi v_F l'est également ; en ajoutant à cela les valeurs élevées de leurs T_C , on obtient des longueurs de cohérence très courtes en moyenne de l'ordre de 10 Å et donc comparables à la taille de la cellule élémentaire. Dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les valeurs de la longueur de cohérence parallèle aux plans ab, $\xi^{\text{ab}}(0)$, et perpendiculaire à ces derniers, $\xi^c(0)$, sont respectivement de l'ordre 15 Å et 4 Å. La longueur $\xi^c(0)$ est pratiquement égale à la distance qui sépare deux plans CuO_2 voisins.

Dans le cas du système le plus anisotrope à savoir $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ dont le T_C vaut 110 K, on a $\xi^{\text{ab}}(0) \sim 13$ Å et $\xi^c(0) \sim 2$ Å. Les valeurs extrêmement faibles de ξ^c remettent en cause la description à basse température de ces matériaux dans le cadre de l'approximation des milieux continus. Ainsi, pour ces matériaux la théorie de Ginzburg-Landau n'est valable qu'à haute température (proche de T_C) sur une plage définie par $\xi^c(T) \gg d$ où d est la période de la « super » structure ($d \sim 12$ Å pour Y(123), par exemple) ^[59, 67].

- Supraconducteurs de type II extrêmes

Du fait du nombre relativement faible des porteurs, la longueur de pénétration de London dans les supraconducteurs à haut T_C atteint des valeurs de plusieurs milliers d'angströms (Éq.2.99). Sachant que leurs longueurs de cohérence sont très faibles, on aboutit à des valeurs du paramètre de Ginzburg-Landau très supérieures à 1 ($\kappa \gg 1$) (voir Tableau 1.4). Les supraconducteurs à haut T_C sont donc fortement de type II.

Tableau 1.4 : Caractéristiques à $T = 0$ K de trois supraconducteurs à haut T_C (adapté de M.Cyrot et D.Pavuna, 1992 ^[59]).

| Composé | T_C (K) | λ^{ab} (Å) | λ^c (Å) | ξ^{ab} (Å) | ξ^c (Å) |
|---|-----------|---------------------------|-----------------|-----------------------|-------------|
| $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ | 38 | 800 | 4 000 | 35 | 7 |
| $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ | 92 | 1 500 | 6 000 | 15 | 4 |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | 110 | 2 000 | 10 000 | 13 | 2 |

Le tableau (1.4) montre aussi que les longueurs de cohérence diminuent quand le T_C augmente en accord, du moins qualitatif, avec la relation (2.92). Pour une étude détaillée de cet aspect et pour une revue extensive des paramètres caractéristiques des supraconducteurs à haut T_C , on pourra consulter les travaux respectifs de Y.Iye ^[84], et de D.R.Harshman et A.P.Mills ^[85].

5. Dynamique des vortex :

5.1. Origine de d'hystérésis dans les courbes d'aimantation

Pour un champ appliqué compris entre H_{C1} et H_{C2} , le flux magnétique pénètre dans le matériau supraconducteur sous forme de vortex. Les mesures d'aimantation $M(H)$ montrent que les courbes en champs croissants ne coïncident jamais avec celles obtenues en champs décroissants (voir l'exemple de la figure 1.11). Ceci est dû au fait que les vortex ont du mal à se déplacer aussi bien lorsqu'ils rentrent dans le matériau que lorsqu'ils en sortent. L'origine de ce phénomène est l'existence de défauts qui piègent les vortex et permettent ainsi au supraconducteur de supporter des densités de courant souvent très élevées sans perte d'énergie. La densité de courant critique est la quantité du courant extrinsèque qui libère les vortex. Parmi les défauts qui peuvent exister dans le matériau figurent les défauts chimiques telles que les lacunes et les substitutions et les défauts structuraux tels que les dislocations, les joints de macles et les joints de grain. Les effets de piégeage sont le résultat de deux types d'interaction, l'interaction vortex-défauts et l'interaction vortex-vortex.

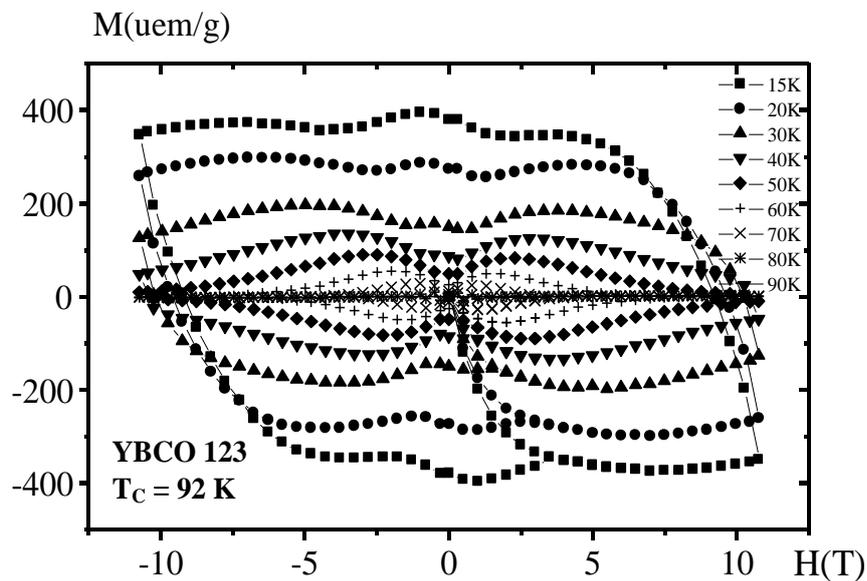


Fig.1.11 : Courbes d'aimantation $M(H)$ d'un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ pour une vitesse $dH/dt = 0.47$ T/min avec H parallèle à l'axe c (d'après S.Khène, 1999 ^[1a]).

5.2. Courant de brisure des paires de Cooper

Comme le champ thermodynamique H_C , le courant de brisure des paires de Cooper est une grandeur caractéristique intrinsèque au supraconducteur. Il représente la valeur théorique maximale de courant que peut supporter le matériau. Ce courant

brise les paires de Cooper et détruit par voie de conséquence la supraconduction. Dans le modèle de London, son expression s'obtient en égalant l'énergie cinétique du courant à l'énergie de condensation, soit tous calculs faits :

$$J_d = \frac{c H_c}{\lambda \lambda} \quad (1.13)$$

Sa valeur est de l'ordre de 10^8 A/cm² dans les supraconducteurs conventionnels et de 10^9 A/cm² dans les supraconducteurs à haut T_C . Dans la pratique, ces valeurs ne sont jamais atteintes. Pour les supraconducteurs conventionnels, la plus grande valeur observée est de l'ordre de 10^6 à 10^7 A/cm² [59] alors que pour les supraconducteurs à haut T_C elle est de l'ordre de 10^7 A/cm² dans les meilleures couches minces du système $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [88] et de 10^6 A/cm² [87] dans les monocristaux du même système à très basse température.

5.3. Force de piégeage

La force de Lorentz par unité de volume qui agit sur un vortex isolé en présence d'un courant de transport \mathbf{J} est donnée par (Fig 1.12) :

$$\mathbf{f} = \mathbf{J} \times \Phi_0 \quad (1.14)$$

La force volumique qui s'exerce sur le réseau de vortex s'obtient en multipliant l'expression (5.2) par la densité de vortex par unité de surface $n = B/\Phi_0$, soit :

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times n \Phi_0 = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (1.15)$$

Cette force tend à déplacer les lignes de flux. Si les vortex se déplacent librement, il n'est pas possible de faire passer un courant même très faible sans qu'il y ait perte d'énergie. Cela signifie que pour obtenir des densités de courant élevées, il faut bloquer le mouvement des vortex. Soit F_p la densité moyenne de la force de piégeage. Il ressort de ce qui vient d'être dit que si $F < F_p$, le réseau de vortex reste immobile et on obtient un courant non dissipatif. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour $F > F_p$, les vortex se mettent en mouvement, et on parle alors d'écoulement de flux. Pour $F = F_p$, on obtient l'état critique d'où l'on définit la densité de courant critique J_C à $T = 0$ K par :

$$F_p = J_C B \quad (1.16)$$

La densité de courant critique J_C dépend fortement de l'irréversibilité. Elle est nulle pour un matériau idéal (exempt de défauts). Selon la valeur de la densité de courant de transport J par rapport à cette densité du courant critique J_C , on définit quatre

régimes différents, le régime de l'écoulement de flux (*flux flow*, *FF*), l'état critique, le régime de reptation de flux (*flux creep*, *FC*) et le régime de l'écoulement de flux thermiquement activé (*thermally activated flux flow*, *TAFF*).

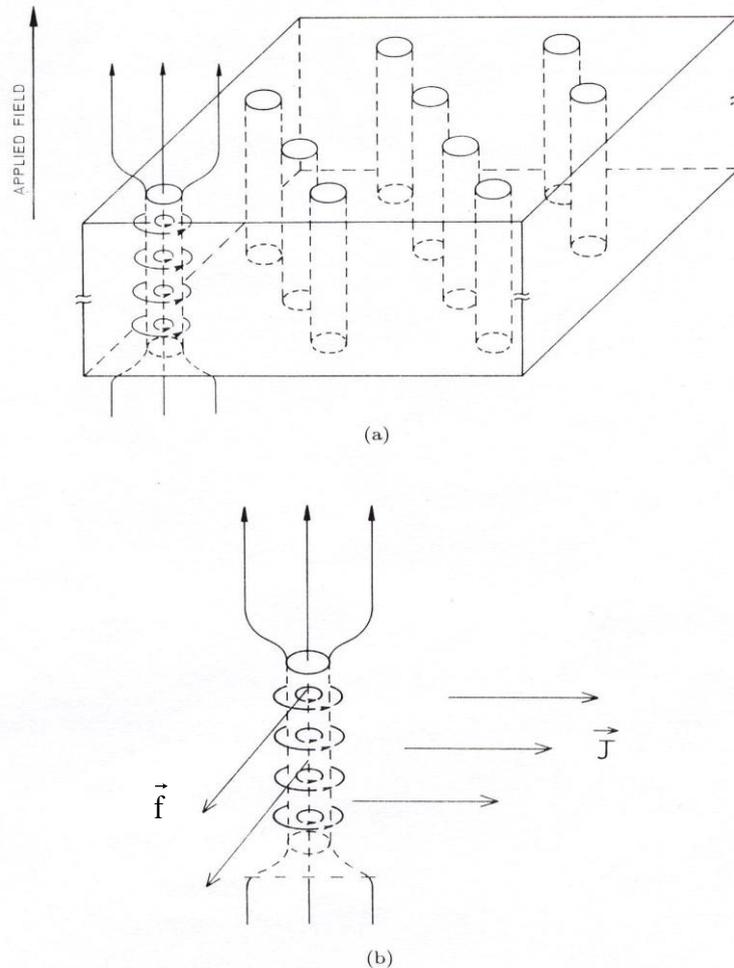


Fig.1.12 : (a) Représentation schématique de l'état mixte où les vortex forment un réseau hexagonal. (b) Force de Lorentz f agissant sur une ligne de flux en présence d'un courant J (adapté de Buckel, d'après M.Cyrot et D.Pavuna, 1992^[59]).

5.4. Régime de l'écoulement de flux (flux flow)

Ce régime apparaît lorsque la densité du courant extérieur appliqué J dépasse la valeur de la densité du courant critique ($J > J_c$). Le réseau de vortex se met alors en mouvement et la résistivité du matériau est linéaire en B . La perte d'énergie qui accompagne ce mouvement peut être décrite en terme de viscosité^[89]. Par conséquent, la vitesse d'entraînement de la ligne de flux v est obtenue en fonction de la viscosité η en égalant simplement la force de Lorentz à la force de friction :

$$\mathbf{J} \Phi_0 = \eta \mathbf{v} \quad (1.17)$$

Ce mouvement de vortex induit un champ électrique \mathbf{E} parallèle au courant \mathbf{J} dont l'expression est donnée par l'équation de Maxwell :

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v} \quad (1.18)$$

En utilisant les deux relations précédentes, on obtient la résistivité de l'écoulement de flux :

$$\rho_{FF} = \frac{E}{J} = B \frac{\Phi_0}{\eta} \quad (1.19)$$

La viscosité η est inconnue. Expérimentalement, elle ne dépend pas du courant et varie très peu avec B . Un calcul à l'échelle microscopique relie la résistivité de l'écoulement de flux, ρ_{FF} , à la résistivité, ρ_n , de l'état normal pour lequel tous les électrons supraconducteurs sont normaux au champ et à la température de mesure ^[6] :

$$\rho_{FF} = \rho_n \frac{B}{B_{C2}} \quad (1.20)$$

Ce qui nous permet d'exprimer la viscosité en terme de résistivité :

$$\eta = \frac{\Phi_0 B_{C2}}{\rho_n} \quad (1.21)$$

La résistivité dans le régime de l'écoulement de flux est identique à celle que l'on obtient pour des courants circulant à l'intérieur des noyaux normaux des vortex. Si on assimile le vortex à un cylindre métallique de rayon ξ , le rapport B/B_{C2} représente alors la fraction de ce métal normal.

Par ailleurs, l'entraînement visqueux dans une jonction de Josephson conventionnelle a été traité en premier par P.Lebwohl et M.J.Stephen ^[90] ; J.R.Clem et M.W.Coffrey ^[91] ont par la suite déterminé la résistivité de l'écoulement de flux induite par le mouvement des vortex de Josephson entre les plans ab dans les supraconducteurs à haut T_C . L'idée de base de tous ces calculs est de considérer que les noyaux des vortex sont parcourus par les électrons non appariés. Toutefois, C.Caroli et al. ^[92] et J.Bardeen et al. ^[93] ont montré que cette hypothèse n'est pas valable à très basse température (de l'ordre de 20 à 30 K pour le système YBCO 123 par exemple ^[94]).

5.5. Concept de l'état critique de Bean

5.5.1. Modèle de Bean

D'après le paragraphe 4, on sait que pour $J > J_C$, autrement dit pour $F > F_p$, apparaît un mouvement visqueux du réseau de vortex ; ce mouvement persistera dans le matériau jusqu'à ce qu'un état d'équilibre, pour lequel $F = F_p$ en tous points, soit atteint. Ce nouvel état d'équilibre est appelé état critique, il est associé à un gradient critique dans la distribution des vortex.

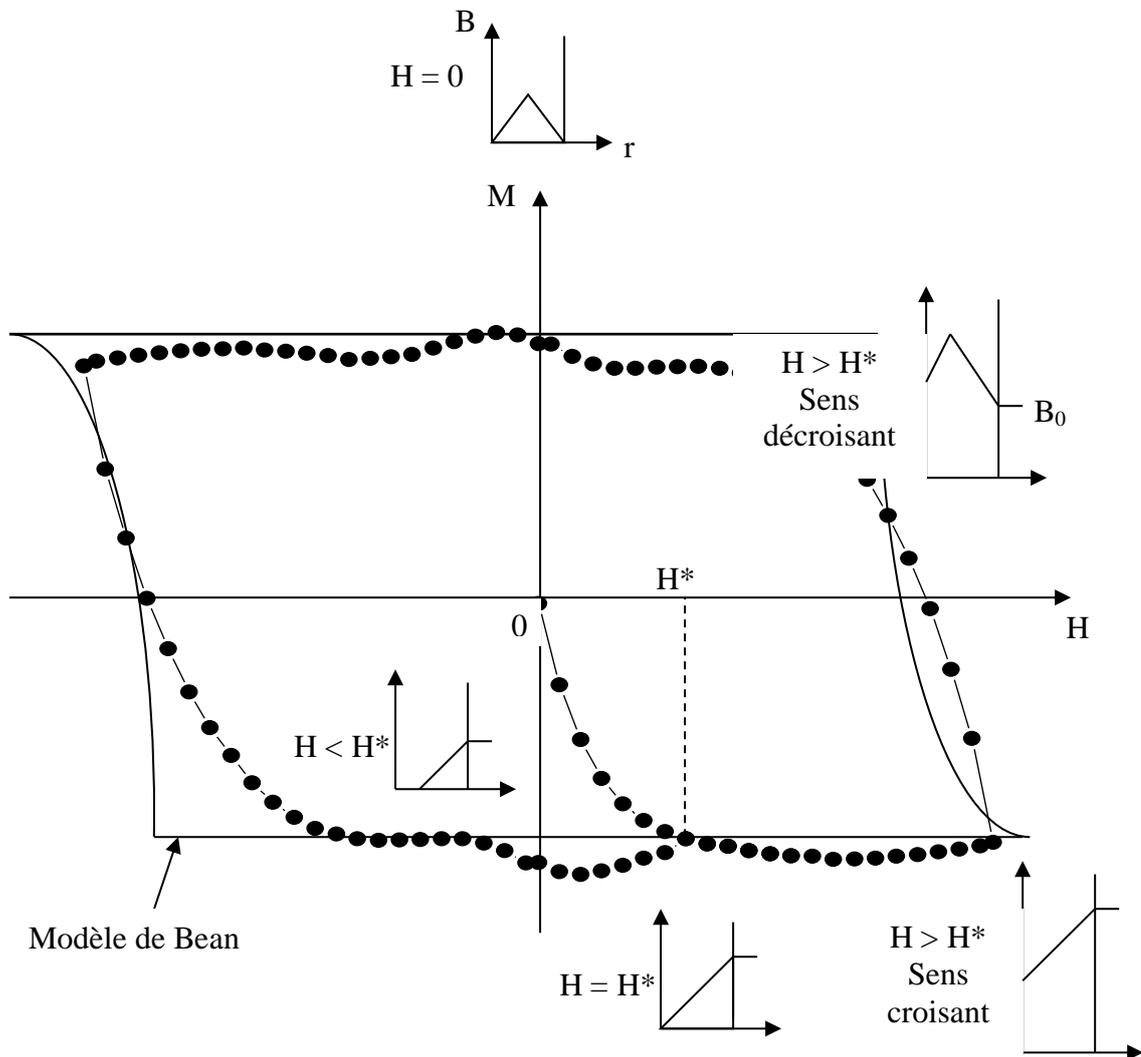


Fig.1.13 : Processus d'aimantation dans le cadre du modèle de Bean. La courbe en pointillés est expérimentale. C'est celle d'un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ effectuée pour une vitesse $dH/dt = 0.47 \text{ T/min}$, H parallèle à l'axe c et $T = 15 \text{ K}$. B est la densité de flux qui règne à l'intérieur d'un échantillon de forme cylindrique, r est une distance comptée à partir de son milieu. B_0 est la valeur de la densité de flux au niveau de l'interface échantillon/vide. Pour $H = H^*$, les vortex atteignent le centre de l'échantillon. La densité d'aimantation est la surface comprise entre B et B_0 . Dans ce modèle, la densité de courant J est constante et égale J_C dans les régions pénétrées par le flux magnétique, et nulle ailleurs.

En 1962, C.P.Bean ^[95] introduit un modèle simple qui repose sur ce concept. Ce modèle sert de base aux interprétations des propriétés irréversibles des supraconducteurs de type II qui apparaissent dans les cycles d'hystérésis, dans les mesures de susceptibilité alternative, et dans la dépendance en température de l'aimantation en refroidissement sous champ nul (*zero field cooled*) et en refroidissement sous champ (*field cooled*) ^[95-96]. Il part du principe que le matériau manifeste une opposition à la variation de flux due au champ appliqué en créant une aimantation M générée par des boucles de courant. L'intérêt énergétique du matériau est alors de s'opposer à ce champ appliqué avec la plus forte densité de courant possible c'est-à-dire J_C .

En supposant J_C indépendant du champ appliqué, le processus d'aimantation d'un supraconducteur de type II dans le cadre de ce modèle peut être décrit de la manière suivante (Fig 1.13) : lorsque la valeur du champ appliqué atteint H_{C1} , les vortex qui commencent à pénétrer dans le matériau par ses surfaces sont freinés par les défauts : en champ croissant, le nombre de vortex est donc plus important près des bords du matériau qu'au centre. Pour une valeur du champ particulière H^* , les vortex atteignent le centre de l'échantillon, l'aimantation est dite saturée. Pour un monocristal de type $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, H^* est de l'ordre de 2 teslas à basse température alors qu'il est mille fois plus faible dans le cas d'une poudre orientée. Ce qui montre qu'il est beaucoup plus difficile de saturer un monocristal ^[97]. Maintenant si on réduit le champ appliqué à partir d'une valeur très supérieure à H^* , les vortex quittent l'échantillon, et les premiers à le faire sont ceux qui se trouvent près des surfaces. Quand le champ appliqué revient à zéro, une certaine quantité de flux magnétique reste bloquée dans le matériau car du fait du piégeage, les vortex qui s'y trouvent accusent un retard par rapport à la décroissance du champ appliqué. C'est ce qui explique l'hystérésis observée dans les courbes d'aimantation. Dans le cadre du concept de l'état critique, la distribution hétérogène de la densité de flux B dans l'échantillon engendre, d'après la loi de Maxwell-Ampère, un courant égal à J_C :

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_C \quad (1.22)$$

La densité de flux $B(r)$ au point r est obtenue en intégrant simplement cette dernière équation. La valeur de l'aimantation mesurée est par définition donnée par :

$$M(H) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\int d^3r B(r)}{\int d^3r} - H \right] \quad (1.23)$$

Considérons un supraconducteur de type II refroidi en champ nul et auquel on applique un champ croissant parallèle à sa plus grande dimension. Deux cas se présentent pour la courbe d'aimantation :

$$H < H^* : 4\pi M(H) = -H + \alpha \frac{H^2}{H^*} - \beta \frac{H^3}{H^{*2}} \quad (1.24)$$

$$H > H^* : 4\pi M(H) = -\gamma H^* \quad (1.25)$$

où H^* , α , β et γ dépendent de la forme de l'échantillon. Le tableau (1.5) résume leurs valeurs pour deux formes semi-infinies particulières de l'échantillon, le cylindre de rayon R et la plaque d'épaisseur D .

Tableau 1.5 : Valeurs des coefficients H^* , α , β et γ pour deux formes particulières de l'échantillon.

| Coefficient | Cylindre de rayon R | Plaque d'épaisseur D |
|-------------|---------------------|----------------------|
| H^* | $(2\pi/c) J_C 2R$ | $(2\pi/c) J_C D$ |
| α | 1 | 1/2 |
| β | 1/3 | 0 |
| γ | 1/3 | 1/2 |

Outre le fait que J_C soit pris indépendant du champ appliqué H , le modèle de Bean dans sa version originale considère aussi que le matériau est homogène et isotrope et qu'il n'y a pas de champ seuil à l'apparition des vortex ($H_{C1} = 0$). Ce modèle ne tient pas compte non plus des fluctuations thermiques ($T = 0$), des effets de champ démagnétisant ($N = 0$) et de la contribution réversible à l'aimantation. Ce modèle est purement phénoménologique. Sa justification microscopique a été néanmoins clarifiée par J.Friedel et al. ^[98] et par P.W.Anderson ^[99] qui ont montré que le vortex subissait l'action de deux forces, une force de pression magnétique exercée par les vortex voisins et une force de piégeage due aux défauts structuraux du matériau.

5.5.2. Estimation de la valeur du courant critique

- Matériau isotrope

Le courant critique est généralement estimé en utilisant le modèle de Bean à partir des relations suivantes ^[95, 100-101] :

$$J_C(H) = 3 \frac{\Delta M}{a} \quad \text{ou} \quad J_C(0) = 6 \frac{M_R}{a} \quad (1.26)$$

où $J_C(H)$ représente le courant critique dans un champ donné (en A/m^2), ΔM la différence des aimantations en champs croissant et décroissant (en A/m) et « a » le côté de la section carrée ($a \times a$) perpendiculaire au champ appliqué (en m). $J_C(0)$ est le courant critique en champ nul obtenu à partir de l'aimantation rémanente M_R . Cette relation est en toute rigueur adaptée aux supraconducteurs conventionnels mais du fait de sa simplicité, elle continue à être utilisée par beaucoup de chercheurs pour les oxydes à haut T_C .

- Matériau anisotrope

Les supraconducteurs à haut T_C sont caractérisés par une forte anisotropie structurale qui nous conduit à distinguer trois densités de courant critique, $J_C^{c,ab}$, $J_C^{ab,ab}$ et $J_C^{ab,c}$. Le premier exposant indique la direction du courant et le second celle du champ appliqué (Fig. 1.14). En négligeant les effets de champ démagnétisant, on obtient pour un champ appliqué parallèle à l'axe c d'un cristal de section rectangulaire ($a_1 \times a_2$) tels que $a_1 > a_2$ les expressions suivantes ^[102] :

$$J_C(H) = \frac{2 \Delta M}{a_2 \left(1 - \frac{a_2}{3a_1}\right)} \quad \text{ou} \quad (1.27)$$

$$J_C(0) = \frac{4 M_R}{a_2 \left(1 - \frac{a_2}{3a_1}\right)}$$

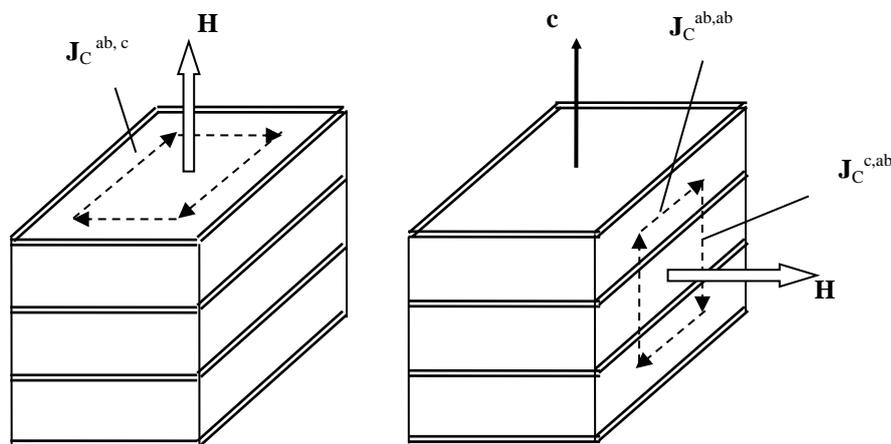


Fig.1.14 : Représentation des trois courants critiques d'un supraconducteur anisotrope. Le premier exposant indique la direction du courant et le second celle du champ appliqué.

6. Matériaux magnétiques

6.1. Matériaux diamagnétiques

Lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur à un matériau diamagnétique, le mouvement de ses électrons tend à s'opposer à ce champ. Le diamagnétisme existe dans tous les matériaux magnétiques et ne peut être observé que s'il n'est pas masqué par d'autres effets magnétiques.

Le diamagnétisme a pour origine l'interaction du champ magnétique extérieur avec le moment magnétique orbital. D'après la loi de Lenz, les courants induits produisent un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Le diamagnétisme caractérise des matériaux ne comportant que des atomes non magnétiques tels que le cuivre, le zinc, l'or et l'argent. Il peut également exister dans des matériaux comportant des atomes magnétiques mais il est tellement faible qu'il est indécélable car il est totalement masqué la contribution magnétique des atomes magnétiques. Notons qu'un fort diamagnétisme existe dans les matériaux supraconducteurs avec une susceptibilité égale à -1.

Le diamagnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative (Fig. 1.15). C'est une grandeur additive car elle peut être calculée en réalisant la sommation des contributions diamagnétiques individuelles de chaque atome qui constitue le matériau en tenant compte des particularités de la molécule telles que les liaisons multiples.

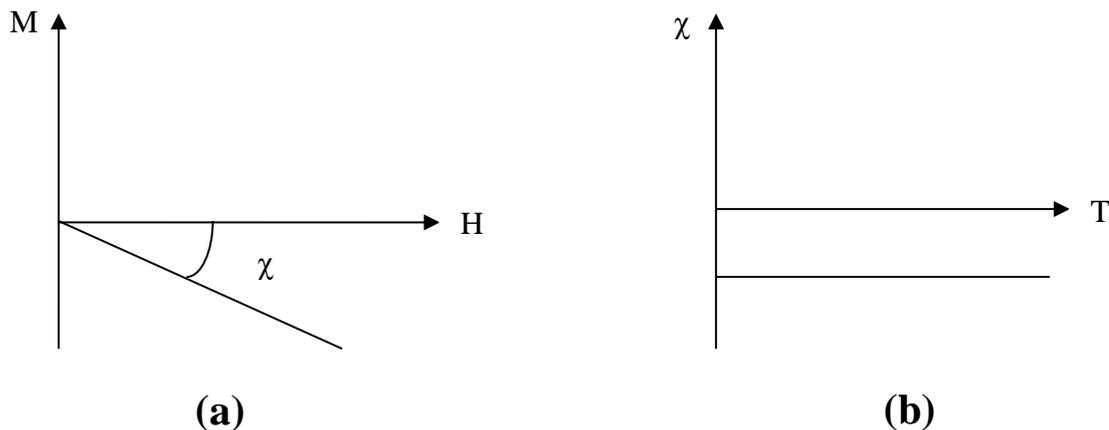


Fig.1.15 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

6.2. Matériaux paramagnétiques

Dans un matériau paramagnétique, les moments magnétiques sont en général orientés de manière aléatoire à cause de l'agitation thermique. Leur résultante est donc nulle. Lorsque l'on applique un champ magnétique, les moments magnétiques s'alignent dans le sens de ce champ. Il apparaît alors un champ induit qui renforce

le champ appliqué : le corps s'aimante. L'aimantation cesse dès que l'on supprime le champ extérieur. Le paramagnétisme est la conséquence de l'interaction du champ extérieur avec le moment de spin. Les matériaux paramagnétiques tels que l'aluminium, l'oxygène, le sodium, le platine et le manganèse possèdent une susceptibilité magnétique positive (Fig. 1.16).

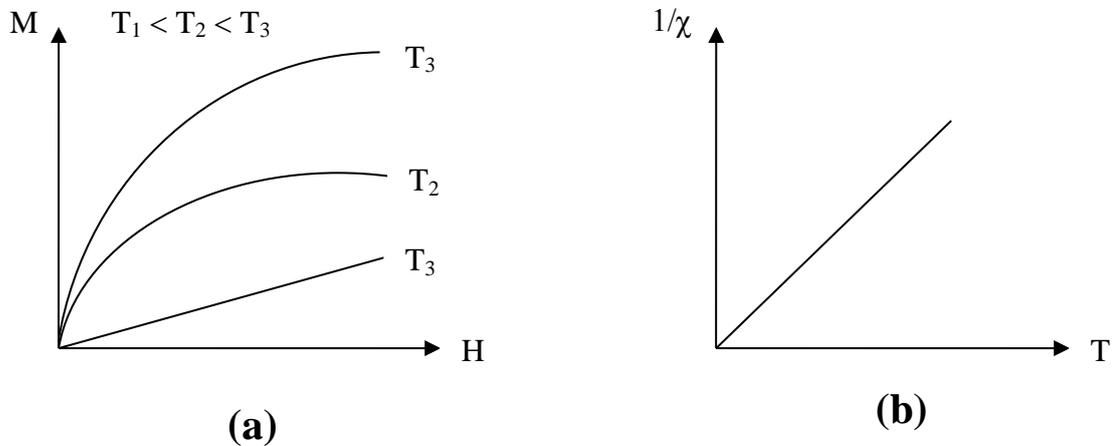


Fig.1.16 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

6.2. 1. Loi de Curie

La loi de Curie, valable pour $\chi \ll 1$, est donnée par :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.28)$$

où C est la constante de Curie. Cette loi montre que la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température. De façon générale, cette loi est bien vérifiée pour la plupart des matériaux paramagnétiques.

6.2. 2. Aimantation à saturation

Aux très basses températures et à des valeurs de champs appliquées très intenses, nous obtenons une aimantation à saturation notée M_s qui n'est cependant pas importante pour les matériaux paramagnétiques mais s'avère très cruciale pour aux matériaux ferromagnétiques.

6.2. 3. Loi de Curie-Weiss

Dans les cas où la loi de Curie n'arrive pas à décrire le comportement magnétique de certains matériaux paramagnétiques, on fait intervenir la loi de Curie-Weiss.

Cette dernière tient compte de l'action de l'ensemble des porteurs de moments magnétiques sur l'un des porteurs. Laquelle action est équivalente à un champ moléculaire H_m proportionnelle à l'aimantation M :

$$H_m = n M \quad (1.29)$$

Où n est la constante du champ. Ce champ moléculaire s'ajoute donc au champ appliqué et la susceptibilité magnétique prend alors la forme suivante :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.30)$$

Θ est une température fictive dont le signe renseigne sur le type d'interaction entre les porteurs de moments. : si $\Theta > 0$, les interactions dominantes sont ferromagnétiques et dans le cas contraire elles sont plutôt de type anti-ferromagnétiques.

6.2. 4. Etats ordonnés

En partant du fait que les atomes interagissent entre eux, cette interaction entre leurs spins électroniques peut donner lieu à un état ordonné. La température qui sépare les états désordonné et ordonné est dite température de Curie.

6.3. Matériaux anti-ferromagnétiques

L'anti-ferromagnétisme est similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. La variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température d'un polycristal de NiO par exemple présente un minimum à une température dite température de Néel T_N (Fig. 1.17 b).

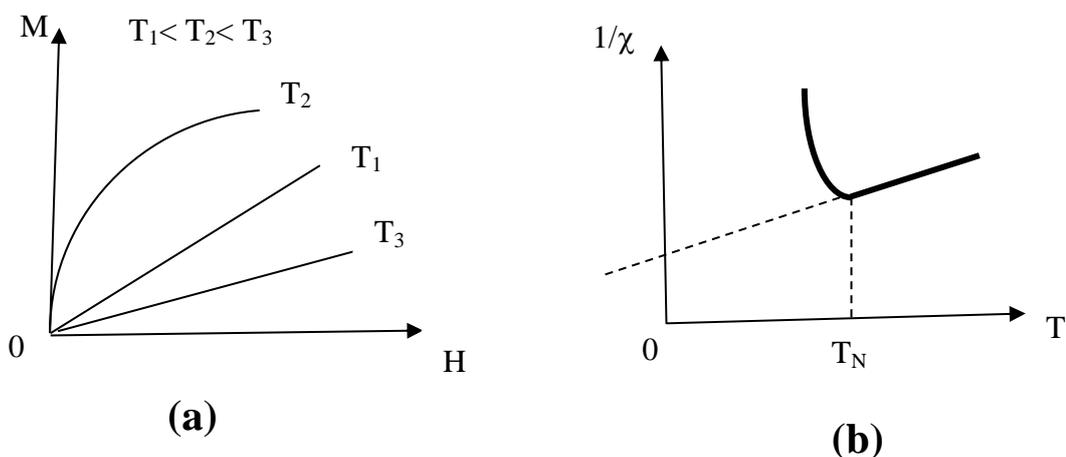


Fig.1.17 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

Le matériau anti-ferromagnétique est formé de deux sous-réseaux A et B qui possèdent des aimantations à saturation égales et pour lesquels plusieurs cas peuvent se présenter :

Cas 1 : $H = 0$

- Aux hautes températures donc au-dessus de la température de Néel T_N , on a $M_A = M_B = 0$. L'aimantation totale est nulle ainsi que l'aimantation dans chaque sous-réseau. C'est donc l'effet de l'agitation thermique qui domine conduisant à une susceptibilité similaire à celle d'un matériau paramagnétique (Fig. 1.16).

- Aux basses températures (en dessous de T_N), on a $M_A = -M_B \neq 0$. Les deux sous-réseaux possèdent des aimantations non nulles, égales et opposées. La susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui détruit l'ordre anti-ferromagnétiques diminue également.

Cas 2 : $H \neq 0$

Pour $T > T_N$, la susceptibilité magnétique est égale à $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$ où Θ est négatif (Fig. 1.18).

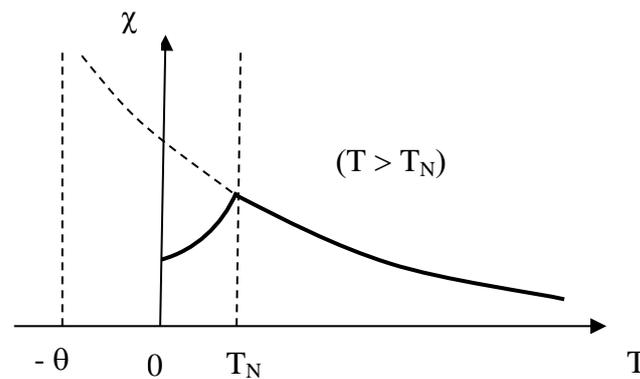


Fig.1.18 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau anti-ferromagnétique.

6.4. Matériaux ferrimagnétiques

Similaire à l'anti-ferromagnétisme, le ferrimagnétisme caractérise des matériaux pour lesquels les deux sous-réseaux ont des moments magnétiques différents. Il n'y a plus de compensation exacte des aimantations des sous-réseaux et le système présente alors une résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur (Fig. 1.19). Parmi les matériaux ferrimagnétiques citons le cas des ferrites $MFeO_4$ où M est ion métallique divalent et de celui de la magnétite FeO_4 .

6.5. Matériaux ferromagnétiques

Dans les matériaux ferromagnétiques tels que le fer, le nickel, l'acier et le cobalt, les moments magnétiques s'orientent dans le même sens conduisant à une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur. Comme pour l'antiferromagnétisme, aux températures élevées, l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un matériau paramagnétique décrit par la loi de Curie-Weiss (Fig.1.19a). La susceptibilité devient infinie à la température de Curie T_C .

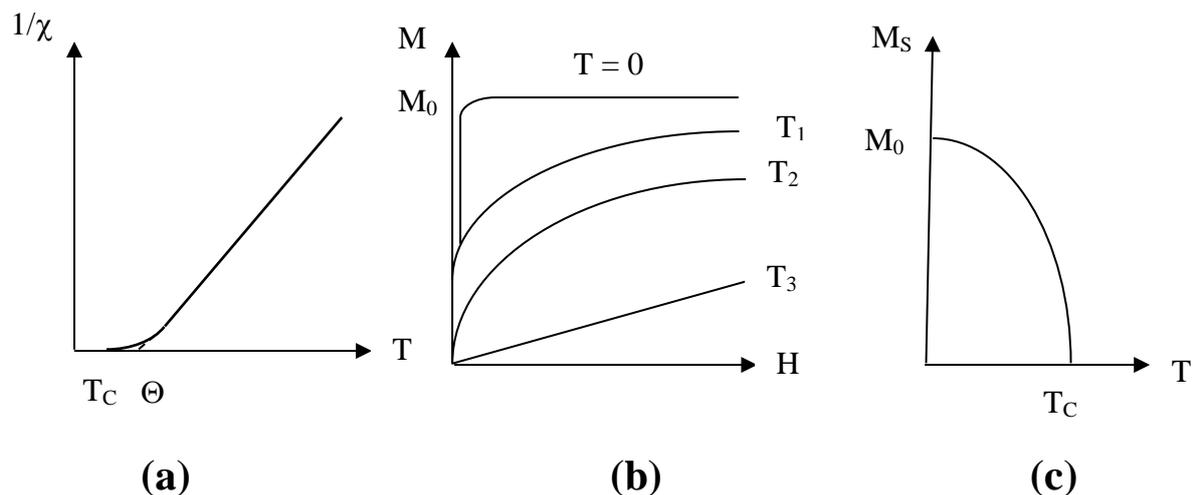


Fig.1.19 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (b) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique, (c) variation thermique de l'aimantation de saturation.

La figure 1.19a montre aussi que la valeur de la température Θ définie comme étant la température de la disparition de l'aimantation spontanée est différente de la valeur de la température de Curie T_C . En général, ces deux températures sont voisines l'une de l'autre de 10 à 20 K. Pour des températures inférieures à la température de Curie T_C , le matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée M_S (Fig.1.19b). Au-dessus de T_C , le matériau présente un comportement paramagnétique. M_S augmente quand la température décroît et atteint sa valeur maximale à $T = 0$ K, correspondant à l'ordonnement parallèle de tous ses moments individuels (Fig.1.19c)

6.5.1. Domaines de Weiss et parois de Bloch

Un matériau ferromagnétique est divisé en petites régions appelées domaines. En l'absence de tout champ externe, le champ interne tend à orienter parallèlement les moments des différents porteurs. Chaque domaine possède son aimantation spontanée (Fig.1.20). Ce champ interne a pour origine les forces magnéto-

crystallines qui tendent à orienter tous les moments du domaine dans une certaine direction cristallographique. Suivant la symétrie cristalline, il existe une ou plusieurs directions privilégiées pour l'aimantation appelées directions de facile aimantation. L'axe de facile aimantation du cobalt cubique par exemple est le (111). En l'absence de tout champ extérieur, chaque domaine est aimanté spontanément. L'agitation thermique détruit cet ordre et ce n'est donc qu'au zéro absolu que l'ordonnement des moments est parfait.

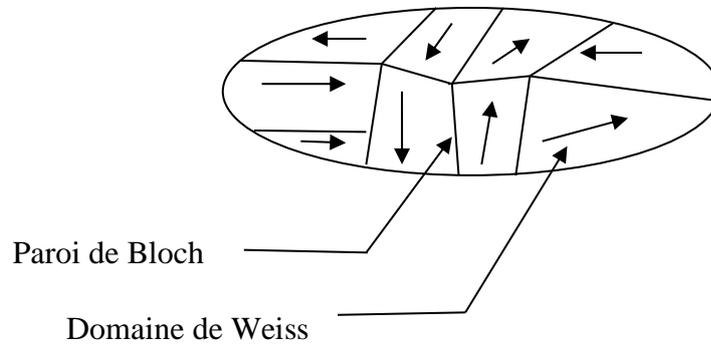


Fig.1.20 : Représentation schématique des domaines de Weiss et des parois de Bloch.

Les domaines de Weiss sont séparés par des parois dites de Bloch. Lors du passage d'un domaine de Weiss à un autre, les moments magnétiques changent de direction (Fig.1.20).

6.5.1. Processus d'aimantation

A. Courbe de première aimantation

En partant d'un matériau ferromagnétique désaimanté, on fait croître la valeur du champ extérieur. L'aimantation augmente jusqu'à atteindre une valeur limite dite de saturation. On distingue alors trois zones : une zone linéaire, le coude de saturation et la zone de saturation (Fig.1.21).

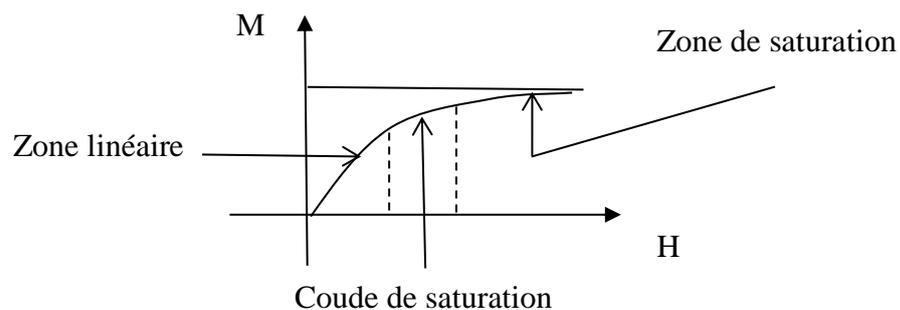


Fig.1.21 : Courbe de première aimantation.

B. Cycle d'hystérésis

A partir d'un point (H, M) de la courbe de première aimantation, on diminue la valeur du champ extérieur H . On remarque que la courbe de désaimantation ne coïncide pas avec la courbe de première aimantation. En effet, l'aimantation ne s'annule pas à $H = 0$: il subsiste une certaine aimantation dite aimantation rémanente M_R . Pour annuler l'aimantation, le champ doit s'inverser et atteindre une valeur H_C dite champ coercitif. La valeur maximale de l'aimantation est l'aimantation de saturation (Fig.1.22).

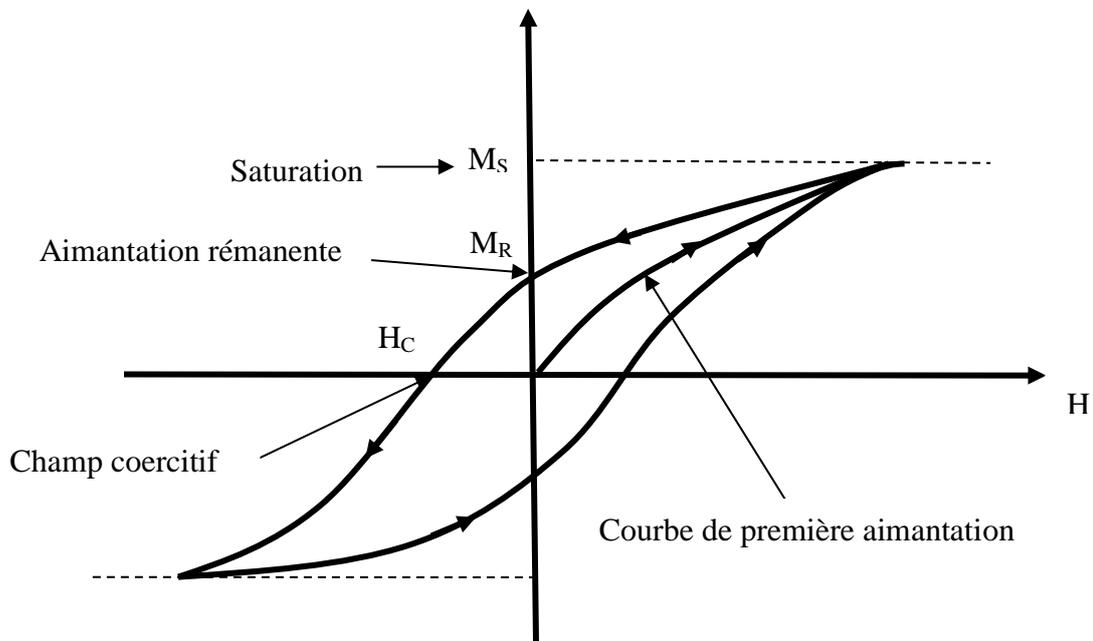


Fig.1.22 : Cycle d'hystérésis.

C. Différents types de matériaux ferromagnétiques

Suivant la forme des cycles d'hystérésis, on distingue deux catégories de matériaux ferromagnétiques :

- Les matériaux ferromagnétiques doux caractérisés par une aimantation rémanente M_R relativement élevée, un champ coercitif H_C plutôt faible et une faible surface du cycle d'hystérésis (Fig. 1.23).

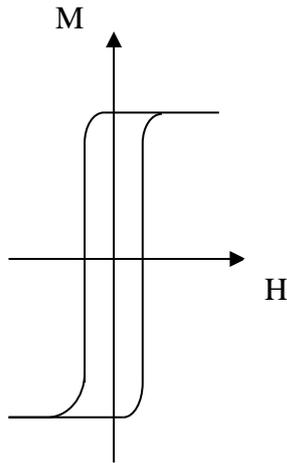


Fig.1.23 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique doux.

- Les matériaux ferromagnétiques durs caractérisés par une aimantation rémanente M_R plutôt faible, un champ coercitif H_C plutôt élevé et une grande surface du cycle d'hystérésis (Fig. 1.24).

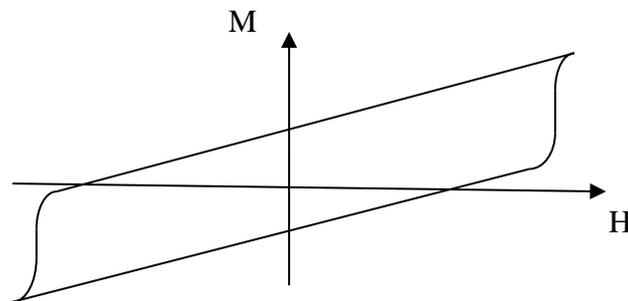


Fig.1.24 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur.

Notons pour clore ce paragraphe que les différentes pertes qui peuvent exister dans ces matériaux sont les pertes par frottements des parois de Bloch occasionnant de l'hystérésis, les pertes dues aux courants de Foucault qui dépendent de la résistivité et les pertes par traînage causées par le retard de M sur H .

D. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique se manifeste par les valeurs de M_R et H_C qui dépendent de l'orientation du champ par rapport aux directions de facile aimantation. Ces valeurs sont fortement influencées par la pureté du métal ainsi que par les dimensions des domaines.

7. Ferrite grenat d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

7.1. Propriétés cristallographiques

Les ferrites grenat de terres rares ont été découvertes pour la première fois par Bertaut et Forrat à Grenoble (France) ^[103] puis indépendamment par Geller et Gilleo à Murray Hill (USA) ^[104]. Le terme grenat sert à désigner l'ensemble des composés de structure cristallographique analogue au grenat grossulaire naturel i.e., l'orthosilicate $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_2](\text{Si}_3)\text{O}_{12}$, la pierre précieuse bien connue. La première étude approfondie de cette structure a été effectuée par Yoder et Keith ^[105]. Ces composés forment un important groupe de matériaux isolants ferrimagnétiques de formule générale $\{\text{R}_3^{3+}\}[\text{Fe}_2^{3+}](\text{Fe}_3^{3+})\text{O}_{12}$, ou plus brièvement R.I.G. (Rare-earth Iron Garnet) où R est un métal trivalent de la série des terres rares ou **l'yttrium**. La maille est cubique centrée du groupe d'espace $Ia\bar{3}-(\text{O}_h^{10})N^\circ 230$ ^[106]. Elle contient 8 unités formulaires soit 160 ions. Une revue détaillée de leurs propriétés peut être trouvée dans la référence ^[107]. Pour leurs propriétés particulières les grenats ferrimagnétiques n'ont jamais cessés d'être des candidats privilégiés pour la recherche aussi bien fondamentale que technologique (Différence entre les valeurs expérimentales du moment magnétique du fer Fe^{+3} issues des mesures magnétiques et des expériences de diffraction des neutrons ^[108], applications en télécommunication, stockage de données, dans le domaine des hautes fréquences et pour les dispositifs à micro-ondes et magnéto-optiques ^[109-114]. De plus, le YIG possède une aimantation à saturation contrôlable, une faible tangente de perte diélectrique dans la région des micro-ondes ($\tan \delta$), et un petit (ΔH) en résonance ferromagnétique ^[115]. La répartition des ions sur les différents sites cristallographiques est fixée. Elle est invariable pour toute la série et permet d'obtenir des composés presque parfaits. Seules les terres yttriques peuvent donner des grenats purs. Quant aux terres cériques, bien que leurs rayons soient trop grands pour que la structure grenat soit stable, elles peuvent néanmoins être substituées dans un grenat quelconque jusqu'à une teneur de 10 % environ. Le paramètre de maille est de l'ordre de 12 Å et décroît faiblement dans le sens du phénomène de la contraction des lanthanides. Il est ainsi possible d'obtenir une série extrêmement variée de composés qui ont des propriétés cristallines très voisines (même groupe d'espace, paramètres peu différents) et des propriétés magnétiques très différentes (d'où l'intérêt pour les applications, de pouvoir obtenir, par le jeu des mélanges ou substitutions, des composés dont les propriétés magnétiques peuvent être ajustées à volonté).

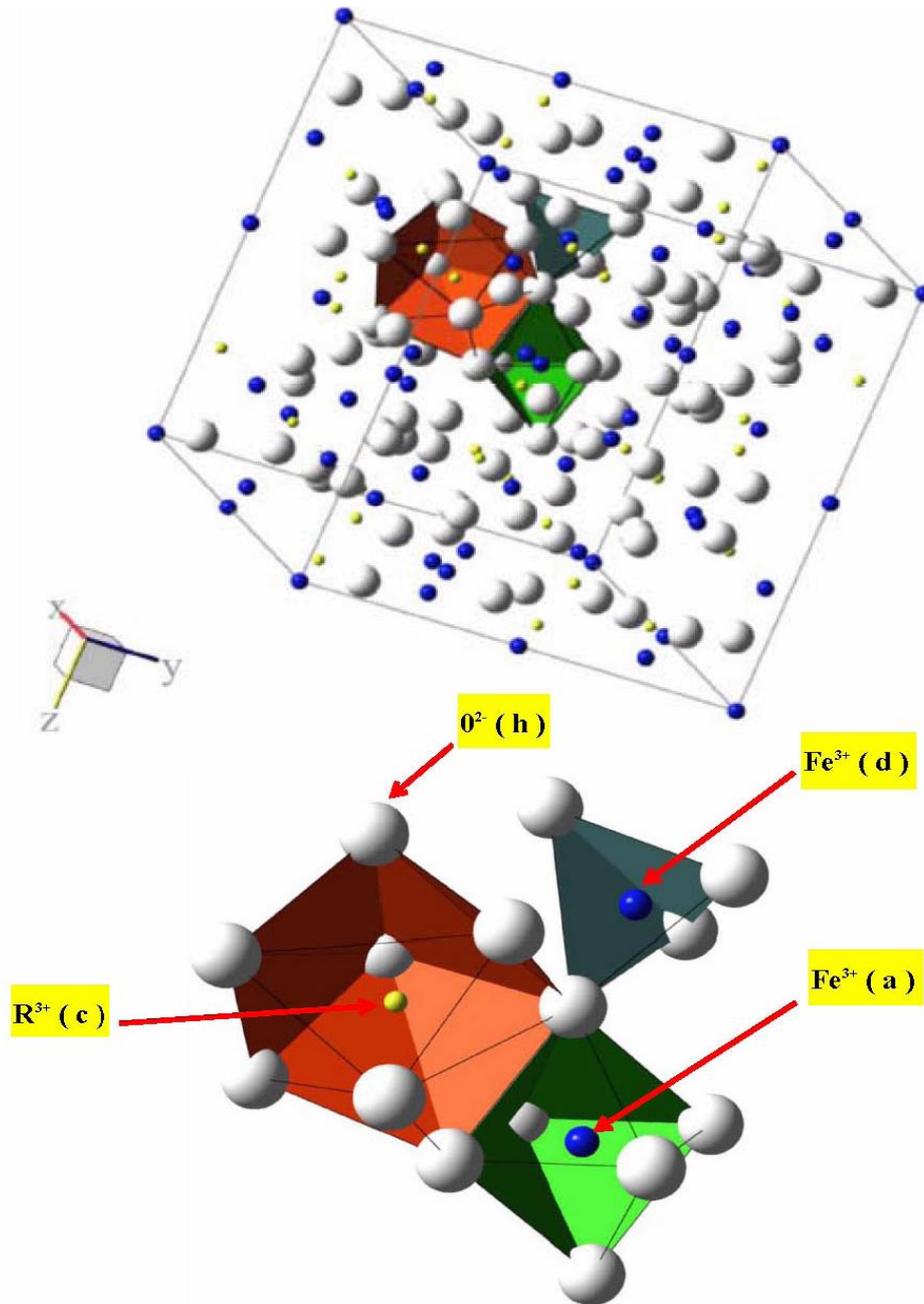


Fig.1.25 : Structure cristalline des grenats. La figure du bas montre les différents sites dans la ferrite grenat. Pour la clarté de la figure, nous avons omis un des deux dodécaèdres. Le site de terre rare, 24(c), montré, est celui de l'ion N°21. Comme pour la structure spinelle, la maille cubique élémentaire peut être divisée en huit octants identiques, orientés différemment par rapport aux axes principaux^[116].

Dans le groupe d'espace cubique $Ia3d$, les anions oxygènes O^{2-} sont en positions générales x, y, z en site 96h (1). Ils définissent ainsi trois types de sites interstitiels dans lesquels viennent se loger les autres ions aux symétries ponctuelles suivantes :

- $\{R_3^{3+}\}$ en site dodécaédrique $24c\ 222(D_2)$.
- $[Fe_2^{3+}]$ en site octaédrique $16a\ \bar{3}(C_{3i})$.
- (Fe_3^{3+}) en site tétraédrique $24d\ \bar{4}(S_4)$.

Chaque ion oxygène est situé sur un sommet commun à deux dodécaèdres, à un octaèdre et à un tétraèdre (Fig. 1.25).

Le dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare est formé par les 8 O^{2-} premiers voisins. Ces derniers se divisent en deux groupes de quatre dont la distance à l'origine est très légèrement différente. La distance moyenne est, dans tous ces composés, voisine de 2.4 Å. Ce polyèdre irrégulier peut être vu comme le transformé d'un cube ayant ξ et η comme axes binaires et ζ comme axe quaternaire orthogonal.

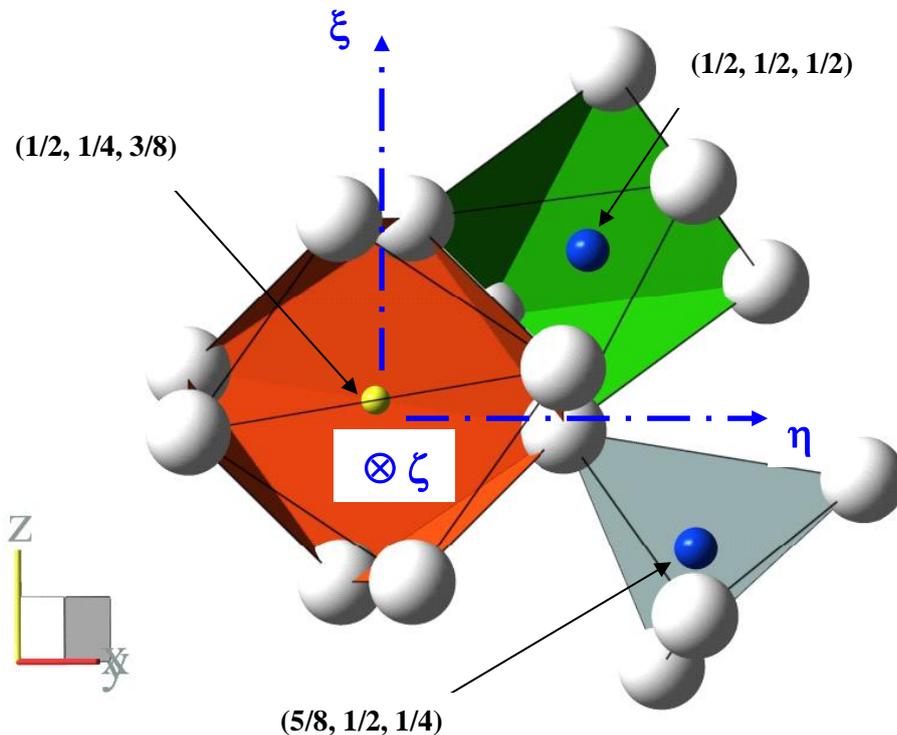


Fig.1.26 : Projection frontale (selon $[\bar{1}11]$) du dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare N°21. Les axes ξ , η et ζ se différencient bien entre eux : ζ est l'axe quaternaire du cube initial, alors que ξ et η en sont deux axes binaires. Parmi ces deux derniers, ξ se caractérise par le fait qu'il porte les deux proches Fe^{3+} ($24d$), 2^{ème} voisins (distance $\{R_3^{3+} - (Fe_3^{3+})\} \sim 3.09 \text{ \AA}$) ^[116].

On passe ainsi du cube au dodécaèdre ("pseudocube") par des distorsions le long de l'axe de l'ordre 4 et l'axe d'ordre 2, concrètement par les deux déformations suivantes ^[9,10] (Fig.1.26) :

- les deux faces normales à ζ tournent en sens inverses d'un angle voisin de 11° .
 - ces deux faces sont légèrement gauchies et étirées suivant une diagonale. Les huit distances $R^{3+} - O^{2-}$ se divisent alors en deux groupes de quatre de valeurs distinctes $d_1 \sim 2.35 \text{ \AA}$ (direction ξ) et $d_2 \sim 2.43 \text{ \AA}$ (direction η). Cette distorsion est faible devant la première qui est responsable du plus gros écart à la cubicité. Les ions de terres rares dans le grenat sont situés sur 12 sites distincts qui sont reliés par les opérations de symétrie du cube. La symétrie locale est orthorhombique (groupe ponctuelle D_2) avec un axe ξ parallèle à $[100]$ et les deux autres selon les directions $[110]$ appropriées. En pratique, puisque tous les calculs sont invariants sous l'opérateur inversion, nous considérons uniquement 6 sites avec une symétrie ponctuelle D_{2h} . L'orientation de l'entourage d'ions O^{2-} ou plus exactement des trois axes ξ , η et ζ du repère local par rapport au repère du cristal définit ainsi six systèmes d'orientations différentes par l'orientation du champ cristallin. Les 24 ions de terres rares R^{3+} se répartissent en six sous réseaux cristallographiques distincts notés C_j et C'_j ($j = 1; 2; 3$).

7.2. Propriétés magnétiques

La ferrite grenat d'yttrium a été très étudiée par le passé en tant que composé ferromagnétique servant à la fabrication des mémoires à tores magnétiques. Traditionnellement, les sites tétraédriques et octaédriques des atomes de fer sont connus comme étant le site du fer Fe^{+3} de l'oxyde ionique. Toutes les mesures magnétiques effectuées jusqu'à alors semblaient être cohérentes avec un modèle ionique pur avec un moment magnétique, à basse température, de $5 \mu_B$ par atome de fer dans les deux sites précités,^[117-118] Malheureusement, toutes les études de diffraction des neutrons (sur poudres ou monocristaux) conduisent à une valeur du moment magnétique, à basse température, voisine de $4 \mu_B$. Une étude théorique récente conduite par P. Wolfers et ses collaborateurs^[108] a tenté d'expliquer cette différence entre les mesures magnétiques et les expériences de diffraction des neutrons.

L'étude des propriétés magnétiques des ferrites grenats de terres rares effectuée par Pauthenet^[119] a montré qu'ils illustraient de façon remarquable la célèbre théorie quasi classique du ferrimagnétisme de Néel^[120]. En effet, en raison de leur caractère isolants, les propriétés magnétiques sont bien décrites dans un modèle d'électrons d ou f localisés sur les ions des trois sous-réseaux $[a]$, (d) et $\{c\}$.

C'est la structure cristalline qui détermine la nature des interactions magnétiques. Dans le cas des ferrites grenats, il est difficile d'admettre l'existence d'un échange direct du type Heisenberg étant donné que les ions magnétiques sont séparés par de gros ions d'oxygène, séparation trop grande pour donner lieu à un échange direct significatif. L'interaction responsable de la structure magnétique des grenats est du

type superéchange : le couplage ferrimagnétique se réalise par l'intermédiaire des atomes d'oxygène ^[121].

L'orientation des moments magnétiques des différents sous-réseaux découle directement des propriétés de la liaison de superéchange. La variation de l'intensité de celle-ci en fonction de l'angle et la distance entre les ions magnétiques produit une prédominance de l'échange entre les sous-réseaux [a] et (d), et à un degré moindre entre les sous-réseaux (d) et {c}. L'étude comparée des divers ferrites grenats ^[119,122-124] a montré que les interactions entre les différents ions sont toutes négatives et qu'elles se classent en trois catégories bien distinctes :

1. Les interactions $\text{Fe}_3^{3+}(\text{d}) - \text{Fe}_2^{3+}(\text{a})$, très fortes et presque isotropes. Elles correspondent à des énergies de l'ordre de 500 K (350 cm^{-1}) et sont responsable de la température de Néel très élevée ($T_N = 560\text{K} \pm 10\text{K}$ pour toute la série).
2. Les interactions $\text{Fe}_3^{3+}(\text{d}) - \text{Fe}_3^{3+}(\text{c})$ ne sont pas en général isotropes. Les énergies correspondantes sont de l'ordre de 50K (35 cm^{-1}).
3. Les interactions $\text{R}_3^{3+}(\text{c}) - \text{R}_3^{3+}(\text{c})$ très faibles Elles sont souvent négligées en première approximation. Leur énergie étant inférieure à 2K).

L'interaction d'échange a-d, fortement négative, polarise antiparallèlement les moment des six ions Fe^{3+} sur les sites (d) à ceux des quatre ions Fe^{3+} sur les sites [a] ; au zéro absolu, le moment résultant est égal à $10 \mu_B$; celui du ferrite grenat d'yttrium $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{12}$, l'ion Y^{3+} n'étant pas magnétique. L'interaction d'échange d - c, faible et négative, polarise le sous-réseau {c} en sens inverse de l'aimantation des ions Fe^{3+} . L'ordre antiferromagnétique local, produit par ces interactions, conduit ainsi à des composés ferrimagnétiques qui contiennent 2 sous- réseaux si R est non magnétique (R = Y, Lu) ou 3 sous-réseaux si R est magnétique (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb).

Soient M_a , M_d , et M_R , les aimantations des trois sous-réseaux [a], (d) et {c} respectivement. L'aimantation résultante de la ferrite s'écrit :

$$M_{\text{RIG}} = |M_R - (M_d - M_a)| \quad (1.40)$$

En négligeant les interactions entre terres rares, on peut considérer que l'aimantation résultante des sous-réseaux fer, M_{Fe} , est peu influencée par celle du sous-réseau terre rare ^[120], et ainsi l'assimiler dans la plupart des cas à celle d'un seul sous-réseau se composant quasiment comme dans la YIG. L'aimantation du ferrite grenat peut donc s'écrire :

$$M_{\text{RIG}} = |M_R - M_{\text{Fe}}| \approx |M_R - M_{\text{YIG}}| \quad (1.41)$$

L'aimantation du sous-réseau terre rare peut dominer celle du sous-réseau fer aux basses températures. Cependant le couplage d-c étant faible, le sous-réseau terre rare voit son aimantation diminuer rapidement quand la température augmente.

L'aimantation spontanée de la ferrite s'annule alors à une température d'inversion, T_1 , ou de compensation, T_C ^[125,126]. Ceci laisse prévoir, pour les températures voisines de T_1 une analogie de comportement avec les antiferromagnétiques, plus précisément l'existence de configurations obliques des moments induits par le champ magnétique. De telles structures ont fait l'objet de plusieurs travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux ^[127-128]. Ces structures obliques sont le résultat d'un compromis entre l'énergie d'échange, l'énergie magnéto-cristalline et l'énergie Zeeman. On parle de matériaux faiblement anisotropes car l'anisotropie magnétique y est plus petite que l'interaction d'échange entre sous-réseaux. Dans ce cas les transitions colinéaire \rightarrow oblique sont du second ordre pour un modèle isotrope et peuvent devenir du premier ordre en présence d'anisotropie. L'influence de l'anisotropie est surtout sensible au voisinage du point de compensation où elle l'emporte sur l'aimantation spontanée et modifie l'allure de diagramme. Dans un modèle isotrope, L'intensité des champs critiques de transition peut dépasser 500 kOe mais tombe à zéro près du point d'inversion ou le système se place perpendiculairement au champ appliqué. On montre qu'une seule configuration oblique existe. En présence d'anisotropie, le fait que, lors de la transition phase colinéaire \rightarrow phase oblique, la symétrie axiale soit brisée se traduit par l'apparition de plusieurs phases obliques de même énergie qui se transforment l'une dans l'autre par les éléments de Symétrie violés. Dans la phase oblique, cette dégénérescence peut donner lieu à une structure en domaines en champs intenses ^[129,130].

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales

1. Magnétomètre à extraction
 - 1.1. Description de l'appareil
 - 1.2. Détection du signal
2. Diffractomètre de RX
3. Microscope à force atomique
 - 3.1. Forces mises en jeu
 - 3.2. La sonde
 - 3.3. Modes de fonctionnement
4. Microscope électronique à balayage

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Au cours de notre étude, nous avons utilisé quatre appareils de mesure dont voici la description.

1. Magnétomètre à extraction

1.1. Description de l'appareil

Les mesures d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ et de la température $M(T)$ ont été effectuées au moyen du magnétomètre à extraction (BS2) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) (Fig.2.1). Ses principales caractéristiques sont^[131 - 133].

- Résolution : $5 \times 10^{-7} \text{ A.m}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ uem}$)
- Gamme de champs magnétiques appliqués : $\pm 10.8 \text{ T}$
- Gamme de températures : 1.5 K à 300 K
- Stabilité de la température : 0.01 K
- Précision sur la température : $dT = (0.2 \pm 0.002) \text{ T}$ (en kelvins)



Fig.2.1 : Vue d'ensemble du magnétomètre à extraction (BS2) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble)^[134].

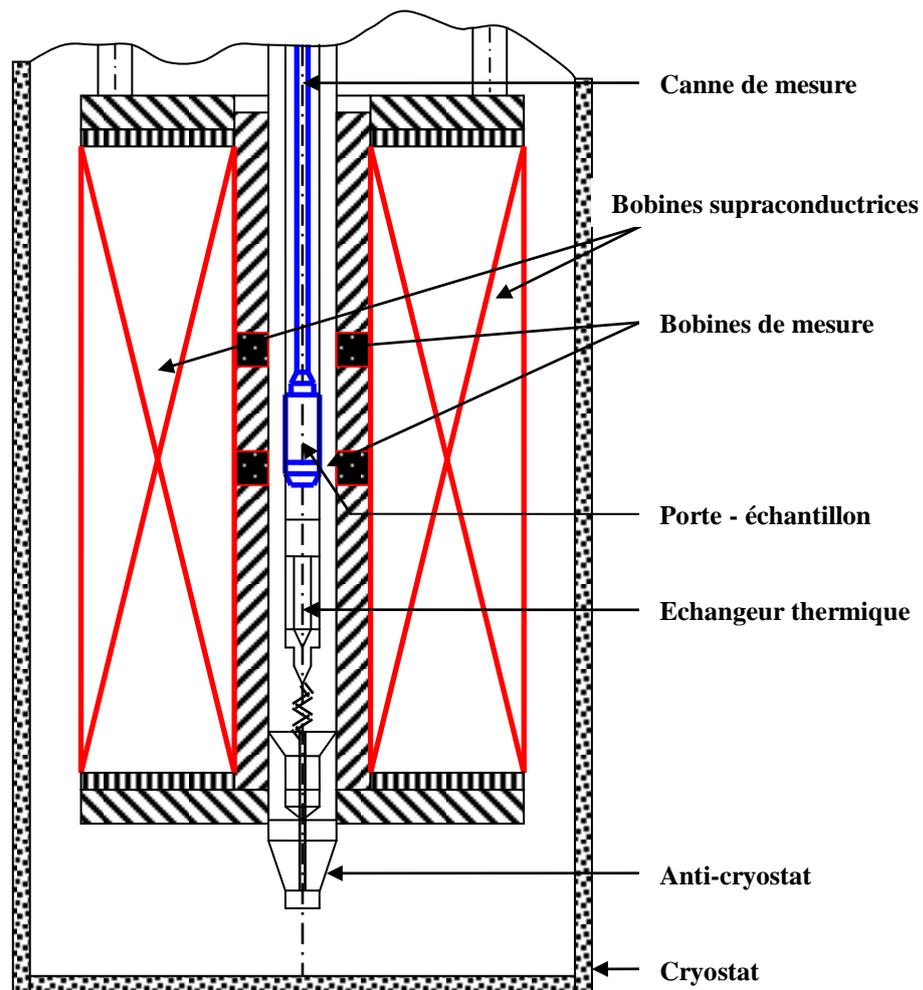


Fig.2.2 : Représentation schématique du magnétomètre à extraction (BS2).

Cet appareil au fonctionnement entièrement automatique est piloté par ordinateur. Il se compose d'un cryostat isolé thermiquement à l'aide d'un isolant à base d'aluminium (Fig.2.2). La régulation numérique de la température se fait par le biais d'un thermomètre en carbone en couche mince non magnéto-résistant, alimenté par une tension constante par la méthode des quatre fils ; il permet de réguler et de mesurer la température dans la gamme 1.5 K – 300 K avec une stabilité de 0.01 K. Le système de variation thermique est à flux d'hélium gazeux.

1.2. Détection du signal

Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice formée par un fil en $Nb_3Sn-NbTi$. Refroidie à l'hélium liquide, elle produit des champs de l'ordre

de 10.8 T avec une homogénéité de 0.4 % dans la zone de l'échantillon et un champ rémanent de 10 Oe.

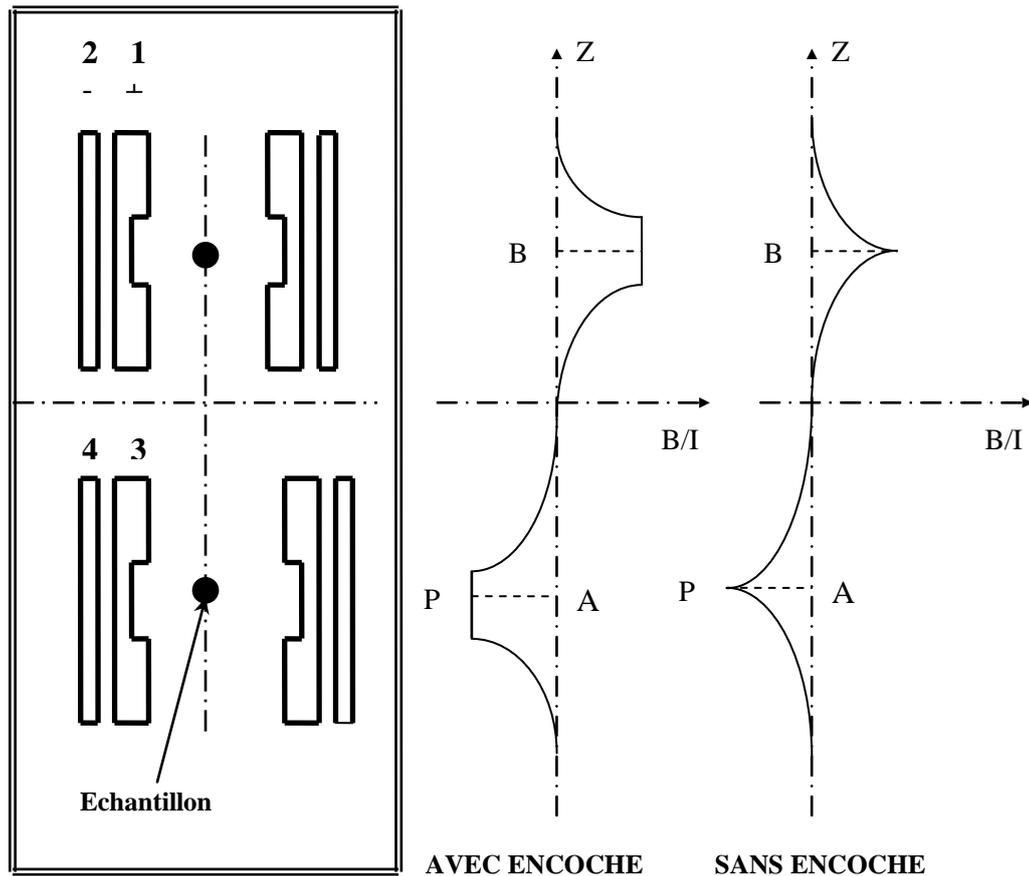


Fig.2.3 : Compensations axiale et radiale du bobinage de mesure, composé de 4 bobines.

Le déplacement de l'échantillon est vertical et se fait par vérin électropneumatique. La tige d'extraction du porte échantillon est non magnétique à sa partie inférieure. Les bobines de mesure sont constituées de quatre bobines reliées en série-opposition. Ce montage signifie simplement que la sortie d'un bobinage est connectée avec la sortie de l'autre dans le cas où les bobinages sont réalisés dans le même sens. L'intérêt d'utiliser deux bobines de mesure est d'aboutir, comme nous allons le voir plus en détail, à une compensation axiale et radiale des flux parasites extérieurs et à une meilleure sensibilité. Pour faire une mesure, l'échantillon est déplacé entre les points A et B qui correspondent aux centres des bobines. La tension induite lors de ce déplacement dépend de sa vitesse ; néanmoins l'intégrale de cette tension par rapport au temps ne dépend que des points de départ et d'arrivée. Pour obtenir un signal qui ne dépend que de la masse de l'échantillon et non de sa forme, des encoches ont été soigneusement élaborées dans les bobines. En effet, la variation de flux qui accompagne le déplacement d'un échantillon ponctuel d'aimantation M s'écrit :

$$\Delta\Phi = \left[\left(\frac{B}{I} \right)_B - \left(\frac{B}{I} \right)_A \right] M \quad (2.1)$$

où B/I est l'induction qui serait créée par un courant I fictif circulant dans les bobines de mesures et M l'aimantation totale $M = M_V$. La courbe $\approx(B/I)$ obtenue est symétrique par rapport au milieu des bobines, ce qui nous permet d'écrire :

$$\Delta\Phi = 2 \left[\left(\frac{B}{I} \right) \right] M \quad (2.2)$$

Dans le cas réel (échantillon non ponctuel) la relation (4.1) devient égale à :

$$\Delta\Phi = \iiint \left[\left(\frac{B}{I} \right)_B - \left(\frac{B}{I} \right)_A \right] M dV \quad (2.3)$$

Même s'il est possible de déterminer cette triple intégrale, en pratique, on s'arrange pour que le rapport B/I soit presque constant (à 1% près) de part et d'autre des points A et B sur une distance un peu plus grande que la hauteur maximale des échantillons, en élaborant, comme nous l'avons souligné précédemment, des encoches soigneusement calculées (Fig.2.3). La source du champ magnétique peut également produire des fluctuations parasites radiales dont l'origine est le réarrangement des vortex à l'intérieur des bobines supraconductrices, suite au déplacement de l'échantillon ou aux diverses vibrations. Pour atténuer ces effets néfastes, quatre bobines de mesures reliées en série-opposition sont utilisées de telle sorte que le nombre de spires dans les bobines 1 et 2 (3 et 4) satisfasse à la condition suivante :

$$N_1 S_1 = N_2 S_2 \quad (2.4)$$

où S_1 et S_2 représentent respectivement les sections moyennes des bobines 1 et 2. Si une induction parasite Φ_p est générée au niveau des deux bobines 1 et 2, elles verront le même flux :

$$\Phi = N_1 S_1 \Phi_p = N_2 S_2 \Phi_p \quad (2.5)$$

et la tension parasite résultante sera pratiquement nulle. Ce type de compensation radiale entraîne une perte de sensibilité de l'ordre de 30 % alors que le rapport signal/bruit est amélioré d'un facteur 5 dans certains environnements. Le signal est détecté par la tension qui apparaît aux bornes des bobines. Elle est filtrée par un circuit RC, de constante de temps aussi grande que possible mais toujours plus petite que le temps d'intégration. Par exemple une valeur de $RC = 0.05$ s pour un temps d'intégration de l'ordre de la seconde. Pour la mesure, on utilise un

voltmètre intégrateur dont le bruit est de l'ordre de $0.1 \mu\text{V}$. La résolution finale est en fait donnée par le bruit des bobines de mesure après filtrage et en présence de champ magnétique. L'ordre de grandeur du bruit est de $0.3 \mu\text{V}$. Il correspond à un signal d'environ 10^{-7} A.m^2 (10^{-4} uem) soit égal à la sensibilité de l'appareil.

3. Diffractomètre de RX

Le diffractomètre à rayons X (D 5000) du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) (Fig.2.4) peut être mis en œuvre pour presque tous les domaines d'application de la diffractométrie des rayons X comme par exemple l'analyse de poudres, l'étude de structures, l'analyse de phases, les mesures de contraintes et de textures ^[135].



Fig.2.4 : Vue d'ensemble du diffractomètre à rayons X (D 5000) du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

Il est commandé par un ordinateur et, par conséquent, est approprié à une mise en œuvre totalement automatique. Il est équipé d'entraînements distincts qui peuvent être couplés de manière électronique ou être mus de manière indépendante. Le rayonnement émis par le foyer linéaire du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon et capté par le détecteur. L'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de sorte que l'angle d'incidence du faisceau primaire se modifie tandis que le détecteur tourne à vitesse angulaire double autour de l'échantillon. De cette manière, l'angle de diffraction (2θ) est toujours égal au double de l'angle incident (θ). La figure 2.5 montre le trajet du faisceau du diffractomètre.

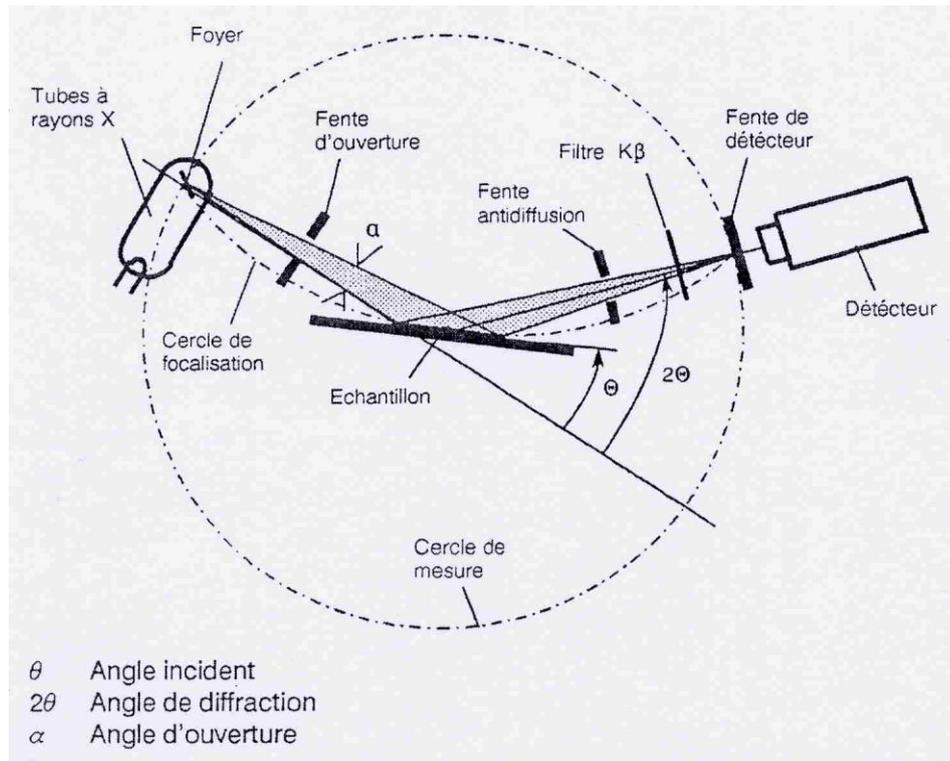


Fig.2.5 : Trajet du faisceau du diffractomètre en mode de fonctionnement $\theta/2\theta$. θ est l'angle incident, (2θ) l'angle de diffraction et α l'angle d'ouverture ^[135].

Toutes les fois où la condition de Bragg est remplie, le rayonnement primaire est réfléchi par l'échantillon vers le détecteur. À l'aide du détecteur et de l'électronique de mesure qui lui est raccordée, l'intensité du rayonnement réfléchi est mesurée, tandis que la position angulaire du rayonnement réfléchi est affichée par la commande du goniomètre. De cette manière, on obtient des taux d'impulsions ou un diagramme de diffraction. Afin d'assurer une plus grande clarté aux diagrammes, les raies K_{β} peuvent être atténuées à l'aide d'un filtre ou d'un monochromateur secondaire. La focalisation s'effectue selon Bragg-Brentano. Le foyer, l'échantillon et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation ; en outre, le foyer et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de mesure. Si l'on prenait les lois physiques au sens strict, il faudrait que toute la surface active de l'échantillon soit située sur le cercle de focalisation afin que le rayonnement réfléchi parvienne focalisé sur le détecteur. En pratique, l'on se contente de positionner la surface de l'échantillon plan de manière tangentielle au cercle de focalisation. Une fente d'ouverture est disposée entre le tube et l'échantillon pour délimiter la zone irradiée de l'échantillon la fente anti-diffusion sert à atténuer le rayonnement diffusé indésirable. Le pouvoir de résolution est fonction de la fente du détecteur. Afin de limiter la divergence verticale, des fentes de *soller* d'un angle d'ouverture de 2.3° peuvent être mises devant la fente du détecteur et devant la fente d'ouverture.

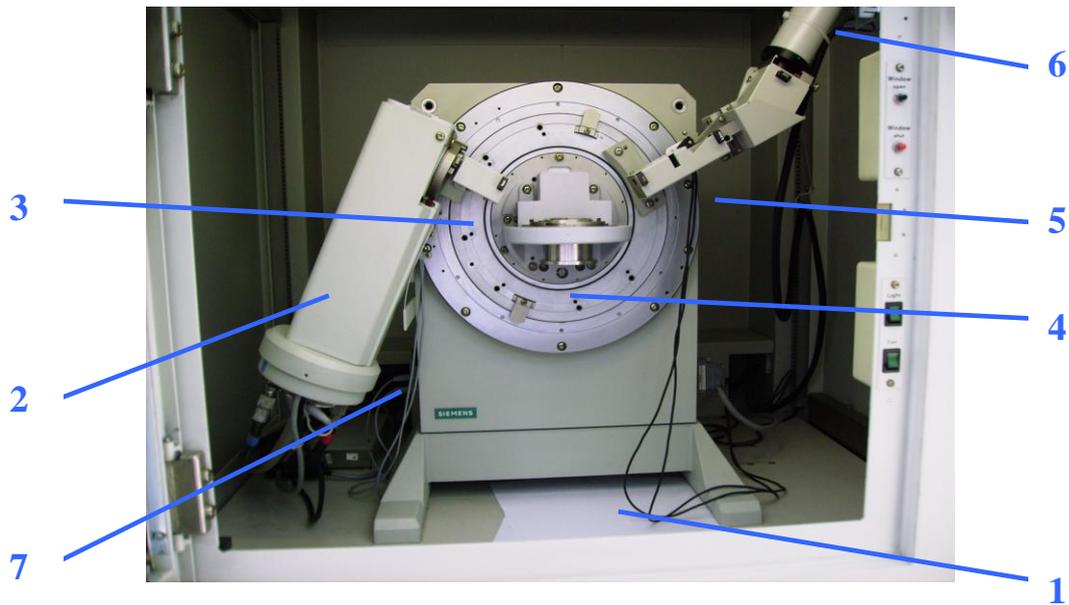


Fig.2.6 : Diffractomètre D 5000, en position verticale ^[134].

- 1- Goniomètre
- 2- Porte-tube
- 3- Support de fentes d'ouverture
- 4- Porte-échantillon
- 5- Support de fentes de détecteur
- 6- Détecteur (compteur à scintillations)
- 7- Etrier de sécurité

Le diffractomètre se compose du goniomètre, du porte-tube, du système de fentes et du porte-échantillon nécessaires à la mesure (Fig.2.6). Il est monté verticalement dans le boîtier de protection contre le rayonnement. Son installation dans le boîtier de protection contre le rayonnement est conforme aux prescriptions concernant les appareils à protection totale selon les décrets de protection en vigueur contre le rayonnement X. Le chargement des échantillons ou le changement de superstructures du diffractomètre peut s'effectuer par l'ouverture d'une fenêtre de verre à haute densité au plomb sur la face avant du boîtier de protection contre le rayonnement. L'ouverture de cette fenêtre déclenche le verrouillage automatique de l'obturateur de fenêtre du porte-tube.

Le goniomètre se compose d'un boîtier comportant une couronne porte-échantillon, une couronne porte-détecteur et des entraînements. La couronne porte-échantillon et la couronne porte-détecteur sont entraînées chacune par un moteur pas à pas. Pour une disposition verticale du goniomètre, il convient de monter un pied. L'interrupteur de fin de course limite le débattement angulaire du goniomètre à l'aide d'une butée. Le goniomètre n'inclut aucune alimentation électronique. Une gravure par 1° sert à l'orientation angulaire. Le goniomètre dispose d'un repérage optoélectronique du point de référence angulaire pour le cercle θ à 30° et pour le cercle 2θ à 60°.

Le tube à rayons X à fenêtre latérale est mis en œuvre pour le diffractomètre. Pour l'alimentation de ce tube à rayons X avec l'anode à la masse, un générateur de rayons X (KRISTALLOFLEX 760) est utilisé. Le générateur à rayons X est installé dans le bâti inférieur.

Le tube de diffraction X, isolé par air, du type F...4KE est livrable avec une anode en Cr, Fe, Co, Cu, Mo, Ag, ou W. le foyer optique peut être modifié par changement de l'angle d'émergence. Dans le cas de l'angle d'émergence normal de 6° , la projection du foyer est réduite à un dixième de sa largeur.

Pour des raisons de protection contre le rayonnement, le tube à rayons X est monté à l'intérieur d'une gaine porte-tube qui est fixée latéralement au goniomètre sur un support de manière solidaire. Le tube à rayons X possède deux foyers linéaires et deux foyers carrés dont les fenêtres de sortie du rayonnement sont obturées par le porte-tube. Une fenêtre à foyer linéaire est utilisée pour le diffractomètre de poudres. Un obturateur actionné par un électro-aimant permet le dégagement de la fenêtre de sortie du rayonnement. Les trois autres fenêtres sont obturées de manière définitive. Les voyants avertisseurs de rayonnement s'allument lorsque l'obturateur de fenêtre est ouvert. L'interrupteur de sécurité pour l'obturateur de fenêtre est enfoncé par l'étrier de sécurité du diffractomètre. L'électro-aimant (K701) de l'obturateur de fenêtre du porte-tube reçoit une impulsion d'ouverture de 300 V et un courant de maintien, pour garder la fenêtre ouverte, du module de « commande de fenêtre » dans l'électronique de commande. Après l'impulsion d'ouverture, le circuit de sécurité (C79458-L2234-B10) du porte-tube provoque à nouveau la fermeture de la fenêtre, si le micro-repteur de signalisation (SI701) d'ouverture de fenêtre n'est pas fermé ou si les voyants avertisseurs E701 et E702 « fenêtre ouverte » sont défectueux. L'interrupteur SM701 situé dans le porte-tube n'est fermé qu'en cas de montage correct du porte-tube. La fenêtre ne peut être ouverte que dans ce cas. Si la haute tension du générateur est coupée, la fenêtre du tube ne peut être ni ouverte ni maintenue ouverte. Lorsque la haute tension est appliquée, le générateur fournit une tension de +14 V, qui sert de tension d'excitation pour les relais K_1 et K_2 sur la commande de fenêtre (C79458-L2234-B4). Le relais K_1 produit l'impulsion d'ouverture. Le relais K_2 commute l'impulsion d'ouverture vers l'électro-aimant de la fenêtre et établit le courant de maintien. Si le générateur est mis hors tension, tous les ordres des fenêtres sont effacés et aucune nouvelle commande n'est acceptée.

3. Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) (*Atomic Force Microscope, AFM*) explore les forces de surface à l'échelle nanométrique grâce aux faibles dimensions de sa sonde ($< 10 \text{ nm}$)^[136]. L'instrument est capable d'imager une surface quelques soient ses propriétés électriques, isolantes ou conductrices (Fig.2.7).

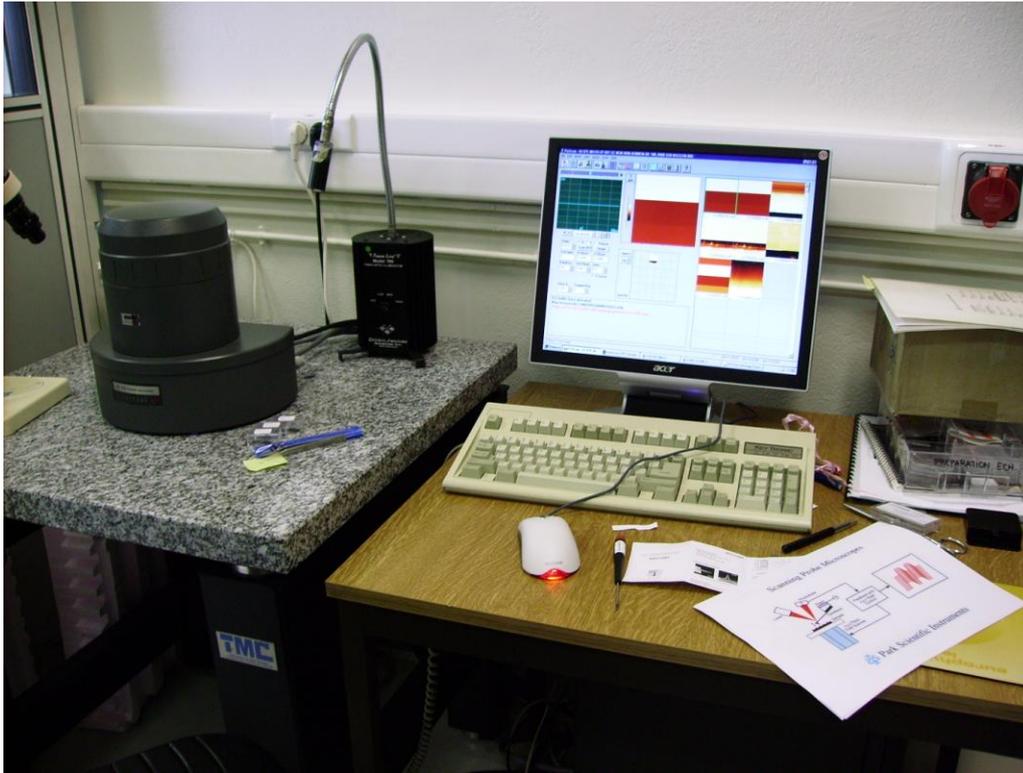


Fig.2.7 : Vue d'ensemble du microscope à force atomique (AFM) du département des Nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble)^[134].

3.1. Forces mises en jeu en microscopie

Différentes forces, attractives ou répulsives, de différentes portées et intensités, rentrent en jeu dans l'interaction pointe-surface, et sur lesquelles est basée cette technique^[137].

A. Force de Van der Waals et force chimique

Quelques soient les conditions de travail, deux forces sont toujours présentes dans l'interaction pointe-surface, la force de Van der Waals et la force chimique. La force de Van der Waals est une force attractive et à longue portée (Fig.2.8). Elle est due aux fluctuations du moment dipolaire électrique entre les atomes constituant la sonde et ceux de la surface. Le potentiel U_{vdw} qui en résulte peut s'écrire :

$$U_{vdw} = -\frac{A}{d^6} \quad (2.6)$$

où A est une constante et d la distance entre les deux atomes considérés. Dans une géométrie sphère-plan, $A = HR/6$ où H la constante de Hamaker et R le rayon de la sphère. En intégrant sur les volumes de la pointe et de la surface mises en jeu, on obtient le potentiel total.

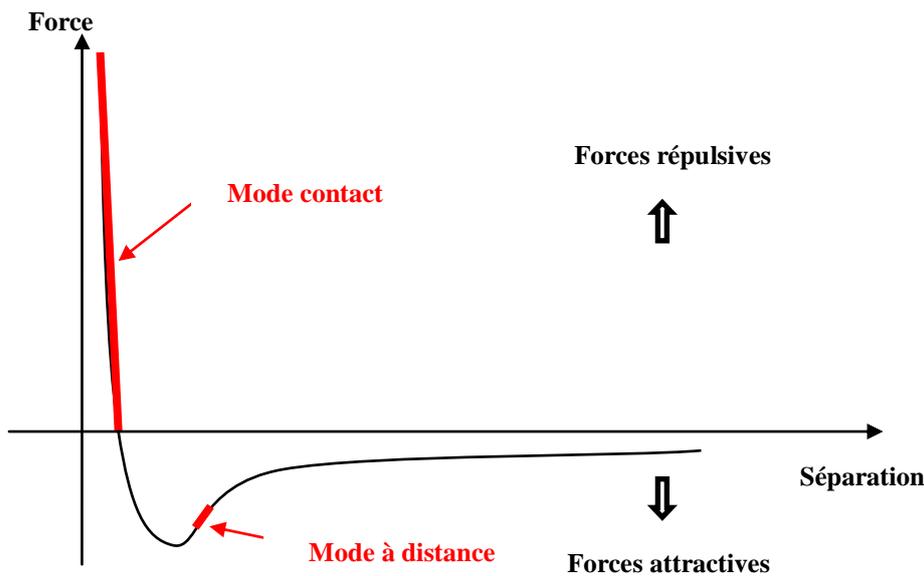


Fig.2.8 : Force de Van der Waals en fonction de la distance pointe-échantillon. Le microscope peut fonctionner dans les deux modes indiqués sur la figure en traits gras.

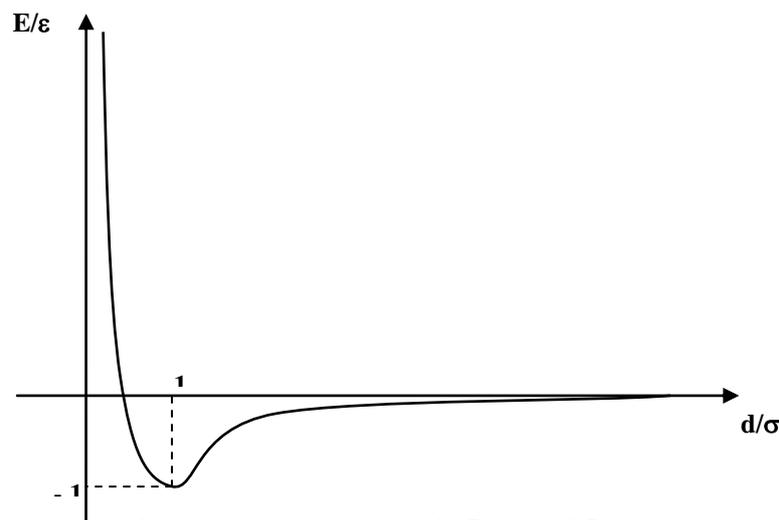


Fig.2.9 : Représentation du potentiel empirique de Lennard-Jones, correspondant au potentiel entre deux atomes non chargés. Le minimum a pour coordonnées la distance interatomique σ et l'énergie ϵ de la liaison atomique.

La force chimique de type "répulsion de cœur dur" est répulsive et à courte portée ($d < 1$ nm). Cette force est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux couches complètes des nuages électroniques des atomes de la pointe d'interpénétrer ceux des atomes de la surface. En prenant en compte ces deux forces, pour une distance pointe-échantillon plus petite que la distance interatomique (0.5 nm), le potentiel d'interaction est modélisé par le potentiel de Lennard-Jones U_{LJ} (Fig.2.9) ^[138]

$$U_{LJ} = -\varepsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} \right] \quad (2.7)$$

où ε et σ sont l'énergie et la distance d'équilibre de la liaison chimique. Ce potentiel met en évidence l'existence de deux régimes distincts, un régime attractif avec une dépendance en d^{-6} due aux forces de Van der Waals et un régime répulsif avec une dépendance en d^{-12} .

B. Autres forces pouvant rentrer en jeu

B.1. Forces électrostatiques

Ces forces sont présentes quand la sonde et l'échantillon sont tous les deux conducteurs d'électricité et présentent une différence de potentiel V . Cette force qui est attractive, est une force à longue portée. Elle dépend de la géométrie de l'échantillon et de la sonde qui est reflétée dans la capacité $C(d)$ dépendante de la distance porte-échantillon d . Le potentiel électrostatique U_{elec} s'écrit :

$$U_{elec} = \frac{1}{2} C(d) V^2 \quad (2.7)$$

Notons que pour d petit devant le rayon de courbure de la pointe, la force électrostatique a une dépendance en $1/d$ ^[139].

B.2. Forces magnétiques

Les forces magnétiques sont à longue portée. Avec une pointe magnétique, il est possible de sonder les propriétés magnétiques d'une surface. L'interaction magnétique a ouvert un domaine entier de la microscopie en champ proche, la microscopie à force magnétique (MFM). Les nombreuses applications telles que l'étude des médias magnétiques pour les mémoires informatiques ou encore l'étude des vortex dans les supraconducteurs font du MFM un outil puissant et de plus en plus utilisé.

B.3. Forces de capillarité

Sauf dans les domaines des basses températures et de l'ultra vide (UHV), les surfaces sont recouvertes par une fine couche d'eau qui forme un ménisque d'eau avec la pointe. Il apparaît une force attractive à longue portée.

3.2. La sonde

La sonde est l'élément central d'un AFM. Elle est formée d'un microlevier en silicium ou en nitrure de silicium avec une détection optique (Fig.2.10). Le

microlevier est une poutre supportant une pointe qui va sonder la surface. Le microlevier est caractérisé par trois paramètres : la rigidité k , la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q . La géométrie d'un microlevier en forme de lamelle permet d'avoir une rigidité importante dans le plan et une rigidité faible dans l'axe perpendiculaire à la surface sondée.

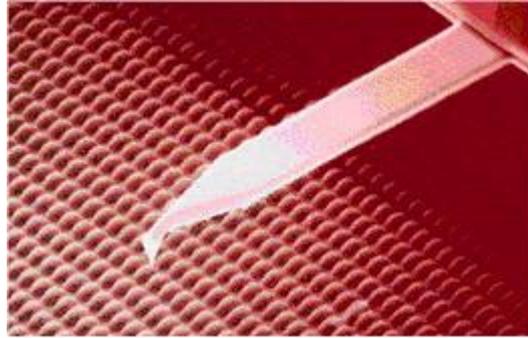


Fig.2.10 : Image MEB du microlevier en silicium. Longueur $290 \pm 5 \mu\text{m}$, largeur $40 \pm 3 \mu\text{m}$, épaisseur $2.0 \mu\text{m}$, $k = 1.0 \text{ N/m}$, $f_0 = 25 \text{ kHz}$. La pointe possède une hauteur de 20 à 25 μm , un rayon de courbure inférieur à 10 nm et un angle conique inférieur à 30° [136].

Les caractéristiques du microlevier vont dépendre du mode dans lequel il fonctionnera. Le faisceau laser se réfléchit sur le dos du microlevier pour arriver sur un détecteur (Fig.4.11). Les variations de direction du faisceau laser quand le microlevier interagit avec la surface fournissent des informations sur la topographie de la surface. Ainsi la sonde permet de transformer l'effet d'une force en un signal électrique.

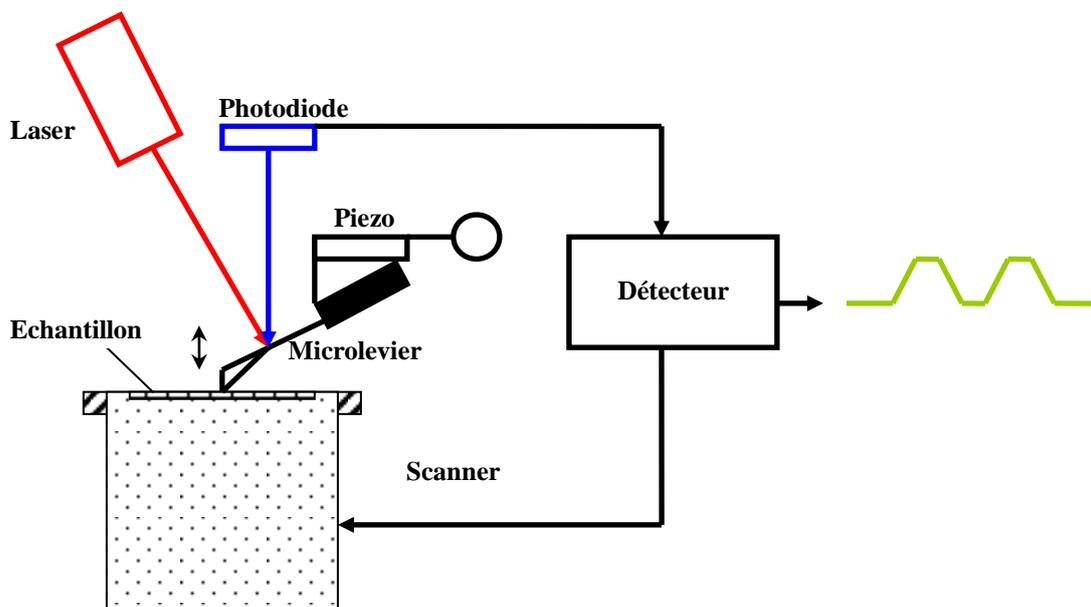


Fig.2.11 : Représentation schématique de la technique de la déflexion optique pour la détection de la déflexion du microlevier (beam-bounce deflection).

3.3. Modes de fonctionnement

Trois principaux modes d'imagerie existent en microscopie de force, le mode contact, le mode à distance et le mode intermittent.

A. Mode contact

La pointe est amenée au contact de la surface de façon à faire fléchir le microlevier. Par une électronique d'asservissement, la déflexion est maintenue constante pendant le balayage. La déflexion est directement donnée par le rapport F/k avec F la force due au potentiel de surface et k la constante de raideur du microlevier. Ce mode d'imagerie est donc à force constante. Le signe de la déflexion dépend de la partie du potentiel de surface dans laquelle travaille la sonde : la déflexion est négative dans la partie répulsive et positive dans la partie attractive. La constante de raideur du microlevier k doit être inférieure à la constante des forces qui lient les atomes de la pointe et de la surface, elles sont de l'ordre de 10 à 100 N/m.

L'interprétation physique des images AFM en mode contact est simple : l'image est une surface $z(x, y, F = \text{const.})$. La résolution atomique en mode contact a été prouvée par Giessibl et Binnig en 1992 sur une surface de KBr.^[140]

B. Mode à distance

Dans ce mode, la pointe est maintenue à une distance comprise en 50 et 100 Å. On excite délibérément le microlevier avec une amplitude comprise entre quelques dixièmes et quelques dizaines de nanomètres. Loin de la surface, la sonde peut être assimilée à un oscillateur harmonique.

La figure 2.8 montre que dans la région non-contact, la pente de la courbe de Van der Waals est peu profonde comparée à celle de la région contact. Ceci indique de faibles déflexions du microlevier en réponse aux changements de la distance pointe-échantillon. De plus, un microlevier inflexible est nécessaire afin d'éviter que la pointe ne colle à la surface de l'échantillon sous l'effet de la force attractive. Le mode à distance induit une très faible force entre la pointe et l'échantillon, de l'ordre de 10^{-12} N. Cette force est très utile pour l'étude d'échantillons mous ou élastiques. Un autre avantage de taille est que les *wafers* de silicium ne sont pas contaminés par le contact de la pointe. Dans le cas d'échantillons rigides, les images obtenues par les modes contact et à distance peuvent être très similaires. Toutefois, si la surface de l'échantillon est recouverte d'une fine couche d'eau, les images obtenues par les deux modes seront totalement différentes. L'AFM fonctionnant en mode contact pénétrera la couche liquide pour imager le plan de la surface d'en dessous alors que dans le mode à distance, l'AFM imagera le plan liquide (Fig.2.12).

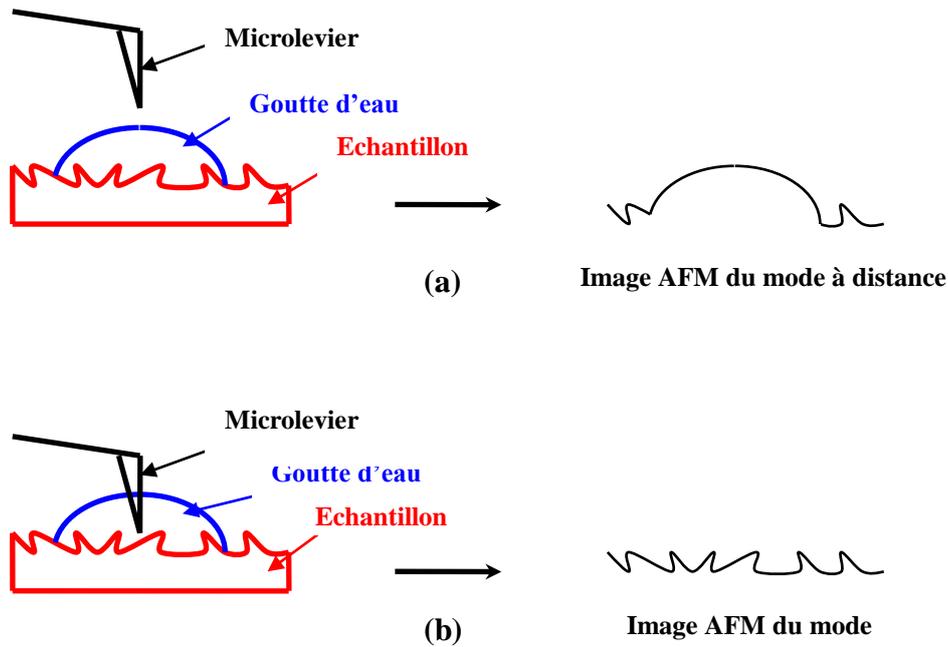


Fig.2.12 : Schémas comparatifs des images AFM des modes contact et à distance d'une surface recouverte de gouttelettes d'eau.

C. Mode intermittent

Dans le mode intermittent, le microlevier oscille à sa fréquence de résonance avec une grande amplitude, de l'ordre de 1000 \AA . La pointe touche l'échantillon à chaque oscillation (d'où le terme d'intermittent). Ce mode occasionne moins de dommages à l'échantillon que le mode contact car il élimine les forces latérales (forces de friction et d'entraînement) entre la pointe de l'échantillon. Mais les forces verticales sont plus importantes que les forces de capillarité (10^{-8}) pour permettre à la pointe d'immerger et d'émerger de la couche de d'eau. Ces forces sont tellement élevées qu'elles sont capables de déformer la surface d'un matériau mou ou élastique. Les images du mode intermittent représentent un mélange des propriétés topographiques et élastiques de la surface de l'échantillon.

4. Microscope électronique à balayage

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) repose sur le principe suivant : un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions avec l'échantillon. Ces dernières sont détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons (Fig.2.13).



Fig.2.13 : Vue d'ensemble du microscope électronique à balayage du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].

La figure 2.14 représente le schéma du MEB, il comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite.

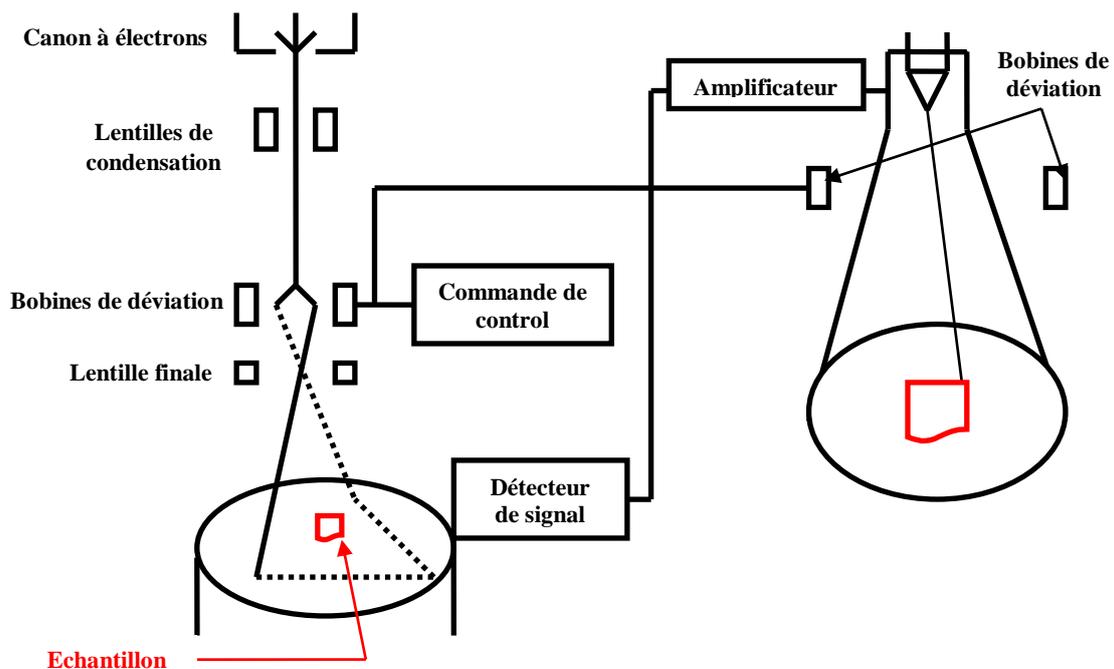


Fig.2.14 : Schéma du microscope électronique à balayage. Il comporte deux parties distinctes, la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite.

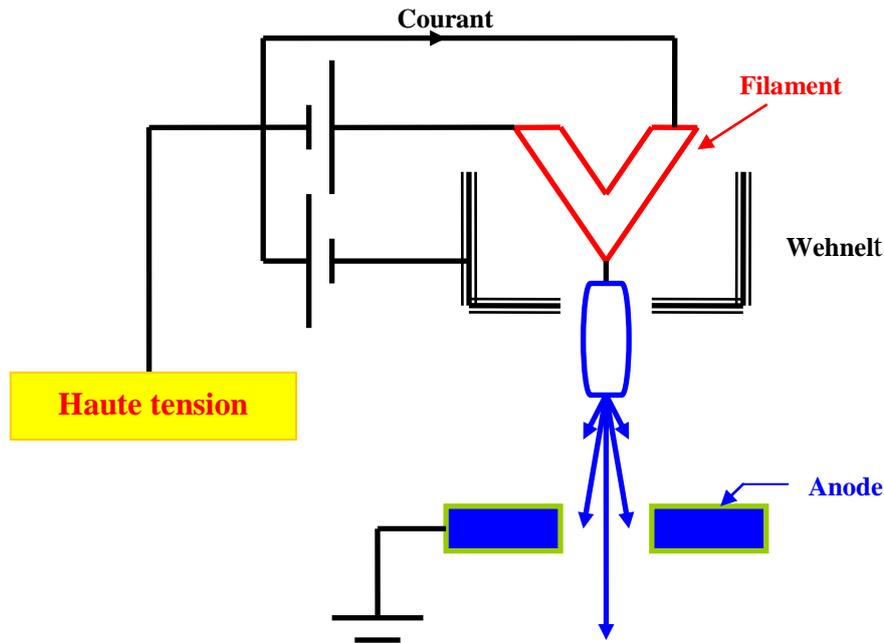


Fig.2.15 : Schéma du canon à électrons.

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Il est en forme d'épingle à cheveux afin de localiser l'émission par effet de pointe pour obtenir la source la plus ponctuelle et la plus brillante possible. Ces électrons sont extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point (source lumineuse ponctuelle) (Fig.2.15). Les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre le Wehnelt et l'anode (diaphragme), mise à la masse pour des raisons de sécurité. Les tensions d'accélération V_0 (typiquement de 10 à 50 kV) fixent l'énergie des électrons qui forment un faisceau presque monocinétique.

On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique ($\mathbf{F} = -e \mathbf{E}$) ou magnétique ($\mathbf{F} = m \cdot d\mathbf{v}/dt = -e \mathbf{v} \times \mathbf{B}$). Dans ce MEB, on utilise des bobines magnétiques qui introduisent très peu d'aberrations. Ces bobines sont composées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture (Fig.2.16). La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système, qui se comporte donc comme une lentille convergente dont on peut faire varier aisément la distance focale (en variant le courant passant dans la bobine).

La longueur focale varie avec la vitesse (énergie) des électrons : un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du

système. La première lentille (cf. figure 2.14) s'appelle "*condenseur*" car son réglage permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence.

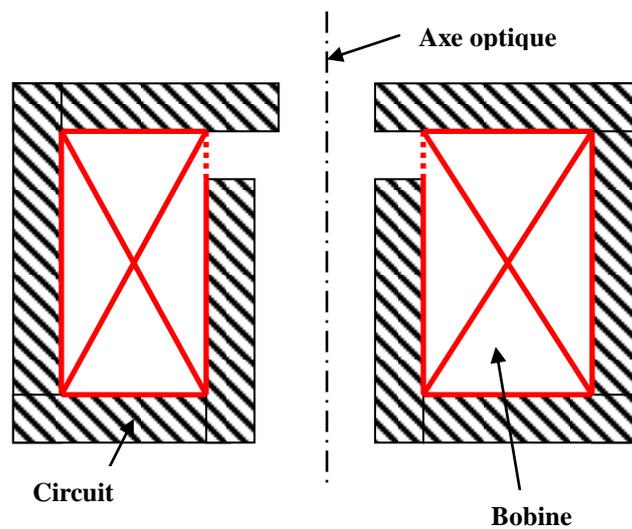


Fig.2.16 : Représentation d'une bobine magnétique.

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y (Fig.2.17).

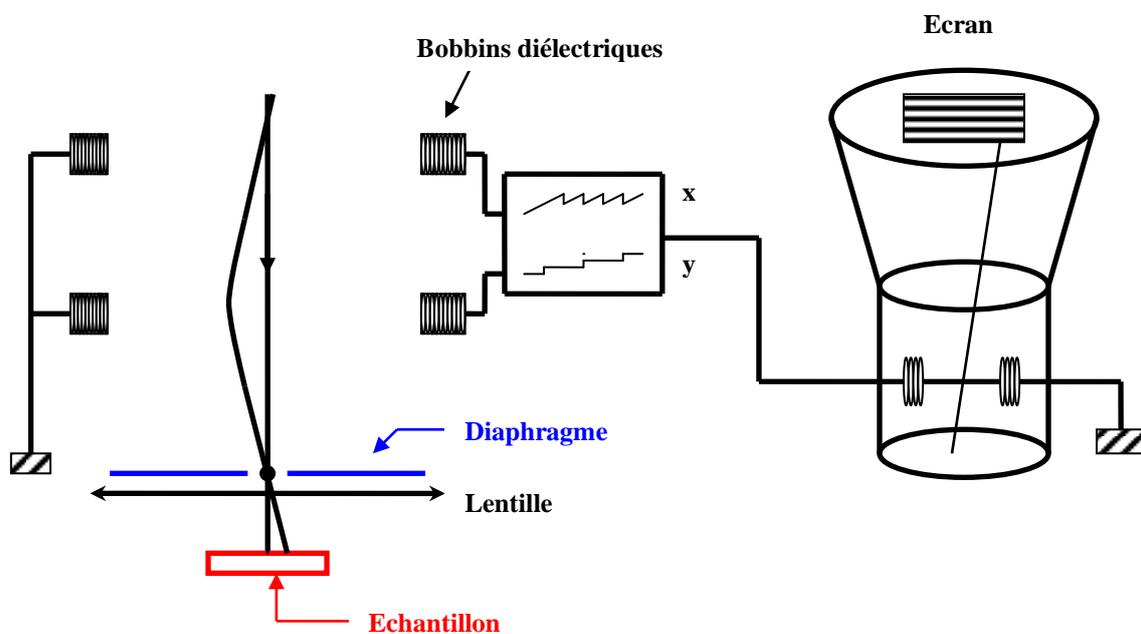


Fig.2.17 : Principe du balayage de la surface de l'échantillon.

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique simplement un courant provenant de la même source aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Il y a donc une relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point de l'écran. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran ; il peut atteindre 400.000. On le contrôle simplement à l'aide d'une boîte de résistances qui permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne. Une bobine finale (cf. figure 2.14) permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon. En effet, la résolution maximale (capacité à séparer deux points) est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.

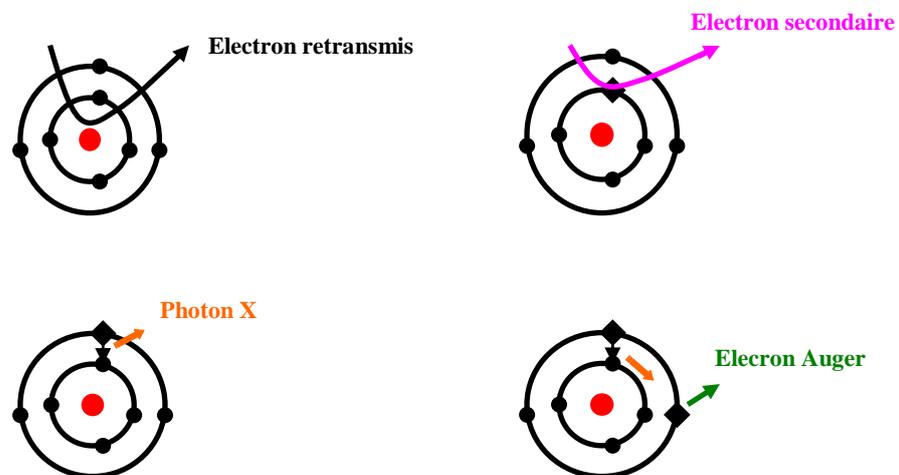
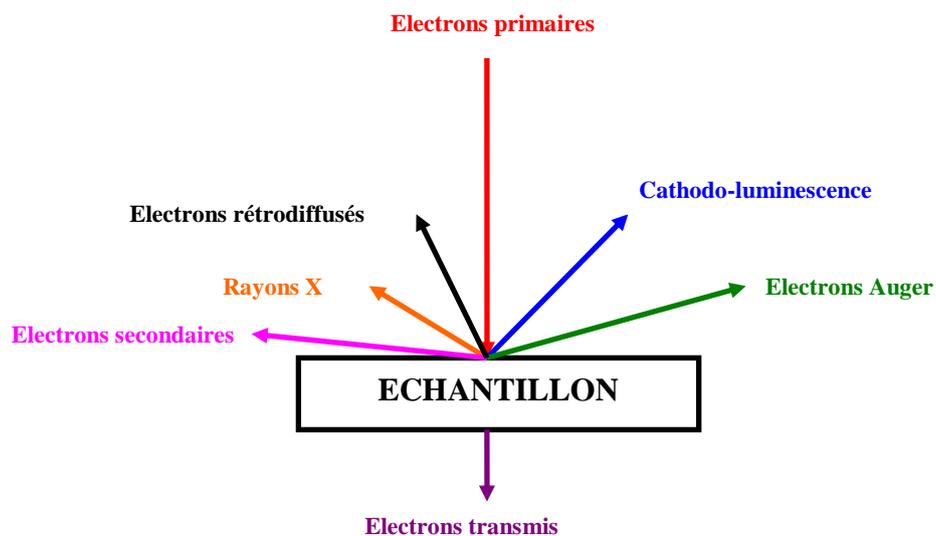


Fig.2.18 : Dans cette figure, on représente en haut les différents signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon et en bas leurs origines.

La colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons, d'une part pour éviter l'oxydation de la source, et d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. On utilise pour cela une pompe à diffusion d'huile couplée à une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre 10^{-5} - 10^{-6} torrs. L'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne. Enfin l'échantillon est placé sur une platine micrométrique permettant des déplacements en x, y et z.

Tableau 2.1 : Classification des différents évènements intervenant dans le MEB ^[141].

| Type de collision | Effets | Applications |
|-------------------|---|---|
| Elastique | Electrons rétro diffusés " <i>backscattered electrons</i> " | Contraste atomique Effets de diffraction |
| Inélastique | - " <i>Bremmstrahlung</i> " ou rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques | Microanalyse X |
| | - Electrons Auger | Analyse de surface |
| | - Effets radiatifs | Cathodoluminescence |
| | - Emission d'électrons secondaires | Topographie |
| | - Génération de paires électron-trou | Contraste de potentiel Courant induit (EBIC) |
| | - Electrons transmis | Etat cristallin - Composition |
| | - Electrons absorbés | Topographie - Composition |

Le schéma de la figure 2.18 et le tableau 2.1 résument les principales interactions électron-matière. Ces dernières conduisent à des effets d'accumulation de charges à la surface; ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur ; par contre dans le cas d'un isolant leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective, il faut donc déposer une couche-mince de métallisation à la surface (or, or-palladium, graphite).

Les spécificités du MEB peuvent être résumées comme suit :

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or, d'or-palladium ou de graphite afin d'éviter l'accumulation de charges.
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite).
- Matériel assez courant malgré un coût relativement élevé.
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas.
- Donne accès à la microanalyse.

Pour la microanalyse électronique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon (Fig.2.19).

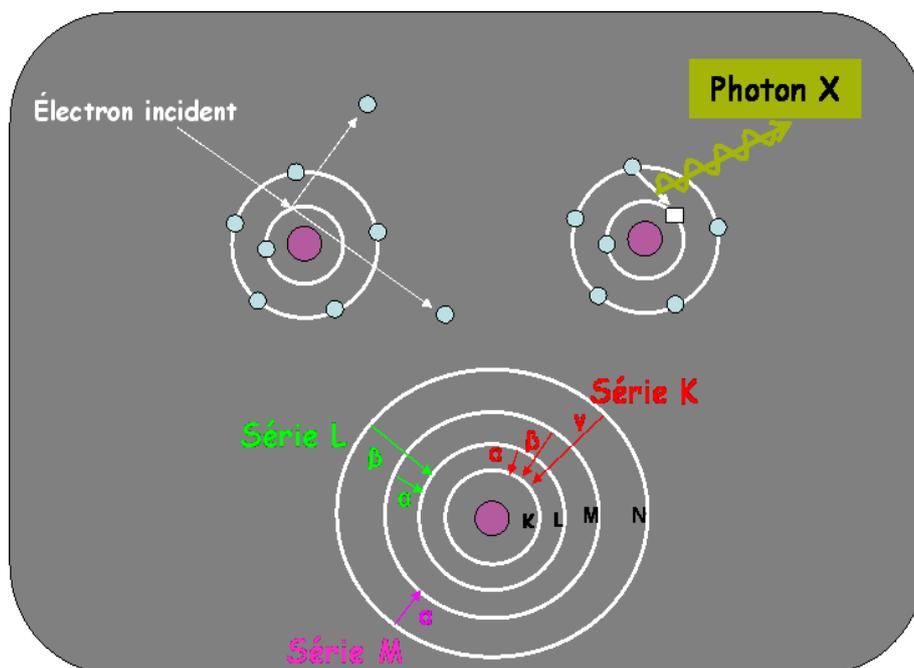


Fig.2.19 : Production des rayons X et nomenclature des raies ^[141].

L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences (Fig.2.20) :

- La résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micron.
- La profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules ou de films minces.

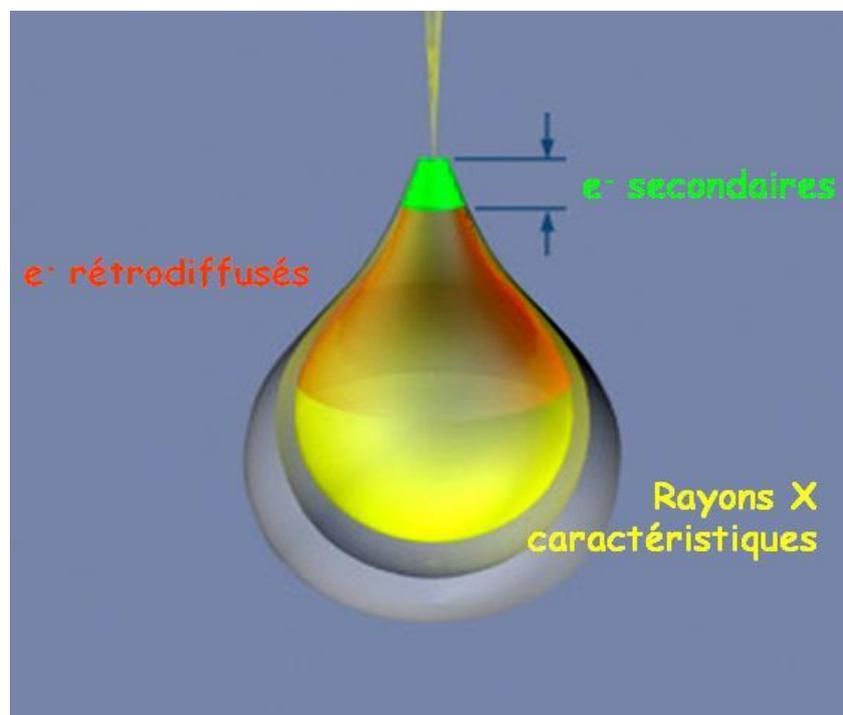


Fig.2.20 : Domaine où se produisent les émissions (poire) ^[142].

Pour l'analyse quantitative, le rapport *k-ratio* de l'intensité d'un pic d'émission (hauteur ou aire) de l'échantillon à celle d'un étalon pur donne en principe la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon. En réalité, le problème est plus complexe car :

- Le rendement d'émission varie d'un élément à l'autre.
- Le rayonnement émis par un élément est absorbé par la matrice. De plus, les spectres d'absorption de rayons X présentent des discontinuités.
- Le rayonnement émis par un élément A peut provoquer la fluorescence d'un élément B de la matrice : il s'ensuit que la concentration de A est sous estimée, celle de B surestimée. Des programmes de calculs informatisés, travaillant par itération, permettent d'effectuer ces corrections (programmes ZAF ou phi-rho-z). Le

programme calcule d'abord une composition approximative à partir de laquelle il évalue les effets de matrice (absorption et fluorescence) qui lui permettent de corriger la composition initiale et ainsi de suite par itération jusqu'à convergence de la composition.

Le mode WDS (sonde de Castaing) utilise toujours des étalons qui sont soit des éléments purs (métaux peu oxydables) soit des oxydes, sulfures ou fluorures monocristallins pour lesquels on effectue une acquisition, dans des conditions absolument identiques, juste avant la mesure de l'échantillon. Dans le cas d'étalons complexes, on revient à la contribution de l'élément pur à l'aide du programme de correction de matrice (ZAF), utilisé en inverse. Dans le mode EDS, on peut travailler dans des conditions analogues. Il est également possible d'utiliser des processus sans étalons, en utilisant une base de données mise en mémoire. Ce type de programmes permet un gain de temps considérable et donne d'excellents résultats pour les éléments classiques de la métallurgie. Pour les éléments plus exotiques, il y a parfois des surprises. L'inconvénient majeur des programmes sans étalons est qu'il normalise systématiquement la somme des éléments analysés à 100 % : s'il y a des éléments oubliés ou non dosables (parce que trop légers), on ne peut pas le détecter.

Pour la détermination des profils de concentration, le faisceau n'est plus piloté par le système de balayage du MEB mais par l'ordinateur du système de microanalyse et déplacé selon une ligne, choisie à l'avance sur l'image, de point en point avec un pas déterminé par l'opérateur.

La détermination des cartographies X se fait par une acquisition point par point selon une matrice et le résultat apparaît sous forme de niveaux de couleurs et de pics, attribuées à chaque élément. Une cartographie de la répartition des éléments est ainsi obtenue, très représentative des échantillons fortement hétérogènes.

CHAPITRE 3

Elaboration et caractérisation

1. Poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
 - 1.1. Elaboration
 - 1.2. Caractérisation magnétique
 - 1.3. Caractérisation structurale
 - 1.3.1. Résolution de structure d'une poudre par la méthode de profil
 - 1.3.2. Diagramme de diffraction de la poudre d'YBCO

2. Poudre de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
 - 2.1. Elaboration
 - 2.2. Caractérisation
 - 2.2.1. Caractérisation structurale
 - 2.2.2. Caractérisation magnétique

3. Mélange nanométrique YBCO/YIG
 - 3.1. Elaboration des pastilles

ELABORATION ET CARACTERISATION

1. Poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

1.1. Elaboration

La poudre de l'oxyde d'yttrium, de baryum et de cuivre, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (communément appelée YBCO) a été préparée par réaction à l'état solide des mélanges d'oxydes d'yttrium et de cuivre et de peroxyde de baryum. Les caractéristiques de ces mélanges sont résumées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Produits utilisés dans l'élaboration de la poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

| Désignation du produit | Provenance | Formule chimique | Pureté (%) |
|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| Oxyde d'yttrium | Rhône-Progil. SA | Y_2O_3 | 99.9999 |
| Oxyde de cuivre | Alpha aesar | CuO | 99.7 |
| Peroxyde de baryum | Aldrich Chemical Compagny . Inc | BaO_2 | 95 |



Fig.3.1: Balance de très grande précision de marque Mettler AE 163. Dans un premier temps, le creuset est pesé à vide. Ensuite, la balance est mise à zéro et enfin on ajoute le produit à peser (dans une figure, une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$). Comme on peut le voir, la balance indique une masse de 3.94027 g ^[134].



Fig.3.2 : *Vue du four tubulaire de marque Adamel entièrement piloté par ordinateur du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble)^[134].*

Un mélange stoechiométrique des produits de départ (2.46585 g de BaO_2 , 0.81962 g de Y_2O_3 et 1.73300 g de CuO) pesés dans une balance de très grande précision de marque Mettler AE 163 mark (Fig.3.1) qui donne la masse au dix millième de gramme près, est broyé manuellement dans un mortier en agate avant d'être soumis dans un creuset en alumine, préalablement lavé dans une solution aqueuse d'acide nitrique placée sous ultrasons pendant plusieurs minutes, à deux cycles de calcination à 1100 °C pendant 24 h, dans un four tubulaire de marque Adamel entièrement piloté par ordinateur (Fig.3.2). Ce mélange subit en fin de course deux cycles d'oxygénation à 500 °C (Fig.3.3). Après chaque traitement thermique, la poudre est finement broyée au mortier en agate pour homogénéiser ses constituants.

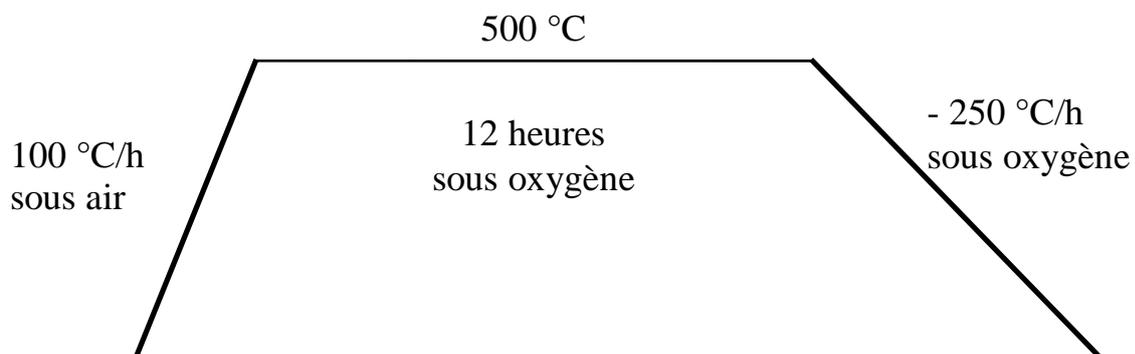


Fig.3.3 : *Cycle d'oxygénation réalisé dans le four tubulaire.*

1.2. Caractérisation magnétique

La mesure de l'aimantation d'un matériau supraconducteur en fonction de la température lorsqu'il est refroidi sous champ nul (*Zero Field Cooled method, ZFC*) et lorsqu'il est refroidi sous champ non nul (*Field Cooled method, FC*) permet d'obtenir des informations sur la température critique supérieure T_{C2} , la température critique inférieure T_{C1} , la largeur de la transition $\Delta T = T_{C2} - T_{C1}$, la qualité de l'écrantage et le pourcentage de l'effet Meissner.

La figure 3.4 donne les variations thermiques des aimantations de notre poudre sous 26 G pour M_{FC} et 100 G pour M_{ZFC} . Sa température critique de transition vaut $T_C = T_{C2} = 91$ K. La largeur de la transition est $\Delta T = 44.1$ K. La qualité de l'écrantage magnétique est donnée par la valeur de l'aimantation M_{ZFC} à basse température, elle vaut dans notre cas $-36 \times 10^{-5} \text{ Am}^2$. Le pourcentage de l'effet Meissner s'exprime par la valeur à basse température du rapport :

$$f = \frac{4\pi M_{FC}}{H_i} \quad (3.1)$$

où H_i représente le champ interne, donné par :

$$H_i = H - 4\pi N M_{FC} \quad (3.2)$$

Dans notre cas, l'effet Meissner est de l'ordre de 30 %. Toutes ces données indiquent que notre poudre est de bonne qualité supraconductrice.

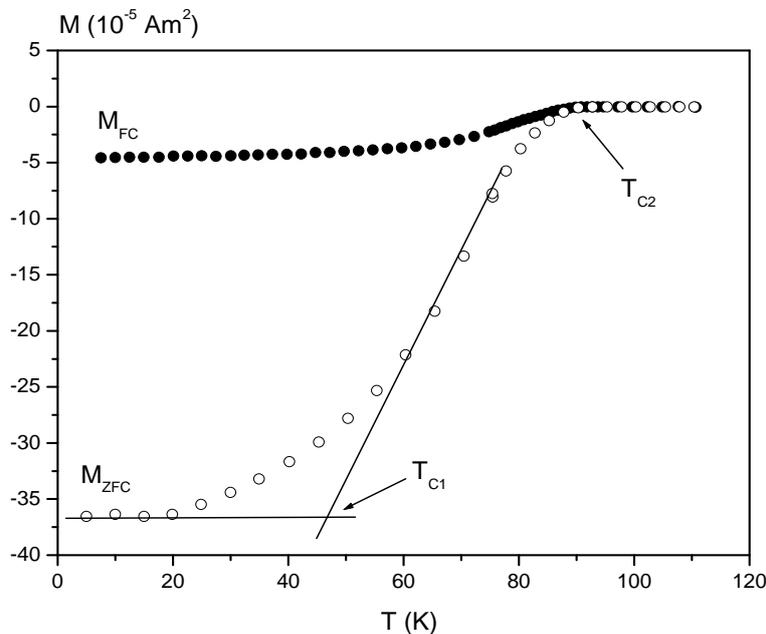


Fig.3.4 : Variations thermiques des aimantations ZFC et FC de la poudre d'YBCO.

1.3. Caractérisation structurale

1.3.1. Résolution de structure d'une poudre par la méthode de profil

A. Aspect expérimental

A.1. Origine des diagrammes de poudres

La figure 3.5 montre comment un diagramme diffraction de poudre se construit à partir de la superposition de plusieurs diagrammes de diffraction de cristaux simples. Dans cet exemple et par souci de clarté, nous avons représenté une structure cubique primitive à deux dimensions. Les différents cristaux tournent autour de l'axe z perpendiculaire au plan. Lorsqu'un cristal tourne d'un angle α , le diagramme correspondant tourne du même angle α . Avec quatre monocristaux, nous pouvons voir la formation d'anneaux discontinus ^[198].

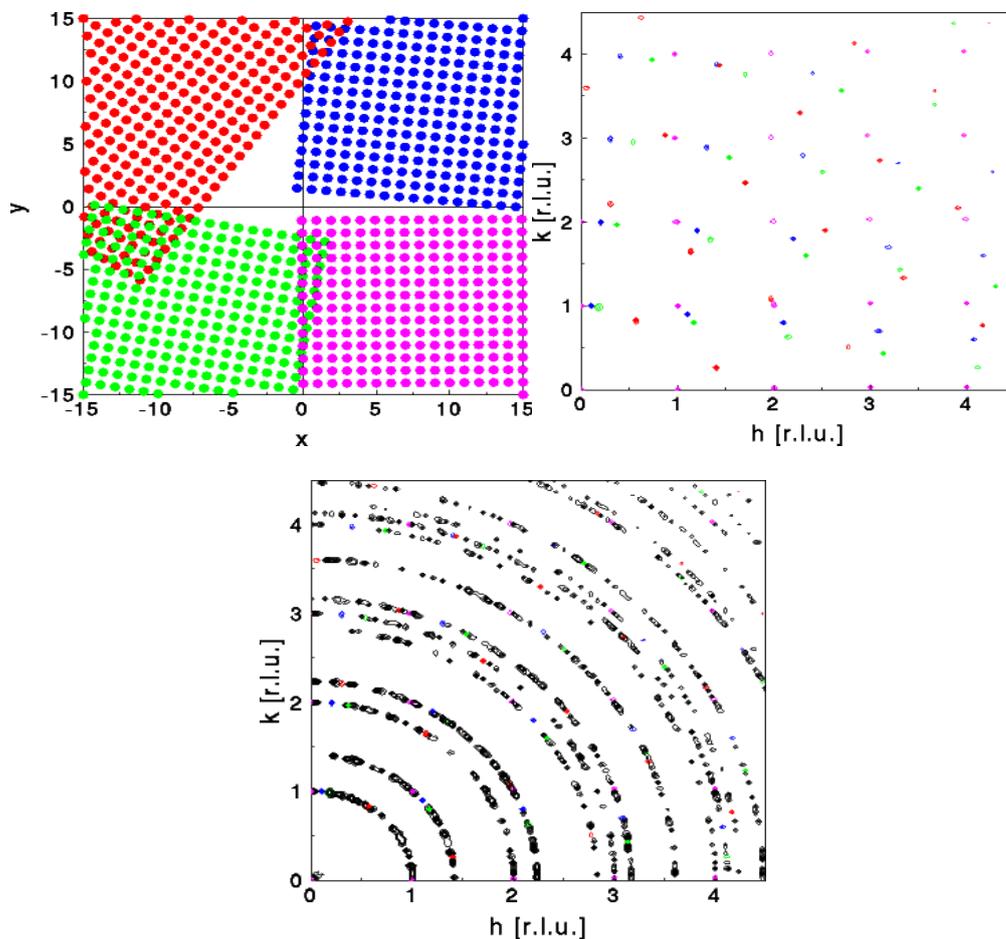


Fig.3.5 : Exemple de formation d'un diagramme de poudre à partir de cristaux bidimensionnels. Nous voyons, à gauche, une poudre composée de 4 cristaux et à droite leurs diagrammes de diffraction. En bas, nous montrons un diagramme de diffraction de 40 monocristaux.

En bas de la figure 3.5, Nous montrons le diagramme de diffraction de 40 monocristaux de différentes orientations donnant toujours des anneaux discontinus mais cette fois-ci clairement formés. En réalité, la poudre est formée d'un nombre infini de monocristaux, cela se traduit par des diagrammes en forme d'anneaux continus.

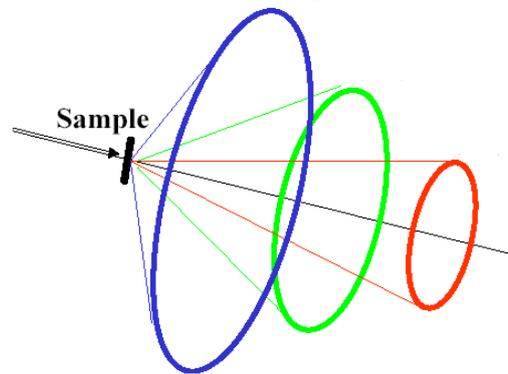
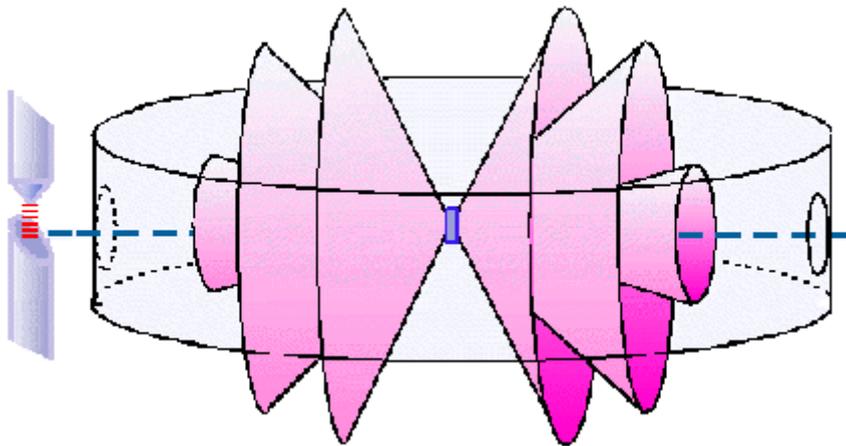


Fig. 3.6 : Intersections cônes de diffraction / film.

Les anneaux observés sont les intersections des cônes de diffraction avec la surface du détecteur (film) (Fig.3.6). Dans le cas d'une poudre réelle, constituée d'un nombre infini de petits monocristaux, on obtient des cônes rétrodiffusés et transmis entourés par un film cylindrique centré sur l'échantillon. Chaque cône correspond à un pic d'intensité diffractée (Fig.3.7). La variable 2θ est explicitée sur le montage de la figure 3.8.



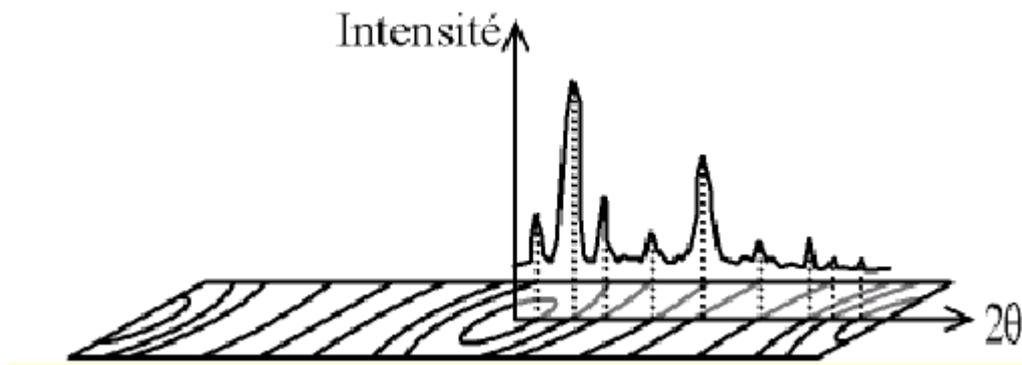


Fig.3.7: Dans cette figure, nous donnons en haut une représentation des cônes rétrodiffusés et transmis entourés par un film cylindrique centré sur l'échantillon, au milieu l'enregistrement réel obtenu sur film et en bas, la correspondance entre anneaux et pics de diffraction.

A.2. Montage et enregistrement du diagramme de diffraction

Le rayonnement émis par le foyer linéaire du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon et capté par le détecteur. L'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de sorte que l'angle d'incidence du faisceau primaire se modifie tandis que le détecteur tourne à vitesse angulaire double autour de l'échantillon. De cette manière, l'angle de diffraction (2θ) est toujours égal au double de l'angle incident (θ) (Fig.3.8).

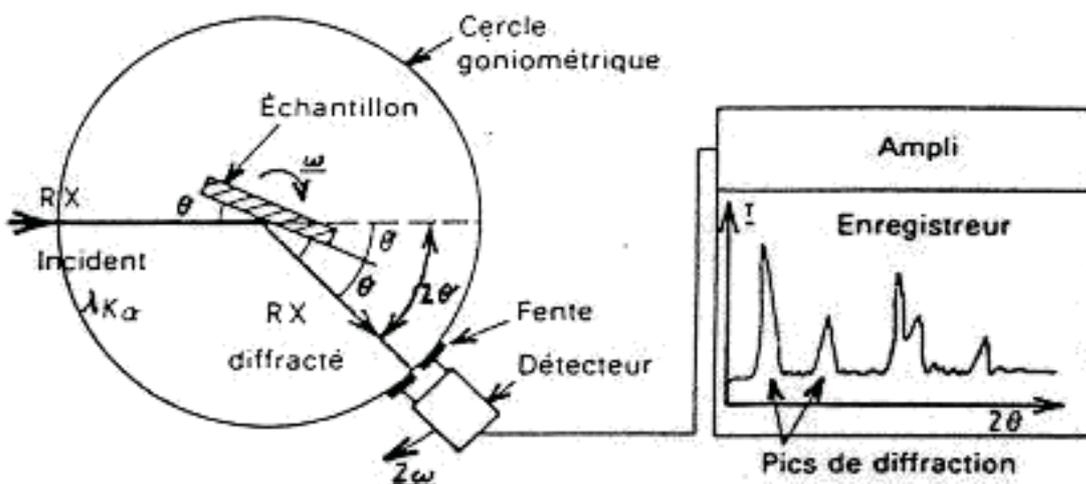


Fig.3.8: Trajet du faisceau du diffractomètre en mode de fonctionnement $\theta/2\theta$. θ est l'angle incident, 2θ l'angle de diffraction et α l'angle d'ouverture.

Toutes les fois où la condition de Bragg est remplie, le rayonnement primaire est réfléchi par l'échantillon vers le détecteur, à l'aide duquel et de l'électronique de mesure qui lui est raccordée, l'intensité du rayonnement réfléchi est mesurée, tandis que la position angulaire du rayonnement réfléchi est affichée par la

commande du goniomètre. De cette manière, on obtient des taux d'impulsions en fonction de l'angle de diffraction appelé diagramme de diffraction.

A.3. Association d'un pic de diffraction avec un plan (hkl)

On fait tomber le faisceau de rayons X, qui est ici monochromatique de longueur d'onde λ , sur la poudre microcristalline disposée sur une lame mince spéciale. L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés), il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront satisfaire à la condition de Bragg :

$$2 d \sin \theta = \lambda \quad (3.3)$$

L'indexation des pics est l'opération qui consiste à faire correspondre à chaque pic de diffraction un plan réticulaire (hkl). Chaque pic ou cône correspond aux plans (hkl) qui ont la même distance inter-plans d pour lesquels cette loi est satisfaite (Fig.3.9).

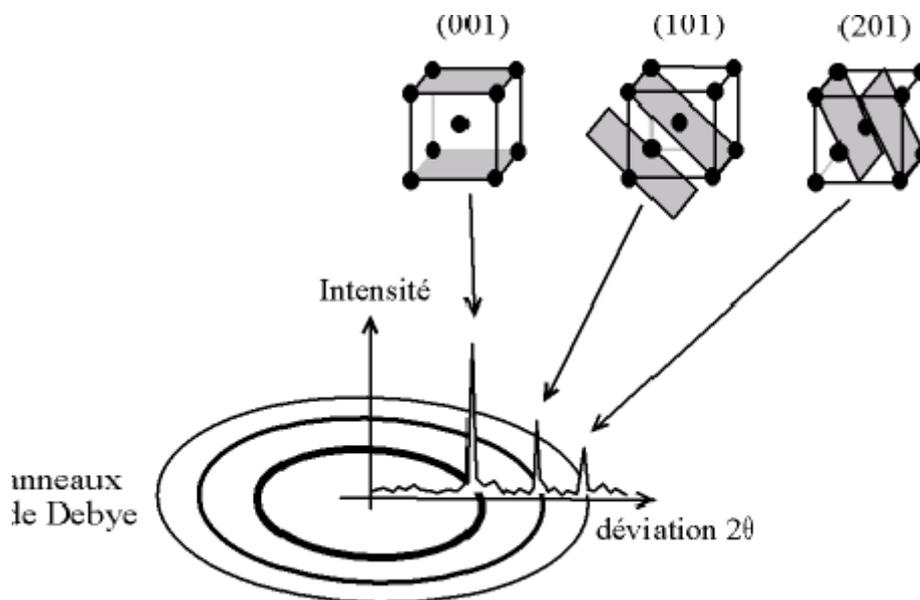


Fig.3.9 : Indexation des pics de diffraction.

B. Aspect fondamental

B.1. Technique d'affinement de profil de type Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique d'affinement de profil proposée par H. Rietveld en 1969. Elle constitue la procédure la plus courante d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (ou des neutrons) par les poudres lorsque les structures cristallines des phases présentes dans l'échantillon sont connues. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics

de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les paramètres de profil (caractéristiques instrumentales, fonction de profil, paramètres de maille) et les paramètres structuraux (positions atomiques, occupations des sites, paramètres de déplacement atomique). Dans le cas d'un échantillon correspondant à un mélange de N phases cristallisées, l'intensité calculée au point i prend l'expression générale suivante :

$$y_{\text{icalc}} = y_{\text{bi}} + \sum_{\varphi=1}^N S_{\varphi} \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\varphi,k} L_k P_{\varphi,k} O_{\varphi,k} M_k |F_{\varphi,k}|^2 \Omega_{i,\varphi,k} \quad (3.4)$$

La sommation sur φ porte sur toutes les phases cristallines présentes dans l'échantillon et celle sur k sur toutes les réflexions voisines, de k_1 à k_2 , qui contribuent au $i^{\text{ème}}$ pas.

S_{φ} est le facteur d'échelle de la phase φ , proportionnel à la fraction massique de la phase φ et commun à toutes les réflexions de cette phase.

j_k désigne le facteur de multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion. Il correspond à des faisceaux diffractés par des familles de plans équivalentes.

$(LP)_k$ est un terme qui comprend les facteurs de Lorentz et de polarisation, qui dépendent tous deux de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en œuvre. Pour les neutrons, ce terme se réduit au seul facteur de Lorentz.

O_k est le facteur correctif des effets d'orientation préférentielle. Il est calculé suivant la fonction de March :

$$O = G_2 + (1 - G_2) * \left[(G_1 \cos a)^2 + \frac{(\sin a)^2}{G_1} \right]^{-1,5} \quad (3.5)$$

où G_1 mesure le degré de texture. L'angle a désigne l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et, suivant les cas, la normale aux cristallites ou à leur axe de croissance. Le paramètre G_2 représente la fraction de l'échantillon non texturé.

M_k est une fonction de correction de l'absorption.

$|F_{\varphi,k}|$ est le module de facteur de structure de la phase φ pour la réflexion k . Il relie l'intensité diffractée à l'arrangement atomique dans la maille élémentaire de la structure :

$$F_k = \sum_m f_m T_m \exp(2\pi i (hx_m + ky_m + lz_m)) \quad (3.6)$$

(x_m, y_m, z_m) sont les coordonnées réduites de l'atome m dans la maille.

(h, k, l) sont les indices de Miller de la réflexion k considérée.

f_m , pour les rayons X, est le facteur de diffusion de l'atome m (ou facteur de forme), défini par l'expression : $|f_m|^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$, où $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont les parties réelle et imaginaire du terme de dispersion anormale. Le premier terme f_0 dépend de l'angle de diffraction 2θ ; il est habituellement décrit par une expression polynomiale de la forme :

$$f_0 = \sum_n A_n \exp\left(a_n \sin \frac{\theta}{\lambda}\right) + C \quad (3.7)$$

où les (A_n, a_n) et C sont des constantes tabulées.

Pour les neutrons, le facteur de forme se réduit à la longueur cohérente de diffraction b_c . Ce terme, le plus souvent réel, dépend de l'isotope mais ne varie pas avec l'angle de diffraction.

T_m tient compte de la contribution des agitations thermiques pour l'atome m . Dans le cas d'un déplacement atomique isotrope, ce dernier terme s'écrit :

$$T_m = \exp\left(-B_m \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (3.8)$$

où B_m est le facteur d'agitation thermique de l'atome m (dit aussi facteur de Debye-Waller).

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ décrit en $2\theta_i$ la fonction de profil du pic k dont le maximum est situé à $2\theta_k$. Elle prend en compte les effets des paramètres instrumentaux et, le cas échéant, de l'échantillon.

B.2. Facteurs de convergence R

L'évaluation de la qualité d'un affinement de profil se fait à l'aide des facteurs de convergence R qui permettent de mesurer l'accord qui existe entre les observations et le modèle calculé au cours d'un affinement.

Les principaux facteurs qui renseignent sur l'accord global entre les intensités calculées et observées après ajustement des données. w_i est le facteur de pondération, y_{iobs} et y_{icalc} sont les intensités mesurée et calculée au point $2\theta_i$.

Le facteur Bragg R_B permet la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées (programme MXD, P.Wolfers, Laboratoire de Cristallographie, Grenoble). Les facteurs les plus fréquemment employés sont résumés dans le tableau 3.2 :

Tableau 3.2 : Facteurs les plus employés.

| | | |
|--------------------------------------|--|--|
| Facteurs d'accord de profil | Facteur de profil non pondéré | $R_p = 100 \frac{\sum_i y_{iobs} - y_{icalc} }{\sum_i y_{iobs}}$ |
| | Facteur de profil pondéré | $R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i (y_{iobs})^2}}$ |
| Facteurs du modèle structural | Facteur de Bragg | $R_B = 100 \frac{\sum_k I_{k'obs'} - I_{kcalc} }{\sum_k I_{k'obs'}}$ |
| | Facteur conventionnel d'affinement structural à partir des données de monocristaux | $R_F = 100 \frac{\sum_k \sqrt{I_{k'obs'}} - \sqrt{I_{kcalc}} }{\sum_k \sqrt{I_{k'obs'}}}$ |

B.3. Principe général d'un protocole d'analyse

La stratégie d'analyse des diagrammes de poudre adoptée généralement est détaillée ci-dessous en trois points. Il est important d'essayer de commencer l'affinement avec le meilleur modèle possible, en ayant une idée des valeurs caractéristiques des paramètres de résolution instrumentale par exemple. En effet, la méthode de Rietveld, comme toute technique locale d'optimisation, requiert un modèle de départ car elle ne possède qu'un rayon de convergence

limité dans l'espace des paramètres du modèle et peut se bloquer dans le premier minimum, même s'il ne s'agit que d'un minimum local.

1) Le programme d'affinement (Fullprof, usité dans ce mémoire) est d'abord utilisé comme un outil d'ajustement de profil avec contrainte de maille seule. Les différentes phases préalablement identifiées grâce à d'autres logiciels (Diffractplus ...) sont introduites dans l'ordre de leur importance et en commençant par les composés majeurs. Le nombre de phases pouvant être traitées étant au maximum de huit, certains affinements sont conduits en deux temps pour que l'ensemble des composés du mélange puisse être pris en compte. Les objectifs de cette première étape sont :

- La détermination de la fonction de profil décrivant le plus exactement possible le profil des réflexions de Bragg. Le logiciel Fullprof donne le choix entre plusieurs fonctions analytiques de profil de raie différentes (Gaussienne, Lorentzienne, Lorentzienne modifiée, pseudo-Voigt, triple pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hastings,...) dont deux permettent de prendre en compte avec précision une éventuelle asymétrie des pics à bas angles, la split pseudo-Voigt et la pseudo-Voigt convolutive à une fonction de correction de divergence axiale. Les expressions mathématiques de ces différentes fonctions sont données dans le manuel d'utilisation de Fullprof.
- L'ajustement (par polynôme ou fonction de Spline) ou l'interpolation du fond continu
- La détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de l'angle θ . Pour la contribution instrumentale, elle est décrite à l'aide de la formule de Caglioti :

$$H^2 = U(\tan \theta)^2 + V \tan \theta + W \quad (3.9)$$

où H désigne ici la *FWHM* de la raie et U, V et W sont des paramètres ajustables.

- La correction des erreurs systématiques (décalage d'origine de l'échelle $2\theta, \dots$)
- La vérification de l'identité des différents composés dont les structures cristallographiques sont données dans la littérature (symétrie, paramètres de maille).

2) Les paramètres affinés lors de l'étape précédente étant gardés fixes dans un premier temps, les positions atomiques des différentes phases sont introduites. De ce modèle structural, sont déduites les intensités des raies de Bragg. Elles sont reliées aux intensités absolues du diagramme par le facteur d'échelle. Sont ensuite affinés dans l'ordre :

- les facteurs d'échelle, qui permettent de calculer les fractions massiques,
- les paramètres de Debye-Waller,
- et la correction d'orientation préférentielle, si nécessaire.

3) Tous les paramètres précédents sont alors libérés pour assurer une convergence correcte de l'affinement.

C. Aspect pratique

C.1. Logiciel Fullprof

Le logiciel Fullprof ^[143] permet de traiter des diagrammes de diffraction de poudre obtenus avec des rayons X (ou des neutrons). Le code source de Fullprof est écrit en Fortran 90. Pour faire fonctionner le programme, deux fichiers d'entrée sont au moins nécessaires. L'un d'entre eux est le fichier de contrôle dans lequel l'utilisateur doit consigner toutes les données cristallographiques et instrumentales (fichier pcr), l'autre contient l'ensemble des intensités individuelles enregistrées (fichier dat). Ce fichier est optionnel si on souhaite simuler un diagramme donné dans des conditions de mesure définies. Plusieurs fichiers de sortie renseignent à la fois sur les différentes variables ajustées lors de l'affinement, leur écart-type et donnent une analyse de la qualité de l'affinement en précisant les valeurs prises par les facteurs de convergence. Ils génèrent également le diagramme calculé. En annexe, nous donnons deux fichiers pcr de nos poudres d'YBCO et de YIG.

1.3.2. Diagramme de diffraction de la poudre d'YBCO

En vue d'une caractérisation structurale de notre poudre d'YBCO, nous l'avons étalée sur un porte-échantillon spécial à l'aide d'une lame en verre avant de l'introduire dans diffractomètre D5000 décrit au chapitre 4, pour y être exposée aux rayons X pendant 8 heures, en prenant le soin d'imposer une rotation uniforme du porte-échantillon, de façon à ce que tous les grains soient exposés à ces rayons (anode en Cobalt). Nous obtenons en fin de manipulation un diagramme de diffraction qui donne l'intensité des pics de diffraction (en unités arbitraires) remplissant la condition de Bragg en fonction de l'angle de diffraction (2θ) (Fig.3.10). Pour son interprétation, nous avons fait appel au logiciel Fullprof. C'est un logiciel très puissant et bien adapté à ce genre d'expérience mais la maîtrise de son protocole d'utilisation n'est pas évidente, et a nécessité de notre part un investissement en temps considérable. Les informations que l'on peut obtenir à partir du diagramme de diffraction sont :

- Les positions des pics nous renseignent sur :
 - Le groupe d'espace.
 - Les paramètres de la maille.
 - L'identification qualitative des phases.

- Les intensités des pics nous renseignent sur :
 - Le contenu de la maille.
 - La détermination quantitative des phases.

• La forme et la largeur des pics nous renseignent sur :

- La taille des cristallites.
- Les micro contraintes.
- Les défauts (joints de grains.....).

Les étapes à suivre absolument pour la résolution de la structure peuvent être résumées comme suit :

- Indexation du diagramme de diffraction pour déterminer le système cristallin et la maille.
- Analyse les absences systématiques de pics de diffraction afin de déterminer le groupe d'espace.
- Affinement de l'ensemble du diagramme afin d'obtenir une détermination précise des paramètres de maille.

A partir de ce modèle, on peut affiner les positions atomiques, les paramètres thermiques et les taux d'occupations, de manière à optimiser l'accord entre les diagrammes expérimental et calculé (affinement de profil par la méthode Rietveld).

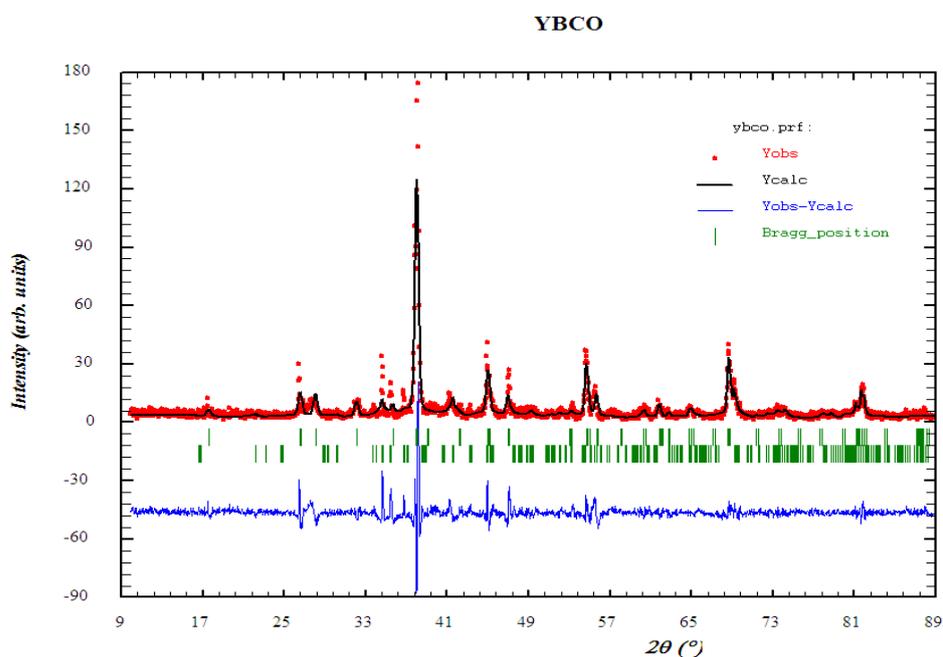


Fig.3.10 : Fichier Winplotr de la poudre de l'YBCO traité avec le logiciel Fullprof. Les points en rouge représentent les points expérimentaux donnés par le diffractomètre D 5000, l'anode utilisée étant en Co (cf. Ch. 2). La courbe en noir est la courbe théorique calculée par Fullprof. La courbe en bleu est la différence entre les deux courbes précitées. Les tirés verticaux donnent les positions de Bragg des différents pics.

En ce qui concerne notre poudre, nous avons confirmé que nous avons effectivement obtenu la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de groupe d'espace Pmmm, de structure orthorhombique et de paramètres des maille $a = 3.8227 \text{ \AA}$, $b = 3.875075 \text{ \AA}$ et $c = 11.495180 \text{ \AA}$ (voir fichier pcr en annexe A). Ces valeurs sont assez proches de ce qui est généralement admis dans la littérature ^[144]. Ce diagramme révèle aussi que six petits pics situés en $2\theta = 33.80^\circ$, 39.42° , 42.46° , 49.43° , 52.25° et 73.50° n'ont pas pu être ajustés car ils font partie d'un ensemble de pics caractérisant la phase verte, Y_2BaCuO_5 (communément appelée 2115), présente en petite proportion dans notre poudre (annexe A). Cette phase, non supraconductrice, se forme systématiquement avec la phase $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, elle est nécessaire à sa stabilité et est à l'origine du piégeage des vortex dans la matrice et donc, à l'existence du courant critique. Pour les deux phases, les positions atomiques ont été également déterminées.

2. Poudre de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

2.1. Elaboration

La poudre de la ferrite grenat d'yttrium (communément appelé YIG) a été préparée par réaction à l'état solide d'oxydes de fer et d'yttrium de grande pureté. Le tableau 3.3 donne les caractéristiques des produits utilisés. Un mélange stoechiométrique des produits de départ est broyé manuellement dans un mortier en agate avant d'être soumis dans un creuset en platine à une série de cuissons à l'air, à différentes températures, de 1350 à 1450°C pendant environ 14 heures dans un four Nabertherm 902. Après chaque recuit, la poudre est finement broyée dans un mortier en agate pour l'homogénéiser. Au bout de quatre cuissons, la phase grenat débarrassée de toute phase pérovskite parasite est enfin obtenue.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des produits de départ.

| Désignation du produit | Provenance | Formule chimique | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) |
|------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|------------|
| Oxyde d'yttrium | Alpha Aesar | Y_2O_3 | 225.8099 | 99.99 |
| Oxyde de fer | Alpha Aesar | Fe_2O_3 | 159.6922 | 99.9454 |

2.2. Caractérisation

2.2.1. Caractérisation structurale

Pour la caractérisation de la structure de notre poudre de YIG, nous avons procédé de la même manière que pour la poudre d'YBCO. Nous obtenons un diagramme de diffraction que nous avons également affiné avec le logiciel FullProf (Fig.3.11).

Nous avons confirmé l'obtention de la phase $Y_3Fe_5O_{12}$, de groupe d'espace $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})N^\circ 230$, de structure cubique centrée et de paramètre des maille $a = 12.349956 \text{ \AA}$, (voir fichier pcr en annexe 3). Cette valeur est proche de celle que l'on obtient généralement dans la littérature ^[145a]. Ce diagramme révèle aussi que quatre petits pics situés en $2\theta = 27.33^\circ$, 32.92° , 34.64° et 47.29° . Ces pics correspondent à des traces de $YFeO_3$ et Fe_2O_3 . Les positions atomiques du YIG ont été également déterminées.

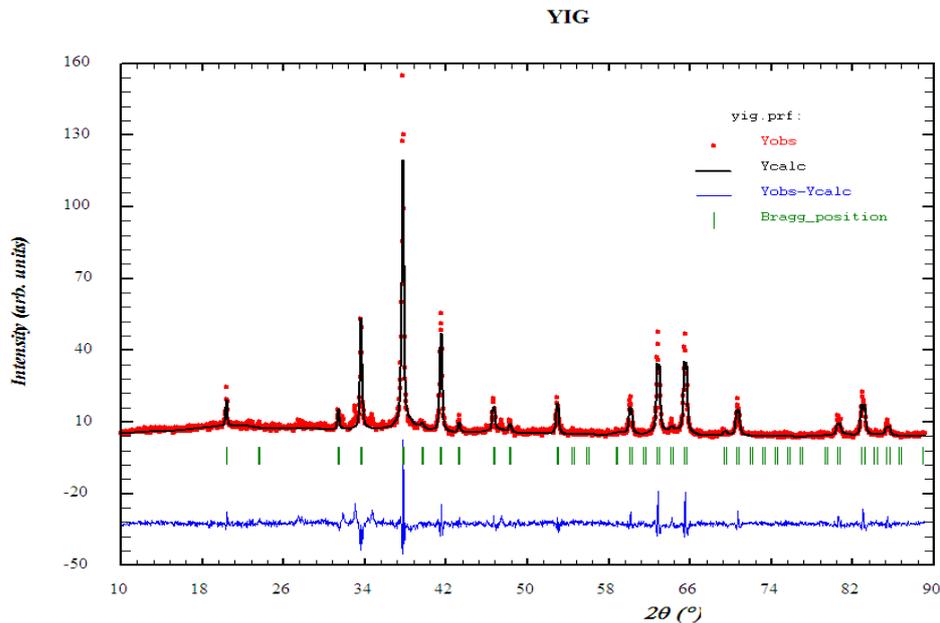


Fig.3.11: Fichier Winplotr de la poudre de YIG traité avec le logiciel Fullprof. Les points en rouge représentent les points expérimentaux donnés par le diffractomètre D 5000, l'anode utilisée étant en Co (cf. Ch. 2). La courbe en noir est la courbe théorique calculée par Fullprof. La courbe en bleu est la différence entre les courbes expérimentale et théorique. Les tirés verticaux donnent les positions de Bragg des différents pics.

Pour avoir une première estimation de la taille des grains de la poudre de YIG obtenue, nous en avons mis une petite partie sur une lame en verre et nous l'avons observée au microscope optique de la figure 3.12. Cette observation nous révèle la présence de grains qui ont des tailles bien inférieures au micromètre. Elle révèle également la présence d'agrégats de grains (Fig.3.13). Ce résultat nous a amené à réfléchir sur la manière de diminuer encore plus la taille des grains et à casser ces amas de grains car pour ce que nous voulions faire par la suite, il nous fallait absolument arriver à des grains de tailles inférieures à la centaine de nanomètres et non agglutinés.



Fig.3.12 : *Vue du microscope optique du département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ^[134].*

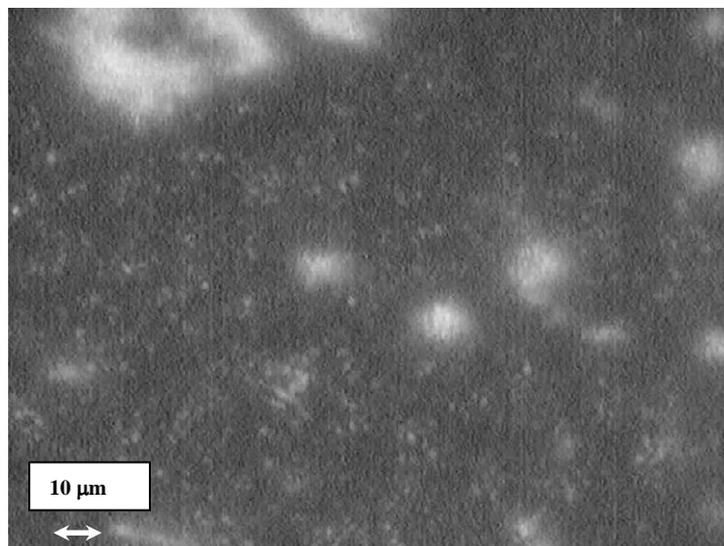


Fig.3.13: *Cliché pris par un appareil photo incorporé dans le microscope optique de la figure précédente. Cette photo donne une première estimation de la taille des grains du YIG qui ont pour certains d'autres eux des tailles bien inférieures au micromètre. Elle révèle également la présence d'agrégats de grains.*

2.2.2. Caractérisation magnétique

Les caractérisations magnétiques de la poudre de YIG ont été réalisées à l'aide du magnétomètre à extraction décrit au chapitre 4. La mesure de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H , à température fixe, a été effectuée de 0 à + 10

teslas, puis de + 10 teslas à – 10 teslas et enfin de – 10 teslas à + 10 teslas de façon à obtenir la courbe de première aimantation (0 T → 10 T) et un cycle complet.

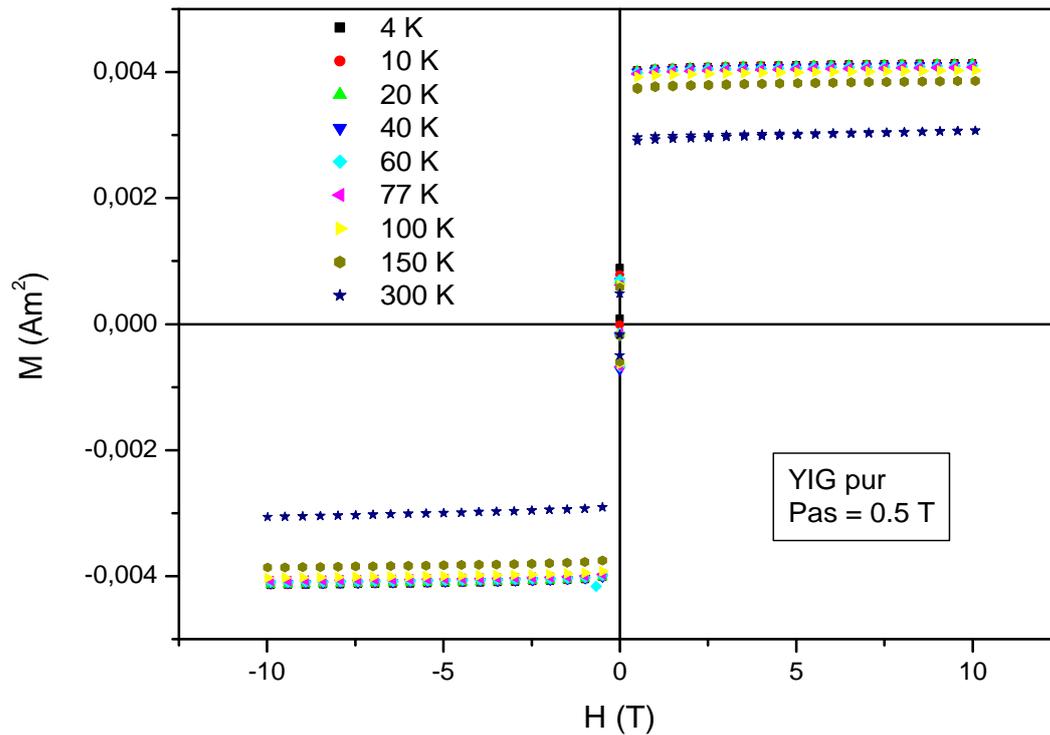


Fig. 3.14: Cycles d'hystérésis de la poudre de YIG nanométrique.

Ces mesures ont été effectuées pour neuf températures, 4 K, 10 K, 20 K, 40 K, 60 K, 77 K, 100 K, 150 K et 300 K et une vitesse de variation du champ appliqué, dH/dt , déterminée par le pas de variation du champ (0.5 T). Chaque expérience dure entre 2 et 3 heures de temps (Fig. 3.14). Une extrapolation de l'aimantation de saturation, M_s , à 0 K donne une valeur de $4.75 \mu_B/\text{mol}$. Cette valeur est très proche de celle bien connue du monocristal de YIG, qui est comprise entre $4,95$ et $5,05 \mu_B/\text{mol}$ ^[146-150]. Nous attribuons cette légère différence de la valeur du M_s à la différence des formes des grains qui les constituent.

3. Mélange nanométrique YBCO/YIG

3.1. Elaboration des pastilles

Les poudres de l'YBCO et du YIG ont été broyées pendant 12 h dans un cylindre en agate (Fig.3.15).



Fig.3.15: Vue du broyeur utilisé pour réduire la taille des grains à l'échelle nanométrique. Il est formé dans sa partie essentielle d'un cylindre en agate, à l'intérieur duquel s'agitent librement trois billes également en agate, d'un centimètre de diamètre ^[134].

Pour pouvoir les récupérer, nous avons mis de l'acétone dans le cylindre en le remuant avant de verser le tout dans des récipients en pyrex, et pour casser les agrégats qui sont susceptibles de se former, nous les avons placés dans des bacs à ultrasons chauffants (Fig.3.16).



Fig.3.16: Nanoparticules d'YBCO/acétone dans des récipients en pyrex placés dans des bacs à ultrasons chauffants ^[134].

Afin de récupérer parmi ces particules déjà de taille nanométrique celles qui sont encore plus fines, nous avons versé le mélange acétone/poudres dans des tubes à essai que nous avons placés dans une centrifugeuse que l'on a fait tourner à grande vitesse pendant 10 min (Fig.3.17). Un dépôt de poudre apparaît alors au fond des tubes. Seule la partie liquide du haut correspondant, à peu près, à la moitié du tube,

de couleur blanchâtre pour ce qui est du YIG (et noirâtre pour l'YBCO), est récupérée dans des récipients, lesquels récipients sont placés dans un bac à ultrasons chauffant pour d'une part, faire évaporer l'acétone et d'autre part, empêcher la reformation d'agrégats de grains.



Fig.3.17: Vue de la centrifugeuse. Nous voyons quatre tubes à essai remplis d'un mélange acétone/poudre nanométrique de YIG^[134].

Une analyse au microscope à force atomique décrit au chapitre 4, (Fig.3.18) a montré que les grains ainsi obtenus ont une taille moyenne inférieure à 70 nm. Pour mélanger les deux composés (YIG, YBCO), nous avons pesé sept fois 100 mg d'YBCO. Nous avons ensuite rajouté à ces poudres de la poudre du YIG dans les proportions suivantes (en poids) : 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 9% et 20%. Non seulement nous voulions mélanger les deux poudres, mais en plus nous voulions avoir la répartition la plus homogène possible des grains de YIG dans la matrice d'YBCO.

Il nous est apparu évident que mélanger ces deux poudres en milieu sec quel que soit le procédé et l'outil utilisé ne pouvait aboutir à ce résultat. Aussi, seul un mélange dans un milieu liquide dans un bac à ultrasons vibrant à très forte énergie avait une chance de donner les résultats escomptés. Mais alors, se posa le problème de récupération du mélange poudreux après évaporation car, étant donné que les deux composés n'avaient pas la même masse molaire, il y avait risque que le composé le plus léger s'évapore en premier. En tenant compte de toutes ces contraintes, nous avons procédé de la façon suivante : nous avons rempli sept récipients avec de l'acétone, auxquels nous avons rajouté les deux poudres. Nous avons ensuite remué avec une tige en verre avant de les placer dans un bac à ultrasons qui vibre à 25 kHz, et ce pendant 15 min. Nous avons en fin de manipulation mis ces récipients dans une étuve chauffée à 250°C de façon à faire

évaporer l'acétone le plus rapidement possible. En effet, l'acétone disparaît en quelques minutes.

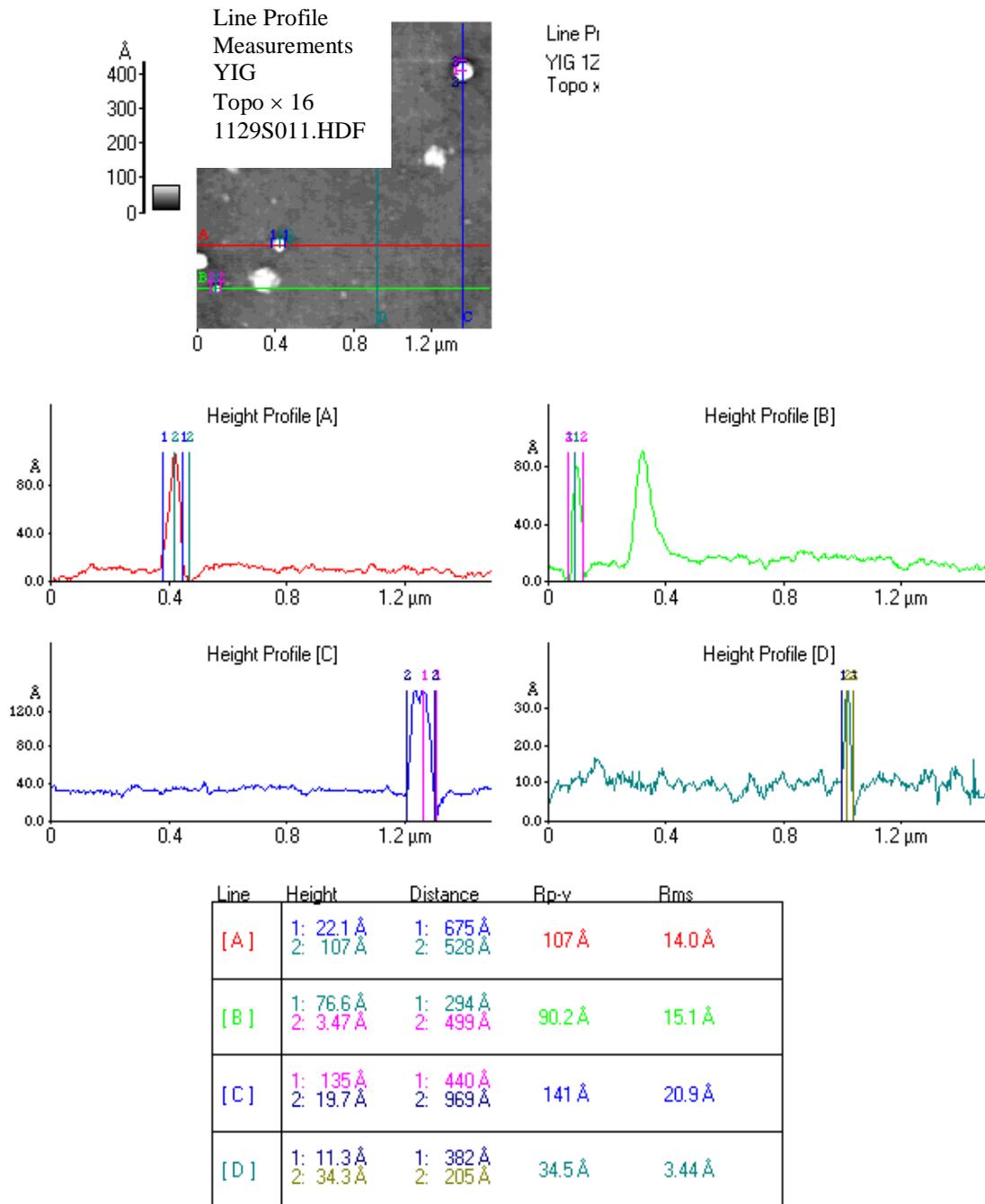


Fig.3.18 : Une analyse au microscope à force atomique montre que les grains obtenus après broyage et centrifugation ont une taille moyenne de l'ordre à 70 nm.

Après avoir récupéré ces mélanges, nous les avons pastillés sous deux tonnes non avoir pris la précaution de bien laver les accessoires de la pastilleuse à l'éthanol après chaque opération (Fig.3.19).



Fig.3.19 : Vue d'ensemble de la pastilleuse ^[134].

Nous obtenons des pastilles de 5 mm de diamètre et d'un demi-millimètre d'épaisseur. Nous avons également préparée une huitième une pastille de référence formée uniquement d'YBCO. Ces pastilles ont été placées dans un creuset en céramique, préalablement lavé aux ultrasons dans une solution aqueuse d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (Fig.3.20).



Fig.3.20 : Huit pastilles, de 5 mm de diamètre et d'un demi-millimètre d'épaisseur, placées dans un creuset en céramique ^[134].

Ce creuset a été placé dans le four tubulaire de la figure 3.2 pour y subir le traitement thermique indiqué sur la figure 3.21.

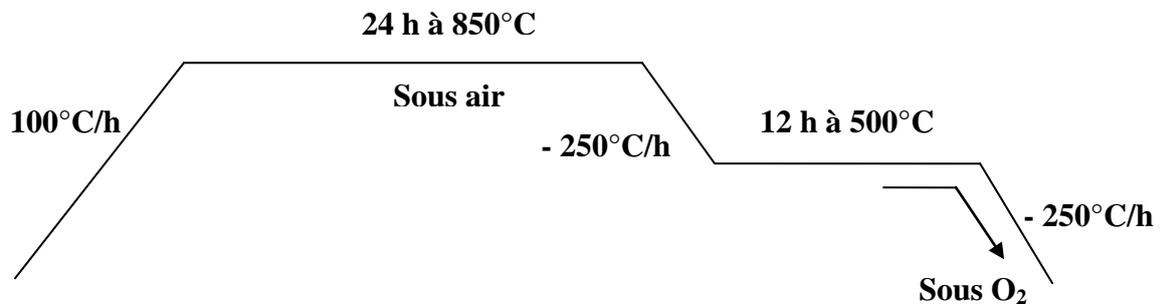


Fig.3.21 : Traitement thermique montrant les conditions du recuit et d'oxygénation des pastilles.

Après caractérisation de tous ces composés, nous avons dans une deuxième phase recuit la pastille yigybco9pc à 950°C et les pastilles ybcopur, yigybco3pc et yigybco20pc à 1000°C suivant le procédé de la figure 5.21. Toutes ces expériences sont confinées dans le tableau 3.4. Les mesures d'aimantation des pastilles à 3 et 5% de YIG ne seront pas présentées ici car elles sont presque identiques à celles de la pastille à 2% de YIG.

Tableau 3.4 : Résumé des différentes expériences effectuées sur les pastilles ybcopur et ybcoyig.

| Pastille | Recuit à 850°C | Recuit à 950°C | Recuit à 1000°C |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|
| ybcopur | * | | * |
| ybcoyig0.5pc | * | | |
| ybcoyig1pc | * | | |
| ybcoyig2pc | * | | |
| ybcoyig3pc | * | | * |
| ybcoyig5pc | * | | |
| ybcoyig9pc | * | * | |
| ybcoyig20pc | * | | * |

CHAPITRE 4

Résultats et discussions

1. Etude de la variation de la densité du courant critique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction du pourcentage de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ajouté
2. Etude de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à 4.2 K.
3. Etude de la variation du courant critique en fonction du champ appliqué et de la température dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Etude de la variation de la densité du courant critique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ en fonction du pourcentage de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ajouté

Les caractérisations magnétiques de nos échantillons ont été toutes réalisées à l'aide du magnétomètre à extraction décrit au chapitre 2. La mesure de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H , à température fixe, a été effectuée de 0 tesla à + 10 teslas, puis de + 10 teslas à - 10 teslas et enfin de - 10 teslas à + 10 teslas de façon à obtenir la courbe de première aimantation (0 T \rightarrow 10 T) et un cycle complet. Ces mesures ont été effectuées pour différentes températures et deux vitesses de variation du champ appliqué dH/dt , déterminées par le pas de variation du champ (0.2 et 0.5 T). Chaque expérience dure entre 2 et 3 heures. Plus la vitesse de variation du champ est lente plus le temps de l'expérience est long.

i) Pastille ybcopur

Pour cette pastille recuite à 850°C, nous avons effectué des cycles d'hystérésis $M(H)$ pour cinq températures différentes et deux vitesses de variation du champ. Le tableau 4.1 donne le résumé de ces expériences. Nous avons également mesuré l'aimantation en fonction de la température, de 6 à 110 K après avoir refroidi l'échantillon sous champ nul de 110 à 6 K (*Zero Field Cooled Method*).

Tableau 4.1 : Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcopur.

| Température \ Pas | 4.2 K | 10 K | 40 K | 60 K | 77 K |
|-------------------|-------|------|------|------|------|
| 0.2 T | | | | * | * |
| 0.5 T | * | * | | | * |

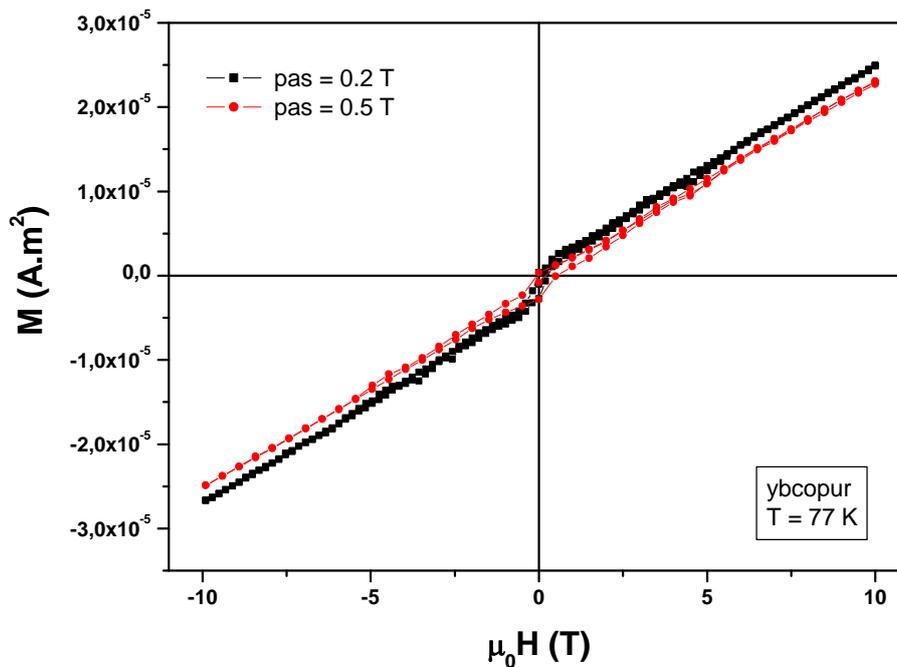


Fig.4.1 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur pour des pas de variation du champ appliqué de 0.2 et 0.5 T, effectués à une même température de 77 kelvins.

Sur la figure 4.1, nous montrons deux cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur effectués à une même température de 77 kelvins mais avec deux vitesses différentes de variation du champ appliqué. Ces deux courbes sont quasiment identiques, indiquant que la vitesse de variation du champ n'influe presque pas sur la rentrée et la sortie des vortex dans ce matériau.

La figure 4.2 représente les cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Leurs formes sont caractéristiques des courbes d'aimantation des supraconducteurs granulaires. Comme attendu, la surface du cycle diminue à raison que la température augmente.

En effet, la différence entre les branches des aimantations M^+ et M^- , en sens croissant et décroissant de la variation du champ appliqué H , est directement lié à la densité du courant critique du matériau. En négligeant l'effet dû aux champs démagnétisant et en supposant que l'aimantation totale M_{tot} (la seule quantité mesurable) est la somme de trois contributions, l'aimantation à l'équilibre M_{eq} , l'aimantation irréversible M_{irr} et l'aimantation granulaire M_{gr} , Senoussi ^[145b], calcule le courant magnétique apparent inter-granulaire associé à l'aimantation irréversible, dans la région des champs faibles et aboutit à la relation suivante :

$$J_C = 15 \frac{M^+ - M^-}{R} \quad (4.1)$$

où J_C s'exprime en A/cm^2 , M^+ et M^- en uem/cm^3 et R , le rayon de la pastille en cm. Nous obtenons pour une valeur du champ appliqué de 26 gauss, un courant critique de $J_C(4K) = 669.11 A/cm^2$. Dans l'encart de la figure 4.2, nous donnons la variation de J_C en fonction du champ appliqué, dans la région des bas champs. Les valeurs des courants critiques ainsi que leurs variations sont en bon accord avec ce qui est généralement admis dans la littérature ^[145b].

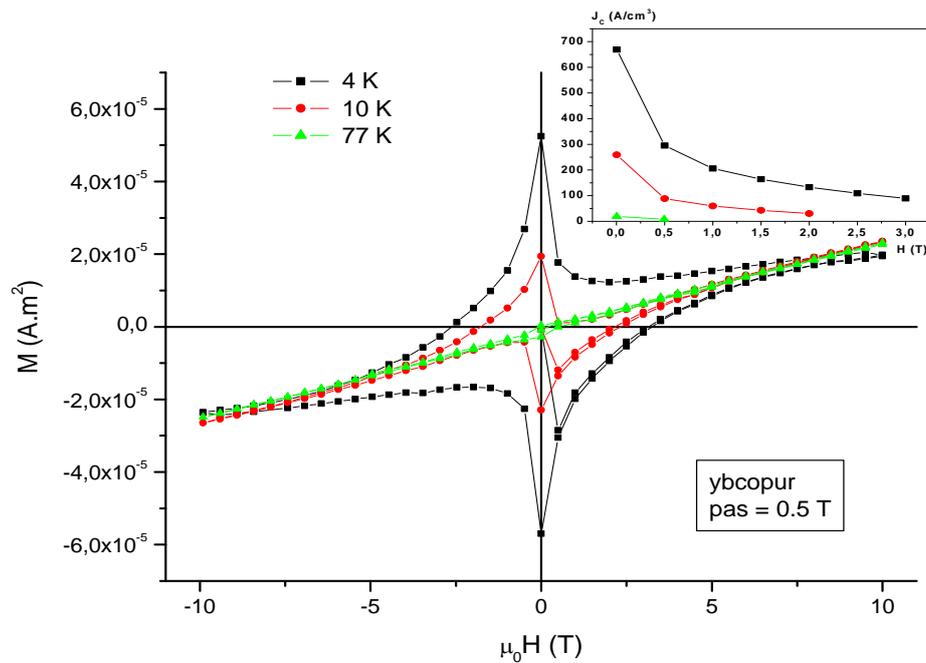


Fig.4.2: Cycles d'hystérésis de la pastille ybcopur pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

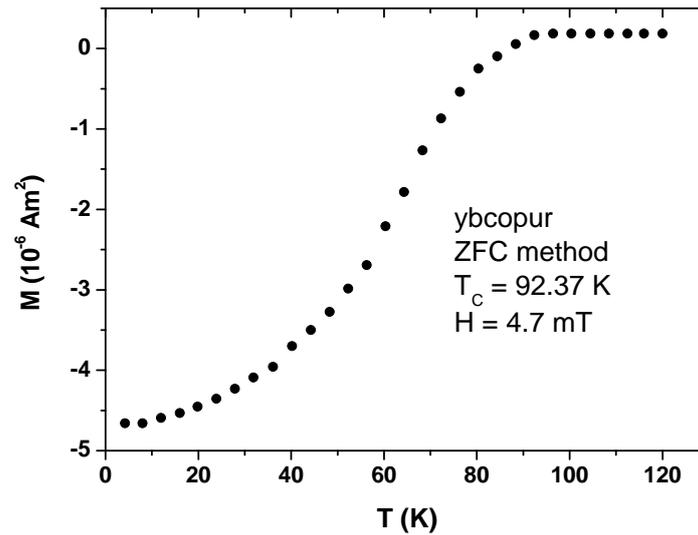


Fig.4.3 : Variation thermique de l'aimantation de la pastille ybcopur sous un champ de 4.7 mT.

Sur la figure 4.3, nous donnons la variation thermique de l'aimantation *Zero Field Cooled* de la pastille ybcopur sous un champ de 4.7 mT. Cette courbe montre que la qualité de la poudre ybco après pastillage et traitement thermique n'a pas été détériorée bien au contraire, elle s'est même améliorée puisque la température critique de la transition supraconductrice est passée de 91 K à 92.37 K.

ii) Pastille ybcoyig0.5pc

Pour cette pastille recuite à 850°C, nous avons effectué des cycles d'hystérésis $M(H)$ pour cinq températures différentes et deux vitesses de variation du champ. Le tableau 5.5 donne le résumé de ces expériences.

Tableau 4.2 : Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig0.5pc.

| Température | 4.2 K | 10 K | 40 K | 60 K | 77 K |
|-------------|-------|------|------|------|------|
| Pas | | | | | |
| 0.2 T | | | * | * | * |
| 0.5 T | * | * | | | * |

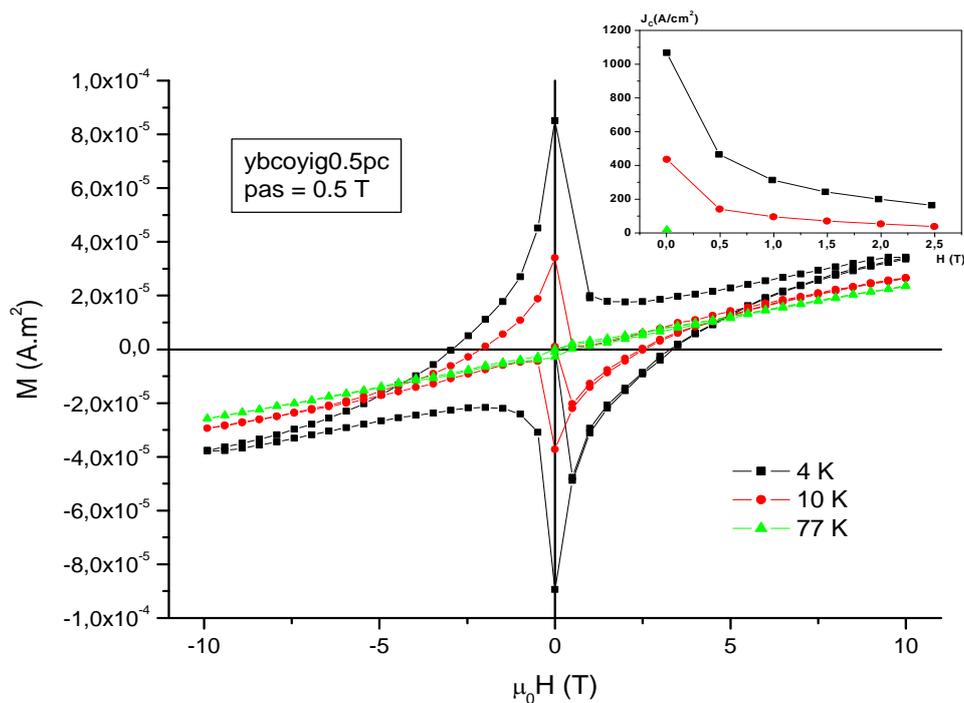


Fig.4.4 : Cycles d’hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_c en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

La figure 4.4 représente les cycles d’hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Nous obtenons pour la valeur du champ appliqué de 26 gauss, un courant critique de $J_c(4\text{K}) = 1067.33 \text{ A}/\text{cm}^2$. Dans l’encart de cette figure, nous donnons la variation de J_c en fonction du champ appliqué, dans la région des bas champs. Nous remarquons que la valeur du courant critique à 4 K est plus élevée d’à peu près 1.7 fois que celle du courant critique de la pastille ybco pur, indiquant que l’incorporation de 0.5% en masse de yig dans l’ybco augmente le piégeage des vortex dans ce système.

Dans la figure 4.5, nous montrons deux cycles d’hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc effectués à une même température de 77 kelvins mais avec deux vitesses différentes de variation du champ appliqué. Ces deux courbes sont légèrement décalées l’une par rapport à l’autre, indiquant que, pour ce matériau, la vitesse de variation du champ influence, quelque peu, le mouvement des vortex en son sein.

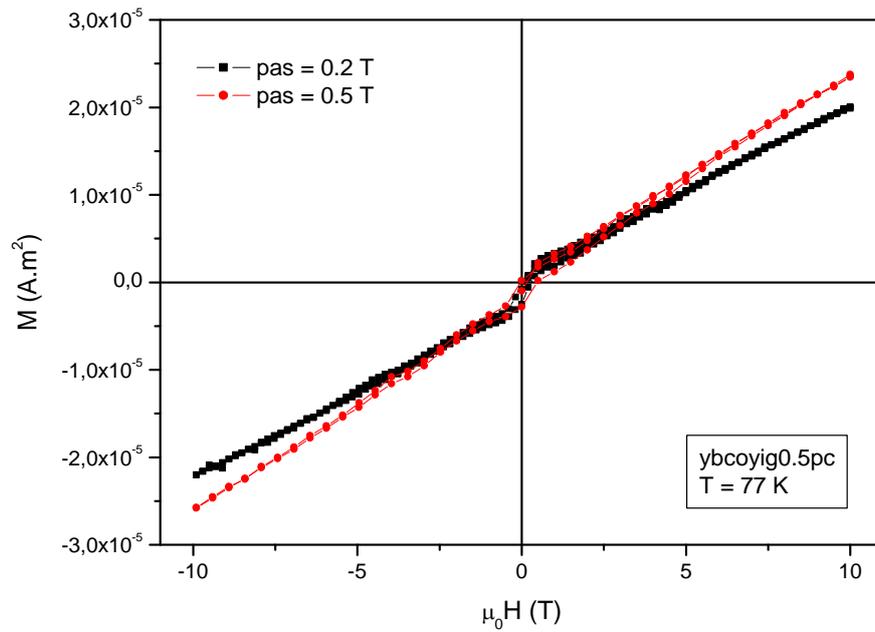


Fig.4.5: Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig0.5pc pour des pas de variation du champ appliqué de 0.2 et 0.5 T, effectués à une même température de 77 kelvins.

iii) Pastille ybcoyig1pc

Pour cette pastille recuite à 850°C, nous avons effectué des cycles d'hystérésis $M(H)$ pour trois températures différentes et une seule vitesse de variation du champ. Le tableau 4.3 donne le résumé de ces expériences.

Tableau 4.3 : Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig1pc.

| Température | 4.2 K | 10 K | 77 K |
|-------------|-------|------|------|
| Pas | | | |
| 0.5 T | * | * | * |

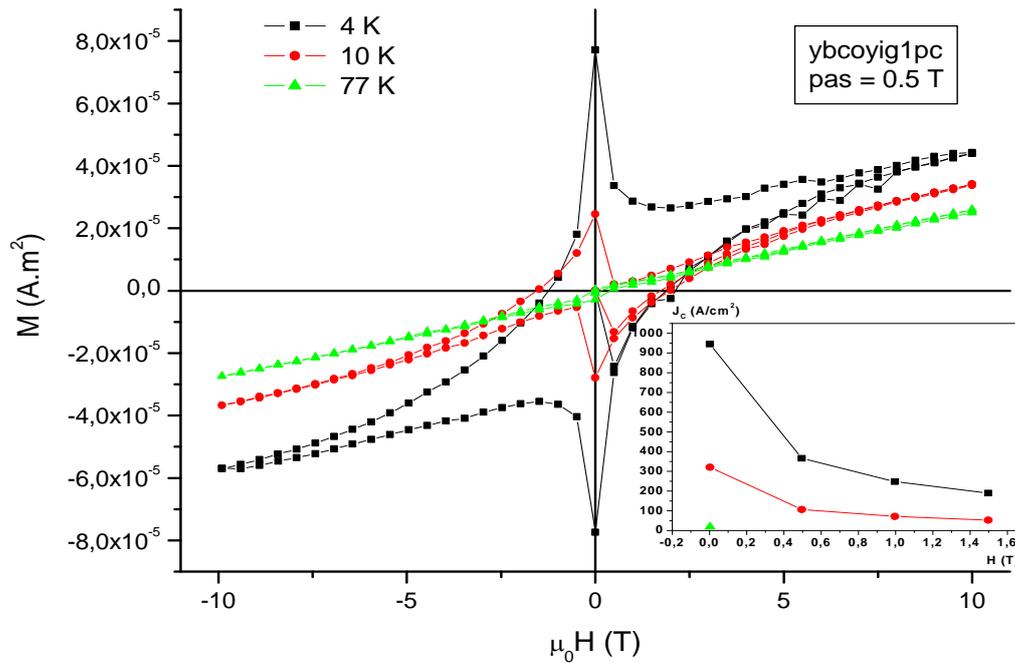


Fig.4.6 : Cycles d’hystérésis de la pastille ybcoyig1pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_c en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

La figure 4.6 montre les cycles d’hystérésis de la pastille ybcoyig1pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Nous obtenons pour la même la valeur du champ appliqué de 26 gauss un courant critique $J_c(4\text{K}) = 945.97 \text{ A}/\text{cm}^2$. Cette valeur est plus élevée, d’à peu près 1.3 fois, que celle du courant critique de la pastille ybcopur, indiquant qu’un pourcent en masse de yig dans la matrice ybco favorise également le piégeage des vortex.

iv) Pastille ybcoyig2pc

Pour cette pastille recuite à 850°C , nous avons effectué des cycles d’hystérésis $M(H)$ pour trois températures différentes et une seule vitesse de variation du champ. Le tableau 4.4 donne le résumé de ces expériences.

Tableau 4.4 : Résumé des conditions de mesure d’aimantation de la pastille ybcoyig2pc.

| Température | 4.2 K | 10 K | 77 K |
|-------------|-------|------|------|
| Pas | | | |
| 0.5 T | * | * | * |

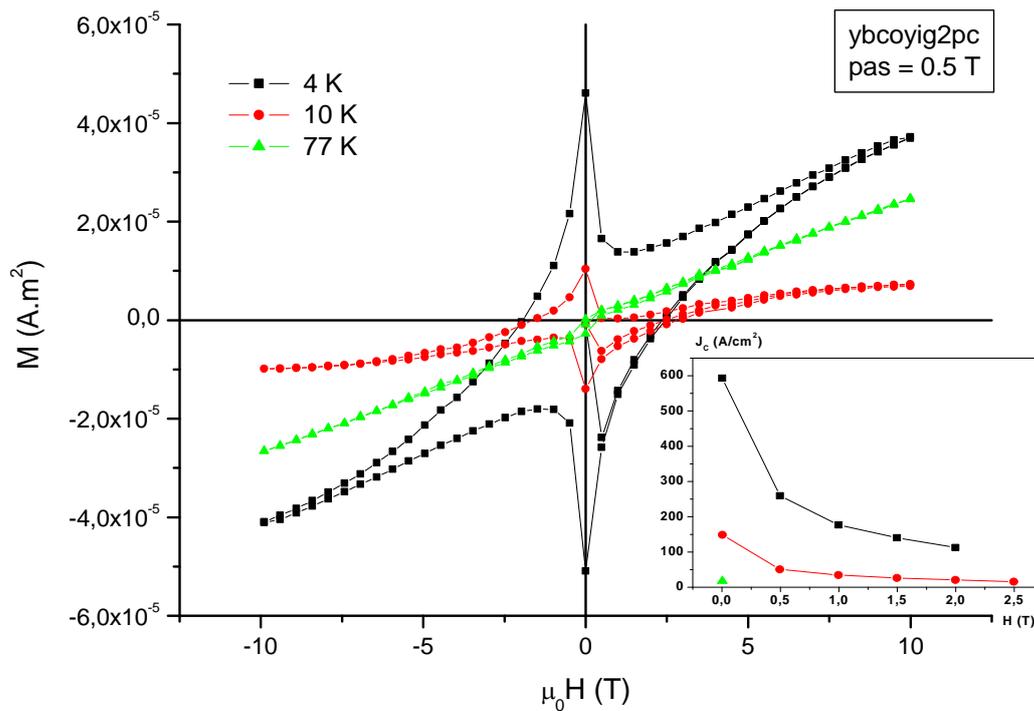


Fig.4.7 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig2pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. En encart, le courant critique J_C en A/cm^2 en fonction du champ appliqué H exprimé en tesla.

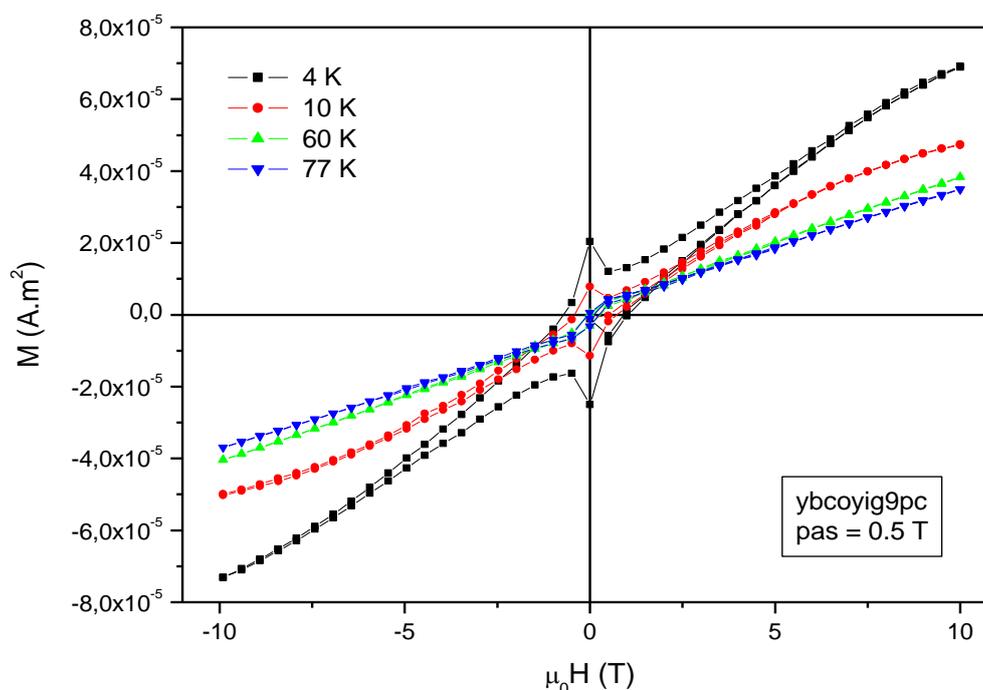
La figure 4.7 représente les cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig2pc pour trois températures 4, 10 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Nous obtenons pour la même la valeur du champ appliqué de 26 gauss, un courant critique $J_c(4\text{K}) = 593.21 \text{ A}/\text{cm}^2$. Cette valeur est plus faible que celle du courant critique de la pastille ybcopur, indiquant que 2 % en masse de yig incorporés dans la matrice ybco ont un effet néfaste sur le piégeage des vortex.

vii) Pastille ybcoyig9pc

Pour cette pastille recuite à 850°C et 950°C , nous avons effectué des cycles d'hystérésis $M(H)$ pour quatre températures différentes et une seule vitesse de variation du champ. Le tableau 4.8 donne le résumé de ces expériences. Nous avons également mesuré l'aimantation en fonction de la température, de 6 à 110 K après avoir refroidi l'échantillon sous champ nul de 110 à 6 K (*Zero Field Cooled Method*). La figure 4.8 représente les cycles d'hystérésis de cette pastille pour quatre températures 4, 10, 60 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Nous obtenons pour la même valeur du champ appliqué de 26 gauss un courant critique $J_c(4\text{K}) = 277.85 \text{ A}/\text{cm}^2$. Cette valeur de J_c pour est plus faible que celle du courant critique de la pastille ybcopur, confirmant ainsi l'effet néfaste de l'ajout du yig en cette proportion sur le piégeage des vortex.

Tableau 4.5 : Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcoyig9pc.

| Température recuit | 4.2 K | 10 K | 60 K | 77 K |
|-----------------------|-------|------|------|------|
| 850°C | * | * | * | * |
| 950°C | | * | | |

**Fig.4.8:** Cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig9pc pour quatre températures 4, 10, 60 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T.

Sur la figure 4.9, nous donnons les variations thermiques des aimantations *Zero Field Cooled* des pastilles ybcoyig9pc et ybcoyig5pc sous un champ de 4.7 mT. Ces courbes montrent que les températures critiques n'ont chuté que 2.37 K pour la pastille ybcoyig5pc et de seulement 2,94 K pour ce qui est de pastille ybcoyig9pc par rapport à la température critique de pastille de référence ybcopur ($T_C = 92.37$ K), et ce, en dépit de l'incorporation de 5% et de 9% de yig. La qualité supraconductrice de ces deux systèmes a donc été bien conservée.

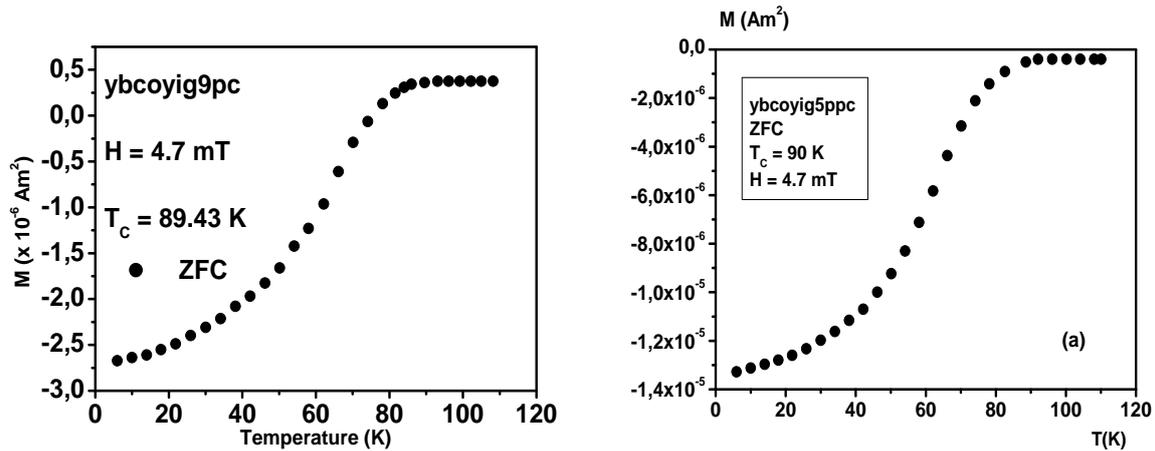


Fig.4.9 : Variations thermiques des aimantations Zero Field Cooled des pastilles ybcoyig9pc (à gauche) et ybcoyig3pc (à droite) sous un champ de 4.7 mT.

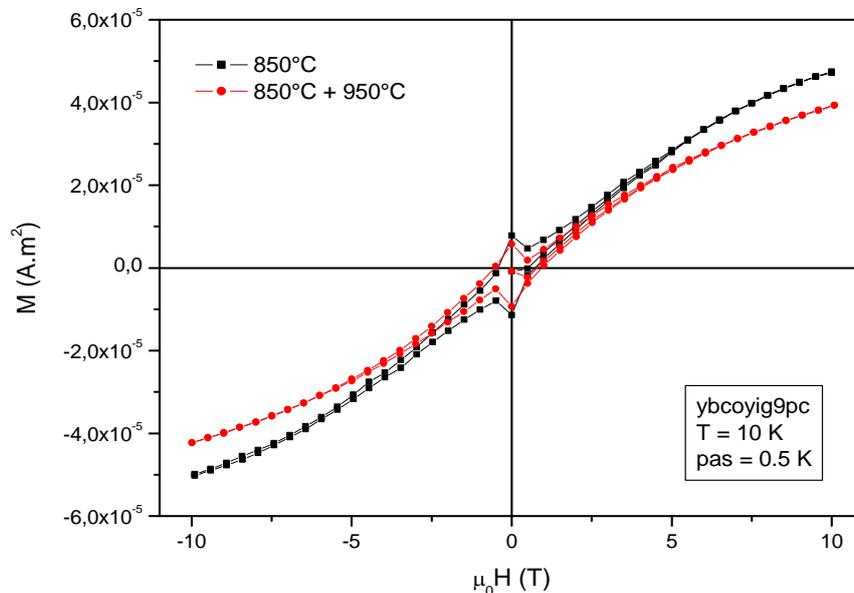


Fig.4.10 : Influence du traitement thermique sur les cycles d'hystérésis. Ces deux expériences ont été réalisées à une même température de 10 kelvins et à un même pas de variation de 0.5 tesla.

Dans la figure 4.10, nous montrons deux cycles d'hystérésis de la pastille ybcoyig9pc effectués à une même température de 10 kelvins et à un même pas de variation de 0.5 tesla. Cette pastille a subi deux recuits subséquents, un premier recuit à 850°C et un second recuit à 950°C. Ces deux courbes sont légèrement décalées l'une par rapport à l'autre, indiquant que, pour ce matériau, la température de recuit influe sur le mouvement des vortex en son sein.

viii) Pastille ybcoyig20pc

Pour cette pastille recuite à 850°C, nous avons effectué des cycles d'hystérésis $M(H)$ pour trois températures différentes et deux vitesses de variation du champ. Le tableau 4.6 donne le résumé de ces expériences.

Tableau 4.6: Résumé des conditions de mesure d'aimantation de la pastille ybcyig20pc.

| Température \ Pas | 4.2 K | 60 K | 77 K |
|-------------------|-------|------|------|
| 0.2 T | | * | * |
| 0.5 T | * | | * |

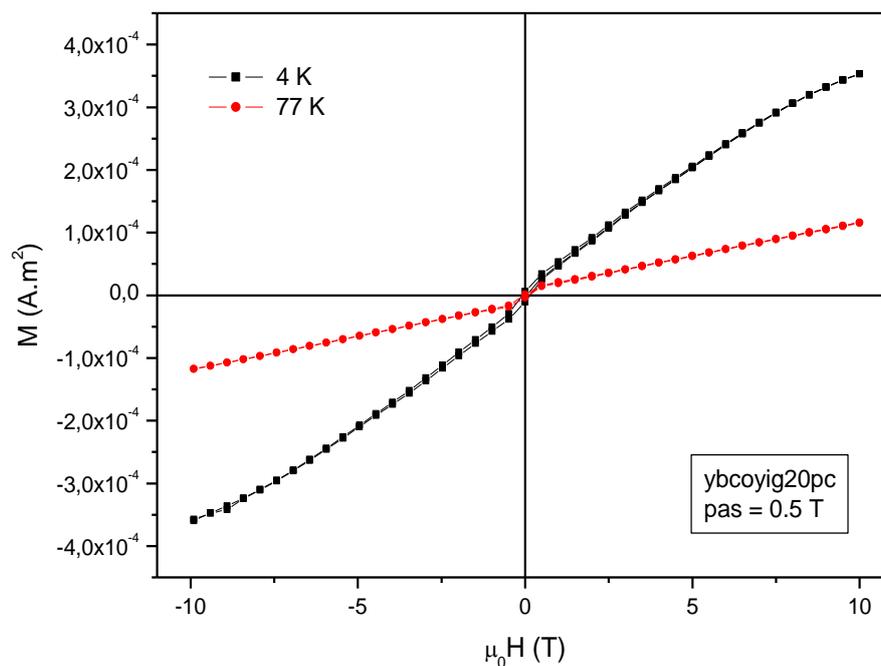


Fig.4.11 : Cycles d'hystérésis de la pastille ybcyig20pc pour deux températures 4 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T.

La figure 4.11 représente les cycles d'hystérésis de la pastille ybcyig20pc pour deux températures 4 et 77 K et un pas de variation du champ appliqué de 0.5 T. Nous obtenons pour la même la valeur du champ appliqué de 26 gauss, un courant critique $J_C(4K) = 101.54 \text{ A/cm}_2$. La valeur de J_C à 4 K confirme la tendance à la baisse, déjà observée, des courants critiques à mesure que le pourcentage du yig augmente.

En vue d'une analyse de la surface et de la composition de nos pastilles au microscope électronique à balayage (MEB), nous les avons au préalable poli jusqu'à

l'obtention d'un poli optique (un exemple de la pastille ybcoyig20pc est montré dans la figure 4.12).

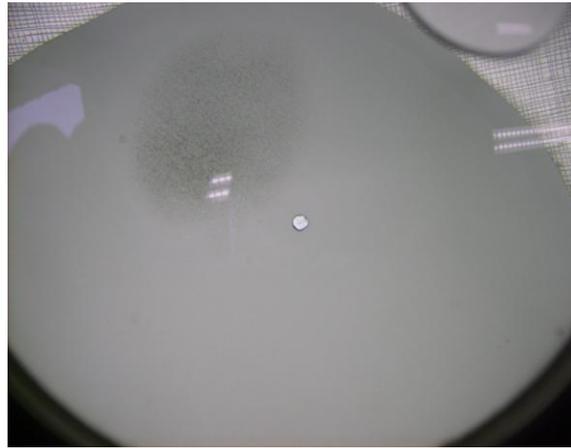


Fig.4.12 : Au centre, la pastille ybcoyig20pc après un polissage optique.

Pour éviter tout risque de cassure de la pastille au cours de cette opération, nous avons procédé délicatement en utilisant successivement trois normes de papier constitué de grains de carbure de silicium : des papiers à grains de taille 15 μm (norme P 1200), de 10 μm (norme P 2400) et de 5 μm (norme P 4000).

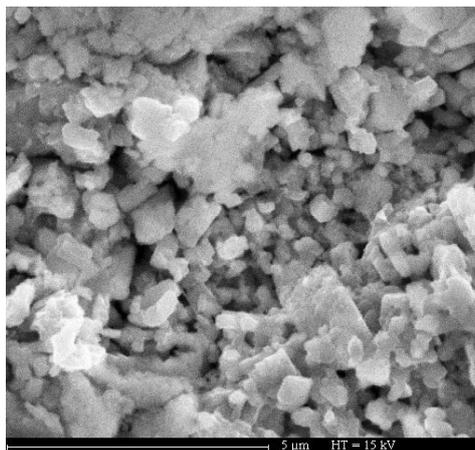


Fig.4.13: Photo au microscope électronique à balayage de la surface de la pastille ybcoyig20pc, sous une tension de 15000 volts.

La figure 4.13 révèle que la pastille est formée de grains agglomérés les uns aux autres, de tailles bien inférieures au micron. Elle révèle aussi la présence de cavités. La détermination des cartographies X se fait par une acquisition point par point selon une matrice et le résultat apparaît sous forme de niveaux de couleurs et de pics, attribués à chaque élément. Une cartographie de la répartition des éléments de notre pastille est ainsi obtenue, très représentative des échantillons fortement hétérogènes. La figure 4.14 confirme la présence de la phase verte Y_2BaCuO_5

(2115), déjà révélée par le dépouillement du diagramme de diffraction par le logiciel Fullprof de la pastille ybcopur (voir figure 3.10).

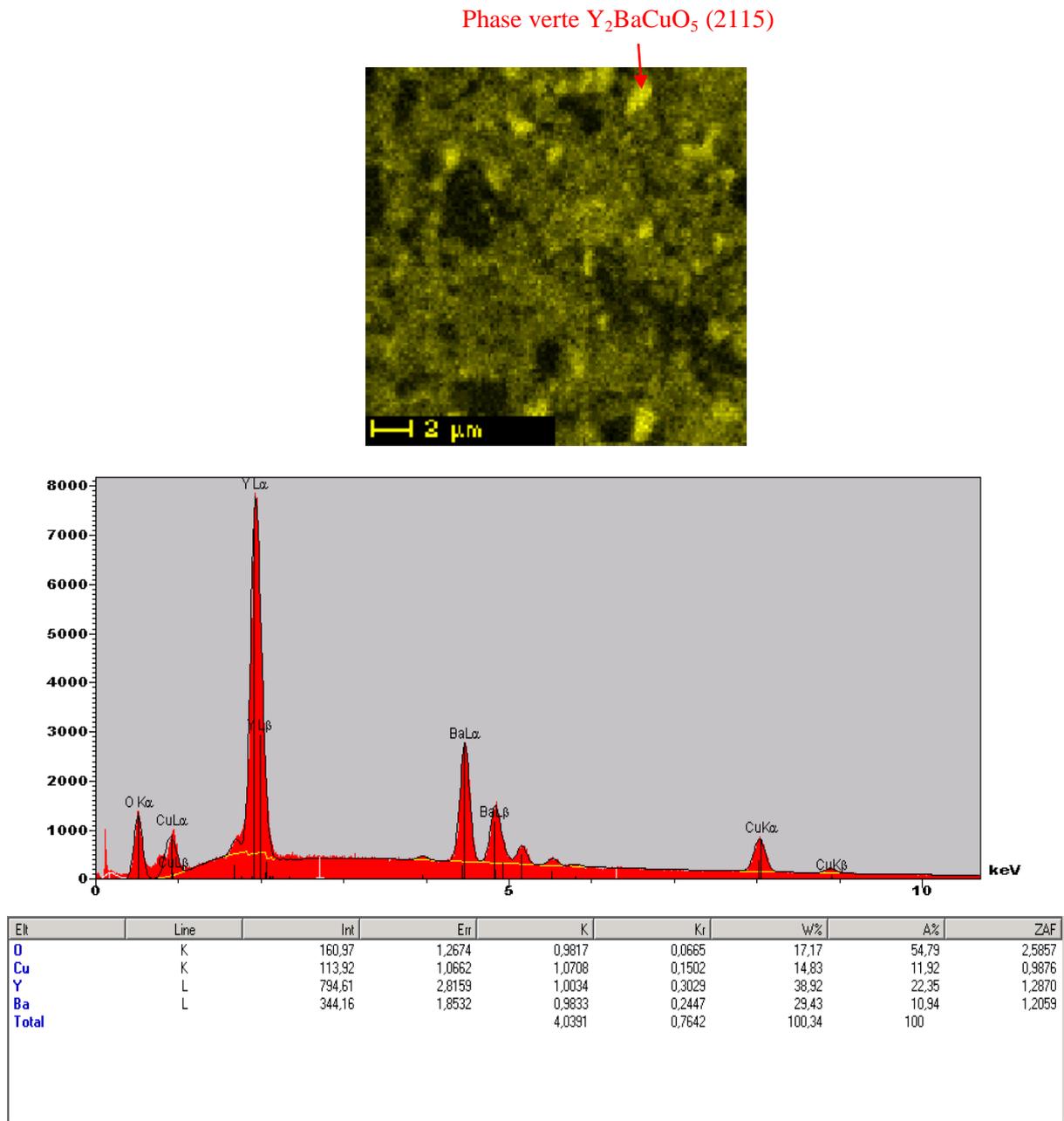


Fig. 4.14 : Cartographie X de la pastille ybcoyig20pc.

dans la figure 4.15, nous représentons les valeurs de la densité du courant critique J_C de la pastille ybcopur et des pastilles contenant 0.5 %, 1%, 2%, 9% et 20% de yig. Nous remarquons la valeur de la densité de courant J_C atteint un maximum pour la pastille ybcoyig0.5pc et décroît à mesure que le pourcentage de yig ajouté augmente. Ce résultat est très important car il montre que le piégeage des vortex, qui est à l'origine du courant critique, est optimal pour une concentration de yig de 0.5. Mais alors que se passe-t-il entre 0 et 0.5% de yig ? Pour répondre à cette

question, nous avons ajusté nos points expérimentaux à partir de 0.5% avec une loi empirique de la forme :

$$y = A_1 e^{-x/t} + A_2 e^{-x} \quad (4.2)$$

où y représente le courant critique J_C en A/cm^2 , A_1 et A_2 ont la dimension d'un courant critique et s'expriment donc en A/cm^2 , t est un nombre sans dimension qui vaut 12.32 et x le pourcentage de yig .

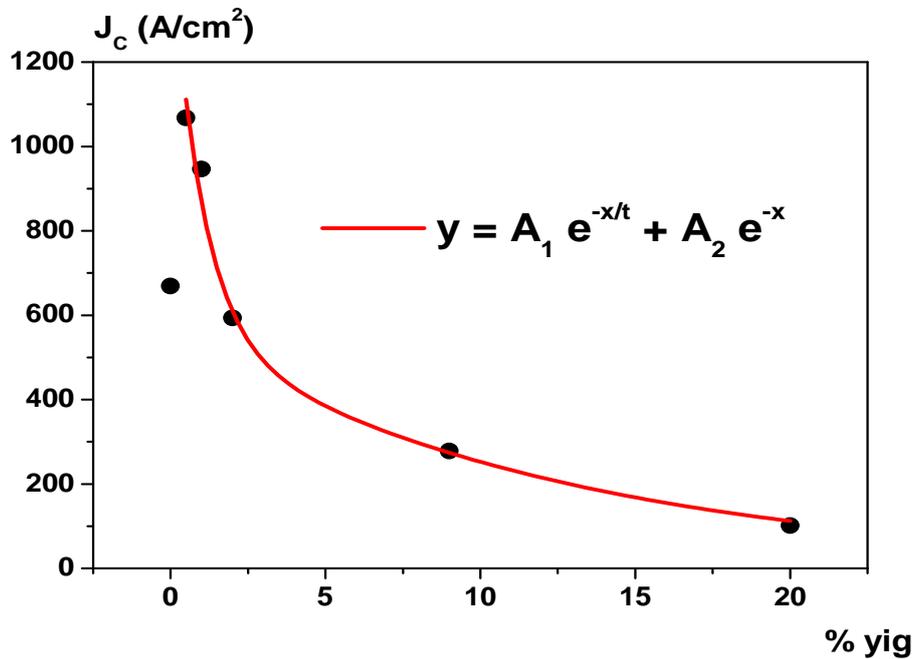


Fig.4.15: Densité du courant critique J_C en fonction du pourcentage de yig incorporé dans la matrice $ybco$.

Cette loi montre bien que lorsque x tend vers l'infini, la valeur du courant critique J_C tend vers 0. Cela signifie physiquement que lorsque la proportion de yig dans la matrice $ybco$ augmente jusqu'à devenir prépondérante, le système $ybcoyig$ cesse d'être supraconducteur et par voie de conséquence le courant J_C disparaît totalement car ce dernier est l'une des trois caractéristiques de l'état supraconducteur (voir Ch. 1). La relation 4.2 révèle également que lorsque x tend vers 0 sans l'atteindre, la valeur du courant critique dans le système $ybcoyig$ tend vers la valeur $A_1 + A_2 = 1501,36 A/cm^2$. Cette valeur limite de la densité du courant critique J_C est plus élevée que celle de J_C de la pastille $ybcoyig0.5pc$. Ceci nous amène à conclure que le maximum de J_C ne se situe pas exactement pour 0.5% de yig ajouté mais qu'il en fait plus proche de 0. Cela signifie physiquement qu'il est possible d'augmenter encore plus la valeur de J_C en ajoutant à la matrice $ybco$ quelques grains seulement de yig .

2. Etude de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ à 4.2 K.

i) Introduction

Les nanoparticules supraconductrices, caractérisées par une taille comparable à celle de la profondeur de pénétration λ et/ou de la longueur de cohérence ξ , sont des systèmes très attrayants aussi bien pour la recherche fondamentale que pour la nanotechnologie car ils dévoilent de nouvelles propriétés physiques très différentes de celles des matériaux massifs correspondants. Le ferromagnétisme est l'une de ces propriétés observée dans les nanoparticules non magnétiques d'oxydes, de nitrites et de chalcogéniques, dans les matériaux métalliques et les semi-conducteurs magnétiques dilués ^[146]. La supraconductivité et le ferromagnétisme ont été supposés incompatibles jusqu'à la découverte de la coexistence dans UGe_2 ^[147]. Le ferromagnétisme dans matériaux supraconducteurs et les matériaux non magnétiques est prétendu dû aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygènes ^[148].

Shipra et ses collaborateurs ^[149] et Sundarsan et al. ^[146, 150-151] ont fait état de l'existence de l'ordre ferromagnétique à la température ambiante dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ avec la possibilité de son existence à $T = 90$ K ($T_C = 91$ K). Récemment, Hasamain et al. ^[152] ont étudié la variation des propriétés magnétiques et supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ en fonction de la taille de la nanoparticule. Ils se sont intéressés à la relation qui existe entre la taille de la nanoparticule et la présence de ces deux effets et à l'effet du ferromagnétisme sur les propriétés supraconductrices. Ils ont traité d'une possible coexistence d'un ferromagnétisme de surface et d'une supraconductivité de volume aux très basses températures. En 2012, Zhu et al. ^[153] ont montré que le ferromagnétisme dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ est associé aux lacunes d'oxygène situées en surface. Ils ont confirmé la présence du ferromagnétisme à la température ambiante et ont démontré la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ à 5 K. Dans cette étude, nous traitons de la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ à 4.2 K et nous tenterons de savoir si le ferromagnétisme et la supraconductivité coexistent uniformément ou bien ces deux états sont confinés dans des nano domaines séparés.

ii) Procédure expérimentale

La procédure expérimentale a été décrite au chapitre 3 et au début de ce chapitre avec la précision supplémentaire suivante : pour les mesures magnétiques, nous avons utilisé plusieurs porte-échantillons en plastique de 2 cm de long et de 0.5 cm de diamètre. Chaque échantillon avait son propre porte-échantillon. Le porte-

échantillon était ensuite vissé sur une canne non magnétique avant son introduction dans le magnétomètre. Ces précautions drastiques ont le mérite de n'introduire aucune impureté magnétique dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ pure et par conséquent, nous écartons tout risque de contamination de nos échantillons. La pastille ybco a été pressée en premier suivi des pastilles ybcoyig en prenant la précaution de bien laver les instruments de la presse avec de l'acétone. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à l'axe la pastille.

iii) Résultats et discussion

Pour les mesures d'aimantation ZFC, les échantillons sont refroidis de 110 K à 4.2 K en champ nul. L'aimantation est mesurée après l'application du champ tout en chauffant l'échantillon jusqu'à 110 K. La température critique de la transition supraconductrice T_C est définie par la température T_{onset} de l'apparition du signal diamagnétique. Les courbes $M(T)$ des pastilles ybco et ybcoyig9pc donnent des valeurs respectives de T_C de 92.37 K et 89.43 K (Fig. 4.16).

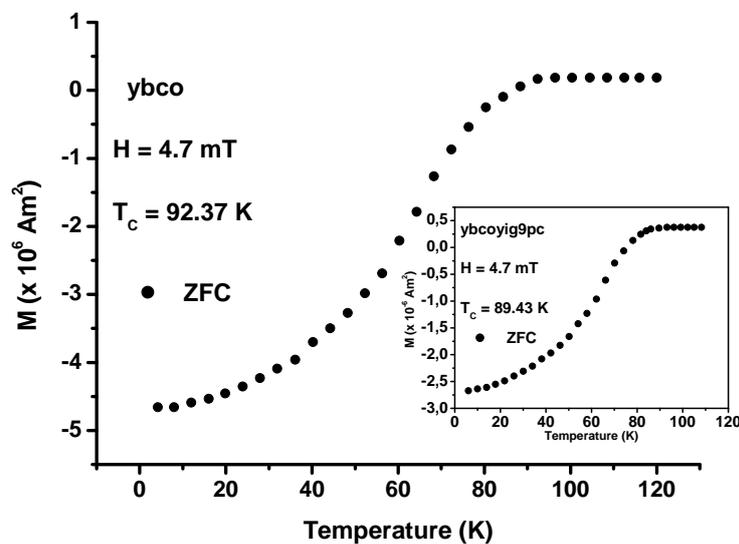


Fig.4.16 : Les courbes $M(T)$ obtenues par la méthode ZFC des pastilles ybco et ybcoyig9pc (Encart)

La valeur élevée du T_C ($= 92.37 \text{ K}$) de la pastille ybco est une indication de sa pureté. Ces deux courbes révèlent un élargissement important des largeurs de transition ($\Delta T \sim 50 \text{ K}$). Une explication de ce phénomène sera donnée ultérieurement.

Comme le montre la figure 4.17, les courbes $M(H)$ des pastilles ybco et ybcoyig9pc à 4.2 K ont une forme particulière caractérisée par la présence un pic centré à $H = 0$ suivi d'une forme courbée de l'aimantation faisant un certain angle avec l'axe

des champs. Cette forme particulière suggère que le pic à bas champ est lié à certaines interactions qui varient plus rapidement avec le champ que celles qui contrôlent l'aimantation dans le domaine des champs forts. Par comparaison (voir l'encart de la figure 4.17), la courbe $M(H)$ de la pastille $ybcOyig20pc$ à 4.2 K est caractéristique d'un matériau ferromagnétique avec un champ coercitif H_C de 80.79×10^{-3} T et une aimantation rémanente de $0,0582$ A.m²/kg. Les faibles valeurs de H_C et M_R sont attribuées à la taille nanométrique des grains ^[154].

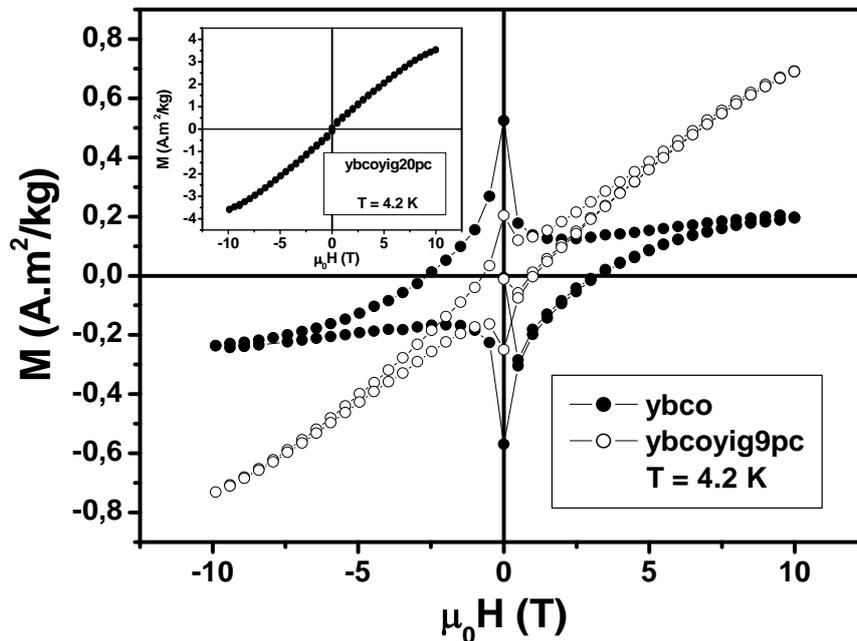


Fig.4.17 : Cycles d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H à 4.2 K variant entre +10 et -10 T des pastilles $ybco$ et $ybcOyig9pc$. La courbe $M(H)$ de la pastille $ybcOyig20pc$ à 4.2 K est présentée dans l'encart.

Le produit des valeurs absolues de l'aimantation et du champ appliqué $|M| \times |H|$ en fonction du champ appliqué H , présenté dans figure 4.18, révèle la présence d'un dôme pour une valeur du champ H inférieure à une certaine valeur seuil H^* . Ce dôme est suivi d'une croissance quasi-linéaire du produit $M \times |H|$ pour $H > H^*$. Laquelle croissance ressemble à celle du yig , matériau ferromagnétique bien connu (voir l'encart de Fig.4.18).

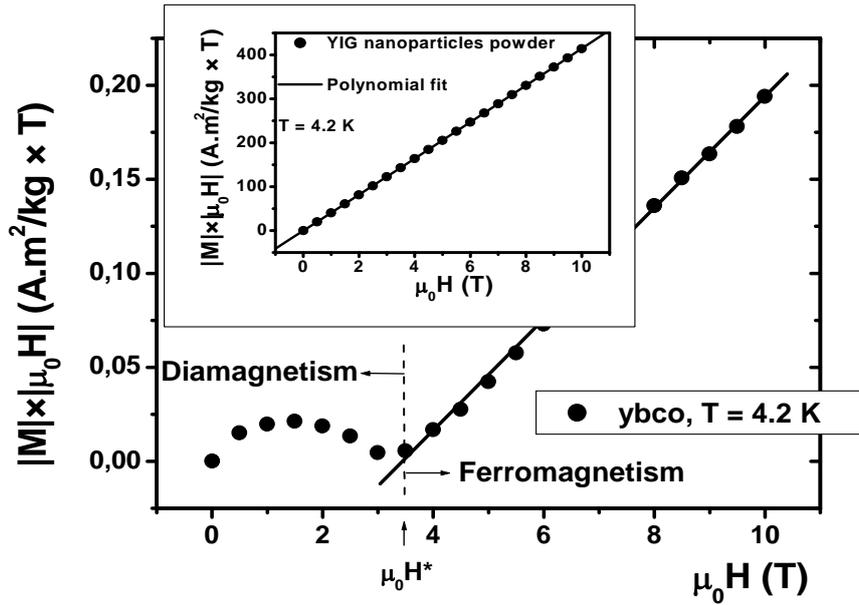


Fig. 4.18: Le produit $|M| \times |H|$ en fonction de H de la pastille ybco à 4.2 K. La dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ de la poudre nanométrique de yig est présentée dans l'encart.

Cette partie quasi-linéaire de la courbe a été ajustée avec la loi de Weiss et Forrer qui décrit les cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques dans le domaine des champs forts ^[155].

$$M = M_s \left(1 - a/H - b/H^2 - c/H^3 - \dots \right) + \chi_0 H \quad (4.3)$$

où M_s est l'aimantation de saturation et $\chi_0 H$ l'aimantation spontanée qui est une fonction croissante de la température. Le facteur "a" est appelé "dureté magnétique". En 1948, Néel ^[156] a montré qu'il résultait de cavités non magnétiques noyées dans une phase ferromagnétique. Pour arriver à cette conclusion, il s'est basé sur les travaux de Lorin sur des échantillons poreux obtenus à partir de poudres compactée sous formes de cylindres recuits à 850° sous hydrogène. Nos pastilles font aussi apparaître plusieurs cavités révélées par microscopie électronique à balayage (voir Fig. 4.13). Cette loi est très complexe : pour des valeurs du champ plus élevées que 10^5 Oe, la variation de l'aimantation est en $1/H^2$ alors que dans le domaine des bas champs, elle est en $1/H$. Le meilleur ajustement de nos données expérimentales pour $H > H^*$ avec la relation (4.4) est présenté dans la figure 4.18 :

$$MH = - a M_s + M_s H + \chi_0 H^2 \quad (4.4)$$

Nous obtenons $a = 3.55$ T, $M_s = 0.25$ A.m²/kg (= 2.10 μ_B /mol) and $\chi_0 = 0.00316$ A.m²/kg/T. Notons que la variation de $\chi_0 H$ en fonction de H pour 4.2, 10 et 77 K

montre bien que $\chi_0 H$ augmente avec la température, en parfait accord avec la loi de Weiss et Forrer (Fig.4.19).

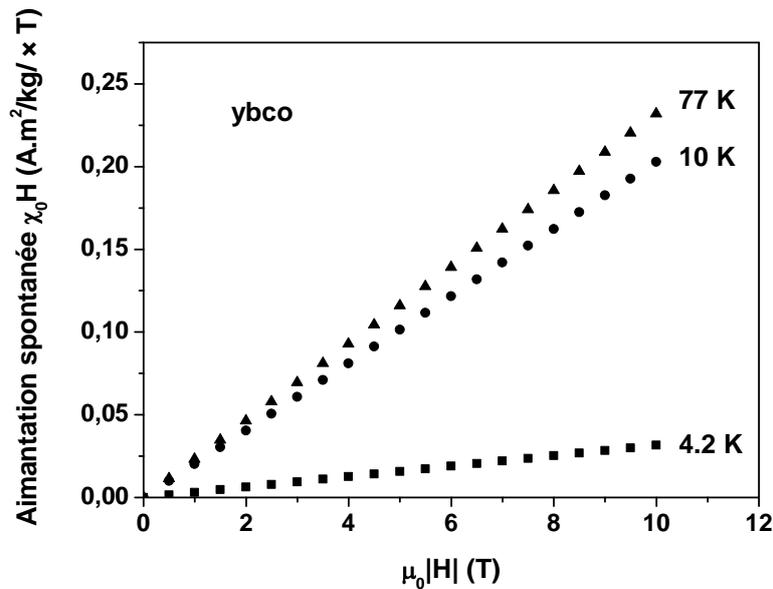


Fig.4.19 : Aimantation spontanée $\chi_0 H$ en fonction du champ appliqué de la pastille ybco pour trois températures 4.2, 10 et 77 K.

Pour le yig, le meilleur ajustement avec la relation (4.4) donne une valeur de M_S de $4.75 \mu_B/\text{mol}$. Cette valeur est proche de celle qui est généralement admise dans la littérature ^[157].

Le produit $|M| \times |H|$ en fonction de H pour trois concentrations de yig est présenté dans la figure 4.20. Nous voyons clairement que H^* décroît quand les concentrations du yig augmentent indiquant que le ferromagnétisme des nanoparticules de yig accroissent le nombre des nano domaines de la matrice ybco par rapport au nombre de nano domaines supraconducteurs. Pour une concentration de yig de 20pc en masse (voir l'encart de la figure 4.20), les nano domaines ferromagnétiques deviennent prépondérants dans l'échantillon. Ce qui a pour conséquence de masquer la partie supraconductrice de la courbe. Nous avons également trouvé que H^* décroît avec la température aussi bien pour la pastille ybco que pour les pastilles ybco/yig. Ceci s'explique par le fait que la température détruit les paires de Cooper et provoque l'alignement parallèle des spins dans la direction du champ appliqué. Tous ces résultats confirment que H^* est un point de transition entre la phase ferromagnétique et la phase supraconductrice. Il devient alors évident en revenant aux courbes $M(I)$ de la figure 4.16 que l'élargissement excessif des largeurs de transition des pastilles ybco et ybcoyig9pc est une indication de la présence de la phase ferromagnétique dans ces matériaux. Il est aussi clair que la forme particulière des cycles d'hystérésis de la figure 4.17 est une

autre indication de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans nos échantillons.

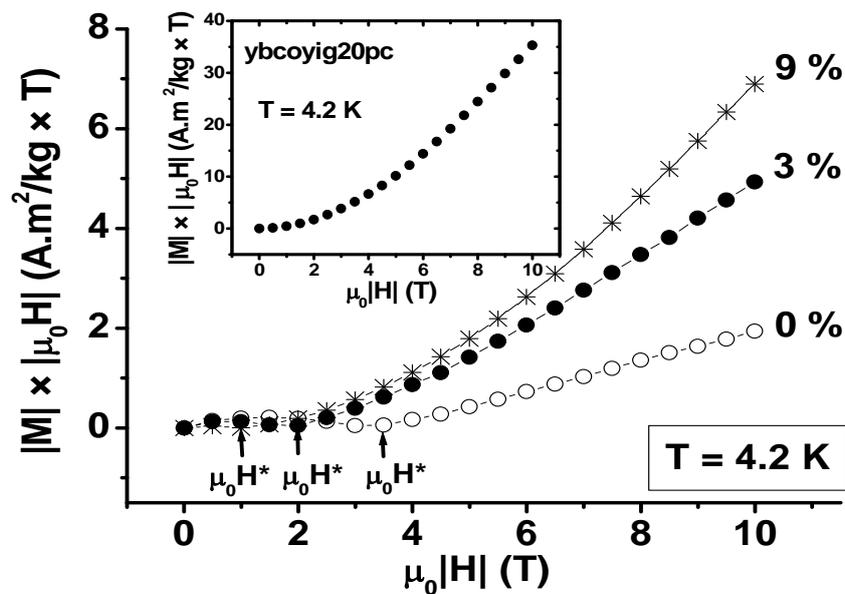


Fig.4.20 : Dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ des pastilles ybco (zéro pc de yig ajouté) et du système ybcoyig pour deux concentrations de la poudre de yig (3 et 9 pc) à 4.2 K. $|M| \times |H|$ en fonction de H de la pastille ybcoyig20pc à 4.2 K est présenté dans l'encart.

La dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ en champs croissants et décroissants est présentée dans la figure 4.21. En champs décroissants, nous observons un écart à la linéarité à $H = 6.5$ T. Pour $H > H^*$, le meilleur ajustement avec la loi de Weiss et Forrer donne $M_S = 0.125$ A.m²/kg et une valeur de $M_S = 0.25$ A.m²/kg pour 7 T $< H < 9.5$ T (la partie linéaire). Cette dernière valeur est identique à valeur donnée par l'ajustement en champs croissants. Nous observons aussi que la transition entre les phases ferromagnétique et supraconductrice en champs décroissants prend place graduellement alors qu'en champs croissants elle est plus nette. Cela signifie qu'il est plus facile de briser la paire de Cooper que de la former.

Le ferromagnétisme et la supraconductivité coexistent dans la pastille ybco. En effet, pour $H < H^*$, les spins se condensent pour former des paires de Cooper dans certains nano domaines de l'échantillon alors que le reste des nano domaines demeure ferromagnétique. Quand le champ augmente, les spins dans les nano domaines supraconducteurs s'alignent le long de la direction du champ pour créer une phase ferromagnétique qui renforce les nano domaines ferromagnétiques. En champs décroissants, les spins des domaines supraconducteurs se condensent de nouveau pour former les paires de Cooper.

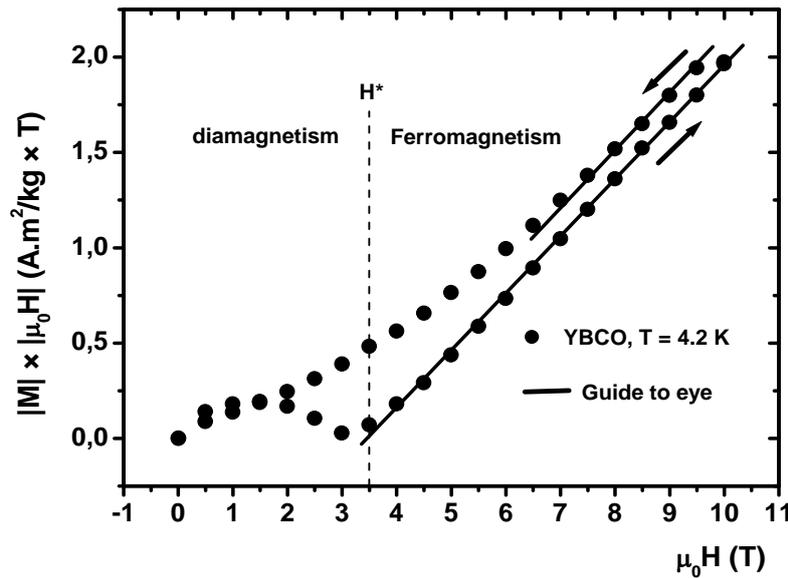


Fig. 4.21 : Dépendance en champ du produit $|M| \times |H|$ en champs croissants (flèche dirigée vers le haut) et décroissants (flèche dirigée vers le bas) de la pastille ybco à 4.2 K. Les droites ont été tracées manuellement.

Une interprétation possible de nos résultats consiste à considérer que le nombre des nano domaines ferromagnétiques est constant dans l'échantillon et c'est le nombre des nano domaines supraconducteurs qui balance entre les états ferromagnétique et supraconducteur sous l'effet du champ appliqué. Comme cela a été mentionné précédemment, le ferromagnétisme et la supraconductivité ont été longtemps considérés antagonistes jusqu'à la découverte de leur coexistence dans les composés URhGe et UGe₂ [147, 158-159]. Il est bien établi que pour les supraconducteurs conventionnels, le champ magnétique détruit la supraconductivité mais dans notre cas, la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité prouve que la supraconductivité n'est pas conventionnelle. Plusieurs modèles théoriques ont tenté d'expliquer cette coexistence en proposant un mécanisme de la formation des paires de Cooper non conventionnel. Ces modèles diffèrent entre eux sur la nature de ces excitations et l'orientation des spins dans la paire de Cooper. Fay et Appel [160] proposent une théorie basée sur un ferromagnétisme itinérant et des paires de Cooper formées de spins parallèles (spin triplet). Le mécanisme de la formation de la paire de Cooper dans YBa₂Cu₃O_{7-δ} n'a pas été à ce jour élucidé. Il est également possible que les fluctuations magnétiques agissent sur cette formation [161]. Utilisant la technique de la relaxation des spins sur un monocristal de La_{2-x}Sr_xCuO₄ avec une contenance en Sr de $x = 0.15, 0.166, 0.176, 0.196, 0.216, 0.24,$ and 0.33 , Sonier et al [162] ont présenté des résultats qui appuient les calculs sur les bandes électroniques prédisant la manifestation d'un ferromagnétisme localisé à des dopages très élevés. Barbiellini et Jarlborg [163] ont suggéré que la supraconductivité et le ferromagnétisme dans les supraconducteurs tels que les cuprates ne coexistent pas uniformément mais sont confinés dans des

nano domaines séparés. Leurs résultats confirment que la structure électronique dans l'approximation de la densité de spin localisée du composé supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ dans le régime sur dopé demeure stable avec l'apparition d'un faible ferromagnétisme localisé autour d'inclusions d'atomes de Ba à fortes concentrations. Ces deux travaux valident en réalité l'hypothèse de Kopp et al. [164] selon laquelle l'ordre ferromagnétique et la supraconductivité sont en compétition dans les cuprates tels que $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+d}$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sur dopés jusqu'au sommet du dôme supraconducteur. Comme dans le cas des supraconducteurs tels que les cuprates, la coexistence uniforme des deux ordres est difficile à admettre, l'idée de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans des nano domaines séparés explique bien nos résultats. En effet, comme le montre la figure 4.20 le champ seuil H^* décroît quand le nombre des nano particules du yig augmente indiquant que le ferromagnétisme des nano particules du yig accroissent le nombre des nano domaines ferromagnétiques dans la matrice ybco pur comparativement au nombre des nano domaines supraconducteurs. Pour une concentration de yig de 20pc (voir l'encart de la figure 4.20), les nano domaines ferromagnétiques deviennent prépondérants dans l'échantillon, et par conséquent, la partie supraconductrice de la courbe devient imperceptible. Pour un nombre de nano domaines ferromagnétiques fixe (par exemple le cas de la pastille ybco), un champ élevé au-delà de H^* détruit la supraconductivité dans les nano domaines supraconducteurs et conduit à une transition de phase vers l'état ferromagnétique. Le nombre de nano domaines ferromagnétiques est stationnaire dans l'échantillon; il ne varie pas en fonction du champ. Ces nano domaines se trouvent sur la surface de l'échantillon. Quand la valeur du champ magnétique appliqué augmente au-delà de H^* , les nano domaines supraconducteurs qui occupent le volume de l'échantillon passent de l'état supraconducteur à l'état ferromagnétique et vice versa quand le champ diminue. Cette interprétation trouve sa justification dans les résultats de Hasanain et al. et Zhu [152-153] qui ont mentionné que le ferromagnétisme dans les nanoparticules $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ apparaît sur la surface alors que la supraconductivité occupe le volume de l'échantillon. Une étude approfondie de la compétition entre la supraconductivité et le ferromagnétisme dans les supraconducteurs à haut T_C pourrait contribuer à expliquer l'appariement des électrons dans ces nouveaux matériaux.

3. Etude de la variation du courant critique en fonction du champ appliqué et de la température dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

i) Introduction

Les propriétés des systèmes Supraconducteurs/Ferro-aimants ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales ces dernières années [165]. En plus, de l'influence de l'ordre ferromagnétique sur les interactions électroniques [166-171], il a été établi que cet ordre peut aussi influencer de manière significative les propriétés supraconductrices des matériaux [172-173]. L'utilisation commerciale des

supraconducteurs est limitée par leur capacité à piéger les vortex. Plusieurs chercheurs ont étudié le piégeage des vortex à travers l'incorporation de particules ferromagnétiques dans une matrice supraconductrice [174-178]. Bien que certaines améliorations du piégeage ont été observées, la nature de l'interaction à l'origine du piégeage n'est pas bien comprise en partie à cause de la difficulté à obtenir une dispersion suffisamment fine des nanoparticules ferromagnétiques dans une matrice supraconductrice [179].

Dans ce travail, nous avons réussi à incorporer une fine dispersion de nanoparticules ferromagnétiques de $Y_3Fe_5O_{12}$ dans une matrice nanométrique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et nous avons étudié leur influence sur le piégeage de vortex. Le choix de ces deux composés est motivé par leur insolubilité mutuelle. A notre connaissance, ce système n'a jamais été étudié sous cet angle à ce jour.

ii) Procédure expérimentale

La procédure expérimentale est celle qui a été décrite au chapitre 3 et aux paragraphes 1 et 2 de ce chapitre

3. Résultats et discussions

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2 de ce chapitre, les mesures d'aimantation *Zero Field Cooled* (ZFC) consistent à refroidir l'échantillon en champ nul de 110 K jusqu'à 4.2 K. Une fois cette très basse température atteinte, on applique un champ constant et on réchauffe l'échantillon jusqu'à $T = 110$ K. En ce qui concerne les mesures d'aimantation *Field Cooled* (FC), le champ magnétique est appliqué avant de refroidir l'échantillon jusqu'à 4.2 K.

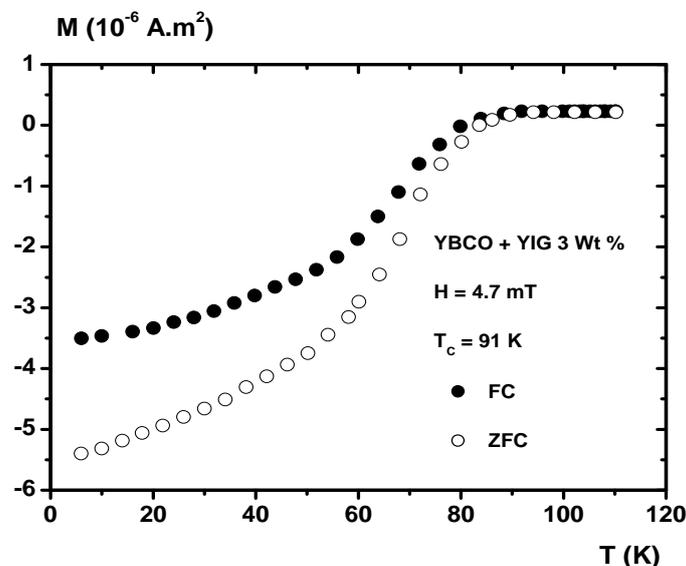


Fig.4.22 : Variations thermiques de l'aimantation en mode ZFC et FC de la pastille *ybcoyig3pc*

Dans la figure 4.22, nous présentons les variations thermiques ZFC et FC de la pastille ybcoyig3pc sous un champ constant de 4.7 mT. La température de la transition supraconductrice vaut $T_C = T_{on} = 91$ K. La largeur de transition est égale à $\Delta T = 85$ K. la qualité de l'écrantage magnétique est donnée par la valeur de l'aimantation M_{ZFC} à très basse température, elle vaut -0.56 emu/cm³. L'effet Meissner est donné approximativement par le rapport M_{FC}/M_{ZFC} , il est de l'ordre de 64 %. Nous voyons que les largeurs de transition pour les deux courbes sont très larges. Cet élargissement excessif reflète la présence d'une phase ferromagnétique provenant aussi bien des nanoparticules de yig dispersés dans la matrice ybco que de l'ybco lui-même [152-180].

Dans la figure 4.23, nous donnons la dépendance en champ de l'aimantation de la pastille ybcoyig3pc pour trois températures 4.2, 10 and 40 K. Ces courbes révèlent la présence d'un pic centrée à $H = 0$ suivi d'une forme courbée de l'aimantation à haut champ faisant un certain angle avec à l'axe des champs. Ceci montre que le pic à bas champ est lié à certaines interactions qui varient plus rapidement avec H que celles qui contrôlent le cycle à haut champ. Cette forme particulière des courbes constitue une autre signature de la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans ce système.

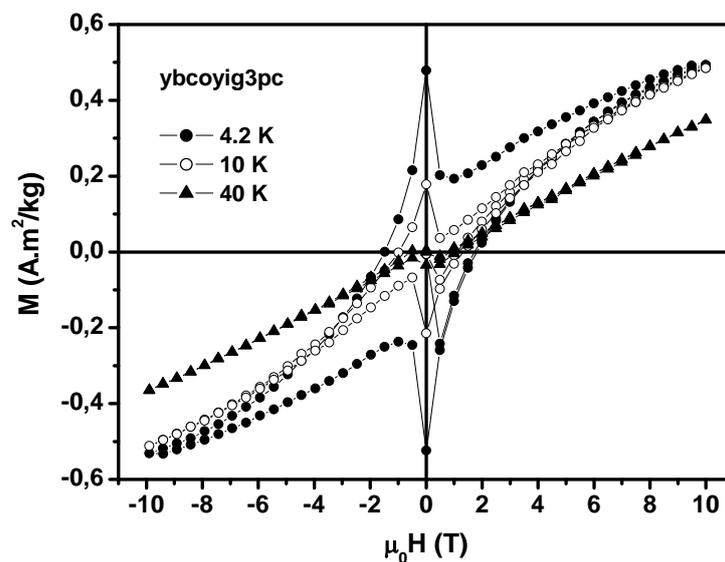


Fig.4.23 : Cycles hystérésis de la pastille ybcoyig3pc pour trois températures 4.2, 10 et 40 K.

Les valeurs du courant critique inter-granulaire ont été calculées en utilisant le modèle de Bean [145b]:

$$J_C = 15 \frac{M^+ - M^-}{R} \quad (4.5)$$

où J_C est en A/cm^2 , M^+ et M^- sont les branches supérieur et inférieur du cycle en uem/cm^3 et R , le rayon de la pastille en cm. Notons que cette formule donne une proportionnalité entre J_C et ΔM . La courbe $J_C(H)$ de la pastille ybcoyig3pc à 4.2 K, déduite du cycle d'hystérésis est présentée dans la figure 4.24. Cette courbe fait apparaître une décroissance rapide de J_C à bas champ suivie d'un ralentissement de cette décroissance à haut champ. Nous avons trouvé que la relation :

$$J_C(H) = A_1 e^{-H/h_1} + A_2 e^{-H/h_2} \quad (4.6)$$

ajuste bien nos données expérimentales (courbe continue dans la figure avec $A_1 = 349.48 A/cm^2$, $h_1 = 0.28 T$, $A_2 = 266.38 A/cm^2$ and $h_2 = 2.70 T$) indiquant l'existence de deux mécanismes de piégeage : le premier terme du second terme correspond au domaine des bas champs alors que le second terme décrit le domaine des hauts champs.

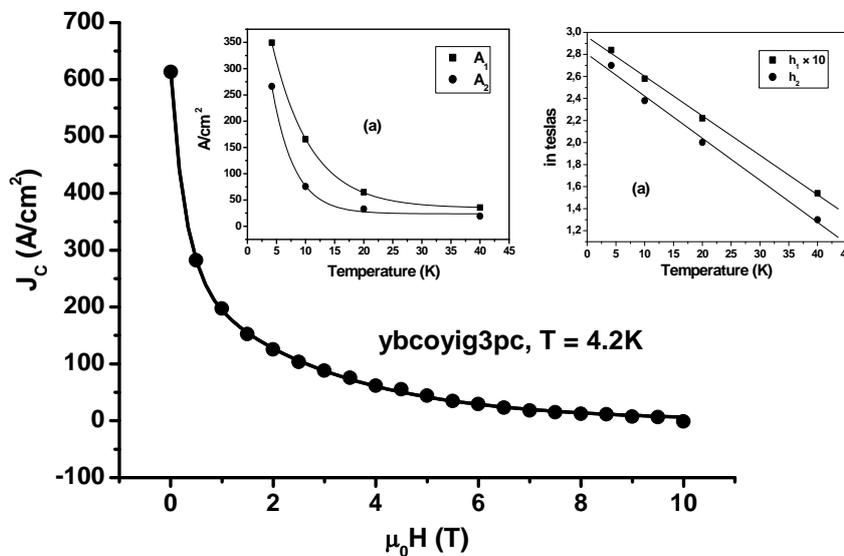


Fig.4.24 : La variation de la densité du courant critique J_C en fonction du champ (H) de la pastille ybcoyig3pc à 4.2 K. la courbe est un ajustement avec la relation 4.6.

Une interprétation de cette dépendance en champ du courant critique qui apparaît également dans l'ybco pur sera proposée en fin de chapitre.

Nous avons trouvé que l'équation 4.6 ajuste bien nos données expérimentales pour trois autres températures 10, 20 and 40 K mais uniquement dans la région des bas champs ($0 < H < 3.5 T$). En dehors de ce domaine, les branches de l'aimantation en champs croissant et décroissant se confondent. Nous avons trouvé que les paramètres A_1 , h_1 , A_2 and h_2 sont des fonctions décroissantes de la température (voir tableau 4.7). A_1 and A_2 varient comme :

$$y = a + b e^{-T/t} \quad (4.7)$$

avec pour A_1 , $a = 34.69 \text{ A/cm}^2$, $b = 591.72 \text{ A/cm}^2$, $t = 6.65 \text{ K}$, and pour A_2 , $a = 23.77 \text{ A/cm}^2$, $b = 731.32 \text{ A/cm}^2$, $t = 3.80 \text{ K}$. h_1 and h_2 décroissent linéairement comme:

$$y = a - b T \quad (4.8)$$

avec pour h_1 , $a = 0.30 \text{ T}$ and $b = 0.0036 \text{ T/K}$, et pour h_2 , $a = 2.80 \text{ T}$ and $b = 0.0038 \text{ T/K}$

Tableau 4.7 : Paramètres d'ajustement avec les relations 4.7 et 4.8. Pour $T = 4.2 \text{ K}$, les données ont été ajustées de 0 à 10 T alors que pour $T = 10, 20, 40 \text{ K}$, elles n'ont été ajustées que de 0 à 3.5 T.

| | 4.2 K | 10 K | 20 K | 40 K |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| $A_1 \text{ (A /cm}^2\text{)}$ | 349.48 | 165.65 | 64.93 | 35.55 |
| $h_1 \text{ (T)}$ | 0.28 | 0.258 | 0.22 | 0.154 |
| $A_2 \text{ (A /cm}^2\text{)}$ | 266.38 | 75.51 | 32.96 | 19.31 |
| $h_2 \text{ (T)}$ | 2.70 | 2.38 | 2.00 | 1.30 |

Pour analyser la variation thermique de la densité du courant J_C , nous avons répété cette expérience à plusieurs températures et nous avons déduit la densité du courant critique J_C pour chaque température. Dans la figure 4.25, nous avons tracé les valeurs de J_C en fonction de la température à $H = 0.5 \text{ T}$. Ces données s'ajustent bien avec la relation suivante :

$$J_C(T) = B_1 e^{-T/t_1} + B_2 e^{-T/t_2} \quad (4.9)$$

avec $B_1 = 729.99 \text{ A/cm}^2$, $t_1 = 3.55 \text{ T}$, $B_2 = 52.74 \text{ A/cm}^2$ and $t_2 = 33.14 \text{ T}$. La figure 4.25 montre que J_C décroît rapidement pour $T < 20 \text{ K}$ et puis ralentit pour $T > 20 \text{ K}$ indiquant l'existence de deux mécanismes de piégeage : le premier terme du second membre de la relation 4.9 correspond au domaine des basses températures alors que le second terme décrit le domaine des températures élevées. Pour les deux domaines, le piégeage des vortex diminue avec la température. Toutefois, aux basses températures, les forces de piégeages sont plus influencées par la température que dans le cas des hautes températures. Cette diminution des forces de piégeage pour chaque domaine est d'ordre thermique. Comme pour $J_C(H)$, nous avons trouvé une variation exponentielle du second ordre pour $J_C(T)$.

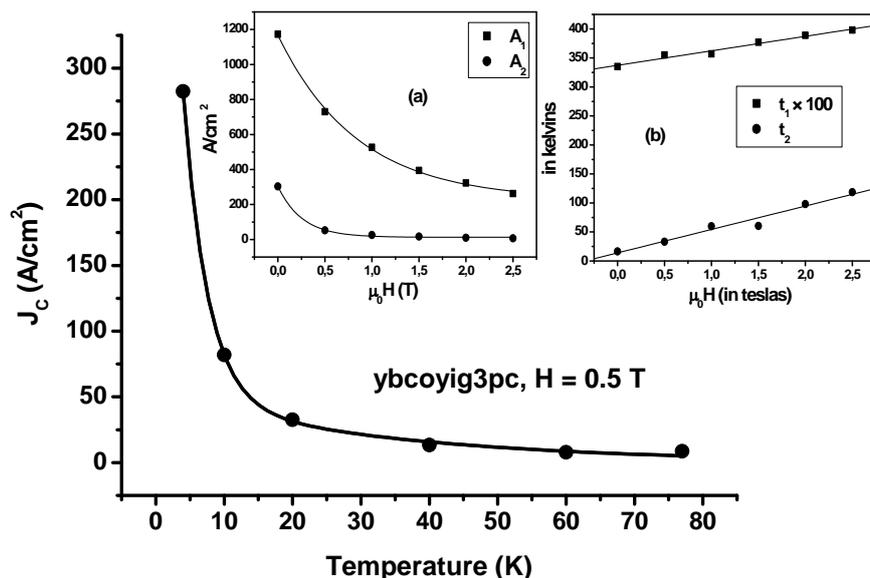


Fig.4.25: Variation thermique de la densité du courant J_C de la pastille ybcoyig3pc % à $H = 0.5$ T. la courbe est un ajustement avec la relation 4.9. Dépendance en champ des paramètres d'ajustement de la relation 4.9 sont représentés dans les encarts a) B_1 and B_2 , les courbes sont des ajustements avec la relation 4.10, (b) t_1 et t_2 , les lignes sont des ajustements avec la relation 4.11.

Nous avons trouvé que la relation 4.9 ajuste bien toutes nos données expérimentales dans la région des bas champs ($0 < H < 2.5$ T). En dehors de cette région, la courbe $J_C(T)$ fait apparaître un pic entre 10 et 60 K empêchant tout ajustement avec l'équation 4.9. Nous avons trouvé que les paramètres B_1 and B_2 sont des fonctions décroissantes du champ alors que les paramètres t_1 and t_2 augmentent avec le champ (Tableau 4.8). B_1 and B_2 varient comme:

$$y = a + b e^{-H/h} \quad (4.10)$$

avec pour B_1 , $a = 226.67$ A/cm², $b = 940.87$ A/cm², $h = 0.85$ T, et pour B_2 , $a = 12.82$ A/cm², $b = 290.22$ A/cm², $h = 0.26$ T.

Les paramètres t_1 et t_2 augmentent linéairement comme:

$$y = a + b H \quad (4.11)$$

avec pour t_1 , $a = 3.37$ K et $b = 0.25$ K/T, et pour t_2 , $a = 13.95$ K et $b = 40.97$ K/T.

Tableau 4.8 : Valeurs de l'ajustement avec les relations 4.10 et 4.11 pour des valeurs du champ comprises entre 0 et 25 T.

| | 0 T | 0.5 T | 1 T | 1.5 T | 2 T | 2.5 T |
|-------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $B_1(\text{A} / \text{cm}^2)$ | 1172.80 | 729.99 | 526.23 | 394.22 | 322.88 | 262.27 |
| $t_1 (\text{K})$ | 3.35 | 3.55 | 3.57 | 3.77 | 3.89 | 3.98 |
| $B_2(\text{A} / \text{cm}^2)$ | 303.2 | 52.74 | 25.70 | 17.14 | 10.39 | 7.16 |
| $t_2 (\text{K})$ | 16.35 | 33.14 | 60.00 | 60.29 | 98.01 | 118.67 |

Dans la figure 4.26 nous présentons les cycles d'hystérésis pour quatre pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc). Ces courbes sont caractérisées par un pic centré en $H = 0$ et une forme courbée de l'aimantation à haut champ faisant un certain angle avec l'axe des champs. Dans l'encart, nous donnons la courbe $M(H)$ de la pastille ybcyig20pc à 4.2 K qui est typique d'un matériau ferromagnétique (voir paragraphe 2 de ce chapitre).

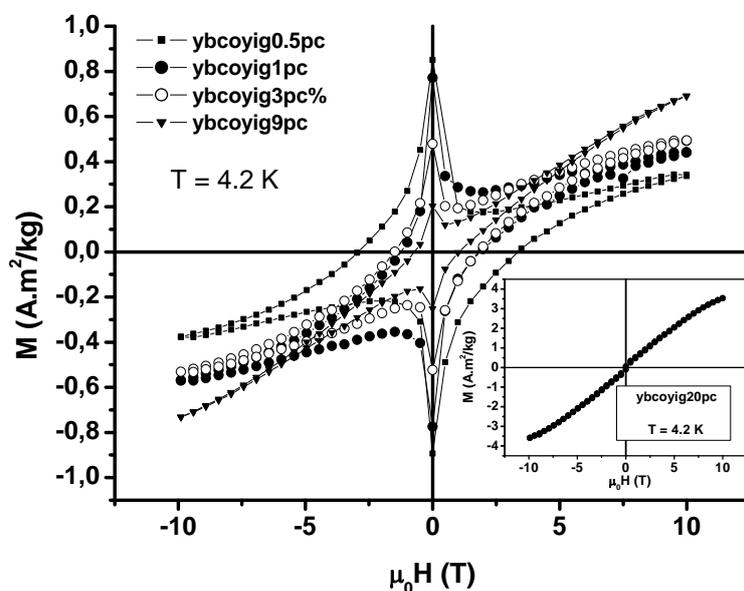


Fig4.26 : Cycles d'hystérésis pour quatre pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à $T = 4.2 \text{ K}$. La courbe $M(H)$ de la pastille ybcyig20pc à 4.2 K est présentée dans l'encart.

Dans ce travail, nous nous sommes aussi intéressés à la variation de $J_C(H)$ pour plusieurs pourcentages de yig ajouté à la même température 4.2 K (Fig.4.27). Nous avons trouvé là aussi que nos données expérimentales s'ajustent bien avec une relation de type :

$$J_C(H) = A'_1 e^{-H/h'_1} + A'_2 e^{-H/h'_2} \quad (4.12)$$

avec les paramètres de l'ajustement A_1 and A_2 qui décroissent quand le pourcentage du yig ajouté augmente alors que les paramètres t_1 and t_2 augmentent avec le pourcentage du yig ajouté (Tableau 4.9)

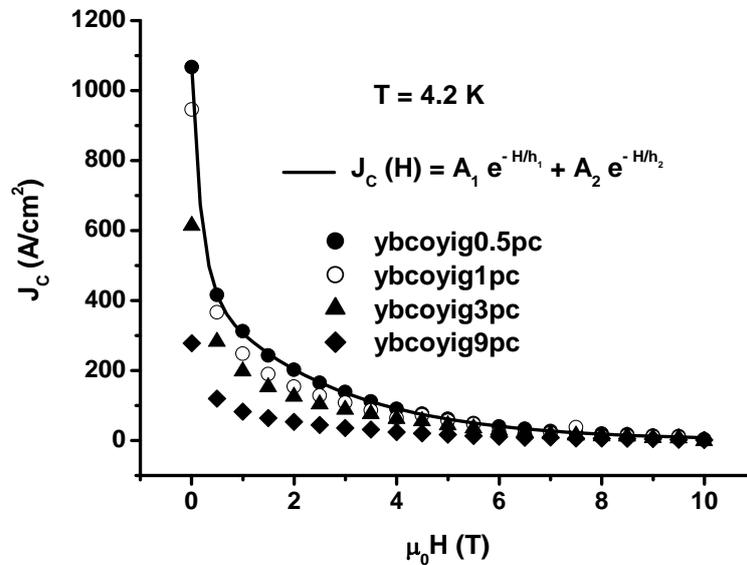


Fig.4.27 : Courbes $J_c(H)$ pour plusieurs pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à la même température 4.2 K. la courbe est un ajustement avec la relation 4.12.

Tableau 4.9 : Valeurs des paramètres d'ajustement avec la relation 4.12 pour plusieurs pourcentages du yig ajouté (0.5, 1, 3 et 9 pc) à la même température 4.2 K.

| | ybcoyig0.5pc | ybcoyig1pc | ybcoyig3pc | ybcoyig9pc |
|-----------------------------|--------------|------------|------------|------------|
| A'_1 (A/cm ²) | 620.96 | 613.40 | 349.48 | 193.34 |
| h'_1 (T) | 0.19 | 0.26 | 0.28 | 0.35 |
| A'_2 (A/cm ²) | 452.57 | 337.02 | 266.38 | 85.61 |
| h'_2 (T) | 2.50 | 2.61 | 2.70 | 3.57 |

La décroissance exponentielle du second ordre de la densité de courant J_c en fonction du champ et de la température constitue une signature de la coexistence des phases supraconductrice et ferromagnétique.

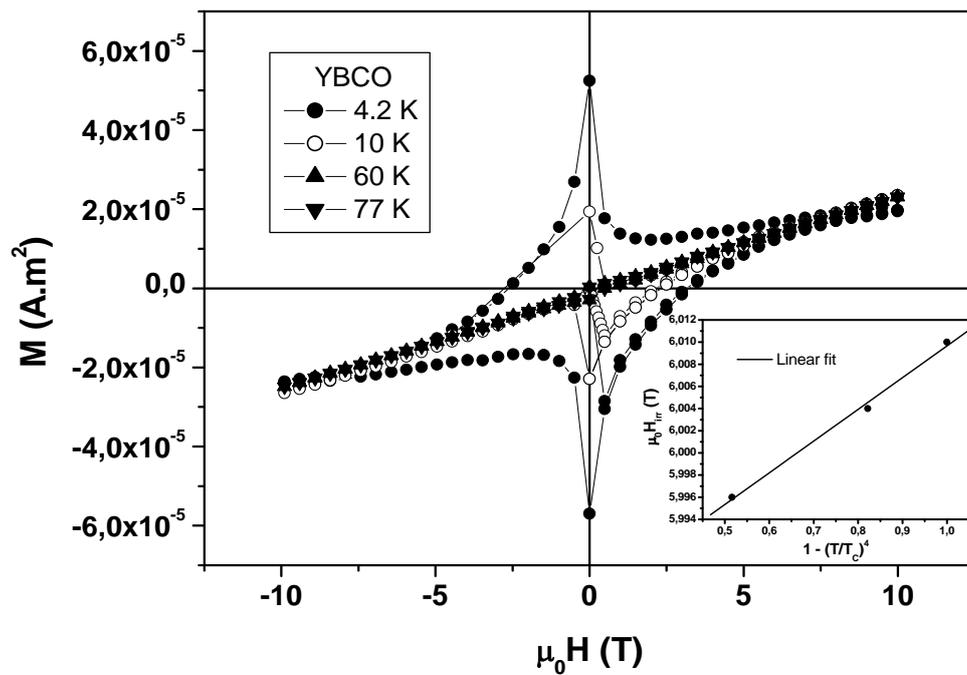


Fig.4.28 : Cycles d'hystérésis de l'ybcO pour les températures 4.2, 10, 60, and 77 K. En encart, on y voit une variation linéaire de $\mu_0 H_{irr}$ en fonction de $1 - (T/T_c)^4$. H_{irr} est le champ appliqué où les branches en champ croissant et décroissant de l'aimantation deviennent distinctes.

Dans la figure 4.29, nous avons tracé la variation de la densité de courant J_C de l'ybcO en fonction du champ appliqué pour $T = 10$ K. Le courant J_C est déduit de la relation 4.5 et du cycle d'hystérésis de la figure 4.28. Nous constatons une décroissance rapide de J_C à bas champ ($H < H^*$) suivie d'un ralentissement de cette décroissance à haut champ ($H > H^*$). Nous avons trouvé que la relation suivante :

$$J_C(H) = A_1 \exp(-H/h_1) + A_2 \exp(-H/h_2) \quad (4.13)$$

ajuste bien l'ensemble de nos données expérimentales (trait continu sur la figure 4.28 avec $A_1 = 1,56 \times 10^6$ A/m², $h_1 = 0,18$ T, $A_2 = 1,04 \times 10^6$ A/m² et $h_2 = 1,69$ T) indiquant l'existence de deux mécanismes de piégeage. Le premier terme du deuxième membre de la relation 4.13 correspond au domaine des bas champs alors que le deuxième terme décrit le comportement de J_C à haut champ. Pour interpréter cette décroissance exponentielle de second ordre de J_C en fonction de H , nous proposons un modèle à deux courants:

$$J_C(H) = J_{lr} (H/H_{lr}) + J_{sr} (H/H_{sr}) \quad (4.14)$$

où l_r et S_r dénotent respectivement les interactions des vortex à longue et courte distances. En d'autres termes, le pic qui apparaît dans la région des bas champs du cycle d'hystérésis de la figure 4.28 correspond aux interactions à longue distance qui

décroit plus rapidement avec H que les interactions à courte distance contrôlant l'aimantation à haut champ.

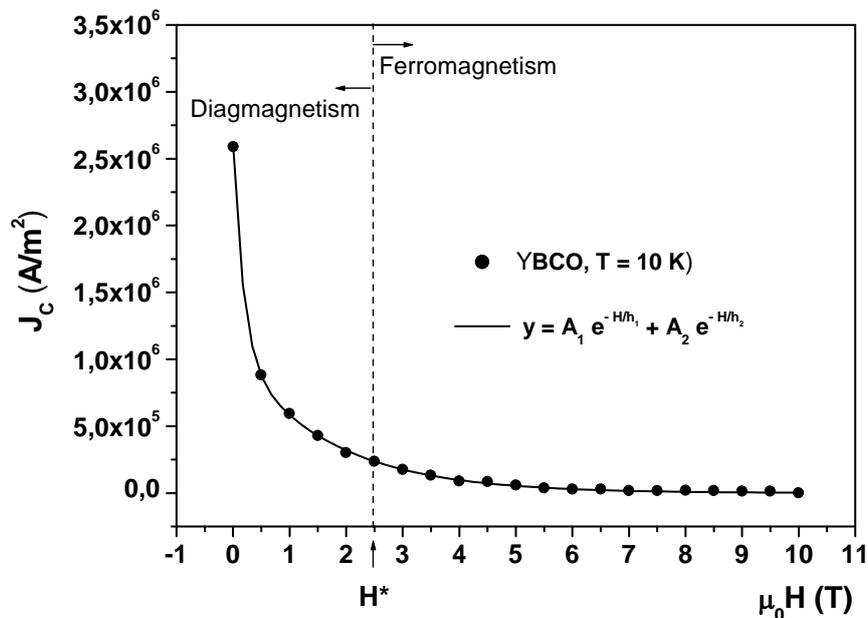


Fig.4.29 : Dépendance en champ du courant critique J_c de l'ybcO pour $T = 10$ K. Le trait continu est un ajustement avec l'Eq.4.13.

La principale caractéristique de la figure 4.28 est l'apparition d'un pic centré à $H = 0$ K dans les branches de l'aimantation aussi bien en champ croissant et qu'en champ décroissant, et ce pour 4 températures 4.2, 10, 60 et 77K. L'origine de ce pic fait toujours l'objet d'intenses recherches. Il a reçu de nombreuses interprétations [179-181]. Dans notre cas, le fait qu'il soit toujours centré à $H = 0$ indique qu'il pourrait être induit par un piégeage de surface. En effet, la surface de l'échantillon fonctionne comme une barrière qui s'oppose à l'entrée et à la sortie des vortex. Cette barrière est due à l'interaction entre le vortex et son "image" près de la surface [182]. Elle est relativement élevée dans les supraconducteurs à haute température critique en raison notamment des faibles valeurs de ξ . Notant que les imperfections de la surface, même minimales, réduisent cette barrière [183]. Dans la figure 4.30, nous avons représenté la courbe de première aimantation de l'ybcO à $T = 10$ K. Le pic qui apparaît en champ croissant à $H \sim 0,5$ T est le champ de la première pénétration du flux H_p et sa raideur reflète la faible contribution du piégeage volumique et la bonne qualité de l'échantillon.

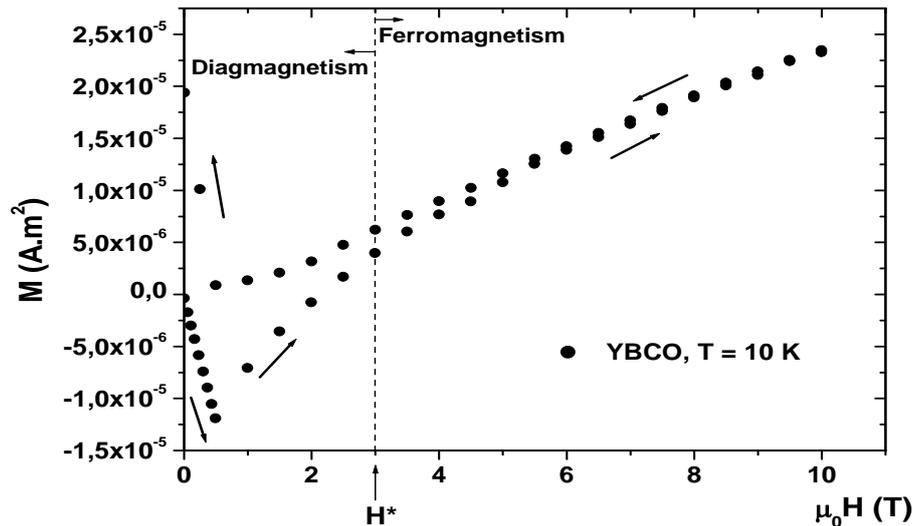
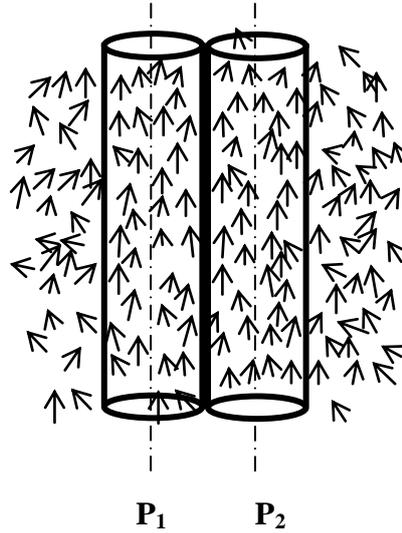


Fig.4.30. Courbe de première aimantation de l'ybco à $T = 10$ K.

Lorsque nous diminuons la valeur du champ jusqu'à la région supraconductrice ($H < 2,5$ T), l'aimantation M tend vers zéro juste avant le pic centré en $H = 0$ K et sa variation s'affaiblit quelque peu avant d'augmenter de plus belle à $H = 0$. La valeur quasi-nulle de l'aimantation M est l'impact principal des barrières de surface sur la courbe de première aimantation ^[184-187]. Elle caractérise l'opposition de cette barrière à sortie des vortex du supraconducteur juste avant que l'aimantation M ne devienne positive ^[188].

Le second terme du courant du second membre de la relation (4.13) correspond aux interactions de type spins-vortex. En effet, dans la région des hauts champs (au-dessus de H^*) la phase ferromagnétique supplante la phase supraconductrice. Le mouvement des vortex y est ralenti par une grande distribution de spins bien ordonnés. Au cours de son mouvement, le vortex désoriente ces spins et provoque une augmentation de l'aimantation ^[179, 181]. Il est bon de noter à ce niveau que les interactions vortex-défauts et spins-défauts sont négligeables par rapport aux interactions magnétiques ^[189-193] et que l'interaction individuelle entre un vortex et un nano domaine ferromagnétique est exclue du fait de la taille nanométrique des nano domaines ferromagnétiques et de leur densité. En effet, la taille des nano domaines supraconducteurs dans l'ybco est telle qu'un volume λ^3 contiendra des centaines de domaines nano ferromagnétiques (voir Fig.4.31).

Le mouvement du vortex affecte le champ effectif des nano domaines ferromagnétiques dans les deux positions P_1 et P_2 . Toute hystérésis dans l'aimantation de l'ybco signifie que ce mouvement a nécessité un apport énergétique. Cette nouvelle forme de piégeage des lignes de flux est associée à l'hystérésis magnétique.



ig.4.31 : Représentation schématique des interactions entre les moments d'une distribution de nano domaines ferromagnétiques et le champ régnant à l'intérieur d'un vortex en mouvement d'une position P_1 à position P_2 .

Considérons un vortex décrit par un flux cylindrique de rayon λ . L'énergie magnétique par unité de longueur qui lui est associé est donnée par ^[67] :

$$\varepsilon = \pi\lambda^2 B_V M \quad (4.14)$$

où B_V est la densité de flux dans le vortex et M l'aimantation moyenne dans le vortex. Dans ce raisonnement, nous partons d'une valeur du champ appliqué supérieure à $\mu_0 H_{C2}$. Ensuite, nous réduisons progressivement ce champ jusqu'à zéro. Quelle que soit la valeur du champ considéré, le vortex qui se déplace de P_1 à P_2 abaisse l'aimantation au niveau du site d'origine de M_1 à M_2 et augmente l'aimantation au niveau du nouveau site de M_2 à M_3 . La variation de l'énergie par unité de longueur pour un vortex se déplaçant de la position P_1 à la position P_2 s'écrit donc :

$$\Delta\varepsilon = \pi\lambda^2 B_V (M_3 - M_1) \quad (4.15)$$

Rappelant qu'un vortex isolé se déplaçant sous l'effet d'un courant \mathbf{J} est soumis à une force par unité de volume, appelée force de Lorentz $\mathbf{f} = \mathbf{J} \times \Phi_0$. Le réseau de vortex est soumis quant à lui à une densité de force par unité de volume $\mathbf{F} = \mathbf{J} \times n\Phi_0 = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$, n est le nombre de vortex par unité de surface. Cette force tend à mettre en mouvement le réseau de vortex. Si les vortex peuvent se déplacer librement, il est impossible de faire passer un courant au-dessus $\mu_0 H_{C1}$ sans perte d'énergie. Par conséquent, pour obtenir un courant critique, il faut piéger les vortex c'est à-dire trouver des mécanismes ou des géométries qui bloquent le mouvement

des vortex. Soit F_p , la densité de la force de piégeage. Si $F < F_p$, le réseau est immobile et nous obtenons un courant non dissipatif. Si $F > F_p$, le réseau se met en mouvement, c'est le régime de l'écoulement de flux. Pour $F = F_p$, nous avons le régime critique. Le courant critique J_C du matériau au zéro absolu est défini par $F_p = J_C B$ ou si l'on raisonne sur un vortex $f_p = J_C \Phi_0$. Eq.4.15 est liée à la force de piégeage par unité de longueur par $f_p = \Delta\varepsilon/\lambda = \pi\lambda B_V (M_3 - M_1) = \Delta J_C \Phi_0$, ΔJ_C est l'élévation du courant critique. Elle est donnée par $\Delta J_C = f_p/\Phi_0 = \pi\lambda B_V (M_3 - M_1)/\Phi_0$. Dans la configuration triangulaire du réseau de vortex, la distance a_0 entre deux vortex est donnée par $\mu_0 H_{irr} = (2\Phi_0)/(\sqrt{3} a_0^2) H_{irr}$. H_{irr} est le champ où les branches en champ croissant et décroissant de l'aimantation deviennent distinctes. Puisque le piégeage magnétique des cycles d'hystérésis est à origine entièrement magnétique, l'amplitude de la force piégeage magnétique f_p dépendra de l'inhomogénéité du champ dans l'état mixte. Par conséquent, le piégeage n'est significatif pour des densités de flux $\mu_0 H_{irr}$ vérifiant la condition $\Phi_0/\mu_0 H_{irr} \geq (\sqrt{3} a_0^2)/2$. Par ailleurs, Il est bien connu que le champ extérieur pénètre dans le supraconducteur sur une profondeur λ , appelée profondeur de pénétration de London. Pour les supraconducteurs conventionnels, la profondeur de pénétration λ est liée à la température par la relation $\lambda(T) = \lambda_0 [1 - (T/T_C)^4]^{-1/2}$. Cette relation reste valable pour les supraconducteurs à haut T_C [194]. En prenant $a_0 \sim 2 \lambda$, nous obtenons :

$$\mu_0 H_{irr} = [\Phi_0 / (2\sqrt{3} \lambda_0^2)] [1 - (T/T_C)^4] \quad (4.16)$$

La relation (4.16) implique que la variation de $\mu_0 H_{irr}$ en fonction de $1 - (T/T_C)^4$ doit être linéaire avec une pente égale à $\Phi_0 / (2\sqrt{3} \lambda_0^2)$. Ceci est représenté dans l'encart de la figure 4.28 à partir de laquelle nous avons tiré une valeur de $\lambda_0 = 1,445 \pm 20$ Å. cette valeur est en bon accord avec les valeurs données par la littérature [34, 195-204].

Conclusion générale

Le travail que nous venons de présenter est une étude magnétique du système nanométrique YBCO/YIG.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté en première partie certains aspects de la supraconductivité des matériaux supraconducteurs conventionnels et des oxydes à haute température critique dont l'oxyde d'yttrium, de baryum et de cuivre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$). Nous avons ensuite survolé les propriétés magnétiques des matériaux diamagnétiques, paramagnétiques, anti-ferromagnétiques, ferrimagnétiques et ferromagnétiques. Loin d'être exhaustifs, nous avons donné une vue d'ensemble de leurs propriétés fondamentales. Nous avons terminé ce chapitre par une description détaillée des propriétés cristallographiques et magnétiques de la ferrite grenat d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).

Dans un deuxième chapitre, nous avons présenté les quatre appareils dont nous nous sommes servi pour caractériser nos échantillons, à savoir, le magnétomètre à extraction, le diffractomètre à rayons X, le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope, AFM*) et le microscope électronique à balayage (MEB).

Dans un troisième chapitre, nous avons présenté la méthode d'élaboration de la poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ par réaction à l'état solide, à partir d'un mélange stoechiométrique de poudres d'oxyde d'yttrium, d'oxyde de cuivre et de peroxyde de baryum, suivi de cycles de recuit et d'oxygénation. La variation thermique des aimantations *Zero Field Cooled* et *Field Cooled* de cette poudre a montré que sa température de transition supraconductrice T_C était de 91 K. La valeur très élevée du T_C est révélatrice de la très bonne qualité de notre produit. Son diagramme de diffraction, dépouillé par le logiciel Fullprof, nous permis de confirmer l'obtention de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Nous avons pu déterminer son groupe d'espace et ses paramètres de mailles. Ce diagramme a également révélé la présence, en petites quantités, de la phase verte, Y_2BaCuO_5 (communément appelée 2115). Cette phase, non supraconductrice, se forme systématiquement avec la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, elle est nécessaire à sa stabilité et est à l'origine du piégeage des vortex dans la matrice et donc, de l'existence du courant critique. Les positions atomiques des deux phases ont été également déterminées. Nous avons expliqué en détail comment résoudre la structure d'une poudre par la méthode de profil, initiée par le logiciel Fullprof. C'est un logiciel très puissant et bien adapté à ce type d'expériences mais la maîtrise de son protocole d'utilisation n'est pas évidente, et a nécessité de notre part un investissement en temps considérable. Nous avons ensuite donné une description de la méthode d'élaboration de la poudre de la ferrite grenat d'yttrium par réaction à l'état solide de mélange d'oxydes de fer et d'yttrium de grande pureté. Nous avons confirmé l'obtention de la phase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, de

groupe d'espace $Ia\bar{3}d - (O_h^{10}) N^{\circ}230$, de structure cubique centrée et de paramètre des maille $a = 12.349956 \text{ \AA}$. Cette valeur est proche de celle que l'on rencontre généralement dans la littérature. Ce diagramme révèle aussi que quatre petits pics situés à $2\theta = 27.33^{\circ}$, 32.92° , 34.64° et 47.29° n'ont pas pu être ajustés. Ces pics correspondent à des traces de $YFeO_3$ et Fe_2O_3 . Les positions atomiques du YIG ont été également déterminées. Une première estimation de la taille des grains de la poudre de YIG par microscopie optique a révélé la présence de grains qui ont des tailles bien inférieures au micromètre. Elle nous a également dévoilé la présence d'agrégats de grains. Les mesures d'aimantation ont été effectuées pour neuf températures, 4.2 K, 10 K, 20 K, 40 K, 60 K, 77 K, 100 K, 150 K et 300 K et une vitesse de variation du champ appliqué, dH/dt , déterminée par le pas de variation du champ (0.5 T). Chaque expérience dure entre 2 et 3 heures. Une extrapolation de l'aimantation de saturation, M_S , à 0 K donne une valeur de $4.75 \mu_B/\text{mol}$. Cette valeur est très proche de celle du monocristal de YIG, qui est comprise entre 4,95 et $5,05 \mu_B/\text{mol}$. Nous avons attribué cette différence de la valeur du M_S à la taille des grains qui les constituent. Nous sommes ensuite passés à la préparation et à l'étude du mélange nanométrique YBCO/YIG. Nous avons expliqué la méthode utilisée pour réduire la taille des grains à l'échelle nanométrique et pour mélanger ces deux poudres en évitant la reformation d'agrégats de grains, révélés par microscopie optique. La taille nanométrique des grains a été confirmée par une analyse au microscope à force atomique. Huit pastilles, de 5 mm de diamètre et d'un demi-millimètre d'épaisseur, pressées sous deux tonnes, ont ainsi été élaborées et ont fait l'objet d'une étude magnétique très poussée.

Dans un quatrième et dernier chapitre, nous avons présenté et discuté nos résultats. Ce chapitre a été divisé en trois paragraphes correspondant chacun à trois études distinctes.

Nous avons traité dans le premier paragraphe de la variation de la densité du courant critique de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ en fonction du pourcentage de $Y_3Fe_5O_{12}$ ajouté. La variation thermique de l'aimantation *Zero Field Cooled* de la pastille ybcopur sous un champ de 4.7 mT a dévoilé que la qualité de la poudre YBCO après pastillage et traitement thermique n'a pas été détériorée bien au contraire, elle s'est même améliorée puisque la température critique de la transition supraconductrice est passée de 91 K à 92.37 K. Les variations thermiques des aimantations *Zero Field Cooled* de nos pastilles, sous un champ de 4.7 mT ont montré, qu'en dépit de l'introduction de 5 et 9 % en masse d'un matériau non supraconducteur (YIG) dans la matrice supraconductrice YBCO, les températures critiques n'ont chuté que de 2.37 K pour la pastille ybcoyig5pc et de 2,94 K pour ce qui est de pastille ybcoyig9pc par rapport à la température critique de pastille de référence ybcopur ($T_C = 92.37 \text{ K}$). **La qualité supraconductrice de nos échantillons a donc été bien conservée tout au long du processus de pastillage et des traitements thermiques subséquents.** Nos résultats ont montré que l'incorporation du YIG en très faibles

quantités, entre 0 et 0.5%, permettait d'augmenter la densité du courant critique J_C . Une valeur élevée de J_C est une qualité recherchée dans les matériaux supraconducteurs pour une éventuelle utilisation industrielle. En ajustant nos points expérimentaux à partir de 0.5%, nous avons trouvé une loi empirique de la variation du courant critique J_C en fonction du pourcentage du YIG.

L'étude de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme dans les nanoparticules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ à 4.2 K a fait l'objet d'une étude présentée au deuxième paragraphe. Dans le but d'interpréter la courbe $M(H)$ de la pastille ybcopur à 4.2 K caractérisée par la présence d'un pic centré à $H = 0$ suivi d'une forme courbée de l'aimantation faisant un certain angle avec l'axe des champs, nous avons tracé le produit des valeurs absolues de l'aimantation et du champ appliqué $|M| \times |H|$ en fonction du champ appliqué H . Cette variation a été étudiée dans le cadre de la loi de Weiss et Forrer qui décrit les cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques dans le domaine des champs forts. Elle a révélée la présence d'un dôme pour une valeur du champ H inférieure à une certaine valeur seuil H^* . Ce dôme est suivi d'une croissance quasi-linéaire du produit $M| \times |H|$ pour $H > H^*$. L'ajustement des points expérimentaux qui la composent a confirmé que le champ H^* est un point de transition entre la phase supraconductrice et la phase ferromagnétique. Ce résultat d'une très grande importance pour la physique a été consolidé par la dépendance en champ du produit $M| \times |H|$ de trois autres pastilles ybcyig3pc, 9pc et 20pc. Notre interprétation de ces résultats a consisté à considérer l'échantillon formé de nano domaines ferromagnétiques et supraconducteurs. Le nombre de nano domaines ferromagnétiques est stationnaire dans l'échantillon; il ne varie pas en fonction du champ. Ces nano domaines se trouvent sur la surface de l'échantillon. Quand la valeur du champ magnétique appliqué augmente au-delà de H^* , les nano domaines supraconducteurs qui occupent le volume de l'échantillon passent de l'état supraconducteur à l'état ferromagnétique et vice versa quand le champ diminue. La coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ a été donc bien établie à 4.2 K. Ces deux états ne sont pas répartis de manière uniforme dans l'échantillon mais sont confinés dans des nano domaines séparés. L'étude de la compétition entre ces deux états contribue à comprendre le mécanisme d'appariement des électrons dans ce système et par extension dans les autres cuprates.

Le troisième et dernier paragraphe a traité de la variation du courant critique en fonction du champ appliqué et de la température dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ et dans le système $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Notre capacité à incorporer une fine dispersion de nanoparticules ferromagnétiques de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dans une matrice nanométrique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ nous a permis d'étudier leur influence sur le piégeage de vortex. **Le choix de ces deux composés a été motivé par leur insolubilité mutuelle.** Nous avons étudié la variation de la densité du courant critique J_C en fonction du champ

appliqué de cinq pastilles, ybcoyig0.5pc, 1, 3, 9pc et 20 pc dans le cadre du modèle critique de Bean. La dépendance en champ de J_C a révélé l'existence de deux mécanismes de piégeage, un piégeage à bas champ et un piégeage à haut champ. Nos données expérimentales s'ajustent bien avec une loi exponentielle du second ordre. Une interprétation possible de nos résultats consiste à relier le pic de la courbe $M(H)$ correspondant à la variation rapide de J_C à bas champ à un piégeage de type vortex-barrière de surface qui varie plus rapidement avec H que celui de type spin-vortex contrôlant le cycle à haut champ. En effet, dans la région des bas champs (région supraconductrice ($H < 2.5$ T)), l'aimantation M tend vers zéro juste avant le pic centré en $H = 0$ K et sa variation s'affaiblit quelque peu avant d'augmenter de plus belle à $H = 0$ K. La valeur quasi-nulle de l'aimantation M est l'impact principal des barrières de surface sur la courbe de première aimantation. Elle caractérise l'opposition de la barrière de surface à sortie des vortex du supraconducteur juste avant que l'aimantation M n'atteigne une valeur positive. Dans la région des hauts champs où l'ordre ferromagnétique domine le diamagnétisme, le mouvement des quelques vortex toujours présents dans l'échantillon est ralenti par une grande distribution de spins bien ordonnés. Au cours de son déplacement, le vortex désoriente les spins et cause une augmentation de l'aimantation. Notons à ce niveau que les interactions vortex-défauts et spins-défaut sont négligeables devant les interactions magnétiques. Nous nous sommes aussi intéressés à la variation thermique de la densité du courant critique de la pastille ybcoyig3pc pour $H = 0.5$ T. La courbe $J_C(T)$ décroît rapidement pour $T < 20$ K et puis ralentit pour $T > 20$ K indiquant l'existence de deux mécanismes de piégeage : le premier terme du second membre correspond au domaine des basses températures alors que le second terme décrit le domaine des hautes températures. Pour les deux domaines, le piégeage des vortex diminue avec la température. Toutefois, aux basses températures, les forces de piégage sont plus influencées par la température. Cette diminution des forces de piégeage pour chaque domaine est d'ordre thermique. Comme pour $J_C(H)$, nous avons trouvé une variation exponentielle du second ordre pour $J_C(T)$. Les paramètres de l'ajustement pour les deux lois $J_C(H)$ et $J_C(T)$ ont également fait l'objet d'une étude.

Ce travail de recherche est très important. Il nous a permis de maîtriser de bout en bout les processus d'élaboration de l'oxyde d'yttrium, de baryum et de cuivre ($YBa_2Cu_3O_{7.8}$) et de la ferrite grenat d'yttrium ($Y_3Fe_5O_{12}$) et de la réduction de la taille de leurs grains à l'échelle nanométrique. Nous avons pu incorporer une fine dispersion de nanoparticules de YIG dans une a matrice nanométrique d'YBCO, concevoir huit pastilles de différents dosages en YIG et étudier l'influence du YIG sur le courant critique. Les résultats auxquels nous avons abouti nous ont permis :

- de déterminer la concentration idéale en YIG pour optimiser le piégeage des vortex dans la matrice d'YBCO,
- de démontrer la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans le cuprate $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ à 4.2 K (nous sommes la troisième équipe au monde à avoir prouvé cette coexistence à très basse température)

- et d'explicité les mécanismes qui régissent le piégeage des vortex dans ce matériau.

Cette étude est très utile pour la recherche fondamentale et la nanotechnologie. Elle a fait l'objet de deux publications internationales. Il serait intéressant de la compléter par une étude théorique sur les interactions spins/vortex. Une analyse de nos pastilles par imagerie magnéto-optique permettrait de visualiser cette interaction. Une autre voie d'investigation consiste à incorporer le YIG élaboré par la méthode Sol-Gel dans une matrice d'YBCO et de faire une étude comparative avec nos résultats.

Bibliographie

- [1] H.K.Onnes, Comm Leiden 122b (27 May 1911).
- [2] H.K.Onnes, Comm Leiden 133a (1913).
- [3] H.K.Onnes, Comm Leiden 139f (1914).
- [4] H.K.Onnes, Comm Leiden 133d (1913).
- [5] W.Meissner, and R.Ochsenfeld, Naturwiss 21, 787 (1933).
- [6] F.London, and H.London, Proc Roy Soc A149, 71, London (1935).
- [7] C.Gorter, and H.B.G.Casimir, Physica 1, 306 (1934) ; C.Gorter, and H.B.G.Casimir, Phys. Z. 35, 963 (1934).
- [8] F.London, Superfluids, Vol.1, Wiley, New York, 1950 ; Réédition F.London, Superfluids, Vol.1, Dover, New York, 1961.
- [9] V.L.Ginzburg, and L.D.Landau, J.E.T.P., URSS 20, 1064 (1950).
- [10] L.D.Landau, Zh Eksp Teor Fiz 7, 19 (1937) ; 7, 627 (1937) ; traduction anglaise dans « Collected Papers of L. D. Landau », edited by D.Ter Haar, Pergamon Press, Oxford, p.193, 1965 ; voir aussi L.D.Landau, et E.Lifchitz, Physique Statistique, Edition Mir, Moscou, Ch.XIV, 1967.
- [11] A.A.Abrikosov, Soviet Phys. JETP 5, 1174 (1957) ; Fundamentals of the Theory of Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [12] L.V.Shubnikov, V.I.Khotkevich, Yu.D.Shepelev, and Yu.N.Riabinin, Zh. Eksperim Teor Fiz 7, 221 (1937) ; Phys. Z. Sowjet 10, 165 (1936).
- [13] D.Cribier, B.Jacrot, R.L.Madhav, and B.Farnoux, Phys Lett 9,106 (1964).
- [14] U.Essmann, and H.Träuble, Phys Lett 24a, 526 (1967).
- [15] J.Bardeen, L.N.Cooper, and J.R.Schrieffer, Phys Rev 108, 1175 (1957) ; 106, 162 (1957).
- [16] H.Fröhlich, Phys Rev 79, 845 (1950).
- [17] L.N.Cooper, Phys Rev 104, 1189 (1956).
- [18] B.D.Josephson, Phys Rev Lett 1, 251 (1962); Rev Mod Phys 36, 216 (1964).
- [19] D.C.Johnston, H.Praksash, W.H.Zachariasen, and R.Viswanathan, Mat Res Bull 8, 77 (1973).
- [20] A.W.Sleight, J.L.Gillson, and P.E.Bierstedt, Solid St Commun 17, 27 (1975).
- [21] J.G.Bednorz, and K.A.Müller, Z Phys B 64, 189 (1986).
- [22] H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa, and S.Tanaka, Jpn J Appl Phys. 226, 123 (1987).
- [23] M.K. Wu, J.R.Ashburn, C J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.G.Wang, and C.W.Chu, Phys Rev Lett 58, 907 (1987).
- [24] C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.L.Huang, and T.Q.Wang, Phys Rev Lett 58, 405 (1987).

- [25] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, and T.Asano, Jpn J Appl Phys Lett 27, L209 (1988).
- [26] C.W.Chu, J.Bechtold, L.Gao, P.H.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, and Y.Y.Xue, Phys Rev Lett 60, 941 (1988).
- [27] Z.Z.Sheng, and A.M.Hermann, Nature 332, 55 (1988).
- [28] S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, and M.Marezio, Nature 362, 226 (1993); S.N.Putilin, E.V.Antipov, and M.Marezio, Physica C 212, 266 (1993).
- [29] C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng, and Y.Y.Xue, Nature 365, 323 (1993).
- [30] M.Numez-Rugueiro, J.L.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, and M.Marezio, Science 262, 97 (1993).
- [31] A.C.Rose-Innes, and E.H.Rhoderick, Introduction to Superconductivity, Pergamon Press, Oxford, 1969.
- [32] B.T.Mathias, Phys Rev 92, 874 (1953) ; 97, 74 (1955).
- [33] C.Kittel, Physique de l'État Solide, Bordas, Paris, 1983.
- [34] M.Cyrot, and D.Pavuna, Introduction to Superconductivity and Higt- T_c Materials, World Scientific, Singapore (1992).
- [35] B.Bleaney, and B.I.Bleaney, Electricity and Magnetism (1976).
- [36] M.Decroux, et Q.Ficher, Electricité 4 (Oct. 1988).
- [37] A.M.Ettouhami, Thèse, Université Joseph Fourier-Crenoble I, France (1994).
- [38] G.Bronca (coordinateur du groupe), Applications de la Supraconductivité, Rapport de synthèse du groupe « supraconductivité », Observatoire français des techniques avancées, Masson, Paris (1990).
- [39] H.K.Onnes, Comm, Leiden 104b (1914).
- [40] S.C.Collins (non publié) (cité par P.Pugnat, Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, (1995).
- [41] J.File, and R.G.Mills, Phys Rev Lett 10, 93 (1963).
- [42] J.Bardeen, Physics Todays, AIP (1990).
- [43] R.Mersevey, and B.B. Schawrtz, Superconductivity, R.D.Parks, Ed. Dekker, New York (1969).
- [44] E.Maxwell, Phys Rev 78, 477 (1950).
- [45] Reynolds, Serin, Wright, and Nesbitt, Phys Rev 78, 487 (1950).
- [46] J.W.Garland Jr., Phys Rev Lett 11, 114 (1963) ; révisé par Dr.V.Compton.
- [47] B.S.Deaver Jr., and W.M.Fairbank, Phys Rev Lett 7, 43 (1961).
- [48] R.Doll, and M.Nabauer, Phys Rev Lett 7, 51 (1961)
- [49] I.Giaever, and K.Megerle, Phys Rev 122, 1101 (1961).
- [50] J.Bardeen, Phys Rev Lett 6, 57 (1961).
- [51] I.Giaever, Phys Rev 147, 464 (1960).
- [52] B.D.Josephson, Phys Rev Lett, 1, 251 (1962) ; Rev Mod Phys 36, 216 (1964).
- [53] P. Aigrain, La Vie des Sciences, Comptes rendus, Série générale, Tome 6, n° 3, p.211-229 (1989).

- [54] A.P.Malozemoff, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Ed. D.Ginsberg, World Scientific, Singapore (1989).
- [55] J.G.Bednorz, and K.A.Müller, *Z Phys B* 64, 189 (1986).
- [56] B.Raveau, *La Vie des Sciences* 4, 93 (1987).
- [57] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.G.Wang, and C.W.Chu, *Phys Rev Lett* 58, 907 (1987).
- [58] C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.L.Huang, and T.Q.Wang, *Phys Rev Lett* 58, 405 (1987).
- [60] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, and T.Asano, *Jpn J Appl Phys Lett* 27, L209 (1988).
- [61] C.W.Chu, J.Bechtold, L.Gao, P.H.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, and Y.Y.Xue, *Phys Rev Lett* 60, 941 (1988).
- [62] Z.Z.Sheng, and A.M.Hermann, *Nature* 332, 55 (1988).
- [63] S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, and M.Marezio, *Nature*, 362, 226 (1993) ; S.N.Putilin, E.V.Antipov, and M.Marezio, *Physica C* 212, 266 (1993).
- [64] C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng, and Y.Y.Xue, *Nature* 365, 323 (1993).
- [65] M.Numez-Rugueiro, J.L.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, and M.Marezio, *Science* 262, 97 (1993).
- [66] J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J.Nowicki, G.W.Crabtree, H.Clauss, and W.K.Kwok, *Phys Rev B* 41, 1863 (1990).
- [67] A.Palau, H.Parvaneh, N.A.Stelmashenko, H.Wang, J.L.Macmanus-Driscoll, M.G.Blamire, *Phys Rev Lett* 98, 117003 (2007).
- [68] W.E.Pickett, *Rev Mod Phys* 61, 433 (1989)
- [69] J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, and M.S.Kleefisch, *Phys Rev B* 36, 3608 (1987).
- [70] J.J.Capponi, C.Chailout, A.W.Hewat, P.Lejay, M.Marezio, N.Nguyen, B.Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L.Tholence, and R.Tournier, *Europhys Lett* 3, 1301 (1987).
- [71] M.François, E.Walker, J.L.Jorda, K.Yvon, and P.Fischer, *Solid State Commun* 63, 1149 (1987).
- [72] Y.Le Page, W.R.McKinnon, J.M.Tarascon, L.H.Greene, G.W.Hull, and D.M.Hwang, *Phys Rev B* 35, 7245 (1987).
- [73] Q.W.Yan, P.L.Zhang, L.Jin, Z.G.Shen, J.K.Zhao, Y.Ren, Y.N.Wei, T.D.Mao, C.X.Liu, T.S.Ning, K.Sun, and Q.S.Yang, *Phys Rev B* 36, 5599 (1987).
- [74] A.Williams, G.H.Kwei, R.B.Von Dreele, A.C.Larson, I.D.Raistrick, and D.L.Bish, *Phys Rev B* 37, 7960 (1988).
- [75] A.W.Sleight, J.L.Gillson, and P.E.Bierstedt, *Solid St Commun* 17, 27 (1975).
- [76] L.F.Mattheiss, and D.R.Hamann, *Phys Rev B* 26, 2686 (1982).
- [77] L.F.Mattheiss, and D.R.Hamann, *Phys Rev B* 28, 4227 (1983).
- [78] L.F.Mattheiss, E.M.Gyorgy, and D.W.Johnson, Jr., *Phys Rev B* 37, 3745 (1988).

- [79] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp, A.E.White, K.Short, W.F.Pexk, and T.Kometani, *Nature (London)* 332, 814 (1988).
- [80] L.F.Mattheiss, and D.R.Hamann, *Phys Rev Lett* 60, 2681 (1988).
- [81] S.Satpathy, and R.M.Martin, *Phys Rev B* 36, 7269 (1987).
- [82] S.Massidda, J.Yu, and A.J.Freeman, *Phys Rev B* 38, 11352 (1988).
- [83] J.R.Cavaler, *Appl Phys Lett* 23, 480 (1973).
- [84] C.Kittel, *Physique de l'État Solide*, Bordas, Paris (1983).
- [85] Y.Iye, *Comments Cond Mat Phys* 16, 89 (1992).
- [86] D.R.Harshman, and A.P.Mills, *Phys Rev B* 45, 10684 (1992).
- [87] S.Khène, Thèse, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Algérie (1999).
- [88] P.Chaudhari, R.H.Koch, R.B.Laibowitz, T.R.Mc Guire, and R.J.Gambino, *Phys Rev Lett* 58, 2684 (1987).
- [89] J.Bardeen, and M.J.Stephen, *Phys Rev* 140 A, 1197 (1965).
- [90] P.Lebwohl, and M.J.Stephen, *Phys Rev* 163, 376 (1967).
- [91] J.R.Clem, and M.W.Coffey, *Phys Rev B* 42, 6209 (1990).
- [92] C.Caroli, P.G. De Gennes, and J.Matricon, *J Phys Lett* 9, 307 (1964).
- [93] J.Bardeen, R.Kümmel, A.E.Jacobs, and L.Tewrtdt, *Phys Rev* 187, 556 (1969).
- [94] P.Martinoli, Ph.Flueckiger, V.Marsico, P.K.Srivastava, Ch.Leemann, and J.L.Galivano, *Physica* 165-166B, 1163 (1990).
- [95] C.P.Bean, *Phys Rev Lett* 8, 250 (1962) ; *Rev Mod Phys* 36, 31 (1964).
- [96] L.Krusin-Elbaum, A.P.Malozemoff, D.C.Cronemeyer, F.Holtzberg, J.R.Clem, and Z.Hao, *J Appl* 67, 4670 (1990).
- [97] B.Janossy, Thèse, Université Paris-sud, France (1993).
- [98] J.Friedel, P.G.De Gennes, and J.Matricon, *J Appl Lett* 2, 119 (1963).
- [99] P.W.Anderson, *Phys Rev Lett* 9, 309a (1962).
- [100] P.W.Anderson, and Y.B.Kim, *Rev Mod Phys*, 39 (1964).
- [101] M.R.Beasley, R.Labusch, and W.W.Webb, *Phys Rev* 181, 682 (1969).
- [102] G.W.Crabtree, J.Z.Liu, A.Unezawa, W.K.Kwok, C.H.Sowers, S.K.Malik, B.W.Veal, D.J.Lam, S.K.Brodsky, and J.W.Downey, *Phys Rev.B* 36, 4021 (1987).
- [103] E.F.Bertaut and F.Forrat, *C. R. Acad Sci Paris* 242, 382 (1956). E. F. Bertaut and F. Forrat, *C. R. Acad Sci Paris* 244, 96 (1956).
- [104] S.Geller and M.A.Gilleo, *Acta Crist* 10, 239 (1957), M.A.Gilleo and S.Geller, *Phys Rev* 110, 73 (1958).
- [105] H.S.Yoder and M.L.Keith, *Am. Mineralogist* 36, 519 (1951).
- [106] Space-group symmetry, in *International tables for crystallography*, edited by T.Hahn, volume A, Dordrecht/Boston/London, kluwer academic publishers edition, (2002).
- [107] Z.A.Kazei, N.P.Kolmakova, P.Novak, and V.I.Sokolov, Magnetic properties of non-metallic inorganic compounds based on transition elements, in *LANDOLT-BÖRNSTEIN Group III : Condensed Matter*, Edited by H. P. J. Wijn, volume 27e, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag edition, ISBN 3-540-53963-8, (1991).

- [108] A.Bouguerra, G.Fillion, E.K.Hlil, and P.Wolfers, *Journal of Alloys and Compounds* 442, 231 (2007).
- [109] X.Z.Guoa, B.G.Ravia, P.S.Devib, J.C.Hansonc, J.Margolies, R.J.Gambino, J.B.Parisea, and S.Sampatha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 295, 145 (2005).
- [110] G.Winkler, *Magnetic Garnets*, Friedr.Vieweg, and Sohn, Braunschweig, Chapter 2 (1981).
- [111] R.D.Sanchez, C.A.Ramos, J.Rivas, P.Vaqueiro, and M.A.Lopez-Quintela, *Physica B* 354, 104 (2004).
- [112] S.Taketomi, C.M.Sorensen, and K.J.Klabunde, *J Magn Magn Mater* 222, 54 (2000).
- [113] Y.H.Jeon, J.W.Lee, J.H.Oh, J.C. Lee, and S.C.Choi, *Phys Status Solidi A* 201 (8), 1893 (2004).
- [114] T.Y.Kim, Y.Yamazaki, and T.Hirano, *Phys. Status Solidi B* 241 (7), 1601 (2004).
- [115] C.Y.Tsay, C.Y. Lin, K.S. Liu, I.N. Lin, L.J. Hu, and T.S. Yeh, *J Magn Magn Mater* 239, 490 (2002).
- [116] A.Bouguerra, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2006).
- [117] S.Geller, H.J.Williams, R.C. Sherwood, J.P. Remeika, and G.P. Espinosa, *Phys Rev* 131, 1080 (1963).
- [118] L. Néel, R.Pauthenet, and B. Dreyfus, in: C.J.Gorter (Ed.), *Progress in Low Temperature Physics*, vol. IV, Interscience Publish. Inc., NY, p. 344 (1964).
- [119] R.Pauthenet, *Ann Phys* 3, 424 (1958).
- [120] L.Néel, *Ann Phys* 3, 137 (1948).
- [121] L.Néel, R. Pauthenet, and B. Dreyfus, *Prog. in low temperature physics* 4, 344 (1964).
- [122] R.Aleonard, *J Phys Chem Solids* 15, 167 (1960).
- [123] B.A.Harris, and H. Meyer, *Phys Rev* 127, 101 (1962).
- [124] E. E.Anderson, in *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, page 660, Nottingham, 1964.
- [125] S.Geller, *Physics of Magnetic Garnets*, North-Holland Publishing Co, 1977.
- [126] S.V.Tyablikov, *Fiz Metal i Metalloved* 3, 3 (1956).
- [127] E.Schlömann, in *Solid State Physics, Electronics and Telecommunications*, volume 3, part I, New York, academic press edition, 1960.
- [128] A.A.Gusev, *Sov Phys Crystallogr* 4, 655 (1960).
- [129] J.L.Feron, G.Fillion, and G.Hug, *J Phys* 34, 247 (1973).
- [130] V.G.Demidov, and R.Z.Levitin, *Sov Phys JETP* 45, 581 (1977).
- [131] Ph.Lethuillier, Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble, *Communication personnelle* (1996).
- [132] G.Fillion, Laboratoire Louis Néel, *Communication personnelle* (1991).
- [133] P.Weiss, *J Phys* 4, 473 (1905).
- [134] S.Khène, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba (2008).

- [135] L.Ortega, département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble, communication personnelle (2008).
- [136] A.Lienard, département des nanosciences de l'institut Néel (CNRS, Grenoble, Communication personnelle (2008).
- [137] J.Senzier, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2007).
- [138] N.W.Ashcroft, and N.D.Mermin. Solid State Physics. HRW International Edition and Japan (1981).
- [139] L.Olsson, N.Lin, V.Yakimov, and R.Erlandsson. Complexation of C60 on a Cyclothiophene Monolayer Template. J of Appl Phys 54, 4060 (1998).
- [140] F.J.Giessibl, and G.Binnig. True atomic resolution on KBr with a low-temperature atomic force microscope in ultrahigh vacuum. Ultramicroscopy 42-44, 281 (1992).
- [141] M.Perrin, C.M.E.B.A (2008).
- [142] Copyright Oxford Instruments.
- [143] H.ElKebir, Département de la Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) de l'institut Néel (CNRS, Grenoble), Communication personnelle, 2008.
- [144] Space-group symmetry, in International tables for crystallography, edited by T.Hahn, volume A, Dordrecht/Boston/London, kluwer academic publishers edition, (2002).
- [145] (a) M.Rajendran, S.Deka, P.A.Joy, and A.K.Bhattacharya, J Magn Magn Mater 301, 212 (2006), (b) S. Senoussi, J Phys III, 2, 1041 (1992).
- [146] A.Sundaresan, C.N.R. Rao, Nano Today 4, 96 (2009).
- [147] S.S.Saxena, P.Agarwal, K.Ahilan, F.M.Grosche, R.K.W.Hasselwimmer, M.J.Steiner, E.Pugh, I.R.Walker, S.R.Julian, P.Monthoux, G.G.Lonzarich, A.Huxley, I.Sheikin, D.Braithwaite, and J.Flouquet, Nature 406, 587 (2000).
- [148] I.S.Elifimov, S.Yunoki, and G.A.Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 216403-216407, A.Zywietz, J.Furthmuller, and F.Bechstedt, Phys Rev B 62, 6854 (2000).
- [149] A.Shipra, A.Gomathi, and A.Sundaresan, C.N.R. Rao, Solid State Commun 142, 685 (2007).
- [150] A.Sundaresan, C.N.R. Rao, Solid State Commun 149, 1197 (2009).
- [151] A.Sundaresan, R.Bhargavi, N.Rangarajan, and U.Siddesh, C.N.R. Rao, Phys Rev B 74, 161306 (2006).
- [152] S.K. Hasanain, N.Akhtar, and A.Mumtaz, J Nanopart Res 13, 1953 (2010).
- [153] Z.Zhu, D.Gao, C.Dong, G.Yang, J.Zhang, J.Zhang, Z.Shi, H.Gao, H. Luo, and D.Xue, Phys Chem Chem Phys 14, 3859 (2012).
- [154] S.Alleg, S.Azzaza, R.Bensalema, J.J.Sunol, S.Khene, and G.Fillion, J Alloys Compd 482, 86 (2009).
- [155] A.Herpin, Théorie de magnétisme, Presses universitaires de France, Saclay, 1968, pp. 773-841.
- [156] L.Néel, J Phys Radium 9, 184 (1948).
- [157] F.W.Harrison, J.F.A.Thompson, and K.Tweedale, Proceeding ICM Nottingham, 66 (1964).

- [158] D.Aoki, A.Huxley, E.Ressouche, D.Braithwaite, J.Flouquet, J.PBrisson, E.Lhotel, and C.Paulsen, *Nature* 413, 613 (2001).
- [159] T.Akazawa, H. Hidaka, H.Kotegawa, T.C.Kobayashi, T.Fujiwara, E.Yamamoto, Y.Haga, R.Settai, and Y.Önuki, *Physica B* 359-361, 1138 (2005).
- [160] D.Fay, *J Appl Phys Rev. B* 22, 3173 (1980).
- [161] T.Kontos, M.Apriti, J.Lesueur, X.Grison, and L.Dumoulin, *Phys Rev Lett* 93, 137001 (2004).
- [162] J.E.Sonier, C.V.Kaiser, V.Pacradouni, S.A.Sabok-Sayr, C.Cochrane, D.E.MacLaughlin, S.Komiya, and N.E.Hussey, *Proc Natl Acad Sci USA* 107, 17131 (2010).
- [163] B.Barbiellini, and T.Jarlborg, *Phys Rev Lett* 101, 157002 (2008).
- [164] A.Kopp, A.Ghosal, and S.Chakravarty, *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* 104, 6123 (2007).
- [165] A.I.Buzdin, *Rev Mod Phys* 77, 935 (2005); I.F Lyuksyutov and V.L.Pokrovsky, *Adv Phys* 54, 67 (2005).
- [166] V.V.Ryazanov, V.A.Obosnov, A.Yu.Rusanov, A.V.Veretennikov, A.A.Golubov, and J.Arts *Phys Rev Lett* 86, 2427 (2001).
- [167] T.Kontos, M.Apriti, J.Lesueur, F.Genêt, B.Stephanidis, R.Boursier, *Phys. Rev. Lett.* 89, 137007 (2002).
- [168] A.Y.Rusanov, S.Habraken, and J.Aarts, *Phys Rev B* 73, 060505 (2006).
- [169] A.J.Drew, S.L.Lee, D.Charalambous, A.Potenza, E.Morenzoni, D.Ucko, and E.M.Forgan., *Phys Rev Lett* 95, 197201 (2005).
- [170] A.Y.Rusanov, M.Hesselberth, J.Aarts, and A.I.Buzdin., *Phys Rev Lett* 93, 057002 (2004)
- [171] R.J.Kinsey, G.Burnell, and M.G.Blamire, *IEEE Trans Appl Supercond* 11, 904 (2001).
- [172] I.F.Lyuksyutov, and V.Pokrovsky, *Phys Rev Lett* 81, 2344 (1998).
- [173] M.Lange, M.J.Van Bael, Y.Bruynseraede, and V.V.Moshchalkov, *Phys Rev Lett* 90, 197006 (2003).
- [174] N.D.Rizzo, J.Q.Wang, D.E.Prober, L.R.Motowidlo, and B.A.Zeitlin, *Appl Phys Lett* 69, 2285 (1996).
- [175] A.Snezhko, T.Prozorov, and R.Prozorov, *Phys Rev B* 71, 024527 (2005).
- [176] M.J.Van Bael, K.Temst, V.V.Moshchalkov, and Y.Bruynser-Aed, *Phys Rev B* 59, 14674 (1999).
- [177] C.C.Koch, and G.R.Love, *J Appl Phys* 40, 3582 (1969).
- [178] T.H.Alden, and J.D.Livingston, *J. Appl. Phys.* 37, 3551(1966).
- [179] C.C.Silvan, and M.E.McHenry, *IEEE Trans Appl Supercond*, Vol. 7, n° 2, 1596 (1997); S.Senoussi, C.Aguillon, and P.Manuel, *Physica C* 175, 202 (1991); T.H.Johansen, D.V.Shantsev, M.R.Koblischka, Y.M.Galperin, P.Naleka, and M.Jirsa, *Physica C* 341-348, 1443 (2000).
- [180] Z.X.Shi, H.L.Ji, X.Jin, J.R.Jin, X.X.Yao, X.S.Rong, Y.M.Li, H.T.Peng, X.R.Long, and C.R.Peng, *Physica C* 231, 284 (1994); S.B.Roy, A.K.Pradhan, and P.Chaddah, *Physica C* 253, 191 (1995); M.R.Yoshizaki, *J Physical Soc Japan*, Vol.78, 024703 (2009).

- [181] R.B.Flippen, T.R.Askew, J.A.Fendrich, and C.J.Vanderbeek, *Phys. Rev. B* 52, 9882 (1995); M.Tange, H.Ikeda, and R.Yoshizaki, *Phys Rev B* 74, 064514 (2006).
- [182] C.P.Bean, and J.D.Livingston, *Phys Rev Lett* 12, 14 (1964).
- [183] L.Burlachkov, M.Konczykowski, Y.Yeshurun, and F.Holtzberg, *Phys Rev B* 45, 8193 (1992).
- [184] A.M.Campbell, and J.E.Evetts, *Critical Currents in Superconductors*, Ed., Taylor and Francis, London, 1972.
- [185] M.Konzykowski, L.I.Burlachkov, and Y.Yeshurun, *Phys Rev B* 43, 13707 (1991).
- [186] L.Burlachkov, M.Konczykowski, Y.Yeshurun, and F.Holtzberg, *J Appl Phys* 70, 5759 (2001).
- [187] L.Burlachkov, Y.Yeshurun, M.Konczykowski, and F.Holtzberg, *Phys Rev B* 45, 8193 (1992).
- [188] J.R.Clem, in: *Low Temperature Physics-LT' 13*, Vol. 3, Eds. K.D. Timmerhaus, W.J.O'Sullivan and E.F.Hammel, Plenum, New York, 1974.
- [189] R.Aoki, and H.U.Habermeier, *Jpn J Appl Phys* 26, 1453 (1987).
- [190] L.E.Helseth, P.E.Goa, H.Hauglin, M.Baziljevich, and T.H.Johansen, *Phys Rev B* 65, 132514 (2002).
- [191] L.N.Bulaevskii, E.M.Chudnovski, and M.P.Maley, *Appl Phys Lett* 76, 2594 (2000).
- [192] A.Hoffmann, P.Prieto, and I.K.Schulle, *Phys Rev B* 61, 6958 (2000).
- [193] O.M.Stoll, M.I.Montero, J.Guimpel, J.J.Akerman, and I.K.Schuller, *Phys Rev B* 65, 104518 (2002); K.Harada, H.Kamimura, T.Kasai, A.Matsuda, A.Tonomura, and V.V.Moshalkov, *Science* 274, 1167 (1996).
- [194] D.R.Harshman, G.Aeppli, E.J.Ansaldo, B.Batlogg, J.H.Brewer, J.F.Carolan, R.J.Cava, M.Celio, A.C.D.Chaklader, W.N.Hardy, S.R.Kreitzman, G.M.Luke, D.R.Noake, and M.Senba, *Phys Rev B* 36, 2386 (1987).
- [195] G.Papari, F.Carillo, D.Stornaiuolo, L.Longobardi, F.Beltram, and F.Tafari, *Supercond Sci Technol*, Vol. 25, 35011 (2012).
- [196] S.Djordjevic, E.Farber, G.Deutscher, N.Bontemps, O.Durand, and J.P.Contour, *Eur Phys J B* 25, 407 (2002).
- [197] K.Fossheim, and A.Sudbø, *Superconductivity, Physics and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, 2004.
- [198] R.Prozorov, R.W.Giannetta, A.Carrington, P.Fournier, R.L.Greene; P.Guptasarma, D.G.Hinks, and A.R.Banks, *Appl Phys Lett*, Vol. 77, 4202 (2000).
- [199] D.A.Bonn, R.Liang, T.M.Riseman, D.J.Baar, D.C.Morgan, K.Zhang, P.Dosanjh, T.L.Duty, A.MacFarlane, G.D.Morris, J.H.Brewer, W.N.Hardy, C.Kallin, and A.J.Berlinsky, *Phys Rev B* 47, 11314 (1993).
- [200] J.L.Tallon, C.Bernhard, U.Binniger, A.Hofer, G.V.M Williams, E.J Ansaldo, J.I.Budnick, and Ch.Niedermayer, *Phys Rev Lett* 74, 1008 (1995).
- [201] J.E.Sonier, J.H.Brewer, R.F.Kiefl, D.A.Bonn, S.R.Dunsiger, W.N.Hardy, R.Liang, W.A.MacFarlane, R.I.Miller, T.M.Riseman, D.R.Noakes, C.E.Stronach, and M.F.White Jr., *Phys Rev Lett* 79, 2875 (1997).

[202] V.Lauter-Pasyuk, H.J.Lauter, V.L.Aksenov, E.I.Kornilov, A.V.Petrenko, and P.Leidere, *Physica B* 248, 166 (1998).

[203] C.Panagopoulos, J.R.Cooper, and T.Xiang, *Phys Rev B* 57, 13422 (1998).

[204] D.N.Basov, R.Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy, B.Dabrowski, M.Quijada, D.B.Tanner, J.P.Rice, D.M.Ginsberg, and T.Timusk, *Phys Rev Lett* 74, 598 (1995).

Annexe A

Fichier pcr de FullProf de la poudre d'YBCO

```

YBCO
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.439
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum Ias Nre Cry Opt Aut
 2 1 1 0 0 0 0
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor Iwg Ilo Res Ste Uni Cor
 0 5 44 0 0 1 0 0 0 0 0 0
!File names of data(patterns) files
ybco.dat
!
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
 0 2 0 1 1 0
!Ipr Ppl Ioc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
 0 0 1 0 4 0 1 0 1 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz -> Patt# 1
1.784970 1.788970 0.4500 20.000 6.0000 0.8000 0.0000 30.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
15 0.10 0.70 0.70 0.70 0.70
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Patt#: 1
10.0000 0.040000 89.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Key) Background for Pattern# 1
10.680 3.667 0.000
12.800 4.000 0.000
14.880 3.833 0.000
15.640 3.667 0.000
18.400 3.083 0.000
19.240 2.500 0.000
21.360 3.000 0.000
23.000 2.667 0.000
24.400 3.250 0.000
26.200 3.667 0.000
29.400 3.417 0.000
30.920 2.583 0.000
31.680 3.167 0.000
33.440 3.333 0.000
36.080 3.917 0.000
37.120 5.583 0.000
40.440 4.667 0.000
40.640 4.667 0.000
43.080 3.167 0.000

```

| | | |
|--------|-------|-------|
| 44.240 | 4.833 | 0.000 |
| 46.280 | 4.250 | 0.000 |
| 48.880 | 3.667 | 0.000 |
| 50.600 | 2.917 | 0.000 |
| 51.720 | 2.750 | 0.000 |
| 53.800 | 3.417 | 0.000 |
| 56.440 | 3.250 | 0.000 |
| 58.360 | 2.750 | 0.000 |
| 58.720 | 2.417 | 0.000 |
| 61.160 | 2.917 | 0.000 |
| 63.680 | 3.083 | 0.000 |
| 64.520 | 3.000 | 0.000 |
| 66.320 | 3.250 | 0.000 |
| 68.160 | 4.417 | 0.000 |
| 70.520 | 3.417 | 0.000 |
| 71.200 | 2.417 | 0.000 |
| 73.200 | 3.500 | 0.000 |
| 75.280 | 2.417 | 0.000 |
| 76.680 | 2.417 | 0.000 |
| 79.680 | 2.500 | 0.000 |
| 80.080 | 4.000 | 0.000 |
| 82.840 | 3.333 | 0.000 |
| 83.880 | 3.083 | 0.000 |
| 85.560 | 2.500 | 0.000 |
| 87.320 | 3.500 | 0.000 |

!
!

12 !Number of refined parameters

!

! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
-0.03016 21.00 0.00153 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0

!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 59.76
!-----

Ybco

!

!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
8 0 0 0 0 0 0 6412.6899 0 0

!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1

!Irf Npr Jtyp Nsp_Ref for Pattern# 1
2 5 0 0

!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000

!

P m m m <--Space group symbol

| !Atom | Typ | X | Y | Z | Biso | Occ | In | Fin | N_t | Spc | /Codes |
|-------|-----|---------|---------|---------|---------|-------|----|-----|-----|-----|--------|
| Ba | Ba | 0.50000 | 0.50000 | 0.16810 | 0.50000 | 0.25 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | 0.00 | 0.00 | 101.00 | 0.00 | 0.00 | | | | | |
| Y | Y | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.125 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | | | |

```

Cu Cu  0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.125 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cu Cu  0.00000 0.00000 0.31805 0.50000 0.250 0 0 0 0
      0.00 0.00 111.00 0.00 0.00
O O  0.00000 0.00000 0.15810 0.50000 0.25 0 0 0 0
      0.00 0.00 121.00 0.00 0.00
O O  0.50000 0.00000 0.37790 0.50000 0.250000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O  0.00000 0.50000 0.37760 0.50000 0.250000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O  0.00000 0.50000 0.00000 0.50000 0.125 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
0.60832E-06 0.50000 0.80000 0.00000 0.00000 0.00000 0
      11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.086303 -0.343545 0.253189 0.001000 0.000000 0.000000 0.000000 0
      0.000 91.000 81.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
a = 3.8227 Å, 3.875075 11.495180 90.000000 90.000000 90.000000
      31.00000 31.00000 41.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.04190 0.00857 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 62.91
!-----
Y2BaCuO5
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
6 0 0 0 0 0 0 6412.6899 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!Irf Npr Jtyp Nsp_Ref for Pattern# 1
2 5 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
P b n m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ba Ba 0.92930 0.90550 0.25000 0.50000 0.50000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Y Y 0.12100 0.28910 0.25000 0.50000 1.00000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cu Cu 0.71800 0.65600 0.25000 0.50000 0.50000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.15900 0.44400 0.14000 0.50000 0.50000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.37200 0.23400 0.47700 0.50000 0.50000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

```
O O 0.08200 0.09000 0.25000 0.50000 0.50000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.60832E-06 0.97128 0.80000 0.00000 0.00000 0.00000 0
      11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.086303 -0.343545 0.253210 0.001000 0.000000 0.000000 0.000000 0
      0.000 91.000 81.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
7.108735 12.150530 5.642701 90.000000 90.000000 90.000000
51.00000 61.00000 71.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.04190 0.00858 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
      10.000 90.000
```

Annexe B

Fichier pcr de FullProf de la poudre de YIG

```

YIG
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 0.2106
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum Ias Nre Cry Opt Aut
1 1 1 0 0 0 0
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor Iwg Ilo Res Ste Uni Cor
0 5 44 0 0 1 0 0 0 0 0 0
!File names of data(patterns) files
yig.dat
!
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
0 2 0 1 1 0
!Ipr Ppl Ioc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 0 1 0 0
!
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz -> Patt# 1
1.783970 1.788970 1.0000 20.000 6.0000 0.8000 0.0000 30.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
15 0.10 0.70 0.70 0.70 0.70
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Patt#: 1
10.0000 0.040000 89.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Key) Background for Pattern# 1
10.760 5.417 0.000
12.800 5.950 0.000
15.040 6.267 0.000
16.120 6.683 0.000
17.400 7.250 0.000
19.440 8.233 0.000
22.400 8.317 0.000
24.080 7.117 0.000
24.640 7.400 0.000
26.920 7.133 0.000
28.720 7.400 0.000
30.320 6.767 0.000
32.320 7.067 0.000
35.080 7.333 0.000
35.600 7.467 0.000
38.440 9.950 0.000
40.360 6.700 0.000
42.280 5.650 0.000
42.600 5.683 0.000

```

```

44.800    5.550    0.000
47.080    6.933    0.000
48.760    5.433    0.000
49.640    5.283    0.000
51.360    5.267    0.000
53.920    4.817    0.000
56.280    4.783    0.000
57.600    4.600    0.000
58.760    5.633    0.000
61.000    4.883    0.000
62.080    5.550    0.000
64.560    6.283    0.000
66.880    4.550    0.000
68.200    4.417    0.000
69.640    4.650    0.000
72.560    3.983    0.000
73.800    4.333    0.000
76.400    3.917    0.000
76.600    3.833    0.000
78.600    4.217    0.000
81.120    4.800    0.000
82.000    4.283    0.000
84.520    4.500    0.000
86.720    4.133    0.000
87.440    4.083    0.000
!
!
10 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.05888 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 8.86
!-----
Apatite
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
4 0 0 0 0 0 0 6412.6899 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref for Pattern# 1
0 5 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
I a -3 d <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Y Y 0.12500 0.00000 0.25000 0.50000 0.25000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe Fe 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.16660 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

```
Fe Fe  0.37500 0.00000 0.25000 0.50000 0.25000 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O  O   0.97319 0.05512 0.14830 0.50000 1.00000 0 0 0 0
      81.00 91.00 101.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
0.18360E-06 0.85548 -0.42174 0.00000 0.00000 0.00000 0
      11.00000 61.000 71.000 0.000 0.000 0.000
!  U    V    W    X    Y    GauSiz  LorSiz  Size-Model
0.086303 -0.007962 0.020967 -0.000700 0.000000 0.000000 0.000000 0
      0.000 51.000 41.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!  a    b    c    alpha  beta  gamma
12.349956 12.349956 12.349956 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1  Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
1.00000 0.00000 0.04190 0.00840 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern # 1
      10.000 89.000
```

Annexe C : Systèmes d'unité en magnétisme

Par soucis de clarté, nous avons utilisé dans ce livre selon les situations trois systèmes d'unités, le système international SI, le système d'unités c.g.s. gauss et le système dit c.g.s. pratique. Dans le système c.g.s. pratique, l'aimantation par unité de volume s'exprime en uem/cm³, le champ magnétique en oersted (Oe) et la densité de courant en A/cm². Ces unités se déduisent des unités c.g.s. gauss en remplaçant simplement la célérité de la lumière (c) par 10. Pour aider le lecteur en quête de plus d'uniformité, nous donnons ci-dessous une correspondance succincte entre les unités SI et c.g.s. gauss ainsi que les expressions de quelques équations utiles écrites dans les deux systèmes. Une revue extensive de ces systèmes d'unités peut être trouvée par exemple dans le livre de J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, 1962, 1975, by Wiley & Sons, et dans celui de A.S.Arrot, *Ultrathin Magnetic Structures*, eds. J.A.C.Bland and B.Heinrich (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994, p.7).

Tableau 1 : Grandeurs dans les systèmes SI et c.g.s. gauss.

| Grandeur | S.I. | c.g.s. gauss |
|---|--|---|
| Longueur | mètre (m) | 1 cm = 10 ⁻² m |
| Masse | kilogramme (kg) | 1 g = 10 ⁻³ kg |
| Temps | seconde (s) | 1 s = 1 s |
| Force | newton (N) | 1 dyne = 10 ⁻⁵ N |
| Travail, Énergie | joule (J) | 1 erg = 10 ⁻⁷ J |
| Puissance | watt (W) | 1 erg/s = 10 ⁻⁷ W |
| Quantité d'électricité | coulomb | 1 uem = 10 C |
| Intensité de courant | ampère (A) | 1 biot = 10 A |
| Densité volumique de courant | ampère par mètre carré (A/m ²) | 1 biot/cm ² = 10 ⁵ A/m ² |
| Champ électrique | volt par mètre (V/m) | 1 ues = 3 × 10 ⁴ V/m |
| Résistance | ohm (Ω) | 1 ues = 9 × 10 ¹¹ Ω |
| Flux magnétique | weber | 1 maxwell = 10 ⁻⁸ Wb |
| Induction magnétique (B) | tesla | 1 gauss = 10 ⁻⁴ T |
| Champ magnétique (H) | ampère par mètre (A/m) | 1 oersted = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m |
| Aimantation par unité de volume ou intensité magnétique (M) | ampère par mètre | 1 uem/cm ³ = 10 ³ A/m |
| Moment magnétique | A.m ² | 1 uem = 10 ⁻³ A.m ² |
| Inductance | henry (H) | 1 uem = 10 ⁻⁹ H |
| Formule de Bean pour un cylindre | $J = \frac{3M}{R}$ | $\frac{3cM}{R}$ |

Tableau 2 : Quelques équations utiles.

| SI | c.g.s. gauss | Commentaire |
|--|--|--|
| $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ (H/m)}$ | 1 | μ_0 est la perméabilité du vide. |
| $d\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} I d\mathbf{l} \times \frac{\mathbf{r}}{r^3}$ | $d\mathbf{B} = I d\mathbf{l} \times \frac{\mathbf{r}}{r^3}$ | B est l'induction magnétique. |
| $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = NI$ | $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = 4\pi NI$ | H est le champ magnétique. |
| $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ | | σ représente la conductivité du matériau. |
| $\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H}$ | $\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B} - \mathbf{H}}{4\pi}$ | M est l'aimantation volumique. |
| $d\mathbf{m} = I d\mathbf{S}$ | $d\mathbf{m} = \frac{I}{c} d\mathbf{S}$ | $d\mathbf{m}$ est le moment magnétique d'un petit circuit parcouru par un courant I . |
| $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B} + e\mathbf{E}$ | $\mathbf{F} = \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} + e\mathbf{E}$ | F est la force qui agit sur une particule de charge e , animée d'une vitesse \mathbf{v} et soumise au champ électrique \mathbf{E} et à l'induction magnétique \mathbf{B} . |
| $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ | $\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \left(4\pi \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right)$ | D est l'induction électrique. Le courant qui lui est associé est négligeable dans les conditions expérimentales considérées dans ce livre. |
| $\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ | $\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ | \mathbf{A} est le vecteur potentiel électrique et V le potentiel électrique. |
| $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ | $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ | Cette équation s'écrit de la même manière dans les deux systèmes d'unités. |