Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 41 (1968)

Heft: 6-7

Artikel: Supraconductivité dans la phase monoclinique de système aluminium-osmium-ruthénium

Autor: Muller, J. / Heiniger, F. / Staudenmann, J.-L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113972

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Supraconductivité dans la phase monoclinique du système aluminium-osmium-ruthénium

par **J. Muller, F. Heiniger** et **J.-L. Staudenmann**
Institut de Physique Expérimentale, Université de Genève

(1. V. 68)

Abstract. Monoclinic $Al_{13}Os_4$ is superconducting with a transition temperature $T_c = 5.5\,°K$. In the quasi-binary system $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$ substitution of Ru results in a single phase structure up to $x \sim 0.1$ with little change in T_c and complex superconducting behaviour for $0.1 < x < 0.25$. The phase $Al_{13}Ru_4$, also monoclinic, shows no transition above 1.1 °K. The coefficient of the electronic specific heat γ is 1.05 ± 0.05 mJ/mole °K² for $Al_{13}Os_4$, i.e. lower than that of pure aluminium, and 0.30 ± 0.02 mJ/mole °K² for $Al_{13}Ru_4$. Addition of iron to $Al_{13}Os_4$ depresses the transition temperature at a rate of 20 °K per atomic percent.

Introduction

Parmi les matériaux supraconducteurs connus à ce jour, il n'existe que peu de composés formés par un métal de la série B et comprenant une faible fraction d'un élément de transition. Font partie de cette catégorie par exemple [1] le Bi_3Ni et le Bi_3Rh orthorhombiques, le Bi_4Rh (γ) d'une structure hexagonale complexe, le Pb_4Pt et le Hg_4Pt, et surtout le $Be_{22}Re$ [2] ainsi que certains de ses homologues d'une structure cubique complexe. Dans le cas des composés de béryllium, les températures de transition sont relativement élevées malgré des densités d'états très faibles, ce qui implique des paramètres d'interaction extrêmement favorables [2]. Très récemment, la supraconductivité a été observée dans certains hexa- et dodécaborures [3], mentionnons notamment le B_6Y et le $B_{12}Zr$. Dans le présent travail, nous donnons un nouvel exemple d'une telle situation en ce qui concerne le composé $Al_{13}Os_4$ et la série ternaire de substitution $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$. Ces substances présentent également un intérêt du point de vue de leur structure de basse symétrie, en effet $Al_{13}Os_4$ et $Al_{13}Ru_4$ sont monocliniques [4, 5] de groupe spatial $C2/m$. $Al_{13}Ru_4$ est du type $Al_{13}Fe_4$, tandis que $Al_{13}Os_4$ montre une structure apparentée mais de maille un peu plus simple. Jusqu'à présent, le seul supraconducteur connu cristallisant dans une structure monoclinique était, selon Alekseevskii et al. [6], le Bi_2Pd (α). La température de transition T_c de Bi_2Pd (α) est de 1,7 °K, tandis que pour la modification tétragonale Bi_2Pd (β), $T_c = 4{,}25\,°K$.

Préparation et analyse de structure

Tous les métaux employés pour la préparation des échantillons des systèmes Al-Os, Al-Os-Ru, Al-Os-Fe, Al-Os-Co, étaient de pureté 5 N. Ils ont été fondus au four à arc, sous pression d'environ 300 Torr d'argon pur. Tenant compte des faibles pertes pendant la fusion, nous estimons l'erreur dans les concentrations indiquées

inférieure à 1%. Par surcroît, la plupart des échantillons ont subi un traitement thermique de 60 heures à 1000 °C sous vide. Lors du traitement thermique, les alliages binaires $Al_{1-y}Os_y$ dont la teneur en osmium (y) varie de 0,20 à 0,23 réduisent le quartz autour de l'échantillon et le colorent au-dessus de la zone réduite, alors que ceux pour lesquels la concentration (y) varie de 0,235 à 0,25 ne font que colorer l'éprouvette, ce qui met en évidence la stabilité de la phase $Al_{13}Os_4$ (23,5%). Les prochaines phases plus riches en osmium dans ce système sont représentées par les composés Al_2Os et Al_3Os_2, tétragonaux [7].

L'analyse par rayons X, effectuée à l'aide d'une caméra Guinier, ainsi que les mesures magnétiques de la transition supraconductrice, montrent que le traitement thermique n'influence pratiquement ni la structure ni T_c, sauf dans le cas de $Al_{0,80}Os_{0,20}$ qui retient une plus grande partie de la phase $Al_{13}Os_4$ à l'état trempé. Les échantillons caractérisés par une proportion d'osmium variant de $y = 0,22$ à 0,25 présentent des raies nettes dont les positions et les intensités sont comparables d'un alliage à l'autre. Pour $y = 0,20$ et 0,21, les raies apparaissent diffuses quoique ayant la même disposition que pour $y = 0,235$.

Le graphique de la figure 1 résume l'analyse du système quasi-binaire $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$. Il permet de constater que jusqu'à $x = 0,10$ il n'y a qu'une seule phase (solution solide de Al-Ru dans $Al_{13}Os_4$) et qu'à partir de $x = 0,15$ jusqu'à $x = 1$ on observe les raies de $Al_{13}Ru_4$; toutefois, dans le domaine commençant à $x = 0,15$, certaines raies ne peuvent être identifiées, ce qui n'exclut pas complètement la présence d'une troisième phase. Ces faits sont confirmés par les mesures magnétiques et de chaleur spécifique. Dans les systèmes $Al_{13}(Os_{1-x}Fe_x)_4$ et $Al_{13}(Os_{1-x}Co_x)_4$, tous les

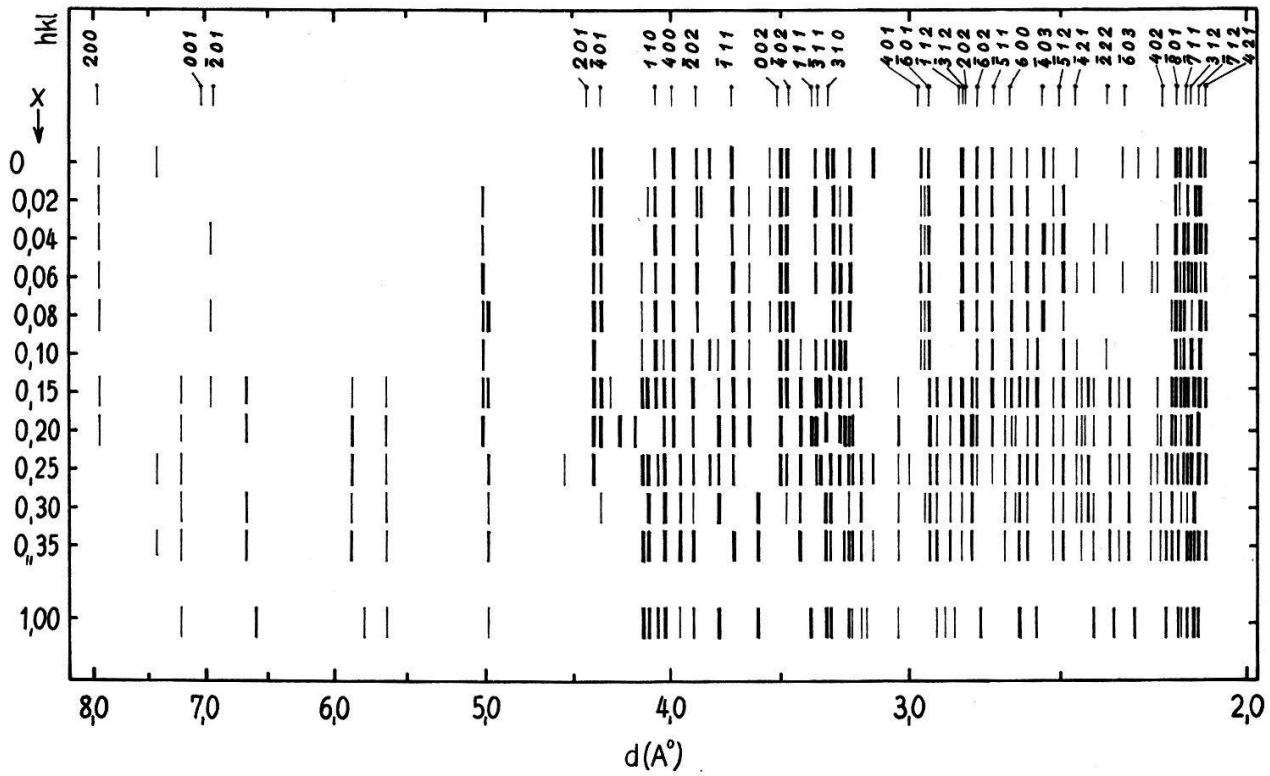
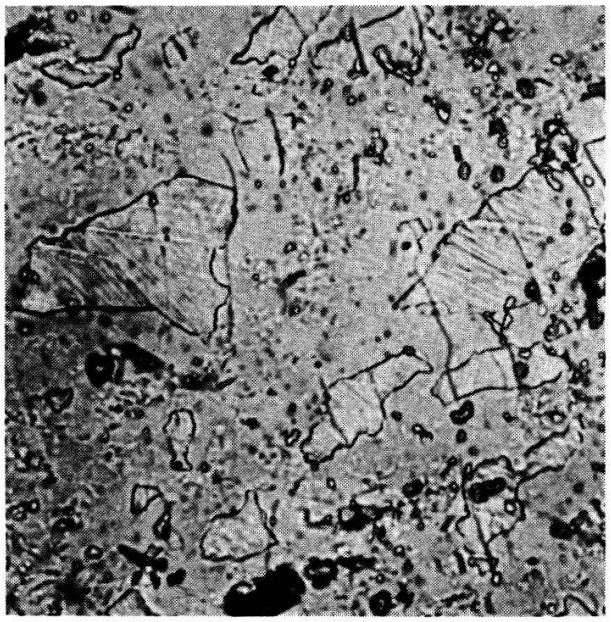


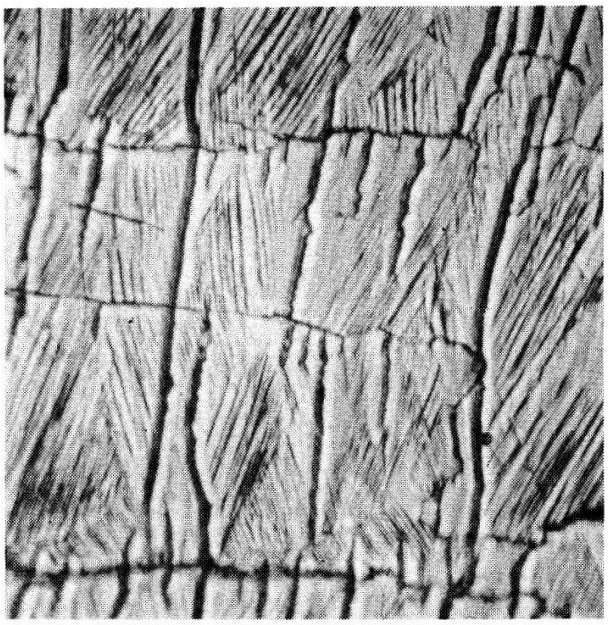
Figure 1

Position des raies de diffraction pour $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$.
La première ligne indique les distances interréticulaires pour $x = 0$ selon EDSHAMMAR [4].

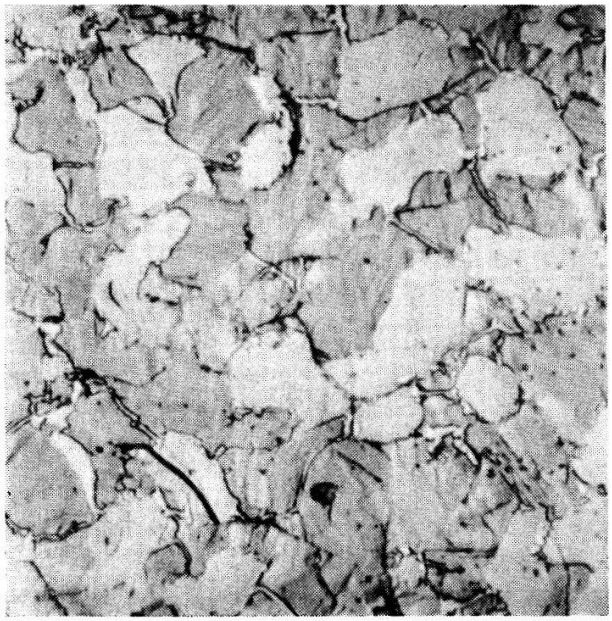
résultats ont montré que le fer et le cobalt se substituent à l'osmium dans le domaine des concentrations étudiées. Quelques exemples de structures micrographiques sont reproduits dans la figure 2, confirmant notamment que la phase binaire $Al_{0,765}Os_{0,235}$ ne peut avoir qu'un domaine d'homogénéité très restreint. De $y = 0{,}20$ à $0{,}23$, on note deux phases distinctes, la phase supraconductrice couvrant toute la surface de l'échantillon à $y = 0{,}235$. Dès $y = 0{,}24$ apparaît une troisième phase représentant probablement Al_2Os. La figure 2d illustrant un alliage ternaire montre une structure identique à celle de la phase binaire correspondante.



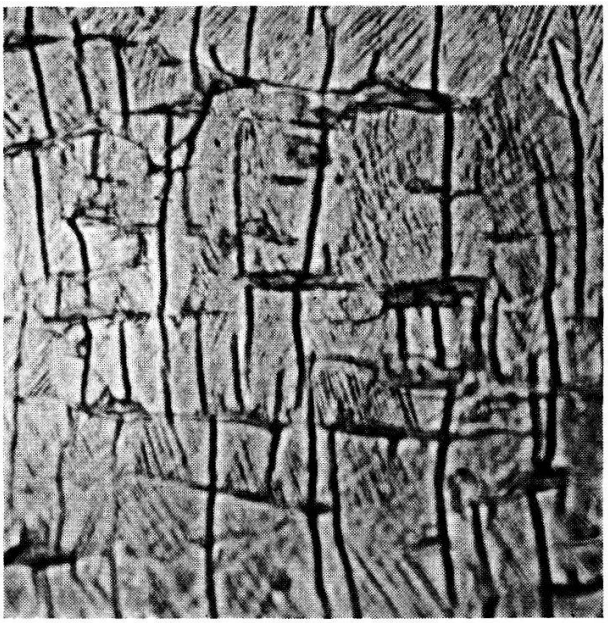
2a



2b



2c



2d

Figure 2

Micrographies des échantillons
$Al_{0,78}Os_{0,22}$ (a), $Al_{0,765}Os_{0,235}$ (b), $Al_{0,755}Os_{0,245}$ (c), $Al_{13}(Os_{0,92}Ru_{0,08})_4$ (d);
agrandissement: 500× (original: 675×).

Supraconductivité

La détermination des transitions a été effectuée à l'aide d'une méthode d'induction avec compensation de l'effet normal. Dans le système binaire $Al_{1-y}Os_y$ nous trouvons des températures critiques de 5,5 °K pour des concentrations (y) comprises entre 0,20 et 0,25 à l'état trempé. A l'état recuit, les températures de transition sont légèrement inférieures, en moyenne de 0,3° et n'ont été observées que pour $0{,}21 \leqq y \leqq 0{,}25$. La présence et l'absence de la supraconductivité dans l'alliage $Al_{0,80}Os_{0,20}$ suivant le traitement thermique semble indiquer que la limite du domaine bi-phase se situe autour de cette concentration. Du fait qu'un effet partiel de transition subsiste jusqu'à $y = 0{,}25$, nous concluons que la supraconductivité rapportée par MATTHIAS et al. [8] pour Al_3Os concerne la phase monoclinique $Al_{13}Os_4$. Dans les phases voisines Al_2Os et Al_3Os_2, nous n'avons détecté aucune transition au-dessus de 1,1 °K.

Les résultats pour les systèmes ternaires $Al_{13}\,(Os_{1-x}T_x)_4$, T représentant Ru, Fe ou Co, sont reportés dans la figure 3. La substitution du ruthénium à l'osmium ne change pratiquement pas la température de transition pour $x < 0{,}1$. Au-delà et jusqu'à $x = 0{,}25$, le début de la transition s'observe à des températures plus basses et le signal d'induction maximum est incomplet mais marqué par des phénomènes d'écran. Ces observations sont en accord avec les conclusions tirées des analyses structurales qui montrent l'apparition de la phase $Al_{13}Ru_4$ à partir de $x = 0{,}1$. Cette dernière phase n'est pas supraconductrice au-dessus de 1,1 °K.

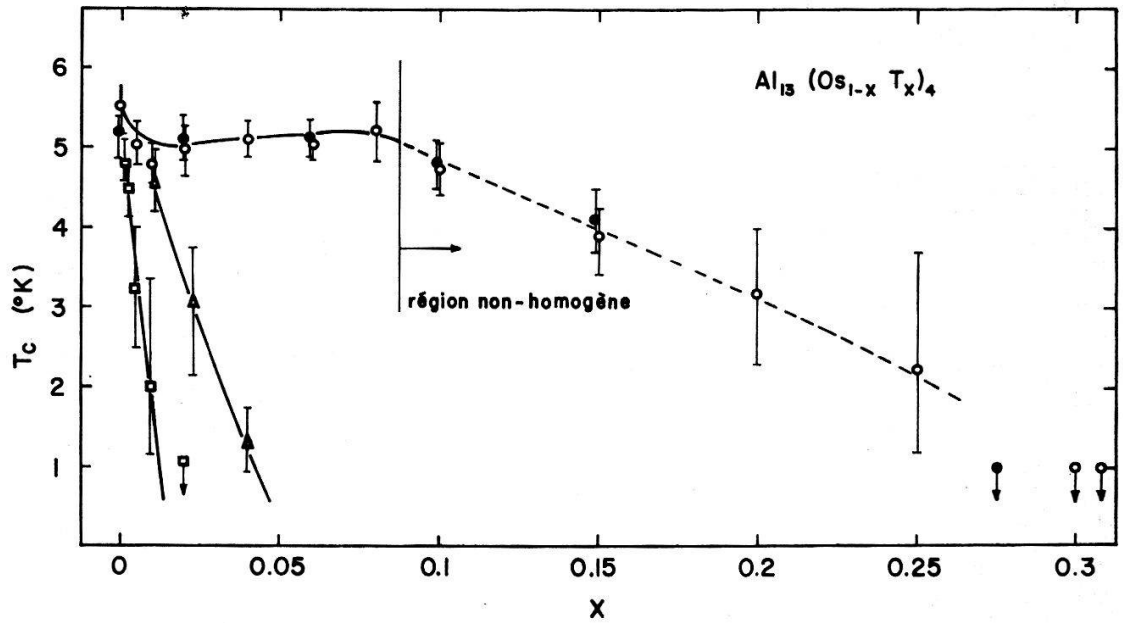


Figure 3

Transitions supraconductrices des alliages $Al_{13}(Os_{1-x}T_x)_4$.
○ T = Ru, ● T = Ru (recuits), □ T = Fe, △ T = Co.

La température critique de $Al_{13}Os_4$ est fortement diminuée pour des teneurs faibles en fer, la réduction étant de 20 °K par pourcent atomique. La valeur correspondante dans le cas de substitution de Co est de −5 °K par pourcent atomique.

Chaleur spécifique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température des composés $Al_{13}Os_4$ et $Al_{13}Ru_4$ à l'état recuit ainsi que de deux alliages du système quasi-binaire Al_{13} $(Os_{1-x}Ru_x)_4$ (figure 4). Les expériences ont porté sur des échantillons de l'ordre du dixième de mole. Grâce à la faible contribution (< 5%) des addenda du système calorimétrique [9], les erreurs des chaleurs spécifiques totales sont inférieures à 2% même dans le cas présent de capacités thermiques très réduites.

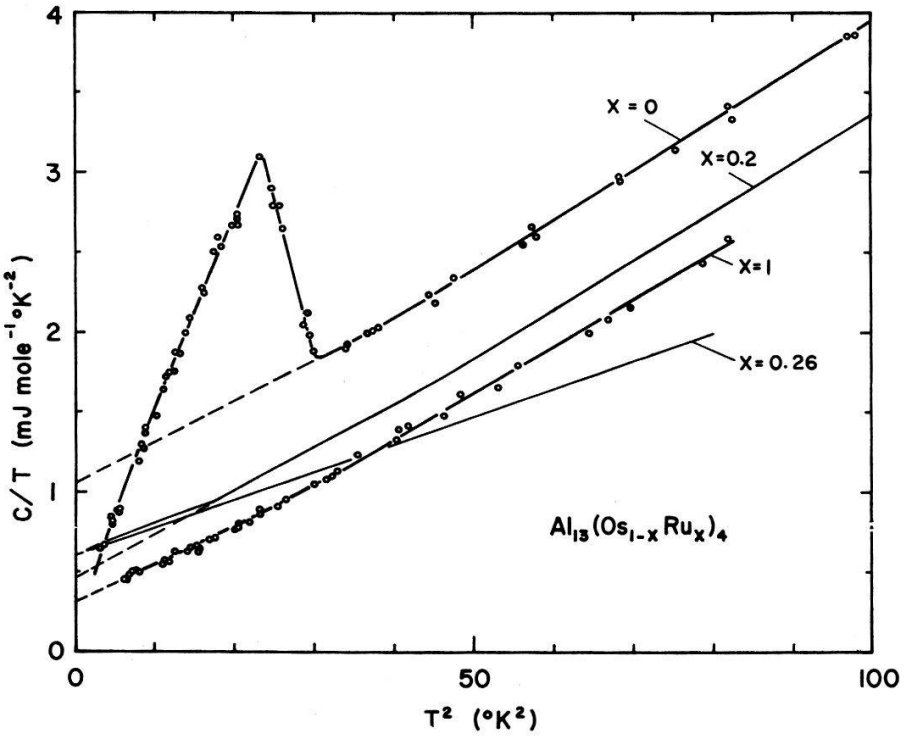


Figure 4

Chaleur spécifique des alliages $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$.

L'anomalie de la chaleur spécifique pour $Al_{13}Os_4$ confirme que la transition supraconductrice observée magnétiquement représente un effet de volume. La discontinuité mesurée à la température critique est comparable à la valeur donnée par la théorie de BCS. Pour l'analyse de la chaleur spécifique à l'état normal, $c = \gamma\, T + \alpha\, T^3 + \delta\,(T)$, nous nous basons d'une part sur les mesures légèrement au-pessus de T_c

Données calorimétriques des alliages $Al_{13}(Os_{1-x}Ru_x)_4$

x	Traitement thermique	γ (mJ mole^{-1} °K^2)[a]	θ_0 (°K)	T_c (°K)
0	recuit	1,05 ± 0,05	422 ± 10	5,3
0,2	trempé	0,46 ± 0.04	415 ± 10	< 4,0 (trace)
0,26	recuit	0,60 ± 0,01	480 ± 5	–
1	recuit	0,30 ± 0,02	433 ± 10	–

[a]) «1 mole» se rapporte à la quantité définie par la masse atomique moyenne.

et d'autre part sur l'entropie à ces températures, obtenues par intégration en utilisant les mesures à l'état supraconducteur. Les valeurs pour le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ, et la température de Debye θ_0 ($T = 0$) sont données dans la table. Pour $Al_{13}Ru_4$, nous constatons une réduction de γ d'un facteur 3,5 par rapport à $Al_{13}Os_4$ tandis que les températures de Debye ne diffèrent pratiquement pas. Des alliages ternaires Al_{13} ($Os_{1-x}Ru_x$), celui correspondant à $x = 0{,}2$ montre une faible anomalie au-dessous de 4 °K qui indique que la transition supraconductrice concerne moins de 10% du volume. Vu les résultats pour les alliages binaires et les relations de phase discutées ci-dessus, on comprend mal la valeur nettement plus élevée de la température de Debye pour $x = 0{,}26$.

Conclusion

Il est intéressant de noter que la phase monoclinique $Al_{13}Os_4$ présente une température de transition cinq fois plus élevée que celle de l'aluminium malgré une densité d'états plus faible selon les mesures calorimétriques. Ce fait pourrait indiquer une interaction particulièrement favorable dans le cas où des éléments de transition non-magnétiques sont incorporés dans une matrice de métal simple. En effet, les chaleurs spécifiques électroniques des composés semblables étudiés jusqu'à présent sont également très basses: 0,58 mJ/°K² mole pour $Be_{22}Re$ et 0,44 mJ/°K² mole pour $B_{12}Zr$. D'autre part, la comparaison des propriétés d'$Al_{13}Os_4$ et $Al_{13}Ru_4$ suggère que la densité d'états reste néanmoins un facteur déterminant pour la température de transition. Dans le cas du $B_{12}Zr$, des mesures de l'effet isotopique pourraient apporter un élément d'appréciation supplémentaire. En plus, nous nous attendons pour tous les composés cités à un spectre phononique déviant fortement de celui de Debye. Finalement, la suppression assez rapide de la supraconductivité par substitution de fer dans $Al_{13}Os_4$ indique nettement une interaction magnétique avec les électrons de conduction. Le moment localisé dans ce système ternaire, obtenu des mesures de susceptibilité [10] est de 1,2 magnétons de Bohr par atome de fer.

Ce travail a été subventionné par le Fonds National Suisse et la Commission Suisse de Recherche Scientifique.

Bibliographie

[1] B. W. Roberts, Progr. Cryogenics *4*, 160 (1964).
[2] E. Bucher, F. Heiniger, J. Muller et P. Spitzli, Phys. Lett. *19*, 263 (1965); E. Bucher et C. Palmy, Phys. Lett. *24A*, 340 (1967).
[3] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull et J. P. Maita, Science *159*, 530 (1968).
[4] L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. *18*, 2294 (1964).
[5] L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. *19*, 2124 (1965).
[6] N. E. Alekseevskii, N. N. Zhuravlev et I. I. Lifanov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. *27*, 125 (1954).
[7] L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. *19*, 871 (1965).
[8] B. T. Matthias, V. B. Compton et E. Corenzwit, J. Phys. Chem. Sol. *19*, 130 (1961).
[9] J. Muheim et J. Muller, Phys. kondens. Mat. *2*, 367 (1964).
[10] P. Donzé, F. Heiniger, J. Muller, M. Peter et P. Spitzli, Proceedings of the 11th International Conference on Low Temperature Physics, à paraître.