

T0103  
1980/DS

1980.5  
(043) D.E

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

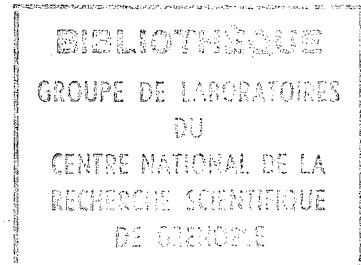
pour obtenir le grade

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

Françoise LAPIERRE

**SUJET**



PROPRIETES DE TRANSPORT DE QUELQUES MONOCHALCOGENURES DE

TERRES RARES ANORMALES , SAMARIUM ET THULIUM

Soutenu le 19 juin 1980 devant la commission d'Examen

Président	R. TOURNIER
Examineurs	{ B. COQLIN M. CYROT E. DANIEL J. ETOURNEAU P. HAEN
Invités	{ F. HOLTZBERG M. RIBAUT



*A la mémoire de ma grand-mère,  
Marie-Madeleine.*





TABLE DES MATIERES
--------------------

<u>INTRODUCTION : CHAPITRE I - GENERALITES</u> .....	4
I.1-Existence d'un moment localisé dans un métal non magnétique - Modèle à un électron .....	4
I.2- Les terres rares anormales .....	4
 <u>PREMIERE PARTIE - LES COMPOSES DU THULIUM : TmS, TmSe, TmSe TmTe</u> .....	 16
 <u>CHAPITRE II - GENERALITES SUR TmS, TmSe, TmSe TmTe</u> .....	 17
II.1 - Paramètre de maille .....	17
II.2 - Structure électronique .....	19
II.3 - Survol des propriétés magnétiques .....	19
II.4 - Effets de champ cristallin .....	22
II.5 - Mesures optiques .....	24
II.6 - Premières mesures de propriétés de transport .....	25
 <u>CHAPITRE III - TmS : COMPOSE OU LA VALENCE DU THULIUM EST PRESQUE</u> .	 27
III.1 - Rappel des propriétés magnétiques ..... <u>EGALE A 3</u> .....	27
III.2 - Caractérisation et montage des échantillons .....	28
III.3 - Résistivité .....	30
III.4 - Magnéto-résistance .....	38
III.5 - Effet Hall .....	42
III.6 - Remarques finales .....	46
 <u>CHAPITRE IV - REVUE DE QUELQUES PROPRIETES DE TmSe</u> .....	 49
IV.1 - Le paramètre de maille et sa variation avec les écarts à la stoechiométrie .....	49
IV.2 - Détermination de la valence .....	52
IV.3 - Propriétés magnétiques .....	58
 <u>CHAPITRE V - CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS Tm<sub>x</sub>Se MESURES</u> .....	 73
V.1 - Relation entre température d'ordre et paramètre de maille ...	74
V.2 - Caractéristique des échantillons étudiés dans les mesures de transport .....	76

<u>CHAPITRE VI - RESISTIVITE DE <math>Tm_xSe</math> DANS LA REGION PARAMAGNETIQUE</u> ...	82
VI.1 - Variation avec $a_0$ de la résistivité et du coefficient de Hall de $Tm_xSe$ à l'ambiante - Nombre de porteurs .....	82
VI.2 - Résistivité de $Tm_xSe$ dans la région paramagnétique et discussion .....	91
Publication " <i>One impurity effect of Tm in YSe - Kondo effect and Van Vleck behaviour</i> " .....	106
<u>CHAPITRE VII - RESISTIVITE DE <math>Tm_x</math> DANS LA REGION ANTIFERROMAGNETIQUE</u>	108
VII.1 - Description des résultats au voisinage de la température d'ordre .....	108
VII.2 - Resistivité à très basses températures .....	110
Publication " <i>Divergence of the very low temperature residual resistivity of TmSe as <math>x \rightarrow 1</math></i> " Phys. Rev. Letters (1979). ...	115
VII.3 - Interprétations possibles de la variation de la résistivité de $TmSe$ dans la région antiferromagnétique .....	119
<u>CHAPITRE VIII - MAGNETORESISTANCE DES <math>Tm_xSe</math> A T 4,2 K</u> .....	128
VIII.1 - Echantillons quasi-stoechiométriques .....	128
VIII.1.1 - Aspects généraux .....	
VIII.1.2 - Effets d'hystérésis .....	
VIII.1.3 - Anisotropie de magnéto-résistance .....	
VIII.2 - Ecart à la stoechiométrie - Description des résultats ....	151
VIII.3 - Relation entre la magnéto-résistance négative et l'aimantation .....	155
VIII.3.1 - Généralités .....	
VIII.3.2 - Echantillons stoechiométriques .....	
VIII.3.3 - Ecart à la stoechiométrie .....	
VIII.3.4 - Variation en champs forts de la magnéto-résistance .....	
<u>CHAPITRE IX - EFFET HALL</u> .....	161
IX.1 - Généralités .....	161
IX.2 - $R_H$ dans la zone paramagnétique entre 300 K et $T_N$ des $Tm_xSe$ ..	163
IX.3 - Les échantillons stoechiométriques .....	166
IX.3.1 - Variation au voisinage de la température d'ordre .....	

IX.3.2 - Variation de la résistivité de Hall avec le champ magnétique dans la zone $T > T_N$ - Relation avec la ligne IV du diagramme de phase ( $H \leq 8000$ Oe) .....	
IX.3.3 - Effet Hall à $T < T_N$ : Hystérésis de la résistivité de Hall .....	
IX.3.4 - Effet Hall à $T < T_N$ : Coefficient de Hall avant et après aimantation .....	
IX.3.5 - Etude en fonction de la direction de H par rapport aux axes cristallographiques .....	
IX.3.6 - Etude à très basse température d'un échantillon aimanté .....	
IX.3.7 - Etude à haut champ .....	
IX.3.8 - Etude d'un échantillon stoechiométrique sous 6 kbar .....	
IX.4 - Les écarts à la stoechiométrie .....	177
IX.5 - Variation de l'effet Hall en champ magnétique - Relation avec l'aimantation .....	179
Publication à ICM'79 " <i>Magnétorésistance and Hall effect of TmSe as a function of stoichiometry</i> " .....	180
<u>CHAPITRE X - RESISTIVITE SOUS PRESSION</u> .....	182
X.1 - Le domaine paramagnétique $T > T_N$ .....	182
X.2 - Le régime au voisinage de $T_N$ .....	184
X.2.1 - Au-dessous de 30 kbar .....	
X.2.2 - A 32 kbar .....	
X.3 - Au-dessous de $T_N$ .....	188
X.4 - Comparaison avec d'autres exemples connus .....	189
X.5 - Choix d'une interprétation de la variation de la résistivité à $T < T_N$ - Modèle hybridation-réseau Kondo .....	191
X.6 - Remarque sur la comparaison entre stoechiométrie et effet de pression et plus généralement entre valence et paramètre de réseau .....	192
Publication soumise à Phys. Rev. Lett. " <i>Pressure study of the metal insulator transition in TmSe</i> "	

<u>CHAPITRE XI - LE SYSTEME TmSe TmTe</u> .....	197
XI.1 - Rappel des propriétés de transport .....	197
XI.2 - Le système $TmSe_{1-x}Te_x$ - Préparation - Paramètre de maille - Valence .....	198
XI.3 - Résistivité des alliages $TmSe_{1-x}Te_x$ concentrés ( $x \gtrsim 0.3$ ) ..	201
XI.4 - Alliages $TmSe_{1-x}Te_x$ de concentration $x \lesssim 0,2$ .....	207
XI.5 - Discussion .....	215
<u>DEUXIEME PARTIE - LES COMPOSES DU SAMARIUM</u> .....	219
I - Publication à la Conférence de Rochester "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena" 1976 .....	
"Kondo effect in metallic SmS films" .....	
II - Publication au congrès sur les semiconducteurs magnétiques, Montpellier 1979. Magnéto-résistance de $Sm_{1-x}La_xS$ , $Sm_{1-x}Y_xS$ , $SmS_{1-x}As_x$ alloys .....	
CONCLUSION .....	223
REFERENCES .....	226
ANNEXE 1 : Préparation des échantillons monocristallins .....	
ANNEXE 2 : Méthode de Van der Pauw .....	

I N T R O D U C T I O N



## C H A P I T R E   I

### I.1-EXISTENCE D'UN MOMENT LOCALISE DANS UN METAL NON MAGNETIQUE - MODELE A UN ELECTRON

Le problème du couplage entre une impureté magnétique à l'état ionique et les électrons de conduction d'un métal a été traité pour la première fois en 1951 par Zeener. Le couplage était réduit à un hamiltonien d'échange

$$- J \vec{S} \cdot \vec{s}$$

L'existence du moment localisé était postulée a priori. En 1956, Friedel introduit le concept de niveau lié virtuel. Puis Blandin et Friedel en 1959 prédisent les conditions d'apparition du magnétisme pour les impuretés 3d dissoutes dans les matrices de métaux nobles (alliage AT).

#### I.1.1-L'hamiltonien d'Anderson

En 1961, Anderson donne une version plus utilisable pour les développements théoriques. L'hamiltonien d'Anderson s'écrit comme suit pour une impureté :

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} E_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + U n_{d\sigma} n_{d-\sigma} + \sum_{k\sigma} V_{kd} c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} + cc.$$

Il comporte ainsi :

- 1) Un terme de bande des électrons de conduction caractérisés par leurs opérateurs de création  $c_{k\sigma}^+$  et d'annihilation  $c_{k\sigma}$  où  $k$  caractérise le vecteur d'onde et  $\sigma$  la composante de spin.
- 2) Un terme d'impureté qui, dans un schéma à un seul état  $d$ , se réduit à l'énergie de cet état  $E_d$  pour une occupation d'un seul électron et un terme supplémentaire  $U$  pour une occupation par 2 électrons.

3) Enfin, il apparaît un terme de mélange entre électron k et électron d : c'est ce terme qui va donner naissance à la largeur de l'état lié virtuel avec :

$$\Delta = \pi |V_{dk}|^2 \rho \quad E_0 = E_d - E_F$$

où  $\rho$  est la densité d'états des électrons de conduction et  $\Delta$  la demi-largeur du niveau lié virtuel.

Les conditions d'apparition du magnétisme sont discutées en fonction de la valeur relative de  $\Delta$  par rapport à U.

Lorsque le niveau lié virtuel est profond, c'est-à-dire lorsque  $\frac{\Delta}{|E_0|} \ll 1$  et que le moment magnétique  $d$  est très proche de sa valeur ionique, Schrieffer et Wolff (1966) ont montré que l'hamiltonien d'Anderson pouvait se réduire à l'hamiltonien d'échange s-d proposé par Zener avec une constante d'échange  $J$  négative à l'opposé du cas classique de l'échange direct qui conduit à un couplage ferromagnétique ( $J > 0$ ).  $J$  est relié dans ces conditions à  $E_0$  par :

$$J = 2 |V_{kd}|^2 \left[ \frac{1}{E_0} - \frac{1}{E_0 + U} \right] \approx 2 \frac{|V_{kd}|^2}{E_0} \quad \text{dans le cas ionique où } U \gg |E_0| \gg \Delta$$

Cette expression peut aussi s'écrire en faisant apparaître la densité d'états :

$$J\rho = \frac{2\Delta}{\pi E_0} (< 0)$$

### I.1.2-L'effet Kondo

L'interprétation par Kondo (1964) du minimum de résistivité observé à basse température dans les alliages AT a reposé fondamentalement le problème du magnétisme à 0 K. Au-dessous d'une température caractéristique définie par  $T_K = T_F \exp - \frac{1}{|J|\rho}$  [Abrikosov, 1965], le couplage entre les électrons de conduction et le moment localisé devient si fort qu'un calcul de perturbation ne peut en rendre compte. On peut distinguer



deux régimes principaux suivant que la température est plus grande ou plus faible que  $T_K$ . Les variations des grandeurs physiques sont décrites par des lois d'échelle en  $T/T_K$  : la figure I.1 représente la variation de  $\chi T$  en fonction de  $T/T_K$ , la figure I.2 la variation de  $\rho$  en fonction de  $T/T_K$  (d'après la formule d'Hamman, 1967).

Les théories perturbatives prévoient une magnéto-résistance négative liée au carré de l'aimantation  $M(H,T)$  de l'impureté et une dépendance similaire pour la constante de Hall (M.T. Béal-Monod et Weiner (1968) et (1971)). Des calculs plus réalistes ont été faits par Fischer (1969) et Souletie (1975) pour rendre compte des cas réels d'états liés virtuels présentant des déphasages notables  $\delta$  au niveau de Fermi ( $\text{tg} \delta = \frac{\Delta}{E}$ ).  $J$  est principalement renormalisé (dans un modèle s-d) par :  $\tilde{J} = J \cos^2 \delta$ . La résistivité haute température variera comme  $\sin^2 \delta$  et la limite unitaire basse température comme  $\cos^2 \delta$ . On gardera comme image de l'effet Kondo celle de la figure (I.3) (Yamada, 1975), montrant la densité d'états effective à  $T = 0$ :

L'état lié Hartree-Fock est représenté par la résonance élargie située à l'énergie  $E_0$ , la résonance collective Kondo est centrée au niveau de Fermi et de largeur  $k_B T_K$ . Si  $E_0 \rightarrow 0$ ,  $T_K$  va tendre vers  $\Delta$ . L'anomalie Kondo va disparaître. La limite  $\left| \frac{\Delta}{E_0} \right| \gg 1$  est celle des valences intermédiaires.

#### Des ions de transition aux terres rares anormales

Pour les ions de transition, la limite d'application de la transformation de Schrieffer-Wolff est rarement remplie : la réduction de l'hamiltonien d'Anderson à un hamiltonien d'échange ne peut être justifié ab initio. Elle est généralement admise si les propriétés suivantes caractéristiques de l'effet Kondo sont observées :

\* Susceptibilité suivant une loi de Curie à haute température et tendant vers une constante à basse température (B.T.) (Tholence, 1973).

\* Relaxation suivant une loi de Korringa pour  $T \gg T_K$  et tendant vers  $\frac{h}{k_B T_K}$  à B.T. (Alloul 1977).

\* Pente logarithmique de résistivité et magnéto-résistance négative

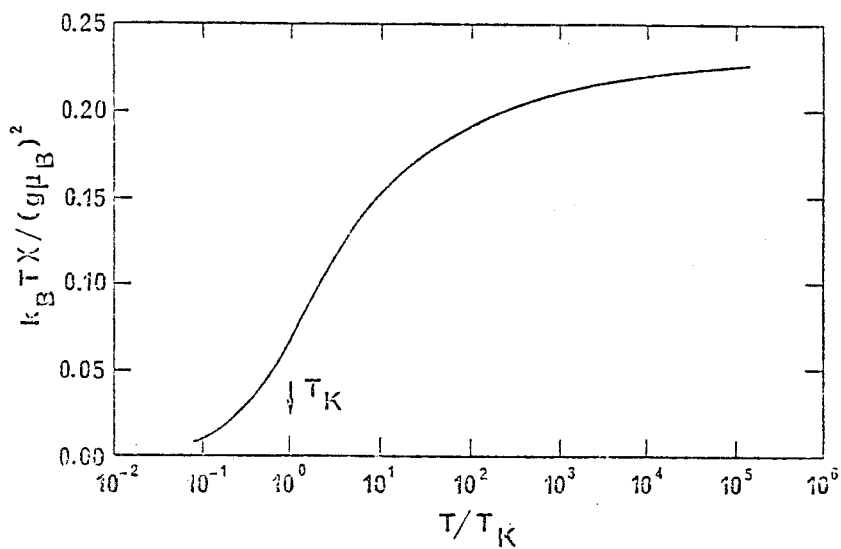


Fig. I.1 - Variation universelle de  $k_B T \chi(T) / (g \mu_B)^2$  en fonction de  $\text{Log } T/T_K$ .  $\chi(T)$  est la susceptibilité d'une impureté de spin 1/2 pour l'hamiltonien d'échange Kondo (Krishna-Murty et al. 1975)

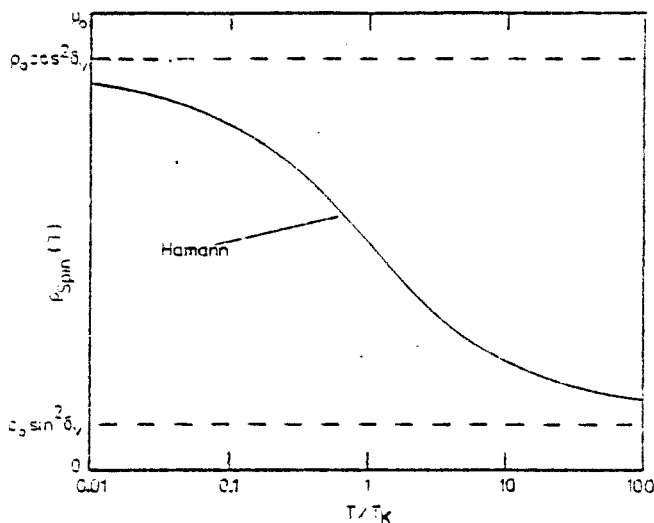


Fig. I.2 - Variation de la résistivité d'après la loi de Hamman pour une impureté, en fonction de  $\text{Log } T/T_K$  pour  $T \gtrsim T_K$ .

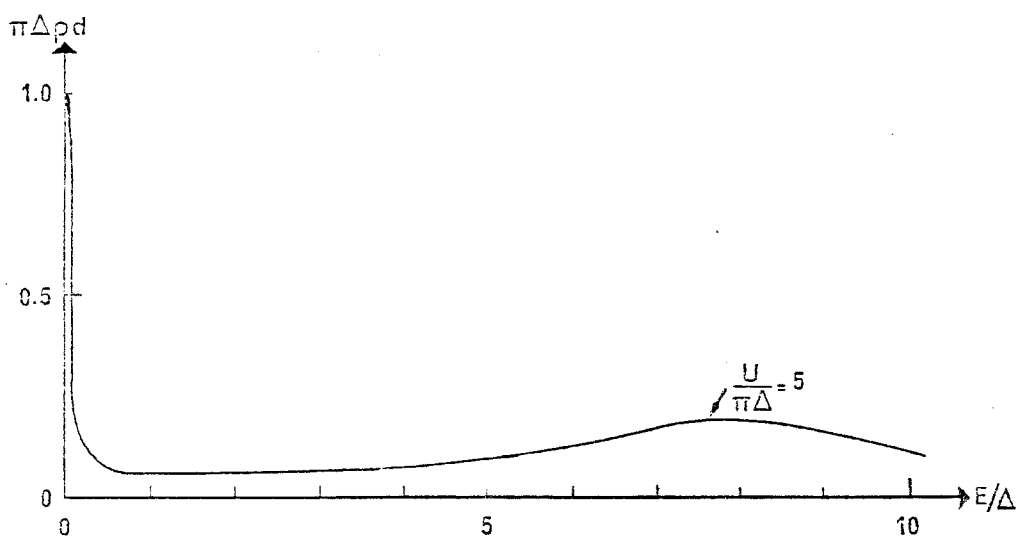


Fig. I.3 - Densité d'états pour l'électron d calculée par Yamada pour l'hamiltonien d'Anderson ( $E_0 = -\frac{U}{2}$ ) en utilisant un développement en perturbation.

tive (des cas spécifiques peuvent conduire à des décroissances de résistivité à B.T. et à des magnéto-résistances positives).

Dans toute cette discussion, nous avons complètement négligé la possibilité d'existence d'une structure interne du niveau d : champ cristallin, couplage spin-orbite. Cette discussion est très difficile pour les impuretés 3d. On pourra trouver des éléments dans les articles de Narath(1976) en ce qui concerne MoCo, WCo, de Narath(1973) et Gardner (1976) en ce qui concerne AuCo, la thèse de Senoussi (1978) sur l'origine de la contribution orbitale et l'article de revue de Flouquet (1978).

## I.2 -LES TERRES RARES ANORMALES

L'étude des ions de terres rares anormales à valence entière a permis d'élucider ce problème.

On appellera terre rare anormale, une terre rare dont le niveau 4f est proche du niveau de Fermi et qui présente un fort couplage résonnant avec les électrons de conduction (cas ionique à la limite  $\frac{\Delta}{E_0} \ll 1$  avec  $J < 0$ , ou valence intermédiaire  $\frac{\Delta}{E_0} \gtrsim 1$ ).

L'étude des terres rares anormales permet une grande richesse de situations.

L'intérêt spécifique de ces terres rares est de présenter :

- i) une structure interne extrêmement bien connue à l'état ionique (couplage spin-orbite  $\gg$  champ cristallin  $\gtrsim$  effet Zeeman),
- ii) une largeur de niveau lié virtuel  $\Delta \sim 10^{-2}$  eV typiquement de l'ordre de grandeur des énergies caractéristiques comme le champ cristallin et la fréquence de Debye des phonons (pour comparer, dans les 3d  $\Delta$  vaut de 0,1 à 1 eV),
- iii) une structure très localisée du magnétisme qui, même dans des systèmes concentrés, implique un faible recouvrement entre états f d'ions voisins. Il peut en résulter une situation nouvelle d'états localisés présentant au sein d'un réseau périodique des résonances collectives au niveau de Fermi

apparemment analogues à celles rencontrées pour l'effet Kondo à une impureté. Les effets de cohérence et d'interaction magnétique entre les ions peuvent donner des effets de corrélation forts assez analogues à ceux observés pour les oxydes de métaux de transition, l' $^3\text{He}$  liquide ou solide.

### L2.1 - Ions trivalents de terre rare anormale

Dans le cas d'une valence pratiquement entière, le premier problème intéressant est l'observation ou non de la structure fine de l'ion et son lien avec la force du couplage Kondo. Il faut alors comparer  $T_K$  au splitting caractéristique des structures dans une configuration. Si  $T_K < (> C$ , on pourra (ou non) observer le splitting  $C$  et la variation apparente de  $T_K$  avec la dégénérescence de l'état magnétique. Les exemples expérimentaux peuvent être trouvés dans les cas de LaCe et de YCe pour la compétition entre champ cristallin et effet Kondo, de l'AuYb pour celle entre interaction hyperfine et effet Kondo. Une approche théorique perturbative a été donnée par Cornut et Coqblin (1972) puis une formulation plus générale a été donnée par Nozières et Blandin (1980) à la limite des basses températures ( $T \ll T_K$ ).

### I.2.2- Réseau Kondo

Le deuxième problème intéressant est celui lié au couplage entre ions périodiques : c'est-à-dire la possibilité d'effets nouveaux répertoriés sous le terme réseau Kondo [Jullien et al (1979b) Lacroix-Lyon Caen (1979), Benoit et al (1978), Steglich et al (1979)]. Schématiquement, trois situations sont possibles :

1) Ordre magnétique entre les ions. Les exemples maintenant classiques sont ceux des composés  $\text{CeAl}_2$ , fig. (I.4),  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  (Cornut 1976 et références à l'intérieur).

2) Cohérence et état non magnétique. Le cas le plus étudié est

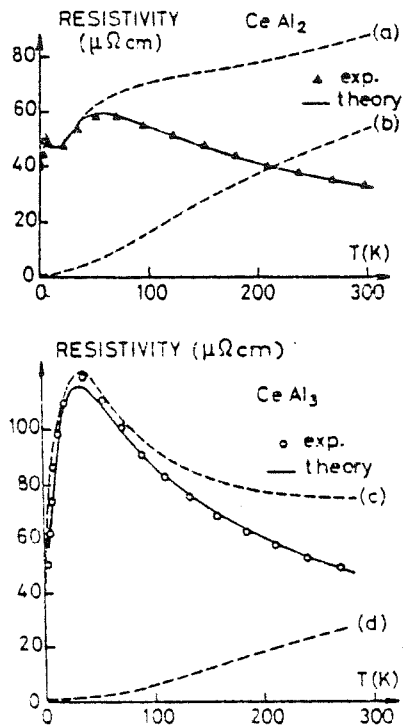


Fig. 1.4 - Résistivité en fonction de la température de  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeAl}_3$ . Les courbes (a) et (c) représentent la résistivité mesurée, les courbes (b) et (d) représentent la résistivité de  $\text{LaAl}_2$ , donc la résistivité supposée du réseau. Les points expérimentaux représentent la différence entre résistivité mesurée et résistivité du réseau, c'est-à-dire la résistivité magnétique (B. Cornut, 1972).

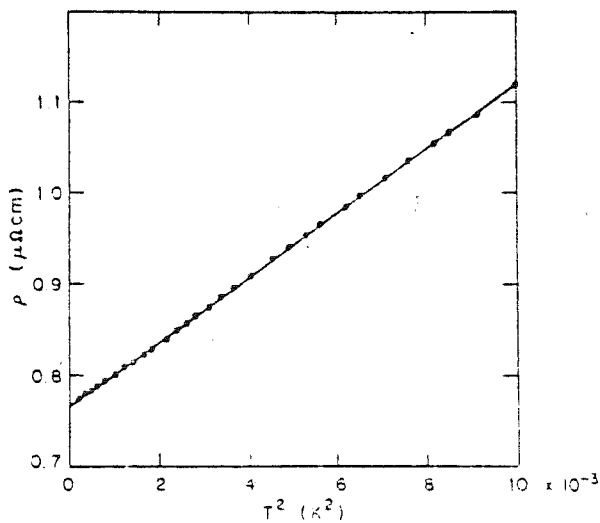
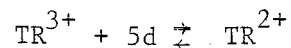


Fig. 1.5 - Résistivité à très basse température  $T < 100$  mK de  $\text{CeAl}_3$  en fonction de  $T^2$  (Andres et al, 1975)

celui du  $\text{CeAl}_3$  (Fig. I.4). A très basse température, les propriétés sont très proches du liquide de Fermi  $^3\text{He}$ , comme le montrent la loi en  $T^2$  de la résistivité (Fig. I.5, Andres et al. 1975) et les valeurs augmentées d'échange de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique.

3) Couplage entre ions et structure électronique. Cette situation "pathologique" va se rencontrer lorsque le nombre total  $N$  d'électrons itinérants et d'électrons localisés prendra des valeurs entières. L'exemple typique du réseau Kondo est  $N = 1$  : l'état non magnétique à  $T = 0$  correspond à un état isolant par localisation de corrélation Kondo des électrons de conduction sur chaque site. Une situation typique est théoriquement celle de  $\text{TmSe}$ . On remarquera qu'un exemple du cas (3) est fourni par le mélange de valence où les électrons itinérants sont donnés justement par la fluctuation de valence conformément à l'équilibre :



Expérimentalement, ces composés, dont la valence et la structure électronique sont extrêmement corrélées vont présenter des situations très pathologiques liées à la possibilité d'ouverture d'un gap par hybridation (Mott, 1974). Un exemple connu est celui de  $\text{SmB}_6$  (fig. I.6).

### II.3 - Etat de valence intermédiaire d'un ion 4f

Sous l'effet de la température, de la pression, l'ion 4f peut ne pas demeurer dans un état fixe de valence. Aux effets résonnants précédents caractérisés par leur  $T_K$  va se rajouter maintenant le problème d'existence d'un moment localisé au sens Hartree-Fock comme il se posait pour les impuretés 3d. L'existence d'un moment magnétique et d'une éventuelle structure interne ne peut être posé a priori ... le problème devenant très général, c'est l'expérience qui va montrer s'il peut se réduire à un problème de type Kondo.

L'idée simple est que le couplage éventuel du moment orbital avec l'environnement va pouvoir induire un découplage entre états dégénérés. Expérimentalement, on recherchera en fonction du degré de valence :

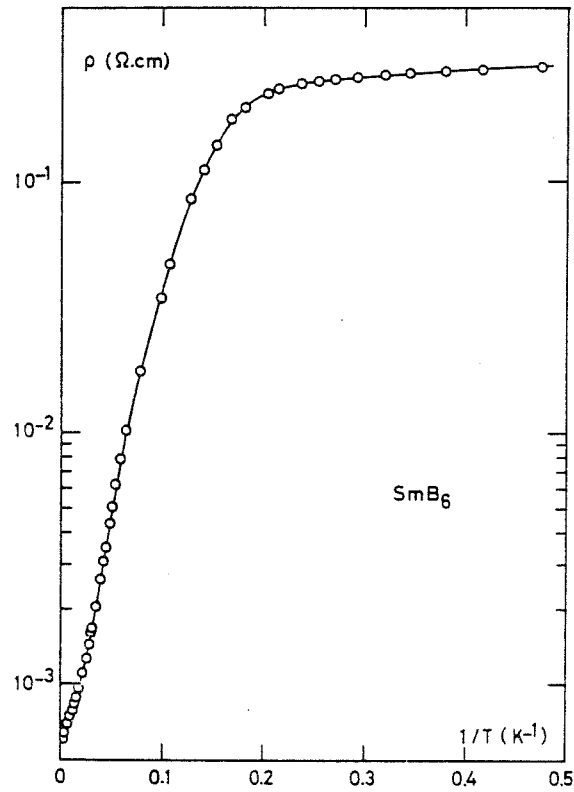


Fig. I.6 - Résistivité de  $\text{SmB}_6$  en fonction de  $1/T$  entre 2 K et 300 K. Nos mesures (Echantillon provenant du laboratoire de Chimie Minérale et structurale de l'Université de Bordeaux).

- \* les effets d'anisotropie (aimantation - magnétorésistance)
- \* la présence d'anomalies type Kondo (résistivité en  $\log T$  - magnétorésistance négative).

Modèle de Hirst :

Dans le cas des terres rares, on peut envisager d'explorer continuellement sous pression deux degrés différents de valence. Hirst (1970) a étudié ce problème schématiquement dans un modèle purement ionique en négligeant tout phénomène Kondo. La figure (I.7) représente l'énergie  $E(n)$  en fonction de l'occupation d'une configuration de valence  $n$  entière :

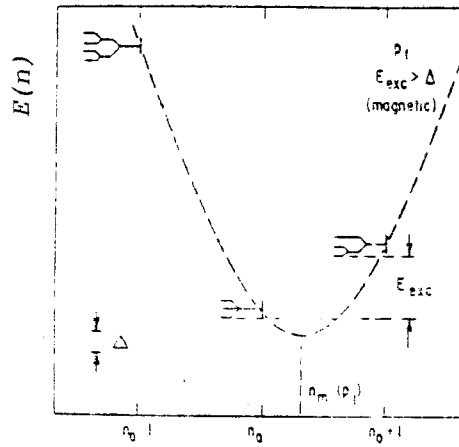


Fig. I-7

Nombre d'électrons dans la couche

Un paramètre phénoménologique simple est la valeur  $n_{\min}$  correspondant au minimum de la courbe  $E(n)$ . En fonction des variations de  $n_{\min}$ , par exemple avec la pression, les différentes configurations de  $n$  entiers seront stables pourvu que l'excitation  $E_{\pm}$  vers les autres configurations soit supérieure à  $\Delta$ .

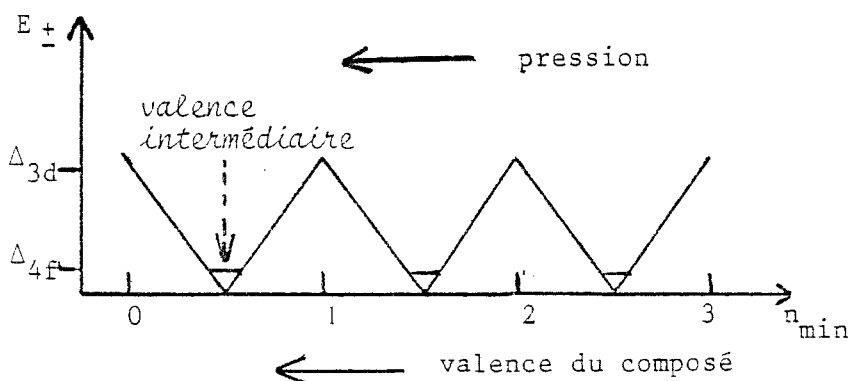


Fig. I-8

Référence:

Wohleben et Coles  
(1973)



Ceci représente l'évolution de  $E_{\pm}$  vers un autre niveau en fonction de  $n_{\text{minimum}}$ . On remarquera donc qu'évidemment,  $E_{\pm}$  est maximum lorsque  $n_{\text{minimum}}$  correspond à l'énergie  $n_0$  du niveau.

Dans le cas d'un ion de transition,  $\Delta$ , largeur de l'état lié virtuel, est beaucoup plus grande ( $\sim 0,5$  eV au lieu de  $\sim 0,01$  eV) et on se trouvera soit dans le cas magnétique, soit dans le cas non magnétique.

Ici  $\Delta 4f$  correspond à l'état de valence intermédiaire. Alors, si les 2 configurations sont magnétiques, les deux cas limites simples sont ceux à pression nulle où l'ion est divalent et à très haute pression où l'ion est trivalent.

#### Modèle de Hirst et effet Kondo

Tentons d'introduire la notion de  $T_K$ . Sous pression, le couplage de l'ion divalent avec les électrons de conduction va augmenter donc le  $T_K$ . Il arrivera une valeur critique de la pression  $P_1$  où l'on entrera dans le régime de valence intermédiaire ( $E_{\pm} \sim \Delta$ ) puis à une nouvelle valeur critique  $P_2$ , l'ion pourra être considéré comme trivalent, le couplage avec les électrons de conduction diminuera, donc le  $T_K$ .

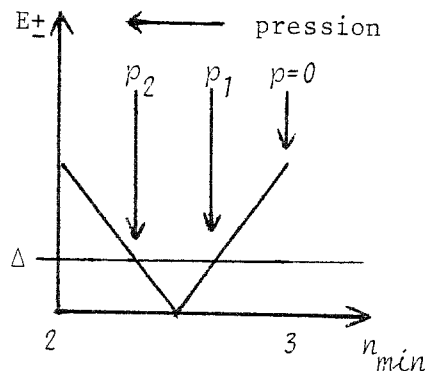
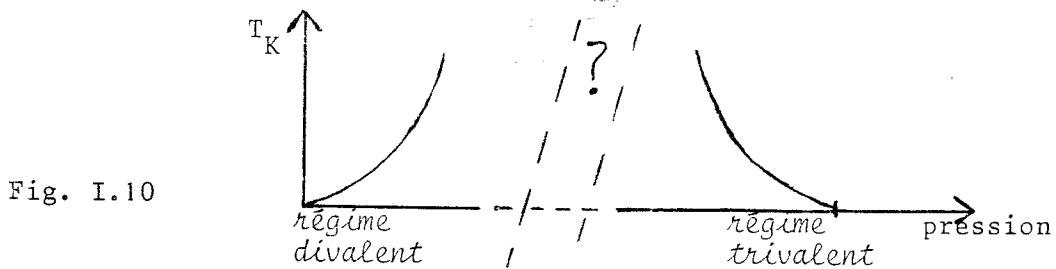


Fig. I.9

La validité du concept de  $T_K$  et sa valeur dans le régime de valence intermédiaire est une question ouverte. Physiquement, une borne supérieure à  $T_K$  est  $\Delta$ .

On pourrait schématiser cette situation comme suit :



Si la configuration finale est non magnétique comme celle du  $Ce^{4+}$  ( $n=0$ ), la notion de  $T_K$  perd tout sens à la limite des hautes pressions puisque la configuration  $4f$  correspond à  $n = 0$ . Son extrapolation vers des valeurs très élevées n'est qu'un artifice mathématique pour prolonger un modèle d'état trivalent ionique au régime non magnétique du  $Ce^{4+}$ . Un excellent exemple de tels problèmes est celui du LaCe lors de la désaimantation sous pression d'une configuration  $3^+$  vers la configuration  $4^+$ . Coqblin et al (1971) ont interprété cette désaimantation dans une théorie Hartree-Fock situant la transition  $3^+ \leftrightarrow 4^+$  vers 30 kbar ; à basse pression,  $J$  varie en fonction du déphasage  $\delta$ , un optimum existe pour  $E_0 \sim -\Delta$ . Gey et Umlauf (1971) ont appliqué une théorie de type Kondo à tout le domaine de pression.

Nous pouvons récapituler dans les tableaux qui suivent les différentes terres rares anormales. Dans la série des lanthanides, les terres rares anormales occupent une place particulière (couche  $4f$  presque vide, presque à moitié remplie ou presque pleine).

La	Ce, Pr	Sm, Eu	Gd	Tm, Yb	Lu
$4f^0$	$4f^1$ $4f^2$	$4f^5$ $4f^6$	$4f^7$	$4f^{12}$ $4f^{13}$	$4f^{14}$
couche vide		couche demi-complète		couche complète	

Tableau  
I.1

Ci-contre, nous reportons les principales propriétés des configurations pour les ions de composés de valence intermédiaire :

	J	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{ion}$ )
Ce $\begin{matrix} \nearrow \text{Ce}^{3+} \\ \downarrow \\ \searrow \text{Ce}^{4+} \end{matrix}$	5/2	2.54
	0	0
Sm $\begin{matrix} \nearrow \text{Sm}^{2+} \\ \downarrow \\ \searrow \text{Sm}^{3+} \end{matrix}$	0	0
	5/2	0.85
Tm $\begin{matrix} \nearrow \text{Tm}^{2+} \\ \downarrow \\ \searrow \text{Tm}^{3+} \end{matrix}$	7/2	4.54
	6	7.56
Yb $\begin{matrix} \nearrow \text{Yb}^{2+} \\ \downarrow \\ \searrow \text{Yb}^{3+} \end{matrix}$	0	0
	7/2	4.54

Tableau  
I.2

Dans les cas que nous allons envisager du Tm et du Sm, le premier cas sera celui où les 2 configurations mises en jeu du  $\text{Tm}^{3+}$  et du  $\text{Tm}^{2+}$  seront magnétiques tandis que, pour le Sm, la configuration de l'état  $\text{Sm}^{2+}$  correspond à un état de moment cinétique total  $J = 0$ , c'est-à-dire non magnétique. Bien qu'il n'existe aucune démonstration théorique, il faut souligner que, dans le cas d'un état de valence intermédiaire entre 2 configurations dont l'une est non magnétique (Ce, Sm, Yb), l'état fondamental à 0 K a toujours été trouvé non magnétique. Tandis que dans le cas du Tm qui fluctue entre 2 configurations magnétiques, l'état fondamental à 0 K a été trouvé magnétique.

Pratiquement, les pressions utilisées couramment dans les laboratoires ( $P \lesssim 40$  kbar) ne permettent pas d'explorer tout le domaine de transition entre deux états de valence. Cette possibilité est réalisable pratiquement si on accepte d'opérer sur plusieurs composés différents ; par exemple, pour le Tm, TmTe, TmSe, TmS. A pression nulle, TmTe est divalent et devient valence intermédiaire, c'est-à-dire métallique vers 30 kbar, TmSe est un composé à V.I.\* à  $P = 0$  et tend vers la valence trois vers 30 kbar ; TmS est un composé trivalent présentant une anomalie Kondo. Les caractéristiques de ces différents composés sont décrites sur le tableau ci-après :

\* V.I. = valence intermédiaire

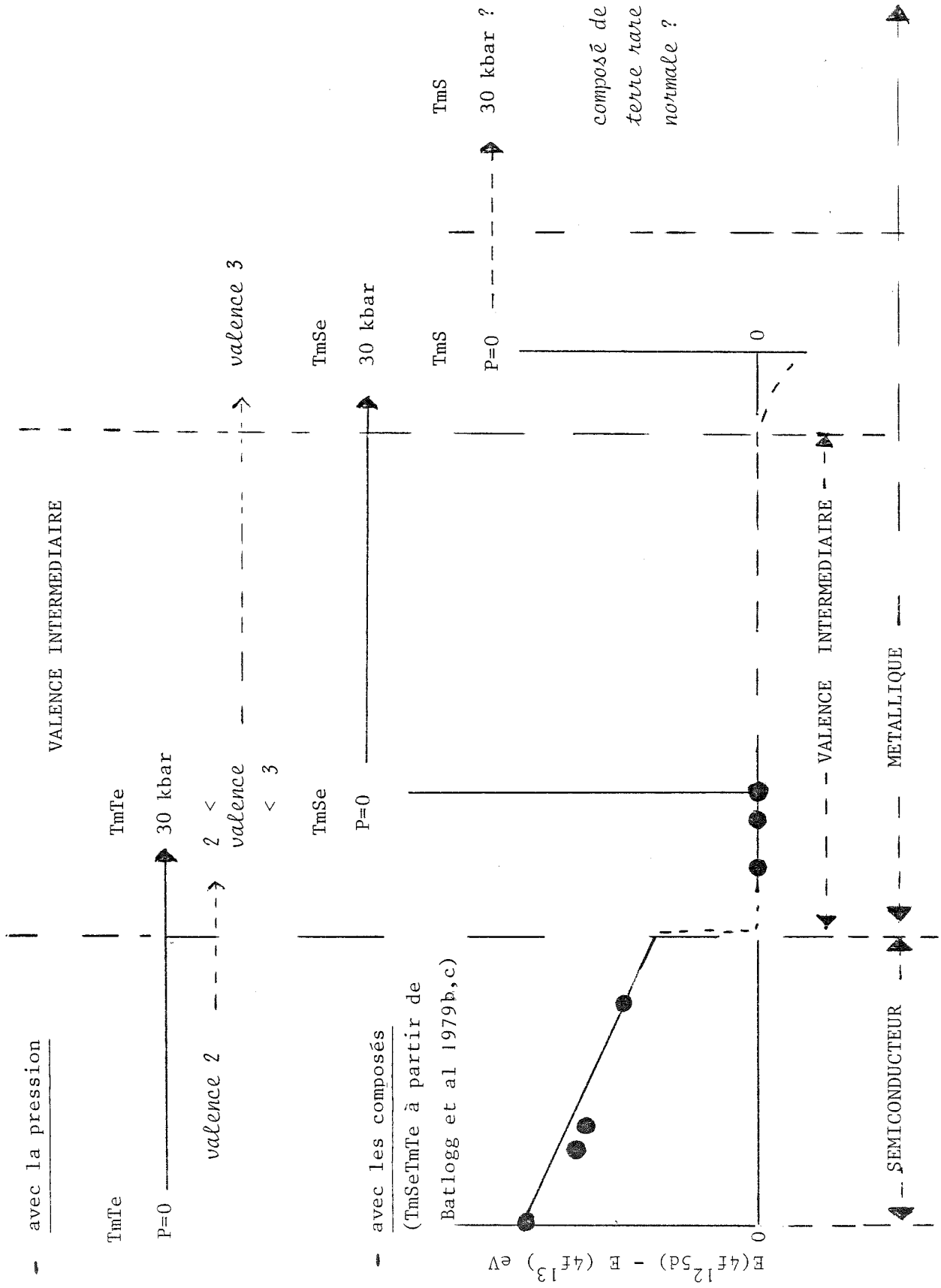
	P (kbar)	$\rho_{300K}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\rho_{4.2 K}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$T_{\text{ordre}}$ (K)
TmTe  (Jayaraman et al, 1970)	0	$10^6 \text{ à } 10^8$		$\approx 0,2 \text{ K}$
	30	$\approx 300$		
TmSe	0	220	$\approx 1500$	3,5 K
	30	150	$\approx 1500$	$\approx 3 \text{ K}$
TmS	0	90	230	7 K

Tableau I.3

Une autre possibilité est bien sûr d'étudier les composés ternaires du type  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  (Batlogg et al. 1979b)\*. En première approximation, elle est analogue aux expériences de pression, cependant il se superpose des effets d'environnement local qui peuvent masquer les phénomènes principaux. Un point essentiel est celui d'une possible ségrégation de valence ou structure ordonnée de valence : c'est le problème du modèle homogène ou hétérogène. Expérimentalement, il est bien établi maintenant qu'une situation homogène peut exister. Les exemples typiques sont ceux de SmS,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{CePd}_3$  et sans doute TmSe stoechiométrique au moins dans sa phase paramagnétique. La situation hétérogène est rencontrée par exemple pour les composés  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  (Berkooz et al. 1968),  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  (Batlogg et al. 1976b), où le mélange de valence est un processus activé thermiquement et un ordre magnétique alors possible. Théoriquement, on trouvera dans le livre de Mott (1974) et les articles d'Anderson (1977) et Varma (1976) une courte discussion de ce point délicat.

\*La comparaison des effets de pression et de composés ternaires (TmTe-TmSe, ou TmSe-TmS) est faite sur le schéma de la page suivante.

Fig. I.11



Un problème endémique : la grande sensibilité des composés de valence intermédiaire aux défauts.

En même temps que la grande sensibilité des ions de terre rare anormale aux effets de pression apparaît le fort effet des défauts qui peuvent être soit des écarts à la stoechiométrie, soit des effets d'environnement locaux, soit des dislocations. Des changements locaux de valence peuvent ainsi être induits : un exemple frappant est celui de l'apparition d'amas de six ions trivalents de Sm autour d'un centre d'As ou de P substitué au soufre dans SmS (Pena, 1979). Un autre exemple est celui de l'apparition de  $\text{Sm}^{3+}$  due à des défauts produits par irradiation aux neutrons dans SmSP (Morillo et al 1979). Un autre cas est celui d'une transition de valence induite par le champ de contraintes existant à proximité du coeur d'une dislocation (Ribault 1978 dans l'Yb). Peu de modèles théoriques prennent en compte à l'heure actuelle ces effets de changement de valence avec les défauts (Parlebas 1979). Les conséquences physiques de tels défauts seront l'observation de déviations par rapport aux lois du composé parfait. Par exemple : à cause de la présence de défauts paramagnétiques, la susceptibilité à la transition magnétique peut ne pas présenter un maximum ou un point d'inflexion, la résistivité peut présenter à l'état métallique une remontée anormale à BT (cf. nos mesures sur TmS, ch. III) et, lors d'une transition métal-isolant comme celle de TmSe, la limitation de la résistivité à très basses températures peut provenir d'un niveau d'impureté (cf. ch. VI).

Une question intéressante mais non résolue est celle de la possibilité de défauts intrinsèques liés à la structure électronique elle-même : une telle situation a été envisagée pour Yb (Ribault 1978).

## PREMIERE PARTIE

MONOCHALCOGENURES DE THULIUM : TmS, TmSe, TmTe ;

ALLIAGES DILUES  $Y_{1-x}Tm_xSe$ , ALLIAGES  $TmSe_{1-x}Te_x$





C H A P I T R E    I I

---

GENERALITES SUR TmSe, TmS ET TmTe

II.1 - Paramètre de maille\*

Le diagramme de la figure II.1 représentant le paramètre de maille  $a_0$  des monochalcogénures de terres rares en fonction du numéro atomique,  $a_0 = f(z)$ , montre que le cas du thulium est singulier.

. Le paramètre de maille de TmS est toujours trouvé égal à 5,42 Å (Bucher et al. (1970, 1975), Ott et al. (1977a), Holtzberg) ou très proche de cette valeur (5,412 Å, Iandelli (1961), 5,417 Å, Koehler et al. (1979)), ce qui correspond à un état trivalent du thulium (cf. la courbe  $a_0 = f(z)$  relative aux sulfures sur la figure II.1).

. Par contre, dans le cas de TmSe, le paramètre de maille correspond à un état intermédiaire entre trivalent et divalent. Par interpolation sur la courbe  $a_0 = f(Z)$  relative aux séléniures, le paramètre de maille de  $Tm^{3+}Se$  doit être 5,64 Å. Cela s'obtient effectivement dans les échantillons non stoechiométriques où les lacunes de Tm peuvent atteindre une valeur de l'ordre de 20 % (Holtzberg et al, 1979). Les composés proches de la stoechiométrie ont par contre un paramètre de maille de l'ordre de 5,71 à 5,715 Å (Bucher et al. 1975, Batlogg et al. 1977, 1979a, Holtzberg et al. 1979), ce qui correspond à un écart par rapport à la courbe  $a_0 = f(Z)$ .

. Enfin, pour TmTe,  $a_0$  est situé sur un pic de la courbe  $a_0 = f(Z)$  des tellurures et ce composé est considéré comme 2+. En fait,  $a_0$  peut varier dans d'importantes proportions, sans doute en fonction de la stoechiométrie comme pour TmSe. Ainsi Iandelli (1964) a obtenu  $a_0 = 6,049$  Å, tandis que Bucher et al. (1970, 1975) donnent  $a_0 = 6,346$  Å.

Ces différents composés se distinguent par leur couleur : TmS est doré, la couleur de TmSe va de bronze foncé à l'état stoechiométrique à bleu à l'état  $Tm^{3+}$  en passant par rouge-cuivre, pourpre et violet. TmTe est gris argent ou gris-bleu à l'état non oxydé et devient noir à l'air car il s'oxyde assez facilement.

\* Tous ces composés cristallisent dans une structure cubique faces centrées de type NaCl.

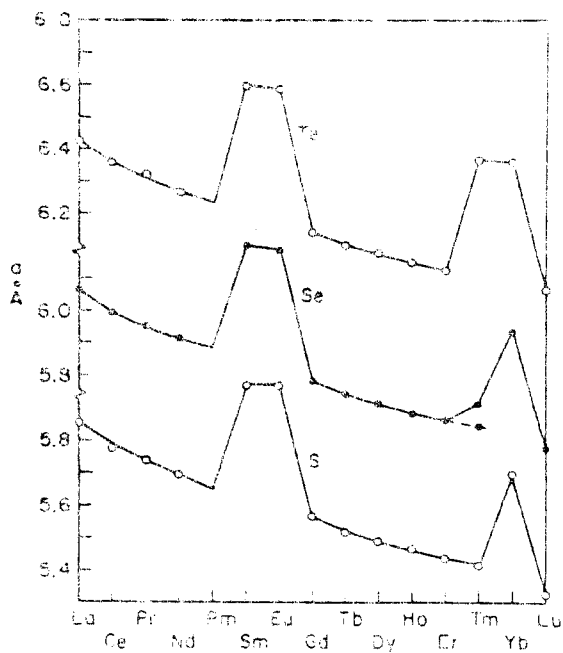


Fig. II.1 - Paramètre de maille  $a_0$  des monochalcogénures de terre rare. Structure cristalline de type NaCl. Le paramètre  $a_0$  de TmSe peut varier à cause d'un excès en Se (Bucher et al<sup>0</sup> 1975).

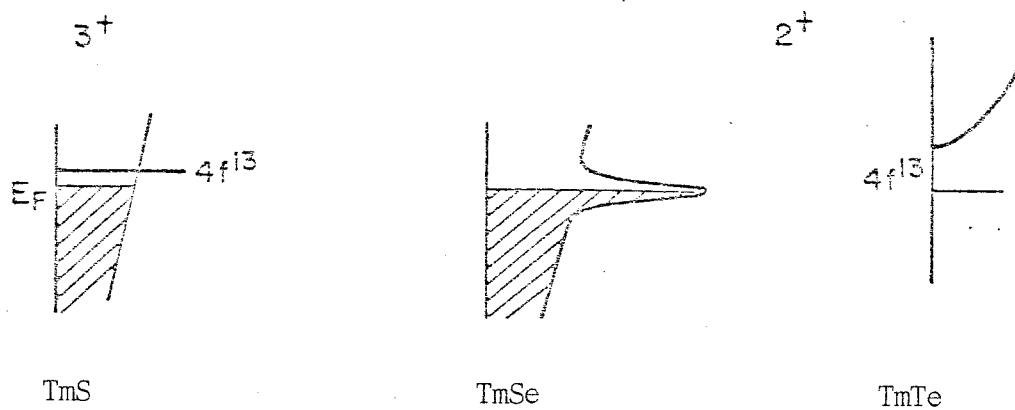


Fig. II.2 - Schéma de bandes des monochalcogénures de Tm (Batlogg et al, 1980b).

## II.2 - Structures électroniques

La structure électronique du thulium trivalent est  $4f^{12}$  avec une configuration  $^3H_6$  ; dans le cas de TmS le niveau  $4f^{13}$  proche est légèrement au-dessus du niveau de Fermi de la bande de conduction 5d-6s, tandis que, pour TmSe le niveau  $4f^{13}$  sera pratiquement au niveau de Fermi et que pour TmTe, il sera fortement en dessous du niveau de Fermi, c.f. les schémas de la figure II.2 empruntés à Batlogg et al. 1980.

## II.3 - Survol des propriétés magnétiques

La susceptibilité haute température de TmS, TmSe et TmTe suit une loi de Curie-Weiss et la valeur de la constante de Curie  $C_M$  traduit leur état de valence. La valeur de  $C_M$  de TmS est trouvée proche de celle de l'ion libre  $Tm^{3+}$  :  $C_M = 7,15$  uem/mole, soit un moment  $p_{eff} = 7,56 \mu_B$  et celle de TmTe proche de  $Tm^{2+}$  :  $C_M = 2,57$  uem/mole, soit  $p_{eff} = 4,54 \mu_B$ . Mais on remarquera avec Bucher et al (1975) que jamais  $C_M$  n'atteint exactement ces valeurs théoriques (c.f. le tableau III.1 où sont reportés les résultats de ces auteurs). Quant à la constante de Curie de TmSe, elle est intermédiaire : voisine de 5 uem/mole à la stoechiométrie, elle augmente jusqu'à une valeur proche de celle du  $Tm^{3+}$  lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie.

TABLEAU II .1

Valeurs tirées des courbes de susceptibilité par Bucher et al.(1975)..

	$p_{eff}$	$T_N$ (K)	$\theta_p$ (K)
TmS	7,19	5,2	- 25
TmSe	6,32	1,85	- 33
TmTe	4,96	0,21	0

On doit également à Bucher et al (1970, 1975) d'avoir découvert que ces composés s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température (c.f. tableau II .1). Dans une symétrie cubique  $Tm^{3+}$  est un ion non Kramers, son état fondamental est un singulet  $\Gamma_1$  non magnétique (Lea et al.1962). Cependant, dans un composé de terre rare, il peut y avoir compétition entre l'interaction d'échange due aux ions de terres rares et les effets du champ cristallin (c.f. Cooper et Vogt 1971). Si les interactions d'échange sont suffisamment importantes devant les effets de champ cristallin, il est possible de voir apparaître un ordre magnétique qui peut subsister même à  $T = 0$ . L'apparition d'un ordre antiferromagnétique n'est donc pas surprenante dans le cas d'un composé de valence entière (ou presque entière) comme  $TmS$  et  $TmTe$ , mais  $TmSe$  reste à ce jour le seul composé de terre rare de valence intermédiaire qui s'ordonne magnétiquement. Dans le cas de  $TmS$  et  $TmSe$ , Bucher et al ont montré également que cette transition se manifeste par un pic de la chaleur spécifique (fig. II .3) et Ott et al.(1977a) ont observé un pic du coefficient de dilatation thermique (fig. II .4).

Un autre aspect important des propriétés magnétiques de ces composés réside dans la variation de leur aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique à basse température et en particulier celle de  $TmSe$ . Trois courbes  $M(H)$  à 1,4 K typiques de ces composés, citées dans Chouteau et al. (1977) et Peña (1979), sont représentées sur la figure II .5. Celle de  $TmSe$  est relative à un échantillon stoechiométrique, à  $T < T_N$ ; on constate que  $M$  présente un saut pour un champ critique  $H_c$  de l'ordre de 5 kOe, caractéristique d'une transition métamagnétique entre un état antiferromagnétique ( $H < H_c$ ) et un état ferromagnétique ( $H > H_c$ ). Lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie, ce saut d'aimantation à  $T < T_N$  se produit pour un  $H_c$  de plus en plus élevé et se transforme progressivement en une simple courbure vers le haut (figure II .6). On voit sur les figures II.5 et II.6 que la courbe  $M(H)$  de  $TmS$  présente également une légère courbure positive pour  $H_c \approx 20$  kOe à 1,4 K (donc à  $T < T_N$ ). Comme on le reverra plus loin (ch. IV) on observe un comportement analogue dans  $TmSe$  stoechiométrique à  $T > T_N$ . La variation de  $M(H)$  sous champs intenses est très semblable pour les trois monochalco-

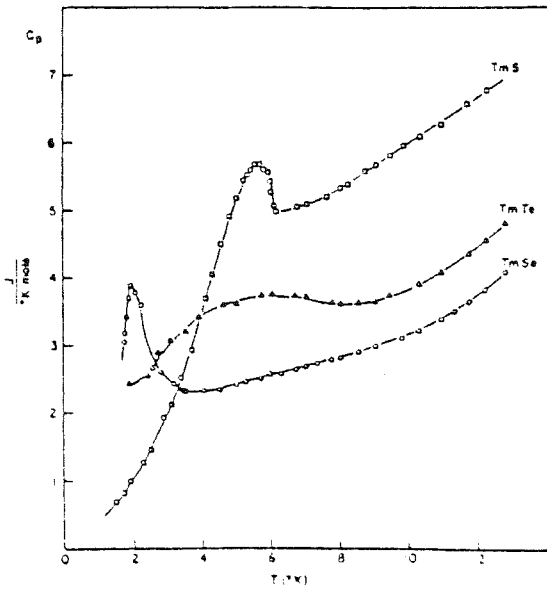


Fig. II.3 - Chaleur spécifique des monochalcogénures de thulium entre 1,7 K et 15 K (Bucher et al. 1975)

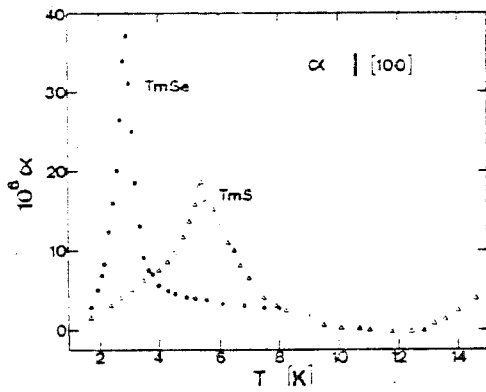


Fig. II.4 - Coefficient de dilatation thermique de TmSe entre 1 et 8 K et de TmS entre 1 et 15 K (Ott et al, 1977a).

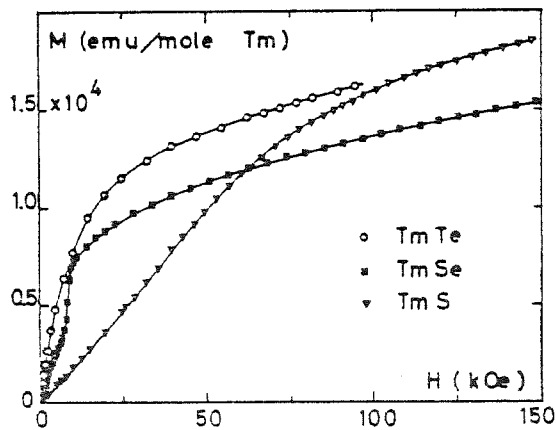


Fig. II.5 - Aimantation en champs intenses ( $H \parallel [100]$ )  $T = 1.4$  K (Peña, 1979).

généres, comme on le constate sur la figure II .5 ; la susceptibilité finale et les valeurs de M à 150 kOe sont du même ordre de grandeur. Un rappel plus détaillé des propriétés magnétiques sera fait au fur et à mesure des besoins dans les chapitres suivants.

#### II.4 - Effets de champ cristallin

##### TmS

Dans ce cas la présence de l'ordre magnétique ne permet pas d'effectuer une mesure simple du découplage des niveaux de champ cristallin. Le pic de la dilatation thermique (Ott et al.1977a) au voisinage de  $T_N$  (fig. II .4) masque la contribution beaucoup plus faible qui est attendue d'un effet de champ cristallin. Les niveaux de champ cristallin du fondamental  $J = 6$  de  $Tm^{3+}$  ont été bien déterminés dans le cas des pnictures de thulium (voir par exemple Sugawara et al (1975)). Le niveau fondamental est le singulet  $\Gamma_1$  non magnétique et le premier niveau de champ cristallin le triplet  $\Gamma_4$  (fig. II .7). Dans TmSb par exemple (Birgeneau et al.1971, Sugawara et al .1975 , Ott et Lüthi 1977b) la différence d'énergie entre  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4$  est  $\Delta = 25$  K, le splitting total étant de 200 K. En supposant pour TmS un schéma de niveaux analogue, Bucher et al (1975) estiment à partir de l'entropie (tirée de leur mesure de chaleur spécifique de ce composé)  $\Delta = 16$  K, et, à partir de mesures d'alliages dilués de Tm dans LuS,  $\Delta = 32$  K. Ces estimations sont confirmées par les mesures de RPE de Huang et Sugawara (1977) qui, à partir de la variation thermique de la raie de  $Gd^{3+}$  dilué dans TmS, obtiennent  $\Delta = 15 \pm 3$  K. Ce chiffre d'une quinzaine de degrés semble donc être un bon ordre de grandeur de l'écart entre les niveaux  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4$ .

##### TmSe

Aucune expérience n'a permis d'observer des effets de champ cristallin dans TmSe pour  $T > T_N$  ( $\sim 3$  K). La constante élastique mesurée par Ott et al 1977a) est tout à fait normale et ne présente aucune anomalie due au champ cristallin. De même, le coefficient de dilatation  $\alpha$  mesuré jusqu'à 8 K ne présente aucun effet visible de champ cristallin (fig. II .4).

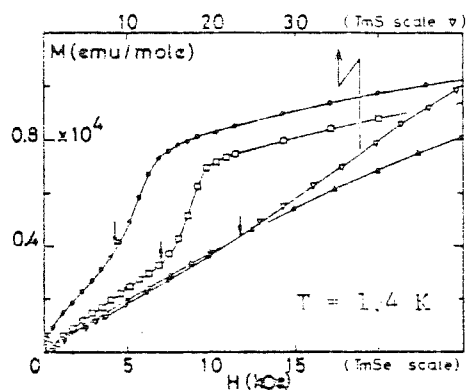


Fig. II.6 - Mesures d'aimantation sur différents échantillons de TmSe et TmS. Echelle du bas :  
 (●) TmSe 75I32,  $a_c = 5.706 \text{ \AA}$   
 (▲) TmSe 75I192,  $a_c = 5.688 \text{ \AA}$   
 (◻) TmSe B999,  $a_c = 5.685 \text{ \AA}$ , Echelle du haut : (▽) TmS,  $a_c = 5.42 \text{ \AA}$   
 (Chouteau et al, 1977).

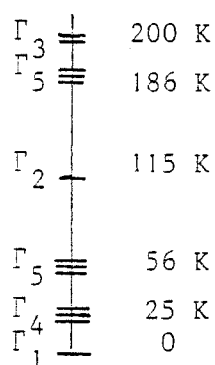


Fig. II.7 - Niveaux de champ cristallin du fondamental  $J = 6$  de  $Tm^{3+}$ , déterminés par Birgeneau et al, 1971.

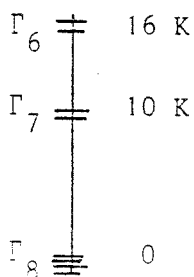


Fig. II.8 a (Ott et al, 1977b)

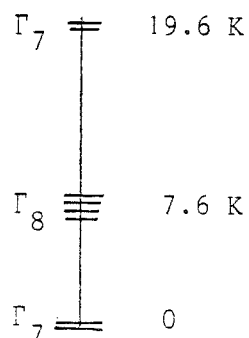


Fig. II.8 b (Triplett et al, 1978)

Niveaux de champ cristallin de  $Tm^{2+}$  dans TmTe.

La magnétostriction (Batlogg et al.1979a) donne une variation de signe opposée à celle que l'on attendrait d'un effet de champ cristallin.

En diffraction de neutrons, des effets dus au champ cristallin donneraient une structure dans la raie inélastique (ou plusieurs raies inélastiques) à basses températures ; or, Lowenhaupt et Holland-Moritz (1979) ne trouvent qu'une seule raie inélastique large qui ne devient discernable qu'à partir du moment où la largeur de la raie quasi élastique se met à décroître ( $T < 80$  K) ;

On attribue généralement cette absence d'effets de champ cristallin à l'état de valence intermédiaire (cf. les cas de  $\text{CePd}_3$  et  $\text{CeSn}_3$ , Holland-Moritz et al.1977, Loewenhaupt et al.1979).

#### TmTe

Pour ce composé, Ott et al(1977b) déduisent, à partir des constantes élastiques, le schéma de niveaux de  $\text{Tm}^{2+}$  représenté sur la figure II .8a, qui permet de bien expliquer également leurs résultats de dilatation thermique et de magnétostriction. A partir de mesures d'effet Mössbauer, Triplett et al (1978) obtiennent un schéma différent (fig. II .8b) mais où le découplage total est du même ordre de grandeur. L'anomalie de chaleur spécifique de TmTe au voisinage de 6 K (fig. II .3) est probablement due au champ cristallin.

#### II.5 - Mesures optiques

Les auteurs de mesures optiques récentes : Suryanarayanan et al (1975) (absorption, réflectivité infrarouge et photoémission UV sur TmTe), Batlogg et al. (1976a,1977a) et Clayman et al (1977) (réflectivité infrarouge sur les 3 composés) Campagna et al (1976) (XPS sur TmS et TmSe) sont d'accord pour reconnaître le caractère métallique et trivalent de TmS, semiconducteur et divalent de TmTe et l'absence de fluctuation de valence dans ces deux composés. Dans le cas de TmSe, les mesures



de réflectivité infrarouge (Batlogg et al, 1976a, 1977 ; Clayman et al. 1977) de même que celle de la photoémission UV (Campagna et al 1978) ne donnent aucune information sur la couche 4f, donc sur l'état de valence.

Par contre l' XPS (Campagna et al, 1974, 1976, 1978) et l'absorption X ( Launois et al 1980) ont montré la présence simultanée de deux états de valence . La détermination de la valence dans le cas particulier de TmSe sera discutée au chapitre IV.

### II.6 - Premières mesures des propriétés de transport

Elles sont dues à Bucher et al (1975) et représentées sur les figures II .9 et II .10. La résistivité de TmS possède un maximum à 14 K et une anomalie à peine visible à  $T_N$ . Aucune anomalie n'apparaît à  $T_N$  dans celle de TmSe. Le tracé de  $\text{Log } \rho$  en fonction de  $10^3/T$  de la figure II .10 montre que la résistivité de TmTe obéit, pour  $T \gtrsim 250$  K, à une loi d'activation (avec  $\Delta E = 0,2$  eV pour  $\rho \propto \exp(\Delta E/kT)$ ), ce qui n'est pas le cas de celle de TmSe. Clayman et al (1977) ont publié des résultats analogues à ceux de Bucher et al pour TmS et TmSe, mais assez différents pour TmTe. L'ensemble des résultats que l'on peut collecter dans la littérature montre d'ailleurs que  $\rho$  de TmTe dépend fortement de  $a_0$  et le cas de ce composé mérite d'être traité dans un chapitre à part (ch.XD). Enfin, le pouvoir thermoélectrique de TmS et TmSe (Jaccard 1976, Jaccard et al 1979) entre 300 K et 0,05 K montre des variations importantes avec, en particulier, un changement de signe au voisinage de  $T_N$  (fig. II .11).

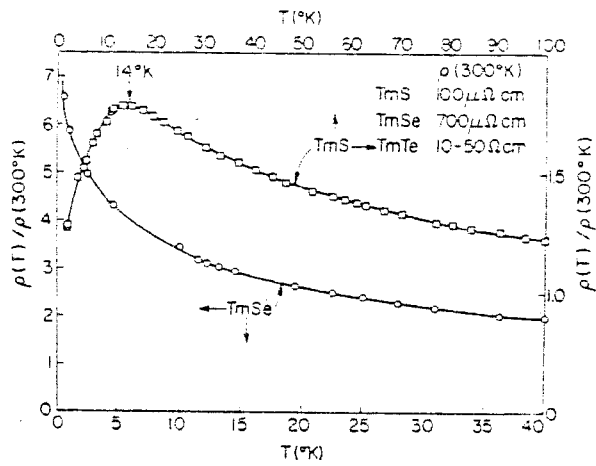


Fig. II.9 - Résistivité de TmS et de TmSe entre 1 K et 40 K (Bucher et al, 1975).

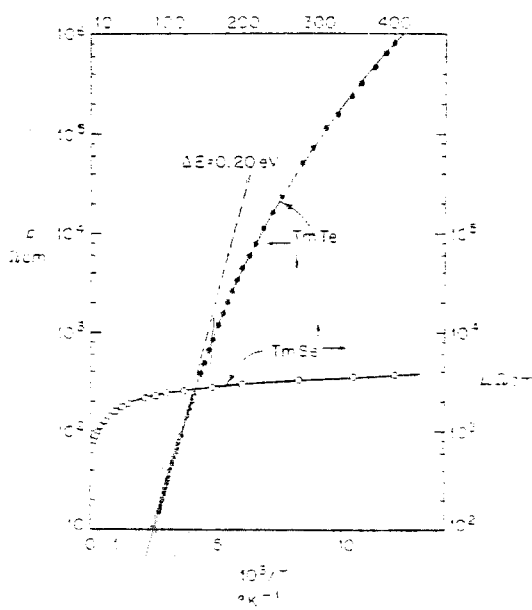


Fig. II.10 - Résistivité de TmTe et de TmSe en fonction de  $1/T$  (Bucher et al, 1975).

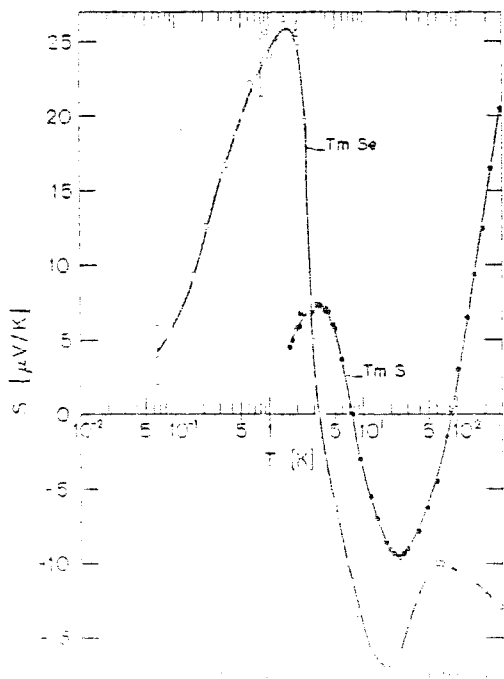


Fig. II.11 . Pouvoir thermo-électrique de TmS et de TmSe. (Jaccard et al. 1979)

C H A P I T R E   I I I

---

TmS : COMPOSÉ OÙ LA VALENCE DU THULIUM EST PRESQUE ÉGALE À 3

Avant d'exposer nos mesures de propriétés de transport de TmS, afin de comprendre la discussion de celles-ci, et en particulier la magnéto-résistance, nous ferons un rappel de quelques propriétés magnétiques.

III.1 - Propriétés magnétiques

Koehler et al (1979) ont déterminé récemment aux neutrons la structure magnétique de TmS dans l'état ordonné : cette structure complexe est multi-domaines et est semblable à celle de CeAl<sub>2</sub> : c'est une structure de type II modulée ; la modulation est incommensurable, de vecteur de propagation  $\vec{k} = 1/2 + \tau, 1/2 - \tau, 1/2$ . Les moments sont dirigés suivant la direction  $11\bar{2}$ . La structure de CeAl<sub>2</sub> (Barbara et al, 1977, 1979) est représentée sur la figure III.1. Dans le cas de TmS la seule différence est  $\tau = 0,08$  contre  $\tau = 0,112$  dans CeAl<sub>2</sub>. A 1,7 K en considérant que tous les atomes de Tm sont identiques, le moment magnétique en champ nul est de  $4,0 \mu_B$ .

Dans le tableau III.1 ci-dessous, nous comparons les propriétés magnétiques d'échantillons de paramètre de maille quasi identique ( $a_0 \simeq 5,42 \text{ \AA}$ ), mais d'origine différente : Bucher, F. Holtzberg : bain n° 74I24 utilisé pour mesures magnétiques par O. Peña (1979), pour nos mesures de propriétés de transport, et en chaleur spécifique à TBT (Holtzberg et al 1977) ; bain n° 76I14 utilisé pour la détermination de la structure magnétique aux neutrons susceptibilité mesurée à IBM (fig. III.2).

	éch. 74I24	éch. 76I14
	Bucher et al (1975)	O. Peña (1979)
		Koehler et al (1979)
Température du maximum de $\chi$	5,2 K	$\approx 7 \text{ K}$
$C_M$ (uem/mole entre 100 et 300 K)	6,17	5,59
$P_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	7,19	6,66
		$\approx 5 \text{ K}^*$
		6,04
		6,95

Tableau III.1

voir les commentaires sur ce tableau à la page suivante.

\* La température d'ordre trouvée aux neutrons (Koehler et al, 1979) est différente de celle obtenue par susceptibilité : Si les mesures ont été faites sur un autre morceau d'échantillon provenant du même bain, cet écart peut être attribué au moins en partie, à une inhomogénéité de ce bain. On peut également imaginer que l'apparition de l'ordre ne coïncide pas avec le pic de susceptibilité.

La courbe de susceptibilité (fig. III.2) s'interprète dans un modèle d'ion  $Tm^{3+}$  avec état fondamental singulet comme la courbe d'un composé à magnétisme induit. Des mesures magnétiques sous pression sur des échantillons polycristallisés (Missel et al, 1977) ont montré une variation positive de la température d'ordre  $\frac{dT_o}{dP} = + 0,15 \text{ K/kbar}$  et une très faible dépendance de  $\chi_o$  en pression à 4,2 K.

On a vu au chapitre précédent (fig. II.5 et II.6) que la courbe d'aimantation présente une légère courbure positive au voisinage de 20 à 25 kOe correspondant au début du passage à l'état ferromagnétique.

### III.2 - Caractérisation et montage des échantillons

Nous avons mesuré 2 échantillons monocristallins de  $TmS$  provenant du bain 74I24 dont les caractéristiques figurent au tableau III.1 (les détails de préparation sont décrits dans l'annexe 1). Ces deux échantillons que nous appellerons A et B sont les deux parties adjacentes d'un même monocristal, séparées par clivage avec des faces très parallèles. Les contacts électriques ont été réalisés par des soudures à l'indium et disposés selon le schéma de la figure III.3.

Dimension des échantillons

	échantillon A	échantillon B
épaisseur	0,35 mm	0,90 mm
largeur	~ 1,60 mm	~ 1,25 mm
longueur totale	~ 1,25 mm	~ 1,90 mm
$l_{12}$	0,85 mm	0,85 mm
$l_{34}$	0,63 mm	1,13 mm

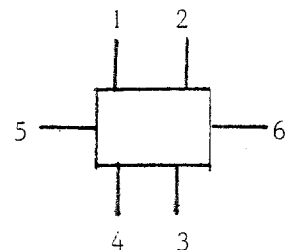


Fig. III.3

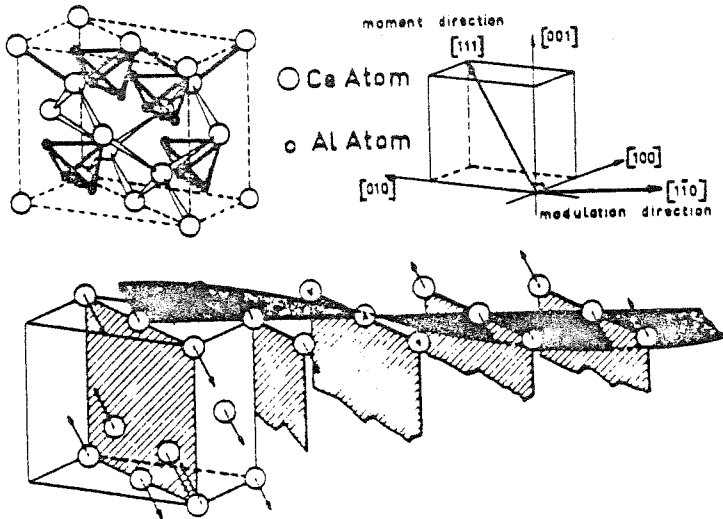


Fig. III.1 - Structure magnétique de  $\text{CeAl}_2$  (Barbara et al 1977, 1979).

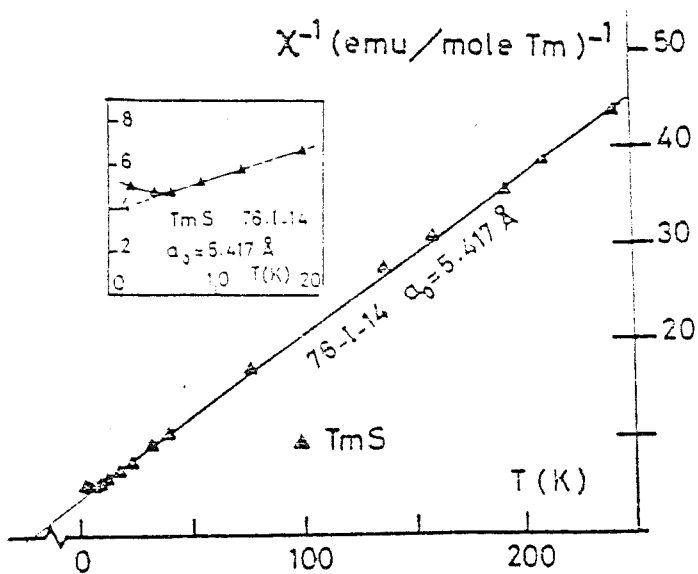


Fig. III.2 - Inverse de la susceptibilité de TmS en fonction de T (Chouteau et al, 1979).

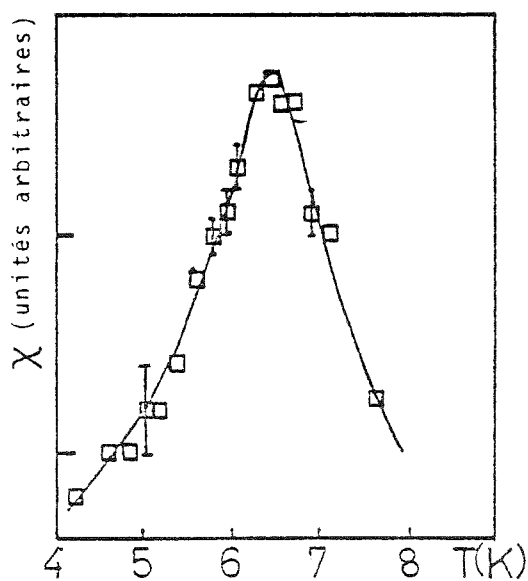


Fig. III.4 - Susceptibilité de TmS en fonction de T. Nos mesures (Ech. B)

Ces échantillons sont parmi les premiers que nous ayons mesurés et leurs soudures ont été faites aux ultrasons par O.Gorochov. L'échantillon A était bloqué par du stycast.

En géométrie classique, nous avons utilisé pour les prises de tension les contacts 1 2 (courbes  $A_1$  et  $B_1$ ) ou 3 4 (courbes  $A_2$  et  $B_2$ ) et pour les amenées de courant 5 et 6; en Van der Pauw (voir annexe 2), nous utiliserons 1, 2, 3 et 4. Comme les échantillons d'origine différente peuvent avoir une température d'ordre différente (cf. Tableau III.1), nous avons donc mesuré la susceptibilité alternative entre 4 et 10 K de l'échantillon B. Son maximum de susceptibilité est situé à 6,45 K (fig. III.4)

### III.3 - Résistivité

#### III.3.1 - Description des résultats

Nous avons mesuré les échantillons A et B entre 1,2 K et 300 K et l'échantillon B au-dessous de 1,2 K jusqu'à 20 mK dans une géométrie classique (Berger et al 1977) (Fig. III.5). Nos mesures sont en bon accord avec les résultats obtenus par Penney à  $T \gtrsim 5$  K par la méthode de Van der Pauw sur un échantillon du même bain.

Dans la zone de la température d'ordre ( $4 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ ) nous avons remesuré ultérieurement l'échantillon A en Van der Pauw (fig. III.6).

Nous pouvons remarquer qu'à la température d'ordre la courbe de résistivité présente un accident léger en Van der Pauw, beaucoup plus accentué en mesure classique comme si la géométrie Van der Pauw opérait une moyenne sur les effets au voisinage de la température d'ordre.

La méthode de Van der Pauw fournit en général assez précisément la valeur absolue de la résistivité puisque la seule dimension géométrique dont celle-ci dépend est l'épaisseur de l'échantillon. Notre mesure par cette méthode a donné à 300 K une résistivité de  $90 \mu\Omega\text{cm}$  avec une précision que l'on peut estimer de l'ordre de 10 %. Nous avons donc normalisé toutes nos courbes à cette valeur.

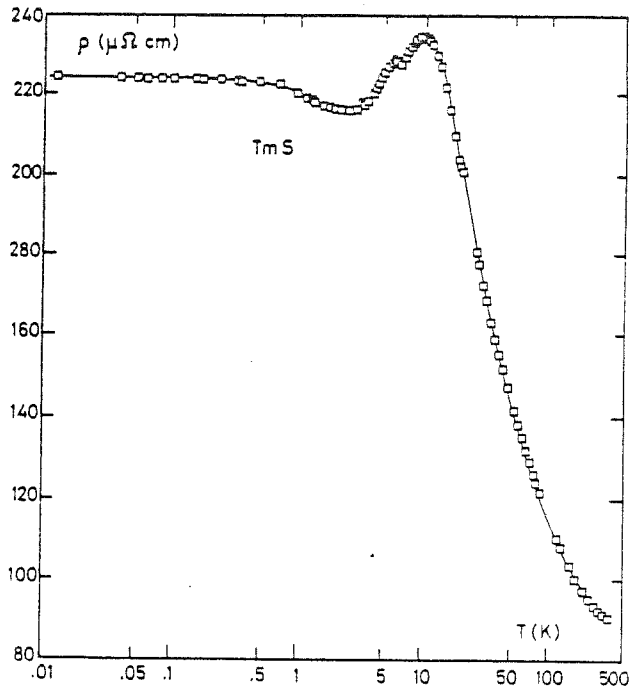


Fig. III.5 - Résistivité de TmS en fonction de  $T$  entre 10 mK et 300 K. Nos mesures (Berger et al. 1977)

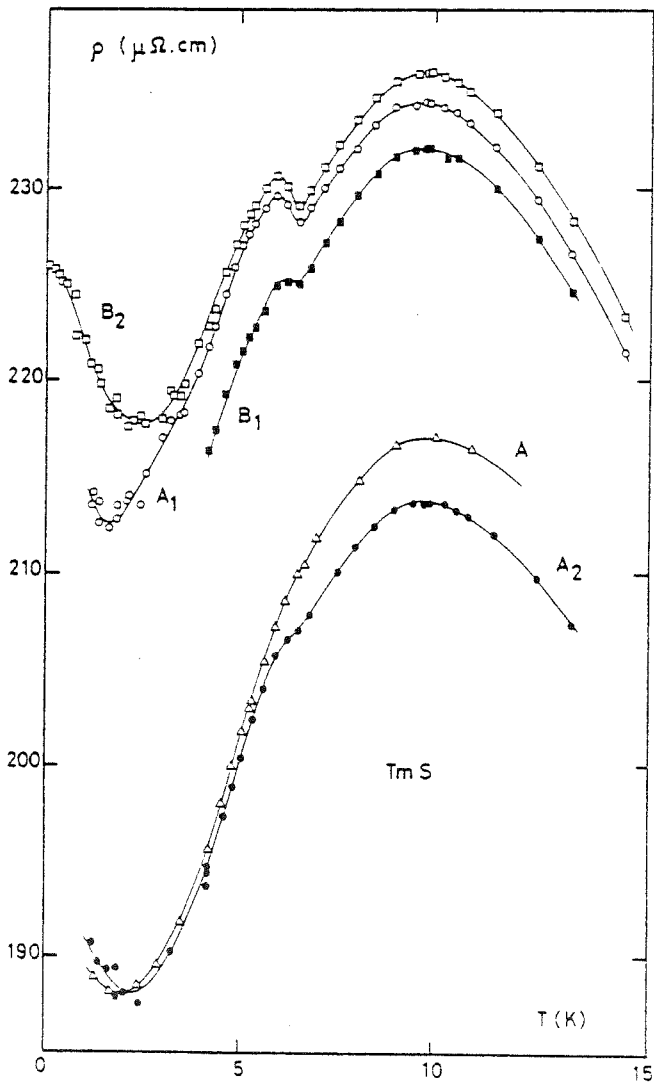


Fig. III.6 - Résistivité au-dessous de 15 K de 2 échantillons de TmS, A et B, A correspond à la mesure en Van der Pauw, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, aux mesures en méthode classique.

On observe cependant à basse température des différences entre plusieurs mesures d'un même échantillon. Celles-ci peuvent avoir plusieurs causes :

- 1) en méthode classique, les contacts de tension ne sont pas situés exactement sur des équipotentielles ;
- 2) en méthode de Van der Pauw, les positions des contacts utilisés n'étaient pas idéales, l'idéal étant les 4 coins du monocristal ;
- 3) la possibilité d'une inhomogénéité des échantillons, confirmée par le fait qu'en Van der Pauw, on observait une variation du rapport des deux résistances avec la température ou le champ magnétique.

Notre valeur de  $90 (\pm 10) \mu\Omega\text{cm}$  à l'ambiante est en bon accord avec celle de  $80 \mu\Omega\text{cm}$  obtenue par Penney sur un échantillon du même bain et celle de  $100 \mu\Omega\text{cm}$  obtenue par Bucher et al (1975) et par Clayman et al (1977). Par contre, celle reportée par Andres et al, 1978 (plus de  $200 \mu\Omega\text{cm}$ ) paraît anormalement élevée en raison sans doute de leur technique de mesure (pertes radiofréquence).

A titre de comparaison, voici, tirées de la littérature, les résistivités à l'ambiante de sulfures de terre rare (TS)  $3+$  normaux, sans électron f :

$$\text{YS} \begin{cases} 34 \mu\Omega\text{cm} \text{ (IBM, rapport interne 1971)} \\ 25 \mu\Omega\text{cm} \text{ (Penney et Holtzberg 1975)} \end{cases}$$

LaS stoechiométrique.

$$\begin{aligned} & 90 \mu\Omega\text{cm} \text{ (Hauger et al 1976)}^* \\ & 42 \mu\Omega\text{cm} \text{ (IBM rapport interne 1971 et Chouteau et al 1976)} \\ & 45 \mu\Omega\text{cm} \text{ (Vasil'ev et al 1978)} \end{aligned}$$

et celle d'un composé  $3+$  avec électrons f :

$$\begin{aligned} & \text{GdS stoechiométrique } 47 \mu\Omega\text{cm} \text{ (IBM rapport interne 1971)} \\ & \text{GdS}_{0,97} \text{ (proche de la stoechiométrie)} \approx 90 \mu\Omega\text{cm} \text{ (Hauger et al 1976)}. \end{aligned}$$

\* Dans le cas de LaS, Hauger et al ont publié également la résistivité d'un échantillon avec défaut de soufre :  $\rightarrow \rho_{300} \approx 40 \mu\Omega\text{cm}$  et d'un troisième avec défaut de lanthane  $\rightarrow \rho_{300} \approx 140 \mu\Omega\text{cm}$ .



On peut dire que, malgré la dispersion des mesures, la résistivité de TmS à l'ambiante est du même ordre que celle de GdS, composé 3+ "normal". Mais c'est dans sa variation thermique que la résistivité de TmS diffère de celle d'un tel composé. La résistivité de GdS (à  $T > T_N$ ) décroît avec  $T$  comme celle de YS et LaS.

La résistivité de TmS entre 300 K et 20 mK présente une variation assez étonnante.

1) Une remontée entre 300 K et 10 K avec un comportement quasi-logarithmique entre 15 K et 40 K.

2) Un maximum de résistivité qui, d'après nos résultats se situe à 10 K et a une valeur moyenne de  $225 \pm 11 \mu\Omega\text{cm}$ . A titre de comparaison, on peut relever dans les résultats de Bucher et al (1975) un maximum de  $177 \mu\Omega\text{cm}$  à 14 K, dans ceux de Clayman et al (1977)  $\rho_{\text{max}} \approx 190 \mu\Omega\text{cm}$  et  $T_{\text{max}} \approx 13 \text{ K}$  et d'Andres et al (1978),  $T_{\text{max}} \approx 20 \text{ K}$ .

3) L'accident de résistivité à  $T_N = 6,5 \text{ K}$  que nous avons mentionné ci-dessus.

4) Un minimum de résistivité à  $T \approx 2 \text{ K}$  puis une légère remontée suivie à plus basse température d'un plateau.

Nous allons discuter en détail ces différents points.

### III.3.2 - Résistivité haute température

En ce qui concerne la partie haute température (entre 300 K et  $T_{\text{max}}$ ), si on soustrait la composante due aux phonons de la résistivité d'un TS "normal" par exemple YS ou LaS, la résistivité résultante,  $\Delta\rho$ , varie de manière logarithmique avec la température sur une zone un peu plus étendue 15 à 50 K environ avec une pente inchangée\*quelles que soient les valeurs soustraites (fig. III.7). Une déviation positive à cette loi logarithmique survient cependant à haute température montrant soit que toute la contribution du réseau n'a pas été prise en compte, soit que la loi logarithmique n'est plus suivie. Il paraît difficile de trancher entre ces deux possibilités. La déviation est d'autant plus faible que les valeurs soustraites sont plus grandes ; il paraît cependant difficile de soustraire davantage que la résistivité de LaS stoechiométrique de Hauger et al, sous peine de voir apparaître une déviation négative à la variation logarithmique.

\* La valeur de la pente logarithmique est de  $154 \mu\Omega\text{cm}$  par décade.

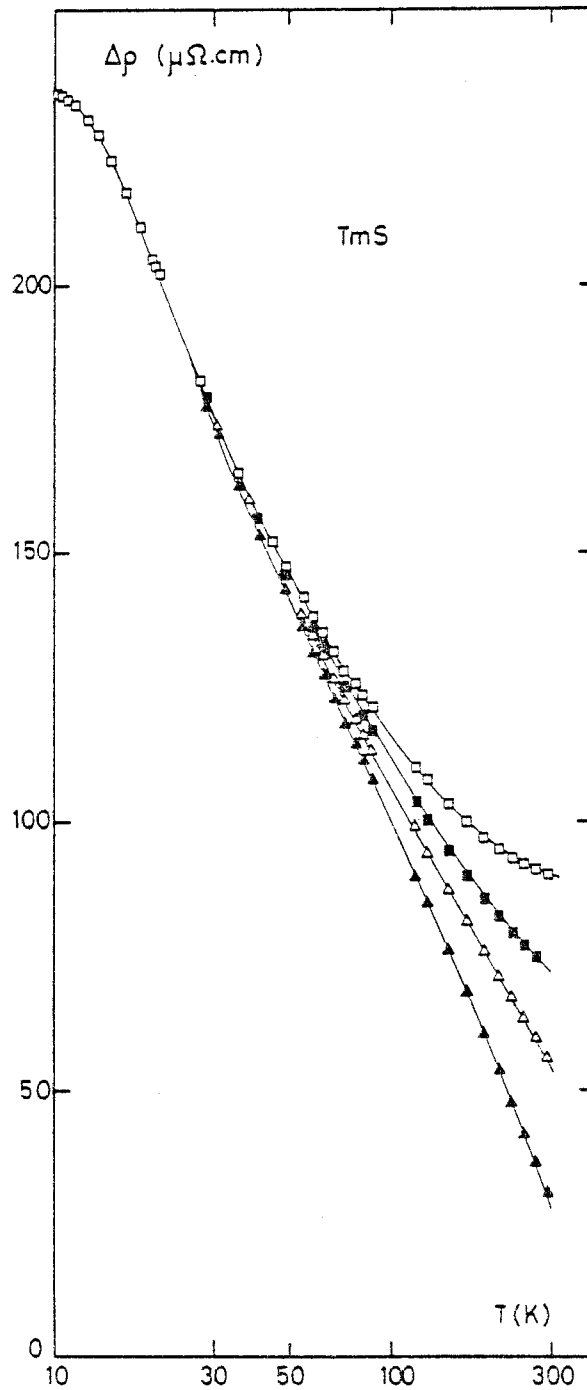


Fig. III.7 - Résistivité haute température de TmS après soustraction de la résistivité de réseau de  $\text{LaS}$  (Penney et Holtzberg, 1975 a),  $\text{LaS}$  (Chouteau et al, 1975),  $\text{LaS}$  (Hauger et al, 1976).

De plus, la résistivité de phonons de YS ou LaS ne peut représenter qu'imparfaitement celle de TmS étant données les différences qui existent entre les paramètres de maille et la densité électronique de ces composés.

Le graphique de la figure III.7 a cependant l'avantage de confirmer la remontée logarithmique de résistivité jusqu'à  $T_{\max}$  que nous pouvons attribuer à un effet Kondo du réseau des  $Tm^{3+}$  analogue à celui des  $Ce^{3+}$  observé dans la résistivité magnétique de  $CeAl_2$  (Nicolas-Francillon et al, 1972) de  $CeAl_3$  (Percheron et al 1973) et celui du  $Pr^{3+}$  dans  $La_{1-x}Pr_xSn_3$  (Lethuillier et Haen, Abou Aly et al, 1975). Le maximum et la chute de résistivité en dessous de celui-ci correspondent alors au dépeuplement des niveaux excités dus au champ cristallin. Dans  $CeAl_2$  et  $La_{1-x}Pr_xSn_3$ , la température de ce maximum est un peu inférieure à l'énergie  $\Delta$  qui sépare le fondamental du premier niveau excité de champ cristallin. Cela est vrai également pour TmS, où l'on a vu au chapitre II.4 que  $\Delta \sim 15$  K (c.f. tableau III.2). Remontée et maximum doivent pouvoir s'interpréter dans le modèle effet Kondo et champ cristallin de Cornut-Coqblin (1972). Conçu initialement pour le cas de  $CeAl_2$  et  $CeAl_3$ , ce modèle prévoit alors un second effet Kondo dû au doublet fondamental magnétique ; (on sait que cet effet disparaît à l'ordre antiferromagnétique dans  $CeAl_2$  et n'est pas observé dans  $CeAl_3$  ; c.f. chapitre I). Le cas de TmS est davantage à rapprocher de celui du système  $La_{1-x}Pr_xSn_3$  où le fondamental de champ cristallin du Pr est comme celui de Tm un singulet non magnétique et où l'effet Kondo n'a lieu que dans les niveaux excités de champ cristallin.

### III.3.3 - Le comportement à la température d'ordre

Contrairement à ce qui est observé dans  $CeAl_2$ ,  $PrSn_3$  et dans  $La_{1-x}Pr_xSn_3$  pour  $x \gtrsim 0,4$ , où il se produit une chute brutale de la résistivité à la température d'ordre magnétique, dans TmS l'accident à  $T_N$  ressemble plutôt à une contribution supplémentaire à la résistivité idéale due aux effets de champ cristallin. Nous pouvons rapprocher cet accident, au pic de résistivité au voisinage de la transition antiferromagnétique pour certaines terres rares lourdes y compris le thulium (B. Coqblin 1977) (ces terres rares s'ordonnant antiferromagnétiquement dans une structure modulée, l'accident ne se voit que dans une direction privilégiée du monocristal de maille hexagonale). Le comportement différent de la résistivité de TmS par rapport à  $CeAl_2$  et  $La_{1-x}Pr_xSn_3$  est

résumé dans le tableau III.2 où l'on compare les températures d'ordre magnétique, les températures du maximum de résistivité et l'énergie  $\Delta$  entre l'état fondamental et le premier niveau excité de champ cristallin.

	CeAl <sub>2</sub>	PrSn <sub>3</sub>	La <sub>0,5</sub> Pr <sub>0,4</sub> Sn <sub>3</sub>	TmS
T <sub>N</sub> (K)	3.8 (a)	8.5 (b)	3,1 (b)	5,2 - 7
$\Delta$ (K)	110 (d)	8,8 (e)	8,8 (b)	$\approx$ 15
T <sub>max</sub> (K) de $\rho_{\text{magn}}$	$\approx$ 80 (c)	8,5 (b)	7,3 (b)	10 - 14

Tableau III.2

a = Barbara et al.(1977)

b = Lethuillier et Haen (1975)

c = Nicolas-Francillon et al.(1972)

d = Cornut et Coqblin (1972) et Cornut (thèse,1976)

e = Genicon (thèse,1978)

Nous avons tracé  $\frac{d\rho}{dT}$  au voisinage de la température d'ordre (fig. III.8). Le minimum est très aigu mais seulement pour les parties d'échantillons présentant l'anomalie de résistivité la plus prononcée ; pour les autres, la forme de  $\frac{d\rho}{dT}$  reste la même mais beaucoup moins accentuée. Le minimum de  $\frac{d\rho}{dT}$  correspond bien ici à T<sub>N</sub> = 6,45 K déterminée par le maximum de susceptibilité. Nous pourrions essayer de rapprocher cette variation de la variation de la chaleur spécifique au voisinage de la température d'ordre (c.f. Fisher et Langer 1968), mais la situation est un peu plus complexe : l'accident de résistivité dû à l'ordre magnétique survient dans une zone de variation de la résistivité due à la fois à l'effet Kondo et au splitting de champ cristallin. Nous ne pourrions donc le faire que pour T < T<sub>N</sub>. Comme nous ne possédons pas la chaleur spécifique de notre échantillon dans cette région de température, nous avons essayé de reporter  $\frac{d\rho}{dT}$  en fonction du paramètre réduit  $t = \frac{T - T_N}{T_N}$ . On retrouve pour |t| > 0,1 une loi

classique  $\frac{\partial \rho}{\partial T} \propto t^{-1/2}$  ; nous ne pouvons obtenir la partie  $\frac{d\rho}{dT} \propto t^{-\alpha} \propto C_p$  (S. Alexander et al 1976) car nous n'avons pas assez de points de mesure dans la transition.

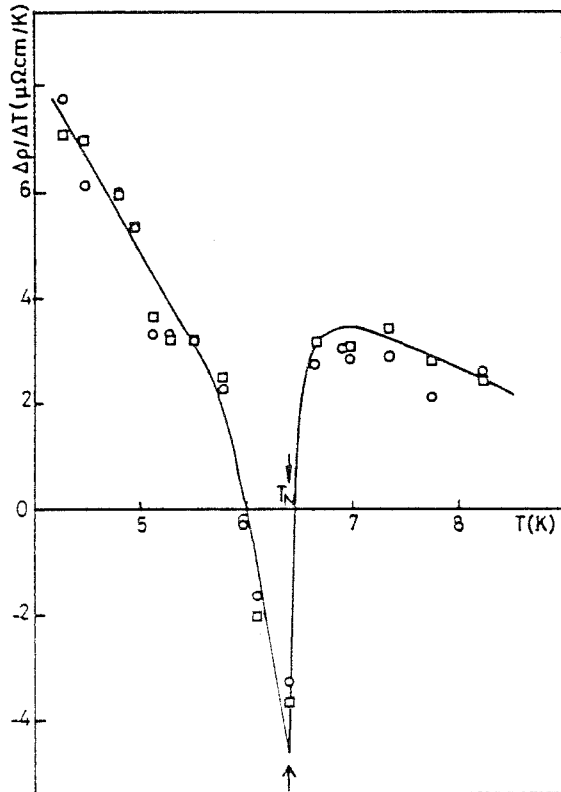


Fig. III.8 - Dérivée de la résistivité en fonction de la température au voisinage de la température d'ordre ( $T$  maximum de  $\chi = 6.45$  K) pour les 2 courbes de résistivité  $A_1$  et  $B_2$ .

### III.3.4 - La remontée de résistivité aux températures inférieures à 2 K

Cette remontée peut être attribuée soit à des centres paramagnétiques liés aux défauts (des  $Tm^{2+}$  par exemple), sites se trouvant en champ nul dans la structure modulée (Friedel et Hedman 1978), soit à une limitation de la conductivité par des défauts ou d'autres terres rares en impuretés.

### III.4 - Magnéto-résistance

#### III.4.1 - Résultats expérimentaux

Nous avons fait deux séries de mesures sur le même échantillon (échantillon A) en dessous de sa température d'ordre :

- en champ magnétique longitudinal ( $H // I // (100)$ ) jusqu'à  $H = 70$  kOe) à  $T = 4,2$  K et  $1,75$  K par une mesure de résistivité en géométrie "classique", la tension étant prise d'un côté ou de l'autre de l'échantillon (contacts 1,2 ou 3,4 de la fig. III.3) en champ croissant et décroissant (fig. III.9 et 10) ;
- en champ magnétique transverse ( $H \perp (100)$ ) en champs forts ( $H \leq 180$  kOe) au SNCI à  $T = 4,2$  K et  $1,43$  K dans une géométrie de Van der Pauw en champs croissants (fig. III.11).

Notre étude a été faite avant la découverte de la structure magnétique complexe de ce composé.

Sur les courbes  $\rho(H // I)$ , nous pouvons remarquer 3 points importants beaucoup plus marqués à  $1,75$  K qu'à  $4,2$  K :

- 1) à bas champ, un maximum de  $\rho(H)$  (donc une magnéto-résistance légèrement positive) situé entre 18 et 22 kOe suivant les positions des contacts ; on remarque aussi, au retour en champ nul, une résistivité plus forte que la résistivité d'origine (Fig. III.10) ;
- 2) une chute rapide de résistivité entre 20 et 40 kOe avec un phénomène d'hystérésis complexe, d'amplitude maximale vers 30 kOe ;
- 3) pour  $H \geq 40$  kOe :  $\rho$  varie plus lentement pendant que l'aimantation de l'échantillon tend lentement vers la saturation.

Expérimentalement, nous obtenons des valeurs absolues de  $\rho(H)$  différentes mais avec des allures de variation en température comparables selon que la tension est prise d'un côté ou de l'autre de l'échantillon à température donnée, ou que l'on se place à deux températures différentes.

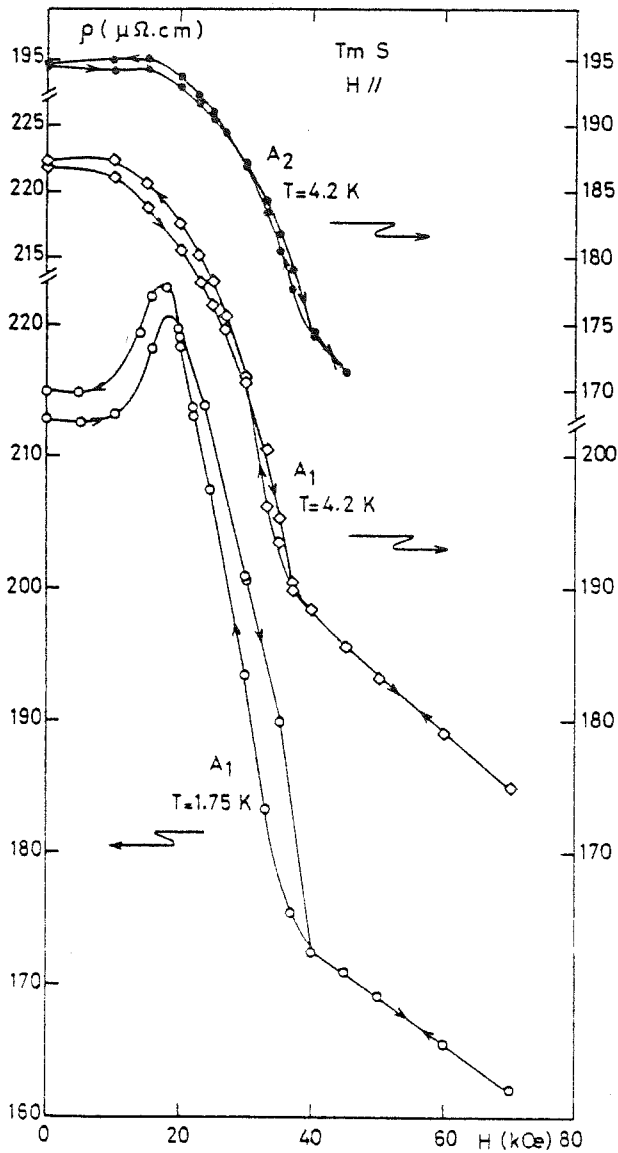


Fig. III.9 - Magnétorésistance longitudinale en fonction de  $H$  de TmS, échantillon A mesuré en méthode classique (2 résistances  $A_1$  et  $A_2$ ) à 4.2 K et à 1.7 K.

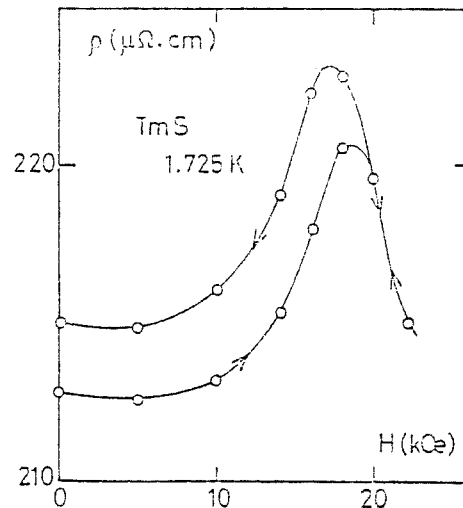


Fig. III.10 - Détail de la courbe de magnétorésistance longitudinale, à bas champ, à 1.7 K de  $A_1$ .

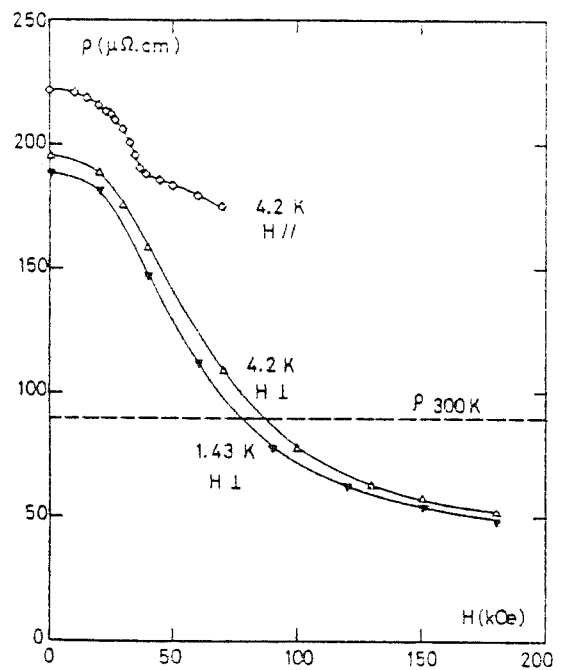


Fig. III.11 - Magnétorésistance à haut champ en fonction de  $H$  de TmS (échantillon A), soit longitudinale en mesure classique, soit transverse en Van der Pauw.

Les courbes en champ transverse en Van der Pauw (fig. III.11) n'ont été faites qu'en champ croissant; cette méthode ne nous permettait pas de voir s'il y avait hystérésis. De plus, leur variation est un peu différente (absence de cassure à 40 kOe par exemple) de celles en  $H // I$ . L'une de ces dernières est représentée sur la figure III.11 à titre de comparaison.

On peut s'interroger tout de suite sur l'origine de ces différences. Lors de l'étude d'un monocristal sous champ magnétique des paramètres supplémentaires interviennent : l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes de l'échantillon et la forme même de l'échantillon (champ démagnétisant). Nous présentons ici des courbes non corrigées du champ démagnétisant car une telle correction est très délicate à mettre en oeuvre ; elle paraît de toute façon insuffisante pour expliquer les différences observées. Une autre cause de distorsion des courbes peut résider dans la forme variée des équipotentielles par rapport au champ magnétique (vu le montage des échantillons, c.f. § III.2). Il faut aussi signaler la forte variation en champ du rapport  $R_1/R_2$  des résistances en Van der Pauw. Enfin, des différences de magnéto-résistance à haut champ, quand le composé est devenu ferromagnétique, peuvent s'expliquer par le fait que la direction des moments magnétiques par rapport au courant  $I$  est différente pour  $H // I$  ou  $H \perp I$ .

#### III.4.2 - Interprétation des résultats

La structure magnétique de TmS étant proche de celle de  $CeAl_2$ , nous pouvons interpréter les courbes en nous référant au diagramme  $H, T$  de  $CeAl_2$  (Parks et al 1979) à ceci près que la valeur de  $T_N$  et de  $H_C$  ferro sont différents et que, dans  $CeAl_2$ , le passage à l'état ferromagnétique se fait par une transition métamagnétique, avec un saut de la courbe  $M(H)$  à un  $H_C$  de 40 kOe (Barbara et al 1975) alors que, dans TmS, aucune expérience n'a montré jusqu'ici que le passage au ferromagnétisme constitue une véritable transition.

D'après la courbe d'aimantation (fig. II.5 et II.6), dans la zone  $H \lesssim 20$  kOe, l'échantillon reste antiferromagnétique. Il y a peut-être des modifications dans les domaines mais le passage à l'état ferromagnétique se fait plutôt à partir de 20 à 25 kOe (champ où se situe le point d'inflexion dans la courbe d'aimantation). Ce passage au ferromagnétisme semble occuper toute la zone  $20 \lesssim H \lesssim 40$  kOe, où la variation rapide de  $\rho(H//I)$  est à associer à la variation rapide de l'aimantation. La cassure à 40 kOe, qui s'accompagne de la fin de l'hystérésis, montre que l'état ferromagnétique complet est atteint.



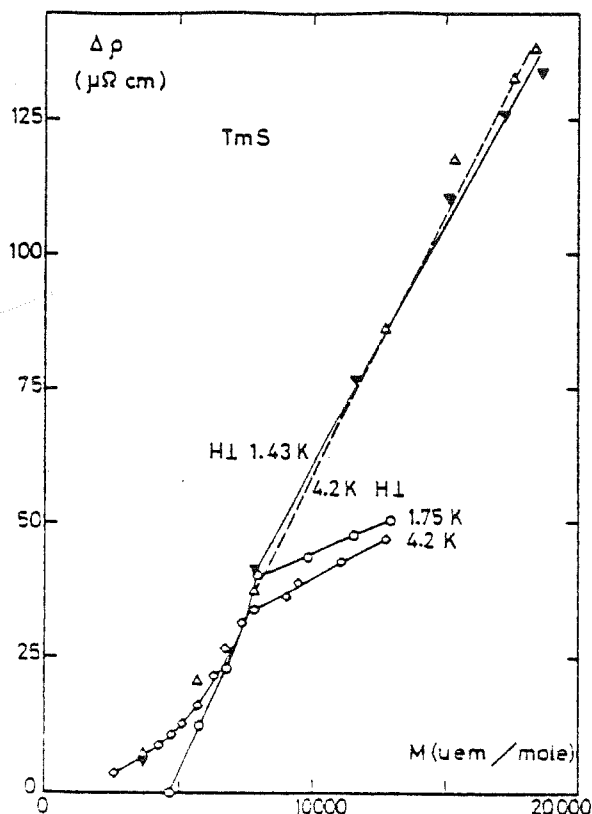


Fig. III.12 - Variation de la magnéto-résistance en fonction de l'aimantation (mesurée par Peña).

Nous ne pouvons regarder si, à bas champ, la magnéto-résistance est liée de manière simple à l'aimantation de l'échantillon à cause des phénomènes d'hystérésis dans la magnéto-résistance (une relation  $\Delta\rho = \rho_H - \rho_{H=0}$  proportionnelle à  $M^2$  traduirait la présence de moments localisés). Par contre, nous avons tracé sur la figure III.12 la variation de  $\Delta\rho = \rho(H=0) - \rho(H)$  en fonction de  $M$  entre 15 ou 20 et 150 kOe dans 4 cas :  $H \parallel I$  à 4,2 et 1,75 K (en ne reportant que les valeurs en champ croissant) et  $H \perp I$  à 4,2 et 1,43 K. On notera que, pour  $H < 40$  kOe,  $\Delta\rho$  varie rapidement ; un tracé en log-log montre que cette variation est plus rapide que  $M^2$ , entre  $M^3$  et  $M^4$ , selon la courbe considérée. Ce fait confirme qu'il se produit une transition dans la zone  $20 \lesssim H \lesssim 40$  kOe. Au-dessus de la cassure à 40 kOe,  $\Delta\rho$  varie linéairement avec  $M$ , mais la pente est beaucoup plus forte pour  $H \perp I$  que pour  $H \parallel I$  ; cette anisotropie s'explique principalement comme nous l'avons mentionné plus haut par la différence d'orientation des moments ferromagnétiques par rapport au courant.

Nous relierons les effets d'hystérésis à la structure magnétique complexe du composé qui, comme celle de  $\text{CeAl}_2$ , doit comporter énormément de

domaines, en remarquant que nous ne pouvons pas tirer de nos courbes toutes les informations possibles car le champ magnétique ( $H //$  ou  $\perp(100)$ ) n'est pas dirigé suivant des axes privilégiés par rapport à la direction des moments magnétiques ( $11\bar{2}$ ) (rappelons que nos mesures ont été faites avant la découverte de la structure de TmS). En diffraction neutronique, Koehler et al (1979) ont aussi observé sur l'intensité du pic central de diffraction des effets d'hystérésis à basses températures ( $T < T_N$ ) mais seulement pour des directions privilégiées du champ par rapport aux moments : ils trouvent un hystérésis entre 20 et 60 kOe pour un champ appliqué dans la direction des moments. Le maximum de résistivité entre 18 et 22 kOe doit correspondre à la réorientation transverse des moments par rapport au champ magnétique. Le fait qu'au retour à  $H = 0$ , la valeur de  $\rho$  est supérieure à celle de départ, est sans doute dû à ce qu'après cyclage en champ il y a persistance d'une phase où les domaines sont modifiés par rapport à la situation d'origine.

Enfin, les courbes à fort champ montrent que la résistivité à l'ambiante n'est atteinte que pour des champs voisins de 70 à 80 kOe. Nous verrons plus loin que dans le cas de TmSe stoechiométrique cette valeur est atteinte pour  $H \approx 8$  kOe, et nous rapprocherons la courbe à 4,2 K des mesures en champs forts de TmSe non stoechiométriques ( $a_0 \approx 5,68 \text{ \AA}$ , antiferromagnétique de type II) que nous présenterons plus loin.

### III.5 - Effet Hall

Tom Penney (IBM) a mesuré, en même temps que la résistivité, l'effet Hall d'un échantillon du même bain que les nôtres entre 300 K et 5 K (Berger et al. 1977).  $R_H$  est toujours négatif, croît beaucoup plus vite que la résistivité (fig. III.13) et présente un maximum entre 5 K et 10 K que l'on peut directement relier à l'apparition de l'ordre antiferromagnétique à  $T_N = 6,5$  K. Nous avons poursuivi les mesures à  $T = 4,2$  K et 1,7 K en géométrie classique.

#### III.5.1 - $R_H$ à 300 K

Un calcul simple dans le modèle d'électrons libres, avec une seule bande donne une concentration de porteurs  $N_H = \frac{1}{R_H e} = 1,5 \times 10^{22}$  par  $\text{cm}^3$ . Cette

valeur est trop faible comparée à la concentration en Tm calculée à partir du paramètre de maille  $a_0$ ,  $N_H = 2.5 \times 10^{22}$  par  $\text{cm}^3$ , car elle conduit à 0,6 électron par atome au lieu de 1 él./at. comme on l'attendrait pour un composé trivalent. Cette diffé-

rence peut s'expliquer par le fait que  $R_H$  contient un terme d'effet Hall extraordinaire comme nous allons le voir maintenant.

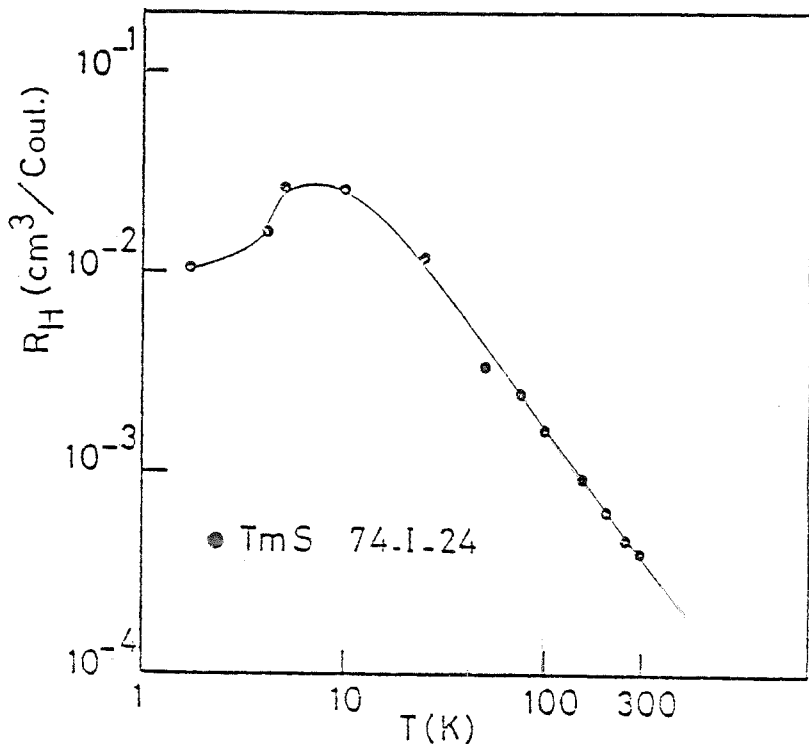


Fig. III.13 - Effet Hall de TmS en fonction de T: mesures de Tom Penney et nos mesures.

### III.5.2 - Variation de $R_H$ avec la température. Liaison avec la variation de la susceptibilité

Dans les matériaux magnétiques, il existe un terme additif à l'effet Hall (effet Hall extraordinaire), les électrons sont soumis à des champs magnétiques externes et internes : la résistivité de Hall est donnée par la formule suivante :  $\rho = R_o B + R_s M$ . Le premier terme est la partie ordinaire de l'effet Hall avec  $R_o$  le coefficient correspondant, le deuxième terme correspond à la partie extraordinaire avec  $R_s$  coefficient extraordinaire appelé aussi coefficient de spin.  $R_H$  dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport au cristal. Pour  $T > T_N$ , dans la zone où TmS est paramagnétique, la résistivité de Hall sera donc liée à la susceptibilité et si nous négligeons en première approximation le champ démagnétisant le coefficient d'effet Hall sera proportionnel à  $\chi$  :  $R_H \propto R_o + R_s \frac{M}{H_{app}}$  (fig. III.14 tracé de gauche).  $R_H$  n'est pas proportionnel à  $\chi$  mais à  $\chi^{1,7}$ . Nous ne pouvons donc extrapoler à  $\frac{1}{T} = 0$  (soit  $T = \infty$ ) pour obtenir  $R_o$ , même pour  $T > 70$  K, là où la susceptibilité de TmS suit bien une loi de Curie-Weiss

( $1,7 \times 10^{-2} \leq \chi \leq 5,3 \times 10^{-2}$  uem/mole, valeurs de  $\chi$  mesurées par Peña, thèse 1979). L'hypothèse ci-dessus est valable si  $R_0$  est une constante donc si le nombre de porteurs ne change pas dans la zone de température considérée et donc si l'effet est principalement magnétique.

Pour tenir compte d'une possible variation du nombre de porteurs  $n$ , nous avons essayé de reporter  $\frac{R_H}{\rho} = \mu$ , c'est-à-dire la mobilité (ce qui, dans un modèle d'électrons libres éliminerait  $n$ ) en fonction de  $\chi$  (fig. III.14, tracé de droite). On voit que  $\mu$  n'est pas proportionnel à  $\chi$  mais à  $\chi^{1,4}$ .

Nous n'arrivons donc pas à expliquer simplement la variation de  $R_H$  avec la température. Nous constatons uniquement que cette variation de  $R_H$  est fortement reliée à la variation de  $\chi$ .

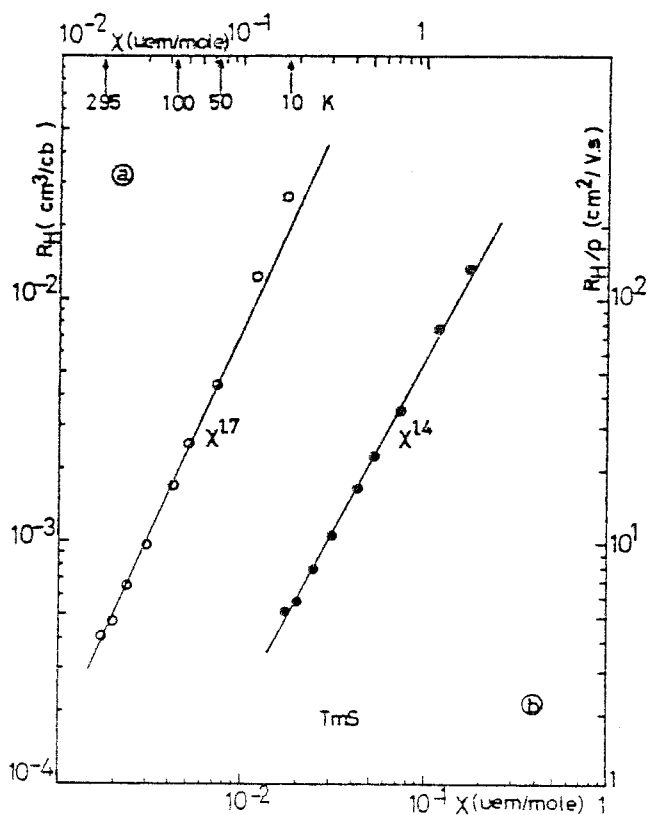


Fig. III.14 - a) Variation de  $R_H$  en fonction de  $\chi$ . On remarquera la dépendance en  $\chi^{1,7}$ .

b) Variation de  $R_H/\rho$  (ou mobilité) en fonction de  $\chi$ . Ici, la dépendance est en  $\chi^{1,4}$ .

III.5.3 - Variation de la résistance de Hall avec le champ magnétique

La résistance de Hall entre 300 K et 5 K dans des champs magnétiques jusqu'à 15 kOe est trouvée proportionnelle à  $H$  (T. Penney). Cependant, nos mesures faites à plus haut champ et à plus basses températures ( $T = 4,2$  K et  $1,7$  K donc à  $T \ll T_N$ ) (Fig. III.15) montrent que la résistance de Hall n'est plus proportionnelle au champ magnétique mais présente un maximum vers 50 kOe, anomalie que nous retrouverons beaucoup plus prononcée dans TmSe ( $H_{\max} \sim 5$  kOe). Nous pouvons rapprocher ce champ critique du champ où la variation de la magnéto-résistance transverse est la plus rapide (fig. III.11) (puisque évidemment les mesures d'effet Hall s'effectuent toujours en  $H \perp$ ). Dans l'espoir de séparer les 2 contributions à l'effet Hall, nous avons essayé de rechercher les méthodes utilisées : la méthode de Rhyne (1968) est la plus courante mais elle ne s'applique que lorsque la courbe de résistivité de Hall en fonction du champ magnétique présente une saturation (cf. terres rares lourdes p. 613, 614 dans B. Coqblin 1977), ce qui n'est pas le cas ici.

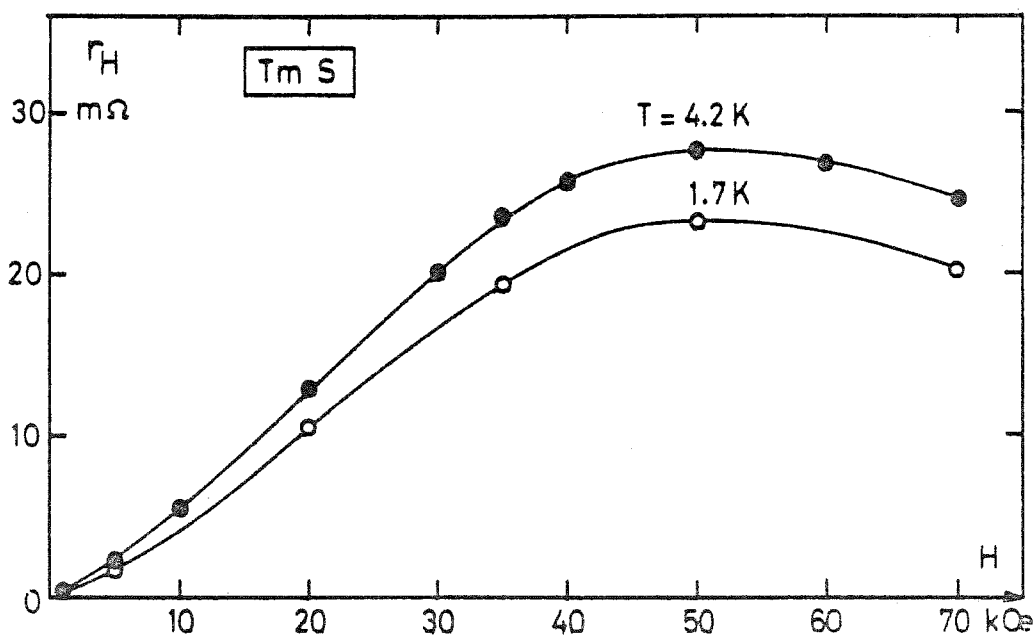


Fig. III.15 - Résistance de Hall en fonction de  $H$  à 4,2 K et 1,7 K.

### III.6 - Remarques finales sur TmS

Le thulium dans le composé TmS se trouve pratiquement dans un état de valence 3 et a donc la configuration  $4f^{12}$ , comme le montrent les mesures de paramètre cristallin et de susceptibilité magnétique. De 15 à 300 K, on observe une diminution de la résistivité totale et la résistivité magnétique de TmS varie approximativement en  $\log T$ . TmS est donc un "composé Kondo" analogue à première vue aux composés de cérium tels que  $CeAl_2$ . Cependant, le thulium diffère du cérium pour les deux raisons suivantes :

- i) Le thulium trivalent a deux trous  $4f$  dans la couche pleine  $4f^{14}$  et ses propriétés ne peuvent pas en principe être décrites par l'hamiltonien de diffusion résonnante précédemment utilisé pour le cérium ou l'ytterbium.
- ii) L'ion  $Tm^{3+}$  a un moment angulaire total  $J = 6$  et le champ cristallin peut conduire à un singulet non magnétique comme état fondamental, comme indiqué sur la figure II.7.

L'état fondamental du thulium pratiquement trivalent dans TmS est un singulet  $\Gamma_1$  séparé par une énergie  $\Delta$  du premier état excité ; les différents niveaux du champ cristallin sont répartis sur un intervalle en énergie  $\Delta_{max}$ . L'énergie  $\Delta$  est de l'ordre de 15 K, comme nous l'avons vu au § III.3.3. D'autre part, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss pratiquement au-dessus de la température de Néel et la résistivité magnétique varie en  $\log T$  au-dessus de 15 K. Ceci veut dire que, soit tous les niveaux excités sont situés pratiquement ensemble ( $\Delta$  et  $\Delta_{max}$  sont tous deux de l'ordre de 15 à 20 K), soit on ne détecte que le premier niveau excité à l'énergie  $\Delta$ . Ce problème n'est apparemment pas résolu dans TmS.

Discutons maintenant les différentes propriétés de TmS. Il est tout d'abord bien connu que, dans le cas d'un fondamental singulet, une interaction d'échange entre électrons de conduction et électrons  $4f$  suffisamment forte donne un état magnétique à  $T = 0$  et conduit même à un état ordonné magnétiquement à basse température, ce qui explique l'ordre antiferromagnétique de TmS. D'autre part, la structure magnétique modulée ne peut exister que si le fondamental est un état singulet, que cet état singulet soit obtenu par effet Kondo (comme dans le cas de  $CeAl_2$ ) ou par effet de champ cristallin. Le cas de TmS peut être caractéristique d'un effet de champ cristallin, mais il est certain que les deux

effets, champ cristallin et couplage Kondo, contribuent aux propriétés de basses températures.

On peut aussi donner une interprétation de la résistivité et de l'effet Hall à suffisamment haute température (c'est-à-dire  $kT \gg \Delta$ ) dans le modèle classique qui considère la diffusion résonnante par les atomes de thulium porteurs d'un moment magnétique donnés et traités indépendamment les uns des autres. Les principaux résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

i) Comme nous l'avons expliqué au § III.3., la résistivité magnétique de TmS, qui passe par un maximum pour  $kT \approx \Delta$  et diminue en  $\log T$  pour  $kT \geq 20$  K, est en bon accord avec le modèle de Cornut et Coqblin (1972), la résistivité de haute température ( $kT \gg \Delta_{\max}$ ) est donnée ici par :

$$\rho = R_s + 2A n(E_F) J^3 \frac{\lambda_\infty^2 - 1}{\lambda_\infty} \ln \frac{kT}{D} \quad (1)$$

où  $R_s$  est la résistivité de désordre de spin :

$$R_s = A \left[ v^2 + J^2 \frac{\lambda_\infty^2 - 1}{\lambda_\infty^2} \right] \quad (2)$$

avec

$$A = \frac{3m^2 \pi v_0 c}{e^2 \hbar^3 k_F^2} = \frac{2m \pi v_0 c n(E_F)}{e^2 \hbar z} \quad (3)$$

$m$  est la masse de l'électron,  $v_0$  le volume atomique,  $c$  la concentration en thulium,  $k_F$  le vecteur d'onde au niveau de Fermi,  $n(E_F) = \frac{m k_F v_0}{2n \hbar^2}$  la densité d'états pour une direction de spin dans le cas d'une bande parabolique,  $z$  le nombre d'électrons de conduction,  $\lambda_\infty = 2j+1$  la dégénérescence totale du niveau 4f,  $D$  un paramètre de coupure et  $v$  le paramètre de diffusion directe. Enfin,  $J$  est l'intégrale d'échange que nous supposons ici indépendante du sous-niveau considéré dans le multiplet 4f<sup>12</sup> et qui est donnée par :

$$J = \frac{|V_{kf}|^2}{E_0} \quad (4)$$

où  $V_{kf}$  est le paramètre de mélange et  $E_0$  ( $< 0$ ) la distance moyenne du niveau 4f<sup>12</sup> au niveau de Fermi.

A partir de la pente logarithmique de la résistivité de haute température nous pouvons déduire une valeur de l'intégrale d'échange  $J$ . A partir de la valeur

du nombre d'électrons de conduction donné par l'effet Hall à 300 K (cf. § III 5.1.) égale à 0,6 électron par atome, nous en déduisons une densité d'états  $n(E_F) = 1.64$  états/eV.at. et  $k_F = 0,4$  (en unités atomiques) en prenant  $m = 3$  et  $v_o = 283$  (tous deux en unités atomiques). En prenant alors  $c = 0,5$  et  $\lambda_\infty = 13$ , on en déduit une valeur de l'intégrale d'échange  $J = -0,15$  eV dans TmS que nous comparons dans le tableau suivant aux valeurs pour  $CeAl_2$  et  $CeAl_3$ .

Tableau III.3.

	CeAl <sub>2</sub> *	CeAl <sub>3</sub> *	TmS
J	- 0,089 eV	- 0,127 eV	- 0,15 eV
E <sub>o</sub>   déduit de (4) avec V <sub>kf</sub> = 0,07 eV	640 K	450 K	380 K
Distance du fondamental au premier état excité de champ cristallin	90 K	30 K	15 K

\* Valeurs données par Cornut et Coqblin (1972)

La valeur déduite pour J dans TmS est donc du même ordre que celles précédemment obtenues dans  $CeAl_2$  et  $CeAl_3$ . D'autre part, on doit s'attendre à un effet de la pression sur la résistivité de TmS analogue à celui observé dans  $CeAl_2$  (Nicolas-Francillon 1972) et  $CeAl_3$  (Percheron 1973).

ii) Le second point concerne l'effet Hall dans le domaine paramagnétique. Le coefficient de Hall  $R_H$  a été calculé par Béal-Monod et Weiner (1971) pour des alliages dilués magnétiques montrant un effet Kondo dans le modèle classique de l'échange s-f. Dans le cas où  $g\mu_B H/kT \ll 1$  qui s'applique certainement à TmS de 10 à 300 K,  $R_H$  varie théoriquement en  $M^2$ , où M est l'aimantation ; dans le domaine paramagnétique à champ constant,  $R_H$  doit varier en  $\chi^2$  dans le cadre du modèle d'échange s-f. La loi expérimentale en  $\chi^{1,7}$  observée dans TmS est donc à rapprocher de la loi théorique en  $\chi^2$  et de toutes façons beaucoup plus proche d'une loi en  $\chi^2$  que d'une loi classique en  $\chi$ .

Enfin, la variation avec le champ magnétique de la magnéto-résistance à basses températures (cf. Fig. III.9) montre une rapide diminution entre 20 et 40 kOe, caractéristique de la destruction sous champ de l'ordre antiferromagnétique existant à basses températures à  $H = 0$  en l'absence de champ magnétique.



## C H A P I T R E I V

REVUE DE QUELQUES PROPRIETES DE TmSeIV .1 - Le paramètre de maille de TmSe et sa variation avec les écarts à la stoechiométrie

La première caractéristique de la valence intermédiaire de TmSe est, comme nous l'avons vu au chapitre II, la valeur du paramètre de maille, qui varie avec la composition en Se entre  $a_0 = 5.715 \text{ \AA}$  pour le TmSe "stoechiométrique" et  $a_0 = 5.62 \text{ \AA}$  pour un  $\text{Tm}^{3+}\text{Se}$ . Pour désigner cette possibilité d'écart à la stoechiométrie, nous utiliserons la formule  $\text{Tm}_x\text{Se}$ , où  $x$  représente le rapport mole Tm/mole Se. Historiquement, beaucoup de propriétés physiques mesurées variaient d'un échantillon à un autre, et il a fallu un certain nombre d'études systématiques afin d'établir une cohérence "interne" de tous ces résultats avec, comme référence principale, le paramètre de maille. Cette variation du paramètre de maille, associée aux écarts à la stoechiométrie s'accompagne d'un changement de couleur du composé ; la corrélation est indiquée dans le tableau ci-dessous.

!	$a_0 (\text{Å})$	!	$\sim 5,71 \pm 0,005$	!	$5,70 \rightarrow 5,68$	!	5,64	!	5,62	!
!	couleur	!	bronzé ou légèrement pourpre	!	franchement pourpre	!	violet	!	bleu foncé	!

(pour mémoire TmS ( $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ ) est doré).

L'une des caractéristiques de l'homogénéité d'un échantillon est la couleur uniforme d'une face franchement clivée.

La relation qui existe entre les valeurs de  $x$  et de  $a_0$  demeure controversée entre les deux principaux auteurs d'études sur la préparation de TmSe, F. Holtzberg (1979) d'une part et E. Kaldis et al (1979a et b) d'autre part. Le premier annonce une limite de solubilité où existe la structure NaCl dans la gamme  $0,79 \lesssim x \lesssim 1$  et le second  $0,87 \lesssim x \lesssim 1,05$ . Cela peut provenir de différen-

ces à la fois dans les méthodes de fabrication et d'analyse des monocristaux. Le procédé complet de préparation utilisé par F. Holtzberg est décrit dans l'annexe 2. Il suffit de rappeler ici que, dans ce procédé, les monocristaux sont obtenus par refroidissement lent à partir de 2200 à 2400°C suivant la concentration de départ, jusqu'à 1600 - 1800°C, température où ils sont recuits durant une nuit pour refroidir rapidement jusqu'à l'ambiante. Kaldis et al partent d'une température de fabrication située autour de 2200°C avec de longs recuits à  $\approx 1650^\circ\text{C}$  et  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Ils utilisent aussi une autre méthode trouvée équivalente en refroidissant directement à partir de la température de fusion les échantillons à des vitesses de l'ordre de  $40^\circ$  à  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  (cf. Batlogg et al 1979a).

L'homogénéité des échantillons a été testée par F. Holtzberg au moyen d'une microsonde et par diffraction de rayons X. Kaldis et al utilisent de même les diagrammes de rayons X et en plus la diffraction d'électrons.

Dans les deux cas, l'analyse de la composition est faite chimiquement par voie humide, mais contrairement à F. Holtzberg, Kaldis et al n'indiquent pas les réactifs qu'ils utilisent.

Cependant, le diagramme de phase du système TmSe est très compliqué au voisinage de la stoechiométrie, comme le montrent les études de Kaldis et al et celles, préliminaires, de F. Holtzberg. Ce dernier signale que des différences de traitement thermique peuvent avoir un effet significatif sur le paramètre de maille des composés obtenus. Nous possédons d'ailleurs un échantillon préparé par trempe qui présente deux phases.

Nous avons rassemblé sur la figure IV.1 l'ensemble des valeurs de  $a_0$  en fonction de  $x$  obtenues par F. Holtzberg (ronds noirs) et par Kaldis et al (triangles et droite en tirets). Les limites de solubilité annoncées par Kaldis et al. sont celles déterminées par cette droite (0.87 et 1.05). Mais on voit que ces auteurs ont obtenu des valeurs de  $x$  allant jusqu'à 0.83 (et non 0.87) et que la variation de  $a_0$  avec  $x$  n'est pas nécessairement linéaire aux basses valeurs de  $x$ . Les valeurs de  $a_0$  de Kaldis et al paraissent cependant systématiquement décalées par rapport à celles de F. Holtzberg. Ce dernier n'a jamais pu obtenir de monocristaux de TmSe avec  $x > 1$ . Lorsqu'il introduit un excès de Tm, les échantillons obtenus

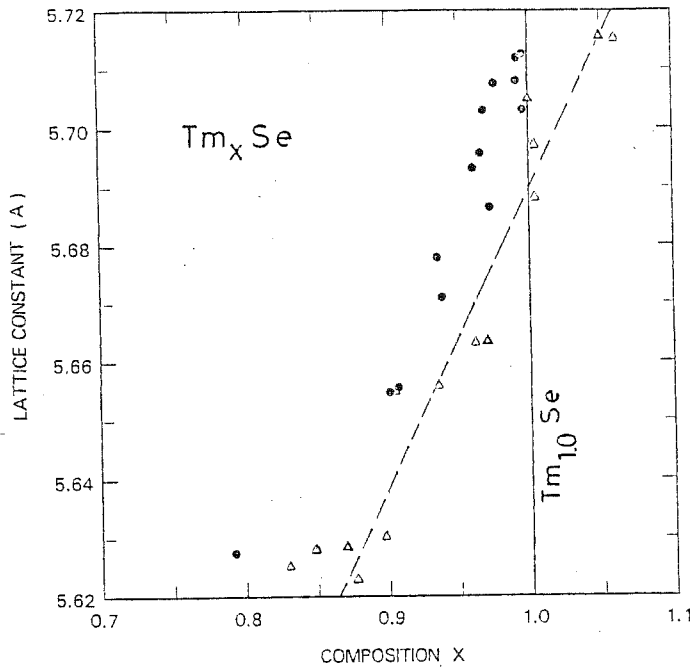


Fig. IV.1 : Paramètre de maille de  $Tm_xSe$  en fonction de la composition.

● F. Holtzberg et al (1979)  
 △ } E. Kaldis et al (1979).  
 ---

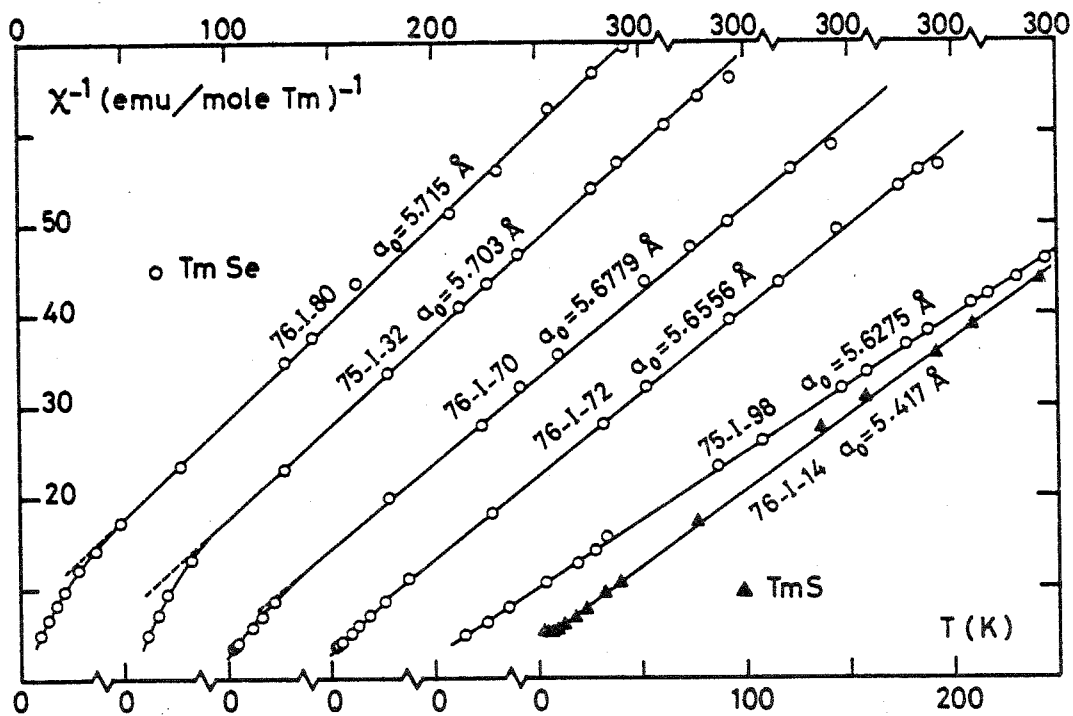


Fig. IV.2 : Inverse de la susceptibilité des différents échantillons de  $TmSe$ . Le paramètre de maille décroît vers la droite. L'échelle des températures est décalée de 50 K pour chacune des courbes. Pour comparaison, ajoutée la courbe pour un  $TmS$  (G. Chouteau et al, 1979).



présentent des lignes gris-foncé correspondant à des précipités de Tm ; la matrice peut alors, soit posséder une valeur de  $a_0$  voisine du maximum (5,715 Å), soit présenter un défaut de Tm, c'est-à-dire une valeur plus faible de  $a_0$ . Il faut remarquer qu'après cyclage en pression, ce type d'échantillon peut se fracturer spontanément.

Par des mesures de densité effectuées par poussée d'Archimède, Batlogg et al. (1979a) et Kaldis et al. (1979a,b) trouvent pour tous leurs échantillons une densité inférieure à celle calculée. Ils affirment que ces résultats sont consistants avec un modèle où toutes les lacunes existantes sont dues à des paires de Schottky (1 à 2 % pour toutes les compositions) et de lacunes dues à la non stoechiométrie (un défaut Schottky est une absence d'ions dans son sous-réseau et une paire Schottky est une association d'un défaut d'anion avec un défaut de cation). Les lacunes apparaissent parce que la solution de Tm ou de Se dans un réseau TmSe dans le domaine de solubilité s'effectue par formation de lacunes dans le sous-réseau. La plus faible concentration en lacunes est pour l'échantillon stoechiométrique ( $7,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) et la plus forte concentration ( $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) pour leur échantillon le moins stoechiométrique ( $x \sim 0,9$ ), ce qui correspond à environ 10 % des sites du réseau. Batlogg et al (1979a) insistent donc sur le fait que, dans la formule  $\text{Tm}_x\text{Se}$ ,  $x$  désigne le rapport mole Tm/mole Se et non le nombre d'occupation des sous-réseaux d'anions et de cations. Ces auteurs indiquent en outre que, par diffraction d'électrons en microscopie électronique, la structure NaCl est confirmée mais qu'il apparaît des bandes de diffusion supplémentaires pour les échantillons non stoechiométriques dont l'intensité décroît de façon monotone jusqu'à zéro quand la composition approche de la stoechiométrie.

La question reste cependant posée de savoir si réellement les TmSe les plus éloignés de la stoechiométrie présentent la même structure NaCl : les auteurs ci-dessus trouvent pour leur échantillon le moins stoechiométrique ( $\text{Tm}_{.87}\text{Se}$ ) un ordre à courte distance de lacunes en Tm d'étendue 50 à 100 Å. D'autre part, Hodges et Jehanno (1980) ont trouvé par des mesures de Rayons X à 300 K sur l'échantillon  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$  (le moins stoechiométrique de F. Holtzberg) une surstructure de lacunes (ordre à grande distance) de maille double  $a = 2a_0 = 11,252 \text{ Å}$ . Si une nouvelle structure existe, les mesures précédentes montrent que cela ne doit pas être celle du composé  $\text{Tm}_5\text{Se}_6$  (Bucher et al. 1975).

Les monocristaux de  $Tm_xSe$  ne se clivent pas facilement suivant des plans (100) et montrent en général une surface courbée. Cependant, il est toujours possible de trouver des régions dans le lingot où l'on peut cliver des échantillons à faces parallèles. Toutes les mesures physiques seront faites autant que possible sur le même morceau du monocristal, une partie adjacente servant à la mesure du paramètre de maille aux Rayons X.

Finalement, malgré les différences de préparation et en dépit du fait que les compositions estimées sont différentes, nous remarquons que, si nous comparons la composition  $x$  avec le paramètre de maille, d'échantillons de provenance différente (F. Holtzberg et E. Kaldis) dans le tableau ci-dessous :

<u>F. Holtzberg (Haen et al. 1979)</u>						<u>Kaldis (Batlogg et al. 1977b)</u>				
$x$	0.79	0.935	0.97	0.991	0.993	$x$	0.87	0.97	1.0	1.05
$a_o$ (Å)	5.625	5.665	5.684	5.709	5.712	$a_o$ (Å)	5.6285	5.6635	5.705	5.7155

nous voyons la similitude des paramètres de maille des concentrations limites dans la zone de solubilité. Nous prendrons donc comme référence pour décrire les échantillons le paramètre de maille

#### IV .2 - Détermination de la valence d'un composé $Tm_xSe$

##### IV .2.1 - Comparaison des valeurs de la valence déterminées à partir du paramètre de maille et de la susceptibilité à haute température

###### . Estimation de la valence à partir du paramètre de maille

Si nous comparons les valeurs extrêmes ci-dessus du paramètre de maille  $5,62 \text{ \AA} \leq a_o \leq 5,715 \text{ \AA}$  aux valeurs interpolées sur la courbe  $a_o = f(z)$  pour des composés "idéaux"  $Tm^{3+}Se$  ( $a_o = 5,64 \text{ \AA} \pm 0,01$ ) et  $Tm^{2+}Se$  ( $a_o = 5,95 \text{ \AA} \pm 0,01$ ) nous obtenons pour l'échantillon le plus stoechiométrique une valence de 2,78 par application de la loi de Vegard. Ces valeurs "idéales" correspondent à des échantillons stoechiométriques sans lacunes. Holtzberg et al (1972) ont étudié la variation du paramètre de maille dans  $Gd_xSe$  et ils déduisent une réduction

de 0,02 Å due aux lacunes, ce qui correspond bien à un paramètre de maille  $a_0 = 5,62 \text{ Å}$  pour le composé  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$  où le Tm est donc entièrement trivalent.

. Estimation de la valence à partir de la susceptibilité magnétique

Au-dessus de 50 K, la susceptibilité magnétique suit approximativement une loi de Curie-Weiss (fig. IV.2) avec une constante de Curie  $C_M$  toujours intermédiaire entre les valeurs attendues pour les ions  $\text{Tm}^{2+}$  ( $C_2 = 2,58 \text{ uem/mole.Tm}$ ) et  $\text{Tm}^{3+}$  ( $C_3 = 7,17 \text{ uem/mole.Tm}$ ), ce qui confirme les anciennes mesures de Bucher.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les valeurs de  $C_M$  tirées des mesures représentées sur la fig. IV.2, effectuées à IBM.

$a_0 \text{ Å}$	5,715	5,703	5,678	5,655	5,6275
$C_M$ à partir de $\chi$ (77-300K)	4,70	4,93	5,28	5,54	6,79
$C_M$ à partir de $\chi$ (400-800K)	5,22		5,50		

L'ensemble des valeurs de  $C_M$  déterminées à IBM (Holtzberg et al 1979) et celles de Batlogg et al (1979a) sont reportées sur la figure IV.3. On voit qu'à paramètre de maille équivalent, l'accord est satisfaisant.

Pour un échantillon stoechiométrique ( $a_0 = 5,715 \text{ Å}$ ), on peut déduire à partir de  $C_M$  un moment effectif de l'ordre de  $6,4 \mu_B$ , valeur intermédiaire entre celles de l'ion libre  $\text{Tm}^{2+}$  (4,54) et  $\text{Tm}^{3+}$  (7,56). Si on analyse  $C_M$  comme la simple combinaison des contributions magnétiques des états divalents et trivalents, on obtient la fraction relative d'ions se comportant magnétiquement comme des  $2+$  :  $\frac{C_3 - C_M}{C_3 - C_2}$ .

Pour l'échantillon stoechiométrique ( $C_M = 4,70 - 5,22$ ), cette relation donne une valence comprise entre 2,46 et 2,58. La valeur trouvée est donc diffé-

rente de celle obtenue à partir du paramètre de maille par interpolation linéaire entre les valeurs limites 5,62 et 5,95 Å des  $\text{Tm}^{3+}\text{Se}$  et  $\text{Tm}^{2+}\text{Se}$ . La droite sur la figure IV.3 représente ce que donnerait une telle interpolation dans le cas de  $C_M$ . Cependant, la loi de Vegard utilisée pour la détermination de la valence à partir du paramètre de maille est une loi qui suppose des sphères dures. Or, la compressibilité à 300 K de  $\text{TmSe}$  est anormalement forte et il existe un facteur 3 entre les compressibilités de  $\text{Tm}_{1,0}\text{Se}$  et  $\text{Tm}_{0,87}\text{Se}$  (Batlogg et al 1979a), ce qui rend très douteuse l'utilisation de cette loi pour en déduire la valence. En contrepartie, nous avons vu que  $\chi^{-1}(T)$  courbe avec la température et que  $C_M(300\text{ K})$  est légèrement différente de  $C_M(500\text{ K})$ . Une discussion très détaillée de ces désaccords est faite dans la thèse de O. Peña (1979).

#### IV.2.2. - Autres propriétés montrant le caractère de valence intermédiaire du Tm dans TmSe

##### \* Compressibilité anormale

Comme signalé ci-dessus, la compressibilité de  $\text{TmSe}$  à température ordinaire est anormalement forte ( $4,2 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ) comparée aux valeurs extrapolées pour des composés idéaux  $\text{Tm}^{3+}\text{Se}$  ( $0,95 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ) et  $\text{Tm}^{2+}\text{Se}$  ( $1,6 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ) (Batlogg et al 1979a), ce qui soulignerait le caractère de valence intermédiaire de  $\text{TmSe}$ . D'après ces auteurs, le composé  $\text{Tm}_{0,87}\text{Se}$  présente la même compressibilité que le composé idéal  $\text{Tm}^{3+}\text{Se}$ .

##### \* Diffusion Raman

Treindl et Wachter (1980) par diffusion Raman trouvent un mode optique longitudinal du spectre de phonons décalé en énergie. De la comparaison avec d'autres composés, ils concluent que ce décalage n'est pas dû seulement au changement de diamètre de l'ion Tm avec la valence mais à une hybridation f.d dans une valence intermédiaire. On aurait donc là une confirmation d'un effet de couplage avec le réseau qui se traduit déjà par une compressibilité anormale.

##### \* Spectroscopie neutronique

Löwenhaupt et Holland-Moritz (1979) par des mesures à l'ILL avec des



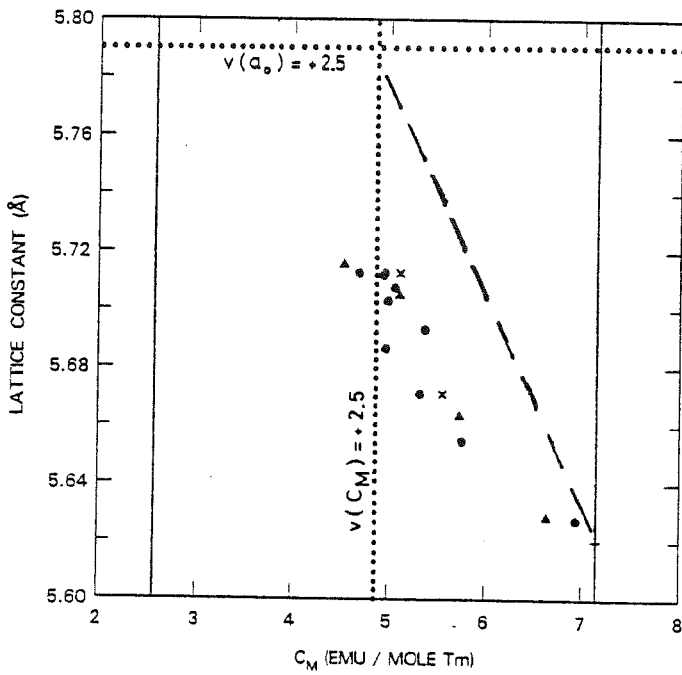


Fig. IV.3 : Paramètre de maille de  $Tm_xSe$  en fonction de la constante de Curie,  $C_M$ .  
 ● à partir de la susceptibilité entre 77 et 293 K,  
 × à partir des résultats au-dessus de 293 K.  
 (F. Holtzberg et al, 1979)  
 ▲ B. Batlogg et al, 1977.

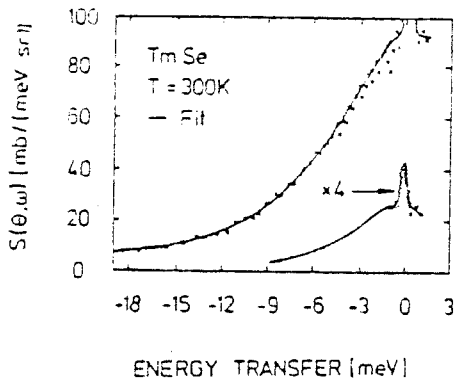


Fig. IV.4 : Expérience de temps de vol moyennés pour des angles de diffusion entre  $12^\circ$  et  $28^\circ$   
 (M. Loewenhaupt et al, 1978).

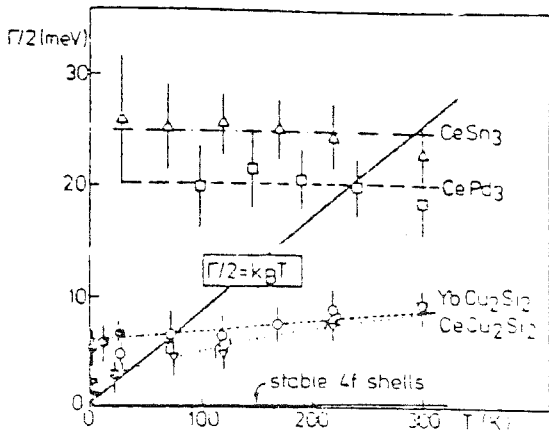


Fig. IV.5 : Dépendance en température des largeurs de raies quasi-élastiques de quelques composés de valence intermédiaire  
 (M. Loewenhaupt et al, 1979).

neutrons d'énergie incidente 3,5 meV trouvent à 300 K une raie magnétique quasi élastique de largeur  $\frac{\Gamma}{2} = 7$  meV (fig. IV.4) quasi indépendante de la température jusqu'à 100 K. Cette largeur correspond à une relaxation spontanée ou temps de fluctuation des spins  $\tau \approx 10^{-12}$  s.

Cette raie très large est analogue à celle trouvée dans d'autres systèmes de valence intermédiaire (par exemple  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CePd}_3$  avec  $\frac{\Gamma}{2} \sim 20$  meV et  $< 25$  meV) (fig. IV.5), raies qui présentent de très faibles dépendances en température. Cette largeur est anormalement grande, de l'ordre de 2 ordres de grandeur par rapport aux composés de terres rares avec une couche 4f stable.

#### \* Photoémission

Campagna et al (1976) présentent des résultats de photoémission de rayons X (fig. IV.6) sur 2 échantillons de TmSe (hors stoechiométrie),  $a_o = 5,689$  Å et  $a_o = 5,64$  Å. Les deux états 3+ et 2+ se distinguent clairement, la présence de 2+ se manifestant moins dans l'échantillon violet le plus hors stoechiométrie. Leurs résultats de photo-émission UV (UPS) (1978) ne donnent pas d'indication sur la valence parceque, pratiquement, tout le spectre provient de la bande de conduction 5d du Tm et de la bande de valence 4p du Se. Ils supposent que c'est pour la même raison que les mesures de réflectivité IR (Batlogg et al. 1976a, 1977b, Clayman et al. 1977) ne donnent également aucune information sur l'état de valence.

#### \* Absorption X

Le spectre d'absorption obtenu par Launois et al (1980) à 300 K sur un TmSe stoechiométrique ( $a_o = 5,71$  Å) (fig. IV.7) montre la comparaison avec le spectre de TmS avec un épaulement qui traduit la présence de  $\text{Tm}^{2+}$  (par comparaison avec le spectre de TmTe). La valence trouvée  $v \approx 2.58 \pm 0,07$  correspond à la valence déduite de la constante de Curie haute température. Cette valeur reste remarquablement constante jusqu'à 10 K.

L'XPS et l'absorption X ont des temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-16}$  s. On peut interpréter ces mesures dans le modèle de Hirst en disant qu'il

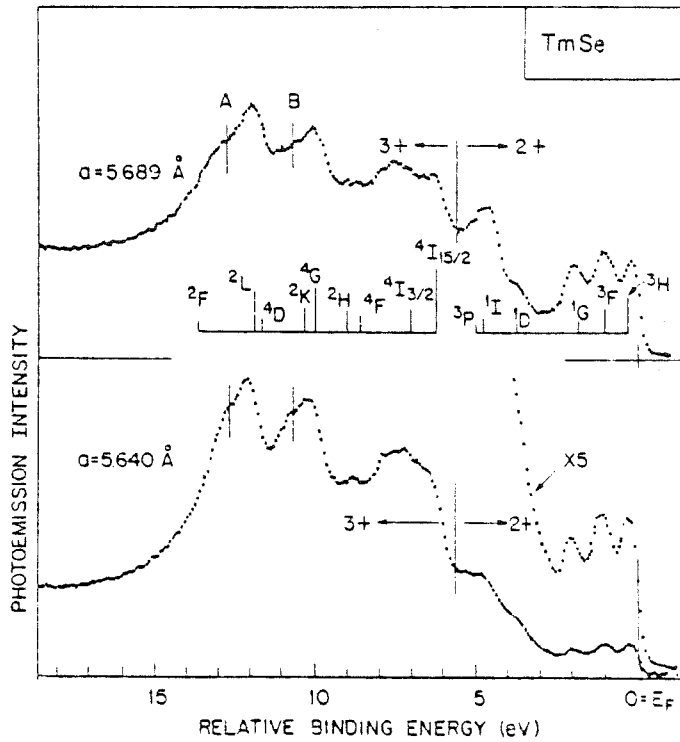


Fig. IV.6 : Spectre XPS de la bande de valence et de la région  $4f$  de 2 monocristaux de TmSe de paramètre de maille différent (M. Campagna et al, 1976).

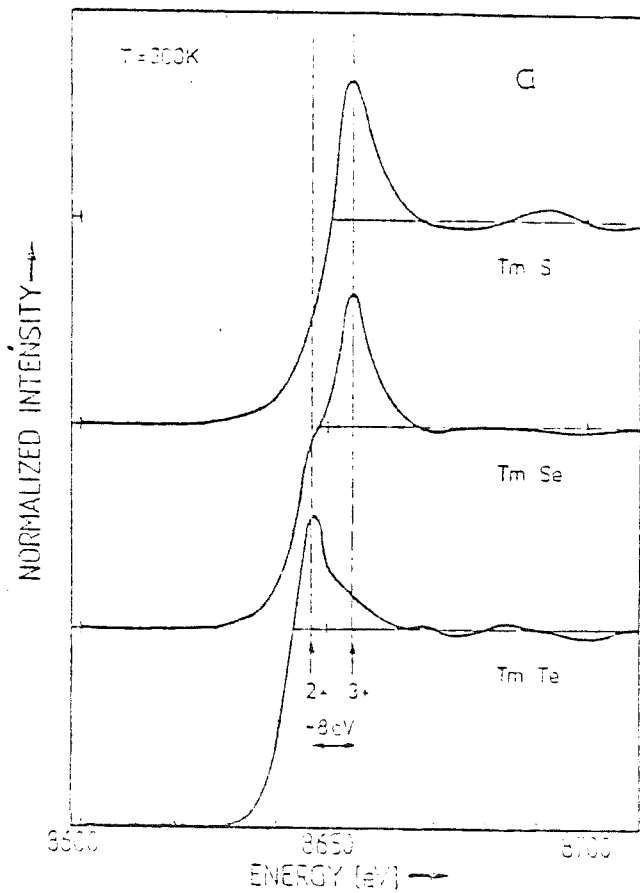


Fig. IV.7 : Pic d'absorption de Rayons X pour un TmSe stoechiométrique comparé à TmS ( $Tm^{3+}$ ) et TmTe ( $Tm^{2+}$ ) (H. Launois et al, 1980).

existe un temps de fluctuation entre les deux configurations supérieur à  $10^{-16}$  s ce qui permet donc d'observer les deux états de valence.

#### \* Effet Mössbauer

Les déplacements isomériques du  $Tm^{2+}$  et du  $Tm^{3+}$  étant semblables, le Tm ne se prête malheureusement pas à cette technique.

### IV .3 - Propriétés magnétiques de TmSe

Le caractère spectaculaire de TmSe, composé de valence intermédiaire, est la présence à basse température d'un ordre antiferromagnétique.

#### IV .3.1 - Régime paramagnétique

La susceptibilité à basse température s'écarte d'une loi de Curie-Weiss (Peña, thèse 1979) fig. IV.8 avec une constante de Curie et une température  $\theta$  apparentes qui diminuent quand on s'approche de la stoechiométrie ( $\theta$  devient même positive pour les échantillons stoechiométriques) avant d'atteindre un pic à la température d'ordre antiferromagnétique (voir les paragraphes suivants).

O. Peña a analysé la susceptibilité basses températures ( $T_N < T < 20$  K) comme la somme de deux contributions : à une loi en  $\frac{C}{T}$  s'ajoute une forte contribution de type Van Vleck indépendante de la température. Cette contribution de Van Vleck augmente quand on s'écarte de la stoechiométrie. Elle passe de 0,028 uem/mole à 0,2 uem/mole (valeur très proche de celle de TmS).

Cette analyse semble confirmer l'existence de moments localisés à basses températures. On est tenté d'attribuer le terme de Curie aux ions  $Tm^{2+}$  et le terme Van Vleck aux  $Tm^{3+}$  dans leur état singulet ( ceci dans un modèle hétérogène). L'analyse en termes de propriétés Kondo, développée dans la thèse de Peña sera reprise dans l'étude des propriétés de transport pour  $T > T_N$ .

La largeur de la raie quasi-élastique observée par Loewenhaupt et Holland-Moritz (1979) reste pratiquement constante de 300 à 100 K, puis varie linéairement avec la température jusqu'à  $T = 0$  (loi de Korringa) (fig. IV.9) comme dans le cas d'une terre rare normale. Mais la largeur de cette raie

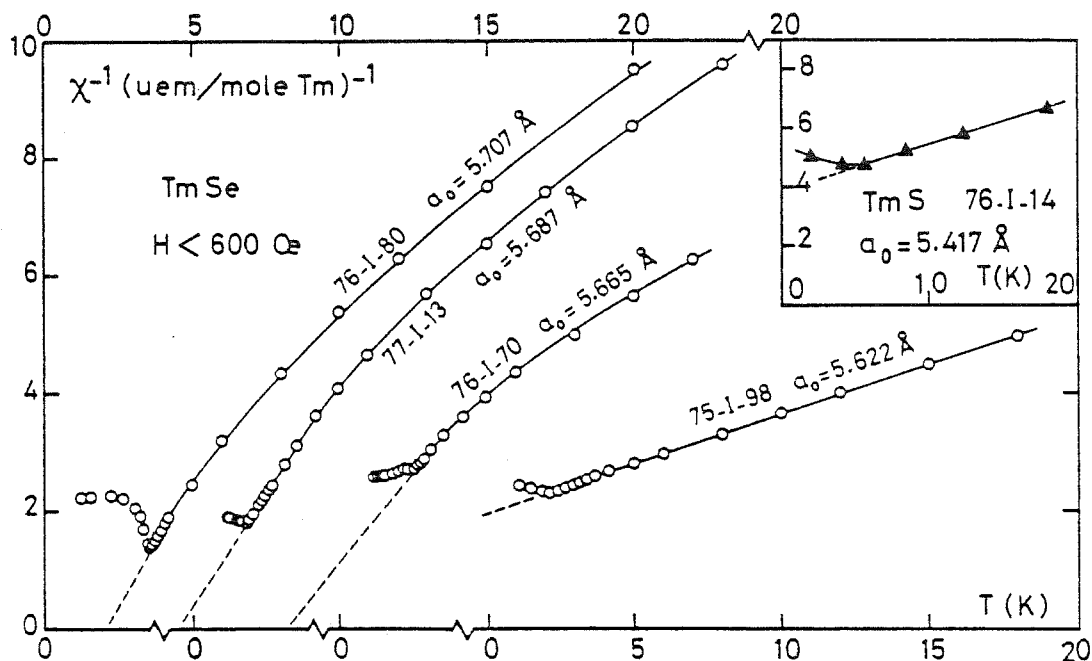


Fig. IV.8 : Inverse de la susceptibilité de différents échantillons de TmSe entre 1.5 et 20 K (noter le décalage de l'échelle des températures). Pour comparer, on a également porté celle de TmS (O. Peña, thèse 1979).

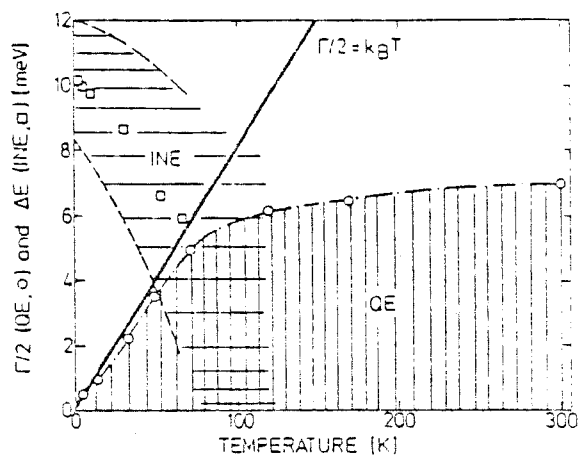


Fig. IV.9 : Dépendance en température de la largeur de la raie quasi-élastique et de la position de la raie inélastique de TmSe dans la région paramagnétique (M. Loewenhaupt et al, 1979).

demeure d'un ordre de grandeur plus élevée que celles de composés à couche 4f stable (fig. IV.5).

#### IV .3.2 - Température d'ordre magnétique

A  $H = 0$ , différentes propriétés physiques présentent un pic accusé à la température d'ordre antiferromagnétique (AF) et, là où les études ont été faites en fonction des écarts à la stoechiométrie, l'amplitude de l'anomalie et son caractère accusé est maximum pour l'échantillon stoechiométrique. L'anomalie diminue et s'élargit et peut même disparaître pour le composé  $Tm_xSe$  de paramètre  $a_0 = 5,62 \text{ \AA}$ .

La susceptibilité initiale présente un pic à  $T_N$  comme le montrent les figures IV.2 et IV.8.

On a vu au chapitre II (fig. II.3) le pic de chaleur spécifique mesuré par Bucher et al (1975). Celui observé au laboratoire par Berton et al (1980) est reproduit sur la figure IV.10.

Le coefficient de dilatation thermique présente également un pic très accusé dans le cas d'un échantillon stoechiométrique : voir au chapitre II la figure II.4 (Ott et al. 1977a) et la figure IV.11a (Ott et al. 1978). L'amplitude du pic diminue d'un facteur  $\sim 15$  quand la composition passe de  $x = 1,05$  ( $a_0 = 5,715 \text{ \AA}$ ) à  $x = 0,97$  ( $a_0 = 5,664$ ) et le pic disparaît pour  $x = 0,87$  ( $a_0 = 5,629$ ) : fig. IV.11b (Batlogg et al 1979a).

L'ordre AF se manifeste dans d'autres propriétés : apparition d'un champ hyperfin (Triplett et al 1974), changement de signe du pouvoir thermoélectrique (Jaccard et al 1979, fig. II.11) ainsi que toutes les anomalies dans les propriétés de transport qui constitueront l'objet de notre étude. Nous traiterons en même temps que celles-ci (chap. IV.2) les variations de  $T_N$  avec les écarts à la stoechiométrie.

#### IV .3.3 - Nature de l'ordre antiferromagnétique

La structure magnétique a été étudiée par diffraction de neutrons par

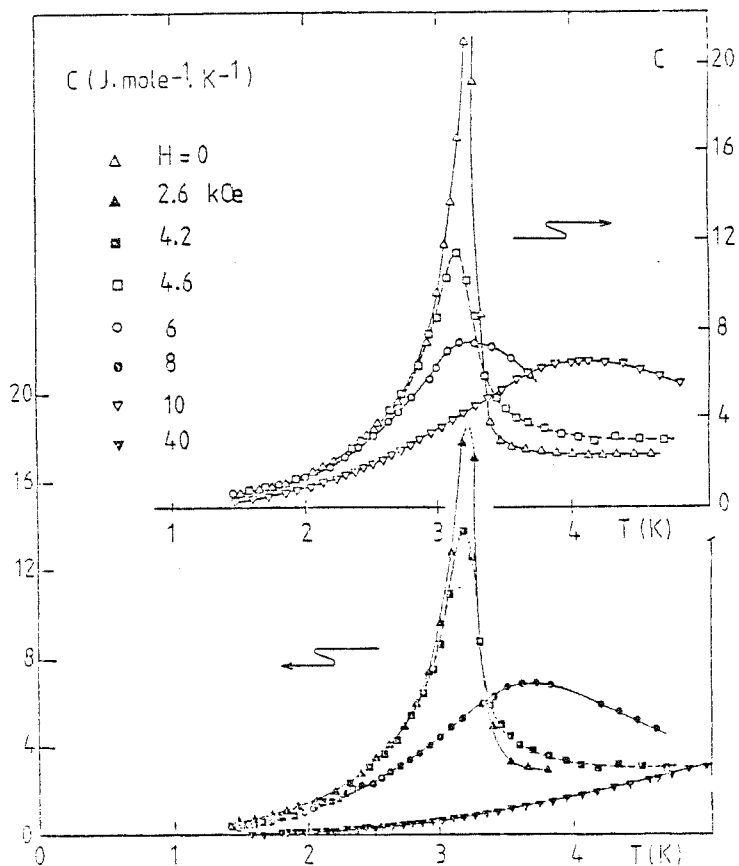


Fig. IV.10 : Chaleur spécifique de  $TmSe$  ( $a_0 \approx 5.71 \text{ \AA}$ ) sous différents champs magnétiques (A. Berton et al. 1980).

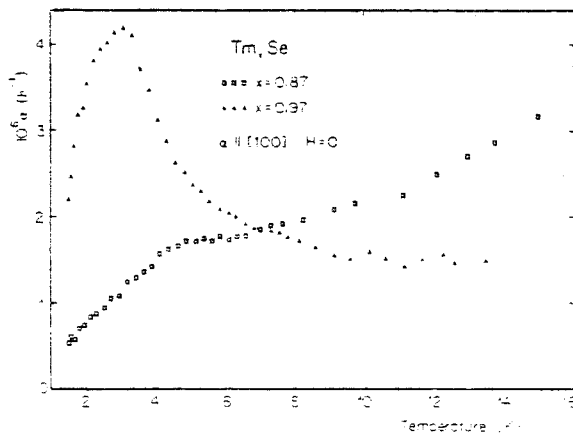
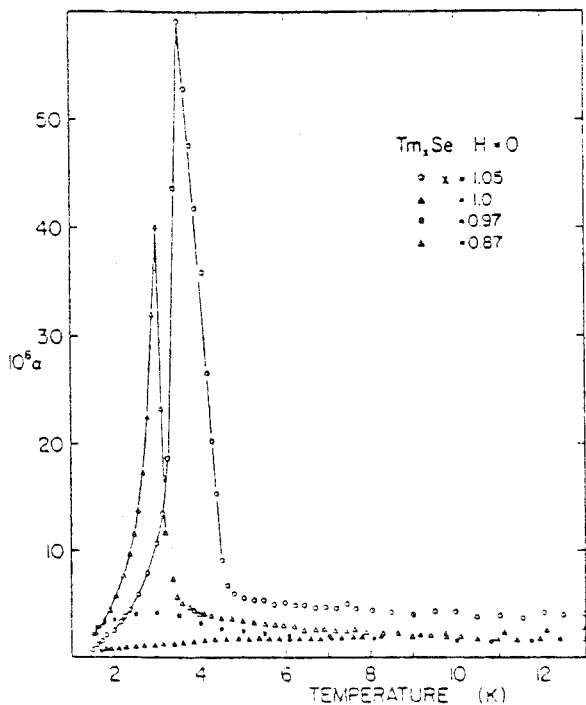


Fig. IV.11a et b : Coefficient de dilatation thermique à basses températures pour  $Tm_xSe$  (H.R. Ott et al, 1978) à droite détail pour  $x = 0.87$  et  $0.97$  (B. Batlogg et al, 1979a).

Møller et al (1977) et par Shapiro et al (1978) sur deux échantillons de paramètre de maille 5,71 Å et 5,64 Å. L'ordre AF trouvé est différent pour les deux échantillons.

L'échantillon stoechiométrique ( $a_0 = 5,71 \text{ Å}$ ) devient AF dans une structure de type I. Les spins sont dans des plans parallèles aux faces du cube et pointent dans les directions (100) (fig. IV.12). Deux plans adjacents ont des directions de spin opposées. Il y a 6 domaines possibles avec une égale probabilité d'existence. Le moment antiferromagnétique est trouvé égal à  $1,7 \pm 0,2 \mu_B$ . Møller et Shapiro interprètent cet ordre qualitativement en supposant que les interactions d'échange entre premiers voisins sont antiferromagnétiques et faibles ( $J_1 < 0$ ) et que les interactions entre seconds voisins sont plus grandes et ferromagnétiques ( $J_2 \gg |J_1|$ ).

Pour un échantillon presque trivalent ( $a_0 = 5,64 \text{ Å}$ ), la structure magnétique est modifiée (Fig. IV.13) : l'ordre AF est maintenant de type II sur une distance moyenne de 100 Å. Les spins sont parallèles dans des plans (111) et deux plans adjacents ont des spins antiparallèles. Le moment antiferromagnétique est diminué et vaut  $0,5 \mu_B$  en accord avec le caractère presque trivalent de cet échantillon. Pour Møller et Shapiro, les interactions d'échange entre premiers et deuxièmes voisins sont alors toutes deux antiferromagnétiques:  $J_1 < 0$  et  $J_2 < 0$ .

#### IV .3.4 - Diagramme de phase magnétique : cas d'un échantillon proche de la stoechiométrie

Le diagramme de phase magnétique a été déterminé pour la première fois par Ott et al (1975) par des mesures de la susceptibilité en champ alternatif et du coefficient de dilatation sous champ magnétique (fig. IV.14a et IV.14b) et de magnétostriction. Puis ces dernières ont été couplées à des mesures de magnétorésistance (Ott et al 1978, Batlogg et al (1979a)). Le diagramme de phase a été étudié aussi par des mesures d'aimantation (Guertin et al 1976, Missel et al 1977) et surtout confirmé par diffraction de neutrons (Møller et al 1977). Nous reproduisons sur la figure IV.15 le diagramme publié par ces derniers. On verra que les mesures de chaleur spécifique effectuées au laboratoire (Berton et al 1980) apportent également des informations sur ce diagramme, de même que nos mesures de propriétés de transport sous champ magnétique.



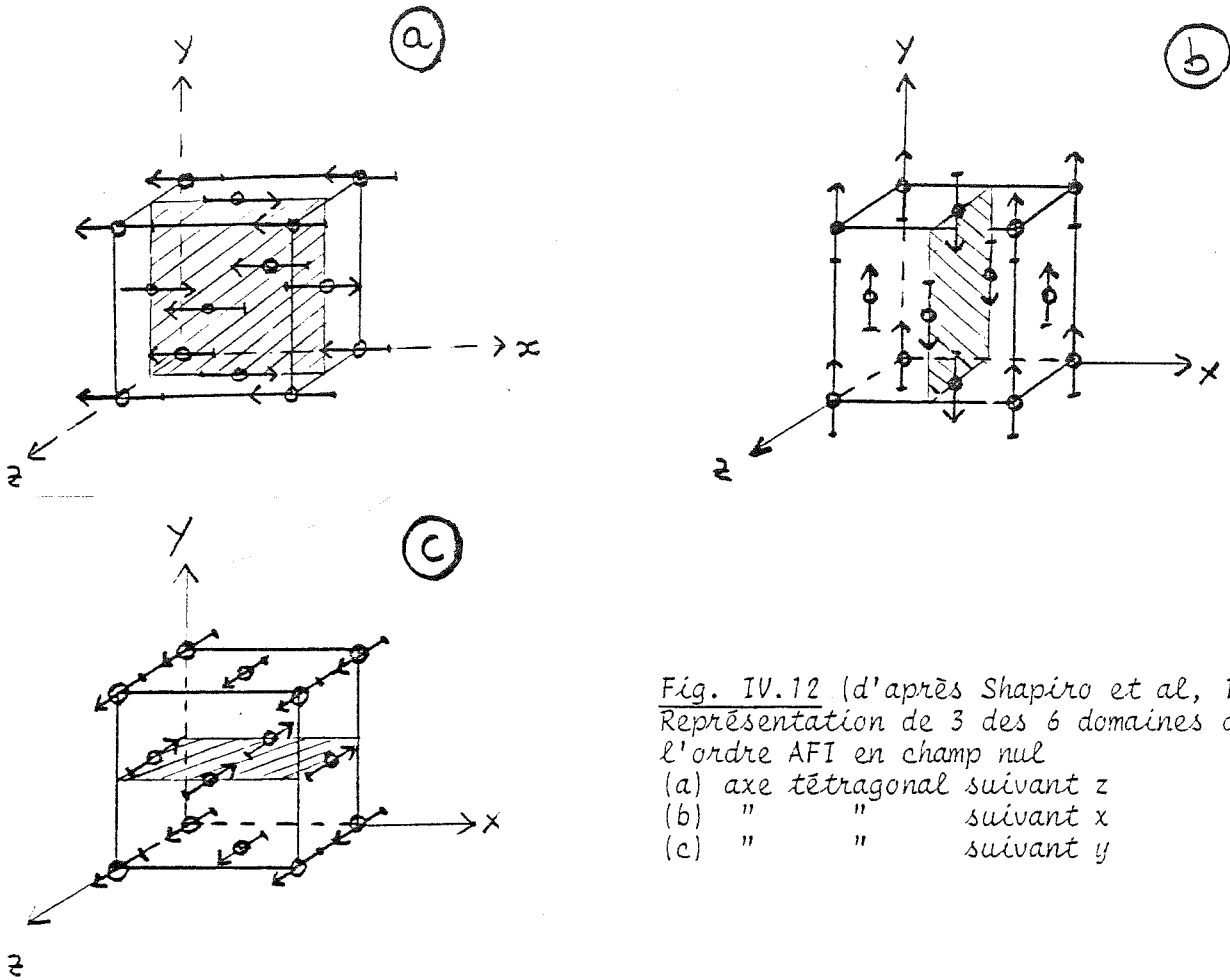


Fig. IV.12 (d'après Shapiro et al, 1978) :  
 Représentation de 3 des 6 domaines de  
 l'ordre AFI en champ nul  
 (a) axe tétragonal suivant z  
 (b) " " suivant x  
 (c) " " suivant y

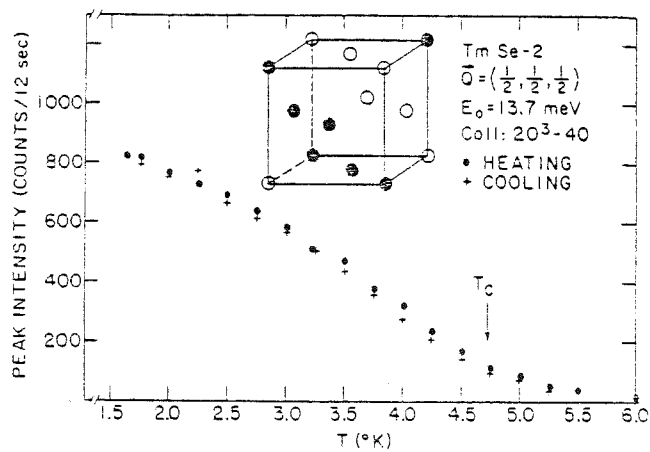
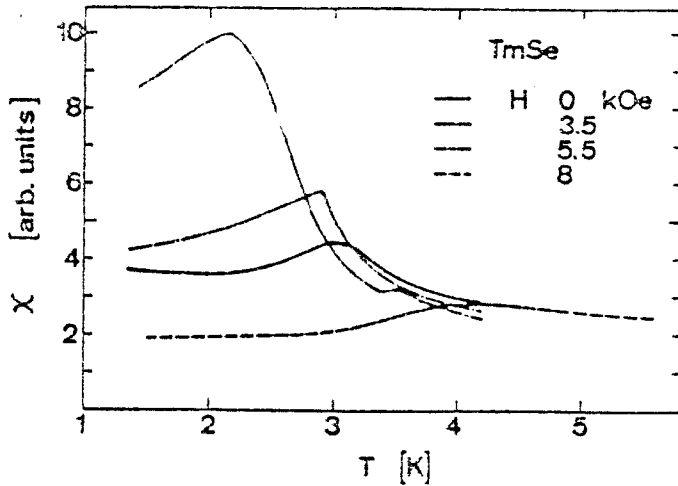
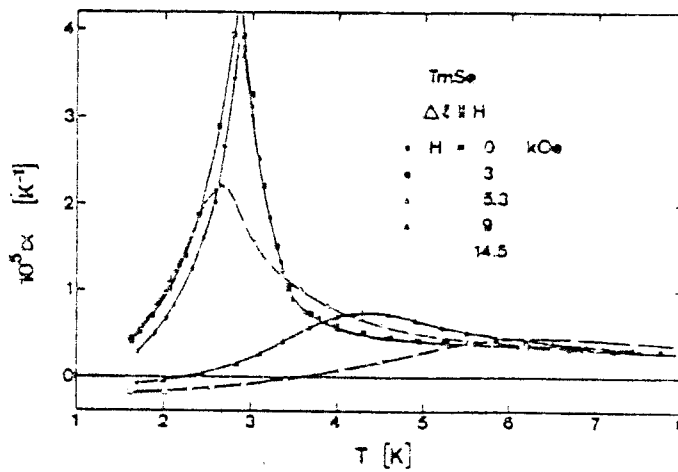


Fig. IV.13 : Structure magnétique de type II  
 (AFII) (S.M. Shapiro et al, 1978).



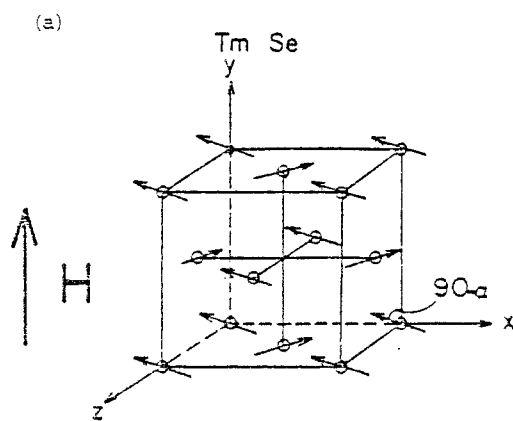
a)

Fig. IV.14 : Variation de la susceptibilité alternative sous champ magnétique avec la température



b)

et du coefficient de dilatation thermique sous champ magnétique parallèle à la contrainte (H.R. Ott et al, 1975).



b)

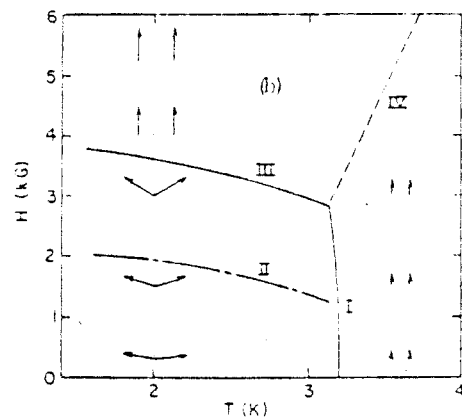


Fig. IV.15 : a) Structure magnétique AF de type I sous un faible champ suivant (010). Tous les spins tournent d'un angle  $\alpha$  depuis leur position suivant (100) en champ nul (Møller et al, 1977).  
 b) Diagramme de phase de TmSe (type I) (Møller et al, 1977).

La ligne I du diagramme de phase représente le passage à l'ordre AF dont nous avons traité au paragraphe précédent.

La ligne II correspond à une réduction du nombre des domaines magnétiques de 6 à 2 dans l'état AF. Quand on applique un champ magnétique, les moments tournent pour se mettre dans une direction perpendiculaire à celui-ci, à un angle  $\alpha$  près, qui augmente avec  $H$  (fig. IV.15). Missel et al (1977) ont observé qu'après un refroidissement à  $T < T_N$  en champ nul, la courbe de première aimantation présente une petite anomalie dans un champ correspondant à la ligne II avec une hystérésis au retour (fig. IV.16). Les résultats de Peña (1979) ne montrent pas cette anomalie, mais une courbure (avec concavité tournée vers le bas) à très faible champ ( $H \lesssim 500$  Oe). Il y a également un effet d'hystérésis quand on redescend le champ et l'échantillon reste aimanté à  $T = 0$ . Pour revenir à l'état initial, il faudra ramener l'échantillon dans l'état paramagnétique, c'est-à-dire à  $T > T_N$  et le refroidir à nouveau en champ nul. Un effet analogue à un cyclage en champ à  $T < T_N$  est produit par un refroidissement sous un champ suffisamment élevé que l'on coupe à  $T < T_N$ . La figure IV.17 (Chouteau et al 1977) montre l'évolution en fonction de la température de la rémanente  $\sigma_r$  obtenue après un refroidissement sous différents champs jusqu'à 50 mK :  $\sigma_r$  diminue au réchauffement et disparaît à une température  $T_R < T_N$ .

Møller et al (1977) ont observé la disparition de la ligne II après un refroidissement sous un champ supérieur à celle-ci et interprété cet effet en disant qu'alors on retient la phase AF à deux domaines en champ nul.

Des effets d'hystérésis associés à la ligne II apparaissent sur d'autres propriétés physiques à  $T < T_N$  : par exemple, la magnétostriction ( $\Delta l // H$ ) et la magnéto-résistance (Ott et al 1978). Nous reviendrons sur ces phénomènes à propos de nos mesures de magnéto-résistance.

Ligne III : C'est la transition métamagnétique, qui se caractérise

- par un saut brusque de l'aimantation à  $H_c \sim 4500$  Oe pour un échantillon stoechiométrique (Chouteau et al 1977) (fig. II.5 et II.6),
- une dilatation du réseau (Ott et al 1975, 1978) plus forte dans la direction parallèle au champ magnétique,

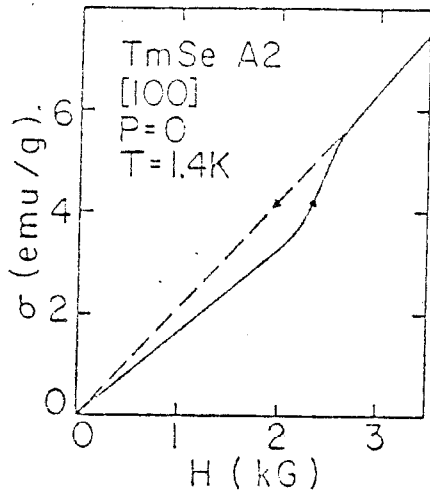


Fig. IV.16 :  $\sigma(H)$  pour le premier cycle en champ magnétique après refroidissement du cristal en champ nul (Missell et al, 1977).

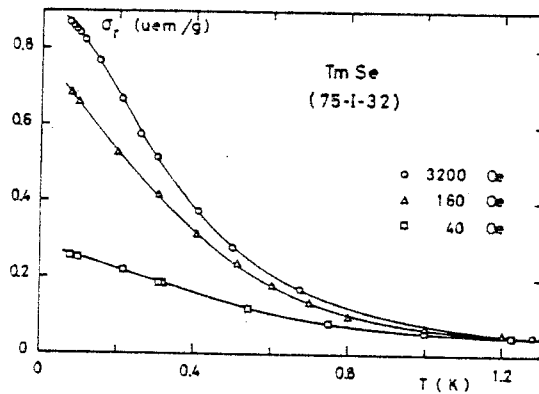


Fig. IV.17 : Evolution de l'aimantation rémanente  $\sigma_r$  en fonction de la température. L'échantillon est refroidi à 50 mK sous différents champs magnétiques.  $\sigma_r$  disparaît à  $T_R < T_N$  (ici  $\approx 1.2$  K).

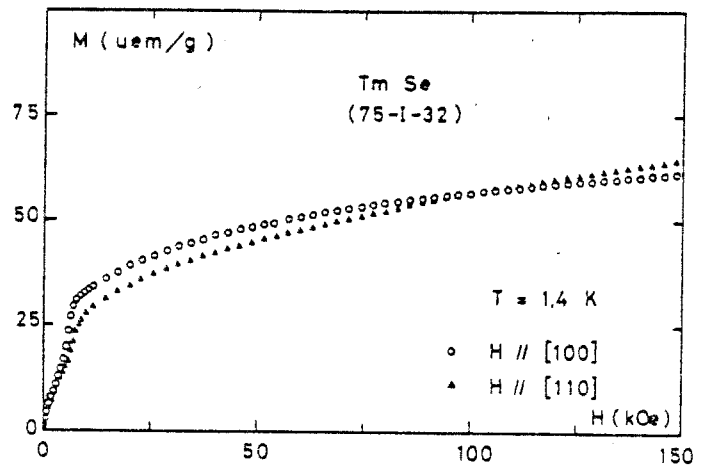
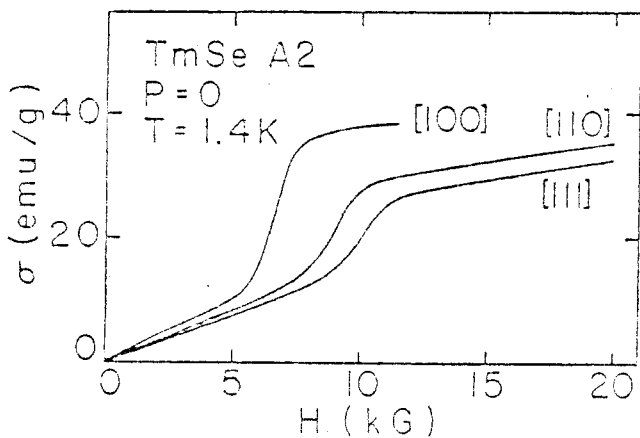


Fig. IV.18a (Missell et al, 1977)

Fig. IV.18b (Peña, Thèse 1979)

Mesures d'aimantation pour différentes orientations du champ magnétique par rapport aux axes du cristal.

- des effets importants sur les propriétés de transport sur lesquels nous reviendrons en détail dans la suite de ce mémoire.

Les mesures d'aimantation selon les trois orientations du cristal de Missel et al (1977) (fig. IV.18a) montrent que le champ critique  $H_c$  est le plus élevé dans la direction (111). La direction de "plus facile aimantation" est la (100). Les mesures de Pena (fig. IV.18b) confirment ce point et permettent de voir que l'aimantation en champ fort devient pratiquement la même dans toutes les directions.

Les courbes  $M(H)$  mesurées par Peña sur des sphères, présentent à la transition métamagnétique une pente non infinie après correction du champ démagnétisant. Cela correspond donc à un élargissement de la transition à  $H_c$  et peut provenir d'inhomogénéités dans les échantillons, donc d'une distribution de  $H_c$ .

Ligne IV ( $T > T_N$ ). Cette ligne se manifeste dans diverses propriétés. Pour  $5 \lesssim H \lesssim 6$  kOe, la susceptibilité (Ott et al 1975) et le coefficient de dilatation thermique (Batlogg et al 1979a) montrent chacun en fonction de  $T$  deux maximums correspondant aux lignes III et IV. Ensuite, pour des champs plus élevés, l'anomalie correspondant à la ligne III disparaît et celle correspondant à la ligne IV se déplace vers les hautes températures en s'élargissant (fig. IV.14a et b). Même à  $T > T_N$ , la courbe d'aimantation présente un point d'inflexion (il n'y a plus variation brutale mais courbure vers le haut) : fig. IV.19 (Pena 1979). Guertin et al (1976) ont observé cet effet jusque vers 7 K par mesure d'aimantation.

Les mesures récentes de chaleur spécifique sous champ (Berton et al 1980) indiquent que la ligne IV persiste au moins jusqu'à 10 K (avec élargissement du pic de chaleur spécifique sous champ) (fig. IV.10).

La nature de cette ligne et son étendue exacte méritent d'être encore étudiées plus complètement. Møller (1977) et Shapiro et al (1978) n'ont pas cherché à l'observer en diffraction de neutrons. Ils estiment qu'elle n'est qu'une extension du point multicritique d'interaction entre les lignes I et III.

#### IV.3.5 - Modification de la courbe d'aimantation et du diagramme de phase avec les écarts à la stoechiométrie

De leurs mesures de magnétostriction (fig. IV.11 et IV.14b) Ott et al (1978) et Batlogg et al (1979a) ont déduit le diagramme de phase de deux échantillons possédant un paramètre de maille  $a_0 = 5,715 \text{ \AA}$  et  $5,705 \text{ \AA}$ , respectivement (fig. IV.20). Quand  $a_0$  diminue, la température d'ordre diminue tandis que les champs correspondants des lignes II, III et IV augmentent. Mais ces diagrammes correspondent à des échantillons proches de la stoechiométrie présentant un ordre AF de type I. On peut essayer de voir pour quel paramètre de maille nous nous trouvons dans le cas d'un AF de type II. O. Peña (1978) remarque que le saut d'aimantation persiste jusqu'à  $a_0$  compris entre  $5,68$  et  $5,69 \text{ \AA}$  avec un champ critique  $H_c$  augmentant de  $4500 \text{ Oe}$  pour  $a_0 \approx 5,71 \text{ \AA}$  à  $7500 \text{ Oe}$  pour  $a_0 = 5,69 \text{ \AA}$  et une température d'ordre qui diminue de  $3,5 \text{ K}$  à  $1,8 \text{ K}$ . De plus, l'amplitude du saut d'aimantation diminue quand  $a_0$  diminue (fig. IV.21a). La courbe  $M(H)$  d'un échantillon loin de la stoechiométrie ( $a_0 = 5,665$  et  $5,622 \text{ \AA}$ , par exemple) ne présente pas non plus de courbure vers le haut contrairement à celle de TmS ou d'un échantillon stoechiométrique à  $T > T_N$ . L'aimantation en champ intense dépend également de la stoechiométrie (fig. IV.21b). Bien que  $M(H)$  montre une courbure, on peut définir une pente finale entre  $100$  et  $150 \text{ kOe}$  qui augmente quand  $a_0$  diminue. Pour l'échantillon le plus hors stoechiométrie cette pente est voisine de celle de la courbe  $M(H)$  de TmS. Cette pente s'extrapole à  $H = 0$  à une valeur  $M \approx 2 \mu_B$  sensiblement la même pour tous les TmSe et pour TmS, valeur en assez bon accord avec le moment mesuré en diffraction neutronique :  $1,7$  à  $2 \mu_B$  selon les auteurs. L'aimantation dans  $150 \text{ kOe}$  augmente quand  $a_0$  diminue : de l'ordre de  $2,5$  à  $3,5 \mu_B$ , ce qui est toujours plus grand que le moment de  $\text{Tm}^{2+}$  quel que soit son fondamental. Ces résultats suggèrent l'existence d'un moment magnétique induit par des interactions ferromagnétiques entre tous les thulium. Dans un modèle hétérogène, on peut en conclure que la susceptibilité "finale" en champ intense est principalement due aux moments magnétiques induits de  $\text{Tm}^{3+}$  et varie avec la concentration de ceux-ci.

#### IV.3.6 - Evolution de la courbe d'aimantation et du diagramme de phase avec la pression

Guertin et al (1976) et Missel et al (1977) ont mesuré l'aimantation d'échantillons proches de la stoechiométrie jusqu'à  $\approx 10 \text{ kbar}$  et  $\approx 40 \text{ kOe}$  (fig.

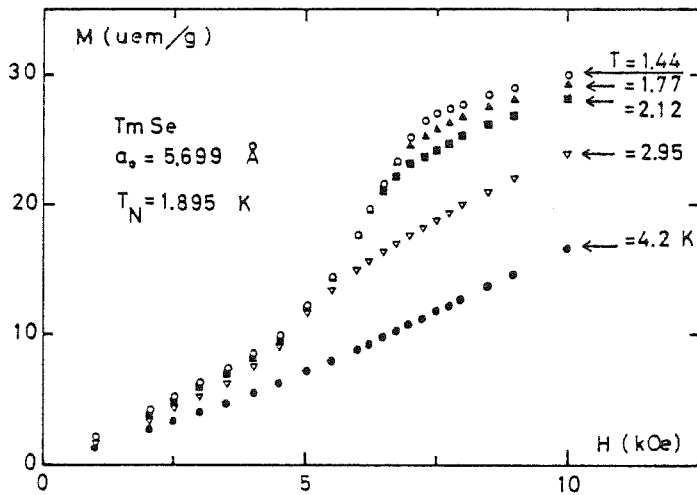


Fig. IV.19 : Aimantation à bas champ, à différentes températures  $T > T_N$  et  $T < T_N$  (O. Pena, Thèse, 1979)

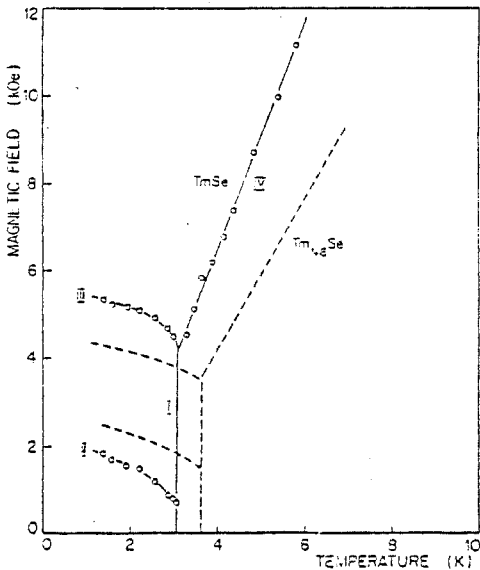


Fig. IV.20 : Diagramme de phases pour deux échantillons TmSe :  $Tm_{1/2}Se$  de  $a_0 = 5.715 \text{ \AA}$  et TmSe de  $a_0 = 5.705 \text{ \AA}$  (H.R. Ott et al, 1978).

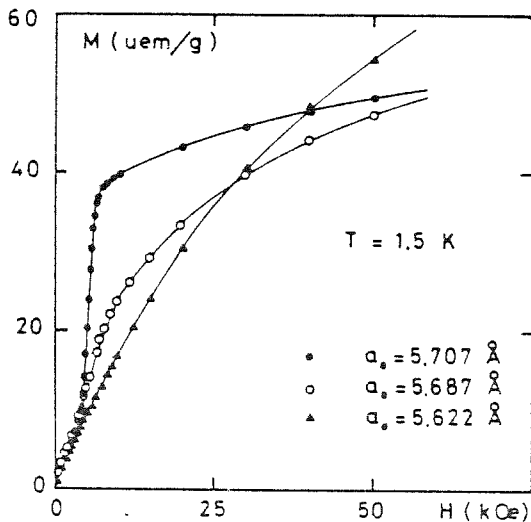


Fig. IV.21a : Aimantation à  $T < T_N$  de plusieurs TmSe (O. Peña, Thèse 1979).  
 • 76180  
 ○ 77113  
 ▲ 75198

IV.22) et en ont déduit l'évolution du diagramme de phases avec la pression (fig. IV.23).  $T_N$  augmente d'environ 0,1 K/kbar jusque vers 8 kbar.  $H_c$ , c'est-à-dire la ligne III se déplace vers des valeurs plus élevées ainsi que la ligne IV. En même temps, l'amplitude du saut d'aimantation à  $H_c$  diminue. La courbe  $M(H)$  ressemble alors par ces deux aspects à celle d'un échantillon plus éloigné de la stoechiométrie. Ces auteurs en ont conclu que la proportion de  $Tm^{3+}$  augmente sous pression et prévoyaient que l'état trivalent serait atteint vers 20 kbar.

Cette interprétation a été contestée par les mesures effectuées au laboratoire, sur un échantillon proche également de la stoechiométrie à  $P = 0$  et 8 kbar (Chouteau et al, 1979). Tout d'abord, l'aimantation à grand champ reste pratiquement la même sous pression qu'à  $P = 0$ , alors qu'on a vu qu'elle dépend de la stoechiométrie. Mais les arguments proviennent surtout de la susceptibilité mesurée entre 1,4 et 300 K (fig. IV.24). Au-dessus de 50 K, la susceptibilité de Curie-Weiss est exactement la même à  $P = 0$  et 8 kbar, donc la constante de Curie à haute température  $C_M$  ne varie pas.

A plus basse température, la susceptibilité sous pression est plus faible qu'à pression nulle mais les deux courbes ont la même dépendance en  $T$  (encadré de la fig. IV.24), donc la même constante de Curie à basse température  $C_L$ . Si l'on prend  $C_M$  comme mesure de la valence, on peut donc conclure à une invariance de celle-ci jusqu'à 8 kbar. L'analyse de  $C_L$  faite pour  $P = 0$  reste valable pour  $P = 8$  kbar et s'interprète comme précédemment par l'existence de moments localisés (cf. § IV.3.1). Mais la température de Curie-Weiss  $\theta$  qui est positive à  $P = 0$  devient négative à  $P = 8$  kbar, ce qui peut se traduire par une augmentation de  $T_K$  dans l'analyse en termes de propriétés Kondo faite par Peña.

Enfin, une mesure de la structure magnétique sous pression à 8 et 20 kbar a été effectuée par Vettier et al (1980). Elle montre que la structure AF de type I persiste jusqu'à 20 kbar. L'augmentation de  $T_N$  de l'ordre de 0,1 K/kbar entre 0 et 8 kbar observée par Guertin et Missel est confirmée.

La variation de  $a_0$  avec  $P$  montre que la compressibilité est encore importante à 20 kbar et que l'état trivalent n'est certainement pas encore atteint à cette pression (la compressibilité du composé trivalent étant beaucoup



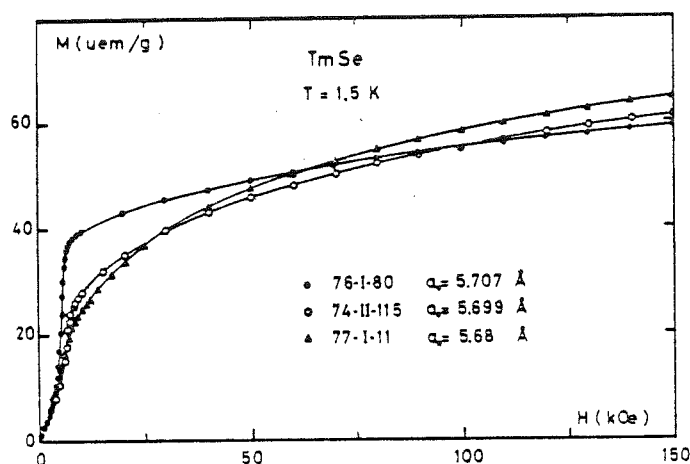


Fig. IV.21b : Aimantation en champs intenses. La "pente" finale augmente quand  $a_0$  diminue (O. Peña, Thèse 1979).

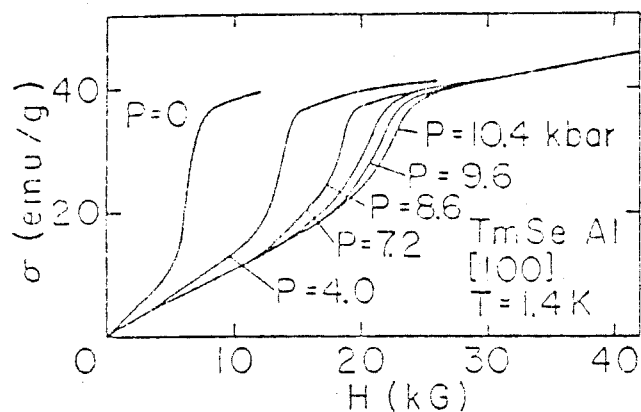


Fig. IV.22 : Aimantation en fonction de H pour différentes pressions à  $T < T_N$  (Missell et al, 1977).

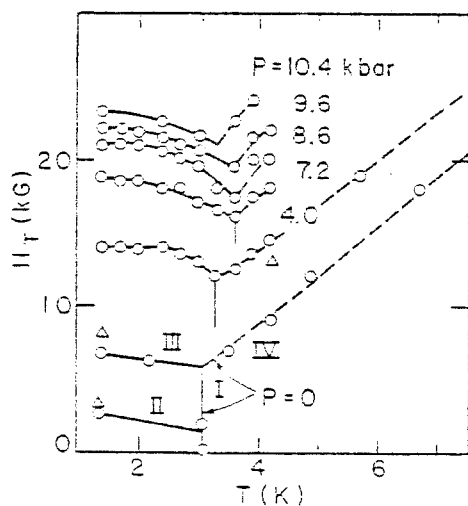


Fig. IV.23 : Diagramme de phases correspondant aux mesures d'aimantation ci-dessus à différentes pressions (Guertin et al, 1976).

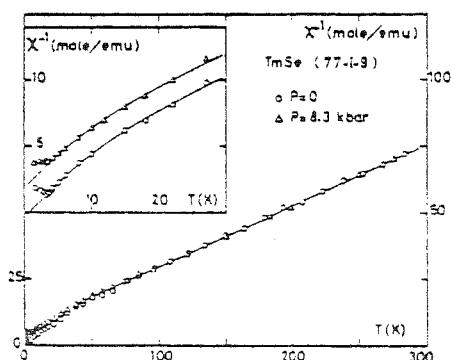


Fig. IV.24 : Inverse de la susceptibilité pression nulle et sous pression d'un mSe ( $a_0 = 5.71 \text{ \AA}$ ) (G. Chouteau et al, 1979).

plus faible que celle du composé de valence intermédiaire). Pour les trois pressions les courbes d'intensité de la raie magnétique (100) se superposent assez bien dans un diagramme réduit  $I(T)/I(0)$  en fonction de  $T/T_N$  (fig. IV.25).

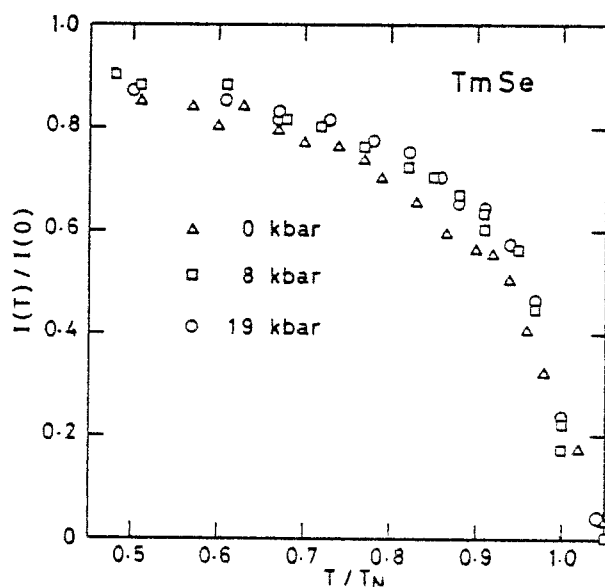


Fig. IV.25 : Comparaison des intensités de la raie (100) à 0, 8 et 19 kbar (notez la normalisation à  $I(0)$ ) en fonction de  $T/T_N$  (Vettier et al, 1980).

C H A P I T R E    V

---

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS  $Tm_xSe$  MESURÉS

Nous avons commencé l'étude des propriétés de transport de  $TmSe$  sur des échantillons provenant de 3 monocristaux différents. Les deux premiers ont été préparés par F. Holtzberg : 75I32, presque stoechiométrique, et 75II92, non stoechiométrique ; le troisième, n° 999, a été fourni par E. Bucher. Les résultats, publiés en grande partie à la conférence de Rochester (Berger et al. 1977 et Haen et al. 1977) montraient des propriétés assez différentes selon l'origine des échantillons. On voyait ainsi apparaître l'influence des écarts à la stoechiométrie.

Nous avons alors mené une étude systématique des propriétés de transport en fonction de ces écarts, en collaboration avec O. Peña pour les mesures magnétiques. Ce dernier a mesuré les propriétés magnétiques et déterminé le paramètre de maille de toute une série d'échantillons. Cette détermination de  $a_0$  a été faite généralement par diagramme de poudres, soit sur un fragment de l'échantillon lui-même, soit sur une partie adjacente choisie avant d'effectuer les mesures magnétiques. Pour quelques échantillons très petits, O. Peña a utilisé la méthode du cristal tournant, qui, bien que moins précise, a permis de ne pas détruire les échantillons.

Nous avons ensuite effectué nos mesures, si possible, sur les mêmes échantillons ou sur des parties clivées dans ces échantillons. Il n'en fut cependant pas toujours ainsi (en particulier pour les premiers échantillons étudiés) et nous avons alors autant que possible, soit après coup, soit préalablement, caractérisé nos propres échantillons par la mesure de leur susceptibilité en champ nul au voisinage du pic (afin de connaître leur  $T_N$ ) et par une détermination de  $a_0$ .

Ce travail nous a conduit à étudier les variations de  $T_N$  avec  $a_0$  et à nous poser la question de l'existence d'une corrélation entre ces

deux paramètres. C'est cette étude que nous avons choisi d'exposer en premier lieu.

#### V.1 - RELATION ENTRE TEMPERATURE D'ORDRE ET PARAMETRE DE MAILLE

La figure V.1 représente la variation de la susceptibilité d'un certain nombre d'échantillons, mesurée dans la gamme 1,2 - 4,2 K, où se trouve la température d'ordre. Nous choisirons pour celle-ci la température du pic de  $\chi(T)$ . Ces susceptibilités ont été mesurées par O. Peña au moyen d'une mutuelle en courant alternatif, donc en champ nul. Ce genre de mesure ne fournit pas de valeurs absolues mais dans le cas présent, celles-ci ont été fixées grâce à des mesures par extraction en champ faible à quelques températures.

On remarque, d'après la figure V.1, que l'amplitude du pic de susceptibilité et la valeur de la susceptibilité elle-même décroissent quand  $a_0$  diminue. On observe en outre une remontée de  $\chi(T)$  à basse température.

Nous avons reporté sur la figure V.2, en fonction de  $a_0$ , l'ensemble des valeurs de  $T_N$  déterminées par O. Peña ou par nous-mêmes ainsi que toutes celles tirées de la littérature pour lesquelles les auteurs donnent simultanément  $a_0$  et  $T_N$  (quelle que soit la méthode de mesure de  $T_N$ ). Pour  $a_0 \gtrsim 5.68 \text{ \AA}$ , nous trouvons, en dépit de la largeur des barres d'erreur sur  $a_0$ , une bonne corrélation entre  $a_0$  et  $T_N$  : On constate une décroissance très rapide de  $T_N$  dès que l'on s'éloigne de la stoechiométrie ( $3,5 > T_N > 1,7 \text{ K}$ )\*. Les échantillons de ce groupe sont ceux dont la courbe  $M(H)$  présente un saut. On peut penser que ce sont également ceux qui s'or-

\* Par la suite, nous pourrions donc comparer entre eux les différents échantillons de ce groupe au moyen, soit de leur  $a_0$ , soit de leur  $T_N$ .

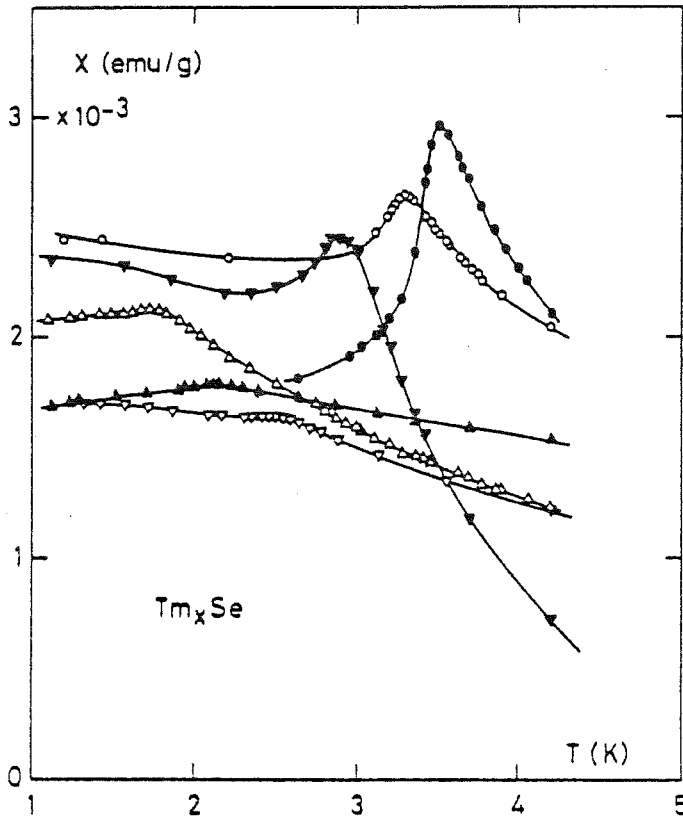


Fig. V.1 - Susceptibilité des  $Tm_xSe$  en fonction de  $T$  entre 1.2 K et 4.2 K.

- 76180  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$
- 7719  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$
- ▼ 75132  $n^{\circ}4, a_0 = 5.703 \pm 0.003 \text{ \AA}$
- △ 751192  $n^{\circ}2, a_0 = 5.684 \text{ \AA}$
- ▽ 76170  $a_0 = 5.665 \text{ \AA}$
- ▲ 75198  $a_0 = 5.625 \text{ \AA}$

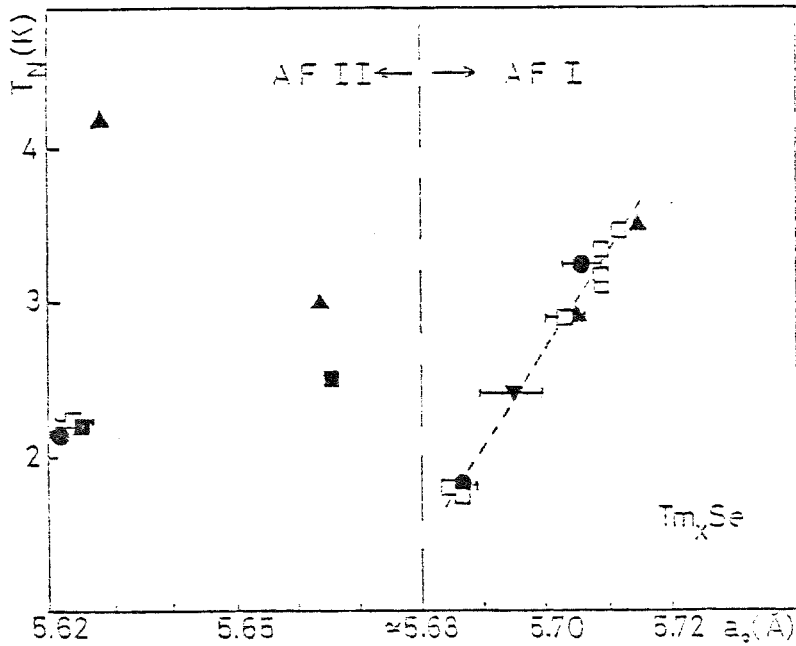


Fig. V.2 - Valeur de la température de Néel en fonction de  $a_0$ .

- Andres et al. 1978
- ▲ Batlogg et al. 1977
- ▼ échantillon de Bucher (nos mesures)
- , ■ nos échantillons

donnent dans une structure de type I.

Pour  $a_0 \lesssim 5.68 \text{ \AA}$ , si l'on définit toujours  $T_N$  par le maximum de  $\chi(T)$ , on constate que les valeurs de  $T_N$  sont comprises entre 2,2 et 4,2 K environ mais dispersées et sans liaison apparente avec  $a_0$ . Ce deuxième groupe d'échantillons est certainement celui où l'ordre AF est de type II.

Notons que Hodges et Jéhanno (1980) observent par effet Mössbauer l'apparition d'un champ hyperfin à  $T_N$  dans un échantillon de type II de paramètre de maille situé au voisinage de ce qui nous paraît être la frontière entre types I et II ( $a_0 = 5,684 \text{ \AA}$ ,  $T_N = 3,5 \text{ K}$ ) comme dans un échantillon stoechiométrique mais ne l'observent pas dans l'échantillon le plus éloigné de la stoechiométrie de F. Holtzberg ( $a_0 \approx 5,625 \text{ \AA}$ ) qui présente pourtant un pic de  $\chi(T)$  à  $T \approx 2,2 \text{ K}$  (cf. fig. V.1).

Ces résultats montrent qu'une étude systématique de l'ordre AF en fonction de  $a_0$  par diffraction neutronique et effet Mössbauer s'avère encore nécessaire et certainement riche d'enseignements.

## V.2 - MESURES DE PROPRIETES DE TRANSPORT : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

Nous avons dressé dans le tableau V.1 ci-après la liste des monocristaux dont nous avons étudié, partiellement ou de façon extensive, les propriétés de transport ; nous y avons indiqué la valeur de  $x$  de la formule  $Tm_xSe$ , le paramètre de maille, la température d'ordre et la résistivité à 300 K,  $\rho_{300}$ . Les lettres et numéros de la première colonne sont ceux que nous avons affectés à certains échantillons ou groupes d'échantillons dans des publications récentes (Haen et al., 1979 et 1980).

Ce tableau nécessite les commentaires suivants :

Tableau V.1

Echantillon	x	$a_0$ (Å)	$T_N$ (K)	$\rho_{300}$ ( $\mu\Omega.cm$ )
999 n° 1				$186 \pm 15$
2		$5,695 \pm 0,005$	2,4	$192 \pm 10$
A 75I32 n° 1				
2	0,996			$210 \pm 10$
3		$5,706 \pm 0,005$	3,25	
B 75I32 n° 4		$5,703 \pm 0,005$	2,9	$200 \pm 10$
1 76I80 n° 1		$5,712 \pm 0,0025$	3,46	$217 \pm 7$
2	0,993		3,46	$230 \pm 20$
2 77I9	0,991	$5,709 \pm 0,0015$	3,33	$211 \pm 6$
75II92 n° 1		$5,680 \pm 0,004$		$190 \pm 10$
3	0,97	$5,684 \pm 0,004$	1,8	$192 \pm 9$
4 76I70	0,935	$5,665 \pm 0,002$	2,5	$182 \pm 9$
5 75I98	0,79	$5,625 \pm 0,003$	2,2	$174 \pm 15$

. La valeur de  $x$  n'est indiquée que pour les monocristaux préparés par F. Holtzberg. Nous savons qu'elle a été déterminée par analyse chimique d'échantillons prélevés dans chaque lingot (cf. § IV.1). En ce qui concerne le bain 999 de E. Bucher, la valeur de  $x$  ne nous a pas été communiquée ; nous supposons que nominalement elle devait être égale à 1. On voit que, pour une même valeur de  $x$ , on peut trouver des valeurs de  $a_0$  et de  $T_N$  très différentes. Cela est particulièrement visible dans le cas du bain 75I32 dans lequel nous avons pris de nombreux échantillons. Alors que les premiers étaient assez proches de la stoechiométrie ( $T_N \approx 3,25$  K), d'autres s'en éloignaient assez considérablement : sur une courbe  $\chi(T)$  de Chouteau et al. (1977), on observe un pic à  $T_N \approx 3$  K. Nous présentons dans le tableau V.1 un échantillon de  $T_N = 2,9$  K, mais nous en avons trouvé d'autres de  $T_N = 2,5$  K, 2,28 K, 2,26 K. En fait, comme  $a_0$  et  $T_N$ ,  $x$

devrait être déterminé sur chaque échantillon étudié, car il peut varier considérablement d'une extrémité à l'autre du lingot et, sans doute, radialement. Une illustration spectaculaire de ce type de variation a été donnée par Walsh et al. 1977, Andres et al. 1978). C'est une raison supplémentaire de préférer  $a_0$  (déterminé dans de bonnes conditions) à  $x$  pour caractériser les échantillons (cf. § IV.1).

. Les monocristaux du bain n° 999 de E. Bucher, étaient parmi les premiers que nous avons mesurés et nous n'avons alors déterminé ni leur paramètre de maille ni leur température d'ordre. Cependant, sur un échantillon mesuré en aimantation, O. Peña a obtenu un pic de susceptibilité en champ faible à  $\approx 2,4$  K et déterminé  $a_0 \approx 5,695$  Å. On verra que nos mesures de résistivité confirment la valeur de  $T_N \approx 2,4$  K ; c'est pourquoi nous l'avons faite figurer dans le tableau V.1 avec la valeur de  $a_0$  correspondante. L'échantillon 999 n° 1 est un bâtonnet dont les contacts (réalisés par O. Gorochov) sont disposés de façon classique. La valeur de  $\rho_{300}$  indiquée dans le tableau V.1 représente la moyenne de deux mesures faites en prenant la tension sur deux contacts situés, soit d'un côté, soit de l'autre de l'échantillon. On notera qu'elle est en accord avec celle des autres échantillons, mais loin de la première valeur (600  $\mu\Omega\text{cm}$ ) que nous avons publiée (Berger et al. 1977). Nous avons à l'époque préféré cette dernière, obtenue par la méthode de Van der Pauw (bien que la géométrie de l'échantillon doit dans ce cas mal adaptée (cf. le chapitre relatif à TmS) car elle semblait plus en accord avec le résultat précédent (700  $\mu\Omega\text{cm}$ ) de Bucher et al. (1975). Mais ces valeurs élevées ne peuvent être qu'erronées. En effet, sur un second échantillon mesuré en Van der Pauw, nous trouvons  $\rho_{300} = 192$   $\mu\Omega\text{cm}$ , qui est comme la première en bon accord avec les valeurs qui suivent dans le tableau V.1.

. Le lingot monocristallin 75I32 et tous ceux qui suivent dans le tableau V.1, ont été préparés par F. Holtzberg. De ce lingot, nous avons tiré un premier groupe de trois échantillons montés de façon classique et possédant la forme d'une aiguille pour le premier, d'un bâtonnet pour les deux autres (la distinction entre ces deux appellations fait référence aux dimensions : la section du premier était beaucoup plus faible que celle



des deux autres) ; les contacts ici encore ont été réalisés par O. Gorochov. Les deux premiers échantillons ont été enrobés dans du stycast.

Ces trois monocristaux, clivés dans la même partie du lingot possèdent une résistivité identique entre 1,2 et 300 K et on peut considérer que leurs autres propriétés sont également identiques, d'où l'appellation globale d'échantillon A utilisée pour désigner indifféremment l'un ou l'autre de façon simple. O. Peña (1979) a mesuré les propriétés magnétiques du troisième échantillon, une fois ôtée toute trace de ses contacts à l'indium. Le saut d'aimantation situé à  $H_c = 4,6$  kOe, représente 34 % de l'aimantation à 150 kOe ;  $T_N = 3,25$  K ;  $a_0$ , mesuré par la méthode du cristal tournant, est voisin de  $5,706 \text{ \AA}$ . Nous considérerons, comme nous l'avons souligné plus haut, que ces deux dernières valeurs sont également caractéristiques des deux premiers échantillons.

Sur le quatrième échantillon (désigné B) du lingot 75I32, nous avons placé les contacts dans la géométrie de Van der Pauw. O. Peña (1979) a effectué des mesures magnétiques et mesuré  $a_0$  sur un échantillon adjacent à celui-ci. Il a obtenu un saut d'aimantation de même amplitude que celui de l'échantillon 75I32 n° 3 mais situé à  $5,6$  kOe ; le pic de  $(T)$ , une des courbes représentées sur la figure V.1, est à  $T_N = 2,9$  K. On verra que cette valeur est en accord avec notre mesure de résistivité. On peut donc considérer que la valeur de  $a_0$  que O. Peña a déterminée par la méthode du cristal tournant (et qui figure dans le tableau VI) constitue une bonne approximation de celle de notre échantillon.

. Les échantillons pris dans le lingot 76I80 sont les plus proches de la stoechiométrie que nous ayons pu obtenir. Nous avons déterminé en premier lieu la température de leur pic de susceptibilité ; celle-ci est exactement la même dans les deux cas :  $T_N = 3,46$  K. Nous avons mesuré le premier par la méthode de Van der Pauw. Le second, sous forme de bâtonnet, a été mesuré par la méthode classique afin d'étudier l'anisotropie de magnéto-résistance.

Parallèlement, O. Peña a effectué des mesures magnétiques sur un échantillon assez proche, pour lequel il a obtenu la courbe  $\chi(T)$  reproduite sur la figure V.1, avec un pic à  $T_N = 3,505$  K. Le saut d'aimantation représente près de 50 % de l'aimantation à 150 kOe. Mais paradoxalement,  $H_C$  est assez élevé (5,5 kOe) et  $a_o$  (5,707 Å) plus faible que les valeurs obtenues par F. Holtzberg (5,715 Å).

Les fragments provenant du clivage de nos deux échantillons avaient une masse insuffisante pour servir à déterminer leur paramètre de maille. Nous avons admis que celui-ci était voisin de la valeur obtenue par P. Amiot, au moyen d'une chambre de Guinier sur un autre cristal du même bain. Cette valeur (5,712 Å) est d'ailleurs proche de la moyenne des mesures de O. Peña et de F. Holtzberg.

. L'échantillon provenant du lingot 77I9 a été clivé dans le cristal même dont O. Peña a effectué les mesures magnétiques ; les fragments restants ont servi à déterminer  $a_o$ . D'après la courbe  $\chi(T)$ , représentée sur la figure V.1, ce cristal s'ordonne à  $T_N = 3,33$  K. Le saut de sa courbe  $M(H)$  ne représente que 40 % de son aimantation à 150 kOe, mais est situé à  $H_C = 4,6$  kOe, soit une valeur inférieure à celle de l'échantillon 76I80 (mais cette comparaison ne tient pas compte des corrections de champ démagnétisant qui, on le verra à propos de la magnéto-résistance, peuvent être significatives et évidemment différentes pour chaque échantillon).

. Les deux monocristaux prélevés dans le lingot 75II92 ont été mesurés par la méthode de Van der Pauw. Le premier est celui dont nous avons publié à Rochester (Haen et al 1977) une courbe de magnéto-résistance à 4,2 K avec une valeur de résistivité à l'ambiante erronée ( $\approx 500 \mu\Omega\text{cm}$ ). Par la suite, nous l'avons re-clivé et déterminé  $T_N$  ;  $a_o$  a été déterminé sur les parties restantes par P. Amiot. Une nouvelle mesure de résistivité a donné cette fois  $\rho_{300} \approx 190 \mu\Omega\text{cm}$ , en accord avec celle des autres échantillons.

Cependant, en raison de ces aléas, nous avons mesuré un second échantillon sur lequel avaient été effectuées auparavant des mesures magnétiques (Chouteau et al 1977). Le pic de  $\chi(T)$  en champ nul est situé vers 1,75 - 1,8 K, comme celui d'un troisième échantillon mesuré par O. Peña

(courbe de la figure V.1). La valeur de  $a_0$  a été déterminée par la suite sur une partie de l'échantillon par P. Amiot.

Tous les échantillons de ce bain présentent encore un saut d'aimantation situé entre 6 et 7,5 kOe et plus ou moins marqué, mais qui représente au maximum 7,5 % de l'aimantation à 150 kOe.

. Dans le cas de l'échantillon 76I70, nous avons procédé de la même manière que pour le 77I9. Sa susceptibilité représentée sur la figure V.1, possède un léger pic à 2,5 K, que nous avons considéré comme définissant  $T_N$ . C'est un échantillon qui ne présente pas de saut d'aimantation au-dessous de 2,5 K et où l'ordre AF est certainement de type II.

. Les échantillons tirés du lingot 75I98, de couleur bleue, sont d'une très grande dureté et difficiles à cliver;  $a_0$  est compris entre 5,622 et 5,628 Å selon les mesures. Nous avons déterminé la température du pic de susceptibilité de plusieurs d'entre eux : elle est toujours voisine de 2,2 K. La courbe  $\chi(T)$  de l'échantillon dont nous avons étudié les propriétés de transport est très semblable à celle obtenue par O. Peña (fig. V.1). Comme dans le cas de l'échantillon 76I70, la courbe d'aimantation ne présente pas de saut à  $T < T_N$ .



C H A P I T R E   V I

---

RESISTIVITE DE  $Tm_xSe$  DANS LA REGION PARAMAGNETIQUE

Nous nous proposons de discuter dans ce chapitre le comportement de la résistivité de  $Tm_xSe$  avec les écarts à la stoechiométrie à la température ambiante et dans la zone paramagnétique (jusqu'à  $T_N$ ). Cette discussion est inséparable de la variation du nombre de porteurs avec le paramètre de maille : Nous présenterons donc également au cours de ce chapitre les valeurs du coefficient de Hall,  $R_H$ , à l'ambiante. Par contre, la discussion de la variation thermique de  $R_H$  est reportée au chapitre IX.

VI.1 - VARIATION AVEC  $a_0$  DE LA RESISTIVITE ET DU COEFFICIENT DE HALL DE  $Tm_xSe$  A L'AMBIANTE - NOMBRE DE PORTEURS

La résistivité à 300 K des échantillons décrits au chapitre précédent est portée en fonction de  $a_0$  sur la figure VI.1. On voit (malgré

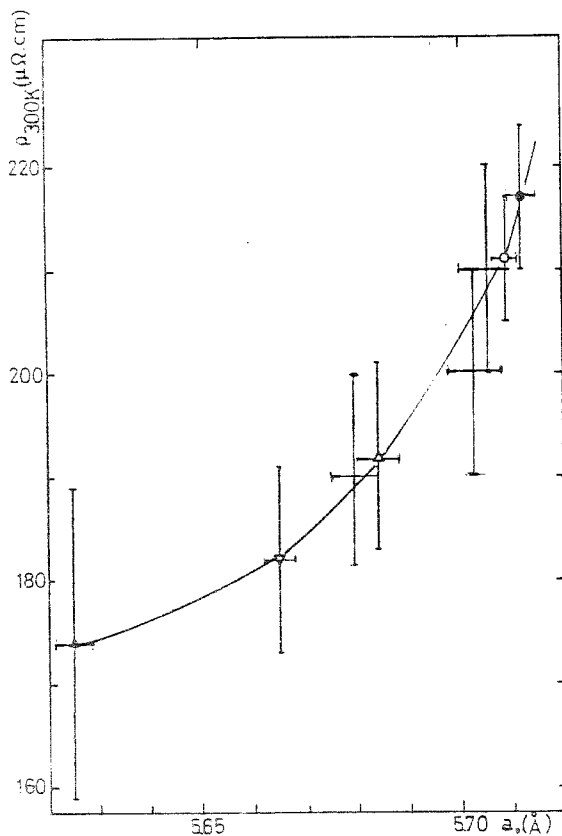


Fig. VI.1 - Résistivité à 300 K de divers  $Tm_xSe$  en fonction de  $a_0$ .



l'importance des barres d'erreur, liées à la difficulté de mesure des dimensions) qu'elle s'accroît de façon monotone entre  $\approx 175 \mu\Omega\text{cm}$  pour  $a_0 = 5,625 \text{ \AA}$  et  $\approx 220 \mu\Omega\text{cm}$  pour l'échantillon quasi stoechiométrique ( $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$ ). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles de Batlogg et al (1979) : 210 à 255  $\mu\Omega\text{cm}$  quand  $a_0$  varie de 5,629  $\text{ \AA}$  à 5,715  $\text{ \AA}$ , mais l'accord est satisfaisant (nous avons montré au chapitre précédent que la valeur de 700  $\mu\Omega\text{cm}$  de Bucher et al (1975) reprise par Clayman et al (1977) ne peut qu'être erronée. Andres et al (1978) obtiennent également une valeur trop élevée ( $\approx 380 \mu\Omega\text{cm}$ ) comme dans le cas de TmS).

La valeur de la résistivité à 300 K de  $\text{Tm}_x\text{Se}$  est donc en moyenne environ 2 fois celle de TmS mais demeure dans le cadre de ce que l'on appelle communément un "mauvais métal". Elle est d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à la résistivité du système  $\text{Gd}_x\text{Se}$  ; pour ce dernier, on trouve deux séries de valeurs, suivant l'origine des échantillons : entre 60 et 160  $\mu\Omega\text{cm}$  pour  $1,03 \geq x \geq 0,80$  (Holtzberg et al 1972) et entre 170 et 260  $\mu\Omega\text{cm}$  pour  $1 \geq x \geq 0,85$  (Hauger et al 1976).

Pour expliquer la diminution de  $\rho_{300}$  de  $\text{Tm}_x\text{Se}$  lorsque  $a_0$  décroît à partir de la stoechiométrie, il nous faut remarquer qu'il y a compétition entre plusieurs effets.

Quand  $a_0$  diminue, la valence augmente (de  $\approx 2,75$  à 3 ou de  $\approx 2,5$  à 3, selon la manière dont on la détermine) provoquant une augmentation du nombre d'électrons de la bande de conduction 5d6s, ce qui devrait avoir pour effet de diminuer la résistivité. Mais cette augmentation du nombre de porteurs est plus ou moins compensée par la capture d'une partie de ces porteurs par les atomes de sélénium non appariés situés au voisinage des lacunes, dont le nombre augmente en même temps que la valence. La diminution de  $a_0$  se traduit également par une augmentation de  $k_F$ , c'est-à-dire un élargissement de la bande de conduction et une diminution de la densité d'états à  $E_F$ , donc par une décroissance de la résistivité. En effet, les porteurs deviennent plus mobiles quand la largeur de la bande augmente. La résistivité doit, en outre, comporter une contribution due à la diffusion des électrons de conduction par ceux du niveau  $4f^{13}$ , centré au voisinage de  $E_F$  et environ à demi rempli à la stoechiométrie, mais qui se vide en s'éloignant de  $E_F$  quand  $a_0$  diminue, c'est-à-dire quand on s'approche de l'état trivalent. On peut donc penser que cette contribution diminue quand

$a_0$  diminue, mais demeure toujours assez faible à 300 K. Par contre, elle doit être primordiale dans la variation de la résistivité au-dessous de 300 K. Nous y reviendrons dans la discussion de celle-ci. Enfin, il est vraisemblable que la diffusion des électrons par les lacunes, comme par tout autre défaut, apporte à la résistivité une contribution qui croît avec le nombre de lacunes. Nous allons discuter ces différents effets et la variation du nombre de porteurs avec  $a_0$  par comparaison avec le système  $Gd_xSe$ .

#### VI.1.1 - Le cas du système $Gd_xSe$

Dans ce système, la situation est plus simple que dans le cas de  $Tm_xSe$ , car Gd reste 3+ dans toute la gamme de composition et  $a_0$  varie peu lorsque l'on s'écarte de la stoechiométrie : la diminution totale pour  $x \sim 0,8$  est voisine de  $0,02 \text{ \AA}$  (Holtzberg et al, 1972, Hauger et al, 1976), si bien que les variations de  $E_F$  et de  $n(E_F)$  sont faibles ou négligeables.

Dans  $Gd_xSe$ , le gadolinium donne trois électrons à la bande de conduction et le sélénium en prend deux, si bien que le composé stoechiométrique contient un porteur par atome de gadolinium. Créer une lacune de Gd revient à enlever à la bande de conduction l'électron qui lui aurait été fourni par cet atome et à ne pas apporter aux Se les 2 autres électrons. Il y a donc une absence nette de 2 électrons sur les 6 sélénium premiers proches voisins de la lacune. Beckenbaugh et al (1975) qui ont déterminé à partir de mesures de réflectivité optique, la variation du nombre de porteurs de  $Gd_xSe$  en fonction de  $x$ , estiment qu'en réalité la charge enlevée à la bande de conduction par les 6 Se qui se réarrangent autour de la lacune, n'est que de 1 au lieu de 2 (elle n'est même que de 0,5 dans le cas de  $Gd_xS$ ).

En raison de cette diminution du nombre d'électrons de conduction, la résistivité à l'ambiante de  $Gd_xSe$  doit donc s'accroître quand  $x$  décroît, et plus rapidement que celle de  $Gd_xS$  ; cela est vérifié expérimentalement (cf. les valeurs citées plus haut de Holtzberg et al 1972, Hauger et al



1976). Accessoirement, ces auteurs ont constaté qu'à l'inverse la résistivité de  $GdSe_y$  et de  $GdS_y$  décroît quand  $y$  décroît depuis 1 car le remplissage de la bande de conduction s'accroît alors pour chaque Gd en excès des deux électrons de celui-ci, qui ne peuvent être piégés par les atomes de Se (ou de S) environnants (Beckenbaugh et al, 1975).

Mais ces valeurs de  $\rho_{300}$  contiennent le terme dû à la diffusion des électrons par les lacunes, évoqué plus haut. Ce terme provient du fait que le réarrangement des atomes environnant une lacune (que l'on observe globalement avec la diminution de  $a_0$ ) produit une petite distorsion locale du réseau. Comme tout défaut, celle-ci constitue une source supplémentaire de diffusion des électrons. On peut considérer, en première approximation, qu'au-dessous de 300 K, la contribution à la résistivité qui résulte de cette diffusion est indépendante de la température ; elle doit donc se traduire par une résistivité résiduelle élevée.

Mais, dans les systèmes  $GdSe$  et  $GdS$  une anomalie de résistivité se produit à  $T_N$  ( $\approx 50$  à  $60$  K), ce qui fait qu'au-dessous de cette température, on ne peut apprécier correctement les variations de résistivité résiduelle en fonction du nombre de lacunes. On constate quand même que l'accroissement de  $\rho_{300}$  de  $Gd_xSe$  est plus rapide que la diminution de  $\rho_{300}$  de  $GdSe_y$  quand  $x$  et  $y$  décroissent.

On peut par contre avoir une idée de l'effet des lacunes en considérant les diverses mesures de résistivité de  $LaS$  que nous avons citées au chapitre III.

Le tableau VI.1 ci-dessous montre que les échantillons qui possèdent à l'ambiante la résistivité la plus élevée, en raison de défaut de La, présentent en général la résiduelle la plus forte ; la différence entre les valeurs extrêmes est de plus de  $40 \mu\Omega cm$ , pour une proportion de lacunes que les auteurs (Hauger et al 1976) n'ont malheureusement pas chiffrée. La véritable variation de résistivité à l'ambiante, correspondant à la variation du nombre de porteurs est représentée par la variation de la différence  $\rho_{300} - \rho_0$ .

Tableau VI.1

	Chouteau et al 1976	Vasil'ev et al 1978	Hauger et al, 1976		
$\rho_{300}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	42	45	40*	90	140
$\rho_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	7,2	6,3	4,2	27,4	45,5
$\rho_{300} - \rho_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\approx 35$	$\approx 39$	$\approx 36$	$\approx 63$	$\approx 95$

\* En principe, cet échantillon contient un excès de La, soit en interstitiel, soit par lacunes de S ; pourtant  $\rho_0$  est peu élevé, vraisemblablement parce que ce type de défaut diffuse peu les porteurs.

Nous ne connaissons pas d'exemple analogue dans le cas de LaSe ou YSe. Nous pouvons cependant citer la mesure de  $\text{La}_{0,9}\text{Se}$  de Hauger et al, 1976, d'où l'on tire  $\rho_{300} \approx 57 \mu\Omega\text{cm}$  et  $\rho_0 \approx 23 \mu\Omega\text{cm}$  et celle de l'échantillon en principe stoechiométrique,  $\text{La}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{Se}$  de Holtzberg et Penney (résultats non publiés) qui obtiennent  $\rho_{300} \approx 31 \mu\Omega\text{cm}$  et  $\rho_0 \approx 6,4 \mu\Omega\text{cm}$ , c'est-à-dire une résiduelle beaucoup plus faible que la précédente, malgré l'influence des impuretés de Tm. On voit que cela donne une augmentation de près de  $50 \mu\Omega\text{cm}$  pour 10 % de lacunes de La. Ce chiffre, comme dans le cas de LaS est très important et paraît même exagéré : en l'extrapolant linéairement, on obtiendrait une contribution de  $100 \mu\Omega\text{cm}$  pour 20 % de lacunes, ce qui représente précisément l'accroissement de  $\rho_{300}$  de  $\text{Gd}_x\text{Se}$  quand x passe d'environ 1 à 0,8, accroissement dont une partie est comme on l'a vu, due à la diminution du nombre de porteurs. Bien que ces chiffres doivent être considérés avec prudence car ils sont vraisemblablement entachés d'une grande barre d'erreur (seule une étude systématique effectuée sur plusieurs échantillons préparés dans des conditions identiques pourrait donner une valeur plus précise) on peut cependant en conclure que, dans les monochalcogénures métalliques de terre rare, la contribution à la résistivité résultant de la diffusion des porteurs par les lacunes de TR, est de l'ordre de quelques  $\mu\Omega\text{cm}$  par pour-cent de lacunes.

### VI.1.2 - Application au cas de $Tm_xSe$

L'ordre de grandeur de  $\rho_{300}$  de  $Tm_xSe$  étant le même que celui de  $Gd_xSe$ , on peut dire immédiatement que la valeur de  $\rho_{300}$  ( $\approx 175 \mu\Omega cm$ ) de l'échantillon  $Tm_{0,79}Se$  contient un terme de l'ordre de  $50 \mu\Omega cm$  ( $100 \mu\Omega cm$  au maximum) dû à la contribution des lacunes, alors que ce terme est négligeable dans le cas d'un échantillon proche de la stoechiométrie. La variation de  $\rho_{300}$  due à la variation du nombre de porteurs et autres effets évoqués plus haut est donc comprise entre  $\approx 220 \mu\Omega cm$  et une valeur de l'ordre de  $100 \mu\Omega cm$  quand  $x$  passe de  $\approx 1$  à  $\approx 0,8$ . Essayons maintenant de voir quel est le phénomène prépondérant dans cette variation.

Dans le système  $Tm_xSe$ , le sélénium prend deux électrons comme dans  $Gd_xSe$ , mais le thulium en donne un nombre qui varie entre 2,5 (ou 2,75) et 3 environ, selon la valeur de  $x$ . Les chiffres 2,5 et 2,75 représentent la valeur de la valence déterminée, soit à partir de la constante de Curie  $C_M$ , soit à partir de  $a_0$ ; nous choisirons ici la première option :

Le nombre  $n$  d'électrons par  $cm^3$  d'un composé  $Tm_xSe$  peut être déterminé par un calcul très simple; pour une valeur de  $a_0$  donnée, le nombre d'atomes de Tm par unité de volume est  $N = 4/a_0^3$ . Le nombre d'électrons par atome de Tm  $n/N$  est alors égal aux 2 électrons fournis par chaque  $Tm^{2+}$  et aux 3 fournis par les  $Tm^{3+}$ , moins ceux capturés par les sélénium. Ces derniers sont au nombre de deux pour les  $x$  sélénium correspondant aux  $x$  atomes de Tm. Mais, on peut penser que les conclusions de Beckenbaugh et al (1975) pour  $Gd_xSe$  sont vraies pour  $Tm_xSe$ , à savoir qu'au niveau de chaque lacune un seul électron est capturé par les  $(1-x)$  sélénium non appariés. Il est évident qu'on peut se placer dans un cas général où ce nombre capturé que nous appellerons  $d$  possède une valeur moyenne quelconque comprise entre 0 et 2. En désignant par  $z$  la proportion de  $Tm^{2+}$  et  $(1-z)$  celle de  $Tm^{3+}$ , déduites de  $C_M$ , on obtient alors :

$$n/N = 2xz + 3x(1-z) - 2x - d(1-x) \quad (VI.1)$$

Nous avons reporté dans le tableau VI.2, pour un certain nombre de nos échantillons, les valeurs entrant dans cette relation et les résultats du

calcul de  $n/N$  pour  $d = 2$  et  $d = 1$  (les valeurs de  $C_M$  indiquées dans ce tableau et dont nous avons déduit celles de  $z$ , sont celles mesurées à IBM sur des échantillons du même bain et de paramètre de maille identique ou, à défaut, interpolées sur le diagramme  $C_M = f(a_0)$  de la figure IV.3).

Dans le cas des échantillons proches de la stoechiométrie, il est évident que le choix de  $d$  est pratiquement sans influence sur la valeur de  $n/N$  obtenue. Mais, pour l'échantillon le plus éloigné de la stoechiométrie, les valeurs diffèrent de presque un facteur 2. Une autre constatation est que, malgré la variation de valence, le nombre de porteurs ainsi calculé varie peu avec  $a_0$  ; paradoxalement, si l'on prend  $d = 2$ , (c'est-à-dire si tous les Se capturent 2 électrons) on trouve que  $n/N$  est plus faible pour le composé  $Tm_{0,79}Se$ , pratiquement  $3+$ , que pour un composé presque stoechiométrique.

D'après ce calcul, la raison essentielle de la diminution de  $\rho_{300}$  de  $Tm_xSe$  quand  $a_0$  décroît n'est donc apparemment pas une augmentation du nombre de porteurs. Il faut donc attribuer cette décroissance à la variation simultanée de  $n(E_F)$  et de la position de  $E_F$  par rapport au niveau  $4f$ .

#### VI.1.3 - Effet Hall de $Tm_xSe$ à 300 K

Il est intéressant de comparer le nombre de porteurs que nous venons d'estimer à celui que donne la mesure du coefficient de Hall  $R_H$ . Dans une théorie classique d'électrons libres,  $R_H$  est inversement proportionnel au nombre de porteurs, sa mesure permet donc dans cette hypothèse de déterminer le nombre de porteurs et leur nature. L'ensemble des mesures d'effet Hall (effectuées, soit par T. Penney à IBM, soit par nous-mêmes) est traité au chapitre IX. Nous nous intéresserons ici uniquement aux valeurs de  $R_H$  à 300 K. Celles-ci sont données dans le tableau VI.2. On voit que  $R_H$  est négatif dans  $Tm_xSe$  quel que soit  $x$  ; on a donc une conduction par électrons (comme nous l'avions admis dans la discussion de  $\rho_{300}$ ). Le nombre de porteurs tiré de ces valeurs de  $R_H$  dans un modèle d'électrons libres est indiqué dans les dernières lignes du tableau VI.2. On voit que,

Tableau VI.2

Echantillons	75I32 (n° 1 et 2)	76I80	77I9	75II92 n° 2	76I70	75I98
x	0,996	0,993	0,991	0,97	0,935	0,79
a (Å)	5,706	5,712	5,709	5,684	5,665	5,625
C <sub>M</sub> uem/mole	5,04±0,12	4,95±0,05	5,0±0,1	5,32±0,20	5,68±0,20	6,97±0,10
z	0,46	0,48	0,47	0,40	0,32	0,04
N=4/a <sub>o</sub> <sup>3</sup> (cm <sup>-3</sup> )	2,153x10 <sup>22</sup>	2,146x10 <sup>22</sup>	2,15x10 <sup>22</sup>	2,178x10 <sup>22</sup>	2,200x10 <sup>22</sup>	2,251x10 <sup>22</sup>
n/N	0,530	0,502	0,507	0,522	0,506	0,34
e/at.	0,534	0,509	0,516	0,552	0,571	0,55
n	1,14x10 <sup>22</sup>	1,08x10 <sup>22</sup>	1,09x10 <sup>22</sup>	1,14x10 <sup>22</sup>	1,11x10 <sup>22</sup>	7,65x10 <sup>21</sup>
e/cm <sup>3</sup>	1,15 "	1,09 "	1,11 "	1,20 "	1,26 "	1,24x10 <sup>22</sup>
-R <sub>H</sub> 300 K (Cm <sup>3</sup> /Cb)	2,89x10 <sup>-3</sup>	4,37x10 <sup>-3</sup>	3,2x10 <sup>-3</sup>	1,7x10 <sup>-3</sup>	1,5x10 <sup>-3</sup>	7,1x10 <sup>-4</sup>
n	2,16x10 <sup>21</sup>	1,43x10 <sup>21</sup>	1,95x10 <sup>21</sup>	2,27x10 <sup>21</sup>	4x10 <sup>21</sup>	8,8x10 <sup>21</sup>
n/N	0,10	0,07	0,09	0,104	0,18	0,4
→ (déduits de R <sub>H</sub> )						

dans un tel modèle, il varierait de 0,07 électrons par Tm pour l'échantillon le plus proche de la stoechiométrie, à 0,4 pour  $\text{Tm}_{0,79}\text{Se}$ . L'accord avec les valeurs de  $n$  calculées au § précédent n'est satisfaisant que dans ce dernier cas.

Les valeurs de  $n$ , tirées de  $R_H$  dans un modèle d'électrons libres pour les  $\text{Tm}_x\text{Se}$  proches de la stoechiométrie, ne nous paraissent pas réalistes pour plusieurs raisons. Dans un tel modèle, une diminution du nombre de porteurs d'un facteur 5 à 10 quand on passe de  $x \approx 0.8$  à  $x \approx 1$  se traduirait par une augmentation de  $\rho$  à 300 K dans les mêmes proportions; or, nous avons vu que compte tenu de la contribution des lacunes, cette augmentation de  $\rho(300)$  n'est que de l'ordre d'un facteur 2 et peut s'expliquer autrement que par une variation du nombre de porteurs. De plus, les valeurs de  $\rho(300)$  sont du même ordre que celles de  $\text{Gd}_x\text{Se}$ , système où  $R_H$  donne dans toute la gamme de composition un nombre de porteurs en accord avec les autres déterminations (Holtzberg et al. 1972, Hauger et al. 1976). Bien que devant être considérées avec prudence, les mesures de réflectivité infrarouge sur un échantillon de paramètre de maille  $a_0 \approx 5.68 \text{ \AA}$  (Batlogg et al. 1976a, 1977a) donnent pour  $\text{TmSe}$ , comme pour  $\text{TmS}$ , environ 1 porteur par atome. Le pouvoir thermoélectrique de  $\text{TmSe}$  presque stoechiométrique à 300 K est du même ordre que celui de  $\text{TmS}$  (mais de signe opposé), fig. II.11, alors qu'il pourrait être très différent si leur nombre de porteurs différait de plus d'un facteur 10. Un modèle d'électrons libres semble trop simpliste dans le cas de  $\text{TmSe}$ , mais nous n'avons pas non plus réussi à interpréter  $R_H$  et sa variation thermique dans un modèle à deux bandes de porteurs. Par contre, celles-ci s'interprètent bien en envisageant une contribution d'effet Hall extraordinaire, comme nous le verrons au chapitre IX. De plus, à basse température dans la phase ferromagnétique, la valeur de  $R_H$  correspond à environ 1 porteur par Tm.

En résumé, on peut estimer que le nombre de porteurs est beaucoup plus proche de ce que nous avons calculé au § précédent que de celui tiré de  $R_H$  et si l'on peut concevoir qu'il diminue lorsqu'on s'approche de la stoechiométrie, c'est vraisemblablement dans une proportion assez faible.

VI.2 - RESISTIVITE DE Tm<sub>x</sub>Se DANS LA REGION PARAMAGNETIQUEVI.2.1 - Résultats expérimentaux

La figure VI.2 représente la résistivité en fonction de Log T des échantillons 1 à 5 entre 300 K et  $T_N$  (ou  $\approx 1$  K pour les échantillons les moins résistifs). Pour plus de clarté, la résistivité des échantillons 75I32 n° 1 et 75II92 n° 1 est représentée en pointillé.

Dans cet ensemble, l'échantillon 5, le plus loin de la stoechiométrie ( $a_o = 5,625 \text{ \AA}$ ) constitue une exception: sa résistivité décroît quand T décroît. Afin de mieux la mettre en évidence, nous l'avons tracée en coordonnées linéaires sur la figure VI.3. La décroissance est quasi-linéaire entre 300 et 70 K, puis plus rapide jusqu'à une résiduelle élevée de  $135 \mu\Omega\text{cm}$ .

La résistivité de tous les autres échantillons croît quand T décroît ; elle varie en log T dans une zone de température dont les limites dépendent légèrement de l'échantillon, mais sont toujours comprises entre 5 et 50 K (tableau VI.3). Notons que le même type de variation est observable dans

Echantillon	$a_o$ ( $\text{\AA}$ )	Pente logarithmique ( $\mu\Omega\text{.cm}$ par décade)	Limites de la variation logarithmique (K)
A(75I32 n° 1)	5,706	1 050	6 - 35
1(76I80 n° 1)	5,712	1 055	6 - 40
2(77I9)	5,709	$800 \pm 30$	7 - 40
3(75II92 n° 2)	5,684	410	5 - 40
C(75II92 n° 1)	5,680	255	12 - 50
4(76I70)	5,665	200	15 - 50

Tableau VI.3

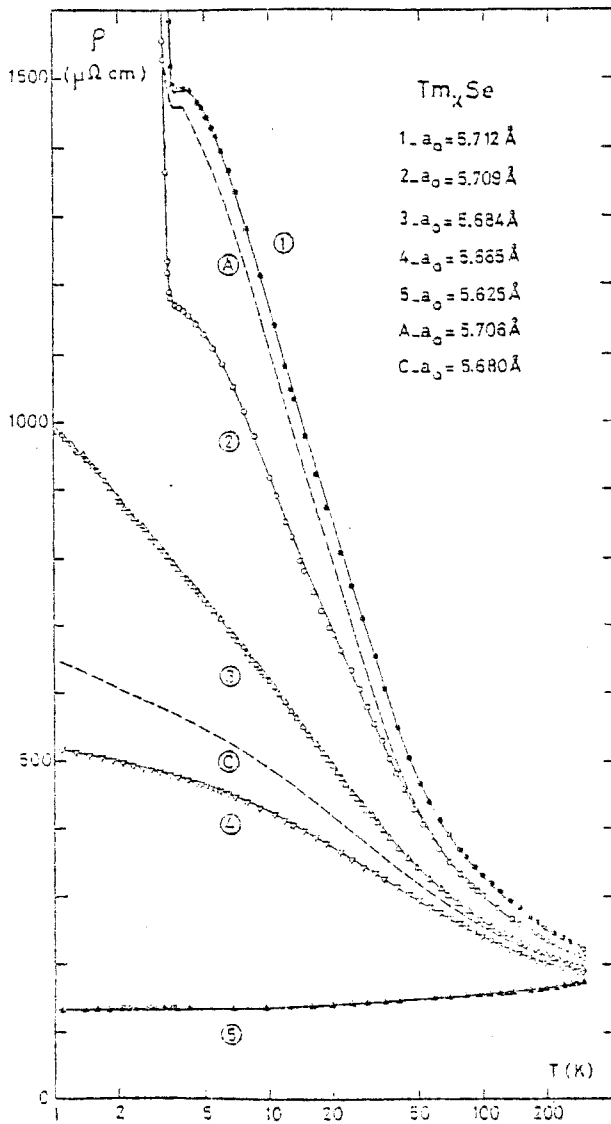


Fig. VI.2 - Résistivité en fonction de  $\log T$  de divers  $Tm_xSe$  entre 300 K et  $T_N$  (ou entre 300 K et 1 K pour les échantillons non stoechiométriques).

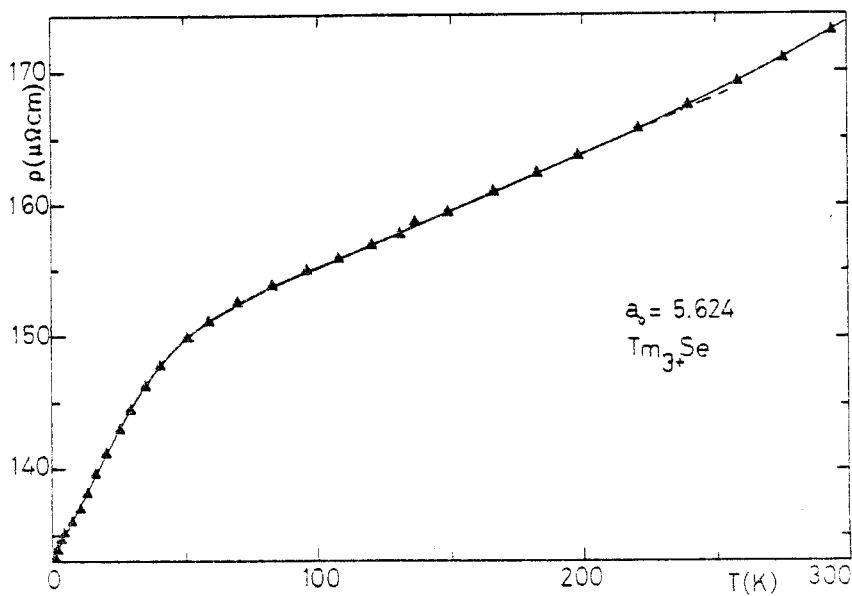


Fig. VI.3 - Résistivité de  $Tm_{3+}Se$  ( $a_0 = 5.624 \text{ \AA}$ ),  $\rho_{300 K} = 173.2 \mu\Omega cm$ .



le résultat préliminaire de Bucher et al 1975, si on le porte dans un diagramme en  $\log T$ . De même Batlogg et al, 1979 a, dont nous avons reproduit les résultats sur les figures VI.4 et VI.5, ont obtenu une remontée de résistivité en  $\log T$  entre  $\approx 4$  et 40 K, sauf pour leur échantillon le plus loin de la stoechiométrie ( $Tm_{0,87}Se$ ). Celui-ci possède un paramètre de maille  $a_0 = 5,629$  Å un peu supérieur à celui de notre échantillon 5 ; sa résistivité (fig. VI.5) passe par un minimum vers 200 K, puis présente une légère remontée pour décroître ensuite fortement à  $T < 50$  K. Ce comportement est intéressant car il est intermédiaire entre celui de nos échantillons 4 et 5 et montre comment se fait le passage d'une résistivité avec remontée en  $\log T$  à une résistivité constamment décroissante. On notera également sur la figure VI.5 que pour leur  $Tm_{0,97}Se$  ( $a_0 = 5,664$ ) Batlogg et al obtiennent vers 4,5 K une petite anomalie qui est absente dans nos résultats.

La valeur de la pente logarithmique de nos échantillons est tracée en fonction de  $a_0$  sur la figure VI.6. Quant à la figure VI.7, elle représente les valeurs de  $\rho$  à 5 K obtenues à IBM (Holtzberg et al, 1979), ronds noirs) ainsi que celles de nos échantillons (ronds blancs) et de ceux de Batlogg et al, 1979 (triangles blancs). Ces deux figures montrent une variation identique de la pente logarithmique et de la résistivité à 5 K, à savoir une augmentation rapide avec  $a_0$  particulièrement à partir de  $a_0 \approx 5,69$  Å. Considérant leurs seuls résultats, Batlogg et al ont affirmé qu'après cette remontée rapide, la pente  $\log$  et la résistivité à 4,2 K tendent vers une saturation. On pourrait avoir la même opinion en considérant la figure VI.6, qui montre une certaine dispersion des pentes  $\log$  = celle de l'échantillon 75I32 n° 1 ( $a_0 = 5,706$  Å) (identique à celle du 76I80) est plus forte que celle du 77I9 qui a pourtant un paramètre de maille plus élevé ( $a_0 = 5,709$  Å) ; celle de l'échantillon 75I32 n° 4 n'a pas été mesurée mais comme sa résistivité à 4,2 K, elle doit être anormalement élevée comparée à celle du 77I9. Le grand nombre de valeurs de  $\rho(5K)$  de la figure VI.7 et leur dispersion montrent qu'en réalité l'affirmation précédente de Batlogg et al n'est pas vérifiée. Seule une étude d'échantillons dont on aurait pu par un artifice quelconque faire augmenter  $a_0$  permettraient de vérifier si la pente  $\log$  et  $\rho(5 K)$  se saturent ou divergent en fonction de  $a_0$ .

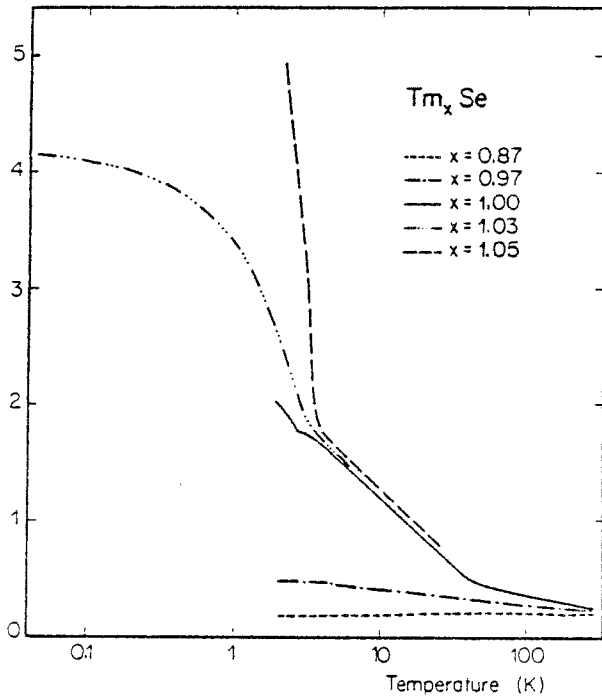


Fig. VI.4 - Résistivité de divers  $\text{Tm}_x\text{Se}$  en fonction de  $T$  (Batlogg et al, 1979 a).

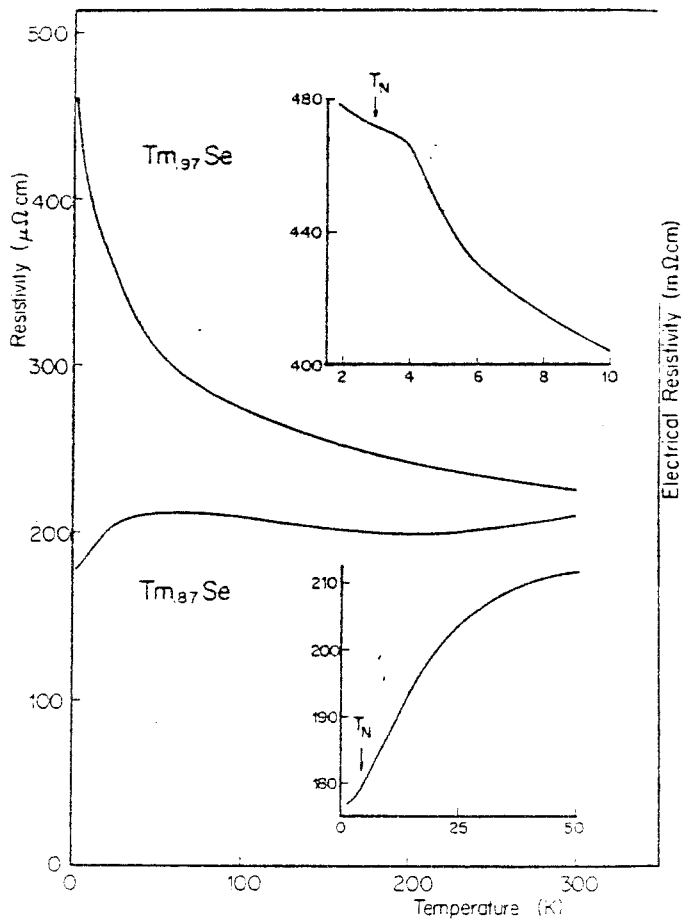


Fig. VI.5 - Résistivité de  $\text{Tm}_{97}\text{Se}$  ( $a_0 = 5.663 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Tm}_{87}\text{Se}$  ( $a_0 = 5.628 \text{ \AA}$ ) en fonction de  $T$ .  
En encart, la zone de  $T_N$ .  
(Batlogg et al, 1979 a)

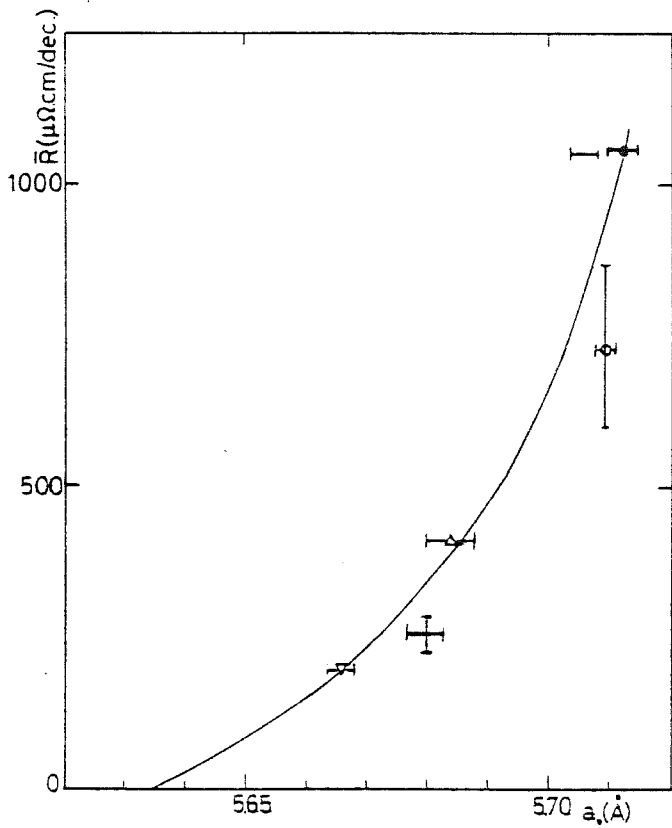


Fig. VI.6 - Pente logarithmique haute température en  $\mu\Omega\text{cm}$  par décade des  $T_{m_x}\text{Se}$  en fonction de  $a_0$ .

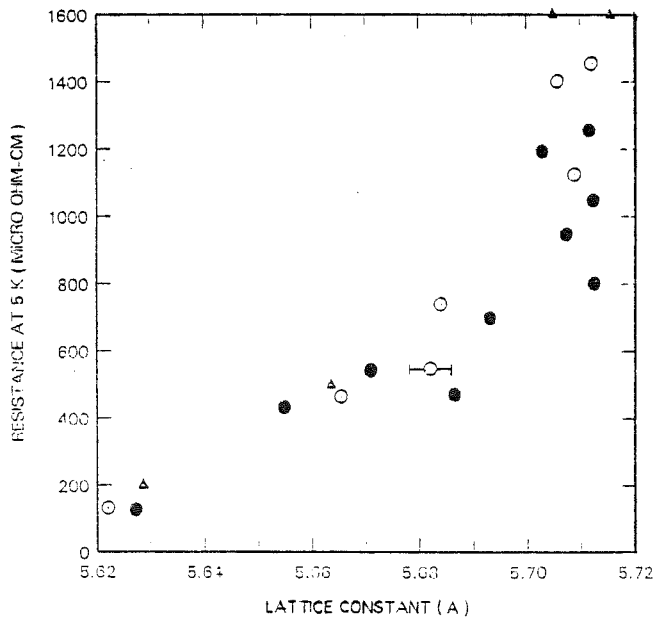


Fig. VI.7 - Résistivité à 5 K en fonction de  $a_0$

● I.B.M.

○ nos mesures

△ Batlogg et al 1979.

Anomalie de résistivité aux environs de 4 K pour certains échantillons "stoechiométriques"

Si nous examinons en détail la variation de la résistivité des échantillons les plus stoechiométriques juste avant l'apparition de l'ordre antiferromagnétique, fig. VI.2\*, nous remarquons une légère anomalie (échantillons 75I32 n° 1 et 76I80 n° 1) qui peut se réduire simplement à un plateau après la variation en  $\log T$  observée à plus haute température (échantillon 77I9). Nous avons fait un enregistrement de la résistance de l'échantillon 76I80 n° 2, fig. VI.8, pour préciser cette anomalie. Nous l'attribuons à des effets de champ cristallin (en comparant avec la variation de la résistivité de TmS où le maximum de résistivité à 10 K est bien associé à ces effets avec  $\Delta \approx 15$  K), bien que par d'autres propriétés aucune manifestations d'effets de champ cristallin n'ait été observée ; l'anomalie de résistivité présente dans ces TmSe correspondrait à un splitting de niveaux  $\Delta \approx 5$  K donc très faible). Nous retrouverons cette anomalie dans la variation de la résistivité de l'échantillon stoechiométrique sous pression (chapitre X).

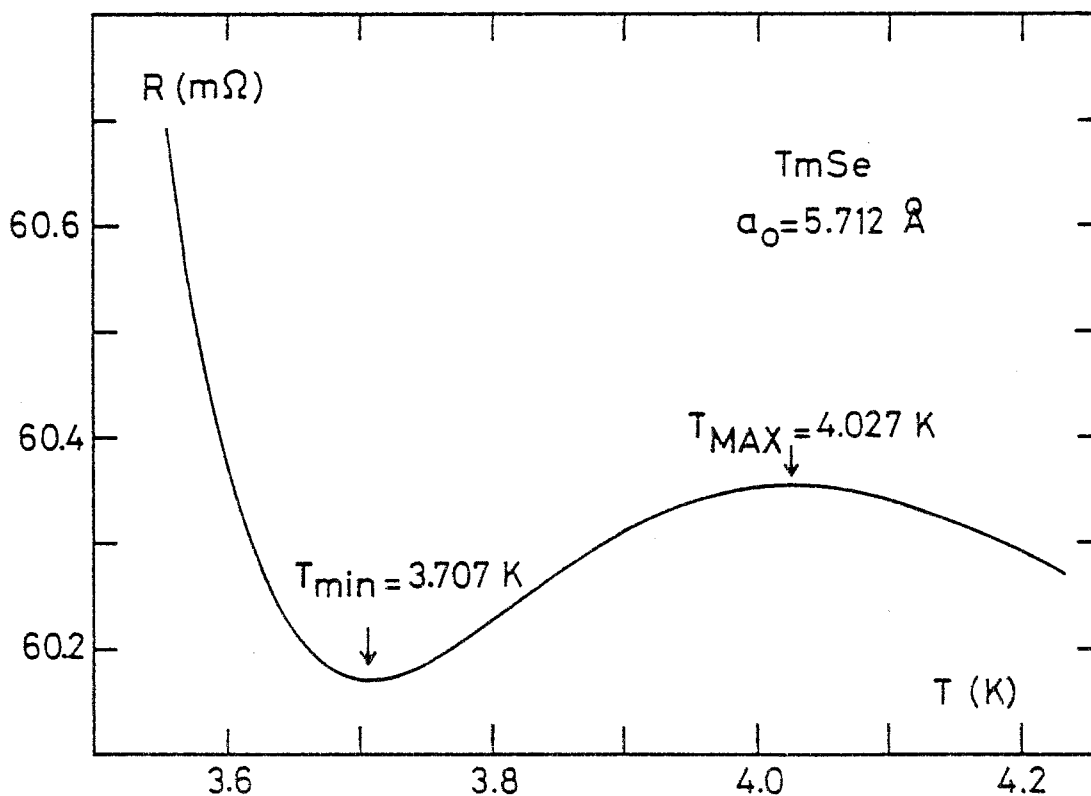


Fig. VI.8 - Enregistrement de la résistance de TmSe  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$  entre 3.5 K et 4.2 K (TmSe 76I80 n° 2).

\* voir aussi fig. VII.1 plus loin

### VI.2.2 - Discussion

Le fait d'observer dans ces résistivités une remontée logarithmique dans une gamme de température suffisamment étendue (gamme qui serait sans doute agrandie vers les hautes températures si l'on était en mesure de soustraire la résistivité de réseau correspondante) conduit tout naturellement à chercher à l'expliquer en terme d'effet Kondo, ce qui serait en accord avec l'interprétation qu'a donnée O. Peña (1979) des propriétés magnétiques. Toutefois, une telle description de la résistivité se heurte à un certain nombre d'obstacles (ou d'objections) qu'il est nécessaire de surmonter (ou de réfuter) pour la rendre crédible. Dans tous les cas, il est également indispensable de discuter les autres interprétations possibles.

#### . Eventualité d'une conduction non métallique

Un premier obstacle est constitué par l'ordre de grandeur atteint par la résistivité des échantillons proches de la stoechiométrie vers 4,2 K = de l'ordre de 1500  $\mu\Omega\text{cm}$ . Cette observation amène à s'interroger sur l'éventualité d'un mécanisme de conduction non métallique. On peut se trouver conforté dans cette idée si l'on considère en même temps que la résistivité, la variation de  $R_H$  dont la valeur absolue augmente de plusieurs ordres de grandeur entre 300 K et  $T_N$  ; (Mais on verra au chapitre IX qu'elle est d'origine magnétique). Nous rappellerons que l'hypothèse d'une variation exponentielle de la résistivité a déjà été testée par Bucher et al (1975), qui, en traçant  $\log \rho$  en fonction de  $1/T$  (figure II.10) ont remarqué que dans aucune région de température, on n'observe de variation linéaire, qui permette de définir une énergie d'activation. Les tracés analogues (ou en fonction de puissances de  $T$  différentes telle que  $T^{-1/4}$ ) que nous avons effectués aboutissent à la même constatation. La possibilité d'une conduction par activation thermique ou par "hopping" peut donc être valablement écartée pour les échantillons proches de la stoechiométrie, et, à fortiori, pour les moins résistifs, en raison de l'ordre de grandeur de leur résistivité et aussi parce que celle-ci présente un terme en  $\log T$  sur une gamme de température plus étendue.

#### . Modèles décrivant un état de valence intermédiaire

Un point qui paraît a priori fondamental est qu'une interprétation de la variation de la résistivité de  $Tm_xSe$  ne doit pas faire abstraction de l'état de valence intermédiaire de ce composé. On peut donc essayer de rechercher une interprétation dans les travaux théoriques traitant de l'état de valence intermédiaire. Mais bien que leur nombre soit important,

ceux-ci ne sont pas véritablement adaptés au cas de TmSe. La raison profonde en est qu'il n'existe pas de modèle décrivant un état électronique fondamental de valence mixte, construit à partir de deux états de valence magnétiques (tels que  $Tm^{2+}$  et  $Tm^{3+}$ ), et qui lui-même possède un moment magnétique à basse température. Les modèles élaborés à ce jour partent généralement d'une situation où l'une des deux configurations de valence est non magnétique (voir par exemple Wohleben et Coles, 1973), et le fondamental de valence mixte ainsi construit devient moins magnétique à basse température (apparition d'une susceptibilité de type Van Vleck indépendante de T).

Dans un état de valence intermédiaire, l'existence du niveau 4f partiellement rempli de terre rare, se traduit par la présence au voisinage de  $E_F$  d'un pic d'excitations de densité élevée et de largeur  $\Delta$  très faible, typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,02 eV. De nombreux auteurs en déduisent qu'on peut alors s'attendre à ce que les propriétés de transport varient pour  $T < \Delta$ , c'est-à-dire au voisinage de 100 K. C'est ce qui est invoqué pour expliquer la décroissance rapide au-dessous de cette température, de la résistivité de composés métalliques tels que  $YbCu_2Si_2$  et  $EuCu_2Si_2$  (Sales et Viswanathan, 1976),  $CeSn_3$  (Maury et al. 1979),  $CePd_3$  (Scoboria et al, 1979),  $YbCuAl$  (Mattens, 1980), etc... Un comportement analogue peut également être dû à une variation de la valence avec la température comme dans le cas de  $Sc_{1-x}Eu_xAl_2$  (Franz et al 1980), ce qui serait aussi le cas de  $CePd_3$  (Wohleben, communication privée, 1980). La résistivité varie en  $T^2$  à basse température, comme dans le cas de systèmes Kondo concentrés tels que  $CeAl_3$  (cf. Chap. I), ce que Varma (1976) a interprété comme un comportement de "liquide de Fermi" des électrons 4f à  $T \ll \Delta$ .

Il est plus intéressant ici de voir comment a pu être interprétée la résistivité dans le cas où elle croît quand T diminue. Il s'agit essentiellement de celle de  $SmB_6$  (cf. l'exemple de la figure I.6) ou celle de SmS sous pression (Bader et al 1973). En 1974, Mott a suggéré qu'un faible gap peut s'ouvrir dans la bande de conduction d par hybridation entre celle-ci et le niveau 4f. Cette idée a été reprise par Sakai et al (1978) et plus récemment par Martin et Allen (1979) qui, en prenant en compte à la fois l'hybridation et les corrélations de Coulomb intra-atomiques obtiennent

un gap dans la densité d'états tant que l'occupation du niveau 4f est supérieure à une certaine valeur critique ;  $E_F$  demeure dans le gap si le système possède un nombre entier d'électrons par atome. Allen et Martin 1980, interprètent ainsi la résistivité de  $\text{SmB}_6$  où effectivement on observe expérimentalement que la résistivité (qui, dans les meilleurs échantillons passe d'environ  $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à l'ambiante, à environ  $3 \Omega \cdot \text{cm}$  à 4,2 K) est activée thermiquement dans une petite région de température située autour de 10 K. Ce comportement, par l'ordre de grandeur de la résistivité à 4,2 K, est évidemment très différent de celui de TmSe au-dessus de  $T_N$  et nous avons vu que dans la résistivité de ce dernier, on n'observe pas de variation de type semiconducteur. Allen et Martin estiment d'ailleurs que dans le cas TmSe, la symétrie des fonctions d'onde ne permet pas de réaliser l'hybridation nécessaire à l'ouverture d'un gap ; par contre, toujours d'après ces auteurs, cette possibilité ne serait pas à écarter dans la phase AF. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion de la résistivité à  $T < T_N$ . Le cas de SmS métallique, où la remontée de résistivité est relativement moins importante que celle de TmSe dans la phase paramagnétique, sera discuté dans la deuxième partie.

Pour terminer sur ce point, nous citerons les calculs effectués à partir de l'hamiltonien d'Anderson asymétrique pour un composé de valence intermédiaire où la terre rare est diluée (Haldane 1978, Krishna - Murthy et al 1980). Mais ceux-ci paraissent difficilement applicables au cas de TmSe car ils négligent les dégénérescences orbitales qui semblent précisément jouer un rôle essentiel dans le cas du thulium (existence de deux états de valence magnétique). Cependant l'obtention sous certaines conditions d'un régime Kondo dans ces modèles simplifiés sera un argument en faveur d'une interprétation de ce type.

#### . Le modèle de Chui

L'idée avancée par Mott (1974), selon laquelle il peut apparaître un gap résultant d'une hybridation d-f a été critiquée par Chui (1976). Ce dernier a proposé un modèle analogue à un effet excitonique résultant de l'interaction des électrons d avec les trous et les électrons du niveau f, ces derniers étant considérés comme "infiniment lourds". Chui remarque que le gap observé dans la résistivité de  $\text{SmB}_6$  (et de SmS sous pression s'il

existe) est seulement de l'ordre de 1 à 2 K et que l'effet de diffusion d-f qu'il décrit, peut justement intervenir pour une aussi faible valeur du gap. Dans ce modèle, la résistivité s'exprime par une simple loi en puissance de T; les diagrammes de  $\log \rho$  en fonction de  $\log T$  de la résistivité de SmS métallique,  $\text{SmB}_6$  et de TmSe de Bucher et al, faits par Chui montrent effectivement une variation linéaire donc un accord qualitatif avec le modèle. Il sera intéressant de rediscuter ce point à propos de la résistivité au-dessous de  $T_N$  à  $P = 0$  et sous pression.

#### . Le modèle de double échange

Varma (1979) a proposé d'adapter le concept d'interaction de double-échange de Gennes (1960) au cas des composés de valence intermédiaire pour interpréter les propriétés de TmSe. Cette idée a été tout d'abord reprise par Andres et al (1978) pour essayer de rendre compte qualitativement de la résistivité au-dessous de  $T_N$ , (que nous traiterons au chapitre suivant), puis par Batlogg et al (1979 a,b) dans la discussion de leurs résultats de résistivité dans la zone paramagnétique, et pour interpréter les propriétés des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  dans le cas métallique ( $x \lesssim 0,2$ ). Varma a calculé les interactions entre deux sites de valence mixte, dues à l'hybridation des niveaux f avec la bande d; si ces sites sont dans une configuration de charge différente et possèdent un spin, l'interaction entre eux-ci est ferromagnétique (FM). Varma estime que ce cas s'applique bien à TmSe où les deux configurations  $\text{Tm}^{2+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  sont magnétiques. La valeur de l'interaction FM, en compétition avec l'interaction AF serait alors croissante avec la proportion relative de  $\text{Tm}^{2+}$ . Mais Batlogg et al eux-mêmes (1979a) reconnaissent qu'en ce qui concerne la résistivité de TmSe dans la zone paramagnétique cette prévision est contraire à l'expérience. En effet, à une interaction FM croissante devrait correspondre une résistivité décroissante. Or les échantillons dans lesquels la proportion de  $\text{Tm}^{2+}$  est la plus grande sont aussi ceux dont la résistivité est la plus élevée à basse température. De plus Batlogg et al remarquent que la température au-dessous de laquelle apparaît la remontée de résistivité en  $\log T$  est à peu près celle où la susceptibilité s'écarte, par valeurs croissantes, d'une loi de Curie-Weiss; en interprétant cette déviation comme un accroissement des interactions FM on devrait donc, pour un échantillon donné voir la



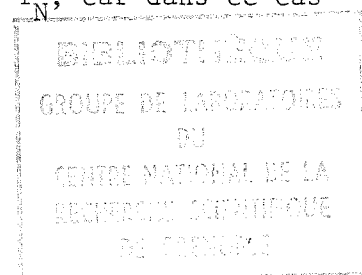
résistivité diminuer quand  $T$  décroît, ce qui est contraire là encore avec l'expérience.

. Modèles d'effet Kondo, de réseau Kondo et de réseau d'Anderson

Les modèles les plus avancés de l'effet Kondo dans le cas d'une terre rare diluée, prenant en compte la structure des couplages intra-atomiques de la terre rare (Nozières et Blandin 1980) ne s'appliquent pas au régime de valence intermédiaire. Il en est de même, en principe, du modèle d'effet Kondo et champ cristallin de Cornut et Coqblin, 1972, dont nous avons dit au chap. III qu'il doit pouvoir être adapté au cas  $TmS$ .

Nous discuterons les modèles de réseau Kondo à propos de la résistivité à  $T < T_N$  car ils sont plus adaptés à ce régime. Mais il faut citer les arguments qu'ils fournissent en faveur d'une interprétation Kondo de la résistivité à  $T > T_N$ . Théoriquement ils ne sont pas non plus valables dans un cas de valence intermédiaire, car l'hamiltonien de départ du réseau Kondo est déduit de l'hamiltonien du réseau d'Anderson par la transformation de Schrieffer-Wolff, laquelle n'est plus valable dans le régime de valence intermédiaire. En fait la situation n'est pas aussi tranchée, et certains travaux théoriques (Haldane, 1979) n'excluent pas la possibilité de l'effet Kondo dans les systèmes à fluctuation de valence. Le modèle de réseau Kondo a été traité tout d'abord par Jullien et al (1979a) puis par Lacroix et Cyrot, 1979 et dans la thèse de C. Lacroix, (1979). Ces derniers ont prévu le cas d'un ordre AF et, point qui nous intéresse ici, il peut être étendu à  $T > T_N$ . Bien que la résistivité n'ait pas encore été calculée, on peut s'attendre à ce qu'à suffisamment haute température (disparition des effets de cohérence) il donne un comportement analogue à ce que nous observons expérimentalement.

Signalons enfin le modèle de réseau d'Anderson développé par Coqblin et al, 1980, qui offre l'avantage d'être bien adapté à la description d'un système à valence intermédiaire et de prévoir le comportement de la résistivité au-dessus comme au-dessous de  $T_N$ . Mais si ce modèle peut rendre compte qualitativement de ce que nous observons expérimentalement à  $T < T_N$ , il n'est pas adéquat pour  $T > T_N$ , car dans ce cas il prévoit une conductivité purement métallique.



. Notre interprétation phénoménologique : effet Kondo

Les modèles théoriques, élaborés jusqu'à présent étant, comme nous venons de le voir, inadaptés au cas de TmSe ou impropres à rendre compte correctement de la variation de la résistivité dans la phase paramagnétique, nous allons maintenant tenter de donner de cette variation une interprétation phénoménologique simple en terme d'effet Kondo. Nous n'avons pas manqué de souligner dans les modèles théoriques précédents ce qui est en faveur d'une telle interprétation.

Il existe par ailleurs un très fort argument expérimental dans ce sens, c'est la présence d'un effet Kondo dans les alliages dilués  $Y_{1-x}Tm_xSe$  que nous avons observé (Berger et al, 1979, publication jointe\*), et qui est décrit dans la thèse de J.M. Mignot (1980). Dans ce système, le thulium est, d'après le paramètre de maille et la valeur de la susceptibilité à température ambiante, dans un état de valence intermédiaire. La résistivité comme les propriétés magnétiques, montre l'existence d'un effet Kondo proportionnel à la concentration jusqu'à 20 % : minimum de résistivité, remontée logarithmique dont la pente est proportionnelle à  $x$ . (Des effets d'interaction apparaissent à très basse température, que nous ne mentionnons que pour mémoire). Au-dessus de 20 %, en augmentant la concentration, la résistivité varie graduellement d'un comportement Kondo à une impureté, à celui du TmSe stoechiométrique (Holtzberg et al, 1979). La résistivité des échantillons contenant peu d'yttrium ( $0,8 \lesssim x \lesssim 1$ ) est de l'ordre de grandeur de celle des  $Tm_xSe$  non stoechiométriques à valeur de  $x$  comparable.

Un argument à l'encontre d'une interprétation en effet Kondo de la résistivité de TmSe au-dessus de  $T_N$ , argument avancé par Batlogg et al. (1979 a), est que la variation de la susceptibilité, en loi de Curie-Weiss à  $T \gtrsim 50$  K s'extrapole à des  $\theta$  négatifs qui vont de  $\approx -35$  K pour un échantillon quasistoechiométrique, à  $\approx -16$  K pour le plus éloigné de la stoechiométrie. Or si, comme il est d'usage, l'on assimile ces valeurs à des ordres de grandeur de  $T_K$ , on trouve une contradiction avec le comportement de la résistivité d'après lequel on peut s'attendre à première vue, à ce que  $T_K$  soit faible à la stoechiométrie et augmente lorsqu'on s'en éloigne, car la pente logarithmique diminue. (Le cas du composé  $Tm_{0,79}Se$  étant mis à part pour l'instant). En fait, ces variations de  $\theta$  ont certainement une autre origine que l'effet Kondo ; la preuve en est que dans le système GdSe où le gadolinium est

\* publication jointe à la fin de ce chapitre.

trivalent et où l'on n'observe pas d'effet Kondo, on trouve une variation similaire du  $\theta$  paramagnétique (Hauger et al, 1976) : celui-ci passe de  $-92$  K pour  $\text{GdSe}_{0,95}$  à  $-60$  K pour  $\text{Gd}_{0,96}\text{Se}$  et  $-28$  K pour  $\text{Gd}_{0,85}\text{Se}$ .

Au-dessous de  $50$  K, la susceptibilité s'écarte par valeurs inférieures d'une loi de Curie-Weiss (fig. IV.2) (pour des raisons en réalité mal connues : on peut par exemple voir là un effet de champ cristallin) et la température  $\theta$  apparente se rapproche de zéro. Au-dessous de  $10$  K, on peut alors définir (Peña 1979) une loi de Curie-Weiss (fig IV.8) dont le  $\theta$  est alors faible et positif pour les échantillons proches de la stoechiométrie, puis négatif, et dont la valeur absolue augmente, quand  $a_0$  diminue. Cette loi de Curie-Weiss traduit l'existence de moments localisés jusqu'à une température proche de  $T_N$ . Cela est en accord avec l'observation d'une loi de relaxation de type Korringa dans les mesures de diffraction de neutrons par Lowenhaupt et Holland-Moritz (1979).

Pena (1979) a analysé la susceptibilité de Curie-Weiss de  $\text{Tm}_x\text{Se}$  au-dessous de  $10$  K, en y introduisant un paramètre d'effet Kondo  $T_K$ , donc sous la forme  $\chi = C/(T+T_K+\theta)$ . Il obtient  $T_K \approx 0$  pour les composés proches de la stoechiométrie, et  $T_K$  de l'ordre de quelques degrés hors stoechiométrie. Même si cet ordre de grandeur de  $T_K$  n'est pas forcément celui auquel nous aboutirons, cela constitue, également une incitation à interpréter la résistivité à  $T > T_N$  comme un effet Kondo.

Nous pouvons donc imaginer que l'échantillon quasi stoechiométrique possède une température de Kondo inférieure au degré K. Dans ce cas, la remontée de résistivité n'est plus en  $\log T$  au-dessous de  $\sim 6$  K, non parce que la "limite unitaire" est atteinte mais en raison d'un autre effet que nous avons mentionné dans la description des résultats expérimentaux (§ IV.2.1), à savoir un effet de champ cristallin, provoquant un léger maximum ou un plateau vers  $4$  K analogue au maximum qui apparaît dans la résistivité de  $\text{TmS}$  vers  $10$  K. Dans  $\text{TmSe}$ , l'ordre AF qui survient immédiatement au-dessous de  $4$  K, empêche d'observer une diminution de  $\rho$  au-dessous du maximum.

Cette interprétation se heurte évidemment à une difficulté qui est l'ordre de grandeur de la limite unitaire. En effet, il est

inconcevable que la résistivité d'impuretés Kondo dépasse une certaine valeur, correspondant à une valeur maximale de la section efficace de diffusion des électrons. C'est la notion de limite unitaire, introduite par Schrieffer, 1967. Dans les alliages dilués de métaux nobles, cette limite étant proportionnelle à  $c/k_F p$  (cf. Souletie, 1975, et les références citées) où  $c$  est la concentration d'impuretés,  $p$  le nombre d'électrons par atomes et  $k_F$  le vecteur d'onde de Fermi, on voit que, pour 100 % d'impuretés indépendantes, on arrive précisément à l'ordre de grandeur des  $1500 \mu\Omega\text{cm}$  précédents. Cependant, dans un composé comme  $\text{TmSe}$  où  $p$  et certainement  $k_F$  sont bien plus faibles que dans un métal noble, on peut valablement imaginer que la limite unitaire peut être d'un ordre de grandeur 5 ou 10 fois plus élevé, et qu'en l'absence de champ cristallin ou d'ordre, la variation logarithmique pourrait se poursuivre à plus basse température.

Si la variation logarithmique de la résistivité du composé stoechiométrique peut être attribuée à un couplage de type Kondo, il en est à fortiori de même pour celle des autres composés puisque lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie, à la fois la pente logarithmique et la valeur de la résistivité à basse température diminuent. L'écart à la stoechiométrie produit un dépeuplement du niveau  $4f$  qui tend vers la configuration  $4f^{12}$ , autrement dit la valence du Tm passe d'environ 2,5 à 3. Cette configuration est pratiquement atteinte dans le cas limite du composé  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$ .

La variation de la résistivité de ce composé  $\text{Tm}^{3+}\text{Se}$  s'explique assez aisément : au-dessus de 100 K environ, elle décroît quasi-linéairement avec  $T$  avec la même pente que  $\text{YSe}$  (Fig. VI.9, cette figure représente en réalité la résistivité d'un alliage  $\text{Y}_{.997}\text{Tm}_{.003}\text{Se}$  mesuré à IBM). Cette décroissance linéaire est l'analogue de celle observée dans les composés  $\text{Gd}_x\text{Se}$  et l'on peut donc affirmer que dans l'alliage  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$ , le  $\text{Tm}^{3+}$  se comporte comme  $\text{Gd}_x^{3+}$  dans  $\text{Gd}_x\text{Se}$ , c'est-à-dire ne donne pas d'effet Kondo. Remarquons au passage que dans  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$  la résistivité décroît plus vite que dans  $\text{YSe}$  au-dessous de 70 K environ, cela peut être attribué à un effet de dépeuplement des niveaux de champ cristallin de  $\text{Tm}^{3+}$  dont le découplage total serait du même ordre de grandeur que dans  $\text{TmSb}$  (cf. § II.4). D'autre part la valeur élevée de la résistivité de  $\text{Tm}_{.79}\text{Se}$  comparée à celle de

YSe s'explique bien, comme nous l'avons vu au § VI.2.1 par une contribution constante de l'ordre de  $50 \mu\Omega\text{cm}$  ou davantage, due à la diffusion des électrons de conduction par les lacunes de Tm.

La situation est donc compliquée : on a observé les deux cas limites, celui de l'échantillon stoechiométrique avec "couplage Kondo" dans un état de valence 2,5 et celui de l'échantillon de valence 3 sans effet Kondo. Le passage de l'un à l'autre correspondrait, dans un schéma à un ion, à une diminution de la limite unitaire basse température et à une augmentation de  $T_K$ , ce qui est en accord qualitatif avec nos résultats expérimentaux. Par analogie avec le modèle de déphasage développé par Souletie (1975), la diminution de la limite unitaire basse température devrait s'accompagner d'une augmentation de résistivité à 300 K. Or au contraire, celle-ci diminue. Mais on a vu que d'autres facteurs entraînent en jeu, en particulier un effet d'élargissement de la bande  $d$  quand  $a_0$  diminue, qui peut alors être l'effet prépondérant (cf. § VI.1). Par ailleurs, on pourrait être tenté d'attribuer la grande variation de la pente logarithmique avec les écarts à la stoechiométrie, à une variation du nombre de porteurs, donc à une variation de la limite unitaire, mais nous pensons avoir montré au § VI.1.3 que ce nombre varie peu avec la stoechiométrie.

En conclusion, il apparaît qu'une interprétation satisfaisante de ces variations de résistivité nécessite de nouveaux développements théoriques prenant en compte la situation particulière de TmSe dans les composés de valence intermédiaire.

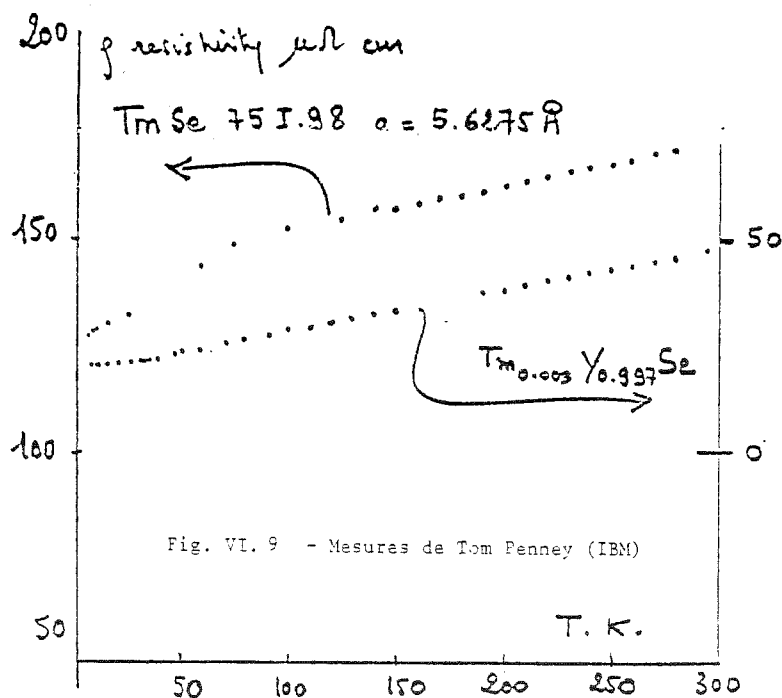


Fig. VI. 9 - Mesures de Tom Penney (IBM)

## One impurity effect of Tm in YSe. Kondo effect and Van Vleck behavior

A. Berger, P. Haen, F. Holtzberg (\*), F. Lapierre, J. M. Mignot, T. Penney (\*), O. Peña and R. Tournier

C.R.T.B.T., C.N.R.S., B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(\*) I.B.M., T. J. Watson Lab., Yorktown Heights, N.Y. 10598, U.S.A.

**Résumé.** — Des mesures d'aimantation et de résistivité sur le système dilué  $Tm_xY_{1-x}Se$  montrent à la fois des comportements de type  $Tm^{2+}$  et  $Tm^{3+}$ . Cependant, comme les résultats sont presque linéaires en concentration, ils paraissent refléter les propriétés de chaque site de thulium.

**Abstract.** — Low temperature magnetization and resistivity measurements in the dilute  $Tm_xY_{1-x}Se$  system show both  $Tm^{2+}$  and  $Tm^{3+}$  like behavior. However, since the results are nearly linear with concentration, they apparently reflect the properties of each thulium site.

This paper presents a new approach to the TmSe mixed valence problem [1]. The idea is to build up the rather complex properties of the concentrated system starting from the substitution of Tm ions in non magnetic YSe, which has a lattice constant equal to that of stoichiometric TmSe (5.71 Å). We report here on the first step of this study, namely the low concentration single impurity limit.

The inverse susceptibilities of two samples of  $Tm_xY_{1-x}Se$  with  $x = 0.01$  and  $0.052$  are shown in figure 1 between 4.2 and 300 K. The temperature-independent contribution of the matrix which is responsible for the curvatures can be deduced from a  $\chi T$  vs  $T$  plot of the less concentrated sample. Correcting our data for this contribution

$$(\chi_0 = 6.52 \times 10^{-5} \text{ uem/mole YSe})$$

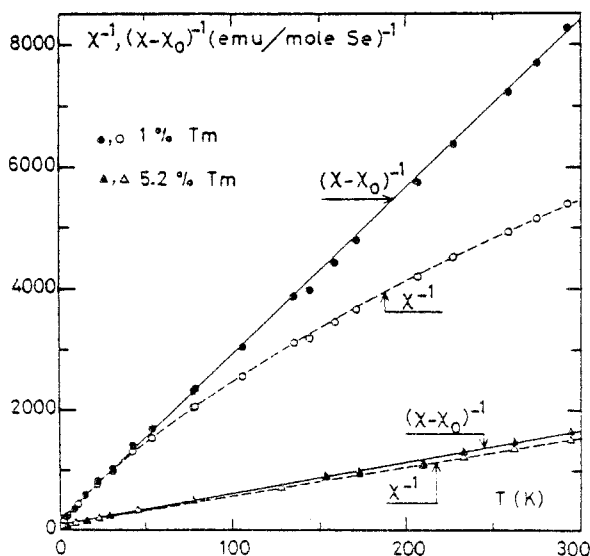


Fig. 1. — High temperature susceptibility of  $Tm_xY_{1-x}Se$ .

results in Curie-Weiss law from which a Curie constant of 3.70 uem/mole Tm is obtained in both samples. It is remarkable that this value is intermediate between those of  $Tm^{2+}$  (2.57 uem) and  $Tm^{3+}$  (7.13 uem) ions, indicating that the situation in these dilute alloys is very similar to that already encountered in concentrated TmSe; the proportion of  $Tm^{2+}$  is about 75% in the present case. The low temperature inverse susceptibilities ( $T < 4.2$  K) shown in figure 2 can be interpreted in the same model, by assuming both  $Tm^{2+}$  and  $Tm^{3+}$  to be in their crystal field ground states ( $Tm^{3+}$ : Van Vleck, non-magnetic;  $Tm^{2+}$ : magnetic). We have fitted our results below 4.2 K to the law:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} + \chi_{vv} \quad (1)$$

The Van Vleck susceptibility  $\chi_{vv}$  was obtained from a  $\chi T$  vs.  $T$  diagram (figure 2 inset) in the range where

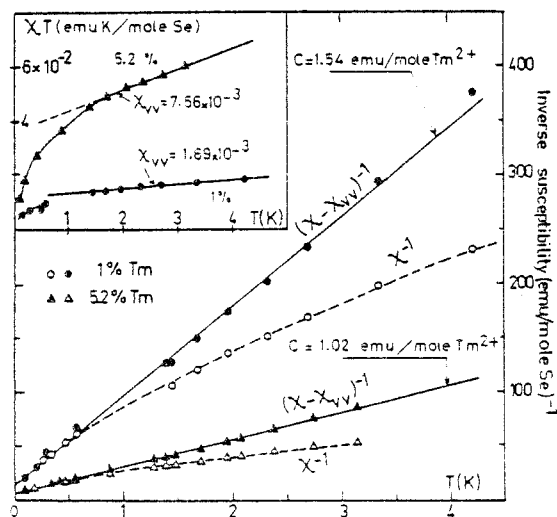


Fig. 2. — Low temperature susceptibility of  $Tm_xY_{1-x}Se$ .

the effect of  $\theta$  is negligible. Then, we have plotted  $(\chi - \chi_{VV})^{-1}$  as a function of temperature to deduce the Curie constant and the Curie temperature (figure 2). The Curie constants per  $Tm^{2+}$  are in reasonable agreement with those of the  $\Gamma_6$  or  $\Gamma_7$  crystal field states of  $Tm^{2+}$  (0.67 and 1.10  $\mu_B/\text{mole}$  respectively). The Curie-Weiss temperature can be ascribed to RKKY interactions between  $Tm^{2+}$  ions and is actually lower in the less concentrated sample. If our analysis is correct, the very low temperature magnetization should write :

$$M = M^{2+} + M^{3+} = M^{2+} + \chi_{VV} H \quad (2)$$

provided the admixing to the excited states of  $Tm^{3+}$  by the external field is not too large. Our data for  $T \approx 70$  mK are shown in figure 3. Using the values of  $\chi_{VV}$  taken from figure 2, we obtain the saturation magnetization of  $Tm^{2+}$ , in reasonable agreement with those expected (1.4-1.7  $\mu_B/Tm^{2+}$ ).

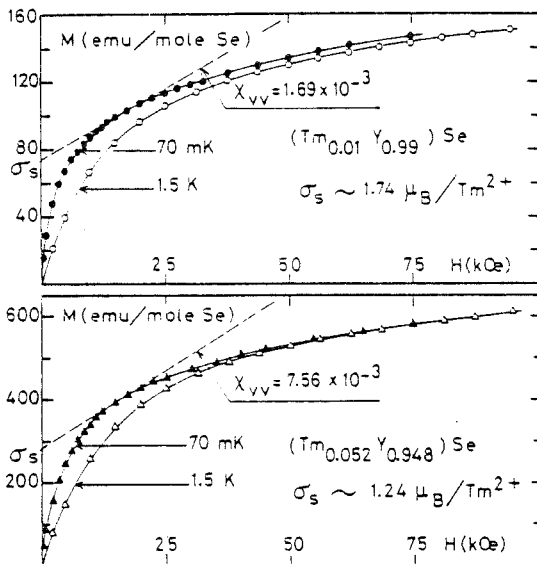


Fig. 3. — Low temperature magnetization of  $Tm_xY_{1-x}Se$ .

We have measured the resistivities of the samples between 20 mK and 300 K. The two curves shown in figure 4 exhibit minima at 10 K for  $x = 0.01$  and 15 K for  $x = 0.052$  and a logarithmic slope  $d\rho/d \ln T$  of about  $-0.25 \mu\Omega\text{cm}/\text{at } \%$  below the temperature

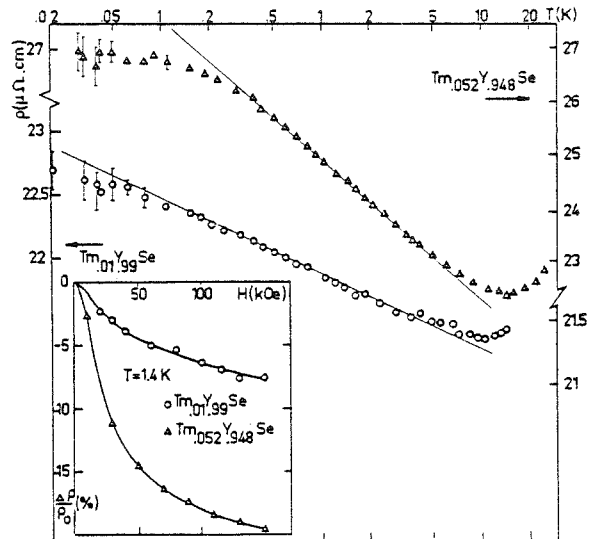


Fig. 4. — Low temperature resistivity and transverse magneto-resistivity ( $H \parallel [100]$ ) of  $Tm_xY_{1-x}Se$ .

of the minimum. A strong negative transverse magneto-resistance is also observed at low temperature. These results provide the first evidence for the Kondo effect of thulium in a dilute system and prove that the samples contain a large amount of magnetic impurities. Below a few tenths of a degree, the resistivity reaches a plateau which we ascribe to RKKY interactions in agreement with the Curie-Weiss temperatures discussed above.

In conclusion, this low temperature study of  $Tm_xY_{1-x}Se$  is consistent with the assumption that thulium exists in two different valence states, each of which is characterized by a typical set of properties : Curie-Weiss law, saturation magnetization, Kondo effect and RKKY interactions in  $Tm^{2+}$  ; temperature-independent susceptibility, and magnetization proportional to  $H$  in Van Vleck  $Tm^{3+}$ .

However, the fact that we observe mixed valence properties even in the single impurity limit seems to imply that a valence fluctuation on each site occurs rather than a static mixtures of  $Tm^{2+}$  and  $Tm^{3+}$ , unless some extrinsic mechanism (defects ?) stabilizes a heterogeneous distribution. We thank H. Lilienthal for the high temperature susceptibility measurements.

#### Reference

- [1] Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities and related Narrow Band Phenomena (Plenum, New York) 1977.  
HOLTZBERG, F., PENNEY, T. and TOURNIER, R.. This conference and references therein, *J. Physique Colloq.* 40 (1979) C5.





C H A P I T R E   V I I

---

RESISTIVITE DE  $Tm_xSe$  DANS LA REGION ANTIFERROMAGNETIQUE

VII.1 - DESCRIPTION DES RESULTATS AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE D'ORDRE

D'après les courbes de la figure VI.2 (et celles à plus basse température qui seront reportées dans ce chapitre), nous distinguons deux groupes d'échantillons : d'une part, les stoechiométriques où il se produit une augmentation brusque de la résistivité à  $T_N$  ( $5,70 \leq a_o \leq 5,715 \text{ \AA}$ ) (fig. VII.1)\*, d'autre part, tous les autres ( $a_o \leq 5,69 \text{ \AA}$ ) où la remontée de résistivité (ou le décroissance pour le dernier) se poursuit depuis l'ambiante sans être marquée par une variation brutale au moment de l'apparition de l'ordre antiferromagnétique.

Afin d'étudier de manière plus précise le saut de résistivité des échantillons stoechiométriques, nous avons enregistré dans son voisinage la résistance de notre échantillon 76I80 n° 2 ( $a_o = 5,712 \text{ \AA}$ , fig. VII.2). Nous constatons tout d'abord que l'augmentation de résistivité se produit à une température supérieure à celle définie par le maximum de la susceptibilité en champ nul (et ceci pour tous les échantillons stoechiométriques que nous avons mesurés) comme si des effets collectifs (ou des fluctuations critiques) influençaient les propriétés de transport avant la température d'ordre.

Comme nous ne voyions pas, au premier abord, de liaison directe entre  $T_N$  et le début de la variation de  $\rho$  vers  $T_N$ , nous avons recherché la variation de la dérivée de la résistivité au voisinage de  $T_N$  comme cela se fait habituellement dans le cas d'une transition. Le minimum de  $d\rho/dT$  est situé à 3,395 K (fig. VII.2) alors que  $T_N$ , température du pic de susceptibilité de l'échantillon (mesurée avant de cliver celui-ci pour lui donner la forme d'un bâtonnet) est 3,46 K. Ces deux températures sont donc très proches et nous avons observé ce même comportement sur les autres échantillons stoechiométriques.

En utilisant ce fait que le point d'inflexion de la courbe  $\rho(T)$  se situe au voisinage de (et peut-être même à)  $T_N$ , nous pourrions, pour les échantillons stoechiométriques déduire la position de  $T_N$  à partir de ce

\* voir aussi fig. VI.8



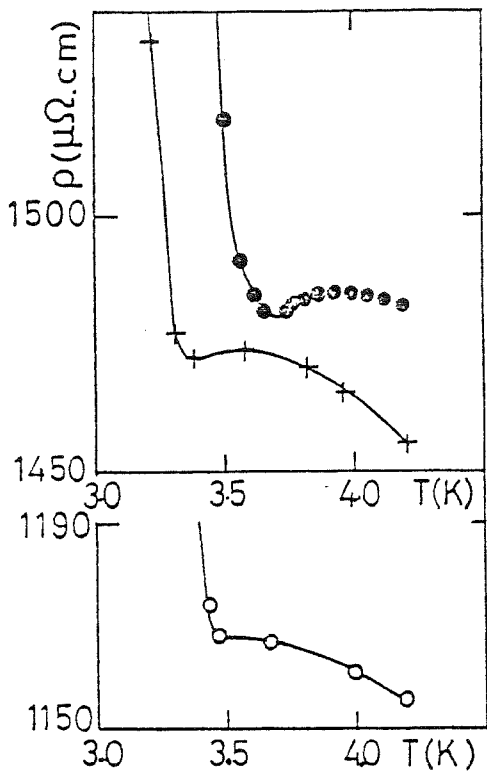


Fig. VII.1 - Saut de résistivité à la température d'ordre pour les échantillons stoechiométriques.  
 ● 76180 n°1 + 75132  
 ○ 7719 .

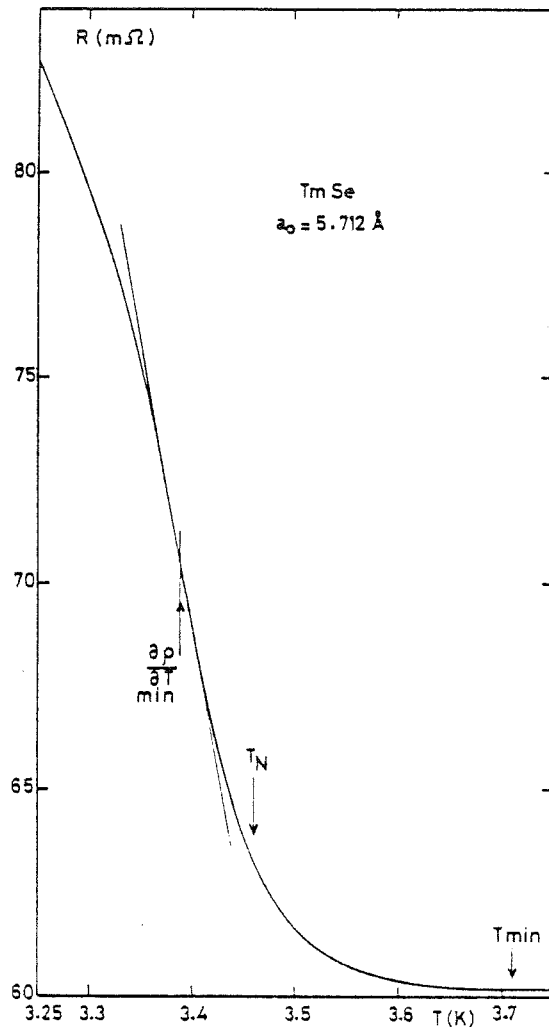


Fig. VII.2 - Entregistrement de la résistance de TmSe  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$  au voisinage de  $T_N$  (entre 3.25 K et 3.75 K) (TmSe 76180 n°2).

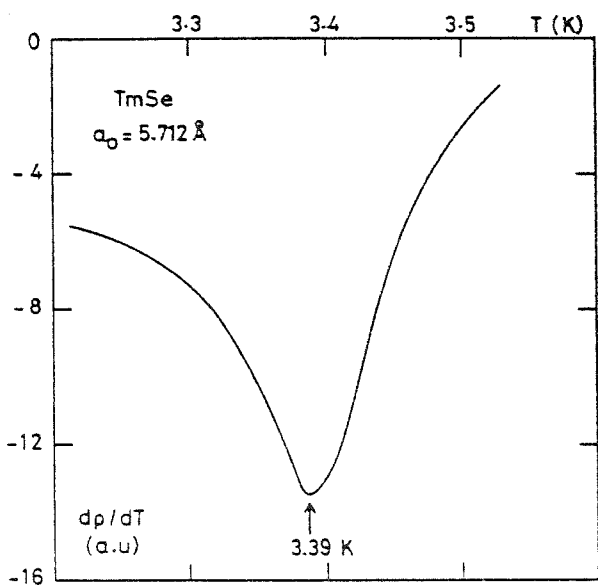


Fig. VII.3 - Dérivée de la résistance au voisinage de  $T_N$  de TmSe  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$  (76180 n°2)  
 Lissage des points expérimentaux: parabole passant par 7 points successifs,  $\delta \rho / \delta T$  minimum pour  $T = 3.39 \text{ K}$ .

saut, là où les mesures de susceptibilité n'ont pu être faites ; nous utiliserons cette procédure en particulier dans le chapitre X lorsque nous étudierons sous pression l'échantillon le plus stoechiométrique.

D'après Fisher et Langer (1968), pour des matériaux ferromagnétiques,  $d\rho/dT$  doit varier comme la composante magnétique de la chaleur spécifique. Nous n'avons pu le vérifier dans ce cas là parce que la chaleur spécifique de l'échantillon ci-dessus n'a pas été mesurée. D'autre part, nous n'avons pas mesuré de façon assez détaillée la résistivité du 77I9 pour la comparer aux mesures de chaleur spécifique effectuées par Peyrard (1980) sur un échantillon de même bain ; de plus, ces deux échantillons possédaient des  $T_N$  quelque peu différentes.

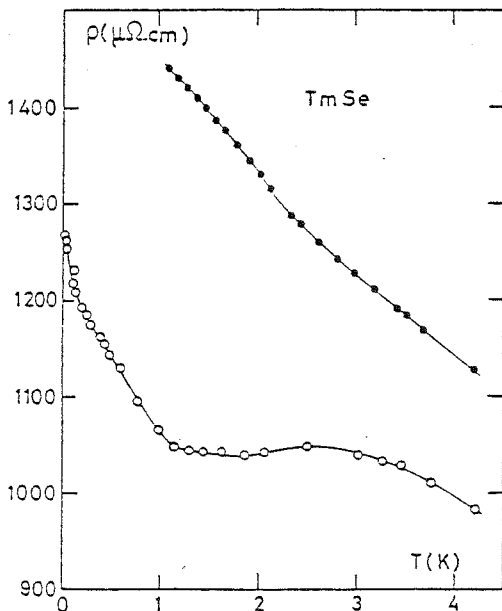
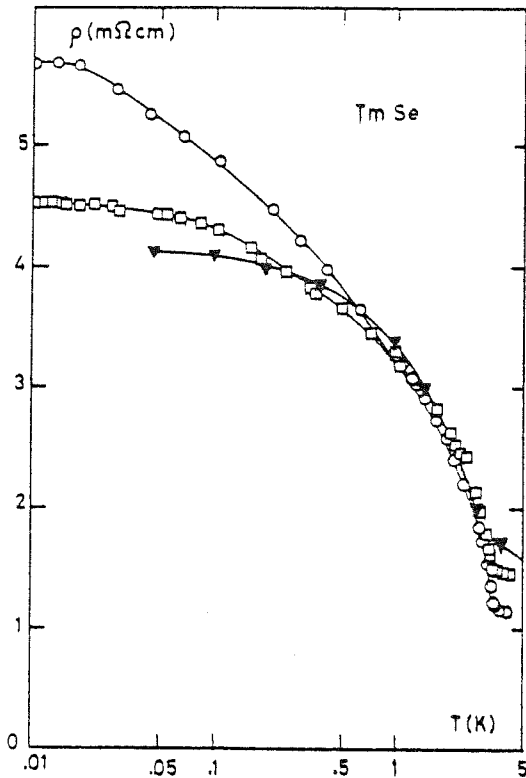
## VII.2 - RESISTIVITES A TRES BASSE TEMPERATURE

Après nos mesures préliminaires sur un échantillon quasi-stoechiométrique (75I32), nous avons poursuivi une étude systématique de  $Tm_xSe$ . Cette étude est résumée dans la publication ci-jointe.

### VII.2.1 - Quelques commentaires sur les premières mesures à très basse température (Berger et al 1977)

Lors de l'étude systématique entreprise plus tard, une étude des courants de mesure à très basse température en relation avec la résistance des contacts et celle de l'échantillon a été effectuée (voir Mignot, Thèse 1980 Ch. VII). A 4,2 K, les résistances de contact de cet échantillon sont de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $2.10^{-1} \Omega$  soit environ 2 fois au moins la résistance de contact des autres  $TmSe$  (voir annexe 4). Ceci nous a incité à comparer\* la courbe à très basse température de l'échantillon 75I32 de paramètre de maille 5,706 Å avec une de nos mesures plus récentes celle de l'échantillon 77I9 de paramètre de maille voisin (5,709 Å) et aussi avec celles de Batlogg et al (1979a) sur un  $Tm_{1,03}Se$  de paramètre de maille

\* fig. VII.4 a.



non précisé mais que l'on peut estimer d'après la fig. 1 dans Kaldis et al 1979 à  $5,706 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Bien que les résistivités du 75I32 et de l'échantillon de Batlogg et al soient plus fortes à 4,2 K, elles tendent beaucoup plus rapidement vers un plateau à très basses températures : il peut y avoir 2 raisons à cela : soit une raison expérimentale, d'échauffement de l'échantillon par le courant de mesure, soit une raison physique, à savoir que la résistivité des échantillons variant très vite avec de très légers écarts à la stoechiométrie, il n'y a aucune raison pour que leurs courbes de résistivité soient semblables à T.B.T.

Nous avons mentionné au § V.2 que nos premières mesures d'un échantillon pris dans un bain préparé par E.Bucher (Berger et al. 1977) devaient être corrigées car trop élevées d'environ un facteur 5. Cette courbe corrigée (déduite de la précédente par un simple coefficient multiplicatif) est représentée sur la figure VII.4 b, avec la résistivité d'un second échantillon, mesurée entre 1.2 K et 4.2 K. On voit que cette seconde mesure confirme la correction effectuée. De plus, l'ordre de grandeur est cette fois en accord avec les autres résultats ( cf. l'étude systématique qui suit), compte-tenu des valeurs de  $a_0$  ( $\approx 5.695 \text{ \AA}$ ) et de  $T_N$  ( $\approx 2.4 \text{ K}$ ) des échantillons tirés de cette préparation de E.Bucher.

### VII.2.2 - Description des résultats

Les courbes de la fig. VII.5 (et fig.1 de la publication) présentent un certain nombre de caractéristiques essentielles:

1) La variation de la résistivité pour les échantillons quasi-stoechiométriques en-dessous de la température d'ordre apparaît fortement liée à l'apparition de l'ordre anti-ferromagnétique lui-même.

-La résistivité de l'échantillon le plus proche de la stoechiométrie (n°1) augmente de façon importante (environ un facteur 10 entre 4,2 K et 10 mK). Elle varie en  $\log T$  entre 0,06 K et 0,8 K.

-La résistivité "résiduelle" (que nous prendrons à 10 mK) varie extrêmement vite avec le paramètre de maille au voisinage de la stoechiométrie: l'échantillon n°2 a un paramètre de maille très peu différent du n°1 (5,709 Å au lieu de 5,712 Å) et une température d'ordre légèrement inférieure (3,33 K au lieu de 3,46 K). Sa résistivité "résiduelle" n'est plus que de 5680  $\mu\Omega\text{cm}$  (soit presque d'un facteur 2 de moins que le

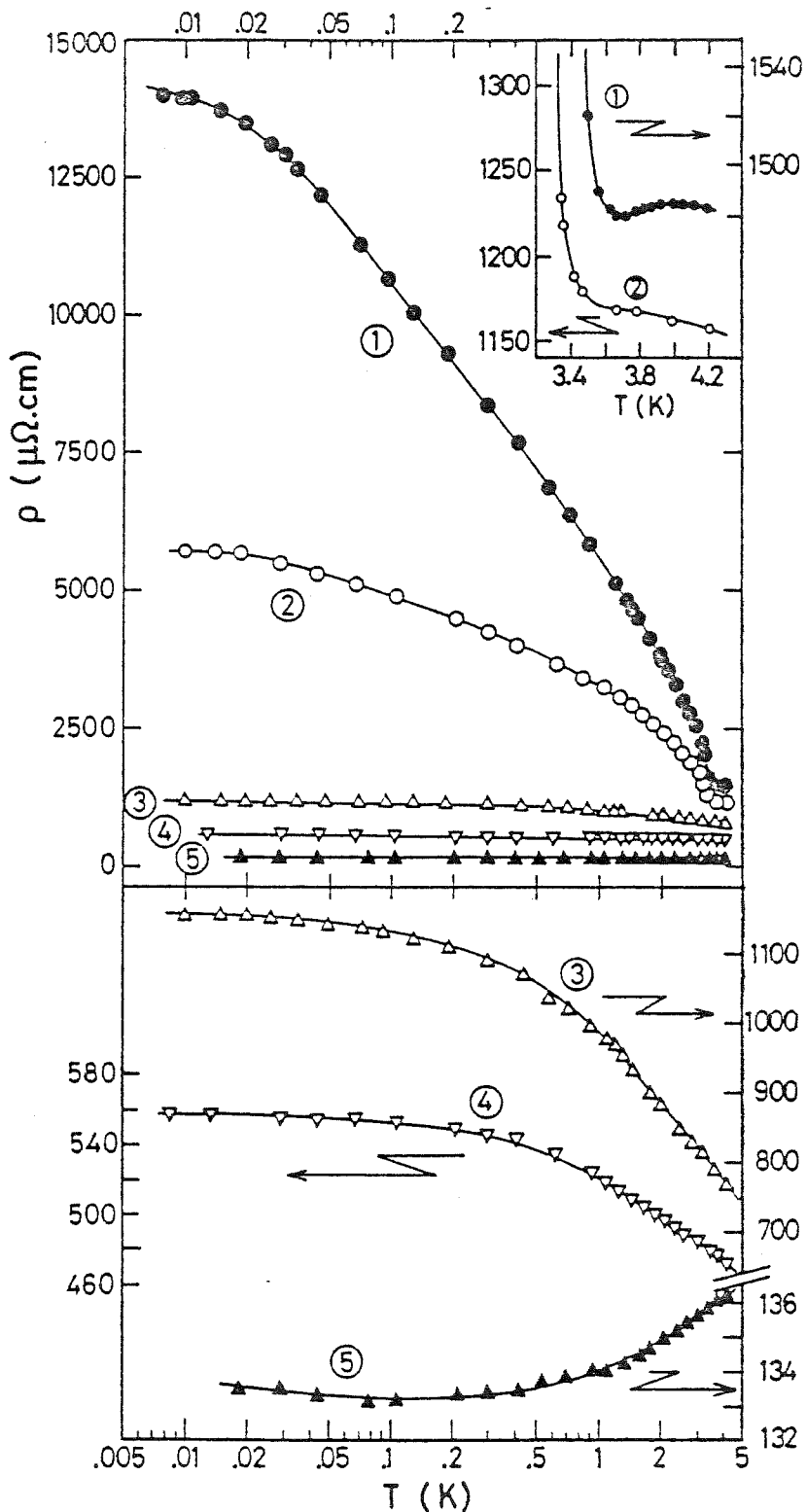


Fig. VII.5 - Résistivités en fonction de  $\log T$  de divers  $Tm_xSe$  pour  $T < T_N$ . Dans la partie du bas, échelle dilatée pour les échantillons non stoechiométriques :

(1) 76180	$a_0 = 5.712 \text{ \AA}$	(2) 7719	$a_0 = 5.709 \text{ \AA}$
(3) 751192	$a_0 = 5.684 \text{ \AA}$	(4) 76170	$a_0 = 5.665 \text{ \AA}$
(5) 75198	$a_0 = 5.625 \text{ \AA}$		

précédent) et cela ne représente plus que 5 fois la résistivité avant la transition. Accessoirement, la zone de variation logarithmique s'est réduite entre 0,2 K et 0,8 K.

-Tous ces échantillons qui possèdent un saut de résistivité à  $T_N$ , présentent un ordre antiferromagnétique de type I.

2) Ensuite, on s'aperçoit que la variation en température devient beaucoup plus lente

-La variation depuis la température d'ordre jusqu'à 10 mK n'est plus que de 30 % pour l'échantillon n°3 et de 12 % pour le n°4.

-La résistivité de l'échantillon le plus éloigné de la stoechiométrie  $Tm^{3+}$  continue sa variation de type "métallique" ordinaire qu'il avait depuis l'ambiante avec un plateau ou une légère remontée à très basse température.

3) La variation de la résistivité résiduelle est illustrée dans la fig. VII.6 où  $\rho_0$  est portée en fonction du paramètre de maille. La courbe montre une quasi divergence pour un paramètre de maille 5,715 Å et on pourrait imaginer qu'un échantillon parfaitement stoechiométrique présenterait une résistivité résiduelle encore plus forte, voire infinie.

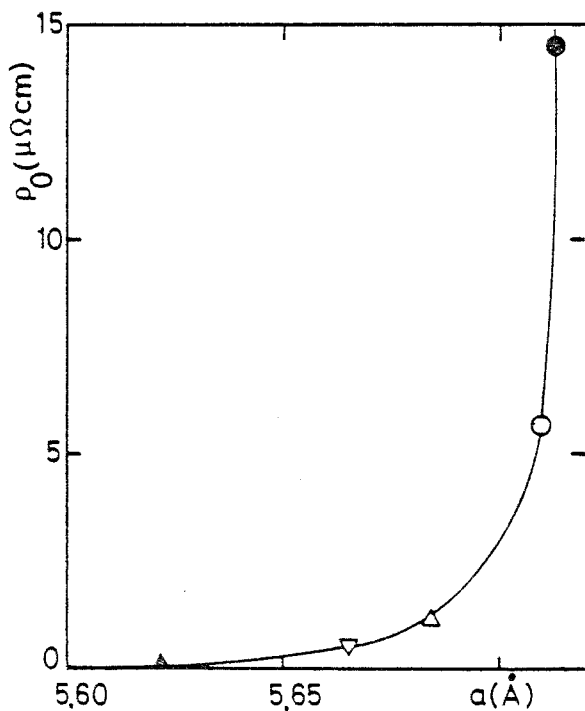


Fig. VII.6 - Variation de la résistivité résiduelle ( $\rho$  à 10 mK) en fonction de  $a_0$ : divergence de la résistivité à la stoechiométrie.



Divergence of the Very-Low-Temperature Residual Resistivity of  $Tm_xSe$  as  $x \rightarrow 1$ 

P. Haen, F. Lapiere, J. M. Mignot, and R. Tournier

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cedex, France*

and

F. Holtzberg

*IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10598*

(Received 28 February 1979)

The resistivity of the intermediate-valence compounds  $Tm_xSe$  ( $0.79 < x < 0.993$ ) has been measured down to 10 mK. The variation of the residual resistivity with composition (i.e., with the proportion of  $Tm^{2+}$ ) suggests that a perfectly stoichiometric system might become insulating at 0 K. This divergence seems to take place when the two valence states are equal in concentration. A possible interpretation based on the recent developments of the Kondo-lattice models is discussed.

Since Bucher and co-workers first reported on the intermediate valence of  $TmSe$ ,<sup>1</sup> one of the major advances has been the recognition that deviations from stoichiometry have a drastic effect on the physical properties of this compound.<sup>2</sup> In particular, the lattice constant  $a_0$ , which reflects the valence state of  $Tm$ , can be varied from about 5.71 Å in nearly stoichiometric samples, to about 5.62 Å in samples with the largest thulium deficiency.<sup>3,4</sup> These  $a_0$ 's correspond, respectively, to an intermediate-valence state and a nearly 3+ state. The Curie constant exhibits a similar variation from 4.90 emu/mole (intermediate) to 6.95 emu/mole (almost that of  $Tm^{3+}$ ).<sup>4</sup> In contrast with most intermediate-valence systems,  $TmSe$  orders antiferromagnetically at low temperatures.<sup>1</sup> Depending on  $a_0$ , the Néel temperature  $T_N$  varies from 1.7 to 3.5 K. No sizable valence change occurs at  $T_N$  as shown by the thermal expansion data.<sup>3</sup> The antiferromagnetic (AF) structure has been characterized by neutron diffraction measurements<sup>5</sup> to be type I in a sample with a large lattice constant. The application of a magnetic field converts this AF phase to a ferromagnetic (FM) phase, via a metamagnetic transition, at a critical-field  $H_c$  of a few kilo-oersteds<sup>5</sup>; a jump appears at  $H_c$  in the magnetization curve.<sup>1,6,7</sup> The transport properties of such nearly stoichiometric  $TmSe$  samples are very unusual.<sup>8</sup> Their electrical resistivities, which increase smoothly from room temperature (RT) down to  $T_N$ , exhibit a sudden rise below this temperature.<sup>3,9</sup> This effect is destroyed by the magnetic field and the resistivity in the FM phase then lies below the RT value.<sup>3,9,10</sup> In the past, these anomalous electrical properties of  $TmSe$  have been ascribed either to the Kondo effect of  $Tm^{2+}$  "impurities" in a matrix of  $Tm^{3+}$  (Refs. 7, 8, 9) or to a double-

exchange mechanism involving 4f electrons moving between strongly coupled Hund's-rule atoms.<sup>10,11</sup> However, our previous measurements<sup>8</sup> had shown that the resistivity of a nearly stoichiometric  $TmSe$  saturates at a high value (4500  $\mu\Omega$  cm) at very low temperatures (10 mK) and, from the measurements of Batlogg *et al.*,<sup>3</sup> (made down to 1.5 K),<sup>3</sup> one expects even higher residual resistivities in more stoichiometric samples. Therefore, to better understand this anomaly, we have undertaken a more systematic experimental study at very low temperatures.

We report here experiments performed on five  $Tm_xSe$  single crystals with lattice parameters ranging from 5.625 to 5.712 Å (see Table I). The preparation of the starting  $Tm_xSe$  ingot was described previously.<sup>4</sup> The Néel temperatures, deduced from the ac susceptibility peaks, are reported in Table I. The resistivity was then measured with a low-frequency ac bridge. The contacts consisted of four indium-soldered wires in the Van der Pauw geometry.<sup>12</sup> The very low-temperature measurements were performed in

TABLE I. Physical parameters of the  $Tm_xSe$  samples. The room-temperature lattice parameters ( $a_0$ ) were determined by x-rays on adjacent parts of the samples.

Sample number	Batch reference	$x$	$a_0$ (Å)	$\rho$ (RT) ( $\mu\Omega$ cm)	$T_N$ (K)
1	76-I-80	0.993	5.712	217±7	3.46
2	77-I-9	0.991	5.709	211±6	3.33
3	75-II-92	0.970	5.684	192±9	1.8
4	76-I-70	0.935	5.665	182±9	2.5
5	75-I-98	0.790	5.625	174±15	2.2

the mixing chamber of a dilution refrigerator. Particular attention was paid to the choice of the measuring currents so as to minimize Joule heating. With this restriction, the precision of measurements ranged from  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  near 1 K to  $10^{-2}$  at 8 mK.

The RT resistivities, which are given in Table I, are of the order of  $200 \mu\Omega \text{ cm}$ , close to those reported by Batlogg *et al.*<sup>3</sup> On cooling from 300 to 4.2 K, the resistivities of samples 1 to 4 increase and exhibit a  $\ln T$  variation between about 50 and 5 K; however, sample 5, which is nearly  $3+$ , shows a decreasing resistivity. Our results, between 8 mK and 4.2 K, are shown in Fig. 1 as a function of  $\ln T$ , in the same scale at the upper part and in expanded scales at the low-

er part. The resistivities of samples 1 and 2 have a jump at  $T_N$  (see detail in the inset). At 10 mK they reach residual resistivity values,  $\rho_0$ , of 5700 and  $14000 \mu\Omega \text{ cm}$ , respectively. Surprisingly, the resistivity varies almost linearly with the logarithm of temperature between 50 mK and 1 K. However, an activation-type law,  $\sigma \propto e^{-E/RT}$ , does not fit our data in any temperature range, even if a residual term  $\sigma_0$  is added to account for the saturation at very low temperature. With decreasing  $T_m$  concentration, the anomaly at  $T_N$  disappears gradually; the total increase of the resistivity in the AF phase is only 20% in sample 3 and 10% in sample 4. Both of these still have a logarithmic term below  $T_N$ , but saturation occurs much sooner at low temperature. The most striking feature of the results in Fig. 1 is the drastic enhancement of the residual resistivity on approaching stoichiometry. This is better seen in Fig. 2, where  $\rho_0$  is plotted as a function of the proportion  $c$  of  $Tm^{2+}$ . We obtained  $c$  from the RT Curie constant  $C_M$ , by assuming a linear relation between  $C_M$  and  $c$  rather than from the

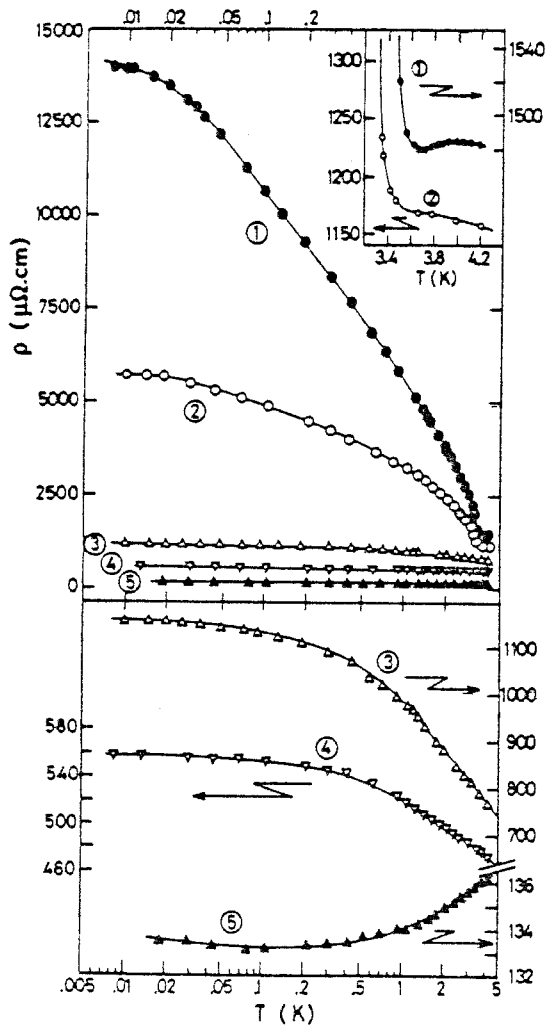


FIG. 1. Resistivities of the five  $Tm_xSe$  samples as function of  $\ln T$ . Lower part: expanded scales. Inset: detail of the anomalies at  $T_N$  in samples 1 and 2 (note the linear temperature scale).

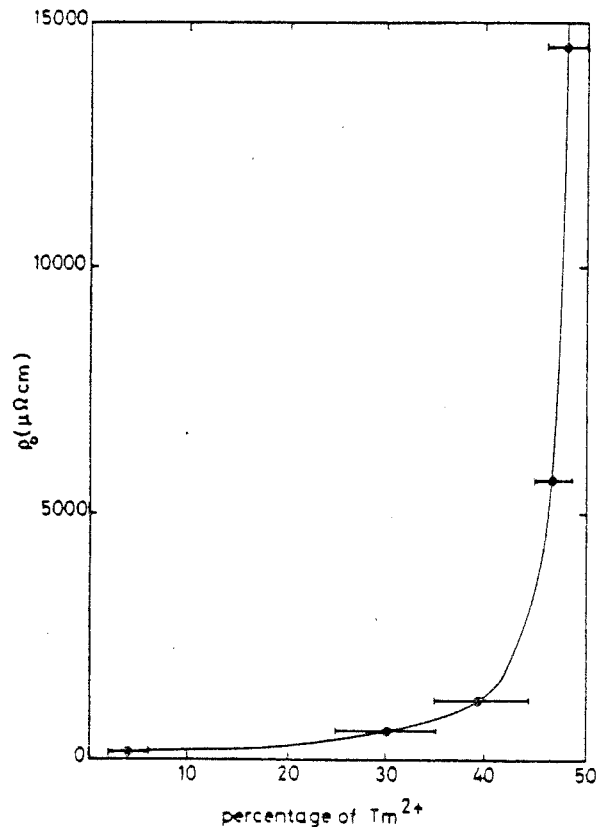


FIG. 2. Residual resistivities as function of the proportion of the  $2+$  state (deduced from the RT Curie constant).

classical Vegard's law (when  $C_M$  was not measured directly on the sample, its value was taken from the plot of  $a_0$  vs  $C_M$  of Ref. 4). In contrast to Vegard's law which gives  $c \approx 30\%$  of  $Tm^{2+}$ ,  $C_M$  leads to  $c \approx 50\%$  for a stoichiometric sample. This higher value for  $c$  is supported by the low-temperature magnetization<sup>13</sup> and by recent x-ray-absorption results.<sup>14</sup>

In Fig. 2, a divergence of  $\rho_0$  appears near stoichiometry suggesting that a sample containing exactly 50% of  $Tm^{2+}$  might become insulating. We believe that this is a fundamental property of stoichiometric  $TmSe$  and that it can help us to understand what actually happens below  $T_N$  in these compounds. In particular, the interpretations proposed previously cannot account for this behavior. The residual resistivity seems to be much too large to be ascribed to an ordinary Kondo effect of  $Tm^{2+}$  "impurities" in a type-I AF matrix. On the other hand, the anisotropic conduction in the AF domains invoked in Ref. 10 cannot contribute more than a few percent to the low-temperature anomaly, since we observe only a small reduction of  $\rho$  when the system is prepared in the two domain state by cooling in an applied field. Moreover, the existence of some critical value for the proportion of  $2^+$  and  $3^+$ , apparently very close to 50:50, where  $\rho_0$  diverges, is not taken into account by this model.

A possible explanation, somewhat speculative at present, is based on the "Kondo-lattice" Hamiltonian considered by Jullien *et al.*<sup>15</sup> This model treats the  $4f$  electrons as localized spins, with an exchange coupling to the conduction electrons described by the parameter  $J$ . The main property of this Hamiltonian is the existence of a critical value of  $J$ , above which a gap is opened in the conduction band at 0 K. As a consequence, the system is an insulator at 0 K if there is exactly one conduction electron per localized spin, and it remains metallic otherwise. Application of a magnetic field destroys the insulating state and restores the metallic conductivity. In  $TmSe$ , the instant state of the system can be regarded as a mixture of  $cN$   $Tm^{2+}$  and  $(1-c)N$   $Tm^{3+}$ , with  $(1-c)N$  carriers in the conduction band. If the Kondo coupling takes place only in the divalent state (because the crystal-field ground state of  $Tm^{2+}$  is a singlet), the critical condition of the model of Jullien *et al.* is fulfilled when the valence states are in the proportion 50:50. We have seen above that this is nearly the case in the most stoichiometric samples. This interpretation is more relevant to the case of a heterogene-

ous mixed valence. However, the resistivity measurement probes the microscopic state of the system with a characteristic time, which can be shorter than that of the valence fluctuation. A similar argument has been proposed<sup>16</sup> to explain the spin fluctuation contribution to the resistivity in actinide compounds. The properties of the model have not yet been derived for  $T \neq 0$ , but it is to be expected that the gap will disappear at some temperature. Although the occurrence of AF order, which obviously plays an important role in  $TmSe$ , is not predicted, it is not definitely excluded by the model. On the other hand, the justification for using this Kondo-lattice Hamiltonian is certainly open to question since the large values of  $J$  required for the opening of a gap are probably beyond the limit of validity of the Schrieffer-Wolff transformation,<sup>17</sup> which allows one to derive the Kondo Hamiltonian from the Anderson Hamiltonian. In a recent paper,<sup>18</sup> the Kondo problem for concentrated systems is treated as an extension of the dilute case. When the concentration approaches unity, the authors obtain a gap of width  $T_K$  at the Fermi level. Accordingly, the residual resistivity per impurity increases drastically and diverges when the concentration reaches 100%.<sup>19</sup> Thus we believe that the Kondo-lattice model might contain some of the physical ingredients necessary to describe the transport properties of  $TmSe$ , provided the parameters entering the starting Hamiltonian are not taken too literally.

In conclusion, the new results reported in this paper show that the residual resistivity of  $TmSe$  diverges when  $x$  tends to unity. They strongly suggest that perfectly stoichiometric  $TmSe$  might become insulating at  $T = 0$ . Whether this phenomenon is due to a Kondo-lattice insulating state, or to some other mechanism, is still open to discussion and we hope these new results will stimulate further theoretical work on the low-temperature transport properties of  $TmSe$ .

We would like to thank A. Berger for help in the experiments, and M. Cyrot, R. Jullien, H. Launois, and M. Papoular for useful discussions. The stimulating suggestions of J. Flouquet are gratefully acknowledged. The Centre de Recherches sur les Très Basses Températures is associated with l'Université Scientifique at Médicale de Grenoble, France.

<sup>1</sup>E. Bucher, K. Andres, F. J. Di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper, and G. W. Hull, Jr., Phys. Rev. B 11, 500 (1975).

<sup>2</sup>See *Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, edited by R. D. Parks (Plenum, New York, 1977).

<sup>3</sup>B. Batlogg, E. Kaldis, and H. R. Ott, *Phys. Lett.* **62A**, 270 (1977); B. Batlogg, H. R. Ott, E. Kaldis, W. Thoni, and P. Wachter, *Phys. Rev. B* **19**, 247 (1979).

<sup>4</sup>F. Holtzberg, T. Penney, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **40**, C5-314 (1979).

<sup>5</sup>S. M. Shapiro, H. B. Moller, J. D. Axe, R. J. Birgeneau, and E. Bucher, *J. Appl. Phys.* **49**, 2101 (1978).

<sup>6</sup>F. P. Missel, S. Foner, and R. P. Guertin, in Ref. 2, p. 275.

<sup>7</sup>G. Chouteau, F. Holtzberg, J. M. Mignot, O. Peña, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 483.

<sup>8</sup>A. Berger, E. Bucher, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, T. Penney, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 491.

<sup>9</sup>P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, T. Penney, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 495.

<sup>10</sup>K. Andres, W. M. Walsh Jr., S. Darack, L. W. Rupp Jr., and L. D. Longinotti, *Solid State Commun.* **27**, 823 (1978).

<sup>11</sup>C. M. Varma, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-374 (1979).

<sup>12</sup>L. J. Van Der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).

<sup>13</sup>G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Pena, T. Penney, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-361 (1979); O. Peña, thesis, University of Grenoble, 1979 (unpublished).

<sup>14</sup>H. Launois, private communication.

<sup>15</sup>R. Jullien, P. Pfeuty, J. N. Fields, and S. Doniach, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-293 (1979).

<sup>16</sup>M. B. Brodsky, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1547 (1978).

<sup>17</sup>J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).

<sup>18</sup>K. Hoshino and Y. Kurata, *J. Phys. F* **9**, 131 (1979).

<sup>19</sup>A good example of this situation perhaps exists in the  $Y_{1-x}Tm_xSe$  alloys in which the resistivity changes gradually from a classical Kondo regime in the case of diluted thulium impurities ( $x \ll 1$ ) to the anomalous situation encountered in stoichiometric  $TmSe$  [see Ref. 4 and A. Berger, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, J. M. Mignot, T. Penney, O. Peña, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-364 (1979)].

VII.2.4 - Essais de différentes lois de variation pour la  
résistivité dans l'état antiferromagnétique

Nous reporterons ci-après les différentes lois de variation de la résistivité que nous avons tenté d'appliquer à nos résultats. Notons qu'il faut tout d'abord éliminer l'hypothèse d'un changement de valence à  $T_N$  (ex.  $\text{SmGd}_x\text{S}_{1-x}$ , Jayaraman et al. 1975). Ce changement de valence s'accompagnerait alors d'un changement dans la nature du composé qui deviendrait semiconducteur, les  $T_m$  devenant  $2+$  et piégeant les électrons de conduction; une telle transition s'accompagnerait d'une brusque augmentation du paramètre de maille, or, d'après les mesures de dilatation de Batlogg et al. (1979a) il n'y a qu'une très faible diminution du paramètre de maille à la transition, de l'ordre de  $6.10^{-5}$  dans un échantillon stoechiométrique.

Dans le cas d'un échantillon stoechiométrique (76I80,  $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$ ) nous avons tout d'abord recherché si en-dessous de la température d'ordre, la résistivité suivait une loi d'activation  $\rho = \rho_0 \exp \Delta/kT$  avec un gap  $\Delta$  indépendant de la température. Dans la fig. VII.7, entre 28 mK et 1 K, nous voyons que cette loi n'est pas du tout suivie, et si nous regardons plus en détail la zone de température entre 0,3 K et  $T_N$  (encart de la fig. VII.7), la situation reste la même. Nous avons également tracé la variation de la résistivité en  $\exp T^{-1/4}$  dans la fig. VII.8 entre 10 mK et  $T_N$  : la résistivité ne suit pas non plus une telle loi.

Devant l'échec de ces tentatives, nous avons ensuite regardé si la résistivité suit une quelconque loi en puissance de  $T$ . Sur la fig. VII.9, nous voyons que dans une assez large gamme de température (30 mK - 200 mK), la résistivité varie comme  $T^{-0.2}$  pour l'échantillon stoechiométrique. L'exposant varie très vite dès que l'on s'écarte de la stoechiométrie : pour l'échantillon 77I9 la variation n'est plus que de  $T^{0,09}$  et ce sur une gamme de températures plus réduite (18-100 mK). Nous ne trouvons pas de variation de ce type pour la résistivité des échantillons plus éloignés de la stoechiométrie. Nous signalons cependant que le fait qu'aucune loi d'activation n'est suivie n'oblitére pas forcément l'hypothèse de l'ouverture d'un gap. Il se peut que l'on ait coexistence de plusieurs phénomènes en particulier celui d'une limitation à très basses températures de la résistivité par la présence d'impuretés. De plus, nous verrons plus loin dans le chapitre X, lors de l'étude de l'échantillon stoechiométrique 75I80 sous pression, que les mesures de diffraction de neutrons donnent une indication sur l'intensité de l'aimantation d'un sous-réseau,  $I(T)$ . Si l'on teste une loi d'activation avec un gap variable tel que  $\Delta(T) = \Delta_0 I(T)/I(0)$  on trouve qu'elle est suivie entre  $T_N$  et  $T_N/2$ , ce qui confirme la corrélation existant entre l'apparition de l'ordre AF et l'ouverture d'un gap.

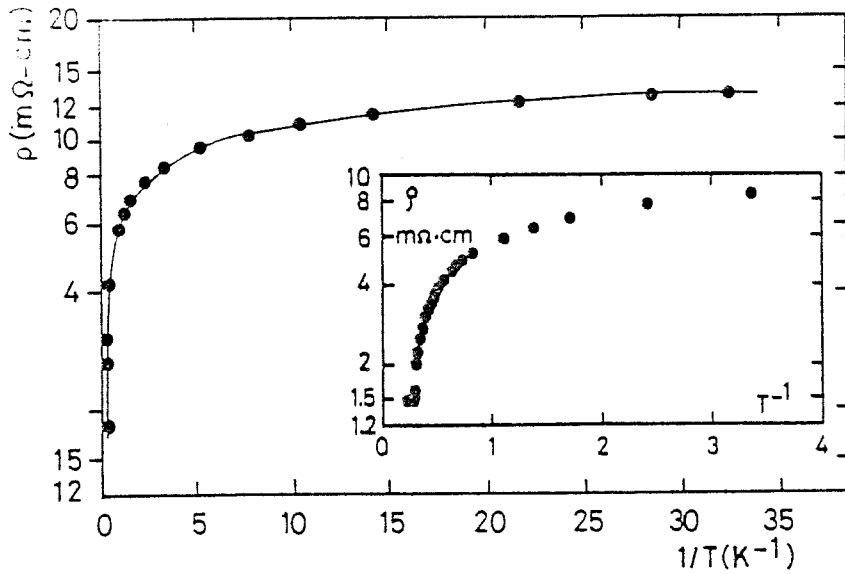


Fig. VII.7 - Variation de  $\text{Log } \rho$  en fonction de  $1/T$  entre 28 mK et 1 K, en détail la variation entre 0.3 K et 1 K (TmSe stoechiométrique 76I80,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )

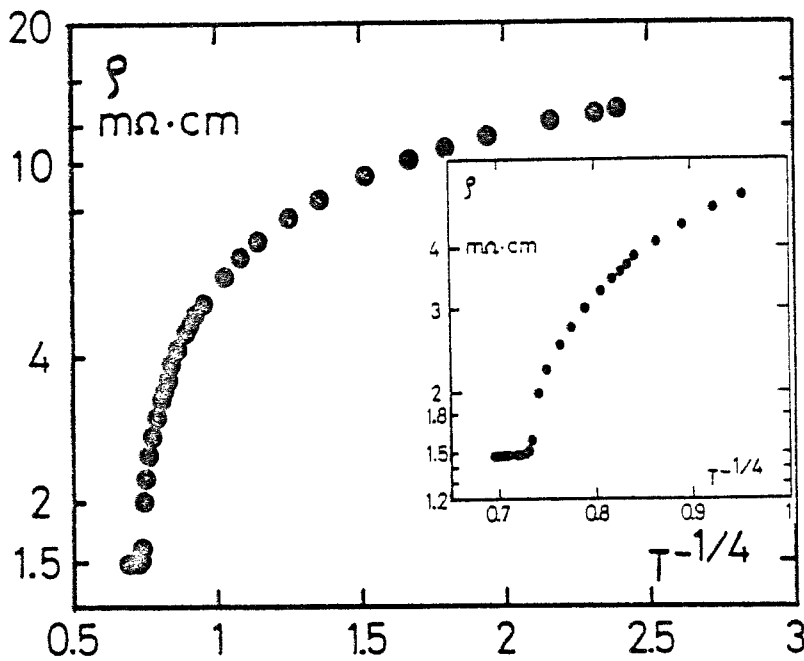


Fig. VII.8 - Variation de  $\text{Log } \rho$  en fonction de  $T^{-1/4}$  entre 10 mK et  $T_N$ . En détail, la variation entre 1 K et  $T_N$  (TmSe stoechiométrique,  $N$  76I80  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )

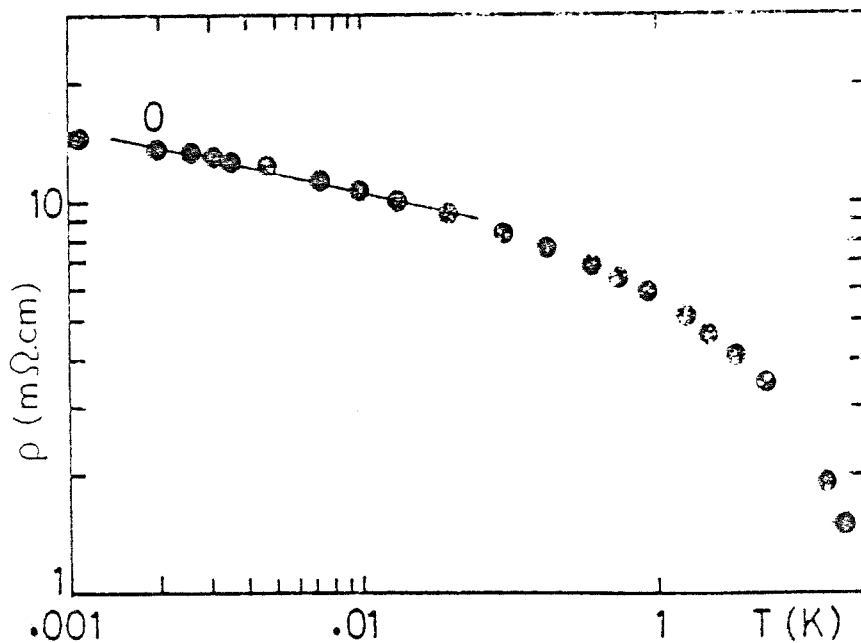


Fig. VII.9 - Variation de  $\text{Log } \rho$  en fonction de  $\text{Log } T$ . A basse température,  $\rho$  varie comme  $T^{-0.2}$ .

### VII.3 - INTERPRETATIONS POSSIBLES DE LA VARIATION DE LA RESISTIVITE DE TmSe DANS LA REGION ANTIFERROMAGNETIQUE

#### VII.3.1 - Le modèle de Slater (1951)

Une première interprétation possible d'une transition métal-isolant survenant à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique peut être celle d'un mécanisme de Slater.

Cette transition peut être due à un doublement de la maille magnétique, ce qui ouvre un gap dans la structure de bande au bord de la zone de Brillouin réduite. Il y a transition métal isolant à condition que la bande initiale soit demi-pleine, ce qui fait que  $E_F$  tombe dans le gap. Mais, dans une structure AF de type I, comme c'est le cas ici, la maille magnétique a le même paramètre que la maille cristalline. Les théories quantitatives déduites du modèle de Slater peuvent cependant donner un gap dans un réseau cfc si l'on est au-dessus d'une valeur critique des paramètres d'échange.

Une autre difficulté qui conduit à douter ici de l'existence d'un mécanisme de Slater est que celui-ci est fondamentalement un modèle d'antiferromagnétisme itinérant où les électrons responsables de la conduction sont également les porteurs de moments magnétiques. Cette situation ne correspond pas à la structure électronique de TmSe où l'existence d'une valence intermédiaire traduit la présence simultanée au niveau de Fermi d'une bande de conduction 5d-6s et de niveaux 4f magnétiques. A fortiori, la théorie ne peut donc rien nous dire sur le magnétisme des électrons 4f dans la phase paramagnétique ni, en ce qui concerne les propriétés de transport, sur tous les phénomènes mettant en jeu la diffusion de spin sur les moments 4f localisés (effet Kondo, etc ...).

#### VII.3.2 - Le double échange

Ce modèle, que nous avons déjà exposé au chapitre précédent, a été utilisé par Andres et al (1978) pour rendre compte de la résistivité et de la magnéto-résistance de TmSe dans l'état ordonné : ils supposent que, par suite des règles de Hund, l'électron de conduction tend à s'aligner parallèlement aux moments des ions 4f. Une diffusion cohérente de ces électrons est alors possible uniquement

à l'intérieur des plans ferromagnétiques de la structure, tandis que la conduction est très difficile suivant le vecteur de propagation. Outre qu'un tel modèle semble mieux adapté au cas hétérogène (type  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ), son application à la résistivité conduit à des contradictions avec l'expérience : en effet, une fois franchie la ligne II du diagramme de phase (voir chap. VIII), tous les plans ferromagnétiques sont orientés parallèlement au champ appliqué (Møller et al., 1977) de sorte que la résistivité longitudinale ( $I // H$ ) devrait être très faible. En fait, les résultats d'Andres et al eux-mêmes, comme les nôtres, indiquent au contraire que la chute de résistivité est relativement graduelle sous champ jusqu'à la transition métamagnétique. De plus, la divergence de la résistivité à très basse température peut difficilement s'expliquer (à moins d'invoquer des effets de diffusion par les parois) puisqu'il reste toujours  $1/3$  des domaines disponibles pour la conduction dans les plans ferromagnétiques.

#### VII.3.3 - Le modèle de Chui (1976)

Nous avons mentionné au chapitre précédent que ce modèle prévoit une variation de la résistivité selon une loi en puissance de  $T$ , en présence ou non d'un faible gap. On peut remarquer que c'est le genre de variation que nous observons très en dessous de  $T_N$ :  $\rho \propto T^{-0,2}$  dans l'échantillon stoechiométrique et qui sera également vue sous pression ( $\rho \propto T^{-0,4}$  sous 4 kbar et  $\rho \propto T^{-0,6}$  sous 6 kbar) pour le même échantillon.

Il serait donc intéressant de voir si un mécanisme du type décrit par Chui pourrait être à l'origine de ce comportement.

#### VII.3.4 - Hybridation avec la bande de conduction - Etat de base non ordonné magnétiquement

Rappelons simplement que Allen et Martin (1980) dont nous avons également cité les travaux au chapitre précédent n'excluent pas, dans leur modèle, la possibilité d'obtenir un gap dans la phase AF de  $\text{TmSe}$ .

Dans cette approche, on néglige les effets résonnants de type Kondo alors que les mesures dans le régime paramagnétique suggèrent au contraire qu'ils peuvent jouer un rôle essentiel. Leur traitement pose évidemment des problèmes théoriques considérables. Une tentative dans ce sens a été effectuée par Jullien



et al. (1979a) dans un modèle connu sous le nom de réseau Kondo, qui traite les électrons 4f comme des spins localisés soumis à un couplage d'échange, décrit par un paramètre  $J$  avec les électrons de conduction.

Dans le cas à une dimension (chaîne Kondo) étudié par une méthode de groupe de renormalisation, Jullien et al. (1979b) trouvent que le système est isolant à  $T = 0$  lorsque  $\langle N_c \rangle = 1$  ( $N_c$  = nombre d'électrons de conduction par site magnétique). Dans cette situation, les électrons itinérants ont été localisés sur chaque site pour réaliser la compensation du moment magnétique. On remarquera là qu'on a un problème spécifique au réseau Kondo, par opposition à l'effet Kondo d'une impureté où le nombre de porteurs dans la bande de conduction peut être considéré comme infini : il n'y a aucune répercussion du magnétisme de l'impureté sur la structure de bande de la matrice.

#### Etat de base ordonné magnétiquement

L'éventualité d'un ordre magnétique dans un composé à valence intermédiaire a été d'abord considérée par Leder et Mühlischlegel (1978) dans le cadre d'un hamiltonien de réseau d'Anderson. En négligeant la dégénérescence orbitale des niveaux f et par un traitement de champ moyen, ils obtiennent les résultats suivants :

- Pour  $N = 2$  ( $N$  = nombre total d'électrons par site magnétique), les solutions stables sont, soit paramagnétiques, soit ferromagnétiques, soit antiferromagnétiques. Dans les trois cas, le niveau de Fermi tombe dans le gap du à l'hybridation et le système est semiconducteur.
- Pour  $N = 1$ , il existe à la fois des solutions paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Seules ces dernières correspondent à un état semiconducteur. Coqblin et al (1980) ont calculé la conductivité électrique dans ce modèle, pour des valeurs de  $N$  proches de 1. Les courbes obtenues pour le cas AF sont reproduites sur la figure VII.10 La divergence observée à basse température pour  $N \rightarrow 1$  pourrait correspondre à la situation dans TmSe lorsqu'on approche de la stoechiométrie. Une des difficultés de ce modèle vient de ce qu'il ne donne évidemment que deux valeurs possibles pour la résistivité à 0 K :  $\rho \rightarrow \infty$  pour  $N = 1$  (isolant) ou  $\rho \rightarrow 0$  pour  $N \neq 1$  (métal). Cependant, la saturation observée expérimentalement dans les échantillons de TmSe non stoechiométriques peut provenir

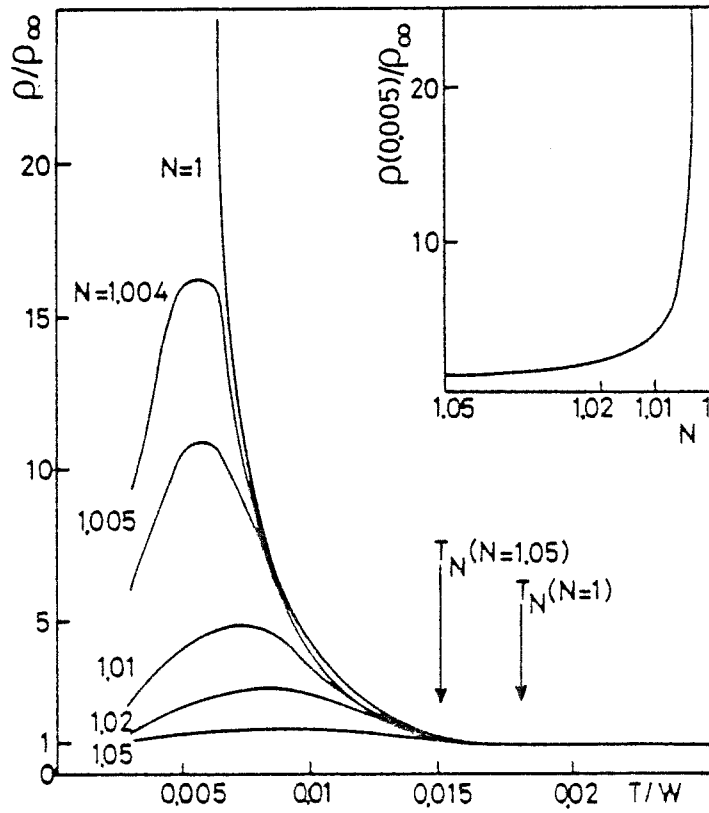


Fig. VII.10 - Modèle de réseau d'Anderson antiferromagnétique. Résistivité calculée par Coqblin et al (1980).

d'un régime de conductivité dominé par les impuretés. Le modèle permet d'expliquer les propriétés isolantes de la phase AF, ainsi que le retour à une conductivité métallique dans la phase ferromagnétique ( $H > H_c$ ). Il offre en outre l'avantage d'être bien adapté à la description d'un système à valence intermédiaire. En revanche, il ne permet pas, comme nous l'avons dit au chapitre précédent, d'expliquer les propriétés de la phase paramagnétique (qu'il ne distingue d'ailleurs pas d'une phase non magnétique). Enfin, nous verrons au chapitre X que les effets observés sous pression s'interprètent plus facilement dans une approche Kondo.

### VII.3.5 - Le modèle de Réseau Kondo

Le modèle de réseau Kondo décrit au paragraphe précédent a été traité récemment par Lacroix et Cyrot (1979) et dans la thèse de C. Lacroix (1979). La méthode utilisée (intégrale fonctionnelle de Yoshimori et Sakurai (1970)) consiste à transformer l'interaction d'échange Kondo en une hybridation s-f fictive. Elle leur a permis d'étudier le diagramme de phase magnétique d'un réseau Kondo tridimensionnel.

À  $T = 0$ , il existe trois types de solutions correspondant respectivement à une phase Kondo, une phase magnétique (F ou AF) et une phase mixte résultant de la compétition entre les interactions magnétiques RKKY et le couplage Kondo. Cette dernière phase existe dès que le paramètre  $J$  du couplage s-f est non nul et persiste jusqu'à une valeur critique de  $|J|/D$  ( $D =$  largeur de la bande de conduction) au-delà de laquelle elle est remplacée par la phase Kondo. Dans le cas d'un ordre antiferromagnétique avec des interactions d'échanges supérieures à l'hybridation fictive (Kondo), on trouve une structure électronique constituée de 4 sous-bandes (fig. VII.11). Pour un système contenant 1 électron de conduction par site, le niveau de Fermi tombe dans le gap  $\Delta'$  et la phase antiferromagnétique est isolante. Notons que ce gap est de l'ordre de  $k_B T_K$  et non pas de  $|V_{kf}|^2/D$  comme dans le réseau d'Anderson décrit précédemment.

Dans l'article ci-joint, nous avons déjà suggéré qu'un mécanisme de type Kondo pouvait expliquer les propriétés isolantes de TmSe stoechiométrique à  $T = 0$ . Cependant, les résultats que nous venons de décrire sur la phase mixte antiferromagnétique du réseau Kondo n'étaient pas encore connus et nous avons raisonné dans le cadre du modèle de Jullien. La difficulté était alors de vérifier

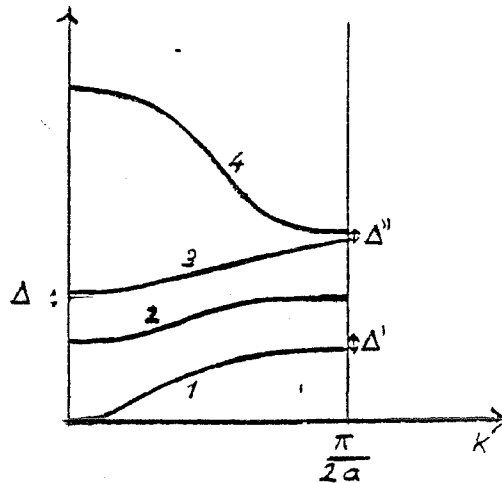


Fig. VII.11 - Les 4 bandes dans la phase antiferromagnétique mixte (C.Lacroix 1979)

la condition critique  $\langle N_c \rangle = 1$  : Si les seuls électrons de conduction sont ceux qui sont libérés par le changement de valence  $Tm^{2+} \rightarrow Tm^{3+} + 5d-6s$ , celle-ci ne peut être satisfaite que dans l'hypothèse où les ions trivalents ne participent pas au couplage Kondo du fait de leur état fondamental de champ cristallin non magnétique. Ce modèle suppose implicitement une distribution hétérogène des deux états de valence (au moins à l'échelle du temps de mesure), ce qui est loin d'être évident dans le cas qui nous intéresse. En outre, il ne prévoit pas les propriétés de système à température finie et ne rend pas compte du rôle essentiel joué par l'ordre antiferromagnétique.

Sur ces différents points, le travail théorique de C. Lacroix représente un progrès sensible. La difficulté liée à la condition critique sur le nombre d'électrons n'est cependant pas entièrement résolue : Si on a bien cette fois un état isolant pour toutes les valeurs entières de  $\langle N \rangle = \langle N_f \rangle + \langle N_c \rangle$  (et non plus seulement pour  $\langle N \rangle = 2$  comme c'était le cas en l'absence d'ordre magnétique), le modèle ne s'applique en toute rigueur que pour  $\langle N_f \rangle = 1$ , c'est-à-dire dans le régime de valence entière. Mais, nous avons déjà remarqué au chapitre précédent qu'en fait certains travaux théoriques (Haldane, 1979) n'excluent pas la possibilité de l'effet Kondo dans des systèmes de valence intermédiaire. D'autre part, ainsi que nous l'avons également souligné précédemment, le modèle Kondo peut être étendu au-dessus de  $T_N$ . On peut s'attendre à ce qu'à suffisamment haute température (disparition des effets de cohérence), il donne un comportement assez analogue à celui que nous observons expérimentalement. Il constitue donc un candidat intéressant pour décrire les propriétés de TmSe.

VII.7 - CONCLUSION

Notre étude systématique de la résistivité des systèmes  $Tm_xSe$  à très basse température, nous a permis de démontrer l'existence d'une transition métal-isolant coïncidant avec la température d'ordre antiferromagnétique dans le composé stoechiométrique. Il est probable que la restriction de la zone de Brillouin associée à l'apparition de la surstructure magnétique joue un rôle essentiel. Cependant, le modèle de Slater est certainement insuffisant pour décrire les propriétés électroniques complexes d'un composé à valence intermédiaire comme  $TmSe$ . Les travaux récents effectués sur les modèles théoriques de réseau d'Anderson et de réseau Kondo antiferromagnétiques semblent mieux adaptés bien que peu de résultats quantitatifs soient actuellement disponibles. Les mesures sous pression qui sont exposées au chapitre X vont nous permettre de préciser certains points d'accord ou de désaccord avec ces différents modèles.



C H A P I T R E   V I I I

---

MAGNETORESISTANCE A  $T \leq 4,2$  K

Après une première étude d'un échantillon quasi-stoechiométrique (Haen et al 1977), nous avons, en liaison avec l'étude systématique de la résistivité en fonction de la stoechiométrie du système  $Tm_xSe$ , entrepris des études systématiques de magnéto-résistance et d'effet Hall. Une partie de ces résultats a été publiée à ICM'79 (article placé à la fin du chapitre IX ; Haen et al. 1980 )

Nous avons effectué nos mesures essentiellement aux températures de l'hélium pompé, c'est-à-dire de part et d'autre de  $T_N$ , qui, pour tous nos échantillons, était inférieur à 4,2 K. Un certain nombre de ces mesures ont été réalisées au SNCI jusqu'à 180 kOe avec l'aide de O. Peña. Les courbes de magnéto-résistance que nous allons discuter sont, sauf précision, des courbes brutes où le champ magnétique n'a pas été corrigé du champ démagnétisant. Quand nous comparerons avec les lignes II, III, IV du diagramme de phase, nous essayerons de le faire à partir de  $H_{cII, III, IV}$  déterminés sur le même échantillon. De même, lorsque nous chercherons à trouver une relation entre la magnéto-résistance et l'aimantation, à défaut d'avoir des mesures magnétiques sur des sphères, nous utiliserons autant que possible les valeurs de l'aimantation mesurées sur le même échantillon.

VIII.1 - ECHANTILLONS QUASI-STOECHIOMETRIQUES

VIII.1.1 - Aspects généraux de la magnéto-résistance

Tous ces aspects sont décrits dans notre première étude d'un échantillon quasi-stoechiométrique (75I32 n° 1) publiée à la conférence de Rochester (Haen et al 1977) de  $T_N \approx 3,25$  K (figures VIII.1 à VIII.3). Nous constatons l'existence d'une très forte magnéto-résistance négative : dans un champ magnétique longitudinal  $[H // I // (100)]$  de 4 kOe, il n'y a plus du tout de remontée de résistivité aux





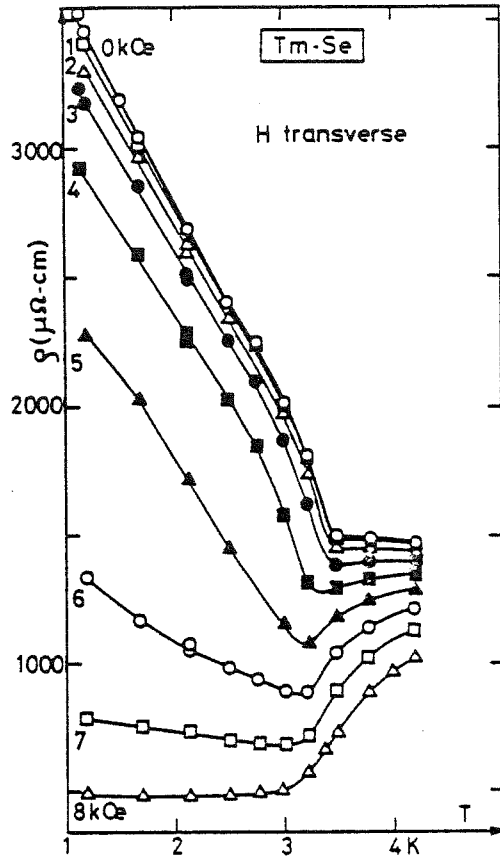
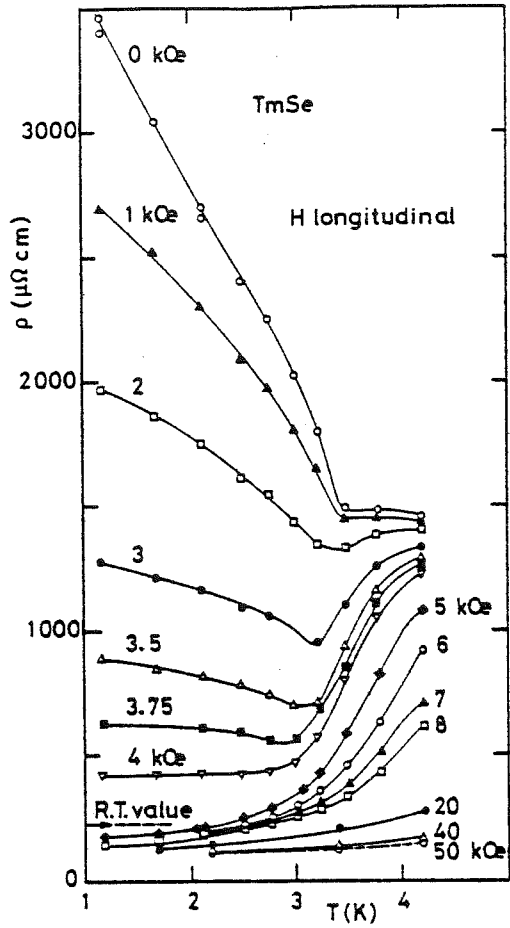


Fig. VIII.1 - Magnéto-résistance longitudinale ( $H // I // (100)$ ) en fonction de  $T$  entre 1.2 K et 4.2 K. l'échantillon de la fig. VIII.1. ( $75132, a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) (Haen et al. 1977)

Fig. VIII.2 - Magnéto-résistance transverse ( $H \perp I // (100)$ ) de fonction de  $T$  entre 1.2 K et 4.2 K. l'échantillon de la fig. VIII.1.

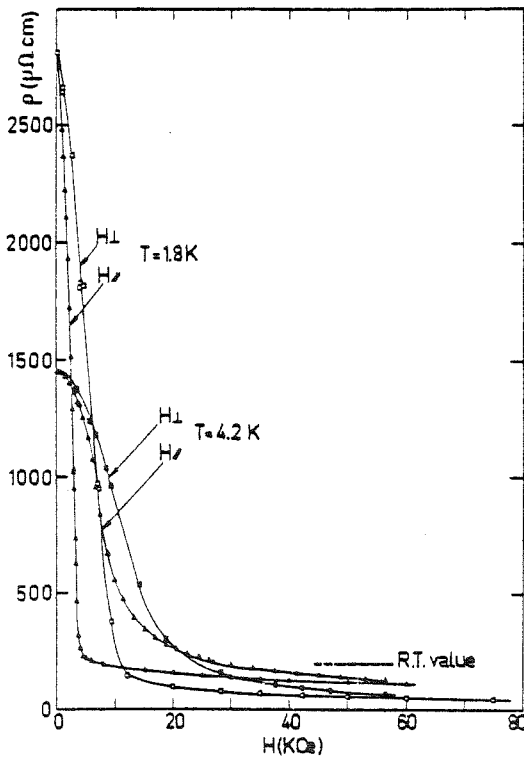


Fig. VIII.3 - Magnéto-résistance longitudinale et transverse en fonction du champ magnétique à 4.2 K et 1.8 K de l'échantillon de la fig. VIII.1 (Haen et al, 1977).

températures inférieures à la température d'ordre et sous un champ de 5 kOe nous voyons que la résistivité est inférieure à sa valeur à l'ambiante pour des températures inférieures à 2 K. Les champs nécessaires pour obtenir le même résultat dans le cas  $H \perp I$  sont un peu plus élevés mais restent toujours très faibles, de l'ordre du champ critique du saut d'aimantation  $H_c$ . La variation de résistivité sous champ apparaît donc fortement liée au diagramme de phase du composé (Fig. IV.15), et ceci non seulement dans la phase antiferromagnétique : pour des températures supérieures à la température d'ordre, nous trouvons une variation déjà importante de la résistivité sous champ magnétique (la valeur à l'ambiante est atteinte aux environs de 30 kOe à 4,2 K, cf. Fig. VIII.1 et VIII.3).

Des résultats analogues aux nôtres ont été publiés à Rochester (fig. VIII.4a et b) par Walsh et al. (1977) : les courbes de la fig. VIII.4a (avec  $H \perp I$ ) complètent celles de la figure VIII.2 parce que les mesures ont été effectuées à des températures supérieures à 4,2 K ; sur la figure VIII.4b, on voit une variation de  $\rho(H)$  à 1,3 K assez analogue à celles à 1,7 K de la figure VIII.3.

Il apparaît dans nos résultats une anisotropie de la magnéto-résistance ; nous allons voir qu'il existe également un phénomène d'hystérésis à  $T < T_N$ . Nous allons maintenant discuter ces deux effets en détail.

#### VIII.1.2 - Effets d'hystérésis à $T < T_N$

Les mesures que nous allons reporter ont été effectuées dans un électro-aimant en champ magnétique inférieur à 8 kOe.

Outre l'échantillon 75I32 n° 1 que nous venons de présenter, nous avons mesuré 4 échantillons quasi-stoechiométriques : l'échantillon 75I32 n° 2, dont la résistivité était identique au précédent, puis deux échantillons provenant du bain 76I80 de même température d'ordre 3,46 K, de même paramètre de maille  $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$ , le premier est celui mesuré en résistivité et est monté en Van der Pauw, le deuxième est un bâtonnet monté de manière classique pour pouvoir étudier la magnéto-résistance longitudinale ; le dernier est l'échantillon 77I9 de paramètre de maille  $5,709 \text{ \AA}$  et de  $T_N = 3,33 \text{ K}$ .

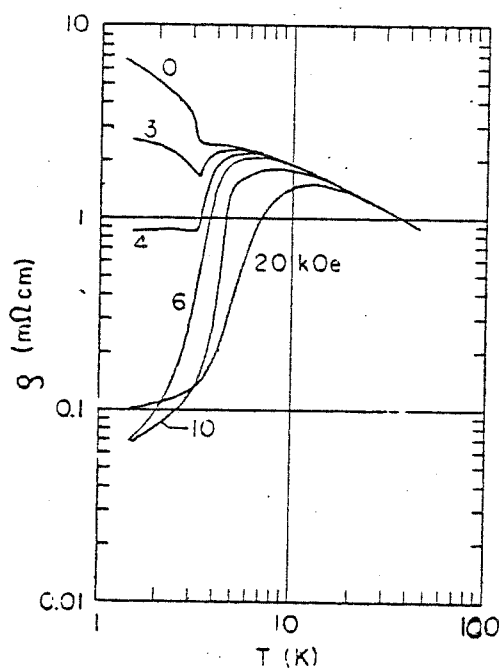


Fig. VIII.4a - Variation en température de la résistivité d'un échantillon pris dans le sommet du creuset.  $H$  est // (010)  $I$  // (100) (Walsh et al, 1977)

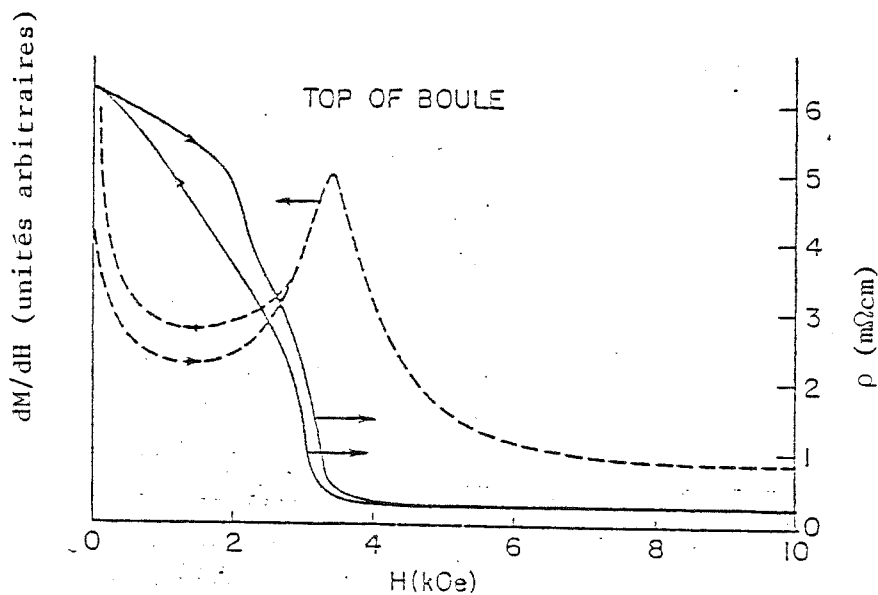


Fig. VIII-4b - Dépendance en champ magnétique de la résistivité (lignes continues échelle de droite) à 1.3 K de l'échantillon de la fig. VIII.4a (Walsh et al, 1977).

VIII.1.2.1 - Magnéto-résistance transverse  $H \perp I // (100)$

La fig. VIII.5 montre en exemple la variation de la résistivité sous champ magnétique de l'échantillon 77I9 à 1,2 et 1,8 K. Nous remarquons d'une part une forte hystérésis pour des champs inférieurs à 5 kOe, l'amplitude de l'hystérésis augmentant lorsque la température décroît, d'autre part que la résistivité en champ croissant présente deux zones où elle varie brusquement à 1,2 K : Une première vers 2,5 kOe et une seconde vers 5 kOe. Sur la figure VIII.6, nous avons représenté la magnéto-résistance à 1,4 K de l'échantillon précédent et de l'échantillon 76I80 n° 1 pour lequel ces deux zones de variation plus rapide sont plus ou moins visibles. Par contre, nous ne les avons pas observées dans la magnéto-résistance de l'échantillon 75I32 n° 1, du moins pour le champ  $H_{c_{II}}$  et à la température de 1,75 K où ont été mesurées les courbes de la figure VIII.3. Une nouvelle mesure effectuée sur l'échantillon 75I32 n° 2 à 1,2 K (fig. VIII.7) fait apparaître la première chute (en champ perpendiculaire) vers 4,5 kOe.

On aura remarqué sur la fig. VIII.4b que ces deux zones de champ où  $\rho(H)$  chute rapidement sont beaucoup plus marquées dans les résultats de Walsh et al. (1977) Il en est de même sur la courbe de magnéto-résistance à 2 K (avec  $H // I$ ) sur un échantillon de paramètre de maille  $a_0 = 5,705 \text{ \AA}$ , publiée par Ott et al. (1978) en même temps qu'une courbe de magnétostriction qui présente des anomalies dans les mêmes zones de champ (fig. VIII.8). En accord avec Ott et al, puis Andres et al. (1978) et Batlogg et al. (1979a), nous associerons ces deux zones aux lignes II et III du diagramme de phase, que nous noterons champs critiques  $H_{c_{II}}$  et  $H_{c_{III}}$ .

L'ensemble de nos résultats montre que ces deux champs sont plus ou moins marqués selon les échantillons dans les courbes  $\rho(H)$  à champ croissant. Cela doit dépendre non seulement de la nature de l'échantillon, mais de sa géométrie et donc du coefficient de champ démagnétisant. Comme le montre la figure VIII.5, pour un échantillon donné, l'effet, en particulier à  $H_{c_{II}}$ , est d'autant plus marqué que la température est plus basse.

Les valeurs des champs  $H_{c_{II}}$  et  $H_{c_{III}}$  que nous déduisons de nos courbes de magnéto-résistance en champ croissant sont reportées dans le tableau VIII.1. On voit à titre de comparaison les valeurs de  $H_{c_{III}}$  (saut d'aimantation) obtenues par Peña et celles de  $H_{c_{II}}$  et  $H_{c_{III}}$  obtenues en mesure de chaleur spécifique par Peyrard (1980), sur des échantillons de même provenance.

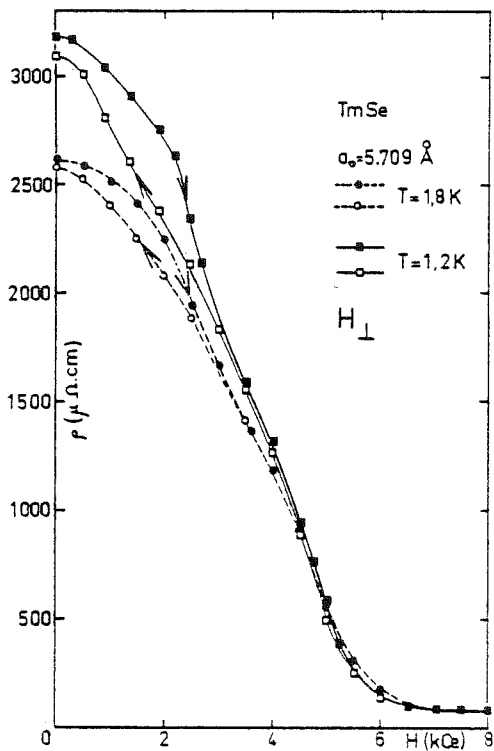


Fig. VIII.5 - Hystérésis de magné-  
torésistance transverse jusqu'à  
8 kOe à 1.2 K et à 1.8 K (TmSe  
7719,  $a_0 = 5.709\text{ \AA}$ )

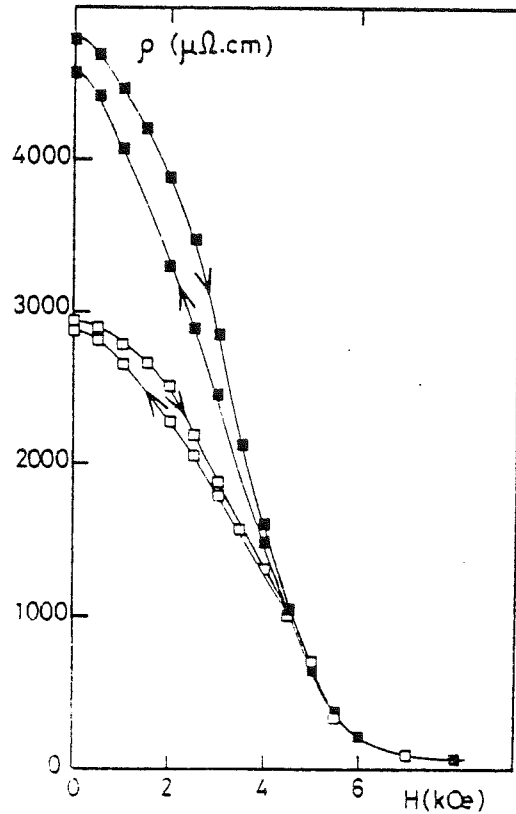


Fig. VIII.6 - Comparaison de l'hys-  
térésis de magnétorésistance trans-  
verse à 1.4 K.  
■ 76180  $a_0 = 5.712\text{ \AA}$   
□ 7719  $a_0 = 5.709\text{ \AA}$

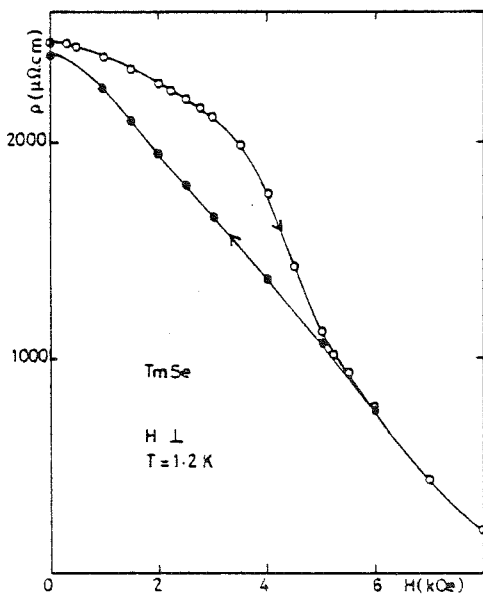


Fig. VIII.7 - Hystérésis de magné-  
torésistance transverse jusqu'à  
8 kOe à 1.2 K (75132 n° 2,  $a_0 = 706\text{ \AA}$ )

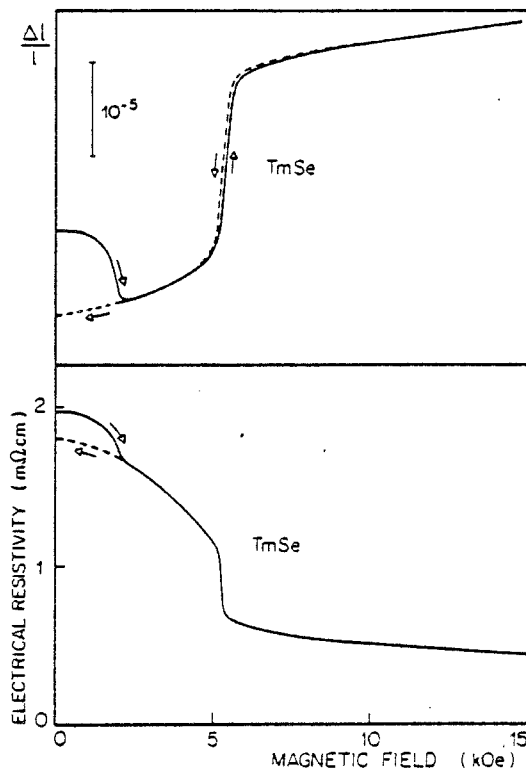


Fig. VIII.8 - Magnétostriction ( $\Delta l // H // (100)$ ) et magnéto-résistance ( $I // H // (100)$ ) d'un  $Tm_1Se$  ( $a_0 = 5.705 \text{ \AA}$ ), à  $T \approx 2 \text{ K}$ . (Ott et al. 1978).

	$H_{cII}$ (kOe) nos mesures	$H_{cIII}$ (kOe) nos mesures	$H_{cIII}$ (kOe) ref (1) ou (2)
76I80 n° 1 $H_{\perp}$	2,7	se distingue mal $\sim 5,5$	5,5 <sup>(2)</sup> ou 5,1 après correction $H_D$ (voir § VIII.1.5.2.3)
76I80 n° 2 $H_{\perp}$ $H_{//}$	2,5 ne se distingue pas	$\sim 5,5$ après correction $H_D$ 4	
75I32 n° 1 $H_{\perp}$ $H_{//}$	pas décelé	11,5 (1,8 K) 4,5 (1,8 K)	4,6 <sup>(2)</sup>
75I32 n° 2 H	5,2 (1,2 K)	$\geq 8$ (1,2 K)	
77I9 $H_{\perp}$	2,4		4,6 <sup>(2)</sup>
bain 77I9 Peyrard <sup>(1)</sup>	$H_{\perp}$ 3 <sup>(1)</sup> $H_{\parallel}$ 2,6 <sup>(1)</sup>	entre 4,5 et 5,5	4,4 <sup>(1)</sup>

(1) J. Peyrard, Thèse 1980 et A. Berton et al (1980).

(2) O. Pena, Thèse 1979.

Les températures des différentes mesures sont à 1,4 K ou 1,5 K sauf précision

Peyrard dans son étude de la chaleur spécifique d'un échantillon presque stoechiométrique (bain 77I9) a effectué (Fig.VIII.9) l'enregistrement de la température de l'échantillon dans un processus adiabatique. L'exemple est pris à 2.7 K: en champ croissant, il apparaît un dégagement de chaleur à  $H_{cII}$  et une absorption à  $H_{cIII}$ ; en champ décroissant on retrouve  $H'_{cIII}$  (très peu différent de  $H_{cIII}$ ) et  $H'_{cII}$  avec un fort hysteresis ( $H'_{cII} < H_{cII}$ ).

Tous nos résultats montrent que la courbe en champ décroissant est beaucoup plus régulière que la courbe en champ croissant. En particulier, la variation rapide qui, en champ croissant marque le champ  $H_{cII}$ , disparaît en champ décroissant. De plus, au retour à champ nul, la résistivité est légèrement réduite. Pour un échantillon donné, cette réduction est d'autant plus forte que la température est plus basse. D'autre part, si l'on compare plusieurs échantillons, on constate que l'amplitude relative de l'hystérésis à champ nul est d'autant plus forte que la résistivité de l'échantillon est plus forte. Ces comparaisons sont résumées dans le tableau VIII.2, en pourcentage de variation par rapport à la résistivité à  $H = 0$ . On voit que c'est dans l'échantillon 75I32 que l'hystérésis est la plus faible (bien que sa résistivité soit très proche de celle du 77I9). Cela explique que nous l'ayons ignorée dans notre première étude de l'échantillon 75I32 n° 1, en particulier dans les courbes de la figure VIII.3 qui sont mesurées à 1,75 K.

Lorsque nous décrivons des cycles incomplets, la courbe  $\rho(H)$  en champ décroissant est intermédiaire entre la courbe de montée en champ de première aimantation et la courbe "finale" de descente en champ. Cela est illustré pour l'échantillon 76I80 n° 1 sur la figure VIII.10. La valeur de  $\rho$  au retour à  $H = 0$  est également intermédiaire; en encart sur cette figure, nous avons reporté cette valeur en fonction du champ maximal atteint dans le cycle d'hystérésis. Ce diagramme montre bien qu'il faut dépasser le champ  $H_{cIII}$  pour décrire la courbe finale en champ descendant et donc revenir à une résistivité à champ nul qui ne varie plus.

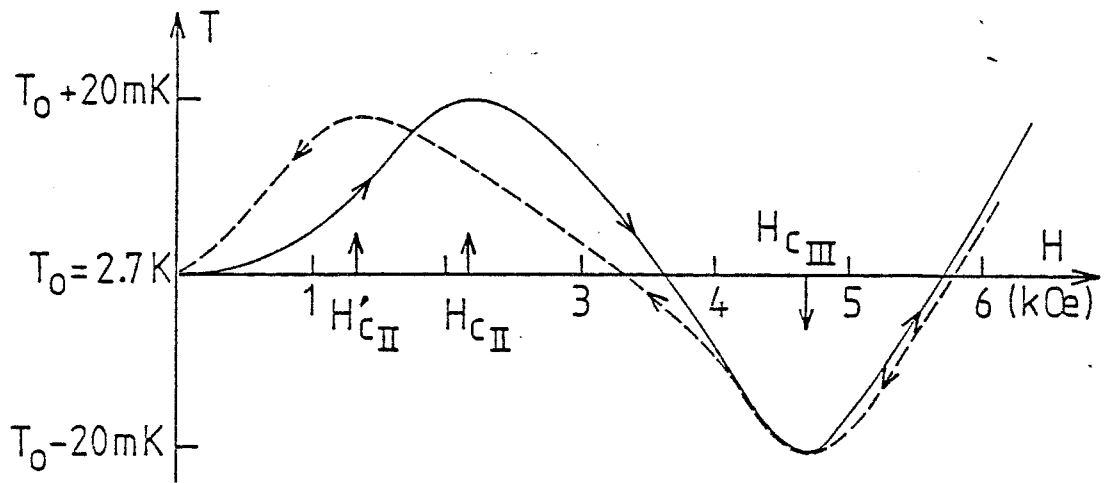


Fig. VIII.9 - Enregistrement d'une aimantation et d'une désaimantation adiabatique (bain 77I9,  $a_0 = 5.709$  (J. Peyrard, 1980).

N° Ech.	T	50 mK	1,2 K	1,4 K	1,8 K	2,0 K
		76I80 n° 1 (H <sub>⊥</sub> )	- 10 %		- 4,5 %	- 3,5 %
76I80 n° 2	(H <sub>⊥</sub> )		- 4 %	- 3 %		- 2,4 %
	(H <sub>∥</sub> )		+ 6,9 %	6,6 %	5,7 %	5,5 %
77I9	(H <sub>⊥</sub> )		- 3 %	- 2,4 %	- 1,4 %	
75I32 n° 2	(H <sub>⊥</sub> )		- 2,4 %			

Tableau VIII.2

Hystérésis de résistivité à champ nul



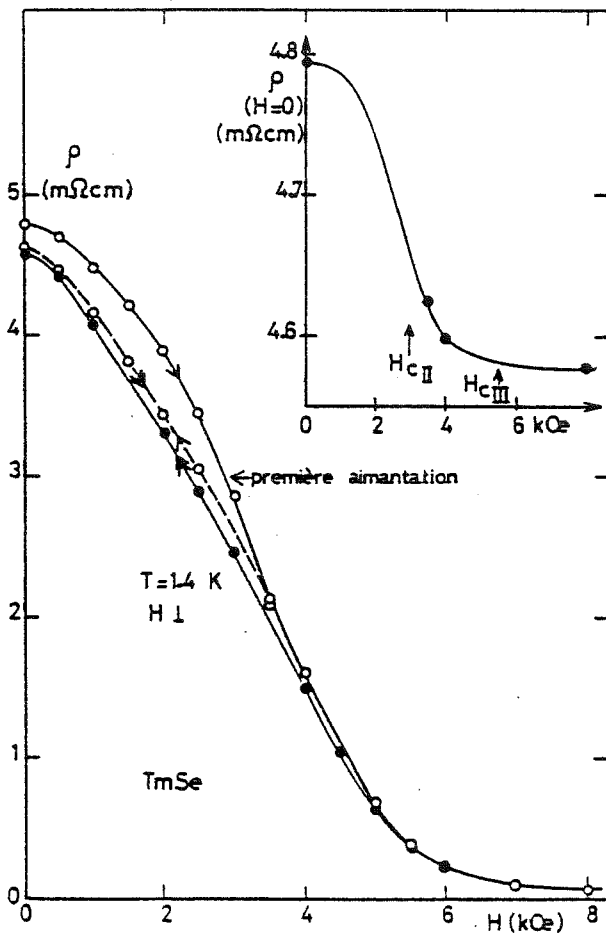


Fig. VIII.10 - Variation de la résistivité sous champ magnétique ( $H \perp$ ) (77I80 n° 1,  $a_c = 5.712 \text{ \AA}$ ) au cours de la montée en champ de première aimantation, après un cyclage en champ intermédiaire, et au cours de la courbe "finale". En encart, variation de la résistivité au retour à  $H = 0$  en fonction du champ magnétique maximum atteint au cours du cyclage en champ.  $H_{cII}$  et  $H_{cIII}$  sont les champs au voisinage desquels la courbe de résistivité sous champ de première aimantation, marque une chute plus rapide.

La procédure décrite ci-dessus consiste à faire les mesures sur un échantillon qui, à une température inférieure à sa température d'ordre, n'a jamais "vu" le champ magnétique (c'est-à-dire que, lorsque nous avons décrit un cycle d'hystérésis à 1,8 K par exemple, pour décrire le cycle à 1,2 K nous réchauffons l'échantillon au-dessus de sa température d'ordre, puis le refroidissons à champ nul.

Si, après un cycle complet à une température  $T < T_N$ , on fait à nouveau varier le champ, on se déplacera évidemment sur la courbe "finale" de retour en champ. Et si, en demeurant à  $H = 0$ , on fait varier la température, on mesure une résistivité plus faible que celle de l'échantillon qui n'a jamais vu le champ magnétique, la réduction observée étant égale à celle donnée dans le tableau VIII.2. Un exemple de courbe  $\rho(T)$  ainsi décrite est présentée sur la fig. VIII.11 (échantillon 76I80 n° 2).

On voit (conformément à ce qui est indiqué pour quelques températures dans le tableau VIII.2) que l'écart entre cette courbe  $\rho(T)$  "réduite" et celle de l'échantillon qui n'a jamais vu le champ s'amenuise quand  $T$  augmente et disparaît (à la sensibilité de la mesure près) à une température inférieure à  $T_N$ .

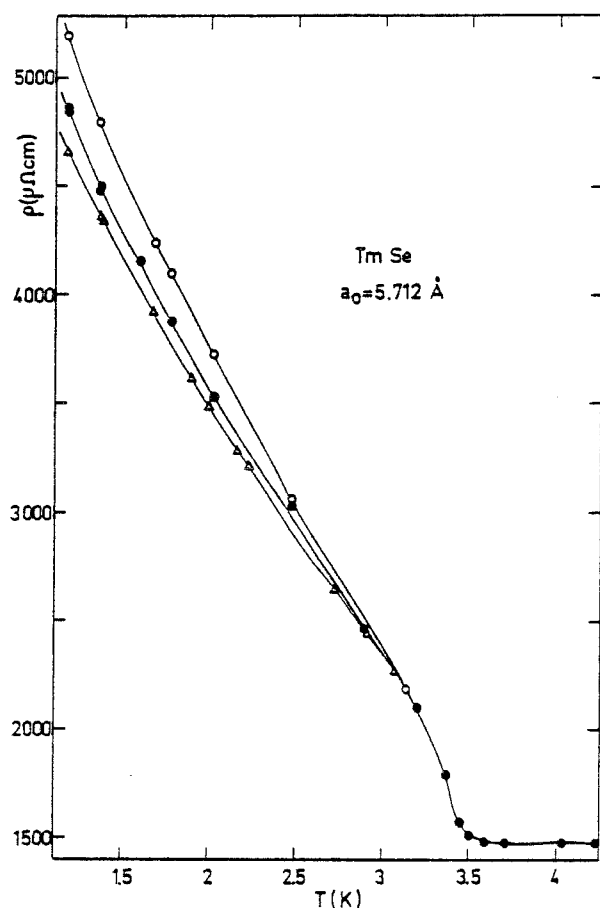


Fig. VIII.11 - Comparaison de la variation en fonction de la température de la résistivité à  $H = 0$  après aimantation totale de l'échantillon, avec celle de l'échantillon, non aimanté (76180 n° 2,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )  
 ● résistivité à  $H = 0$   
 ○ après aimantation en  $H \parallel (100)$   
 Δ après aimantation en  $H \perp (100)$

Nous verrons plus loin que des phénomènes d'hystérésis sont visibles également dans l'effet Hall.

Lorsque nous présenterons dans la suite de ce mémoire des mesures de magnétorésistance ou d'effet Hall faites antérieurement à l'observation de ces phénomènes d'hystérésis, nous préciserons dans la mesure du possible si l'échantillon avait déjà été soumis à un champ magnétique avant la mesure.

Nous appellerons alors échantillon "partiellement" aimanté un échantillon ayant vu un champ magnétique compris entre  $H_{CII}$  et  $H_{CIII}$  et échantillon "totalement" aimanté un échantillon ayant vu un champ magnétique supérieur à  $H_{CIII}$  et ceci à des températures inférieures à la température d'ordre.

Nous rappellerons que le même résultat (échantillon totalement aimanté) serait obtenu si on le refroidissait dans un champ magnétique supérieur à  $H_{CIII}$  depuis une température supérieure à la température d'ordre jusqu'à une température inférieure à celle-ci (Møller et al 1977).

La magnéto-résistance à 50 mK de l'échantillon 76I80 a été mesurée lorsque celui-ci était totalement aimanté (car nous mesurons plusieurs échantillons au cours de la même expérience dans le réfrigérateur à dilution). Nous avons rassemblé à titre de comparaison, sur la figure VIII.12, les mesures faites sur cet échantillon au-dessus et au dessous de la température d'ordre (4,2 K-1,4 K et 50 mK). On remarquera que la valeur de la résistivité à l'ambiante est atteinte pour des champs voisins de  $H_{CIII}$  (la variation est un peu plus rapide en champ magnétique à 50 mK qu'à 1,4 K).

#### VIII.1.2.2 - Magnéto-résistance longitudinale [H// I// (100)]

La fig. VIII.13 montre la magnéto-résistance longitudinale de l'échantillon 76I80 n° 2 comparée à sa magnéto-résistance transverse (cette dernière est pratiquement identique à celle du 76I80 n° 1). Les effets d'hystérésis en champ longitudinal ou transverse sont comparables sauf que :

- Les valeurs des champs  $H_{CII}$  et  $H_{CIII}$ , qui sont reportées dans le tableau VIII.1, sont inférieures à celles obtenues en champ perpendiculaire, en accord avec les résultats de la figure VIII.3 obtenus pour l'échantillon 75I32 n° 1 (cette anisotropie sera discutée au paragraphe VIII.1.3)..

- Le retour à champ nul produit cette fois-ci une très légère augmentation de la résistivité dont la valeur relative est donnée dans le tableau VIII.2. On peut observer sur la fig. VIII.11 la variation de cet effet avec la température. On voit qu'il est plus important que l'effet de réduction de  $\rho$  en champ transverse et reste donc sensible à des températures supérieures à celle où apparaît ce dernier.

Nos résultats infirment complètement ceux de Batlogg et al (1979a) qui, en champ parallèle, sur un TmSe de paramètre de maille  $a_0 = 5,705 \text{ \AA}$ , trouvent qu'au retour à champ nul toute la résistivité au-dessous de  $H_{CII}$  et donc presque toute la variation de résistivité au-dessous de  $T_N$  est annulée (fig. VIII.8b et VIII.14). Si nous comparons les variations relatives de la résistivité à champ nul de notre échantillon à la même température avec celles de Batlogg et al, à 2 K, en champ parallèle, nous obtenons une augmentation de 5,3 % au lieu d'une diminution de  $\sim 9$  % dans la mesure de Batlogg et al.

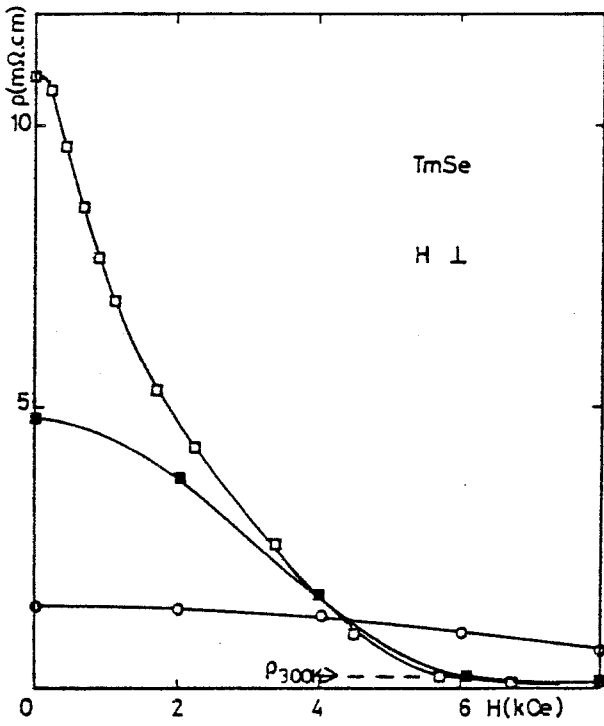


Fig. VIII.12 - Variation de la magnéto-résistance transverse en ( $H \perp I$ ) en fonction de  $H$ , d'un échantillon totalement aimanté à 1.4 K (■) et à 50 mK (□) (76I80 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ). Valeurs de la résistivité au retour à  $H = 0$ :  $\rho_{1.4 \text{ K}} = 4801 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ ;  $\rho_{50 \text{ mK}} \approx 10900 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ . A titre de comparaison, variation de la magnéto-résistance transverse du même échantillon à 4.2 K (○) ( $\rho_{H=0} = 1482 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ ).

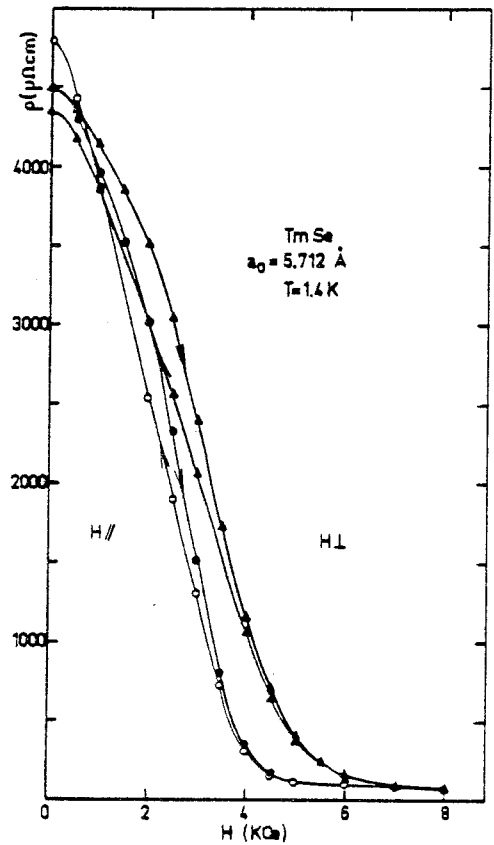


Fig. VIII.13 - Comparaison de la variation de la magnéto-résistance longitudinale ( $H // I$ ) en champ magnétique avec celle de la magnéto-résistance transverse ( $H \perp I$ ) à 1.4 K (76I80 n° 2,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )

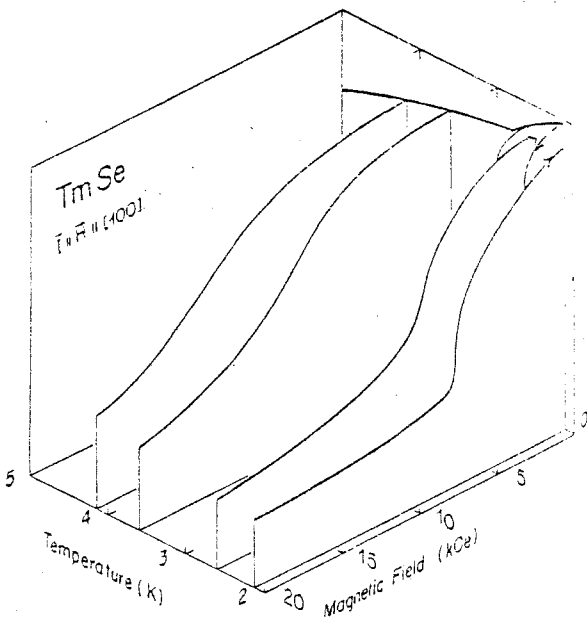


Fig. VIII.14 - Magnéto-résistance d'un  $Tm_{1-x}Se$  à différentes températures. Le saut de résistivité à  $T_N$ , en champ nul disparaît après une première excursion en champ magnétique au-delà de 5 kOe (d'après Batlogg et al. 1979a).

### VIII.1.2.3 - Discussion

Møller et al (1977) ont observé qu'après un refroidissement sous champ, ils n'observaient plus la ligne II en diffraction de neutrons et en ont déduit que cette procédure (ou de même un cyclage en champ à  $T < T_N$ ) retient à  $H = 0$  la phase à deux domaines qui est normalement comprise entre les lignes II et III du diagramme (H,T). Nos résultats, comme ceux des autres auteurs (malgré les différences soulignées à l'instant) en ne montrant plus de décrochement sur la courbe  $\rho(H)$  en champ décroissant au voisinage de  $H_{C_{II}}$ , paraissent aller dans le sens de l'interprétation de Møller et al. Cependant, les mesures de Peyrard (1980) (fig. VIII.9 et tableau VIII.1), montrent que la ligne II subsiste en champ décroissant.

En outre, le raisonnement ci-dessus n'est valable que pour un échantillon magnétiquement parfait, ce qui n'est pas le cas en pratique, même pour un monocristal.

Il demeure que le fait d'obtenir après cyclage en champ une résistivité différente de celle de départ, indique que l'état magnétique de l'échantillon est différent. A notre point de vue ces effets d'hystérésis sont clairement reliés à l'apparition d'une aimantation rémanente (fig. IV.17) (Peña, Thèse 1979). Celle-ci n'est visible qu'à partir de températures inférieures à  $T_N$  : à 1,2 K dans 3200 Oe pour un échantillon du bain 75I32 (mais on a vu que, dans les échantillons de ce bain, les effets d'hystérésis sont faibles). En tout état de cause, une différence entre les températures d'apparition de l'hystérésis et de la rémanente n'est pas contraire à notre interprétation. Elle peut simplement provenir du fait que les propriétés de transport sont sûrement beaucoup plus sensibles aux effets des domaines et des imperfections magnétiques.

### VIII.1.2.4 - Effets d'hystérésis : magnéto-résistance transverse d'un échantillon stoechiométrique (76I80) sous pression (p = 6 kbar)

En liaison avec nos mesures de résistivité sous pression (ch. X), nous avons effectué des mesures de magnéto-résistance transverse de l'échantillon 76I80 n° 1 à  $P = 6$  kbar.

La fig. VIII.15 montre l'hystérésis de magnéto-résistance à 1,2 K (et les valeurs de magnéto-résistance à 4,2 K à  $P = 0$  et  $P = 6$  kbar). La valeur du champ  $H_{c_{II}}$  correspondant à la première cassure de  $\rho(H)$  a augmenté par rapport à  $P = 0$ , passant de 2500 à 5000. Les mesures n'ont pas été faites à assez hauts champs pour qu'on puisse identifier  $H_{c_{III}}$  qui serait supérieur à 8000 Oe (O. Peña sur le 77I9 en mesures magnétiques trouve un champ critique de 20 kOe à 8,3 kbar). L'augmentation sous pression du champ  $H_{c_{III}}$ , que Guertin et al (1976) ont reportée dans un diagramme de phase (fig. IV.23), s'accompagne donc d'une augmentation de  $H_{c_{II}}$ . Ceci est cohérent avec un élargissement du domaine d'hystérésis en magnéto-résistance. Au maximum de l'effet d'hystérésis, la variation est de 12 % à pression nulle ( $H = 2$  kOe) et de 18 % à 6 kbar ( $H = 4$  kOe). Au retour à  $H = 0$ , la résistivité à 1,2 K est réduite de 5,3 % à  $P = 0$  et seulement de 1,6 % à 6 kbar. L'effet de réduction sous pression est même plus faible en valeur absolue que à  $P = 0$  alors que les résistivités à  $H = 0$  ont été multipliées par 2,5.

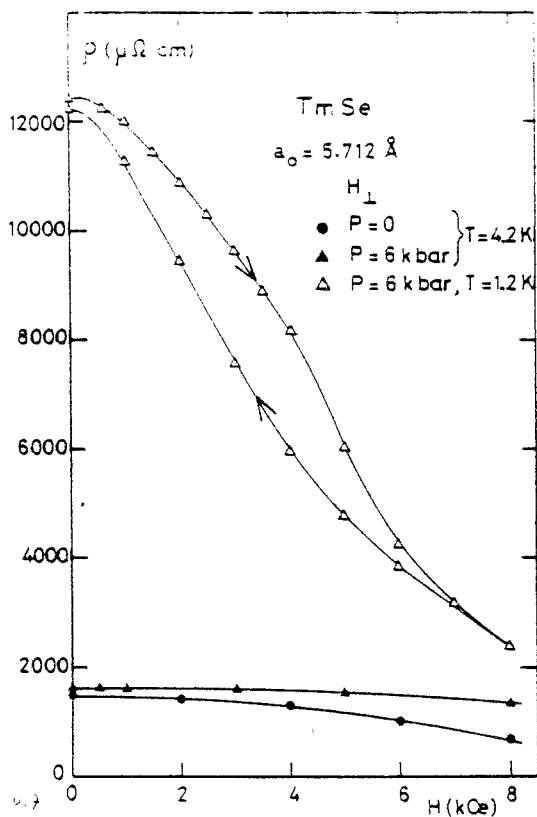


Fig. VIII.15 - Magnéto-résistance transverse, jusqu'à 8 kOe, de l'échantillon stoechiométrique (76I80 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ) sous pression ( $P=6$  kbar), à 4,2 K et 1,2 K. Comparaison à 4,2 K avec la magnéto-résistance à  $P=0$ .

### VIII.1.3 - Anisotropie de magnéto-résistance

On appellera anisotropie de magnéto-résistance la différence sous champ magnétique entre la résistivité d'un échantillon où le courant est parallèle au champ magnétique ( $I // H$ ) et celle de l'échantillon où le courant est perpendiculaire au champ magnétique ( $I \perp H$ )  $\Delta\rho = \rho_{//} - \rho_{\perp}$ . Les courbes de la fig. VIII.3 montrent que, pour  $H < 11$  kOe à 1,8 K, la résistivité en champ parallèle est plus faible que celle en champ perpendiculaire et que, au-delà de 11 kOe, il y a inversion du phénomène. Comme ces courbes ne sont pas corrigées de l'effet dû au champ démagnétisant, nous allons essayer de faire cette correction pour savoir si cette anisotropie n'est qu'un effet de champ démagnétisant ou un effet intrinsèque.

Auparavant, nous rappellerons des résultats généraux obtenus à partir de l'anisotropie de magnéto-résistance d'alliages dilués de terres rares dans des métaux nobles (Friederich 1975, Fert et Friederich 1976).

#### VIII.1.3.1 - Phénomènes de base de l'anisotropie de magnéto-résistance

Dans la série des ions de terres rares dilués dans des métaux nobles, l'anisotropie de magnéto-résistance est due à la déformation "électrique" de l'ion terre rare qui n'est pas en première approximation une sphère mais ressemble plutôt à un fuseau ou à une soucoupe ( ce dernier cas est par exemple celui du thulium).

Friederich, 1975, a calculé le signe de l'anisotropie de magnéto-résistance d'alliages dilués de terres rares dans l'or et l'argent, avec un certain nombre d'hypothèses simples dans un modèle Kondo. L'anisotropie est nulle pour Gd qui ne possède pas de moment orbital. Pour les éléments de la deuxième série de transition, l'anisotropie est positive pour Tb, Dy, Ho, puis change de signe et devient négative pour Er, Tm et Yb.

#### VIII.1.3.2 - Nos résultats

Nous présentons ici deux séries de résultats, l'une sur l'échantillon le plus stoechiométrique 76I80 n° 2 ( $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$ ) à une seule température,  $T = 1,4$  K (fig. VIII.13), l'autre sur l'échantillon 75I32 n° 1 que nous avons plus

intensivement étudié : à plusieurs températures entre 1,16 et 4,2 K jusqu'à 8 kOe et pour quelques unes jusqu'à 70 kOe (fig. VIII.1 à VIII.3). Nous n'avons des résultats que sur 2 échantillons parce que pour étudier l'anisotropie de magnéto-résistance il faut pouvoir placer l'échantillon de telle sorte que le champ magnétique soit parallèle ou perpendiculaire au courant de mesure, donc disposer d'un bâtonnet monté de manière classique, alors que, par la méthode de Van der Pauw (cf. annexe 1), la magnéto-résistance ne peut valablement être mesurée que dans un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon, donc au courant.

#### VIII.1.3.2.1 - Correction de champ démagnétisant

Pour tenir compte de façon exacte du champ démagnétisant, il faut effectuer les mesures de magnéto-résistance et les mesures d'aimantation sur un échantillon de forme telle que le champ démagnétisant soit uniforme à l'intérieur (sphère ou ellipsoïde), ce qui nous permet d'envisager tout de suite les difficultés que nous allons rencontrer :

. Mesures d'aimantation : Evidemment, le cas le plus simple est de disposer de mesures sur une sphère, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons stoechiométriques. Nous étudierons donc cas par cas la manière d'obtenir l'aimantation corrigée, et ceci aux mêmes températures que les mesures de magnéto-résistance.

. mesures de magnéto-résistance : Les deux échantillons de cette étude étant des bâtonnets de dimensions connues, nous les assimilerons en première approximation à des ellipsoïdes et à partir des tables (Bozorth 1963), nous déterminerons les coefficients correspondants de champ démagnétisant  $N_{//}$  et  $N_{\perp}$  en fonction du rapport de la longueur avec le diamètre de cet ellipsoïde. Le champ effectif dans l'échantillon s'exprime alors :

$$H_{\text{eff} //} = H_{\text{appliqué}} - N_{//} M$$

$$\text{et } H_{\text{eff} \perp} = H_{\text{appliqué}} - N_{\perp} M$$

avec la relation :  $N_{\perp} = \frac{1}{2}(4\pi - N_{//})$  ,

et M exprimé en uem/cm<sup>3</sup> , avec  $M(\text{uem/cm}^3) = 8,89 M(\text{uem/g})$

- 76I80 n° 2 : nous assimilerons le bâtonnet de dimensions suivantes : longueur 1,80 mm, largeur 0,52 mm et épaisseur comprise entre 0,40 et 0,45 mm à un ellipsoïde de rapport  $m = \frac{a}{b} \# 4$ . Alors  $N_{//} = 1,0367$  et  $N_{\perp} = 5,7648$ .



- 75I32 n° 1 : Nous assimilerons notre échantillon en forme d'aiguille à un ellipsoïde de grande dimension 1,5 mm par rapport aux deux autres  $\approx 0,36$  mm, ce qui nous permet en première approximation pour  $m \neq 5$  d'obtenir :  $N_{//} / 4\pi = 0,04$  soit  $N_{//} = 0,7012$  et  $N_{\perp} = 5,9326$ .

#### VIII.1.3.2.2 - Application de la correction à l'échantillon 76I80

Nous ne disposons, pour cet échantillon, que de mesures d'aimantation sur un petit cube à une température proche de la mesure de magnéto-résistance  $T = 1,51$  K (fig. IV.21a, éch. 76I80 n°2). Nous allons successivement calculer le champ effectif appliqué à l'échantillon d'une part en ne faisant aucune correction sur l'aimantation, d'autre part en supposant que l'échantillon mesuré en aimantation pouvait être assimilé à une sphère ( $N = 4\pi/3$ ). Les courbes brutes de la figure VIII.13 sont modifiées pour donner dans le premier cas celles de la figure VIII.16a, dans le deuxième cas celle de la figure VIII.16b.

Nous constatons que, dans le deuxième cas, les courbes se croisent avec des valeurs de champ effectif trop corrigées (elles ne varient pas de façon monotone). Ceci nous a conduit, après de multiples étapes, à déterminer une courbe d'aimantation intermédiaire entre la courbe d'aimantation non corrigée et la courbe corrigée comme si l'échantillon était une sphère avec un coefficient de champ démagnétisant affecté à  $M$  compris entre 1 et  $\frac{4\pi}{3}$  (égal à 1,7) ; nous obtenons alors la fig. VIII.16c où les courbes de magnéto-résistance se croisent mais sans hystérésis négatif.

Nous pouvons alors tracer l'allure de l'anisotropie de magnéto-résistance à 1,4 K,  $\rho_{//} - \rho_{\perp}$ , respectivement pour les courbes en champ croissant et décroissant (fig. VIII.17). Cette anisotropie existe réellement ; si l'on reprend les résultats des deux tracés VIII.16a et b ci-dessus, cela déforme les courbes mais l'effet principal demeure.

En champ croissant, l'effet le plus important est négatif et ceci en accord avec le signe trouvé par Fréderich (1975) pour l'anisotropie de magnéto-résistance du Tm dilué dans l'or ou l'argent, (l'hystérésis à champ nul de la magnéto-résistance longitudinale produisant un effet particulier au retour à champ nul).

Nous essaierons de discuter l'inversion du signe de l'anisotropie à hauts champs après avoir décrit les expériences sur l'autre échantillon.

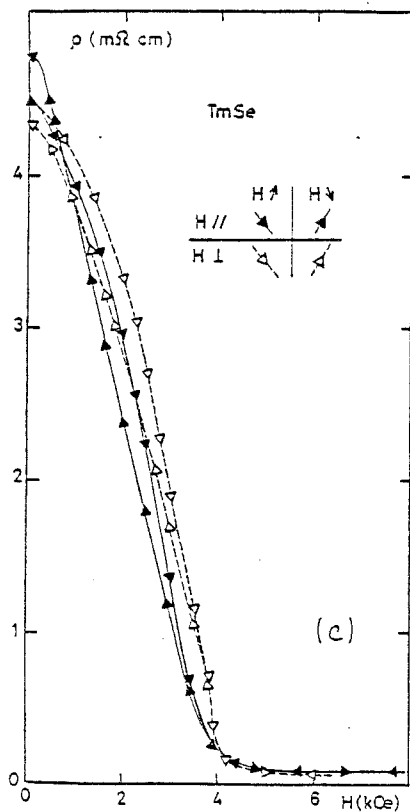
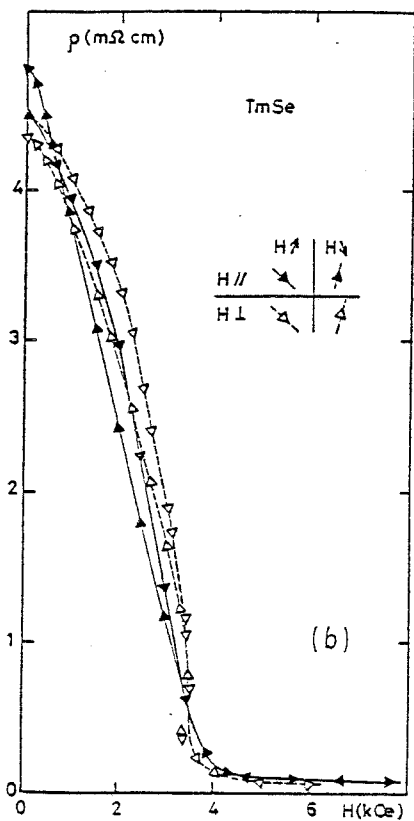
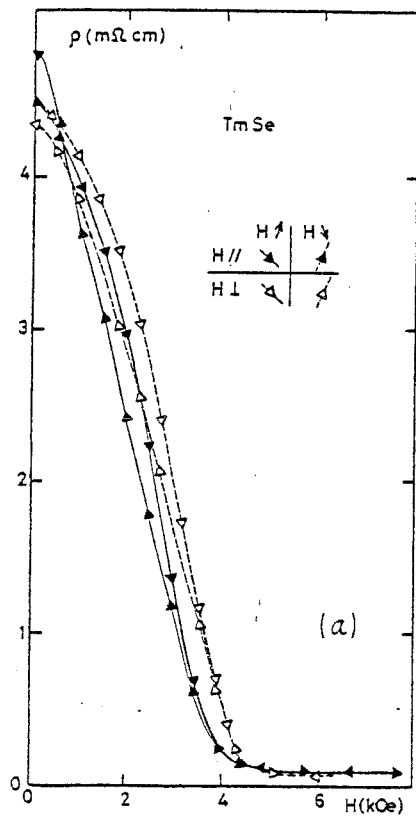


Fig. VIII.16 - Magnétorésistance longitudinale et transverse de l'échantillon stoechiométrique (76180 n° 2,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ) à 1.4 K : correction de champ démagnétisant. (les mesures brutes sont reproduites sur la fig. VIII.13).

Calcul du champ effectif : l'échantillon mesuré en magnétorésistance est assimilé à un ellipsoïde avec

$$m = \frac{a}{b} \neq 4 \quad (N_{\perp} = 5.7645 \text{ et } N_{//} = 1.0367)$$

et Fig. VIII.16 a : l'aimantation utilisée pour la correction n'est pas corrigée du champ démagnétisant.

Fig. VIII.16 b : l'échantillon mesuré en aimantation est assimilé à une sphère.

Fig. VIII.16 c : l'échantillon mesuré en aimantation est assimilé à une sphère de coefficient de champ démagnétisant  $N$  compris entre 1 et  $\frac{4\pi}{3}$  :  $N = 1.7$ .

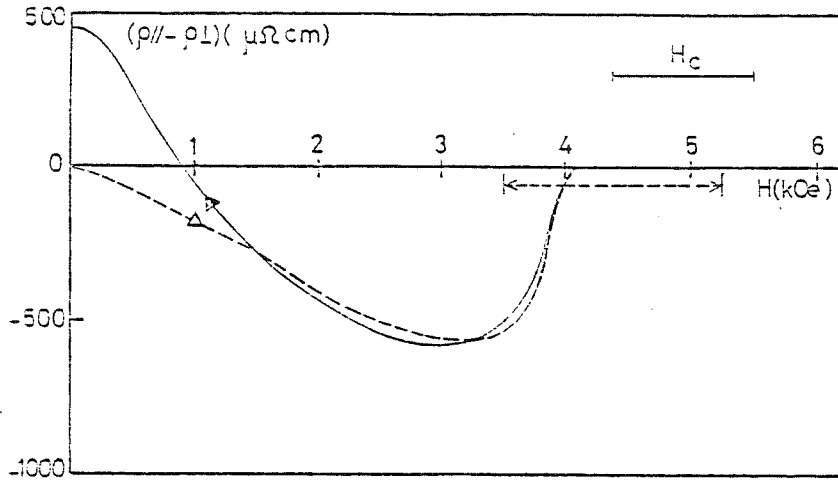


Fig. VIII.17 - Après correction du champ démagnétisant (fig. VIII.16c) variation de l'anisotropie de magnéto-résistance ( $\Delta\rho = \rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$ ) de l'échantillon stoechiométrique (76180 n° 2,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ). Le changement de signe de l'anisotropie se produit à  $H = 4.04 \text{ kOe}$ . Suivant les autres corrections de champ démagnétisant des fig. VIII.16 a et b, le changement de signe se déplace de  $3.5 \text{ kOe}$  à  $5.2 \text{ kOe}$ .  $H_c$  pour l'échantillon mesuré en aimantation est compris entre  $4.6 \text{ kOe}$  et  $5.5 \text{ kOe}$ .

VIII.1.3.2.3 - Résultats non corrigés pour l'échantillon 75.I.32 n° 1

Ces résultats sont ceux des figures VIII.1 à VIII.3. Sur cette dernière, nous voyons que le phénomène d'anisotropie existe déjà pour des températures supérieures à  $T_N$ . Nous avons utilisé ce phénomène d'anisotropie de magnéto-résistance pour orienter l'échantillon dans l'électroaimant (dans  $3000 \text{ Oe}$  à  $4,2 \text{ K}$ ), la résistivité de l'échantillon étant plus faible en champ longitudinal qu'en champ transverse (fig. VIII.18).

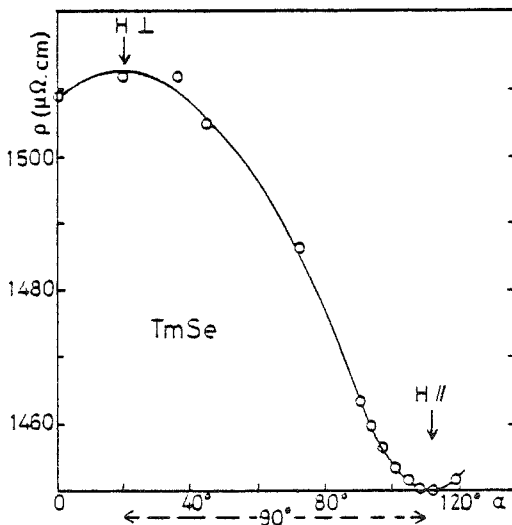


Fig. VIII.18 - Utilisation de l'anisotropie de magnéto-résistance pour orienter l'échantillon dans un électroaimant: variation de la résistivité à  $H = 3 \text{ kOe}$  et  $T = 4.2 \text{ K}$  en fonction de l'orientation du champ magnétique  $\alpha$  (75132 n°1,  $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ).

### . Aspect expérimental

Les différences entre les courbes des figures VIII.1 et VIII.2 sont représentées sur la figure VIII.19. Cette anisotropie est négative et sa valeur absolue passe par un maximum à un champ  $H_m$  puis décroît. En considérant les courbes à plus haut champ de la figure VIII.3 et en portant la différence  $\rho_{//} - \rho_{\perp}$  sur la figure VIII.20a, on voit que l'anisotropie change de signe et devient légèrement positive au-delà de 11 kOe à 1,8 K et 19 kOe à 4,2 K. Elle se sature à partir de 30 kOe à 1,8 K et 40 kOe à 4,2 K. La valeur à saturation vaut respectivement  $\approx 61 \mu\Omega\text{cm}$  et  $\approx 55 \mu\Omega\text{cm}$ , bien que la résistivité en champ nul soit deux fois plus grande à 1,8 K qu'à 4,2 K.

### . Interprétation

Ces courbes peuvent être interprétées comme la somme de deux contributions, que nous avons représentées sur la figure VIII.20b et qui se décrivent ainsi : Une première négative qui décroît rapidement en champ faible puis se sature à grand champ. Une deuxième qui est nulle jusqu'au voisinage du champ du minimum  $H_m$ , qui prend une valeur positive et croît très rapidement puis se sature à une valeur un peu supérieure à la valeur absolue de la contribution négative (de sorte que la somme soit légèrement positive).

Une indication sur la nature de ces contributions pourra peut-être nous être donnée par l'étude de la variation du champ  $H_m$  en fonction de la température et une comparaison de cette variation avec le diagramme de phases. Nous avons reporté la valeur de ce champ  $H_m$  en fonction de la température sur la figure VIII.21. Si nous comparons ce résultat aux lignes III et IV du diagramme de phases établi à partir des mesures de chaleur spécifique par Peyrard sur un échantillon de  $T_N$  voisin, ce qui nous frappe de prime abord, c'est que, pour les températures supérieures à la température d'ordre, même si la valeur du champ magnétique n'est pas identiquement celle de la ligne IV, les valeurs de  $H_m$  décrivent bien le passage de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique et pour les températures inférieures à la température d'ordre le passage de l'état antiferromagnétique (à 6 ou 2 domaines) à l'état ferromagnétique (description de la ligne III), ce champ  $H_{C_{III}}$  restant pratiquement indépendant de la température.

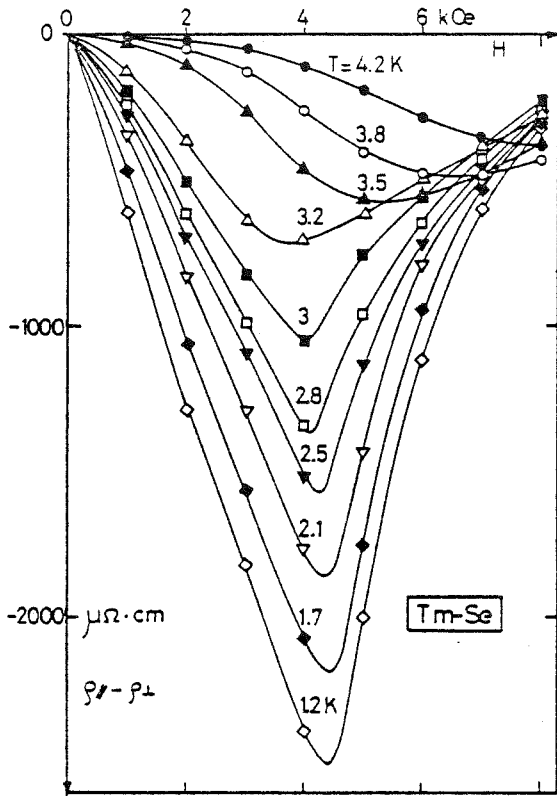


Fig. VIII.19 - Anisotropie de magnéto-résistance pour l'échantillon 75132 n°1, ( $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) sans correction de champ démagnétisant à  $T \geq T_N$  ( $T_N = 3.25 \text{ K}$ ), jusqu'à 8 kOe. La variation de  $H$  minimum en fonction de  $T$  est reportée dans la fig. VIII.21.

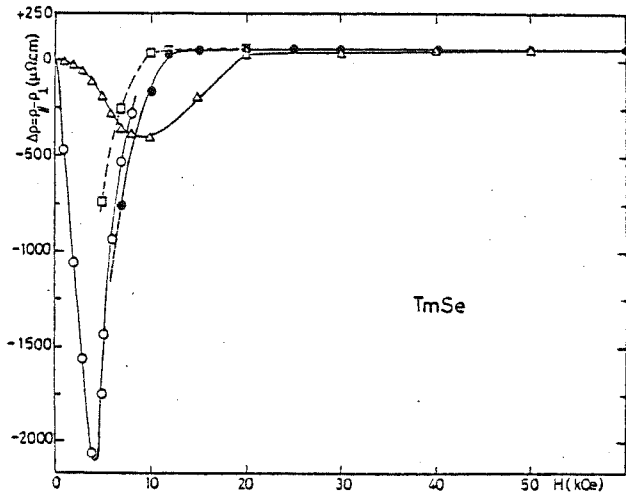


Fig. VIII.20a - Anisotropie de magnéto-résistance pour l'échantillon 75132 n°1, ( $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) jusqu'à 60 kOe, à 1.7 K (○) ou à 1.8 K (●) et à 4.2 K (△). Courbe avec correction de champ démagnétisant à 1.8 K (◻).

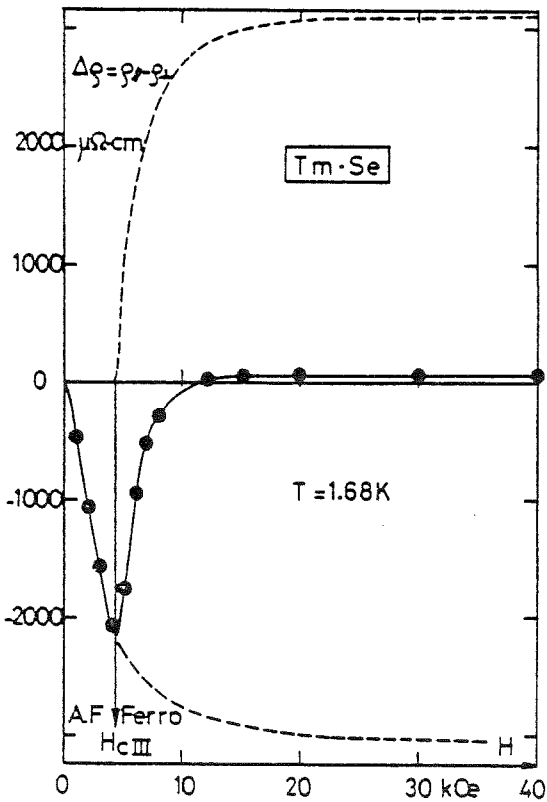


Fig. VIII.20 b - Analyse de l'anisotropie de magnéto-résistance à  $T = 1.7 \text{ K}$  comme la somme de 2 contributions: le terme I, négatif, se saturant assez rapidement en champ magnétique, le terme II, positif, apparaissant à  $H_{cIII}$ , croissant très rapidement, se saturant comme l'anisotropie mais de signe contraire et de saturation en module légèrement supérieur au terme I.

Nous pouvons donc clairement identifier ces deux contributions à la magnéto-résistance : La première, négative, correspond bien à l'effet d'anisotropie observé par Friederich dans les alliages Au-Tm et Ag-Tm, et allant vers une saturation, le deuxième terme positif survenant à partir du champ seuil (ici  $H_{CIII}$  pour  $T < T_N$  ou  $H_{CIV}$  pour  $T > T_N$ ), et correspondant au terme d'échange négligé devant le terme de Coulomb dans le calcul de Friederich (1975), et qui, devenant peut-être prépondérant, changerait le signe de l'anisotropie (dans une hypothèse de champ moléculaire, dans un état antiferromagnétique les intégrales d'échange  $J_1$  et  $J_2$  correspondant respectivement aux premiers et aux seconds voisins, sont de signe contraire, alors que dans un ferromagnétique celles-ci sont de même signe).

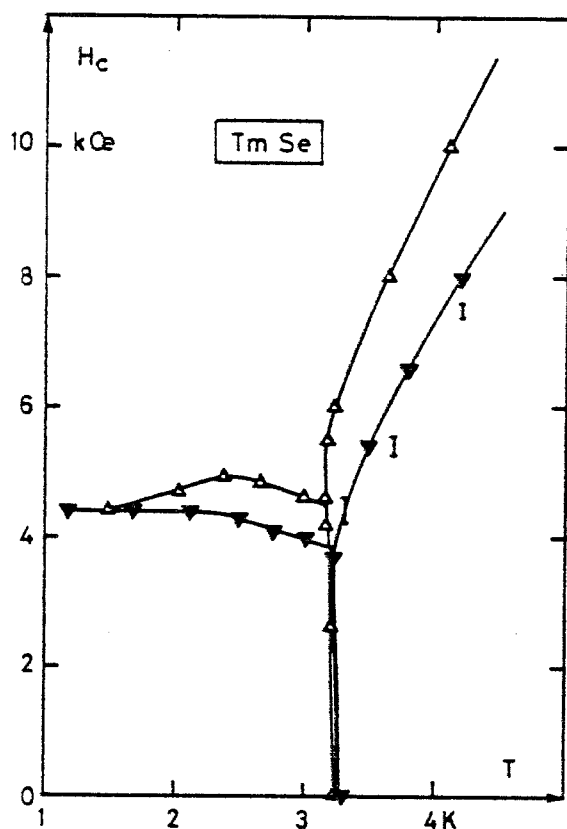


Fig.VIII.21 - Comparaison du diagramme de phases (H,T):  
 $\Delta$  obtenu par chaleur spécifique ou aimantation et désaimantation adiabatique (Peyrard, thèse, 1980) (bain 7719,  $a_0 = 5.709$ )  
 $\blacktriangledown$  d'après H minimum des courbes d'anisotropie de magnéto-résistance (75132 n°1,  $a_0 = 5.706$ ) cf. Fig.VIII.19  
 I d'après H maximum de la résistivité de Hall (cf. § IX.3.2.) (75132 n°1,  $a_0 = 5.706$ )

VIII.1.3.2.4 - Essai de prise en compte du champ démagnétisant pour ces mesures de l'échantillon 75132 n° 1

Les mesures de magnéto-résistance ayant été effectuées à un très grand nombre de températures entre 4,2 K et 1,2 K il faudrait, afin de pouvoir effectuer une bonne correction de champ démagnétisant, disposer de mesures d'aimantation sur une sphère et ceci à toutes les températures et à tous les champs, ce qui, même dans cette hypothèse, aurait nécessité une double interpolation en température et en champ.

Une correction préliminaire faite à partir d'une courbe d'aimantation d'un échantillon de forme quelconque du bain 75 I 32 donne à 1,8 K la courbe d'anisotropie qui est représentée en pointillés sur la figure 20a. Cette correction change la valeur du champ  $H_{C_{III}}$  et du champ où l'anisotropie change de signe (en les diminuant) et augmente très légèrement la valeur à saturation mais ne change en rien l'allure de variation des phénomènes et les réflexions que nous en avons tirées.

### VIII.2 - ECARTS A LA STOECHIOMETRIE - DESCRIPTION DES RESULTATS

Il s'agit ici de mesures de magnéto-résistance en champ transverse.

Tous les échantillons, sauf le plus hors stoechiométrie ( $Tm_{0,79}Se$ ) ont une magnéto-résistance négative plus forte, à champ donné, à 1,4 K qu'à 4,2 K. Celle de trois d'entre eux est représentée, jusqu'en grand champ, sur la figure VIII.22. Celle du  $Tm_{0,79}Se$  est représentée jusqu'à 8 kOe sur la figure VIII.23.

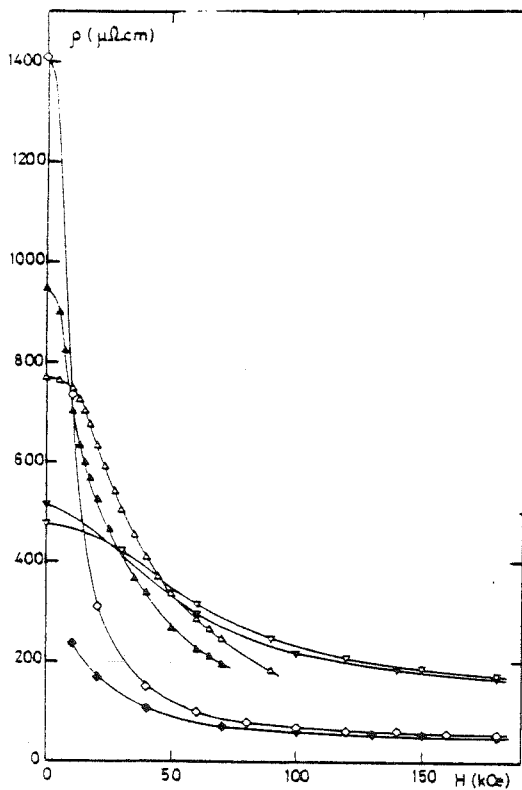


Fig. VIII.22 - Magnéto-résistance transverse à 4.2K et 1.4K de  $Tm_xSe$  non stoechiométriques

- ◇ 4.2K
- ◆ 1.4 n°B (75I32 n°4,  $a_0 = 5.703 \text{ \AA}$ )
- △ 4.2 n°3 (75II92 n°2,  $a_0 = 5.684 \text{ \AA}$ )
- ▲ 1.4 n°3 (75II92 n°2,  $a_0 = 5.684 \text{ \AA}$ )
- ▽ 4.2 n°4 (76I70,  $a_0 = 5.665 \text{ \AA}$ )
- ▼ 1.4 n°4 (76I70,  $a_0 = 5.665 \text{ \AA}$ )

La courbe à 1.4 de l'échantillon n°B se prolonge à bas champs.

Nous analyserons tout d'abord la magnéto-résistance de ce dernier. Cet échantillon, totalement différent des autres puisqu'il a une résistivité métallique "ordinaire" qui décroît depuis l'ambiante, se comporte comme un métal avec une magnéto-résistance positive.

La variation en température de la magnéto-résistance suit celle de la résistivité : la résistivité est un peu plus faible à 1,4 K qu'à 4,2 K, sa magnéto-résistance aussi. Nous ne trouvons aucune anomalie corrélée à l'apparition de l'ordre antiferromagnétique (de type II).

Avant de décrire en détail et d'analyser la magnéto-résistance des autres  $Tm_xSe$  non stoechiométriques, il paraît intéressant de comparer la valeur relative de leur magnéto-résistance  $\frac{\Delta\rho}{\rho(H=0)}$  à celle des échantillons presque stoechiométriques.

Les figures VIII.24 a et b montrent ces différentes valeurs jusqu'à 30 kOe à 4,2 K ( $T > T_N$ ) et 1,4 K ( $T < T_N$ ). Ce qu'il faut tout d'abord remarquer, c'est que les échantillons stoechiométriques, que nous avons étudiés au paragraphe précédent qui ont une résistivité à 1,4 K qui varie du simple au double (de 2932  $\mu\Omega\text{cm}$  pour le n° 2 à 4800 pour le n° 1), ont une magnéto-résistance relative négative identique.

L'échantillon A (75I32) bien que stoechiométrique et de résistivité identique à 1,4 K au n° 2 (77I9) présente déjà un effet de magnéto-résistance plus faible et ceci couplé avec un champ  $H_{c_{III}}$  plus grand (cf. fig. VIII.24b)

Les autres échantillons ont une magnéto-résistance négative beaucoup plus faible : les n° 3 et C (75II92 n° 2 et n° 1) bien qu'ils présentent sans doute un ordre antiferromagnétique de type I (existence d'un petit saut d'aimantation dans tous les échantillons de ce lot) ne présentent pas d'effet d'hystérésis détectable.

Dans le tableau VIII.3 ci-après, nous comparons les amplitudes de variation (en %) de ces magnéto-résistances à 6 kOe à deux températures, 1,4 K et 4,2 K :



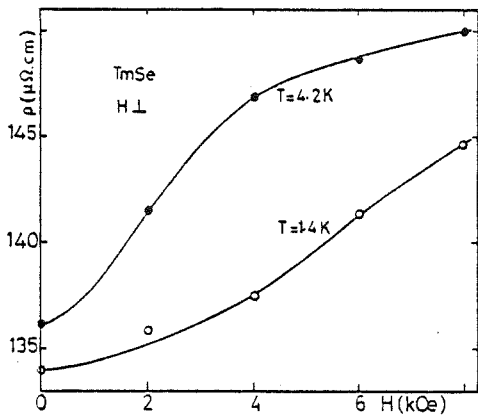


Fig. VIII.23 - Magnéto-résistance transverse, positive, à 4.2 K et 1.4 K de l'échantillon n°5 (76170,  $a_0 = 5.625 \text{ \AA}$ )

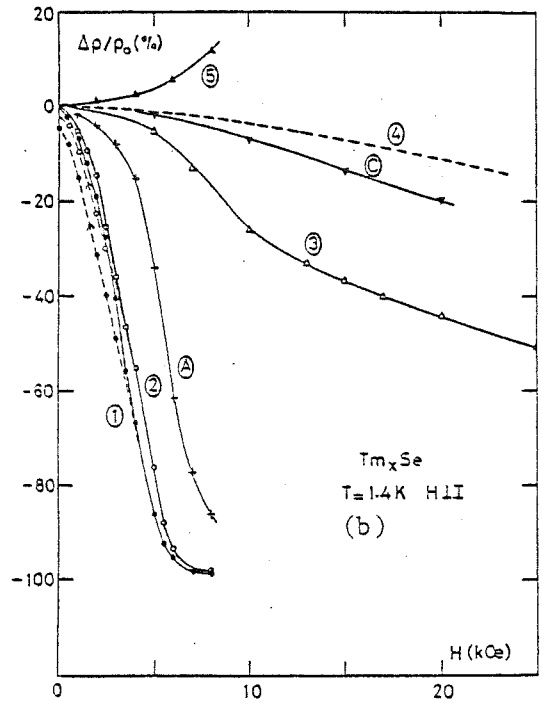
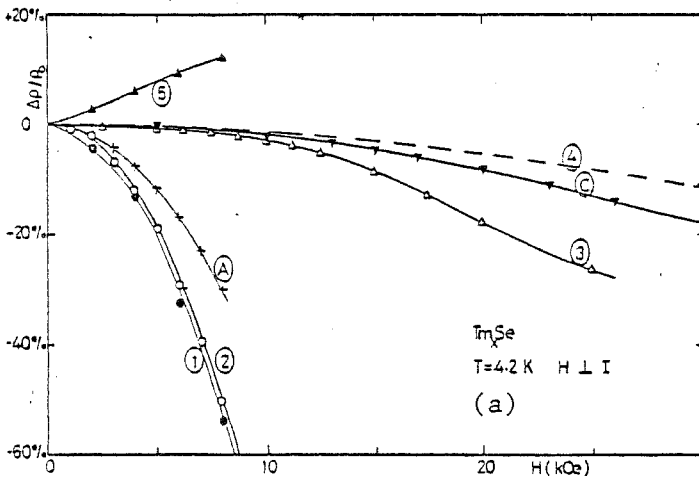


Fig. VIII.24 a et Fig. VIII.24 b - Variation relative de la magnéto-résistance ( $\Delta \rho / \rho_{H=0}$  en %) pour tous les Tm<sub>x</sub>Se à 4,2K (a) et à 1,4K (b).

- |   |   |
|---|---|
| n°1 : 76180 n°1, $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$                          | n°2 : 7719, $a_0 = 5,709 \text{ \AA}$       |
| n°A : 75132 n°1, $a_0 = 5,706 \text{ \AA}$ (à 1,2K au lieu de 1,4K) | n°C : 751192 n°1, $a_0 = 5,680 \text{ \AA}$ |
| n°3 : 751192 n°2, $a_0 = 5,684 \text{ \AA}$                         | n°5 : 75198, $a_0 = 5,625 \text{ \AA}$      |
| n°4 : 76170, $a_0 = 5,665 \text{ \AA}$                              |   |

Echantillon	(1)	(2)	A	(3)	(C)	(4)	(5)
T = 4,2 K	- 30 %	- 28	- 17	- 1,2	- 0,8	- 0,4	+ 9
T = 1,4 K	- 95 %	- 93	- 61 <sup>(*)</sup>	- 9	- 3	- 1,6	+ 6

Tableau VIII.3

(\*) Valeur prise à 1,2 K. Ces numéros d'échantillons se réfèrent à la numérotation utilisée dans les publications (Haen et al 1979 et 1980) et indiquée dans le tableau VIII.1. Le numéro C désigne l'échantillon 75II92 n°1.

Dans le tableau VIII.4 qui suit, nous avons récapitulé pour tous les échantillons que nous avons mesurés les valeurs du champ magnétique (en kOe) où la résistivité atteint une valeur égale à  $\rho(300\text{ K})$  (sans correction de champ démagnétisant, cela dépend donc un peu de la forme de l'échantillon).

Tableau VIII.4

Echantillon	4,2 K		1,4 K		50 mK
	$\rho_{\perp}$	$\rho_{//}$	$\rho_{\perp}$	$\rho_{//}$	$\rho_{\perp}$
1 (76I80 n° 1)			6,1		5,7
(76I80 n° 2)			5,6	4,2	
2 (77I9)			5,8		
A (75I32 n° 1)	~ 22	~ 28	~ 10 <sup>(*)</sup>	~ 7 <sup>(*)</sup>	
B (75I32 n° 4)	38		14		
3 (75II92 n° 2)	86		71		
(75II92 n° 1)	> 70		> 80		
4 (76I70)	~ 150		~ 137		
(**) $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$	~ 130		~ 115		

(\*) Valeur prise à 1,8 K.

(\*\*) Echantillon placé ici à titre de comparaison. Sa résistivité est comparable à celle d'un  $\text{Tm}_x\text{Se}$  non stoechiométrique : 204  $\mu\Omega\text{cm}$  à l'ambiante, 567  $\mu\Omega\text{cm}$  à 4,2 K et 583  $\mu\Omega\text{cm}$  à 1,4 K (voir chapitre XI).

### VIII.3 - RELATION ENTRE LA MAGNETORESISTANCE NEGATIVE ET L'AIMANTATION

En liaison avec l'interprétation Kondo développée pour expliquer les propriétés de transport dans la zone paramagnétique, nous allons essayer de rechercher un lien entre la magnéto-résistance négative et l'aimantation.

#### VIII.3.1 - Généralités

Béal-Monod et Weiner (1968) ont calculé la magnéto-résistance négative d'impuretés magnétiques de transition diluées dans une matrice noble dans un modèle s-d dans une approximation de Born au second ordre. La magnéto-résistance négative est le résultat, d'une part de la dépendance en champ et en température de l'amplitude de diffusion des électrons de conduction et, d'autre part, du gel du degré de liberté du spin de l'impureté sous champ magnétique.

En champ nul, la première contribution redonne la variation bien connue de résistivité Kondo en  $\log T$ , tandis que la deuxième reste constante.

En présence de champ magnétique (pour  $\alpha = \frac{g\mu_B H}{kT} \lesssim 2$ ) le gel des spins, principalement décrit par le carré de l'aimantation variera beaucoup plus rapide-

ment que le premier terme. Au-delà de  $\frac{g\mu_B H}{kT} > 4$ , on considèrera que l'impureté est complètement alignée dans le champ et l'amplitude de diffusion par les électrons de conduction redeviendra alors la source principale de variation de la magnéto-résistance (variation en  $\log H$ ) pratiquement indépendante de  $T$  (More et Suhl 1968).

Nous allons donc regarder si la magnéto-résistance négative de nos échantillons varie comme  $M^2$ , dans les zones non ferromagnétiques évidemment, et dans quelles limites. Il nous faut cependant remarquer que la magnéto-résistance négative varie en  $M^2$  dans le modèle de Béal-Monod et Weiner dans les limites de  $\alpha = \frac{g\mu_B H}{kT}$  inférieur à 2, pour  $J$  et  $V_{kd}$  quelconques, ce qui correspond ici, en prenant pour le  $T_m$  une valeur théorique de  $g = 1,17$  et  $\frac{\mu_B}{k} = 0,067$  si  $H$  est exprimé en kOe et  $T$  en K, à un champ de 54 kOe pour  $T = 4,2$  K et de 18 kOe pour  $T = 1,4$  K. Nous n'allons pas décrire tous les résultats que nous possédons. Nous allons simplement montrer quelques figures en exemple et faire des tableaux qui récapituleront l'ensemble des résultats.

## VIII.3.2 - Echantillons stoechiométriques

## . Mesures d'aimantation disponibles pour les échantillons proches de la stoechiométrie

A 4,2 K nous ne disposons pas de mesure sur tous les échantillons, en particulier pour le 76I80 et nous prendrons donc celles qui s'en rapprochent le plus : celles du 77I9 jusqu'à 12000 Oe. Pour le 75I32, les échantillons n'avaient pas tous le même  $T_N$ . Nous prendrons les mesures effectuées par Peña sur des échantillons proches du même bain.

. Dans la zone paramagnétique, à 4,2 K (c'est-à-dire  $T \gtrsim T_N$ ),

Nous constatons sur les figures VIII.25 et VIII.26 qu'à bas champ la différence de résistivité  $\Delta\rho = \rho(H=0) - \rho(H)$  suit bien une loi en  $M^2$ . Nous récapitulons dans le tableau suivant la limite en champ magnétique de la variation en  $M^2$  :

76 I 80	77 I 9	75 I 32 n° 1
$\rho_{\perp}$ jusqu'à 6,5 kOe - 7 kOe	idem	$\rho_{\perp}$ jusqu'à 6 kOe $\rho_{//}$ jusqu'à 5,5 kOe (Rochester)

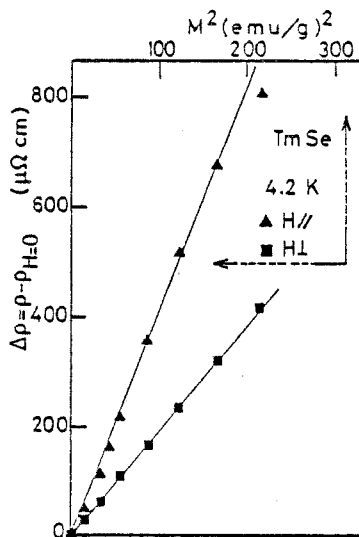


Fig. VIII.25 - Variation de la magnéto-résistance en  $H//I$  ou  $H\perp I$ , en fonction de  $M^2$  à 4.2 K (75I32, n° 1,  $a_0 = 5.706$ ) à bas champs,  $H < 6$  kOe. (Haen et al 1977)

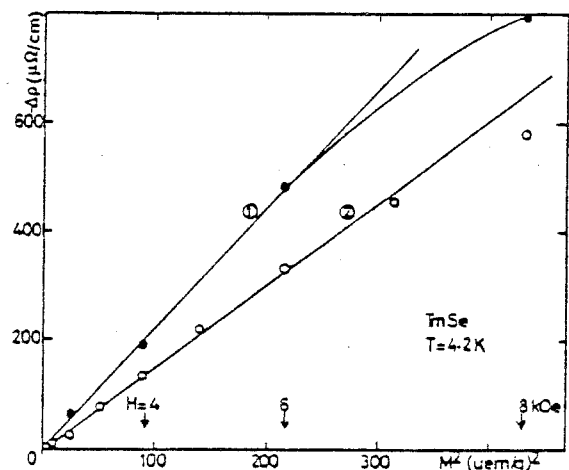


Fig. VIII.26 - Variation de la magnéto-résistance, en  $H\perp I$ , à 4.2 K de 2 échantillons stoechiométriques: ●, 76I80,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ , ○, 77I9,  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$ , en fonction de  $M^2$ , jusqu'à 8 kOe.

Si nous comparons avec le diagramme de phases étudié précédemment au paragraphe (VIII.1.3.2.4), la limite de variation en  $M^2$  correspond bien à la ligne IV (définie par nos mesures d'anisotropie de magnétorésistance).

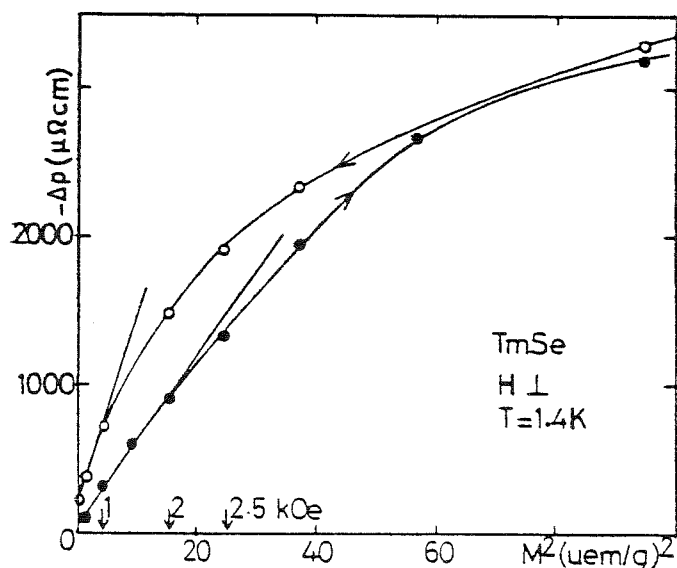
. Dans la zone antiferromagnétique  $T < T_N$ ,

la question qui se pose est : peut-on trouver une zone de variation en  $M^2$  ? Et, si oui, la limite est-elle la ligne II ou la ligne III? La réponse est donnée dans le tableau ci-dessous, pour des mesures à 1,4 (ou 1,5 K dans le dernier cas).

$\rho_{\perp}$	76I80	77I9	75I32 n° 2
en $H \nearrow$	jusqu'à 2 kOe	jusqu'à 3 kOe	jusqu'à 4 - 4,2 kOe
en $H \searrow$	1 kOe	2 - 5 kOe	pas de variation en $M^2$

La figure VIII.27 montre à titre d'exemple la variation de  $\Delta\rho$  de l'échantillon 76I80 n° 2.

Fig.VIII.27 - Variation de l'hystérésis de magnétorésistance ( $H < 4000$  Oe) à 1.4 K en fonction de  $M^2$  (76I80 n°2,  $a_0 = 5.712$  Å) ( $M$  corrigée du champ démagnétisant, cf. Fig. VIII.16 c)



Si nous comparons la limite de variation en  $M^2$  en champ croissant avec le champ  $H_{CII}$  visible sur les courbes de magnétorésistance avec hystérésis (champ où se produit la première décroissance brusque), nous nous apercevons qu'il y a similitude et que la limite de variation est la ligne II. La variation du  $\Delta\rho$  de l'échantillon 76I80 en champ décroissant, est en  $M^2$  dans une zone limitée à 1 kOe. On peut peut-être associer ce champ au champ  $H'_{CII}$  vu par Peyrard (1980) en champ décroissant (fig. VIII.9).

### VIII.3.3 - Ecart à la stoechiométrie

Dans le tableau suivant figurent les limites en champ magnétique des lois de variation de la magnétorésistance transverse en fonction du carré de l'aimantation :

Echantillon	75 II 92 n° 2	75 II 92 n° 1	76 I 70
Courbes sur figure	VIII 28		VIII 29
$a_0$ (Å)	5,684	5,68	5,665
$T_N$ (K)	$\approx 1,8$	$\approx 1,7$	2,5
type d'ordre supposé	AFI	AFI ?	AFII
limite à $T=4.2$ K	33 kOe	57 kOe	?
limite à $T=1.4$ K	$\approx 10$ kOe	25 kOe	60 kOe
$H_{CIII}$ mesurés par Pena	$\approx 6$ kOe		

Dans le premier échantillon qui présente encore certainement un ordre antiferromagnétique de type I à 1,4 K, nous associerons la limite de variation en  $M^2$  au champ  $H_{CIII}$  en comparant cette valeur à celle mesurée par Peña. On peut se demander pourquoi, dans le cas d'un échantillon proche de la stoechiométrie, la limite est  $H_{CII}$  et non ici. La réponse n'est pas évidente : ou bien l'ordre est encore de type I, mais  $H_{CII}$  n'existe pas, ou bien l'ordre est déjà de type II. Le saut d'aimantation à 6 kOe a pourtant été mesuré sur le même échantillon et n'est pas négligeable, même si son amplitude est faible. La limite de variation en  $M^2$  de  $\Delta\rho$  à 4,2 K peut encore correspondre à une ligne IV, mais la courbe d'aimantation à 4,2 K présente une très légère courbure vers le haut, vers 5-7 kOe, c'est-à-dire à des champs magnétiques beaucoup plus faibles.

Pour l'échantillon 75II92 n° 1, de plus faible paramètre de maille, les remarques ci-dessus sont d'une acuité encore plus grande : s'il est encore AF de

type I comme pourraient l'indiquer les mesures d'aimantation effectuées sur tous les échantillons du même bain (existence d'un saut d'aimantation entre 6 et 7,5 kOe), peut-on considérer que les valeurs de 25 et 57 kOe correspondent respectivement à  $H_{cIII}$  et  $H_{cIV}$ ? Ces valeurs paraissent trop élevées pour pouvoir répondre affirmativement. Elles sont d'ailleurs de l'ordre de grandeur de la limite théorique ( $\alpha \leq 2$ ) du domaine de validité de l'approximation utilisée (cf. § VIII.3.1) qui correspond à  $H_{lim.} \approx 18$  kOe à 1,4 K et  $\approx 54$  kOe à 4,2 K.

Quant à l'échantillon 76I70, qui cette fois est sans nul doute un AF de type II, la variation de son  $\Delta\rho$  se poursuit au-delà des limites théoriques précédentes.

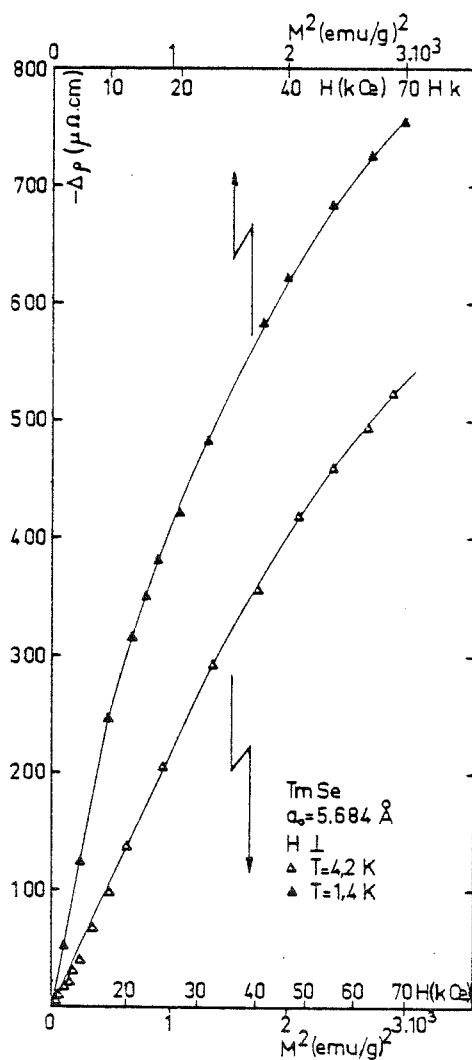


Fig. VIII.28 - Variation de la magnéto-résistance transverse de l'échantillon non stoechiométrique n°3 (75II92 n°2,  $a_0 = 5.684$  Å) en fonction de  $M^2$ , à 4,2 K et à 1,4 K, jusqu'à 70 kOe.

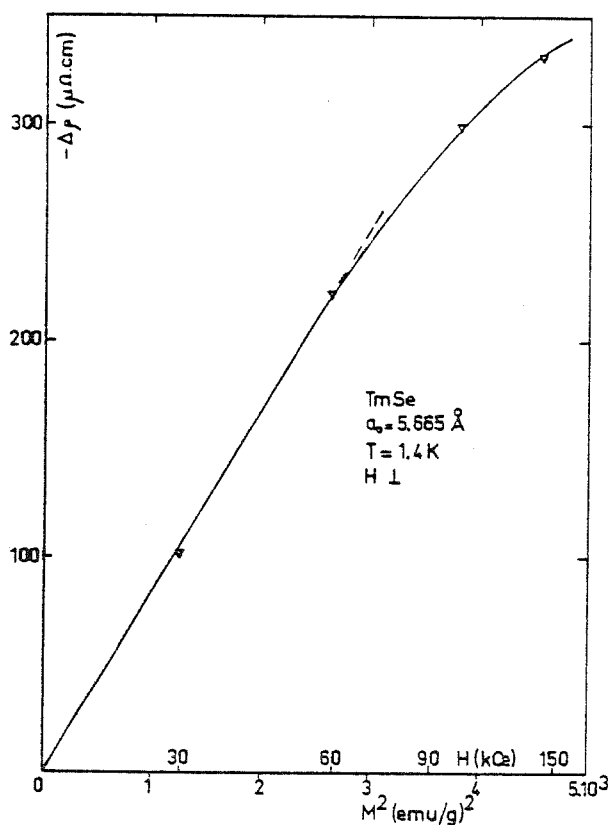


Fig. VIII.29 - Variation de la magnéto-résistance transverse de l'échantillon n°4 (76I70,  $a_0 = 5.665$  Å), à 1,4 K, en fonction de  $M^2$ , jusqu'à 150 kOe.

VIII.3.4 - Variation en champs forts de la magnétorésistance -  
 Comparaison avec la conduite prévue par le modèle Béal-Monod - Weiner  
 pour  $\alpha \geq 10$  (c'est-à-dire quand l'aimantation est saturée)

En grands champs  $\rho(H,T)$  est proportionnel à  $\langle S_z^2 \rangle$  et à  $1+K \log H$ . Il y aura donc une dépendance de la magnétorésistance en  $\log H$  quand l'aimantation sera saturée.

Si on reprend les valeurs de  $\alpha = \frac{g\mu_B H}{kT} = 0,0784 \frac{H \text{ (kOe)}}{T \text{ (K)}}$  pour  $g = 1,17$  (cas du Tm), la limite  $\alpha \geq 10$  donne pour  $T = 4,2 \text{ K}$   $H \geq 500 \text{ kOe}$  et pour  $T = 1,2 \text{ K}$   $H \geq 153 \text{ kOe}$ .

Nous avons essayé cependant de reporter en fonction de  $\log H$  la magnétorésistance de 2 échantillons mesurés au SNCI jusqu'à 180 kOe (75I32 n° 4  $T_N = 2,9 \text{ K}$  et 76I70 AF de type II). La fig. VIII.30 montre l'échantillon 75I32 n° 4 en exemple,  $\rho$  n'est pas linéaire en fonction de  $\log H$ , ce qui veut simplement dire que l'on a encore la contribution de l'aimantation non saturée (cf. courbes d'aimantation fig. IV.21b).

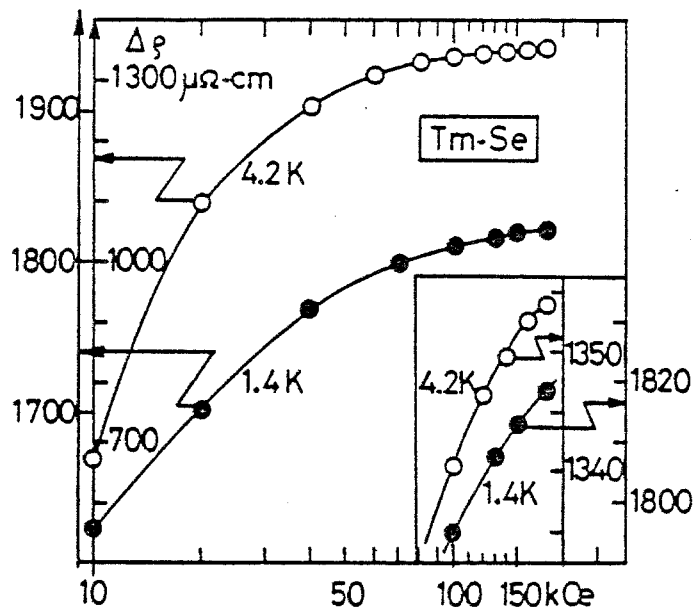


Fig. VIII.30 - Variation de la magnétorésistance transverse en fonction de  $\log H$ . En encart, la variation à hauts champs  $H > 100 \text{ kOe}$ . (75I32 n° 4,  $a_0 = 5.703$ )



C H A P I T R E   I X

---

EFFET HALL

IX.1 - GENERALITES

IX.1.1 - Effet Hall extraordinaire

L'intérêt de l'effet Hall dans le cas d'un métal non magnétique est de donner des informations sur le nombre de porteurs, en particulier la variation de ce nombre avec la température (si l'on se place dans le cas de l'électron libre  $R_0 = \frac{1}{nec}$ ,  $c$  vitesse de la lumière,  $e$  charge de l'électron et  $n$  nombre d'électrons par unité de volume).

Malheureusement, dans le cas de matériaux magnétiques, la situation n'est pas si simple et l'on se trouve en présence d'un effet Hall extraordinaire et d'une variation non linéaire de la résistivité de Hall ( $\rho_H = R_0 \cdot H$ ) avec le champ magnétique. Dans les matériaux magnétiques, les électrons ne sont pas soumis qu'au champ extérieur appliqué, mais aussi au champ interne en particulier lorsqu'il existe des domaines magnétiques. La résistivité de Hall contient alors un terme additionnel :  $\rho_H = R_0 B + 4\pi R_S M$  où  $R_0$  est le coefficient de Hall normal et  $R_S$  le coefficient de Hall extraordinaire. Dans la région paramagnétique, l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué alors  $R_H = \frac{\rho_H}{H} = R_0 + R_S \chi^*$  où ( $\chi^* = \frac{\chi}{1+4\pi N\chi}$ ) tient compte du champ réel donc du champ démagnétisant. Si  $R_0$  et  $R_S$  sont indépendants, alors  $R_H$  varie linéairement avec  $\chi^*$  et la méthode de Rhyne (1968) permet alors de séparer  $R_0$  et  $R_S$  en reportant  $R_H$  en fonction de  $1/T$ , c'est-à-dire de  $\chi$ , l'extrapolation à  $1/T=0$  (soit  $T=\infty$ ) donne donc  $R_0$ .

Dans le cas d'un ferromagnétique, la variation de la résistivité de Hall en champ magnétique présente un coude à bas champ suivi d'une partie linéaire correspondant à la partie saturée de l'aimantation. Cette variation linéaire est utilisée pour séparer  $R_0$  de  $R_S$ .

Il nous faut aussi remarquer (B. Coqblin 1977) que, dans les terres rares lourdes, le coefficient d'effet Hall extraordinaire  $R_s$  est beaucoup plus grand en valeur absolue que le coefficient  $R_o$  d'effet Hall normal.

Nous verrons plus loin (§ IX.2.1.1) que, malheureusement, dans la zone paramagnétique, pour TmSe,  $R_H$  ne varie pas comme  $\chi$  d'une part et que, d'autre part, la résistivité de Hall, loin de présenter dans la région ferromagnétique une partie linéaire, passe par un maximum. Les méthodes pour séparer l'effet Hall ordinaire de l'effet Hall extraordinaire seront donc inutilisables.

### IX.1.2 - Variation de l'effet Hall en champ magnétique

Béal-Monod et Weiner (1971) expliquent de la même façon que la magnéto-résistance négative la variation en champ magnétique de l'effet Hall dans un modèle d'effet Kondo pour des impuretés de transition diluées dans une matrice noble (modèle s-d dans une approximation de Born au deuxième ordre). En champ nul, les propriétés de transport dans un modèle Kondo sont toutes dominées par les amplitudes de diffusion des électrons de conduction qui varient en  $\log T$ . Mais, dès que le champ magnétique est présent, ce qui domine à bas champ la variation des coefficients de transport, c'est la variation rapide de l'aimantation, ce qui permet alors d'ignorer les variations des amplitudes de diffusion et à hauts champs, l'aimantation étant saturée, les propriétés de transport varient alors en  $\log H$ . Donc, pour  $\frac{g\mu_B H}{kT} < 2$ , c'est-à-dire à bas champs,  $\frac{\Delta\rho}{\rho_{H=0}} \propto \frac{\Delta R_H}{R_o}$  et ces quantités sont proportionnelles à  $M^2$ .

Nous rechercherons, d'une part, dans le domaine des faibles champs, dans la zone paramagnétique si la variation de l'effet Hall en température pourrait s'expliquer en  $\chi^2$  (un peu comme nous avons tenté de le faire pour TmS) puisque là on est sûrement dans le cas  $\frac{g\mu_B H}{kT} \ll 1$  avec  $\frac{\Delta R_H}{R_o} = R_H - R_{300\text{ K}} / R_{300\text{ K}}$ , c'est-à-dire simplement un décalage d'origine et un facteur de proportionnalité. Et, d'autre part, nous rechercherons une variation de  $\frac{\Delta R_H}{R_o}$  en  $M^2$  dans les zones où nous avons trouvé une variation de la magnéto-résistance en  $M^2$  (dans la zone paramagnétique pour des champs magnétiques inférieurs à  $H_{CIV}$  et dans la zone anti-ferromagnétique pour des champs inférieurs à  $H_{CII}$  dans le cas des échantillons stoechiométriques).

Tout un ensemble de développements théoriques à partir de l'équation de base de Luttinger (1958) a été fait ces dernières années et a été utilisé en particulier dans des alliages dilués, dans des composés où il est possible de séparer la contribution de Hall ordinaire des contributions extraordinaires (Fert, 1977), Friederich 1975, Hiraoka 1978). Nous ne pouvons utiliser ce type de raisonnement ici dans la mesure où nous verrons qu'il n'est pas possible de séparer par les méthodes habituelles les coefficients de Hall ordinaire et extraordinaire. Nous rappellerons seulement que Karplus et Luttinger (1954) trouvent pour des matériaux ferromagnétiques que  $R_s$ , coefficient de Hall extraordinaire, varie comme le carré de la résistivité.

## IX.2 - $R_H$ DANS LA ZONE PARAMAGNETIQUE ENTRE 300 K et $T_N$ DES $Tm_xSe$

### IX.2.1 - Description des résultats

Ces résultats ont été publiés, soit dans Berger et al 1977 à la Conférence de Rochester, soit dans P. Haen et al à ICM'79 Munich, 1980. Les numéros d'échantillons à côté des numéros de bain se rapportent à cette dernière publication jointe à la fin de ce chapitre.

Les mesures les plus étendues dans cette gamme de températures ont été faites par Tom Penney à IBM jusqu'à 5 K dans 15 kOe sur deux échantillons, un du bain 75I32 (Berger et al 1977) noté A, l'autre sur le non stoechiométrique  $Tm^{3+}Se$  75I98 noté 5. Nous avons étendu ces mesures vers les basses températures et avons entrepris l'étude systématique des  $Tm_xSe$  à quelques points fixes (300 K - 80 K - 4,2 K). Nous avons reporté ces mesures dans la fig. IX.1.

Nous décrivons plus loin les anomalies survenant dans le coefficient de Hall à la température d'ordre et au-dessous en ce qui concerne les échantillons stoechiométriques. Pour ceux-ci, ce que nous pouvons constater, c'est qu'entre 300 K et  $T_N$ , alors que la résistivité varie au maximum d'un facteur 7,5, le coefficient de Hall (négatif) varie en module de trois décades et qu'ils ont tous les trois (75I32, 76I80, 77I9, c'est-à-dire les n° A, 1 et 2) le même effet Hall et la même variation en température, qui est approximativement en  $T^{-1,6}$ .

Avec les écarts à la stoechiométrie (échantillon n°3 à 5), l'effet Hall à 300 K diminue ainsi que l'amplitude de sa variation en température.

L'échantillon hors-stoechiométrie, qui possède une résistivité métallique ordinaire et une magnétorésistance positive, a aussi un coefficient d'effet Hall plus faible et presque constant en température. Ces résultats sont à comparer avec la variation du coefficient de Hall de  $TmS$  (ch. III) qui s'accroît de presque 2 ordres de grandeur entre 300 et 10 K.

Devant l'échec de la théorie des électrons libres pour expliquer le coefficient de Hall, à 300 K, et devant cette énorme variation en température, nous allons tenter une approche au moyen de l'effet Hall extraordinaire, effet important dans les terres rares magnétiques (B. Coqblin, 1977).

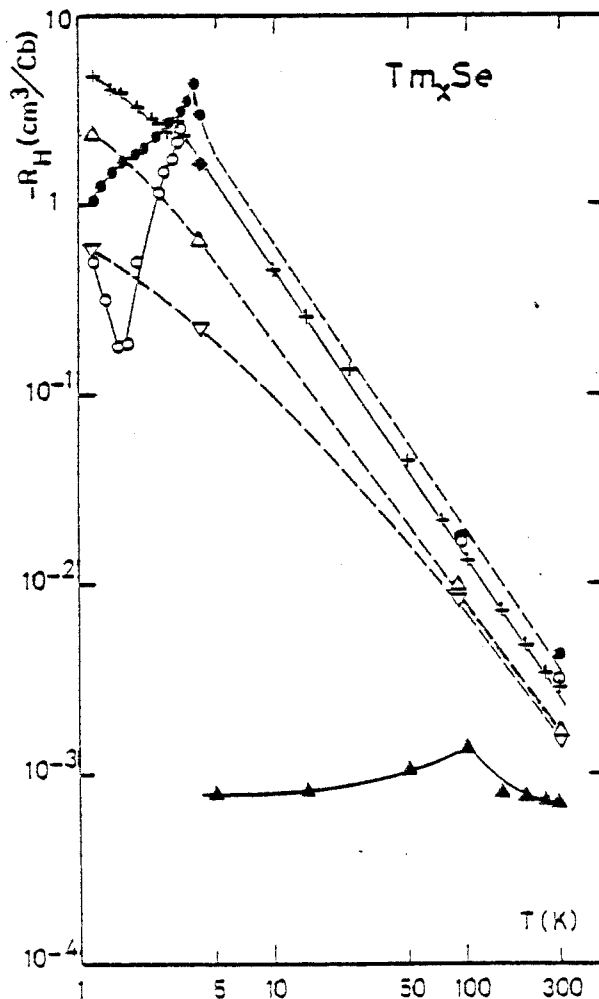


Fig. IX.1 - Variation du coefficient de Hall (négatif) des  $Tm_xSe$  en fonction de la température: nos mesures à 300 K, 77 K, 4.2 K et au-dessous

mesures de Tom Penney entre 5 K et 300 K (échantillons A et 5)

+	A	75132	$a_o=5.706 \text{ \AA}$
●	n°1	76180	$a_o=5.712 \text{ \AA}$
○	n°2	7719	$a_o=5.709 \text{ \AA}$
△	n°3	751192 n°2	$a_o=5.684 \text{ \AA}$
▽	n°4	76170	$a_o=5.665 \text{ \AA}$
▲	n°5	75198	$a_o=5.625 \text{ \AA}$

IX.2.2 - Effet Hall des échantillons stoechiométriques et susceptibilité

Les composés magnétiques peuvent montrer de l'effet Hall extraordinaire comme nous l'avons vu dans le § IX.1.1, même dans la zone paramagnétique. D'après la relation  $R_H = R_o + R_S \chi^*$ , porter  $R_H$  en fonction de  $\chi$  permet de séparer les contributions  $R_o$  et  $R_S$ , en supposant que celles-ci sont indépendantes. Nous avons donc reporté dans la figure IX.2 (courbe a) le coefficient de Hall en fonction de la susceptibilité, tous deux mesurés à IBM sur un échantillon 75I32, entre 300 et 10 K.

Nous ne trouvons pas du tout, entre 300 K et 60 K, une variation en  $\chi$  mais une variation en  $\chi^2$  (dans TmS, nous trouvons une variation en  $\chi^{1,7}$ ). Le coefficient de Hall varie linéairement avec le champ magnétique dans les champs de mesure ( $H \leq 20$  kOe) et en première approximation nous reportons  $R_H = f(\chi)$ . Une correction de  $\chi$  pour tenir compte du champ démagnétisant en prenant comme coefficient N, soit celui que nous avons affecté au 76I80 mesuré en aimantation par Pena, soit celui que nous avons affecté à notre échantillon en forme d'aiguille (forme beaucoup moins probable) ne produit qu'une très faible modification de  $\chi$ , qui n'est pas sensible dans le diagramme et donc ne modifie pas la loi de variation en  $\chi^2$ .

Si nous imaginons que le nombre de porteurs peut varier avec la température pour une raison quelconque, nous pouvons, dans un modèle simpliste d'électrons libres, essayer de reporter  $\frac{R_H}{\rho}$  en fonction de  $\chi$  pour s'affranchir de cette variation.  $\frac{R_H}{\rho}$  ne varie toujours pas en  $\chi$  mais en  $\chi^{1,5}$  (fig. IX.2b).

Nous nous apercevons donc que  $R_H$  est très lié au magnétisme du composé et que, comme les autres propriétés dans la région paramagnétique, il n'a pas de comportement simple. Même en ce qui concerne l'effet Hall extraordinaire, nous ne pouvons, vu la variation trop rapide en  $\chi$ , séparer  $R_o$  et  $R_S$  par la méthode de Rhyne, ce qui nous permettrait d'étudier la variation du nombre de porteurs une fois les 2 coefficients séparés, si variation du nombre de porteurs il y a. Nous allons donc tenter d'interpréter cette variation dans le cadre d'un effet Kondo comme nous avons expliqué la variation logarithmique de la résistivité entre 5 et 50 K. Comme pour TmS, nous pouvons suggérer que, d'après le modèle Béal-Monod - Weiner (1971) - dans la limite  $\frac{g\mu_B H}{kT} \ll 1$  qui doit pouvoir s'appliquer au coefficient d'effet Hall de TmSe entre 10 et 300 K -  $R_H$  doit théoriquement varier en  $\frac{M^2}{H^2}$  donc en  $\chi^2$ , comme nous venons de le constater expérimentalement.

Il se peut que, dans cette zone de température, d'autres processus entrent en jeu dans l'effet Hall, mais nous ne pouvons que constater que l'effet principal est bien une variation en  $\chi^2$  et ceci vient renforcer

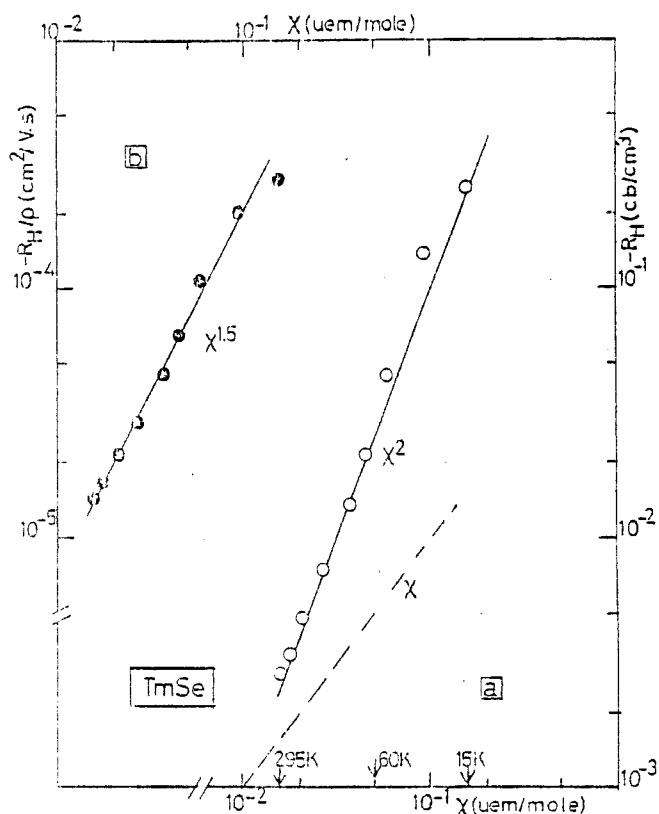


Fig. IX.2 courbe a, à droite: variation de  $\text{Log } R_H$  (négatif) en fonction de  $\text{Log } X$  on remarquera la dépendance en  $X^2$  ( $T > 15$  K) courbe b, à gauche: variation de  $\text{Log } R_H/\rho$  (ou  $\mu$ ) en fonction de  $\text{Log } X$ . On remarquera la dépendance en  $X^{1.5}$  jusqu'à 25 K. ( $75132, a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ )

l'hypothèse Kondo que nous utilisons pour expliquer la variation en température de la résistivité des TmSe entre 5 et 50 K (sans variation visible du nombre de porteurs dans cette zone de température). De la même façon nous essaierons plus loin de voir si, à température constante et à bas champ, le coefficient de Hall, comme la magnétorésistance, varie en  $M^2$ .

Il faut signaler qu'une autre interprétation aurait pu être envisagée : d'après Luttinger (1958), le coefficient de Hall extraordinaire dans un matériau ferromagnétique varie comme le carré de la résistivité. Mais nous ne pouvons pas séparer la contribution ordinaire  $R_o$  de  $R_s$ . Si nous faisons cependant l'hypothèse que  $R_o$  reste indépendant de la température dans la zone paramagnétique et que  $R_H$  représente la variation de  $R_s$  avec la température,  $R_H$  devrait alors varier comme  $\rho^2$  et ce n'est pas du tout le cas.

### IX.3 - LES ECHANTILLONS STOECHIOMETRIQUES

#### IX.3.1 - Variation de $R_H$ au voisinage de la température d'ordre

Les mesures qui suivent sont faites en champ très faibles ( $\pm 300$  Oe) parce que nous verrons (§ IX.3.2 et suivants) que, d'une part, la résistivité

de Hall n'est plus proportionnelle au champ magnétique et que, d'autre part, elle présente un effet d'hystérésis couplé à celui de la magnétorésistance.

Dans la fig. IX.3, nous avons reporté dans la gamme de températures proches de la température d'ordre la variation du coefficient Hall pour 3 échantillons. Dans les échantillons 1 et 2 nous remarquons que  $R_H$  présente un pic, situé à la température d'ordre définie par les mesures de susceptibilité (3,46 K pour le 76I80). Cette variation conforte notre explication de la variation de  $R_H$  dans la zone paramagnétique où la partie magnétique est prépondérante.

Par contre, lors de nos mesures préliminaires (entre 1,2 K et 4,2 K) (Berger et al 1977 Rochester), nous n'avions pas du tout décelé de pic dans  $R_H$  à la température d'ordre (et nous avons cependant cherché une anomalie à  $T_N$  !). Nous avons donc effectué de nouvelles mesures sur un de ces échantillons (75I32 n°2) avec le pont de mesures actuel (cf. Mignot, thèse, ch. VII, 1980) qui nous donne davantage de précision et, dans la figure IX.3, nous ne trouvons qu'une très faible anomalie en comparaison de la variation des autres échantillons, ce qui confirme la va-

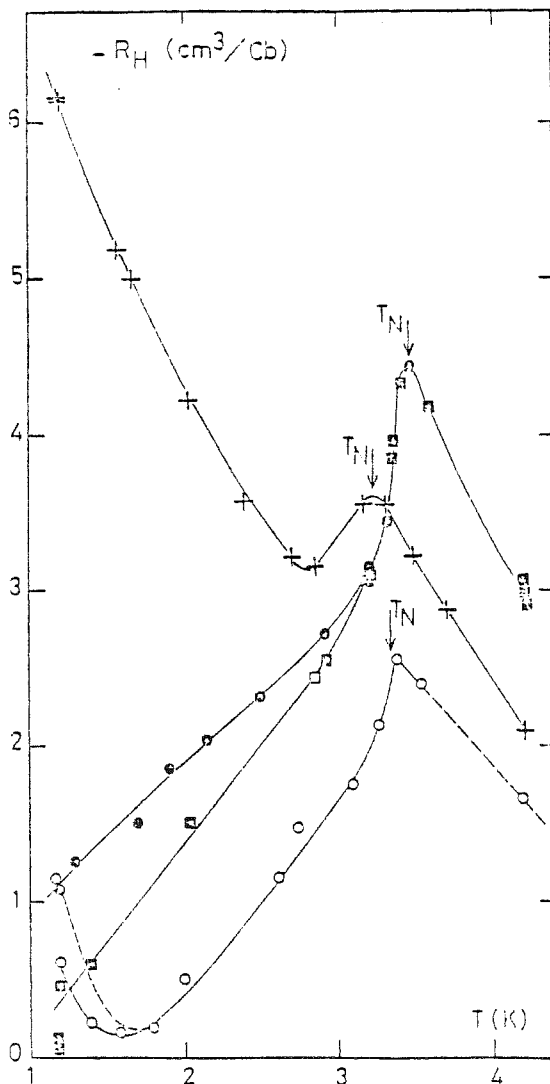


Fig. IX.3 - Variation du coefficient de Hall à très bas champ ( $H=300$  Oe) au voisinage de  $T_N$ :

- n°1, 76I80 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$
- 76I80 n°2,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$
- o n°2, 77I9,  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$
- + 75I32 n°2,  $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$

riation générale de  $R_H$  dans cette zone de température, reportée dans la fig.4 de Berger et al.(1977).

Pour préciser la variation de l'effet Hall dans ce domaine, nous avons essayé de voir si autour du maximum la variation de  $R_H$  était en  $\chi$  ou en  $\chi^2$ . Nos résultats ne sont pas très concluants parce que nous avons trop peu de points de mesure au voisinage de  $T_N$ . En ce qui concerne la variation aux températures inférieures à celle du pic, pour le 76I80 elle est plutôt en  $\chi$  et pour le 77I9 plutôt en  $\chi^2$ . En-dessous de 2,6 K, alors que  $R_H$  continue à décroître (76I80 et 77I9), la susceptibilité remonte ou ne varie plus. Nous étudierons la variation dans cette zone au § IX.3.4.

IX.3.2 - Variation de la résistivité de Hall avec le champ magnétique dans la zone  $T > T_N$  - Relation avec la ligne IV du diagramme de phases ( $H \leq 8000$  Oe)

Tom Penney, dans ses mesures, avait remarqué qu'à 5 K,  $R_H$  n'était plus linéaire en champ magnétique, pour  $H < 15$  kOe. Lorsque nous avons poursuivi les mesures à 4,2 K et en dessous, nous avons eu la surprise de constater que la résistivité de Hall, loin d'être linéaire, passait par un maximum (fig. IX.4). Cette variation en champ magnétique est tout à fait inhabituelle, puisque la seule variation anormale en champ magnétique de la résistivité de Hall se trouve dans les ferromagnétiques où la résistivité après un départ linéaire fait un coude et varie linéairement ensuite suivant  $M_s$ , aimantation à saturation du ferromagnétique.

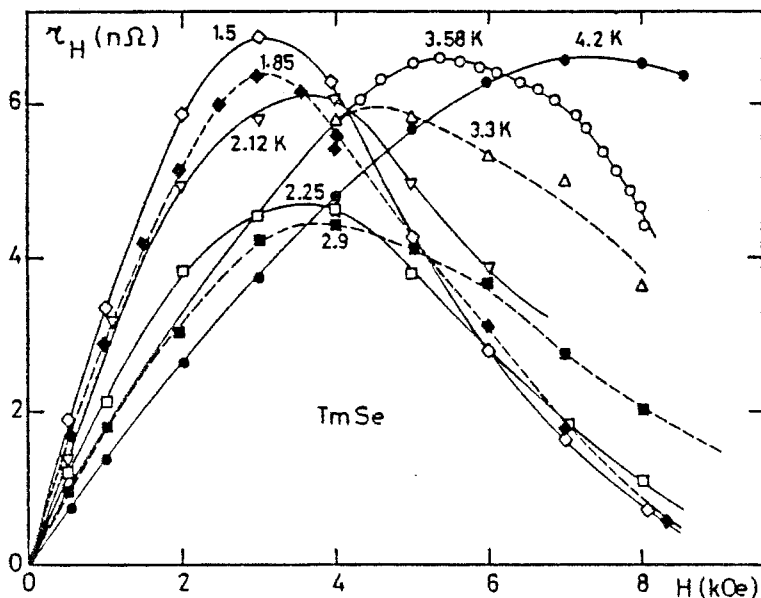


Fig. XI.4 - Variation de la résistivité de Hall avec le champ magnétique entre 1.5 K et 4.2 K ( $T \geq T_N$ ) (75I32 n°1,  $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) jusqu'à 8 kOe

- 4.2 K, ○ 3.58 K
- △ 3.3 K, ■ 2.9 K
- 2.25 K, ▽ 2.12 K
- ◆ 1.85 K et ◇ 1.5 K.



La variation anormale de l'anisotropie de magnéto-résistance nous a conduit à étudier s'il n'y avait aussi un rapport entre ce champ maximum à  $T > T_N$  et la ligne IV. Nous l'avons donc reporté sur la fig. VIII.21 (diagramme de phases) même s'il n'y a pas coïncidence puisque nous n'avons pas corrigé des effets du champ démagnétisant (une correction préliminaire mais qui n'est pas rigoureuse parce que la sphère dont l'aimantation a été choisie avait un paramètre de maille plus faible, ramène les 2 variations l'une sur l'autre). Ce champ maximum varie en température comme la ligne IV et correspond donc au passage au ferromagnétisme. Nous retrouvons donc, comme pour l'anisotropie de magnéto-résistance, une compétition entre deux effets. La résistivité de Hall commence par varier normalement puis, à partir d'un certain champ magnétique correspondant au passage au ferromagnétisme, un autre effet survient qui annule la partie magnétique de la variation de la résistivité de Hall. Nous retrouvons sur tous les échantillons stoechiométriques cette déviation à une loi linéaire en H.

valeurs des  $H_{Max}$  suivant les échantillons:

!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!

### IX.3.3 - Effet Hall à $T < T_N$ : hystérésis de la résistivité de Hall

Au cours de nos dernières études de l'hystérésis de magnéto-résistance à  $T < T_N$ , nous avons aussi découvert un effet d'hystérésis dans la résistivité de Hall effet que nous n'avions absolument pas perçu précédemment (nous n'avions eu que quelques différences d'une expérience à une autre que nous avions toutes supposées dues à des défauts dans l'orientation de l'échantillon). Il nous faudra donc chaque fois que nous voulons étudier le coefficient de Hall en champ croissant, après chaque cycle de champ, réchauffer l'échantillon à champ nul au-dessus de la température d'ordre (même processus qu'au § VIII.1.2.1).

Par exemple, dans les figs. IX.5a et IX.5b, à  $T = 1,2$  K, à la première montée en champ magnétique nous décrivons la courbe du bas avec une pente en champ faible correspondant à  $R_H$  à champs très faibles ; le maximum se situe dans un champ  $H_1$  de 2 kOe pour les 2 échantillons. Le cycle de retour en champ décrois-

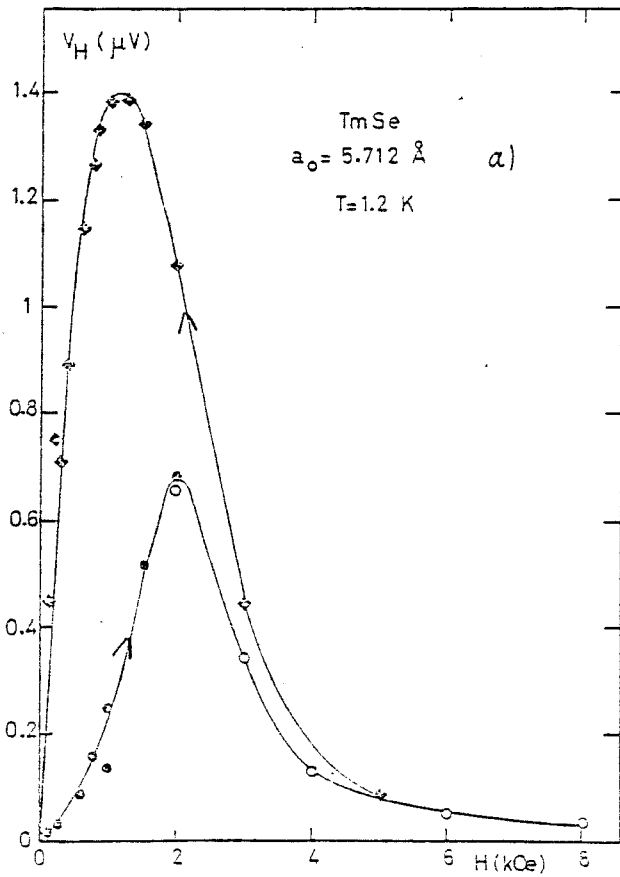
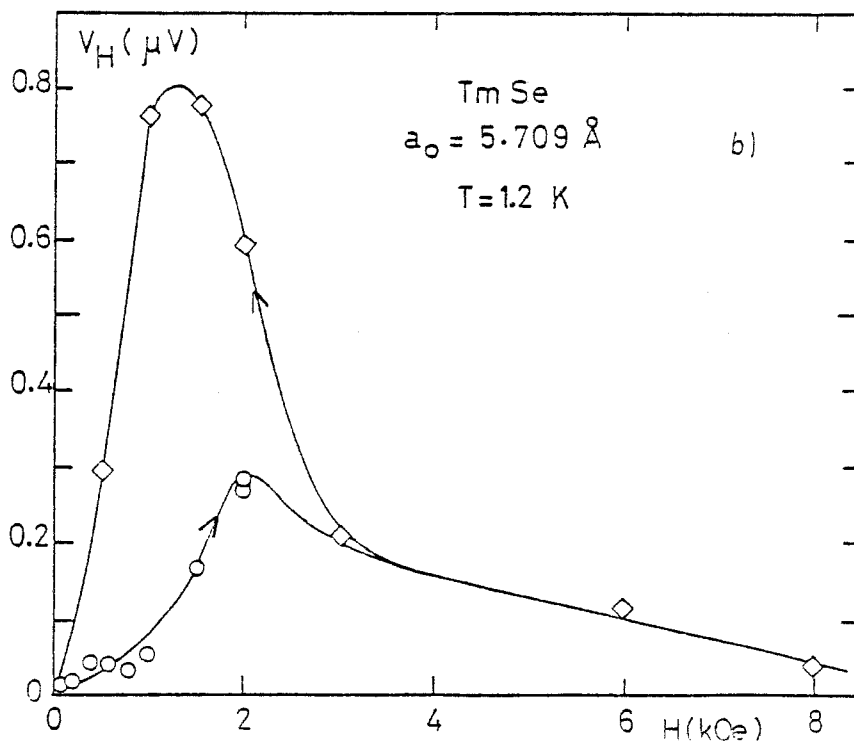


Fig. IX.5 - Variation de la tension de Hall avec  $H$ , jusqu'à 8 kOe, à 1.2 K.

Fig. IX.5a - (76180 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )  
 $H \perp$  -  $\bullet$ ,  $\circ$   $H \nearrow$ ,  $\blacklozenge$   $H \searrow$  échantillon aimanté

Fig. IX.5b - (7719,  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$   $H \perp$ )  
 $\circ$ ,  $H \nearrow$ ,  $\diamond$   $H \searrow$  échantillon aimanté



sant est beaucoup plus fort (l'effet apparait vers  $\approx 5$  kOe pour le 76I80 et à un champ plus faible dans le 77I9, c'est-à-dire à peu près au champ  $H_{C_{III}}$ , avec un maximum à un champ plus bas que le premier (1,15 kOe pour le 76I80 et 1,30 kOe pour le 77I9). Ces deux champs décalés correspondent bien aux deux champs  $H_{C_{II}}$ ,  $H'_{C_{II}}$  décalés dans les mesures de chaleurs spécifiques par Peyrard (1980) avec, cependant ici, des valeurs un peu trop basses de ces champs, ce qui correspond à un effet à bas champ plus fort dans le cas de l'effet Hall que dans les autres propriétés.

Commentaires sur l'étude extensive de la résistivité de Hall de l'éch. 75I32 : Nous avons fait cette étude avant d'avoir découvert les effets d'hystérésis sur l'effet Hall. Bien que l'anomalie sur cet échantillon soit relativement faible (fig. IX.3), si nous regardons à quoi correspondent les champs maximum (fig. IX.4), nous constatons que, près de  $T_N$ , cela correspond à  $H_{C_{III}}$  et très en dessous  $T < 2$  K à  $H_{C_{II}}$ . Dans la zone de température intermédiaire, il n'y a pas de corrélation directe.

La courbe retour du cycle à 1,2 K possède une pente à l'origine beaucoup plus forte sur la courbe aller et qui conduit donc à un coefficient de Hall beaucoup plus fort. Dans la fig. IX.5a, on voit qu'il peut y avoir presque un ordre de grandeur de différence à la même température entre le coefficient de Hall à très faibles champs et le coefficient de Hall une fois l'échantillon aimanté. On verra plus loin qu'entre  $\approx 2$  K et  $T_N$  cela peut être l'inverse.

Les champs seuil de l'hystérésis de la résistivité de Hall correspondent à ceux de la magnéto-résistance (nous pouvons remarquer qu'au-dessus du champ  $H_{C_{III}}$  il n'existe plus d'effet d'hystérésis dans la résistivité de Hall de la même façon qu'il n'en existe plus dans la magnéto-résistance). Nous pouvons donc en conclure que, dans les deux propriétés, cet hystérésis est sûrement produit par le même processus, c'est-à-dire par le piégeage de la phase à deux domaines et d'une aimantation rémanente une fois l'échantillon aimanté et que l'on revient à champ nul, à la température de 1,2 K.

IX.3.4 - Effet Hall à  $T < T_N$  : coefficient de Hall avant et après aimantation en champ longitudinal ou transverse par rapport à l'orientation (100) du cristal en fonction de la température

L'anomalie autour de  $T_N$  de  $R_H$  a déjà été décrite précédemment. Au-dessous de  $T_N$ , fig. IX.3, il y a tout d'abord une forte décroissance de  $R_H$  comme  $\chi$  (dans les 2 échantillons 76I80 et 77I9). De plus, si nous regardons la variation de  $R_H$  pour le 77I9 en dessous de 1,7 K et celle du 75I32 en dessous de 2,8 K, nous sommes tentés de penser que  $R_H$  remontera à très basses températures mais nous n'avons malheureusement pas vérifié ce point (nous décrirons plus loin au § IX.3.5 les mesures à très basses températures que nous avons effectuées sur un échantillon aimanté).

L'observation de l'hystérésis de magnétorésistance nous a incités à étudier le coefficient de Hall après aimantation (c'est-à-dire après avoir soumis l'échantillon à un champ supérieur à  $H_{C_{III}}$ ), soit en champ longitudinal, soit en champ transverse. Les figs. IX.6a et IX.6b montrent les résultats pour les deux échantillons 76I80 n° 1 et 77I9. L'anomalie à  $T_N$  reste présente sans changement de  $R_H$  jusqu'à 3,25 environ puis nous nous trouvons devant un effet spectaculaire : d'abord, jusqu'à 2,2 K, un échantillon aimanté en champ transverse aura un coefficient de Hall plus faible que non aimanté alors que, pour l'échantillon aimanté en champ longitudinal, c'est l'inverse. En dessous de 2,2 K,  $R_H$ , après aimantation parallèle ou perpendiculaire, est beaucoup plus fort (ceci correspond alors au cycle d'hystérésis que nous avons étudié au § IX.3.3).

L'effet décrit ici est relatif à deux échantillons sous forme de plaquette montée en Van der Pauw, le champ étant placé perpendiculairement ou parallèlement à la plaquette. On obtient un résultat identique avec un échantillon sous forme de bâtonnet (nous l'avons vérifié sur le 76I80 n° 2) en "aimantant" avec  $H \perp I // (100)$  ou  $H // I // (100)$ . L'effet Hall des échantillons aimantés est évidemment mesuré en champ faible avec  $H \perp I$ . Les courbes sur des échantillons aimantés des figures IX.6a et b ont été effectuées après avoir soumis l'échantillon à un champ de 8000 Oe // ou  $\perp$ , à 1,2 K.

Il faut signaler que nous pensions que, quelle que soit la température au-dessous de  $T_N$ , à partir du moment où on appliquait un champ de 8000 Oe, on avait dépassé  $H_{C_{III}}$  et que l'échantillon était totalement aimanté ; or, après avoir aimanté l'échantillon à  $T = 3,37$  K, nous n'avons fait que décrire une courbe intermédiaire entre la courbe à champs très faibles et celle où l'échantillon est aimanté totalement en champ perpendiculaire.

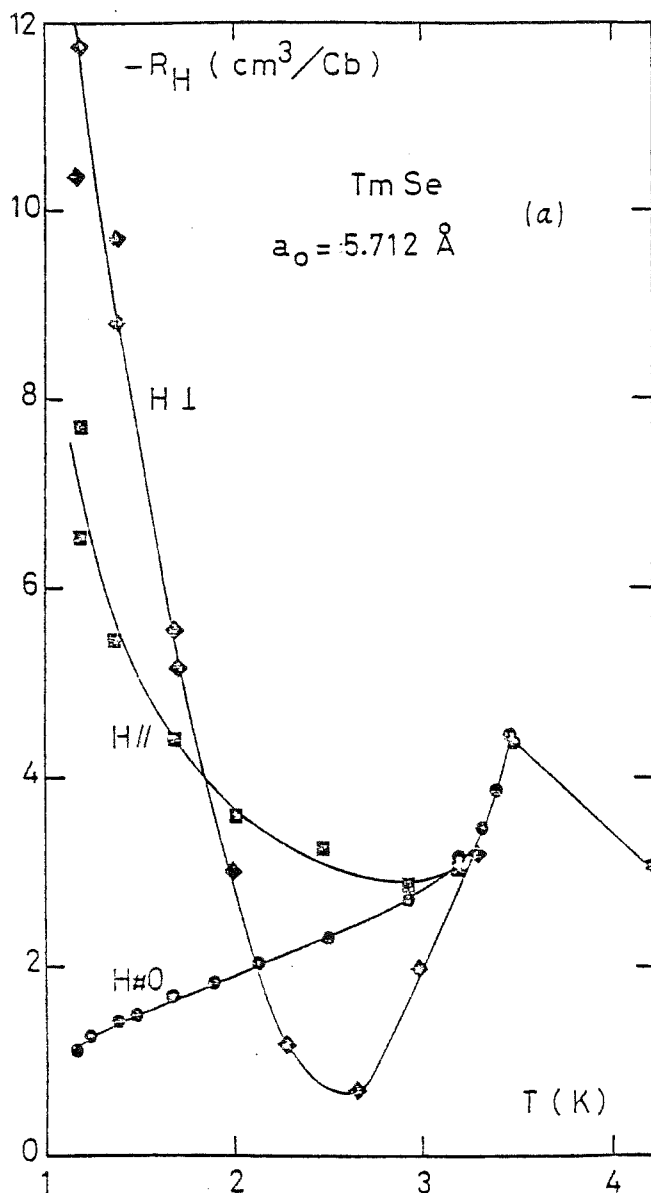


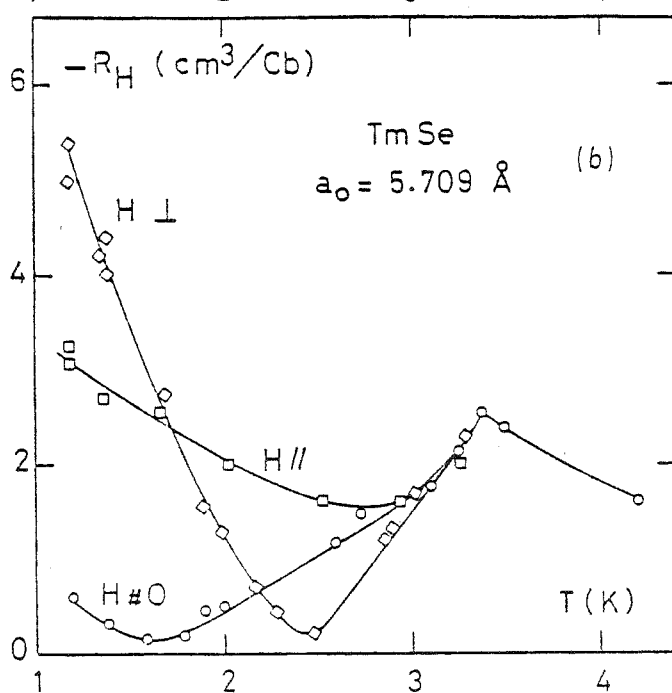
Fig. IX.6 - Variation du coefficient de Hall entre 1.2 K et 4.2 K, en champ très faible, ou après aimantation soit longitudinale soit transverse de l'échantillon:

a) 76180 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$

●  $H \neq 0$

◆ après aimantation  $H \perp$

■ après aimantation  $H //$



b) 7719,  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$

○  $H \neq 0$

◇ après aimantation  $H \perp$

□ après aimantation  $H //$

Nous avons associé l'hystérésis au retour à champ nul de la résistivité à l'aimantation rémanente survenant dans les échantillons (§ VIII.1.2.3). La variation de cet hystérésis est monotone en température et l'effet est positif par rapport à la résistivité en champ parallèle et négatif en champ transverse. Ici, en effet Hall, le mouvement des électrons se faisant dans une direction différente de celle de la résistivité, l'orientation des domaines rencontrés sera sûrement différente de celle des domaines rencontrés en résistivité et l'effet que nous obtenons peut, peut-être, s'expliquer de cette façon (on remarquera que, pour  $T < 1,8$  K, le coefficient de Hall d'un échantillon aimanté perpendiculairement est plus grand que pour un échantillon aimanté longitudinalement (le contraire de l'effet sur la résistivité)).

IX.3.5 - Etude en fonction de la direction du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques de l'échantillon : différences entre les orientations de H par rapport à (100), (110) et (111) à  $T = 1,2$  K. Cas de l'échantillon 7719

Dans le tableau ci-après nous avons récapitulé les différents résultats obtenus après aimantation de l'échantillon parallèlement ou perpendiculairement aux trois directions (100), (110) et (111), la mesure de l'effet Hall étant faite en champ très faible comme précédemment.

- $R_H$ mesuré avant aimantation	- $R_H$ mesuré après aimantation					
	(100)		(110)		(111)	
	$H_{\perp}$	$H_{//}$	$H_{\perp}$	$H_{//}$	$H_{//}$	
$0,7 \pm 03$	$5,5 \pm 06$	3,24	5,75	3,14	0,82	

Nous remarquons qu'après aimantation les deux directions (100) et (110) donnent des résultats identiques, pour  $H_{\perp}$  ou  $H_{//}$  à ces directions. Par contre, après aimantation avec  $H_{//}$  (111), on retrouve le même résultat que pour l'échantillon non aimanté. Pour expliquer ces effets il faut sûrement se référer aux différentes orientations des domaines (voir exemple fig. IV.12 et fig. IV.15) dont les réponses en effet Hall doivent être différentes.

## IX.3.6 - Etude à très basse température d'un échantillon aimanté

Il s'agit de l'échantillon 76I80 n° 1 aimanté selon  $H \perp$  qui a été mesuré jusqu'à 50 mK. Les mesures se raccordent bien avec celles faites entre 1,2 K et 4,2 K. Il y a une très forte augmentation de  $R_H$  jusqu'à 0,3 K puis ensuite un effet de saturation (fig. IX.7).

Sur la fig. IX.8 nous comparons la variation en champ magnétique de la résistivité de Hall à 50 mK à celle à 1,2 K de l'échantillon non aimanté, puis aimanté en champ transverse. Alors que le champ maximum à 1,2 K au retour (échantillon aimanté) est à 1,2 kOe à 50 mK il a baissé et est autour de 750 Oe. Nous n'avons malheureusement pas mesuré  $R_H$  dans l'état non aimanté.

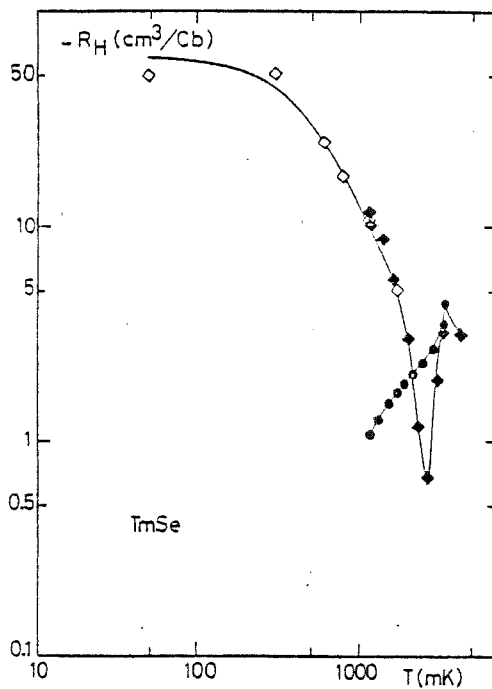


Fig. IX.7 - Variation de  $\text{Log } R_H$  en fonction de  $\text{Log } T$ , jusqu'à 50 mK, d'un échantillon aimanté en  $H \perp$  (76I80 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ) Comparaison avec le coefficient de Hall à  $H \neq 0$  pour  $T > 1.2 \text{ K}$ .

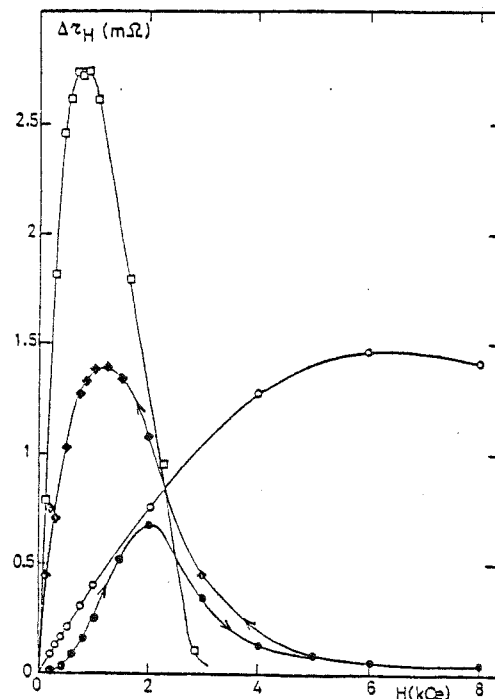


Fig. IX.8 - Variation de la résistivité de Hall avec le champ magnétique (76I80 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ) à 1.2 K ( $\bullet$ ,  $H \rightarrow$  et  $\blacklozenge$   $H \searrow$  échantillon alors aimanté) à 50 mK,  $\square$ , échantillon aimanté  $H \perp$  comparaison avec une courbe à  $T > T_N$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\circ$ .

IX.3.7 - Etude à haut champ - Cas de l'échantillon 75I32 mesuré à 4,2 K et 1,8 K jusqu'à 75 kOe

Au-dessus de  $H_{CIII}$ , il n'y a pas de différence entre la mesure d'un échantillon en champs faibles et celle d'un échantillon aimanté. Des mesures à hauts champs à  $T = 1,8$  K (fig. IX.9) (Berger et al 1977) nous suggèrent que le deuxième effet apparaissant à partir du champ maximum de la résistivité de Hall qui produit une décroissance de celle-ci dans la zone ferromagnétique, a complètement annulé le premier vers 50 kOe et qu'aux champs supérieurs nous apercevons le début d'une variation assez faible en champ et qui peut être tout simplement la variation du coefficient de Hall ordinaire une fois toutes les contributions magnétiques gelées. Si, à partir de cette valeur de  $R_H$  en haut champ on calcule le nombre de porteurs, on trouve cette fois une valeur de l'ordre de 1 électron par thulium.

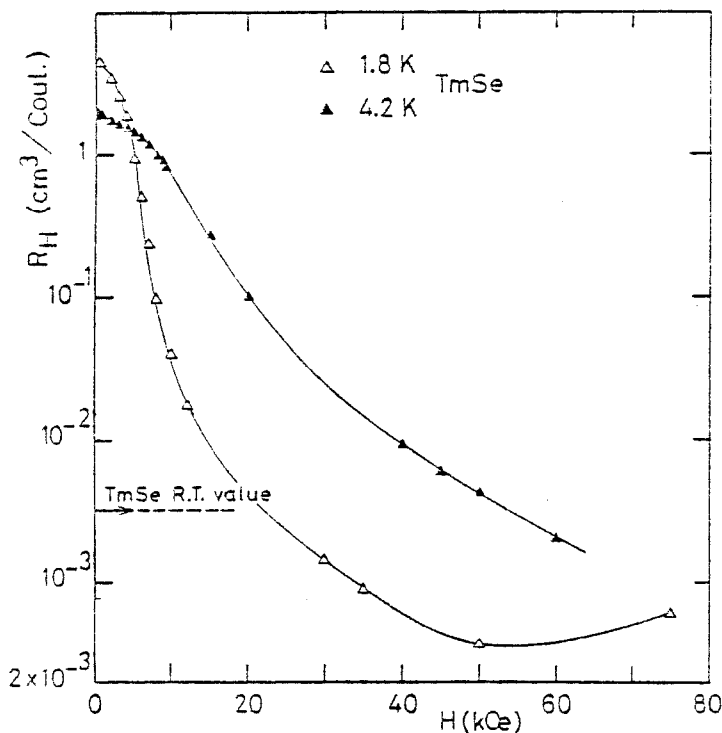


Fig. IX.9 - Variation du coefficient de Hall avec  $H$ , jusqu'à 75 kOe, à 4.2 K et 1.8 K. ( $H \perp$ ) (75I32 n°1,  $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) (Haen et al. 1977)

IX.3.8 - Etude d'un échantillon stoechiométrique sous 6 kbar

En liaison avec les expériences de résistivité de l'échantillon stoechiométrique 76I80 n° 1 sous pression (chap. X), nous avons effectué la mesure du coefficient de Hall (fig. IX.10) entre 4,2 K et 1,2 K sous 6 kbar.



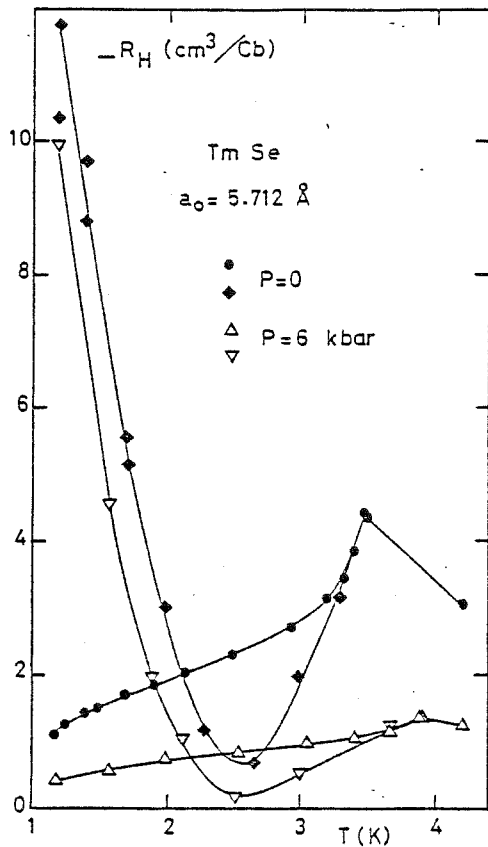


Fig. IX.10 - Variation à P=6 kbar du coefficient de Hall, en champ très faible,  $\Delta$ , puis une fois l'échantillon aimanté en  $H \perp$ ,  $\nabla$ , entre 1.2 K et 4.2 K. Comparaison avec la variation à P=0 (76180 n°1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )

Nous retrouvons le pic de  $R_H$  à la température d'ordre (sa température d'ordre est plus élevée : 3,85 K (cf. ch. X). La valeur de  $R_H$  elle-même est plus faible et ceci est corrélé avec la variation de la susceptibilité à basses températures étudiée par Peña (échantillon 77I9 sous 8,3 kbar, fig IV.24) le coefficient d'effet Hall varie bien, ici aussi, comme la susceptibilité. Il y a une grande variation de ce coefficient sous pression dans la région  $T > T_N$  (60 % à 4,2 K). Par contre, en ce qui concerne l'échantillon aimanté perpendiculairement, la variation est beaucoup plus faible (17 %).

#### IX.4 - LES ECARTS A LA STOECHIOMETRIE

Nous n'étudierons pas l'échantillon hors stoechiométrie dont le coefficient de Hall varie peu depuis la température ambiante. Nous allons tout d'abord comparer les valeurs de 2 autres échantillons non stoechiométriques avec l'échantillon stoechiométrique à 2 températures 4,2 K et 1,2 K.

n° de l'échantillon	76I80	75II92	76I70
$a_0$ (Å)	5,712	5,684	5,665
$-R_H$ à $T = 4.2$ K	3,06	0,62	0,22
$-R_H$ à 1.4 K.	non aimanté 1,13 aimanté selon H 11,8	} 2,4	} 0,59

La magnétorésistance ne présentant plus d'hystérésis à basses températures, nous n'avons pas recherché d'hystérésis sur l'effet Hall. Nous voyons qu'entre les valeurs extrêmes, il y a variation d'un ordre de grandeur à 4,2 K et qu'il y a un rapport 20 à 1,2 K. A 4,2 K, cela correspond à la variation de la résistivité (150  $\rightarrow$  1450  $\mu\Omega\text{cm}$ ). A 1,2 K, la résistivité varie beaucoup plus.

#### Variation de la résistivité de Hall avec le champ magnétique

Pour les 2 échantillons 75II92 n° 2 et 76I70 la résistivité de Hall est linéaire à 4,2 K jusqu'à 8000 Oe. Par contre, à 1,2 K, elle s'infléchit de telle sorte que cela correspondrait à un maximum un peu au-delà de notre gamme de mesure pour le 75II92 (fig. IX.11) ( $H_{\text{Max}}$  entre 8 et 9 kOe) et une légère courbure pour le 76I70 impliquant peut-être un maximum mais à beaucoup plus haut champ.

Dans le 75II92 le champ critique de l'échantillon étant de l'ordre de 6 kOe, la limite de variation pour la magnétorésistance en  $M^2$  étant de 8 à 9 kOe, le maximum que nous approchons dans la résistivité de Hall (entre 8 et 9 kOe à 1,2 K) correspond donc bien au champ critique déterminé par ailleurs.

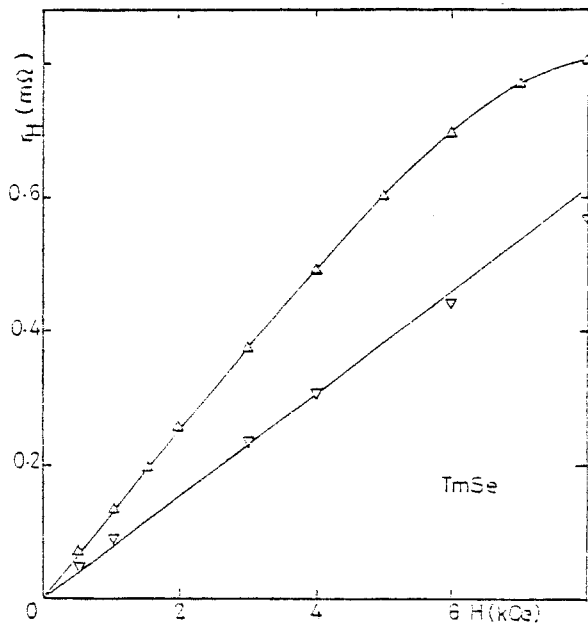


Fig. IX.11 - Variation de la résistivité de Hall avec  $H$ , à 1.2 K de  $2 \text{ Tm}_x\text{Se}$ , non stoechiométriques:

$\Delta$ , 75II92 n° 2,  $a_0 = 5.684 \text{ \AA}$

$\nabla$ , 76I70,  $a_0 = 5.665 \text{ \AA}$

## IX.5 - VARIATION DE L'EFFET HALL AVEC LE CHAMP MAGNETIQUE -RELATION AVEC L'AIMANTATION

Dans le domaine où la magnétorésistance varie en  $M^2$ , Béal-Monod et Weiner (1971) prédisent que la variation d'effet Hall sera en  $M^2$  et là où la magnétorésistance varie en  $\log H$ , l'effet Hall sera en  $\log H$ .

En ce qui concerne le dernier point, nous avons vu que, bien que nos mesures soient faites jusqu'à 180 kOe, l'aimantation continuait à varier et que nous n'avions pas une loi purement en  $\log H$ . Or, nos mesures d'effet Hall en champs forts n'ont été faites que jusqu'à 75 kOe. Nous ne rechercherons donc pas une variation en  $\log H$ . En ce qui concerne la variation en  $M^2$  prévue par Béal-Monod et Weiner, il faut reporter  $\frac{R_H - R_0}{R_0}$ ,  $R_0$  étant représenté ici par  $R_H$  en champs très faibles. La difficulté principale est donc d'une part d'avoir l'aimantation de l'échantillon à la température de mesure de la magnétorésistance (cf. § VIII.3), d'autre part de déterminer  $R_0$ . A 4,2 K, dans les figs. IX.12a et IX.12b, nous trouvons un domaine de variation en  $M^2$  correspondant au domaine de variation de la magnétorésistance (avec un problème de précision à bas champ). Pour les mesures à 1,2 K, la manière dont on choisit  $R_0$  influe trop sur le résultat des diagrammes en  $M^2$  pour que cela ait encore un sens.

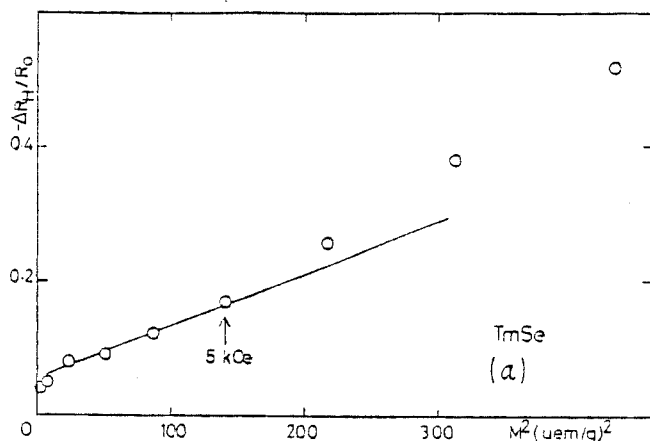


Fig. IX.12 - Variation relative du coefficient de Hall  $\frac{R_H - R_0}{R_0}$  en fonction de  $M^2$ , à 4.2 K:

Fig; IX.12a - (7719,  $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$ ) jusqu'à 8 kOe avec  $R_0$ , valeur en champ faible égale à 1.67.

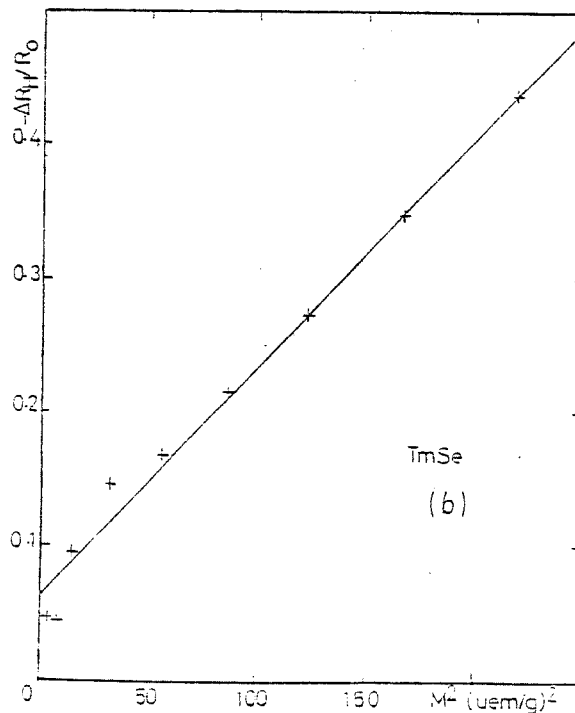


Fig. IX.12b - (75132  $n^{\circ}1$ ,  $a_0 = 5.706 \text{ \AA}$ ) jusqu'à 6 kOe avec  $R_0 = 1.436$ .

MAGNETORESISTANCE AND HALL EFFECT OF  $\text{Tm}_x\text{Se}$  AS A FUNCTION OF STOICHIOMETRY

P. HAEN, F. LAPIERRE, J. M. MIGNOT and R. TOURNIER

CRTBT, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France (Associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble)

Transport property measurements on single crystals of mixed valency  $\text{Tm}_x\text{Se}$  with  $0.79 < x < 0.993$  are reported. Like the resistivity, the magnetoresistance and the Hall coefficient  $R_H$  depend largely on  $x$ . In nearly stoichiometric samples,  $R_H$  is strongly temperature dependent and exhibits an anomaly at  $T_N$ .

$\text{Tm}_x\text{Se}$  can be obtained with a wide range of lattice parameters  $a_0$ , from  $\approx 5.715 \text{ \AA}$  for  $x \approx 1$  to  $\approx 5.62 \text{ \AA}$  for  $x \approx 0.8$  [1, 2]. The corresponding valence state of the Tm ion goes from a value intermediate between  $3+$  and  $2+$  to almost  $3+$ . For large  $a_0$ ,  $\text{TmSe}$  exhibits type-I antiferromagnetic (AF) ordering at low temperature with  $T_N \approx 3 \text{ K}$  [3]. By application of a magnetic field of a few kOe, this polydomain AF phase is converted first to a two-domain one and then, via a metamagnetic transition, to a ferromagnetic (FM) phase. The two-domain AF phase can be retained at  $H = 0$  after a field sweep below  $T_N$  [1] or by cooling the sample under field which is then removed [3]. Some typical features of the electrical transport properties of  $\text{TmSe}$  have been reported previously [1, 4–6]. These are: an increase of  $\rho$  going as  $\log T$  as  $T$  changes from  $\sim 50$ – $\sim 5 \text{ K}$  [1, 5], which we have ascribed to a Kondo-like behaviour [5]; and in nearly stoichiometric samples, a jump of  $\rho$  at  $T_N$ , a further increase of  $\rho$  with  $\log T$  up to a very high residual value [6] and a very strong negative magnetoresistance below  $T_N$  [1, 4], associated with the field induced magnetic phase transitions.

We have made a more systematic study of the resistivity  $\rho(T)$ , magnetoresistance  $\rho(H)$  and Hall coefficient  $R_H$  of  $\text{TmSe}$  as a function of stoichiometry. The values of  $x$ ,  $a_0$ , room temperature (RT) resistivities and  $T_N$  of the  $\text{Tm}_x\text{Se}$  single crystals measured are given in table 1. Sample A, from batch number 75 I 32 is the same as that of ref. [5]. We have reported recently [6] the resistivity of samples 1 to 5 between 10 mK and 4.2 K.  $\rho(10 \text{ mK})$  increases more than exponentially with  $\text{Tm}^{2+}$  proportion and diverges on approaching stoichiometry.

The magnetoresistance  $\rho(H_\perp)$  of samples B and 1 to 5 at 4.2 K and 1.4 K is plotted in fig. 1. Since we use a Van der Pauw geometry,  $H$  was applied only in the direction perpendicular to the current.

The magnetoresistance of sample 5, measured only up to 8 kOe, is positive ( $\times$ , in the insert of fig. 1), consistent with the positive temperature dependence of  $\rho$  in this sample. For nearly stoichiometric samples, other authors [1, 4] reported that on increasing  $H$ , below  $T_N$ ,  $\rho(H)$  exhibits two steps, the first one corresponding to the multi- to two-domain AF phase transition, the second one to the AF-FM transition. These steps are more or less marked at 1.4 K for samples 1 and 2 (insert of fig. 1). On decreasing  $H$ , we observe an hysteresis. After such a field sweep with  $H_\perp$  (or equivalently after cooling with an applied field),  $\rho(T)$  is a little reduced. This effect begins below  $\approx 3 \text{ K}$  and becomes more important at lower  $T$ . It is largest in sample 1 (at most 10% at 50 mK) and not detectable in samples 3 and 4. Thus the resistivity jump below  $T_N$  is not suppressed in the two-domain phase contrary to what was claimed in ref. 1. Moreover, after a field sweep with  $H_\parallel$  (in a classical geometry) we observe an increase of  $\rho(H = 0)$ . These hysteresis effects are clearly related to the remanent magnetization [7] observed at low  $T$ .

The variation of the absolute value of  $R_H$  of samples A and 1 to 5 between 1.2 K and RT is plotted in fig. 2 in a log-log scale. At RT,  $R_H$  is negative as for electronic conduction. Between RT and  $T_N$ ,  $|R_H|$  exhibits almost identical values for samples 1, 2 and A. It varies roughly as  $T^{-1.6}$ . With decreasing  $x$ , the RT value of  $|R_H|$  decreases and the temperature dependence becomes weaker. Free electron theory is not appropriate to explain the RT values. It leads, at RT, to less than 0.1 conduction electron per Tm ion ( $e/\text{Tm}$ ) for sample 1 and only 0.4 for the almost  $3+$  sample 5, instead of about 0.5 to 1  $e/\text{Tm}$ . The most plausible explanation of the temperature dependence is a contribution to  $R_H$  from extraordinary Hall effect. Below 4.2 K this anomalous contribution is suppressed by a magnetic field [5] and thus  $R_H$

TABLE I

Sample number	Batch reference	$x$	$a_0$ (Å)	(RT) ( $\mu\Omega$ cm)	$T_N$ (K)
A	75 I 32	0.996	5.706	$210 \pm 10$	3.25
B	75 I 32	0.996	5.703	$200 \pm 10$	2.9
1	76 I 80	0.993	5.712	$217 \pm 7$	3.46
2	77 I 9	0.991	5.709	$211 \pm 6$	3.33
3	75 II 92	0.970	5.684	$192 \pm 9$	1.8
4	76 I 70	0.935	5.665	$182 \pm 9$	2.5
5	75 I 98	0.790	5.625	$174 \pm 15$	2.2

takes a value that corresponds approximately to unity value of  $e/Tm$ . For samples 1 and 2,  $|R_H|$  ( $H \lesssim 300$  Oe) exhibits a peak at  $T_N$  and then decreases by a factor of 5 to 10. The anomaly is very small in sample A and was not detected in earlier measurements [5].

We are greatly indebted to F. Holtzberg for providing the  $Tm_xSe$  compounds and to T. Penney for  $R_H$  measurements of samples A and 5, in the

framework of our cooperation with the IBM Yorktown Research Center. We thank J. Flouquet, M. Papoular and J. Fert for stimulating discussions.

References

- [1] B. Batlogg, H. R. Ott, E. Kaldis, W. Thöni and P. Wachter, Phys. Rev. B19 (1979) 247.
- [2] F. Holtzberg, T. Penney and R. Tournier, J. de Physique 40 (1979) C5-314.
- [3] S. M. Shapiro, H. B. Möller, J. D. Axe, R. J. Birgeneau and E. Bucher, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2101.
- [4] Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ed. R. D. Parks (Plenum, New York, 1977).
- [5] A. Berger, E. Bucher, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapiere, T. Penney and R. Tournier, in ref. [4] p. 491; P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapiere, T. Penney and R. Tournier, *ibid.* p. 495.
- [6] P. Haen, F. Lapiere, J. M. Mignot, R. Tournier and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 304.
- [7] G. Chouteau, F. Holtzberg, J. M. Mignot, O. Peña and R. Tournier, in ref. [4], p. 483; G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Peña, T. Penney and R. Tournier, J. de Phys. 40 (1979) C5-361.

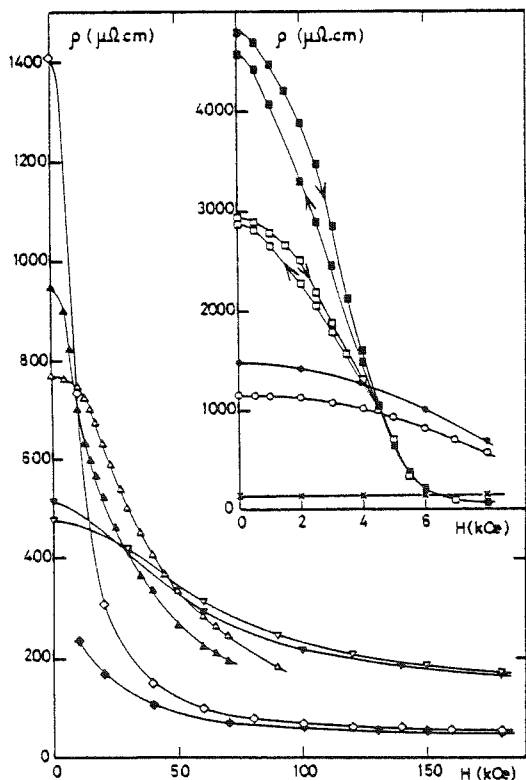


Fig. 1. Magnetoresistance of  $Tm_xSe$  at 4.2 and 1.4 K. Main curves: Sample 3:  $\triangle$  4.2 K,  $\blacktriangle$  1.4 K. Sample 4:  $\nabla$  4.2 K,  $\blacktriangledown$  1.4 K. Sample B:  $\diamond$  4.2 K,  $\circ$  1.4 K. Insert: Sample 1:  $\bullet$  4.2 K,  $\blacksquare$  1.4 K. Sample 2:  $\circ$  4.2 K,  $\square$  1.4 K. Sample 5:  $\times$  1.4 K.

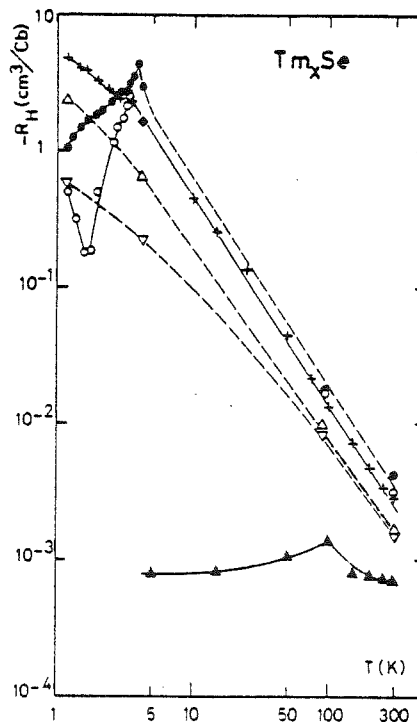


Fig. 2. Variation of the (negative) Hall coefficient of  $Tm_xSe$  between 1.2 and 300 K. The symbols  $+$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\nabla$ ,  $\blacktriangle$  represent respectively samples A, 1, 2, 3, 4, 5.



C H A P I T R E . X

RESISTIVITE SOUS PRESSION

L'étude de la résistivité résiduelle en fonction de la stoechiométrie suggère un état isolant à  $T = 0$ . Pour confirmer son existence nous avons effectué des mesures de résistivité de l'échantillon 76I80 n° 1 sous pression. Je décrirai ici en détail les mesures que j'ai réalisées dans la gamme 1,2 - 300 K sous des pressions de 0 à 8 kbar avec P. Haen au C.R.T.B.T. et de 13 à 32 kbar avec M Ribault à Orsay. Les mesures dans la gamme 0-6 kbar, à très basses températures (30 mK - 1.2 K) ont été réalisées en collaboration avec J.M. Mignot et l'on trouvera l'exposé détaillé des mesures dans sa thèse (1980).

X.1 - LE DOMAINE PARAMAGNETIQUE  $T > T_N$

La figure X.1 représente la variation de la résistivité en fonction de la température pour 4 pressions typiques. L'encart a représente la variation de la résistivité à l'ambiante avec P et l'encart b, celle de la pente logarithmique.

A basse pression ( $0 < P < 8$  kbar), dans un modèle d'ions Kondo isolés dont la valence ne varie pas. La diminution de la résistivité, à 300 K, sous pression (cf. encart a) peut s'interpréter par l'augmentation du recouvrement des fonctions d'onde électroniques, l'accroissement de la pente logarithmique (cf. encart b) comme une augmentation de  $T_K$  en bon accord avec l'analyse de la susceptibilité sous pression faite par Pena.

A plus haute pression, il est probable que la valence variera. Nous avons déjà mentionné que  $T_m$  est dans un état de valence proche de 3, à  $P \gtrsim 30$  kbar. La discussion de la variation de la résistivité doit prendre en compte:

- Les effets de recouvrement électronique : élargissement de la bande de conduction ;





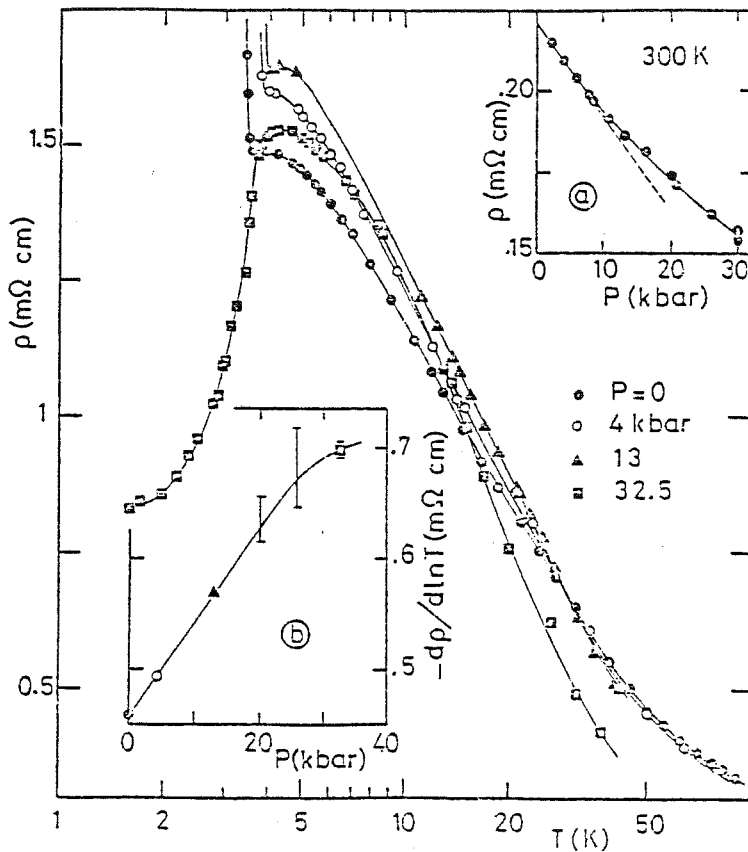


Fig. X.1 - Variation de la résistivité d'un échantillon TmSe stoechiométrique (76180 N° 1,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ ) en fonction de  $\text{Log } T$  dans la région paramagnétique à différentes pressions jusqu'à 32,5 kbar. Encart a : Variation de  $\rho$  (300 K) avec la pression. Encart b : Variation de la pente logarithmique avec la pression.

- Les effets éventuels de variation du nombre de porteurs par mole de TmSe ;
- La variation du déphasage et du couplage d'échange entre un ion Tm isolé et les électrons de conduction c'est-à-dire dans un schéma de niveaux liés virtuels, la variation de la limite unitaire et de la limite Hartree-Fock (H.F.).

Dans un système aussi corréolé, la difficulté est d'isoler l'un quelconque de ces facteurs. Si l'existence d'une pente logarithmique de résistivité d'une loi de Curie-Weiss pour la susceptibilité et de Korrिंगa pour la relaxation suggère un couplage Kondo à  $P = 0$ , il est actuellement impossible d'identifier la nature des 2 niveaux H.F. et Kondo représentés sur la figure I.3. La situation Kondo propre est celle de l'état trivalent résonnant dont le niveau H.F. est alors identifiable.

Le point majeur à retenir est que dans la large gamme de pression balayée, la résistivité dans la région paramagnétique varie très faiblement quelque soit la pression, avec la même allure, c'est-à-dire une valeur à l'ambiante de 200  $\mu\Omega\text{cm}$  et à 4,2 K proche de 1500  $\mu\Omega\text{cm}$ .

## X.2 - LE REGIME AU VOISINAGE DE $T_N$

### X.2.1 - Au-dessous de 30 kbar

La variation de  $\rho(T)$  est décrite sur la figure X.2 avec en encart la variation de  $\rho(4,2)$  en fonction de P. Au-dessous de 30 kbar, le saut de résistivité existe, il disparaît pour 32 kbar. Nous discuterons plus loin ce nouveau comportement.  $T_N$  étant localisé au saut de résistivité (la variation de  $T_N$  en fonction de P est représentée en encart sur la figure X.3), nous avons retrouvé à basse pression une variation positive linéaire en pression :

$$\frac{\partial T_N}{\partial P} = 0,09 \text{ K/kbar}$$

en excellent accord avec les valeurs précédentes obtenues par Guertin et al (1976) Peña (1979) et Vettier et al (1980). Le fait marquant est

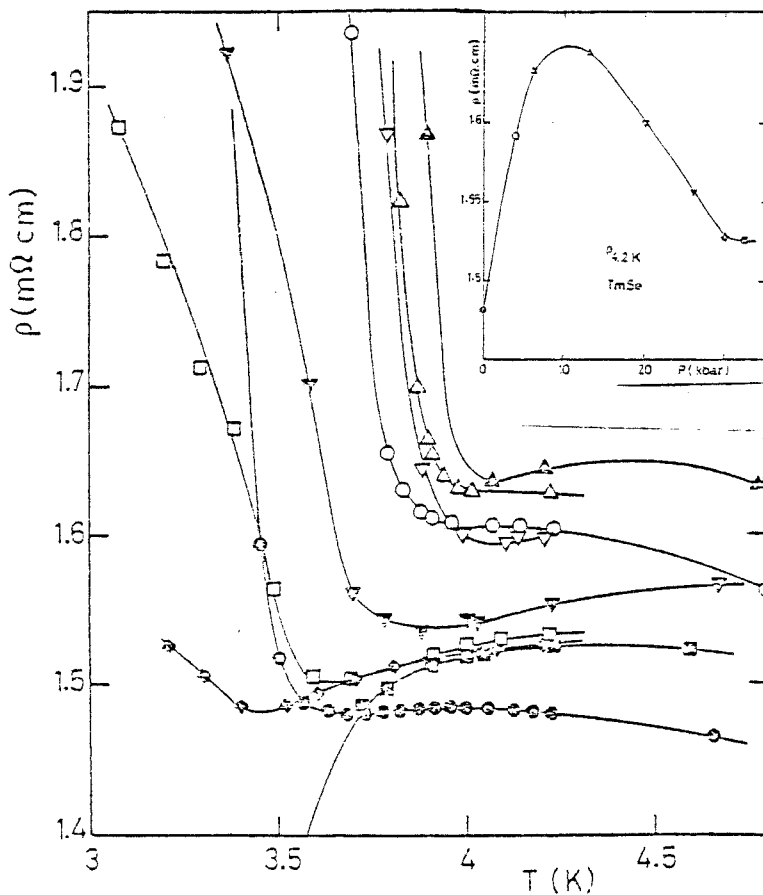


Fig. X.2 - Détail de la résistivité de  $TmSe$  sous pression au voisinage de  $T_N$ . Les symboles correspondent aux pressions suivantes : ● 0, ○ 4, △ 6, ▲ 13, ▽ 20, ▼ 26, □ 29, ◆ 30, ■ 32,5.

En encart :  $\rho_{4,2 \text{ K}}$  en fonction de P.

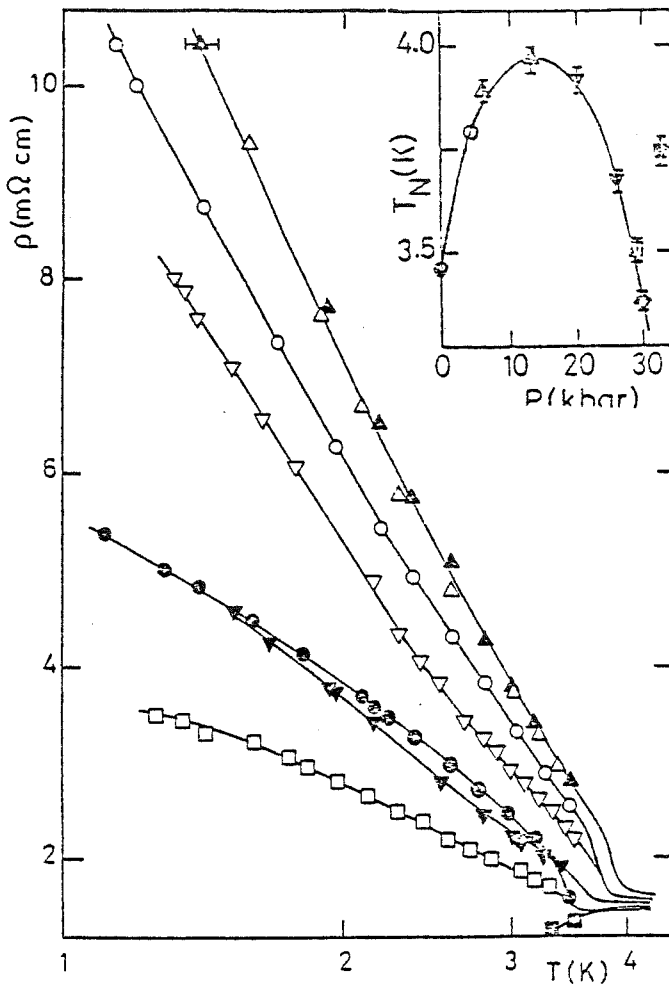


Fig. X.3 - Résistivité de TmSe sous pression dans la phase antiferromagnétique.  
Encart : Variation de la température d'ordre en fonction de la pression. Les symboles sont les mêmes que ceux de la fig. X.2.

la présence d'un maximum de  $T_N$  situé pour  $P \sim 13$  kbar (encart fig. X.3) qui n'était que suggérée par la mesure de diffraction neutronique effectuée par Vettier et al. est ici nettement démontrée. On remarquera aussi la corrélation entre l'amplitude du saut de résistivité et la valeur de  $T_N$ . Non seulement le saut de résistivité coïncide avec  $T_N$  (cf. § VII - 1) mais encore il semble corrélé du moins jusqu'à  $T_N/2$  avec la variation de l'aimantation  $M$  du sous-réseau telle qu'elle a été mesurée en diffraction neutronique. Cela est démontré par le tracé de la figure X.4 qui représente la variation de  $\rho$  par rapport aux lois :

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad \text{où} \quad \Delta = \frac{I(T)}{I(0)} \propto M^2$$

$I(T)$  étant l'intensité de la raie antiferromagnétique (100) mesurée à différentes pressions par Vettier et al (1980). Au-dessous de  $T_N/2$  se superpose vraisemblablement à cette conductivité intrinsèque, celle due aux impuretés.

La dépendance de  $T_N$  en pression : augmentation puis diminution corrélée à l'amplitude du saut de résistivité, est qualitativement en accord avec la règle simple que  $T_N$  croît sous pression en magnétisme des isolants et décroît en magnétisme itinérant. La variation de  $T_N$  peut aussi se comprendre dans un schéma Kondo.

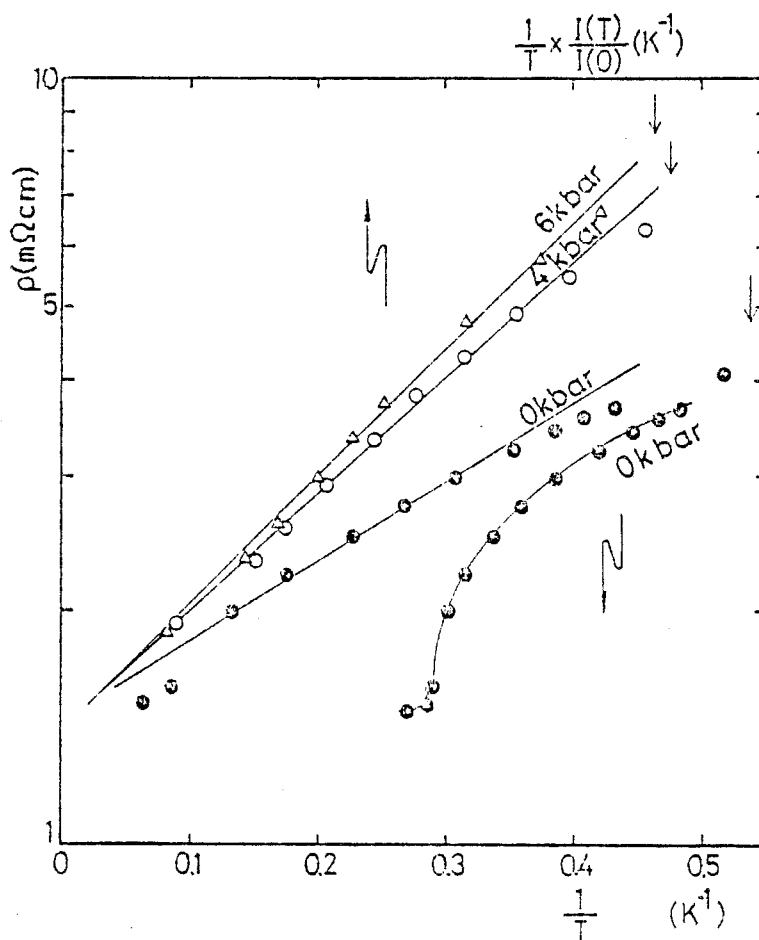


Fig. X.4 - Comparaison de la variation de la résistivité et de l'intensité de la raie magnétique entre  $T_N$  et  $0,5 T_N$ .

Dans un modèle phénoménologique de chaîne d'ions Kondo, Benoit et al (1979) ont montré l'existence d'un optimum pour  $T_N$  correspondant à une valeur critique de l'échange  $J = J_c$ . Pour  $J = 0$ ,  $T_N$  s'annule ainsi que pour  $J > J_0$  où l'état fondamental devient non magnétique. C. Lacroix (1979) a prévu également un tel optimum de  $T_N$  dans un modèle de réseau Kondo. On remarquera qu'en fonction des paramètres caractéristiques de l'hamiltonien de Hubbard (largeur de bande et corrélation intraatomique  $U$ ) un optimum de  $T_N$  est aussi prévu, des exemples sont décrits dans l'article de revue de Goodenough (1971).

Varma (1979) avait prévu les variations de  $T_N$  en fonction de la fraction  $x$  de configuration divalente dans un modèle de double échange. L'interaction entre premiers voisins comprend alors un terme constant, antiferromagnétique, plus un terme de double échange proportionnel à  $x$  ferromagnétique, l'interaction entre second voisins est supposée ferro-

magnétique et constante. La variation de  $T_N$  avec  $x$  s'écrit alors :  
 $T_N = -\lambda \Delta x$  ,  $\lambda$  étant négatif et proportionnel au terme de double échange. Les prévisions de Varma sont donc une augmentation linéaire de  $T_N$  avec la diminution de la fraction divalente. L'expérience montre un comportement beaucoup plus complexe. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre VI, le modèle de Varma ne décrit pas les résultats obtenus à  $T > T_N$ .

### X.2.2 - A 32 kbar

Les figures X.1 et X.5 montrent qu'à 32 kbar, la résistivité ne présente plus de saut à  $T_N$  mais une décroissance en température. Si à 32 kbar, on définit  $T_N$  par le point d'inflexion de la courbe  $\rho(T)$ , on obtient une discontinuité dans la variation de  $T_N$  en fonction de  $P$  (encart de la fig. X.3). Cela semble correspondre à l'existence d'une pression critique voisine de 30 kbar, liée à l'apparition de l'état trivalent. Les mécanismes pouvant être invoqués pour un tel changement sont:

- Modification de l'hybridation f - d. La bande f ne peut plus être localisée au niveau de Fermi, l'hybridation des bandes f et d devient plus faible, on entre alors dans la situation "propre" du réseau Kondo. Ce changement peut conduire parallèlement à un optimum dans la force du couplage Kondo effectif ou du couplage résonnant magnétique,

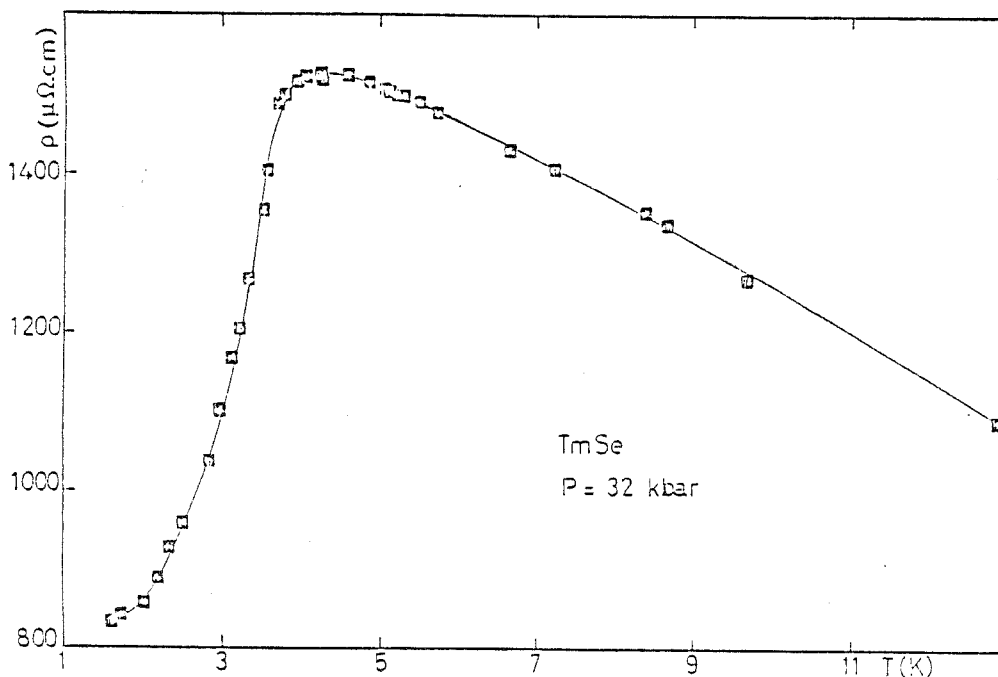


Fig. X.5 - Résistivité de TmSe à 32,5 kbar en fonction de  $T$  entre 1.3 K et 13 K.

qui doit tendre vers zéro à la limite des hautes pressions. On rappellera ici que dans un modèle d'impuretés isolées de niveau lié virtuel un optimum existe pour l'intégrale d'échange lorsque la distance du niveau  $4f$  par rapport au niveau de Fermi est égale à la largeur  $\Delta$ .

- Une augmentation marquée des termes d'anisotropie cristalline liée au passage à une situation de valence entière.

Ces facteurs peuvent suggérer différentes sources de disparition de la transition métal isolant suivant l'origine attribuée à cette dernière :

- Dans un réseau cfc, un isolant de type Slater ne peut exister que pour une valeur critique des paramètres d'échange. La disparition du saut de résistivité à  $T_N$  serait alors due au passage par une valeur critique minimale de l'échange sans changement de structure magnétique.

---

Nous avons souligné cependant qu'avec la faible valeur des gaps  $\Delta$  observés de l'ordre de 1 K, il n'est guère probable que nous soyons en présence d'un isolant de Slater.

- Les autres possibilités nous semblent être de lier la disparition du gap à celle de l'hybridation des bandes  $f$  et  $d$  au niveau de Fermi ou à un changement de structure magnétique. La première nécessiterait de comprendre pourquoi une forte décroissance de l'hybridation  $f-d$  n'implique pas une forte variation de la résistivité paramagnétique. Il est essentiel sur ce point d'avoir une détermination de la valence sous pression telle que celle mesurée par l'absorption X. La possibilité la plus simple à vérifier serait celle de la structure magnétique liée alors à l'apparition d'un fort terme d'anisotropie privilégiant par exemple une phase modulée telle que celle observée pour TmS et CeAl<sub>2</sub>. La parallèle entre TmSe et CeAl<sub>2</sub> est à remarquer : à  $P = 0$ , TmSe est un A.F. de type I dans un état marqué de valence intermédiaire; sous 30 kbar, il est sans doute trivalent. A  $P = 0$ , CeAl<sub>2</sub> possède une structure A.F. modulée et un état ionique trivalent; sous pression, il se rapproche du régime V.I. et perd la modulation de sa structure magnétique

### X.3 - AU-DESSOUS DE $T_N$ ( $T > 25$ mK, $0 < P < 6$ kbar )

On trouvera dans la thèse de J.M. Mignot un exposé détaillé des expériences réalisées à T.B.T. Les résultats sont représentés

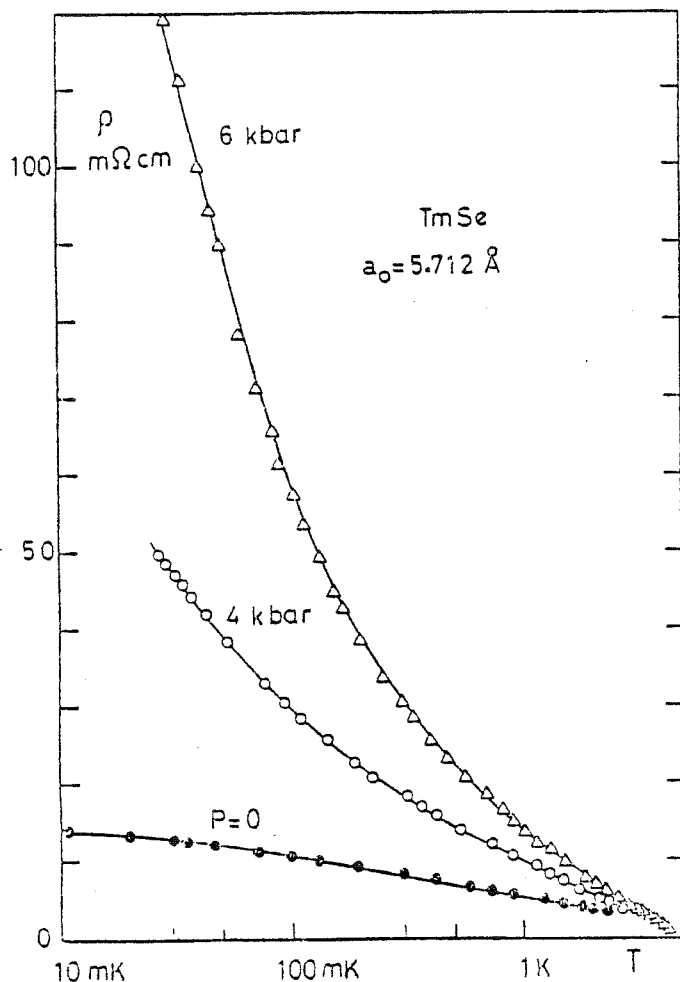


Fig. X.6 - Résistivité de TmSe sous pression jusqu'à 6 kbar en fonction de  $\log T$ , à très basse température.

sur la figure X.6. Au voisinage de  $T_N$  la résistivité croît linéairement avec la pression tandis que bien au-dessous de  $T_N$  la dépendance de  $\rho(P)$  est exponentielle. Ce comportement renforce l'interprétation en faveur d'une transition métal-isolant.

Nos mesures d'effet Hall faites au voisinage de  $T_N$  (Ch. IX) ont montré que ces variations suivaient celle de la susceptibilité confirmant ici que sa variation au voisinage de  $T_N$  était due uniquement aux propriétés magnétiques (figure IX.10).

#### X.4 - COMPARAISON AVEC D'AUTRES EXEMPLES CONNUS

Nous allons comparer la situation de TmSe à d'autres exemples connus comme ceux de l'Yterbium cfc qui sous pression à 13 kbar présente une transition métal-isolant et, à 40 kbar une transition de la

phase cfc vers une phase hcp métallique, de SmS dans sa phase métallique et de SmB<sub>6</sub>, dont les résistivités sont reportées dans le tableau X.1 ci-dessous:

	$\rho$ (kbar )	$\rho$ (300 K) ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\rho$ (4,2 K) ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
TmSe	0	220	1480
	30	$\approx 150$	1525
SmS	10	200	1200
SmB <sub>6</sub>	0	$\approx 400$	$\approx 3 \times 10^6$
Yb	14	100	500
	33	500	$8 \times 10^4$

Les points communs sont :

- Le caractère valence intermédiaire des trois premiers composés et peut-être du 4ème comme cela a été proposé par Ribault et al.(1978);
- La remontée de résistivité observée à basse température ;
- Le fait que  $\rho(T)$  s'approche de ou passe par la valeur critique de 1500  $\mu\Omega\text{cm}$  proche de la valeur unitaire d généralement admise pour un ion 3d.

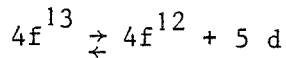
Les différences sont:

- L'existence d'une loi d'activation dans la résistivité de l'Yb et de SmB<sub>6</sub>, son absence pour SmS et TmSe,
- L'absence d'ordre magnétique pour SmS, SmB<sub>6</sub> et Yb, la présence d'un ordre antiferromagnétique A.F. pour TmSe.

On gardera de ces comparaisons l'idée que tous ces composés sont complètement corrélés, c'est-à-dire que l'électron itinérant est donné par le mélange de valence. C'est la situation pathologique mentionnée au chapitre I.



Pour le  $T_m$ , on peut écrire schématiquement le bilan électronique par:



Globalement quelle que soit la valence intermédiaire on opère à nombre total d'électrons (f+d) constant :

$$N_f + N_d = 13$$

#### X.5 - CHOIX D'UNE INTERPRETATION DE LA VARIATION DE LA RESISTIVITE A

##### $T < T_N$ - MODELE HYBRIDATION - RESEAU KONDO

Comme le point essentiel semble résider dans la constance de  $N_f + N_d$  et non dans la valeur respective de  $N_f$  et de  $N_d$ , l'interprétation des phénomènes nous semble être à rechercher dans les modèles d'hybridation f-d. A notre avis, les possibilités d'ouverture d'un gap Kondo tel qu'il est suggéré par Jullien et al (1980) et C. Lacroix (1979) sont une extension de l'idée d'ouverture d'un gap par effet d'hybridation; le point de jonction pouvant se faire à l'aide de schémas phénoménologiques tels que ceux développés pour l'effet Kondo à un ion.

Lorsque la valence devient entière, l'effet de valence n'est plus à discuter entre les électrons d et f, puisque ces derniers deviennent localisés dans un niveau profond mais entre fermions itinérants et fermions localisés dans une bande de résonance collective Kondo. Alors contrairement à l'effet Kondo à un ion où le nombre d'électrons itinérants peut être considéré comme infini, on ne peut pas forcément assurer un couplage de type Kondo sur chaque site sans déformer la bande. La capture "Kondo" fait intervenir les fermions itinérants dans une bande de largeur  $k_B T_K$  par rapport au niveau de Fermi. Pour une bande de densité d'états  $\rho$ , le maximum d'électrons itinérants est :  $\rho k_B T_K$ .

Il fixe dans un modèle rigide le maximum d'ions qu'on peut mettre dans un couplage Kondo. Pour  $n_d = 1$ , les calculs théoriques suggèrent qu'on doit avoir l'ouverture d'un gap. Intuitivement ceci peut se représenter très simplement : soit un équilibre entre 2 états possibles : K (dit Kondo) et f + d (dit paramagnétique) de fraction x et 1 - x



A chaque état est associé une densité d'état  $\rho_{f+d} = \frac{1}{k_B \theta}$

$\rho_K = \frac{1}{k_B T_K}$  et à l'équation  $f + d \rightarrow K$  une constante d'équilibre :

$$\frac{1-x}{x} = \frac{k_B \theta}{k_B T_K}$$

La solution  $x = 1$  n'est possible que si  $\theta = 0$  ce qui conduit à la solution instable d'une densité d'état infinie.

Expérimentalement, les mesures décisives seront :

- L'observation ou non d'une nouvelle structure magnétiques au-dessous de 30 kbar.
- La mesure d'absorption X sous pression.

X.6 - REMARQUE SUR LA COMPARAISON ENTRE STOECHIMETRIE ET EFFET DE  
PRESSION ET PLUS GENERALEMENT ENTRE VALENCE ET PARAMETRE DE  
RESEAU

Nous avons résumé schématiquement sur la figure X 7 en prenant comme variable le paramètre de réseau les variations comparées des résultats obtenus en fonction de la stoechiométrie et sous pression.

- A température ambiante la résistivité et la variation supposée de la valence déduite des mesures de constante de Curie haute température (fig. X.7a et b).
- Dans la région paramagnétique
  - $\partial \rho / \partial \log T$  (fig. X.7c)
  - $\rho_{4.2K}$  (fig. X.7 d)
- Dans la région ordonnée
  - $T_N$  (fig. X.7e)
  - $\rho_{1.6K}$  (fig. X.7f)
  - $\rho$  résiduelle (fig. X.7g)

Si à l'ambiante la résistivité en fonction de  $a_0$  évolue dans le même sens avec la stoechiométrie et la pression il y a dans les autres

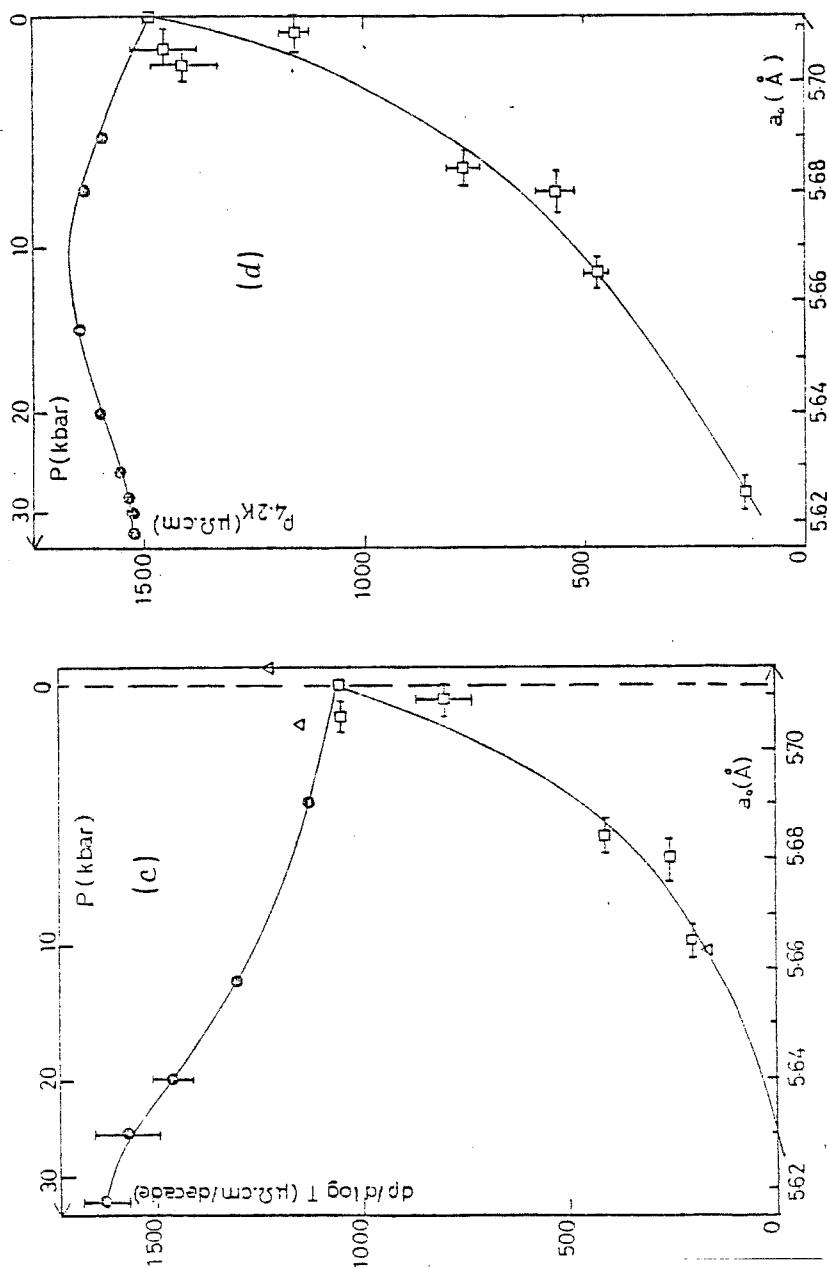


Fig. X.7 - Comparaison stoechiométrie - pression : l'équivalence entre la variation en pression et le paramètre de maille est celle mesurée par Vettier et al (1980) jusqu'à 20 kbar. Nous avons extrapolé cette variation au-delà de 20 kbar.

Légende :  $\square$  variation avec la stoechiométrie

$\bullet$  variation avec la pression du TmSe stoechiométrique (76180,  $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$ )

$\Delta$   $\rho / \rho_0$  Batlogg et al (1979) pour le Tm<sub>87</sub>Se de  $a_0 = 5.6285 \text{ \AA}$  avec  $\rho_0$  normalisée à celle de nos échantillons, soit 174,6  $\mu\Omega\text{cm}$

(a) Résistivité à 300 K

(b) Valence à 300 K - La ligne en pointillé M(8 kbar) correspond aux mesures de Pena (Thèse, 1979) éch. 7719,  $a_0 = 5,709 \text{ \AA}$

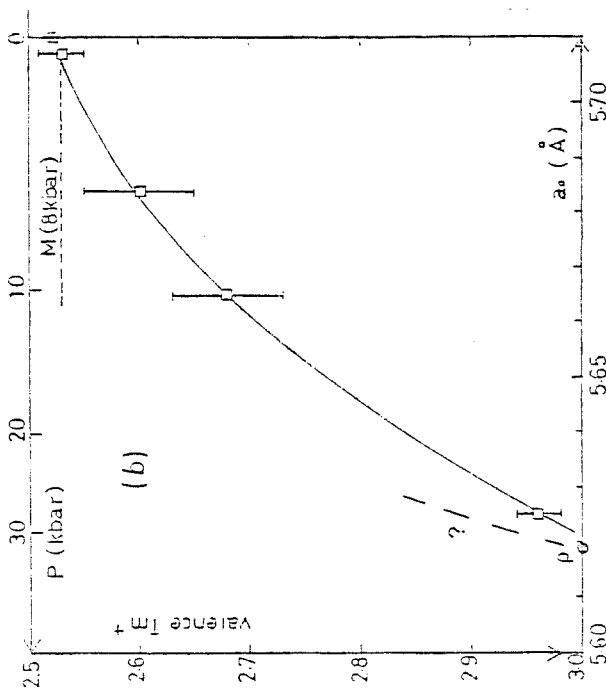
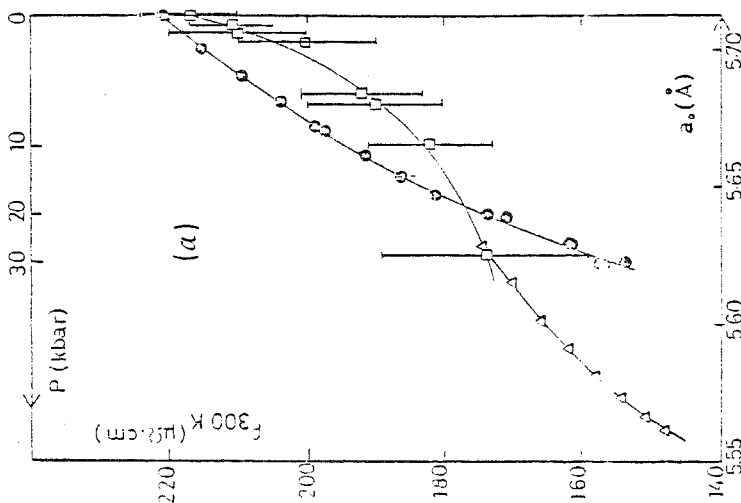
(c) pente logarithmique dans la région paramagnétique

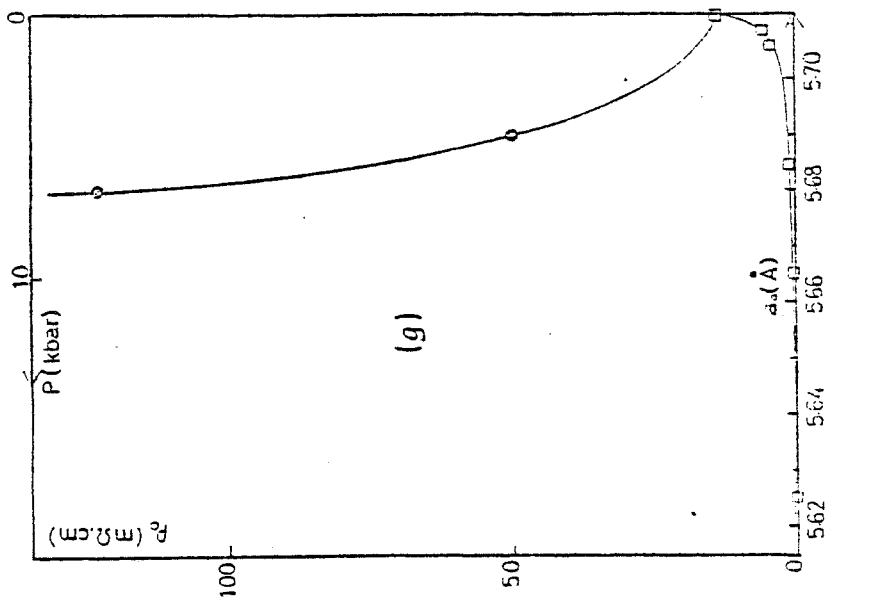
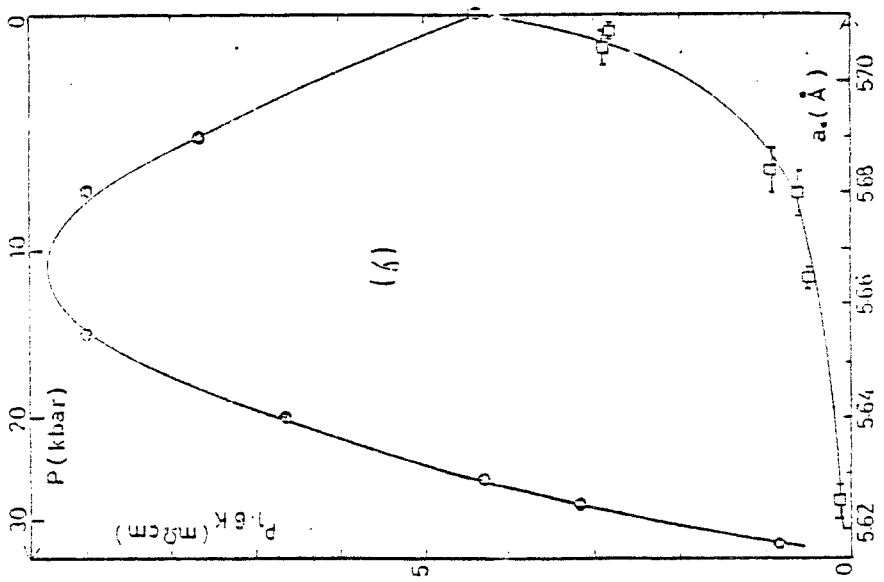
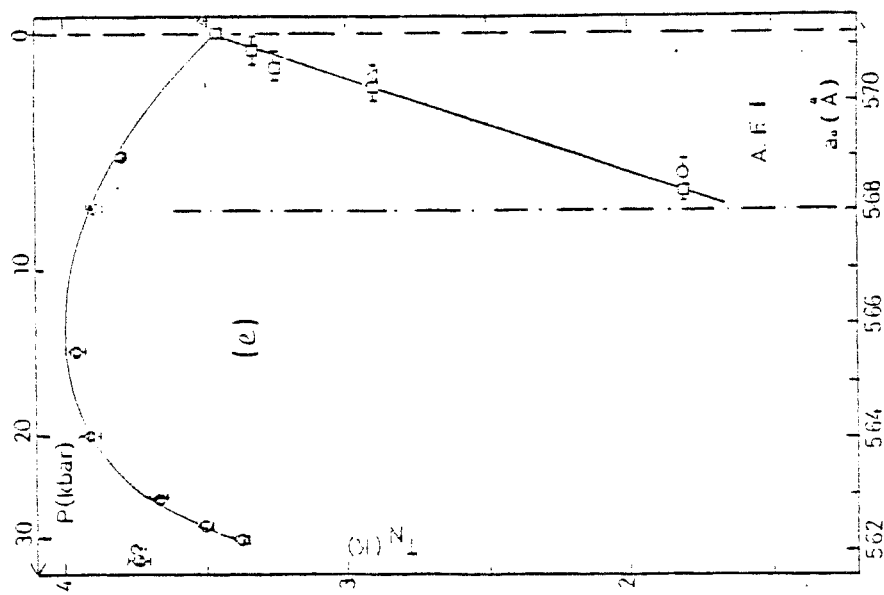
(d) résistivité à 4,2 K

(e) température d'ordre

(f) résistivité à 1,6 K

(g) résistivité résiduelle





- variation avec la stoechiométrie
- variation avec la pression
- △  $T_N$ , Batlogg et al. (1979)

- e) température d'ordre
- f) résistivité à 1.6 K
- g) résistivité résiduelle

propriétés de profondes différences et en général des variations contraires entre effets de pression et écarts à la stoechiométrie.

L'application de la loi de Vegard nous conduirait à relier paramètre de réseau et valence. La valence étant connue, la valeur minimale de la limite unitaire  $\rho_u$  est la valeur maximale obtenue dans le régime paramagnétique compte-tenu de la variation du nombre de porteurs. Ainsi la diminution relative de la pente logarithmique des échantillons non stoechiométriques par rapport à un échantillon stoechiométrique de même  $a_o$  serait alors interprétée comme une diminution de la force de couplage Kondo.

#### X.7 - REMARQUES SUR LES EFFETS DE DILUTION ET RESEAU

Des effets propres de réseau, c'est-à-dire liés à l'invariance par translation apparaissent même dans le régime paramagnétique. Le cas des composés stoechiométriques ne peut sûrement pas s'interpréter comme celui d'une situation homogène liée à la valence. Un schéma hétérogène tel que nous l'avons développé à Rochester (1976) est à envisager. A  $T = 0$ , les ions de Tm sont figés dans une configuration divalente ou trivalente en des sites définis, les ions  $Tm^{3+}$  dans un état singulet ne participent pas à un couplage Kondo, seuls les ions  $Tm^{2+}$  sont alors à considérer. A température finie, on doit tenir compte en plus des fluctuations de valence activées thermiquement et comme nous l'avons mentionné pour TmS des effets de champ cristallin.

Une autre possibilité est de comparer les propriétés du composé stoechiométrique avec celles de l'ion Tm isolé dans une matrice de même paramètre de réseau. C'est l'objet de l'étude que nous avons réalisé TmYSe et décrite dans la thèse de J.M. Mignot (1980). Le tableau ci-dessous indique, normalisées à 100 % d'ions Tm les propriétés caractéristiques des échantillons dilués par rapport à celles du composé stoechiométrique.

	$T_N$	$\frac{\partial \rho}{\partial \log T}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Valence mesurée		
			$C_M$ à 300K	$a_o$	Absorption X
TmYSe	1.4 K	23	2.7	2.8	2.5
TmSe	3.5 K	450	2.5	2.78	$2.58 \pm 0.07$

Si le caractère V.I de l'échantillon dilué est sans ambiguïté, l'attribution de la valence observée dans le composé à l'état dilué est, elle, hypothétique. On remarquera que les températures d'ordre magnétique sont voisines bien que l'extrapolation à partir des dilués corresponde à un ordre "verre de spin". La grande différence apparait dans l'amplitude de la pente logarithmique qui ne peut se comprendre par un simple effet de variation du nombre de porteurs  $p$  par atome : 1 pour l'échantillon dilué 0.5 pour le composé ; dans un modèle de bande rigide la limite unitaire varie comme  $1/p^{4/3}$  ; Une étude systématique des propriétés des alliages  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_2$  et de Ce dans  $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$  a été faite par Steglich et al (1977 et 1980), la notion de pression chimique rend compte de l'ensemble des propriétés expérimentales, c'est-à-dire que la force attribuée au couplage Kondo pour le composé  $\text{CeAl}_2$  peut se déduire par une interpolation des propriétés des alliages dilués de Ce dans  $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$  de même paramètre de réseau comme le confirme la valeur de  $T_K$  du composé  $\text{CeAl}_2$  mesuré directement par une expérience dynamique. Les différences apparentes essentielles avec les alliages  $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$  sont que le composé de cérium  $\text{CeAl}_2$  ne correspond pas à la situation marginale  $N = 1$ , et que les alliages de cérium restent de valence entière. Cependant, des effets plus subtils s'ajoutent comme ceux de l'importance des phénomènes de cohérence entre ions pour des problèmes tel que l'effet Kondo ou plus généralement de valence intermédiaire (couplage électron-phonon par exemple). Si l'on considère les composés de cérium, on constate que  $\text{CeAl}_3$  (Edelstein et al, 1977) et  $\text{CePd}_3$  (Scoboria et al, 1979) paraissent très sensibles aux dopages en lanthane ;  $\text{CeAl}_2$  (Steglich et al, 1979),  $\text{CeSn}_3$  (Maury et al, 1979),  $\text{CeBe}_{13}$  (Kapler et al, 1979) très peu sensibles. Il n'existe pas actuellement de modèle théorique montrant l'importance des effets de cohérence pour le réseau Kondo. C'est là le point essentiel.

Une étude récente particulièrement intéressante est celle des alliages  $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_6$  (Tarascon et al, 1980) où M est un élément divalent tel que Yb, Sr et trivalent tel que La. Dans le cas du divalent aucun électron supplémentaire n'est apporté dans la bande de conduction ; pour celui du lanthane, la substitution amène un électron par atome dans la bande de conduction. Quelles que soient les substitutions effectuées la distance moyenne entre ions Sm augmente. Dans le cas d'une substitution divalente, le rapport  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  mesuré par mesure magnétique diminue ; par contre, pour la substitution trivalente, ce rapport augmente. Tout se passe comme si les électrons du lanthane se localisaient pour donner des cations  $\text{Sm}^{2+}$ .

PRESSURE STUDY OF THE METAL-INSULATOR TRANSITION IN TmSe

M. RIBAUT, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91405 Orsay-Cedex, France

and

J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J. M. MIGNOT, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble, France

and

F. HOLTZBERG, IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10598, USA.

ABSTRACT

High-pressure resistivity measurements on mixed-valent TmSe indicate a new electronic phase transition near 30 kbar at liquid-helium temperature. In the paramagnetic phase, the  $\rho$ -T curve shows unexpectedly small pressure-dependence, in contrast with the predictions of a simple valence-change model. The onset of the antiferromagnetic ordering triggers a metal-insulator transition for pressures in the range 0-30 kbar. The new high-pressure phase is characterized by a steep decrease of the resistivity below 3.7 K at 32.5 kbar.

Much of the experimental and theoretical work in mixed-valent systems has involved pressure-induced valence changes<sup>1</sup>. The most famous example is of course the semiconductor-to-metal transition in SmS, where the average valence of samarium changes precipitously from +2 to about 2.8<sup>2</sup>. In the case of TmSe which is intermediate-valent (IV) at  $p=0$ ,<sup>3</sup> Guertin and coworkers have interpreted their magnetization results as a consequence of an increase in the trivalent character of thulium under pressure, and predicted completion of the  $Tm^{2+} \rightarrow Tm^{3+} + 5d$  conversion near 20 kbar. In their picture, deviations from stoichiometry and external pressure produce similar effects which can roughly be scaled with the values of the lattice parameter  $a_0$ .

In this letter we report the first experimental investigation of the low temperature resistivity of TmSe under hydrostatic pressure up to 32 kbar. The resistivity is a crucial parameter particularly in mixed valence systems where the itinerant electrons are directly related to the ratio of the valence states. Previous studies on  $Tm_xSe$  compounds with varying composition<sup>5</sup> have suggested that at  $P=0$ , the stoichiometric compound is insulating at 0 K. Since, for an integral number ( $n_e$ ) of electron carriers per magnetic center<sup>6,7</sup>, the Kondo lattice model predicts a metal-insulator (MI) transition at 0 K, the crossing from an intermediate valence state (IV) to the trivalent state appears particularly significant. Further comparisons can be made theoretically with the double exchange model developed by Varma<sup>8</sup> and experimentally with the studies performed on nonstoichiometric samples<sup>5,9</sup>.

Our experiments were performed on a nearly stoichiometric sample (sample 1 of Ref. 5,  $a_0=5.712\text{\AA}$ ;  $T_N=3.46\text{ K}$ ) down to 1.5 K in a pressure cell<sup>10</sup> working up to 32.5 kbar then down to 30 mK using a clamp<sup>11</sup> ( $P_{MAX}=6\text{ kbar}$ ) screwed to the mixing chamber of a dilution refrigerator. The thermalization of the sample was checked down to 30 mK by comparing the zero pressure data taken with the sample either in the clamp or immersed in the dilute  $^3\text{He}-^4\text{He}$  phase inside the mixing chamber.

The room temperature resistivity, in accord with earlier results of Batlogg et al<sup>9</sup> decreases with an initial rate of  $-1.26\%/kbar$ . Figure 1 shows the variation of  $\rho$  between 100 K and



$T_N$  for several applied pressures. When the temperature decreases, the reduction of  $\rho$  under pressure is overcompensated by an enhanced negative temperature coefficient. As a consequence, the curves cross one another between 15 and 35 K. The slope  $\left| \frac{d\rho}{dT} \right|$  increases quasi-linearly from 0.46 m $\Omega$ cm at  $P=0$  to 0.63 m $\Omega$ cm at 20 kbar (inset b); at higher pressures, the variation becomes slower, most likely due to the approach to the 3+ state. The most surprising feature of these results is that, even at the maximum pressure of 32.5 kbar, the resistivity of TmSe differs drastically from that of normal trivalent ions in compounds such as  $Gd^{3+}Se$ .<sup>12</sup> This is in contrast to the earlier magnetization work<sup>4</sup> from which thulium was predicted to become trivalent near 20 kbar. In particular, we want to emphasize the difference between the effects of pressure and deviations from stoichiometry<sup>5,9</sup>. In the latter case the decrease of the lattice parameter and then of the divalent admixture was accompanied by a strong reduction of the resistivity anomaly. Our results are in good accord with recent neutron diffraction experiments<sup>13</sup> which yield an anomalously large compressibility, characteristic of the IV state, even at 20 kbar. At all pressures  $\rho(4.2\text{ K})$  roughly corresponds to the largest possible resistivity for 100% independent scattering centers in a metal assuming a maximum cross section (unitary limit). This would indicate that TmSe in all measured pressure ranges is near an electronic instability; the appearance of the antiferromagnetic ordering at  $T_N$  leads to an insulating phase as long as the IV character (the d-f mixing) is sufficiently strong ( $P < 30$  kbar) and to a metallic phase for  $P = 32$  kbar.

The results in the antiferromagnetic (AF) phase are shown in figure 2. Around  $T_N$ , all the data points are not shown but are represented by the full lines. In the following, the Neel temperature will be defined as at zero pressure by the position of the resistivity jump which coincides with the susceptibility peak (at zero pressure the difference in  $T_N$  defined by the peak in  $\frac{\partial\rho}{\partial T}$  or the jump of  $\rho$  is less than -0.05 K). The pressure dependence of  $T_N$  is in agreement with the preliminary results reported by Vettier et al<sup>13</sup> from neutron diffraction experiments. The initial increase is followed by a turnover at the highest applied pressure of 20 kbar. Up to 13 kbar,  $T_N$  increases with pressure with an initial slope  $dT_N/dP =$

+0.085±0.010 K/kbar (insert a) in accord with previous susceptibility<sup>4</sup> and neutron diffraction measurements. Simultaneously, the amplitude of the resistivity jump is enhanced, and on cooling to very low temperature,  $\rho(T)$  rises much faster than at ambient pressure (inset b). It is important to realize the magnitude of this effect: at 30 mK, the resistivity at 6 kbar reaches 0.12  $\Omega\text{cm}$ , one order of magnitude larger than at  $P=0$ , and nearly two orders of magnitude larger than  $\rho(T_N)$  and than the residual resistivity reported for the nonstoichiometric sample<sup>3</sup> of Ref. 5 with the same lattice parameter. At higher pressures, 13 kbar <  $P$  < 29 kbar, both  $T_N$  and the resistivity anomaly in the A.F phase decrease gradually. At 20 kbar the data fall substantially below the curve at  $P=0$ . Finally, at 32.5 kbar, a sudden change occurs: the resistivity now decreases rapidly below 3.7 K from 1.4 m $\Omega\text{cm}$  to 0.8 m $\Omega\text{cm}$  near 1.5 K and the estimated ordering temperature,  $T^*$ , defined by the inflection point of  $\frac{\partial\rho}{\partial T}$  is higher than at 30 kbar.

We have shown that in TmSe, the onset of the type I AF structure is always accompanied by an electronic transition into a semiconducting state for pressures between 0 and 30 kbar. The presence of a maximum in the variation of  $T_N$  with pressure is a very singular feature : in the microscopic model of TmSe proposed by Varma<sup>8</sup>, one would rather expect a steady increase of  $T_N$ , due to the gradual weakening of the ferromagnetic double-exchange interactions as the concentration of divalent admixture decreases. We believe that the maximum of  $T_N$  is the consequence of the interplay between two phenomena: i) the magnetic coupling among the thulium moments and ii) a hybridization mechanism which favors the emergence of a non-magnetic ground state: similar situations are encountered in the magnetically ordered "Kondo lattice" compounds<sup>7</sup>, and in antiferromagnetic Mott insulators<sup>14</sup>.

Furthermore, the amplitude of the very low temperature resistivity anomaly appears to be strongly correlated with the variation of the ordering temperature under pressure. For example, the values of the resistivity at 1.6 K (Fig. 2) go through a maximum at approximately the same pressure as  $T_N$ . Quantitatively, the resistivity in the ordered phase at any pressure cannot be described by a simple activation law  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$ . However, if we intro-

duce explicitly the magnetic character of the transition by taking  $\Delta = \Delta(T)$  proportional to the intensity of the (100) magnetic line observed in Ref. 13:  $\Delta(T) = \Delta(0)I(T)/I(0)$ , we obtain a good fit for the resistivity between  $T_N$  and  $0.5 T_N$  with  $\Delta(0) = 2.3$  K, 3.2 K and 2.5 K for  $P = 0, 6$  and 20 kbar, respectively. These values for the energy of the gap reflect the occurrence of a maximum in the insulating character of AF TmSe at about 10 kbar. Below  $0.5 T_N$ , such an analysis fails, but a  $\ln \rho$  versus  $\ln T$  plot shows a power law dependence of  $T^{-\alpha}$  with  $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6$  for  $P = 0, 4, 6$  kbar, respectively. The physical origin could be related to the presence of disordered centers (vacancies, impurities) in an insulating state<sup>15</sup>. The possibility of an intrinsic number of self trapped defects may be an open question.

The metal insulator transition cannot be regarded as an example of a Slater type insulator<sup>16-17</sup>. The opening of a very small gap in all directions of  $k$  space seems very unlikely here<sup>18</sup>. The IV character emphasizes the role of d-f hybridization and in the case of TmSe of magnetic correlations.

The magnetic behavior of TmSe is characterized at low temperature by a Curie law, Korringa relaxation and a Log  $T$  increase of the resistivity in the paramagnetic regime just above  $T_N$ . All these properties seem to correspond to the picture of a localized moment interacting with the conduction electrons via a Kondo type exchange hamiltonian. The relevance of Kondo lattice models<sup>5-7</sup> is therefore an appealing possibility for the gap opening. However, its disappearance when the validity of such a model is apparently fulfilled [ $n_e = 1$ ] raises questions of the microscopic basis of the Kondo lattice approach or of a change in the magnetic structure which must be checked by neutron diffraction experiments. We point out the difficulty of extrapolating the Kondo effect of a single impurity to the lattice case without including the IV phenomena. The Kondo effect for a single impurity is due to the combined spin and orbit resonant scattering produced by the impurity center; extrapolation to a lattice involves the coupling between 4f localized and 4f delocalized states, i.e. the IV phenomena. Further theoretical investigation must prove the microscopic basis of the Kondo lattice and its range of applicability<sup>19</sup>.

Our observation of the disappearance of the MI transition at 32.5 kbar in the vicinity of the pressure change to the trivalent state emphasizes the central role of the d-f hybridization. The occurrence of a gap due to such a mechanism, first suggested by Coqblin and Blandin<sup>20</sup> and discussed by Mott<sup>21</sup>, has been studied recently in more detail by Martin and Allen<sup>22</sup> for the special case of SmB<sub>6</sub> where the gap opening appears now well established<sup>23,24</sup>. In agreement with the prediction of Martin and Allen<sup>22</sup> a gap doesn't occur for the rocksalt crystals of TmSe in its paramagnetic and induced ferromagnetic phases<sup>5</sup>; it occurs in the AF state due to the symmetry breaking<sup>22</sup>. In contrast, the compound TmS is close to the 3+ state and is metallic<sup>3</sup>. It must be pointed out that the order of magnitude of the quasilogarithmic increase of the paramagnetic resistivity observed for TmSe and for the collapsed phase of SmS at low pressure below 50 K<sup>25</sup> are similar. The recent conclusion of Stevens<sup>26</sup> that low excited states of IV SmS form a continuum must be confirmed by further experiments.

In summary, our results indicate that the valence change in TmSe is less sensitive to pressure, than previously assumed, and quantitatively different from the effect of non-stoichiometry. They do not support the double exchange picture and the Kondo lattice model. They suggest a strong competition between magnetic interactions and hybridization processes in the vicinity of  $T_N$ . They are in agreement with the conclusions of Martin and Allen<sup>22</sup> and Coqblin et al.<sup>27</sup> that a gap is unlikely in a ferromagnetic IV state and may not be precluded in an AF phase. Finally, they provide the first experimental evidence for a new metallic ground state above 30 kbar which should stimulate further investigation of the field phase diagram of TmSe under pressure and of the pressure change of the crystal field.

We are grateful to Dr. D. Jerome for providing access to the high-pressure facilities, and to Dr. R. Tournier for permanent support and interest in this study. This work is a common part of the Doctorat d'Etat theses presented by F. Lapierre and J.M. Mignot to the Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, France. The Centre de Recherches sur les Tres Basses Temperatures is associated with the Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, France.

#### References

- (1) A. JAYARAMAN, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare-Earths*, Edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979) Vol. 2, p. 575.
- (2) A. CHATTERJEE, A.K. SINGH and A. JAYARAMAN, *Phys. Rev. B* **6**, 2285 (1972).
- (3) E. BUCHER, K. ANDRES, F.J. Di SALVO, J.P. MAITA, A.C. GOSSARD, A.S. COOPER and G.W. HULL, Jr., *Phys. Rev. B* **11**, 500 (1975).
- (4) R.P. GUERTIN, S. FONER and F.P. MISSEL, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 529 (1976).
- (5) P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, R. TOURNIER, and F. HOLTZBERG, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 304 (1979).
- (6) R. JULLIEN, P. PFEUTY, A.K. BHATTACHARJEE and B. COOBLIN, *J. Appl. Phys.* **50**, 7555 (1979).
- (7) C. LACROIX and M. CYROT, *Phys. Rev. B* **20**, 1969 (1979), and C. LACROIX Thesis Grenoble (1979);
- (8) C.M. VARMA, *Solid State Commun.* **30**, 537 (1979).
- (9) B. BATLOGG, H.R. OTT, E. KALDIS, W. THÖNI and P. WACHTER, *Phys. Rev. B* **19**, 247 (1979).
- (10) R. DEPLACE, G. MALFAIT and D. JEROME, *Rev. Phys. Appl.* **11**, 327 (1976).
- (11) M. RIBAUT, *Ann. Physique* **2**, 53 (1977).
- (12) F. HOLTZBERG, D.C. CRONEMEYER, T.R. McGUIRE and S. von MOLNAR, *Proc. 5th Mat. Res. Symp. NBS Spec. Publ. 364* (1972) p. 637; R. HAUGER, E. KALDIS, G. von SCHULTHESS, P. WACHTER and Ch. ZÜRCHER, *J. Magn. and Magn. Mat.* **3**, 103 (1976).

- (13) C. VETTIER, J. FLOUQUET, F. HOLTZBERG and J.M. MIGNOT, ICM'79 (München), J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 987 (1980).
- (14) J.B. GOODENOUGH in Prog. Solid State Chemistry 5, 145 (1971).
- (15) Recently, KOBAYASHI et al. (S. KOBAYASHI, T. MONDEN and W. SASAKI, Solid State Commun. 30, 661 (1979)) have measured  $T^{-\alpha}$  resistivity variations in heavily doped silicon at very low temperature.
- (16) D. ADLER, Rev. Mod. Phys. 40, 714 (1968).
- (17) J.C. SLATER, Phys. Rev. 82, 538 (1951).
- (18) This difficulty was brought to our attention by Sir Nevil MOTT.
- (19) Y. KURATA, J. Phys. F. Metal Phys. 10, 893 (1980).
- (20) B. COOBLIN and A. BLANDIN, Adv. Phys. 17, 281 (1968).
- (21) N.F. MOTT, Phil. Mag. 30, 403 (1974).
- (22) R.M. MARTIN and J.W. ALLEN, J. Appl. Phys. 50, 7561 (1979).
- (23) J.W. ALLEN and R.M. MARTIN, J. Physique 41, C5-171 (1980).
- (24) J.W. ALLEN, B. BATLOGG and P. WACHTER, Phys. Rev. B20, 4807 (1979).
- (25) S.D. BADER, N.E. PHILIPPS and D.B. McWHAN, Phys. Rev. B7, 4686 (1973).
- (26) K.W.H. STEVENS, J. Phys. C: Solid St. Phys. (13)L 539 (1980).
- (27) B. COOBLIN, A.K. BATTACHARJEE and R. JULLIEN, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 995 (1980).

## FIGURE CAPTIONS

Fig. 1: Resistivity of TmSe under pressure in the paramagnetic phase.

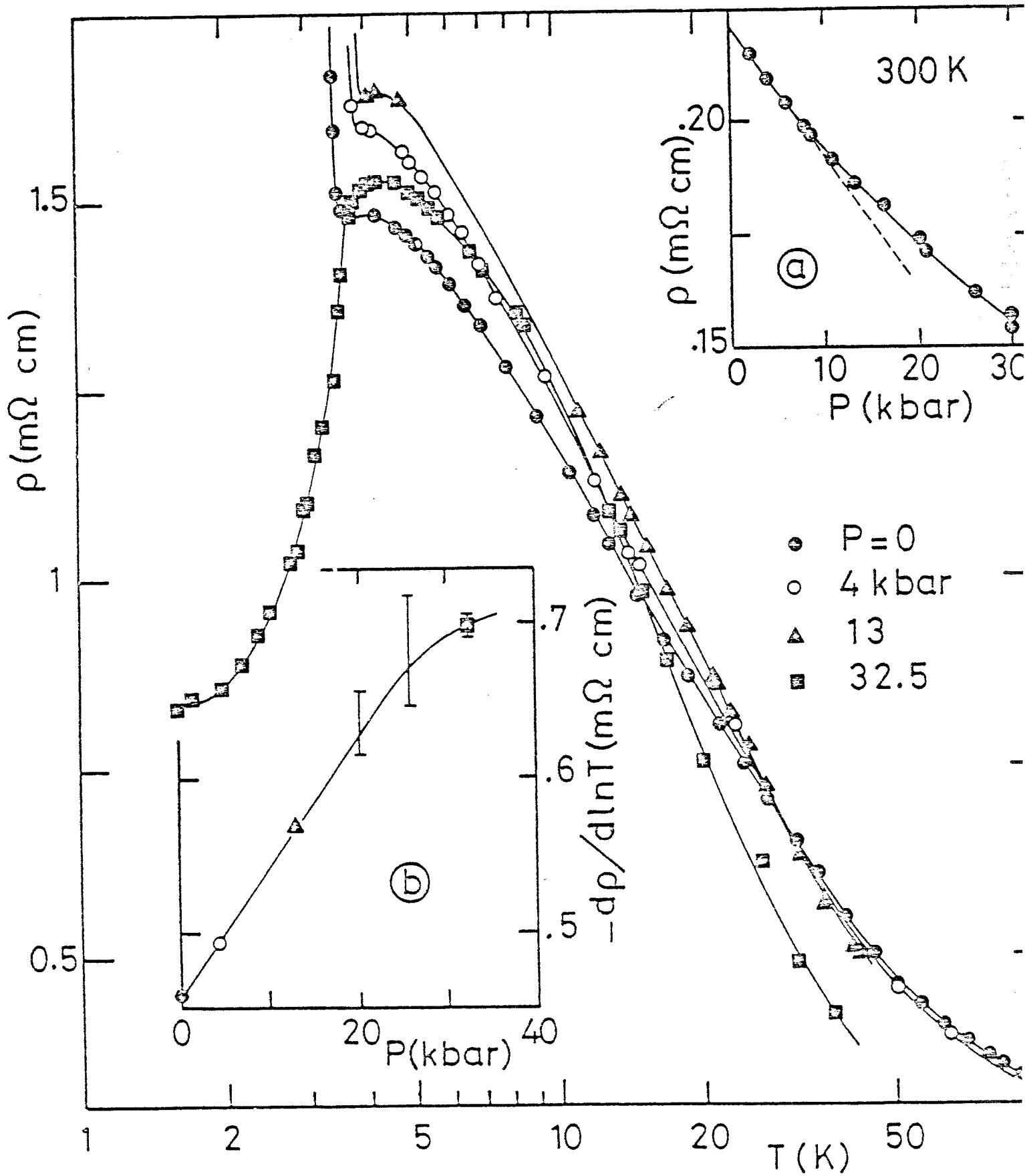
Inset a:  $\rho$  (300 K) vs pressure

Inset b:  $\ln T$  slope vs pressure

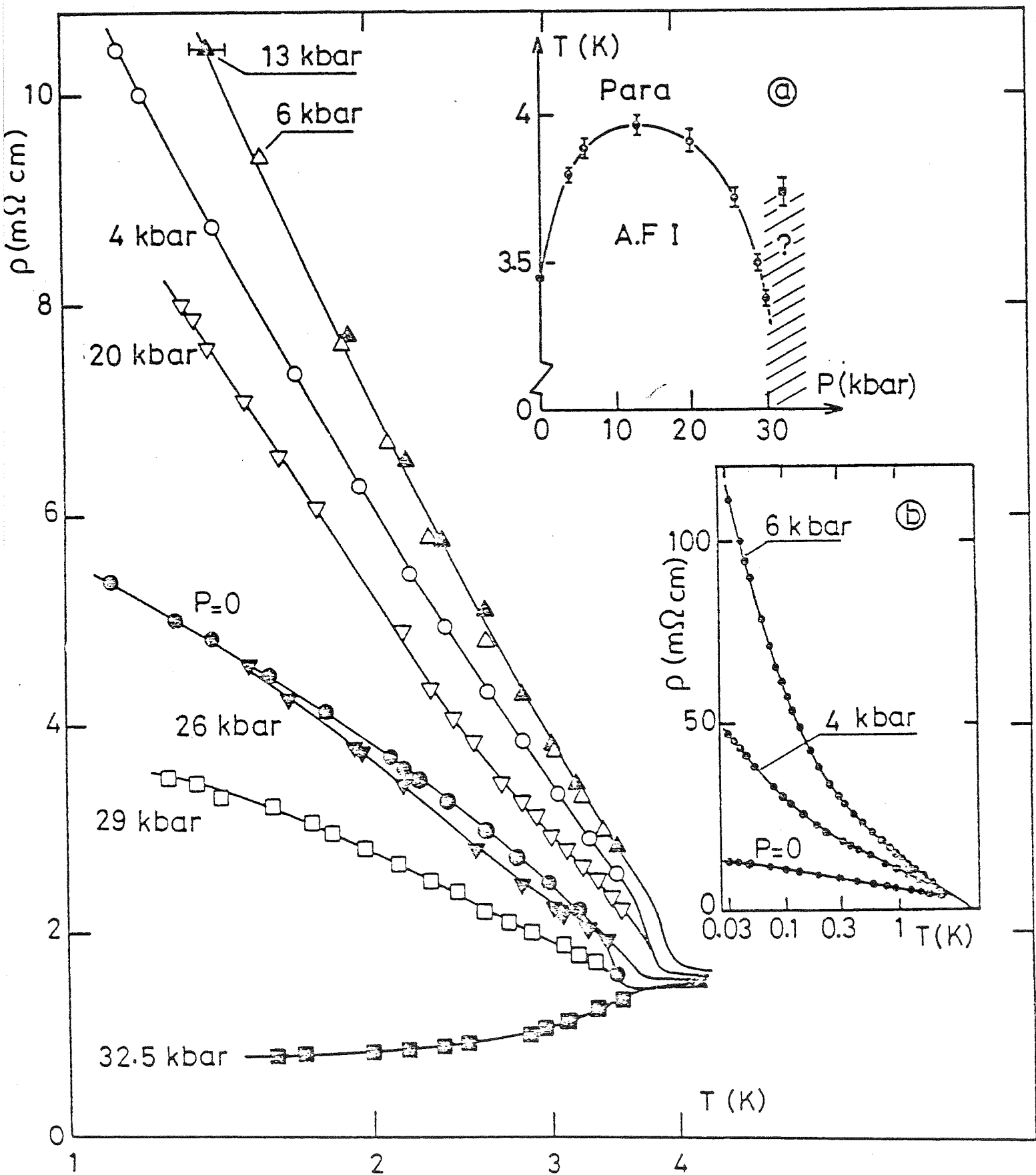
Fig. 2: Resistivity of TmSe under pressure in the antiferromagnetic phase.

Inset a: magnetic phase diagram of TmSe under pressure; the new "metallic" region ( $T < T^*$ ) is tentatively sketched by the hatched area.

Inset b: very low temperature data.









## C H A P I T R E   X I

### LE SYSTEME TmSe-TmTe

Comme nous l'avons souligné au chapitre II dans le composé TmTe, la valence du Tm est 2 ; dans TmSe elle est d'environ 2,5. Pour faire varier la valence vers l'état divalent une possibilité est de tenter d'opérer sur les composés  $TmSe_{1-x}Te_x$  en espérant que le problème pourra se réduire à un simple effet de pression chimique sans effets d'environnement locaux rendant alors la situation inhomogène. C'est l'approche du groupe de Zürich tendant à prouver la validité du modèle de double échange.

Dans ce chapitre, après un rappel des valeurs de la résistivité de TmTe, nous présenterons le système TmSe - TmTe : son intérêt et ses principales propriétés telles qu'elles apparaissent à partir de l'étude extensive de Kaldis et al (1979a,b, 1980a,b) et de Batlogg et al (1979b,c, 1980) puis de nos mesures et des informations complémentaires ou contradictoires qu'elles apportent. Enfin, nous discuterons ces résultats face au modèle de double échange et nous comparerons la transition métal-isolant avec celle d'autres systèmes,

#### XI.1-RAPPEL DES PROPRIETES DE TRANSPORT DE TmTe

Des résultats de Bucher et al (1975), Clayman et al (1977), Jayaraman et al (1970) et Batlogg et al (1979b et c), il ressort que la résistivité à l'ambiante de TmTe et sa variation en température (fig. II.10) dépendent fortement du paramètre de maille (donc vraisemblablement de la stoechiométrie avec d'autres effets possibles dûs à des défauts ou à des impuretés). Nous avons rassemblé dans le tableau XI.1 les différentes valeurs de résistivités de TmTe publiées à ce jour.

Tableau XI.1

	Bucher et al 1975	Clayman et al 1977 ech de Bucher n°1   ech n°2		Jayaraman et al 1970	Batlogg et al 1980
$a_0$ (Å) <sup>(1)</sup>	6,364 ±0,002	6,364 ±0,002	6,29 ±0,02	6,32 ±0,02	6,34 ~ 6,35
$\rho_{300 K}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	14	59,7	2,3	0,1	0,5 à 1 50
$\Delta E$ (eV)	0,20 <sup>(2)</sup>	0,3 <sup>(3)</sup>	0,16 <sup>(3)</sup>	0,03 <sup>(3)</sup>	0,32±0,03 <sup>(4)</sup>

(1)  $a_0$  relevé sur les diagrammes publiés par Kaldis et al. (1979a, b, 1980b).

(2)  $\Delta E$  déterminé à partir de  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$  pour  $250 K \lesssim T \lesssim 300 K$ .

(3) déterminé dans la même gamme de température que précédemment, mais en écrivant  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/2kT)$ .

(4) calculé à partir de  $\rho_{300 K} = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$ , en prenant  $\rho_0 = 200 \mu\Omega \text{cm} = \rho_{300 K}$  des échantillons métalliques.

N.B. : Par mesures optiques, Suryanarayanan et al. (1975) ont obtenu  $\Delta E = 0,35 \text{ eV}$ .

## XI.2-LE SYSTEME $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ - PREPARATION-PARAMETRE DE MAILLE - VALENCE

XI.2.1-La métallurgie de ce système a été étudiée principalement par Kaldis et al (1979a, b, 1980a, b). La figure XI.1 montre les valeurs de  $a_0$  publiées par Kaldis et Fritzier (1980b) auxquelles nous avons ajoutées celles obtenues par F. Holtzberg. Les droites en tirets représentent les lieux de valence constante si le système suit la loi de Végard. On distingue sur ce graphique plusieurs régions : pour  $x \lesssim 0,2$  les échantillons conservent la couleur de  $\text{TmSe}$ , qui va de cuivre à  $x = 0$  à violet pour  $x \approx 0,2$  en passant par pourpre, comme dans les  $\text{Tm}_x\text{Se}$  lorsqu'on fait croître  $x$ . Les valeurs de  $a_0$  indiquent que la valence doit rester intermédiaire. Kaldis et al trouvent que, pour  $x \gtrsim 0,5$ , la valence déduite de  $a_0$  est toujours égale à 2 comme pour  $\text{TmTe}$  et la couleur des alliages est alors gris ou noir. Il doit donc y avoir transition d'un état métallique à un état isolant pour  $x$  compris entre 0,2 et 0,5, ce qui sera confirmé par les mesures physiques.

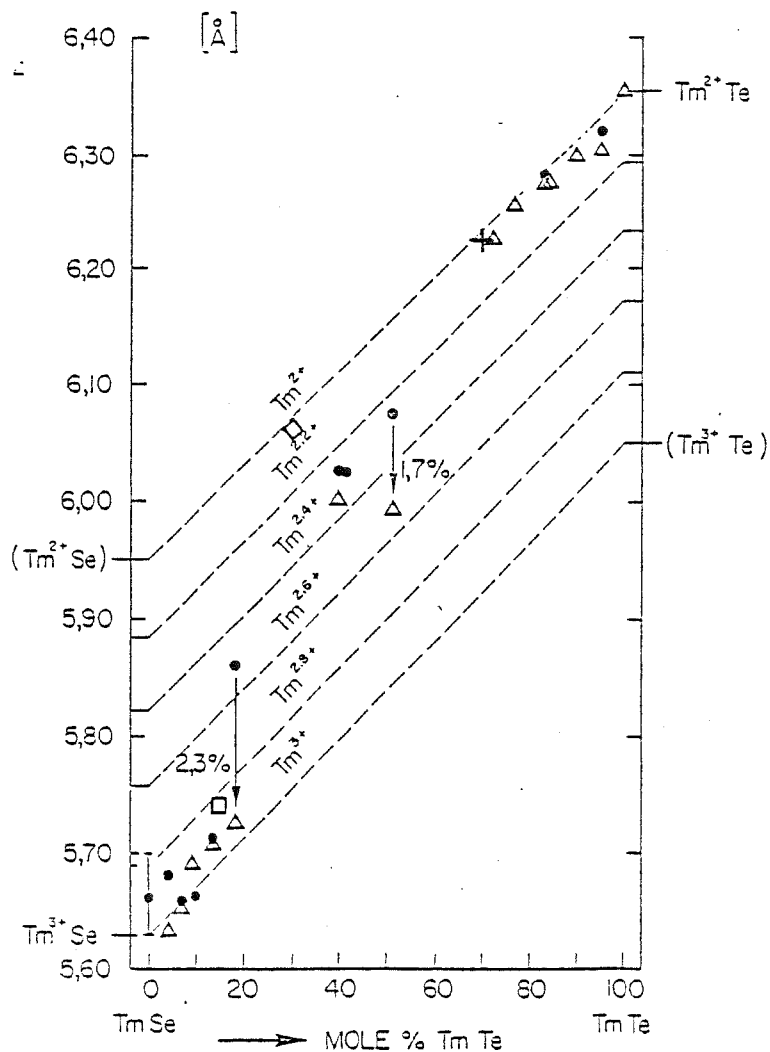


Fig. XI.1 - Paramètre de maille des alliages du système  $TmSe_{1-x}Te_x$  d'après Kaldis et Fritzler (1980b) :

● Mesures sur des monocristaux au moyen d'une chambre de Gandolphi  
 △ Diagrammes de Debye-Scherrer (poudres); la loi de Vegard est figurée par les droites en tirets.

Les symboles □, ◇ et + représentent les paramètres de maille des alliages que nous avons étudiés.

D'après Kaldis et al, le réseau est très instable et très sensible à un effet de pression dans la région  $0,2 \lesssim x \lesssim 0,5$  : ces auteurs mentionnent que, lorsqu'ils mesurent  $a$ , directement sur des monocristaux (ronds noirs de la figure XI.1), ils obtiennent une valeur plus élevée que lorsqu'ils effectuent la mesure sur des poudres obtenues par broyage de ces cristaux (triangles blancs). On verra que F. Holtzberg a préparé

un échantillon  $\text{TmSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  mais qui, d'après son paramètre de maille est pratiquement  $2+$ .

Notons encore plusieurs problèmes métallurgiques signalés par Kaldis et al (1980b) : ces auteurs mesurent toujours une densité plus faible que celle calculée à partir de la valeur de  $a_0$ , sauf pour  $x \approx 0,2$ . L'écart est maximum pour  $0,05 \lesssim x \lesssim 0,1$  et  $x \gtrsim 0,5$  et correspond alors à près de 8 % de sites vacants. D'après leurs analyses chimiques et expériences de fluorescence de rayons X, ces lacunes seraient des paires de Schottky (lacunes d'anions et de cations à la fois). Enfin, Kaldis et al (1980b) observent dans les échantillons de faible concentration ( $x \lesssim 0,2$ ) de petits précipités d'une phase grise, de composition identique à celle de la matrice. Les alliages concentrés en Te ( $x \gtrsim 0,5$ ) contiennent également des précipités.

XI.2.2-Les mesures de susceptibilité de Batlogg et al (1979b,c)  
ont confirmé que, dans les alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , le Tm est de valence intermédiaire pour  $x \lesssim 0,2$  et de valence 2 pour  $x \gtrsim 0,5$ . La susceptibilité du composé  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  suit, comme TmSe, et dans la même région de température, une loi de Curie-Weiss mais avec une température de Curie paramagnétique relativement faible :  $\theta = -17$  K ; Batlogg et al (1979b) en déduisent un moment effectif  $p_{\text{eff}} = 5,87 \mu_B$  par Tm, soit une valeur assez proche de celle de TmSe stoechiométrique ; cela donne une valence voisine de 2,5, en accord cette fois avec celle déduite de la valeur de  $a_0$  par la loi de Végard. L'alliage  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  présente à basse température, une aimantation spontanée ; cela sera exposé plus loin. La susceptibilité d'un alliage  $\text{TmSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , mesurée également par Batlogg et al (1979c) obéit à une loi de Curie au-dessus de 100 K ( $\theta_p = \pm 0,5$  K) avec  $p_{\text{eff}} = 4,73 \mu_B/\text{Tm}$ , très proche de la valeur 4,54 de l'ion libre  $\text{Tm}^{2+}$ . Batlogg et al ne trouvent aucun ordre magnétique entre 300 K et 1,5 K.

XI.2.3-Nous avons étudié trois alliages monocristallins  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$   
de composition nominale  $x = 0,15$ ,  $x = 0,3$  et  $x = 0,7$  préparés par F. Holtzberg, qui a déterminé leur paramètre de maille (fig. XI.1). Le premier se situe dans le groupe des échantillons métalliques en accord avec les valeurs de Kaldis et al ; les deux autres sont pratiquement sur la droite de valence 2, donc dans la région des alliages semiconducteurs.

Ce résultat semble inattendu pour  $x = 0,3$  compte tenu de ce que Kaldis et al affirment que les échantillons de la région  $0,2 \lesssim x \lesssim 0,5$  sont ins- tables. Il sera pourtant confirmé par les mesures de résistivité.

Nous avons mesuré la susceptibilité des alliages de composition  $x = 0,15$  et  $x = 0,3$  entre 4,2 K et 1,25 K en alternatif dans une mutuelle non étalonnée. On verra que le premier présente une transition antiferro- magnétique, et non pas ferromagnétique comme observée par Batlogg et al. Par contre, aucune transition n'apparaît dans le second (fig. XI.2) en accord avec ce qu'observent ces auteurs pour les échantillons semiconducteurs.

Nous allons maintenant présenter nos résultats en les comparant à ceux de Batlogg et al. Les principales caractéristiques des échantil- lons que nous avons étudiés ainsi que celles des échantillons de Batlogg et al. sont indiquées dans le tableau XI.2.

### XI.3 - RESISTIVITE DES ALLIAGES $TmSe_{1-x}Te_x$ CONCENTRES ( $x \gtrsim 0,3$ )

Le groupe de Zürich a publié la résistivité de deux échantillons de cette famille : un alliage  $TmSe_{0,5}Te_{0,5}$  (Batlogg et al 1979c, fig. XI.3a) et un alliage  $TmSe_{0,17}Te_{0,83}$  (Batlogg et Wachter 1980, fig. XI.3b).

Nous avons pour notre part mesuré deux échantillons de composi- tion nominale  $x = 0,3$  et  $x = 0,7$ . Leur résistivité est représentée sur les figures XI.4a et b sous la forme  $\log \rho$  en fonction de  $1/T$ . A l'ambiante, nos valeurs présentent un accord satisfaisant avec celles de Batlogg et al :  $\rho(300 \text{ K})$  croît exponentiellement avec la concentration de Te (tableau XI.2 et fig. XI.5a). Pour tous les échantillons, on voit une courbure de  $\log \rho$  au-dessous de 250 à 230 K et il est difficile de définir une véritable loi d'activation. On peut tenter de calculer une valeur de  $\Delta E$  à partir de la portion de courbe située immédiatement au-dessous de 300 K. Les valeurs ainsi obtenues, à partir de nos résultats comme de ceux de Batlogg et al sont cohérentes entre elles et augmentent linéairement avec la concentra- tion de Te, mais sont 3 à 4 fois inférieures à celles déterminées par Batlogg et al par d'autres méthodes (cf. tableau XI.2 et fig. XI.5b).

TABLEAU XI.2

Caractéristiques des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 

	METAL			SEMICONDUCTEUR		
	K	H	K	H	K	K
Préparateur						
x	0,09	0,15	0,17	0,3	0,5	0,83
$a_0$ (Å)	5,69 ? (1)	5,74	5,85 ? (1)	6,063	6,07 ? (1)	6,28 ? (1)
$P_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{B}$ )			5,87		4,73	4,96
$\rho_{300\text{ K}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )		$2,03 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$ (2)	0,01	0,25	12
$T_{\text{max}}$ de $\rho$ (K)		$\approx 2,2$	5 à 5,5			
$\Delta E$ (meV)				20 (3)	45 (3) 170 (5)	95 (3) 250 (4)
						0,32 (5)

K = Kaldis (monocristaux ou polycristaux), H = Holtzberg (monocristaux).

- (1) Batlogg et al ne mentionnent pas explicitement les valeurs de  $a_0$  de leurs échantillons. On peut supposer que ce sont celles reportées par Kaldis et al (fig. XI.1).
- (2) Valeurs données dans la référence Batlogg et al, 1979b ; les mêmes auteurs mentionnent par ailleurs (1979c)  $\rho(300\text{ K}) = 120 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , valeur tellement différente de toutes les autres qu'elle paraît erronée d'un facteur  $\approx 2$ .
- (3) Valeur obtenue à partir de  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$  pour  $300 < T \lesssim 230\text{ K}$ .
- (4) Idem, mais pour  $400 \lesssim T \lesssim 550\text{ K}$ .
- (5) Valeur obtenue à partir de mesures de  $\rho(300\text{ K})$  sous pression qui décroît de 0,17 décade par kbar (Batlogg et al, 1979c) ou à partir de  $\rho(300\text{ K}) = \rho_0 \exp(\Delta E/k300)$  en prenant  $\rho_0 = 200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  (Batlogg et Wachter 1980).
- (6) Les deux valeurs sont mentionnées par Batlogg et al (1979c, 1980).



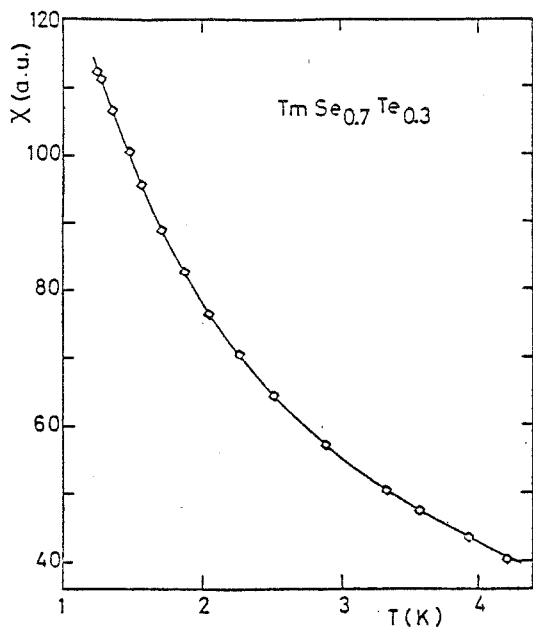


Fig. X1.2 - Susceptibilité alternative de l'alliage  $TmSe_{0.7}Te_{0.3}$  entre 1,25 et 4,2 K (unités arbitraires).

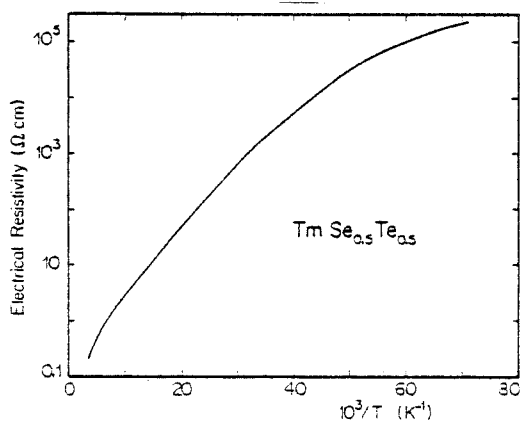
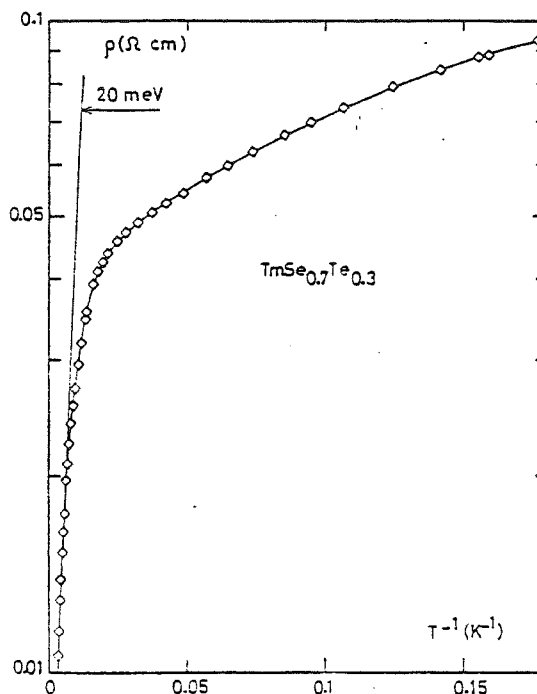


Fig. X1.3a - Logarithme de la résistivité en fonction de  $10^3/T$ , d'un alliage  $TmSe_{0.5}Te_{0.5}$  d'après Batlogg et al (1979c).

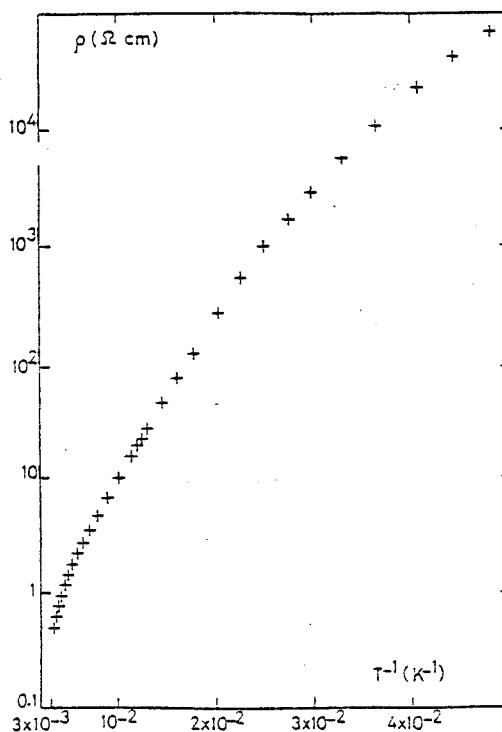


Fig. X1.4a - Résistivité (en échelle logarithmique) en fonction de  $1/T$  de l'alliage  $TmSe_{0.7}Te_{0.3}$ .

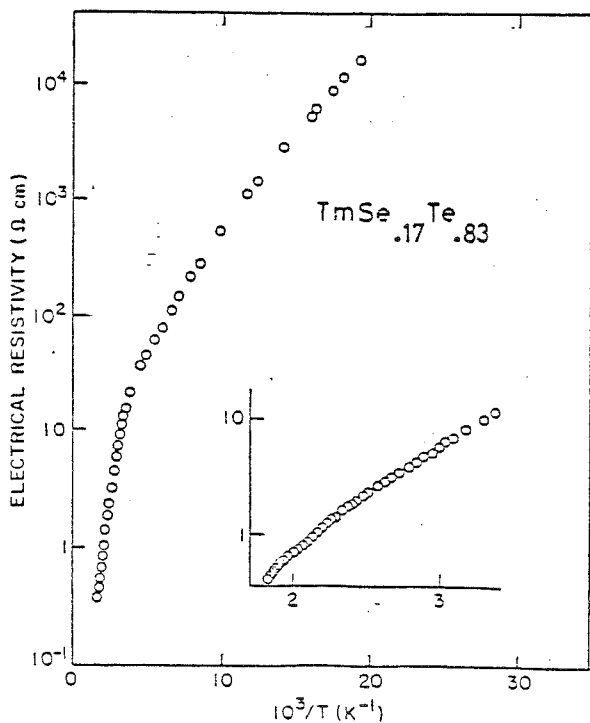


Fig. X1.4b - Même tracé pour l'alliage  $TmSe_{0.3}Te_{0.7}$ .

Fig. X1.3b - Même diagramme que celui de la fig. X1.3a, pour un alliage  $TmSe_{0.17}Te_{0.83}$  d'après Batlogg et Wachter (1980).

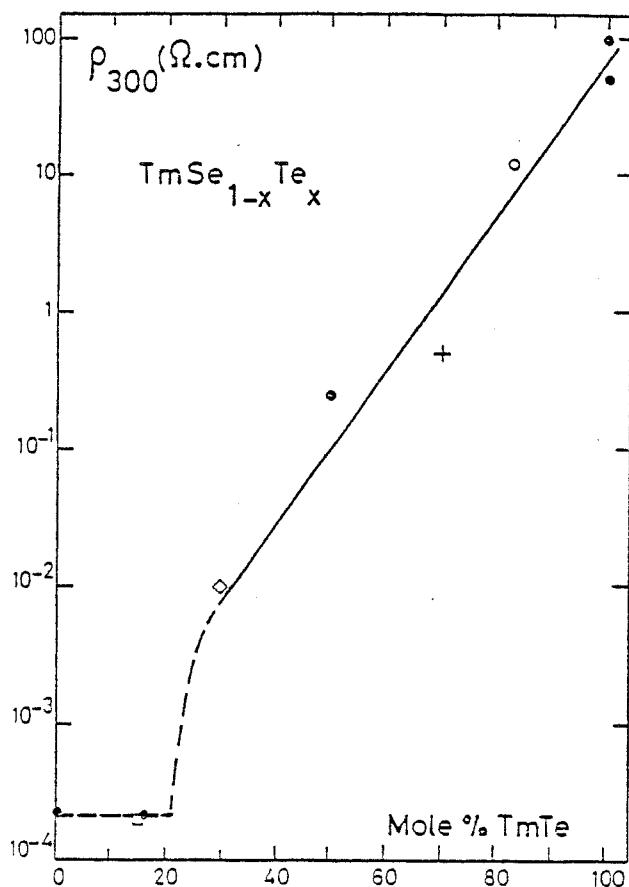


Fig. X1.5a - Résistivité à l'ambiante des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  en fonction de la concentration. Noter l'échelle logarithmique de  $\rho_{300}$ .

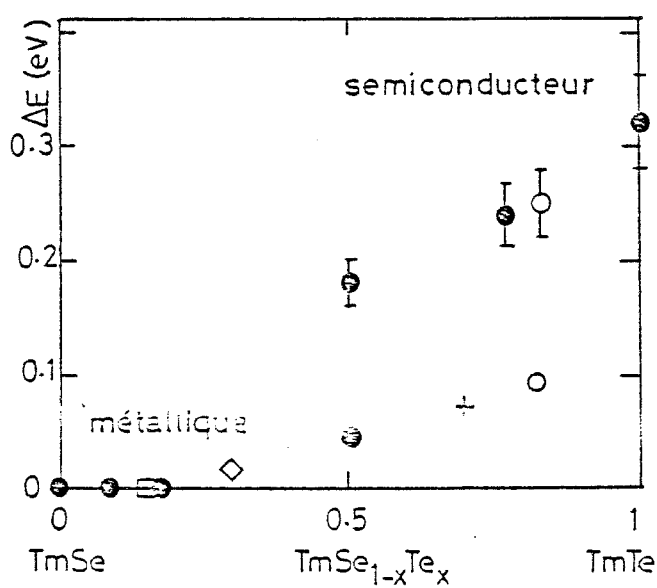


Fig. X1.5b - Variation du gap avec la concentration dans les alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ;  $\bullet$ ,  $\circ$ : d'après les résultats de Batlogg et al (1979b-c, 1980);  $\square$ ,  $\diamond$ ,  $+$ : d'après nos résultats. A concentration donnée, les valeurs les plus faibles sont déduites de la pente du tracé de  $\log \rho$  en fonction de  $1/T$ . Les plus fortes sont déterminées par d'autres méthodes (cf. tableau X1.2).

L'absence de loi d'activation de la résistivité au-dessous de 230 à 250 K, incite à chercher d'autres variations possibles ; une variation logarithmique comme on s'y attend n'est pas observée. Par contre, un tracé de  $\log \rho$  en fonction de  $T^{-1/4}$  donne pratiquement une droite aux températures les plus basses (fig. XI.6a et b) : de 1,2 K à 50 K pour l'alliage  $\text{TmSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  et de  $\approx 21$  K (température la plus basse atteinte en raison d'effets de saturation de l'appareillage de mesure) à  $\approx 60$  K pour l'alliage  $\text{TmSe}_{0,3}\text{Te}_{0,7}$ . Ce comportement est à rapprocher de celui des alliages semiconducteurs  $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$  (Morillo et al 1979) et  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  (Haen et al 1980b : cf. 2ème partie), où l'on observe également une variation  $\rho = A \exp(B/T^{1/4})$ . Nous avons dressé dans le tableau XI.3 une comparaison entre ces différents alliages : résistivité à l'ambiante et à basse température, gamme de température dans laquelle cette loi de hopping est suivie et valeur de B.

Tableau XI.3

Alliage	$\rho_{300 \text{ K}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_{4,2 \text{ K}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Gamme de variation en $\exp(B/T^{1/4})$	B ( $\text{K}^{1/4}$ )
$\text{TmSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	** $1,2 \leq T \lesssim 50$	$\approx 3$
$\text{TmSe}_{0,3}\text{Te}_{0,7}$	0,49	$6,9 \cdot 10^4$ *	** $20 \leq T \lesssim 60$	62
$\text{SmS}_{0,99}\text{P}_{0,01}$ ***	/	/	** $20 \leq T \leq 100$	/
$\text{SmS}_{0,99}\text{As}_{0,01}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^2$	$30 \leq T \leq 250$	44
$\text{SmS}_{0,96}\text{As}_{0,04}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 < T < 15$	4,9

\*  $\rho$  à 20 K. \*\* Ici 1,2 K et 20 K constituent les températures limites expérimentales et non les limites réelles de la gamme de variation.

\*\*\* Morillo et al (1979) n'ont publié que des valeurs relatives.

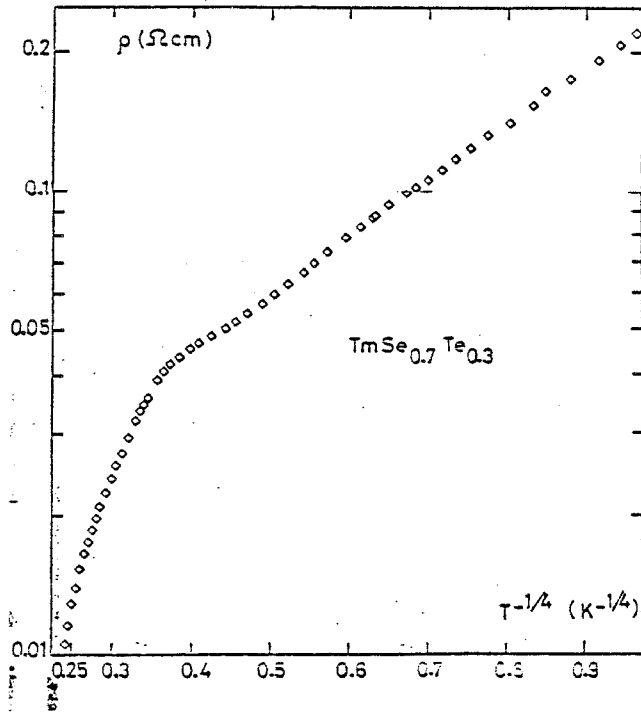
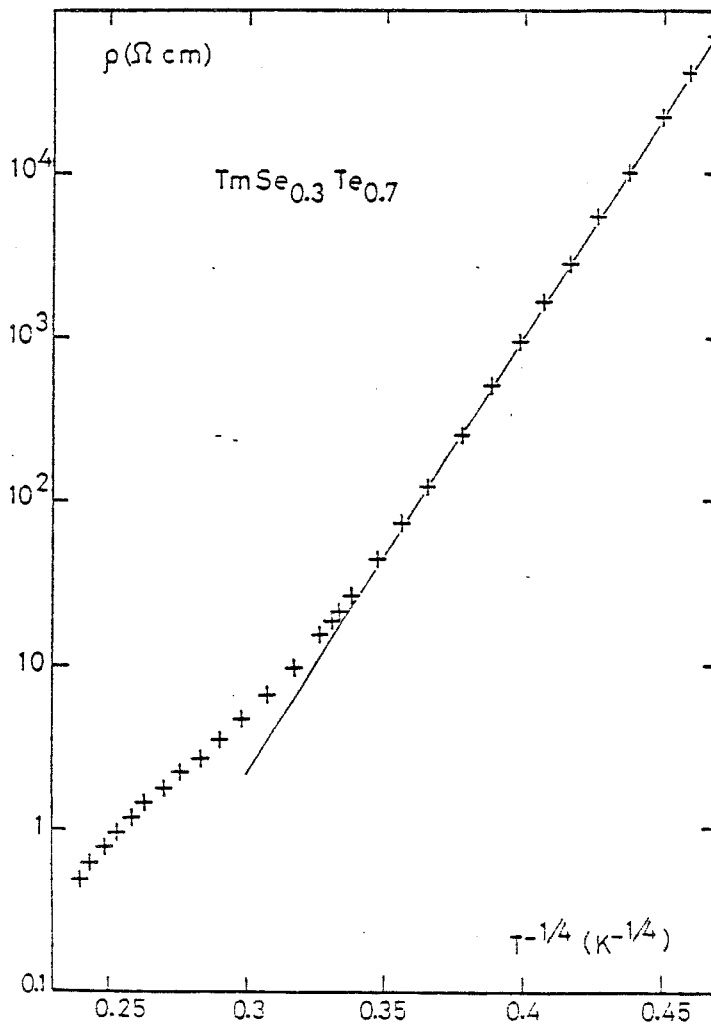


Fig. X1.6a - Variation de  $\log \rho$  en fonction de  $T^{-1/4}$  pour l'alliage  $\text{TmSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ .

Fig. X1.6b - Môme tracé, pour l'alliage  $\text{TmSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ .



Enfin, nous avons mesuré au SNCI la magnéto-résistance de l'alliage  $\text{TmSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$  (fig. XI.7). Elle est négative et importante.  $\Delta\rho/\rho = -64\%$  à 4,2 K et  $-72\%$  à 1,4 K à 180 kOe ; dans ce champ la résistivité atteinte représente encore environ 4 fois celle à 300 K, mais on n'observe toujours pas de tendance à la saturation de la magnéto-résistance. Ici encore, on peut relever une analogie avec les alliages  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  semiconducteurs où la magnéto-résistance est négative et où  $\Delta\rho/\rho$  est compris entre  $-25$  et  $-35\%$  à 180 kOe.

Ces résultats expérimentaux seront discutés au paragraphe XI.5 avec ceux des alliages métalliques que nous allons présenter maintenant.

#### XI.4-ALLIAGES $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ DE CONCENTRATION $x \lesssim 0,2$

Batlogg et al (1979b,c, 1980) ont étudié deux compositions  $x = 0,09$  et  $x = 0,17$ . Nous avons pour notre part étudié un échantillon de composition nominale  $x = 0,15$ .

##### XI.4.1-Propriétés magnétiques

Pour l'échantillon  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  Batlogg et al (1979b) observent comme nous l'avons mentionné précédemment une susceptibilité de Curie-Weiss avec  $\theta = -17$  K. Cet alliage présente, à basse température, une aimantation spontanée de  $0,8 \mu_B$ /mole et une anomalie de dilatation et de résistivité. Batlogg et al ont observé également une aimantation spontanée mais plus faible :  $0,3 \mu_B$  sur l'alliage  $\text{TmSe}_{0,91}\text{Te}_{0,09}$  (fig. XI.8). Sur cette figure on voit également les courbes d'aimantation de ces deux échantillons comparées à celle d'un  $\text{TmSe}$  stoechiométrique.

Nos mesures sur un alliage  $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$  donnent des résultats totalement différents. L'aimantation a été mesurée par Chouteau au SNCI (fig. XI.9). A 4,2 K, elle est pratiquement nulle à  $H = 0$  et la courbe est réversible. A 1,74 K apparaît une très faible aimantation en champ nul :  $0,05 \mu_B$ , avec un petit effet d'hystérésis lors du cyclage en champ (augmentation de l'ordre de 10 %). Mais cette valeur est en moyenne 10 fois inférieure à l'aimantation spontanée de Batlogg et al ( $0,3$  et  $0,8 \mu_B$  pour  $x = 0,09$  et  $x = 0,17$  respectivement), et se compare davantage à l'aiman-

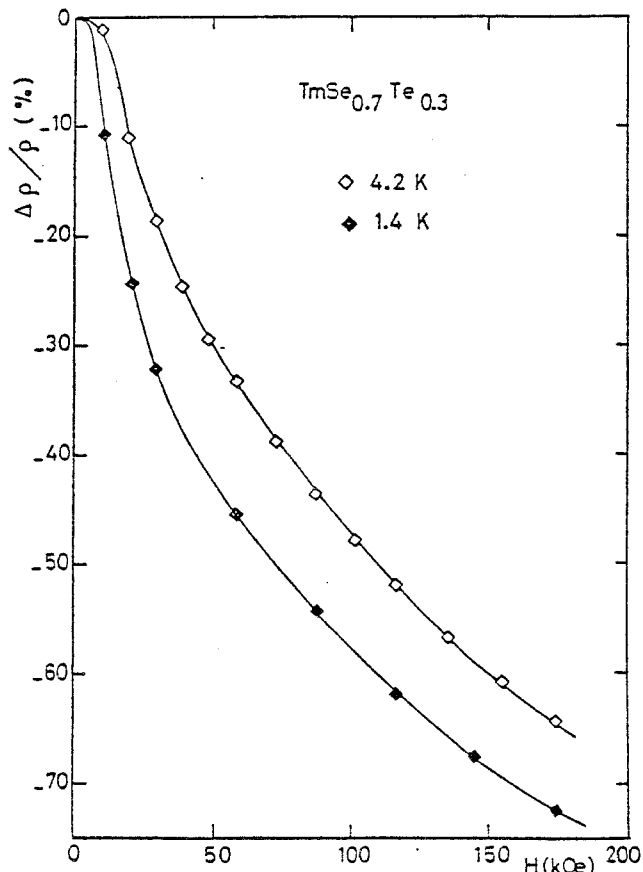


Fig. X1.7 - Magnétorésistance négative de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$  à 4,2 K et 1,4 K.

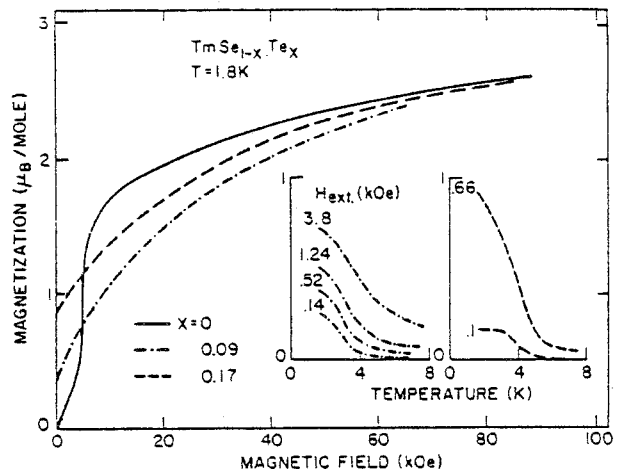


Fig. X1.8 - Aimantation mesurée par Batlogg (1980) des alliages  $\text{TmSe}_{0.91}\text{Te}_{0.09}$  et  $\text{TmSe}_{0.83}\text{Te}_{0.17}$  comparée à celle d'un  $\text{TmSe}$  stœchiométrique. Les encarts représentent l'aimantation spontanée dans différents champs entre 100 et 6600 Oe.

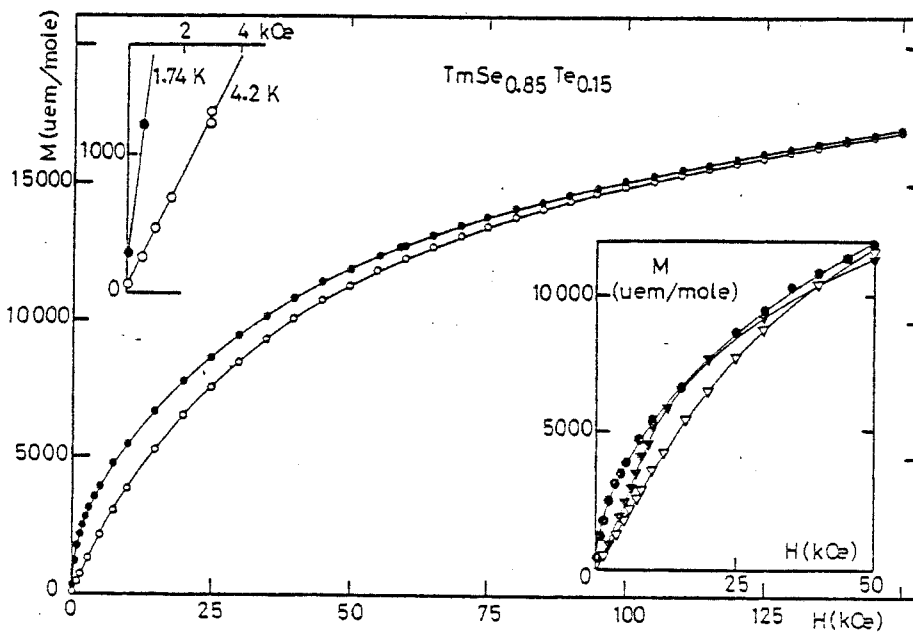


Fig. X1.9 - Aimantation de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$  à 4,2 K (o) et 1,74 K (●). L'encart représente la comparaison de l'aimantation au-dessous de 50 kOe à 1,74 K avec celle de deux  $\text{TmSe}$  non stœchiométriques à une température très voisine (1,55 K), l'échantillon C (▼) et l'échantillon 4 (▽).

tation rémanente observée dans TmSe après refroidissement sous champ : les courbes de la figure IV.17 montrent qu'après refroidissement sous 3,2 kOe un TmSe presque stoechiométrique présente une rémanente de  $0,01 \mu_B$  à 0,6 K et il s'agit là d'un échantillon qui, à en juger par la faible anisotropie de sa magnétorésistance, a peu d'aimantation rémanente.

Il est intéressant de comparer les courbes d'aimantation de notre alliage avec celles de composés  $Tm_xSe$  non stoechiométriques : 2ème encart de la fig. XI.9 et tableau XI.4. On voit qu'à 4,2 K les susceptibilités initiales sont très voisines. A cette température, la courbe d'aimantation toute entière de l'alliage est identique à celle du TmSe(4). La valeur de  $\chi_i$  de l'alliage est environ 4,5 fois plus forte à 1,74 K qu'à 4,2 K et alors que celle des TmSe a peu ou n'a pas augmenté. Cette différence entre les aimantations diminue lorsque l'on augmente le champ et à partir de 50 kOe les courbes d'aimantation de l'alliage et du TmSe (4) sont pratiquement identiques. A 80 kOe l'aimantation est égale à celle obtenue par Batlogg et al  $\approx 2,5 \mu_B$  mais elle continue à croître pour atteindre  $3 \mu_B$  à 150 kOe, c'est-à-dire plus vite que celle d'un TmSe stoechiométrique qui reste voisine de  $2,5 \mu_B$  (cf. les rappels du chapitre IV).

La susceptibilité en champ alternatif présente un pic très marqué au voisinage de 1,9 K (fig. XI.10), analogue à celui observé dans les TmSe. Nous avons recherché une dépendance en fréquence : la position du pic et la susceptibilité en dessous du pic dépendent légèrement de la fréquence et ces premières mesures semblent montrer que nous nous trouvons en présence d'un verre de spins (Tholence, 1980).

Enfin, la susceptibilité haute température a été mesurée par M.Maeder entre 4,6 K et 300 K dans un champ magnétique de 4 kOe pour  $T < 53$  K et 8 kOe pour  $T > 53$  K. La susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss (fig. XI.10bis) au-delà de 50 k semblable à celle d'un TmSe proche de la stoechiométrie (cf. fig. IV.2 avec  $C = 5,1$  (ou  $p_{eff} = 6,39$ ) et  $\theta \approx -30$  K.

Ces résultats permettent d'affirmer que les propriétés antiferromagnétiques de TmSe se retrouvent dans notre alliage  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  au-dessous de 1,9 K. Cet alliage présente cependant une tendance au ferromagnétisme plus marquée, comme l'indique l'aimantation plus forte à bas champ.

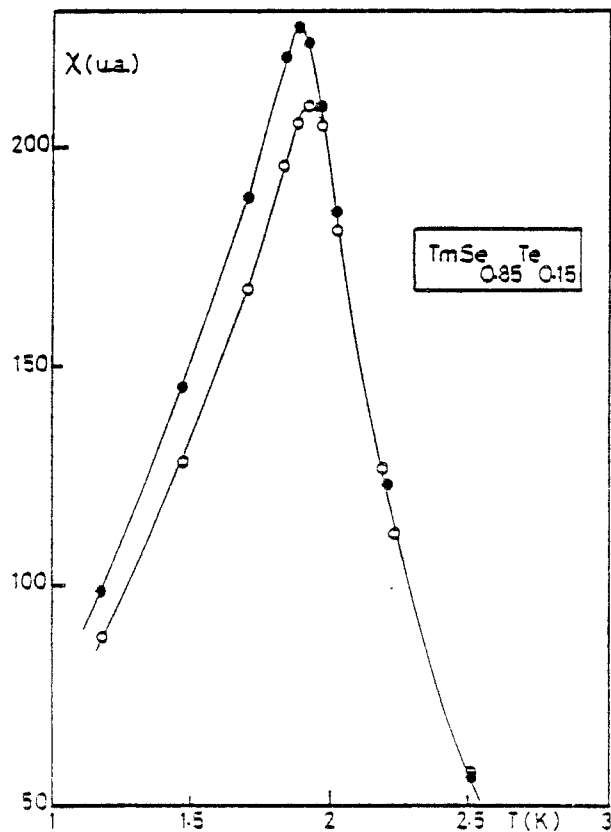


Fig. XI.10 - Susceptibilité alternati  
de  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  entre 1 K et 2,5 K:  
dépendance en fréquence.

●  $\delta = 98$  Hz  
○  $\delta = 1302$  Hz

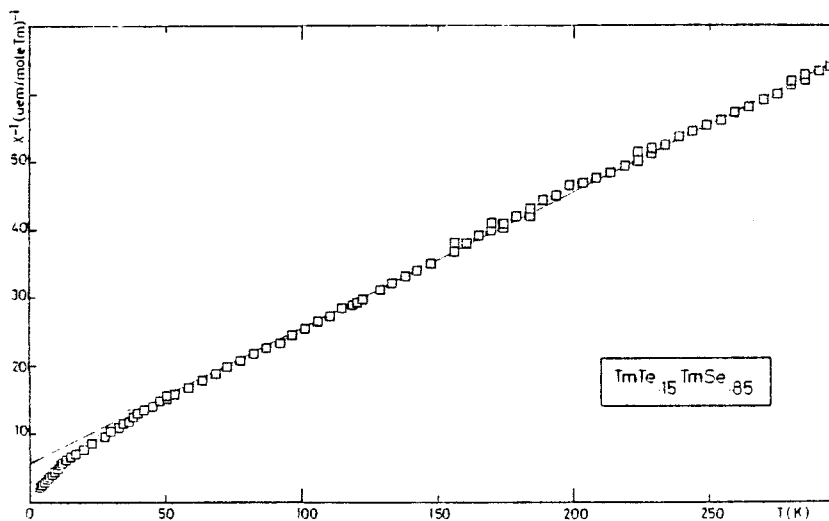


Fig. XI.10 bis - Variation de l'inverse de la susceptibilité avec la température de  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  ( $C = 5,1$  ;  $\theta \approx -30$  K).



Tableau XI.4

Alliage	$\chi_i(4,2 \text{ K})$ (uem/mole)	$\chi_i(1,74 \text{ K})$ (uem/mole)	M(50 kOe) $\mu_B$ (**)	M(80 kOe) $\mu_B$ (**)	M(150 kOe) $\mu_B$ (**)
$\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$	0,43	1,87	2,13	2,52	3,055
$\text{TmSe}$ 75II92 (Thèse Peña) $T_N = 1,76 \text{ K}$ $a_o = 5,688 \text{ \AA}$	0,417	0,476*	2,024	2,38	2,89
$\text{TmSe}(4)$ (76I70) $a_o = 5,665 \text{ \AA}$	/	0,38*	2,096	2,55	3,047

\* Valeurs à  $T \approx 1,55 \text{ K}$ .

\*\* Valeurs à 1,74 K pour l'alliage et 1,55 K pour les TmSe.

#### XI.4.2-Résistivité

Nous avons représenté sur la figure XI.11a en fonction de  $\log T$ , la résistivité de notre échantillon  $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$  et celle de l'échantillon  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  de Batlogg et al (1979c) avec, à titre de comparaison celle de deux de nos TmSe non stoechiométriques. La partie basse température de la résistivité des alliages est représentée sur la figure XI.11b. On voit qu'entre 300 et  $\approx 10 \text{ K}$  le comportement de la résistivité des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  est assez semblable à celui des TmSe non stoechiométriques avec cependant une réduction du domaine en  $\log T$  (cf. tableau XI.5). Batlogg et al (1979c) considèrent même qu'ils n'obtiennent plus de variation logarithmique dans le cas de  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$ .

Tableau XI.5

	TmSe 76I70 (éch. 4)	TmSe 75II92 n° 1 (éch. C)	$\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$	$\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$ (Batlogg et al 1979c)
$a_o$ (Å)	5,665	5,68	5,74	5,85 ? *
$\bar{R}$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ / décade)	200	255	285	390
zone de variation logarithmique en T	15-50 K	12-50 K	15-35 K	$\approx 22-30 \text{ K}$

(\* cf. remarque n° 1 du tableau XI.2).

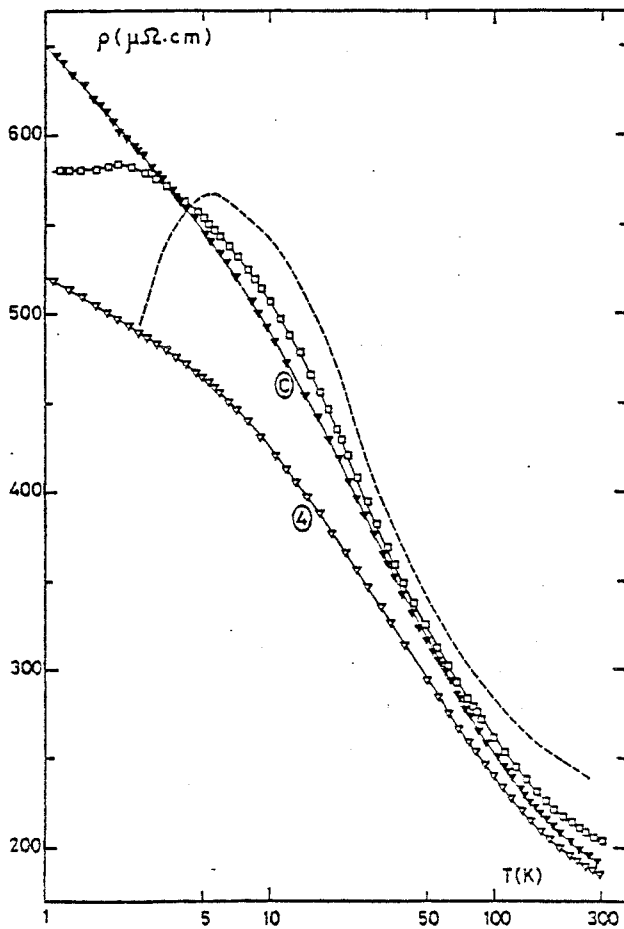


Fig. X1.11a - Résistivité entre 1,2 et 300 K en fonction de  $\log T$  de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$  ( $\square$ ) comparée à celles de deux  $\text{Tm}_x\text{Se}$ , l'échantillon C ( $\blacktriangledown$ ) et l'échantillon 4 ( $\nabla$ ) et à celle de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.83}\text{Te}_{0.17}$  de Batlogg et al. (1979c, courbe en tirets, que nous avons normalisée à  $\rho_{300} \approx 240 \mu\Omega\text{cm}$ , soit 2 fois la valeur publiée par Batlogg et al. qui paraissait erronée).

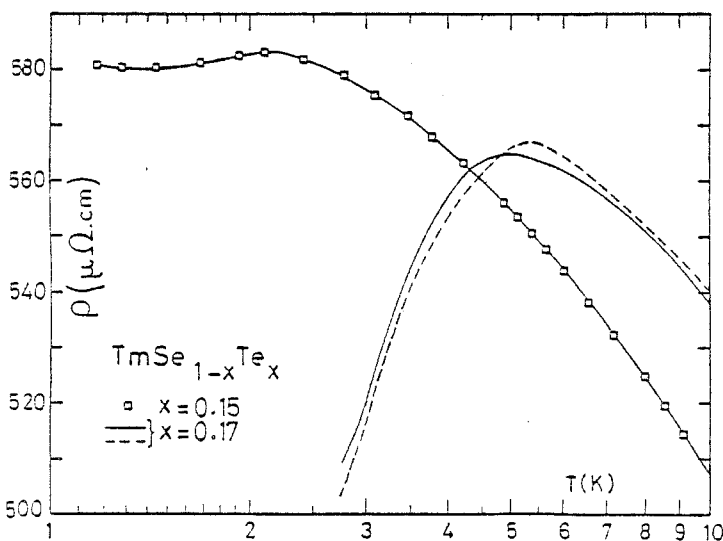


Fig. X1.11b - Détail à basse température, en échelle linéaire, des courbes de la fig. X1.11a relatives aux deux alliages  $\text{TmSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$  et  $\text{TmSe}_{0.83}\text{Te}_{0.17}$ . Le trait fin représente une autre mesure publiée par Batlogg et al. (1979b) de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.83}\text{Te}_{0.17}$ .

La résistivité de l'alliage  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  de Batlogg et al passe par un maximum entre 5 et 5,5 K et décroît ensuite de 15 % de sa valeur maximale. La résistivité de notre échantillon passe par un maximum vers 2,2 K et ne décroît que de 0,6 % et présente même une légère remontée pour  $T < 1,4$  K. Ce comportement est à rapprocher de la résistivité de l'alliage  $\text{TmSe}_{0,91}\text{Te}_{0,09}$  de Batlogg et al qui, d'après ces auteurs, atteint un plateau pour  $T < 3$  K. C'est le seul point qui distingue ces deux derniers alliages des  $\text{TmSe}$  non stoechiométriques dont la résistivité continue à croître au passage de la température d'ordre.

#### XI.4.3-Remarque sur la détermination de la température d'ordre magnétique

En ce qui concerne  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$ , Batlogg et al trouvent une aimantation en champs faibles qui augmente fortement à partir de 5 K pour se saturer en dessous de 2 K, une anomalie fortement négative du coefficient de dilatation thermique avec un pic à  $T = 3,8$  K (et qui correspond au maximum de  $\frac{dM}{dT}$  extrapolé à  $H = 0$  ( $3,7 \pm 0,1$  K), un changement de signe de la magnétostriction  $(d\varepsilon/dH)_{H=0}$  à 5,6 K et un maximum de résistivité aux alentours de 5 K. Il leur est donc difficile de déterminer la température d'apparition du ferromagnétisme puisque dans toutes les propriétés il y a des effets importants au-dessus de  $T_c$  ou peut-être une distribution de  $T_c$ .

Comme pour les autres systèmes que nous avons étudiés ( $\text{TmS}$  et  $\text{TmSe}$ ) nous allons examiner  $\frac{\partial \rho}{\partial T}$  au voisinage du maximum.  $\frac{\partial \rho}{\partial T}$  est minimum pour  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  (Batlogg et al) aux environs de 3,3 K (donc au-dessous de la température du pic du coefficient de dilatation et de  $dM/dT$  : 3,8 K).

Pour notre échantillon  $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$ ,  $d\rho/dT$  est minimum aux environs de 1,8 K, température à comparer avec celle du pic de susceptibilité : 1,9 K.

#### XI.4.4- Magnéto-résistance

Nous avons mesuré la magnéto-résistance de l'échantillon  $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$  au SNCI à 4,2 K et 1,4 K jusqu'à 180 kOe (fig. XI.12a et b). Elle est

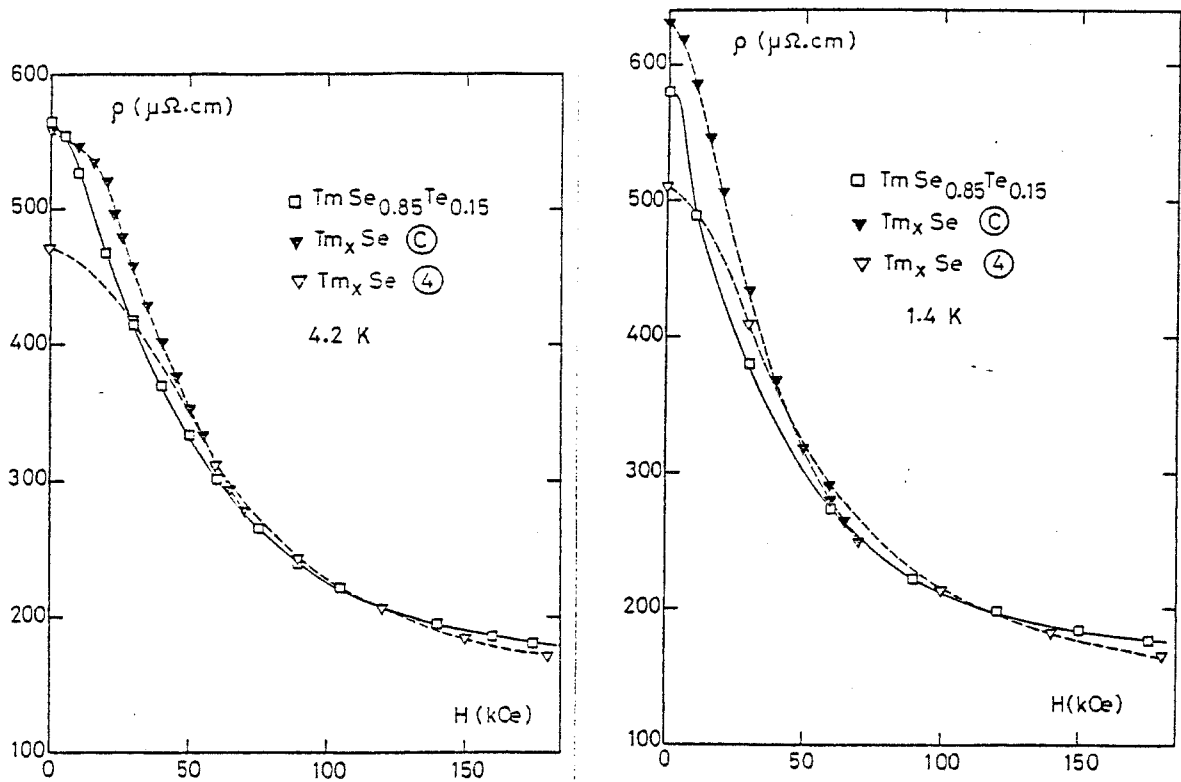


Fig. XI.12 - Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique de l'alliage  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  ( $\square$ ) comparée à celles des  $Tm_xSe$  C ( $\blacktriangledown$ ) et 4 ( $\nabla$ ). a) à 4,2 K, b) à 1,4 K.

négative et plus forte que celle mentionnée par Batlogg et al (1979b) qui obtenaient, sous 18 kOe  $\Delta\rho/\rho = -11\%$  alors que nous avons  $\Delta\rho/\rho = -15\%$ . Nos résultats de magnétorésistance peuvent comme la résistivité se comparer à celle des  $TmSe$  non stoechiométriques, représentés également sur les fig. XI.12a et b. La magnétorésistance de l'échantillon  $Tm_xSe(C)$ , qui a une résistivité à 4,2 K identique à celle du  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$ , décroît cependant plus rapidement que celle de ce dernier au-delà de  $\approx 40$  kOe. Par contre, le  $Tm_xSe(4)$  (76170) a un comportement à hauts champs comparable. La valeur de la résistivité à l'ambiante est atteinte à 4,2 K à 130 kOe pour  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  contre 150 kOe pour ce dernier  $Tm_xSe$ , et à 1,4 K, 105 kOe contre 115. L'écart entre les magnétorésistances à 4,2 et 1,4 K est plus faible pour  $TmSe_{0,85}Te_{0,15}$  que pour  $Tm_xSe(4)$  car la résistivité varie moins.

Nous avons essayé de voir si, associée à la remontée logarithmique de résistivité, on retrouvait une variation de magnétorésistance en  $M^2$ ;  $\Delta\rho$  est tracé en fonction de  $M^2$  et de  $M$  sur la figure XI.13 (nous avons pour cela supposé que l'aimantation à 1,4 K est identique à celle mesurée à 1,74 K). Après une variation en  $M^2$  à bas champ (jusqu'à  $\approx 17$  kOe à

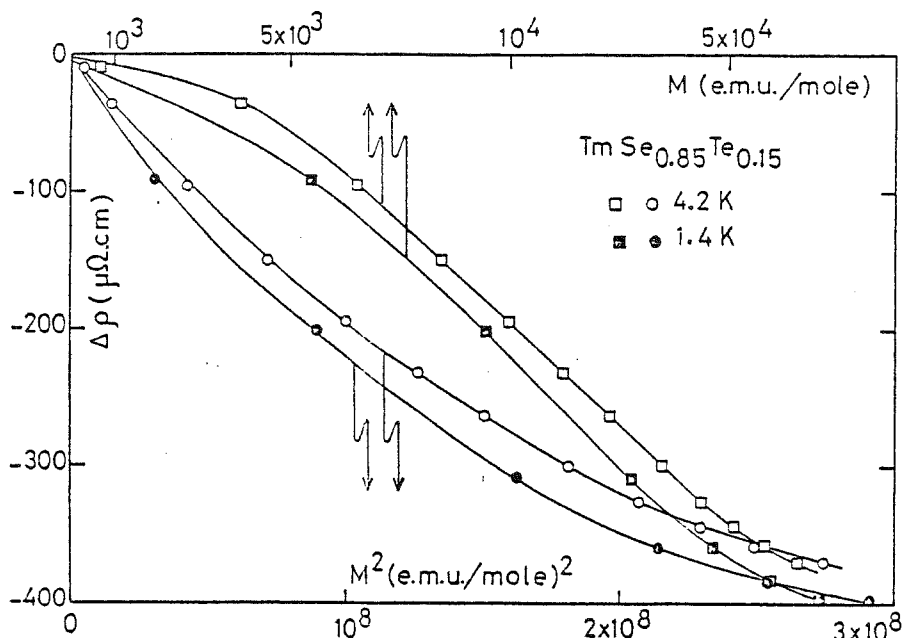


Fig. X1.13 - Variation de  $\Delta\rho$  de l'alliage  $\text{TmSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$  à 4,2 K et 1,4 K en fonction de l'aimantation  $M$  (courbe et échelle du haut) et de son carré  $M^2$  (courbes et échelle du bas).

4,2 K), nous trouvons une variation moins rapide, mais qui n'est en  $M^2$  qu'entre 23 et 90 kOe à 4,2 K et très peu visible à 1,4 K (peut-être entre 30 et 60 kOe mais nos points de mesure sont trop espacés).

#### X15-DISCUSSION

XI.5.1-Dans le domaine semiconducteur nos résultats apportent un fait nouveau qui est la variation de  $\rho$  selon une loi en  $\exp(B/T^{1/4})$  à basse température. La comparaison que nous avons effectuée dans le tableau XI.3 entre ces alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  et les alliages  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  de faible concentration était d'autant plus tentante que dans les deux cas on observe une forte magnétorésistance négative. Pour des valeurs proches du coefficient  $B$ , les résistivités ne sont cependant pas du même ordre. Les concentrations d'As et de Se diffèrent également d'un ordre de grandeur. L'apparition de conduction par saut s'explique aisément dans le cas du système  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ , par le fait qu'il y a autour de chaque As un cluster de six Sm de valence 3+, isolés et répartis aléatoirement dans une matrice 2+ (cf. 2ème partie). Il faudrait, pour expliquer ce que nous

observons dans les alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , envisager que ceux-ci contiennent des  $\text{Tm}^{3+}$  en concentration de l'ordre de celles des As dans  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ , à savoir du pourcent à quelques pourcents. Il est donc exclu que le rôle tenu par As dans ce dernier système soit joué par Se dans le premier. On peut par contre envisager que ces  $\text{Tm}^{3+}$  soient créés au voisinage de défauts tels que les lacunes dont Kaldis et al ont montré qu'elles étaient en proportion importante : jusqu'à 8 % de sites vacants. Ce sont selon eux des paires de Schottky, mais parmi celles-ci il doit certainement exister des lacunes isolées de l'un ou l'autre constituant.

Enfin, l'analogie entre la magnéto-résistance est peut-être fortuite, du moins partiellement. Dans les alliages  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ , la magnéto-résistance négative résulte vraisemblablement du fait que l'alignement des moments des clusters de  $\text{Sm}^{3+}$  favorise la conduction par saut entre ceux-ci. Il est possible que, dans l'alliage  $\text{TmSe}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ , la magnéto-résistance négative résulte en partie d'un effet analogue mais elle paraît davantage réminiscente de celle que l'on observe dans l'alliage métallique  $\text{TmSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$  et dans les  $\text{TmSe}$  non stoechiométriques, magnéto-résistance qui, elle, est due à l'aimantation progressive de l'ensemble des Tm du composé.

#### XI.5.2 - Transition métal-isolant

La zone de concentration de cette transition que Batlogg et al estiment être entre 20 et 50 % de Te apparaît grâce à nos mesures beaucoup plus étroite : elle se situe entre 20 et 30 %. On peut alors, comme l'ont fait Batlogg et al se poser la question de savoir si elle est continue ou discontinue.

Ces auteurs sont en faveur d'une transition discontinue par analogie avec ce qui se produit dans  $\text{SmS}$  sous pression, les valeurs du gap et du paramètre de maille avant la transition étant très voisines. Un autre fait expérimental plaide en faveur d'une telle éventualité : dans les alliages de  $\text{SmS}$ , que ce soit par substitution du soufre ou du samarium, la transition de l'état  $2+$  à l'état de valence intermédiaire est en général discontinue avec, comme exceptions notables, le système  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$  et sans doute  $\text{SmS}_{1-x}\text{Sb}_x$  (cf. 2ème partie et les références citées).

Enfin, nos résultats montrent que la discontinuité qui apparaît dans le paramètre de maille entre 20 % et 30 % de Te (fig. XI.1) se retrouve semble-t-il dans la résistivité à 300 K qui passe de  $\approx 10^{-2} \Omega\text{cm}$  pour  $x=0,3$  à  $\approx 10^{-4} \Omega\text{cm}$  pour  $x=0,15$  et  $0,17$ , soit une variation beaucoup plus rapide que celle observée pour  $x > 0,3$  (fig. XI.5).

### XI.5.3 - Alliages métalliques

Batlogg et al (1979b, 1980) ont proclamé que leurs résultats constituent indubitablement la confirmation expérimentale du modèle de double échange élaboré par Varma (1976) dont nous avons effectué la critique au § VI.2.2. Dans ce modèle, la résistivité est d'autant plus faible que les interactions ferromagnétiques entre sites sont plus nombreuses (ce qui expliquerait la chute de la résistivité de TmSe au passage de la transition métamagnétique à  $H_{\text{CIII}}$ ), leur proportion étant directement liée à celle de  $\text{Tm}^{2+}$ .

Batlogg et al (1979b) attribuent le fait que la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  est seulement de  $-17$  K dans leur alliage  $\text{TmSe}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$  contre  $\approx -30$  K dans TmSe stoechiométrique, à un accroissement notable des interactions ferromagnétiques dans le premier par rapport au second. En même temps (si l'on prend comme mesure  $a_0$ ) la valence est passée de  $\approx 2,7$  dans le second à  $\approx 2,5$  dans le premier ; il y a donc accord des deux évolutions. Mais on peut remarquer que cette température de  $-17$  K est aussi celle que l'on mesure dans un TmSe non stoechiométrique, et nous avons vu au § VI.2.2 que dans ce cas il y a contradiction entre cette évolution de  $\theta_p$  et la variation de la proportion des interactions FM puisque la proportion de  $\text{Tm}^{2+}$  diminue quand on s'éloigne de la stoechiométrie. Dans ce cas, l'argument se retourne contre leurs auteurs. En fait, tout indique que  $\theta_p$  (déduit de  $1/\chi$  à  $T \gtrsim 50$  K) ne constitue pas une mesure de la proportion des interactions AF et FM (en particulier le fait que l'on peut définir d'autres valeurs de  $\theta_p$  à basse température, qui varient en sens inverse des  $\theta_p$  haute température avec l'écart à la stoechiométrie : cf. les rappels du chapitre IV).

Il n'en demeure pas moins que Batlogg et al ont observé expérimentalement l'apparition d'une aimantation spontanée dans leurs alliages

$\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  pour  $x = 0,09$  et  $0,17$ . Mais nos mesures montrent que cette propriété n'est pas générale et qu'au contraire on peut dans un alliage de concentration similaire ( $x = 0,15$ ) continuer à voir apparaître de l'antiferromagnétisme comme dans  $\text{TmSe}$  non stoechiométrique ; l'ensemble des résultats est d'ailleurs sensiblement cohérent : à la forte aimantation spontanée observée par Batlogg et al correspond une forte chute de la résistivité à basse température, tandis que, dans notre alliage, l'aimantation spontanée (ou rémanente) est très faible et la résistivité ne chute pratiquement pas. D'après nos résultats, l'effet d'addition de Te a donc été presque uniquement de dilater le réseau et de changer ainsi la valence par rapport à celle d'un  $\text{TmSe}$  non stoechiométrique, sans presque modifier les propriétés magnétiques et électriques.

On peut donc en conclure que les résultats de Batlogg et al ne prouvent pas la validité du modèle de Varma. Le ferromagnétisme observé dans ces alliages qui dépend si fortement de leur provenance, doit plus vraisemblablement être dû à des raisons métallurgiques (inhomogénéités, défauts) entraînant dans l'état antiferromagnétique la présence de nombreux domaines ou même d'amas ferromagnétiques.



D E U X I E M E   P A R T I E
-------------------------------

LES COMPOSES DU SAMARIUM

1) SmS et les films minces métalliques de SmS

Publication: "Conférence de Rochester, 1976"

" Kondo effect in metallic SmS films "

2) SmSAs: Résistivité et magnéto-résistance,  
comparaison avec SmYS et SmLaS.

Publication: "Conférence de Montpellier, 1979"

"Magnetoresistance of  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  
 $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ".



Dans:

"Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena"  
 sous la direction de R.D. Parks, Plenum Press, New York (1977);  
 Compte-rendu de la Conférence de Rochester (1976).

#### KONDO EFFECT IN METALLIC SmS FILMS

A. Chenevas-Paule<sup>§</sup>, P. Haen, F. Lapierre<sup>†</sup>, R. Tournier,  
 and L. Vieux-Rochas<sup>§</sup>

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,  
 CNRS, BP 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France

The existence of an increase of the resistivity at low temperature in the metallic intermediate valence phase of pure SmS under pressure has been shown previously<sup>1</sup>. We suggest that this effect is not intrinsic but rather due to magnetic Sm<sup>3+</sup> impurities. The presence of such Sm<sup>3+</sup> impurities has been observed in the semiconducting phase of SmS by EPR<sup>2</sup> and in Sm<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>S alloys by resistivity and magnetization measurements<sup>3</sup>. At helium temperatures the specific heats of metallic SmS<sup>1</sup> and of Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S alloys<sup>4</sup> exhibit, in addition to the "electronic" linear term, anomalies which we believe are caused by the presence of a Kondo temperature of the Sm<sup>3+</sup> impurities or to a magnetic ordering of such localized moments.

An alternative explanation is that the collapsed phase of SmS is an intrinsic Kondo compound. The linear term of 145 mJ/mole.K<sup>2</sup> in its low temperature specific heat<sup>1</sup> could be attributed to the Kondo condensation of all Sm ions present in the compound, as it is observed in many cerium compounds<sup>5</sup>. The magnitude of this term implies a Kondo temperature of about 50 K. In such an interpretation, however, one expects that the resistivity would reach a low residual value at zero K, because the Sm ions form a regular lattice, contrary to the results presented here.

The resistivity of the gold-collapsed phase of SmS can be studied on stable films, converted by means of polishing<sup>6</sup> or rubbing<sup>7</sup> the surface of a semiconducting film. We have prepared SmS films of various thickness (1000 to 5000 Å) by coevaporation and deposition on heated glass substrates (350°C). The as grown films were black, single phase and had the lattice constant of bulk semiconducting SmS. Their room temperature resistivities  $\rho(300)$  varied from the order of 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-2</sup>  $\Omega$ .cm. The gold phase was obtained by rubbing with a 2 mm dia. glass sphere. The  $\rho(300)$  values were reduced by

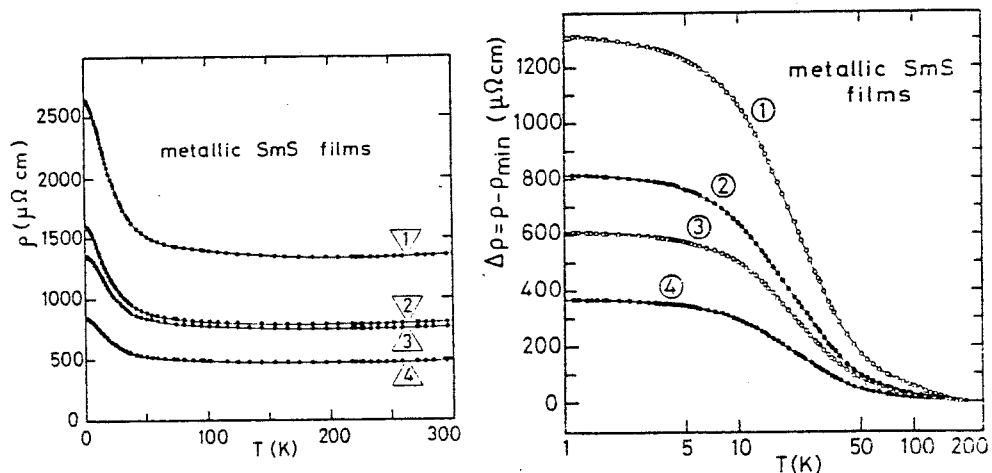


Fig. 1. (left). Resistivity vs.  $T$  of metallic SmS films of thickness 1) = 4700 Å, 2) = 5000 Å, 3) = 2000 Å, 4) = 1600 Å.

Fig. 2. (right). Variation of  $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(T_{\min})$  vs.  $\log T$ .

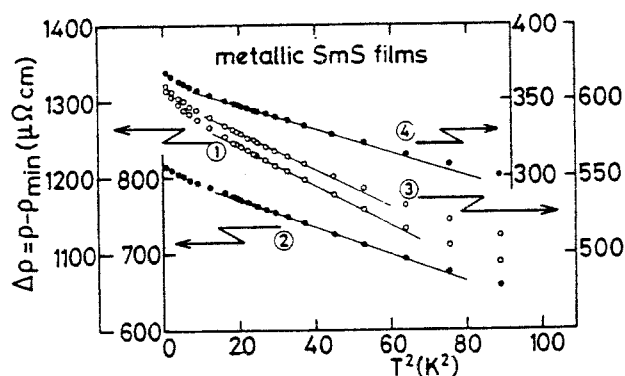


Fig. 3. Variation of  $\Delta\rho$  vs.  $T^2$  in the range 1 K - 10 K.

factors up to 5 which depending on both the initial value and the thickness of the film. These results are in good agreement with previous ones on bulk<sup>1,8</sup> or film specimens<sup>6,7</sup>. We have chosen four of such metallic films and measured their resistivity from 1 K to 300 K. Their room temperature resistivities extend from  $5 \times 10^{-4}$  to  $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{ cm}$  for thickness extending from 1600 to 5000 Å. They exhibit at 1.2 K a value  $\rho(1.2) \approx 2 \times \rho(300)$  and a slight minimum near 200 K (fig. 1). A plot of  $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(T_{\min})$  against  $\log T$  shows that  $\Delta\rho$  varies as  $\log T$  in the range 15 K - 35 K, tends to a saturation below about 3 K (fig. 2) but does not show the onset of

a decrease to a lower residual resistivity. From this data the Kondo temperature can be estimated to lie between 20 K and 50 K. A plot of  $\Delta\rho$  between 1 and 10 K as a function of  $T^2$  shows a good  $T^2$  behavior (fig. 3) which is characteristic of a Kondo behavior below  $T_K$ . The deviation from the  $T^2$  variation observed at the lowest temperatures may be due to the contribution of some  $\text{Sm}^{3+}$  impurities having a lower Kondo temperature than others. Such deviation arises in many dilute Kondo alloys, such as Cu-Fe<sup>9</sup> and are correlated with interactions between impurities<sup>10</sup>. The existence of a small negative magnetoresistivity at 1.5 K (in 50 kOe we found a relative variation of  $\rho$  of  $\approx 10^{-3}$ ) confirms the presence of a high  $T_K$ .

This  $T_K$  is in apparent agreement with that deduced from the "electronic" specific heat. However, the constant low temperature resistivity eliminates the possibility of an intrinsic effect: metallic SmS is not a Kondo compound similar, for example, to  $\text{CeAl}_3$ . The linear term in the low temperature specific heat suggests strongly that it is a nearly magnetic metal such as  $\alpha$  cerium or  $\text{CeSn}_3$ . In this case one expects that in the absence of impurities, its resistivity would be an increasing function of temperature. The opposite is observed for the collapsed phase at low temperature. We conclude that this anomaly is due to  $\text{Sm}^{3+}$  which are present in all Sm compounds with or without pressure.

†Partial fulfilment of a thesis of F. Lapierre.

§Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique, CENG, BP 85 X, 38041 Grenoble, France.

- 1 - S.D. Bader, N.E. Phillips, D.B. McWhan, Phys. Rev. B7, 4686 (1973).
- 2 - W.M. Walsh, Jr., E. Bucher, L.W. Rupp, Jr., L.D. Longinotti, AIP Conf. Proc. 24, 34 (1975).
- 3 - G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Peña, T. Penney, R. Tournier, S. Von Molnar, J. Phys. Coll. 37, C4-001 (1976).
- 4 - S. Von Molnar, F. Holtzberg, AIP Conf. Proc. 29, 394 (1976).
- 5 - B. Coqblin et al. Proceedings of the 1975 discussion meeting on magnetic semiconductors, Editor W. Zinn, North-Holland Publishing Company 1976.
- 6 - S.G. Shul'man, T.L. Bzhalava, T.B. Zhukova, T.T. Dedegkaev, I.A. Smirnov, Soviet Phys.-Solid State 17, 1984 (1975).
- 7 - D.W. Pohl, R. Jaggi, K. Gisler, H. Weibel, Sol. State Comm. 17 705 (1975).
- 8 - A. Jayaraman, N. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maynes, Phys. Rev. Lett. 25, 1430 (1970).
- 9 - W.M. Star, F.B. Basters, G.M. Nap, E. de Vroede, C. Van Barle, Physica 58, 585 (1972).
- 10 - J.L. Tholence, R. Tournier, Physica 84B, 3 (1976).



Compte-rendu de la Conférence de Montpellier (1979):  
 "International Meeting on Magnetic Semiconductors".

MAGNETORESISTANCE OF  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  AND  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  ALLOYS

P. Haen<sup>+</sup>, F. Holtzberg<sup>\*</sup>, F. Lapierre<sup>+</sup>, O. Peña<sup>+</sup>, T. Pénney<sup>\*</sup>, and R. Tournier<sup>+</sup>.

<sup>+</sup>Centre de Recherches sur les Très Basses températures, CNRS, B.P. 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France. (Laboratoire associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble)

<sup>\*</sup> IBM Watson Research Center, Dept. of Physics, P.O. Box 218, Yorktown Heights, N.Y 10598, USA.

**Résumé.** - Nous décrivons des expériences de magnéto-résistance des composés  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  et  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  dans la gamme de température 4,2 K - 1,5 K sous des champs allant jusqu'à 180 kOe. Le comportement observé diffère selon la présence de centres localisés de type Kondo et l'état, métallique ou semiconducteur, du composé.

**Abstract.** - The magnetoresistance of  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  alloys has been measured at 4.2 K and 1.5 K in fields up to 180 kOe. Different behaviours are observed depending on whether or not Kondo centers are present and whether semiconducting or metallic phases occur.

The electronic transition in SmS involving a change in the valence state of Sm from 2+ towards 3+, normally induced under pressure /1/ can also be induced at atmospheric pressure either by replacing Sm by a trivalent rare earth ion /1-3/ or by alloying SmS with SmP /4,5/ SmAs /6/ or SmSb /7/. In this paper, we will focus our attention on three systems:  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ . The electrical resistivities  $\rho$  and Hall coefficient  $R_H$  of these alloys are very different from one system to another and depend on the Sm valence state.

$\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$  forms a continuous series of solid solutions, the valence being always intermediate between 2 and 3 /2/. All the alloys of this system exhibit a metallic character, with  $R_H$  negative and approximately independent of T /8/. The carriers are introduced either by the La, other trivalent rare-earths or defects which are also present in pure SmS. For low La concentrations ( $x \lesssim 0.05$ ) the resistivity passes through a minimum near 100 K and below this increases as  $\log T$ . This has been interpreted as a Kondo effect due to  $\text{Sm}^{3+}$  with localized magnetic moments acting as impurities /8/. The concentration of  $\text{Sm}^{3+}$ , deduced from magnetization measurements, was between 1% and 3.5%.

The systems  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  exhibit a large volume decrease and color change from black to gold, with increasing x. In the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  system, stable black samples are obtained for  $0 \lesssim x \lesssim 0.15$  and gold in-

termediate valence (IV) samples for  $x \gtrsim 0.15$  /9/. All are metallic at room temperature (RT) /10/. However, only the gold samples with  $x \gtrsim 0.4$  and the black samples show the normal metallic variation of  $\rho$  and negative  $R_H$  between RT and low temperatures. For  $0.15 \lesssim x \lesssim 0.4$   $\rho$  and  $R_H$  display more complicated variations /10/ because cooling below room temperature converts the samples from gold to black /9/. These properties have been interpreted by a simple density of states model /11/.

In the  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  system, the alloys are semiconductors for  $x \lesssim 0.05$  and metallic at RT for higher x /6/. They are IV for  $0.07 \lesssim x \lesssim 0.5$  and purely  $\text{Sm}^{3+}$  for  $x \gtrsim 0.5$ . There is a concentration range ( $0.07 \lesssim x \lesssim 0.15$ ) where the alloys transform from metallic to semiconducting character on cooling below RT. The resistivity thus shows a simple metallic variation for  $x \gtrsim 0.15$  (although  $R_H$  is temperature independent only for  $x \gtrsim 0.5$ ) /6/.

Hence, it seemed interesting to compare the effect of a magnetic field on the resistivity of these different alloys. We have measured the magnetoresistance of typical alloys of each system in fields up to 180 kOe at 4.2 K and 1.5 K. However, we have eliminated from this comparison the alloys of the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  systems which transform on cooling. The resistivities at RT, 4.2 K and 1.5 K, of the samples studied are shown in table I. The measurements were made by the Van der Pauw method, with the magnetic field H perpendicular to the sample.

<sup>+</sup> Present address: University of California Dept. of Phys. Riverside, CA 92521, USA.

The magnetoresistance data are also summarized in table I. They are obtained in percent, at each T, from the relation  $\Delta\rho/\rho = [\rho(H=0) - \rho(H)] / \rho(H=0)$ . Three different kinds of behavior have been observed.

1. Low La concentration alloys of the system  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ . We have measured three samples in this concentration range ( $x = 0.015, 0.022$  and  $0.05$ ). The variations of  $\Delta\rho/\rho$  vs H of these alloys are plotted on figure 1. Since the low temperature resistivities of these alloys exhibit a Kondo behaviour /8/, it seems very surprising that their  $\Delta\rho/\rho$  shows a positive maximum instead a negative variation.

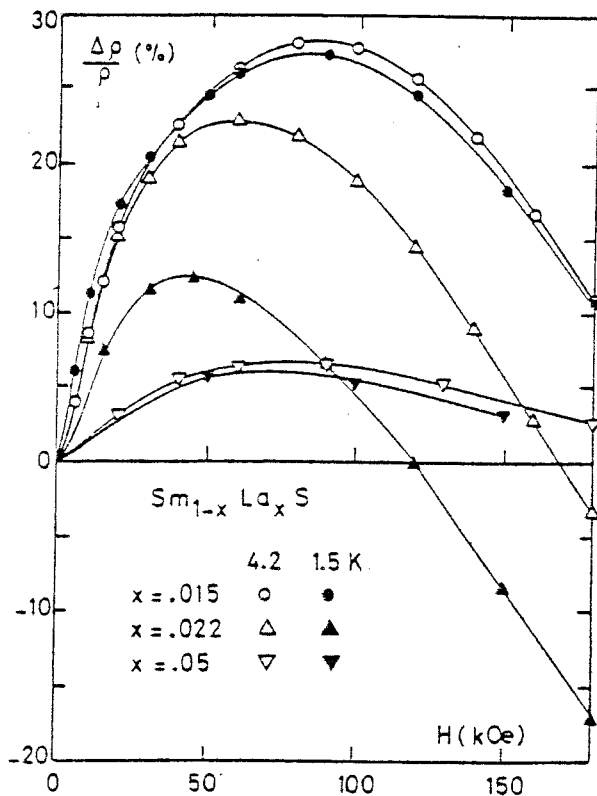


Fig. 1 Magnetoresistance of three low concentration alloys of  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ . The concentrations x are given on the figure.

Thus, it appears that  $\Delta\rho/\rho$  contains, superimposed on the negative Kondo contribution, a positive contribution which increases rapidly at low fields and then increases more slowly or saturates above 50 to 100 kOe. The possibility that this positive contribution is due to rare earth impurities can probably be excluded, because such a con-

tribution would saturate at a lower field, according to magnetic measurements /8/. On the one hand, this contribution is most probably the normal positive magnetoresistance of the alloys, which is high, because we are dealing with semi-metals with low carrier concentrations (given by the La concentrations /8/). On the other hand, the Kondo contribution due to the localized magnetic  $\text{Sm}^{3+}$  is small because the value of  $T_K$  is low ( $= 0.05 \text{ K}$  /8/) compared to the measuring temperature. Thus, the positive contribution can dominate at low fields and the Kondo contribution at high fields, leading to the maximum of  $\Delta\rho/\rho$ .

2. Semiconducting alloys of the  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  system. Two alloys of this phase, with nominal concentrations  $x = 0.01$  and  $x = 0.04$  (corresponding to the analyzed concentrations 1.9% and 4.5% in ref. /6/) have been studied. We have measured their resistivity between helium and room temperature, in more detail than in previous work /6/. These resistivities do not follow an activation law of the form  $\rho \propto \exp(\Delta/KT)$ . A plot of  $\log \rho$  vs  $1/T$  does not show straight line behavior but a negative curvature. Taking at RT the tangents of these curves, one could get  $\Delta = 75 \text{ meV}$  and  $3.7 \text{ meV}$  for  $x = 0.01$  and  $x = 0.04$ , respectively. However a plot of  $\log \rho$  against  $T^{-1/4}$ , as shown in figure 2, does give a good straight fit between  $\sim 250 \text{ K}$  and  $\sim 30 \text{ K}$  for the  $\text{SmS}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  sample. This gives, for the hopping conductivity law  $\sigma = A \exp(-B/T^{1/4})$  a  $B = 44 \text{ K}^{1/4}$ . A similar behaviour (hopping conductivity in the range  $100 \text{ K} - 20 \text{ K}$ ) was reported recently /12/ for the analogous alloy /4,5/  $\text{SmS}_{0.99}\text{P}_{0.01}$ . For the  $\text{SmS}_{0.96}\text{As}_{0.04}$  alloy, the  $T^{-1/4}$  variation is not obeyed, or perhaps only over a short range of temperature :  $15 > T > 3.5 \text{ K}$ , with  $B = 4.9 \text{ K}^{1/4}$ . This hopping conductivity can be explained by considering the model of localized Sm-ion collapse previously developed for this system/6/. This model describes the alloys as containing clusters of six  $\text{Sm}^{3+}$  ions which are the nearest neighbours of each As. Each cluster is isolated from the others by  $\text{Sm}^{2+}$  ions. Many of the electrons, which are removed from the f



states in the  $\text{Sm}^{2+}\text{-Sm}^{3+}$  transition, remain localized and non-conducting at low temperature. The clusters are coupled to form a spin glass with a  $T_g$  increasing from  $\sim 0.5\text{K}$  for  $x = 0.009$  to  $\sim 4\text{K}$  for  $x = 0.045$  /6/. The  $T_g$  of the  $\text{SmS}_{0.96}\text{As}_{0.04}$  alloy is in our resistivity measurement range, but it seems that this does not affect the resistivity: perhaps it may be responsible for the absence of the  $T^{-1/4}$  variation of  $\log \rho$  below  $\sim 3.5\text{K}$ .

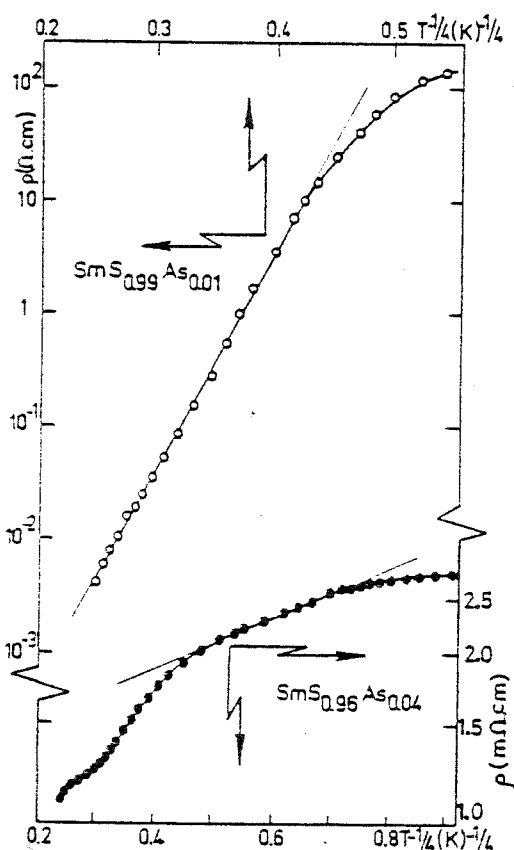


Fig. 2.-Logarithmic plot of the resistivity vs  $T^{-1/4}$  of the  $\text{SmS}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  and  $\text{SmS}_{0.96}\text{As}_{0.04}$  alloys.

Figure 3 shows the magnetoresistance of these two  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  alloys.  $\Delta\rho/\rho$  is strongly negative and becomes roughly proportional to  $H$  above  $\sim 70\text{ kOe}$ . Using the magnetization data  $M$ , measured up to  $150\text{ kOe}$  /6/ we have plotted  $\Delta\rho/\rho$  vs  $M$  in the insert of figure 3. This plot shows that  $\Delta\rho$  is proportional to  $M$  and not to  $M^2$ . Thus  $\Delta\rho$  does not have a classical magnetic origin, as, for instance, the Kondo effect. A possible explanation of this behaviour may be that

the magnetic field, by alignment of the spins of the  $\text{Sm}^{3+}$  clusters, favours the hopping conduction process.

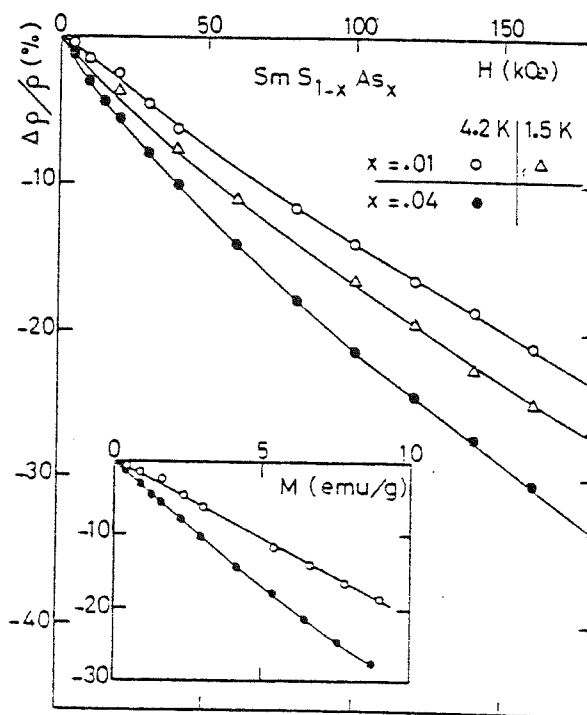


Fig. 3.- Magnetoresistance of two semiconducting  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$  alloys vs  $H$  (main curves). Insert: plot of  $\Delta\rho/\rho$  vs the magnetization  $M$  of ref 6 (without correction for the demagnetizing factors)

3. The alloys which exhibit a simple metallic resistivity.- ( $x \gtrsim 0.1$  for  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ,  $x \gtrsim 0.15$  and  $x \gtrsim 0.4$  for  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  and  $x \gtrsim 0.15$  for  $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ).

These alloys have generally a low positive magnetoresistance, as is seen from the values of  $\Delta\rho/\rho$  at  $150\text{ kOe}$  reported in table I. Occasionally  $\Delta\rho/\rho$  takes a low negative value (which can be accompanied by an increase of  $\rho$  from  $4.2\text{ K}$  to  $1.5\text{ K}$ , as for the  $\text{Sm}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{S}$  alloy). Among these diverse values a positive magnetoresistance of the order of 20% at  $150\text{ kOe}$  is observed at  $4.2$  and  $1.5\text{ K}$  for the black alloy  $\text{Sm}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{S}$ . This alloy is also remarkable for its low temperature specific heat /13/: it exhibits a normal  $\gamma T + \beta T^3$  behaviour, while other alloys of this phase, and  $\text{SmS}$  itself, show an additional anomaly. This anomaly has been attributed to the presence of  $\text{Sm}^{3+}$  impurities with a localized magnetic moment. It seems clear then that this parti-

cular  $Sm_{0.91}Y_{0.09}S$  alloy does not contain a significant amount of such  $Sm^{3+}$ . This has been confirmed by magnetization measurements /8/. Thus we believe that a positive magnetoresistance represents the intrinsic behaviour for the alloys of this phase. This is also true for the other alloys considered in this chapter, particularly for the  $Sm_{1-x}La_xS$  alloys with  $x \gtrsim 0.1$ , and for the  $Sm_{1-x}Y_xS$  alloys with  $x \gtrsim 0.4$ . Among this last group, the  $Sm_{0.1}Y_{0.9}S$  alloy seems to be representative with a positive  $\Delta\rho/\rho$  of 2 and 8%, respectively, at 4.2 and 1.5 K. In the other samples, the positive intrinsic contribution is more or less cancelled by the negative contribution, caused by the  $Sm^{3+}$  localized magnetic moments (in analogy to the alloys with low La concentration of the  $Sm_{1-x}La_xS$  system). The number of these  $Sm^{3+}$  acting as magnetic impurities may vary from one sample to another, leading to the diversity of the results reported in table I.

Acknowledgments.- We would like to thank Y. Cros for useful discussions about hopping conductivity.

The magnetoresistance measurements were performed at the Service National des Champs Intenses of the CNRS at Grenoble.

Table 1 Electrical resistivity at room temperature (RT), 4.2 K and 1.5 K and magnetoresistance of various alloys of SmS. The values of  $\Delta\rho/\rho$  are given for a field of 150 kOe.

ALLOYS	$\rho_{RT}$	$\rho_{4.2}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\rho_{1.5}$	$\Delta\rho/\rho(\%)$	
				4.2K	1.5K
$Sm_{0.985}La_{0.015}S$	4 610	4 520	4 650	See	fig. 1
$Sm_{0.978}La_{0.022}S$	5 000	7 790	9 370	See	fig. 1
$Sm_{0.95}La_{0.05}S$	2 560	2 510	2 565	See	fig. 1
$Sm_{0.4}La_{0.6}S$	77	40.5	39.8	= 0	+ 0.5
$Sm_{0.3}La_{0.7}S$	73	51.75	54.5	+ 2.5	- 3
$Sm_{0.1}La_{0.9}S$	96	47.8	47.7	= 0	+ 1
$Sm_{0.93}Y_{0.07}S$	182	92.6	92.6	- 0.5	- 0.6
$Sm_{0.91}Y_{0.09}S$	204	70.5	70.3	+19.2	+ 19.5
$Sm_{0.6}Y_{0.4}S$	103	27.2		- 0.2	
$Sm_{0.3}Y_{0.7}S$	63	18.2	18.06	+ 0.05	+ 0.7
$Sm_{0.1}Y_{0.9}S$	45	15.9	15.1	+ 2	+ 8
$Sm_{0.99}As_{0.01}S$	3 670	= $3.10^8$		See	fig. 5
$Sm_{0.96}As_{0.04}S$	1 100	2 570	2 770	See	fig. 3
$Sm_{0.85}As_{0.15}S$	130	34.0	79.7	- 0.3	- 1.25

References

/1/ Jayaraman, A., Dernier, P.D., and Longinotti, L.D., High temp. High Pressures 7 (1975) 1.  
 /2/ Holtzberg, F., A.I.P. Conf. Proc. 18 (1974) 478.  
 /3/ Gronau, M., and Methfessel, S., Physica 86-88B (1977) 218.  
 /4/ Henry, D.C., Sisson, K.J., Savage, W.R., Schweitzer, J.W., and Cater, E.D., Phys. Rev. B20 (1979) 1985.  
 /5/ Peña, O., Tournier, R., Senateur, J.P., Fruchart, R., to be published.  
 /6/ Holtzberg, F., Peña, O., Penney, T., and Tournier, R., Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, R.D. Parks ed. (plenum, N.Y) 1977 p.507.  
 /7/ Beaken, R.B., Savage, W.R., Schweitzer J.W., and Cater, E.D., Phys. Rev. B17 (1978) 1334.  
 /8/ Chouteau, G., Peña, O., Holtzberg, F., Penney, T., Tournier, R., and Von Molnar, S., J. Physique Colloq. 37 C4 (1976) 283.  
 /9/ Tao, L.J., and Holtzberg, F., Phys. Rev. B11 (1975) 38.  
 /10/ Penney, T., and Holtzberg, F., Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 322.  
 /11/ Von Molnar, S., Penney, T., and Holtzberg, F., J. Physique Colloq. 37 C4 (1976) 241.  
 /12/ Morillo, J., de Novion, C.H., and Senateur J.P.; J. Physique Colloq. 40 CS (1979) 348.  
 /13/ Von Molnar, S., and Holtzberg, F., A.I.P. Conf. Proc. 29 (1976) 394.

## C O N C L U S I O N

Les composés de valence intermédiaire décrits dans cette thèse présentent une grande richesse de propriétés. Si la situation expérimentale apparaît clarifiée, il n'en est pas de même de la situation théorique où émerge la difficulté de définir à  $T = 0$  l'état fondamental.

Pour conclure, nous allons dégager les points qui nous paraissent importants.

TmS, composé de terre rare anormale de valence quasi-entière, conserve un caractère métallique jusqu'à  $T = 0$  ; sa résistivité ne dépasse pas la valeur maximale de  $240 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . L'analogie de ses propriétés de transport avec celles de  $\text{CeAl}_2$  nous a conduit à les interpréter dans le même modèle de composé Kondo, bien que celui-ci ne soit pas complètement transposable de l'un à l'autre cas. Nous pensons que la mesure de la résistivité de TmS sous pression et la recherche de la pression au-dessus de laquelle ce composé pourra être considéré comme un trivalent normal seront déterminantes pour la compréhension du sujet. C'est ce que nous projetons maintenant d'entreprendre. Enfin, nos mesures de magnétorésistance suggèrent l'existence d'un diagramme de phase magnétique voisin de celui de  $\text{CeAl}_2$ , qu'il serait intéressant d'étudier par d'autres méthodes.

TmSe - Les mesures de transport que nous avons réalisées mettent en évidence de nombreux phénomènes :

1) La remontée logarithmique de la résistivité dans le régime paramagnétique, ressemble à celle de TmS et nous l'avons interprétée dans le cadre d'une diffusion de type Kondo sur chaque site magnétique considéré comme isolé. Cependant, dans le cas du composé TmSe stoechiométrique, que ce soit à  $P = 0$  lorsque Tm est de valence intermédiaire, ou à 30 kbar lorsqu'il peut être considéré comme trivalent, la résistivité à 4,2 K, juste au-dessus de  $T_N$ , atteint une valeur plus élevée de presque un ordre de grandeur que celle de TmS, alors qu'elle est du même ordre à 300 K. On peut donc encore s'interroger sur le type d'interprétation à donner à une telle variation de résistivité.

2) La transition métal-isolant, qui apparaît à  $T_N$  dans un régime où le  $T_m$  est décrit comme un état de valence intermédiaire, peut être considéré comme un nouvel exemple de localisation. On peut dire que la forte valeur de la résistivité de  $TmSe$  à 4,2 K correspond à une situation d'instabilité remarquable. Il apparaît que les autres exemples de transition métal-isolant, tel celui de  $SmB_6$ , correspondent également à une situation de valence intermédiaire, alors que dans tous les exemples de valence qualifiée d'entière :  $TmS$ ,  $TmSe$  à  $P > 30$  kbar, on observe un état métallique à  $T = 0$ . Le modèle de réseau Kondo ne peut donc s'appliquer à ces derniers et l'expérimentateur est amené à s'interroger sur la signification de ce modèle. Nous espérons que les mesures de résistivité de  $TmSe$  sous haute pression dont nous faisons le projet vont lever le paradoxe apparent du fort changement de régime à  $T = 0$  et à  $P > 30$  kbar alors que le régime paramagnétique apparaît très peu dépendant de la pression.

3) Par nos mesures de magnéto-résistance et d'effet Hall, nous avons retrouvé les propriétés originales du diagramme de phase de  $TmSe$ . Grâce à l'anisotropie de magnéto-résistance et à l'effet Hall, nous avons pu définir la corrélation entre les lignes I, II, III et IV du diagramme de phase de  $TmSe$  et les propriétés électroniques. La phase métallique polarisée de  $TmSe$  correspondant au domaine délimité par les lignes III et IV apparaît nettement définie bien que le passage vers le régime paramagnétique ne s'effectue pas par une transition du 1er ou 2ème ordre. L'effet du champ magnétique en interdisant le couplage antiferromagnétique entre proches voisins apparaît double :

- interdiction de la phase isolante de  $TmSe$ .
- disparition du processus de diffusion conduisant à la forte valeur de la résistivité à 4,2 K.

A  $T = 0$ , un champ magnétique relativement faible va permettre de transiter d'un état antiferromagnétique et isolant vers un état ferromagnétique et métallique.  $TmSe$  présente donc, à  $T = 0$ , une remarquable instabilité de localisation.

4) Par nos mesures d'effet Hall, nous avons souligné le comportement anormal de  $TmS$  et de  $TmSe$  dans la région haute température ; l'interprétation en terme Kondo doit cependant être considérée comme une première approche.

### Alliages $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Nous pensons avoir clairement situé l'importance relative du travail fait à l'E.T.H. de Zürich et montré que les propriétés de  $\text{TmSe}$  et des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ne sauraient se réduire à de simples mécanismes de double échange. On remarquera le parallèle entre les propriétés des alliages  $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$  métalliques et celles des  $\text{Tm}_x\text{Se}$  non stoechiométriques. Enfin, on peut retenir l'existence de variations de type hopping dans la résistivité des alliages semiconducteurs à basse température, dont l'origine peut être due à des effets de défauts.

### SmS et ses alliages

Nous n'avons pas apporté de longs développements aux résultats que nous avons obtenus sur ce sujet pourtant important à nos yeux car c'est par lui que nous avons abordé l'étude des composés de valence intermédiaire ; il nous a en quelque sorte ouvert la voie à l'étude de  $\text{TmS}$  et de  $\text{TmSe}$ . Tandis que l'étude des propriétés de transport des alliages de  $\text{SmS}$  nous a montré la richesse de situations qu'offrent ces systèmes, celle de la résistivité des films métalliques de  $\text{SmS}$  nous a fait découvrir l'importance du problème posé par la variation de la résistivité de  $\text{SmS}$  massif sous pression -exemple type lui aussi de valence intermédiaire- et l'intérêt qu'il y aurait pour la compréhension de ce problème à effectuer de nouvelles mesures de propriétés de transport sous pression à très basse température.



R E F E R E N C E S

Note : Les références Parks (1977) correspondent à "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena" sous la direction de R.D. Parks, Plenum Press New York (1977) (Compte rendu de la conférence de Rochester, Novembre 1976).

- A.A. ABRIKOSOV, *Physics* 2, 21 (1965).
- A.I. ABOU ALY, S. BAKANOWSKI, N.F. BERK, J.E. CROW et T. MIHALISIN, *Phys. Rev. Letters* 35, 1387 (1975).
- S. ALEXANDER, J.S. HELMAN et I. BALBERG, *Phys. Rev.* B13, 304 (1976).
- J.W. ALLEN et R.M. MARTIN, *Int. Conf. on Magnetic Semiconductors*, Sept. 79 Montpellier, *J. Physique Colloq.* 41, C5-171 (1980).
- H. ALLOUL, *Physica* 86-88B, 449 (1977).
- P.W. ANDERSON, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
- P.W. ANDERSON, épilogue dans Parks, p. 389 (1977).
- K. ANDRES, J.E. GRAEBNER et H. OTT, *Phys. Rev. Letters* 35, 1779 (1975).
- K. ANDRES, W.M. WALSH, S. DARACK, L.W. RUPP, et L.D. LONGINOTTI, *Sol. State Comm.* 27, 825 (1978).
- S.D. BADER, N.E. PHILIPPS et D.B. Mc WHAN, *Phys. Rev.* B7, 4686 (1973).
- B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS et E. WALKER, *Solid State Commun.* 17, 1525 (1975).
- B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL and J. SCHWEIZER, *Solid State Commun.* 24, 481 (1977).
- B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL et J. SCHWEIZER, *J. Physique Colloq.* 40, C5-321 (1979).





- B. BATLOGG, E. KALDIS, A. SHLEGEL et P. WACHTER, Phys. Lett. 56A, 122 (1976a).
- B. BATLOGG, E. KALDIS, A. SHLEGER, G. VON SCHULTHESS et P. WACHTER, Solid State Commun. 19, 673 (1976b).
- B. BATLOGG, A. SCHLEGEL et P. WACHTER, Physica 86-88B, 229 (1977a).
- B. BATLOGG, E. KALDIS, H.R. OTT, Phys. Lett. 62A, 270 (1977b).
- B. BATLOGG, H.R. OTT, E. KALDIS, W. THÖNI et P. WACHTER, Phys. Rev. B19, 247 (1979a).
- B. BATLOGG, H.R. OTT, et P. WACHTER, Phys. Rev. Lett. 42, 278 (1979b).
- B. BATLOGG, E. KALDIS et P. WACHTER, J. Physique Colloq. 40, C5-370 (1979c).
- B. BATLOGG, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 939 (1980a).
- B. BATLOGG et P. WACHTER, Int. Conf. on Magnetic Semiconductors, Sept. 79, Montpellier, J. Physique Colloq. 41, C5-59 (1980b).
- M.T. BEAL-MONOD et R.A. WEINER, Phys. Rev. 170, 552 (1968).
- M.T. BEAL-MONOD et R.A. WEINER, Phys. Rev. B 3, 3056 (1971).
- W. BECKENBAUGH, J. EVERS, G. GUNTHERODT, E. KALDIS et P. WACHTER, J. Phys. Chem. Sol. 36, 239 (1975).
- A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT, F. FLOUQUET, G. CHOUTEAU, R. TOURNIER, J. Physique Lett. 39, L-94 (1978).
- A. BERGER, E. BUCHER, P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, T. PENNEY et R. TOURNIER, dans Parks, p. 491 (1977).
- A. BERGER, P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, T. PENNEY, O. PENA et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40, C5-364 (1969).

- O. BERKOOZ, M. MALAMUD et S. SHTRIKMAN, Solid State Commun. 6, 185 (1968).
  - A. BERTON, J. CHAUSSY, B. CORNUT, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG, à paraître (1980).
  - R.J. BIRGENEAU, E. BUCHER, L. PASSEL, K.C. TUBERFIELD, Phys. Rev. B4, 718 (1971).
  - A. BLANDIN, J. FRIEDEL, J. Physique 20, 160 (1959).
  - R.M. BOZORTH "Ferromagnetism", Ed. D. Van Nostrand, Princeton N.Y. (1963).
  - E. BUCHER, A.C. GOSSARD, K. ANDRES, J.P. MAITA, et A.S. COOPER, Proc. 8th Rare Earth Conf., Reno (1970) p. 74.
  - E. BUCHER, K. ANDRES, F.J. Di SALVO, J.P. MAITA, A.C. GOSSARD, A.S. COOPER et G.W. HULL Jr., Phys. Rev. B11, 500 (1975).
  - M. CAMPAGNA, E. BUCHER, G.K. WERTHEIM, D.N.E. BUCHANAN et L.D. LONGINOTTI, Phys. Rev. Lett. 32, 885 (1974).
  - M. CAMPAGNA, G.K. WERTHEIM et E. BUCHER, Structure and Bonding 30, 99 (1976).
- 
- M. CAMPAGNA, J.E. ROWE, S.B. CHRISTMAN et E. BUCHER, Solid State Commun. 25, 249 (1978).
  - G. CHOUTEAU, O. PENA, F. HOLTZBERG, T. PENNEY, R. TOURNIER et S. VON MOLNAR, J. Physique Colloq. 37, C4-283 (1976).
  - G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, J.M. MIGNOT, O. PENA et R. TOURNIER dans Parks, p. 483 (1977).
  - G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, O. PENA, T. PENNEY et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40, C5-361 (1979).
  - S.T. CHUI, Phys. Rev. 13, 2066 (1976).
  - B.P. CLAYMAN, R.W. WARD et J.P. TIDMAN, Phys. Rev. B16, 3734 (1977).

- R.B. COOPER, O. VOGT, J. Physique Colloq. 32, C1-958 (1971).
- B. COQBLIN, M.B. MAPLE, G. TOULOUSE, Intern. J. Magn. Magnetism 1, 333 (1971).
- B. COQBLIN "The electronic structure of R.E. metals and alloys", A.P. Ed., p. 62 (1977).
- B. COQBLIN, A.K. BHATTACHARJEE et R. JULLIEN, ICM'79, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 995 (1980a).
- B. COQBLIN, A.K. BHATTACHARJEE, R. JULLIEN et J. FLOUQUET, Int. Conf. on Magnetic Semiconductors, Sept. 79 Montpellier, J. Physique Colloq. 41, C5-297 (1980b).
- B. CORNUT et B. COQBLIN, Phys. Rev. B5, 4541 (1972).
- B. CORNUT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1976).
- P.G. DE GENNES, Phys. Rev. 118, 141 (1969).
- A.S. EDELSTEIN, R.E. MAJEWSKI, T.H. BLEWITT, Sol. State Commun. 23, 593 (1977).
- A. FERT et A. FRIEDERICH, Phys. Rev. B13, 397 (1976).
- A. FERT, Physica 86-88B, 491 (1977).
- K. FISCHER, Z. Phys. 225, 444 (1969).
- M.E. FISHER et J.S. LANGER, Phys. Rev. Letters 20, 665 (1968).
- J. FLOUQUET, Progress in Low Temperature Physics, edited by D.F. Brewer (North-Holland, Amsterdam) Vol. VIIb, p. 649 (1978).
- W. FRANZ, Thèse, Université de Cologne (1979).

- W. FRANZ, W. LIEKE, F. STEGLICH, D. WOHLLEBEN, W. ZELL et F. POBELL  
Phys. Rev. Lett. 45, 64 (1980).
- J. FRIEDEL, Can. J. Phys. 34, 1190 (1956).
- J. FRIEDEL ET L.E. HEDMAN, J. Physique 39, 1225 (1978).
- A. FRIEDERICH, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orsay (1975).
- A. GARDNER, Phys. Rev. B14, 1395 (1976).
- J.L. GENICON, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1978).
- W. GEY et E. UMLAUF, Z. Phys. 242, 241 (1971).
- J.B. GOODENOUGH, in Hog. Solid. State Chemistry 5, 145 (1971).
- R.P. GUERTIN, S. FONER et F.P. MISSELL, Phys. Rev. Lett. 37, 529 (1976).
- P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, T. PENNEY, et R. TOURNIER, dans  
Parks, p. 495 (1977).
- P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, R. TOURNIER et F. HOLTZBERG, Phys.  
Rev. Lett. 43, 304 (1979).
- P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT et R. TOURNIER, J. Magn. Magn. Mat.  
15-18, 989 (1980).
- F.D.M. HALDANE, Phys. Rev. Lett. 40, 416 (1978).
- F.D.M. HALDANE, C.R. RCP 520, Terres rares et valences intermédiaires,  
CNRS, Orsay (1979).
- D.R. Hamann, Ph. Rev. 158, 570 (1967).
- R. HAUGER, E. KALDIS, G. VON SCHULTHESS, P. WACHTER et Ch. ZÜRCHER, J.  
Magn. Magn. Mat. 3, 103 (1976).

- T. HIRAOKA, J. Phys. Soc. Japan 45, 476 (1978).
- L.L. HIRST, Phys. Kond. Mat. 11, 255 (1970) et L.L. HIRST, Adv. Phys. 27, 231 (1978).
- J.A. HODGES, G. JEHANNO et F. HOLTZBERG, C.R. RCP 520 Terres rares et valences intermédiaires, CNRS, Grenoble (1980).
- E. HOLLAND-MORITZ, M. LOEWENHAUPT, W. SCHMATZ et D.K. WOHLLEBEN, Phys. Rev. Lett. 38, 983 (1977).
- F. HOLTZBERG, D.C. CRONMEY, T.R. Mc GUIRE et S. VON MOLNAR, Proc. 5th Mat. Res. Symp. NBS Spec. Publ. 364, 637 (1972).
- F. HOLTZBERG, J.C. LASJAUNIAS, J.M. MIGNOT, A. RAVEX et M. VANDORPE dans Parks, p. 487 (1977).
- F. HOLTZBERG, T. PENNEY et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40, C5-314 (1979).
- C.Y. HUANG, K. SUGAWARA, J. Low Temp. Phys. 28, 229 (1977) et C.Y. HUANG, Parks, p. 106 (1977).
- A. IANDELLI, Rare Earth Research, édité par E. Kleber, Mac Millan, N.Y. (1961) p. 135.
- A. IANDELLI, Rend. Acca. Sci. Fis. Mat. Napoli 37, 160 (1964).
- A. IANDELLI, A. PALENZONA, Colloq. Int. du CNRS 1, 397 (1967).
- D. JACCARD, Thèse, Université de Genève (1976).
- D. JACCARD, J. SIERRO, E. BUCHER, Solid State Commun. 31, 713 (1979).
- A. JAYARAMAN, E. BUCHER et D.B. MAC WHAN, Proc. 8th R.E. Conf. (1970) p. 333.

- A. JAYARAMAN, P.D. DERNIER et L.D. LONGINOTTI, Phys. Rev. B11, 2783 (1975).
- E.D. JONES, Colloq. Int. CNRS 2, 495 (1970).
- R. JULLIEN, P. PFEUTY, J.N. FIELDS et S. DONIACH, J. Phys. 40, C5-293 (1979a).
- R. JULLIEN, P. PFEUTY, A.K. BHATTACHARJEE et B. COOBLIN, J. Appl. Phys. 50, 7555 (1979b).
- R. JULLIEN, P. PFEUTY, A.K. BHATTACHARJEE et B. COOBLIN, Int. Conf. on Magnetic Semiconductors, Sept. 79, Montpellier, J. Physique Colloq. 40, C5-331 (1980).
- E. KALDIS, B. FRITZLER, E. JILEK et A. WISARD, J. Physique Colloq. 40, C5-366 (1979a).
- E. KALDIS, B. FRITZLER et W. PETELER, Z. Naturforsch. 34a, 55 (1979b).
- E. KALDIS, B. FRITZLER et W. PETELER, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 985 (1980a).
- E. KALDIS et B. FRITZLER, Int. Conf. on Magnetic Semiconductors, Sept. 79, Montpellier, J. Physique Colloq. 40, C5-135 (1980b).
- J.P. KAPPLER et A. MEYER, J. Phys. F 9, 143 (1979).
- R. KARPLUS et J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
- W.C. KOEHLER, R.M. MOON et F. HOLTZBERG, J. Appl. Phys. 50, 1975 (1979).
- J. KONDO, Progr. Theor. Phys. 27, 772 (1962).
- J. KONDO, Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964).
- H.R. KRISHNA-MURTHY, K.G. WILSON et J.W. WILKINS, Phys. Rev. Lett. 35, 1101 (1975).

- C. LACROIX-LYON CAEN et M. CYROT, Phys. Rev. B20, 1969 (1979) et  
C. LACROIX-LYON CAEN, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1979).
- H. LAUNOIS, M. RAWISO, E. HOLLAND-MORITZ, R. POTT et D. WOHLLEBEN, Phys. Rev. Lett. 44, 1271 (1980).
- K.R. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLFF, J. Phys. Chem. Sol. 23, 1381 (1962).
- H.J. LEDER et B. MUHLSCHLEGEL, Z. Phys. B 29, 341 (1978).
- P. LETHUILLIER et P. HAEN, Phys. Rev. Lett. 35, 1391 (1975).
- M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ, J. Magn. Magn. Mat. 9, 50 (1978).
- M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ, J. Magn. Magn. Mat. 14, 227 (1979).
- J.M. LUTTINGER, Phys. Rev. 112, 739 (1958).
- R.M. MARTIN et J.W. ALLEN, J. Appl. Phys. 50, 7561 (1979).
- W.C.M. MATTENS, Thèse, Université d'Amsterdam (1980).
- A. MAURY, P. SCOBORIA, J.E. CROW, T. MIHALISIN, J. Appl. Phys. 50, 7572 (1979).
- F.P. MISSELL, S. FONER et R.P. GUERTIN, dans Parks, p. 275 (1977).
- H.B. MØLLER, S.M. SHAPIRO et R.J. BIRGENEAU, Phys. Rev. Lett. 39, 1021 (1977).
- J. MORILLO, C. de NOVION, J.P. SENATEUR, J. Phys. Colloq. 40, C5-348 (1979).
- N. MOTT, Phil. Mag. 30, 403 (1974).
- N. MOTT, Metal insulator transitions, Taylor Press London (1974).

- A. NARATH et D.C. BARHAM, Phys. Rev. B7, 2195 (1973).
- A. NARATH, Phys. Rev. B13, 3724 (1976).
- M. NICOLAS-FRANCILLON, A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT, D. JEROME, et B. COQBLIN, Solid State Commun. 11, 845 (1972).
- P. NOZIERES et A. BLANDIN, J. Phys. 41, 193 (1980).
- H.R. OTT, K. ANDRES et E. BUCHER, AIP Conf. Proc. n° 24, p. 40 (1975).
- H.R. OTT, B. LÜTHI, P.S. WANG, dans Parks, p. 289 (1977a).
- H.R. OTT, B. LÜTHI, Z. Phys. B28, 141 (1977b).
- H.R. OTT, B. BATLOGG, E. KALDIS et P. WACHTER, J. Appl. Phys. 49, 2118 (1978).
- R.D. PARKS, L.C. KUPFERBERG, M.C. CROFT, S.M. SHAPIRO et E. GUREWITZ, J. Physique Colloq. 40, C5-323 (1979).
- J.C. PARLEBAS, CR. RCP 520 "Composés de terres rares à valences intermédiaires" CNRS, Orsay, p. 103 (1979).
- O. PEÑA, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1979).
- T. PENNEY et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. Lett. 34, 322 (1975).
- A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT, D. JEROME et B. COQBLIN, Solid State Commun. 12, 1289 (1973).
- J. PEYRARD, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1980).
- J.J. RHYNE, Phys. Rev. 172, 523 (1968).
- M. RIBAUT, A. BENOIT, J. FLOUQUET et G. CHOUTEAU, J. Phys. F 8, L-145 (1978).



- O. SAKAI, S. SEKI et M. TACHIKI, J. Phys. Soc. Jap. 45, 1465 (1978).
- B.C. SALES et R. VISWANATHAN, J. Low Temp. Phys. 23, 449 (1976).
- J.C. SCHRIEFFER, P.A. WOLFF, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
- J.R. SCHRIEFFER, J. Appl. Phys. 38, 1143 (1967).
- P. SCOBORIA, J.E. CROW et T. MIHALISIN, J. Appl. Phys. 50, 1895 (1979).
- S. SENOUSI, Thèse d'Etat, Université d'Orsay (1978).
- S.M. SHAPIRO, H.B. MØLLER, J.D. AXE, R.J. BIRGENEAU et E. BUCHER, J. Appl. Phys. 49, 2101 (1978).
- J.C. SLATER, Phys. Rev. 82, 538 (1951).
- J. SOULETIE, J. Phys. F 5, 329 (1975).
- F. STEGLICH, W. FRANZ, W. SEUKEN et M. LOEWENHAUPT, Physica 86-88B, 503 (1977).
- F. STEGLICH, C.D. BREDL, M. LOEWENHAUPT et K.D. SCHOTTE, J. Physique Colloq. 40, C5-301 (1979).
- F. STEGLICH, J. AARTS, C.D. BREDL, W. FRANZ, W. LIEKE, D. MESCHEDE et H. SCHÄFER, ICM'79, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 889 (1980).
- K. SUGAWARA, C.Y. HUANG et B.R. COOPER, Phys. Rev. B11, 4455 (1975).
- R. SURYANARAYANAN, G. GÜNTHERODT, J.L. FREEOUF et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. B12, 4215 (1975).
- J.M. TARASCON, B. CHEVALLIER, J. ETOURNEAU, P. HAGENMULLER, Y. ISHIKAWA et M. KASAYA, C.R. RCP "Composés de terres rares à valences intermédiaires" CNRS, Grenoble (1980).

- J.L. THOLENCE, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1973).

---

- J.L. THOLENCE, Sol. State Commun. 35, 113 (1980).

---

- A. TREINDL et P. WACHTER, Sol. State Commun. 32, 573 (1980).
- B.B. TRIPLETT, Y. MAHMUD, N.D. DIXON, S.S. HANHA et F. HOLTZBERG, Phys. Lett. 67A, 151 (1978).
- C.M. VARMA, Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).
- C.M. VARMA, Sol. State Commun. 30, 537 (1979).
- L.N. VASIL'EV, T.I. KOMAROVA, L.S. PARFEN'EVA et I.A. SMIRNOV, Soviet Phys. Sol.-Sol. 20, 622 (1978), Fiz. Tverd. Tela 20, 1077 (1978).
- C. VETTER, J. FLOUQUET, F. HOLTZBERG and J.M. MIGNOT, ICM'79, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 987 (1980).
- W.M. WALSH Jr., K. ANDRES, L.W. RUPP Jr. et L.P. LONGINOTTI, dans Parks, p. 499 (1977).
- R.A. WEINER et M.T. BEAL-MONOD, Phys. Rev. B 3, 145 (1971).
- K. WOHLLEBEN, J.C. HUBER, M.B. MAPLE, AIP Conf. Proc. 5, Part 2, 1478 (1971).
- K. WOHLLEBEN et B.R. COLES dans Magnetism, edited by G.T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York), Vol. V, p. 3 (1973).
- K. YAMADA, Progr. Theor. Phys. 53, 970 (1975).
- A. YOSHIMORI et A. SAKURAI, Progr. Theor. Phys. Suppl. 46, 162 (1970).
- C. ZENER, Phys. Rev. 81, 440 (1951).

PREPARATION DES ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

Références : - NBS Publ. 364, Solid State Chem. Proc. 5<sup>th</sup> Mat. Res. Symp. (1972)  
F. Holtzberg, D.C. Cronemeyer, T.R. Mc Guire et F. Holtzberg.

- Dans "Rare Earth Magnetic Semiconductors", F. Holtzberg, à paraître (1980).

*Ces monochalcogénures de terres rares sont préparés par F. Holtzberg, IBM T.J. Watson Research Center.*

Il faut tout d'abord remarquer que les métaux de terres rares sont hautement réactifs et se contaminent très facilement, chaque étape au cours du conditionnement ou de la transformation sera une source de contamination. Dans beaucoup de cas, il est heureusement possible de synthétiser les composés de terres rares sans avoir besoin de réduire en poudre le métal de départ. D'autre part, du fait de leur haute réactivité et de la température de fusion élevée des monochalcogénures on ne peut utiliser pour les creusets que les métaux les plus réfractaires Ta, Mo ou W. Bien qu'il y ait dissolution par le creuset de quelques ppm de terres rares, l'instabilité à faibles températures des chalcogénures réfractaires produits ainsi que la forte affinité des terres rares pour S, Se et Te annulent cet effet. Il faut souligner que les creusets avant toute utilisation sont dégazés à des températures élevées et que toutes les manipulations se font sous boîte à gants.

Synthèse

La méthode la plus simple et la plus directe pour synthétiser les chalcogénures de terres rares consiste à réaliser un transport en phase gazeuse de l'élément S, Se ou Te depuis une ampoule en quartz vers une deuxième, contenant la terre rare. Ces deux ampoules interconnectées sont utilisées pour séparer les réactants solides afin d'éviter la réaction fortement exothermique du métal avec S, Se ou Te fondu. Les ampoules sont scellées sous vide et peuvent être portées à des températures différentes. Comme dans le domaine de température 700°C - 1000°C, les terres rares attaquent le quartz, la température dans cette phase de la fabri-

cation sera limitée à 700°C.

### Processus

A partir d'une température de 100°C, le métal est porté à quelques 50°C au-dessus de la température de S, Se ou Te. Le métal est alors couvert par les produits de la réaction qui forment une couche protectrice entre le métal et le quartz. La température de l'ensemble est lentement portée à 600°C, en laissant toujours celle du métal légèrement supérieure.

Quand la couleur caractéristique des vapeurs de S, Se ou Te a disparu, la réaction est considérée comme terminée et les deux ampoules sont maintenues à 600°C pendant 24 heures (sauf dans le cas des tellures où une température de 700°C est nécessaire pour le transport total du tellure).

Les produits obtenus sont assez inhomogènes, riches en S, Se ou Te en surface, il peut même subsister en profondeur du métal non transformé.

### Homogénéisation

Comme le quartz est attaqué au-delà de 700°C, la charge entière est transférée dans un creuset en tungstène dégazé et scellé sous vide par bombardement électronique.

Le produit est alors chauffé à 1600°C pendant quelques heures dans un four haute fréquence (dans la fig. I est décrit le dispositif haute température : la spire haute fréquence, l'écran en tantale et le creuset).

L'échantillon est ensuite pulvérisé et analysé chimiquement pour déterminer la stoechiométrie. Ce matériau après ajustement de la composition sera utilisé pour faire pousser le monocristal.

### Fabrication du monocristal

Environ 6 g de poudre est pressée sous forme de petites billes et placée dans un creuset en tungstène de 5 x 1 cm<sup>2</sup>, scellé sous bombardement électronique. Le creuset est suspendu par un fil fin en Ta pour ajuster le profil de température le long du creuset.

La mesure de la température et son contrôle sont faits avec un pyromètre

optique automatique, la température de la surface ayant été calibrée par la mesure d'un corps noir de même géométrie.

Le creuset est chauffé à 2200 - 2400°C suivant la concentration de départ dans le cas de TmSe et refroidi pour une période de 6 à 12 heures jusqu'à 1600°C - 1800°C (température à laquelle est effectué un recuit d'une nuit environ), puis trempé rapidement jusqu'à la température ordinaire.

La plupart des monochalcogénures de terres rares existe dans tout un domaine d'homogénéité. Un recuit in situ à relativement haute température atténue les gradients de concentration.

Cette méthode a permis d'obtenir des monocristaux qui peuvent se cliver sur toute la dimension du lingot.

Nous n'aborderons pas ici les problèmes de fabrication des monochalcogénures ternaires beaucoup plus compliqués. Il faut en particulier bien ajuster et contrôler la stoechiométrie des monochalcogénures devant réagir entre eux (par exemple, voir les résultats différents sur le système  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  entre Methfessel (1970) et Mc Guire-Holtzberg (1971)). Pour plus d'informations, le lecteur pourra se reporter au livre de F. Holtzberg (à paraître, 1980).

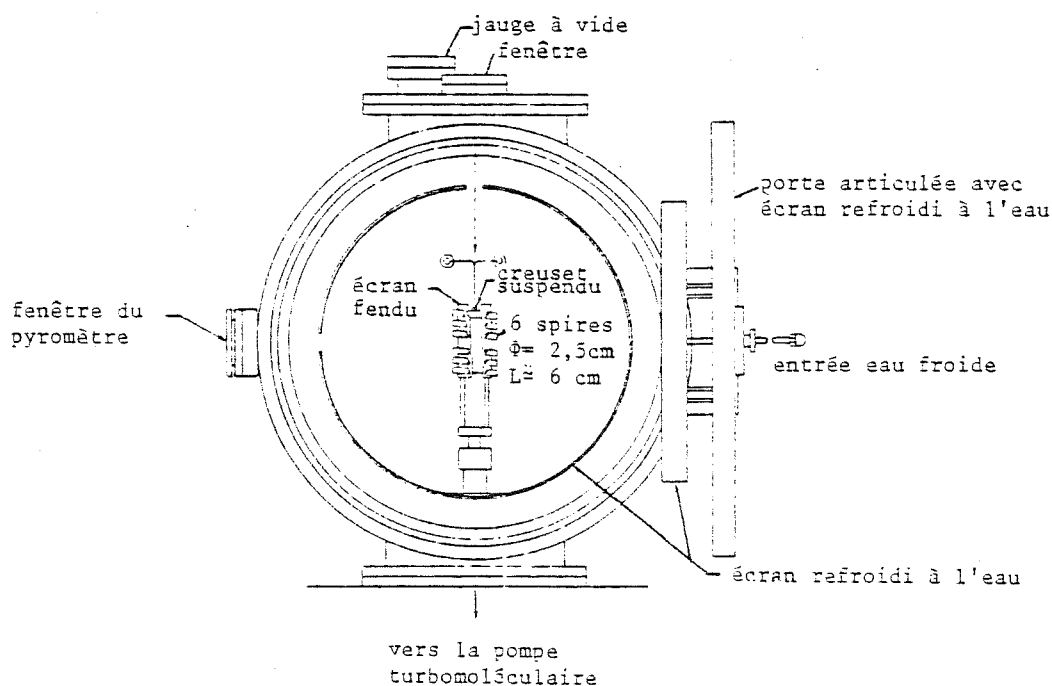
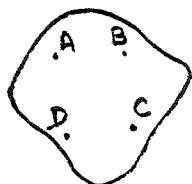


Fig. 1 : Four H.F. sous vide, hautes températures.



1) METHODE DE VAN DER PAUW (Ph, Tech Rev. 20, 220 (1958))

Cette méthode permet de mesurer la résistivité absolue d'un échantillon de forme quelconque mais dont une des dimensions est beaucoup plus faible que les deux autres. Soit une lamelle d'épaisseur constante  $d$ . Alors, si on mesure  $V_D - V_C$  et  $V_A - V_D$ , on peut définir



$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

$$\text{et } R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}}$$

$$\text{et } \rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f = 2.266 \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f \cdot d$$

$\rho$  étant une fonction tabulée dépendant seulement du rapport  $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ ,  
 $f$  satisfaisant à la relation :

$$\text{ch} \left\{ \frac{\frac{R_{AB,BC}}{R_{BC,DA}} - 1}{\frac{R_{AB,BC}}{R_{BC,DA}} + 1} \cdot \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f}$$

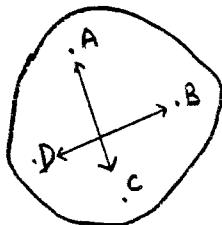
et les dimensions de l'échantillon n'interviennent que par l'épaisseur (qui, évidemment, doit rester constante).

Dans le cas de nos mesures, lorsque le rapport  $\frac{R_1}{R_2}$  des deux résistances en Van der Pauw est voisin de 1 ou 2, nous nous trouvons dans les meilleures conditions pour effectuer la mesure, la variation de ce rapport avec la température ou le champ magnétique donnera une indication sur l'homogénéité des échantillons.

## 2) METHODE DE VAN DER PAUW : EFFET HALL

avec  $H \perp i$

$$\text{si } \rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f.d$$



$$\text{avec } R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

$$\text{et } R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}}$$

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{AC,BD}$$

$\Delta R_{AC,BD}$  étant le changement sous champ magnétique de  $R_{AC,BD}$ .

La validité de cette formule dépend du non changement sous champ magnétique de la distribution des lignes de courant.

## 3) ESTIMATION DES ERREURS DE LA METHODE DE VAN DER PAUW

Cette méthode est valable si les contacts sont suffisamment petits, situés sur la périphérie de l'échantillon et si l'épaisseur de l'échantillon est constante et petite par rapport aux autres dimensions.



Monsieur Gabriel CAU : Président

-----  
MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. AMBLARD Pierre  
AMBROISE-THOMAS Pierre  
ARNAUD Paul  
ARVIEU Robert  
AUBERT Guy  
AVANT Yves  
Mme BARBIER Marie-Jeanne  
MM. BARBIER Jean-Claude  
BARBIER Reynold  
BARJON Robert  
BARNOUD Fernand  
BARRA Jean-René  
BARRIE Joseph  
BEAUDOING André  
BELORLZY Elie  
BENZAKEN Claude  
BERNARD Alain  
Mme BERTRANDIAS Françoise  
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul  
BEZES Henri  
BILLET Jean  
BLAMBERT Maurice  
BONNET Jean-Louis  
BONNET-EYMARD Joseph  
Mme BONNIER Jeanne-Marie  
MM. BOUCHERLE André  
BOUCHEZ Robert  
BOHNET DE MONVEL Louis  
BRAVARD Yves  
CABAREL Guy

MM. GALAS François  
CARLIER Georges  
CARRAZ Gilbert  
CAU Gabriel  
CAQUIS Georges  
CHARACHON Robert  
CHATEAU Robert  
CHIBON Pierre  
COEUR André  
COUDERC Pierre  
CRABBE Pierre  
DEBELMAS Jacques  
DEGRANGE Charles  
DELORMAS Pierre  
DEPORTES Charles  
DESRE Pierre  
DODU Jacques  
DOLIQUE Jean-Michel  
DREYFUS Bernard  
DUCROS Pierre  
FONTAINE Jean-Marc  
GAGNAIRE Didier  
GALVANI Octave  
GASTINEL Noël  
GAVEND Michel  
GEINDRE Michel  
GERBER Robert  
GERMAIN Jean-Pierre  
GIRAUD Pierre  
JANIN Bernard  
JOLY Jean-René  
KAHANE André  
KLEIN Joseph  
KOSZUL Jean-Louis  
KRAVTCHEKNO Julien  
LACAZE Albert  
LACHARME Jean  
Mme LAJZEROWICZ Janine  
MM. LAJZEROWICZ Joseph  
LATREILLE René

Clinique de dermatologie  
Parasitologie  
Chimie  
I.S.N.  
Physique  
Physique approfondie  
Electrochimie  
Physique Expérimentale  
Géologie appliquée  
Physique nucléaire  
Biosynthèse de la cellulose  
Statistiques  
Clinique chirurgicale A  
Clinique de Pédiatrie et Puériculture  
Physique  
Mathématiques appliquées  
Mathématiques Pures  
Mathématiques Pures  
Mathématiques Pures  
Clinique chirurgicale et Traumatologie  
Géographie  
Mathématiques Pures  
Clinique Ophtalmologique  
Clinique Hépatogastro-entérologique  
Chimie générale  
Chimie et Toxicologie  
Physique nucléaire  
Mathématiques Pures  
Géographie  
Clinique rhumatologique et hydrologique

Anatomie  
Biologie végétale  
Biologie animale et pharmacodynamie  
Médecine légale et toxicologie  
Chimie organique  
Clinique Oto-rhino-laryngologique  
Clinique de neurologie  
Biologie animale  
Pharmacie chimique et chimie analytique  
Anatomie pathologique  
C.E.R.M.O.  
Géologie générale  
Zoologie  
Pneumophthisiologie  
Chimie minérale  
Métallurgie  
Mécanique appliquée (IUT 1)  
Physique des plasmas  
Thermodynamique  
Cristallographie  
Maths Pures  
Chimie Physique  
Mathématiques pures  
Analyse numérique  
Pharmacologie  
Electroradiologie  
Mathématiques pures  
Mécanique  
Géologie  
Géographie  
Mathématiques pures  
Physique générale  
Mathématiques pures  
Mathématiques pures  
Mécanique  
Thermodynamique  
Biologie végétale  
Physique  
Physique

.../...

MM. LATURAZE Jean  
 LAURENT Pierre-Jean  
 LE ROY Philippe  
 LLIBOUTRY Louis  
 LOISEAUX Jean-Marie  
 LONGQUEUE Jean-Pierre  
 LOUP Jean  
 Mlle LUTZ Elisabeth  
 MM. MALINAS Yves  
 MARTIN-NOEL Pierre  
 MAYNARD Roger  
 MAZARE Yves  
 MICHEL Robert  
 MICLOUD Max  
 MOURIQUAND Claude  
 MOUSSA André  
 NEGRE Robert  
 NOZIERES Philippe  
 OZENDA Paul  
 PAYAN Jean-Jacques  
 PERAY-PEYROULA Jean-Claude  
 PERRET Jean  
 RACHAIL Michel  
 RASSAT André  
 RENARD Michel  
 REVOL Michel  
 Mme RINAUDO Marguerite  
 MM. DE ROUGEMONT Jacques  
 SARRAZIN Roger  
 SEIGNEURIN Raymond  
 SENDEL Philippe  
 SIBILLE Robert  
 SOUTIF Michel  
 TANCHE Maurice  
 VAILLANT François  
 VALENTIN Jacques  
 VAN CUTSEM Bernard  
 VAUQUOIS Bernard

Biochimie Pharmaceutique  
 Mathématiques appliquées  
 Mécanique (IUT I)  
 Géophysique  
 Sciences nucléaires  
 Physique nucléaire - I.S.N.  
 Géographie  
 Mathématiques pures  
 Clinique obstétricale  
 Clinique cardiologique  
 Physique du solide  
 Clinique Médicale A  
 Minéralogie et Pétrographie  
 Clinique Maladies infectieuses  
 Histologie  
 Chimie nucléaire  
 Mécanique  
 Spectrométrie Physique  
 Botanique  
 Mathématiques pures  
 Physique  
 Séméiologie Médicale (Neurologie)  
 Clinique Médicale B  
 Chimie systématique  
 Thermodynamique  
 Urologie  
 Chimie macromoléculaire  
 Neuro-Chirurgie  
 Clinique chirurgicale B  
 Microbiologie et Hygiène  
 Zoologie  
 Construction mécanique (IUT I)  
 Physique générale  
 Physiologie  
 Zoologie  
 Physique Nucléaire  
 Mathématiques appliquées  
 Mathématiques appliquées

MM. VERAIN André  
 VEYRET Paul  
 VICNAIS Pierre  
PROFESSEURS ASSOCIES  
 MM. GREENE Richard  
 ROTH Walter  
 SZYMANSKI Zdzislaw  
PROFESSEURS SANS CHAINE  
 Mlle AGNIUS-DELDOR Claudine  
 ALARY Josette  
 MM. ARNAND Gilbert  
 BENZAKEN Claude  
 BIAREZ Jean-Pierre  
 BILLET Jean  
 BOUCHET Yves  
 BRUGEL Lucien  
 BUISSON Roger  
 BUTEL Jean  
 CHARDON Michel  
 COHEN-ADDAD Jean-Pierre  
 COLOMB Maurice  
 CONTE René  
 DELOBEL Claude  
 DEPASSEL Roger  
 GAUTRON René  
 GIDON Paul  
 GLENAT René  
 GROULADE Joseph  
 IACQUES Gérard  
 HOLLARD Daniel  
 HUGONOT Robert  
 IDELMAN Simon  
 JALBERT Pierre  
 JUIHEN Pierre  
 Biophysique  
 Géographie  
 Biochimie médicale  
 Basses Températures  
 Cristallographie  
 Institut des Sciences Nucléaires  
 Physique pharmaceutique  
 Chimie analytique  
 Géographie  
 Mathématiques appliquées  
 Mécanique  
 Géographie  
 Anatomie  
 Energétique (IUT T)  
 Physique (IUT I)  
 Orthopédie  
 Géographie  
 Spectrométrie physique  
 Biochimie médicale  
 Physique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Mécanique des fluides  
 Chimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Chimie organique  
 Biochimie médicale  
 Calcul numérique  
 Hématologie  
 Hygiène et Médecine préventive  
 Physiologie animale  
 Histologie  
 Mathématiques appliquées

Mme KAHANE Josette  
 MM. KRAKOWIACK Sacha  
 RIBIN Gérard  
 LUU DUC Cuong  
 MACHE Régis  
 BARECHAL Jean  
 MIC-ROUILLER Jean  
 Mme MINIER Colette  
 MM. PELMONT Jean  
 PERRIAUX Jean-Jacques  
 PFLISHER Jean-Claude  
 Mlle PÉRY Yvette  
 MM. RAYNAUD Hervé  
 REBECCO Jacques  
 REYROND Jean-Charles  
 RICHARD Lucien  
 SARROT-REYNAUD Jean  
 STROT Louis  
 Mme SOUTIF Jeanne  
 MM. STIEGLITZ Paul  
 VIALON Pierre

Physique  
 Mathématiques appliquées  
 Physique (IUT I)  
 Chimie organique - Pharmacie  
 Physiologie végétale  
 Mécanique (IUT)  
 Physique (IUT I)  
 Physique (IUT I)  
 Biochimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Physique du solide  
 Physiologie Animale  
 M.I.A.G.  
 Biologie (CUS)  
 Chirurgie générale  
 Biologie végétale  
 Géologie  
 Chirurgie générale  
 Physique générale  
 Anesthésiologie  
 Géologie

MM. CHERADAME Hervé  
 CHIAVERINA Jean  
 COHEN Henri  
 COLIN DE VERDIÈRE Yves  
 CONTAMIN Charles  
 CORDONNIER Daniel  
 COULOMB Max  
 CROUZET Guy  
 CYROT Michel  
 DENIS Bernard  
 DOUCE Roland  
 DUSSAUD René  
 Mme ETERRADOSSI Jacqueline  
 MM. FAURE Jacques  
 FAURE Gilbert  
 FLOYRAC Roger  
 FOURNET Jacques  
 GAUTIER Robert  
 GIDON Maurice  
 GROS Yves  
 GUIDICELLI Henri  
 GUIGNIER Michel  
 GUITTON Jacques  
 HICTER Pierre  
 JALBERT Pierre  
 JUNIEN-LAVILLAVROY Claude  
 KOLODIE Lucien  
 LE NOC Pierre  
 MAGNIN Robert  
 MALLON Jean-Nichel  
 MARTIN-BOUYER Michel  
 MASSOT Christian  
 NEMOZ Alain  
 NOUGARET Marcel  
 OUDET Bruno  
 PARAMELLE Bernard  
 PEFFEN René  
 PERRAUD Robert  
 PERRIER Guy

Chimie papetière (EFP)  
 Biologie appliquées (EFP)  
 Mathématiques pures  
 Maths pures  
 Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire  
 Néphrologie  
 Radiologie  
 Radiologie  
 Physique du solide  
 Cardiologie  
 Physiologie végétale  
 Mathématiques (CUS)  
 Physiologie  
 Médecine légale  
 Urologie  
 Biophysique  
 Hépatogastro-entérologie  
 Chirurgie générale  
 Géologie  
 Physique (IUT I)  
 Chirurgie générale  
 Thérapeutique  
 Chimie  
 Chimie  
 Histologie  
 O.R.L.  
 Hématologie  
 Bactériologie-virologie  
 Hygiène et médecine préventive  
 Médecine du travail  
 Chimie (CUS)  
 Médecine interne  
 Thermodynamique  
 Automatique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Pneumologie  
 Métallurgie (IUT I)  
 Chimie (IUT I)  
 Géophysique-Glaciologie

MAITRES DE CONFÉRENCES ET MAITRES DE CONFÉRENCES AGREGÉS

MM. ARMAND Yves  
 AURIAULT Jean-Louis  
 BACHELOT Yvan  
 BARGE Michel  
 BEGUIN Claude  
 BENABID Alim-Louis  
 Mme BERIEL Héliène  
 MM. BOUJET Christian  
 BOST Michel  
 BOUCHARLAT Jacques  
 Mme BOUCHE Liane  
 MM. BERNARD Pierre  
 CHANBAZ Edmond  
 CHAMPETIER Jean

Chimie (IUT I)  
 Mécanique (IUT I)  
 Endocrinologie  
 Neuro-chirurgie  
 Chimie organique  
 Médecine et chirurgie expérimentales  
 Pharmacodynamie  
 Mathématiques appliquées  
 Pédiatrie  
 Psychiatrie adultes  
 Mathématiques (CUS)  
 Gynécologie  
 Biochimie médicale  
 Anatomie et organogénèse

Chimie (IUT I)  
 Biologie appliquées (EFP)  
 Mathématiques pures  
 Maths pures  
 Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire  
 Néphrologie  
 Radiologie  
 Radiologie  
 Physique du solide  
 Cardiologie  
 Physiologie végétale  
 Mathématiques (CUS)  
 Physiologie  
 Médecine légale  
 Urologie  
 Biophysique  
 Hépatogastro-entérologie  
 Chirurgie générale  
 Géologie  
 Physique (IUT I)  
 Chirurgie générale  
 Thérapeutique  
 Chimie  
 Chimie  
 Histologie  
 O.R.L.  
 Hématologie  
 Bactériologie-virologie  
 Hygiène et médecine préventive  
 Médecine du travail  
 Chimie (CUS)  
 Médecine interne  
 Thermodynamique  
 Automatique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Pneumologie  
 Métallurgie (IUT I)  
 Chimie (IUT I)  
 Géophysique-Glaciologie

MM. PHELIP Xavier  
 RACINET Claude  
 RAMBAUD Pierre  
 RAPHAEL Bernard  
 Mme RENAUDET Jacqueline  
 MM. ROBERT Jean-Bernard  
 SAKAROWITCH Michel  
 SCHAEFER René  
 Mme SEIGLE-MURANDI Françoise  
 MM. STOEHRER Pierre  
 STUTZ Pierre  
 VROUSOS Constantin

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Rhumatologie  
 Gynécologie et Obstétrique  
 Pédiatrie  
 Stomatologie  
 Bactériologie (Pharmacie)  
 Chimie-Physique  
 Maths appliquées  
 Cancérologie  
 Cryptogamie  
 Anatomie Pathologie  
 Mécanique  
 Radiologie

Mathématiques pures

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel  
 BIAREZ Jean-Pierre  
 BOHLER Jean-Pierre  
 BOIS Philippe  
 BOLLINET Louis  
 BOURRET Alain  
 BRODEAU François  
 CHAMBEROD André  
 CHAMBERON William  
 CHAPPERT Jacques  
 Mme CHATELIN Françoise  
 MM. COURT Jean  
 DELAYE Jean-Marc

CENG, DRF/Chimie physique nucléaire  
 Professeur Mécanique  
 M.A. Mécanique  
 Mécanique  
 Prof. USS IUT II Informatique  
 CENG-DRF/Physique solide  
 Prof. USS Maths appliquées  
 CENG/DRF/Physique solide  
 CENG/DRF/Physique solide  
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 Prof. USS Maths appliquées  
 M.A. Chimie générale  
 CENG

MM. DESCLAUX Jean-Paul  
 DOMINGO Luna  
 DUC-JACQUET Marc  
 DUFRESNOY Alain  
 GIROUD Jean-Pierre  
 HERVE Alain  
 HILLAIRET Jacques  
 JORRAND Philippe  
 KLEITZ Michel  
 Mme LEJEUNE-JALABERT Monique  
 MM. LENOINE Marcel  
 LETOURNEUR Jean  
 LIGEON Emile  
 MAISONNEUVE Bernard  
 MONDARON Paul  
 MOSER Pierre  
 PECCOUD François  
 PERETTO Pierre  
 PIERRE Jean-Louis  
 PHAM DINH Tuan  
 POGGI André  
 RINAUDO Jean  
 ROBERT Raoul  
 ROMIER Guy  
 ROSSAT-MIGNOD Jean  
 ROUAULT Jacques  
 SAXOD Raymond  
 SOUQUET Jean-Louis  
 SUSCILLON Michel  
 TANE Michel  
 TEOULE Robert  
 VALLON Michel  
 VILLAIN J.  
 VIVIAN Robert  
 Mme ZOLL

CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 Maths pures  
 M.C.USS Maths appliquées  
 Maths pures  
 M.A. Mécanique  
 CENG/DRF/R.M.N.  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.R. CNRS Maths appliquées  
 Maître rech. CNRS ENSEEG  
 Maths pures  
 Géologie Alpine LA 69  
 Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne (I.C.M.)  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.C.USS Maths appliquées  
 M.A. Zoologie  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.C. USS Paths appliquées  
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 M.A. Chimie  
 Attaché rech. MATHS appliquées  
 Ingénieur CNRS Géophysique  
 M.A. Chimie générale  
 Maths appliquées  
 Prof. USS Maths appliquées  
 CENG/DRF/Diffraction neutronique  
 M.C. USS Maths appliquées  
 M.A. Zoologie  
 M.A. Chimie ENSEEG  
 CENG/DRF/Hématologie  
 Chimie  
 CENG/Radiobiologie  
 M.A. Géophysique  
 CENG/DRF/Diffraction neutronique  
 M.A. Géographie  
 Pharmacie DIJON (matière médicale)

Président : M. Philippe TRAYNARD  
Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD  
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François  
BENOIT Jean  
BESSON Jean  
BLIMAN Samuel  
BLOCH Daniel  
BOIS Philippe  
BONNETAIN Lucien  
BONNIER Etienne  
BOUVARD Maurice  
BRISOMNEAU Pierre  
BUYLE-BODIN Maurice  
CHARTIER Germain  
CHERADAME Hervé  
CHERUY Arlette  
CHIAVERINA Jean  
COHEN Joseph  
COUNES André  
DURAND Francis  
DURAND Jean-Louis  
FELICI Noël  
FOULARD Claude  
GUYOT Pierre  
IVANES Marcel  
JOUBERT Jean-Claude  
LACOURME Jean-Louis  
LANCIA Roland  
LESIEUR Marcel  
LESPINARD Georges  
LONGEQUEUE Jean-Pierre  
MOREAU René  
MORET Roger  
PARIAUD Jean-Charles  
PAUTHENET René  
PERRET René  
PERRET Robert  
PIAU Jean-Michel  
PIERRARD Jean-Marie  
POLOUJADOFF Michel  
POUPOT Christian  
RAMEAU Jean-Jacques  
ROBERT André  
ROBERT François  
SABONNADIÈRE Jean-Claude

Informatique fondamentale et appliquée  
Radioélectricté  
Chimie Minérale  
Electronique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Mécanique  
Génie Chimique  
Métallurgie  
Génie Mécanique  
Physique des Matériaux  
Electronique  
Electronique  
Chimie Physique Macromoléculaires  
Automatique  
Biologie, biochimie, agronomie  
Electronique  
Electronique  
Métallurgie  
Physique Nucléaire et Corpusculaire  
Electrotechnique  
Automatique  
Métallurgie Physique  
Electrotechnique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Géophysique - Traitement du Signal  
Electronique - Automatique  
Mécanique  
Mécanique  
Physique Nucléaire Corpusculaire  
Mécanique  
Physique Nucléaire Corpusculaire  
Chimie-Physique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Automatique  
Electrotechnique  
Mécanique  
Mécanique  
Electrotechnique  
Electronique - Automatique  
Chimie  
Chimie Appliquée et des matériaux  
Analyse numérique  
Electrotechnique

.../...

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme SAUCIER Gabrielle  
M SOHM Jean-Claude  
Mme SCHLENKER Claire  
MM TRAYNARD Philippe  
VEILLON Gérard  
ZADWORYN François

Informatique fondamentale et appliqué  
Chimie Physique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Chimie - Physique  
Informatique fondamentale et appliqué  
Electronique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert  
MM ANSARA Ibrahim  
BRONOEL Guy  
CARRE René  
DAVID René  
DRIOLE Jean  
KAMARINOS Georges  
KLEITZ Michel  
LANDAU Ioan-Doré  
MERMET Jean  
MUNIER Jacques

Directeur de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche  
Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM ALLIBERT Michel  
BERNARD Claude  
CAILLET Marcel  
CHATILLON Catherine  
COULON Michel  
HAMMOU Abdelkader  
JOU Jean-Charles  
RAVAINE Denis  
SAINFORT  
SARRAZIN Pierre  
SOUQUET Jean-Louis  
TOUZAIN Philippe  
URBAIN Georges

C.E.N.G.  
Laboratoire des Ultra-Réfractaires  
ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCONDI Michel  
BOOS Jean-Yves  
GUILHOT Bernard  
KOBILANSKI André  
LALAUZE René  
LANCELOT Francis  
LE COZE Jean  
LESBATS Pierre  
SOUSTELLE Michel  
THEVENOT François

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

---

THOMAS Gérard  
TRAN MINH Canh  
DRIVER Julian  
RIEU Jean

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph  
CHEIKIAN Alain  
VIKTOROVITCH Pierre

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy  
DESCHIZEAUX Pierre  
GLANGEAUD François  
JAUSSAUD Pierre  
Mme JOURDAIN Geneviève  
MM LEJEUNE Gérard  
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.N.A.G.

MM COURTIN Jacques  
LATOMBE Jean-Claude  
LUCAS Michel  
VERDILLON André

\*  
\*  
\*

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. *oussier*... *B. COUBLIN*.....

M. *oussier*... *Jean*... *ÉTOURNEAU*...

M. *oussier*... *R. TOURNIER*.....

M. *ademoiselle*... *Françoise*... *LAPIERRE*..... est autorisé

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

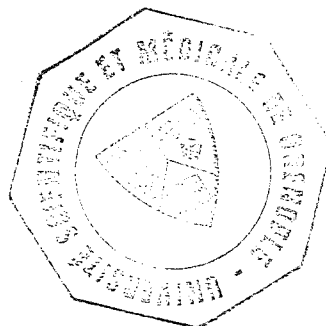
Fait à GRENOBLE, le *20.5.80*

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

*André Cau*

*André f. Cau*



*André f. Cau*  
Président  
de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

