

To 107
1980/55

1980.3
(043)D.E.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean - Michel MIGNOT

SUJET

**Interactions hyperfines et effet Kondo
dans les alliages Au-Yb.**

Exemples d'instabilités de valence du thulium:

TmSe, (Y, Tm)Se .

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
D'J
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

Soutenue le 19 Mars 1980 devant la commission d'Examen

Président P. NOZIERES
D. BLOCH
J. FLOUQUET
Examineurs N.F. MOTT
C. SCHLENKER
R. TOURNIER
D. WOHLLEBEN

onsieur Gabriel CAU : Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. AMELARD Pierre Clinique de dermatologie
 AMBROISE-THOMAS Pierre Parasitologie
 ARNAUD Paul Chimie
 ARVIEU Robert I.S.E.
 AUBERT Guy Physique
 AYANT Yves Physique approfondie
 Mme BARBIER Marie-Jeanna Electrochimie
 M. BARBIER Jean-Claude Physique Expérimentale
 BARSZCZ Reynold Géologie appliquée
 BARJON Robert Physique nucléaire
 BARNAUD Fernand Biosynthèse de la cellulose
 BARRA Jean-René Statistiques
 BARRIE Joseph Clinique chirurgicale A
 BEAUDOING André Clinique de Pédiatrie et Puériculture
 BELORIZKY Elie Physique
 BENZAKEN Claude Mathématiques appliquées
 BERNARD Alain Mathématiques Pures
 Mme BERTRANDIAS Françoise Mathématiques Pures
 M. BERTRANDIAS Jean-Paul Mathématiques Pures
 BEZES Henri Clinique chirurgicale et Traumatologie
 BILLET Jean Géographie
 BLAMBERT Maurice Mathématiques Pures
 BONNET Jean-Louis Clinique Ophtalmologique
 BONNET-EMARD Joseph Clinique Hépatogastro-entérologique
 Mme BONNIER Jeanne-Marie Chimie générale
 M. BOUCHERLE André Chimie et Toxicologie
 BOUCHEZ Robert Physique nucléaire
 BOUTET DE MONVEL Louis Mathématiques Pures
 BRAVARD Yves Géographie
 CABANEL Guy Clinique rhumatologique et hydrologique

.../...

M. LATURAZE Jean Biochimie Pharmaceutique
 LAURENT Pierre-Jean Mathématiques appliquées
 LE ROY Philippe Mécanique (IUT I)
 LLIBOUTRY Louis Géophysique
 LOISEAUX Jean-Marie Sciences nucléaires
 LONGQUEUE Jean-Pierre Physique nucléaire - I.S.N.
 LOUP Jean Géographie
 Mlle LUTZ Elisabeth Mathématiques pures
 M. MALINAS Yves Clinique obstétricale
 MARTIN-NOEL Pierre Clinique cardiologique
 MAYNARD Roger Physique du solide
 MAZARE Yves Clinique Médicale A
 MICHEL Robert Minéralogie et Pétrographie
 MICLOUD Max Clinique Maladies infectieuses
 MOURIQUAND Claude Histologie
 MOUSSA André Chimie nucléaire
 NEGRE Robert Mécanique
 NOZIERES Philippe Spectrométrie Physique
 OZENDA Paul Botanique
 PAYAN Jean-Jacques Mathématiques pures
 PERAY-PEYROULA Jean-Claude Physique
 PERRET Jean Séméiologie Médicale (Neurologie)
 RACHAIL Michel Clinique Médicale B
 RASSAT André Chimie systématique
 RENARD Michel Thermodynamique
 REVOL Michel Urologie
 Mme RINAUDO Marguerite Chimie macromoléculaire
 M. DE ROUGEMONT Jacques Neuro-Chirurgie
 SARRAZIN Roger Clinique chirurgicale B
 SEIGNEURIN Raymond Microbiologie et Hygiène
 SENDEL Philippe Zoologie
 SIBILLE Robert Construction mécanique (IUT I)
 SOUTIF Michel Physique générale
 TANCHE Maurice Physiologie
 VAILLANT François Zoologie
 VALENTIN Jacques Physique Nucléaire
 VAN CUTSEM Bernard Mathématiques appliquées
 VAUQUOIS Bernard Mathématiques appliquées
 Mme VERAIN Alice Pharmacie galénique

M. CALAS François Anatomie
 CARLIER Georges Biologie végétale
 CARBAZ Gilbert Biologie animale et pharmacodynamie
 CAU Gabriel Médecine légale et toxicologie
 CAUQUIS Georges Chimie organique
 CHARACHON Robert Clinique Oto-rhino-laryngologique
 CHATEAU Robert Clinique de neurologie
 CRIBON Pierre Biologie animale
 COEUR André Pharmacie chimique et chimie analytique
 COUDERC Pierre Anatomie pathologique
 CRABBE Pierre C.E.R.M.O.
 DEBELMAS Jacques Géologie générale
 DEGRANGE Charles Zoologie
 DELORMAS Pierre Pneumophtisiologie
 DEPORTES Charles Chimie minérale
 DESRÉ Pierre Métallurgie
 DODU Jacques Mécanique appliquée (IUT I)
 DOLIQUE Jean-Michel Physique des plasmas
 DREYFUS Bernard Thermodynamique
 DUCROS Pierre Cristallographie
 FONTAINE Jean-Marc Maths Pures
 GAGNAIRE Didier Chimie Physique
 GALVANI Octave Mathématiques pures
 GASTINEL Noël Analyse numérique
 GAVEND Michel Pharmacologie
 GEINDRE Michel Electroradiologie
 GERBER Robert Mathématiques pures
 GERMAIN Jean-Pierre Mécanique
 GIRAUD Pierre Géologie
 JANIN Bernard Géographie
 JOLY Jean-René Mathématiques pures
 KAHANE André Physique générale
 KLEIN Joseph Mathématiques pures
 KOSZUL Jean-Louis Mathématiques pures
 KRAVTCZENKO Julien Mécanique
 LACAZE Albert Thermodynamique
 LACHARME Jean Biologie végétale
 Mme LAJZEROWICZ Janine Physique
 M. LAJZEROWICZ Joseph Physique
 LATREILLE René Chirurgie générale
 M. VERAIN André Biophysique
 VEYRET Paul Géographie
 VIGNAIS Pierre Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

M. GREENE Richard Basses Températures
 ROTH Walter Cristallographie
 SZYMANSKI Dzdzislaw Institut des Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAINE

M. MIERAGNIUS-DELORD Claudine Physique pharmaceutique
 ALARY Josette Chimie analytique
 M. ARMAND Gilbert Géographie
 BENZAKEN Claude Mathématiques appliquées
 BIAREZ Jean-Pierre Mécanique
 BILLET Jean Géographie
 BOUCHET Yves Anatomie
 BRUGEL Lucien Energétique (IUT I)
 BUISSON Roger Physique (IUT I)
 BUTEL Jean Orthopédie
 CHARDON Michel Géographie
 COHEN-ADDAD Jean-Pierre Spectrométrie physique
 COLOMB Maurice Biochimie médicale
 CONTE René Physique (IUT I)
 DELOBEL Claude M.L.A.G.
 DEPASSEL Roger Mécanique des fluides
 GAUTRON René Chimie
 GIDON Paul Géologie et Minéralogie
 GLENAT René Chimie organique
 GROULADE Joseph Biochimie médicale
 HACQUES Gérard Calcul numérique
 HOLLARD Daniel Hématologie
 HUGONOT Robert Hygiène et Médecine préventive
 IDELMAN Simon Physiologie animale
 JALBERT Pierre Histologie
 JULIEN Pierre Mathématiques appliquées

me KAHANE Jusette	Physique	MM. CHERADAME Hervé	Chimie papetière (EFP)
1. KRAKWIACK Sacha	Mathématiques appliquées	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquées (EFP)
KLHN Gérard	Physique (IUT I)	COHEN Henri	Mathématiques pures
LIU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie	COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
MACHE Régis	Physiologie végétale	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT)	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)	COULOMB Max	Radiologie
me MINIER Colette	Physique (IUT I)	CROUZET Guy	Radiologie
1. PELMONT Jean	Biochimie	CYROT Michel	Physique du solide
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie	DENIS Bernard	Cardiologie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide	DUCCE Roland	Physiologie végétale
me PIERY Yvette	Physiologie Animale	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
1. RAYNAUD Hervé	M.F.A.G.	Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)	MM. FAURE Jacques	Médecine légale
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale	FAURE Gilbert	Ecologie
RICHARD Lucien	Biologie végétale	FLOVRAC Roger	Biophysique
SARROT-REYNAUD Jean	Géologie	FURNET Jacques	Hépatogastro-entérologie
SIROT Louis	Chirurgie générale	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
me SOUTIF Jeanne	Physique générale	GIDON Maurice	Géologie
1. STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie	GROS Yves	Physique (IUT I)
VIALON Pierre	Géologie	GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale
		GUIGNIER Michel	Thérapeutique
		GUITTON Jacques	Chimie
		HICTER Pierre	Chimie
		JALBERT Pierre	Histologie
		JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
		KOLODIE Lucien	Hématologie
		LE MOC Pierre	Bactériologie-virologie
		MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
		MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
		MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
		MASSET Christian	Médecine interne
		MEMOZ Alain	Thermodynamique
		MONGARET Marcel	Automatique (IUT I)
		OUDET Bruno	M.F.A.G.
		PARAMELLE Bernard	Pneumologie
		PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
		PERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
		PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie

METRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

1. ARMAND Yves	Chimie (IUT I)	MM. DESCLAUX Jean-Paul	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique (IUT I)	DOMINGO Luna	Maths pures
BACHELOT Yvan	Endocrinologie	DUC-JACQUET Marc	M.C.USS Maths appliquées
BARGE Michel	Neuro-chirurgie	DUFRESNOY Alain	Maths pures
BEGUIN Claude	Chimie organique	GIROUD Jean-Pierre	M.A. Mécanique
BENABID Aim-Louis	Médecine et chirurgie expérimentales	HERVE Alain	CENG/DRF/R.M.N.
me BERTEL Hélène	Pharmacodynamie	HILLAIRET Jacques	CENG/DRF/Physique solide
1. BOITET Christian	Mathématiques appliquées	JORRAND Philippe	M.R. CIRS Maths appliquées
BOST Michel	Pédiatrie	KLEITZ Michel	Maître rech. CNRS ENSEEG
BUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes	Mme LEJEUNE-JALABERT Monique	Maths pures
me BUCHE Liane	Mathématiques (CUS)	MM. LEMOINE Marcel	Géologie Alpine LA 69
1. BERNARD Pierre	Gynécologie	LETOURNEUR Jean	Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne (1964)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale	LIGEON Emile	CENG/DRF/Physique solide
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse	MAISONNEUVE Bernard	M.C.USS Maths appliquées
		HONDARON Paul	M.A. Zoologie
MM. PHELIP Xavier	Rhumatologie	MOSER Pierre	CENG/DRF/Physique solide
RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique	PECCOUD François	M.C. USS Maths appliquées
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie	PERETTO Pierre	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
RAPHAEL Bernard	Stomatologie	PIERRE Jean-Louis	M.A. Chimie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)	PHAM DINH Tuan	Attaché rech. MATHS appliquées
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique	POGGI André	Ingénieur CNRS Géophysique
SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées	RINAUDO Jean	M.A. Chimie générale
SCHAERER René	Cancérologie	ROBERT Raoui	Maths appliquées
Mme SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie	ROMIER Guy	Prof. USS Maths appliquées
MM. STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie	ROSSAT-MIGNOD Jean	CENG/DRF/Diffraction neutronique
STUTZ Pierre	Mécanique	ROUAULT Jacques	M.C. USS Maths appliquées
VROUSOS Constanin	Radiologie	SAXOD Raymond	M.A. Zoologie
		SOUQUET Jean-Louis	M.A. Chimie ENSEEG
		SUSCILLON Michel	CENG/DRF/Hématologie
		TANE Michel	Chimie
		TEOULE Robert	CENG/Radiobiologie
		VALLON Michel	M.A. Géophysique
		VILLAIN J.	CENG/DRF/Diffraction neutronique
		VIVIAN Robert	M.A. Géographie
		Mme ZOLL	Pharmacie DIJON (matière médicale)

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

H. SIDNEY Stuart	Mathématiques pures
------------------	---------------------

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
-------------------	-----------------------------------

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire	MM. BELAKHOVSKY Michel	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
BIAREZ Jean-Pierre	Professeur Mécanique	BOEHLER Jean-Pierre	M.A. Mécanique
BOIS Philippe	Mécanique	BOLLIET Louis	Prof. USS IUT II Informatique
BOLLIERET Alain	Prof. USS IUT II Informatique	BOLLEBERT Alain	CENG-DRF/Physique solide
BRODEAU François	Prof. USS Maths appliquées	CHAMBEROD André	CENG/DRF/Physique solide
CHAMBERON William	CENG/DRF/Physique solide	CHAPPERT Jacques	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
Mme CHATELIN Françoise	Prof. USS Maths appliquées	MM. COURT Jean	M.A. Chimie générale
DELATY Jean-Marc	CENG		

Fait à Saint Martin d'Hères en novembre 1973

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD
Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD
 M. René PAUTHENET

Année Universitaire
 1978-1979

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean Electronique - Automatique
 BESSON Jean Chimie Minérale
 BLOCH Daniel Physique du Solide - Cristallographie
 BONNETAIN Lucien Génie Chimique
 BONNIER Etienne Métallurgie
 BOUDOURIS Georges Electronique - Automatique
 BRISSONNEAU Pierre Physique du Solide - Cristallographie
 BUYLE-BODIN Maurice Electronique - Automatique
 COURTES André Electronique - Automatique
 DURAND Francis Métallurgie
 FELICI Noël Electronique - Automatique
 FOULARD Claude Electronique - Automatique
 LANCIA Roland Electronique - Automatique
 LONGEQUEUE Jean-Pierre Physique Nucléaire Corpusculaire
 LESPINARD Georges Mécanique
 MOREAU René Mécanique
 PARIAUD Jean-Charles Chimie-Physique
 PAUTHENET René Electronique - Automatique
 PERRET René Electronique - Automatique
 POLOUJADOFF Michel Electronique - Automatique
 TRAYNARD Philippe Chimie - Physique
 VEILLON Gérard Informatique fondamentale et appliquée
 *en congé pour études.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël Electronique - Automatique
 BOUVARD Maurice Génie Mécanique
 COHEN Joseph Electronique - Automatique
 GUYOT Pierre Métallurgie Physique
 JOUBERT Jean-Claude Physique du Solide - Cristallographie
 LACCONE Jean-Louis Electronique - Automatique
 ROBERT André Chimie Appliquée et des Matériaux
 ROBERT François Analyse numérique
 SABONNADIÈRE Jean-Claude Electronique - Automatique
 ZADKORNY François Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François Informatique fondamentale et appliquée
 CHARTIER Germain Electronique - Automatique
 Mme CHERUY Arlette Automatique
 CHIAVERINA Jean Biologie, biochimie, agronomie
 IVANES Marcel Electronique - Automatique
 LESIEUR Marcel Mécanique
 MORET Roger Physique nucléaire - corpusculaire
 PIAU Jean-Michel Mécanique
 PIERRARD Jean-Marie Mécanique
 Mme SAUCIER Gabrielle Informatique fondamentale et appliquée
 SOHN Jean-Claude Chimie Physique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert Directeur de Recherche
 M ANSARA Ibrahim Maître de Recherche
 BRUNOEL Guy Maître de Recherche
 CARRE René Maître de Recherche
 DAVID René Maître de Recherche
 DRIOLE Jean Maître de Recherche
 KLEITZ Michel Maître de Recherche
 LANDAU Ioan-Doré Maître de Recherche
 MERRET Jean Maître de Recherche
 MUNIER Jacques Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

M BISCONDI Michel Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
 BOOS Jean-Yves Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 DRIVER Julian Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 KOBYLANSKI André Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 LE COZE Jean Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 LESSATS Pierre Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 RIEU Jean C.E.N.Grenoble (Métallurgie)
 SAINFORT U.S.M.G.
 SOUCUET Jean-Louis E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 CAILLET Marcel E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 COULON Michel Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 GUILHOT Bernard Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 LALAUZE René Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 LANCELOT Francis E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 SARRAZIN Pierre Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 SOUSTELLE Michel Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 THEVENOT François Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 THOMAS Gérard Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 TOUZAIN Philippe E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 TRAN MINH Canh Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

BOREL Joseph Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
 KAHARINOS Georges Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

BORNARD Guy Centre National Recherche Scientifique
 DAVID René Centre National Recherche Scientifique
 DESCHIZEAUX Pierre Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.I.M.A.G.

COURTIN Jacques Université des Sciences Sociales
 LATOUBE Jean-Claude Institut National Polytechnique GRENOBLE
 LUCAS Michel Université Scientifique et Médicale GRENOBLE

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur P. Nozières pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Sir N. Mott, Professeur honoraire de l'Université de Cambridge, Docteur Honoris causa de l'Université de Grenoble, d'avoir bien voulu honorer ce jury de sa présence.

Monsieur le Professeur D. Bloch, Madame le Professeur C. Schlenker et Monsieur le Professeur D. Wohlleben, de l'Université de Cologne se sont intéressés à ce travail et ont accepté de siéger dans ce jury. Je les en remercie sincèrement.

Je garde une reconnaissance particulière à Monsieur R. Tournier, Directeur de Recherches au CNRS, qui, après avoir défini les grandes orientations de ce travail, en a stimulé le développement par ses suggestions et ses encouragements.

J'exprime mes remerciements à Monsieur D. Thoulouze, Maître de Recherches au CNRS qui a suivi de près la première partie de cette étude.

Pour la seconde partie, j'ai bénéficié quotidiennement de la compétence et de la rigueur expérimentale de Monsieur P. Haen. Qu'il soit assuré de mon amicale reconnaissance.

L'aboutissement de ce travail sous sa forme actuelle doit beaucoup à l'impulsion qu'a su lui donner Monsieur J. Flouquet depuis son arrivée au CRTBT. Ses critiques et ses suggestions m'ont été d'une aide précieuse et je l'en remercie vivement.

Dans la préparation de cette thèse, j'ai eu la chance de pouvoir bénéficier de nombreuses collaborations, tant à l'intérieur qu'en dehors du laboratoire. C'est un grand plaisir pour moi de remercier ici tous ceux qui ont participé à sa réussite : B. Cornut, G. Frossati, B. Hébral,

J.C. Lasjaunias et K. Matho pour l'étude des alliages Au-Yb ; A. Berger, J. Bretand et J. Siqueiros dans le laborieux travail de mise au point du cryostat à dilution ; J.L. Genicon, F. Lapierre et O. Peña pour l'étude du composé TmSe, ainsi que F. Holtzberg et T. Penney des laboratoires d'IBM Yorktown, C. Vettier de l'Institut Laue Langevin, M. Ribault du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, H. Launois alors Maître de Recherches dans ce même laboratoire et P. Bonville, J.A. Hodges, P. Imbert et G. Jéhanno du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique de l'Orme des Merisiers.

J'ai été extrêmement sensible à l'aide efficace et amicale que j'ai toujours trouvée auprès de mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire. A la veille de profonds changements dans les conditions de préparation des thèses au CNRS, je ne peux que souhaiter à ceux qui me succéderont de rencontrer le même esprit de solidarité et de désintéressement.

Je remercie enfin J.L. Genicon, Madame D. Devillers et Mademoiselle F. Mahieux qui ont assuré avec patience et efficacité la relecture et la frappe de ce mémoire, ainsi que Monsieur P. Gianèse qui est l'auteur de la plupart des figures.

P R E M I E R E P A R T I E

STRUCTURES FINES D'UN MOMENT LOCALISE : LEUR INFLUENCE
SUR L'EFFET KONDO - CAS PARTICULIER DE L'INTERACTION HYPERFINE
DANS LES ALLIAGES Au-Yb

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

Les diverses méthodes de résonance (RPE, RMN, ENDOR) constituent sans nul doute les moyens d'étude privilégiés des interactions hyperfines. Appliquées à de très nombreux systèmes, elles ont permis de préciser les mécanismes de ces interactions et d'en déterminer les différents paramètres avec une précision souvent remarquable. En comparaison, les mesures magnétiques (aimantation, susceptibilité) ne semblent pas devoir être très sensibles à la présence du magnétisme nucléaire, en raison de la faible valeur des moments. Dès 1932, Van Vleck signalait pourtant dans son ouvrage *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (voir ci-dessous) que le couplage hyperfin $\vec{A}\vec{J}\cdot\vec{I}$ entre le moment cinétique orbital \vec{J} et le spin nucléaire \vec{I} doit produire une quantification des états du système suivant les valeurs du moment résultant $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$; mais il ajoutait que ce phénomène ne peut pas modifier la susceptibilité "sauf peut-être à la température de l'hélium liquide".

One might inquire whether the nuclear spin could indirectly modify the susceptibility by causing the ordinary extra-nuclear (i.e. orbital + spin) angular momentum to be quantized in space in a different way. If I be the quantum number measuring the nuclear spin angular momentum, then in the absence of external fields the resultant of I and J has a quantized value F , just as L and S form a quantized resultant J in case (b) of Fig. 6, § 40. Here J and F measure the total angular momentum of the atom respectively exclusive and inclusive of nuclear spin. Because the interaction of I and J , which yields the hyperfine structure, is small, an external field of ordinary magnitude could easily produce a Paschen-Back effect, so that I and J would have separate spacial quantization, analogous to case (c) for L , S in Fig. 6. If one did not have spectroscopic stability, as, for instance, in the old quantum theory, this would be an excellent opportunity to detect experimentally a dependence of susceptibility on field strength in virtue of the change in quantization. However, the analysis in Chapter VII and especially in § 54 of the present chapter has made it sufficiently apparent that such an effect will not exist as long as the 'hyper-multiplet' width is small compared to kT . This condition is always met in practice (except possibly at the temperature of liquid helium) as the hyperfine structure $\Delta\nu_{\text{hyp}}$ is of the order 1 cm.^{-1} or less.

J.H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, p. 260.

En fait, compte tenu des valeurs de A dans les terres rares, on peut plutôt s'attendre à un effet aux environs de 100 mK. Bien que cette gamme de température soit aujourd'hui accessible dans de nombreux laboratoires, les études de magnétisme nucléaire entreprises depuis la fin des années 60 ont été limitées aux composés dont l'état fondamental de champ cristallin est un singulet. Ces derniers offrent en effet des possibilités intéressantes pour la réfrigération magnétique au voisinage du millikelvin ("désaimantation nucléaire renforcée"). En revanche, le moment cinétique \vec{J} étant bloqué dans l'état fondamental, l'effet envisagé par Van Vleck ne peut y être observé. Le cas favorable est au contraire celui des ions de Kramers dont les niveaux sont toujours au moins de dégénérescence 2. Ils ont, en outre, l'intérêt de conserver un degré de liberté à basse température, ce qui autorise une plus grande variété de phénomènes (interactions RKKY, couplage d'échange avec les électrons de conduction, effet Kondo, ...).

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur les alliages dilués Au-Yb. Du point de vue nucléaire, l'ytterbium présente l'avantage d'avoir plusieurs isotopes stables avec ou sans moment nucléaire. D'autre part, les propriétés électroniques de ces alliages ont été étudiées en détail. Rappelons brièvement les résultats essentiels :

- L'ytterbium se dissout dans l'or à l'état d'impureté trivalente magnétique, de configuration $4f^{13}$. C'est donc un ion de Kramers. Ses *propriétés statiques* sont bien décrites dans un *modèle ionique* (multiplet fondamental $^2F_{7/2}$). Le champ cristallin cubique de la matrice produit un niveau fondamental doublet Γ_7 séparé des niveaux excités Γ_6 et Γ_8 par une énergie d'environ 100 K (Williams et Hirst 1969, Murani 1970). Cornut (1976) a montré que l'aimantation à basse température peut s'analyser comme la somme d'une loi de Brillouin associée au doublet fondamental et d'un terme de Van Vleck indépendant de T dû au mélange avec les états excités.

- L'étude des *propriétés dynamiques* du moment localisé révèle l'existence d'un couplage résonnant avec les électrons de conduction dû à la position du niveau $4f$ près du niveau de Fermi (effet Kondo). On observe notamment

une remontée logarithmique de résistivité (Murani 1973, Talmor et Sierro 1975, Cornut 1976) et une anomalie du taux de relaxation déduit de l'effet Mössbauer (Gonzalez-Jimenez et Imbert 1973) en dessous de 5 K. L'insensibilité des mesures statiques à l'effet Kondo s'explique par le très faible T_K ($T_K \ll 10$ mK) déduit des mesures d'orientation nucléaire de Benoit et al. (1974).

Notre étude s'est déroulée en deux étapes : la première a été l'observation de la susceptibilité "électronucléaire" correspondant au régime de couplage fort entre les moments cinétiques électronique et nucléaire, complétée par la mesure de la chaleur spécifique hyperfine. Nous avons ensuite abordé les aspects dynamiques à travers des mesures de résistivité et mis en évidence le rôle essentiel du couplage hyperfin sur les propriétés Kondo de l'impureté à très basse température.

Le chapitre I rappelle quelques généralités concernant les interactions hyperfines dans les terres rares. Les principales techniques expérimentales sont décrites au chapitre II. Enfin, les chapitres III et IV sont consacrés à l'exposé des résultats expérimentaux et de leur interprétation.

C H A P I T R E I

INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES TERRES RARES

Ce chapitre est consacré au rappel de quelques notions de base relatives au couplage hyperfin : En partant de l'expression classique de l'énergie d'une particule chargée de spin \vec{s} dans un champ électromagnétique, on peut établir les différents termes de l'hamiltonien hyperfin. On applique ensuite ce résultat aux ions de terres rares ; dans le cas particulier de l'ion Yb^{3+} , on peut introduire un hamiltonien de spin effectif pour représenter l'interaction hyperfine dans un champ cristallin cubique. En présence d'un champ magnétique, on doit distinguer plusieurs régimes suivant les énergies relatives du couplage Zeeman et de l'interaction hyperfine.

Les deux premières sections de ce chapitre sont inspirées du livre *Mécanique Quantique* (Cohen Tannoudji et al., 1973) et de deux articles (Bleaney, 1967, 1972). On pourra trouver un traitement très détaillé des effets du champ cristallin dans l'ouvrage *Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition* (Abragam et Bleaney 1971).

1 - ORIGINE ET FORME DE L'INTERACTION HYPERFINE

Cette interaction résulte du couplage entre la charge de l'électron et le champ électromagnétique créé par le noyau. Nous considérons ce dernier comme ponctuel et nous y fixons l'origine des coordonnées.

L'hamiltonien classique du système s'écrit :

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m_e} \left[\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}) \right]^2}_a + \underbrace{2\beta\vec{s} \cdot \text{rot } \vec{A}(\vec{r})}_b - \underbrace{eU(\vec{r})}_c \quad (\text{I-1})$$

m_e , e et \vec{s} sont respectivement la masse, la charge (en valeur absolue) et le spin (en unités de \hbar) de l'électron ; \vec{r} et \vec{p} sa position et son impulsion ;

$U(\vec{r})$ et $\vec{A}(\vec{r})$ les potentiels scalaire et vecteur du champ électromagnétique du noyau. a est la partie orbitale, b la partie de spin et c la partie électrostatique. $a + c$ est l'expression usuelle de l'énergie pour une particule sans spin.

a) Partie orbitale

Dans le terme a , on exprime que $\vec{A}(\vec{r})$ est le potentiel vecteur associé au dipole magnétique nucléaire μ_N soit :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_N \wedge \vec{r}}{r^3} \quad \text{MKS} \quad (\text{I-2})$$

En négligeant le terme du second ordre en $\vec{A}(\vec{r})^2$ et en introduisant le moment cinétique orbital $\vec{\ell}$ (en unités de \hbar), on trouve :

$$H_{\text{orb}} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \frac{\mu_N \cdot \vec{\ell}}{r^3} \quad (\text{I-3})$$

Ce *terme orbital* correspond au couplage entre le moment nucléaire et le champ créé par la boucle de courant associée à la rotation de l'électron.

b) Partie de spin

En reportant l'expression (I-2) du potentiel vecteur dans l'expression b , on obtient directement le terme *dipolaire magnétique*

$$H_{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\beta}{r^3} \left[3(\vec{s} \cdot \vec{\rho})(\mu_N \cdot \vec{\rho}) - \vec{s} \cdot \mu_N \right] \quad (\text{I-4})$$

avec $\vec{\rho}$ vecteur unitaire suivant \vec{r} .

Toutefois, pour arriver aux formules (I-3) et (I-4), on a implicitement supposé que la contribution de la densité électronique à l'intérieur du volume du noyau (où le champ n'a plus la forme de celui d'un dipole) peut être négligée. Cette hypothèse est justifiée dans le cas du terme orbital mais incorrecte dans le cas du terme de spin. En effet, en suppo-

sant le champ magnétique uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R_0 . (on montre simplement qu'il doit alors valoir $\frac{\mu_0}{4\pi} \mu_N \frac{2}{R_0^3}$), b donne naissance à un second terme qui ne s'annule pas à la limite $R_0 \rightarrow 0$. On obtient ainsi le *terme de contact de Fermi* :

$$H_{\text{cont}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_N \cdot 2\beta \vec{s} \delta(\vec{r}) \quad (\text{I-5})$$

Il est important de noter que seuls les électrons s qui ont une probabilité de présence non nulle à l'intérieur du volume nucléaire donnent une contribution par ce terme de contact. Dans le cas du terme orbital, la présence de l'opérateur \vec{L} dans a donne précisément un élément de matrice nul pour les états s , de sorte qu'il n'existe pas de terme orbital de contact.

L'ensemble des trois termes précédents constitue l'*hamiltonien hyperfin magnétique* :

$$H_{\text{mag}} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta g_N \beta_N \left\{ \frac{\vec{\ell} \cdot \vec{I} + (\vec{s} \cdot \vec{\rho})(\vec{I} \cdot \vec{\rho}) - \vec{s} \cdot \vec{I}}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r}) \right\} \quad (\text{I-6})$$

β = magnéton de Bohr ; β_N = magnéton nucléaire

g_N = facteur de Landé nucléaire. $\vec{\ell}$ et \vec{s} moments cinétiques orbital et de spin en unités de \hbar .

c) Partie électrostatique

Le terme c de (I-1) représente l'interaction électrostatique de la charge e de l'électron avec la distribution des charges nucléaires. Le potentiel $U(\vec{r})$ en un point éloigné de l'origine peut être développé en fonction des harmoniques sphériques sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} (-1)^m Q_{\ell}^{-m} \frac{1}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{I-7})$$

La parité des moments électriques impose que les termes d'ordre impair sont identiquement nuls. De plus, la convergence rapide de la série permet

de se limiter aux termes $l \leq 2$ pour la plupart des cas usuels. On ne considèrera donc que deux termes :

- le terme *monopolaire* : Il se réduit à l'interaction de Coulomb entre la charge de l'électron et la charge totale du noyau supposée rassemblée à l'origine*. Ce terme a déjà été pris en compte dans l'hamiltonien principal du système.

- le terme *quadrupolaire* : Il représente l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique créé par l'électron à l'origine des coordonnées. On peut l'écrire sous la forme :

$$H_Q = \sum_{j,k} V_{j,k} Q_{j,k} \quad \begin{array}{l} j,k = 1,2,3 \\ x_1 \equiv x ; x_2 \equiv y ; x_3 \equiv z \end{array}$$

avec :

$$V_{j,k} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \quad \text{et :} \quad (I-8)$$

$$Q_{j,k} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2}(I_{x_j} I_{x_k} - I_{x_k} I_{x_j}) - \delta_{jk} I(I+1) \right\}$$

$V(x,y,z)$ est le potentiel du champ électrique créé par la charge électronique et Q le moment quadrupolaire du noyau.

2 - INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES IONS DE TERRES RARES

Les formules (I-6) et (I-8) représentent sous une forme générale l'interaction d'un électron de spin \vec{s} et de moment orbital \vec{l} situé au point \vec{r} avec le champ électromagnétique du noyau caractérisé par son spin \vec{I} , son moment nucléaire $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ et son moment quadrupolaire Q . Nous allons

* En fait, la probabilité de présence non nulle de l'électron à l'intérieur du volume du noyau introduit des corrections par rapport au traitement simplifié qui précède. Elle donne naissance à des déplacements en bloc des niveaux hyperfins, effets connus sous le nom d'isomer shift et d'isotope shift.

maintenant l'adapter au cas d'un ion de terre rare dont la seule couche incomplète est la couche 4f. En première approximation, la contribution des couches pleines au couplage hyperfin est nulle ; nous verrons cependant ci-dessous que ceci n'est pas toujours rigoureusement exact.

2.1 - Partie magnétique

Nous allons d'abord traiter la partie magnétique de l'interaction. Le terme de contact étant nul pour les électrons 4f, (I-6) se réduit à deux termes : l'orbital et le dipolaire. Ils ont tous deux la même dépendance radiale en $1/r^3$, dont on va prendre une moyenne spatiale $\langle r^{-3} \rangle$ pondérée par la probabilité de présence associée à la fonction d'onde 4f*. On ajoute ensuite les contributions individuelles des n électrons de la couche 4f, ce qui donne :

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta_{\text{gN}}\beta_{\text{N}} \langle r^{-3} \rangle \vec{I} \cdot \sum_i \left[\vec{\ell}_i - \vec{s}_i + 3(\vec{s}_i \cdot \vec{\rho}_i) \vec{\rho}_i \right] \quad (\text{I-9})$$

On doit maintenant tenir compte des différentes interactions auxquelles l'électron est soumis par ailleurs (Tableau I-1). Comme nous ne nous intéressons qu'aux niveaux d'énergie les plus bas, nous allons projeter successivement (I-9) sur des sous-espaces de plus en plus restreints (termes, multiplets, puis niveaux de champ cristallin au § 3).

- Dans un modèle de couplage $\vec{L} \vec{S}$, les corrélations électrostatiques produisent une série de termes de L et S donnés. La projection dans un tel sous-espace propre est immédiate pour l'interaction orbitale mais plus compliquée pour l'interaction dipolaire où il faut d'abord remplacer les composantes de l'opérateur $\vec{\rho}_i$ par leurs expressions en fonction de celles du moment orbital $\vec{\ell}_i$. On trouve alors :

$$\mathcal{H}_{\text{mag}}^{\text{L.S}} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta_{\text{gN}}\beta_{\text{N}} \langle r^{-3} \rangle \{ \vec{L} \cdot \vec{I} + \xi [\vec{L}(\vec{L} + \vec{I}) \vec{I} \cdot \vec{S} - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{I})(\vec{L} \cdot \vec{S}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{L} \cdot \vec{I})] \}$$

$$\text{avec } \xi = \frac{7 - 4S}{45S(2L - 1)} \quad (\text{I-10})$$

* Dans une théorie plus détaillée, on peut être amené à prendre deux valeurs légèrement différentes pour $\langle r^{-3} \text{ orb} \rangle$ et $\langle r^{-3} \text{ dip} \rangle$ mais nous les supposerons égales en première approximation.

Tableau I-1
Echelle des Energies propres
pour les électrons de la couche 4f des terres rares

Interaction	Echelle d'énergie (K)	Niveaux d'énergie	Nombres quantiques
Potentiel auto-cohérent	10^5	Pléiades	
Corrélations de Coulomb	Qques 10^4	Termes	L, S
Couplage spin-orbite	10^3	Multiplets	J
Champ cristallin	10 - 100	Niveaux de champ cristallin	(S_{eff})
Couplage hyperfin magnétique	10^{-1}	Niveaux hyperfins	(F)

- Le couplage spin-orbite partage chaque *terme* en *multiplets* associés aux différentes valeurs propres du moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. A l'intérieur d'un multiplet de J donné, l'hamiltonien hyperfin prend la forme remarquablement simple :

$$\mathcal{H}_{mag}^J = A_J \vec{J} \cdot \vec{I}$$

$$A_J = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta_{gN}\beta_N \langle r^{-3} \rangle \langle J || N || J \rangle \quad (I-11)$$

$\langle J || N || J \rangle$ nombre pur tabulé par Elliott et Stevens (1953)

A_J est désigné sous le nom de *constante hyperfine*. Le résultat important est la dépendance angulaire, de la forme $\vec{J} \cdot \vec{I}$. Les valeurs expérimentales de A_J , déduites de mesures de résonance paramagnétique électronique, sont indiquées dans le tableau (I-2). Dans le cas des terres rares, la contribution principale est celle du couplage orbital, la contribution de spin étant généralement de quelques pour cent (maximum 17 % pour le cerium)*.

* Le terme de "polarisation de coeur", important dans les ions du groupe du fer, n'introduit qu'une faible correction à A_J dans les terres rares, sauf pour une couche 4f⁷ (Eu²⁺, Gd³⁺).

Tableau I-2
Paramètres hyperfins des ions de terres rares (Bleaney 1972)

Ion	J	Isotope	Abondance	I	μ_N/β_N	A mK	P// mK
Ce ³⁺	5/2	141	radioactif	7/2	$\pm 0,97$	(\pm) 7,68	- 0,128
Pr ³⁺	4	141	100	5/2	+ 4,3	+ 52,5	- 0,25
Nd ³⁺	9/2	143	12,3	7/2	- 1,08	- 10,6	- 0,13
Pm ³⁺	4	145	8,3	7/2	- 0,66	- 6,57	- 0,32
Sm ³⁺	5/2	147	radioactif	7/2	$\pm 2,7$	(+) 28,7	- 0,232
Eu ³⁺	0	149	15,0	7/2	- 0,813	- 11,5	+ 0,0672
Eu ²⁺	7/2	151	13,9	7/2	- 0,66	- 9,31	(0)
Gd ³⁺	7/2	153	47,8	5/2	+ 3,464	- 4,94	- 0,00283
Tb ³⁺	6	155	52,2	5/2	+ 1,530	- 2,19	- 0,00730
Dy ³⁺	15/2	157	14,7	3/2	- 0,27	+ 0,58	- 0,0077
Ho ³⁺	8	159	15,7	3/2	- 0,36	+ 0,76	- 0,0083
Er ³⁺	15/2	161	100	3/2	+ 1,95	+ 25,4	+ 18,5
Tm ³⁺	6	163	19,0	5/2	- 0,46	- 5,25	+ 10,5
Yb ³⁺	7/2	165	24,9	5/2	+ 0,64	+ 7,31	+ 10,9
		167	100	7/2	+ 4,08	+ 39,0	+ 3,01
		169	22,9	7/2	- 0,564	- 6,02	- 3,24
		171	100	1/2	- 0,230	- 18,7	—
		173	14,4	1/2	+ 0,4919	+ 42,6	—
			16,2	5/2	- 0,6776	- 11,7	- 15,2

2.2 - Partie quadrupolaire

L'expression (I-8) peut être traitée de manière tout à fait analogue à (I-6). Nous donnerons simplement ici le résultat final représentant l'interaction quadrupolaire à l'intérieur du multiplet fondamental :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{B}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left\{ 3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} (\vec{I} \cdot \vec{J}) - I(I+1)J(J+1) \right\} \quad (\text{I-12})$$

$$\text{avec } B = -e^2 Q \langle r_Q^{-3} \rangle \langle J || \alpha || J \rangle J(2J-1)$$

$\langle J || \alpha || J \rangle$ est un facteur numérique analogue à $\langle J || N || J \rangle$, également tabulé par Elliott et Stevens (1953) et $\langle r_Q^{-3} \rangle = (1-R) \langle r^{-3} \rangle$, où le facteur (1-R) représente l'effet d'écrantage par les autres électrons (effet Sternheimer).

Le tableau I-2 donne les valeurs de $P || = \frac{3B}{4I(2I-1)}$. Rappelons que ces résultats concernent les *ions libres*. Dans le cas des solides, la situation est compliquée par la contribution du réseau (champ cristallin) et, dans les métaux, par celle des électrons de conduction. Néanmoins, en règle générale (gadolinium excepté), le splitting hyperfin magnétique est beaucoup plus grand que le splitting quadrupolaire dans tous les métaux de terres rares. De plus, dans le cas qui nous intéressera par la suite (ytterbium en symétrie cubique), aucun des isotopes stables n'a de moment quadrupolaire nucléaire, à l'exception de ^{173}Yb . Même dans ce dernier cas, l'interaction quadrupolaire s'annule également, parce que le niveau fondamental de champ cristallin est un doublet isotrope Γ_7 (Abragam et Bleaney 1971, p. 327). A partir de maintenant nous n'aurons donc plus à nous soucier du terme quadrupolaire.

3 - STRUCTURE HYPERFINE DE L'ION Yb^{3+} EN SYMETRIE CUBIQUE

3.1 - Hamiltonien de spin effectif

Lorsqu'un ion de terre rare est placé dans un solide, le modèle précédent doit être complété pour tenir compte du *champ cristallin* produit par les ions voisins. En tirant toutes les conséquences de la symétrie lo-

cale du problème, la théorie des groupes permet d'établir un certain nombre de résultats exacts concernant la dégénérescence des niveaux et la symétrie des états propres, et ceci sans faire d'hypothèses restrictives sur la forme exacte du potentiel électrostatique. Lorsqu'on s'intéresse seulement à un groupe d'états dégénérés ou quasi-dégénérés en l'absence de champ magnétique, il est commode d'introduire un spin effectif \vec{S}_{eff} (sans rapport direct avec le vrai spin \vec{S} du système) tel que $2S_{\text{eff}}+1$ soit égal à la dégénérescence du niveau considéré. On cherche alors, en s'aidant des symétries du système, à écrire un hamiltonien effectif exprimé en fonction des opérateurs S_{eff}^x , S_{eff}^y et S_{eff}^z . Cette procédure a été très largement employée pour interpréter les spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (Abragam et Bleaney, 1971). Dans les systèmes de basse symétrie, on doit introduire un grand nombre de termes dans l'hamiltonien effectif pour rendre compte de la "structure fine" du niveau. Le cas de l'ytterbium dans l'or est au contraire un des plus simples possibles : Le champ cristallin, de symétrie cubique, lève la dégénérescence du multiplet $J = 5/2$ et donne naissance à deux doublets isotropes Γ_6 et Γ_7 et à un quadruplet Γ_8 . Il a été montré expérimentalement que le Γ_7 est en position de fondamental, séparé des niveaux excités par une énergie de l'ordre de 100 K. Dans ces conditions, l'hamiltonien effectif s'écrit à l'intérieur du fondamental :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_0 + g_S \beta \vec{S}_{\text{eff}} \cdot \vec{H} + A_S \vec{S}_{\text{eff}} \cdot \vec{I} - g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{I-13})$$

où \vec{S}_{eff} est un spin 1/2.

En considérant les éléments de matrice des composantes de \vec{J} et de \vec{S}_{eff} , on établit facilement les égalités suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \vec{S}_{\text{eff}} &= \alpha \vec{J} \\ g_S &= \frac{g_J}{\alpha} \\ A_S &= \frac{A_J}{\alpha} \end{aligned} \right\} \text{avec } \alpha = \frac{1}{3} \quad (\text{I-14})$$

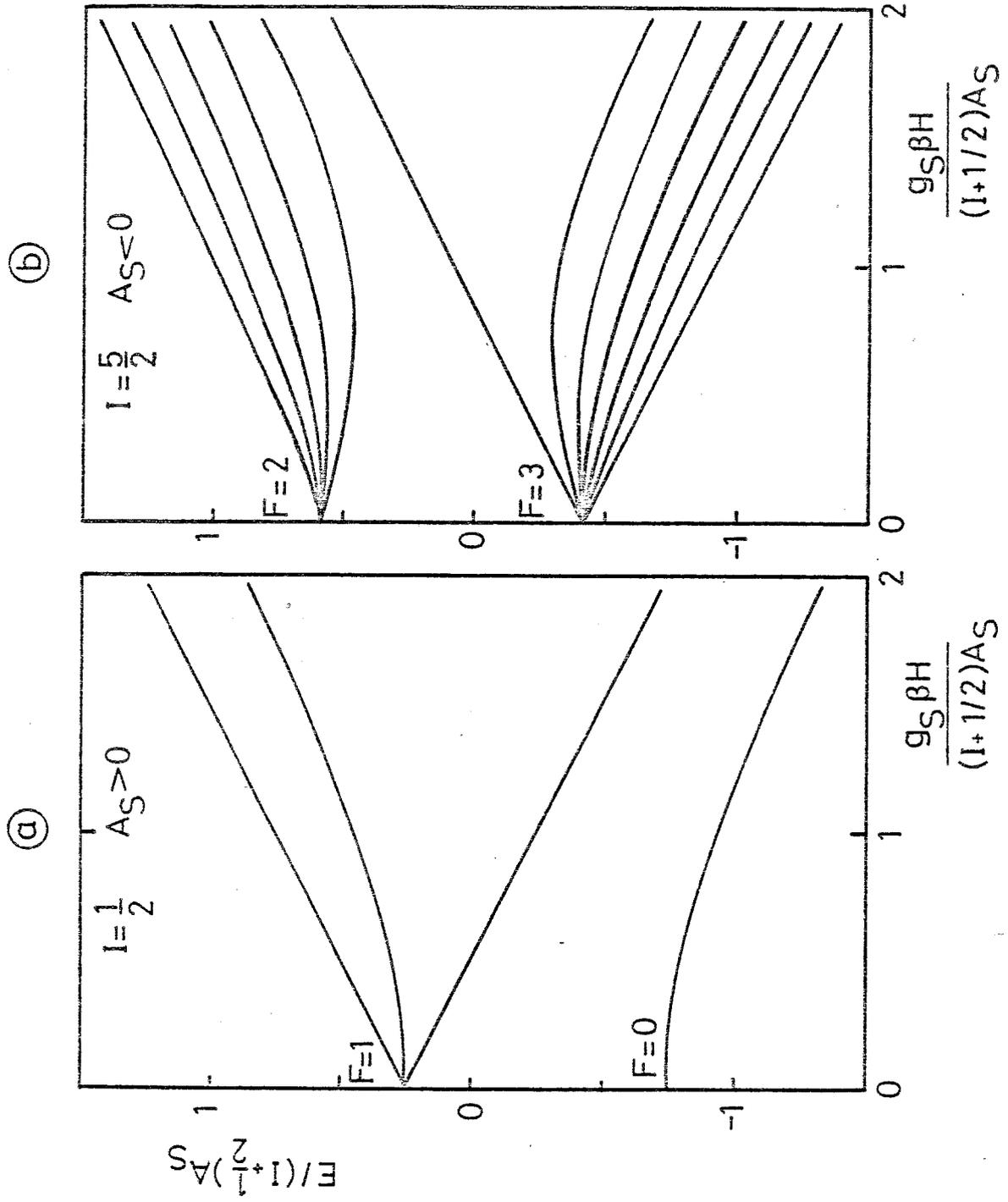


Figure I-1 : Schéma de niveaux hyperfins de l'ytterbium 171(a) et de l'ytterbium 173(b), calculés d'après la formule I-15.

3.2 - Structure hyperfine des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$

Nous allons maintenant calculer le schéma de niveaux en fonction du champ magnétique (diagramme de Breit-Rabi) pour les deux isotopes ^{171}Yb et ^{173}Yb : ce sont en effet les seuls isotopes stables de l'ytterbium qui possèdent un spin nucléaire non nul. La diagonalisation de l'hamiltonien effectif a été effectuée voici un demi siècle par Breit et Rabi (1931). Leur résultat, traduit dans les notations du texte s'écrit :

$$E(I, S_{\text{eff}}=1/2, F, m_F) = -\frac{\Delta}{2(2I+1)} - g_N \beta_N m_F H + \varepsilon \frac{\Delta}{2} \left[1 + \frac{4m_F x}{2I+1} + x^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{pour } F = I - \frac{1}{2}, I + \frac{1}{2} \text{ et } m_F = -F, -F+1 \dots F-1, F$$

(I-15)

$$\text{avec } \Delta = \frac{(2I+1)}{2} A_S ; x = (+g_S \beta + g_N \beta_N) \frac{H}{\Delta} ; \varepsilon = \pm 1$$

F et m_F sont les valeurs propres des opérateurs F^2 et F_z où $\vec{F} = \vec{S}_{\text{eff}} + \vec{I}$.

Pour de faibles champs magnétiques, le terme Zeeman nucléaire peut être négligé et (I-15) se réduit à :

$$E(I, S_{\text{eff}}=1/2, F, m_F) = -\frac{\Delta}{2(2I+1)} + \varepsilon \frac{\Delta}{2} \left[1 + \frac{4m_F x}{2I+1} + x^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I-15a})$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{2I+1}{2} A_S \text{ et } x = +g_S \beta H / \Delta$$

Sur la figure I-1, les niveaux correspondant à (I-15) sont représentés pour $\left[I = \frac{1}{2}, A_S > 0 \right]$ et $\left[I = \frac{5}{2}, A_S < 0 \right]$ dans un diagramme réduit $2E/(2I+1) |A_S|$ fonction de $2g_S \beta H / (2I+1) |A_S|$. Le cas $I = \frac{1}{2}$ est identique à la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène avec, notamment le schéma singulet-triplet en champ nul, la variation linéaire ($m_F \neq 0$) ou quadratique ($m_F = 0$) en champ faible et le comportement asymptotique linéaire en fort champ magnétique. Ces différents régimes peuvent être illustrés plus clairement dans un modèle vectoriel :

- En l'absence de champ magnétique, \vec{S}_{eff} et \vec{I} sont fortement couplés l'un à l'autre et précessent rapidement autour de $\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}_{\text{eff}}$.

- Lorsqu'on applique un faible champ \vec{H} suivant Oz, \vec{F} commence à précesser lentement autour de \vec{H} . En ne retenant que les projections de \vec{S}_{eff} et \vec{I} sur \vec{F} , on peut réécrire l'hamiltonien (I-13) sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + g_F \beta F^z H \text{ avec } g_F = \left[- \frac{I(I+1) - F(F+1) - S_{\text{eff}}(S_{\text{eff}}+1)}{2F(F+1)} + \frac{S_{\text{eff}}(S_{\text{eff}}+1) - F(F+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \times \frac{g_N \beta_N}{g_S \beta} \right] g_S \quad (\text{I-16})$$

- A mesure que \vec{H} augmente, un découplage progressif de \vec{I} et \vec{S}_{eff} se produit, et ces deux vecteurs finissent par précesser rapidement autour de \vec{H} (effet Back-Goudsmit). On ne retient alors, en très fort champ que leurs projections sur \vec{H} , ce qui conduit à l'expression :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + g_S \beta S_{\text{eff}}^z H + A_S S_{\text{eff}}^z I^z - g_N \beta_N I^z H \quad (\text{I-17})$$

Les deux derniers termes produisent simplement un décalage des niveaux électroniques suivant les directions relatives de \vec{I} et de \vec{S}_{eff} . Dans cette limite, les propriétés nucléaires sont découplées des propriétés électroniques et peuvent être décrites par un hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -g_N \beta_N I^z (H + H_{\text{eff}}) \quad (\text{I-18})$$

où $H_{\text{eff}} = \frac{A_S \langle S_{\text{eff}}^z \rangle}{g_N \beta_N}$ est le champ hyperfin effectif

Les mêmes régimes existent bien entendu dans le cas $I = 5/2$.

4 - CONCLUSION

La discussion qui précède nous a permis d'établir les principaux résultats suivants :

- Dans un environnement cubique et pour un niveau fondamental de champ cristallin Γ_7 (doublet isotrope), l'ensemble de la structure hyperfine

de l'ion Yb^{3+} peut être décrite par un hamiltonien effectif $A_S \vec{S}_{\text{eff}} \cdot \vec{I}$ représentant le couplage du spin nucléaire \vec{I} avec un spin électronique fictif \vec{S}_{eff} ($S_{\text{eff}} = 1/2$).

- Dans le cas de l'ytterbium 171 ($I = 1/2$), la structure hyperfine en champ nul présente un état fondamental singulet ($F=0$) séparé du premier excité ($F = 1$) par un intervalle d'énergie d'environ 120 mK. Ceci traduit le fait que dans l'état d'énergie minimale du système les deux spins $\frac{1}{2}(\vec{I}$ et $\vec{S}_{\text{eff}})$ se couplent antiparallèlement de telle sorte que le moment cinétique résultant \vec{F} est nul. La présence d'un tel état fondamental non magnétique ($\frac{\partial E}{\partial H}(H=0) = 0$), formellement assez comparable au fondamental singulet $J = 0$ produit par le couplage spin-orbite dans l'euprium trivalent (mais pour une énergie 10^4 fois plus faible !) ne pourra évidemment affecter les propriétés thermodynamiques du système que pour des températures de l'ordre de 0,1 K. L'étude expérimentale de tels effets fait l'objet des chapitres III et IV.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - FABRICATION DES ECHANTILLONS

Dans une étude où l'on souhaite mettre en évidence des effets à un ion à des températures aussi basses que 10 mK, il est indispensable de mesurer des échantillons très dilués (ici : $c < 0,2 \%$) pour réduire au maximum les interactions. La perte de sensibilité qui en résulte rend très critique la présence d'impuretés magnétiques provenant de la matrice ou introduites au cours de la préparation. Heureusement, l'étude systématique des alliages Au-Yb effectuée antérieurement par Cornut (1976) a montré qu'il est possible, moyennant certaines précautions, d'obtenir des échantillons très dilués de pureté suffisante. Nous avons utilisé essentiellement la même technique de fabrication que lui* :

- Fusion sous vide des constituants dans un four à induction suivie d'une coulée en lingotière de cuivre refroidie (Béthoux et al. 1970)
- Dressage des faces
- Attaque acide pour éliminer les impuretés de fer superficielles
- Absence de recuit afin de réduire la contamination
- Laminage puis étirage à froid en filière diamant pour constituer les fils ($\varnothing \sim 0,28$ mm) mesurés en résistivité
- Conservation dans l'azote liquide.

Les constituants étaient de l'or Johnson Matthey 5N ($c_{\text{Fer}} < 1$ ppm), de l'ytterbium naturel Leico 3N ($c_{\text{Fer}} < 100$ ppm) et des isotopes ^{171}Yb et ^{174}Yb provenant de Oak Ridge National Laboratory dont l'analyse isotopique est indiquée dans le tableau II-1.

* Sauf pour l'échantillon Au ^{174}Yb (30 ppm at.) mesuré en susceptibilité (voir : Mignot, 1975).

Tableau II.1

Analyse isotopique des constituants ^{171}Yb et ^{174}Yb

Isotopes stables	I	Abondance naturelle % at.	Analyse ^{171}Yb % at.	Analyse ^{174}Yb % at.
168	0	0,135	< 0,04	< 0,01
170	0	3,03	0,71	< 0,02
171	1/2	14,31	90,60	0,08
172	0	21,82	5,75	0,20
173	5/2	16,13	1,15	0,52
174	0	31,84	1,48	98,97
176	0	12,73	0,36	0,22

Les concentrations réelles en ytterbium des différents échantillons ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique ou à partir de l'aimantation à saturation à 1,4 K. Pour l'interprétation des mesures de résistivité, il est aussi essentiel de bien connaître la concentration de fer dissout (voir chapitre IV). C'est pourquoi certains échantillons ont été analysés par activation. Tous ces renseignements sont regroupés dans le tableau II-2.

une technique nouvelle au laboratoire, nous allons le décrire de façon plus détaillée.

a) Principe de fonctionnement

Il s'agit en fait d'un appareil commercial (S.H.E. Corporation) développé à partir des travaux de Zimmerman et al. (1970) et Giffard et al. (1972). Son originalité réside dans l'utilisation d'un SQUID comme détecteur de zéro à basse température. Le schéma de principe est représenté sur la figure II-1. Tel qu'il est représenté, l'appareil permet de mesurer aussi bien des résistances (R) que des inductances propres (L) ou des inductances mutuelles (M). Dans une mesure de résistance, l'échantillon est alimenté en courant alternatif ($16 \text{ Hz} \leq \nu \leq 160 \text{ Hz}$) à travers le condensateur C_1 proportionnellement à la tension V de l'oscillateur et (dans le mode "DIVIDE" que nous avons utilisé - voir figure) au rapport λ du

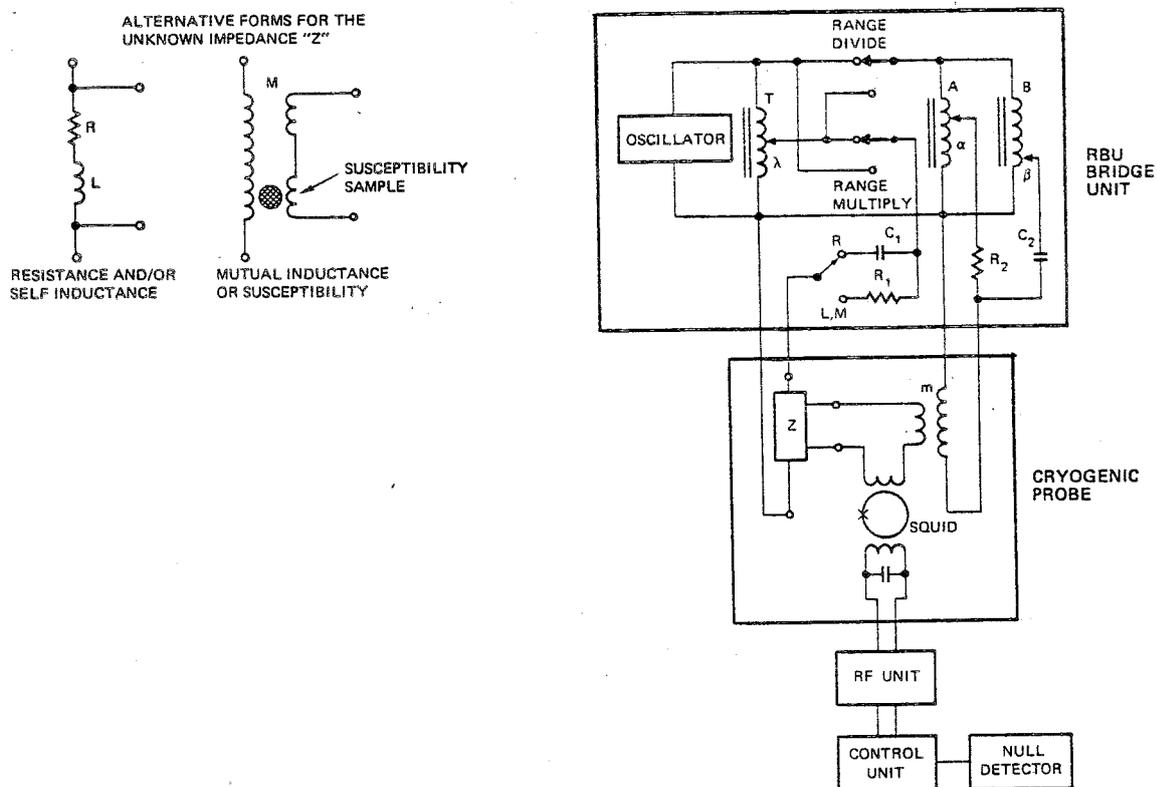


Figure II-1 : Principe du pont alternatif S.H.E. pour les mesures de résistivité.

diviseur inductif T. Le circuit de tension se referme à basse température et est entièrement constitué de matériau supraconducteur (niobium, niobium-titane). Il comporte en série le secondaire d'une mutuelle de compensation m et la "bobine de signal" couplée au SQUID. Le primaire de la mutuelle est alimenté à travers la résistance R_2 (compensation en phase) et le condensateur C_2 (compensation en quadrature), proportionnellement à la tension V de l'oscillateur et aux rapports α et β des diviseurs inductifs A et B. Lorsque le système est hors d'équilibre, un courant alternatif de fréquence ν circule dans le circuit de tension et la bobine de signal produit au niveau du SQUID une variation de flux de même fréquence. Le rôle du SQUID consiste précisément à détecter avec une extrême précision toute variation du flux magnétique qui le traverse. Il se comporte comme une petite inductance supraconductrice en série avec la jonction Josephson. L'impédance de cette boucle est une fonction périodique du flux appliqué (période $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb) et on peut la mesurer par une méthode classique de résonance. Pour obtenir un signal de sortie linéaire et non pas périodique en fonction du flux ϕ_s créé par la bobine de signal, on utilise un circuit de contre-réaction qui compense presque exactement la variation de ϕ_s en envoyant un courant convenable dans une seconde bobine alimentée depuis l'ambiante (en pratique, on utilise simplement la bobine radio-fréquence). La tension nécessaire pour créer ce courant est à une très bonne approximation proportionnelle au courant de déséquilibre circulant dans le circuit de tension et elle constitue le signal de sortie. Il ne reste plus qu'à l'envoyer sur une détection synchrone. La condition d'équilibre s'écrit (en mode "DIVIDE")

$$Z = R + j\omega L$$

$$R = \frac{1}{\lambda} \alpha \frac{m}{R_1 C_1} \quad (\text{II-1})$$

$$L = \frac{1}{\lambda} \beta m$$

avec $m \approx 1 \mu\text{H}$, $R_1 = 10 \text{ k}\Omega$, $C_1 = 0,1 \mu\text{F}$.

b) Mise en oeuvre

L'appareil commercial décrit ci-dessus comporte deux éléments : l'électronique et la sonde cryogénique (fig. II-2). Cette dernière se présente comme une canne traversant le chapeau du cryostat par une entrée étanche et plongeant dans le bain d'hélium à 4,2 K. Elle contient le SQUID proprement dit et le circuit radiofréquence. La bobine de signal et la mutuelle de compensation s'y trouvent également, de sorte qu'il suffit d'y connecter les fils de tension de l'échantillon. En l'occurrence, il s'agit de fils de niobium isolés ($\varnothing \approx 0,07$ mm) soigneusement torsadés et introduits dans un tube supraconducteur formant blindage contre les champs électromagnétiques extérieurs. Ils pénètrent dans le vide d'isolement du cryostat à dilution, puis dans sa boîte à mélange, à travers des passages étanches en stycast et sont thermalisés à plusieurs températures intermédiaires (fig. II.3). Les contacts sur l'échantillon lui-même ont été réalisés comme il est indiqué sur la figure II-4.

c) Performances

La supériorité du SQUID sur les méthodes usuelles de mesure de résistivité se manifeste surtout dans la gamme des faibles résistances ($R \lesssim 10^{-2} \Omega$)*. Des essais réalisés avec une résistance de 3 m Ω à faible coefficient de température ont montré une amélioration de près d'un ordre de grandeur sur les meilleurs systèmes classiques en service au laboratoire (fig. II-5). A titre d'exemple, on peut détecter des variations relatives de $3 \cdot 10^{-5}$ sur une résistance de 10 m Ω en n'y dissipant que 10^{-13} W. Cet appareillage est donc particulièrement bien adapté à la mesure d'échantillons peu résistifs dans la gamme des très basses températures, où l'augmentation de la résistance de Kapitza échantillon-phase diluée limite le transfert de la chaleur dissipée dans l'échantillon vers la source froide (risque de surchauffe). Les méthodes convention-

* Pour des résistances de source supérieures à 0,1 Ω , les performances de l'appareil se dégradent rapidement par suite du courant de bruit propre du SQUID.

nelles conservent leur intérêt pour les résistances plus fortes ou lorsque la précision maximale n'est pas nécessaire, en raison de leur plus grande simplicité d'utilisation.

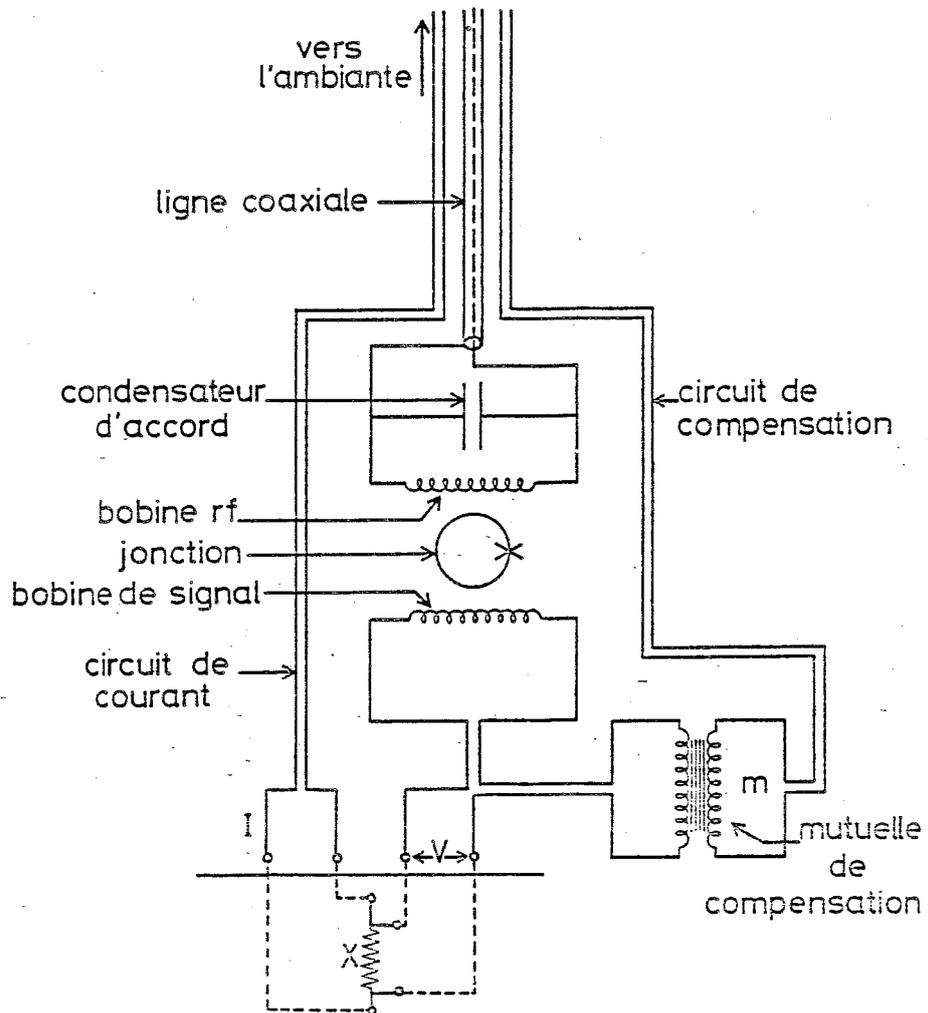


Figure II-2 : Schéma de principe de la sonde cryogénique S.H.E.

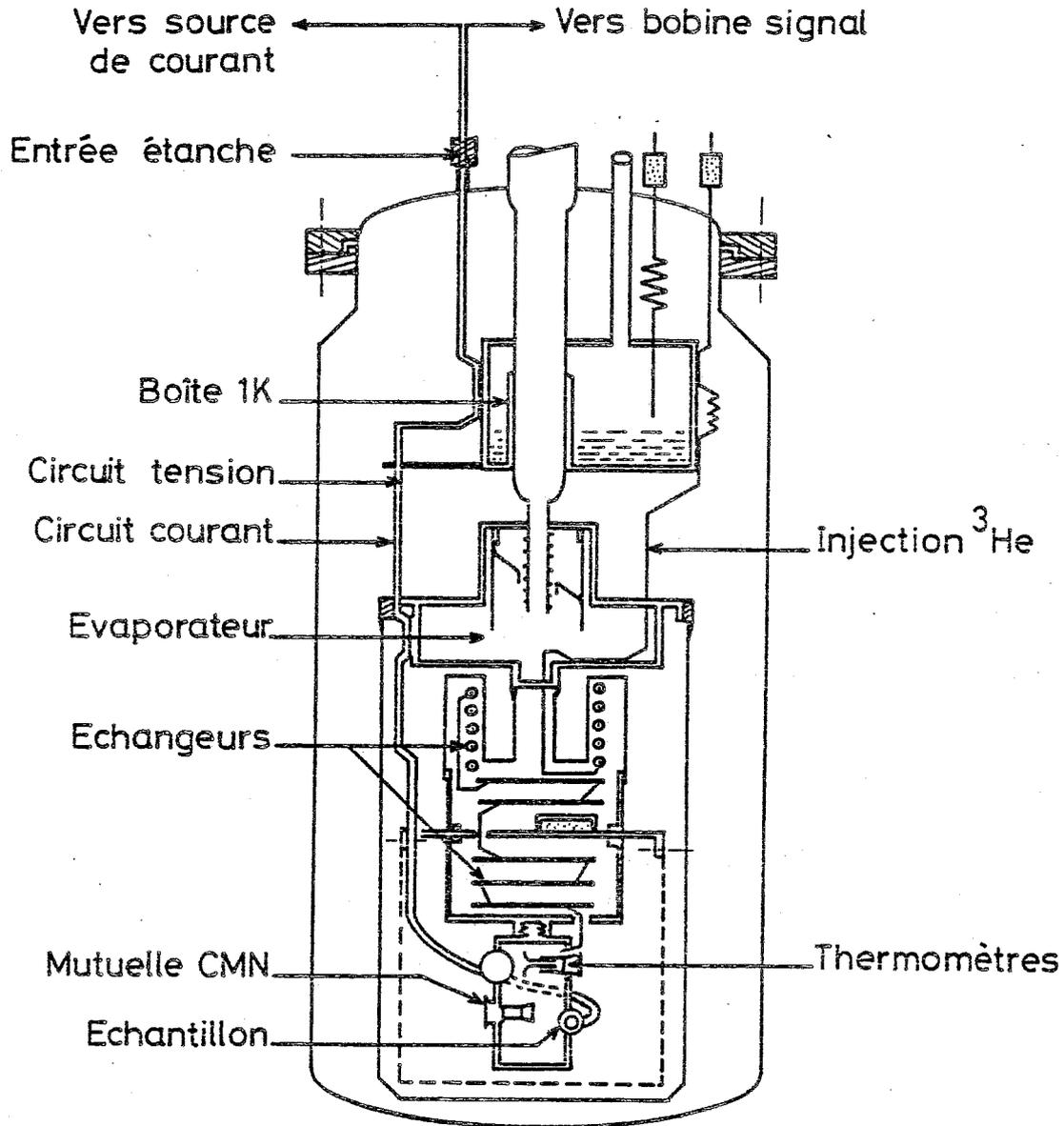


Figure II-3 : Etage dilution et circuit de mesure.

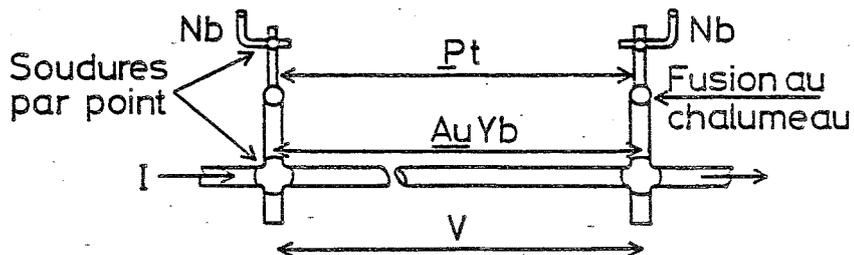


Figure II-4 : Schéma de montage des échantillons d'Au-Yb pour les mesures de résistivité.

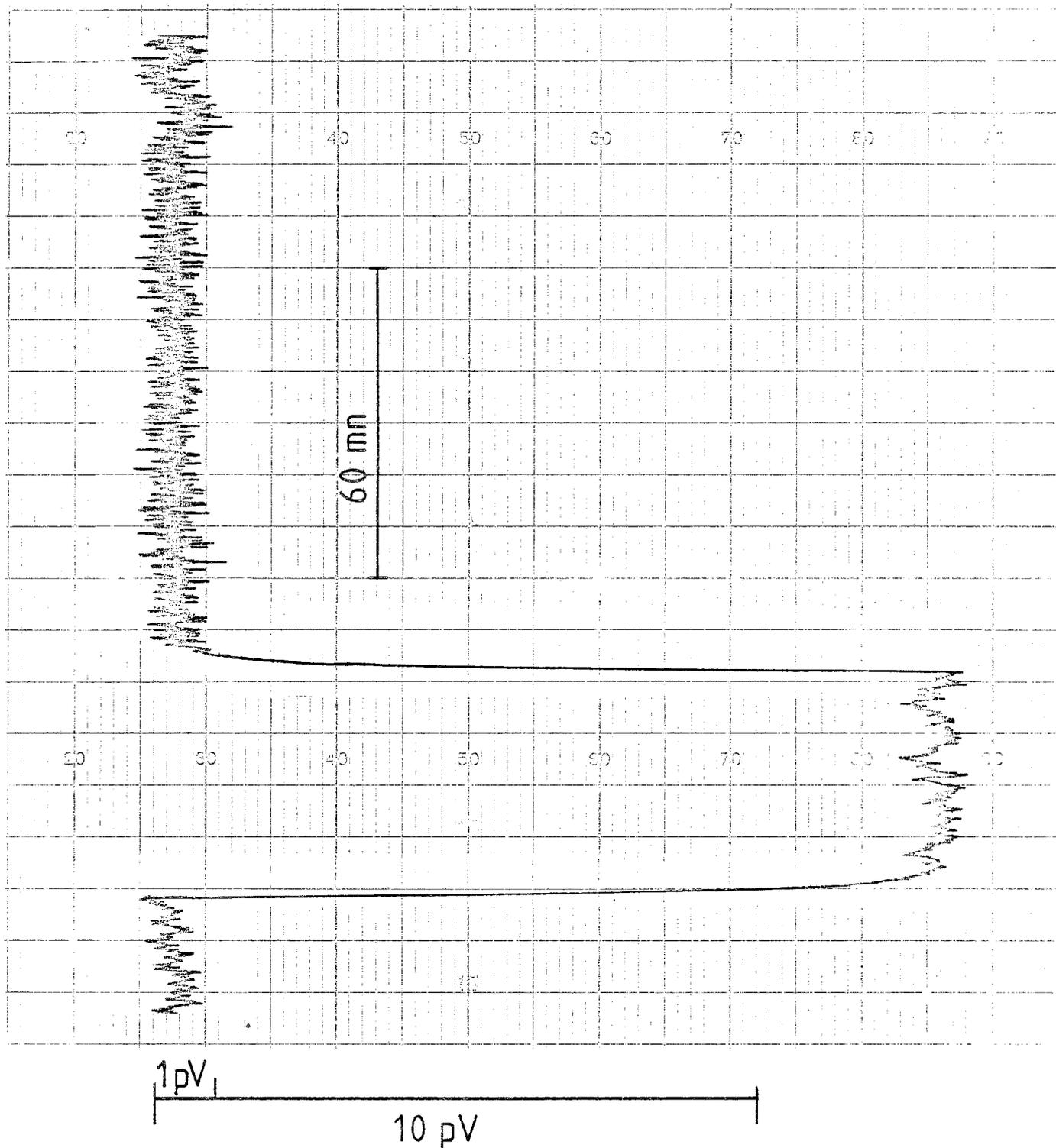


Figure II-5 : Sensibilité des mesures de résistivité en courant alternatif avec le pont S.H.E. ($R = 3,48 \text{ m}\Omega$, $i = 1 \text{ }\mu\text{A}$, $\nu = 160 \text{ Hz}$, $\tau = 10 \text{ s}$).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - SUSCEPTIBILITE ET CHALEUR SPECIFIQUE

Ce chapitre est consacré à la mise en évidence expérimentale des effets du couplage hyperfin sur les propriétés thermodynamiques des alliages dilués Au-Yb à très basse température. Nous allons décrire nos mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique et montrer qu'elles peuvent s'expliquer dans le modèle simple de l'interaction hyperfine magnétique exposé au chapitre I. Nous réservons pour le prochain chapitre l'étude des propriétés de transport pour l'interprétation desquelles on doit prendre en compte la dynamique des interactions d'échange entre les moments localisés et les électrons de conduction de la matrice (effet Kondo).

1 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE

Une partie de ces résultats a déjà été présentée dans un précédent mémoire (Mignot 1975) ; les plus récents ont fait l'objet de publications dont l'une (Frossati et al. 1976) est reproduite ci-après (Publication A). Le résultat le plus important est la *disparition du magnétisme de l'ytterbium 171 autour de 50 mK*, qui se traduit par une susceptibilité de type Van Vleck indépendante de T en dessous de cette température (Fig. III A-2). Cet effet spectaculaire contraste avec le comportement de type Curie observé jusqu'à 7 mK avec l'ytterbium 174 (Fig. III A-1). Il reflète l'existence d'un état fondamental singulet dans le schéma de niveaux de l'ytterbium 171 (Fig. I-1a). Dans cette configuration d'énergie minimale, il se produit une *compensation complète du spin électronique effectif* ($S_{\text{eff}} = 1/2$) par le *spin nucléaire* ($I = 1/2$) lorsque ceux-ci se couplent antiparallèlement sous l'effet de l'interaction hyperfine magnétique $A_S \vec{S}_{\text{eff}} \cdot \vec{I}$ ($A_S > 0$). Connaissant la variation des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique appliqué (I-15), on peut facilement calculer l'aimantation $M(H,T)$ pour les différents isotopes de l'ytterbium :

$$M = - \frac{\partial F}{\partial H}$$

$$F = - k_B T \text{Log} Z \quad (\text{III-1})$$

$$Z = \text{Tr} e^{- \mathcal{H} / k_B T}$$

Les courbes des figures (III-1) et (III-2) ont été tracées pour les valeurs suivantes des paramètres, déduites de mesures de résonance sur ^{171}Yb et ^{173}Yb dans l'or.

$$g_S = 3,34 \text{ (Tao et al. 1971)}$$

$$A_S(171) = + 129 \text{ mK (Tao et al. 1971)}$$

$$A_S(173) = - 34,8 \text{ mK (Follstaedt et Narath 1979).}$$

En comparant ces chiffres à ceux qui ont été obtenus dans des isolants (Baker et al. 1969), on constate que la présence des électrons de conduction de la matrice produit des effets trop faibles ($\lesssim 1\%$) pour être observés dans nos mesures.

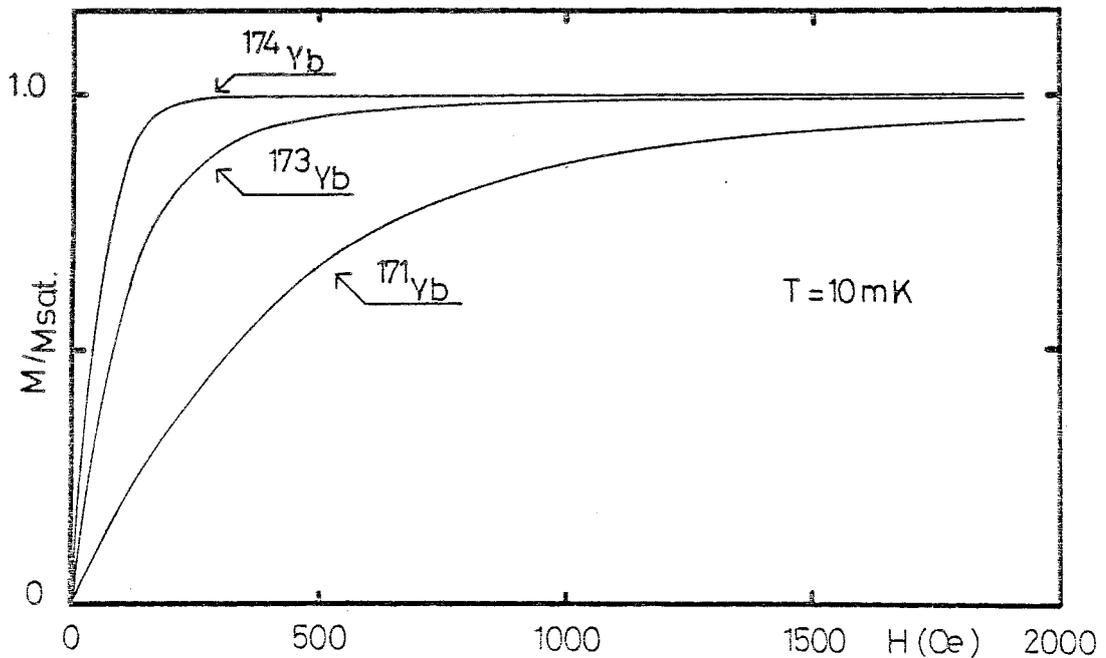


Figure III-1 : Aimantations calculées à 10 mK pour les trois isotopes 171, 173 et 174 de l'ytterbium dans l'or.

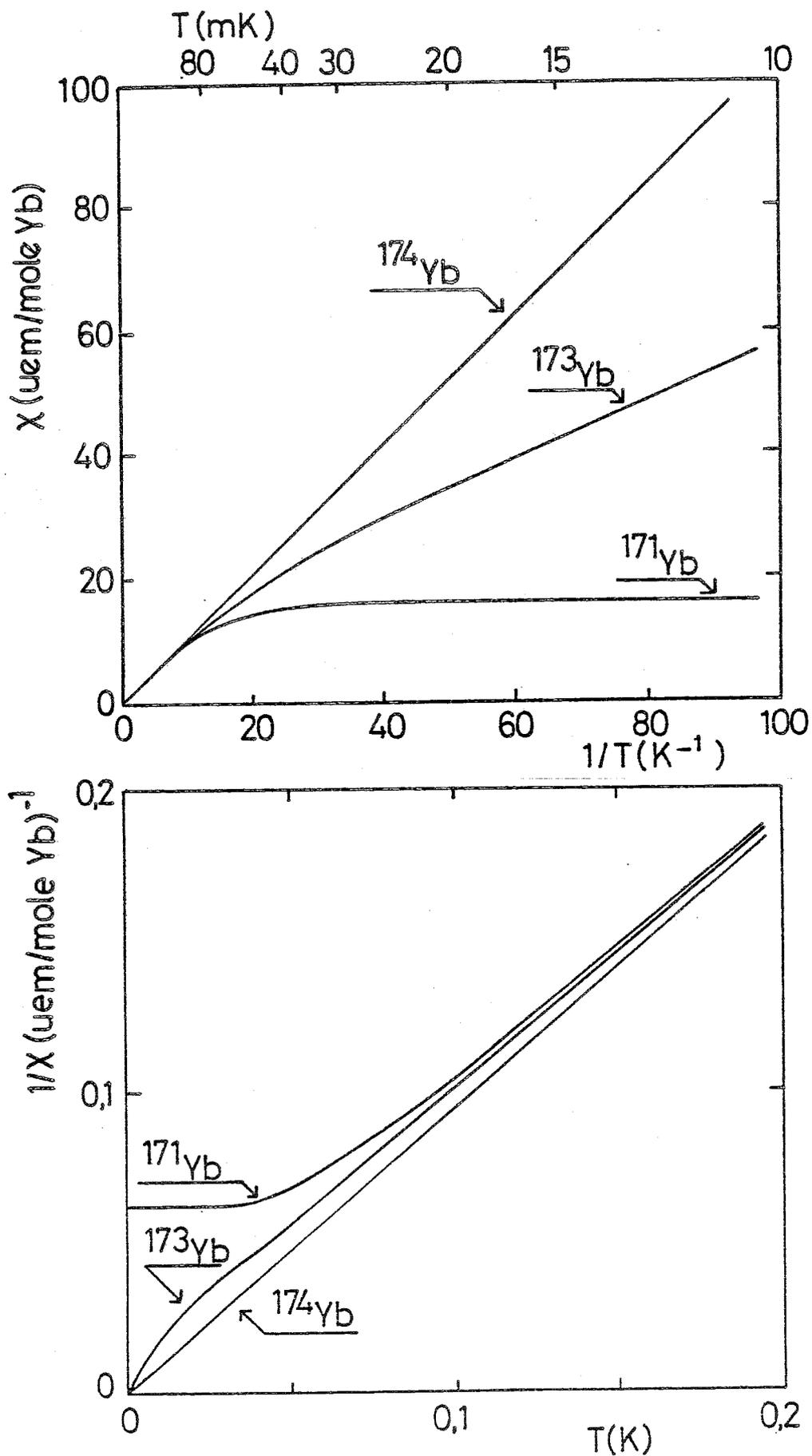


Figure III-2 : Susceptibilités initiales calculées pour les trois isotopes 171, 173 et 174 de l'ytterbium dans l'or.

Une conséquence intéressante de notre étude est la possibilité d'utiliser des alliages très dilués d' Au^{174}Yb pour la thermométrie au voisinage du millikelvin en mesurant leur susceptibilité statique à l'aide d'un SQUID (Frossati 1978). Ses principaux avantages seraient :

- Le respect de la loi de Curie (déjà vérifiée jusqu'à 7 mK pour une concentration d'environ 30 ppm at.) grâce à l'absence d'effet hyperfin et à la faiblesse des interactions RKKY dans les impuretés de terres rares.
- Une bonne conductivité thermique réduisant les constantes de temps internes de mise en équilibre.
- La tenue mécanique : on peut fixer l'échantillon par simple vissage, soit sur un bloc d'argent fritté pour augmenter la surface d'échange avec le liquide, soit sur une surface métallique dont on désire connaître la température.
- La stabilité dans le temps : on s'affranchirait par exemple des problèmes de déshydratation rencontrés avec le CMN.

VAN VLECK-LIKE ELECTRONUCLEAR SUSCEPTIBILITY OF ^{171}Yb IN Au
AT VERY LOW TEMPERATURE

G. Frossati, J.M. Mignot, D. Thoulouze, and R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France.

We describe superconducting-quantum-interference-device susceptibility measurements on several dilute natural and monoisotopic AuYb alloys down to 7 mK. Whereas Au ^{174}Yb obeys a Curie law in the whole range of temperature, a very unusual case of a Van Vleck-like behavior due to an electronuclear singlet ground state is reported for Au ^{171}Yb .

Though hyperfine interactions in rare-earth ions have been extensively studied by spectroscopic methods, it is only recently that advances in very-low-temperature techniques have made it possible to observe unusual phenomena related to them in static magnetization measurements. In the last few years, great experimental interest has been focused on the enhanced nuclear susceptibilities of "Van Vleck paramagnets"¹ where the crystal-field ground state is a nonmagnetic singlet. In this case where the electronic moment is induced by the external field, an appropriate treatment of the ionic properties can be given in terms of an effective hyperfine field $H_{\text{eff}} \propto \langle J_z \rangle$. On the contrary, this paper is devoted to systems in which the crystal-field ground state is a Kramers doublet. At temperatures much below the crystal-field splitting, and for negligible mixing with the excited states, the magnetic properties of the ion are those for spin one-half,² in the absence of hyperfine interaction. In the case of isotopes with finite nuclear spins, the magnetic hyperfine interaction creates a strong coupling of the electronic and nuclear spins in the low-temperature, low-field limit. Under these conditions, the concept of effective hyperfine field cannot be applied and one must consider the total electronuclear system. In the special case where both spins are spin one-half, a positive hyperfine interaction constant will produce a complete compensation of the electronic moment at very low temperature.³ In this paper, we report an experimental illustration of this rather unusual phenomenon in the case of the isotope ^{171}Yb . For this purpose, we have made a comparative study of the susceptibilities of AuYb , Au^{174}Yb , and Au^{171}Yb alloys down to 7 mK.

The samples of Au^{171}Yb (95 and 610 at.ppm) and Au^{171}Yb (42 at.ppm) were prepared by melting the appropriate amounts of components in an induction furnace (Au: 99.999 % pure Johnson Matthey ; Yb: 99.9 % pure LEICO ; ^{171}Yb : 99.4 % pure Oak Ridge, 90.60 % enriched) and casting the alloys in a water-cooled copper crucible (diam = 7 mm; length = 15 to 20 mm). The concentrations of ytterbium in these samples were determined by spectroscopic analyses and are in accord with the saturation magnetizations measured at 1.2 K up to 80 kOe.

The Au^{174}Yb sample (~ 30 at.ppm) was prepared by collecting the isotope on gold foils in an isotope separator and then melting these foils in the induction furnace. The isotopic purity is estimated to

is temperature independent in the range of our measurements.

This description is expected to apply to the various isotopes as long as hyperfine interactions may be neglected. In particular, ^{174}Yb , which has no nuclear spin, should retain its electronic Curie behavior down to the lowest temperatures. The variation reported in Fig. 1 unambiguously shows that it is the case.

In contrast with this simple behavior, natural AuYb samples exhibit a curvature in the 40-mK region and a linear part below this temperature. This feature is strongly enhanced in Au ^{171}Yb where the initial Curie constant is reduced by a factor of 10 below 40 mK. Since our results for the two natural AuYb samples (95 and 610 at.ppm) can be superposed in a reduced χ/c diagram, the observed variations of χ represent one-impurity effects. The strong dependence of the susceptibility upon the nuclear spin implies a predominant influence of hyperfine interactions below 40 mK. The calculation of these effects can be performed by diagonalizing the Hamiltonian of the total electronuclear system. Since we shall be concerned only with the Γ_7 doublet, we shall make use of a spin Hamiltonian including the electronic Zeeman term \mathcal{H}_{Zee} and the magnetic hyperfine term \mathcal{H}_{hf} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zee} + \mathcal{H}_{hf} = g_s \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} + A_s \vec{S} \cdot \vec{I}.$$

The quadrupolar interaction vanishes because of the cubic symmetry and the nuclear Zeeman term may also be neglected. The values of the hyperfine constants used in our calculation are given in Table I. They have

TABLE I. Hyperfine parameters of the isotopes of ytterbium

		Abundance (at.%)	A_s (mK)
^{171}Yb	1/2	14.3	+126.6
^{173}Yb	5/2	16.1	-34.9
Other isotopes	0	69.6	...

been obtained in insulators¹⁰ but the values reported in metallic hosts do not differ significantly from the former within the limit of our experimental precision.¹¹ The calculated level scheme of the electronuclear system as a function of the magnetic field is given by the Breit-Rabi formula¹² :

$$E(I, F=I \pm S, m_F) = -\frac{1}{4} A_S \pm \frac{1}{4} A_S \left[(2I + 1)^2 + 2m_F x + 4x^2 \right]^{1/2}$$

with

$$x = g_S \mu_B H / A_S, \quad m_F = -F, \dots, +F.$$

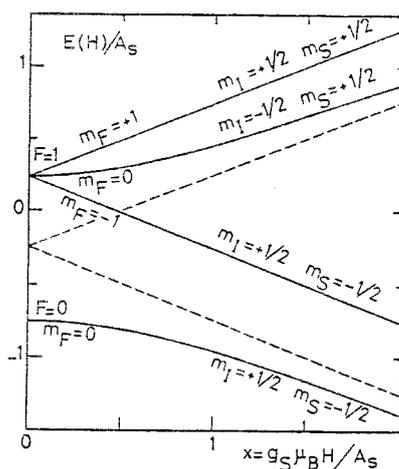


Fig. 3. Hyperfine level scheme of ^{171}Yb . The dashed lines are the asymptotes of the $m_F = 0$ levels when $x \rightarrow \infty$.

$\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$ is the total angular momentum. In zero field, the ground state corresponds to the value $F = I - S$ if A_S is positive ; $F = I + S$ if A_S is negative. Thus, in the particular case of ^{171}Yb , the ground state is the nonmagnetic singlet $F = 0$ (see Fig. 3). It is easy to calculate the magnetic susceptibility of the electronuclear system for each isotope. In ^{171}Yb , a constant Van Vleck-like susceptibility is predicted below 40 mK whereas in ^{173}Yb a reduced Curie slope (factor $\frac{4}{9}$) below 20 mK.

results from the magnetization of the $F = 3$ ground state. The experimental variation of χ is a mixture of three different contributions ($I = 0$, $I = \frac{1}{2}$, $I = \frac{5}{2}$), with the appropriate coefficients of abundance. The natural proportions are given in Table I and the isotopic analysis of the ^{171}Yb used here is reported in Table II. In Figs. 1 and 2, the calculated curves have been fitted to our results and in both cases a very good agreement is achieved in the whole range of temperature.

*Table II. Isotopic analysis
of commercial ^{171}Yb .*

Mass number	Abundance (at.%)
171	90.60
173	1.15
Other	8.25

In conclusion, our study of AuYb dilute alloys has provided the first experimental observation of the low-temperature Van Vleck susceptibility associated with an electronuclear singlet ground state. In addition, we note that the perfect Curie law obeyed by Au^{174}Yb down to 7 mK rules out a Kondo temperature higher than some tenths of a millikelvin, which is in agreement with the results of previous resistivity,^{13,9} Mössbauer effect,¹⁴ and nuclear orientation experiments.¹⁵ The observation of hyperfine interactions in the strong-coupling limit by means of static susceptibility measurements opens new perspectives for the study of magnetism in dilute alloys at very low temperatures in connection with other more "classical" topics (interactions, Kondo effect, spin-glass, etc.).

We are very grateful to Dr. Bouriant and Dr. Valentin of the Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble for collecting the isotope ^{174}Yb . We thank Dr. J.L. Tholence for help in the experiments and Dr. P. Averbuch and Dr. B. Cornut for fruitful discussions.

REFERENCES

- 1 - K. Andres and E. Bucher, J. Low Temp. Phys. 9, 267 (1972) ;
J.L. Genicon and R. Tournier, in Proceedings of the Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics, Otaniemi, Finland, 1975, edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975), Vol. III, p. 200.
- 2 - A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance (Clarendon Press, Oxford, England, 1969).
- 3 - J. Flouquet, Ann. Phys. (Paris) 8, 5 (1974).
- 4 - G. Frossati, J.L. Tholence, D. Thoulouze, and R. Tournier, to be published.
- 5 - G. Frossati and D. Thoulouze, in Proceedings of the Fifth International Conference on Cryogenic Engineering, Kyoto, Japan, 1974 (IPC Science and Technology Press Ltd., Guildford, Surrey, England, 1974), p. 229.
- 6 - R.P. Giffard, R.A. Webb, and J.C. Wheatley, J. Low Temp. Phys. 6, 533 (1972).
- 7 - R.A. Buhrman, J.E. Lukens, L.D. Jackel, S.F. Strait, J.M. Warlaumont, and W.W. Webb, J. Appl. Phys. 45, 4045 (1974).
- 8 - The units reported in Figs. 1 and 2 have been calculated from the "high temperature" electronic Curie law of our samples, as previously measured in a classical extraction apparatus (B. Cornut and B. Coqblin, in Proceedings of the Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics, Otaniemi, Finland, 1975, edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975), Vol. III, p. 410).
- 9 - Cornut and Coqblin, Ref. 8.
- 10 - J.M. Baker, W.B.J. Blake, and G.M. Copland, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 309, 119 (1969).
- 11 - L.J. Tao, D. Davidov, R. Orbach, and E.P. Chock, Phys. Rev. B 4, 5 (1971).
- 12 - M. TINKHAM, Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1964).
- 13 - A.P. Murani, Solid State Commun. 12, 295 (1973) ; Y. Talmor and J. Sierro, Phys. Rev. B 11, 300 (1975).
- 14 - F. Gonzalez-Jimenez, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert, B. Cornut, and B. Coqblin, J. Phys. (Paris), Colloq. 35, C6-421 (1974).
- 15 - A. Benoit, J. Flouquet, and J. Sanchez, Phys. Rev. B 9, 1092 (1974).

2 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

2.1 - Chaleur spécifique hyperfine

Lorsqu'on étudie les interactions hyperfines, il est souvent intéressant de connaître l'anomalie de chaleur spécifique associée à la séparation des niveaux nucléaires. Il s'agit d'une anomalie de type Schottky dont on observe souvent la queue haute température sous la forme d'un "terme en T^{-2} " : $C_p/R \sim a^2 T^{-2}$. Lorsqu'on n'atteint pas la température du maximum, toute l'information expérimentale est contenue dans le coefficient a dont on peut montrer qu'il est égal à l'écart quadratique moyen de la distribution des niveaux d'énergie :

$$a^2 = \overline{(T_i - \bar{T}_i)^2} \quad (\text{III-2})$$

Dans la plupart des systèmes étudiés jusqu'ici, les concentrations relativement élevées de centres magnétiques conduisent à l'établissement d'un ordre magnétique à une température supérieure à celle du couplage hyperfin. Les mesures de chaleur spécifique sont donc effectuées dans la phase ordonnée, c'est-à-dire en présence d'un champ interne suffisant pour polariser les moments électroniques. On se trouve alors dans le régime de Back-Goudsmit (équations (I-17) et (I-18)) où le couplage hyperfin peut être représenté par l'action d'un champ effectif $H_{\text{eff}} = \frac{A_S}{g_N \beta_N} \langle S_z \rangle$ sur le moment nucléaire $\vec{\mu}_I$. Il en résulte une structure hyperfine de $2I+1$ niveaux équidistants en énergie, l'écart entre deux niveaux consécutifs valant $g_N \beta_N (H + H_{\text{eff}})$. L'entropie nucléaire totale lorsque tous ces niveaux sont peuplés vaut évidemment $R \log(2I+1)$. Dans le cas qui nous concerne ici, la situation est entièrement différente car les ions Yb^{3+} sont très dilués et restent paramagnétiques jusqu'à des températures de quelques millikelvin. Nous nous attendons donc à observer non pas l'orientation du moment nucléaire dans un champ hyperfin mais le couplage de deux spins libres \vec{S}_{eff} et \vec{I} .

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure III-3 ont été obtenus sur deux échantillons isotopiques Au^{171}Yb et Au^{174}Yb enrichis à 90,6 % et 99 % respectivement et de concentrations très voi-

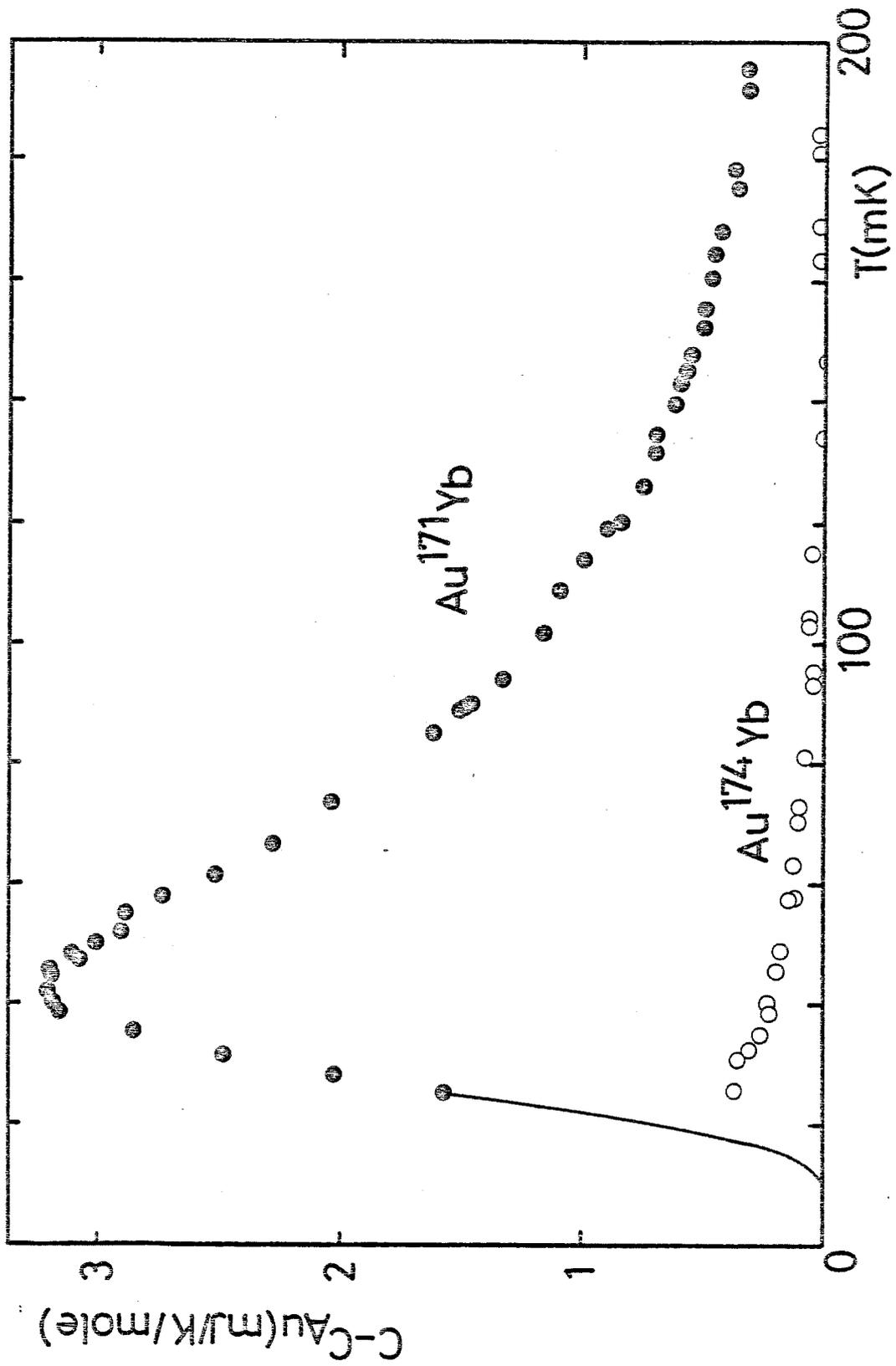


Figure III.3 : Chaleur spécifique des échantillons Au^{171}Yb (408 ppm at.) et Au^{174}Yb (396 ppm at.) en dessous de 200 mK. Le trait continu indique l'extrapolation à $T = 0$ (voir texte).

sines (408 et 396 ppm at.). Le terme électronique de l'or ($C_{\text{Au}} = 0,729 \text{ T mJ/K/mole}$) a été retranché. Avec l'ytterbium 171 ($I = 1/2$), on observe une importante anomalie Schottky dont le maximum se situe vers 45 mK. L'ytterbium 174 ($I = 0$) ne donne au contraire qu'une faible remontée à basse température sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. L'origine hyperfine de l'anomalie dans l' Au^{171}Yb étant ainsi établie, il est intéressant de calculer la variation d'entropie qui lui est associée. Pour cela, il faut extrapoler les données expérimentales à $T = 0$ (voir fig. III-3) mais ceci n'introduit qu'une erreur négligeable car la variation d'entropie a lieu pour l'essentiel dans notre gamme de mesure. Les valeurs obtenues sont portées sur la figure III-4. On constate immédiatement qu'au-dessus de 200 mK l'entropie par mole d'ytterbium 171, tend vers une valeur qui est à peu près le double de celle ($R \log 2$) qu'on calculerait pour le doublet nucléaire dans un modèle de champ hyperfin.

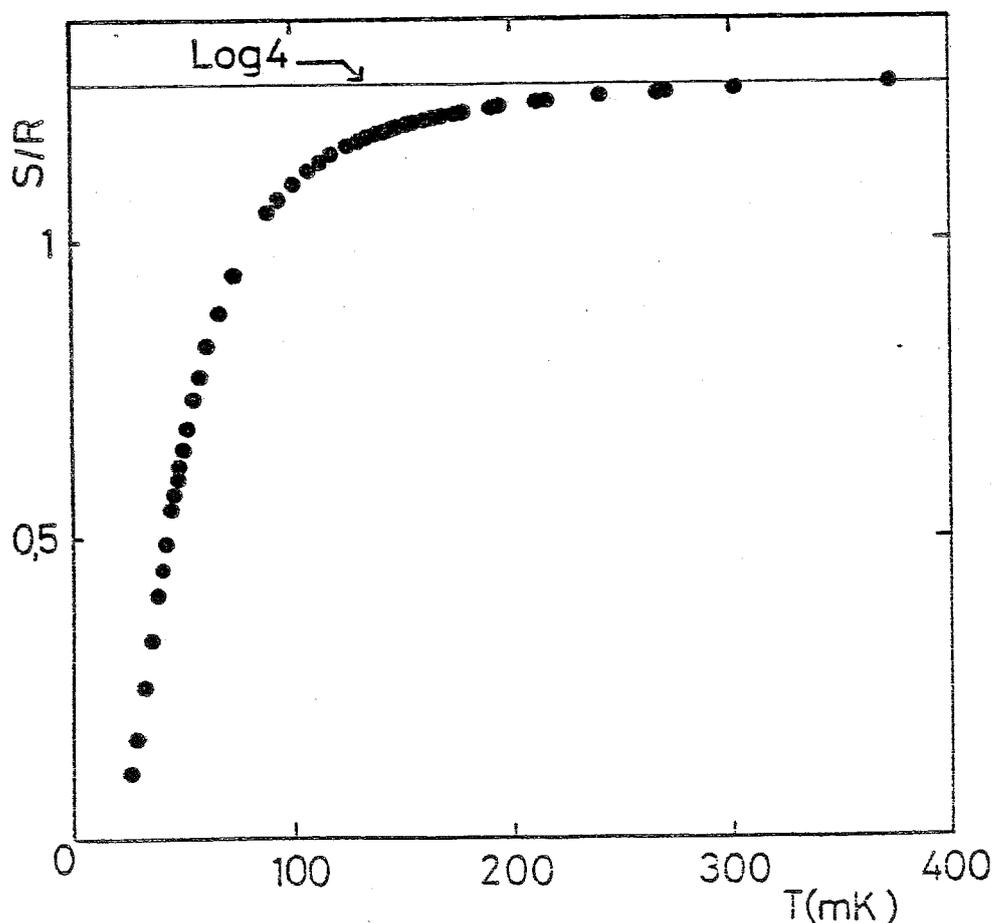


Figure III-4 : Entropie hyperfine de l'échantillon Au^{171}Yb (408 ppm at.).

L'explication de cette différence se trouve dans le schéma de niveaux en champ nul de la figure I-1a : Le couplage des deux spins \vec{I} et \vec{S}_{eff} lève simultanément les dégénérescences électronique et nucléaire de sorte que la variation totale d'entropie entre 0 K et une température $T \gg A_g/k_B$ est en fait $R \log(2I+1)(2S+1) = R \log 4$. En négligeant la faible contribution de l'ytterbium 173, on a ainsi :

$$\frac{\Delta S}{R} = 2 \times 0,91 \times R \log 2 \sim 1,26 \text{ J/mole Yb}$$

ce qui rend bien compte des résultats expérimentaux.

On peut facilement calculer l'anomalie Schottky pour les deux isotopes ^{171}Yb et ^{173}Yb et, en utilisant les proportions indiquées dans la table II-1, tracer la chaleur spécifique hyperfine attendue pour notre échantillon. On constate sur la figure III-5 que la courbe obtenue, sans aucun paramètre ajustable, est en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Ainsi, l'étude des chaleurs spécifiques hyperfines confirme l'interprétation proposée au paragraphe précédent pour rendre compte des mesures de susceptibilité magnétique. Elle illustre de manière particulièrement frappante l'existence d'un régime de couplage hyperfin fort, par opposition au régime "de champ hyperfin effectif" qu'on observe généralement. Il faut noter que, si un tel effet est nouveau dans le domaine des mesures magnétiques ou thermiques, il est au contraire familier aux spécialistes des "techniques hyperfines" (voir par exemple l'article de synthèse de Flouquet (1973) sur les mesures d'orientation nucléaire ou celui de Gonzalez-Jiménez et Imbert (1972) sur l'effet Mössbauer). Une méthode simple pour observer la transition entre les deux régimes consiste à appliquer un champ magnétique pour orienter le spin électronique. Bien que la mesure correspondante n'ait pas encore été effectuée, il nous paraît intéressant de montrer ici le résultat du calcul. La chaleur spécifique obtenue pour le schéma de niveaux I-1a de l'ytterbium 171 est représentée sur la figure III-6 pour différentes valeurs du champ magnétique. On constate un dédoublement progressif de l'anomalie Schottky "électronucléaire". En fort champ, on observera au cours d'un refroidisse-

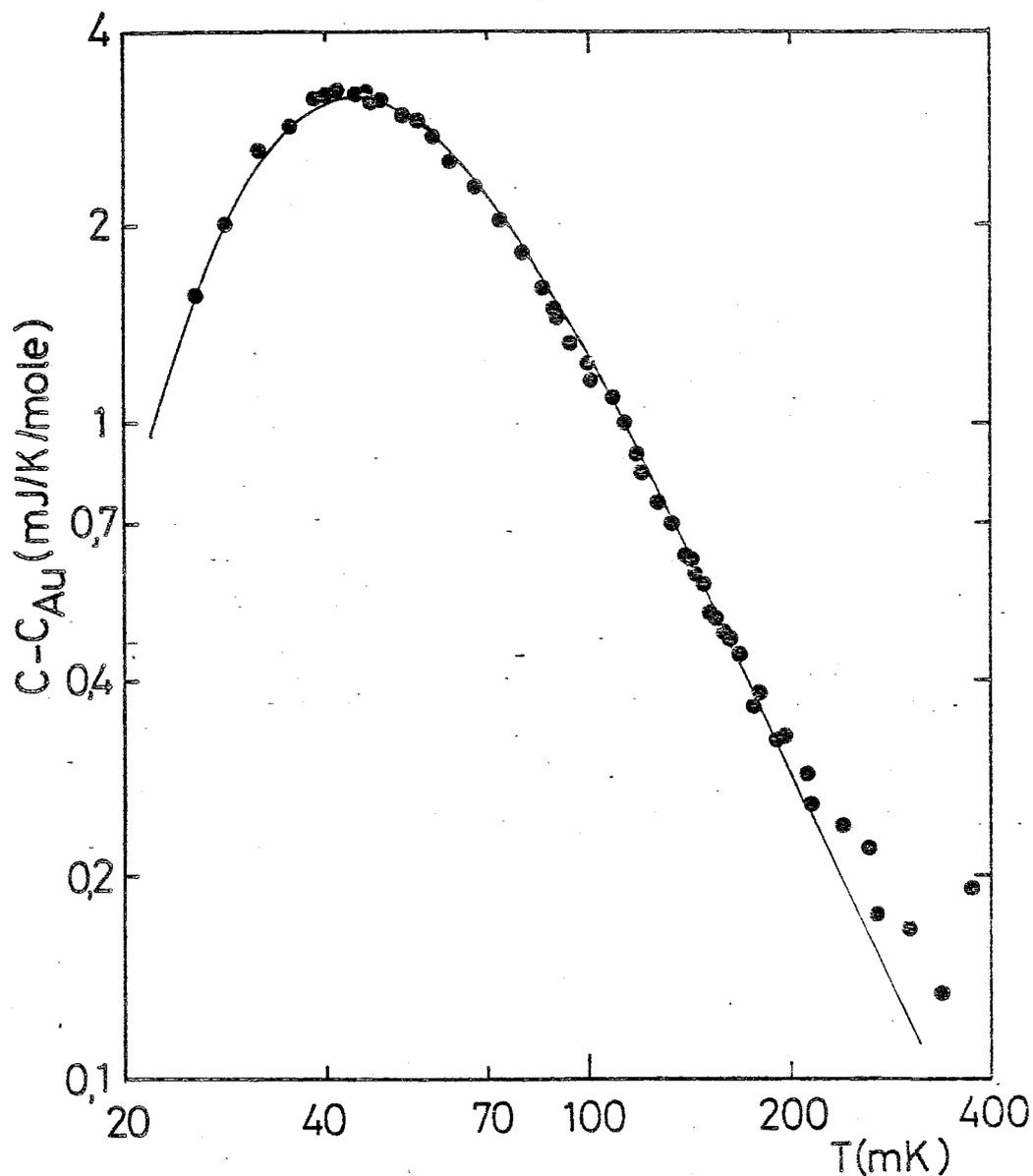


Figure III-5 : Chaleur spécifique hyperfine de l'échantillon $Au-^{171}Yb$ (408 ppm at.). ● : points expérimentaux. — : courbe calculée (voir texte).

ment, d'abord l'orientation du moment électronique dans le champ appliqué (anomalie haute température), puis celle du moment nucléaire dans le champ hyperfin (anomalie hyperfine "classique"). D'autre part, sur les courbes d'entropie sous champ (figure III-7), on note qu'à suffisamment basse température, l'entropie devient une fonction croissante du champ magnétique, ce qui signifie qu'il est conceptuellement possible de refroidir le système par une "aimantation adiabatique" !

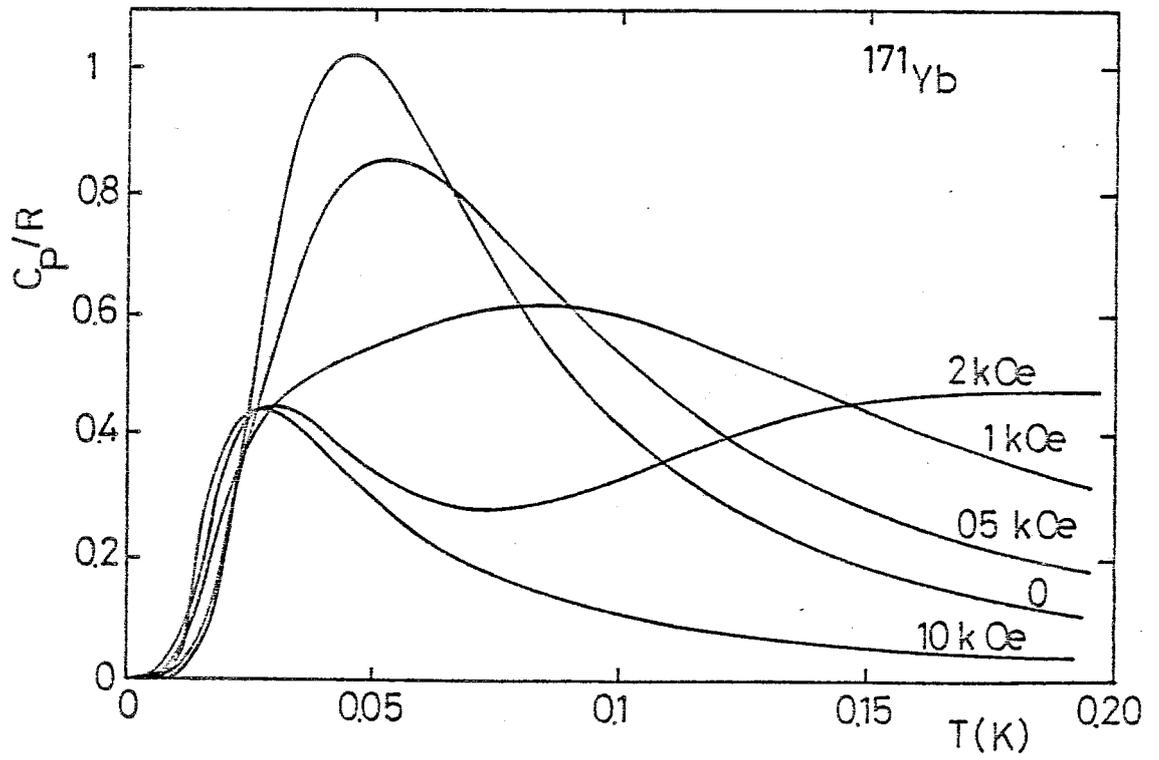


Figure III-6 : Chaleur spécifique calculée pour l'ytterbium 171 dans l'or sous différents champs magnétiques.

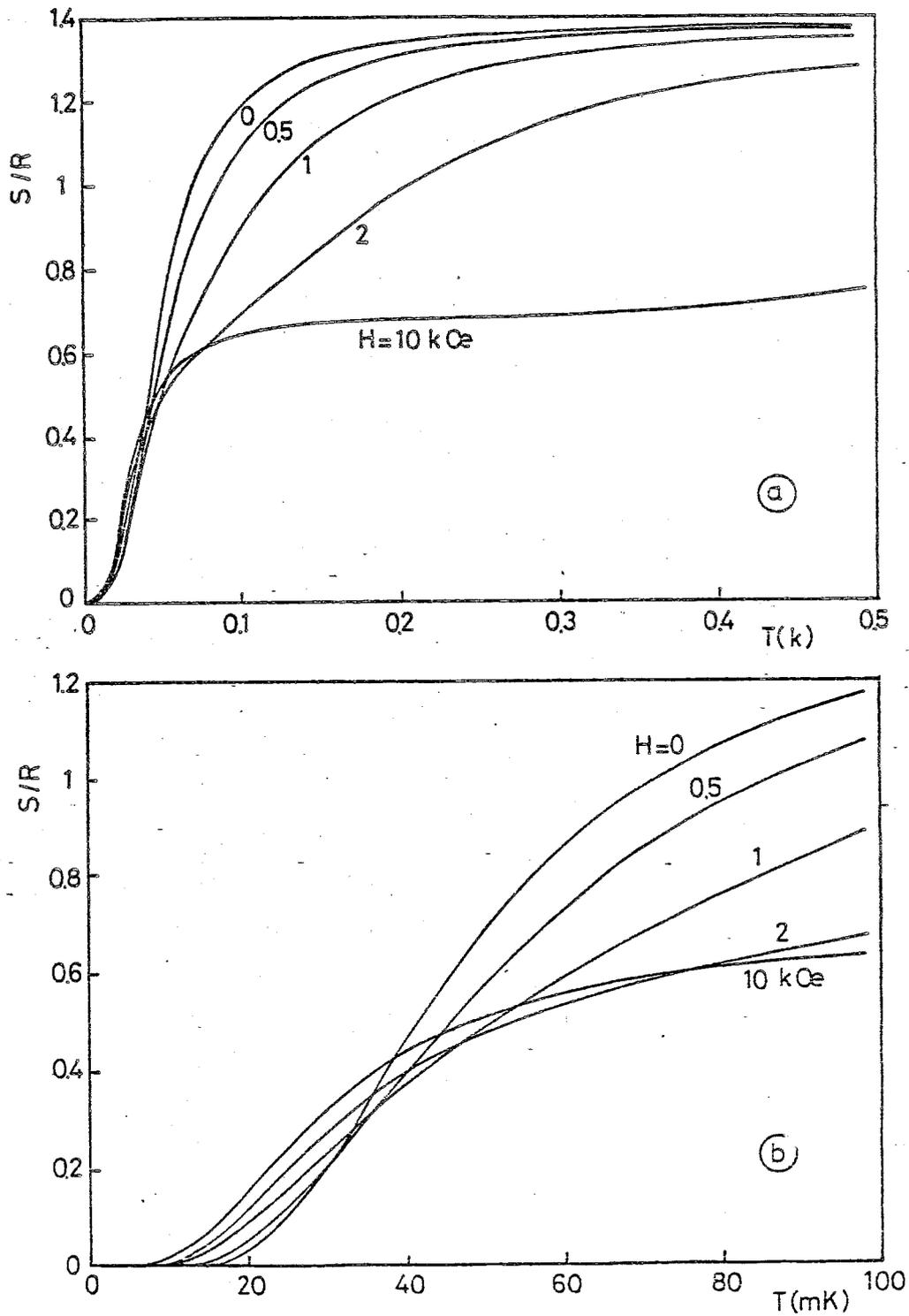


Figure III-7 : Entropie hyperfine calculée pour l'ytterbium 171 dans l'or sous différents champs magnétiques.

2.2 - Autres contributions à la chaleur spécifique

Nous allons revenir maintenant sur le cas de l'ytterbium 174. La remontée observée à basse température dans l'échantillon de 396 ppm at. ne peut pas s'expliquer par la présence d'autres isotopes de l'ytterbium, compte tenu du taux d'enrichissement élevé. L'analyse de l'ytterbium fournie par le fabricant donne par ailleurs moins de 0,5 % at. d'autres terres rares, soit une concentration maximale de 10 ppm at. dans l'alliage. Encore ce chiffre est-il grossièrement exagéré car il inclut les isotopes avec $I = 0$, et les terres rares à fondamental de champ cristallin singulet. Deux interprétations restent donc possibles : i) une concentration anormale d'impuretés magnétiques dans la matrice, ii) l'effet des interactions RKKY.

Pour clarifier ce point, nous avons mesuré un échantillon plus concentré $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ 1800 ppm at. dont la chaleur spécifique est représentée sur la figure III-8. La très forte augmentation de la remontée (plus vite que le rapport des concentrations) indique clairement qu'elle provient des interactions entre impuretés. Pour aller plus loin, il conviendrait d'étudier une plus large gamme de concentrations, en particulier afin d'observer le maximum associé au passage dans l'état verre de spins. Nous avons néanmoins cherché à exploiter nos résultats en les analysant comme une somme de deux termes $\frac{\alpha}{T} + \frac{\beta}{T^2}$. Le terme en T^{-1} a été obtenu théoriquement (Núñez-Regueiro 1980) et observé dans de nombreux systèmes (Chouteau 1973). Le terme correctif en T^{-2} est phénoménologique et introduit pour tenir compte de la décroissance plus rapide mise en évidence sur la figure III-8. Les diagrammes CT^2 fonction de T (figures III-9 a et b) conduisent aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} 396 \text{ ppm at.} & : \alpha = 5 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{J/mole} ; \beta = 0,16 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{J K/mole} \\ 1800 \text{ ppm at.} & : \alpha = 84 \pm 5 \text{ } \mu\text{J/mole} ; \beta = 0,1 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{J K/mole} \end{aligned}$$

Le coefficient α varie grossièrement comme le carré de la concentration, ce qui confirme l'hypothèse des interactions. En ce qui concerne β , l'imprécision des valeurs ne permet pas de tirer une conclusion. A partir

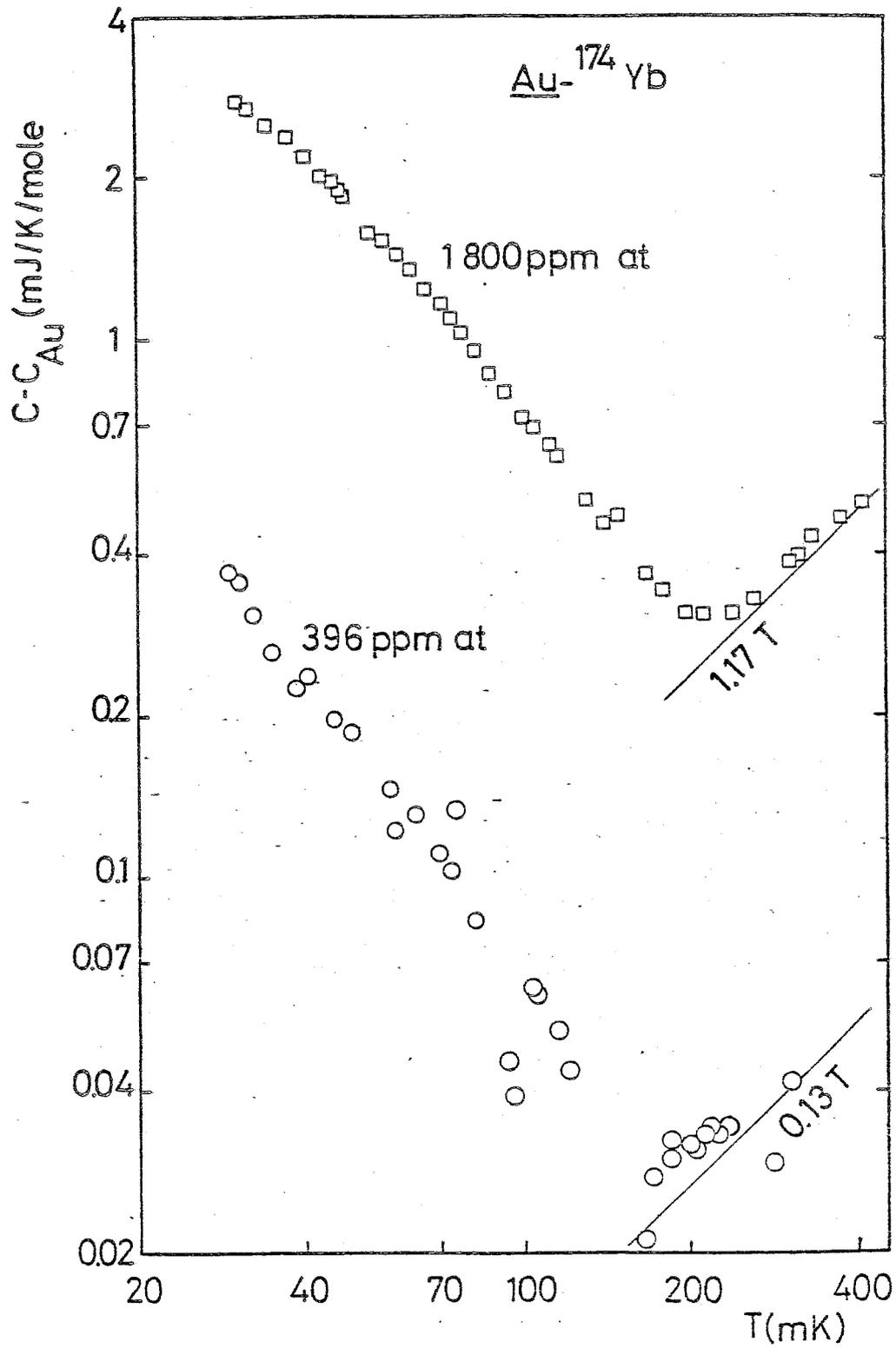


Figure III-8 : Chaleur spécifique des alliages $Au-^{174}Yb$.

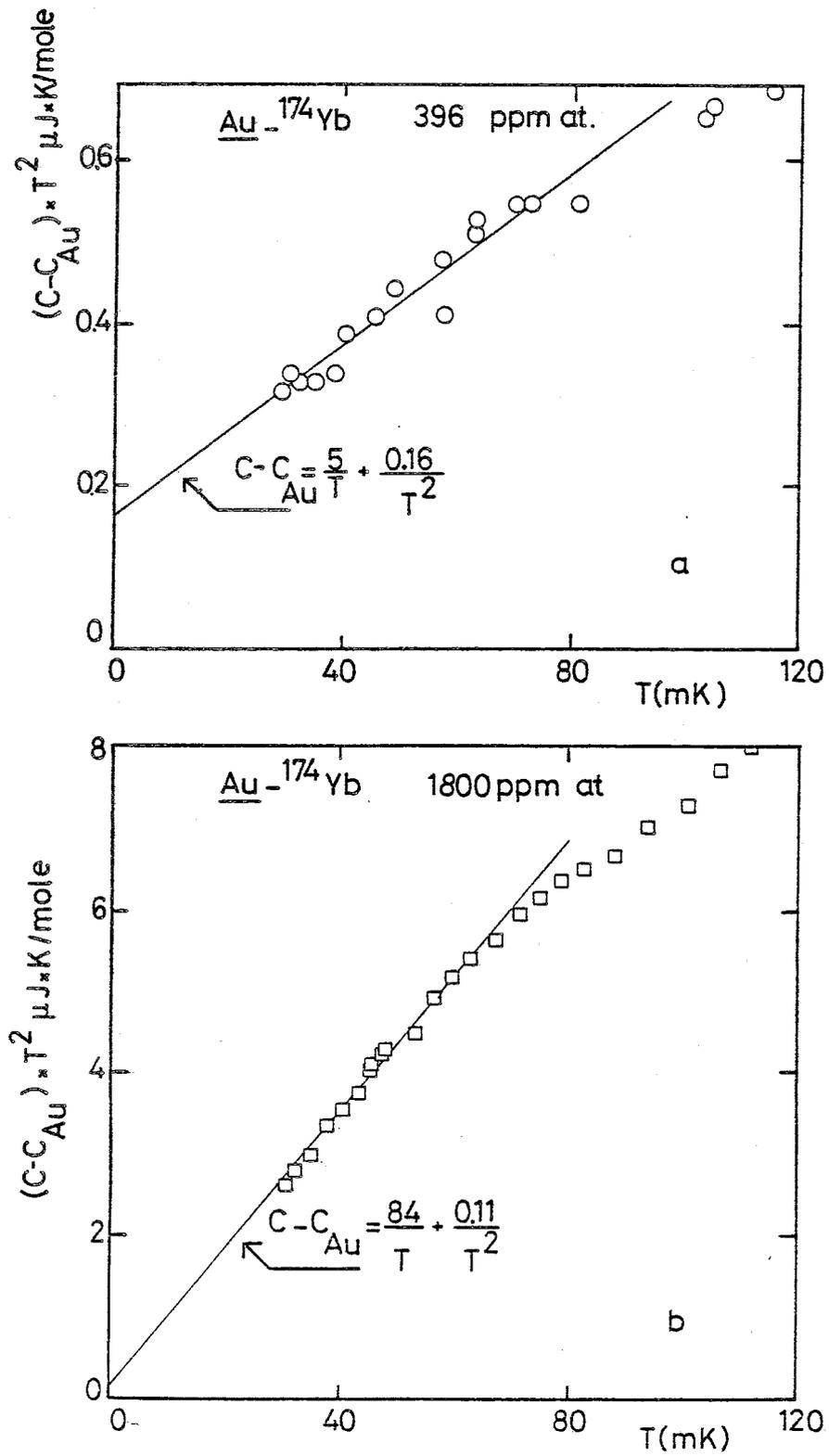


Figure III-9 : Analyse des remontées de chaleur spécifique des alliages Au-¹⁷⁴Yb.

de ces résultats on peut estimer approximativement la température d'ordre du système. En supposant que 30 à 50 % de la variation d'entropie magnétique a lieu entre 0 K et la température d'ordre T_0 , comme on l'observe généralement dans les verres de spins, on doit avoir :

$$\int_{T_0}^{\infty} \frac{C}{T} dT \sim 0,5 \text{ à } 0,7 \times R \log 2.$$

En prenant jusqu'à 31 mK la valeur expérimentale ($S_{31}^{\infty} = 1,2 \text{ J/K/mole Yb}$) et en extrapolant ensuite par une loi en $1/T$ avec la valeur de α obtenue ci-dessus ($84 \mu\text{J/mole}$), on trouve une température d'ordre comprise entre 11 et 15 mK, soit :

$$T_0/c \approx 70 \text{ mK/\%Yb}$$

Cette valeur est compatible avec nos mesures de susceptibilité qui ne montrent pas d'effets d'ordre au-dessus de 7 mK pour un échantillon de 600 ppm at. ($T_0/c < 120 \text{ mK/\%}$).

Il est courant d'observer dans les alliages dilués de terres rares des températures d'ordre plus faibles d'un, voire de deux ordres de grandeur comparées à celles des impuretés de transition (Durand et Poon 1979). Cependant, le résultat obtenu ici est un peu surprenant, compte tenu de la forte valeur de l'échange s-f ($|\mathcal{J}_{sf}| \sim 0,4 \text{ eV}$) observé par RPE (Tao et al. 1971) et par effet Mössbauer (Gonzalez-Jimenez et Imbert 1972), et attribuée au couplage résonnant entre le moment de l'ytterbium et les électrons de conduction de l'or :

$$\mathcal{H} = - 2\mathcal{J}_{sf}(g_J-1) \vec{J} \cdot \vec{s} = - 2\mathcal{J}_{eff} \vec{S}_{eff} \cdot \vec{s} \quad (\text{III-3})$$

avec :

$$\mathcal{J}_{eff} = \frac{g_S}{g_J} (g_J-1)\mathcal{J}_{sf} = 0,17 \text{ eV} \quad (\text{III-4})$$

Il n'existe malheureusement pas à notre connaissance de mesures systématiques sur les alliages Au-TR dans le régime verre de

spins permettant de caractériser l'influence du terme résonnant par rapport au terme direct. D'une manière générale, les propriétés verres de spins des terres rares présentant une dégénérescence orbitale ($L \neq 0$) ont été très peu étudiées jusqu'ici (Durand et Poon 1979). On sait cependant (Coqblin et Schrieffer 1969) que, dans ce cas, l'hamiltonien d'échange n'a plus la forme (III-3), de sorte que le calcul RKKY devrait être modifié pour en tenir compte dans les terres rares autres que le Gadolinium.

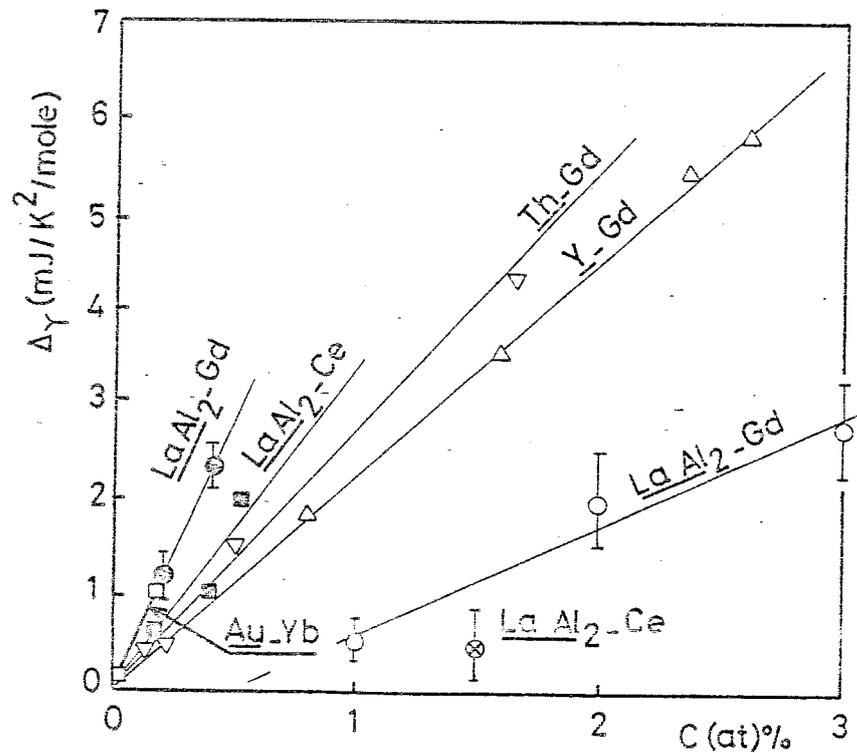


Figure III-10 : Contribution d'impureté au terme en γT de la chaleur spécifique, mesurée pour plusieurs terres rares dans des matrices non magnétiques. \circ $\text{LaAl}_2\text{-Ce}$ (Steglich 1976), \square $\text{LaAl}_2\text{-Ce}$ (Luengo et al. 1972), \circ $\text{LaAl}_2\text{-Gd}$ (Trainor et McCollum 1974), \bullet $\text{LaAl}_2\text{-Gd}$ (Luengo et Maple 1973), Δ Y-Gd (Allain et al. 1967), ∇ Th-Gd (Sereni et al. 1979), \square Au-Yb (nos résultats).

Un dernier point qui mérite d'être noté est la présence, dans l'échantillon 1800 ppm at., d'un minimum vers 200 mK, qui subsiste après soustraction du terme en T de l'or. Rapporté à la concentration d'ytterbium, ce terme correspond à un fort γ d'environ $5,8 \text{ mJ/K}^2/\text{mole Au/\%Yb}$. Rappelons que nous sommes ici dans le régime paramagnétique $T \gg T_{\text{ordre}}$. L'existence d'une contribution linéaire en température est bien connue dans les alliages présentant l'effet Kondo, mais dans le cas qui nous intéresse, cette interprétation est contredite par la très faible valeur de T_K ($\lesssim 1 \text{ mK}$). Il faut d'ailleurs noter qu'un terme analogue a été observé dans de nombreux alliages dilués de terres rares aussi bien pour un couplage d'échange J_{sf} positif que négatif (figure III-10). Une autre hypothèse possible est la présence d'une densité d'états d au niveau de Fermi. En effet, lorsqu'on dissout une terre rare dans l'or ou l'argent (métaux nobles monovalents), un seul des électrons externes ($5d 6s^2$) va dans la bande de conduction tandis que les deux autres demeurent au voisinage de l'impureté pour assurer la neutralité électronique. En particulier, l'électron $5d$ forme un état lié virtuel de largeur $\Delta \sim 1 \text{ eV}$ qui se manifeste par une contribution dominante à la résistivité résiduelle de ces alliages (pour le cas de l'Au-Yb, voir Bekker et Van Duren (1974) et Cornut (1976)). A partir de la valeur de γ déduite de nos mesures, on estime une densité d'états au niveau de Fermi de l'ordre de 100 états/eV/ytterbium soit, pour un niveau 5 fois dégénéré, $\Delta \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Cette valeur anormalement faible, conséquence prévisible du très fort γ , ne peut s'expliquer par la largeur Hartree-Fock du niveau d . On sait par ailleurs que $n(E_F)$ peut être renforcé par des fluctuations locales de spins comme dans les alliages Au-V (Saint-Paul et al. 1972), bien que, dans cet exemple, on obtienne seulement 15 états/eV pour une température de fluctuation de 270 K. La question de l'origine de γ reste donc ouverte mais les résultats qui précèdent, s'ajoutant à ceux déjà obtenus dans d'autres systèmes, suggèrent qu'il s'agit là d'un phénomène assez général pour mériter une étude plus approfondie.

C H A P I T R E I V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - RESISTIVITE ; EFFET KONDO ET COUPLAGE HYPERFIN

1 - INTRODUCTION

Les résultats décrits au chapitre précédent reflètent pour l'essentiel un comportement "ionique" de l'ytterbium, tel qu'on pourrait l'observer dans une matrice isolante du type CaF_2 . Autrement dit, la présence des électrons de conduction de l'or n'a que peu d'influence sur les propriétés thermodynamiques de l'impureté à très basse température. En revanche, l'échange résonnant entre le moment localisé et l'électron de conduction joue un rôle essentiel dans les propriétés dynamiques du système à basse température :

- Taux de relaxation de l'impureté, accessible par des mesures d'effet Mössbauer (Gonzalez-Jimenez 1974) ou de RMN (Follstaedt et Narath 1979).
- Taux de relaxation des électrons de conduction donnant la contribution magnétique à la résistivité.

Dans l'un et l'autre cas, des mesures précises ont révélé la présence d'une anomalie Kondo, bien que le T_K soit, d'après nos mesures, inférieur à 1 mK. La question posée est donc l'évolution des propriétés Kondo d'une impureté à très faible T_K lorsque la température de mesure est de l'ordre de l'énergie du couplage hyperfin ou, de manière plus générale, de l'ordre de l'énergie caractéristique de l'une des interactions intra-atomiques (corrélations de Coulomb, couplage spin-orbite, champ cristallin). Ce problème est d'une importance fondamentale pour la compréhension de l'effet Kondo dans les systèmes réels, qui ne peuvent que rarement être réduits à un simple modèle $\vec{J} \cdot \vec{S}$. En particulier ce dernier ne comporte qu'une seule échelle d'énergie $k_B T_K$ alors que, dans

la pratique, on doit également prendre en compte la hiérarchie des énergies propres E_n du système atomique. Dans ces conditions, il n'est pas évident de déterminer à laquelle de ces énergies on doit comparer la largeur Δ du niveau lié virtuel. Une discussion générale de ce problème a été donnée récemment par Nozières et Blandin (1980) dans le formalisme du groupe de renormalisation. Qualitativement, les résultats essentiels sont les suivants :

- La largeur du niveau lié virtuel n'intervient que dans le processus de découplage des états de valence différents (transformation de Schrieffer-Wolff).

- A l'intérieur d'une configuration de valence donnée, le paramètre significatif est T_K : c'est lui qui doit être comparé aux différentes énergies propres de l'impureté. Dans le cas favorable où les différentes interactions à considérer ont des ordres de grandeur nettement différents (cette condition rigoureuse étant imposée par la nature logarithmique de la singularité), l'échelle des énergies peut être séparée en plusieurs intervalles découplés les uns des autres. Pour un intervalle donné

$E_{n-1} \gg k_B T \gg E_n$, on peut définir une température de Kondo $T_K(n)$. Deux cas sont alors possibles : i) $T_K(n) \ll E_n$: le processus de renormalisation est à peine entamé dans la gamme de température considérée. Le régime de couplage fort ne sera atteint que dans un intervalle ultérieur.

ii) $E_{n-1} \gg k_B T_K \gg E_n$: l'impureté se "Kondoifie" dans l'intervalle de température considéré. L'état fortement couplé étant en pratique toujours un singulet, l'effet Kondo s'achève ici et on n'observera plus aucun changement quand on balayera les intervalles suivants.

Dans le régime logarithmique (i), les phénomènes intéressants se manifestent lorsqu'on franchit l'une des bornes d'énergie E_n . L'illustration la plus directe de cette situation est fournie par les impuretés Kondo de terres rares à faible T_K (notamment le cérium) dans la gamme de température correspondant à l'énergie du champ cristallin. La fenêtre expérimentale chevauche en fait deux intervalles successifs $E_{S.O} \geq k_B T \geq E_{CF}$ et $E_{CF} \geq k_B T$ (S.O : spin-orbite ; C.F : champ cristallin). Dans le cas $T_K \ll E_{CF}$ Cornut et Coqblin (1972) ont développé un modèle de perturbation au 3ème ordre prenant en compte à la fois la diffusion de

spin et d'orbite, et calculé les différentes contributions de spin à la résistivité. Le résultat essentiel est que l'effet Kondo subsiste toujours dans le niveau fondamental de champ cristallin dès lors que celui-ci est dégénéré. La température de Kondo y est néanmoins réduite ainsi que la pente logarithmique de la résistivité, multipliée par un facteur $\frac{\lambda^2-1}{(2J+1)^2-1}$ (λ = dégénérescence du fondamental de champ cristallin). Ceci a été observé notamment dans le composé Kondo CeAl_2 (Nicolas-Francillon et al. 1972). Pour un fondamental singulet, la résistivité magnétique passe par un maximum à une température de l'ordre du champ cristallin. A plus basse température, elle décroît progressivement jusqu'à ce que ne subsiste plus que le terme de diffusion potentielle. Cet effet a été observé pour la première fois dans le système $(\text{La}_{1-x}\text{-Pr}_x)\text{Sn}_3$ par Lethuillier et Haen (1975).

Dans ce contexte et compte tenu des résultats que nous avons obtenus sur l'alliage $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$, il nous a paru intéressant de rechercher un effet analogue dans le cas du couplage hyperfin. La structure des niveaux hyperfins de l'ytterbium 171 est à cet égard très favorable puisque la dégénérescence du niveau fondamental est complètement levée. Par ailleurs, la très faible valeur de T_K nous place dans la limite de couplage faible. Comme nous l'avons indiqué plus haut, le problème peut être abordé soit sous l'angle de la relaxation du moment localisé, soit sous celui des propriétés de transport. Le premier volet a été traité par Gonzalez-Jimenez et al. (1974). Ces auteurs ont mesuré la différence de population des niveaux électro-nucléaires ($F = 3/2, 5/2$) à très basse température. Leurs résultats traduisent un écart à la loi de Korringa dû à l'effet Kondo. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux *propriétés de transport* au voisinage de la température du couplage hyperfin.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré la résistivité d'un échantillon d' $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ (408 ppm at.) et d'un échantillon de référence d' $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ (396 ppm at.) entre 18 mK et 4,2 K. La figure IV-1 montre la différence $\rho - \rho(4,2)$ pour chacun des deux échantillons en fonction du logarithme de la tempéra-

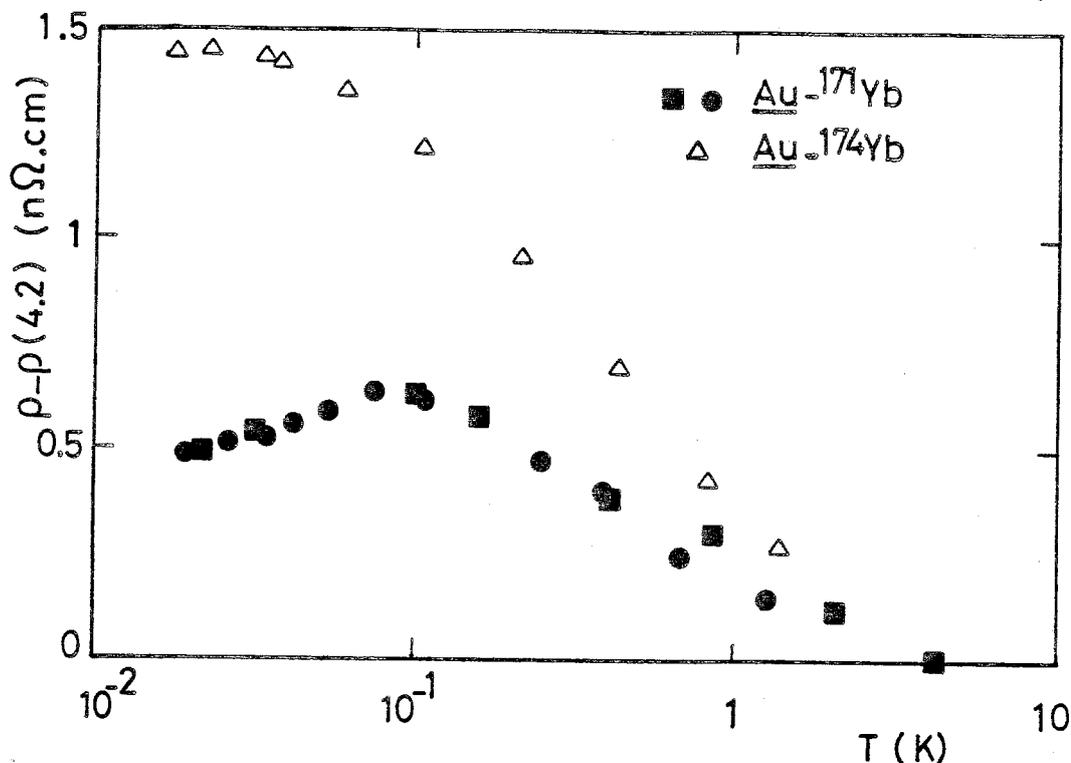


Figure IV-1 : Résistivité totale des échantillons $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ (408 ppm at.) et $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ (396 ppm at.) en dessous de 4,2 K.

ture. Le résultat essentiel est que la résistivité de l' $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ passe par un maximum à 90 mK alors que celle de l' $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ continue d'augmenter jusqu'à la plus basse température.

Les premières mesures de résistivité effectuées sur les alliages Au-Yb ayant échoué sur la présence d'impuretés de fer qui avaient été tenues pour responsables de la remontée à basse température, nous avons accordé une grande importance à ce problème, tant dans la préparation des échantillons (voir chap. II) que dans l'analyse des résultats. Nous savons par des mesures antérieures de Laborde (1977) que, dans la limite diluée, la contribution des impuretés de fer dans l'or peut être représentée par une loi de Hamann (1967) ou, de manière équivalente dans le modèle phénoménologique de Souletie (1972, 1975) par une expression du type :

$$\rho(T) = \rho_0 \left[1 - \cos 2\delta_v \cos 2\delta_m(T) \right]$$

$$\text{avec } 2\delta_m(T) = \frac{\pi}{2} + \arctg \left(\frac{\text{Log}(T/T_K)}{\pi \sqrt{S(S+1)}} \right) \quad (\text{IV-1})$$

$$\cos 2\delta_v = \cos \frac{Z\pi}{5}$$

en prenant comme valeurs pour les paramètres :

$$R_0 = 1,28 \text{ n}\Omega\text{cm/ppm at.}$$

$$Z = 2,81$$

$$S = 0,497$$

$$T_K = 0,392 \text{ K}$$

Si l'on compare ces valeurs à celles de Cornut (1976) pour l'ytterbium, on constate que le coefficient du terme en $\text{Log}T$ est environ 350 fois plus grand pour le fer que pour l'ytterbium, ce qui explique l'effet catastrophique d'une pollution même minime. Il est donc indispensable de soustraire de nos résultats la contribution du fer, ce qui est facile avec la formule (IV-1) pourvu qu'on connaisse la concentration. Ceci n'est pas aussi simple qu'on pourrait le penser à première vue. En effet, les valeurs obtenues par analyse du fil mesuré lui-même donnent 14,6 ppm at. dans l' $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ contre 3,5 ppm at. dans l'échantillon de référence, ce qui est en contradiction avec la plus forte remontée observée dans ce dernier. Une explication vraisemblable de ce désaccord, déjà signalée au chapitre II, est l'introduction par laminage de parcelles de fer *non dissoutes* qui contribuent à l'analyse mais pas à la résistivité. Dans ces conditions, nous avons recouru à une détermination indirecte en attribuant au fer l'excès de la remontée logarithmique par rapport à la contribution attendue pour 400 ppm at. d'ytterbium sur la base des résultats de Cornut ($\frac{d\rho}{d\text{Log}T} = -1,25 \text{ n}\Omega\text{cm/at}\%$). Les concentrations ainsi obtenues sont indiquées sur la table IV-1.

Nous sommes donc maintenant en mesure de tenir compte de la contribution du fer. Les résultats ainsi corrigés sont portés sur la figure IV-2. Nous ne nous cachons pas que la procédure utilisée introduit une erreur appréciable mais il faut remarquer :

Tableau IV.1
Caractéristiques des échantillons pour les mesures de résistivité

Echantillon	I	A_S (mK)	c_{Yb} ppm at.	c_{Fe} (analyse) ppm at.	c_{Fe} (calculé) ppm at.	ρ (4,2 K) n Ω .cm
<u>Au-¹⁷¹Yb</u>	1/2	+ 129	408	6 - 15	1,8	300
<u>Au-¹⁷⁴Yb</u>	0	-	396	3,5	3,9	288

i) que le maximum de résistivité dans l'Au-¹⁷¹Yb subsiste et que sa température T_M reste pratiquement la même que sur la figure IV-1,

ii) que l'amplitude de la redescente en dessous de T_M est elle aussi qualitativement inchangée.

Au point où nous en sommes arrivés, il est déjà possible de tirer un certain nombre de conclusions :

- Le maximum de résistivité vers 100 mK dans l'Au-¹⁷¹Yb est bien un effet de l'ytterbium et non pas des impuretés de fer (pour qu'elles donnent un maximum aussi haut en température, il n'en faudrait pas moins de 100 ppm at., ce qui est complètement exclu).

- Ce maximum n'est observé qu'avec l'ytterbium 171 bien que les deux échantillons aient la même concentration (~ 400 ppm at.). Il ne peut donc s'expliquer par des effets d'interaction. On sait d'ailleurs d'après les mesures de susceptibilité (chap. III) que la température d'ordre pour ces concentrations est inférieure à 7 mK.

- L'effet observé apparait donc relié à la présence ou à l'absence de couplage hyperfin selon l'isotope de l'ytterbium. Nous allons voir au paragraphe suivant qu'il peut s'interpréter semi-quantitativement dans un modèle d'échange s-f prenant en compte le terme d'interaction hyperfine $A_S \vec{S}_{eff} \cdot \vec{I}$.

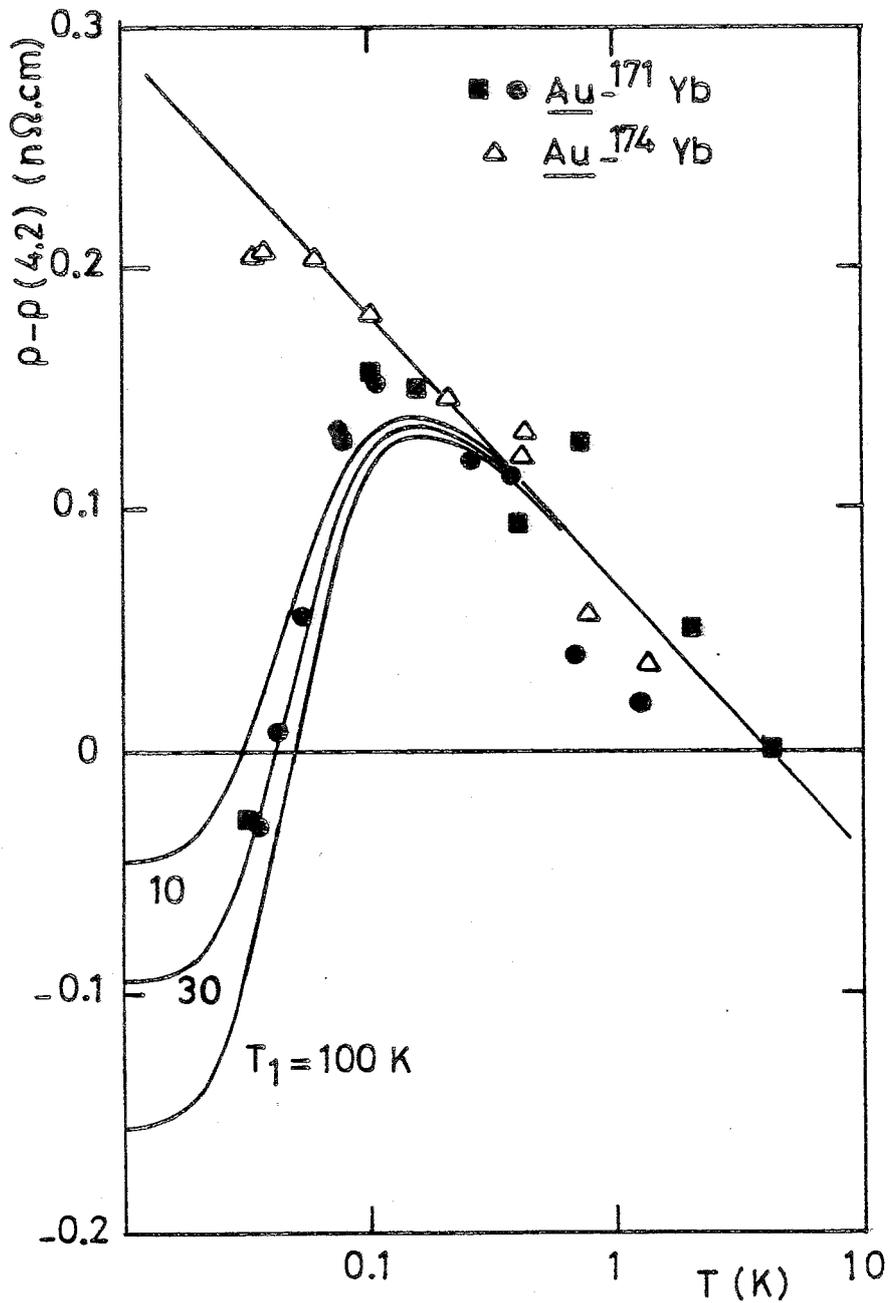


Figure IV-2 : Mêmes résultats que IV-1 après soustraction de la contribution du fer (voir texte). Les courbes continues sont calculées à partir de la formule (IV-4) pour $T_1 = 10\text{ K}$, 30 K et 100 K (de haut en bas).

3 - DISCUSSION

Plusieurs études expérimentales récentes, notamment les mesures de RMN de Follstaedt et Narath (1979) ont confirmé que l'hamiltonien correct pour décrire l'interaction d'échange entre le moment localisé et les électrons de conduction dans les terres rares est celui qu'ont établi Cornut et Coqblin (1972) à l'aide de la transformation de Schrieffer et Wolff. Contrairement à l'hamiltonien $-2J\vec{S}\cdot\vec{s}$, cet hamiltonien d'échange anisotrope autorise les transitions entre états de $\Delta M \neq \pm 1$ ($M = \langle J_z \rangle$). Cependant, dans la mesure où nous ne nous intéressons qu'au fondamental Γ_7 de l'ytterbium qui est équivalent à un spin 1/2, cette différence n'interviendra pas. L'hamiltonien total du système peut donc s'écrire :

$$\mathcal{H} = nV - 2J_{\text{eff}}\vec{S}_{\text{eff}}\cdot\vec{s} \quad (\text{IV-2})$$

Les deux premiers termes représentent respectivement la diffusion potentielle et la diffusion d'échange. Le dernier est le terme d'interaction hyperfine. Cet hamiltonien est formellement très analogue à celui qu'ont utilisé Matho et Béal-Monod (1972) pour décrire les interactions de paires dans les alliages Kondo (Au-Mn, Ag-Mn, etc ...):

$$\mathcal{H} = (n_1+n_2)V - 2J(\vec{S}_1\cdot\vec{s}_1+\vec{S}_2\cdot\vec{s}_2) - W\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2 \quad (\text{IV-3})$$

Dans cette expression, \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont deux spins égaux, comme le sont \vec{I} et \vec{S}_{eff} dans l'Au-¹⁷¹Yb. La seule différence avec le cas qui nous intéresse est que \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont tous deux couplés aux électrons de conduction. Cependant, la diffusion cohérente n'introduisant que des corrections négligeables à l'expression finale de $\rho(T)$ (Matho et Béal-Monod 1972, formule (49)), celle-ci peut être transposée directement au cas du couplage hyperfin sous la forme :

$$\rho = R_V + \frac{4}{3} \bar{R} \Sigma^2 \left(-\frac{A_S}{k_B T} \right) \times \text{Log} \left[\frac{T_1}{\sqrt{T^2 + (0,77A_S/k_B)^2}} \right] \quad (\text{IV-4})$$

avec $\Sigma^2(x) = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{x}{e^x - 1} \right) / (e^{-x} + 3)$.

R_V est le terme de diffusion potentielle ; \bar{R} et T_1 sont définis dans Matho et Béal-Monod 1972, formules (84) et (39). Dans (IV-4), R_V donne une contribution indépendante de T , \bar{R} est le coefficient du terme logarithmique dans la limite $T \gg A_S/k_B$ et T_1 est directement relié à l'amplitude de la chute de résistivité en dessous de T_M .

Sur la figure IV-2, nous avons tracé la fonction (IV-4) pour différentes valeurs de T_1 . Le meilleur accord est obtenu pour $T_1 = 30$ K. Le résultat significatif est le *très bon accord entre la position du maximum observé expérimentalement et celle qui résulte de (IV-4) pour la valeur $A_S = + 129$ mK*. Rappelons que cette valeur est celle qui nous a permis de rendre compte de nos résultats de susceptibilité et de chaleur spécifique hyperfine au chapitre III.

Par ailleurs, l'amplitude de la redescente en dessous de T_M nous permet d'estimer à environ $5 \text{ n}\Omega\text{cm}/\% \text{at.}$ la résistivité dépendant du spin à 1 K. Cette valeur qui ne représente que 0,07 % de la résistivité totale à cette température est en accord avec une estimation effectuée indépendamment par Cornut (1976) à partir de mesures à plus haute température ($\rho_{\text{spin}} \sim 10 \text{ n}\Omega\text{cm}/\% \text{at.}$). Elle indique que l'essentiel de la résistivité résiduelle n'est pas d'origine 4f, ce qui corrobore l'hypothèse d'un niveau lié virtuel d non magnétique au niveau de Fermi, comme nous l'avons déjà envisagé à propos des mesures de chaleur spécifique (chap. III).

4 - CONCLUSION

Les résultats qui précèdent constituent la première mise en évidence expérimentale d'une contribution hyperfine à la résistivité d'un alliage dilué. Malgré certaines circonstances expérimentales défavorables (impuretés de fer donnant l'effet Kondo), il ne fait pas de doute que le maximum observé autour de 100 mK dans l'alliage $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ traduit bien la disparition de la diffusion de spin dans le niveau fondamental singulet $F = 0$. Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec la résistivité calculée à partir d'un hamiltonien du type $-2J \vec{s} \cdot \vec{S}$. Il est amusant de noter que cette étude constitue en fait la première application expérimentale directe du résultat de Matho et Béal-Monod

sous la forme simple où nous l'avons écrit (IV-4). En effet, dans le cas des interactions de paires pour lequel il avait été établi, on doit prendre une moyenne statistique pour tenir compte de la distribution aléatoire des impuretés dans l'alliage. De plus, le modèle de paires n'est que la première approximation d'un développement plus général en "clusters", ce qui peut dans certains cas limiter sa validité. Le caractère semi-quantitatif des comparaisons que nous avons pu faire ne permet malheureusement pas de les considérer comme un véritable test du modèle.

La discussion qui précède peut être aisément étendue à des valeurs quelconques de S_{eff} et de I : On prévoit comme dans le cas des spins $1/2$ l'existence de deux régimes distincts de part et d'autre de la température A_S/k_B :

- A *haute température* les effets hyperfins n'interviennent pas et le terme d'échange s-f s'écrit sous la forme usuelle $-2J_{\text{eff}} \vec{s} \cdot \vec{S}_{\text{eff}}$.

- A *basse température* ($T \ll |A_S|/k_B$), le couplage hyperfin domine et on peut écrire un terme d'échange effectif $-2\alpha J_{\text{eff}} \vec{s} \cdot \vec{S}_{\text{eff}}$ avec :

$$\alpha = - \frac{I(I+1) - F_0(F_0+1) - S_{\text{eff}}(S_{\text{eff}}+1)}{2F_0(F_0+1)}$$

où F_0 est la valeur de F correspondant au niveau hyperfin fondamental (voir équation (I-16)).

Une conséquence surprenante de la présence du coefficient α a été relevée par Benoit (1976) : Dans le cas où A_S est > 0 , αJ_{eff} a le signe contraire de J_{eff} de sorte que l'effet Kondo peut disparaître ($J_{\text{eff}} < 0$) ou même apparaître ($J_{\text{eff}} > 0$) sous l'effet du couplage hyperfin. A notre connaissance, ce phénomène n'a encore jamais été observé expérimentalement.

C O N C L U S I O N

Le travail que nous venons de décrire montre le rôle important joué par les interactions hyperfines dans les propriétés des alliages de terres rares à très basse température. Le système Au-Yb s'est révélé un bon choix pour cette étude par la variété des phénomènes qui s'y manifestent.

En ce qui concerne les propriétés ioniques, la *compensation du spin électronique* par le *spin nucléaire* dans l'isotope ^{171}Yb , déjà mentionnée dans un précédent mémoire, a été mieux caractérisée grâce à l'amélioration des conditions expérimentales (échantillon plus concentré, mesures de susceptibilité par SQUID). Le schéma de niveaux hyperfins singulet-triplet a été confirmé par l'observation d'une *anomalie Schottky électro-nucléaire* à laquelle est associée une variation d'entropie $R \log [(2I + 1)(2S_{\text{eff}} + 1)]$. Bien que le cas de l'ytterbium 171 soit particulièrement favorable, des effets similaires doivent exister d'une manière générale et seront rencontrés de plus en plus fréquemment avec le développement des mesures aux très basses températures. Tout récemment Mota et al. (1980) ont signalé une anomalie de susceptibilité attribuée au couplage hyperfin dans le système (Ce-Er) Pd_3 et proposent d'utiliser l'alliage (Ce- ^{166}Er) Pd_3 pour la thermométrie magnétique, comme nous l'avons fait pour l'Au- ^{174}Yb . En fait, de nombreux alliages contenant des isotopes avec $I = 0$ peuvent être envisagés. Les critères de choix seront l'abondance de l'isotope, la facilité d'élaboration, la pureté des composants disponibles, la minimisation des effets d'impuretés magnétiques, la faiblesse des interactions RKKY.

Le second volet de notre étude est constitué par les mesures de résistivité qui nous donnent accès aux propriétés dynamiques de l'impureté Kondo d'ytterbium : Le cas que nous avons étudié correspond à la limite du couplage résonnant faible ($T_K \ll T_{\text{mesure}}$) et nous nous sommes

intéressés à la transition entre les deux régimes $E_{CF} \geq k_B T \geq E_{hf}$ et $E_{hf} \geq k_B T$ (voir introduction du chapitre IV). Le résultat essentiel est l'existence d'une chute de résistivité en dessous de la température du couplage hyperfin qui traduit la disparition de la diffusion de spin dans l'état fondamental singulet $F = 0$. Dans le cas plus général d'un état fondamental dégénéré avec $A_S < 0$ on doit observer un nouveau régime logarithmique pour $k_B T \ll E_{hf} \sim |A_S|$ avec un T_K plus faible et finalement l'arrivée du régime de couplage fort. Pour $A_S > 0$, le couplage $\vec{s} \cdot \vec{F}$ est ferromagnétique et l'effet Kondo doit disparaître. Nos mesures illustrent de manière frappante la signification physique des paramètres Δ et T_K dans une impureté magnétique soumise à un couplage intra-atomique. D'un point de vue historique, il faut se souvenir que, pendant longtemps, le seul paramètre qui figurait dans les théories d'apparition du moment localisé était la largeur Δ du niveau lié virtuel. Dans cette approche, on comprenait difficilement l'observation d'une structure fine des états ioniques comme le champ cristallin des terres rares, dont l'énergie caractéristique est de l'ordre de la largeur du niveau lié virtuel $\Delta \sim 10^{-2}$ eV. Hirst (1978) a été le premier à montrer que Δ n'intervient que dans le découplage des configurations excitées de valence différente et que, dès lors que la terre rare se trouve dans un état ionique ($\Delta < E_{\pm}$), l'observabilité d'un couplage intra-atomique ne dépend que de la valeur de T_K . Cette conclusion, reprise dans un autre formalisme par Nozières et Blandin, est pleinement confirmée par l'observation expérimentale de l'anomalie de résistivité associée au couplage hyperfin dans le régime $T_{hf} \sim 0,1 \text{ K} \ll \Delta \sim 100 \text{ K}$.

Dans la limite opposée du couplage résonnant fort

$T_K \gg T_{\text{mesure}} \sim E_{hf}/k_B$, nous avons déjà indiqué que l'on n'attend pas d'effet notable sur les propriétés de transport à l'établissement du couplage hyperfin. En revanche, le cas $k_B T_K \sim E_{hf}$ serait très intéressant à étudier car on peut s'attendre à une compétition entre la tendance au non magnétisme (effet Kondo) et le maintien du magnétisme par abaissement du T_K sous l'effet du couplage hyperfin. Un phénomène de ce type existe peut-être dans l'alliage \underline{Y} -Ce, à l'échelon du champ cristallin ($k_B T_K \sim E_{CF}$). En effet, dans ce système, le schéma des niveaux de champ cristallin comporte un doublet fondamental $J_2 = \pm 1/2$, séparé du premier

excité par une énergie de l'ordre de 100 K (Sugawara et Yoshida 1971) alors que la température de Kondo expérimentale est d'environ 40 K. Comme l'a suggéré Cornut (1976), cette dernière valeur pourrait correspondre au " $T_K(n+1)$ " dans l'intervalle de température $k_B T < E_n \equiv E_{CF}$. La valeur de $T_K(n)$ pour l'intervalle $E_{CF} < k_B T < E_{n-1} \equiv E_{S.O}$ serait alors nettement plus élevée et pourrait permettre l'établissement du régime de couplage fort dans l'intervalle correspondant.

De telles spéculations sont difficilement vérifiables dans la région des 100 degrés Kelvin en raison de la forte contribution de la matrice à la résistivité. De plus, l'hypothèse d'un T_K de 100 K est contestable dans une terre rare où cette valeur correspond également à la largeur typique du niveau lié virtuel. Pour ces différentes raisons la gamme de température associée au couplage hyperfin serait sans doute plus favorable. Pour une telle étude, l'idéal serait de disposer d'un système avec T_K voisin du millikelvin afin de pouvoir passer d'un régime à l'autre en augmentant T_K sous pression. Faute d'un meilleur candidat, l'alliage Au-Yb pourrait être envisagé mais il est peu probable que les pressions expérimentalement accessibles permettent de ramener T_K dans la gamme du degré K. En effet, pour d'autres systèmes à très faible T_K comme Au-Mn ou Ag-Mn, il faut appliquer entre 50 et 100 kbar pour augmenter T_K d'un facteur 10 (Schilling 1979).

Le couplage hyperfin doit également affecter d'autres coefficients de transport, notamment le *pouvoir thermoélectrique* qui est, par ailleurs, très sensible à l'effet Kondo. Comme pour la résistivité, le modèle des paires (Matho et Beal-Monod 1974) doit être transposable au système spin électronique - spin nucléaire. Le système Au-Yb pourrait encore être envisagé mais aucune contribution Kondo au pouvoir thermoélectrique n'a été détectée jusqu'ici au-dessus de 1 K (Bekker et Van Duren 1975).

Dans toute l'étude expérimentale qui précède, nous nous sommes volontairement limités aux effets à une impureté. Un développement intéressant consisterait à étudier les interactions entre impuretés aux faibles concentrations en fonction du moment nucléaire. En effet, on peut s'attendre à une forte réduction des interactions RKKY de la forme $J(2k_{F,r}) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ par

suite de la compensation du spin électronique par le spin nucléaire au site de chaque impureté. Si ce phénomène existe, il peut fournir un outil intéressant dans l'étude de l'état verre de spins en permettant de varier sélectivement la valeur du spin de l'impureté sans modifier les autres paramètres du système.

- BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE -

- ABRAGAM A. et BLEANEY B., 1971, *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition* (Paris : Presses Universitaires de France).
- ALLAIN Y., BONNEROT J., CAROLI B., COOBLIN B., JESSER R. et RAPHAEL G., 1967, *J. Physique* 28, 98.
- BAKER J.M., BLAKE W.B.J. et COPLAND G.M., 1969, *Proc. R. Soc.* A309, 119.
- BEKKER F.F. et VAN DUREN C.J.A., 1975, *Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics*, Krusius M. et Vuorio M. ed. (Amsterdam : North-Holland) Vol. 3, p. 406.
- BEKKER F.F. et VAN DUREN C.J.A., 1974, *Physica* 77, 609.
- BENOIT A., FLOUQUET J. et SANCHEZ J., 1974, *Phys. Rev. B* 9, 1092.
- BENOIT A., 1976, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Paris-Sud).
- BETHOUX O., CORNUT B. et FERRARI M., 1970, *Revue Phys. Appl.* 5, 865.
- BLEANEY B., 1967, *Hyperfine Interactions*, Freeman A.J. et Frankel B. ed. (Londres : Academic Press), p. 1.
- BLEANEY B., 1972, *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, Elliott R.J. ed. (Londres : Plenum Press) p. 383.
- BREIT G. et RABI I.I., 1931, *Phys. Rev.* 38, 2082.
- CHOUTEAU G., 1973, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- COHEN-TANNOUJJI C., DIU B. et LALOË F., 1973, *Mécanique Quantique* (Paris : Hermann).
- COOBLIN B. et SCHRIEFFER J.R., 1969, *Phys. Rev.* 185, 847.
- CORNUT B. et COOBLIN B., 1972, *Phys. Rev. B* 5, 4541.
- CORNUT B., 1976, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- DURAND J. et POON S.J., 1979, *J. Physique Colloq.* 40, C5-231.
- ELLIOT R.J. et STEVENS K.W.H., 1953, *Proc. R. Soc.* A218, 553 ; *ibid*, A219, 387.
- FLOUQUET J., 1973, *Annls de Phys.* 8, 5.
- FOLLSTAEDT D. et NARATH A., 1979, *Phys. Rev. B* 19, 1374.
- FROSSATI G., IMBERT D., PECCOUD L., THOULOZE D. et WAKSMANN B., 1975, *Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics*, Krusius M. et Vuorio M. ed. (Amsterdam : North-Holland) Vol. 4, p. 80.
- FROSSATI G., MIGNOT J.M., THOULOZE D. et TOURNIER R., 1976, *Phys. Rev. Lett.* 36, 203.

- FROSSATI G., 1978, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- GIFFARD R.P., WEBB R.A. et WHEATLEY J.C., 1972, J. Low Temp. Phys. 6, 533.
- GONZALEZ-JIMENEZ F. et IMBERT P., 1972, Solid State Commun. 11, 861.
- GONZALEZ-JIMENEZ F. et IMBERT P., 1973, Solid State Commun. 13, 85.
- GONZALEZ-JIMENEZ F., 1974, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Paris-Sud).
- GONZALEZ-JIMENEZ F., HARTMANN-BOUFRON F. et IMBERT P., 1974, Phys. Rev. B 10, 2122.
- HAMANN D.R., 1967, Phys. Rev. 158, 570.
- HIRST L.L., 1978, Adv. Phys. 27, 231.
- LABORDE O., 1977, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- LASJAUNIAS J.C., PICOT B., RAVEX A., THOULOZE D. et VANDORPE M., 1977, Cryogenics 17, 111.
- LETHUILLIER P. et HAEN P., 1975, Phys. Rev. Lett. 35, 1391.
- LUENGO C.A., MAPLE M.B. et FERTIG W.A., 1972, Solid State Commun. 11, 1445.
- LUENGO C.A. et MAPLE M.B., 1973, Solid State Commun. 12, 757.
- MATHO K. et BEAL-MONOD M.T., 1972, Phys. Rev. B 5, 1899.
- MATHO K. et BEAL-MONOD M.T., 1974, J. Phys. F 4, 848.
- MIGNOT J.M., 1975, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle (Université de Grenoble).
- MOTA A.C., WOHLLEBEN D., HOYT R.F. et BORCHARDT H., 1980, J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (Part 1), 95.
- MURANI A.P., 1970, J. Phys. C 2, S-153.
- MURANI A.P., 1973, Solid State Commun. 12, 295.
- NICOLAS-FRANCILLON M., PERCHERON A., ACHARD J.C., GOROCHOV O., CORNUT B., JEROME D. et COUBLIN B., 1972, Solid State Commun. 11, 845.
- NOZIERES P. et BLANDIN A., 1980, J. Physique 41, 193.
- NUNEZ-REGUEIRO M., 1980, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle (Université de Grenoble).
- SAINT-PAUL M., SOULETIE J., THOULOZE D. et TISSIER B., 1972, J. Low Temp. Phys. 7, 129.
- SCHILLING J.S., 1979, Adv. Phys. 28, 657.
- SERENI J.G., HUBER T.E. et LUENGO C.A., 1979, Solid State Commun. 29, 671.
- SOULETIE J., 1972, J. Low Temp. Phys. 7, 141.
- SOULETIE J., 1975, J. Phys. F 5, 342.
- STEGELICH F., 1976, Z. Phys. B 23, 353.
- SUGAWARA T. et YOSHIDA S., 1971, J. Low Temp. Phys. 4, 657.
- TAO L.J., DAVIDOV D., ORBACH R. et CHOCK E.P., 1971, Phys. Rev. B 4, 5.

- TALMOR Y. et SIERRA J., 1975, Phys. Rev. B 11, 300.
- THOULOZE D., 1968, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- TINKHAM M., 1964, *Group Theory and Quantum Mechanics* (New York : McGraw-Hill), p. 200.
- TRAINOR R.J., Jr. et McCOLLUM D.C., 1974, Phys. Rev. B 9, 2145.
- VAN VLECK J.H., 1931, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Londres : Oxford University Press) p. 260.
- WILLIAMS G. et HIRST L.L., 1969, Phys. Rev. 185, 407.
- ZIMMERMAN J.E., THIENE P. et HARDING J.T., 1970, J. Appl. Phys. 41, 1572.

Classification
Physics Abstracts
75.20H

NUCLEAR-INDUCED RESISTIVITY DROP IN THE KONDO ALLOY $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$

B. HÉBRAL, K. MATHO, J. M. MIGNOT and R. TOURNIER

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S. BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 6 juin 1977, accepté le 28 juillet 1977)

Résumé. — La résistivité électrique d'alliages dilués monoisotopiques d' $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ et de $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ a été mesurée jusqu'à 18 mK. Dans l' $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$, on observe une chute de résistivité en dessous de 90 mK. On montre que cet effet résulte du couplage hyperfin magnétique dans l' ^{171}Yb qui lève la dégénérescence des niveaux électronucléaires en produisant un état fondamental singulet et un état excité triplet. On propose un modèle simple qui rend compte des résultats expérimentaux.

Abstract. — The electrical resistivities of monoisotopic dilute alloys of $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ and $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ have been measured down to 18 mK. A resistivity drop is observed in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$, below 90 mK. This effect is shown to result from the magnetic hyperfine coupling in ^{171}Yb which splits the electro-nuclear levels into a singlet ground state and a triplet excited state. A simple model is proposed which accounts for the experimental results.

1. Introduction. — In dilute alloys, the Kondo effect is very sensitive to any kind of interaction experienced by the local spin S ; in the case of 4f impurities, such an interaction can result for instance from the spin-orbit coupling or from the crystal field. A similar phenomenon is also observed when different impurities are coupled via RKKY interactions. All these situations have already been investigated both experimentally and theoretically. However little work has been devoted up to now to the effect of the coupling between the electronic spin and the nuclear spin on the properties of a Kondo impurity. To allow a study of this phenomenon, a system should exhibit both hyperfine and Kondo properties in the same temperature range. This condition is met in the mono-isotopic dilute alloy $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$.

A previous study [1] of specimens prepared with isotopes of ytterbium showed that in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ (nuclear spin $I(171) = 1/2$) the magnetic hyperfine coupling causes very unusual phenomena to occur in the 10^{-1} K range: below 50 mK, the effective spin S_{eff} ($S_{\text{eff}} = 1/2$) defined inside the crystal field ground state Γ_7 and the nuclear spin I experience antiparallel coupling, and the ground state of the total electro-nuclear system in zero field is a non-magnetic singlet $F=0$ ($F = I + S$). This complete compensation of the electronic spin by the nuclear spin results in a Van Vleck-like temperature-independent susceptibility below 50 mK and an electro-nuclear Schottky anomaly in the specific heat, associated with the thermal population of the excited triplet.

In addition to these ionic properties, Au-Yb alloys exhibit some other features which are typical of a Kondo system: both the impurity relaxation rate deduced from Mössbauer experiments [2] and the electrical resistivity [3, 4] give logarithmic anomalies below 10 K. However, the $\text{Log } T$ term in the resistivity is very weak and the variation between 1.5 and 4.2 K is roughly three orders of magnitude smaller than the residual resistivity at 4.2 K. All these results are consistent with the assumption of a very low value of T_K ($T_K < 1$ mK): no deviation from an ionic behaviour is observed in the static properties (magnetization, nuclear orientation [5], specific heat) which are sensitive to the Kondo effect only in the range of T_K or below, whereas dynamic properties like the resistivity and the relaxation rate exhibit anomalies at temperatures several orders of magnitude larger.

To summarize, the hyperfine coupling certainly occurs in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ at a temperature $T_{\text{hf}} \gg T_K$ and we can expect the resistivity to deviate from a simple Kondo variation around T_{hf} . On the contrary, in the alloy $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$, the electronic properties can be observed without hyperfine coupling since the nuclear spin of ^{174}Yb is $I(174) = 0$. The existence of two stable isotopes of ytterbium with nuclear spins $I = 1/2$ and $I = 0$ respectively will prove very convenient for analysing hyperfine effects in Au-Yb alloys.

2. Experiments. — In this work, we have studied two monoisotopic samples $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ and $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$, both of them containing about 400 at. ppm of ytter-

bium. The choice of this concentration is justified by the necessity of obtaining an appreciable thermal variation of the resistivity while keeping the alloy dilute enough regarding RKKY interactions.

In order to prevent any contamination, our specimens were melted in a high vacuum, partial levitation furnace, then cold worked into wires of 0.28 mm diameter and about 25 cm length, each operation being followed by etching. A serious metallurgical difficulty already encountered by several authors [4] is the Kondo effect of iron impurities, which can never be entirely eliminated. It is known that one atomic ppm of iron dissolved in gold gives approximately the same logarithmic slope as 350 at. ppm of ytterbium [4, 6] which implies that great care must be taken to introduce as little iron as possible during the preparation of the wires. However, the impurities added by rolling cannot be considered dissolved since the samples were never annealed. Thus, the concentration of iron given by the activation analysis (see Table I) should be considered as an upper limit of the amount of dissolved impurities which actually scatter the conduction electrons. We shall refer to this argument in the discussion of our experimental results.

The concentration of ytterbium was deduced from the saturation magnetization up to 100 kOe since this method has been shown previously [4] to give excellent results in this system. The value of the saturation moment required for this analysis ($\mu_{\text{sat}} = 1.69 \mu_B$) was taken from reference [4]. All the characteristics of the samples are summarized in table I.

TABLE I

Summary of some parameters concerning the $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ and $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ samples

Specimen	I	A_s (mK)	c_{Yb} at. ppm	c_{Fe}		$\rho(4.2)$ n Ωcm
				(analysed) at. ppm	(calculated) at. ppm	
$\text{Au-}^{171}\text{Yb}$	1/2	+125	415	6-15	1.8	300
$\text{Au-}^{174}\text{Yb}$	0	—	395	3.5	3.9	288

The experiments were performed in the mixing chamber of a dilution refrigerator down to 18 mK in continuous operation. The resistivities were measured by a four-wire a.c. method using a commercial SQUID system. The best accuracy is obtained at the maximum frequency of the bridge ($\nu \approx 160$ Hz) but it was verified that the results are independent of ν within experimental precision. The reproducibility of the measurements over a period of five months including several thermal cycles up to room temperature was found equal to a few 10^{-4} whereas the sensitivity of the detection system is about 10^{-5} . However, the absolute value of R may display systematic errors up to 1 %.

The temperature was deduced from the susceptibility of a cylinder of powdered CMN (height = dia-

meter) measured by a mutual inductance method and calibrated against the vapour pressure of ^4He between 1.2 K and the lambda point.

3. Results. — In figure 1, the difference $\rho - \rho(4.2 \text{ K})$ for the two samples is plotted vs $\text{Log } T$ between 4.2 K and 18 mK ⁽¹⁾.

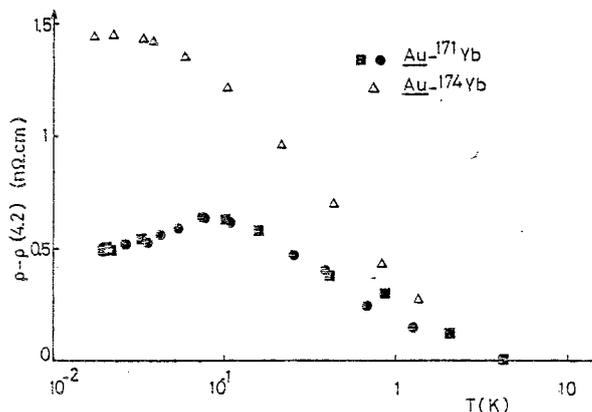


FIG. 1. — Variation of the resistivity of $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ and $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ below 4.2 K.

The most striking feature of these results is the resistivity maximum observed in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ ($I = 1/2$) at 90 mK in contrast to the monotonic decrease of ρ with T in $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ ($I = 1/2$). This maximum cannot be ascribed to iron impurities since an ordering temperature of about 90 mK would require a concentration of iron higher than 100 at. ppm [6]. Such a high value is ruled out by the activation analysis ($c_{\text{Fe}} \leq 15$ at. ppm) and the very weak logarithmic slope observed between 0.1 K and 4.2 K ($c_{\text{Fe}} < 3$ at. ppm).

Neither can RKKY interactions between ytterbium ions account for this maximum since both samples have the same concentration of ytterbium but only $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ gives a maximum. Moreover, susceptibility measurements [1] indicate that the ordering temperature for 400 at. ppm is less than 7 mK.

From this discussion, we conclude that the resistivity maximum in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ is an intrinsic, one impurity effect. Thus, the difference between the two samples must be related to the fact that the nuclear spin is 0 in ^{174}Yb whereas it is 1/2 in ^{171}Yb . These effects are actually the counterpart in resistivity of the Van Vleck-like susceptibility reported previously [1].

To explain this result qualitatively, we can assume that in ^{171}Yb , since the strong antiparallel coupling of S and I below 50 mK removes the last degrees of freedom of the local spin, no channel is available in

⁽¹⁾ It should be kept in mind that the variation of ρ is much smaller than the value $\rho(4.2)$ which does not appear on the diagram (see table I).

NUCLEAR-INDUCED RESISTIVITY DROP IN $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$

the ground state $I=0$ for the spin flip scattering of a conduction electron. A very similar effect was reported previously in the compound $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sn}_3$ [7] but in that case, the singlet ground state was produced by the crystal field acting on the electronic angular momentum J and the resistivity drop occurred above 1 K.

Before trying a more quantitative interpretation of the resistivity anomaly in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ we must correct our results for the contribution of iron impurities. Their concentration was estimated ⁽²⁾ from the slope between 1.5 K and 4.2 K after subtracting the term due to ytterbium

$$\left(\frac{d\rho}{d \log T} = -1.21 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm/at \% Neper [4]} \right),$$

with the one-impurity resistivity of iron in gold taken from the reference [6], namely

$$\rho_{(\text{n}\Omega\text{cm/at ppm})} = 1.28 \left[1 - \cos \frac{2.81 \pi}{5} \times \cos \left(\frac{\pi}{2} + \text{arctg} \frac{\ln(T/T_K)}{\pi \sqrt{S(S+1)}} \right) \right] \quad (1)$$

with $T_K = 0.392$ K and $S = 0.497$. This correction results in the curves shown in figure 2. The experi-

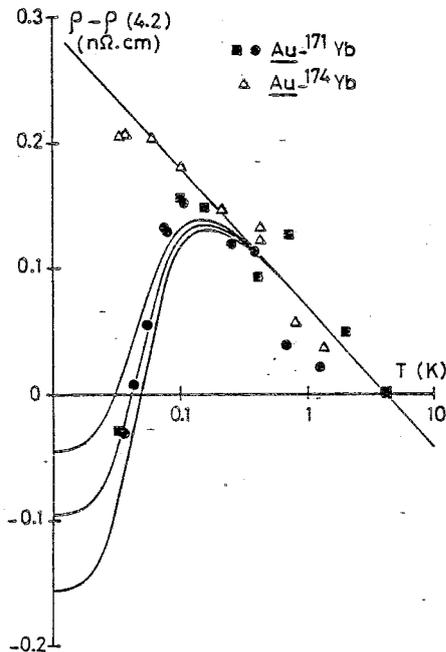


FIG. 2. — Variation of the resistivity of $\text{Au-}^{174}\text{Yb}$ and $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ below 4.2 K corrected for the contribution of iron impurities. The solid curves are the results of the calculation for three values of T_1 .

⁽²⁾ We have to use this indirect determination because we cannot rely on the analysed concentrations of iron which obviously contradict the smaller logarithmic slope observed in the $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ sample (See table I). A similar difficulty was already encountered in 5 N gold samples containing a few atomic ppm of iron (F. Lapiere and J. Teixeira, private communication). A possible reason for this apparent reduction of the impurity resistivity has been suggested above.

mental points below 40 mK have not been shown since the contribution of iron has not been measured below this temperature. Due to the rather crude procedure we had to use for determining the amount of iron impurities, the data shown in figure 2 may be affected by a fairly large uncertainty. However, we emphasize that the main features of the curves are qualitatively the same as in figure 1; in particular, the position of the maximum remains unchanged. Only the amplitude of the resistivity drop in $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ is strongly enhanced in comparison with the Kondo term.

4. **Mathematical treatment.** — In the framework of an s-f exchange model, the hamiltonian of the system $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ can be written ⁽³⁾

$$\mathcal{H} = nV - 2JS_{\text{eff}} \cdot s + A_s S_{\text{eff}} \cdot I. \quad (2)$$

The first two terms represent respectively potential and exchange scattering. The third one is the magnetic hyperfine interaction with $A_s = 0.125$ K in the crystal field ground state Γ_7 of ^{171}Yb [1]. This hamiltonian is very similar to that used by Matho and Beal-Monod [9] to describe the formation of pairs of impurities in Kondo systems such as Au-Mn , Ag-Mn , etc... :

$$\mathcal{H} = (n_1 + n_2) V - 2J[S_1 \cdot s_1 + S_2 \cdot s_2] - WS_1 \cdot S_2. \quad (3)$$

In this expression, S_1 and S_2 are two equal spins, just like I and S_{eff} in ^{171}Yb . The only difference with the present case is the fact that both S_1 and S_2 are coupled to the conduction electrons. However the coherent scattering of two impurities produces only negligible corrections to the final expression for $R(T)$. A straightforward transposition to the present case gives :

$$\rho = R_V + \frac{4}{3} R \Sigma^2 \left(\frac{-A_s}{k_B T} \right) \times \log \left[\frac{T_1}{\sqrt{T^2 + (0.77 A_s/k_B)^2}} \right], \quad (4)$$

with

$$\Sigma(x) = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{x}{e^x - 1} \right) / (e^{-x} + 3). \quad (5)$$

⁽³⁾ It has been shown by Cornut and Coqblin [8] that a correct treatment of the Kondo effect in rare earth compounds must take into account both spin and orbital exchange scattering, and include crystal field effects. In contrast with the usual $JS \cdot s$ model, their calculation results in the possibility of transitions with $\Delta M \neq \pm 1$ (with $M = \langle J_z \rangle$). However, since we are only interested in the Γ_7 crystal field ground state which is equivalent to a spin 1/2, we will not be concerned with this difference between the two models.

R_V is the potential scattering resistivity; the parameters \bar{R} and T_1 are defined in reference [9] (eqs. (84) and (39)).

In eq. (4), R_V gives a temperature-independent contribution, \bar{R} is the coefficient of the logarithmic slope in the limit $T \gg A_s/k_B$ (we take it equal to $-1.21 \text{ n}\Omega\text{cm/at } \%$ Neper, that is about

$$4.85 \times 10^{-2} \text{ n}\Omega\text{.cm/Neper}$$

for 400 at. ppm of ytterbium), and T_1 accounts for the amplitude of the resistivity drop below the temperature of the maximum. The result of the calculation is shown in figure 2 for three values of T_1 . Because of the large uncertainty resulting from iron contamination, the result of such a fit should not be taken too quantitatively. However we emphasize that the position of the maximum is essentially dependent on the value of A_s , which is not an adjustable parameter in our model and therefore, the very good agreement observed strongly supports the current interpretation. Moreover, the amplitude of the resistivity drop below the maximum provides a semi-quantitative estimation for the spin-flip contribution to the resistivity namely $5 \text{ n}\Omega\text{cm/at. } \%$ at 1 K. Such a small

value — only 0.07 % of the total resistivity at this temperature — is in reasonable agreement with an independent evaluation from the work of Cornut and Haen [4] at higher temperature, namely

$$\rho_{\text{spin-flip}} \sim 10 \text{ n}\Omega\text{.cm.at } \%$$

5. Conclusion. — In conclusion, this study of $\text{Au-}^{171}\text{Yb}$ provides the first experimental evidence for the influence of the nuclear spin of an impurity on the spin-flip resistivity of a dilute alloy. Even though this work was devoted to a striking case where a complete compensation of the electronic spin by the nuclear spin occurs below 0.1 K, a variety of situations can actually be found [10], depending on the sign of J , on the magnitude of the potential scattering and eventually on the relative values of T_K and T_{hf} . These results open a new field for dilute alloy resistivity studies at very low temperatures.

Acknowledgments. — We are grateful to Drs B. Cornut, O. Laborde and D. Thoulouze for fruitful discussions. We thank Dr. T. Penney for reading the manuscript.

References

- [1] FROSSATI, G., MIGNOT, J. M., THOULOZE, D. and TOURNIER, R., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1974) 203.
- [2] FROSSATI, G., MIGNOT, J. M., THOULOZE, D. and TOURNIER, R., *AIP Conf. Proc.*, n° 29, p. 356 (Philadelphia) 1975.
- [3] GONZALEZ-JIMENEZ, F., CORNUT, B. and COOBLIN, B., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4674.
- [4] TALMOR, Y. and SIERRA, J., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 300.
- [5] CORNUT, B., Thesis, Grenoble.
- [6] CORNUT, B. and HAEN, P., submitted to *J. Physique*.
- [7] CORNUT, B. and HAEN, P., submitted to *J. Physique*.
- [8] BENOIT, A., FLOUQUET, J. and SANCHEZ, J., *Phys. Rev. B* **9** (1974) 1092.
- [9] LABORDE, O., Thesis, Grenoble.
- [10] LETHUILLIER, P. and HAEN, P., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1391.
- [11] CORNUT, B. and COOBLIN, B., *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4541.
- [12] MATHO, K. and BEAL-MONOD, M. T., *Phys. Rev. B* **5** (1972) 1899.
- [13] BENOIT, A., Thesis, Paris-Sud.
- [14] FLOUQUET, J., submitted to *Progr. Low Temp. Phys.*

S E C O N D E P A R T I E

INSTABILITES DE VALENCE DU THULIUM DANS LE COMPOSE TmSe
ET LES ALLIAGES $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$

*"Puisque ces mystères nous dépassent,
féignons d'en être l'organisateur"*

J. COCTEAU

A V A N T - P R O P O S

Le travail qui va être exposé dans cette second partie repose sur un ensemble de mesures couvrant plus de quatre décades en température, entre l'ambiante et 10 mK. Il a donc mis en jeu des techniques cryogéniques diverses dont certaines sont d'un emploi relativement lourd. Pour des raisons pratiques évidentes, plusieurs expériences ont été effectuées en collaboration avec F. Lapierre dont la thèse est également consacrée aux valences intermédiaires. Les articles qui ont résulté de ce travail commun sont joints en annexe (articles C, D, E et F).

Les prochains chapitres de ce mémoire sont centrés sur les propriétés de basse température (phase antiferromagnétique de TmSe, régime Kondo dans les alliages $(\underline{Y}, \text{Tm})\text{Se}$).

On trouvera d'autre part dans la thèse de F. Lapierre la description du diagramme de phases de TmSe sous champ magnétique à partir des mesures de transport (magnétorésistance et effet Hall), ainsi qu'une étude systématique des écarts à la stoechiométrie. Elle y discute également la comparaison avec le composé TmS où le thulium est à l'état trivalent mais présente un fort couplage avec les électrons de conduction.

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

En règle générale, le magnétisme des éléments de terres rares dans les composés métalliques est bien décrit par un modèle ionique. La raison en est le caractère fortement localisé des électrons 4f et l'importance des corrélations de Coulomb intra-atomiques (règles de Hund). Cependant, on connaît depuis longtemps quelques systèmes (comme le cerium α) dont les propriétés ne peuvent s'expliquer de cette façon. L'extension des études expérimentales consacrées aux composés de terres rares en a révélé de nombreux autres exemples. Parmi ces composés "anormaux", on peut définir très schématiquement deux types de comportements :

- Dans certains d'entre eux, comme les alliages Au-Yb que nous avons décrits précédemment, la terre rare se trouve dans un état de valence bien défini, généralement égal à 3, mais on observe des propriétés de type *Kondo*, très analogues à celles de nombreux alliages d'impuretés 3d. L'origine physique de ce phénomène est l'existence d'excitations virtuelles du système vers des configurations excitées associées à une occupation différente ($n \pm 1$) de la couche 4f.

- Dans d'autres systèmes, les propriétés physiques (paramètre de maille, moment effectif) observées expérimentalement ne correspondent pas à une configuration $4f^n$ de la terre rare mais apparaissent au contraire intermédiaires entre celles de deux configurations voisines $4f^n$ et $4f^{n-1}$. Ces corps ont reçu le nom de *composés de valence intermédiaire*. Ils correspondent à une situation où les deux configurations sont pratiquement dégénérées en énergie. Un rappel succinct des propriétés de ces systèmes est présenté au chapitre V.

On peut noter que, dans le cas des éléments de transition, on a probablement aussi un état d'occupation fractionnaire des couches d. Cependant, les ions de terres rares présentent un intérêt spécifique :

- A l'état de valence entière, la structure du moment magnétique est très bien définie.

- A l'état de valence intermédiaire, la largeur du niveau lié virtuel ($\approx 10^{-2}$ eV) est du même ordre que l'énergie caractéristique du champ cristallin ou la fréquence de Debye.

Une grande richesse de situations est alors envisageable dans la gamme de température (0 - 300 K) et de pressions (0 - 100 kbar) expérimentalement accessibles. Ainsi, dans le cas du thulium, l'application de la pression permet :

- Dans le composé TmTe, de partir d'un état divalent, et d'atteindre vers 40 kbar un régime de valence intermédiaire (Wohlleben et al. 1973).
- Dans TmSe, de partir d'un état de valence intermédiaire et d'approcher l'état trivalent vers 30 kbar.

Enfin, dans le composé TmS, le thulium est trivalent à la pression atmosphérique mais en forte interaction avec les électrons de conduction (Lapierre 1980).

Dans l'état de valence intermédiaire, le thulium se distingue des autres terres rares en ce qu'il reste magnétique à très basse température. Dans TmSe, l'existence d'un magnétisme fortement localisé en des sites périodiques s'accompagne de résonances collectives avec les états du continuum comme dans les problèmes de réseau Kondo (Coqblin et al. 1980b). Mais ici, du fait que le mélange de valences fixe directement le nombre d'électrons itinérants, le magnétisme de la terre rare et la structure électronique du composé deviennent indissociables. La difficulté actuelle est l'absence de modèles théoriques réalistes qui oblige l'expérimentateur à extrapoler des schémas trop simplistes.

Nous verrons dans l'exemple des alliages (Y, Tm)Se où l'ion Tm est dans un état de valence intermédiaire que les excitations à très basse température semblent encore caractéristiques d'un comportement Kondo. Ce paradoxe apparent, dont l'origine devrait être discuté à partir

C H A P I T R E V

GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE VALENCE INTERMEDIAIRE

APERCU DE LA SITUATION EXPERIMENTALE

Le présent chapitre ne prétend pas dresser un tableau complet de ce sujet complexe et en rapide évolution, mais seulement en dégager quelques aspects parmi les plus significatifs. Le lecteur pourra trouver une présentation plus détaillée dans les synthèses récentes de Varma (1976), Jefferson et Stevens (1978), Robinson (1979) et Hewson (1979), ainsi que de nombreuses références aux articles originaux. La conférence de Rochester (Parks 1977) a dressé un bilan provisoire des résultats obtenus dans ce domaine.

On désigne sous le nom de valence intermédiaire un ensemble de propriétés anormales résultant de l'instabilité de la couche 4f des éléments du début (cerium), du milieu (samarium, europium) et de la fin (thulium, ytterbium) de la série des lanthanides dans certains de leurs composés. Le phénomène essentiel est la présence simultanée au niveau de Fermi de deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} - 5d$ quasi dégénérées en énergie. La situation dans les terres rares se caractérise par l'étroitesse de la bande f (10^{-2} eV) et l'importance des corrélations intra-atomiques qui tendent notamment à stabiliser un état d'occupation entier de la couche 4f. Les propriétés de certains composés d'actinides ($UNi_{5-x}Cu_x, UP$) semblent mettre en jeu des phénomènes analogues, malgré le caractère itinérant plus prononcé des électrons 5f. En revanche les métaux et composés d'éléments de transition nécessitent une approche différente. En effet, les orbitales d donnent naissance à des bandes plus larges (~ 5 eV) et fortement hybridées, de sortes que les configurations ioniques ne constituent plus une représentation satisfaisante. Dans ces conditions, la

distinction entre valence entière et valence intermédiaire n'a plus grande signification. Par la suite, nous nous limiterons au cas des systèmes de terres rares, où la situation relative aux instabilités de valence est plus claire et surtout beaucoup mieux connue expérimentalement que pour les actinides.

Si un certain nombre de ces composés (CePd_3 , SmB_6 , EuCu_2Si_2 , TmSe ...) présentent une valence intermédiaire dans les conditions normales, beaucoup d'autres n'atteignent ce régime que sous l'action d'un paramètre extérieur à travers une transition de valence. De telles transitions ont été observées en fonction de la pression (SmS , TmTe , Ce), de la composition ($\text{CePd}_{3-x}\text{Rh}_x$), de la dilution de la terre rare ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Pd}_3$, $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$), de l'environnement local ($\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$), des effets de taille (Eu ou Yb), etc ... Ces changements de valence, tantôt abrupts, tantôt progressifs, sont toujours associés à une importante variation du paramètre de maille (pouvant aller jusqu'à provoquer la destruction de l'échantillon). Ils s'accompagnent également d'une modification des propriétés magnétiques et, dans certains cas où l'électron itinérant résulte directement de la fluctuation de valence (SmS , TmTe), du passage d'un état semiconducteur à un état métallique. Ces effets très spectaculaires ont évidemment suscité un vif intérêt tant chez les théoriciens que chez les expérimentateurs. De fait, l'étude de ces transitions constitue un chapitre important des recherches consacrées aux instabilités de valence. Toutefois, dans le contexte des résultats que nous allons présenter, nous nous intéresserons plus spécialement à la phase de valence intermédiaire proprement dite. L'étude de nombreux composés à mélange homogène de valences a permis de définir un certain nombre de propriétés caractéristiques de cet état.

1 - PARAMETRE DE MAILLE

Comme nous l'avons déjà signalé, l'addition ou le retrait d'un électron de la couche 4f produit une variation importante du rayon ionique de la terre rare ($\lesssim 10\%$). Ceci résulte de la modification du potentiel électrostatique agissant sur les électrons des couches externes. Dans un composé défini, toute variation de l'occupation de la couche 4f

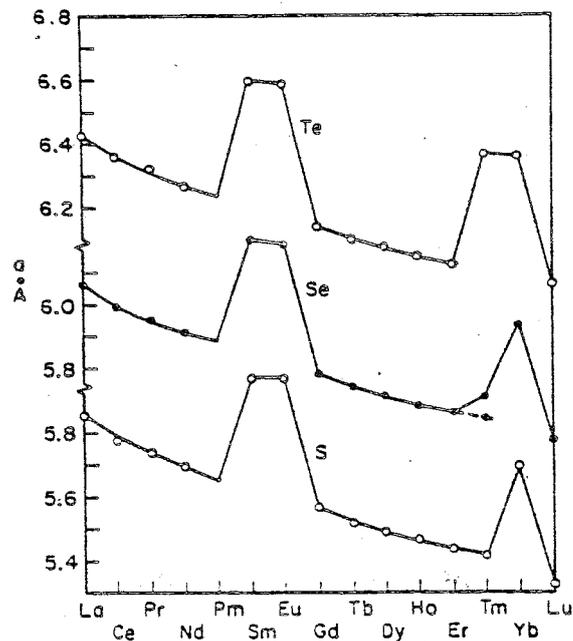


Fig. V-1

Paramètre de maille des chalcogénures de terres rares (Bucher et al. 1975).

se traduit ainsi par un changement de paramètre de maille. Cet effet est bien visible lorsqu'on représente les paramètres de maille d'une famille de composés de même structure cristalline telle que celle des sulfures, des seleniures ou des tellurures de terres rares, en fonction du numéro atomique (fig. V-1) : dans un tel diagramme, tous les composés où la terre rare apparaît dans un même état de valence décrivent une courbe régulière reproduisant la variation du rayon ionique (contraction des lanthanides). Ceux qui correspondent à un état de valence différent se placent sur une courbe parallèle. Dans l'exemple représenté sur la figure, il s'agit des composés SmX , EuX , $TmTe$ et YbX ($X = S, Se, Te$) où la terre rare est divalente. La présence d'un point situé entre les deux courbes ($TmSe$) est un bon indice d'une valence intermédiaire. La valence est d'ailleurs souvent déterminée expérimentalement par simple interpolation linéaire entre les valeurs du paramètre de maille

a_n et a_{n-1} mesurées ou estimées pour les états voisins de valence entière (loi de Végard) :

$$a = x_n a_n + (1-x_n) a_{n-1} \quad (V-1)$$

Il faut cependant noter qu'un tel calcul s'applique normalement à un mélange de sphères dures (1) et (2) de tailles différentes, ce qui est une approximation contestable dans le cas d'un mélange homogène de valences. Cette difficulté a été relevée par Varma (1976) qui propose de substituer à (V-1) une formule du type :

$$\frac{\partial}{\partial a} \left[x_n V_n(a) + (1-x_n) V_{n-1}(a) \right] = 0 \quad (V-2)$$

où V_n et V_{n-1} représentent la distribution d'énergie potentielle pour chacun des deux états de valence de la terre rare.

Expérimentalement, on observe souvent des écarts entre les déterminations de la valence obtenues par différentes méthodes (loi de Végard, constante de Curie, seuils d'absorption X ...). Chacun de ces procédés a ses partisans et ses détracteurs, et il semble actuellement difficile de trancher entre les arguments des uns et des autres. En tout état de cause, le paramètre de maille est certainement une fonction monotone de l'état de valence et à ce titre, il permet de caractériser simplement et avec une bonne précision ses variations en fonction d'un paramètre extérieur (écart à la stoechiométrie, dilution de la terre rare, température, ...).

2 - SPECTROSCOPIE PAR PHOTOÉMISSION X (XPS)

Cette méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement électromagnétique de fréquence convenable (en pratique, dans la gamme des rayons X) pour promouvoir certains électrons 4f dans des niveaux d'énergie élevés de la bande de conduction. Ces électrons peuvent alors être émis hors du cristal et on mesure leur énergie cinétique. Pour une terre rare initialement dans un état $4f^n$, le spectre d'énergie des élec-

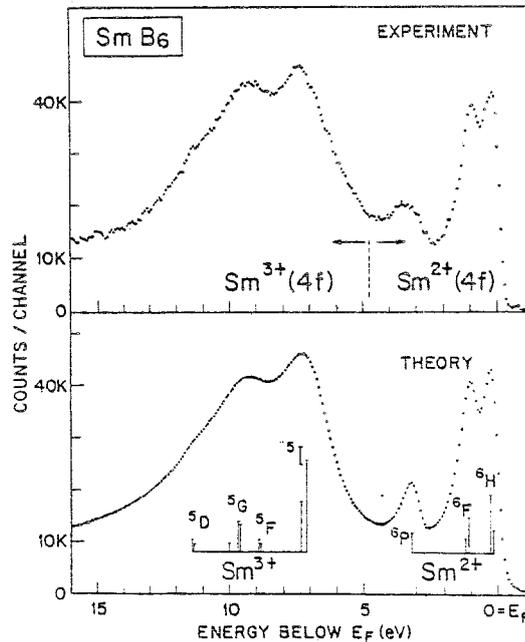


Fig. V-2

Spectre de photoémission X du composé SmB_6 montrant les raies associées aux niveaux 4f pour les deux états de valence du samarium (Chazalviel et al. 1976).

trons photoémis traduit la structure des différents termes ($2S+1L$) de la configuration $4f^{n-1}$ qu'ils ont laissés derrière eux. Le principal inconvénient de cette méthode est son caractère essentiellement superficiel qui la rend très sensible à toute altération (oxydation) de la surface de l'échantillon.

Pour les systèmes à mélange homogène de valences ($4f^n, 4f^{n-1}$), on observe toujours un spectre résolu comportant deux groupes de raies associées aux deux configurations $4f^{n-1}$ et $4f^{n-2}$ (SmB_6 : Chazalviel et al. 1976, fig. V-2 ; EuRh_2 : Nowik et al. 1977 ; SmYS : Pollak et al. 1974 ; TmSe : Campagna et al, 1974, etc). Le rapport des intensités donne une estimation de la valence. Ces mesures ont ainsi la propriété remarquable de montrer séparément les deux états de valence. En terme de fluctuations, ceci signifie que le temps caractéristique de la mesure ($\tau \sim 10^{-16}$ s)

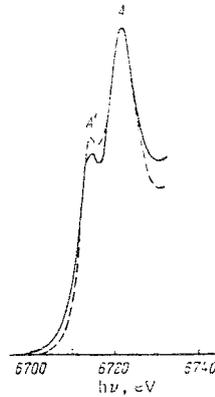


Fig. V.3
Seuil d'absorption L_{III} du samarium dans SmB_6 .
Courbe continue : résultats expérimentaux
(Vainshtein et al. 1965).

est toujours beaucoup plus court que la durée de vie d'une des configurations. Remarquons en revanche que ce résultat n'exclut pas une durée de vie infinie, autrement dit un mélange hétérogène statique de valences, comme il en existe par exemple dans le composé Eu_3O_4 (Batlogg et al. 1975).

3 - ABSORPTION X

Dans cette technique, on mesure le seuil d'absorption X d'un matériau associé à l'excitation d'un électron d'un niveau profond vers le niveau de Fermi. Lorsqu'on modifie l'occupation de la couche 4f, l'écrantage du potentiel électrostatique du noyau est modifié, ce qui entraîne un changement de position du niveau profond et par suite un décalage du seuil d'absorption. Comme pour l'XPS, le temps de mesure est de l'ordre de 10^{-16} s. Dans tous les systèmes de valence intermédiaire étudiés jusqu'ici (SmB_6 : Vainshtein et al 1965, fig. V-3 ; $TmSe$: Launois et al 1980, etc), l'absorption X a donné deux pics associés aux deux états de valence, ce qui confirme que la fréquence des fluctuations

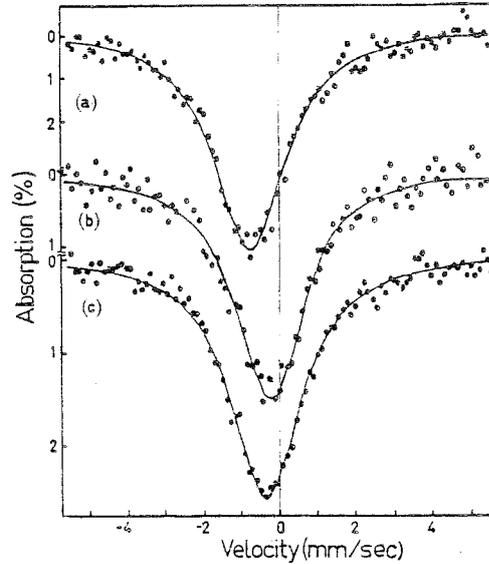


Fig. V-4
 Déplacement isomérique dans le spectre Mössbauer du samarium 149 à 300 K : a) SmS, $P = 0$; b) SmS, 11 kbar ; c) $\text{Sm}_{0,77}\text{V}_{0,23}\text{S}$, $P = 0$. (Coey et al. 1976).

est très inférieure à 10^{16} Hz. De l'intensité des pics, on peut déduire la proportion des deux états de valence.

4 - DEPLACEMENT ISOMERIQUE

Lorsqu'on enlève un électron de la couche 4f, la densité d'électrons 5s au niveau du noyau est modifiée, ce qui produit un déplacement du spectre Mössbauer. Il est ainsi possible, sous certaines conditions, de mettre en évidence un changement de valence de la terre rare. Dans le cas d'une valence intermédiaire, on s'attend à deux comportements différents selon que la durée de vie d'une configuration est plus courte ou plus longue que le temps de mesure (10^{-8} - 10^{-10} s) correspondant à la durée de vie du niveau nucléaire excité. En pratique, tous les "bons" systèmes à mélange homogène de valence paraissent entrer dans la première catégorie : on observe une raie unique occupant une position intermédiaire et présentant un effet de retrécissement par le mouvement (SmS : Coey et al. 1976, fig. V-4 ; SmB_6 : Cohen et al. 1970 ;

EuCu_2Si_2 : Bauminger et al. 1973 ; YbAl_3 : Bonville et al. 1978).
 Lorsqu'elles sont possibles, les mesures de déplacement isomérique fournissent la preuve la plus directe de l'existence de fluctuations de valence homogènes sur tous les sites de terres rares. Elles fixent en outre une borne inférieure ($\sim 10^9$ Hz) à la fréquence de ces fluctuations. En revanche, certains noyaux, tels celui du thulium, ne se prêtent pas à cette technique, et le cerium quant à lui ne possède pas d'isotope Mössbauer.

5 - PROPRIETES MAGNETIQUES

A partir des résultats précédents, le phénomène de valence intermédiaire apparaît lié à une fluctuation de la couche 4f de la terre rare entre deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ avec une fréquence caractéristique comprise entre 10^{11} et 10^{15} Hz. Comme nous le verrons plus loin, il existe certains indices suggérant que la vraie valeur se situe autour de $10^{12} - 10^{13}$ Hz. S'il en est ainsi, on doit s'attendre à observer des anomalies sur diverses propriétés physiques pour des températures de l'ordre de $T_{vf} \sim 100$ K. Les résultats les plus frappants à cet égard concernent la susceptibilité magnétique :

- A des températures voisines de l'ambiante, beaucoup de systèmes à valence intermédiaire présentent un comportement de type Curie-Weiss, avec une constante de Curie comprise entre les valeurs attendues pour les configurations ioniques $4f^n$ et $4f^{n-1}$ dans leur multiplet fondamental (YbAl_3 : Sales et Wohlleben 1975, TmSe : Bucher et al. 1975). Expérimentalement, on utilise souvent cette propriété pour déterminer la valence du système, en faisant l'hypothèse d'une simple superposition des propriétés magnétiques des deux configurations :

$$C = x_n C_n + (1-x_n) C_{n-1} \quad (\text{V-3})$$

La validité de cette relation est assez controversée. On admet généralement qu'elle s'applique lorsque l'occupation moyenne des deux configurations est gouvernée par les fluctuations thermiques (régime haute température $T \gg T_{vf}$).

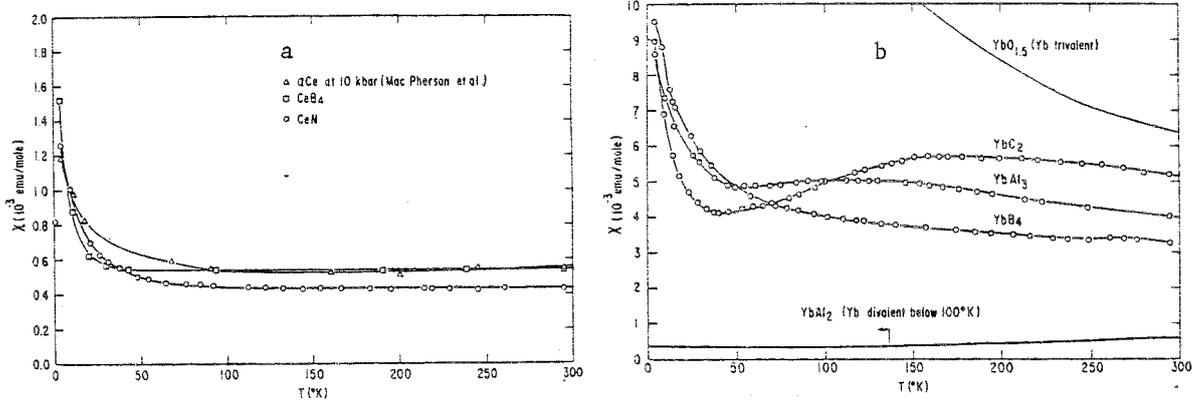


Fig. V-5

Variation thermique de la susceptibilité magnétique de quelques composés à valence intermédiaire non magnétique du cerium (a) et de l'ytterbium (b) (Sales et Wohleben, 1975).

- A basse température, tous les systèmes à mélange homogène de valence connus à ce jour (hormis TmSe qui constitue un cas à part et sera discuté au prochain chapitre) se caractérisent par une progressive disparition du magnétisme de la couche 4f (absence d'ordre magnétique, susceptibilité finie à $T = 0$).

La figure (V-5) montre des courbes de susceptibilité caractéristiques obtenues pour plusieurs composés de valence intermédiaire d'ytterbium et de cerium. Si l'on excepte les faibles remontées en dessous de 50 K dues aux impuretés magnétiques, on observe très clairement un comportement indépendant de T à basse température. Cette surprenante propriété constitue une exigence sévère pour les modèles des valences intermédiaires et, de ce fait, elle a donné lieu à de nombreux développements théoriques. Les expérimentateurs, quant à eux, ont ressenti le besoin urgent d'un modèle simple semi-phénoménologique pouvant s'appliquer à leurs résultats. L'un des plus couramment employés a été proposé par Maple et Wohleben (1974). Reprenant une approche due à Hirst (1970), ces auteurs supposent que, par suite des fortes corrélations de Coulomb, on peut encore identifier des états relativement bien définis, associés aux deux configurations ioniques $4f^n$ et $4f^{n-1}$ et séparés par une énergie E_{ex} . L'effet du couplage aux électrons de conduction est d'induire des transitions entre ces états à une fréquence caractéristique ν_{vf} avec :

$$h\nu_{vf} = \Delta \exp(-E_{ex}/\Delta) \quad (V-4)$$

où $\Delta = \pi\rho(E)|V_{kf}|^2$ représente une "largeur d'état lié virtuel". Cette contribution s'ajoute à celle des fluctuations thermiques et la susceptibilité prend la forme :

$$\chi = N \{ \mu_n^2 v(T) + \mu_{n-1}^2 [1 - v(T)] \} / 3k_B(T+T_{vf}) \quad (V-5)$$

avec $v(T) = (2J_n+1) / \{ (2J_n+1) + (2J_{n-1}+1) \exp[-E_{ex}/k_B(T+T_{vf})] \}$.

μ_n et μ_{n-1} sont les moments effectifs ioniques pour les multiplets fondamentaux des deux configurations, $v(T)$ et $[1-v(T)]$ leurs taux d'occupation et $(2J_n+1)$ et $(2J_{n-1}+1)$ leurs dégénérescences. Dans ce modèle, les fluctuations entre les deux états de valence sont activées thermiquement au-dessus de T_{vf} et s'effectuent par effet tunnel à basse température. Il rend assez bien compte des résultats expérimentaux pour divers composés d'ytterbium ($YbAl_3$, $YbCu_2Si_2$...) avec des températures de fluctuation T_{vf} et des énergies d'excitation E_{ex} dans la gamme des 100 K. En revanche, le modèle n'apporte pas de réponse vraiment satisfaisante sur l'origine microscopique du phénomène.

6 - CHALEUR SPECIFIQUE

A basse température, elle présente généralement un fort terme linéaire en température : ($\gamma \sim 145$ mJ/K²/mole dans SmS sous pression (Bader et al.1973), $\gamma \sim 45$ mJ/K²/mole dans $YbAl_3$ (Havinga et al.1973), $\gamma \sim 37$ mJ/K²/mole dans $CePd_3$ (Hutchens et al.1972a)). Il est clair que ces valeurs anormales traduisent un renforcement de la densité d'états au niveau de Fermi. Il n'est cependant pas certain qu'on puisse y voir naïvement la contribution de la densité d'états Hartree-Fock des électrons 4f. Cette réserve est motivée par l'existence de termes très analogues dans les composés Kondo concentrés ($CeAl_3$, $CeIn_3$...) où le niveau 4f se trouve selon toute vraisemblance en dessous du niveau de Fermi. La nature exacte des excitations responsables de cette densité d'états reste donc à préciser.

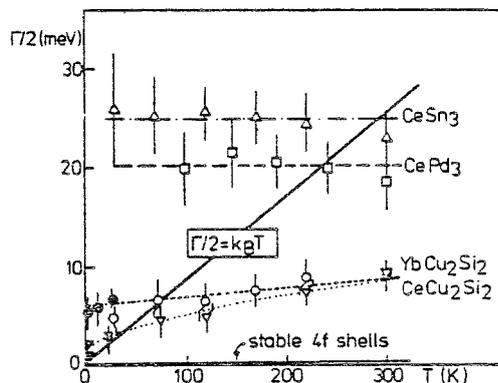


Fig. V-6

Dépendance en température des largeurs de raie quasi élastique pour différents systèmes à valence intermédiaire (Loewenhaupt et Holland-Moritz 1980).

7 - DYNAMIQUE DU MOMENT LOCALISE

Tandis que des techniques comme le déplacement isomérique ou l'absorption X donnent des informations sur les fluctuations de charge de la terre rare associée aux changements de valence, l'aspect magnétique du phénomène peut être appréhendé par des études de diffusion inélastique de neutrons. Les résultats obtenus par Loewenhaupt et Holland-Moritz (1980) pour les composés CeSn_3 , CePd_3 et YbCu_2Si_2 sont montrés sur la figure V-6. La grandeur représentée est la demi-largeur de la raie quasi élastique qui correspond à la relaxation du moment localisé de la terre rare. A titre de référence, l'effet attendu pour des processus de type Korringa comme on en observe avec des terres rares normales est également figuré. Les résultats frappants sont la très forte valeur des largeurs de raies dans tous ces systèmes à valence instable et leur faible dépendance en température. Des résultats analogues ont été obtenus par Mac Laughlin et al. (1979) à partir de mesures de RMN sur le composé YbCuAl . Il apparaît donc que, dans ces différents systèmes, les fluctuations de valence s'accompagnent de fluctuations de spins avec des fréquences caractéris-

tiques du même ordre de grandeur ($\nu_{vf} \sim \nu_{sf} \sim 10^{12} - 10^{13}$ Hz). Il est intéressant de remarquer que ces mesures ne révèlent aucune transition inélastique bien définie due au champ cristallin. Tout au plus observe-t-on une raie très atténuée dans YbCu_2Si_2 où les fluctuations paraissent plus lentes que dans les autres composés.

8 - PROPRIETES DE TRANSPORT

Comme nous l'avons signalé précédemment, les composés de valence intermédiaire se caractérisent par la présence d'une forte densité d'états de caractère f au niveau de Fermi. On peut donc s'attendre à ce qu'elle produise des anomalies dans les propriétés de transport, en particulier la conductivité électrique. En pratique, tous ces matériaux sont des métaux à la température ambiante, bien que leur conductivité soit généralement médiocre ($\sim 100 \mu\Omega\text{cm}$). Lorsqu'on abaisse la température, le comportement de la résistivité varie considérablement d'un système à l'autre.

Dans une première catégorie de composés (CeSn_3 , CePd_3 , YbCu_2Si_2), elle reste d'abord relativement constante, puis, en dessous d'une certaine température, diminue rapidement et paraît tendre vers une valeur finie lorsque $T \rightarrow 0$ avec éventuellement une variation initiale en T^2 . L'allure générale de la courbe (voir figure V-7) est ainsi une sorte de "S" assez caractéristique. Par analogie avec des systèmes Kondo concentrés comme CeAl_3 (Edelstein et al. 1974), il est vraisemblable que la chute de résistivité à basse température traduit l'établissement de phénomènes de cohérence entre les sites de terres rares. Ce point de vue semble confirmé par l'effet catastrophique de faibles écarts à la stoechiométrie signalé récemment par Scoboria et al (1979) dans CePd_{3+x} . Varma (1976) a vu dans ces propriétés la marque d'un comportement "liquide de Fermi" des électrons 4f dans la limite $T \ll T_{vf}$.

Parmi les systèmes appartenant à la seconde catégorie, on peut citer SmB_6 , SmS métallique et TmSe dans la phase paramagnétique. Tous ces matériaux présentent à des degrés divers des remontées de résistivité en dessous de l'ambiante. Ce phénomène est très mal compris et des hypo-

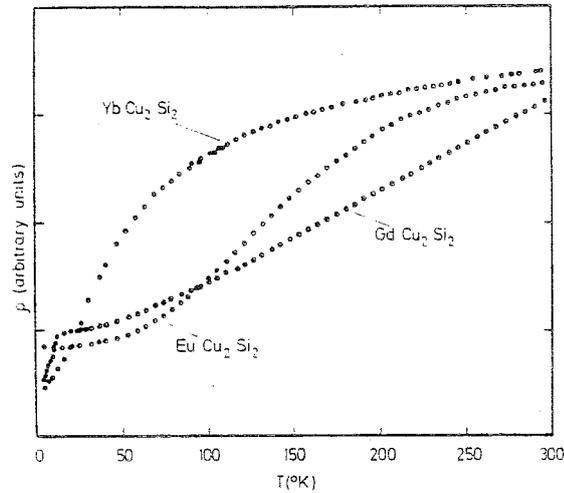


Fig. V-7
 Résistivité des composés à valence intermédiaire EuCu_2Si_2 et YbCu_2Si_2 à basse température (Sales et Viswanathan 1976).

thèses aussi différentes que l'effet Kondo ou la présence d'un faible gap dû à l'hybridation ont été proposées. A titre provisoire, on peut remarquer que ces composés présentent tous la particularité d'être des semiconducteurs dans l'état de plus faible valence. Autrement dit, la conduction y est assurée uniquement par les électrons libérés par le changement de valence. Il n'existe pas à notre connaissance de modèles théoriques permettant de rendre compte des différents comportements observés expérimentalement. Signalons encore pour mémoire les anomalies qu'on observe dans le pouvoir thermoélectrique (YbCu_2Si_2 : Sales et Viswanathan 1976, TmSe : Jaccard et al. 1979) et qui restent pratiquement inexpliquées.

9 - AUTRES PROPRIETES

Les paragraphes qui précèdent ne donnent qu'un aperçu incomplet des nombreuses propriétés caractéristiques des systèmes à valence intermédiaire. Nous avons omis en particulier :

- Les mesures de réflectivité optique qui donnent accès, à travers la fréquence plasma, à la densité des électrons de conduction (SmS : Batlogg et al. 1977a).

- Toutes les manifestations du couplage entre l'état de valence de la terre rare et le réseau (variation du rayon ionique) : Anomalies de dilatation, renforcement de la compressibilité, anomalies sur les courbes de dispersion des phonons vues par diffusion des neutrons (Mook et al. 1978) ou par effet Raman (Treindl et Wachter, 1979).

10 - BILAN

Au terme de ce survol expérimental des matériaux à valence intermédiaire, on peut tenter de dégager quelques points de repères :

- Dans les systèmes qui nous intéressent, le phénomène de valence intermédiaire se manifeste de manière homogène sur chaque site de terre rare.

- Sans préjuger de la forme de la fonction d'onde décrivant l'état fondamental du système, on peut analyser phénoménologiquement un grand nombre de résultats en termes de fluctuations temporelles entre deux états $4f^n$ et $4f^{n-1}$ produites, soit par l'activation thermique ($T \gg T_{vf}$), soit par un effet tunnel ($T \ll T_{vf}$).

- La durée de vie de chacune de ces configurations se situe typiquement entre 10^{-11} et 10^{-15} s, sans doute aux environs de 10^{-12} - 10^{-13} s.

- De nombreuses propriétés physiques reflètent l'état de valence, du système : paramètre de maille, constante de Curie haute température, spectres d'absorption ou de photoémission de rayons X, déplacement isomérique ... Les valeurs déduites de ces mesures doivent cependant être acceptées avec réserves par suite des hypothèses implicites qu'elles supposent.

- Dans la plupart de ces composés, on observe à basse température ($T < T_{vf}$) un régime caractérisé par une disparition du magnétisme $4f$,

un fort terme linéaire de chaleur spécifique, et dans certains cas, une chute de résistivité avec une variation initiale en T^2 . Ces propriétés présentent des analogies frappantes avec celles d'un liquide de Fermi. En revanche, certains membres éminents de la famille (SmS métallique, TmSe, SmB₆) ne rentrent pas dans ce cadre général.

- Enfin, par suite de la variation du rayon ionique entre les deux états de valence, le réseau est fortement couplé aux propriétés électroniques du système et joue un rôle essentiel non seulement au voisinage des transitions de valence mais aussi dans les propriétés de la phase de valence intermédiaire proprement dite.

C H A P I T R E VIRAPPELS SUR LES PROPRIETES DU COMPOSE TmSe

Le composé TmSe occupe une place particulière parmi les systèmes à valence intermédiaire : en effet, il est actuellement le seul à demeurer magnétique jusqu'aux plus basses températures (hormis peut-être TmTe sous 40 kbar (Wohlleben et al., 1971) mais les propriétés de ce dernier sont beaucoup moins bien connues). Si les premiers articles du groupe de Bell Laboratories (Campagna et al., 1974, Bucher et al., 1975) établissaient déjà clairement le mélange des deux états de valence du thulium dans ce composé, et décrivaient en détail certaines de ses propriétés (paramètre de maille, aimantation, chaleur spécifique, résistivité), ils n'apportaient en revanche aucune explication satisfaisante à ces comportements et laissaient subsister de sérieuses contradictions, notamment sur l'ordre magnétique. De nombreuses études ont alors été entreprises, à Bell Laboratories toujours, mais aussi à l'ETH de Zürich, au MIT, à Brookhaven et à Burnaby (Canada). Au C.R.T.B.T., des recherches se sont développées en étroite collaboration avec l'équipe des laboratoires d'IBM Yorktown. Ce vaste effort expérimental a principalement porté sur les points suivants :

- mise en évidence du rôle essentiel joué par les écarts à la stoechiométrie,
- caractérisation de la structure magnétique,
- recherche des effets de la pression,
- étude détaillée des propriétés de transport à basse température,
- détermination du caractère homogène ou hétérogène du mélange de valence.

Dès la Conférence de Rochester en novembre 1976, on pouvait dresser un premier bilan des progrès réalisés (Parks, 1977).

Le travail qui sera décrit dans les prochains chapitres a débuté à peu près vers cette date. Néanmoins, la présentation des propriétés de TmSe que nous allons aborder maintenant inclura, par souci de clarté, un certain nombre de résultats plus récents, en particulier ceux qui ont été obtenus au laboratoire dans le cadre des travaux de thèse d'O. Peña (1979), F. Lapierre (1980) et J. Peyrard (1980).

1 - CARACTERISATION DU MELANGE DE VALENCES

A la lumière des résultats discutés au chapitre précédent, on peut relever les principaux faits expérimentaux qui rangent indubitablement TmSe parmi les systèmes à mélange de valences.

1.1 Propriétés macroscopiques

- Le composé TmSe cristallise dans une structure cubique de type NaCl. Pour un échantillon proche de la stoechiométrie, le paramètre de maille à 300 K vaut (Holtzberg et al., 1979, Batlogg et al., 1979) :

$$a_0(300 \text{ K}) = 5,705 - 5,715 \text{ \AA}$$

Comparés aux valeurs extrapolées pour les composés fictifs Tm^{3+}Se ($a_0^{3+} = 5,64 - 5,65 \text{ \AA}$) et Tm^{2+}Se ($a_0^{2+} = 5,94 - 5,95 \text{ \AA}$), ces chiffres conduisent, par application de la loi de Végard, à une valence :

$$v \approx 2,78$$

- La susceptibilité magnétique suit approximativement une loi de Curie-Weiss au-dessus de 50 K (fig. VI-1) avec un θ de l'ordre de - 30 K et une constante de Curie ($C_M = 4,70 - 5,22 \text{ uem/mole Tm}$) intermédiaire entre les valeurs attendues pour les deux configurations ioniques Tm^{3+} , ${}^3\text{H}_6$ (7,17 uem/mole Tm) et Tm^{2+} , ${}^2\text{F}_{7/2}$ (2,58 uem/mole Tm). La relative imprécision dans la mesure de C_M s'explique par la légère courbure observée dans le diagramme $\chi^{-1}(T)$ jusqu'au-dessus de la

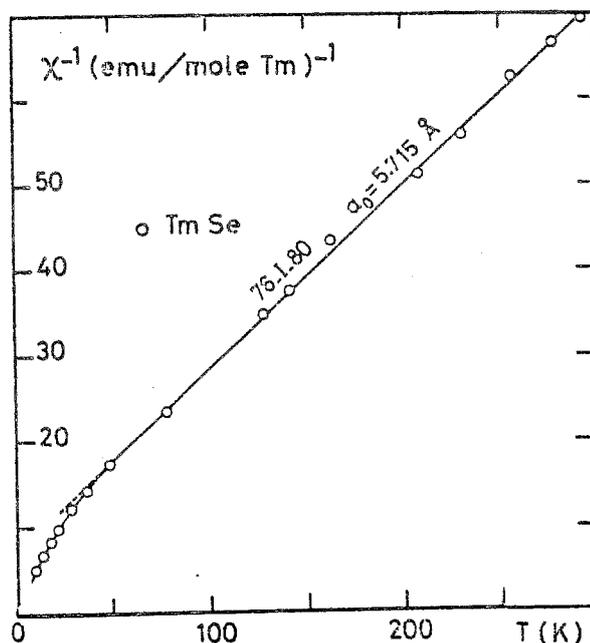


Fig. VI-1
Susceptibilité magnétique de TmSe entre
300 K et 4,2 K (d'après Chouteau et al. 1979).

température ambiante. Si l'on analyse C_M comme une simple superposition des contributions des états divalent et trivalent (voir chap. V) on trouve une valence comprise entre 2,46 et 2,58, sensiblement inférieure à celle qui est déduite de la loi de Végard.

En dessous de 50 K, la variation de χ ne présente pas la saturation caractéristique des autres composés à valence intermédiaire. Ce point sera développé au paragraphe suivant.

1.2 - Mesures rapides

- Le spectre de photoémission représenté sur la figure VI-2 a été tracé par Campagna et al. (1976) sur un échantillon de paramètre de maille $a_0 = 5,689 \text{ \AA}$. On distingue clairement les raies provenant des états 2+ et 3+ au voisinage du niveau de Fermi.

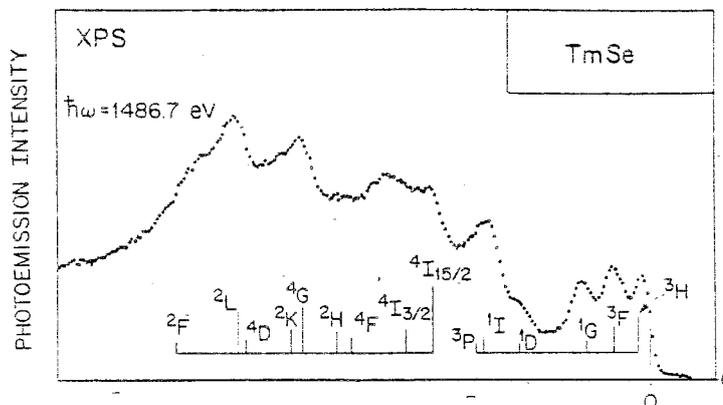


Fig. VI-2

Spectre de photoémission X de TmSe ($a_0 = 5,689 \text{ \AA}$) montrant les raies associées aux niveaux $4f$ pour les deux configurations $4f^{12}$ et $4f^{13}$ du thulium (Campagna et al 1976).

- L'absorption X de TmSe a également été mesurée par Launois et al. (1980). Le spectre obtenu (fig. VI-3) montre nettement le pic de Tm^{3+} , et l'épaule traduit la présence de Tm^{2+} . Par reconstruction du spectre, on peut estimer la valence. La valeur trouvée :

$$v = 2,58 \pm 0,07$$

semble corroborer le résultat déduit de la constante de Curie. Le point important est que cette valeur varie de moins de 1 % entre l'ambiante et 10 K, indiquant une remarquable stabilité de l'état de valence intermédiaire.

Ces mesures montrent :

a) que les propriétés macroscopiques "intermédiaires" de TmSe (C_M, a_0) résultent bien d'un mélange des deux configurations $4f^{12}$ et $4f^{13}$;

b) que la fréquence caractéristique des fluctuations de valence est très inférieure à 10^{16} Hz ($\tau_{vf} \gg 10^{-16} \text{ s}$).

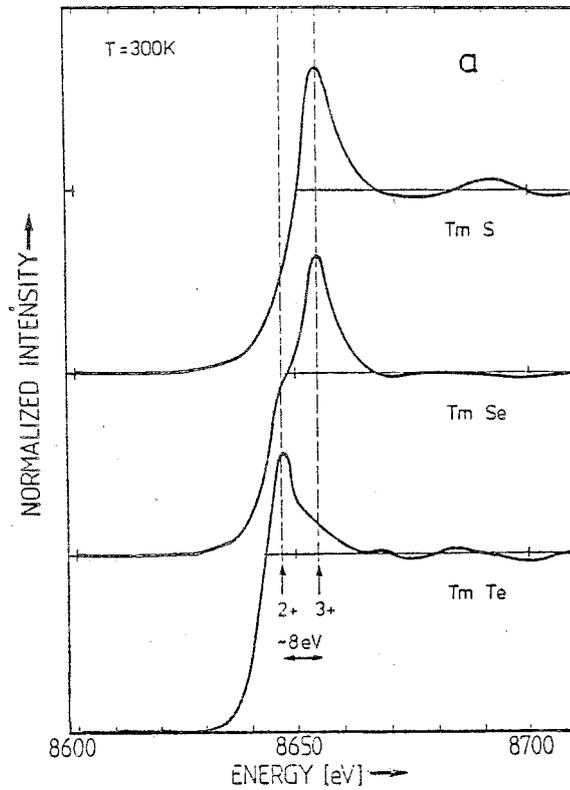


Fig. VI-3
Seuil d'absorption X des chalcogénures de thulium (Launois et al. 1980).

1.3 - Déplacement isomérique

La différence entre les déplacements isomériques pour les configurations $4f^{12}$ et $4f^{13}$ du thulium est trop faible en comparaison de la résolution expérimentale pour qu'on puisse tirer aucune information de ce type de mesure. Cette situation est très regrettable car elle nous prive d'un argument décisif pour établir le caractère homogène du mélange de valences.

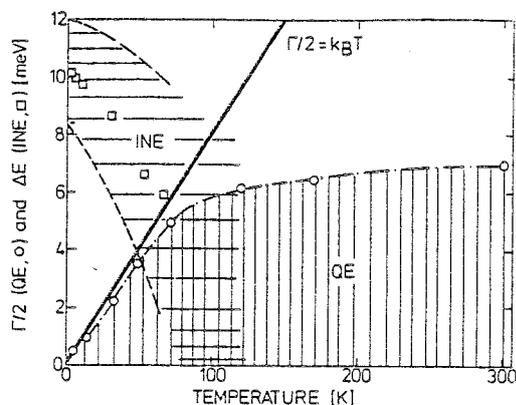


Fig. VI-4
 Largeur de la raie quasi-élastique (---o---) et position de la raie inélastique (□) observées par spectroscopie neutronique sur TmSe (Loewenhaupt et Holland-Moritz 1980).

1.4 - Mesure du temps de fluctuation magnétique

Des mesures de spectroscopie neutronique ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin par Loewenhaupt et Holland-Moritz (1980). Leurs résultats sont représentés sur la figure VI-4. Au-dessus de 100 K, on note la présence d'une large raie quasi-élastique pratiquement indépendante de la température ($\Gamma/2 \sim 6,5$ meV), très analogue à celle qui existe dans d'autres composés à valence intermédiaire (voir chap. V). La largeur de raie correspond à des fluctuations rapides du spin avec une fréquence caractéristique d'environ $1,5 \times 10^{12}$ Hz. A titre de comparaison, un composé de terre rare normal comme TmZn_2 , où la relaxation obéit à une loi de Korringa, $\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi}{\hbar} \rho^2 \rho_B^2 k_B T$, donne une demi-largeur de raie $\Gamma/2 = \alpha T$ avec $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ meV/K (Kahn et Debray, 1980), ce qui correspond à une fréquence de fluctuations de 10^{11} Hz seulement à 100 K. Les particularités du spectre de TmSe dans le régime basse température ($T < 100$ K) seront discutées au paragraphe suivant.

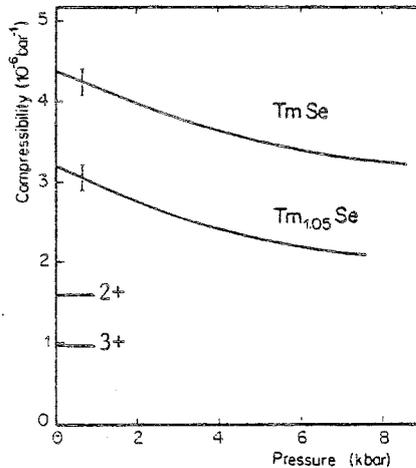


Fig. VI-5
Compressibilité de TmSe à 300 K
(Batlogg et al. 1979).

1.5 - Couplage avec le réseau

- L'aspect le plus spectaculaire de ce couplage est évidemment l'anomalie de paramètre de maille discutée plus haut. Un autre aspect important, déjà signalé par Penney et al. (1976) au sujet du système $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la phase métallique, est la compressibilité anormalement forte de TmSe comparé aux autres composés RSe de valence entière. Les valeurs trouvées par Batlogg et al. (1979) à 300 K sont représentées sur la figure VI-5, ainsi que les compressibilités extrapolées pour les composés fictifs Tm^{3+}Se ($0,95 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$) et Tm^{2+}Se ($1,6 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$). On constate qu'à pression nulle, l'expérience donne des valeurs environ trois fois plus fortes. Penney et al. (1976) ont montré qu'un modèle très simple prenant en compte à la fois les contributions électroniques et élastiques à l'énergie totale pouvait expliquer, au moins qualitativement, la compressibilité anormale de la phase valence intermédiaire.

- Tout récemment, Treindl et Wachter (1979) ont montré par diffusion Raman que le spectre de phonons de TmSe présente une bande LO décalée en énergie, et attribué cette anomalie à la valence non entière du thulium.

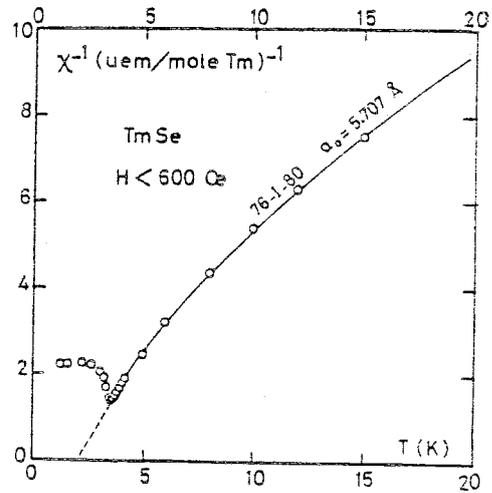


Fig. VI-6
Susceptibilité magnétique de TmSe à basse température
(Chouteau et al. 1979).

2 - PROPRIETES A BASSE TEMPERATURE : PRESENCE DE MOMENTS LOCALISES

Les résultats décrits au paragraphe précédent montrent qu'à la température ambiante et probablement jusque vers 100 K, le comportement de TmSe est assez proche de celui d'un système classique à fluctuations de valence, comme SmS métallique ou YbAl_3 . En revanche la situation change complètement à plus basse température :

2.1 - Contrairement à tous les autres cas connus, TmSe ne présente pas de régime non-magnétique en dessous d'une température T_{vf} . Ceci se traduit sur la figure VI-6 (χ^{-1} fct de T) par une rapide augmentation de la susceptibilité magnétique, jusqu'à la température de l'hélium liquide. Il convient cependant de noter que la pente de Curie diminue sensiblement en dessous de 50 K, tandis que le θ apparent décroît en valeur absolue et devient même positif dans les échantillons proches de la stoechiométrie. L'interprétation la plus naturelle est l'existence d'une structure de niveaux due au champ cristallin. On comprendrait

ainsi le changement de pente de Curie et aussi, dans une hypothèse Kondo (voir paragraphe 2.3) la variation du θ (Lacroix Lyon-Caen et Lethuillier, 1977). Cependant les mesures de spectroscopie neutronique de Loewenhaupt et Holland-Moritz (1980), n'ont révélé qu'une seule raie inélastique apparaissant en dessous de 80 K et se déplaçant de 6 à 10 meV lorsqu'on abaisse la température. De plus, les constantes élastiques mesurées par Ott et al. (1977) ne présentent aucun effet imputable au champ cristallin. La non-observation du champ cristallin est souvent citée comme une caractéristique des systèmes à fluctuations de valence mais ce point reste controversé (Gonçalves da Silva, 1979).

Dans une autre approche due à Varma (1979), le changement de régime à 50 K est attribué à l'établissement d'interactions ferromagnétiques par le mécanisme de double échange (De Gennes, 1960), comme conséquence du mélange de valences. Ce modèle peut justifier la variation de θ mais n'explique pas la réduction du moment effectif.

2.2 - Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées récemment entre 1,3 et 20 K (Berton et al., 1980). Elles révèlent, outre un fort terme en T ($\gamma \sim 300$ mJ/K²/mole) caractéristique des systèmes à valence intermédiaire ($\gamma = 145$ mJ/K²/mole dans SmS métallique, Bader et al., 1973), une contribution supplémentaire se développant dans la même gamme de température que les anomalies dont il vient d'être question. Ce terme peut résulter soit d'une structure de niveaux, soit d'une augmentation de l'entropie de configuration.

Une autre information importante concerne l'état fondamental du système à basse température : à partir de considérations sur l'entropie, on peut raisonnablement penser qu'il s'agit d'un doublet bien qu'on ignore pour l'instant son origine physique.

Une discussion complète de ces résultats figure dans la thèse de J. Peyrard (1980).

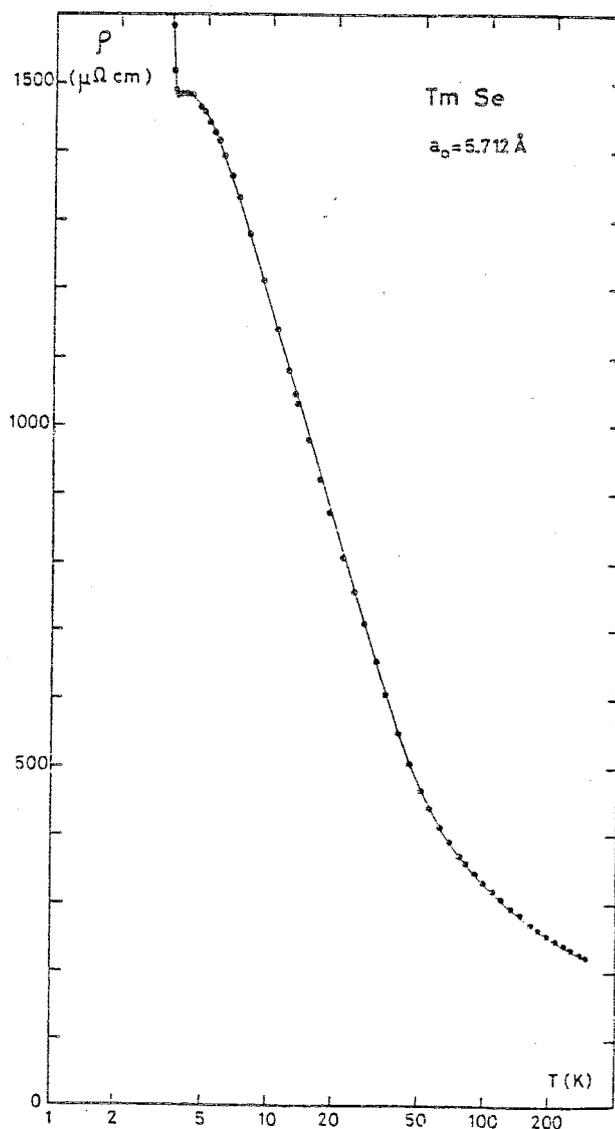


Fig. VI-7
 Résistivité de TmSe à basse température
 (d'après Lapiere 1980).

2.3 - Les propriétés de transport de TmSe sont tout à fait anormales

a) A la température ambiante, la résistivité de TmSe vaut environ 200 $\mu\Omega \text{ cm}$, indiquant une conductivité de type métallique, en accord avec les mesures de réflectivité optique de Batlogg et al. (1977a)

($\hbar\omega_p \sim 4$ eV). En dessous de 300 K, elle présente une dépendance négative en température (fig. VI-7) et suit approximativement une loi en $\log T$ entre 5 et 50 K (Berger et al., 1977). A 4,2 K, la résistivité vaut $1500 \mu\Omega\text{cm}$ soit environ 7 fois la valeur à l'ambiante. Ces résultats ont été analysés en termes d'effet Kondo.

b) La constante de Hall R_H présente également une très forte augmentation en dessous de la température ambiante (Berger et al., 1977). Celle-ci résulte probablement d'une contribution de type "effet Hall anormal". Cependant la dépendance en température, étonnamment bien représentée par la loi en $T^{-1,6}$ entre 4,2 et 300 K, demeure inexplicée.

c) Le pouvoir thermoélectrique a été mesurée par Jaccard et al. (1979). Le coefficient Seebeck présente une variation compliquée due aux termes de diffusion s-f et d-f. Ces mesures confirment la présence d'une forte densité d'état $4f$ au niveau de Fermi et donnent certaines indications sur sa dépendance en température.

Les propriétés de transport de TmSe et notamment leur variation en fonction de la stoechiométrie sont exposées dans la thèse de F. Lapierre (1980).

2.4 - Au milieu des nombreuses questions qui restent encore sans réponse, un point fondamental au moins paraît acquis : l'existence dans TmSe de moments magnétiques localisés jusqu'à la température de l'hélium liquide. Compte tenu de l'importance de ce résultat, unique parmi les composés à mélange de valences, il est sans doute utile de rappeler les arguments expérimentaux qui le fondent :

a) Loi de Curie observée dans la susceptibilité magnétique à basse température (Chouteau et al., 1979). A ce terme en C/T s'ajoute en fait une forte contribution de type Van Vleck indépendante de la température ($\chi_{VV} \sim 0,028$ uem/mole). Cette analyse paraît confirmée par l'existence d'une pente finale ($\chi_F \sim 0,020$ uem/mole) dans la courbe d'aimantation isotherme. Une interprétation possible de ces résultats

consiste à attribuer le terme de Curie aux ions Tm^{2+} et la susceptibilité de Van Vleck aux ions Tm^{3+} dans leurs niveaux fondamentaux de champ cristallin respectif. Un assez bon accord est obtenu pour une valeur raisonnable du rapport des concentrations x^{2+}/x^{3+} . La difficulté est la justification d'une telle analyse dans l'hypothèse où le mélange de valences dans $TmSe$ présente un caractère homogène. Cette question sera discutée au paragraphe 6.

b) Taux de relaxation :

Les résultats de spectroscopie neutronique de Loewenhaupt et Holland-Moritz (1980) dont nous avons déjà discuté les aspects haute température montrent un remarquable changement de régime vers 100 K. A plus basse température (fig. VI-4 p. 108), la largeur de raie quasi-élastique varie linéairement avec la température, comme pour un mécanisme de relaxation classique de type Korringa dans une couche 4f stable. Cependant, même dans le régime $\Gamma/2 \propto T$, la relaxation reste supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle qu'on observe pour une terre rare normale.

c) Résistivité "Kondo" :

Bien que d'autres analyses de la résistivité aient été proposées, notamment suivant une loi en puissance non entière de T (Chui, 1976), l'existence d'une contribution en $\log T$ de type Kondo reste à notre sens l'hypothèse la plus plausible (voir au chapitre X, les résultats obtenus dans la limite diluée $(Y-Tm)Se$). Le fait que cette loi soit suivie jusque vers 5 K correspond bien à l'image d'un système de moments localisés.

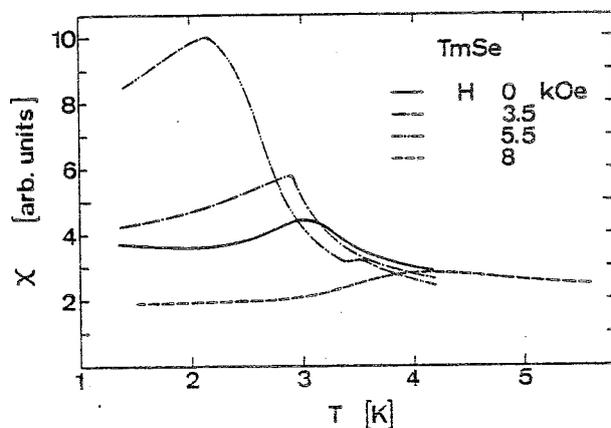


Fig. VI-8
Susceptibilité magnétique alternative de TmSe dans différents champs magnétiques (Ott et al. 1974).

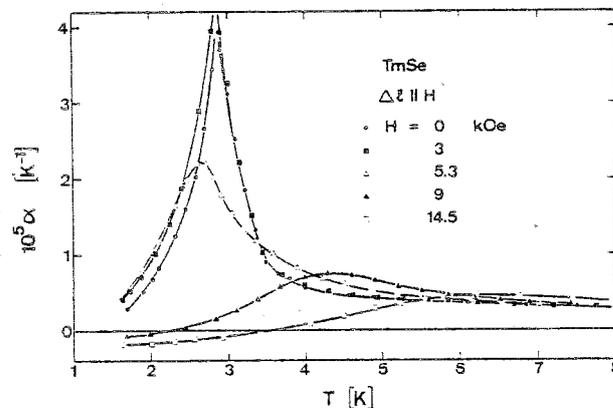


Fig. VI-9
Coefficient de dilatation linéaire de TmSe suivant l'axe (100) dans différents champs magnétiques appliqués parallèlement à cette direction (Ott et al. 1974).

3 - ORDRE MAGNETIQUE - DIAGRAMME DE PHASE - MESURES SOUS CHAMP

Un des aspects les plus originaux du composé TmSe est l'existence d'une phase ordonnée magnétiquement en dessous de $T_N \sim 3,5$ K (Bucher et al., 1975). Comme l'existence de moments localisés à basse température, à laquelle il est d'ailleurs manifestement relié, ce phénomène d'ordre magnétique n'a été observé dans aucun autre système de valence intermédiaire.

Les études de la susceptibilité χ (fig. VI-8) et du coefficient de dilatation α (fig. VI-9) sous champ magnétique, réalisées par Ott et al. (1974) et Batlogg et al. (1979) leur ont permis de tracer un diagramme de phase magnétique assez complexe (fig. VI-10) comportant quatre lignes de transition en fonction du champ et de la température. Ces différentes transitions (mis à part la ligne IV) ont été identifiées par la suite grâce à des mesures de diffraction neutronique (Møller et al., 1977) :

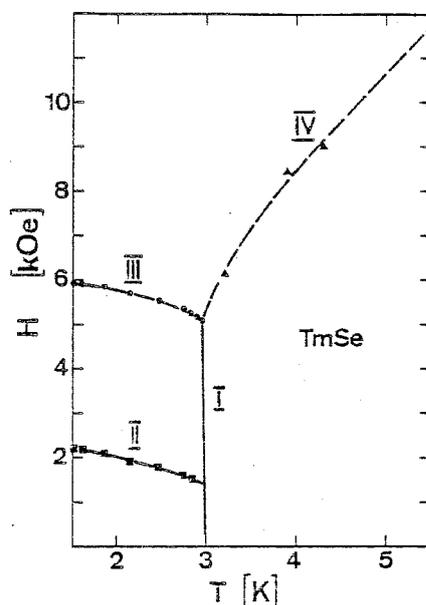


Fig. VI-10
Diagramme de phases magnétique de
TmSe déduit des figures VI.8 et
VI.9 (Ott et al. 1974).

- Ligne I :

Apparition de l'ordre antiferromagnétique en dessous d'une température de Néel $T_N \sim 3,5$ K, pratiquement indépendante du champ magnétique. La structure est de type I pour les composés proches de la stoechiométrie, et le moment à saturation vaut $1,7 \pm 0,2 \mu_B$. Au passage de cette transition, la susceptibilité magnétique, le coefficient de dilatation (fig. VI.8 et VI.9) et la chaleur spécifique (Berton et al., 1980) présentent un pic assez accusé, un champ hyperfin apparaît sur les noyaux de thulium (Triplett et al., 1974) et le pouvoir thermoélectrique change de signe (Jaccard et al., 1979). La résistivité (Berger et al., 1977) subit une brusque augmentation (presque un saut) sur laquelle nous reviendrons en détail au prochain chapitre.

- Ligne II :

Elle correspond à une réorientation des domaines amenant les moments magnétiques dans un plan perpendiculaire au champ appliqué. Cette transition présente des effets d'hystérésis.

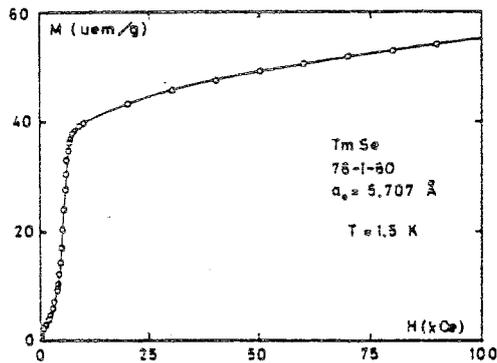


Fig. VI-11

Courbe d'aimantation isotherme de TmSe à 1,5 K (Peña 1979).

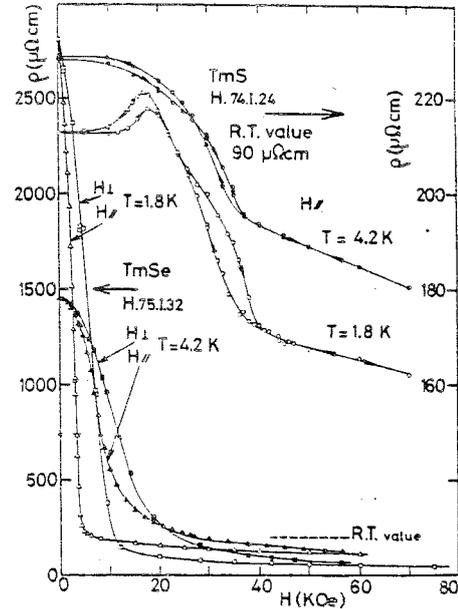


Fig. VI-12

Magnétorésistances longitudinales et transverses de TmSe à basse température (Haen et al. 1977).

- Ligne III :

Transition métamagnétique (AFI-ferro). Elle donne lieu à une augmentation brutale de l'aimantation (fig. VI-11) (Chouteau et al., 1977) et du paramètre de maille (Ott et al., 1974, Batlogg et al., 1977b) ainsi qu'à une chute spectaculaire de la résistivité de près d'un facteur 15 dans un champ $H_{//} = 4$ kOe à 1,8 K (fig. VI-12 Haen et al., 1977).

Cette transition est analysée dans la thèse d'O. Peña (1979) pour l'aspect magnétique et dans celle de F. Lapierre (1980) pour les mesures de magnétorésistance.

- Ligne IV :

Son existence est plus controversée. Elle correspondrait au passage d'un état paramagnétique où les spins sont déjà notablement

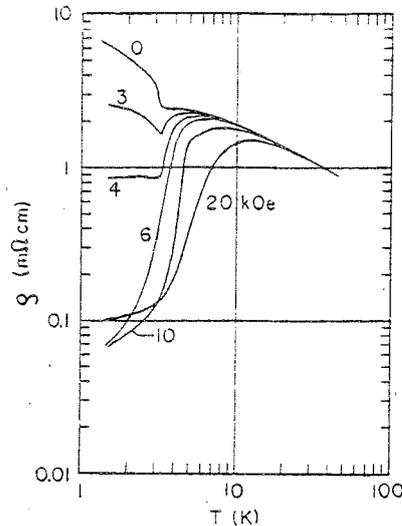


Fig. VI-13
Résistivité de TmSe dans différents champs magnétiques (Walsh et al. 1977).

orientés dans le champ appliqué, à un état ferromagnétique. Les signes expérimentaux de son existence sont principalement :

a) un maximum dans la variation thermique de α (en fait, pour un champ de 5,15 kOe, Batlogg et al. (1979) ont même observé deux maxima correspondant aux franchissements successifs des lignes III et IV) ;

b) un point d'inflexion sur la courbe $M(H)$ pour $T > T_N$;

c) une chute brutale de la résistivité lorsqu'on refroidit le système sous un champ $H \gtrsim H_c$ (Fig. VI-13).

Ces anomalies persistent au moins jusqu'à 20 K. Dans l'hypothèse d'une transition réelle, la question d'un éventuel point critique reste donc posée (Flouquet et al., 1980).

D'après ce qui précède, on voit que les grandes lignes du diagramme de phases magnétiques sont bien établies expérimentalement. Cependant plusieurs points fondamentaux restent à éclaircir. C'est notamment le cas de l'ordre des différentes transitions : s'appuyant

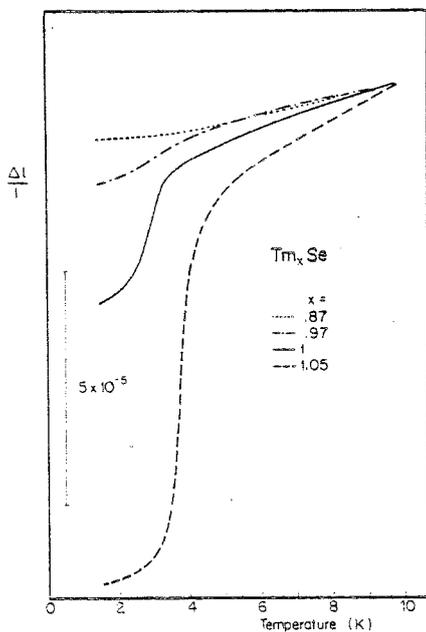


Fig. VI-14

Saut du paramètre de maille de Tm_xSe à la température de Néel (Batlogg et al. 1979).

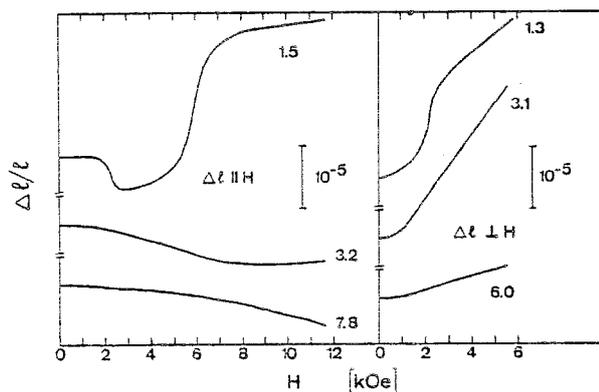


Fig. VI-15

Paramètre de maille de $TmSe$ sous champ magnétiques (Ott et al. 1974).

sur l'observation de brusque changement de volume (fig. VI-14 et VI-15) au passage des lignes I, II et III, Ott et al. (1974) concluent qu'il s'agit vraisemblablement de transitions du premier ordre. Cette hypothèse paraît confirmée, en ce qui concerne la transition métamagnétique (III), par le saut d'aimantation observé dans les échantillons stoechiométriques où la pente de la courbe $M(H)$ atteint presque l'inverse du coefficient de champ démagnétisant (Peña, 1979). Le cas de la ligne I (T_N) est plus délicat et aucune mesure n'a encore pu apporter de réponse claire.

Une dernière information concernant ce diagramme de phase est l'ordre de grandeur des variations du paramètre de maille lorsqu'on traverse les différentes lignes de transition : $\frac{\Delta l}{l}$ n'excède jamais 10^{-4} (Batlogg et al., 1977b, fig. VI-14 ; Ott et al., 1974, fig. VI-15).

Møller et al., 1977). Ce résultat est particulièrement important parce qu'il établit sans ambiguïté que la valence des ions thulium ne subit aucune variation significative ni à T_N , ni au champ critique.

On n'a pas non plus signalé de distorsion cristallographique à T_N . Il n'est cependant pas certain que les techniques utilisées aient été suffisamment précises. Il serait donc important de vérifier ce point par des mesures de rayons X sur monocristaux à basse température.

4 - EFFETS DES ECARTS A LA STOECHIOMETRIE

Les écarts considérables observés entre les propriétés physiques de différents échantillons de $TmSe$ ont conduit les expérimentateurs à entreprendre des études systématiques sur des spécimens Tm_xSe de composition bien définie. Ce travail a été mené parallèlement à Zürich d'une part, à IBM Yorktown et Grenoble d'autre part. En dépit de quelques différences de détail, ces recherches ont abouti à des conclusions concordantes. Les résultats concernant la métallurgie sont exposés dans Holtzberg et al., 1979 et Kaldis et al., 1979. En ce qui concerne les propriétés électroniques de ces systèmes, la découverte la plus importante est l'existence d'une variation systématique de la valence avec la composition x (Batlogg et al., 1977b, Holtzberg et al., 1977, Ott et al., 1978), l'introduction de lacunes de thulium rendant le système de plus en plus trivalent (l'état de valence $v = 3$ est pratiquement atteint dans les composés les plus éloignés de la stoechiométrie). Ces circonstances permettent d'étudier systématiquement les propriétés de $TmSe$ en fonction de la valence. L'effet intrinsèque des lacunes de thulium peut être déduit d'une comparaison avec les composés Gd_xSe où le gadolinium reste trivalent.

Les variations du paramètre de maille et de la constante de Curie à l'ambiante en fonction de la composition traduisent le changement de la valence (Batlogg et al., 1979 ; Holtzberg et al., 1979,

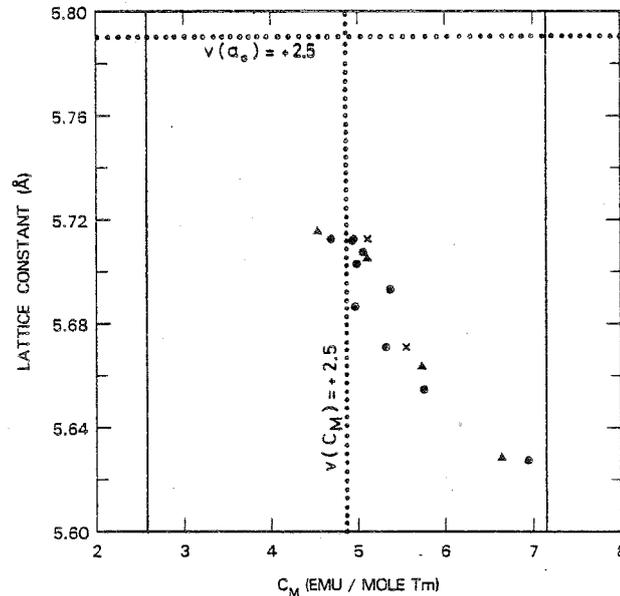


Fig. VI-16

Paramètre de maille et constante de Curie à haute température pour différents échantillons de Tm_xSe (Holtzberg et al. 1979).

fig. VI-16), et ce phénomène est confirmé directement par l'examen des spectres d'absorption X (Launois, communication privée). Lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie, on observe en outre, une diminution (en valeur absolue) de la température de Curie paramagnétique et une réduction des écarts à la loi de Curie-Weiss observés autour de 50 K. Le diagramme de phase magnétique se modifie également avec en particulier une diminution de T_N et une augmentation du champ critique de la transition métamagnétique.

Dans sa thèse, Peña (1979) a analysé ces propriétés avec un modèle simple de mélange hétérogène de valences ; certaines de ses

conclusions sont d'ailleurs transposables dans le cas homogène. En particulier, il a montré que pour expliquer les courbes de susceptibilité, on doit introduire une température (T_K) caractéristique des corrélations magnétiques, qui est en quelque sorte l'analogue de la température de Kondo dans une terre rare ionique. Ce paramètre semble varier entre ~ 0 K à la stoechiométrie et ~ 3 K pour $Tm_{0,79}Se$.

L'autre effet important est la variation des constantes d'échanges J_1 et J_2 , qui est responsable de l'évolution du diagramme de phase. D'après les mesures de diffraction neutronique de Shapiro et al. (1978) on a :

$$J_1 < 0, \quad J_2 \gg |J_1| \quad \text{dans les composés stoechiométriques;}$$

J_1 et $J_2 < 0$ avec $|J_1| < 2|J_2|$ dans les composés presque trivalents (dans ce cas, la structure devient d'ailleurs AF de type II).

On ignore actuellement si ces propriétés s'expliquent dans un modèle RKKY par la variation de vecteur d'onde de Fermi k_F ou s'il est nécessaire d'invoquer un autre mécanisme d'interaction de type double-échange (Batlogg, 1980).

Les écarts à la stoechiométrie modifient aussi considérablement les propriétés de transport et notamment la résistivité (Lapierre 1980). A mesure qu'on augmente le caractère trivalent du composé, la remontée observée en dessous de l'ambiante s'affaiblit et pour $x = 0,79$, on retrouve un comportement de type métallique avec $\frac{d\rho}{dT} > 0$. Nous reviendrons sur ce sujet, et plus particulièrement sur le comportement dans la phase AF, au chapitre VIII.

5 - EFFETS DE LA PRESSION

Si le paramètre pression a été largement employé pour amener un système dans un état de valence intermédiaire et pour étudier la transition correspondante (CeO, SmS, TmTe, YbX, X = S, Se, Te, etc...) (Jayaraman, 1979), il a plus rarement été appliqué à l'étude de la phase de valence intermédiaire proprement dite ou à l'approche d'un état de valence entière. Le cas de TmSe est particulièrement intéressant à cet égard puisque sa valence est déjà intermédiaire à P = 0 et aussi parce que les mesures en fonction de la composition ont montré une variation importante de l'état de valence v.

Des mesures d'aimantation sous pression ont donc été entreprises au Service National des Champs Intenses à Grenoble, et simultanément au Laboratoire Francis Bitter du MIT. Les principaux résultats sont :

- l'augmentation de T_N ($\frac{dT_N}{dP} \sim + 0,1 \text{ K/kbar}$) mesurée par la position du pic de susceptibilité ;
- l'augmentation du champ critique de la transition métamagnétique ($\frac{dH_c}{dP} \sim + 2 \text{ kG/kbar}$) ;
- l'absence de variation significative de l'aimantation à saturation jusqu'à 10 kbar.

La première interprétation avancée par Guertin et al. (1976), à savoir une conversion de Tm^{2+} en Tm^{3+} sous pression, ne paraît pas entièrement satisfaisante dans la mesure où aucune variation de la constante de Curie à l'ambiante n'a pu être décelée entre 0 et 8 kbar (Chouteau et al., 1979). Batlogg (1980) a d'ailleurs signalé que pression et écarts à la stoechiométrie agissent différemment sur les constantes d'échange J_1 et J_2 déduites du diagramme de phase.

Reprenant l'hypothèse utilisée pour décrire les propriétés à pression nulle (voir paragraphe 4) et par analogie avec certains composés anormaux du Cérium, Peña (1979) a interprété ses résultats par une augmentation de T_K sous pression ($T_K \sim 6 \text{ K}$ sous 8,3 kbar).

En ce qui concerne les propriétés de transport, seule la variation de la résistivité à l'ambiante était connue lorsque nous avons commencé notre étude. D'après Bucher et al. (1975), $\rho(300\text{ K})$ décroît linéairement de $-4,9\ \mu\Omega\text{cm/kbar}$ entre 0 et 43 kbar. Cette variation n'est pas incompatible avec une augmentation du nombre de porteurs dû au changement de valence mais un accroissement de la mobilité est également possible. Ces incertitudes nous ont incité à reprendre l'étude sous pression à plus basse température. Les résultats sont exposés au chapitre IX ainsi que dans la thèse de F. Lapière.

6 - NATURE DU MELANGE DE VALENCES DANS TmSe

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons utilisé à plusieurs reprises l'expression "*mélange homogène de valences*". Nous nous référons par là à une distinction introduite par Varma (1976) entre mélanges homogènes et hétérogènes, l'exemple le plus connu du second type étant Fe_3O_4 ou, parmi les composés de terres rares, Eu_3S_4 ou Sm_3S_4 .

Le caractère du mélange de valences dans TmSe est malheureusement ambigu du fait que les deux preuves les plus flagrantes d'un mélange homogène nous font défaut : le déplacement isomérique et la disparition du magnétisme à basse température. Historiquement, TmSe a d'abord été classé parmi les systèmes à mélange homogène de valences (Bucher et al., 1975; Campagna et al, 1974). Ce choix était en fait relativement arbitraire car aucun des résultats expérimentaux existant alors n'était incompatible avec un mélange hétérogène statique. Ce point de vue a été développé par Tournier et Holtzberg (1977) au Congrès de Rochester.

Cependant, les résultats obtenus par la suite font que le modèle statique est aujourd'hui peu plausible :

- il reposait initialement sur l'hypothèse d'une certaine concentration

- d'impuretés 2+ dans un composé essentiellement trivalent ; or on sait maintenant que cette concentration atteint environ 40 % dans les échantillons les plus stoechiométriques (donc avec la plus faible concentration de défauts) ;
- les mesures d'EXAFS de Launois et al. (1980) n'ont révélé qu'une seule distance entre thulium et premiers voisins sélénium, ce qui est difficilement compatible avec la présence de deux types de cations de rayons ioniques différents ;
 - l'état de valence moyen du thulium n'est pratiquement pas affecté lorsqu'on dilue le composé avec de l'yttrium jusqu'à des concentrations de l'ordre du pourcent. La valence intermédiaire apparaît donc comme une propriété intrinsèque de chaque ion de thulium ;
 - enfin, certaines propriétés anormales de TmSe (fluctuations rapides du moment magnétique, compressibilité...) présentent des analogies frappantes avec celles des composés classiques à mélange homogène de valences ;
 - il faut cependant noter que les arguments qui précèdent s'appliquent principalement au voisinage de la stoechiométrie. L'introduction d'un grand nombre de lacunes peut au contraire stabiliser certains thulium dans un état de valence entière par des effets d'environnement local.

L'autre possibilité à envisager est celle d'une fluctuation de valence activée thermiquement, du type Eu_3S_4 (là encore l'impossibilité de mesurer le déplacement isomérique nous prive d'un argument décisif). Un tel modèle expliquerait que la susceptibilité à basse température se présente comme une superposition de termes imputables aux états 2+ et 3+. Cependant, il ne semble pas qu'il puisse être appliqué à TmSe où la valence fractionnaire est intimement liée au couplage avec les états de la bande de conduction (si on localise tous les électrons, la valence est égale à 2). Expérimentalement, on n'observe d'ailleurs pas la conductivité en $\exp(-E_p/kT)$ caractéristique du processus d'activation dans Eu_3S_4 (Berkooz et al., 1968).

En définitive, l'hypothèse la plus vraisemblable demeure celle du mélange homogène. Elle n'exclut pas cependant des différences importantes par rapport aux systèmes habituels, notamment en ce qui concerne l'aspect magnétique des fluctuations en dessous de 100 K. Enfin, l'hypothèse d'une ségrégation des valences à très basse température, et notamment dans la phase ordonnée, ne peut être totalement exclue.

CHAPITRE VII

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré au dispositif de mesure de résistivité à très basse température que nous avons mis au point et utilisé pour notre étude de $TmSe$ et de ses composés avec l'yttrium. Nous présentons d'abord le montage cryogénique, puis le système de mesure proprement dit. Enfin, nous décrivons les techniques utilisées pour les expériences sous pression.

1 - CRYOSTAT A DILUTION

Ce type d'appareil est actuellement le seul à pouvoir produire des températures inférieures à 0,3 K en régime continu. Les meilleures performances actuelles se situent aux environs de 2 mK (Frossati 1978a, 1978b). Les réfrigérateurs à dilution étant aujourd'hui d'un usage assez répandu, nous ne reviendrons pas ici sur les principes de leur fonctionnement. Le lecteur intéressé trouvera les informations nécessaires dans le livre de Lounasmaa (1974) ou, pour les techniques développées au laboratoire, dans la thèse de G. Frossati (1978a).

L'appareil que nous avons construit n'étant pas destiné à atteindre des températures extrêmes, nous n'avons pas cherché à optimiser tous les différents paramètres, mais plutôt à reprendre un certain nombre de solutions éprouvées par ailleurs, en les adaptant à nos besoins. Sur ce point, nous avons très largement bénéficié de l'expérience acquise au laboratoire par le groupe composé de G. Frossati, H. Godfrin, B. Hébral, G. Schumacher et D. Thoulouze. Nous avons travaillé à partir d'un montage existant construit par A. Berger et P. Haen, dont nous avons entièrement reconstruit la partie froide ($T < 1$ K) afin d'améliorer ses performances cryogéniques et surtout les conditions expérimentales pour les mesures de transport.

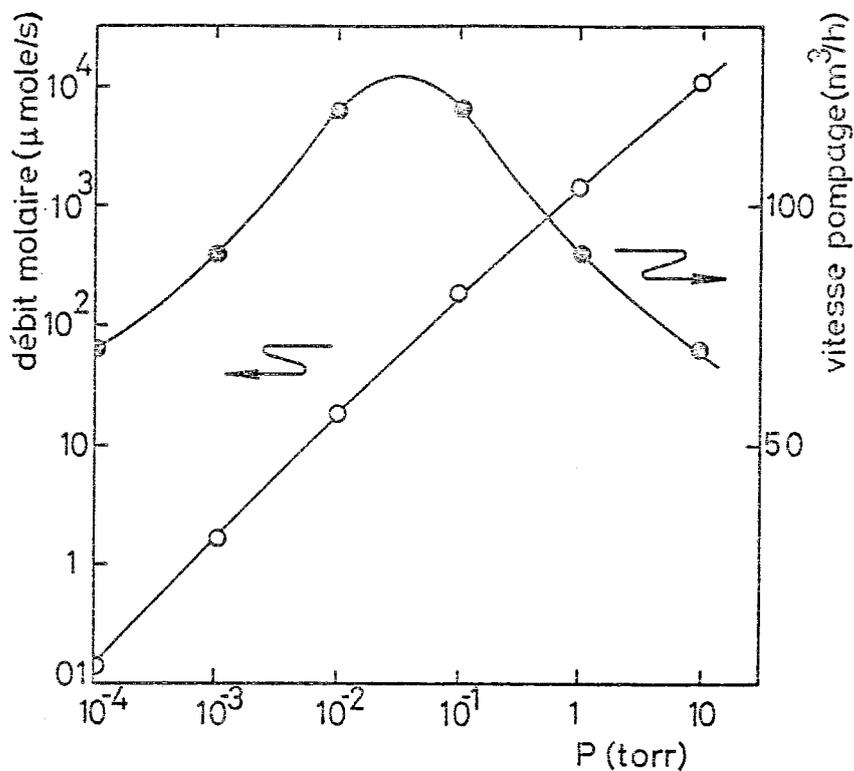


Figure VII-1
Caractéristiques du groupe de pompage ³He

L'appareil est supporté par un montage antivibratoire constitué d'un bloc de béton pesant environ une tonne, posé sur des amortisseurs prévus pour couper les fréquences inférieures à ~ 10 Hz. Tous les tuyaux arrivant au cryostat comportent des liaisons souples afin de réduire les vibrations transmises depuis les différents groupes de pompage. La circulation du mélange est assurée par une pompe de type Roots (Alcatel MIV350) et une pompe primaire hermétique à deux étages (Alcatel 2030 H). La caractéristique nominale de ce groupe est montée sur la figure VII-1. Il autorise des débits importants et son utilisation est plus simple que celle des systèmes comportant un booster ou des pompes à vapeur de mercure. En contrepartie, il requiert, à débit égal, une pression d'aspiration -et donc une température d'évaporateur- plus élevée que le booster. En pratique, cette limitation ne constitue pas un obstacle sérieux au moins jusqu'à 10 mK.

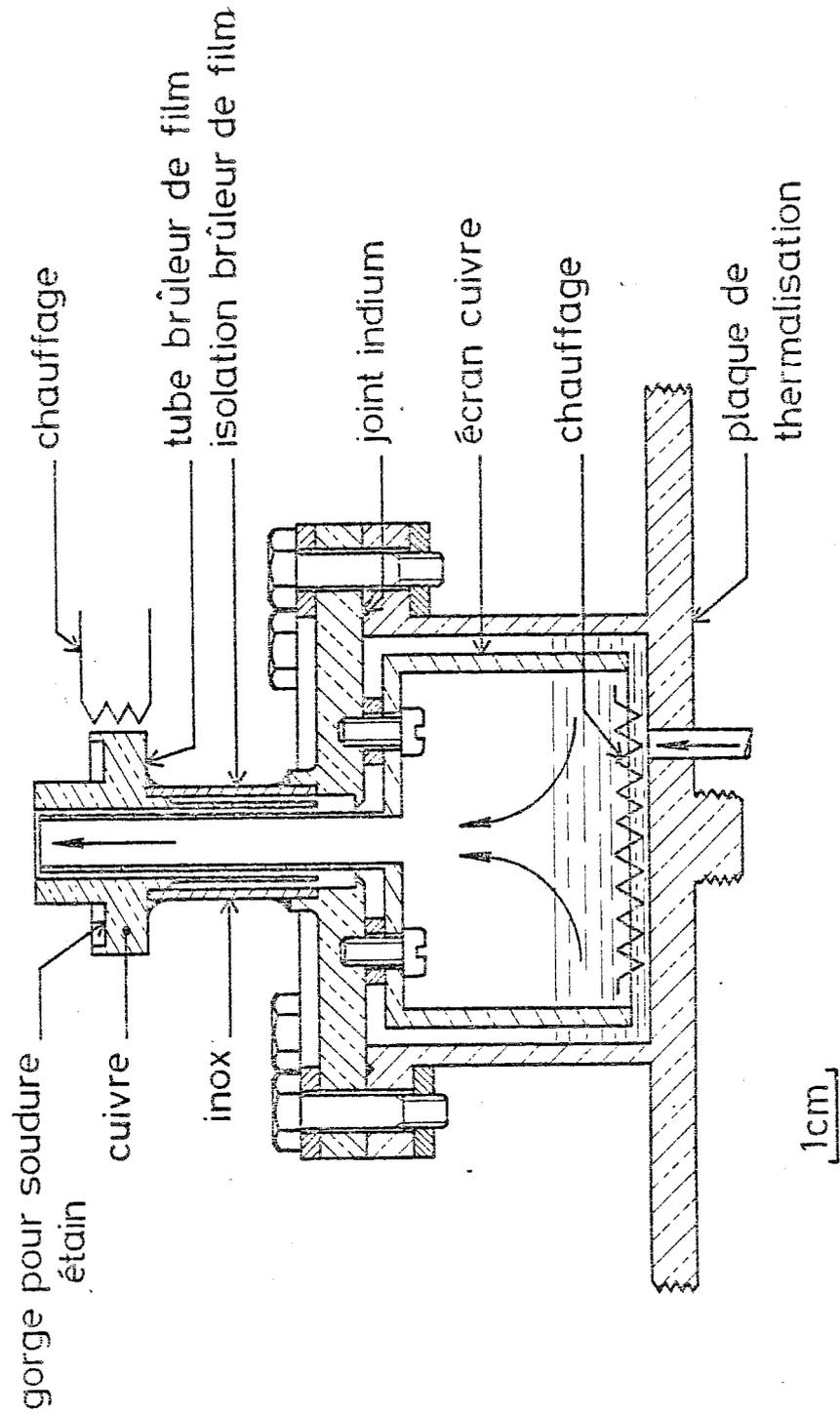


Figure VII-2
Schéma de l'évaporateur

1.1 - L'étage dilution

a) L'évaporateur

C'est une boîte cylindrique en cuivre de 40 cm³ (fig. VII-2). Il est démontable grâce à un joint d'indium, et se prolonge par une plaque qui sert à la thermalisation des différents circuits et supporte un écran de cuivre entourant toute la partie froide de l'appareil. L'élément le plus important est le brûleur de film dont la conception doit concilier une grande section de pompage (fort débit) et une limitation efficace de la remontée du film d'hélium 4 superfluide. Nous avons adopté une géométrie étudiée par Frossati (1978a), qui minimise la perte de charge à l'aspiration tout en maintenant la proportion d'hélium 4 circulé à un niveau faible pour les débits usuels. Le chauffage du coupe-film est assuré par une jauge de contrainte collée sur l'extérieur de l'élément en cuivre. L'évaporateur comporte en outre une résistance de chauffage en constantan immergée dans l'hélium liquide qui apporte le complément d'énergie pour les débits supérieurs à l'optimum du coupe-film. Les performances d'un évaporateur de ce type sont représentées sur la figure VII-3*.

La récupération des frigories de la phase diluée s'effectue dans une série d'échangeurs de chaleur qui assurent le prérefroidissement de l'hélium 3 entrant.

b) L'échangeur tubulaire

- Le canal "dilué" (extérieur) est constitué par un tube de cuivre-nickel de 4 mm de diamètre intérieur, long d'environ 2 m et enroulé en hélice.

- Le canal "concentré" se compose d'environ 1 mètre de tube de cuivre-nickel ($\phi = 0,2-0,4$ mm) faisant office d'impédance secondaire, et de 6 mètres de tube de laiton recuit ($\phi = 1,5-2$ mm). Tous deux sont bobinés en hélice sur un diamètre de 2 mm, puis introduits à l'intérieur du canal dilué.

*Je remercie J.L. Genicon de m'avoir fourni ces résultats.

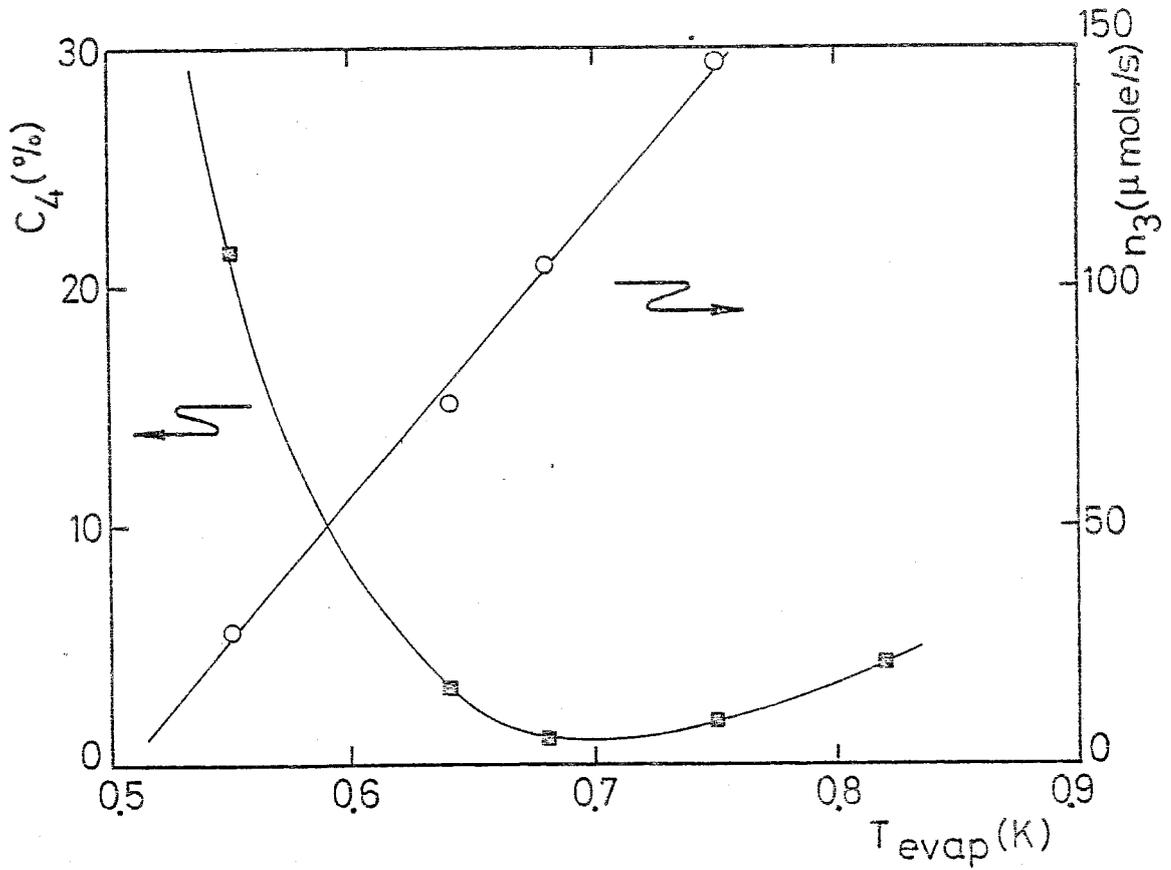


Figure VII-3
Performances d'un évaporateur du type représenté sur la figure VII-2.

La température à la sortie de cet échangeur est d'environ 15 mK pour un débit de 70 $\mu\text{moles/s}$.

c) L'échangeur continu à poudre d'argent fritté

C'est un type d'échangeur original qui a été mis au point au laboratoire par G. Frossati (1978a et b). Les deux phases, concentrée et diluée, circulent à contre-courant de part et d'autre d'une feuille d'argent de 0,05 mm d'épaisseur. Sur chaque face de cette feuille, on fritte de la poudre d'argent, dont la surface spécifique vaut environ

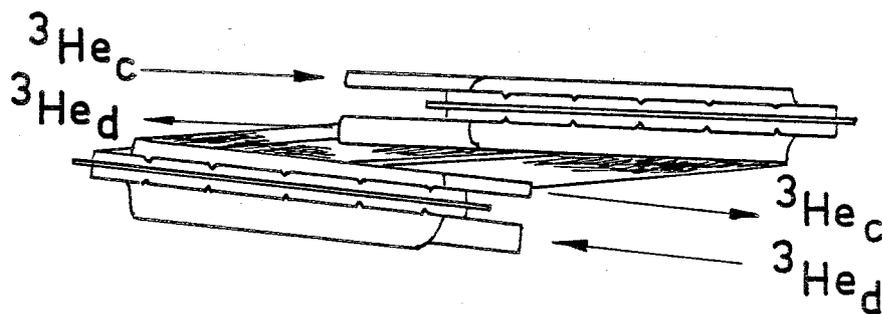
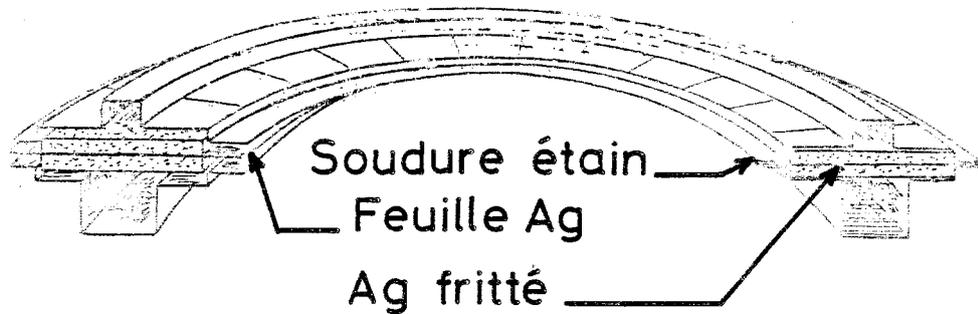


Figure VII-4

Schéma d'un échangeur à poudre d'argent frittée (d'après Frossati 1978a).

0,1 m²/g (poudre Lyon-Allemand). L'ensemble est enfermé entre deux demi-boîtes circulaires en laiton (voir figure VII-4) où des canaux de section convenable ont été ménagés pour la circulation des liquides. L'étanchéité est assurée par des soudures à l'étain. Frossati a montré que ces échangeurs ont un comportement proche de celui d'un échangeur continu.

L'échangeur qui équipe notre cryostat offre une surface d'échange nominale de 3 m² pour une longueur de canal de 22 cm. Les sections des canaux valent 25 mm² pour la phase diluée et 4 mm² pour la phase concentrée. Avec cet échangeur, nous avons atteint une température minimale inférieure à 8 mK pour un débit de 60 μmoles.

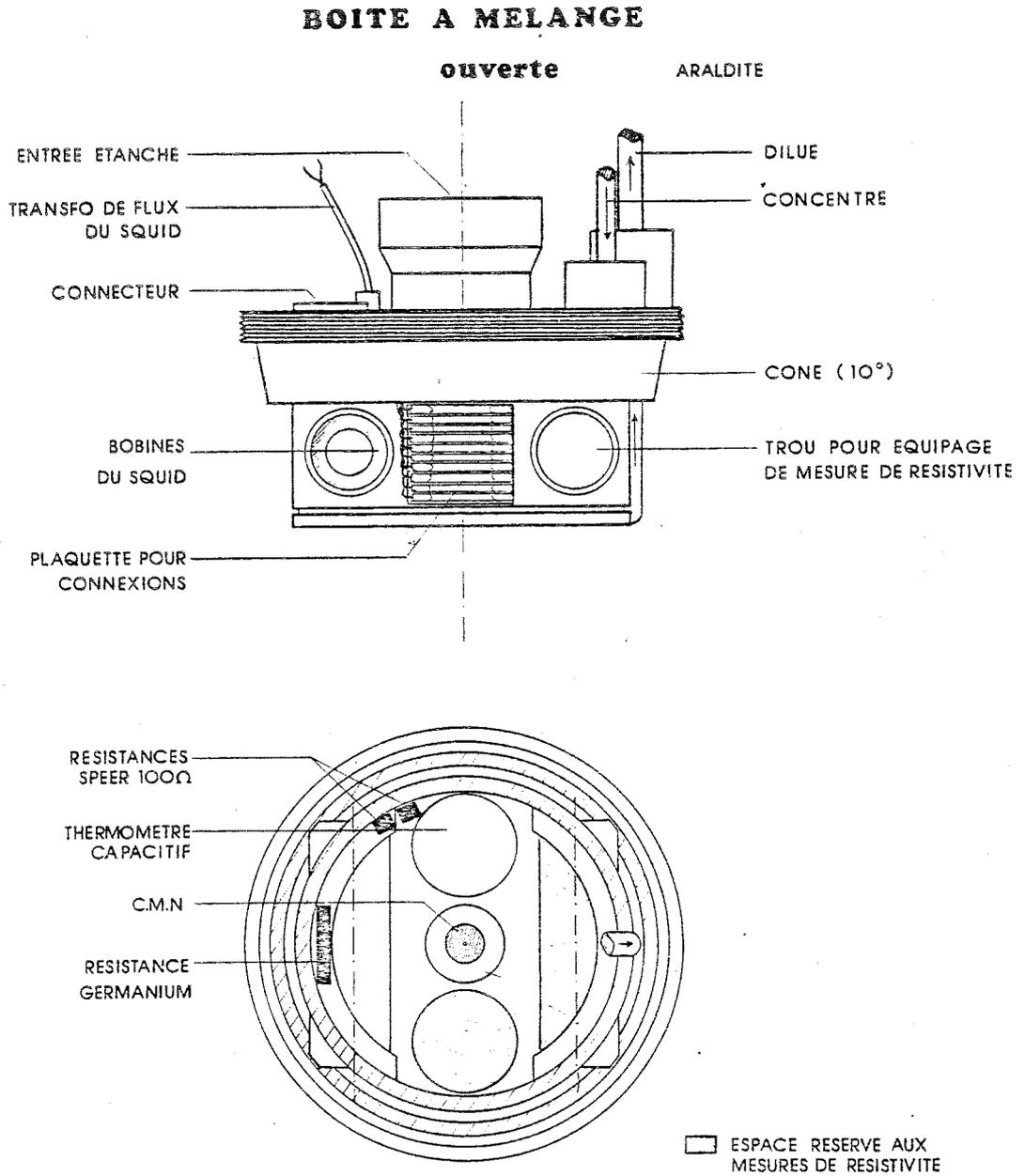


Figure VII-5
Schéma de la boîte à mélange

1.2 - L'espace de mesure

a) Description

A l'exception des expériences sous pression, toutes nos mesures ont été effectuées à l'intérieur de la boîte à mélange du cryostat et plus précisément dans la phase diluée $^3\text{He}-^4\text{He}$. Cette boîte, de forme cylindrique, a été entièrement fabriquée en résine epoxy (Araldite) polymérisée à chaud. Son volume utile est d'environ 60 cm^3 . Les différents éléments ont été usinés dans des rondins du commerce (Araldite Sames, Grenoble) et assemblés à l'aide de résine liquide (Araldite D CY 230 - Cyba Geigy). Les jonctions entre la boîte et les tubes de Cu-Ni provenant du dernier échangeur ont été réalisées à l'aide de résine Stycast 2850 F T (Emerson and Cumming Inc.).

L'accès à l'intérieur de la boîte à mélange s'effectue soit à travers le chapeau de la boîte par deux bouchons coniques enduits de graisse Apiezon, soit en démontant le fond et les parois latérales au niveau du grand bouchon $\phi 62 \text{ mm}$ pour dégager entièrement le porte-échantillon. Ce dernier est représenté sur la figure VII-5.

b) Thermométrie

- Au-dessus de $1,3 \text{ K}$, la thermométrie primaire est donnée par la tension de vapeur de l'hélium 4 du bain principal. Nous disposons également d'une résistance de germanium étalonnée, située dans la boîte à mélange.

- En dessous de $1,3 \text{ K}$, la température est déduite de la susceptibilité magnétique d'un sel de CMN, mesurée par une technique d'inductance mutuelle. La pente de Curie et le terme constant de la loi $M = \frac{a}{T} + b$ sont déterminés entre $1,3 \text{ K}$ et le point λ par référence à la tension de vapeur de l'hélium 4. Afin de minimiser les écarts de température entre ce thermomètre et les échantillons mesurés, nous l'avons placé sur l'axe de la boîte et au même niveau que ceux-ci. Nous avons également pris

soin de répartir la résistance de chauffage en constantan sur tout le périmètre du porte-échantillon au voisinage de la séparation de phase pour éviter une surchauffe locale du liquide.

Plusieurs thermomètres secondaires sont également disposés dans la boîte : deux résistances de carbone Speer 100 Ω coupées (pouvant piloter une régulation de température) et un condensateur en Kapton à électrodes d'argent évaporées (Frossati 1978a) pour les stabilisations sous champ magnétique.

2 - SYSTEME DE MESURE

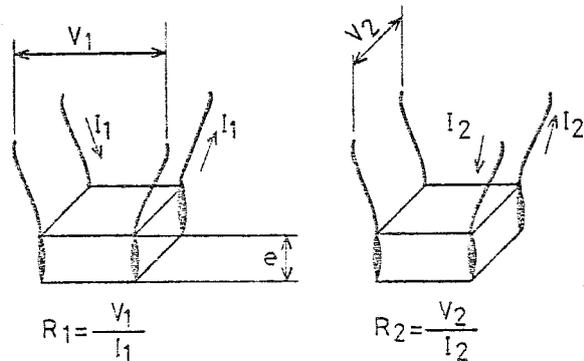
2.1 - Méthode de mesure

Toutes les mesures de résistivité exposées dans ce mémoire ont été réalisées par une méthode à 4 fils en courant alternatif basse fréquence . En raison de la forme des échantillons (petits monocristaux parallélépipédiques de dimensions généralement inférieures au millimètre) nous avons utilisé la méthode dite de Van der Pauw (1958). Celle-ci s'applique en principe à des échantillons lamellaires mais elle reste valable dès lors que la forme des lignes de courant est constante sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

L'idée est de s'affranchir du facteur géométrique de l'échantillon en effectuant deux mesures de résistance (R_1 et R_2) avant et après permutation d'un fil de courant et d'un fil de tension (figure VII-6).

$$\rho = 2,26 \times (R_1 + R_2) \times f(R_1/R_2)$$

Figure VII-6
Méthode de Van der Pauw.



On obtient alors directement la résistivité par la formule :

$$\rho = \frac{\pi e}{\text{Log}2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (\text{VII-1})$$

où f est donnée par l'équation implicite :

$$\text{ch} \left[\frac{x-1}{x+1} \times \frac{\text{Log}2}{f(x)} \right] = \frac{1}{2} \exp \left[\frac{\text{Log}2}{f(x)} \right] \quad (\text{VII-2})$$

En récrivant (VII-1) sous la forme :

$$\rho = \frac{\pi e}{2\text{Log}2} \phi(R_1/R_2) R_1 \quad (\text{VII-3})$$

avec
$$\phi(x) = \frac{x+1}{x} f(x),$$

on voit que si le rapport R_1/R_2 est indépendant de la température, ce qui doit être le cas pour un échantillon parfaitement homogène à basse température, $\rho(T)$ est bien proportionnel à l'une quelconque des deux grandeurs mesurées $R_1(T)$ ou $R_2(T)$. En pratique, on observe des variations du rapport R_1/R_2 pouvant aller jusqu'à 10 % entre 4,2 K et les très basses températures.

2.2 - Montage des échantillons

Les contacts sont réalisés à l'aide de fils de cuivre de 0,05 mm soudés à l'indium suivant quatre arêtes opposées de l'échantillon. Celui-ci est monté sur une plaquette d'araldite chargée à la fibre de verre, qui est ensuite introduite dans l'un des emplacements du porte-échantillon prévus à cet effet. Les circuits électriques sont constitués de fil supraconducteur (NbTi) jusqu'au bain d'hélium 4 et de fil de cuivre de 0,07 mm entre 4,2 K et l'ambiante. On peut ainsi mesurer jusqu'à 5 échantillons dans une même expérience.

2.3 Electronique

Le pont de mesure en courant alternatif est d'un modèle

spécialement conçu pour les faibles résistances ($10^{-8} \Omega$ à 100Ω). Il a été mis au point par le Service Electronique du C.R.T.B.T. Une version commerciale est maintenant disponible (Schaefer Techniques, Nozay). Cet appareil travaille suivant une méthode 4 fils afin de rendre négligeables les erreurs dues à la résistance des fils de liaison. Le choix d'une mesure en courant alternatif élimine ces problèmes de fem thermoélectriques et permet de bénéficier de la très haute sensibilité des amplificateurs à basse fréquence.

Grâce à la sensibilité très élevée ($0,4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$), on peut travailler à de très faibles niveaux de courant, ce qui est déterminant pour les mesures à très basse température (voir paragraphe suivant). En plaçant certains éléments à basse température dans le bain à $4,2 \text{ K}$, nous avons encore pu accroître la sensibilité de près d'un facteur 10. Cependant, cette technique n'a pas été utilisée pour les expériences que nous présentons ici car elle nécessiterait la construction de commutateurs à froid pour les mesures en Van der Pauw.

2.4 - Procédure expérimentale

Les courbes $\rho(T)$ sont tracées par une succession de paliers de température. En pratique, on mesure à chaque équilibre les valeurs des différents thermomètres et les deux "résistances" R_1 et R_2 pour chacun des échantillons placés dans la boîte à mélange. Il est essentiel d'éviter les gradients thermiques entre l'échantillon mesuré et les thermomètres. La bonne conductivité thermique de la phase diluée est un élément favorable. En revanche, la résistance de Kapitza à l'interface hélium-échantillon a un effet catastrophique à très basse température, compte tenu de sa dépendance en $1/T^3$ et de l'existence d'une dissipation par effet Joule dans l'échantillon lui-même et dans les contacts. Il convient donc d'adapter le courant de mesure en conséquence à chaque température, tout en conservant un maximum de sensibilité. Nous avons procédé de la façon suivante :

- 1) effectué les mesures au-dessus de 100 mK , là où les problèmes de surchauffe de l'échantillon sont peu critiques ;

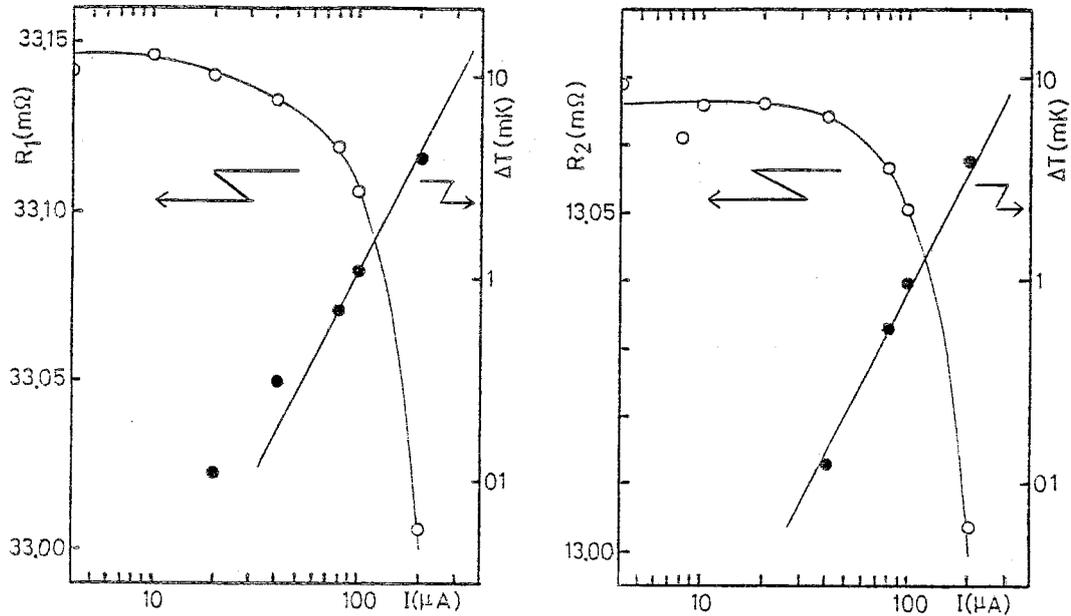


Figure VII-7

Exemple de courbes d'échauffement à 100 mK en fonction du courant de mesure pour un même échantillon de TmSe dans les deux positions de Van der Pauw.

- 2) en utilisant l'échantillon lui-même comme thermomètre, tracé la courbe d'échauffement en fonction du courant de mesure à une température T_0 de l'ordre de 100 mK (fig. VII-7) et déduit la valeur optimale de i à cette température ;
- 3) effectué les mesures à $T < T_0$ en faisant en sorte que l'échauffement relatif $\frac{\Delta T}{T}$ reste constant à chaque température. La valeur de i à adopter est alors donnée par :

$$i(T) = i(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \sqrt{R_0 / R(T)} \quad (\text{VII-4})$$

en supposant que la dissipation par effet Joule se fait essentiellement dans l'échantillon.

Sous sa forme actuelle, cet appareillage nous a permis de mesurer tous nos échantillons dans de bonnes conditions jusqu'à 15 mK, et même en dessous pour certains d'entre eux.

- Pour repousser cette limite, on peut agir dans deux directions:
- diminuer le courant de mesure, ce qui nécessite d'améliorer la sensibilité de l'appareil, soit en plaçant une partie du circuit à basse température, soit en utilisant une technique entièrement différente, SQUID ou hacheur supraconducteur par exemple ;
 - améliorer le couplage entre l'échantillon et la phase diluée : ceci peut être réalisé assez simplement, dans le cas d'un échantillon métallique tréfilé, en le thermalisant (par soudure, serrage, etc...) sur une pièce en cuivre ou en argent fritté pour augmenter la surface d'échange. En revanche le problème est beaucoup plus difficile à résoudre dans le cas de nos échantillons. Une tentative pour les thermaliser à travers les fils de mesure, en soudant ceux-ci sur de petits blocs d'argent fritté, n'a pas produit de résultats appréciables, sans doute à cause de la faible section de ces fils et de la présence de plusieurs soudures supraconductrices sur le chemin thermique.

2.5 - Champ magnétique

Afin de pouvoir effectuer des mesures de magnéto-résistance ou d'effet Hall à très basse température, nous avons équipé notre appareil d'une petite bobine supraconductrice placée dans le bain d'hélium 4 et centrée sur la boîte à mélange. Cette bobine a été calculée par J.C. Vallier (Service National des Champs Intenses) et permet de créer un champ allant jusqu'à 7 kOe pour un courant de 32 A. Pour nous affranchir des effets de magnéto-résistance des thermomètres de carbone, nous avons installé une sonde capacitive (voir paragraphe 1.2) pour piloter la régulation de température sous champ magnétique.

3 - MESURES SOUS PRESSION

3.1 - La cellule de pression

C'est une enceinte en cuivre-beryllium frettée de type "clamp"

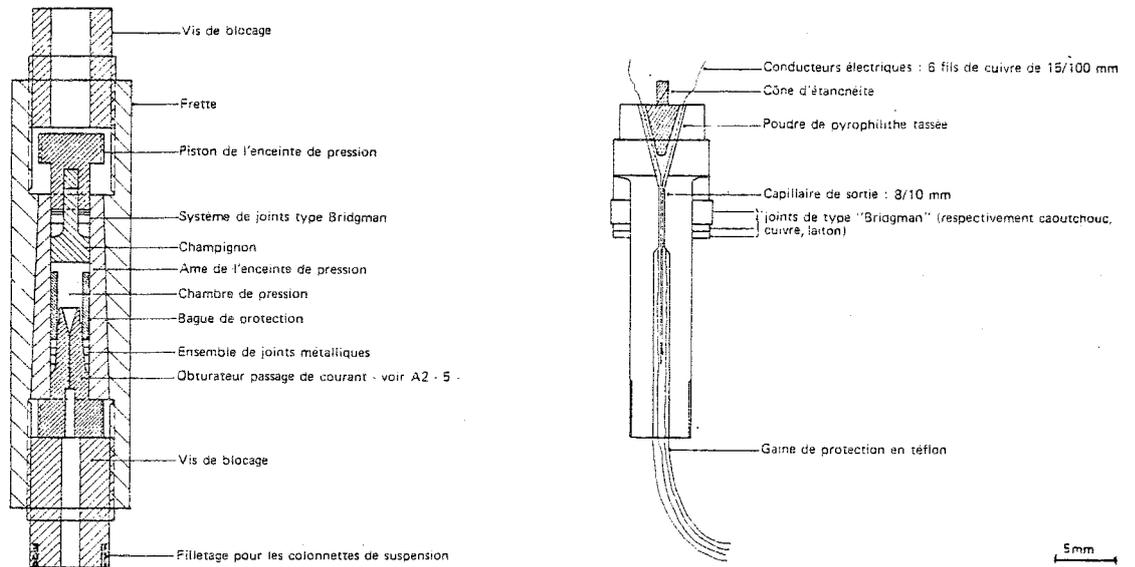


Figure VII-8
 Coupes de la cellule de pression et de l'obturateur (Ribault 1977).

qui nous a été prêtée par M. Ribault (Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay). Une description complète en est donnée dans un article publié antérieurement (Ribault 1977) ; nous en avons extrait les schémas de la figure VII-8. La cavité cylindrique contenant l'échantillon est remplie d'un mélange méthyl-2-butane (5 volumes) méthyl-3-pentane (1 volume) qui se solidifie à basse température avec une variation progressive de sa viscosité. La pression est appliquée par l'intermédiaire de deux pistons opposés, l'étanchéité étant assurée par des joints de type "Bridgman".

Les fils de mesure sortent de la cellule par des passages coniques remplis de poudre de pyrophyllite. La pression peut être déter-

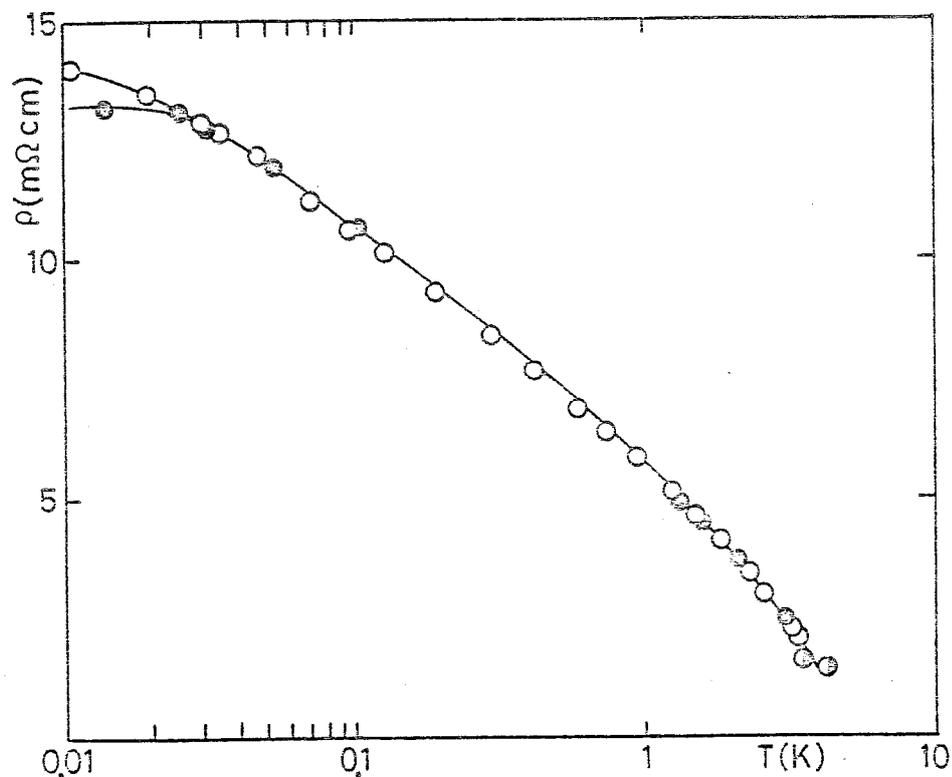


Figure VII-9

Comparaison des courbes de résistivité d'un échantillon de TmSe placé à l'intérieur de la boîte à mélange (○) ou dans la cellule de pression (●).

minée jusqu'à 77 K à l'aide d'une jauge de manganin placée à l'intérieur de l'enceinte. La solidification du liquide s'accompagne d'une chute de pression d'environ 2 kbar. Dans nos expériences, nous avons atteint une pression maximale de 6 kbar à basse température.

3.2 - Réalisation des expériences

Une fois mise en pression, la cellule est suspendue à la boîte à mélange du cryostat à dilution. La liaison s'effectue par vissage

sur une tige de cuivre filetée qui sort de la boîte à mélange à travers un passage étanche en Stykast. L'autre extrémité de cette tige porte une série de disques d'argent fritté assurant le couplage thermique avec la phase diluée ^3He - ^4He . La température est mesurée dans la boîte à mélange : nous avons vérifié par une expérience préliminaire à $P = 0$ sur un échantillon bien connu et à fort $d\rho/dT$ (éch. 1 du chap. VIII) que l'écart de température entre échantillon et thermomètre reste négligeable jusqu'à 30 mK (fig. VII-9) ; pour les pressions supérieures, on suppose que les conditions de l'échange thermique ne changent pas sensiblement.

C H A P I T R E VIII

RESISTIVITE DE TmSe DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE

Nous avons déjà signalé brièvement au chapitre VI la variation anormale de la résistivité électrique de TmSe, et notamment la remontée continue observée entre l'ambiante ($\rho \sim 200 \mu\Omega\text{cm}$) et T_N ($\rho \sim 1500 \mu\Omega\text{cm}$). Les résultats présentés au Congrès de Rochester par Walsh et al. (1977) et Berger et al. (1977) ont montré pour la première fois l'existence d'un saut brutal de la résistivité à la température de Néel ($T_N \sim 3,5 \text{ K}$), qui n'avait pas été observé dans les premières mesures de Bucher et al. (1975). En dessous de 100 mK, Berger et al. ont observé une saturation progressive de la courbe $\rho(T)$ à des valeurs proches de $4500 \mu\Omega\text{cm}$. Une résistivité aussi forte était très difficile à comprendre dans le modèle proposé (impuretés Kondo de Tm^{2+} occupant des sites à faible champ moléculaire dans une matrice ordonnée (AF) de Tm^{3+}Se). Par ailleurs, on ignorait si ce comportement était d'origine intrinsèque ou s'il était dominé à basse température par les défauts résiduels résultant des écarts à la stoechiométrie.

C'est pourquoi nous avons entrepris des mesures systématiques sur les composés Tm_xSe en fonction de la composition. Une étude similaire a été menée à Zürich (Batlogg et al., 1977b) mais, à l'exception d'un seul échantillon, les mesures n'ont pas été effectuées en dessous de 2 K.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié cinq échantillons de Tm_xSe , pour x compris entre 0,993 et 0,790. Dans le tableau VIII-1, nous avons regroupé un certain nombre de renseignements relatifs à chacun d'entre eux ; les

Tableau VIII-1
Caractéristiques des différents échantillons de Tm_xSe

Echantillon	Référence du lot	x	a_0 Å	$\rho(300\text{ K})$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho(4,2\text{ K})$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	T_N K
1	76-I-80	0,993	5,712	217±7	1480	3,46
2	77-I-9	0,991	5,709	211±6	1155	3,33
3	75-II-92	0,970	5,684	192±9	768	1,8
4	76-I-70	0,935	5,665	182±9	472	2,5
5	75-I-98	0,790	5,625	174±15	135	2,2

mesures correspondantes ont été effectuées soit sur l'échantillon lui-même, soit sur un morceau adjacent.

Le résultat essentiel des mesures de résistivité entre l'ambiante et 4,2 K (figure VIII-1) est la rapide décroissance de la pente $-\frac{d\rho}{d\text{Log}T}$ lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie ; l'échantillon 5 ($x = 0,790$) présente même une dépendance en température de type métallique. Cet effet est reflété par les valeurs de $\rho(4,2\text{ K})$ indiquées dans le tableau VIII-1.

Nos résultats entre 8 mK et 4,2 K sont présentés sur la figure VIII-2. Pour la clarté du dessin, les courbes correspondant aux échantillons les plus trivalents ont été retracées avec une échelle différente à la partie inférieure de la figure. Les échantillons 1 et 2 présentent tous deux un saut très marqué à T_N (voir encart), suivi d'une remontée jusqu'aux plus basses températures ; à 10 mK, la résistivité "résiduelle" ρ_0 vaut respectivement 5,7 et 14,0 $m\Omega\cdot\text{cm}$. Pour l'échantillon le plus stoechiométrique (éch. 1), la résistivité augmente donc de près d'un ordre de grandeur entre T_N et 10 mK.

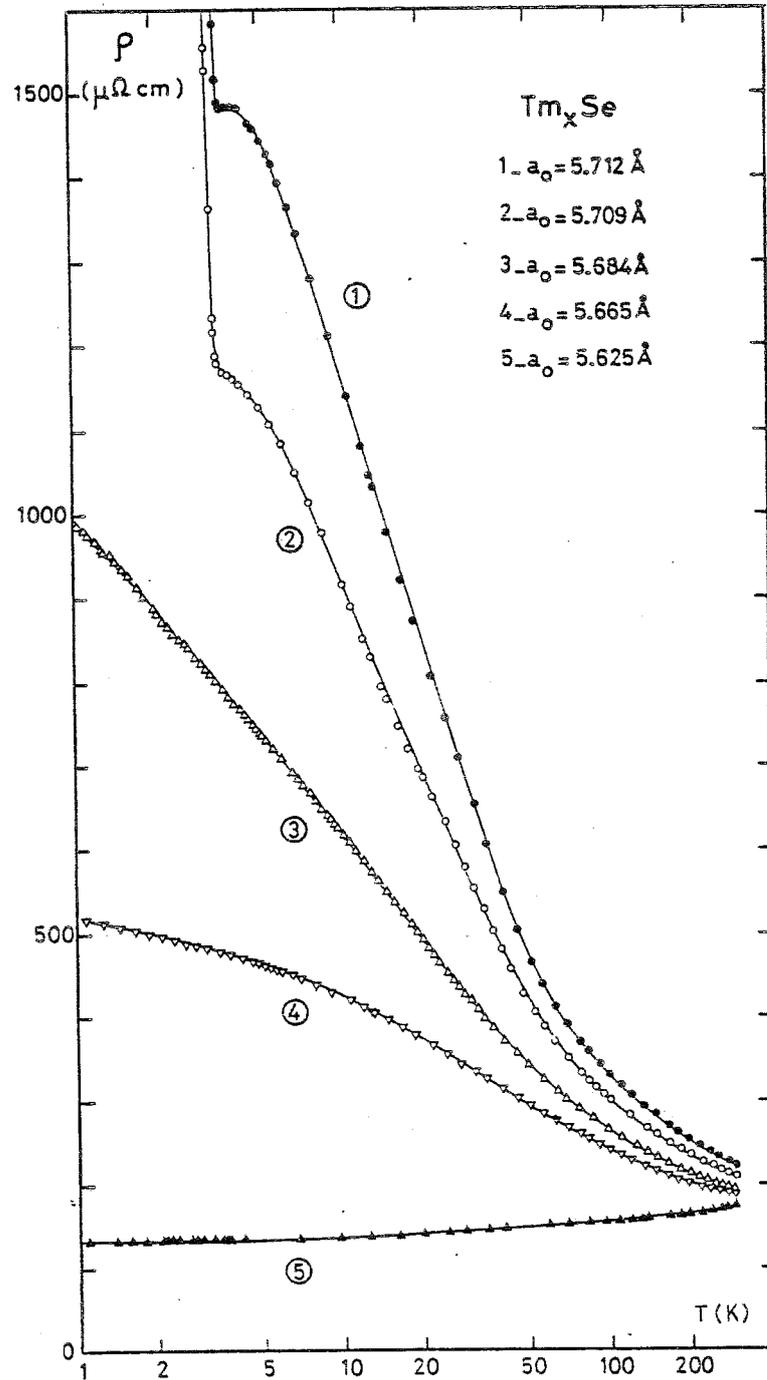


Figure VIII-1
 Résistivité des composés Tm_xSe dans la phase para-
 magnétique (Lapierre 1980).

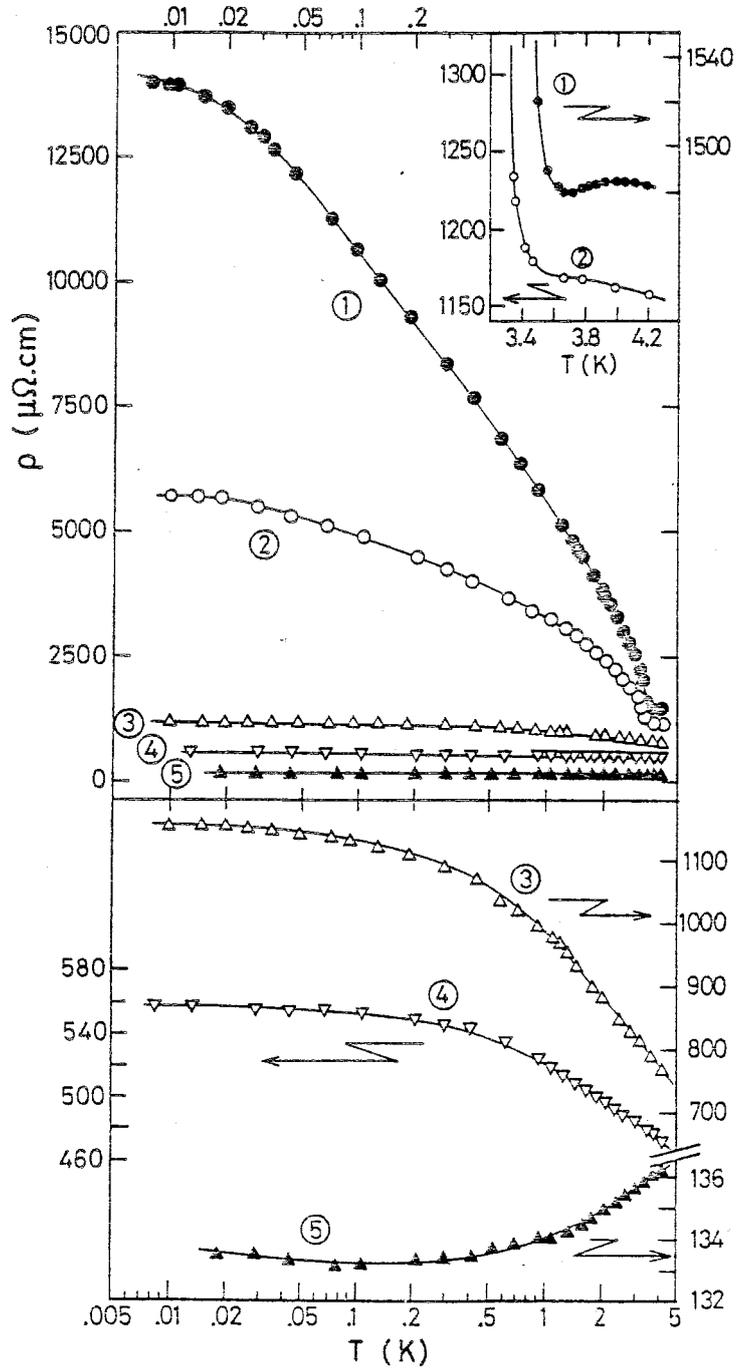


Figure VIII-2
 Résistivité des composés Tm_xSe à très basse température. La numérotation des échantillons est celle du tableau VIII-1.

Lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie, le saut à T_N disparaît progressivement et la remontée totale dans la phase antiferromagnétique n'est plus que de 20 % et 10 % dans les échantillons 3 et 4 respectivement. De plus, une saturation est pratiquement atteinte dès 0,1 K (1200 et 560 $\mu\Omega\text{cm}$ resp.). Dans l'échantillon 5 enfin, la résistivité décroît en dessous de 4,2 K et semble passer par un léger minimum vers 0,1-0,2 K ; les valeurs ($\sim 150 \mu\Omega\text{cm}$) sont voisines de celles qu'on observe dans un séléniure métallique comme Gd^{3+}Se (Hauger et al., 1976).

Les deux résultats les plus importants sont donc :

- la très forte valeur de la résistivité ρ_0 à 10 mK dans l'échantillon 1 :
 $\rho_0 \sim 14 \text{ m}\Omega\text{cm}$;
- la réduction spectaculaire de ρ_0 produite par de très faibles écarts à la stoechiométrie : plus d'un facteur 2 entre $\text{Tm}_{0,993}\text{Se}$ et $\text{Tm}_{0,991}\text{Se}$.
Ce dernier point est illustré par la figure VIII-3 où ρ_0 est porté en fonction du paramètre de maille a_0 .

La courbe suggère qu'un échantillon un peu plus stoechiométrique présenterait une résistivité encore bien supérieure.

Nous arrivons donc à la conclusion que la conductivité de TmSe antiferromagnétique ne peut pas être de type métallique. On peut estimer la valeur maximale possible de la résistivité pour un système métallique (Mott, 1974a) en écrivant que le libre parcours moyen de l'électron est égal à la distance interatomique a . A un facteur près de l'ordre de l'unité, on trouve $\rho \approx \frac{3\pi a}{e^2}$, soit environ 0,5 $\text{m}\Omega\text{cm}$ dans le cas de TmSe . Expérimentalement, le brusque changement de régime observé à T_N indique que la transition de l'état "métallique" ($\rho \sim 1,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$!) à l'état isolant coïncide avec l'apparition de l'ordre antiferromagnétique. La liaison étroite qui existe entre l'ordre magnétique et la structure électronique est confirmée par la chute de résistivité extrêmement brutale qui survient au passage de la transition métamagnétique (Walsh et al., 1977 ; Haen et al., 1977).

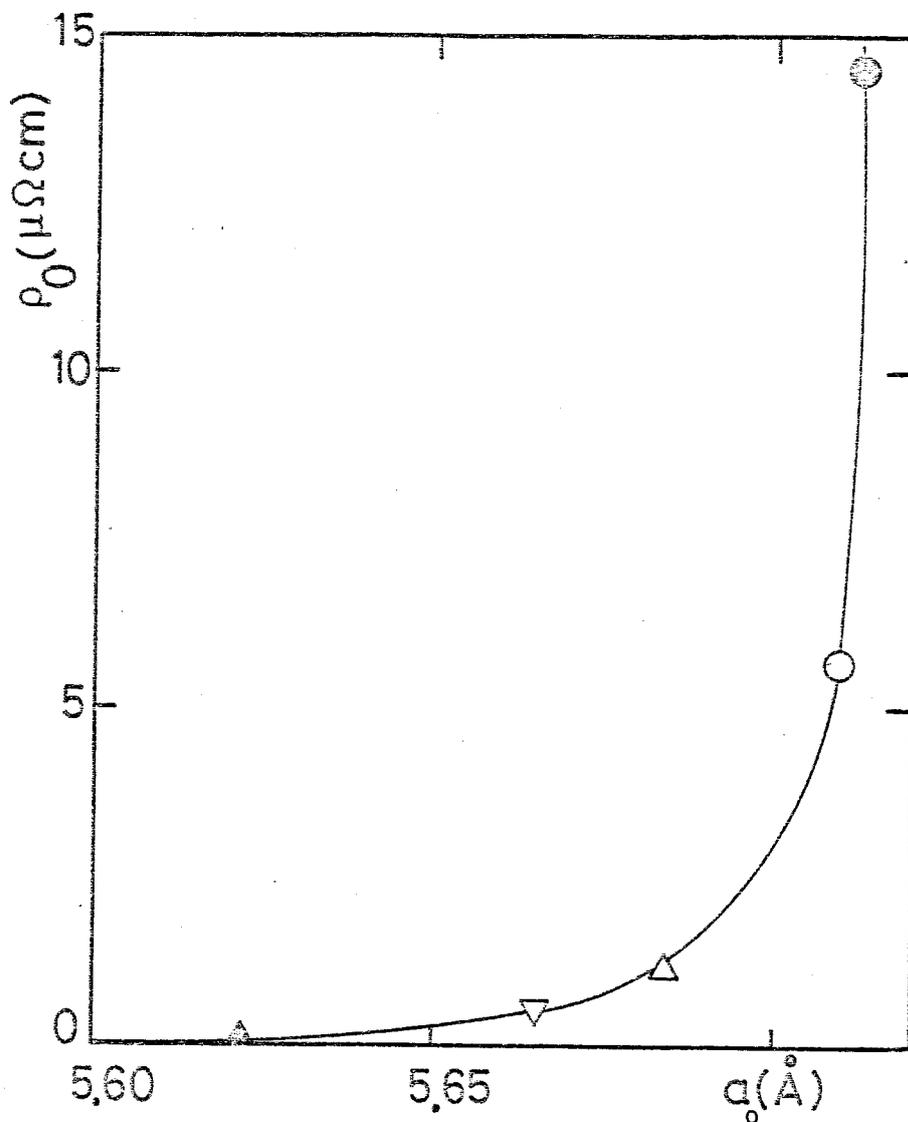


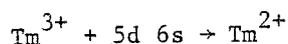
Figure VIII-3
Résistivités à 10 mK des cinq échantillons étudiés en fonction du paramètre de maille.

Un autre argument dans ce sens nous est donné par les résultats de chaleur spécifique de Berton et al. (1980) qui indiquent un très fort terme linéaire en température ($\gamma \sim 300 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$) dans la phase paramagnétique et sa disparition (ou au moins sa très forte réduction) en dessous de la température d'ordre.

Nos résultats ont suscité des travaux théoriques sur le modèle de "réseau Kondo". Nous allons maintenant tenter de dégager les premières possibilités d'interprétation et montrer les perspectives ouvertes par cette nouvelle approche.

2 - DISCUSSION DES RESULTATS

La première explication qui vient à l'esprit est une *transition de valence* induite par la température comme il en existe par exemple dans les systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ pour $x \sim 0,2$ (Jayaraman et al., 1975). Autrement dit, on pourrait concevoir dans TmSe une transition d'un état de valence intermédiaire ($T > T_N$) vers l'état divalent du thulium ($T < T_N$), qui correspondrait bien à un piégeage de l'électron itinérant *sd* conformément à la relation



Une telle transition devrait s'accompagner d'une importante *dilatation* du réseau conformément aux rayons ioniques attribués à chaque configuration. Expérimentalement, Batlogg et al. (1977b) ont mis en évidence au contraire une faible *contraction* du réseau (fig. VI-14 p.119), ce qui exclut cette interprétation.

2.1 Le double échange

Andres et al. (1978) ont proposé un modèle qualitatif pour rendre compte de la résistivité de TmSe dans l'état ordonné : ils supposent que, par suite des règles de Hund, le spin de 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. Ce modèle repose sur des idées avancées par Varma (1979) concernant l'importance du mécanisme de *double échange* (De Gennes, 1960) dans TmSe. Outre qu'un

tel modèle semble mieux adapté au cas hétérogène (type Eu_3S_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. VI), 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 et ceux de Haen et al. (1977) indiquent au contraire que la résistivité chute peu, avant la transition métamagnétique. De plus, la divergence de la résistivité à très basse température (fig. VIII-2) 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.

Nous pensons donc que l'explication de ces phénomènes doit être cherchée dans une autre direction. Expérimentalement, le point fondamental est la coïncidence de la transition électronique avec l'apparition de l'ordre magnétique.

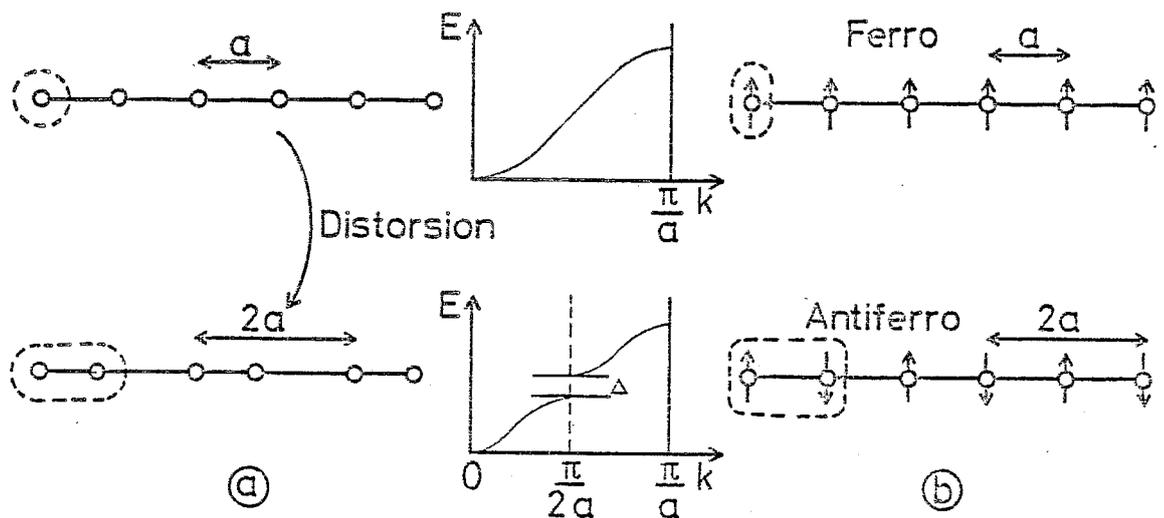


Figure VIII-4

Illustration de l'ouverture d'un gap dans le modèle de Slater pour un réseau unidimensionnel. a) : analogie avec une distorsion cristalline. b) : isolant antiferromagnétique.

2.2 Le modèle de Slater

Les rapports qui existent entre ordre magnétique et conductivité électronique font l'objet d'un débat déjà ancien dans la théorie des transitions métal-isolant (Adler, 1968 ; Mott et Zinamon, 1970). Ce problème a été abordé pour la première fois par Slater en 1951. Celui-ci a supposé que le caractère isolant de certains de métaux de transition comme NiO ou MnO pouvait résulter d'un dédoublement des bandes dû à l'antiferromagnétisme : de la même façon qu'une distorsion cristalline qui double le nombre de molécules par maille (fig. VIII-4a) ouvre un gap dans la structure de bande au bord de la zone de Brillouin réduite, l'ordre antiferromagnétique (fig. VIII-4b) peut produire un effet analogue par doublement de la maille *magnétique*.

En effet, pour un électron de spin +, l'énergie potentielle Hartree-Fock sera plus faible sur les atomes qui ont un spin + que sur ceux qui ont un spin -, ce qui fait apparaître deux sous-bandes : la sous-bande de plus basse énergie correspondra donc (toujours pour un spin +) à des fonctions d'onde concentrées sur les atomes à spin +. Les deux sous-bandes sont séparées par un gap de l'ordre de U.

Cette description appelle quelques commentaires :

- pour que le système soit isolant, il est indispensable (à moins de supposer un arrangement compliqué des spins) que la bande initiale soit *demi-pleine* ;
- la première objection soulevée pour l'application du modèle de Slater aux oxydes de métaux de transition comme NiO ou MnO concerne la persistance de l'état isolant au-dessus de la température de Néel, alors que la solution paramagnétique devrait en principe être métallique. En fait, cette difficulté n'est pas insurmontable (Mott et Zinamon, 1970) : dans la phase paramagnétique, le potentiel dépendant du spin devient aléatoire mais la fréquence de fluctuation des spins reste inférieure à la fréquence de saut des électrons. Par analogie avec la théorie des alliages désordonnés (Velicky et al., 1968), l'existence d'un gap est encore possible.

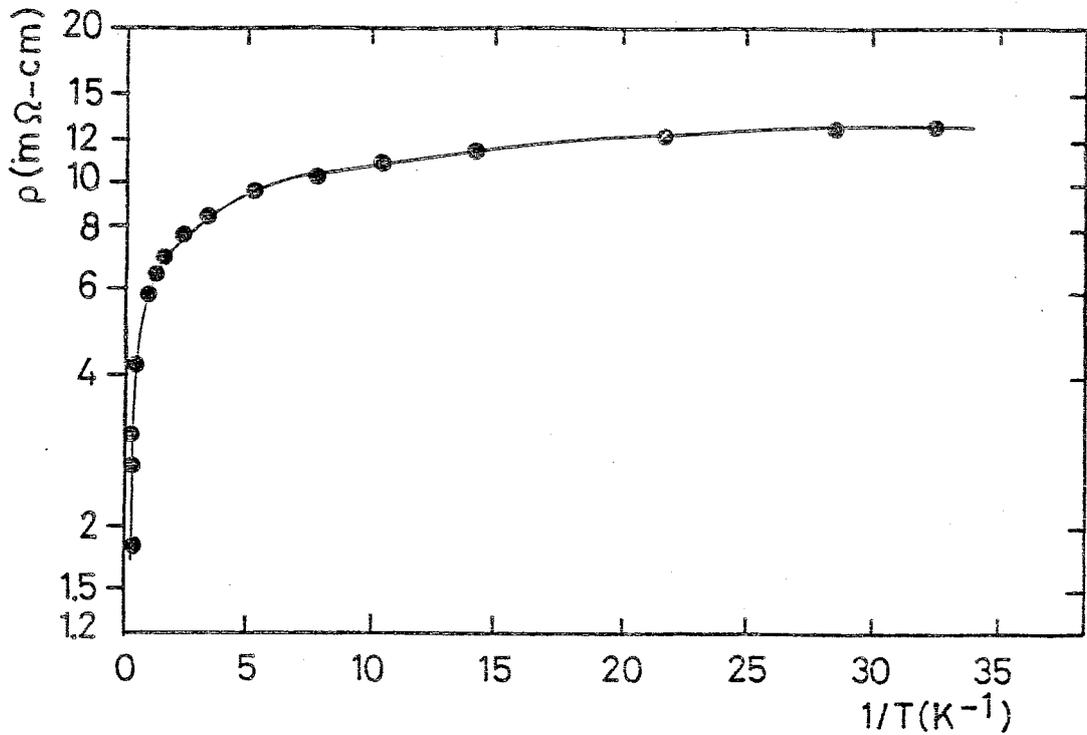


Figure VIII-5
 Résistivité de TmSe (échantillon T, $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$) à très basse température, portée sur une échelle logarithmique, en fonction de $1/T$.

Tel que nous l'avons présenté, le modèle de Slater continue une approche séduisante pour rendre compte des propriétés isolantes de TmSe antiferromagnétique. Il explique en outre la chute brutale de la résistivité à la transition métamagnétique.

Cette interprétation soulève cependant un certain nombre de difficultés :

- La variation de la résistivité de TmSe en dessous de T_N ne suit jamais une *loi d'activation* comme le montre le diagramme de la figure VIII-5. Ce désaccord peut provenir d'une conductivité résiduelle associée aux défauts (lacunes, impuretés) qui sont toujours présents dans le système. Cette analyse sera reprise de façon plus détaillée au prochain chapitre.

- Les théories quantitatives déduites du modèle de Slater dans le cas tridimensionnel ne donnent nécessairement un gap que pour un réseau cubique simple. Dans le cas d'un réseau cfc, comme TmSe, le gap ne s'ouvre au contraire qu'au-dessus d'une valeur critique des paramètres d'échange, ce qui introduit une condition supplémentaire à vérifier.
- Le modèle de Slater est fondamentalement un modèle d'antiferromagnétisme itinérant où les électrons d 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 ...).

Nous verrons au paragraphe 2.4 comment les idées de Slater peuvent être transposées dans le cas d'un modèle k-f.

2.3 Hybridation avec la bande de conduction

a) Etat de base non ordonné magnétiquement

- Nous avons indiqué au chapitre V que l'hybridation joue un rôle essentiel dans les composés à valence intermédiaire. En particulier, lorsque l'*hybridation* est traitée de façon *cohérente*, un gap peut s'ouvrir dans la structure de bande au voisinage de l'énergie du niveau 4f (fig. VIII-6). Ce mécanisme a été invoqué par Mott (1974b pour expliquer les propriétés de transport de type isolant observées dans SmB₆ et SmS métallique. Cet argument a été repris récemment par Martin et Allen (1979) et Allen et Martin (1980) qui contestent en cela l'"approche métallique" adoptée par Kasuya et ses collaborateurs (Kasuya, 1976 ; Kasuya et al., 1977, 1979). Dans un modèle à deux bandes dérivé de celui de Hubbard, et en prenant en compte à la fois l'hybridation et les corrélations de Coulomb intra-atomiques, ces auteurs obtiennent un

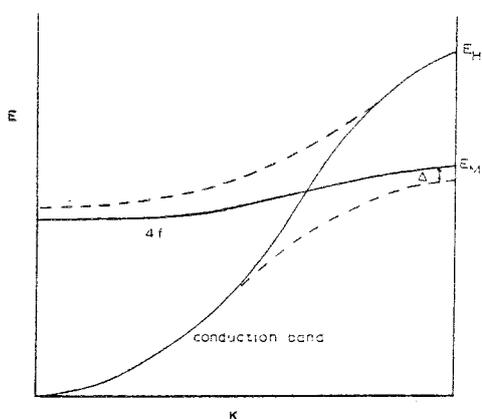


Figure VIII-6
Ouverture d'un gap par hybridation des niveaux 4f avec la bande de conduction (Mott, 1974b).

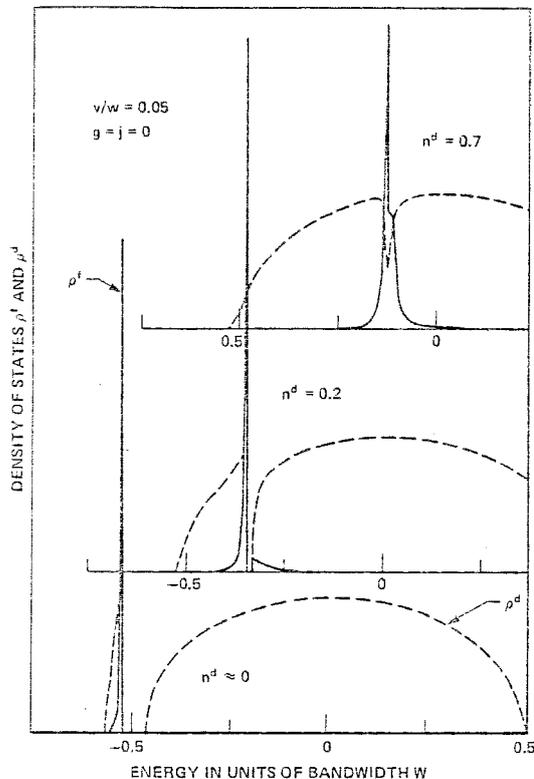


Figure VIII-7
Densités d'états d et f calculées dans un modèle de Hubbard à deux bandes pour trois valeurs possibles de l'occupation moyenne des niveaux d (Martin et Allen 1979).

gap dans la densité d'états (fig. VIII-7) tant que l'occupation du niveau 4f est supérieure à une certaine valeur critique (l'existence de cette valeur critique pouvant d'ailleurs être un artefact du traitement utilisé). Le résultat essentiel, apparemment représentatif du cas de SmB_6 , est que le niveau de Fermi reste dans le gap en dépit de la modification de la densité d'états, dès lors que le système possède un nombre entier d'électrons par atome.

Dans le cas de TmSe , Allen et Martin pensent que la symétrie des fonctions d'onde ne permet pas de réaliser l'hybridation nécessaire à l'ouverture d'un gap.

- Dans l'approche précédente, on a négligé 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.

b) Etat de base ordonné magnétiquement

- L'éventualité d'un ordre magnétique dans un composé à valence intermédiaire a été d'abord considéré 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 :

- $N = 2$ (N = nombre total d'électrons par site magnétique), les solutions stables sont, soit paramagnétiques, soit antiferromagnétiques. Dans les deux cas, le niveau de Fermi tombe dans le gap dû 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. (1980a) ont

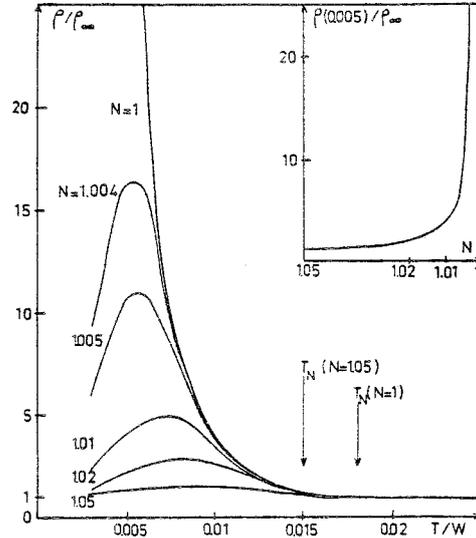


Figure VIII-8 : Résistivité calculée dans le modèle du réseau d'Anderson antiferromagnétique (Coqblin et al. 1980a).

calculé la conductivité électrique dans ce modèle, pour des valeurs de N proche de 1. Les courbes obtenues pour le cas AF sont reproduites sur la figure VIII-8. 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 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 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 suivant que les effets observés sous pression s'interprètent plus facilement dans une

approche 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.

A $T = 0$, 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. VIII-9). Pour un système contenant

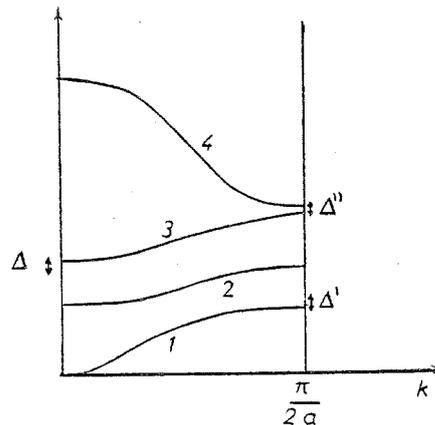


Figure VIII-9
Les quatre bandes dans la phase antiferromagnétique mixte du réseau Kondo (Lacroix 1979).

1 électron de conduction par site, le niveau de Fermi tombe dans le gap Δ' 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. D'autre part, 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 qu'on obtient dans la limite diluée (pentes logarithmiques, θ de Curie-Weiss, etc ...). Il constitue donc un candidat intéressant pour décrire les propriétés de TmSe.

Dans l'article C, nous avons déjà suggéré qu'un mécanisme de type Kondo pouvait expliquer les propriétés isolantes de TmSe stoechiométrique à 0 K. 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 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. En effet, l'hamiltonien de départ du réseau Kondo est déduit de l'hamiltonien du réseau d'Anderson par la transformation de Schrieffer-Wolff qui n'est

plus valide 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 des systèmes à fluctuations de valence. D'autre part, il existe des indices expérimentaux sérieux en faveur de cette possibilité dans la phase paramagnétique de TmSe : relaxation des moments localisés suivant une loi de Korringa, pentes logarithmiques en résistivité et magnétorésistance négative, θ de Curie-Weiss dans les lois de susceptibilité, effet Kondo à une impureté dans les alliages dilués à valence intermédiaire (Y-Tm)Se (voir chap. X).

3 - 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 prochain chapitre vont nous permettre de préciser certains points d'accord ou de désaccord avec ces différents modèles.

C H A P I T R E I X

ETUDE DE TmSe STOECHIOMETRIQUE EN FONCTION DE LA PRESSION

Au chapitre précédent, nous avons envisagé quelques mécanismes physiques susceptibles d'expliquer la transition métal-isolant que nous avons observée dans le composé TmSe. L'approche la plus intéressante nous paraît être actuellement le modèle du réseau Kondo antiferromagnétique. Si nous retenons provisoirement cette hypothèse, nous pouvons nous attendre à des effets importants de la pression, dus à la variation du couplage d'échange k-f, comme dans les alliages dilués Kondo (Schilling, 1979). Ce point de vue a déjà été adopté par Peña (1979) pour interpréter ses résultats de susceptibilité sous pression dans le régime basse température. C'est pourquoi nous avons entrepris de compléter notre étude des propriétés de transport par des mesures en fonction de la pression. Parallèlement, nous avons réalisé une expérience de diffraction neutronique jusqu'à 20 kbar afin d'étudier la variation du moment à saturation et de la température de Néel, et de rechercher un éventuel changement de structure magnétique analogue à celui qui existe dans les composés non stoechiométriques. D'un point de vue expérimental, c'est la première fois que les propriétés d'un composé de valence intermédiaire sont étudiées simultanément sur une aussi large gamme de température (30 mK - 300 K) et de pression (0 - 30 kbar).

1 - DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR TmSe ENTRE 0 et 20 kbar

Les mesures ont été effectuées en collaboration avec C. Vettier sur le diffractomètre D1A de l'Institut Laue-Langevin. L'échantillon utilisé est un monocristal de constante de maille $a_0 = 5,71 \text{ \AA}$ à 300 K. La pression est déduite de la mesure du paramètre de maille de NaCl. Différentes réflexions (hkl) ont été étudiées afin d'observer les six domaines magnétiques. La température minimale est de 1,7 K.

1.1 - Résultats expérimentaux

Le premier résultat important concerne la structure magnétique:

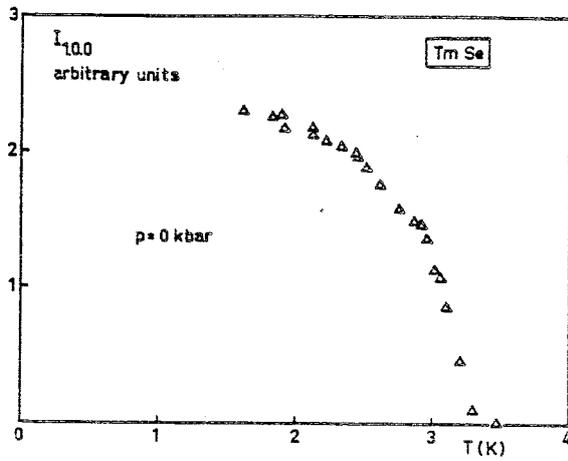
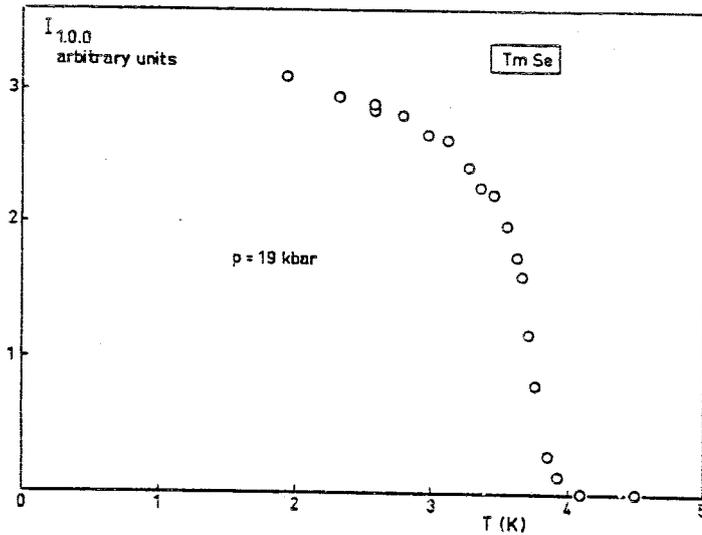
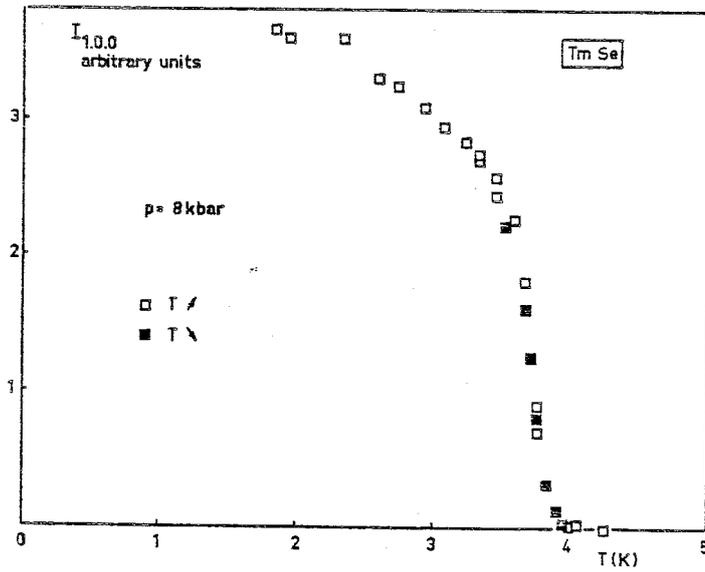


Fig. IX-1 : Intensité de la raie magnétique (100)
 \bar{a} :
 a) $P = 0$
 b) $P = 8$ kbar
 c) $P = 19$ kbar.



La position des réflexions magnétiques correspond à un *antiferromagnétique de type I* sur toute la gamme de pression étudiée.

La figure IX-1 représente l'intensité de la raie magnétique (100) en fonction de la température pour les trois pressions appliquées : $P = 0, 8$ et 19 kbar. Les valeurs de T_N déduites de ces mesures sont de $3,15$ K, $3,8$ K et $3,7$ K respectivement. La forme des courbes semble indiquer que la transition magnétique est du second ordre en accord avec les conclusions de Shapiro et al. (1978). Mais, l'intensité de la réflexion (100) augmente nettement plus rapidement en dessous de T_N que dans un modèle de champ moléculaire.

En comparant l'intensité de la raie magnétique (extrapolée à $T = 0$ K) à celle des réflexions nucléaires, on peut déduire le moment à saturation du thulium. On trouve $1,9 \mu_B$, $2,3 \mu_B$ et $2,2 \mu_B$ pour $P = 0, 8$ et 19 kbar respectivement.

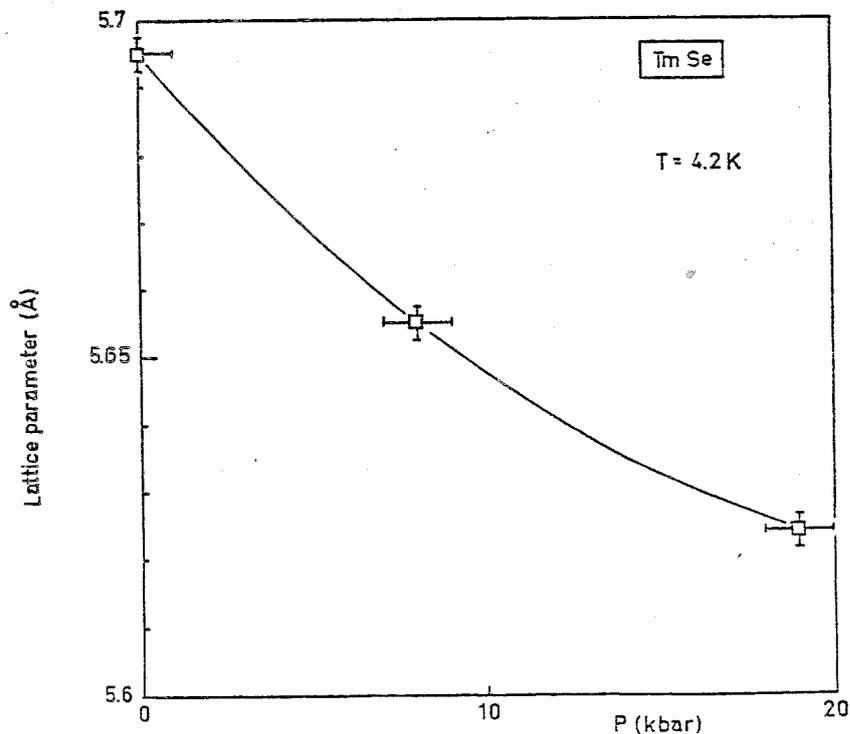


Figure IX-2
Paramètre de maille de TmSe à 4,2 K en fonction de la pression appliquée.

La mesure directe du paramètre de maille à basse température en fonction de la pression appliquée (fig. IX-2) nous permet d'évaluer grossièrement la compressibilité de TmSe. Celle-ci décroît de $\kappa \approx 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ à $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ entre 0 et 20 kbar. La valeur initiale est voisine de celle obtenue à l'ambiante par Batlogg et al. (1979) sur leur échantillon le plus riche en thulium ($a_0 = 5,716 \text{ \AA}$) : $\kappa = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$.

Toutes ces valeurs sont regroupées dans le tableau IX-1.

Tableau IX-1

Principaux résultats des mesures de diffraction neutronique

P	a_0	κ	T_N	μ
kbar	\AA	10^{-6} bar^{-1}	K	μ_B
0	5,697	2,7	3,15	1,9
8	5,657		3,8	2,3
19	5,626	1,3	3,7	2,2

1.2 - Discussion

Les résultats que nous venons de décrire indiquent une augmentation initiale de la température de Néel sous pression ($\frac{dT_N}{dP} \approx +0,09 \text{ K/kbar}$), conformément aux résultats antérieurs de Missel et al. (1977) ($\frac{dT_N}{dP} \approx 0,1 \text{ K/kbar}$). Nous avons en outre observé une saturation de cette variation (ou le passage par un maximum) entre 8 et 19 kbar. La valeur du moment à saturation à la pression atmosphérique ($\mu \approx 1,9 \mu_B$) est aussi en bon accord avec le résultat obtenu précédemment par Shapiro et al. (1978) ($\mu \approx 1,7 \mu_B$). Sa variation avec

la pression présente les mêmes caractéristiques que pour la température de Néel : augmentation initiale puis saturation ou passage par un maximum entre 8 et 19 kbar. On note enfin l'absence de changement de structure magnétique jusqu'à $P = 19$ kbar. Ce résultat est important car il illustre la différence entre les effets de pression et les écarts à la stoechiométrie, et il démontre que le paramètre de maille ne suffit pas à caractériser l'état magnétique (ni probablement l'état de valence) du système : en effet, sous une pression de 19 kbar, le paramètre de maille de notre échantillon ($a_0 \sim 5,64 \text{ \AA}$ à 300 K) correspondait d'après la loi de Vegard, à un état complètement trivalent ; or, pour un échantillon non stoechiométrique présentant cette même valeur de paramètre de maille à la pression atmosphérique, Shapiro et al. (1978) ont observé une structure AF de type II. La variation des constantes d'échange entre premiers et seconds voisins en fonction de la pression et de la composition a été étudiée expérimentalement par Peña (1979) à l'aide de mesures magnétiques. Deux interprétations sont possibles selon qu'on se place dans un modèle "ionique" ou qu'on introduit un paramètre phénoménologique T_K traduisant l'existence de corrélations magnétiques de type Kondo. Le premier point de vue a été repris récemment par Batlogg (1980) pour expliquer des résultats de la littérature. A $P = 0$, le paramètre T_K ne joue pas un rôle essentiel, et l'introduction de lacunes de thulium produit principalement une diminution de l'échange J_2 (initialement ferromagnétique) entre seconds voisins. Lorsque ce dernier change de signe, un modèle de champ moléculaire prévoit l'apparition d'une structure AF2, conformément aux mesures de Shapiro et al. En revanche, l'application de la pression produit un renforcement des interactions AF(J_1) entre premiers voisins. En ce qui concerne les seconds voisins, on trouve soit un échange presque indépendant de P (hypothèse ionique), soit un renforcement des interactions ferromagnétiques proportionnellement à la variation de J_1 , associé à une augmentation de T_K (hypothèse Kondo). Dans les deux cas, on tend à s'éloigner de la condition d'apparition d'une structure de type II (comme d'ailleurs d'une structure ferromagnétique). L'absence de changement de structure magnétique jusqu'à 19 kbar est en accord avec ces arguments.

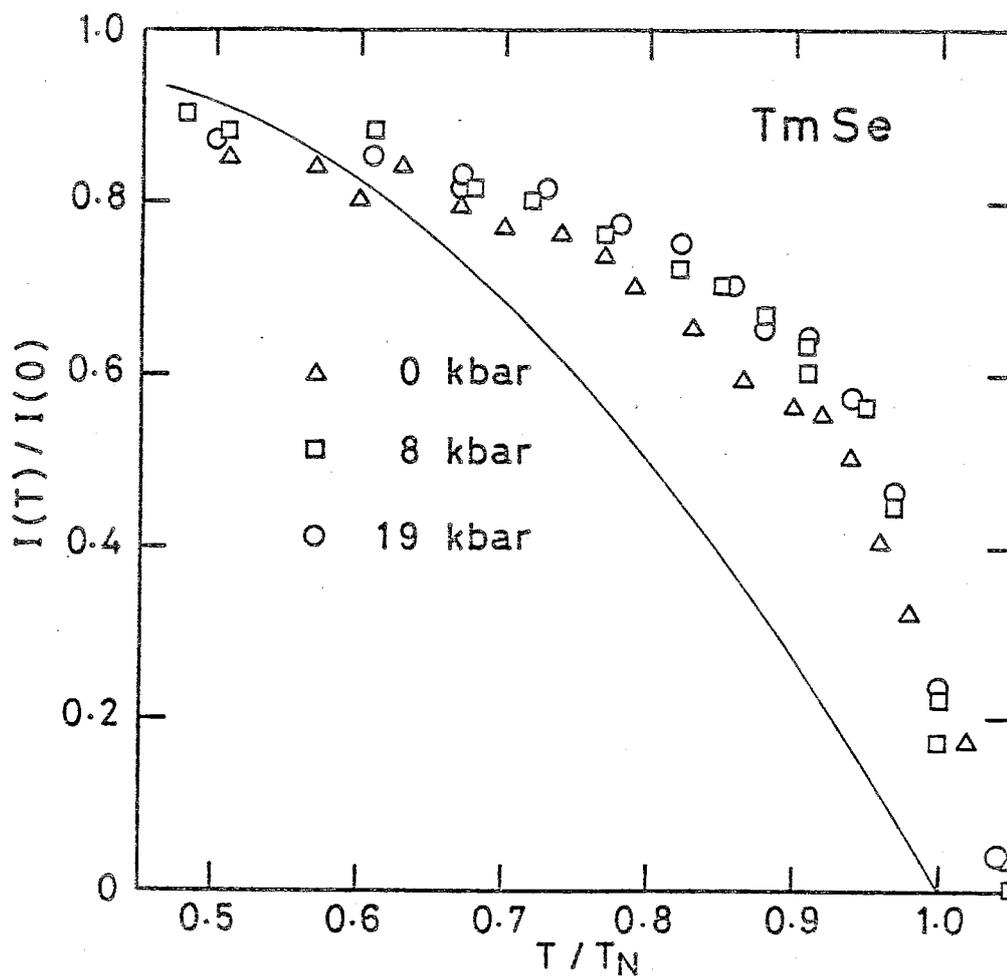


Figure IX-3
 Comparaison des intensités normalisées de la raie (100) à 0, 8 et 19 kbar. Trait continu : courbe calculée pour un spin 1/2 dans une théorie de champ moléculaire.

Un dernier point intéressant est la comparaison des intensités $I(T)$ aux différentes pressions : on constate sur la figure IX-3 que les courbes pour 0,8 et 19 kbar se superposent assez bien dans un diagramme réduit : $I(T)/I_{\text{sat}}(T=0)$ fonction de $T/T_N(P)$, alors que la courbe de champ moléculaire pour un doublet (cf mesures de chaleur spécifique de

Berton et al., 1980) :

$$I(T) \propto M^2(T) = [N \mu_{\text{sat}} \sigma(T)]^2$$

avec $\sigma(T)$ donnée par l'équation implicite :

$$\sigma(T) = \text{th} \left[\frac{\sigma(T)}{T/T_N} \right]$$

présente une variation beaucoup plus douce. Nous verrons en outre que ces courbes permettent de rendre compte quantitativement du comportement de la résistivité au voisinage de T_N dans la phase antiferromagnétique.

2 - RESISTIVITE DE TmSe SOUS PRESSION

Pour cette étude nous avons choisi notre échantillon le plus proche de la stoechiométrie, c'est-à-dire l'échantillon portant le numéro 1 au chapitre précédent (Tm_xSe , $x = 0,993$; $a_0 \approx 5,712 \text{ \AA}$). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la transition à T_N et au comportement de la résistivité dans la phase antiferromagnétique. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 6 kbar dans une cellule de pression thermalisée à la boîte à mélange de notre cryostat à dilution (voir chap. VII). La température minimale atteinte était d'environ 30 mK. En collaboration avec M. Ribault, des expériences complémentaires à plus haute pression ont été entreprises à Orsay sur l'appareillage de D. Jérôme au Laboratoire de Physique des Solides.

Dans le régime paramagnétique, le comportement de la résistivité ne change pas qualitativement entre $P = 0$ et $P = 32,5$ kbar (fig. IX-4). On observe principalement :

- a) une décroissance monotone de la résistivité à la température ambiante avec une pente initiale $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dP} \approx -1,26 \text{ \%/kbar}$, en bon accord avec les résultats de Batlogg et al. (1979) et nos résultats obtenus préalablement jusqu'à 10 kbar,

b) une augmentation sensible de la pente moyenne $|dp/d\ln T|$;

c) moins de 20 % de variation sur la valeur à 4,2 K qui plafonne toujours vers la valeur critique de $1000 \mu\Omega\text{cm}$ dans toute la gamme de pression.

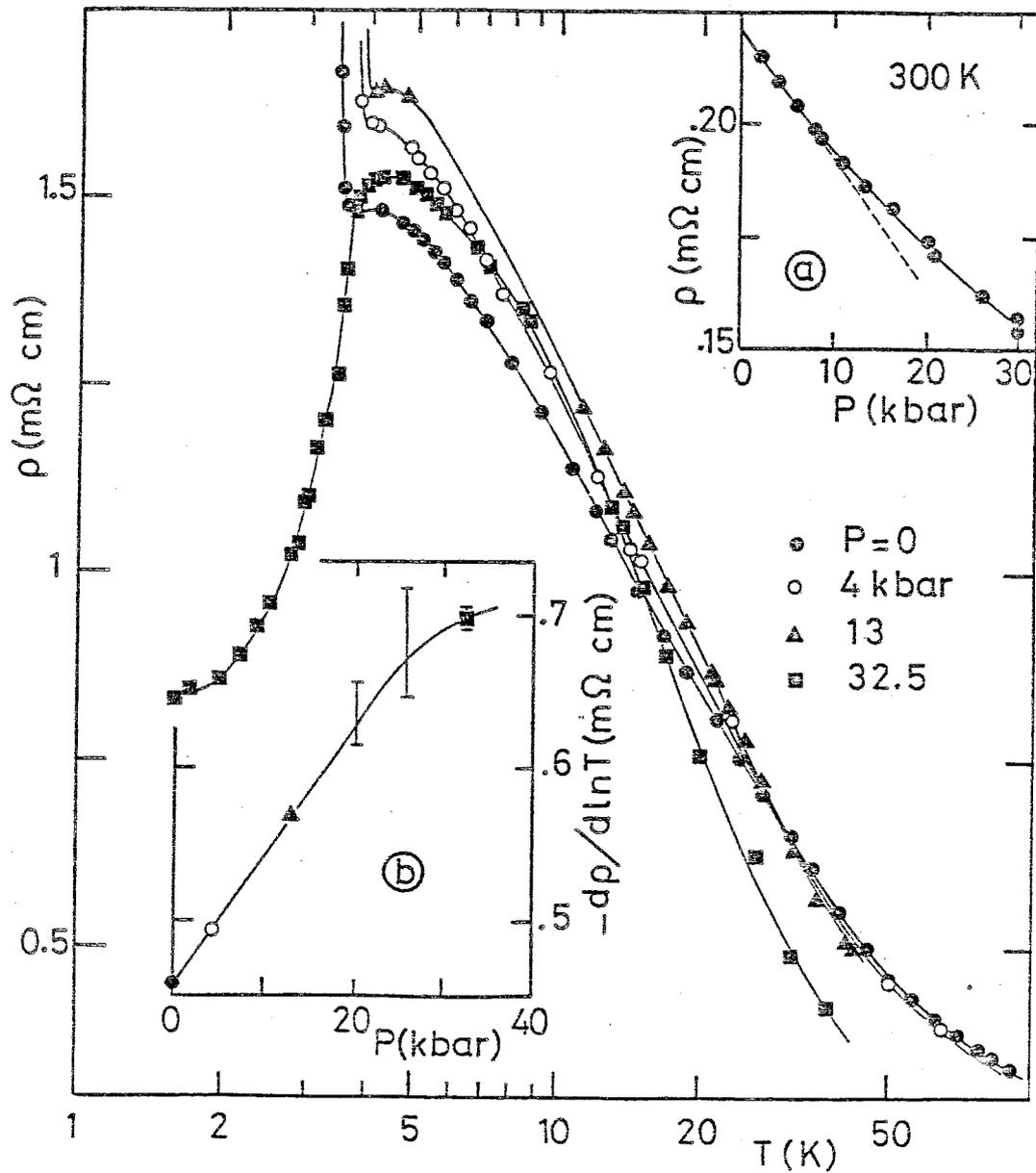


Figure IX-4
Résistivité de TmSe sous pression dans le régime paramagnétique
(Lapierre 1980).

2.1 - Résultats expérimentaux

La résistivité de TmSe dans la phase antiferromagnétique entre T_N et 30 mK est présentée sur la figure IX-5 pour trois valeurs de pression : 0,4 kbar et 6 kbar. La courbe à $P = 0$ est celle de la figure VIII-1. Les valeurs de T_N déduites de la position du saut de résistivité sont indiquées dans le tableau IX-2. L'augmentation observée ($\frac{dT_N}{dP} = + 0,085$ K/kbar) est en accord avec les mesures de diffraction neutronique exposés au paragraphe précédent.

Tableau IX-2

Principaux paramètres déduit des mesures de résistivité sous pression (0, 4 et 6 kbar).

P kbar	ρ (4,2) m Ω .cm	T_N K	ρ (30 mK) m Ω .cm	Δ (0) K	α
0	1,48	3,46	13	2,4	-0,02
4	1,59	$3,80 \pm 0,02$	50	3,5	- 0,4
6	1,64	$3,89 \pm 0,03$	120	3,8	- 0,6

Le résultat le plus frappant est la très rapide augmentation de la résistivité sous pression, qui contraste avec la faiblesse des effets observés dans la phase paramagnétique. En particulier, la résistivité "résiduelle" à 30 mK passe de 13 m Ω cm à $P = 0$ à 50 m Ω cm à 4 kbar et 120 m Ω cm à 6 kbar, soit une augmentation de près d'un ordre de grandeur. A 6 kbar, la résistivité est ainsi multipliée par 80 entre T_N et 30 mK.

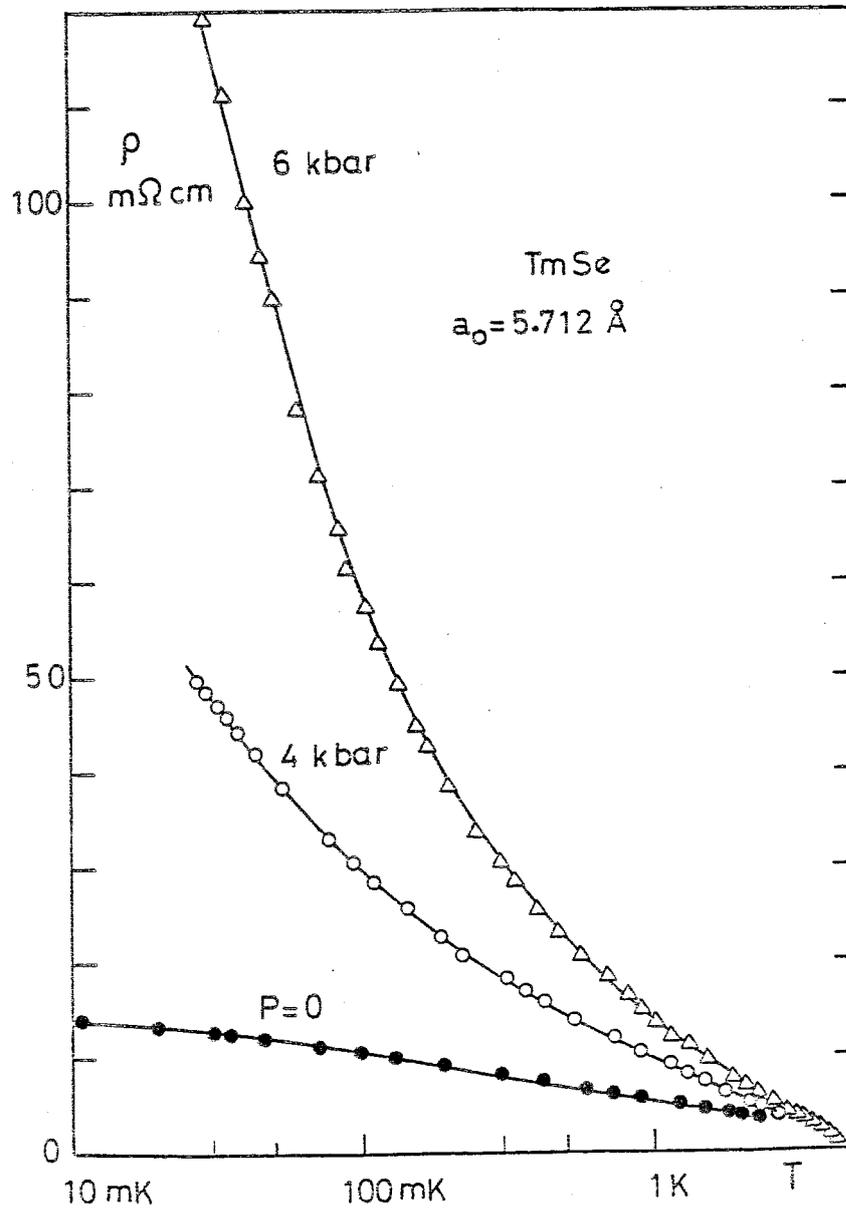


Figure IX-5
Résistivité de TmSe sous pression à très basse température.

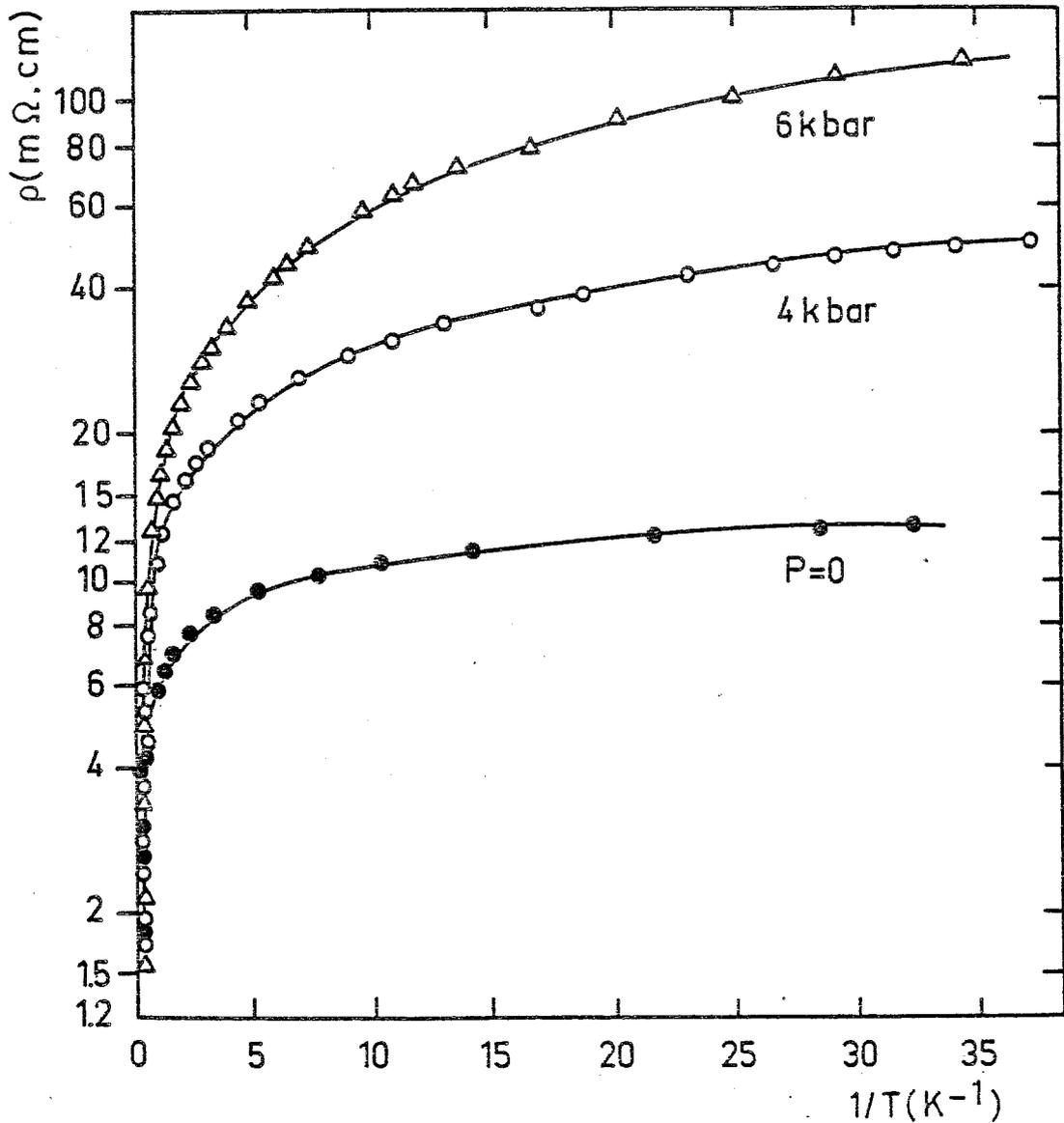


Figure IX-6
Résistivité de TmSe sous pression, portée sur une échelle logarithmique en fonction de $1/T$.

Comme nous l'avons déjà remarqué à la pression atmosphérique, les résultats ne peuvent pas être décrits par une simple loi d'activation, $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$ avec un gap Δ indépendant de la température (fig. IX-6). D'autre part, il existe de nombreuses preuves expérimentales

(saut de ρ à T_N , magnéto-résistance, chaleur spécifique) du lien étroit entre les propriétés magnétiques et la structure électronique au niveau de Fermi. En particulier, dans une image simple de type isolant de Slater, on s'attend à ce que la variation thermique de l'aimantation d'un sous-réseau pour $T < T_N$ s'accompagne d'une variation du gap Δ . C'est pourquoi nous avons pris phénoménologiquement :

$$\Delta(T) = \Delta(0) M^2(T)/M^2(0) = \Delta(0) I(T)/I(0)$$

où $I(T)$ est l'intensité d'une raie magnétique dans une expérience de diffraction neutronique. En pratique nous avons utilisé les résultats du paragraphe précédent obtenus sur un échantillon différent mais également très proche de la stoechiométrie. Comme nous ne disposions pas de résultats expérimentaux pour $I(T)/I(0)$ à chaque pression, nous avons utilisé une "loi universelle" en fonction de T/T_N (voir paragraphe 1) en prenant pour T_N la valeur déduite du saut de résistivité (tableau IX-2). On constate sur la figure IX-7 que la loi choisie décrit assez bien nos résultats pour les différentes pressions entre T_N et $T_N/2$. Le meilleur accord est obtenu en prenant $\Delta(0) = 2,4$ K, 3,5 K et 3,8 K à $P = 0, 4$ kbar et 6 kbar respectivement. A plus basse température, une telle loi n'est plus suivie, ce qui indique probablement que la conduction par impuretés peut devenir dominante lorsque la conductivité de la matrice devient très faible. On observe en revanche une loi en puissance de T (avec un exposant α égal à $-0,16$, $-0,4$ et $-0,6$ pour $P = 0, 4$ et 6 kbars respectivement), valable sur une très large gamme de température (près de deux décades pour 6 kbar). Ces comportements sont clairement visibles dans un diagramme log-log (fig. IX-8). On notera enfin qu'à très basse température la dépendance en pression de la résistivité est exponentielle suivant la loi :

$$\rho(P)/\rho(0) \propto \exp(0,4 P) \quad (P \text{ exprimé en kbar})$$

Une variation analogue a été observée par Mc Whan et al. (1969) pour l'ytterbium cfc de part et d'autre de sa transition métal-isolant localisée à 13 kbar.

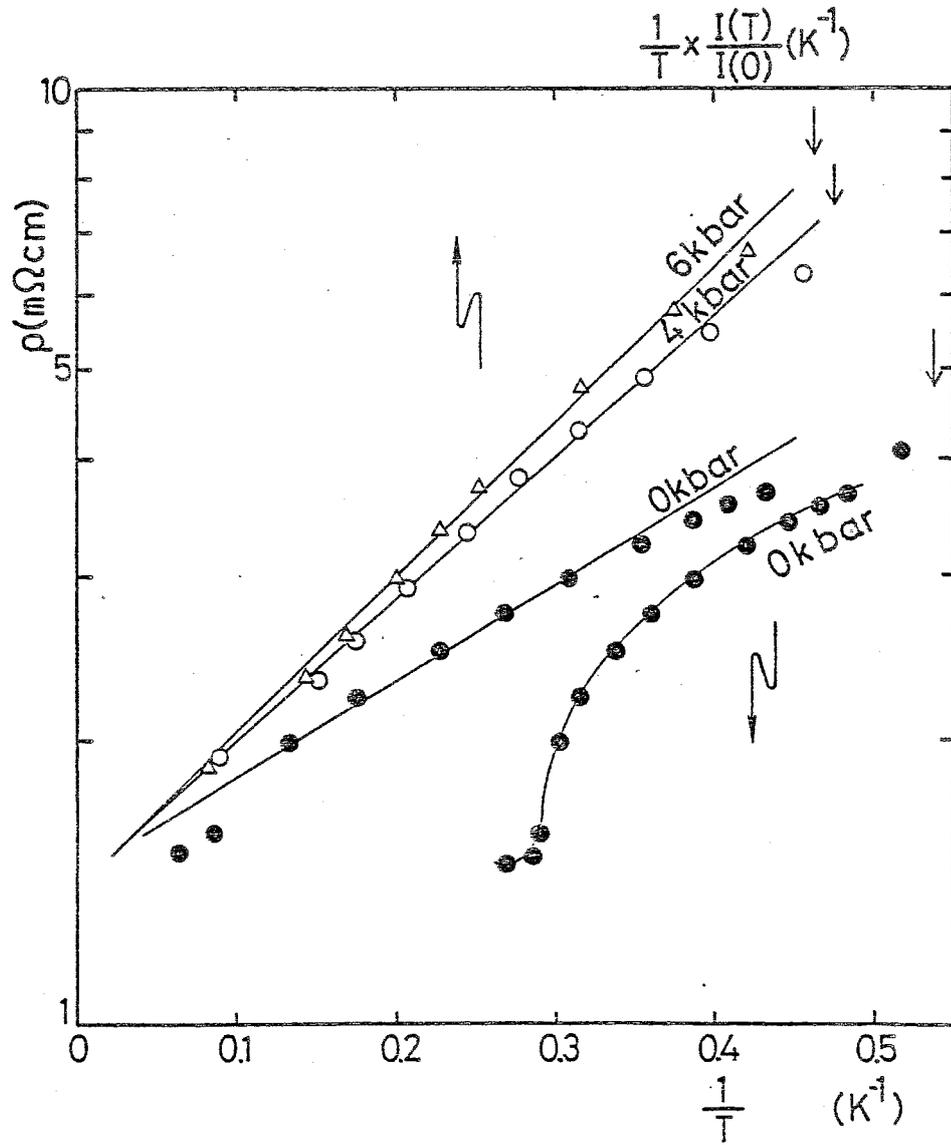


Figure IX-7

Comparaison de la résistivité et de l'intensité de la raie magnétique (100) entre T_N et $0,5 T_N$ pour les trois pressions 0, 4 et 6 kbar. Les flèches T_N indiquent la valeur $T_N/2$.

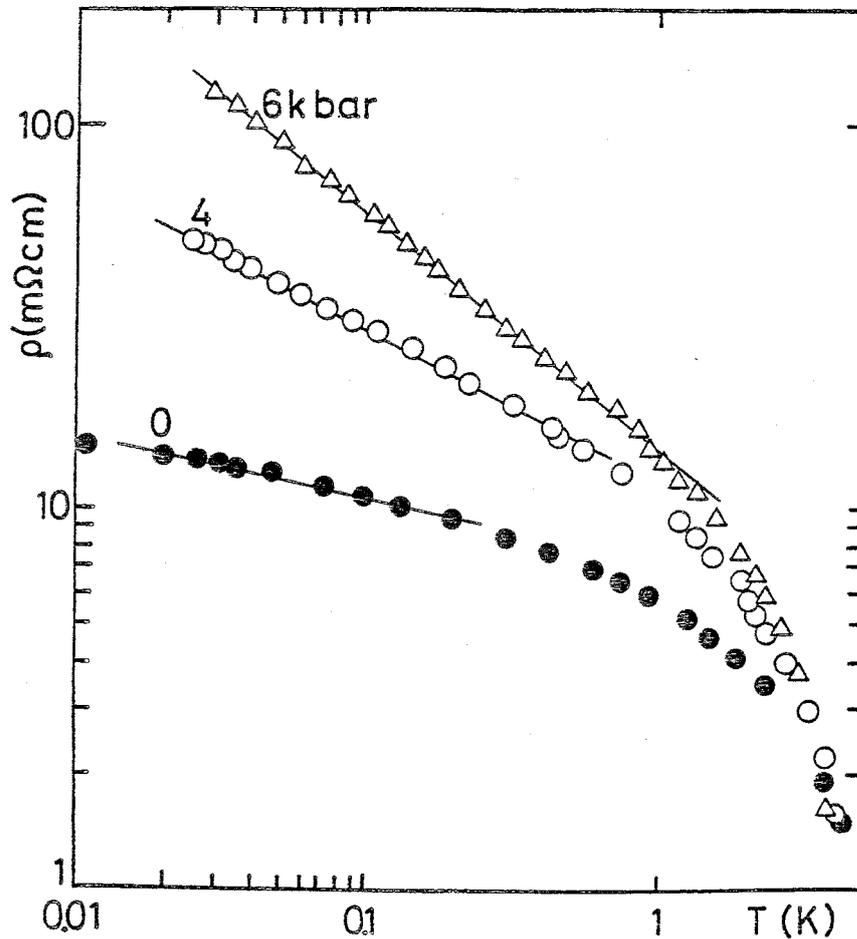


Figure IX-8
Résistivité de TmSe sous pression à très basse température, portée dans un diagramme log-log.

2.2 - Discussion

Les expériences que nous venons de décrire nous apportent plusieurs informations importantes :

- a) Le caractère isolant de la phase antiferromagnétique est renforcé par l'application d'une pression, au moins jusqu'à 6 kbar (augmentation d'un facteur 10 de la résistivité à 30 mK).

b) Le lien quantitatif que nous avons observé entre la résistivité en dessous de T_N et la variation thermique de l'aimantation spontanée d'un sous-réseau montre que *l'ordre magnétique joue un rôle essentiel dans l'apparition du gap*. L'analyse que nous avons faite reste d'ailleurs valable à plus haute pression (voir article E en annexe).

c) Dans une telle hypothèse, l'explication des effets observés est à rechercher dans des modèles avec ordre antiferromagnétique et hybridation k-f (pente logarithmique du régime paramagnétique). La variation sous pression semble plutôt en faveur de l'approche Kondo, où le gap est fixé par l'énergie $k_B T_K$ dont on sait bien, au moins dans le cas dilué (Schilling, 1979), qu'elle dépend fortement de la pression par l'intermédiaire du paramètre d'échange \mathcal{J} ($k_B T_K \sim D \exp(1/\mathcal{J}\rho)$).

d) Pour un système magnétique concentré comme TmSe, on doit considérer simultanément les *interactions magnétiques* qui varient, dans un modèle RKKY, comme le carré du paramètre \mathcal{J} et la tendance au non magnétisme qui peut varier exponentiellement avec la force de couplage. L'étude de composés Kondo ordonnés type CeAl₂ a bien montré les propriétés complexes qui peuvent résulter de la compétition entre ces mécanismes antagonistes. Dans TmSe, la situation est encore plus compliquée par suite de l'état de valence intermédiaire : contrairement aux systèmes Kondo classiques comme les composés du cerium où la pression augmente le mélange k-f dans tout le domaine accessible expérimentalement, on peut s'attendre ici à observer la disparition des effets résonnants lorsque le niveau $4f^{13}$ de l'état de valence 3+ s'éloignera du niveau de Fermi. On ignore malheureusement l'ordre de grandeur des pressions à mettre en oeuvre. Les mesures de compressibilité suggèrent que l'état 3+ ne sera atteint qu'au-dessus de 30 kbar. Expérimentalement, un point essentiel est *le parallélisme entre la variation de T_N et de $\Delta(0)$ en fonction de la pression* : nous avons déjà indiqué que ces deux grandeurs augmentent entre 0 et 6 kbar. Les mesures à plus haute pression (article E) ont montré en outre qu'elles passent ensemble par un maximum vers 13 kbar et décroissent ensuite jusqu'à 30 kbar (fig. IX-9). Ce résultat confirme que les propriétés de la phase isolante sont intimement liées aux variations de l'échange k-f sous pression.

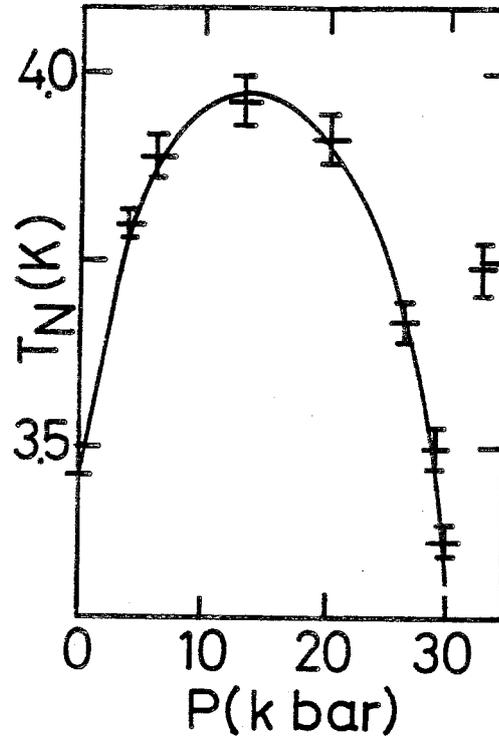


Figure IX-9
Variation de la température de Néel sous
pression (article E).

e) On peut aussi comparer ces résultats sous pression aux mesures sur les composés non stoechiométriques qui ont été décrites précédemment : il est frappant de constater que la pression et l'introduction de lacunes de thulium - qui en principe favorisent toutes deux l'état trivalent - produisent des effets inverses sur la résistivité en dessous de T_N (du moins pour des pressions comprises entre 0 et 13 kbar). Cependant, on observe toujours une corrélation positive entre l'amplitude de la remontée de résistivité dans la phase AF et la température de Néel. Rappelons aussi que dans le régime paramagnétique, la pression n'entraîne qu'une faible augmentation de la "pente logarithmique" même à 30 kbar, alors que de faibles écarts à la stoechiométrie font chuter la résistivité dans des proportions importantes (près d'un facteur 2 pour $x = 0,970$). On pourrait penser que la composition est en fait un paramètre trop sensible et qu'on saute tout de suite dans le régime correspondant à $P > 13$ kbar. Une telle

explication est contredite par les résultats à 32,5 kbar : en effet, pour cette pression, on observe une *chute* brutale de résistivité en dessous de T_N (ce qui n'existe jamais dans les composés non stoechiométriques) alors que la résistivité à 4,2 K reste supérieure à la valeur à $P = 0$. Quelle que soit l'origine de ce phénomène (changement de structure magnétique ?), il confirme bien les différences profondes qui existent entre les paramètres pression et composition, et que nous avons déjà mentionnées au paragraphe 1 à propos des paramètres d'échange J_1 et J_2 .

3 - CONCLUSION

Cette étude sous pression a établi un certain nombre de résultats expérimentaux qui nous semblent très importants pour la compréhension des propriétés de $TmSe$:

- La diminution progressive de la *compressibilité* en fonction de la pression indique que la conversion $Tm^{2+} \rightarrow Tm^{3+}$ n'est complète que pour $P \gg 30$ kbar, c'est-à-dire nettement au-dessus de la limite admise jusqu'ici. Si l'accroissement initial de T_N confirme les résultats des travaux antérieurs, son passage par un maximum à 13 kbar suggère que des mécanismes contradictoires interviennent pour fixer la température de Néel. La dépendance en pression du moment à saturation révèle un magnétisme de type induit dont la nature est comparable à celle observée dans les composés ordonnés Kondo.
- Sur les propriétés de transport, le résultat le plus remarquable est le *renforcement du caractère isolant de la phase antiferromagnétique jusqu'à 6 kbar*. Immédiatement en dessous de T_N , on peut décrire la résistivité par l'ouverture d'un très faible gap de l'ordre du degré Kelvin. Ce gap paraît étroitement lié aux propriétés du réseau magnétique des moments 4f des ions thulium :

- . Variation thermique comme le carré de l'aimantation d'un sous-réseau.
- . Dépendance en pression parallèle à celle de T_N .
- . Disparition du gap à la transition métamagnétique.

Tous ces résultats suggèrent un mécanisme de type isolant de Slater, transposé dans des modèles k-f de type Réseau d'Anderson ou de Réseau Kondo antiferromagnétique. Avant de tirer une conclusion définitive, il faudra bien sûr attendre le développement de théories plus réalistes et plus quantitatives pouvant subir l'épreuve de l'expérience. Une étude approfondie des conditions d'existence de l'effet Kondo dans les systèmes à valence intermédiaire apparaît souhaitable. Un premier exemple est donné dans les chapitres suivants pour le cas du composé $(Y, Tm)Se$.

Expérimentalement, un certain nombre de points essentiels doivent encore être clarifiés, notamment :

- . l'éventualité d'une faible distorsion cristallographique à T_N
- . la disparition présumée du terme en T de chaleur spécifique en dessous de T_N
- . la nature du mélange de valences dans la phase ordonnée
- . l'origine de la transition électronique observée au-dessus de 30 kbar

Le point important est de réaliser une détermination directe de la valence sous pression. Nous avons mentionné la difficulté de définir la valence par mesure de susceptibilité et de paramètre de réseau, l'absorption X sous pression nous apparaît donc comme une expérience décisive.

C H A P I T R E X

ETUDE DES SYSTEMES DILUES (Y,Tm)Se

La grande majorité des systèmes à valence intermédiaire étudiés à ce jour sont des composés définis (SmB_6 , YbCuAl , CeN , etc ...). De ce fait, des phénomènes de cohérence entre ions peuvent apparaître à basse température pour donner un comportement de type liquide de Fermi. Dans un système magnétique comme TmSe , on doit en outre tenir compte des effets d'interaction (RKKY, éventuellement double échange) entre les ions de terre rare ce qui conduit à une situation très complexe, comparable à celle des composés Kondo concentrés comme CeAl_3 . Expérimentalement, ces corps présentent une richesse de propriétés qui en fait un sujet d'étude passionnant. En revanche, on peut penser qu'une solution rapide du problème des valences intermédiaires passe par l'étude de cas plus simples ne mettant en jeu qu'un nombre réduit de paramètres.

Une possibilité intéressante consiste à diluer le composé considéré en remplaçant la terre rare par un élément non magnétique de structure électronique voisine comme le lanthane ou l'yttrium. Malheureusement dans beaucoup de systèmes, cette procédure modifie radicalement l'état de valence ($(\text{La},\text{Sm})\text{B}_6$: Etourneau et al. 1979) et, dans la limite diluée, la terre rare peut se retrouver dans un état ionique ($(\text{La},\text{Ce})\text{Pd}_3$: Hutchens et al. 1972b). On connaît cependant quelques exemples où la valence intermédiaire paraît subsister à l'état dilué : ($(\text{Y},\text{Sm})\text{S}$: Tao et Holtzberg 1975 , $(\text{Sc},\text{Eu})\text{Al}_2$: Franz 1979).

1 - LES ALLIAGES (Y,Tm)Se

Le cas du thulium est particulièrement intéressant en raison des propriétés singulières du composé concentré TmSe . La dilution de ce système avec l'yttrium ou le lanthane a été réalisée par F. Holtzberg (IBM Yorktown Heights). Avec T. Penney, il a ensuite étudié ces alliages entre l'ambiante et la température de l'hélium liquide. Nous nous intéres-

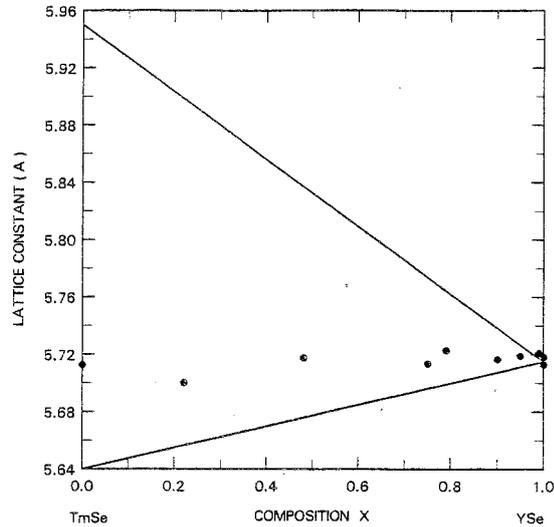


Fig. X-1
 Paramètre de maille des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ en fonction de la composition. La valeur portée pour $x = 0$ correspond à TmSe presque stoechiométrique. Les deux droites représentent les valeurs attendues pour $Y_{1-x}Tm_x^{2+}Se$ et $Y_{1-x}Tm_x^{3+}Se$ (Holtzberg et al. 1979).

serons surtout aux alliages avec la matrice YSe qui présente l'avantage d'avoir un paramètre de maille de 5,71 Å, pratiquement égal à celui de TmSe stoechiométrique. Les principaux résultats sont les suivants (Holtzberg et al. 1979) :

- Dans toute la gamme de concentrations, le paramètre de maille (fig. X-1) reste intermédiaire entre les valeurs calculées pour $Y_{1-x}Tm_x^{3+}Se$ et $Y_{1-x}Tm_x^{2+}Se$ d'après la loi de Végard :

$$a_3(x) = xa_3 + (1-x)a_{YSe} \quad (X-1)$$

$$a_2(x) = xa_2 + (1-x)a_{YSe}$$

(les constantes de maille a_3 et a_2 correspondent aux composés fictifs $Tm^{3+}Se$ et $Tm^{2+}Se$ et valent respectivement 5,94 Å et 5,64 Å). En supposant que le paramètre de maille est une fonction linéaire de l'état de valence (voir chap. V), on trouve une valence pratiquement indépendante de la

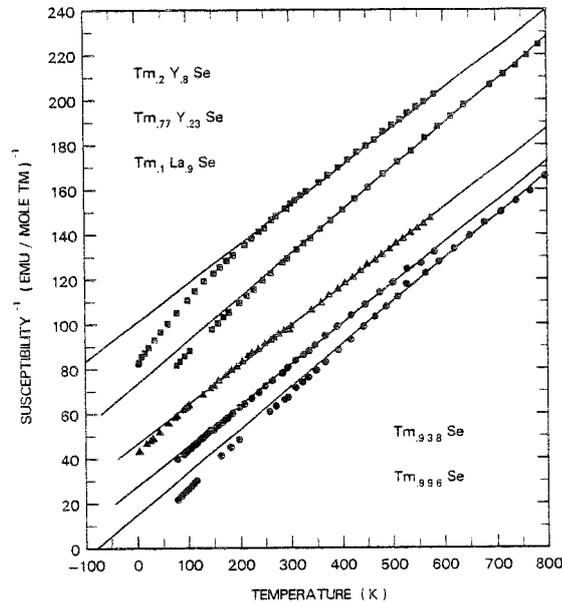


Fig. X-2

Susceptibilité de deux alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,2$ et $0,77$) comparée à celle d'un échantillon de $La_{1-x}Tm_xSe$ et de deux échantillons de Tm_xSe . Chaque courbe est déplacée vers le haut de 20 unités par rapport à la précédente (Holtzberg et al. 1979).

dilution $v \sim 2,8$. Cette détermination est évidemment inapplicable aux faibles concentrations où le paramètre de maille est fixé par le rayon ionique de l'yttrium.

- La susceptibilité "haute température" (fig. X-2) correspond également à une constante de Curie intermédiaire entre les valeurs ioniques pour les états $2+$ et $3+$, et ceci pour toutes les concentrations. Cependant, à cause des courbures dans les lois $(1/\chi) = f(T)$ au voisinage de l'ambiante, il est difficile d'en tirer une bonne estimation de la valence. En prenant la pente de Curie entre 300 et 600 K pour l'échantillon $Y_{0,8}Tm_{0,2}Se$, Holtzberg et al. trouvent à peu près 2,7, ce qui serait en assez bon accord avec le paramètre de maille. A basse température, on observe comme dans $TmSe$ une réduction du moment effectif mais ici encore, il est clair que le système reste magnétique. Nous reviendrons sur ce point de façon plus quantitative au paragraphe suivant.

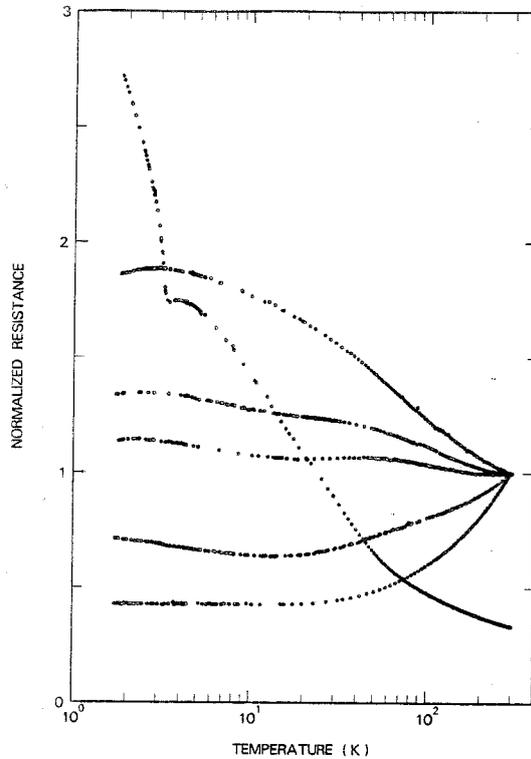


Fig. X-3
 Résistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$, normalisée à la température ambiante. De haut en bas (entre parenthèses, résistivité à 300 K, en $\mu\Omega\text{cm}$) : $x = 0,77$ (237), $0,50$ (114), $0,40$ (120), $0,20$ (65) et $0,003$ (42). La courbe continue (réduite d'un facteur 3) est celle de $Tm_{0,966}Se$ (180) (Holtzberg et al. 1979).

- La résistivité en dessous de l'ambiante est tracée sur la figure X-3 : Dans les échantillons assez dilués ($x \leq 0,20$), le comportement anormal de TmSe est remplacé par une résistivité de type métallique qui décroît vers une résiduelle. Cependant, après être passée par un minimum aux environs de 10 K, la résistivité présente une remontée comme dans les alliages Kondo.

En résumé, les alliages $(Y,Tm)Se$ se caractérisent par :

- a) une valence intermédiaire du thulium à l'état dilué
- b) un comportement à basse température de type moments localisés
 - lois de Curie
 - remontées de résistivité

Ces résultats nous ont incités à entreprendre une étude plus approfondie dans le régime basse température afin de préciser le comportement magnétique des impuretés de thulium et de confirmer l'existence de l'effet Kondo. O. Peña a mesuré l'aimantation et la susceptibilité en champ statique jusqu'à $\sim 70mK$, et nous avons étudié la résistivité à très basse température dans le cryostat décrit au chapitre VII.

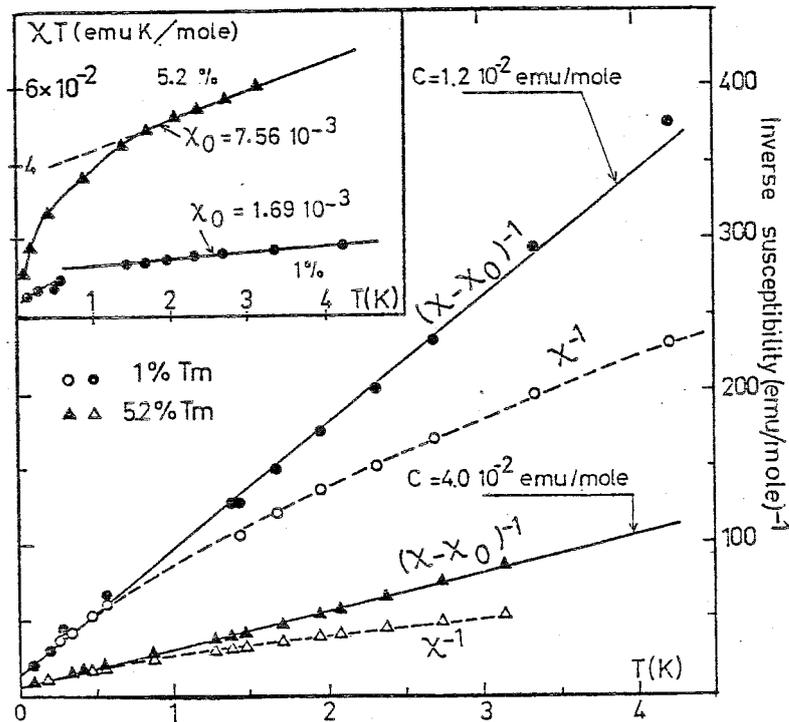


Fig. X-4

Analyse de la susceptibilité à basse température des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,01, 0,052$) dans les diagrammes χ^{-1} fct. de T et $\chi T =$ fct. de T (encart).

2 - MESURES MAGNETIQUES A BASSE TEMPERATURE

Comme nous l'avons dit, le résultat essentiel est la présence d'une pente de Curie, bien visible sur la figure X-4 ($1/\chi = f(T)$) pour les échantillons $x = 0,01$ et $x = 0,052$ entre 70 mK et 4,2 K. Cependant, on note dans ce diagramme l'existence d'une courbure continue vers l'axe des températures. Une analyse possible consiste à l'attribuer à un terme χ_0 indépendant de T, qu'on peut déterminer en reportant les résultats dans un diagramme $\chi T = f(T)$ (encart). On trouve $\chi_0 = 0,17$ et $0,15$ uem/at.g Tm pour $x = 0,01$ et $0,052$ respectivement. Après déduction de ce terme, les susceptibilités suivent des lois de Curie-Weiss avec des pentes $C = 1,2$ et $0,77$ uem/at.g Tm respectivement*.

Les courbes d'aimantation à très basse température ($T > 70$ mK) présentent une saturation aux environs de 10-20 kOe mais une courbure continue subsiste dans les grands champs jusqu'à 100 kOe (fig. X-6). En suivant notre analyse de la susceptibilité, on peut y voir la superposition d'un terme facilement saturable associé à la loi de Curie, et d'un terme de type Van Vleck (correspondant à χ_0) dont la courbure serait due à la faible énergie des premiers états excités, en accord avec la forte valeur de χ_0 (environ 5 fois plus grande que dans TmSe stoechiométrique). Cette analyse est exposée en détail dans l'article F joint en annexe. Les valeurs qu'on en déduit pour les différents paramètres sont grossièrement compatibles avec un modèle inhomogène où l'on attribuerait les lois de Curie au fondamental de champ cristallin de Tm^{2+} ($J = 7/2$) et les termes de type Van Vleck au fondamental singulet de Tm^{3+} ($J = 6$). Cependant, cette analyse est purement phénoménologique et l'observation du mélange de valences dans la limite diluée plaide plutôt en faveur d'un état intermédiaire pour chaque

*Des mesures complémentaires effectuées récemment sur un échantillon $Tm_{0,1}Y_{0,9}Se$ conduisent à des valeurs analogues : $\chi_0 \approx 0,16$ uem/at.g Tm et $C \approx 0,83$ uem/at.g Tm (fig. X-5).

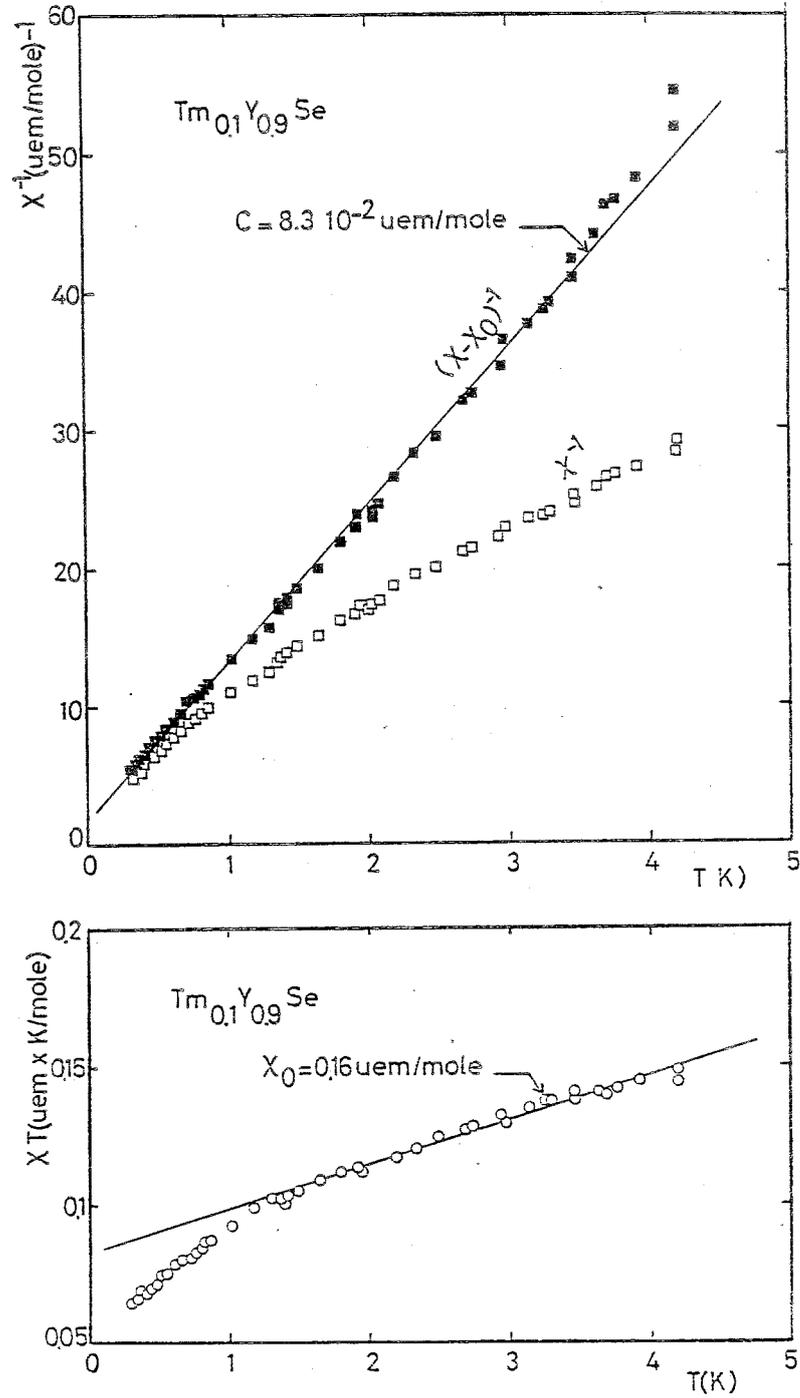


Fig. X-5

Analyse de la susceptibilité à basse température de l'alliage $Y_{0.9}Tm_{0.1}Se$ dans les diagrammes χ^{-1} fct. de T et χT fct. de T .

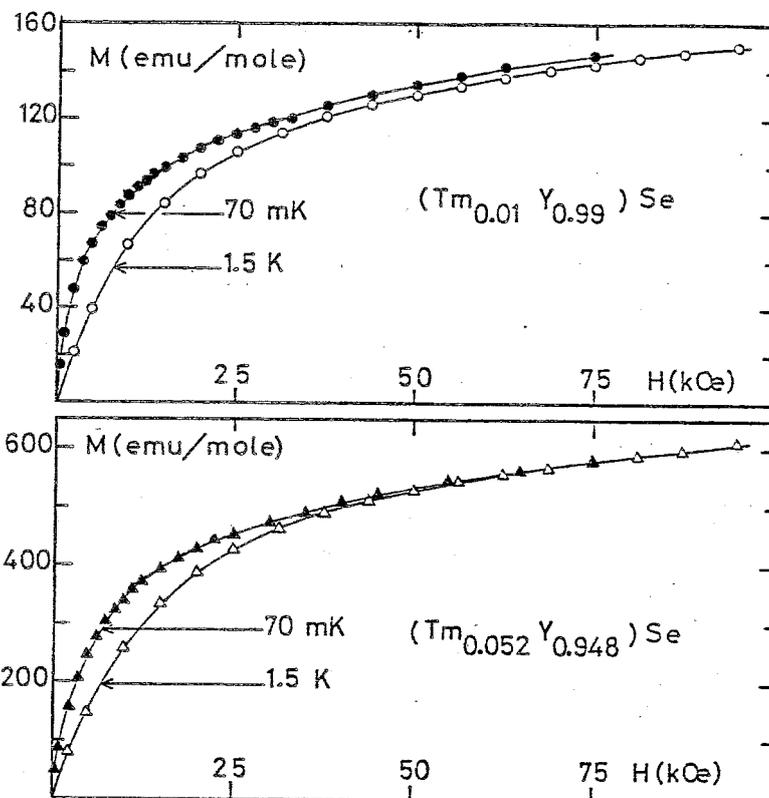


Fig. X-6
Aimantation des alliages $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0,01, 0,052$) à très basse température.

impureté de thulium ("mélange homogène"). L'existence d'une structure de niveaux du thulium pouvant donner lieu à des termes de mélange dans la susceptibilité est néanmoins confirmée par les mesures de chaleur spécifique de Cornut et al. (1980) : Ces derniers ont trouvé, pour un échantillon contenant 20 % de thulium, un maximum arrondi autour de 8 K, très similaire à l'anomalie Schottky de champ cristallin dans TmTe (Bucher et al. 1975). Gonçalves da Silva (1979) a proposé un modèle décrivant l'effet de l'hybridation f-d sur une impureté de thulium soumise au champ cristallin. Il semble pouvoir expliquer ainsi la réduction du moment effectif à basse température et la difficile saturation des courbes d'aimantation observées expérimentalement dans TmSe.

Une autre possibilité serait d'interpréter la variation de χT en fonction de T comme la manifestation d'effets de corrélation dus au couplage avec les électrons de conduction suivant un processus analogue à celui connu pour l'effet Kondo. Comme, dans les modèles Kondo, la variation de χT en fonction de T est importante au voisinage de T_K , on devrait supposer une température caractéristique autour de 1 K. Nous allons voir que les mesures de résistivité suggèrent une valeur plus faible d'environ un ordre de grandeur.

Notre conclusion est donc que l'ion Tm est dans un état de valence intermédiaire et que la susceptibilité traduit le couplage de son moment avec l'environnement cristallin. Comme dans TmSe et plus généralement dans toutes les impuretés 3d de transition, comme le cobalt ou le palladium dans l'or, le problème est d'observer directement un splitting éventuel analogue au splitting de champ cristallin observé pour une valence entière. Nous pensons effectuer prochainement dans ce but des expériences de diffusion inélastique des neutrons.

3 - RESISTIVITE A TRES BASSE TEMPERATURE : EFFET KONDO

Nous avons étudié 3 concentrations $x = 0,01$, et $0,052$ et $0,10$. Les résultats sont portés sur la figure X-7 en fonction du logarithme de la température. Les points en dessous de 100 mK sont affectés d'une incertitude appréciable par suite des limitations imposées au courant de mesure pour éviter la surchauffe de l'échantillon (voir chap. VII). D'autre part, les valeurs absolues des résistivités ne sont pas connues à mieux que 10-15 % car il n'est pas possible de mesurer plus précisément l'épaisseur des échantillons (qui n'est d'ailleurs jamais rigoureusement constante). Ceci, ajouté à l'incertitude sur la concentration des échantillons les plus dilués, peut expliquer la variation anormale de la résistivité résiduelle d'un échantillon à l'autre.

Sur les courbes de la figure (X-7), on identifie sans ambiguïté

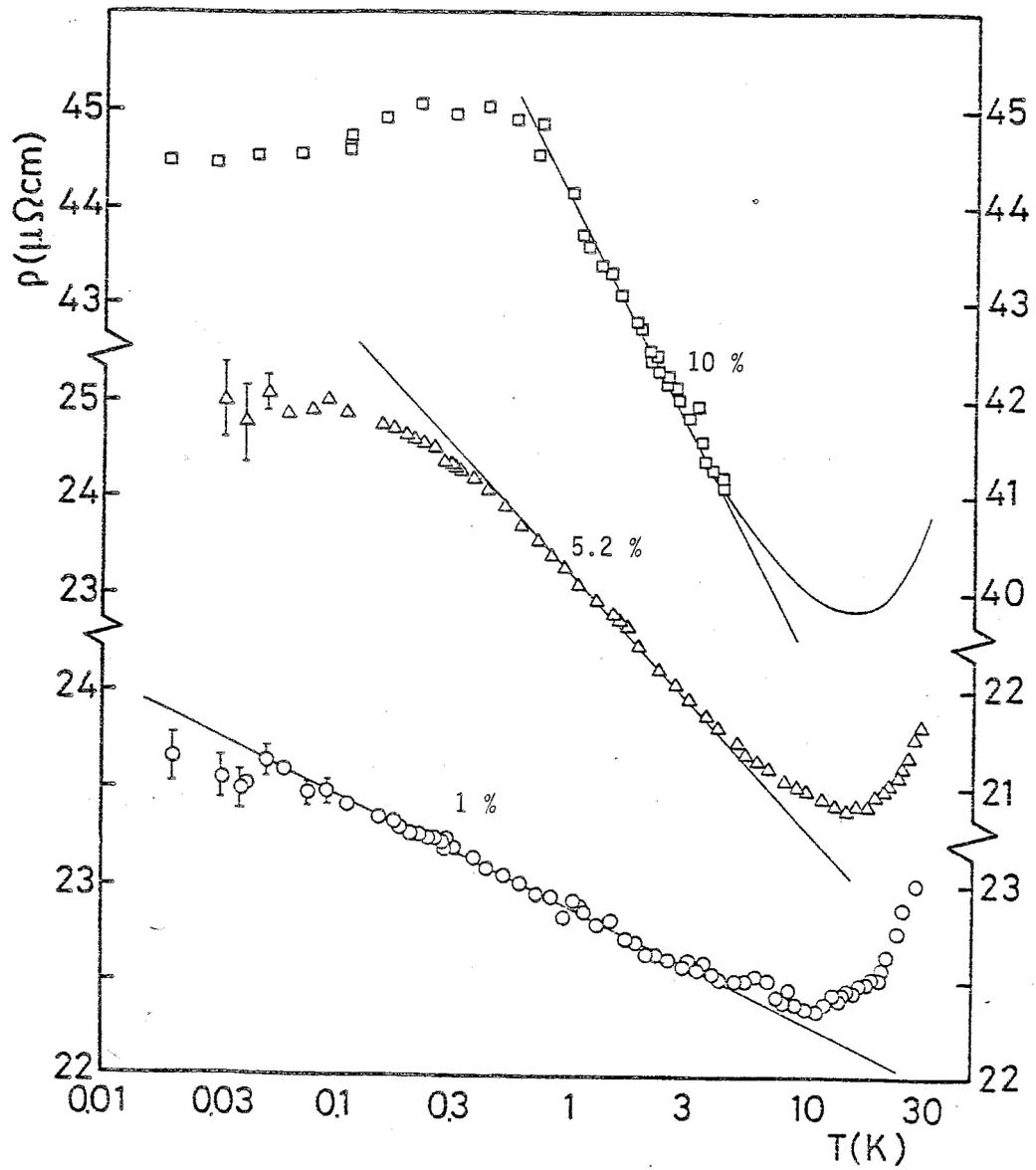


Fig. X-7
 Résistivité de trois alliages $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0,01, 0,052, 0,10$)
 à très basse température.

un régime logarithmique, s'étendant sur presque deux décades en température ($0,1 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$) dans l'échantillon le plus dilué, et sur environ une décade et demie dans le plus concentré. Les pentes $d\rho/d\text{Log}T$ valent respectivement $-0,26$, $-1,14$ et $-2,02 \mu\Omega\text{cm}$ pour $x = 0,01$, $0,052$ et $0,10$. Malgré l'incertitude qui entache ces valeurs, on voit qu'elles sont sensiblement linéaires en concentration :

$$\frac{1}{x} d\rho/d\text{Log}T \approx 0,23 \pm 0,03 \mu\Omega\text{cm}/\%$$

et du même ordre de grandeur que dans des alliages Kondo d'impuretés 3d ($\sim 0,4 \mu\Omega\text{cm}/\%$ dans Cu-Mn ; Laborde 1977).

En appliquant un champ magnétique transverse, P. Haen et F. Lapiere ont observé une forte magnéto-résistance négative. Sur la figure X-8, nous avons reporté leurs résultats, normalisés à $H = 0$ par rapport à nos valeurs. Dans l'échantillon $x = 0,052$, la résistivité à $1,4 \text{ K}$ chute de 20% entre 0 et 150 kOe , mais la saturation n'est pas encore atteinte dans le plus fort champ de mesure. En comparant ces résultats aux courbes d'aimantation correspondantes (Peña, communication privée), on constate que $\rho(H) - \rho(0)$ est proportionnel à M^2 entre 0 et 150 kOe dans l'échantillon le plus dilué ($x = 0,01$) ; pour $x = 0,052$, ce type de variation est encore observé jusqu'à 50 kOe (fig. X-9). La résistivité a donc une origine magnétique.

Pour l'expérimentateur, les propriétés que nous venons de décrire sont la signature habituelle de l'effet Kondo. Cette interprétation est cohérente avec les lois de moments localisés observées en susceptibilité (paragraphe précédent). L'estimation d'un T_K n'est pas possible à partir des seules mesures de résistivité, mais l'absence de plateau imputable au régime de couplage fort à très basse température dans l'échantillon le plus dilué suppose une valeur assez basse. L'examen des courbes de susceptibilité de la figure X-4, où les faibles écarts à la loi de Curie en dessous de 1 K sont probablement dus aux interactions entre thulium (voir paragraphe suivant), conduit aussi à la conclusion que T_K ne peut excéder quelques dixièmes de degré Kelvin.

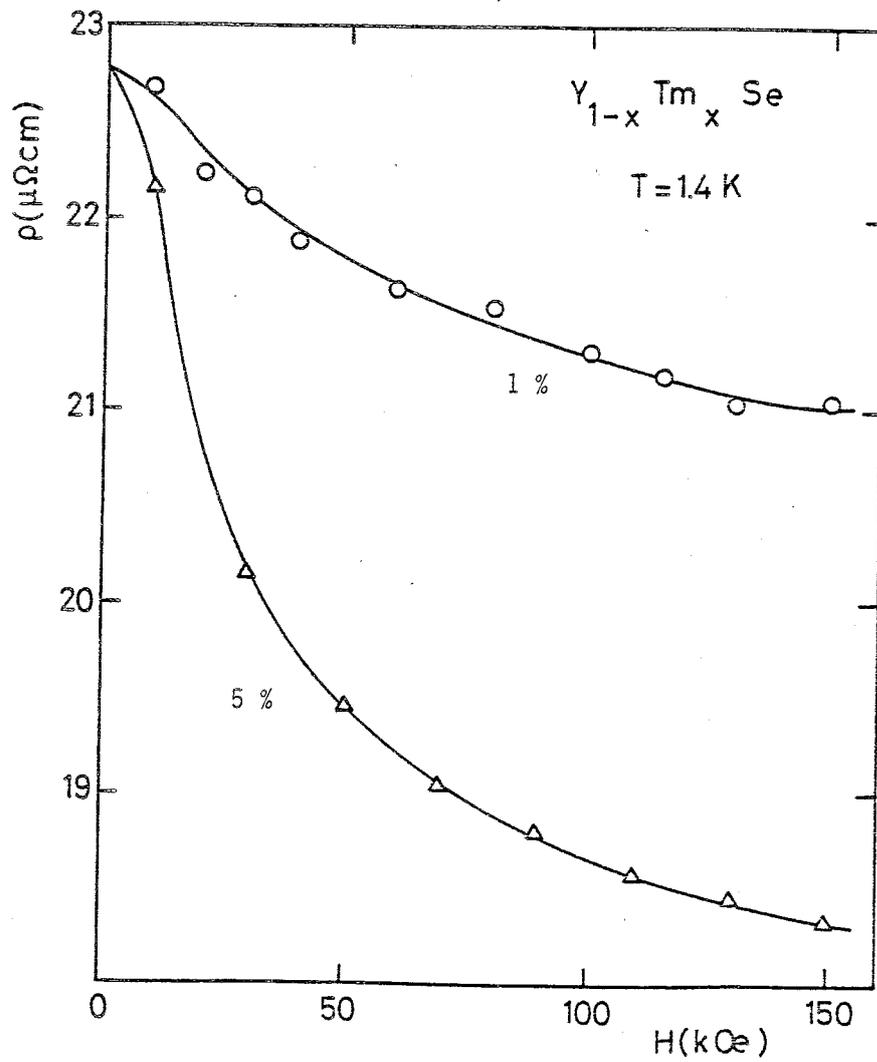


Fig. X-8
Magnétorésistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,01, 0,052$) à 1.4 K (l'égalité des valeurs en champ nul est fortuite).

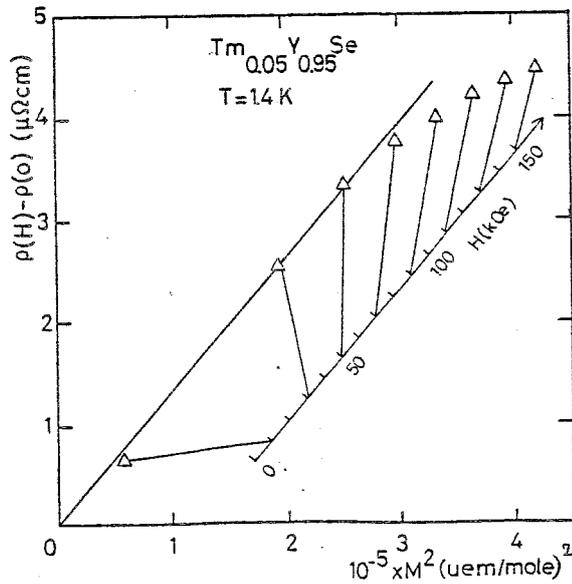
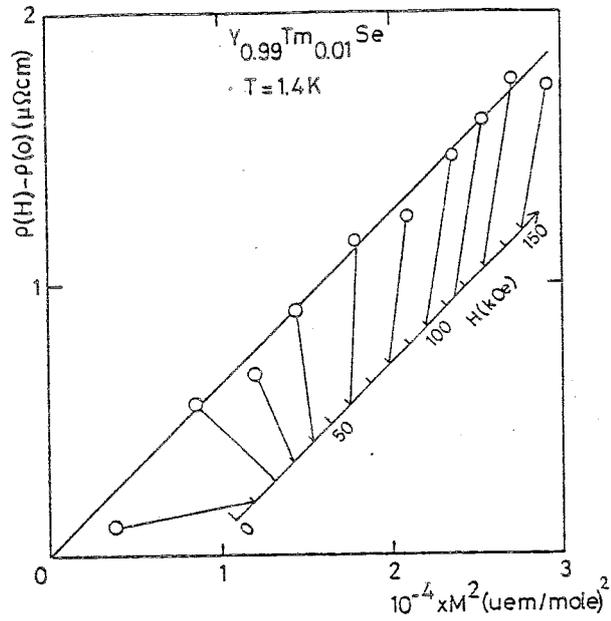


Figure X-9
Résistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,01, 0,052$) sous champ magnétique, portée en fonction du carré de l'aimantation correspondante.

Ces résultats apportent donc la preuve expérimentale de l'effet Kondo du thulium à l'état d'impureté diluée qui n'avait encore jamais été observé jusqu'ici. En outre, ce qui est sans doute plus important, ils démontrent que l'effet Kondo peut se manifester sur une impureté de valence intermédiaire. Cette hypothèse, qui avait déjà été avancée dans le cas concentré (chap. VIII), reçoit donc ici une confirmation expérimentale beaucoup plus convaincante. Il reste bien sûr à expliquer comment le moment magnétique du thulium dans l'état de valence intermédiaire (dont l'existence même pose encore problème) se couple aux électrons de conduction pour donner lieu à des effets collectifs comparables -sinon identiques- à l'effet Kondo d'une terre rare de valence entière. Cette question est d'un intérêt fondamental pour la compréhension des fluctuations de valence. Malheureusement, aucune des théories actuelles n'a encore permis d'y répondre :

- Les modèles les plus "réalistes" de l'effet Kondo 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.

- Les calculs effectués à partir de l'hamiltonien d'Anderson asymétrique dans le régime de valence intermédiaire négligent généralement les dégénérescences orbitales (Haldane 1978, Krishna-Murthy et al. 1980), qui semblent précisément jouer un rôle essentiel dans le cas du thulium (existence de deux états de valence magnétiques). L'obtention sous certaines conditions d'un régime Kondo même dans ces modèles simplifiés est cependant un résultat encourageant.

Expérimentalement, il serait intéressant d'étudier directement la dynamique du moment localisé, soit par spectroscopie neutronique, soit par effet Mössbauer . Des expériences préliminaires utilisant cette dernière technique (voir paragraphe 5) se sont révélées très délicates et n'ont pas donné pour l'instant de résultats concluants.

En revenant aux courbes de la figure X-7, on constate encore à très basse température des déviations systématiques par rapport à la

loi en $\log T$. La saturation, à peine détectable pour $x = 0,01$, devient plus marqué lorsque le pourcentage de thulium augmente, et un maximum apparaît même dans l'échantillon le plus concentré. Simultanément, les écarts au régime logarithmique se manifestent à des températures d'autant plus hautes que la concentration est plus forte. De tels effets sont bien connus dans les alliages dilués d'impuretés 3d où ils traduisent l'existence des interactions RKKY. Afin de vérifier cette interprétation, nous avons entrepris des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif basse fréquence à très basse température.

3 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE EN CHAMP ALTERNATIF

3.1 - Détails expérimentaux

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec J.L. Genicon dans le cryostat à dilution du Service National des Champs Intenses. Cet appareil est équipé d'un échangeur à poudre d'argent du type décrit au chapitre VII, et peut atteindre une température minimale légèrement inférieure à 10 mK en régime continu.

La température est déduite de la susceptibilité d'un sel de CMN mesurée par la méthode usuelle d'inductance mutuelle. Nous avons également monté dans la boîte à mélange un thermomètre secondaire (résistance de carbone Speer 100 Ω coupée) préalablement étalonné dans notre cryostat, afin de comparer les échelles de température des deux appareils.

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif ont été effectuées par une technique d'inductance mutuelle. Le pont de mesure, mis au point au laboratoire, travaille à une fréquence de 20 Hz et le champ appliqué sur l'échantillon est de l'ordre de 0,1 Oe. Les résultats obtenus par cette méthode sont en unités arbitraires. Nous les avons ensuite normalisés par rapport aux valeurs mesurées dans un magnétomètre classique à extraction. Cette procédure est valable pourvu que la susceptibilité soit indépendante de la fréquence -ce qui est le cas dans le régime paramagnétique- et l'aimantation proportionnelle au champ, car les valeurs utilisées dans les deux méthodes sont très différentes.

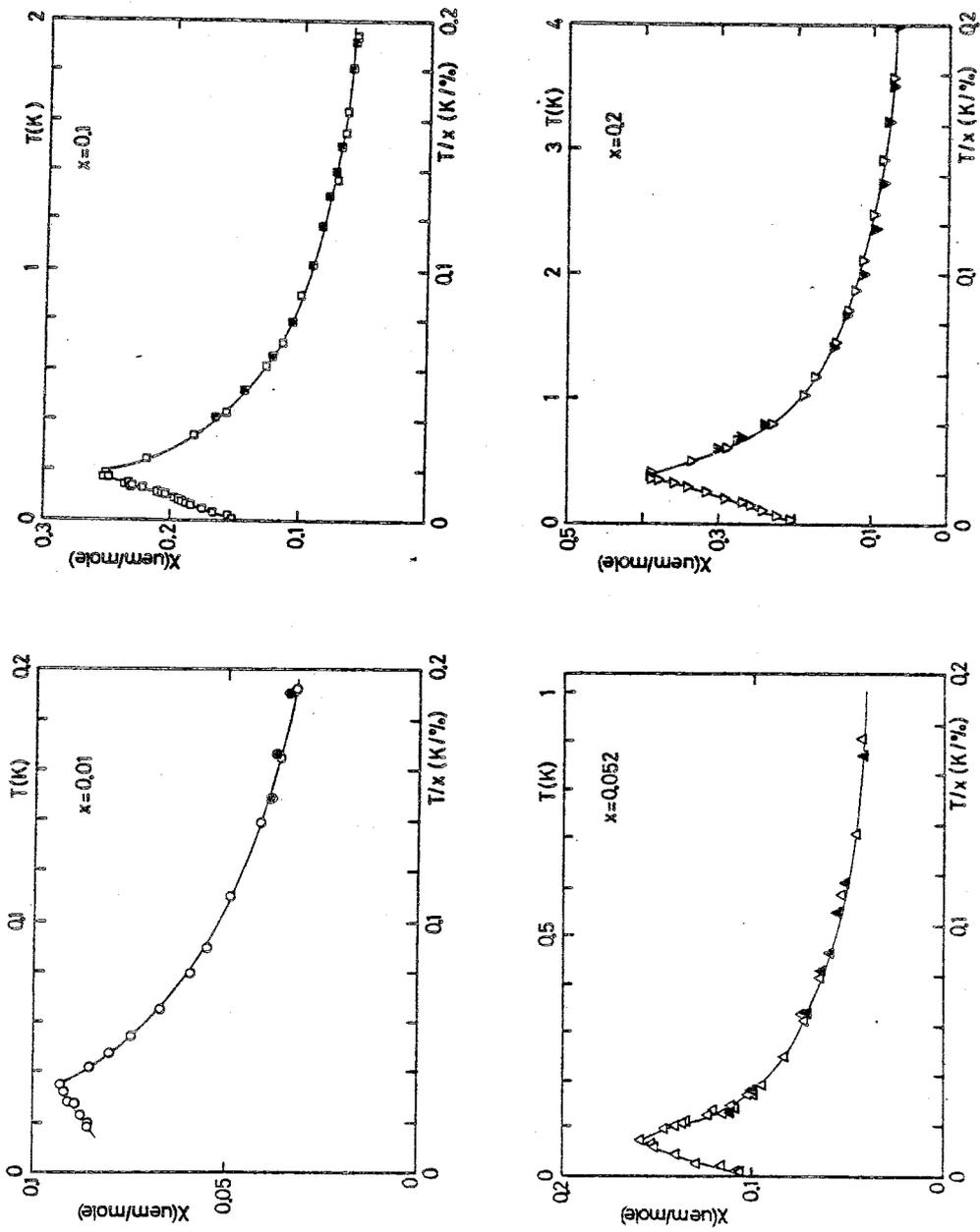


Fig. X-10
 Susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,01, 0,052, 0,10$ et $0,20$) à très basse température. Symboles blancs : mesures en champ alternatif ; symboles noirs : mesures en champ statique (~ 100 Oe).

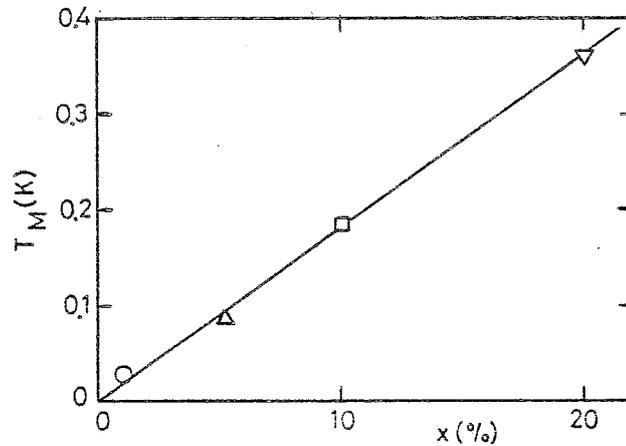


Fig. X-11
Température du pic de susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ en fonction de la concentration de thulium.

3.2 - Résultats

Les courbes que nous avons obtenues sont tracées sur la figure X-10 pour quatre concentrations $x = 0,01, 0,052, 0,10$ et $0,20$. On constate qu'elles présentent toutes un maximum assez accusé au-dessous de 500 mK. La température T_M de ce maximum (fig. X-11) varie presque linéairement avec la concentration ($T_M \sim 0,019$ K/%), sauf pour l'échantillon le plus dilué où elle est comparativement plus élevée*. Ces propriétés sont caractéristiques des alliages dilués présentant un ordre de type verre de spins. Cette interprétation est en accord avec les courbes de résistivité à très basse température. A ce propos, on peut remarquer que la température du maximum de résistivité dans l'échantillon $x = 0,10$ ($T_M \approx 0,35 \pm 0,05$ K) est nettement supérieure à celle ($T_M \approx 0,185 \pm 0,005$ K) du pic de susceptibilité ; ce décalage est aussi fréquemment observé dans les verres de spins.

* Ceci peut provenir d'une faible concentration d'impuretés parasites de terres rares portant un grand moment magnétique. On ne peut donc pas conclure sur l'existence d'un effet intrinsèque sans une meilleure caractérisation de l'échantillon.

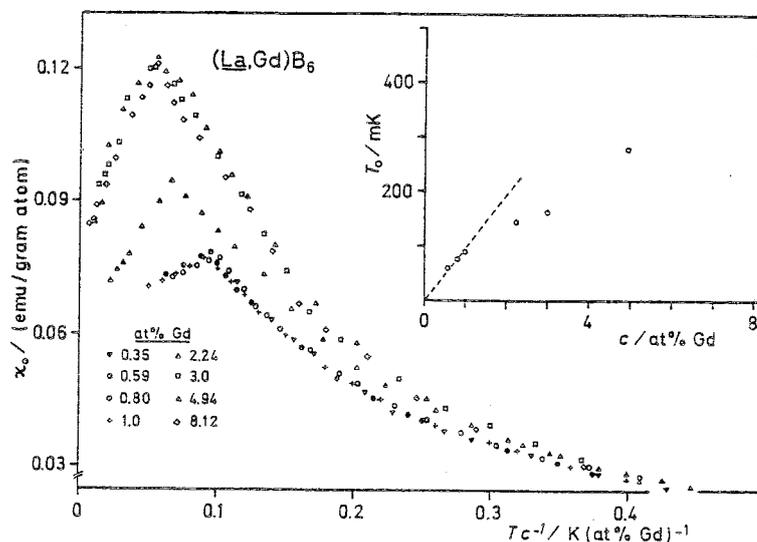


Fig. X-12
Susceptibilité des alliages $(\text{La,Gd})\text{B}_6$ (Felsch 1978).

Sur la figure X-10 nous avons choisi de tracer les courbes de χ en fonction de T/x , c'est-à-dire dans le diagramme classique pour l'étude des lois d'échelle (Souletie et Tournier 1969). Sans même avoir à superposer les courbes, on constate que, si la position du maximum est relativement constante ($T_M/x \approx \text{Cste}$), la susceptibilité augmente au contraire rapidement lorsque la concentration de thulium croît. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres verres de spins comme Au-Fe ou $(\text{La,Gd})\text{Al}_2$. Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus par Felsch (1978) sur les alliages $(\text{La,Gd})\text{B}_6$ (fig. X-13) : Ce dernier a trouvé que les lois d'échelle ne sont plus suivies dans la gamme $x > 1\%$, où il observe à la fois une augmentation moins rapide de T_M et un accroissement de la susceptibilité. Il est probable que nos résultats s'expliquent de la même façon et que les concentrations étudiées dépassent la limite de validité des lois d'échelle. L'origine physique de ce phénomène est donc sans doute une influence croissante des interactions ferromagnétiques entre premiers voisins dans les alliages concentrés.

La variation linéaire de T_M avec x est un résultat surprenant, en ce qu'il ne montre pas d'effet associé à la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction aux fortes concentrations (Larsen 1978). Les résultats de Felsch (encart de la fig. X-12) semblent indiquer un second régime linéaire en concentration avec un coefficient réduit au-dessus de $x = 3\%$ dans $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, mais il serait hasardeux d'en déduire que le même phénomène existe dans $(\text{Y},\text{Tm})\text{Se}$. Une étude plus complète de ces systèmes en fonction de la concentration, notamment en dessous de 1% est donc souhaitable, à condition de pouvoir maîtriser correctement leur métallurgie.

Les phénomènes d'ordre que nous venons de décrire revêtent un intérêt particulier dans le cas des alliages $(\text{Y},\text{Tm})\text{Se}$ étant donné l'existence de fluctuations de valence sur les impuretés de thulium. Sous réserve que ces fluctuations persistent bien à très basse température, les alliages $(\text{Y},\text{Tm})\text{Se}$ constituent un cas unique de verre de spins de valence intermédiaire. Au point où nous en sommes de cette étude, il est difficile de dire si cette situation se traduit sur la susceptibilité magnétique. On peut cependant noter la très faible valeur de la température des pics de susceptibilité ($\sim 19 \text{ mK}/\%$). La réduction du moment magnétique à basse température peut en être responsable. On peut aussi penser à une limitation de la portée des interactions RKKY par suite des fluctuations du spin. Dans une situation un peu différente, Mota et al (1978) ont attribué les très basses températures d'ordre observées dans les alliages $(\text{Ce},\text{Gd})\text{Pd}_3$ ($70 \text{ mK}/\%$) aux fluctuations de valence de la matrice CePd_3 . On peut aussi remarquer que l'extrapolation de T_M à la limite concentrée $x = 1$ donne une valeur de $1,9 \text{ K}$, voisine de celle qu'on observe expérimentalement dans TmSe (non stoechiométrique), où existe probablement aussi une compétition entre les interactions d'échange et les fluctuations magnétiques.

Un aspect très important des propriétés des verres de spins que nous n'avons pas encore abordé concerne les propriétés de rémanence et les effets du temps. En ce qui concerne les alliages de terres rares, Löhneysen et al (1978) ont mis en évidence une forte dépendance en fréquence de la position du maximum de susceptibilité de $(\text{La},\text{Gd})\text{Al}_2$,

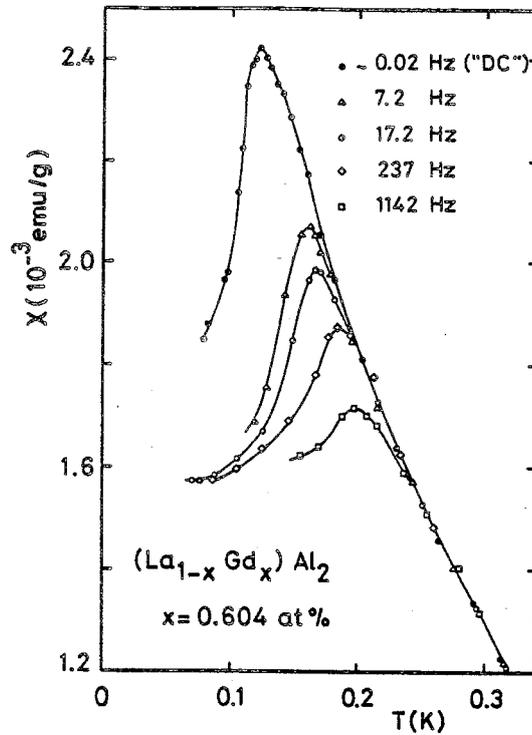


Fig. X-13
 Dépendance en fréquence de la susceptibilité des alliages $(La, Gd)Al_2$ (Löhneysen et al. 1978).

$x = 0,6-1,0$ % (fig. X-13). Dans notre cas, des mesures préliminaires n'ont révélé qu'une très faible variation de T_M dans les échantillons $x = 0,01$ et $0,2$ entre 20 et 1000 Hz (fig. X-14). Nous ignorons actuellement d'où peut provenir une telle différence entre ces deux systèmes.

4 - Caractérisation du mélange de valences : Absorption X

Comme nous l'avons vu dans le cas de TmSe (chap. VII), l'absorption X est une méthode simple et efficace pour mettre en évidence un mélange de valences. Les mesures macroscopiques pouvant laisser subsister un doute pour les faibles concentrations de thulium, nous avons programmé une expérience au LURE en collaboration avec H. Launois et M. Rawiso. Ces derniers

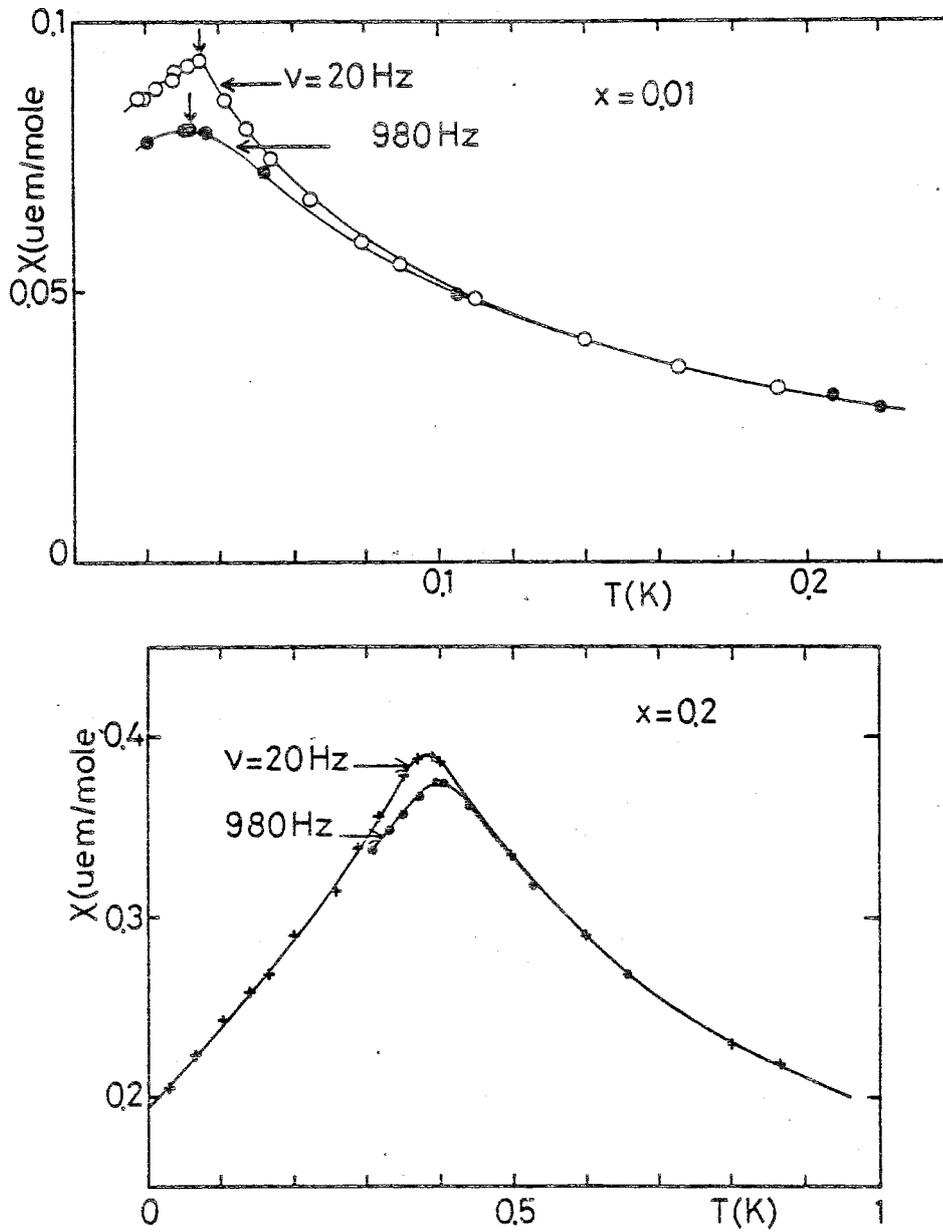


Fig. X-14

Dépendance en fréquence de la susceptibilité des alliages $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0,01, 0,20$).

ont mesuré en particulier des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x = 0,05 ; 0,10 ; 0,20$) provenant des mêmes bains que nos échantillons de résistivité. Pour les mesures d'absorption, ces échantillons ont été mis en poudre et fixés sur du ruban adhésif. Les seuils d'absorption L_{III} du thulium à 300 K sont tracés sur la figure X-15 pour les trois concentrations. Ces spectres présentent très clairement la double structure caractéristique des deux états de valence du thulium. Pour déterminer les proportions du mélange de valences, on doit reconstruire les spectres à partir des seuils d'absorption mesurés dans des composés voisins de valence entière (voir un exemple dans Launois et al. 1980). L'analyse quantitative n'est pas achevée actuellement, mais la comparaison des spectres de la fig. X-15 avec ceux de $TmSe$ (fig. VI-3 page 107) indique une valence un peu plus faible que dans ce composé, probablement voisine de 2,5. Ces résultats apportent donc la confirmation de la valence intermédiaire du thulium à l'état d'impureté diluée dans YSe . Bien que les mesures n'aient pu être poursuivies en dessous de l'ambiante, il est vraisemblable que, comme dans $TmSe$, la valence ne subit pas de variation importante à basse température et que les propriétés décrites au paragraphe précédent correspondent bien au régime de valence intermédiaire.

5 - Spectroscopie Mössbauer

De l'étude des alliages $(Y,Tm)Se$ par effet Mössbauer, on peut attendre des informations sur :

- la symétrie locale autour des thulium (mesures de gradient de champ électrique)
- le champ hyperfin (ou la distribution des champs hyperfins) dans la région d'ordre magnétique
- éventuellement la relaxation des moments du thulium.

Nous avons donc établi une collaboration avec le groupe de l'Orme des Merisiers (P. Imbert, G. Jehanno, J.A. Hodges et P. Bonville) qui dispose d'un cryostat à dilution pour les mesures Mössbauer jusqu'à 50 mK. Les expériences ont porté sur deux échantillons ($x = 0,1$ et $0,2$) utilisés

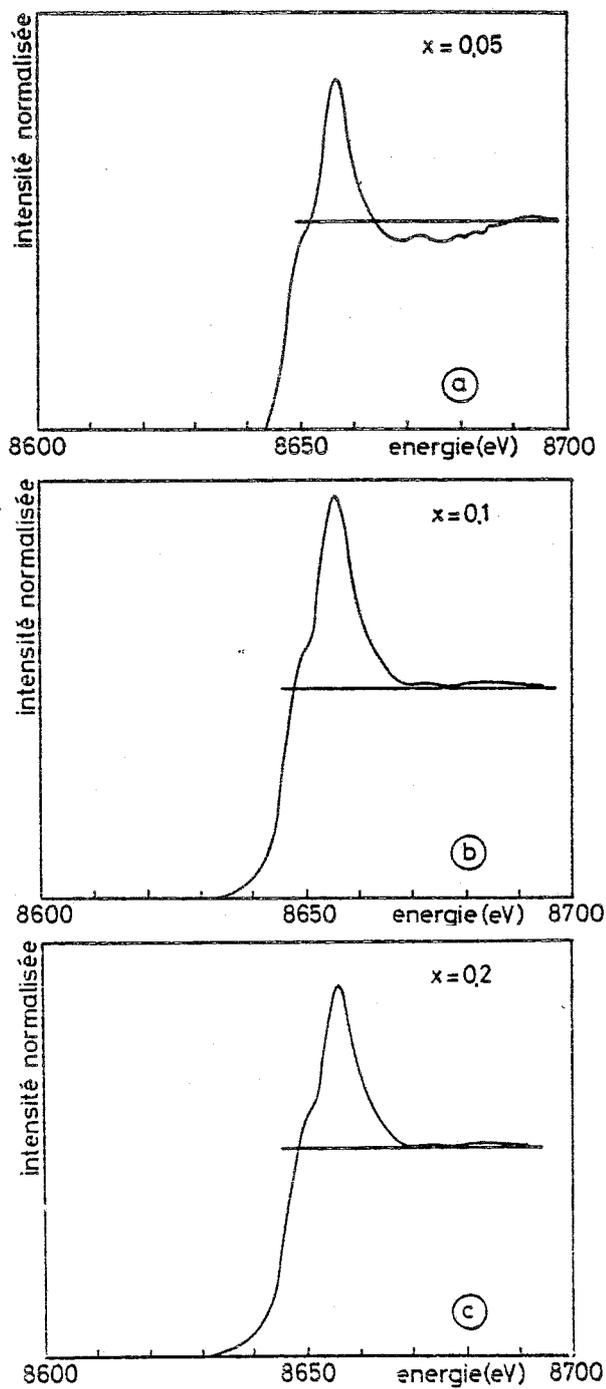


Fig. X-15

Seuils d'absorption X des composés $Y_{1-x}Tm_xSe$ ($x=0,05$, $0,10$ et $0,20$). Les épaulements traduisent la présence de l'état divalent du thulium.

comme absorbeurs. Les premières mesures ont souffert de la faible activité de la source, de sorte que les résultats ne présentent pas la précision optimale.

Dans le régime "haute température" ($T > 4,2$ K), le spectre peut être décrit par une seule raie lorentzienne dont la largeur est indiquée sur la figure X-16 pour les deux concentrations. Comme dans TmSe (dont les résultats sont également portés pour comparaison), on observe un élargissement de la raie lorsque la température décroît. L'interprétation la plus simple est celle d'un splitting quadrupolaire dû à un environnement imparfaitement cubique. La distribution aléatoire des deux types de voisins Tm

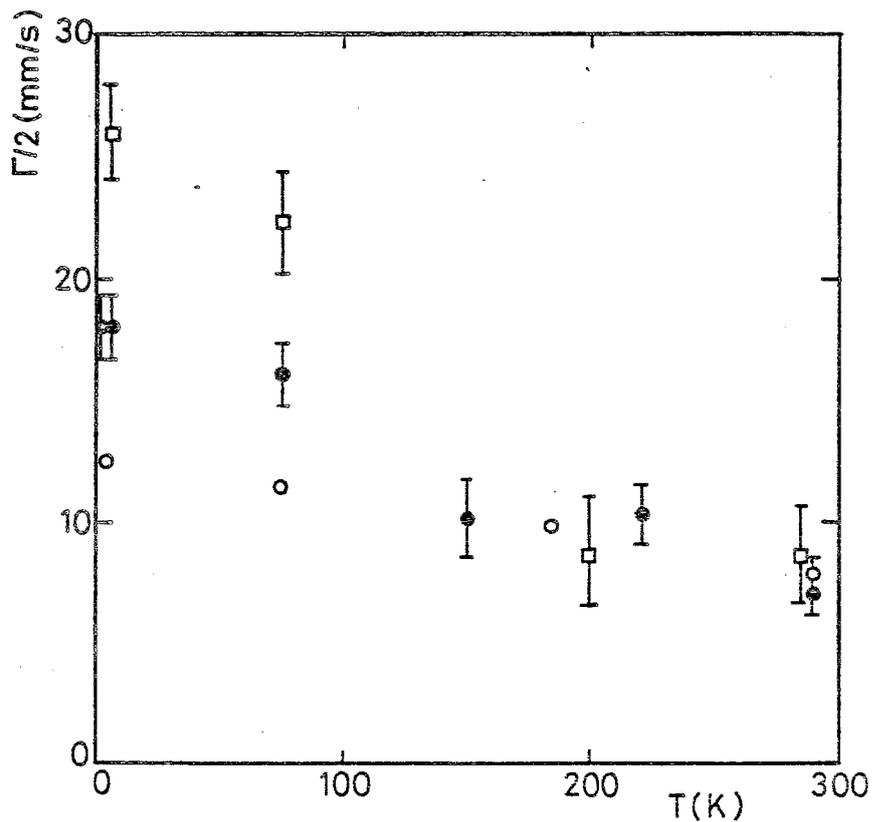


Fig. X-16

Largueur de raie Mössbauer des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ (□ : $x = 0,10$; ● : $x = 0,20$), comparée à celle de TmSe (○). La valeur pour $x = 0,10$ et $T = 55-95$ mK ($T < T_M$) se situerait vers 60 mm/s.

et Y peut être à l'origine de cet effet dans le cas des alliages. Un phénomène analogue, observé par Gonzalez-Jimenez et Imbert (1973) dans des alliages d'Au-Yb pour des concentrations de l'ordre de 1 %, a pu être éliminé par un accroissement de la dilution.

En dessous de la température du pic de susceptibilité, un seul spectre a été tracé jusqu'à présent entre 55 et 95 mK dans l'échantillon à 10 % de thulium. En dépit d'une assez mauvaise statistique, on observe que l'absorption est très étalée, ce qui semble traduire l'existence d'un splitting magnétique. Cependant, il existe probablement toute une distribution de paramètres hyperfins, comme dans $Tm_{0,97}Se$ (Hodges et al. 1980).

Dans des expériences ultérieures il sera sans doute possible d'améliorer notablement la sensibilité, donc de produire une analyse plus détaillée des spectres (étude de la relaxation, etc ...), et éventuellement, de travailler sur des échantillons moins concentrés. Il est néanmoins peu probable qu'on puisse ainsi réduire suffisamment les interactions entre thulium pour observer le passage dans le régime de relaxation lente. La méthode la plus intéressante à cet égard pourrait être de travailler sur des sources d' ^{169}Er dans YSe mais la fabrication de telles sources avec un isotope à courte durée de vie (19 jours) pose des problèmes expérimentaux difficiles. Il semble donc préférable d'aborder l'étude de la relaxation à travers des mesures de diffusion inélastique de neutrons. Cette expérience doit être réalisée prochainement à l'Institut Laue-Langevin.

6 - Conclusion

Notre étude des alliages (Y,Tm)Se a mis en évidence

- l'état de valence intermédiaire du thulium à l'état d'impureté diluée
- l'existence d'anomalies de type Kondo sur les propriétés de transport à très basse température
- l'apparition d'un régime verre de spins.

Nous avons en outre collaboré à des expériences complémentaires qui étayent ces différents résultats.

Les propriétés de $(Y, Tm)Se$ s'apparentent ainsi à celles des impuretés de transition. On peut d'ailleurs remarquer que, même pour le manganèse qui est considéré comme l'élément 3d le plus proche d'un état ionique, de nombreux problèmes se posent encore quant à sa description microscopique.

Parmi les questions posées, les plus fondamentales nous semblent être le rôle de la dégénérescence orbitale et la possibilité, suggérée par Haldane (1978), d'une coexistence des résonances collectives de type Kondo (énergie caractéristique T_K) avec les fluctuations de valence (énergie caractéristique T_{vf}), en présence du couplage dynamique avec les phonons. Expérimentalement, les expériences qui peuvent être déterminantes sont :

- la mesure de l'entropie sur une large gamme de température pour déterminer la dégénérescence haute température
- la recherche d'un splitting analogue à un effet de champ cristallin
- l'étude de la relaxation
- la mesure de la dilatation thermique et de la magnétostriction. On aurait ainsi accès à l'évolution de l'aimantation et de la chaleur spécifique sous pression, qui sont liées, dans les modèles Kondo, à la dégénérescence de l'ion.

- BIBLIOGRAPHIE DE LA SECONDE PARTIE -

- ADLER D., 1968, Rev. Mod. Phys. 40, 714.
- ALLEN J.W. et MARTIN R.M., 1980, Congrès International sur les
Semiconducteurs Magnétiques, Montpellier 1979. A paraître dans
J. Physique Colloq.
- ANDRES K., WALSH Jr W.M., DARACK S., RUPP Jr, L.W. et LONGINOTTI L.D., 1978,
Solid State Commun. 27, 825.
- BADER S.D., PHILLIPS N.E. et McWHAN D.B., 1973, Phys. Rev. B7, 4686.
- BATLOGG B., KALDIS E., SCHLEGEL A. et WACHTER P., 1975, Phys. Rev.
B12, 3940.
- BATLOGG B., SCHLEGEL A. et WACHTER P., 1977a, Physica 86-88B, 229.
- BATLOGG B., KALDIS E. et OTT H.R., 1977b, Phys. Lett. 62A, 270.
- BATLOGG B., OTT H.R., KALDIS E., THÖNI W. et WACHTER P., 1979, Phys.
Rev. B19, 247.
- BATLOGG B., 1980, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 939.
- BAUMINGER E.R., FROINDLICH D., NOWIK I., OFER S., FELNER I. et MAYER I.,
1973, Phys. Rev. Lett. 30, 1053.
- BERGER A., BUCHER E., HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., PENNEY T. et
TOURNIER R., 1977, dans Parks 1977, p. 491.
- BERKOOZ O., MALAMUD M. and SHTRIKMAN S., 1968, Solid State Commun. 6,
185.
- BERTON A., CHAUSSY J., CORNUT B., FLOUQUET J., ODIN J., PEYRARD J. et
HOLTZBERG F., 1980, à paraître.
- BONVILLE P., IMBERT P., JEHANNO G. et GONZALEZ-JIMENEZ F., 1978, J. Phys.
Chem. Solids 39, 1273.
- BUCHER E., ANDRES K., Di SALVO F.J., MAITA J.P., GOSSARD A.C., COOPER A.S.
et HULL Jr, G.W., 1975, Phys. Rev. B11, 500.
- CAMPAGNA M., BUCHER E., WERTHEIM G.K., BUCHANAN D.N.E. et LONGINOTTI L.D.,
1974, Phys. Rev. Lett. 32, 885.
- CAMPAGNA M., WERTHEIM G.K. et BUCHER E., 1976, *Structure and Bonding*,
Dunitz J.D., Hemmerich P., Ibers J.A., Jørgensen C.K., Neilands
J.B., Reinen D. et Williams R.J.P. ed. (Berlin : Springer Verlag),
vol. 30, p. 99.

- CHAZALVIEL J.N., CAMPAGNA M., WERTHEIM G.K. et SCHMIDT P.H., 1976, Phys. Rev. B14, 4586.
- CHOUTEAU G., HOLTZBERG F., MIGNOT J.M., PEÑA O. et TOURNIER R., 1977, Parks 1977, p. 483.
- CHOUTEAU G., HOLTZBERG F., PEÑA O., PENNEY T. et TOURNIER R., 1979, J. Physique Colloq. 40, C5-361.
- CHUI S.T., 1976, Phys. Rev. B13, 2066.
- COEY J.M.D., GHATAK S.K., AVIGNON M. et HOLTZBERG F., 1976, Phys. Rev. B14, 3744.
- CÔHEN R.L., EIBSCHUTZ M. et WEST K.W., 1970, Phys. Rev. Lett. 24, 383.
- COOBLIN B., BHATTACHARJEE A.K. et JULLIEN R., 1980a, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 995.
- COOBLIN B., BHATTACHARJEE A.K., JULLIEN R. et FLOUQUET J., 1980 b, J. Physique Colloq. (à paraître).
- CORNUT B., HOLTZBERG F., PENNEY T. et VON MOLNAR S., 1980, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 991.
- DE GENNES P.G., 1960, Phys. Rev. 118, 141
- EDELSTEIN A.S., TRANCHITA C.J., McMASTERS O.D. et GSCHNEIDER Jr, K.A., 1974, Solid State Commun. 15, 81
- ETOURNEAU J., CHEVALIER B., TARASCON J.M., GEORGES R. et COEY J.M.D. 1979, Deuxièmes Journées de la R.C.P. 520 : *Composés de Terres Rares à Valence intermédiaire*, Orsay, avril 1979 (non publié).
- FELSCH W., 1978, Z. Physik B29, 203.
- FLOUQUET J., HOLTZBERG F., PAPOULAR M., PEÑA O., TOURNIER R. et VETTIER C., 1980, J. Physique Colloq., à paraître.
- FRANZ W., 1979, Thèse (Université de Cologne).
- FROSSATI G., 1978a, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- FROSSATI G., 1978b, *Progrès du froid aux très basses températures* (Paris : Institut International du Froid), p. 85.
- GONCALVES da SILVA, C.E.T. 1979, Solid State Commun. 30, 283.
- GONZALEZ-JIMENEZ F. et IMBERT P., 1973, Solid State Commun. 13, 85.
- GUERTIN R.P., FONER S. et MISSEL F.P., 1976, Phys. Rev. Lett. 37, 529.
- HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., PENNEY T. et TOURNIER R., 1977, dans Parks 1977, p. 495.
- HALDANE F.D.M., 1978, Phys. Rev. Lett. 40, 416.
- HALDANE F.D.M. 1979, Deuxièmes Journées de la R.C.P. 520 : *Composés de Terres Rares à Valence Intermédiaire*, Orsay, Avril 1979 (non publié).

- HAUGER R., KALDIS E., VON SCHULTHESS G., WACHTER P. et ZÜRCHER CH., 1976, J. Magn. Magn. Mat. 3, 103.
- HAVINGA E.E., BUSCHOW K.H.J. et VAN DAAL H.J., 1973, Solid State Commun. 13, 621.
- HEWSON A.C., 1979, J. Magn. Magn. Mat. 12, 83.
- HIRST L.L., 1970, Phys. Kond. Mater 11, 255.
- HODGES J.A., JEHANNO G., DEBRAY D. et LOEWENHAUPT M., 1980, Troisièmes Journées de la R.C.P. 520 : *Composés de Terres Rares à Valence Intermédiaire*, Grenoble, Janvier 1980 (non publié).
- HOLTZBERG F. et TOURNIER R., 1977, US-Japan Seminar, p. 232 (non publié).
- HOLTZBERG F., PENNEY T. et TOURNIER R., 1979, J. Physique Colloq. 40, C5-314.
- HUTCHENS R.D., RAO V.U.S., GREEDAN J.E. et CRAIG R.S., 1972a, J. Phys. Soc. Japan 32, 451.
- HUTCHENS R.D., RAO V.U.S., GREEDAN J.E. et CRAIG R.S., 1972b, Proceedings of 10th Rare Earth Research Conference, p. 299.
- JACCARD D., SIERRO J. et BUCHER E., 1979, Solid State Commun. 31, 713.
- JAYARAMAN A., DERNIER P.D. et LONGINOTTI L.D., 1975, Phys. Rev. B11, 2783.
- JAYARAMAN A., 1979, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneider Jr, K.A. et Eyring L. ed. (Amsterdam : North-Holland), Vol. 2, p. 575.
- JEFFERSON J.H. et STEVENS K.W.H., 1978, J. Phys. C 11, 3919.
- JULLIEN R., PFEUTY P., FIELDS J.N. et DONIACH S., 1979a, J. Physique Colloq. 40, C5-293.
- JULLIEN R., PFEUTY P., BHATTACHARJEE A.K. et COQBLIN B., 1979b, J. Appl. Phys. 50, 7555.
- KAHN R. et DEBRAY D., 1980, International Conference on Neutron Scattering and Magnetism (Jülich 1979), article non publié.
- KALDIS E., FRITZLER B. et PETELER W., 1979, Z. Naturforsch. 34a, 55.
- KASUYA T., 1976, J. Physique Colloq. 37, C4-261.
- KASUYA T., KOJIMA K. et KASAYA M., 1977, dans Parks 1977, p. 137.
- KASUYA T., TAKEGAHARA K., FUJITA T., TANAKA T. et BANNAI E., 1979, J. Physique Colloq. 40, C5-308.
- KRISHNA-MURTHY H.R., WILKINS J.W. et WILSON K.G., 1980, Phys. Rev. B21, 1044.
- LABORDE O., 1977, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- LACROIX LYON-CAEN C. et LETHUILLIER P., 1977, Phys. Rev. B15, 3522.

- LACROIX C., 1979, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- LACROIX et CYROT M., 1979, Phys. Rev. B20, 1969.
- LAPIERRE F., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- LARSEN U., 1978, Phys. Rev. B18, 5014.
- LAUNOIS H., RAWISO M., HOLLAND-MORITZ E., POTT R. et WOHLLEBEN D., 1980, Phys. Rev. Lett. (à paraître).
- LEDER H.J. et MUHLSCHLEGEL B., 1978, Z. Phys. B29, 341.
- LOEWENHAUPT M. et HOLLAND-MORITZ E., 1980, J. Magn. Magn. Mat. 14, 227.
- LÖHNEYSEN H.V., THOLENCE J.L. et TOURNIER R., 1978, J. Physique Colloq. 39, C6-922.
- LOUNASMAA O.V., 1974, *Experimental principles and methods below 1 K* (New York : Academic Press).
- McLAUGHLIN D.E., DE BOER F.R., BIJVOET J., de CHATEL P.F. et MATTENS W.C.M., 1979, J. Appl. Phys. 50, 2094.
- McWHAN D.B., RICE T.M. et SCHMIDT P.H., 1969, Phys. Rev. 177, 1063.
- MAPLE M.B. et WOHLLEBEN D., 1973, AIP Conference Proceedings n° 18, Graham Jr.C.D. et Rhyne J.J. ed. (New York: American Institute of Physics), p. 447.
- MARTIN R.M. et ALLEN J.W., 1979, J. Appl. Phys. 50, 7561.
- MISSEL F.P., FONER S. et GUERTIN R.P., 1977, dans Parks 1977.
- MØLLER H.B., SHAPIRO S.M. et BIRGENEAU R.J., 1977, Phys. Rev. Lett. 39, 1021.
- MOOK H.A., NICKLOW R.M., PENNEY T., HOLTZBERG F. et SHAFER M.W., 1978, Phys. Rev. B18, 2925.
- MOTA A.C., HOYT R.F. et WOHLLEBEN D.K., 1978, J. Physique Colloq. 39, C6-884.
- MOTT N.F. et ZINAMON Z., 1970, Rep. Prog. Phys. 33, 881.
- MOTT N.F., 1974a, *Metal-Insulator Transitions* (Londres : Taylor & Francis).
- MOTT N.F., 1974b, Phil. Mag. 30, 403.
- NOWIK I., CAMPAGNA M. et WERTHEIM G.K., 1977, Phys. Rev. Lett. 38, 43.
- NOZIERES P. et BLANDIN A., 1980, J. Physique 41, 193.
- OTT H.R., ANDRES K. et BUCHER E., 1974, AIP Conference Proceedings n° 24, Graham Jr.C.D., Lander G.H. et Rhyne J.J. ed. (New York : American Institute of Physics), p. 40.
- OTT H.R., LUTHI B. et WANG P.S., 1977, dans Parks 1977, p. 289.
- OTT H.R., BATLOGG B., KALDIS E. et WACHTER P., 1978, J. Appl. Phys. 49, 2118.

- PARKS R.D. (ed) 1977, *Proceedings of the International Conference on Intermediate Valence and Related Narrow Band Phenomena* (New York: Plenum Press).
- PEÑA O., 1979, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- PENNEY T., MELCHER R.L., HOLTZBERG F. et GÜNTHERODT G., 1976, AIP Conference Proceedings n° 29, Bekker J.J., Lander G.H. et Rhyme J.J. ed. (New York : American Institute of Physics), p.392.
- PEYRARD J., 1980, Thèse de Doctorat d'Etat (Université de Grenoble).
- POLLAK R.A., HOLTZBERG F., FREEOUF J.L. et EASTMAN D.E., 1974, Phys. Rev. Lett. 33, 820.
- RIBAULT M., 1977, Anns de Phys. 2, 53.
- ROBINSON J.M., 1979, Phys. Reports 51, 1.
- SALES B.C. et WOHLLEBEN D.K., 1975, Phys. Rev. Lett. 35, 1240.
- SALES B.C. et VISWANATHAN R., 1976, J. Low Temp. Phys. 23, 449.
- SCHILLING J.S., 1979, Adv. Phys. 28, 657.
- SCOBORIA P., CROW J.E. et MIHALISIN T., 1979, J. Appl. Phys. 50, 1895.
- SHAPIRO S.M., MØLLER H.B., AXE J.D., BIRGENEAU R.J. et BUCHER E., 1978, J. Appl. Phys. 49, 2101.
- SLATER J.C., 1951, Phys. Rev. 82, 538.
- SOULETIE J. et TOURNIER R., 1969, J. Low Temp. Phys. 1, 95.
- TAO L.J. et HOLTZBERG F., 1975, Phys. Rev. B11, 3842.
- TOURNIER R. et HOLTZBERG F., 1977, dans Parks 1977, p. 303.
- TREINDL A. et WACHTER P., 1979, Solid State Commun. 32, 573.
- TRIPLETT B.B., DIXON N.S., BOOLCHAND P., HANNA S.S. et BUCHER E., 1974, J. Physique Colloq. 35, C6-653.
- VAINSHTEIN E.E., BLOKHIN S.M. et PADERNO Yu.B., 1965, Sov. Phys. Solid State 6, 2318.
- VAN DER PAUW L.J., 1958, Philips Res. Rep. 13, 1.
- VARMA C.M., 1976, Rev. Mod. Phys. 48, 219.
- VARMA C.M., 1979, Solid State Commun. 30, 537.
- VELICKY B., KIRKPATRICK S. et EHRENREICH H., 1968, Phys. Rev. 175, 747.
- WALSH W.M., ANDRES K., RUPP Jr.L.W. et LONGINOTTI L.D., 1977, dans Parks 1977, p. 499.
- WOHLLEBEN D., HUBER J.G. et MAPLE M.B., 1971, AIP Conference Proceedings n° 5, Graham Jr.C.D. et Rhyme J.J. ed. (New York : American Institute of Physics), vol. 2, p. 1478.
- YOSHIMORI A. et SAKURAI A., 1970, Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 162.

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 ,¹ one of the major advances has been the recognition that deviations from stoichiometry have a drastic effect on the physical properties of this compound.² 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.^{3,4} 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+}).⁴ In contrast with most intermediate-valence systems, TmSe orders antiferromagnetically at low temperatures.¹ 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.³ The antiferromagnetic (AF) structure has been characterized by neutron diffraction measurements⁵ 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-oersteds⁵; a jump appears at H_c in the magnetization curve.^{1,6,7} The transport properties of such nearly stoichiometric TmSe samples are very unusual.⁸ Their electrical resistivities, which increase smoothly from room temperature (RT) down to T_N , exhibit a sudden rise below this temperature.^{3,8} This effect is destroyed by the magnetic field and the resistivity in the FM phase then lies below the RT value.^{3,9,10} 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.^{10,11} However, our previous measurements⁸ 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.*³ (made down to 1.5 K),³ 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.⁴ 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.¹² 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)	ρ (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 $200 \mu\Omega$ cm, close to those reported by Batlogg *et al.*³ 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-

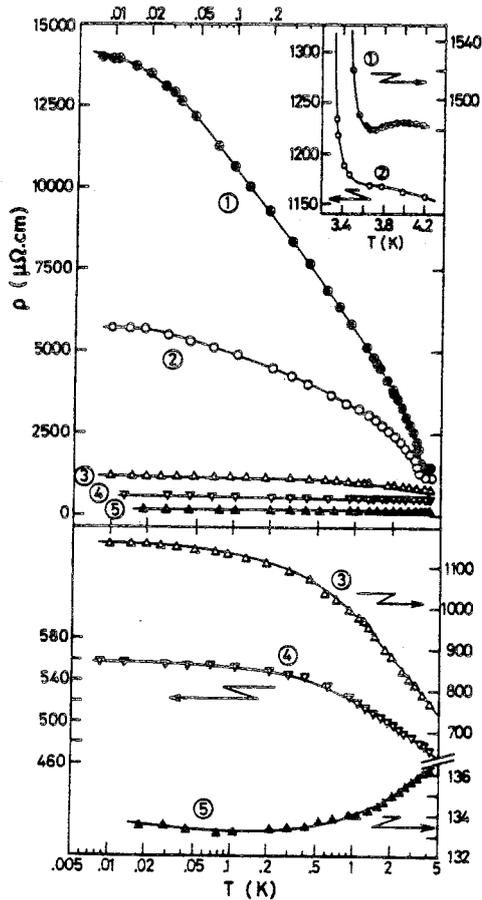


FIG. 1. Resistivities of the five Tm_xSe samples as function of $\ln T$. Lower part: expanded scales. Inset: detail of the anomalies at T_N in samples 1 and 2 (note the linear temperature scale).

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, ρ_0 , of 5700 and 14 000 $\mu\Omega$ cm, respectively. Surprisingly, the resistivity varies almost linearly with the logarithm of temperature between 50 mK and 1 K. However, an activation-type law, $\sigma \propto e^{-E/kT}$, does not fit our data in any temperature range, even if a residual term σ_0 is added to account for the saturation at very low temperature. With decreasing Tm 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 ρ_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

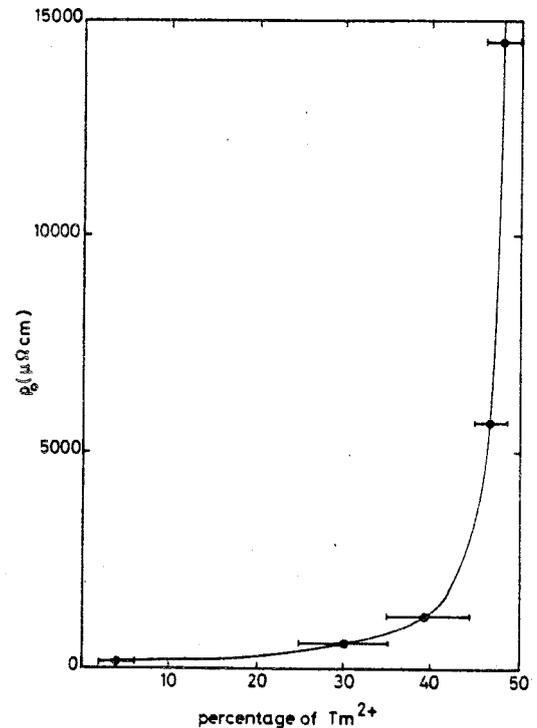


FIG. 2. Residual resistivities as function of the proportion of the $2+$ state (deduced from the RT Curie constant).

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 magnetization¹³ and by recent x-ray-absorption results.¹⁴

In Fig. 2, a divergence of ρ_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 ρ 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 ρ_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.*¹⁵ 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^{3+} 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 proposed¹⁶ 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,¹⁷ which allows one to derive the Kondo Hamiltonian from the Anderson Hamiltonian. In a recent paper,¹⁸ 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%.¹⁹ 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 Tm_xSe 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. Papoulat 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 et Médicale de Grenoble, France.

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

- ²See *Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, edited by R. D. Parks (Plenum, New York, 1977).
- ³B. 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).
- ⁴F. Holtzberg, T. Penney, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris)*, Colloq. **40**, C5-314 (1979).
- ⁵S. M. Shapiro, H. B. Moller, J. D. Axe, R. J. Birgeneau, and E. Bucher, *J. Appl. Phys.* **49**, 2101 (1978).
- ⁶F. P. Missel, S. Foner, and R. P. Guertin, in Ref. 2, p. 275.
- ⁷G. Chouteau, F. Holtzberg, J. M. Mignot, O. Peña, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 483.
- ⁸A. Berger, E. Bucher, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapiere, T. Penney, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 491.
- ⁹P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapiere, T. Penney, and R. Tournier, in Ref. 2, p. 495.
- ¹⁰K. Andres, W. M. Walsh Jr., S. Darack, L. W. Rupp Jr., and L. D. Longinotti, *Solid State Commun.* **27**, 825 (1978).
- ¹¹C. M. Varma, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-374 (1979).
- ¹²L. J. Van Der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- ¹³G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Peña, T. Penney, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-361 (1979); O. Peña, thesis, University of Grenoble, 1979 (unpublished).
- ¹⁴H. Launois, private communication.
- ¹⁵R. Jullien, P. Pfeuty, J. N. Fields, and S. Doniach, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-293 (1979).
- ¹⁶M. B. Brodsky, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1547 (1978).
- ¹⁷J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- ¹⁸K. Hoshino and Y. Kurata, *J. Phys. F* **9**, 131 (1979).
- ¹⁹A 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. Lapiere, J. M. Mignot, T. Penney, O. Peña, and R. Tournier, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-364 (1979)].

Congrès International sur les Semiconducteurs
magnétiques (Montpellier; Sept. 1979)

Article D

RESISTIVITY OF TmSe UNDER PRESSURE

AT VERY LOW TEMPERATURE

J. Flouquet, P. Haen, F. Holtzberg^o, F. Lapierre,

J.M. Mignot, M. Ribault⁺ and R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France.

Abstract :

Resistivity measurements of a nearly stoichiometric sample up to 6 kbar and down to 25 mK are reported. For 6 kbar, the resistivity ρ rises up to 120 m Ω .cm at 30 mK whereas just above the ordering temperature T_N at 4.2 K its value is 1.65 m Ω .cm. The increase of ρ is exponential with the pressure at very low temperature and linear in the vicinity of T_N . Comparisons are made with the pressure dependence of the sublattice magnetization measured by neutron diffraction and with the resistivity of other intermediate valence compounds.

Résumé :

Nous décrivons des mesures de résistivité d'un échantillon presque stoechiométrique sous des pressions allant jusqu'à 6 kbars, jusqu'à une température de 25 mK. A 6 kbars, la résistivité atteint 120 m Ω .cm à 30 mK alors que, au-dessus de T_N , elle est de 1.65 m Ω .cm à 4.2 K. La résistivité croît exponentiellement avec la pression à très basse température et linéairement au voisinage de T_N . Nous comparons ces résultats à la variation sous pression de l'aimantation d'un sous réseau mesurée par diffraction neutronique et à la résistivité d'autres composés de valence intermédiaire.

^o Permanent address : IBM Watson Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA.

⁺ Permanent address : Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France.

The low temperature properties of the intermediate valent (I V) compound TmSe have been studied extensively in the last few years⁽¹⁻⁷⁾. The occurrence of a magnetically ordered ground state and the main features of the magnetic phase diagram have been well documented by various experimental methods ; in particular, the magnetic structure in zero magnetic field was shown by neutron diffraction to be simple type I antiferromagnetic (AF).⁽²⁾

As in many IV systems, the electrical transport properties are very anomalous due to the presence of a narrow 4f band at the Fermi level. The resistivity of nearly stoichiometric TmSe in the paramagnetic state increases on cooling from $\sim 200 \mu\Omega\text{cm}$ at room temperature to about $1500 \mu\Omega\text{cm}$ at 4.2 K⁽⁴⁻⁵⁾ with an almost logarithmic term between 6 and 40 K. This has been argued on qualitative grounds to originate from the Kondo effect. In zero applied field, the resistivity ρ jumps at T_F and increases very rapidly down to 10 mK where it may attain $14 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ⁽⁶⁾. The intrinsic amplitude of this anomaly is unknown since it is dramatically reduced by small deviations from stoichiometry. This effect is destroyed by the magnetic field ; above the critical field of the metamagnetic transition, the resistivity in the F M phase lies below the R T value⁽⁷⁾. There is presently no definitive explanation for this rather sharp transition to a much higher resistivity below T_N at $H = 0$. The few pictures which have been proposed previously fall in two categories :

- i) those which consider the A F structure to be responsible for the poor conductivity below T_N ; the situation would be close to that described by Adler⁽⁸⁾ for Ti_2O_3 for which it was

It must be emphasized that at low temperature, for example 30 mK, our data can be represented by an exponential law :

$$\text{Log } \frac{\rho(p)}{\rho(0)} \sim 0.4 \text{ per kbar ,}$$

whereas near the critical temperature, the variation is almost linear :

$$\frac{\rho(p) - \rho(0)}{\rho(0)} \sim 0.08 \text{ per kbar at } 3 \text{ K} < T_N$$

$$\sim 0.02 \text{ per kbar at } 4.2 \text{ K} > T_N .$$

Since Vettier et al⁽¹¹⁾ have reported that under pressure the sublattice magnetization is well fitted by a T/T_N law we have attempted to represent the difference $\Delta\rho(T) = \rho(T) - \rho(T_N)$ below T_N as a function of T/T_N . No scaling law in T/T_N has been found in the resistivity data over a significant range of T/T_N .

Below $T/T_N \sim 0.6$, the temperature variation of ρ is strongly pressure dependent. At low temperatures several fittings of $\Delta\rho$ (activation or hopping) have been tried for the different pressures. No law can be found which fits the data over a significant range of temperatures. A $\text{Log } \rho$ versus $\text{Log } T$ plot shows a phenomenological power law dependence in $T^{-\alpha}$ with respectively $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6$ for $p = 0, 4, 6$ kbar. An attempt to fit the experimental curve in the vicinity of T_N by an activation law

$$\Delta\rho = \rho_0 \exp \Delta/kT \text{ with a BCS like gap } \Delta = \Delta_0 \sqrt{1-T/T_N}$$

fails for $T/T_N < 0.9$. It must be pointed out that the variation of ρ below T_N seems directly connected to the steep decrease of the specific heat C found below T_N which have been recently observed by Berton et al⁽¹³⁾ (almost a λ type anomaly at T_N) ; the proportionality of $\Delta\rho$ with C^{-1} has been verified down to $T/T_N \sim 0.7$ and up $T/T_N \sim 0.98$.

The increase of the Log T dependence with p , the steep jump of ρ with T_N and the enormous variation of $\rho_{30 \text{ mK}}$ with P , support strongly the conclusions given in reference (6) and emphasize the possibility of approaching the ImSe properties by an extrapolation of a Fermi liquid Kondo phenomenon. An open question is whether the $\rho(T)$ dependence below T_N is due : i) to an intrinsic mechanism (a metal-semiconductor transition at T_N) plus an impurity conduction which limits the divergence of ρ at low temperature⁽¹⁴⁾ or ii) to an intrinsic mechanism (localization) in the whole temperature range. Can the necessity to achieve a constant mixing on each site by tunneling lead to a minimum of the conductivity at $T = 0$?

Since there is no simple exponential law in the temperature dependence of ρ and since the ρ vs T/T_N does not fit a scaling law, it seems that two mechanisms must be taken into account, as it has been pointed out by magnetic⁽¹⁰⁾ and neutron⁽¹¹⁾ measurements. The first mechanism is related to the 4f electronic delocalization (the Kondo-like parameter of f-d hybridization) ; the second reflects the tendency toward magnetic order (the Néel temperature). Via the first mechanism, a metal insulator transition can occur as the total number of electronic carriers (f or d) is equal to one. In this picture, the antiferromagnetic order increases the gap opening. Fruitful comparisons

can be made between the low temperature resistivity of TmSe and that of bulk metallic SmS or SmB₆ which present IV properties and resistivity anomalies (15,16).

The problem of the temperature dependence of the resistivity in an IV compound is far from being experimentally and theoretically understood even without the occurrence of an antiferromagnetic phase. A theoretical discussion is given by Kasuya et al for SmB₆⁽¹⁶⁾; the same difficulty is found here in understanding and representing resistivity at low temperature by usual models. The TmSe result suggests that the f-d hybridization play an important role in the resistivity of TmSe and that there is perhaps no basic difference as it also does in metallic SmS and SmB₆ (see ref. 17).

Finally, we point out : i) that at $T \sim 4.2$ K, the resistivity of TmSe is very near that reported for fcc ytterbium⁽¹⁸⁾

at the so-called metal semiconductor transition ($p_c \sim 20$ kbars)^(12,18) and ii) that the low temperature pressure dependence of ρ found here is similar to that observed for Yb up to 25 kbars. This raises the question whether the "metal to semiconductor" transition of Yb⁽¹⁹⁾ may not be due to an IV phenomenon.

Conclusion

The resistivity jump occurs always at T_N , the pressure dependence of ρ is linear near T_N and exponential far below. Further experiments may clarify if the low temperature state of TmSe may be described by an AF Fermi liquid behaviour or an "ordinary" metal insulator transition due to the antiferromag-

netic ordering. A main point will be the resistivity of TmSe at high pressure ($p \gtrsim 20$ kbar) near the vicinity of the Tm^{3+} configuration.

REFERENCES

- (1) See Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ed. R.D. Parks (Plenum Press, 1977).
- (2) S.H. Shapiro, H.B. Møller, J.D. Axe, R.J. Birgeneau, and F. Bucher, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2101.
- (3) F. Holtzberg, T. Penney and R. Tournier, J. Physique 40 (1979) C5-314.
- (4) B. Batlogg, H.R. Ott, E. Kaldis, W. Thöni and P. Wachter, Phys. Rev. B 19 (1979) 217.
- (5) A. Berger, E. Bucher, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, and R. Tournier, in ref. 1, p. 491.
- (6) P. Haen, F. Lapierre, J.M. Mignot and R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 304.
- (7) P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, T. Penney, and R. Tournier, in reference 1, p. 495.
- (8) D. Adler, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 139.
- (9) R. Guertin, S. Foner, and F.P. Missell, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 529.
- (10) G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Pena, T. Penney, and R. Tournier, J. Physique 40 (1979) C5-361.
- (11) C. Vettier, J. Flouquet, F. Holtzberg, and J.M. Mignot, ICM'79, to be published.
- (12) M. Ribault, Annales de Physique 2 (1977) 53.
- (13) A. Berton, J. Chaussy, B. Cornut, F. Holtzberg, J. Odin, and J. Peyrard, to be published.
- (14) B. Coqblin, A.K. Bhattacharjee, and R. Jullien, to be published, ICM'79.

- (15) S.D. Bader, N.E. Philipps, and D.B. McWhan, Phys. Rev. B 7
(1973) 4686.
- (16) T. Kasuya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Tanaka, and
K. Bannaï, J. Physique 40 (1979) C5-401.
- (17) N.F. Mott, Metal Insulator Transition, Taylor & Francis
L.T.D., (1974), p. 166.
- (18) D.B. McWhan, T.M. Rice, and P.H. Schmidt, Phys. Rev. 177
(1969) 1063.
- (19) M. Ribault, A. Benoit, J. Flouquet, and G. Chouteau,
J. Physique 40 (1979) C5-391.

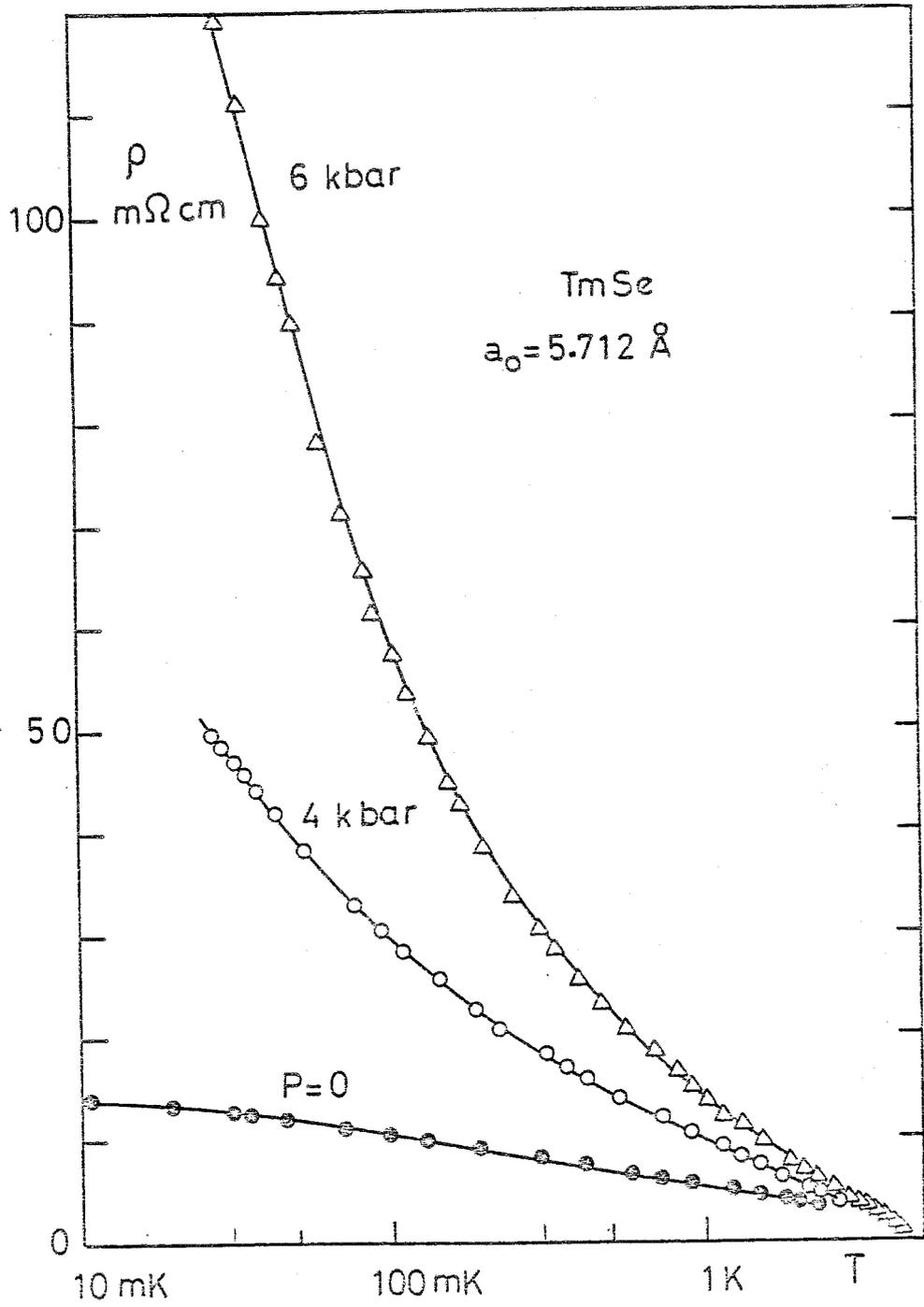


Figure 1. Resistivity of TmSe as a function of $\log T$ for the three pressures: 0, 4 and 6 kbar.

Soumis à Phys. Rev. Lett.

ARTICLE EPRESSURE STUDY OF THE METAL INSULATOR TRANSITION IN TmSe

M. RIBAUT, Laboratoire de Physique des Solides, Université
Paris-Sud, Bât. 510, 91405 Orsay-Cedex, France.

and

J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, and J.M. MIGNOT
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S.,
BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France.

and

F. HOLTZBERG, IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown
Heights, N.Y. 10598, USA.

Resistivity measurements of TmSe under pressure have been performed over a large range of temperatures (0.03 to 300 K). In the paramagnetic regime, the principal result is the weak pressure dependence of the resistivity. The metal insulator transition at the Néel temperature ($T_N = 3.46$ K) already reported at ambient pressure persists up to 30 kbar with a maximum in the amplitude of the resistivity anomaly near 13 kbar. At 6 kbar the resistivity raises up to $0.12 \Omega\text{cm}$ at 30 mK. The appearance of a resistivity drop at T_N above 30 kbar strongly suggests a change in the magnetic structure.

Even though many other rare earth systems exhibit intermediate valence (IV) ⁽¹⁾ TmSe has some singular features which have stimulated a considerable amount of experimental work and theoretical speculation : i) it is the only rare earth monochalcogenide that is unambiguously IV at zero pressure ⁽²⁾, ii) it retains a local moment behavior down to liquid helium temperature ⁽³⁾ and furthermore orders in a type I antiferromagnetic (AF) structure below $T_N \sim 3.5$ K ⁽⁴⁾, iii) with increasing thulium deficiency, Tm_xSe becomes more and more trivalent ^(2,5,6) and pure Tm^{3+} is practically achieved for $x \sim 0.8$ ⁽⁶⁾. In a nearly stoichiometric sample the resistivity ρ in the paramagnetic state increases gradually on cooling from 0.2 m Ω cm to about 1.5 m Ω cm at 4.2 K ; at T_N the resistivity suddenly jumps to higher values and increases to 14 m Ω cm at 10 mK ⁽⁷⁾. The variation of the residual resistivity with composition suggests that a perfectly stoichiometric specimen might become insulating at 0 K. In ref. 7, a possible interpretation based on Kondo lattice models was discussed. More insight into the respective role of the f-d hybridization and the magnetic ordering can be gained from pressure measurements. Recent neutron diffraction experiments under pressures up to 20 kbar ⁽⁸⁾ have proved that the type I AF structure persists up to 20 kbar. The Néel temperature first increases at a rate $\frac{dT_N}{dP} \sim 0.09$ K/kbar, then saturates or goes through a maximum at the highest pressures. From the variation of the compressibility, it can be predicted that the pure 3+ state is only reached above 30 kbar and not at 20 kbar as it was assumed previously ⁽⁹⁾. Important pressure effects can be anticipated in the transport properties as it was found for instance in the Kondo compounds $CeAl_2$ and $CeAl_3$ ⁽¹⁰⁾. Following this line, we have undertaken systematic resistivity experiments under pressure on the nearly stoichiometric sample mentioned

above (sample 1 of ref. 7 : $a_0 = 5.712 \text{ \AA}$; $T_N = 3.46 \text{ K}$). The measurements were performed down to 1.5 K in a pressure cell ⁽¹¹⁾ working up to 32.5 kbar, then down to 30 mK using a clamp ⁽¹²⁾ ($P_{\text{Max}} = 6 \text{ kbar}$) screwed to the mixing chamber of a dilution refrigerator. At ambient pressure, no discrepancy in the resistivity results was found down to 30 mK whether the sample was located in the clamp or immersed in the dilute ^3He - ^4He phase inside the mixing chamber.

In accord with previous results of Batlogg et al ⁽⁵⁾, the room temperature resistivity decreases with pressure (insert a of fig. 1), with an initial rate of $- 1.26 \text{ \%/kbar}$. Figure 1 shows the variation of ρ between 100 K and T_N for several applied pressures. When the temperature decreases, the initial reduction of ρ under pressure is overbalanced by an enhanced negative temperature coefficient. As a consequence, the curves cross one another between 15 and 35 K. $\left| \frac{d\rho}{d \ln T} \right|$ increases quasi-linearly from $0.46 \text{ m}\Omega\text{cm}$ at $P = 0$ to $0.63 \text{ m}\Omega\text{cm}$ at 20 kbar (insert b of fig. 1) ; at higher pressures, a saturation seems to occur. We remark that $\rho(4.2) \sim 1.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ roughly corresponds to the largest possible resistivity for 100 % independent scattering centers, assuming a maximum cross section (unitary limit). Clearly the resistivity of TmSe even at the highest pressures is not comparable to that of metallic chalcogenides such as Gd^{3+}Se ⁽¹³⁾ or $\text{Tm}_{0.79}^{3+}\text{Se}$ (Sample 5 of reference 7). In a phenomenological Kondo picture, both the pressure dependence of T_K and the unitary limit must be taken into account to explain the variation of the resistivity. Susceptibility measurements ⁽¹⁴⁾ have indicated an increase of T_K under pressure as it is usually observed for Ce compounds ⁽¹⁰⁾ or dilute alloys ⁽¹⁵⁾. In TmSe a maximum in the variation of T_K with pressure is plausible since for $P \gg 30 \text{ kbar}$ the Tm ions should

ultimately reach a normal trivalent state when the 4f level is pushed clear of the Fermi level. This effect is perhaps foreshadowed in the incipient saturation of $\frac{d\rho}{d\ln T}$ at the highest pressures (insert b of fig. 1).

Figure 2 shows details of our data in the vicinity of T_N . In the following, the Néel temperature will be defined, as at zero pressure, by the position of the resistivity jump. Up to 13 kbar, T_N increases with pressure with an initial slope $\frac{dT_N}{dP} = 0.085 \pm 0.010$ K/kbar (insert of figure 2), in accord with previous susceptibility ⁽⁹⁾ and neutron diffraction ⁽⁸⁾ measurements. Simultaneously, the amplitude of the resistivity jump is enhanced, and on cooling to very low temperatures, $\rho(T)$ rises much faster than at ambient pressure (figure 3). It is important to realize the magnitude of this effect : at 30 mK, the resistivity at 6 kbar reaches 0.12 Ωcm , that is one order of magnitude larger than at $P = 0$, and nearly two orders of magnitude larger than $\rho(T_N)$. At higher pressures, 13 kbar < P < 29 kbar, both T_N and the resistivity anomaly in the AF phase decrease gradually. At 29 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 $\text{m}\Omega\text{cm}$ to 0.8 $\text{m}\Omega\text{cm}$ near 1.5 K and the estimated ordering temperature is higher than at 30 kbar. The results we have just described show that the metal-insulator transition already reported ⁽⁷⁾ at $P = 0$ actually persists over a wide range of pressures, but do not correspond to a simple activation law $\rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$. However, the assumption of a gap Δ can be reconciled with our data if we take it phenomenologically proportional to the intensity of the (100) magnetic line observed in reference 8 : $\Delta(T) = \Delta(0) I(T)/I(0)$, with $\Delta(0)$ equal to 2.3, 3.2 and 2.5 K for P equal to 0, 6 and 20 kbar respectively.

In this way, a good fit of the resistivity is achieved within 10 % between T_N and $0.5 T_N$. 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 ⁽¹⁶⁾ but the strong pressure dependence of the low temperature resistivity suggests that these centers cannot be regarded as extrinsic.

The fact that the metal-insulator transition is always associated with the AF ordering is strongly suggestive of a Slater-type insulator. However, the $\ln T$ behavior above T_N and the occurrence of an extremum near 13 kbar in the pressure variation of several parameters of the ordered phase ($T_N, \Delta(0), \rho(1.5 \text{ K})$) suggests that the f-d hybridization also plays an essential part. Recently, the band splitting at T_N for an AF Anderson lattice has been obtained by Coqblin et al ⁽¹⁷⁾ using the Hartree-Fock approximation. However, their model still cannot account for the resistivity increase on cooling in the paramagnetic phase. Lacroix ⁽¹⁸⁾ has also found a gap in the AF phase using the Kondo lattice approach. In spite of serious theoretical difficulties, the Kondo lattice picture can be justified by several experimental observations - low temperature Curie law ⁽¹⁴⁾, Korringa relaxation ⁽¹⁹⁾, $\ln T$ term in the resistivity above T_N ^(5,20) - which all correspond to the picture of a localized moment interacting with the conduction electrons via a Kondo-type exchange hamiltonian. In the IV compound SmB_6 , the possible occurrence of a gap due to a strong coherent f-d hybridization, first suggested by Mott ⁽²¹⁾, has been studied recently in more detail by Martin and Allen ⁽²²⁾. So the discovery of the same phenomenon by the Kondo lattice approach could be

regarded as an improvement which better takes into account the magnetic correlations. Finally, the new regime arising above 30 kbar is most likely the result of a change in the magnetic structure on approaching the trivalent configuration. This interpretation is to be compared with the previous observation of a type II AF structure at $P = 0$ in a thulium deficient (more trivalent) sample ($a_0 = 5.64 \text{ \AA}$)⁽⁴⁾ which is also accompanied by an anomalously high T_N .

We are grateful to Dr. D. Jérôme 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 to be presented by F. Lapierre and J.M. Mignot to the Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France. The Centre de Recherches sur les Très Basses Températures is associated with the Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France.

References

- 1 See : Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, Ed. R.D. Parks (Plenum, N.Y., 1977)
- 2 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)
- 3 G. Chouteau, F. Holtzberg, J.M. Mignot, O. Peña and R. Tournier, in Ref. 1 p. 483
- 4 S.M. Shapiro, H.B. Møller, J.D. Axe, R.J. Birgeneau and E. Bucher, J. Appl. Phys. 49, 2101 (1978)
- 5 B. Batlogg, H.R. Ott, E. Kaldis, W. Thöni and P. Wachter, Phys. Rev. B 19, 247 (1979)
- 6 F. Holtzberg, T. Penney and R. Tournier, J. Physique Colloq. (Paris) 40, C5-314 (1979)
- 7 P. Haen, F. Lapiere, J.M. Mignot, R. Tournier and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 43, 304 (1979)
- 8 C. Vettier, J. Flouquet, F. Holtzberg and J.M. Mignot, ICM'79 (München), to be published in J. Magn. and Magn. Mat. (1980)
- 9 F.P. Missel, S. Foner and R.P. Guertin, in ref. 1, p. 275
- 10 N. Nicolas-Francillon, A. Percheron, J.C. Achard, O. Gorochov, B. Cornut, D. Jérôme and B. Coqblin, Solid State Comm. 11, 845 (1972) ; A. Percheron, J.C. Achard, O. Gorochov, B. Cornut, D. Jérôme and B. Coqblin, Solid State Comm. 12, 1289 (1973)
- 11 R. Delaplace, G. Malfait and D. Jérôme, Rev. Phys. Appl. 11, 327 (1976)
- 12 M. Ribault, Ann. Physique 2, 53 (1977)
- 13 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)

- 14 G. Chouteau, F. Holtzberg, O. Peña, T. Penney and R. Tournier,
J. Physique Colloq. (Paris) 40, C5-361 (1979) ; O. Peña, Thesis,
University of Grenoble (1979)
- 15 J.S. Schilling, to be published
- 16 Recently, Kobayashi et al. [S. Kobayashi, Y. Monden and W. Sasaki,
Solid State Comm. 30, 661 (1979)] have measured $T^{-\alpha}$ resistivity laws
in heavily doped silicon at very low temperature
- 17 B. Coqblin, A.K. Battacharjee and R. Jullien, ICM'79 (München), to be
published in J. Magn. and Magn. Mat. (1980)
- 18 C. Lacroix, Thesis, University of Grenoble (1979)
- 19 M. Loewenhaupt and E. Holland-Moritz, J. Magn. and Magn. Mat. 9, 50
(1978)
- 20 A. Berger, E. Bucher, P. Haen, F. Holtzberg, F. Lapierre, T. Penney
and R. Tournier, in ref. 1, p. 491
- 21 N.F. Mott, Phil. Mag. 30, 403 (1974)
- 22 R.M. Martin and J.W. Allen, Joint 3M/Intermag Conf., to be published
in J. Appl. Phys

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 : Resistivity of TmSe under pressure in the paramagnetic phase.

Insert a : $\rho(300 \text{ K})$ vs pressure

Insert b : $\ln T$ slope vs pressure.

Fig. 2 : Detail of the resistivity of TmSe under pressure in the vicinity of T_N . The symbols \bullet \circ Δ \blacktriangle ∇ \blacktriangledown \square \blacklozenge \blacksquare correspond to $P = 0, 4, 6, 13, 20, 26, 29, 30, 32.5$ kbar respectively.

Insert : Néel temperature vs pressure.

Fig. 3 : Resistivity of TmSe under pressure in the AF phase same symbols as in fig. 2. Insert : very low temperature data.

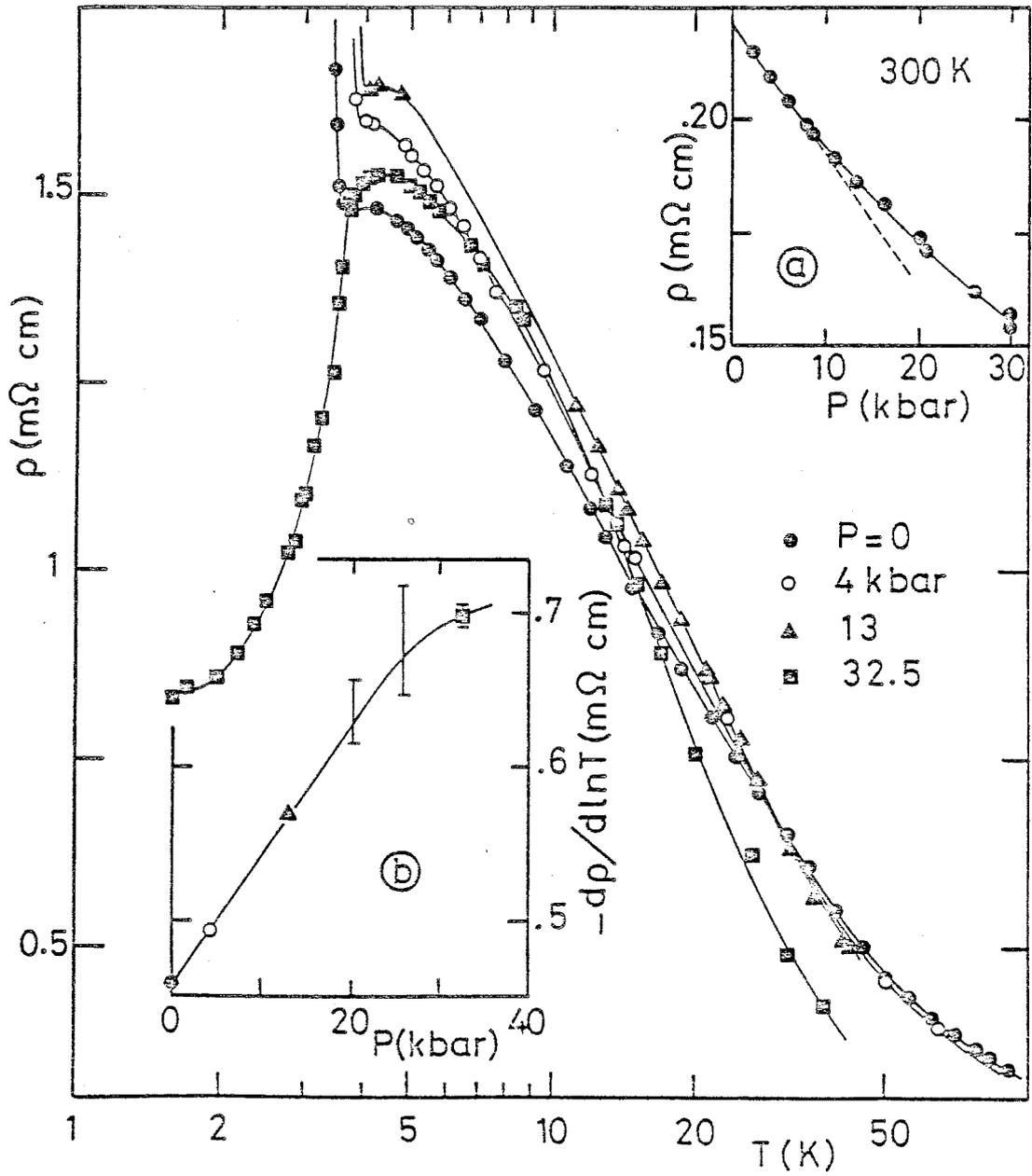


Fig. 1

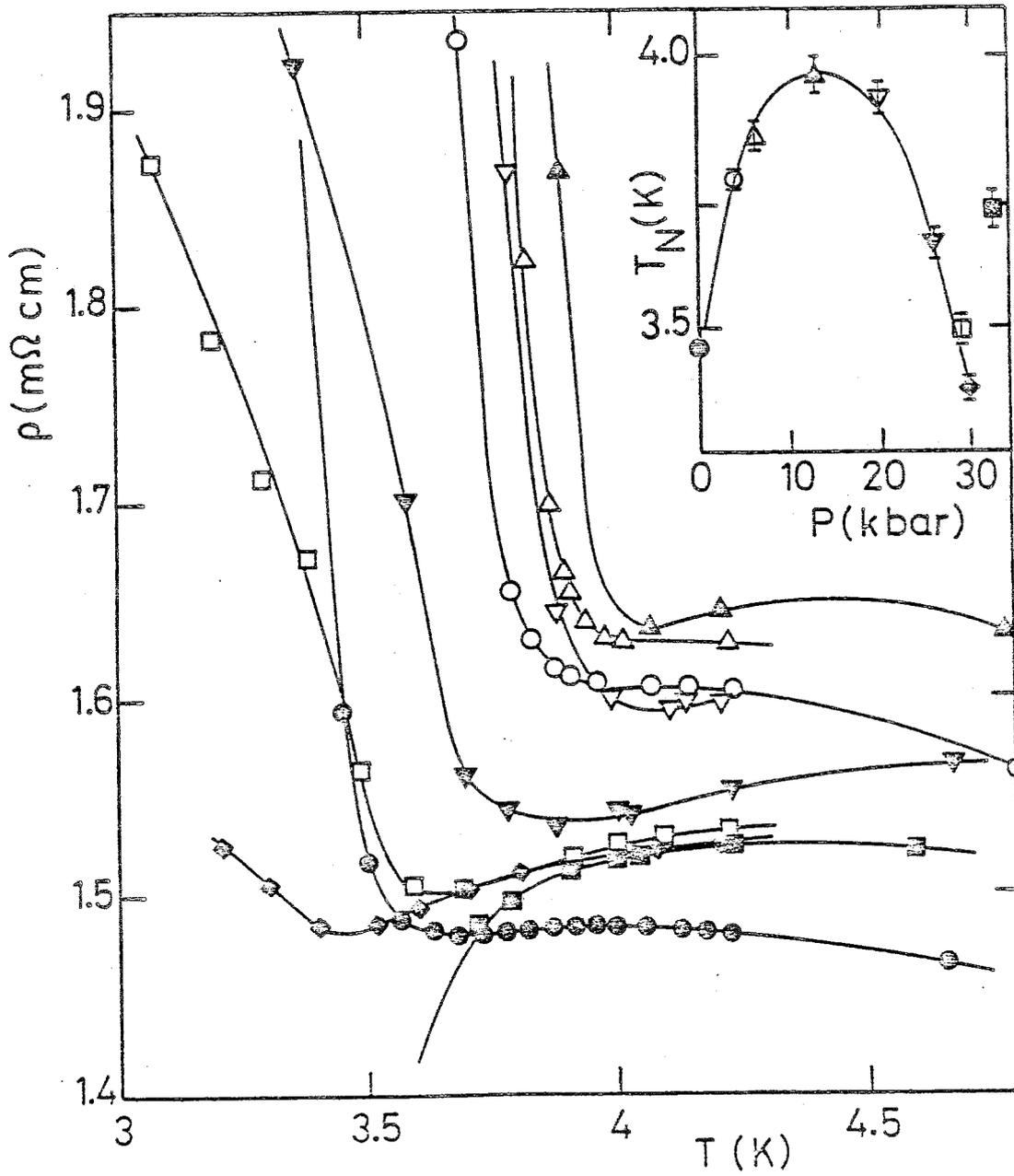
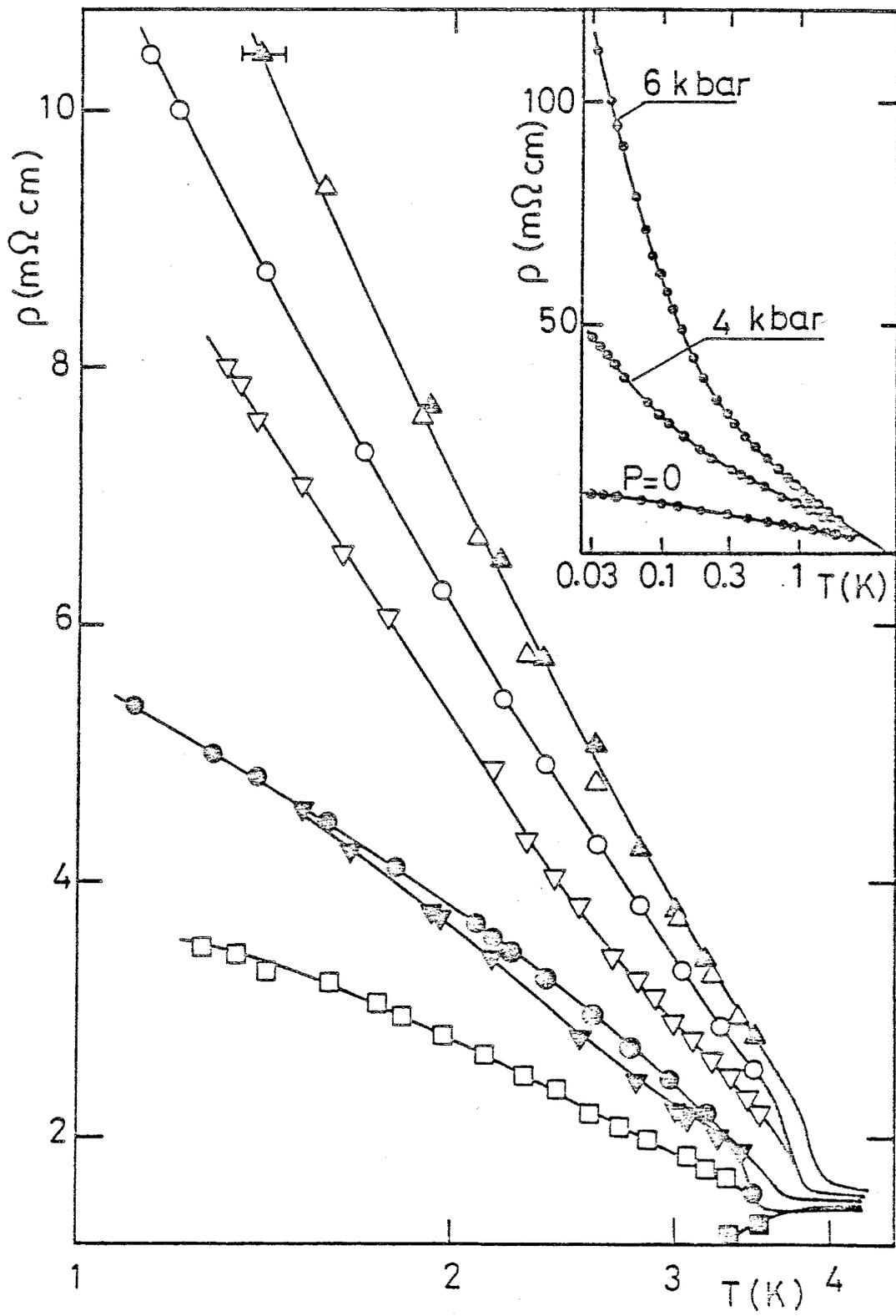


Fig. 2

*Fig. 3*

- TABLE DES MATIERES -

	<u>Pages</u>
<u>PREMIERE PARTIE : STRUCTURES FINES D'UN MOMENT LOCALISÉ :</u> LEUR INFLUENCE SUR L'EFFET KONDO - CAS PARTICULIER DE L'INTERACTION HYPERFINE DANS LES ALLIAGES <u>Au-Yb</u>	1
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I : INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES TERRES RARES</u>	7
1) Origine et forme de l'interaction hyperfine	7
2) Interactions hyperfines dans les ions de terres rares	10
3) Structure hyperfine de l'ion Yb ³⁺ en symétrie cubique	14
4) Conclusions	18
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	21
1) Fabrication des échantillons	21
2) Dispositifs de mesure	24
<u>CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX - I SUSCEPTIBILITE ET</u> <u>CHALEUR SPECIFIQUE</u>	31
1) Mesures de susceptibilité	31
Article A : <i>Van Vleck - like electronuclear susceptibility</i> <i>of ¹⁷¹Yb in Au at very low temperature</i>	35
2) Mesures de chaleur spécifique	43
<u>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX - II RESISTIVITE</u>	57
1) Introduction	57
2) Résultats expérimentaux	59
3) Discussion	64
4) Conclusion	65
<u>CONCLUSION</u>	67
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE</u>	71
<u>ANNEXE</u> : Article B : <i>Nuclear-induced resistivity drop in the Kondo</i> <i>alloy Au-¹⁷¹Yb</i>	75

<u>DEUXIEME PARTIE : INSTABILITES DE VALENCE DU THULIUM DANS</u>	
LE COMPOSE $TmSe$ ET LES ALLIAGES $Y_{1-x}Tm_xSe$	79
<u>AVANT-PROPOS</u>	81
<u>INTRODUCTION</u>	83
<u>CHAPITRE V : GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE VALENCE INTERMEDIAIRE -</u>	
<u>APERCU DE LA SITUATION EXPERIMENTALE</u>	87
1) Paramètre de maille °	88
2) Spectroscopie par photoémission X (XPS)	90
3) Absorption X	92
4) Déplacement isomérique	93
5) Propriétés magnétiques	94
6) Chaleur spécifique	96
7) Dynamique du moment localisé	97
8) Propriétés de transport	98
9) Autres propriétés	99
10) Bilan	100
<u>CHAPITRE VI : RAPPELS SUR LES PROPRIETES DU COMPOSE $TmSe$</u>	103
1) Caractérisation du mélange de valences	104
2) Propriétés à basse température : présence de moments localisés	110
3) Ordre magnétique - Diagramme de phases - Mesures sous champ	115
4) Effets des écarts à la stoechiométrie	120
5) Effets de la pression	123
6) Nature du mélange de valences dans $TmSe$	124
<u>CHAPITRE VII : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	127
1) Cryostat à dilution	127
2) Système de mesure	135
3) Mesures sous pression	139
<u>CHAPITRE VIII: RESISTIVITE DE $TmSe$ DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE</u>	143
1) Résultats expérimentaux	143
2) Discussion des résultats	149
3) Conclusion	159

<u>CHAPITRE IX</u> : <u>ETUDE DE TmSe STOECHIOMETRIQUE EN FONCTION DE LA</u>	
<u>PRESSION</u>	161
1) Diffraction neutronique sur TmSe entre 0 et 20 kbar	161
2) Résistivité de TmSe sous pression	167
3) Conclusion	177
<u>CHAPITRE X</u> : <u>ETUDE DES SYSTEMES DILUES (Y, Tm)Se</u>	179
1) Les alliages (Y, Tm)Se	179
2) Mesures magnétiques à basse température	184
3) Résistivité à basse température : effet Kondo	187
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE</u>	205
<u>ANNEXES</u> :	
Article C : <i>Divergence of the Very Low Temperature Residual Resistivity of Tm_xSe as x → 1</i>	211
Article D : <i>Resistivity of TmSe under Pressure at Very Low Temperature</i>	215
Article E : <i>Pressure Study of the Metal-Insulator Transition in TmSe</i>	227

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Première Partie

I.1 - Schéma de niveaux hyperfins de l'ytterbium 171 et de l'ytterbium 173..	16
II.1 - Principe du pont S.H.E. pour les mesures de résistivité.....	25
II.2 - Schéma de principe de la sonde cryogénique S.H.E.....	28
II.3 - Etage dilution et circuit de mesure.....	29
II.4 - Schéma de montage des échantillons d' <u>Au</u> -Yb pour les mesures de résis- tativité.....	29
II.5 - Sensibilité des mesures de résistivité en courant alternatif avec le pont S.H.E.....	30
III.1 - Aimantations calculées à 10 mK pour les trois isotopes 171, 173 et 174 de l'ytterbium dans l'or.....	32
III.2 - Susceptibilités initiales calculées pour les trois isotopes 171, 173 et 174 de l'ytterbium dans l'or.....	33
III.A1 - Reduced susceptibilities of <u>Au</u> -Yb and <u>Au</u> ¹⁷⁴ Yb versus 1/T.....	38
III.A2 - Susceptibility of <u>Au</u> ¹⁷¹ Yb versus 1/T.....	38
III.A3 - Hyperfine level scheme of ¹⁷¹ Yb.....	40
III.3 - Chaleur spécifique des échantillons <u>Au</u> ¹⁷¹ Yb (408 ppm at) et <u>Au</u> ¹⁷⁴ Yb (396 ppm at) en dessous de 200 mK.....	44
III.4 - Entropie hyperfine de l'échantillon <u>Au</u> ¹⁷¹ Yb (408 ppm at).....	45
III.5 - Chaleur spécifique hyperfine de l'échantillon <u>Au</u> ¹⁷¹ Yb.....	47
III.6 - Chaleur spécifique calculée pour l'ytterbium 171 dans l'or sous diffé- rents champs magnétiques.....	48
III.7 - Entropie hyperfine calculée pour l'ytterbium 171 dans l'or sous diffé- rents champs magnétiques.....	49
III.8 - Chaleur spécifique des alliages <u>Au</u> ¹⁷⁴ Yb.....	51
III.9 - Analyse des remontées de chaleur spécifique des alliages <u>Au</u> ¹⁷⁴ Yb.....	52
III.10 - Contribution d'impureté au terme en γT de la chaleur spécifique mesurée pour plusieurs terres rares dans des matrices non magnétiques.	54
IV.1 - Résistivité totale des échantillons <u>Au</u> ¹⁷¹ Yb (408 ppm at) et <u>Au</u> ¹⁷⁴ Yb (396 ppm at) en dessous de 4,2 K.....	60
IV.2 - Mêmes résultats que IV.1 après soustraction de la contribution du fer..	63

Deuxième partie

V.1 - Paramètre de maille des chalcogénures de terres rares.....	89
V.2 - Spectre de photoémission du composé SmB_6	91
V.3 - Seuil d'absorption L_{III} du samarium dans SmB_6	92
V.4 - Déplacement isomérique dans le spectre Mössbauer du samarium 149 à 300 K pour SmS et $\text{Sm}_{0.77}\text{Y}_{0.23}\text{S}$	93
V.5 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique de quelques composés à valence intermédiaire du cérium et de l'ytterbium.....	95
V.6 - Dépendance en température de la largeur de raie quasi-élastique pour différents systèmes à valence intermédiaire.....	97
V.7 - Résistivité des composés à valence intermédiaire EuCu_2Si_2 et YbCu_2Si_2 à basse température.....	112
VI.1 - Susceptibilité magnétique de TmSe entre 300 K et 4,2 K.....	105
VI.2 - Spectre de photoémission X de TmSe ($a_0 = 5,689 \text{ \AA}$).....	106
VI.3 - Seuil d'absorption X des chalcogénures de thulium.....	107
VI.4 - Largeur de la raie quasi-élastique et position de la raie inélastique observées par spectroscopie neutronique sur TmSe	108
VI.5 - Compressibilité de TmSe à 300 K.....	109
VI.6 - Susceptibilité magnétique de TmSe à basse température.....	110
VI.7 - Résistivité de TmSe à basse température	112
VI.8 - Susceptibilité magnétique alternative de TmSe dans différents champs magnétiques.....	115
VI.9 - Coefficient de dilatation linéaire de TmSe dans différents champs magnétiques.....	115
VI.10 - Diagramme de phases magnétiques de TmSe	116
VI.11 - Courbe d'aimantation isotherme de TmSe à 1,5 K.....	117
VI.12 - Magnéto-résistances longitudinale et transverse de TmSe à basse température.....	117
VI.13 - Résistivité de TmSe dans différents champs magnétiques.....	118
VI.14 - Saut du paramètre de maille de TmSe à la température de Néel.....	119
VI.15 - Paramètre de maille de TmSe sous champ magnétique.....	119
VI.16 - Paramètre de maille et constante de Curie pour différents échan- tillons de Tm_xSe	121
VII.1 - Caractéristiques du groupe de pompage ^3He	128
VII.2 - Schéma de l'évaporateur.....	129
VII.3 - Performances d'un évaporateur du type représenté sur la figure VII.2 ..	131

VII.4 - Schéma d'un échangeur à poudre d'argent frittée.....	132
VII.5 - Schéma de la boîte à mélange.....	
VII.6 - Méthode de Van der Pauw.....	135
VII.7 - Exemple de courbes d'échauffement d'un échantillon à 100 mK.....	138
VII.8 - Coupes de la cellule de pression et de l'obturateur.....	140
VII.9 - Comparaison des courbes de résistivité d'un échantillon de TmSe placé à l'intérieur de la boîte à mélange ou dans la cellule de pression.....	141
VIII.1 - Résistivité des composés de Tm_xSe dans la phase paramagnétique....	145
VIII.2 - Résistivité des composés Tm_xSe à très basse température.....	146
VIII.3 - Résistivité à 10 mK des cinq échantillons de Tm_xSe en fonction du paramètre de maille.....	148
VIII.4 - Illustration de l'ouverture d'un gap dans le modèle de Slater pour un réseau unidimensionnel.....	150
VIII.5 - Résistivité de TmSe ($a_0 = 5,712 \text{ \AA}$) à très basse température, portée sur une échelle logarithmique en fonction de $1/T$	151
VIII.6 - Ouverture d'un gap par hybridation des niveaux 4f avec la bande de conduction.....	154
VIII.7 - Densités d'états d et f calculées dans un modèle de Hubbard à deux bandes pour trois valeurs possibles de l'occupation moyenne des niveaux d.....	154
VIII.8 - Résistivité calculée dans le modèle du réseau d'Anderson anti- ferromagnétique.....	156
VIII.9 - Les quatre bandes dans la phase antiferromagnétique mixte du réseau Kondo.....	157
IX.1 - Intensité de la raie magnétique (100) de TmSe sous pression.....	162
IX.2 - Paramètre de maille de TmSe à 4,2 K en fonction de la pression appliquée.....	163
IX.3 - Comparaison des intensités normalisées de la raie (100) à 0, 8 et 19 kbar.....	166
IX.4 - Résistivité de TmSe sous pression dans le régime paramagnétique.....	168
IX.5 - Résistivité de TmSe sous pression à très basse température.....	170
IX.6 - Résistivité de TmSe sous pression, portée sur une échelle logarith- mique, en fonction de $1/T$	171
IX.7 - Comparaison de la résistivité et de l'intensité de la raie magnétique (100) entre T_N et $0,5 T_N$ pour les trois pressions 0, 4 et 6 kbar....	173
IX.8 - Résistivité de TmSe sous pression à très basse température, portée dans un digramme log - log.....	174
IX.9 - Variation de la température de Néel sous pression.....	176

X.1 - Paramètre de maille des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ en fonction de la composition.....	180
X.2 - Susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$	181
X.3 - Résistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$	182
X.4 - Analyse de la susceptibilité à basse température des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$	183
X.5 - Analyse de la susceptibilité à basse température de l'alliage $Y_{0,90}Tm_{0,10}Se$	185
X.6 - Aimantation des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ à très basse température.....	186
X.7 - Résistivité de trois alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ à très basse température.....	188
X.8 - Magnétorésistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ à 1,4 K.....	190
X.9 - Résistance des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ sous champ magnétique, portée en fonction du carré de l'aimantation correspondante.....	191
X.10 - Susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ à très basse température.....	194
X.11 - Température du pic de susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ en fonction de la concentration de thulium.....	195
X.12 - Susceptibilité des alliages $(La, Gd) B_6$	196
X.13 - Dépendance en fréquence de la susceptibilité des alliages $(La, Gd) Al_2$	198
X.14 - Dépendance en fréquence de la susceptibilité des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$	199
X.15 - Seuils d'absorption X des composés $Y_{1-x}Tm_xSe$	201
X.16 - Largeur de raie Mössbauer des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$	202

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. ..D..BLOCH.....

M. ..D..WOHLLEBEN.....

M. ..R..TOURNIER.....

M. onseur.....MIGNOT... Jean-Michel..... est autorisé
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 5 mars 1980

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.



Stéphen Cau

Dr G. CAU

Ph. TRAYNARD
Président
de l'Institut National Polytechnique

