

T0104
1979/DS

1979.1
(043) D.E

THÈSE

présentée à

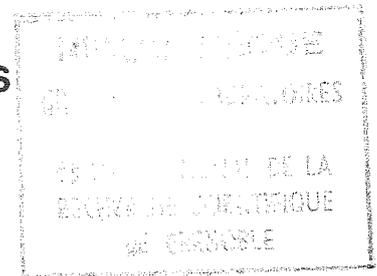
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Octavio PEÑA-Alvarez



SUJET

CHANGEMENT DE VALENCE ET MAGNETISME
INDUITS DANS DES COMPOSES DE TERRES
RARES PAR DES IMPURETES ET DES ECARTS
A LA STOECHIOMETRIE.

CAS DE Tm_xSe , $Sm_{1-x}La_xS$, $SmS_{1-x}As_x$,
 $SmS_{1-x}P_x$, $La_{1-x}Th_xCe_y$.

Soutenue le 5 Avril 1979 devant la commission d'Examen

R. TOURNIER

Président

G. AUBERT

Examineurs

B. COUBLIN

F. GAUTIER

F. HOLTZBERG

P. NOZIERES

Monsieur Gabriel CAU : Président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
AMBRIOISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARNAUD Paul	Chimie
ARVIEU Robert	I.S.N.
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Experimentale
BARBERE Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRE Joseph	Clinique chirurgicale A
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BELOUZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
BILLET Jean	Géographie
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
BONNET-ETMARD Joseph	Clinique Hépato-gastro-entérologique
Mme BONNIER Jeanne-Marie	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUJET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique

MM. CALAS François

CARLIER Georges	Anatomie
CARRAZ Gilbert	Biologie végétale
CAU Gabriel	Biologie animale et pharmacodynamie
CAUQUIS Georges	Médecine légale et toxicologie
CHARACHON Robert	Chimie organique
CHATEAU Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHIBON Pierre	Clinique de neurologie
COEUR André	Biologie animale
COUDERC Pierre	Pharmacie chimique et chimie analytique
CRABÉ Pierre	Anatomie pathologique
DEBELMAS Jacques	C.E.R.M.O.
DEBRANGE Charles	Géologie générale
DELOMMAS Pierre	Zoologie
DEPORTES Charles	Pneumophtisiologie
DESRE Pierre	Chimie minérale
DOBU Jacques	Métallurgie
DOLIQUE Jean-Michel	Mécanique appliquée (IUT I)
DREYFUS Bernard	Physique des plasmas
DUCROS Pierre	Thermodynamique
FONTAINE Jean-Marc	Cristallographie
GAGNAIRE Didier	Maths Pures
GALVANI Octave	Chimie Physique
GASTINEL Noël	Mathématiques pures
GAVEND Michel	Analyse numérique
GEINBRE Michel	Pharmacologie
GERBER Robert	Electroradiologie
GERMAIN Jean-Pierre	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Mécanique
JANIN Bernard	Géologie
JOLY Jean-René	Géographie
KAHANE André	Mathématiques pures
KLEIN Joseph	Physique générale
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVCHENKO Julien	Mathématiques pures
LACAZE Albert	Mécanique
LACHARME Jean	Thermodynamique
Mme LAJZEROWICZ Janine	Biologie végétale
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Physique
	Chirurgie générale

MM. LATURAZE Jean Biochimie Pharmaceutique
 LAURENT Pierre-Jean Mathématiques appliquées
 LE ROY Philippe Mécanique (IUT I)
 LLIBOUTRY Louis Géophysique
 LOISEAUX Jean-Marie Sciences nucléaires
 LONGEQUEUE Jean-Pierre Physique nucléaire - I.S.N.
 LOUP Jean Géographie
 Mlle LUTZ Elisabeth Mathématiques pures
 MM. MALINAS Yves Clinique obstétricale
 MARTIN-NOEL Pierre Clinique cardiologique
 MAYNARD Roger Physique du solide
 MAZARE Yves Clinique Médicale A
 MICHEL Robert Minéralogie et Pétrographie
 MICOUD Max Clinique Maladies infectieuses
 MOURIQUAND Claude Histologie
 MOUSSA André Chimie nucléaire
 NEGRE Robert Mécanique
 NOZIERES Philippe Spectrométrie Physique
 OZENDA Paul Botanique
 PAVAN 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
 MM. DE ROUCEMONT Jacques Neuro-Chirurgie
 SARRAZIN Roger Clinique chirurgicale B
 SERGHEURIN Raymond Microbiologie et Hygiène
 SENGEL Philippe Zoologie
 STIBILLE Robert Construction mécanique (IUT I)
 SOUTIF Michel Physique générale
 TANCHE Maurice Physiolgie
 VAILLANT François Zoologie
 VALENTIN Jacques Physique Nucléaire
 VAN CUTSEM Bernard Mathématiques appliquées
 VAUQUOIS Bernard Mathématiques appliquées
 Mme VERAÏN Alice Pharmacie galénique

MM. VERAÏN André Biophysique
 VERRET Paul Géographie
 VIGNAIS Pierre Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. GREENE Richard Basses Températures
 ROTH Walter Cristallographie
 SZYMANSKI Zdzislaw Institut des Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAÏNE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine Physique pharmaceutique
 ALARY Josette Chimie analytique
 MM. 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. I.A.G.
 DEPASSSEL Roger Mécanique des fluides
 GAUTRON René Chimie
 GIDON Paul Géologie et Minéralogie
 GLEMAT René Chimie organique
 GROULADE Joseph Biochimie médicale
 HAQUUS Gérard Calcul numérique
 HOLLARD Daniel Hématologie
 HUGONOT Robert Hygiène et Médecine préventive
 IDELMAN Simon Physiolgie animale
 JALBERT Pierre Histologie
 JUHËN Pierre Mathématiques appliquées

Mme KAHANE Josette	Physique	MM. CHERADAME Hervé	Chimie papetière (EFP)
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquées (EFP)
KURN Gérard	Physique (IUT I)	COHEN Henri	Mathématiques pures
LUI 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
MIC-HOULIER Jean	Physique (IUT I)	COULOMB Max	Radiologie
Mme MINIER Colette	Physique (IUT I)	CROUZET Guy	Radiologie
MM. PELMONT Jean	Biochimie	CYROT Michel	Physique du solide
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie	DENIS Bernard	Cardiologie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide	DOUCE Roland	Physiologie végétale
Mlle PIERY Yvette	Physiologie Animale	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.	Mme TERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
REBEQ Jacques	Biologie (CUS)	MM. FAURE Jacques	Médecine légale
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale	FAURE Gilbert	Urologie
RICHARD Lucien	Biologie végétale	FLOYRAC Roger	Biophysique
SARROT-REYNAUD Jean	Géologie	FOURNET Jacques	Hépatogastro-entérologie
SIROT Louis	Chirurgie générale	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale	GIDON Maurice	Géologie
MM. STEGLITZ 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
MM. ARMAND Yves	Chimie (IUT I)	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique (IUT I)	KOLODIE Lucien	Hématologie
BACHELOT Yvan	Endocrinologie	LE NUC Pierre	Bactériologie-virologie
BARGE Michel	Neuro-chirurgie	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
BEGUIN Claude	Chimie organique	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
BENABID Alim-Louis	Médecine et chirurgie expérimentales	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie	MASSOT Christian	Médecine interne
MM. BOITET Christian	Mathématiques appliquées	NEMOZ Alain	Thermodynamique
BOST Michel	Pédiatrie	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes	OUDET Bruno	M.I.A.G.
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
MM. BERNARD Pierre	Gynécologie	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale	PERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. PHELIP Xavier
 RACINET Claude
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM. ROBERT Jean-Bernard
 SAKAROVITCH Michel
 SCHAEERER René
 Mme SEIGLE-MURANDI Françoise
 MM. STOBNER Pierre
 STUTZ Pierre
 VROUSOS Constantin

Rhumatologie
 Gynécologie et Obstétrique
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie-Physique
 Maths appliquées
 Cancérologie
 Cryptogamie
 Anatomie Pathologie
 Mécanique
 Radiologie

MAITRE DE CONFERENCE ASSOCIE

M. 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
 BIAREZ Jean-Pierre
 BOEHLER Jean-Pierre
 BOIS Philippe
 BOLLIER Louis
 BOURRET Alain
 BRODEAU François
 CHAMBEROD André
 CHAMBRON William
 CHAPPERT Jacques
 Mme CHATELIN Françoise
 MM. COURT Jean
 DELAYE Jean-Marc

CENG, DRF/Chimie physique nucléaire
 Professeur Mécanique
 M.A. Mécanique
 Mécanique
 Prof. USS IUT II Informatique
 CENG-DRF/Physique solide
 Prof. USS Maths appliquées
 CENG/DRF/Physique solide
 CENG/DRF/Physique solide
 CENG/DRF/Physique solide
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
 Prof. USS Maths appliquées
 M.A. Chimie générale
 CENG

MM. DESCLAUX Jean-Paul
 DOMINGO Luna
 DUC-JACQUET Marc
 DUPRESNOY Alain
 GIROND Jean-Pierre
 HEVE Alain
 HILLIERT Jacques
 JORRAND Philippe
 KLEITZ Michel
 Mme LEJEUNE-JALABERT Nonique
 MM. LEMOINE Marcel
 LETOURNEUR Jean
 LIGEON Emile
 MAISONNEUVE Bernard
 MONDARON Paul
 MOSER Pierre
 PECCOUD François
 PERETTO Pierre
 PIERRE Jean-Louis
 PHAM DINH Tuan
 POGGI André
 RINAUDO Jean
 ROBERT Raoul
 ROMIER Guy
 ROSSAT-MIGNOD Jean
 ROUAULT Jacques
 SAXOD Raymond
 SOUQUET Jean-Louis
 SUSCILLON Michel
 TANE Michel
 TEOUPE Robert
 VAILLON Michel
 VILLAIN J.
 VIVIAN Robert
 Mme ZOLL

CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
 Maths pures
 M.C. USS Maths appliquées
 Maths pures
 M.A. Mécanique
 CENG/DRF/R.M.N.
 CENG/DRF/Physique solide
 M.R. CNRS Maths appliquées
 Maître rech. CNRS ENSEEG
 Maths pures
 Géologie Alpine LA 69
 Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne (rech)
 CENG/DRF/Physique solide
 M.C. USS Maths appliquées
 M.A. Zoologie
 CENG/DRF/Physique solide
 M.C. USS Maths appliquées
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
 M.A. Chimie
 Attaché rech. MATHS appliquées
 Ingénieur CNRS Géophysique
 M.A. Chimie générale
 Maths appliquées
 Prof. USS Maths appliquées
 CENG/DRF/Diffraction neutronique
 M.C. USS Maths appliquées
 M.A. Zoologie
 M.A. Chimie ENSEEG
 CENG/DRF/Hématologie
 Chimie
 CENG/Radiobiologie
 M.A. Géophysique
 CENG/DRF/Diffraction neutronique
 M.A. Géographie
 Pharmacia D'JON (matière médicale)

Fait à Saint Martin d'Hères en novembre 1975

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
 *BOUDOURIS Georges Electronique - Automatique
 BRISSONNEAU Pierre Physique du Solide - Cristallographie
 BUILE-BODIN Maurice Electronique - Automatique
 COUMES André Electronique - Automatique
 DURAND Francis Métallurgie
 FELICI Noël Electronique - Automatique
 FOULARD Claude Electronique - Automatique
 LANCIA Roland Electronique - Automatique
 LONGEGUEU 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 BLIVAN Samuël
 BOUARD Maurice
 COHEN Joseph
 GUYOT Pierre
 JOUBERT Jean-Claude
 LACOURNE Jean-Louis
 ROBERT André
 ROBERT François
 SABONNADIÈRE Jean-Claude
 ZADWERNY François

MAITRES DE CONFÉRENCES

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

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

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

- M FRUCHART Robert
 MM ANSARA Ibrahim Maître de Recherche
 BRONOEL 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
 MERMET 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.
 MM 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)
 LESBATS Pierre Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 RIEU Jean Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
 SAINFORT C.E.N.Grenoble (Métallurgie)
 SOUQUET Jean-Louis U.S.M.G.
 CAILLET Marcel E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 COULON Michel E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 GUILHOT Bernard Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 LALAUZE René Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 LANCELOT Francis Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 SARRAZIN Pierre E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 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 Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
 TRAN MINH Canh E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
 E.N.S.E.E.G. Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
 Centre National Recherche Scientifique

Centre National Recherche Scientifique
 Centre National Recherche Scientifique
 Centre National Recherche Scientifique

Université des Sciences Sociales
 Institut National Polytechnique GRENOBLE
 Université Scientifique et Médicale GRENOBLE

* *
 * *

A mis padres

*A Evelyn ,
a Mauricio y Viviana*

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeur G. AUBERT, F. GAUTIER et P. NOZIERES pour l'honneur qu'ils me font de siéger dans ce jury.

Une grande partie de ce travail a été possible grâce à une collaboration très fructueuse avec MM. HOLTZBERG et T. PENNEY. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

J'ai été sensible à l'intérêt que Messieurs B. COOBLIN et J. FLOUQUET ont porté à ce travail et je suis heureux de pouvoir leur témoigner ici ma gratitude.

Je suis particulièrement redevable à Monsieur R. TOURNIER tant par l'aide efficace et la stimulation qu'il m'a apportées que pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury. Sa compétence et son enthousiasme m'ont aidé à mener ce travail à son terme.

Le travail exposé dans ce mémoire a été en partie réalisé à la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, de 1972 à septembre 1973. Je remercie mes collègues à cette époque - F. MEUNIER, S. ORTEGA et M. ROTH - dont l'aide et l'amitié m'ont été précieuses.

Monsieur le Professeur A. LACAZE m'a accueilli en 1974 au Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures. Je lui en exprime ma reconnaissance.

Messieurs G. CHOUTEAU, J.L. THOLENCE et B. TISSIER m'ont permis de profiter de leurs montages et de leurs conseils ; je leur en remercie profondément.

Je tiens à remercier vivement F. LAPIERRE pour son esprit de solidarité, son enthousiasme et sa gaieté.

Je remercie également tous les camarades chercheurs pour l'amitié qu'ils m'ont témoigné pendant ces cinq années que j'ai vécu dans ce laboratoire.

La frappe de ce mémoire a été assurée avec beaucoup d'efficacité par Danielle DEVILLERS.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : MAGNETISME DANS LES MONOCHALCOGENURES DE THULIUM</u>	
1.1. <u>Introduction</u>	5
1.2. <u>Le paramètre de maille</u>	8
a) la série des lanthanides	
b) méthodes de fabrication des échantillons	
c) variation de a_0 avec la composition chimique. Estimation de la valence.	
1.3. <u>Rappel de la situation expérimentale</u>	12
1.3.1. <u>Propriétés physiques de $TmSe$ proche de la stoechiométrie</u>	12
a) susceptibilité magnétique	
b) l'aimantation	
c) propriétés de transport	
d) chaleur spécifique	
e) dilatation thermique et magnétostriction	
f) diffraction neutronique	
1.3.2. <u>Modification des propriétés physiques produite par des écarts à la stoechiométrie : étude du $Tm_x Se_{1-x}$</u>	21
a) propriétés magnétiques	
b) résistivité électrique	
c) coefficients de dilatation et diagramme de phases	
d) diffraction des neutrons	
1.4. <u>Première interprétation</u>	25
1.5. <u>Mesures magnétiques</u>	28
a) aimantation	
b) aimantation à champs très faibles ; apparition des domaines	
c) le pic de susceptibilité à basse température	
d) mesures magnétiques dans $TmTe$.	
1.6. <u>Mélange statique des ions Tm^{2+} et Tm^{3+} : $(Tm_x^{2+} Tm_{1-x}^{3+}) Se$</u>	41
a) susceptibilité magnétique. Détermination de la valence	
b) susceptibilité à basse température : présence des moments localisés.	
c) température de Kondo.	

1.7. <u>Effets de la pression</u>	50
1.8. <u>Métamagnétisme dans TmSe</u>	53
a) généralités d'une transition métamagnétique	
b) modèle de champ moléculaire	
c) modèle de champ moléculaire en présence de l'effet Kondo	
d) évaluation des coefficients de champ moléculaire	
e) interaction d'échange J_i	
f) évaluation du champ critique	
g) transition métamagnétique dans un réseau Kondo.	
1.9. <u>Discussion. Conclusion</u>	64

<u>Références chapitre 1</u>	70
------------------------------------	----

CHAPITRE 2 : EFFETS D'ENVIRONNEMENT DANS LES COMPOSES DE SAMARIUM

2.1. <u>Introduction</u>	75
2.1.1. Rappel des propriétés de SmS	
2.1.2. Les alliages $Sm_{1-x}Ln_x^{3+}S$	
2.1.3. Les fluctuations de valence dans SmS. Intérêt de notre étude.	
2.2. <u>SmS et ses alliages avec La S et YS</u>	84
2.2.1. <u>Paramètre de maille et valence</u>	84
a) rappel	
b) estimation de la valence.	
2.2.2. <u>Propriétés de transport</u>	89
a) Rappel de $(Sm_{1-x}Y_x)S$	
b) Résultats sur $(Sm_{1-x}La_x)S$. (i) résistivité totale, (ii) résistivité du réseau, (iii) résistivité magnétique	
c) Propriétés de transport dans SmS pur.	
2.2.3. <u>Mesures magnétiques</u>	98
a) susceptibilité Van Vleck du Sm^{2+} . Rappel	
b) aimantation. (i) à champs intenses, (ii) à champs faibles et à très basses températures	
c) susceptibilité magnétique du Sm^{3+}	
d) concentration d'impuretés Sm^{3+}	
2.2.4. <u>Conclusions</u>	108

2.3. Transition locale dans les alliages $\text{Sm} (\text{S}_{1-x}\text{M}_x)$, (M:As,P).....	109
2.3.1. <u>Propriétés du système à $x \gg 10\%$. Rappel</u>	109
a) modèle de densité d'états	
b) paramètre de maille	
2.3.2. <u>Le paramètre de maille dans la région $x \ll 5\%$</u>	114
a) variation avec la composition	
b) variation en température	
2.3.3. <u>Mesures magnétiques et propriétés de transport dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$...</u>	118
(x < 0,05)	
a) publication annexée	
b) résultats complémentaires	
2.3.4. <u>Mesures magnétiques dans $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$ (x < 0.05)</u>	126
a) aimantation à champs intenses	
b) aimantation à champs faibles	
2.3.5. <u>Conclusions</u>	130
2.4. <u>Discussion</u>	131
<u>Références chapitre 2</u>	134

CHAPITRE 3 : L'INSTABILITE DE VALENCE DU CERIUM A L'ETAT DILUE

3.1. <u>Introduction</u>	139
a) le cérium métallique	
b) les alliages $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x$	
c) le cérium à l'état dilué : le LaCe et le $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ce}$	
3.2. <u>Situation expérimentale</u>	143
a) la transition supraconductrice	
b) résistivité	
c) chaleur spécifique	
d) susceptibilité magnétique	
e) l'aimantation, l'orientation nucléaire et les effets d'environnement	
f) la supraconductivité ré-entrante.	
3.3. <u>Publications annexées</u>	157
(i) Solid State Comm. <u>14</u> , 1087 (1974)	
(ii) Solid State Comm. <u>14</u> , 1091 (1974)	
(iii) Solid State Comm. <u>21</u> , 971 (1977)	
3.4. <u>Conclusions</u>	172
<u>Références chapitre 3</u>	174
<u>Liste des publications incluses dans cette thèse</u>	177

INTRODUCTION

La plupart des terres rares métalliques présentent un ion de valence entière, c'est-à-dire un nombre entier d'électrons 4f. L'interaction d'échange (du type RKKY) entre les électrons 4f et les électrons de conduction favorise le couplage entre les moments magnétiques des ions de terres rares. Leur susceptibilité statique à haute température obéit alors à une loi de Curie ou de Curie-Weiss avec un moment effectif μ_{eff} déduit des règles de Hund. Pour ces systèmes métalliques, la valence -égale au nombre d'électrons de conduction par atome de terre rare- est généralement trois. Cependant, certains ions 4f présentent aussi une valence différente de trois, en particulier le Ce^{4+} (au début de la série des lanthanides), le Sm^{2+} et l' Eu^{2+} (au milieu de la série) et le Tm^{2+} et l' Yb^{2+} (à la fin de la série). Dans certains composés de ces terres rares dites "anormales", les états de valence 2+ ou 4+ sont énergétiquement plus favorables que l'état trivalent, mais des variations de température, de composition chimique ou de pression peuvent induire une transition vers un autre état de valence.

Cette transition est surtout caractérisée par une variation du volume. Le rayon atomique est fondamentalement déterminé par le rayon de la couche 6s5d. Une transition $f^n \rightarrow f^{n-1}$ réduit l'écrantage de la charge nucléaire par la couche 4f. Alors la charge Z du noyau vue par la couche électronique externe, augmente et le rayon atomique doit diminuer, ce qui provoque l'effondrement du paramètre cristallin. De cette manière tout changement de valence de l'ion de terre rare sera fortement corrélé au réseau.

La transition γ - α du cérium métallique, induite sous pression, a été très étudiée expérimentalement et théoriquement. Depuis, un grand nombre de composés et alliages sont venus augmenter la liste de systèmes "anormaux". Dans certains cas, la transition électronique est induite par la pression extérieure (e.g. SmS , SmSe , SmTe). Dans d'autres cas, la transition est provoquée par la "pression chimique", c'est-à-dire par une variation de la composition d'un alliage à pression ordinaire (par exemple, $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{La}$), $\text{SmS}_{1-x}\text{T}_x$ ($\text{T} = \text{As}, \text{P}$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$,

etc). La transition peut être aussi induite par la température, comme dans quelques alliages des systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ou $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ou comme la transition γ - α du cérium à pression constante. Aussi, il se peut que ce nouvel état de valence existe déjà à pression atmosphérique et température ambiante, ce qui facilite énormément son étude ; parmi les systèmes les plus étudiés dans cette dernière catégorie se trouvent TmSe , CeAl_3 , CePd_3 , SmB_6 , YbCuAl , EuCu_2Si_2 .

La transition électronique n'est pas propre aux systèmes concentrés de terres rares ; elle est aussi observée dans des systèmes métalliques avec des terres rares diluées. Ici, la situation est plutôt décrite par l'effet Kondo et par l'interaction du moment localisé $4f^n$ de l'impureté de terre rare avec les électrons de conduction. Sous l'effet de la pression (e.g. LaCe) le niveau $4f$ se mélange avec la bande de conduction et donne lieu à un état non magnétique à $T = 0$. Cependant, les effets d'environnement local sont aussi très importants dans les alliages dilués, comme on pourra le constater dans la transition magnétique-non magnétique du cérium dans $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$, à la pression atmosphérique.

En général, la transition ne produit pas un autre état de valence entière. Le nouvel état est caractérisé par un paramètre de maille et une susceptibilité intermédiaires entre les valeurs attendues pour les configurations à valence entière. Ceci est la preuve de la coexistence de deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ dans un état dit de "valence intermédiaire" ou de "valence mixte".

L'état de valence intermédiaire présente toujours des anomalies dans ses propriétés physiques. Par exemple, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie à haute température mais elle ne présente pas - à l'exception du TmSe - ni ordre magnétique ni loi de Curie à basse température ; la susceptibilité est presque indépendante de T en dessous d'une centaine de degrés K avec de faibles remontées à basse température plus ou moins attribuées à des impuretés magnétiques. La chaleur spécifique électronique est toujours très importante, probablement due à un niveau localisé très proche du niveau de Fermi et donnant une forte contribution des électrons $4f$ à la densité d'états. La résistivité peut avoir des comportements divers : celles de SmB_6 ou $\text{Tm}_{1,0}\text{Se}$ ressemblent à celle d'un isolant ; celle de SmS sous pression est celle d'un métal avec une remontée de résistivité à basse température, tandis que $\text{Ce-}\alpha$ ne présente pas d'anomalies de résistivité.

La présence des configurations $4f$ proches du niveau de Fermi pourraient provoquer des phénomènes du type Kondo dans la mesure où le moment localisé interagit avec les électrons de conduction. Le mélange des états $4f$ avec la bande de conduction conduit à un état non-magnétique ou presque magnétique avec blocage du moment localisé à basse température. De ce point de vue, les propriétés électroniques des systèmes à valence intermédiaire sont très semblables à celles rencontrées dans les systèmes Kondo : en dessous d'une certaine température caractéristique (qu'on pourrait appeler température de fluctuation de valence, température de fluctuation de spin ou température Kondo), le système se comporte comme un système non magnétique avec une forte susceptibilité de Pauli indépendante de T , d'une valeur finie à $T \rightarrow 0$.

Un état de valence mixte peut se construire fondamentalement de deux façons. Il peut s'agir d'un mélange statique, hétérogène, des ions de valence entière, sur des sites différents pendant un temps infini*. Il peut aussi s'agir d'un état dynamique où tous les sites de la terre rare sont équivalents ; les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ ont des temps de vie très courts et peuvent fluctuer d'un site à l'autre dans une échelle de temps τ . Evidemment, l'état de valence vu par l'expérimentateur dépendra du temps caractéristique de mesure.

La coexistence des deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ énergétiquement équivalentes sera très sensible à des paramètres externes, tels que la pression, la température, la dilution chimique, les effets d'environnement, les défauts du réseau cristallin, qui pourraient stabiliser soit une des deux configurations, soit un état de valence mixte.

Pour essayer de caractériser mieux l'état de valence et déterminer sa réponse aux variations des paramètres externes, nous avons étudié quelques systèmes contenant des ions des terres rares proches d'une instabilité de valence. Nous présenterons ici des mesures magnétiques sur des systèmes concentrés contenant le thulium ($4f^{12}$, $4f^{13}$) ou le samarium ($4f^5$, $4f^6$) et un système dilué contenant le cérium ($4f^0$, $4f^1$).

Le premier chapitre de cette thèse concerne principalement le $TmSe$, composé unique parmi les systèmes à valence mixte puisqu'il présente un ordre magnétique à basse température. Dans ce système, les propriétés

* Cette situation est déjà connue dans des composés comme Fe_3O_4 ou $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ où les atomes de fer ou de manganèse coexistent sous les formes $3+$ et $4+$.

physiques dépendront énormément des écarts à la stoechiométrie. Nous interpréterons ses propriétés dans un modèle apparemment hétérogène au-dessus de la température d'ordre. Nous appliquons un modèle de champ moléculaire pour calculer les paramètres d'échange dans l'état ordonné et nous introduisons une température caractéristique pour expliquer les modifications de ses propriétés avec la composition et la pression. Quoi qu'il en soit, nous n'excluons pas l'existence éventuelle de fluctuations locales de charge au site de chaque thulium.

Le deuxième chapitre sera consacré au sulfure de samarium, SmS. Nous étudierons fondamentalement les effets d'environnement sur la configuration $4f^6$ (Sm^{2+}) du SmS. Nous verrons que la dilution des lanthanides ($\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$; $\text{M} = \text{Y}, \text{La}$) ou la substitution du soufre par un élément V A (P, As) dans SmS, favorise l'existence de la configuration $4f^5$ magnétique. Dans la limite diluée nous montrons que l'état fondamental de valence est un mélange hétérogène d'ions f^6 et f^5 .

Finalement, nous étudierons la transition magnétique-non magnétique du cérium dilué dans une matrice métallique supraconductrice, le $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Cette transition est associée à une transition électronique de la configuration $4f^1$ (Ce^{3+}) vers l'état $4f^0$ (Ce^{4+}) quand on change l'environnement local de l'impureté.

CHAPITRE 1 : MAGNETISME DANS LES
MONOCHALCOGENURES DE THULIUM

1.1. INTRODUCTION

Le premier exemple que nous allons aborder parmi les systèmes qui présentent une instabilité de valence est celui des monochalcogénures de thulium : TmS, TmSe et TmTe.

Par des mesures de susceptibilité et de la constante de réseau sur des poudres, IANDELLI¹ (1964) détermina que le thulium était divalent dans TmTe et qu'il était trivalent dans TmS et TmSe. Des mesures plus récentes sur des monocristaux² confirment, en partie, ces résultats mais elles attribuent une valence intermédiaire au thulium dans TmSe. Cette valence non-entière peut, néanmoins, varier suivant le paramètre cristallin du séléniure. Lorsqu'on prépare TmSe avec un excès de sélénium, son paramètre de maille varie entre 5.64 Å et 5.71 Å, sans que la structure cristalline change.

En 1975, BUCHER et al² ont fait des mesures magnétiques et de chaleur spécifique sur plusieurs chalcogénures de terres rares. Dans les monochalcogénures de thulium on constatait l'apparition d'un ordre magnétique à très basses températures (5.2 K, 1.85 K et 0.21 K pour TmS, TmSe et TmTe respectivement), signalé par des pics de chaleur spécifique dans les deux premiers composés. Les moments effectifs des trois chalcogénures ne correspondaient pas cependant aux valeurs théoriques attendues pour un ion libre ; dans TmSe, par exemple, on estimait une valence de 2.47 à partir de la constante de Curie au-dessus de 50 K.

Ces premières mesures ont permis de mettre en évidence une des propriétés les plus remarquables de TmSe : son ordre magnétique. TmSe est le premier exemple d'un système à valence intermédiaire où les deux états possibles de valence sont magnétiques et qui s'ordonne à basses températures.

La structure électronique du thulium divalent (Tm^{2+}) est $4f^{13}$ avec une configuration $^2F_{7/2}$; l'état fondamental du champ cristallin est magnétique. Le thulium trivalent (Tm^{3+}) est $4f^{12}$, avec une configuration 3H_6 ; c'est un ion non Kramers et son état fondamental est un singulet

Γ_1 non magnétique ; cependant, les interactions d'échange entre Tm^{3+} peuvent induire des moments magnétiques et un ordre magnétique par compétition avec le splitting du champ cristallin³.

Jusqu'à présent, les schémas des niveaux de champ cristallin dans les monochalcogénures de thulium n'ont pas été déterminés de façon définitive. Les différentes configurations possibles doivent conduire à des splitting différents du niveau 4f, permettant ainsi de connaître l'état de base et la configuration de l'ion de terre rare. Les calculs de LEA et al⁴ qui supposent un état singulet fondamental pour le thulium trivalent ($J = 6$) ont été confirmés par la diffusion inélastique des neutrons⁵ dans Tm^{3+}Sb , un composé où le thulium est complètement trivalent ; dans celui-ci le premier état excité se trouve à 31 K au-dessus du singulet fondamental Γ_1 ; le schéma des niveaux est $(\Gamma_1 - \Gamma_4 - \Gamma_5^{(2)} - \Gamma_2 - \Gamma_5^{(1)} - \Gamma_3)$ avec un splitting total de 249 K.

Les premières mesures aux neutrons² sur TmS , TmSe et TmTe n'ont pas révélé de splitting de champ cristallin. Peu de temps après, les mesures de chaleur spécifique², des constantes élastiques⁶, de dilatation thermique⁶ et de la résonance électronique⁷ des ions Gd^{3+} dilués dans les monochalcogénures, ont permis d'identifier l'état fondamental au singulet Γ_1 dans TmS et son premier triplet excité Γ_4 à une vingtaine de degrés au-dessus. Par analogie avec le Tm^{3+}Sb ³, il est maintenant admis que TmS est un système avec un singulet fondamental non-magnétique ayant un paramagnétisme de Van Vleck induit par les interactions d'échange ; le thulium est, donc, essentiellement trivalent dans TmS .

Le schéma des niveaux a été aussi déterminé dans TmTe par des mesures des constantes élastiques⁶ par OTT et al ; la configuration électronique du thulium dans ce composé est le Tm^{2+} ($J = 7/2$) avec un état Γ_8 (quartet) comme état fondamental. Les niveaux excités sont les deux doublets Γ_7 et Γ_6 distants de 10 K et 16 K respectivement. Le schéma proposé par OTT et al⁶ rend compte de l'anomalie de chaleur spécifique à 6 K observée dans TmTe ². La spectroscopie Mössbauer⁸ propose, par contre, un doublet fondamental Γ_6 et un splitting total d'une vingtaine de degrés pour le champ cristallin, en accord avec les prédictions de LEA et al⁴.

Dans TmSe , la situation est beaucoup moins claire. Il n'y a pas jusqu'ici d'évidence directe des effets de champ cristallin, soit à cause des fluctuations de valence ou parce que le splitting des niveaux est trop faible. La présence d'un champ cristallin dans TmSe a été suggérée

par la diffusion inélastique des neutrons⁹. Par contre, les mesures des constantes élastiques⁶ -qui ont été très fructueuses dans la détermination du schéma des niveaux dans TmS, TmTe et TmSb- révèlent l'absence d'effets de champ cristallin entre 10 et 300 K. Dans le cas du Tm³⁺Se (où le thulium est presque entièrement trivalent d'après la constante de maille), JONES¹⁰ a suggéré par des mesures de RMN sur TmP, TmAs et TmSb que l'état fondamental est un singulet Γ_1 et que le système est un paramagnétique de Van Vleck, analogue à TmS.

Ces résultats plus ou moins contradictoires dans TmSe soulèvent le problème de la coexistence des deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ dans un état de valence intermédiaire. En 1974 CAMPAGNA et al¹¹ signalent, par spectroscopie de rayons X (XPS), la présence des deux configurations à température ambiante, mais il n'est pas possible de distinguer par cette technique un système homogène d'un système inhomogène. TRIPLETT et al^{12,8} suggèrent, par des mesures Mössbauer, que TmSe est essentiellement trivalent, avec un faible pourcentage (20 %) de Tm²⁺; cependant, le spectre Mössbauer qu'ils obtiennent peut aussi être dû à une valence intermédiaire homogène.

Les propriétés de transport, la chaleur spécifique hyperfine et l'aimantation ont été interprétées par notre groupe¹³ (1976) dans un modèle de mélange statique des ions Tm²⁺ et Tm³⁺; les propriétés magnétiques des deux configurations ont été identifiées séparément dans les mesures à très basses températures¹⁴. Récemment, LOEWENHAUPT et HOLLAND-MORITZ⁹ ont interprété les résultats de diffraction des neutrons dans ce même modèle et calculent 50 % approximativement des ions Tm²⁺.

L'étude du composé TmSe a été relancée par la conférence de Rochester¹³, en 1976, quand il est apparu de façon évidente que les propriétés physiques dépendaient énormément de la constante de maille des échantillons. Les études faites depuis cette date ont été centrées notamment sur les écarts à la stoechiométrie. Ainsi nous avons étudié les propriétés magnétiques du thulium depuis la limite diluée¹⁵ (TmSe dilué dans YSe) jusqu'au TmSe stoechiométrique.

Ici nous discuterons surtout le TmSe. D'abord, un rappel cristallographique nous permettra de bien caractériser nos échantillons (§ 1.2). Il sera fait aussi un rappel des propriétés physiques (§ 1.3) en séparant bien celles d'un "bon" TmSe (celui proche de la stoechiométrie) des modifications dues aux écarts à la stoechiométrie. Dans le but de faciliter la lecture de ce chapitre, nous avons préféré faire une première interpré-

tation (§ 1.4) des propriétés rencontrées. Nous avançons ainsi l'explication de nos mesures magnétiques, qui seront présentées aux paragraphes 1.5 et 1.6. Les effets de la pression sur les propriétés magnétiques seront aussi discutés (§ 1.7). La transition induite par le champ magnétique sera expliquée avec plus ou moins de détails dans la section 1.8. Une discussion et conclusion de ce chapitre sera faite au dernier paragraphe. Au cours de la présentation et discussion de nos résultats sur TmSe nous ferons allusion aussi à nos résultats sur TmS, TmTe et $Tm_x Y_{1-x} Se$, surtout comme moyen de comparaison.

1.2. LE PARAMETRE DE MAILLE

a) La série des lanthanides

Dans les systèmes à valence instable, le paramètre de maille donne une information importante sur l'état de valence de l'ion de terre rare (Ln). Tous les monochalcogénures de la série des lanthanides ont une structure cristalline du type NaCl ; leurs paramètres de maille sont représentés sur la figure 1.1. La plupart de ces composés sont formés par un ion de terre rare trivalent (Ln^{3+}). Cependant, les cas du samarium, europium, thulium et ytterbium montrent des déviations à ce comportement ; le paramètre de maille de ces chalcogénures est beaucoup plus important que celui des monochalcogénures trivalents. Les paramètres de maille plus grands sont généralement associés à des ions divalents (Ln^{2+}).

En particulier, le thulium peut présenter les deux états. TmS ne montre pas de déviation par rapport aux autres sulfures de Ln trivalents. TmTe correspond au cas d'un ion divalent . Le paramètre de maille de TmSe, par contre, se situe entre les valeurs extrapolées de $Tm^{3+} Se$ et $Tm^{2+} Se$, ce qui lui donne sa valence intermédiaire ; un léger excès de Se favorise la formation de l'état trivalent, comme le suggère la diminution du paramètre de maille montrée en pointillé sur la figure 1.1.

b) Méthodes de fabrication des échantillons

Les propriétés physiques de TmSe reportées par différents auteurs dépendent du choix des échantillons. Dans la littérature, on trouve un écart limite de $0,08 \text{ \AA}$ ($\sim 2 \%$) parmi les paramètres de maille signalés. Il

est donc apparu nécessaire depuis le Congrès de Rochester¹³, d'étudier toute la région de solubilité solide du système Tm_xSe . La préparation des échantillons étant très importante pour les caractériser, nous en donnerons ici un bref aperçu.

HOLTZBERG¹⁶ donne une gamme de variation de la composition avec $0,79 \leq x \leq 1$. Ses cristaux sont fabriqués à 2200-2400°C, suivant la concentration initiale, refroidis lentement jusqu'aux environs de 1600-1800°C, température à laquelle ils sont recuits pendant une nuit ; puis ils sont refroidis brutalement jusqu'à la température ambiante.

BATLOGG et al¹⁷ donnent une gamme de compositions entre $x \approx 0,87$ et $x \approx 1,05$. La température de fusion est autour de 2030°C, et le recuit se fait à $T \approx 1650^\circ C$ et à $T \approx 1000^\circ C$. Une méthode analogue consiste, d'après eux, à refroidir les échantillons à partir du point de fusion, à des vitesses de l'ordre de 40-50°C/min.

Les monocristaux ne sont pas, en général, homogènes et ne se clivent pas facilement sur des plans parallèles. Ceci est la raison pour laquelle on continue à obtenir des résultats plus ou moins différents sur les paramètres de maille et sur les propriétés physiques. Dorénavant, nous prendrons le paramètre de maille comme référence pour décrire les différents échantillons de $TmSe$ étudiés par nous et par d'autres auteurs.

c) Variation de a_0 avec la composition chimique. Estimation de la valence

La variation du paramètre a_0 avec la concentration en lacunes de thulium¹⁶ est montrée dans la figure 1.2.

Les échantillons avec un large excès de sélénium ont un paramètre de maille $a_0 \approx 5.63 \text{ \AA}$. La dispersion des résultats provient de l'inhomogénéité des échantillons et des différents traitements thermiques dans leur préparation.

A partir des paramètres a_0 du système Tm_xSe nous pouvons évaluer la valence du thulium, en connaissant les valeurs a_0 du $Tm^{2+}Se$ et $Tm^{3+}Se$ "purs"

La constante de réseau de $Tm^{3+}Se$ est déduite par interpolation linéaire entre celle de $Er^{3+}Se$ et celle de $Lu^{3+}Se$ (fig. 1.1) ; elle est estimée à 5.64 \AA .

La constante de réseau de $Tm^{2+}Se$ est évaluée de la façon sui-

vante : on calcule d'abord le paramètre de maille de Yb^{3+}Se par la même méthode que celle utilisée pour le Tm^{3+}Se ; en supposant que l'ytterbium est toujours divalent^{17b} dans ses monochalcogénures nous évaluons la différence Δa entre les paramètres de maille de Yb^{2+}Se et Yb^{3+}Se ; cette différence est de $0,31 \text{ \AA}$. Notre hypothèse est que cette différence Δa est la même que celle qui existe entre un hypothétique Tm^{2+}Se et le Tm^{3+}Se . Ainsi, nous obtenons les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a_o^{2+} &= 5,95 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ a_o^{3+} &= 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned} \tag{1}$$

Les barres d'erreur dans cette estimation tiennent compte, en fait des différentes valeurs trouvées dans la littérature.

Il faut remarquer que ces valeurs sont estimées pour des composés stoechiométriques, en l'absence de lacunes. Dans le cas réel du Tm_xSe , cette situation ne se produit pas pour $x < 1$. HOLTZBERG et al¹⁶ ont étudié la variation du paramètre de maille dans Gd_xSe dans la même gamme de concentrations x et ils déduisent une réduction de a_o de $0,02 \text{ \AA}$ due aux lacunes. Ainsi, le paramètre de maille de Tm^{3+}Se avec lacunes est de $5,62 \text{ \AA}$; la figure 1.2 montre que pour une composition $x \sim 0,75$, Tm_xSe est entièrement trivalent.

Par interpolation linéaire entre les valeurs⁽¹⁾ nous pourrions estimer la valence dans Tm_xSe à partir du paramètre de maille. Cependant, les systèmes avec une instabilité de valence présentent une compressibilité qui dépend de la configuration électronique de l'ion de terre rare.^{17b,17c} En particulier, des mesures récentes¹⁷ sur TmSe indiquent un facteur 3 entre les compressibilités ($K = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$) de $\text{Tm}_{1,0}\text{Se}$ et $\text{Tm}_{0,87}\text{Se}$; ceci met en cause l'utilisation de la relation linéaire de Vegard pour calculer la valence dans TmSe .

Sous ces réserves, nous calculerons la valence à partir du paramètre de maille. Par exemple, les échantillons très proches de la stoechiométrie ($a_o \approx 5,71 \text{ \AA}$) auront une valence approximativement de $2,75 \pm 0,05$; suivant la composition x , la proportion de Tm^{2+} varie entre 0 % ($x \approx 0,79$) et 20-30 % ($x \approx 1,0$).

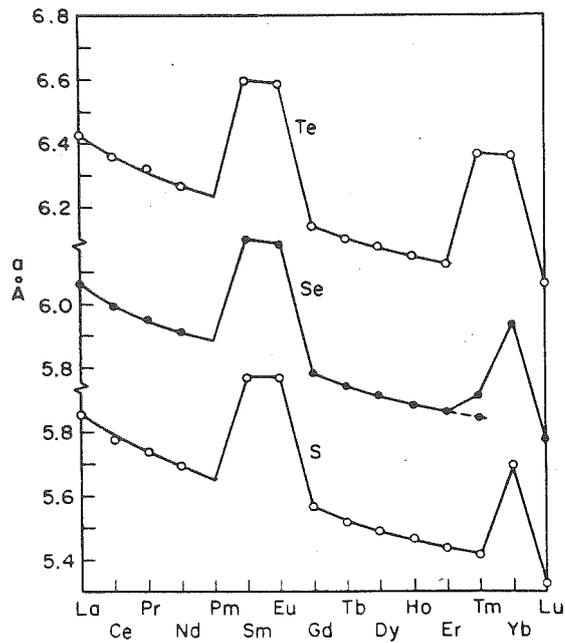


Fig. 1.1. : Paramètre de maille a_0 des monochalcogénures des terres rares. Structure cristalline cubique du type NaCl. Le paramètre a_0 de TmSe peut varier à cause d'un excès de Se (d'après la référence 2).

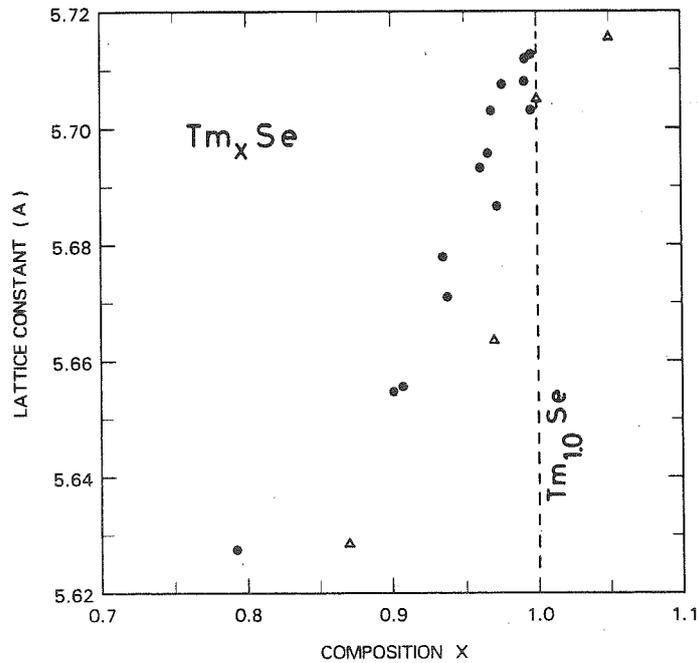


Fig. 1.2. : Paramètre de maille a_0 en fonction de la composition x dans Tm_xSe . La droite verticale pointillée correspond au composé stoechiométrique $Tm_{1.0}Se$ (d'après la référence 16).

1.3. RAPPEL DE LA SITUATION EXPERIMENTALE

1.3.1. Propriétés physiques du TmSe proche de la stoechiométrie

a) Susceptibilité magnétique*

Les premières mesures de BUCHER et al² sur les trois monochalcogénures de thulium sont présentées dans la figure 1.3. Dans ces composés, on décrit assez bien le comportement magnétique par une loi de Curie ou de Curie-Weiss avec un θ paramagnétique d'une trentaine de degrés. Dans TmSe, on observe une déviation à ce comportement en dessous de 50 K.

Le moment effectif dans TmSe est de l'ordre de $6,4 \mu_B$ à température ambiante ; cette valeur est loin de la valeur théorique pour l'ion libre Tm^{2+} ($\mu_{eff}^{(2+)} = 4,52 \mu_B$) ou pour le Tm^{3+} ($\mu_{eff}^{(3+)} = 7,56 \mu_B$). Si on suppose que le carré du moment effectif mesuré μ^2 est une moyenne des carrés des moments effectifs des deux états de valence

$$\mu^2 = \alpha_{2+} \mu_{2+}^2 + \beta_{3+} \mu_{3+}^2 ,$$

on calcule alors une concentration $\alpha_{2+} \sim 47 \%$ pour l'échantillon représenté sur la figure 1.3.

La susceptibilité dans ces trois composés présente des anomalies à basses températures qui se traduisent par un pic à $T = T_N$ ¹⁸. Cette température T_N correspond à l'apparition de l'ordre magnétique détecté par la chaleur spécifique². La susceptibilité de TmSe à basses températures est montrée sur la figure 1.4, avec un pic à $T_N \approx 3,5 K$ ¹⁴.

Dans TmSe, la phase est paramagnétique à $T > T_N$; à $T < T_N$ l'état est ordonné antiferromagnétiquement comme le démontrent les expériences de diffraction de neutrons¹⁹.

*Nous résumons très sommairement les propriétés magnétiques (susceptibilité et aimantation) de TmSe ; elles seront largement étudiées aux paragraphes 1.5 et 1.6.

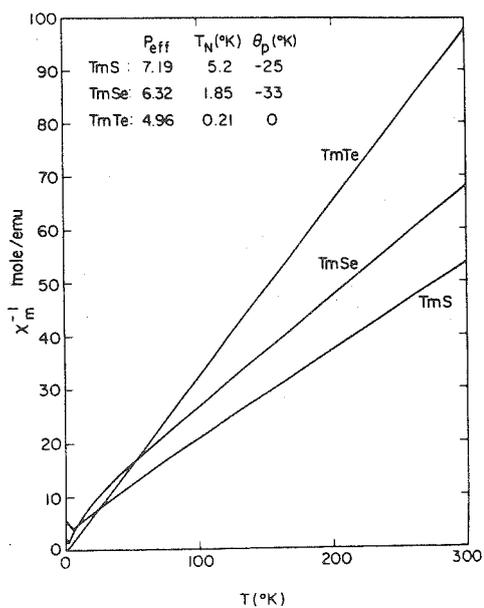


Fig. 1.3.

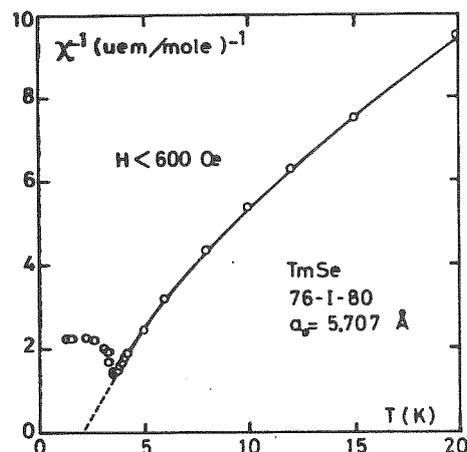


Fig. 1.4.

Fig. 1.3. : Inverse de la susceptibilité des monochalcogénures de thulium, entre 1.3 et 300 K (d'après la référence 2).

Fig. 1.4. : Inverse de la susceptibilité du TmSe à basse température (nos travaux).

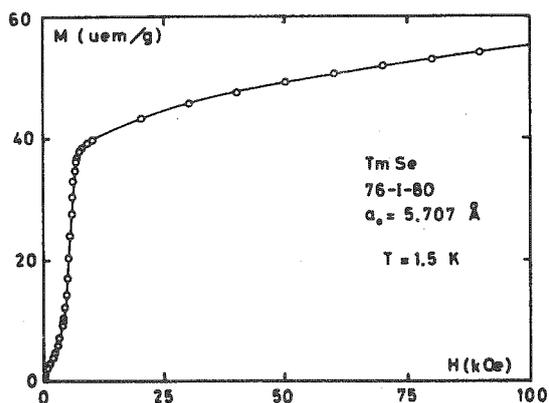


Fig. 1.5.

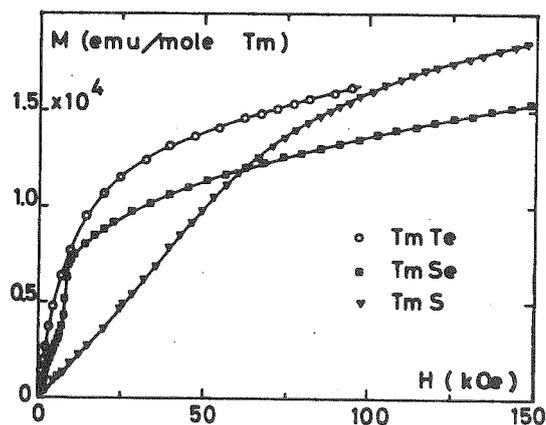


Fig. 1.6.

Fig. 1.5. : Courbe d'aimantation typique du TmSe à $T < T_N$ (nos travaux).

Fig. 1.6. : Aimantation en champs intenses ($H // (100)$) des trois monochalcogénures de thulium. $T = 1.4$ K (nos travaux).

b) L'aimantation

La courbe d'aimantation du TmSe stoechiométrique est représentée typiquement par la figure 1.5¹⁴, à $T < T_N$. L'allure de cette courbe suggère une transition métamagnétique ; le champ critique H_c est de l'ordre de 5 kOe et correspond au passage de l'état antiferromagnétique ($H < H_c$) à un état ferromagnétique^{18,19} ($H > H_c$).

A $T > T_N$, le saut en aimantation se transforme en une courbure vers le haut qui disparaît à une dizaine de degrés.

TmS présente aussi une légère courbure positive dans l'aimantation mais à $H_c \sim 20$ kOe. Le comportement sous champs intenses est très semblable pour les trois monochalcogénures¹⁸ TmS, TmSe, TmTe comme on le constate sur la figure 1.6. La susceptibilité finale et les valeurs de l'aimantation à 150 kOe sont du même ordre de grandeur.

c) Propriétés de transport (Thèse F. LAPIERRE²⁰)

Les propriétés de transport^{21,22} du TmSe sont spectaculaires. La résistivité à 300 K est de l'ordre de 150-200 $\mu\Omega\text{cm}$, elle augmente quand la température décroît et présente un comportement en $\log T$ dans la région de 10 à 50 K. A la température d'ordre magnétique (figure 1.7), la résistivité augmente très rapidement jusqu'à une résistivité de 2 ordres de grandeur plus grande que la résistivité à l'ambiante (3000 - 15000 $\mu\Omega\text{cm}$). Cette remontée en dessous de T_N est plutôt paradoxale puisqu'un ordre magnétique se traduit, en général, par une diminution de ρ à $T = T_N$.

En présence d'un champ magnétique, la résistivité au-dessous de T_N , diminue considérablement (figure 1.8) ; à 5 kOe, elle atteint une valeur proche de la résistivité à la température ambiante.

La magnétorésistance négative²² dans TmSe est proportionnelle à M^2 (M : aimantation) dans la région paramagnétique, ce qui suggère la présence de moments localisés.

Les propriétés de transport dans TmS^{21,22} sont aussi semblables aux propriétés de TmSe. La résistivité (figures 1.9(a) et (b)) croît de l'ambiante jusqu'à ~ 15 K où elle passe par un maximum. Ensuite, elle décroît, vraisemblablement par suite d'un dépeuplement des niveaux supérieurs du champ cristallin de l'ion Tm^{3+} , en présentant un léger accident au

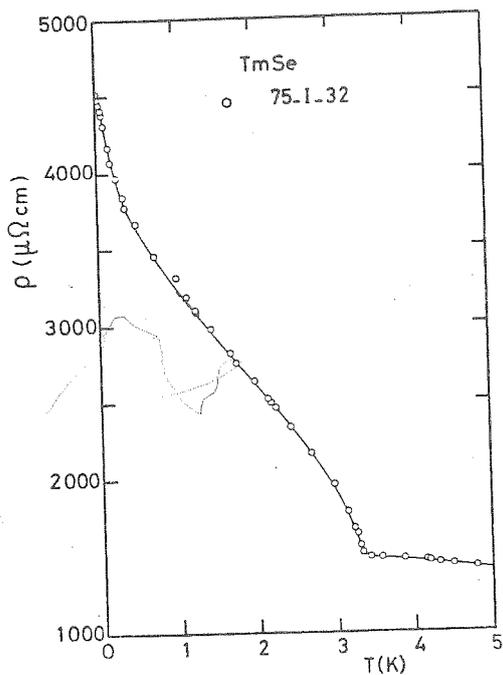


Fig. 1.7.

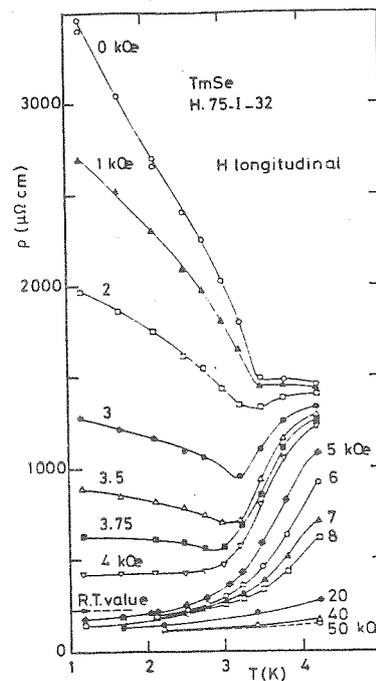
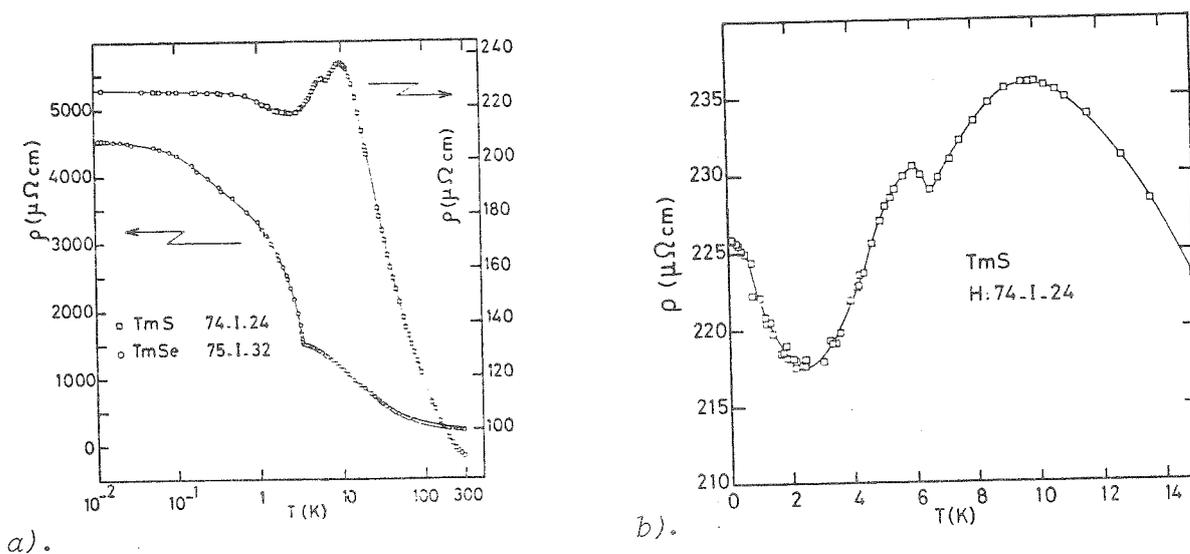


Fig. 1.8.

Fig. 1.7. : Résistivité de TmSe à basse température (échelle linéaire en T) (d'après la référence 21).

Fig. 1.8. : Résistivité du TmSe à basse température pour différentes valeurs du champ magnétique. La résistivité à température ambiante et $H = 0$ est de $\sim 250 \mu\Omega\text{cm}$ (d'après la référence 22).



a).

b).

Fig. 1.9. : a) Résistivité de TmS et TmSe entre 10 mK et 300 K (échelle logarithmique en T).

b) Résistivité de TmS à basse température. (D'après la référence 21).

voisinage de $T_N \sim 6$ K. Ce n'est qu'au-dessous de 2 K qu'on observe une faible remontée de la résistivité, suivie d'un plateau à plus basse température.

Sous champ magnétique, la résistivité de TmS^{22} diminue, mais l'amplitude de cet effet est beaucoup plus faible que celle rencontrée dans $TmSe$. A 30 kOe (approximativement le champ critique du saut d'aimantation) la résistivité diminue de moitié, par rapport à sa valeur à la température ambiante.

d) Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique de BUCHER et al² montrent clairement qu'un ordre magnétique s'établit dans TmS et $TmSe$ à 5,2 et 1,85 K respectivement (fig. 1.10). Dans le cas de $TmTe$, ils observent un maximum assez large à 6 K. Il s'agit probablement d'une anomalie de Schottky due au champ cristallin.

A plus basse température, la chaleur spécifique²³ de TmS et $TmSe$ contient une anomalie hyperfine dont le maximum est situé au-dessous de 50 mK (fig. 1.11). Le terme hyperfin traduit la présence du champ créé par l'interaction entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires. Un champ hyperfin de 3,55 MOe a été calculé²³ pour TmS et de 2,63 MOe pour $TmSe$. En supposant que tous les atomes de thulium ont le même moment magnétique, on en déduit un moment de $3,75 \mu_B$ et $2,80 \mu_B$ pour le thulium dans TmS et $TmSe$ respectivement. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que le moment attendu pour le thulium 2+ ($gJ = 4 \mu_B$) ou le thulium 3+ ($gJ = 7 \mu_B$).

e) Dilatation thermique et magnétostriction

OTT et al^{6,24} ont mesuré le coefficient de dilatation thermique de $TmSe$ à basse température. La fig. 1.12 montre leurs premiers résultats. Un pic très accentué à ~ 3 K représente la transition antiferromagnétique. Sous champ magnétique, jusqu'à 5 kOe, la température T_N ne change pas sensiblement ; à $H > 5$ kOe, T_N se déplace vers les basses températures et le pic diminue d'amplitude, tandis qu'un léger maximum apparaît vers 5-6 K. A partir de 6 kOe, le pic à T_N disparaît complètement et ne subsiste que le maximum à plus haute température.

Les mêmes auteurs ont mesuré la magnétostriction à différentes températures. Sur la fig. 1.13, la variation de la taille de l'échantillon

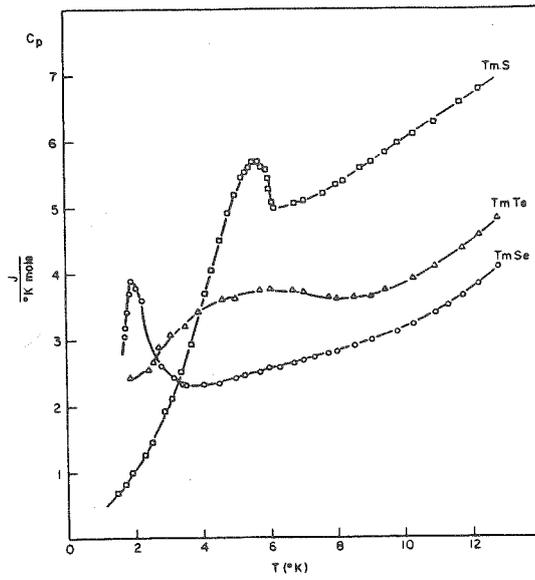


Fig. 1.10. : Chaleur spécifique des monochalcogénures de thulium, entre 1.7 K et 15 K (d'après la référence 2).

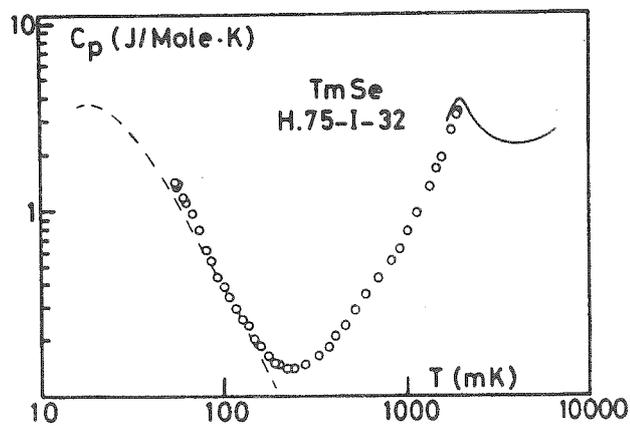
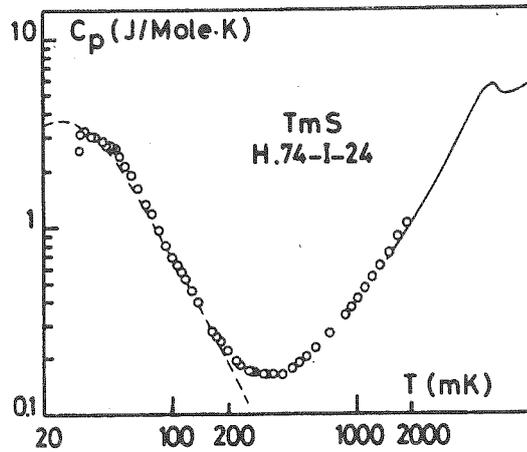


Fig. 1.11. : Chaleur spécifique de TmS et TmSe montrant le pic à T_N et l'anomalie hyperfine à très basse température (d'après la référence 23).

à $T < T_N$ présente deux champs critiques : une première contraction à ~ 2 kOe et une expansion à ~ 6 kOe. La contraction à 2 kOe est hystérétique et disparaît au cours de cyclages successifs en champ.

Ces mesures ont permis à OTT et al de construire le diagramme de phases représenté sur la fig. 1.14. Les transitions II et III sont probablement du premier ordre, étant données les variations discontinues du volume. La ligne I représente la transition antiferromagnétique à $T = T_N$, elle est de deuxième ordre ; la ligne III correspond à la transition métamagnétique induite par le champ et qui correspond au saut en aimantation à $T < T_N$. La transition II présente un hystérésis dû au champ magnétique et elle est liée à la présence de domaines¹⁹. La transition IV est peut-être du deuxième ordre et elle correspond aux maxima à ~ 6 K de la fig. 1.12.

Ce premier diagramme de phase a été confirmé par différents auteurs^{19,26} notamment par des mesures de diffraction des neutrons.

f) Diffraction neutronique

Les résultats de diffraction des neutrons^{19,27} montrent sans ambiguïté que la structure magnétique à champ nul, à $T < T_N$, est une structure antiferromagnétique (A.F.) de type I (TmSe, $a_o = 5,71$ Å). Cette structure a une symétrie tétragonale avec les plans perpendiculaires à un des axes du cube. Les spins pointent dans la direction (100) avec une égale probabilité d'existence des six domaines possibles. Les moments magnétiques sont parallèles à l'intérieur du même plan, mais pointent dans des directions opposées pour deux plans voisins. La structure proposée¹⁹ est schématisée sur la fig. 1.15 (a).

Le diagramme de phases (fig. 1.15(b)) déduit par diffraction des neutrons est analogue à celui construit à partir des propriétés thermiques (figure 1.14).

Quand on applique un champ magnétique faible dans la direction (010), le moment magnétique tourne, de la direction (100) vers (010). A $H \sim 2$ kOe, la distribution des domaines est réduite de six à deux ; ceci est représenté par la frontière II. Au champ critique ($H_c \sim 3$ kOe) de la transition métamagnétique, la composante antiferromagnétique disparaît et tous les spins sont orientés dans la direction (010).

Ces résultats ont été interprétés qualitativement dans un modèle très simple qui prend en compte les interactions d'échange entre premiers

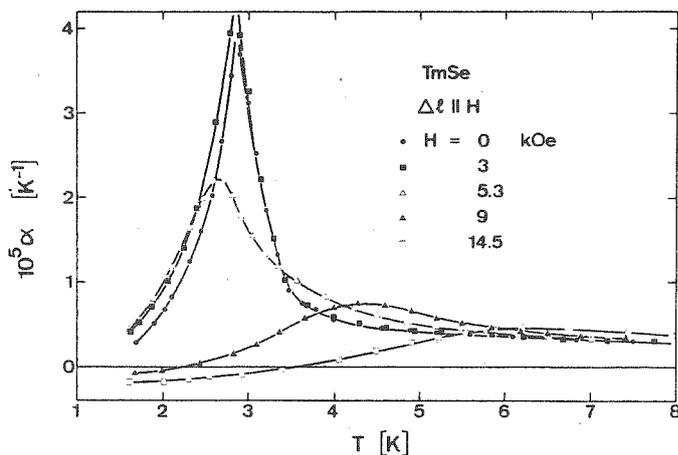


Fig. 1.12.

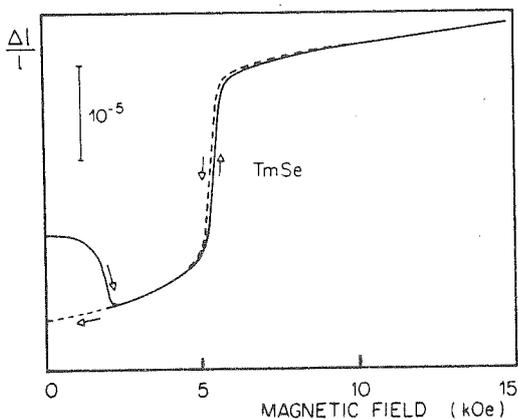


Fig. 1.13.

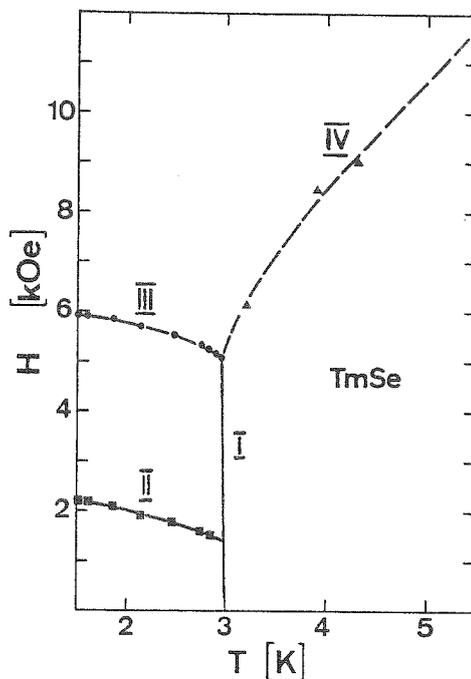


Fig. 1.14.

Fig. 1.12. : Coefficient de dilatation thermique de TmSe en fonction de la température, pour différents champs magnétiques (d'après la référence 24).

Fig. 1.13. : Magnétostriction du TmSe en fonction du champ magnétique ($H \parallel (100)$) à $T \sim 2$ K (d'après la référence 25).

Fig. 1.14. : Diagramme des phases magnétiques de TmSe déduit par des mesures de magnétostriction (figure 1.13) et de dilatation thermique (figure 1.12) (d'après la référence 24).

voisins et deuxièmes voisins. Le paramètre J_{nn} entre premiers voisins est supposé faible et négatif ; le paramètre J_{nnn} entre deuxièmes voisins est, par contre, plus important et positif.

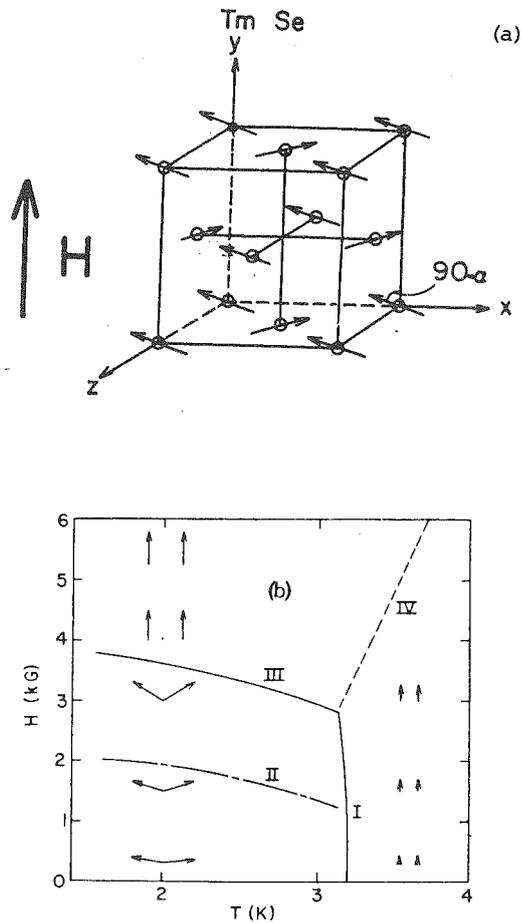


Fig. 1.15. : a) Structure A.F. du type I dans TmSe avec un champ magnétique appliqué dans la direction (010).

b) Diagramme de phases magnétiques du TmSe déduit par diffraction des neutrons.

(D'après la référence 19).

1.3.2. Modification des propriétés physiques produite par des écarts à la stoechiométrie: Etude du Tm_xSe

Dans le paragraphe 1.2, nous avons vu que la constante de réseau a_0 du Tm_xSe est largement modifiée quand on fait varier la composition x . La valence du système étant étroitement liée au paramètre a_0 , les propriétés physiques dépendent énormément de la concentration en lacunes de thulium.

Au cours du Congrès de Rochester¹³ il a été mis en évidence que les propriétés physiques variaient d'un échantillon à l'autre ou même, d'un morceau à l'autre à l'intérieur d'un même cristal. Il est très frappant de voir, par exemple, sur la fig. 1.16²⁸ comment la résistivité ou la susceptibilité magnétique sont différentes suivant que l'échantillon est pris au bas, au centre ou en haut d'une même "coulée" de fabrication.

Nous rappelons, (voir au paragraphe 1.2) que la constante de réseau diminue et que la valence augmente quand on diminue la concentration en thulium par rapport au sélénium de $x = 1,0$ à $x = 0,79$.

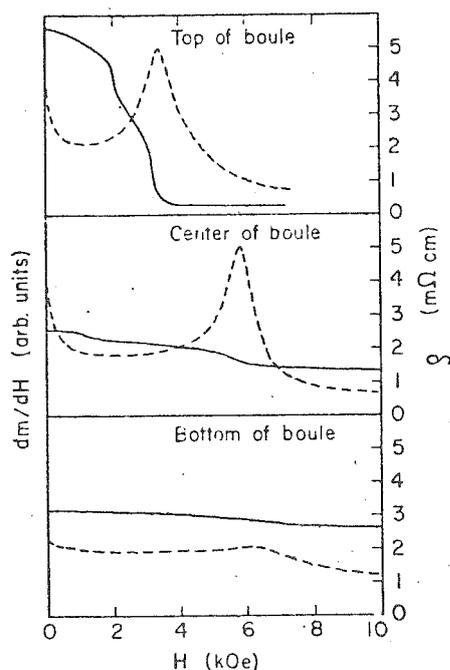


Fig. 1.16. : Résistivité (lignes continues) et susceptibilité magnétique (lignes pointillées) à $T = 1.3$ K en fonction du champ magnétique, pour trois morceaux différents d'un même échantillon de $TmSe$ (d'après la référence 28).

a) Propriétés magnétiques

Le moment effectif déduit de la constante de Curie à hautes températures ($T > 50$ K) augmente quand on s'écarte de la stoechiométrie^{16,17}. Pour $a_o \approx 5,64 \text{ \AA}$ ($x = 0,79$), le moment effectif est très proche de celui du TmS. La température θ paramagnétique diminue (en valeur absolue).

Le saut en aimantation à H_c devient moins net et disparaît presque pour $a_o = 5,68 \text{ \AA}$ ¹⁸. Si on s'éloigne encore de la stoechiométrie ($x = 0,8$), l'aimantation monte régulièrement, sans présenter d'anomalies. L'amplitude du saut est étroitement liée à la concentration en lacunes de thulium, mais, ni le champ critique, ni l'aimantation à champs forts ne sont modifiés de manière appréciable. La température de Néel varie beaucoup avec a_o . Pour $a_o = 5,71$, $T_N \approx 3,5$ K, tandis que pour $a_o \approx 5,68$, $T_N \approx 1,7$ K. La hauteur du pic de la susceptibilité diminue d'un facteur 2 entre $x = 1,0$ et $x = 0,79$.

b) La résistivité électrique

La résistivité à la température ambiante est presque indépendante de la composition de l'échantillon. Elle semble toutefois diminuer¹⁷ de $250 \mu\Omega\text{cm}$ à $210 \mu\Omega\text{cm}$ quand on s'écarte de la stoechiométrie.

L'accroissement de ρ au-dessous de T_N (figure 1.7) et l'amplitude de la magnétorésistance (figure 1.8) dépendent de la constante de réseau de l'échantillon étudié. Ces effets sont d'autant plus importants que la maille est plus grande. Pour des échantillons proches de la stoechiométrie, la valeur à 10 mK est de $15000 \mu\Omega\text{cm}$ ²⁹, tandis que, pour des paramètres plus petits ($a_o \approx 5,68 \text{ \AA}$), ρ est d'un ordre de grandeur plus faible. En particulier, l'échantillon avec beaucoup de lacunes ($a_o \approx 5,63 \text{ \AA}$) présente une résistivité métallique normale¹⁶. La résistivité à 5 K¹⁶, au-dessus de T_N , est montrée sur la figure 1.17, en fonction du paramètre de maille. Par extrapolation de cette courbe à $a_o = 5,62 \text{ \AA}$ (le paramètre estimé pour Tm^{3+}Se avec lacunes), la résistivité "résiduelle" est nulle, ce qui impliquerait l'absence d'impuretés dans cette matrice.

A des températures beaucoup plus basses, cet effet est très remarquable. A la stoechiométrie, $\rho \approx 15000 \mu\Omega\text{cm}$ et pour $a_o \approx 5,64 \text{ \AA}$, $\rho \approx 100 \mu\Omega\text{cm}$. Ceci a été interprété récemment²⁹ comme étant dû à l'existence probable d'un nouvel état ordonné, caractérisé par une localisation croissante des électrons au fur et à mesure qu'on s'approche de la stoechiométrie.

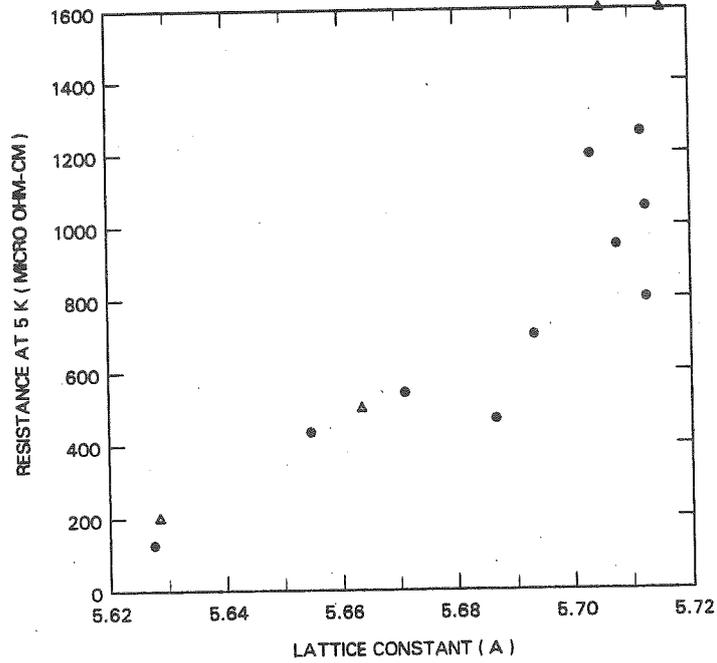


Fig. 1.17. : Résistivité de Tm_xSe à 5 K en fonction de la constante de réseau (d'après la référence 16).

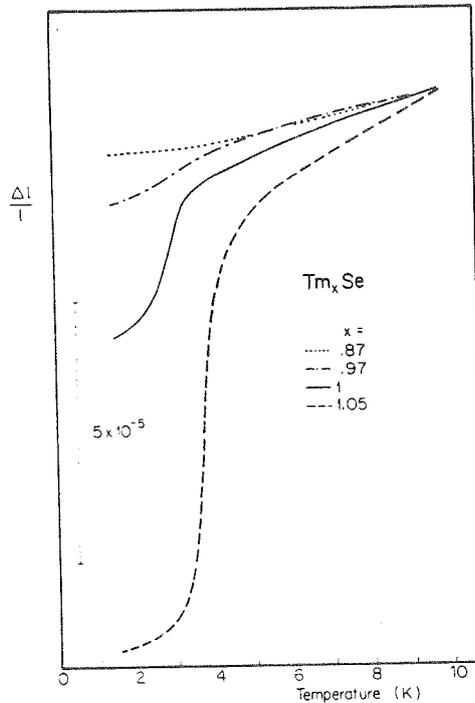


Fig. 1.18. : Magnétostriction à basse température en fonction de la température, pour différentes compositions de Tm_xSe (d'après la référence 30).

c) Coefficients de dilatation et diagramme de phases

L'amplitude de l'anomalie du coefficient de dilatation thermique à $H = 0$, montrée sur la fig. 1.12, diminue d'un facteur 10 quand la composition passe de $x = 1,0$ à $x = 0,97$ ¹⁷. Pour un paramètre $a_0 = 5,63$, elle disparaît et, en outre, la courbe $\alpha = \alpha(T)$ de la dilatation thermique ne présente plus de pente négative, comme dans les autres cas.

La contraction du cristal à la température de Néel (figure 1.13) a été aussi étudiée en fonction des écarts à la stoechiométrie^{30,17}.

L'amplitude de cet effet est d'autant plus grande que la constante a_0 est plus grande (figure 1.18). Quand le paramètre de maille diminue l'effet est beaucoup plus faible. Dans le TmSe trivalent, la diminution de la longueur est essentiellement due à la contraction normale avec la température.

Se fondant sur ces résultats, OTT et al²⁵ confirment le diagramme de phases de la figure 1.14. Au voisinage de la stoechiométrie, la frontière I (T_N) est déplacée vers les basses températures quand x diminue ; la frontière III (H_C) de la transition métamagnétique se déplace vers des champs plus élevés ; la frontière II -liée aux domaines magnétiques- descend. La frontière IV est, par contre, modifiée sensiblement et prend une pente négative pour $a_0 = 5,66 \text{ \AA}$ ¹⁷.

d) Diffraction des neutrons

Les expériences de B. MØLLER et al¹⁹ sur un TmSe $a_0 \approx 5,71 \text{ \AA}$ (figure 1.15) ont été reprises pour un échantillon presque entièrement trivalent $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$ ²⁷. Le moment effectif diminue alors de $1,8 \mu_B$ à $0,5 \mu_B$, en accord avec le caractère essentiellement trivalent de ce nouveau TmSe.

Cependant, la structure magnétique est modifiée sensiblement. L'ordre antiferromagnétique du type I devient maintenant du type II sur une distance de 100 \AA , c'est-à-dire que les spins sont parallèles dans un plan (111) mais que les plans (111) adjacents ont leurs spins antiparallèles. Dans un TmSe type I, l'échange entre premiers voisins est faible et d'origine antiferromagnétique et, entre deuxièmes voisins, il est fort et ferromagnétique. Dans un TmSe type II, ils sont tous les deux antiferromagnétiques, avec un échange plus faible entre premiers voisins qu'entre deuxièmes voisins. Ceci voudrait dire qu'un mécanisme additionnel d'échange ferromagnétique apparaît entre voisins quand on augmente le caractère divalent (a_0 augmente) dans TmSe.

1.4. PREMIERE INTERPRETATION (*)

La première interprétation des propriétés de transport et des mesures magnétiques dans TmSe a été faite par notre groupe^{18,21,22,23,31} au Congrès de Rochester¹³ ; elle a été développée par la suite^{14,15,16} au Congrès de Saint-Pierre-de-Chartreuse³² (1978). Dans notre premier modèle TmSe était traité comme un mélange statique des deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} . Dans cette hypothèse les ions divalents Tm^{2+} se comportaient comme des "impuretés diluées" dans une matrice $Tm^{3+}Se$. La taille des ions divalents étant supérieure à celle des ions trivalents, les échantillons proches de la stoechiométrie (a_0 plus grand) contiennent une quantité plus importante d'ions Tm^{2+} (jusqu'à 20 % de Tm^{2+} d'après la constante de réseau).

Notre modèle supposait aussi la présence d'impuretés divalentes dans TmS. Dans ce composé, le moment effectif est essentiellement celui de l'ion libre trivalent, mais d'après sa valeur on ne peut pas exclure la présence d'au moins 10 % du caractère divalent².

Il est clair qu'un tel modèle suppose que tous les sites de thulium ne sont pas cristallographiquement équivalents ; cette hypothèse est probable dans le cas du TmSe avec un grand nombre de lacunes, où chaque site est soumis à des contraintes ou à un environnement différent. Cependant, dans $Tm_{1,0}Se$ stoechiométrique, en absence de lacune ou de défauts, cette situation n'est plus envisageable ; tous les sites ont exactement les mêmes caractéristiques. D'autre part des mesures plus récentes, que nous avons faites sur le système $(Tm_xY_{1-x})Se^{15}$ où le thulium est dilué dans une matrice non-magnétique, nous ont amené à conclure que les deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ coexistent sur un même et unique site de thulium.

Donc, l'interprétation que nous développerons ici ne décrit pas la situation physique réelle à $T = 0$. Néanmoins, le comportement magnétique et les propriétés de transport seront assez bien expliqués par une distribution statique d'ions de valence entière, surtout dans la région $T \gtrsim T_N$. Ceci nous incite à penser qu'il existe une énergie ou température

(*) Vu la quantité importante des résultats déjà présentés et d'autres qui seront montrés par la suite, nous avancerons ici une première interprétation des propriétés de transport et des mesures magnétiques énumérées sommairement dans le paragraphe 1.3.

Les propriétés de transport font partie du sujet de thèse de Françoise LAPIERRE²⁰ ; nous en parlerons ici puisqu'elles jouent un rôle important dans cette interprétation.

caractéristique, au-dessus de laquelle le système se comporte en apparence comme un mélange hétérogène d'ions Tm^{2+} et Tm^{3+} et en dessous de laquelle il est fondamentalement homogène, avec des sites complètement équivalents. La température caractéristique est probablement de l'ordre de la température de transition T_N .

Dans un premier temps, nous discuterons les propriétés de transport de $TmSe$ et nos mesures magnétiques (paragraphe 1.3, 1.5 - 1.7) dans un modèle hétérogène. Nous ferons particulièrement attention au fait que, dans ce cas, il y aura un moment localisé f^n qui interagit avec la bande de conduction, donnant naissance, éventuellement, à des effets magnétiques de type Kondo. Les limites d'un tel modèle seront discutées d'une façon approfondie dans notre conclusion (§ 1.9).

Dans TmS le premier état excité Γ_4 est à une vingtaine de degrés⁶ au-dessus du singulet fondamental Γ_1 . Alors, la remontée de résistivité²¹ jusqu'aux environs de 15 K peut être attribuée à l'effet Kondo du réseau Tm^{3+} ; cet effet est analogue à celui rencontré dans le composé $(LaPr)Sn_3$ ³³ où l'anomalie de résistivité à basse température est due à la présence des niveaux excités occupés au-dessus d'un singulet fondamental non-magnétique. En dessous de 10 K, la résistivité de TmS diminue à cause du dépeuplement des niveaux du champ cristallin. L'augmentation de résistivité qu'on observe au-dessous de 2 K peut être attribuée à un effet de type Kondo des impuretés Tm^{2+} .

Dans $Tm^{3+}Se$, la situation est fondamentalement la même que celle de TmS : en dessous d'une vingtaine de degrés, le Tm^{3+} occupe le singulet fondamental et sa résistivité est celle d'un métal¹⁶ contenant une grande quantité de lacunes. L'absence d'une remontée de résistivité à basse température, comme dans $Tm^{3+}S$, indique que sa température de Kondo est d'un ordre de grandeur plus faible que celle de TmS .

La présence d'une configuration $2+$ dans $TmSe$ modifie le comportement de la résistivité ρ en fonction de la température. La remontée logarithmique de ρ entre 10 et 100 K est due à un effet de type Kondo, à la fois de la configuration $2+$ et de la configuration $3+$. A T_N , la matrice s'ordonne et l'accroissement de ρ à $T < T_N$ peut être attribué aux ions magnétiques divalents avec une température T_K très faible.

La résistivité résiduelle dans $TmSe$ diminue quand on s'écarte de la stoechiométrie par suite de la diminution du nombre des ions magnétiques dans la matrice. Dans le cas du $Tm^{3+}Se$, cette résistivité ré-

siduelle est de l'ordre de $100 \mu\Omega\text{cm}$, cent fois plus faible qu'à la stoechiométrie.

La chute spectaculaire de la résistivité de TmSe sous champ magnétique²² est aussi une indication de l'origine magnétique de ρ . Sous l'effet du champ, un moment magnétique est créé sur les sites des Tm^{2+} ; quand ces moments sont saturés vers 5 kOe, la résistivité de TmSe atteint une valeur proche de la valeur de ρ à 300 K. Dans TmS, un effet analogue apparaît, mais les moments magnétiques ne sont pas saturés à 70 kOe. Cela confirme le fait que la température caractéristique des ions magnétiques est dix fois plus grande dans TmS que dans TmSe.

Les propriétés d'aimantation¹⁸ peuvent aussi être expliquées dans ce modèle hétérogène. A champ nul, à $T < T_N$, la matrice de Tm^{3+} est ordonnée antiferromagnétiquement; les ions Tm^{2+} sont considérés comme des impuretés. En termes de champ moléculaire, ceci signifie que le champ effectif sur une impureté Tm^{2+} , créé par ses 12 premiers voisins trivalents, est nul ou, en tous cas, très faible. En présence d'un champ extérieur, les ions Tm^{3+} ont tendance à s'aligner parallèlement au champ appliqué et donnent ainsi une contribution ferromagnétique au champ moléculaire exercé sur chaque site $2+$; le moment du Tm^{2+} augmente alors proportionnellement au champ appliqué.

Nous supposons que l'interaction entre un ion $2+$ et un ion $3+$ est positive. Dans un champ de quelques kOe, elle devient importante et domine l'interaction antiferro-originale entre Tm^{3+} ; l'interaction ferromagnétique résultante provoque alors un effet coopératif et un passage brutal à l'ordre ferromagnétique de tous les atomes divalents et trivalents. L'amplitude de cette transition magnétique est proportionnelle au nombre d'atomes magnétiques, donc un saut d'aimantation plus grand traduit une quantité plus importante d'ions divalents. Dans TmS, l'aimantation présente une faible courbure ressemblant aussi à une transition métamagnétique; dans notre modèle, ceci impliquerait une très faible présence d'ions Tm^{2+} , en accord avec les prédictions faites à partir de la constante de réseau et du moment effectif.

Le moment magnétique ($\approx 2,5 \mu_B/\text{Tm}$) dans l'état ferromagnétique ($H > H_c$) est, cependant, plus grand que le moment NgJ d'ions magnétiques ($J = 7/2$) dans un doublet fondamental ($2 \mu_B$ au maximum); ceci implique l'existence de moments induits. Nous allons décrire ainsi la

transition métamagnétique dans TmSe comme une transition d'un état anti-ferromagnétique induit² vers un état ferromagnétique induit.

En champs faibles, les ions 2+ ne sont pas ordonnés et sont couplés faiblement au réseau antiferromagnétique ordonné des Tm³⁺ ; la résistivité est due, alors, uniquement à la quantité de Tm²⁺. A $H > H_C$, tous les atomes sont ordonnés ferromagnétiquement, ce qui explique que la résistivité chute d'un ou de deux ordres de grandeur.

Dans l'esprit et avec les limitations signalés au début de ce paragraphe, nous pourrions caractériser TmSe comme :

- un mélange en apparence hétérogène d'ions de valences entières, où les états divalents et trivalents coexistent,
- une matrice Tm³⁺Se dont le fondamental est un singulet non magnétique, avec des moments induits et un ordre antiferromagnétique,
- un composé présentant un effet de type Kondo dû à la fois aux ions Tm³⁺ et Tm²⁺ (problème des systèmes Kondo concentrés),
- un composé dont la résistivité Kondo due aux Tm²⁺ persiste au-dessous de T_N ,
- un composé ayant un ordre ferromagnétique au-dessus de H_C , avec des moments induits.

1.5. MESURES MAGNETIQUES

a) Aimantation

Sur les figures 1.19 et 1.20, nous montrons quelques courbes d'aimantation $M = M(H)$, à plusieurs températures. A 4,2 K, la courbure vers l'axe d'aimantation est beaucoup moins nette qu'au-dessous de T_N . Dans l'état ordonné ($T < T_N$), l'aimantation reste sensiblement indépendante de la température.

L'amplitude du saut dépend de la constante de réseau. Pour des échantillons proches de la stoechiométrie ($a_0 \approx 5.71 \text{ \AA}$), l'aimantation à H_C peut doubler ou tripler sa valeur, tandis que ceux qui ont un paramètre

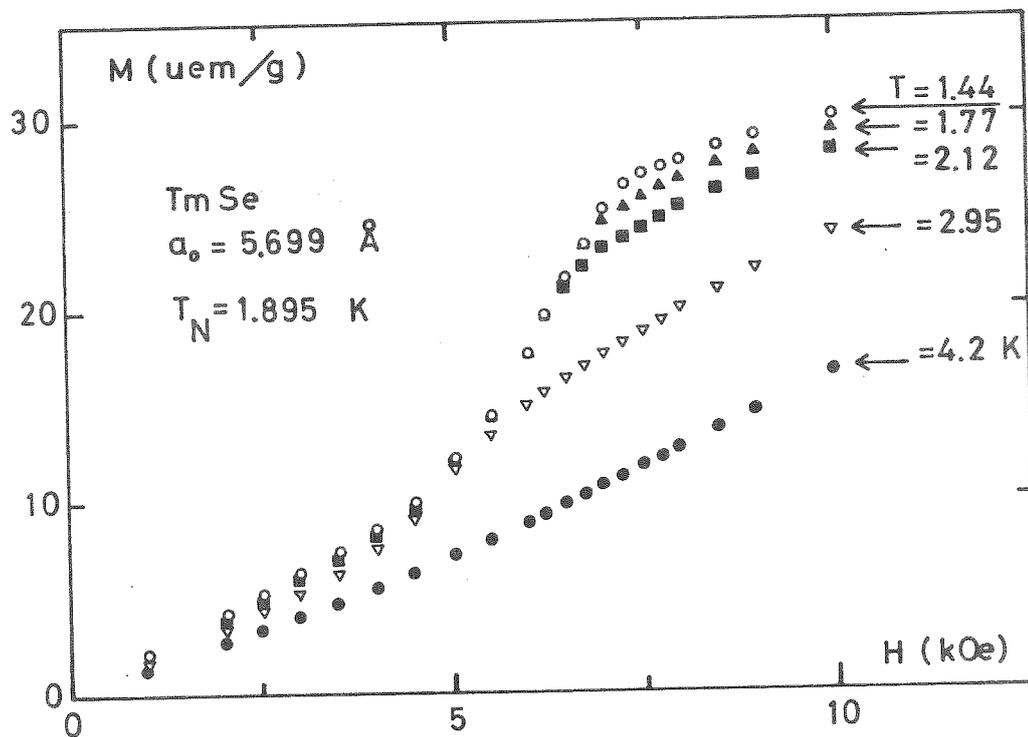


Fig. 1.19. : Courbes d'aimantation du $TmSe$ 74-II-115, à différentes températures.

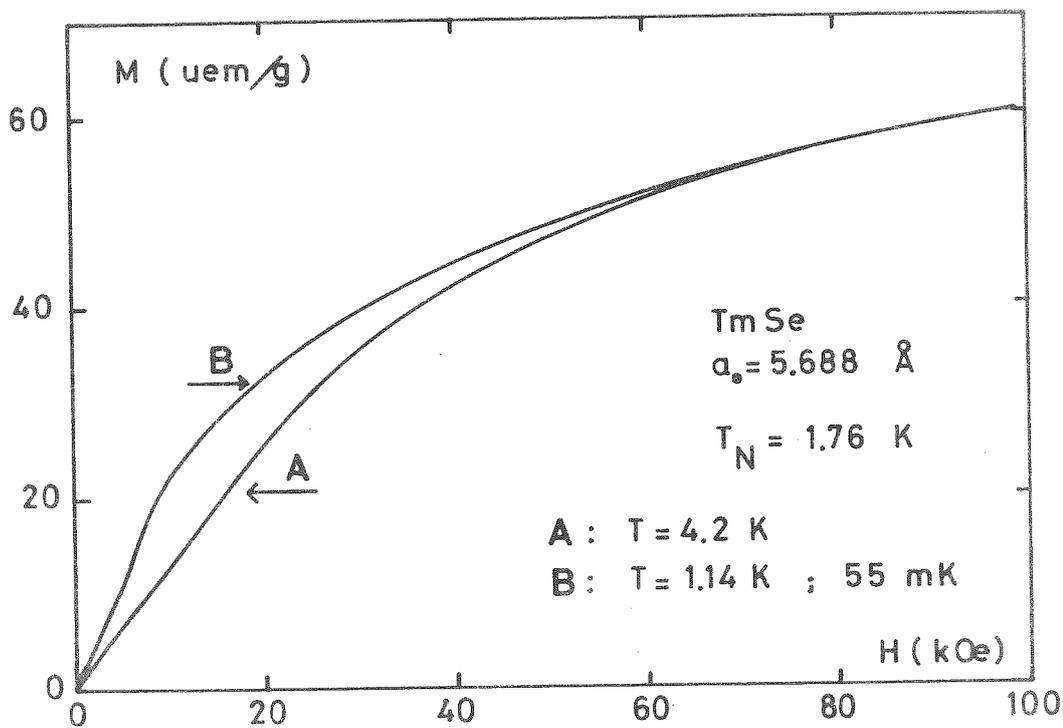


Fig. 1.20. : Aimantation du $TmSe$ 75-II-92 à $T > T_N$ (courbe A) et à $T < T_N$ (courbe B).

$a_0 \lesssim 5,68 \text{ \AA}$ présentent un saut 20 fois plus faible. En particulier, l'échantillon 75-I-98 ($a_0 = 5,622 \text{ \AA}$), correspondant quasiment au Tm^{3+}Se , ne présente pas de saut à 1,5 K (fig. 1.21), en dessous de sa température d'ordre antiferromagnétique ($T_N \approx 2,13 \text{ K}$).

Le champ critique H_c varie entre 4500 et 7500 Oe (nous déterminons H_c comme la valeur du champ à mi-hauteur de la transition) ; cette variation n'est pas très significative parce que le critère choisi entraîne une imprécision de 10 % sur la valeur de H_c ; néanmoins, on constate un accroissement systématique de H_c quand on diminue le paramètre a_0 .

Nous avons étudié l'aimantation dans les trois orientations cristallographiques du cristal c.f.c. ; la figure 1.22 montre les courbes correspondant aux orientations $|100|$ et $|110|$. Le champ critique dans la direction $|110|$ a augmenté de 2 kOe par rapport au champ critique dans la direction $|100|$; l'aimantation en champs forts reste sensiblement la même. La direction $|100|$ est, toutefois, de plus facile aimantation. Des effets plus importants d'anisotropie ont été vus dans les propriétés de transport²² avec des champs magnétiques parallèle ou perpendiculaire à l'axe $|100|$; dans la région antiferromagnétique, la résistivité transverse est plus importante que la résistivité longitudinale ; dans la région ferromagnétique ($H > H_c$), le phénomène est inversé. Une étude similaire de la susceptibilité à $T < T_N$ devrait permettre d'observer une grande différence de comportement suivant que le champ appliqué est orienté parallèlement ou perpendiculairement à la direction des spins.

Afin de pouvoir soustraire facilement la contribution du champ démagnétisant, nous avons fait quelques mesures d'aimantation sur une sphère taillée dans un monocristal (figure 1.23). La susceptibilité différentielle à la transition métamagnétique ($\frac{dM}{dH}|_{H_c} \approx 0,062 \frac{\text{uem}}{\text{cm}^3}$) reste un peu plus faible que la susceptibilité du champ démagnétisant ($\chi_{\text{dem}} = \frac{3}{4\pi} = 0,24 \text{ uem/cm}^3$). Cette différence n'exclut pas cependant une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferro-; la présence d'inhomogénéités dans l'échantillon (par exemple les lacunes produites par des écarts à la stoechiométrie) pourrait provoquer l'élargissement de la transition à H_c , c'est-à-dire une susceptibilité $\frac{dM}{dH}|_{H_c}$ non-infinie.

L'aimantation dans 150 kOe est de l'ordre de 2,5 à 3,5 μ_B , beaucoup plus grande que le moment magnétique du Tm^{2+} dans un fondamental Γ_8 ou Γ_7 (2 μ_B et 1,7 μ_B respectivement). Les courbes d'aimantation en champs intenses montrent une courbure à $H \gg H_c$ indiquant la présence d'une sus-

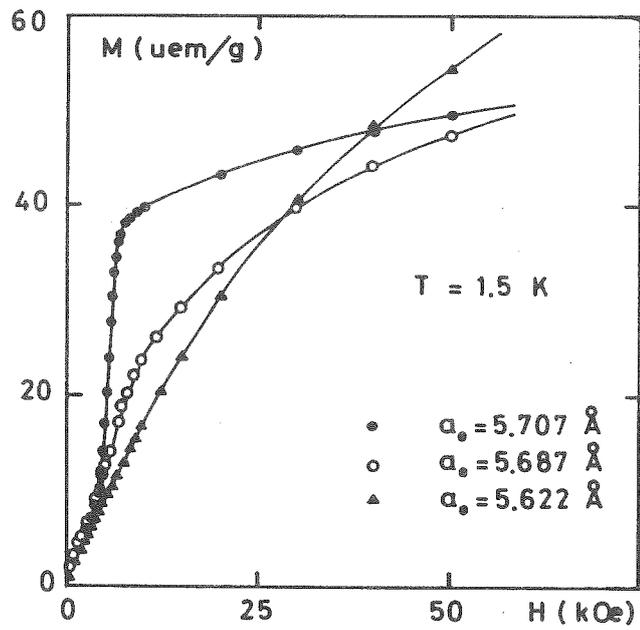


Fig. 1.21. : Aimantation à $T < T_N$ de plusieurs échantillons de TmSe : 76-I-80 (●), 77-I-13 (○), 75-I-98 (▲).

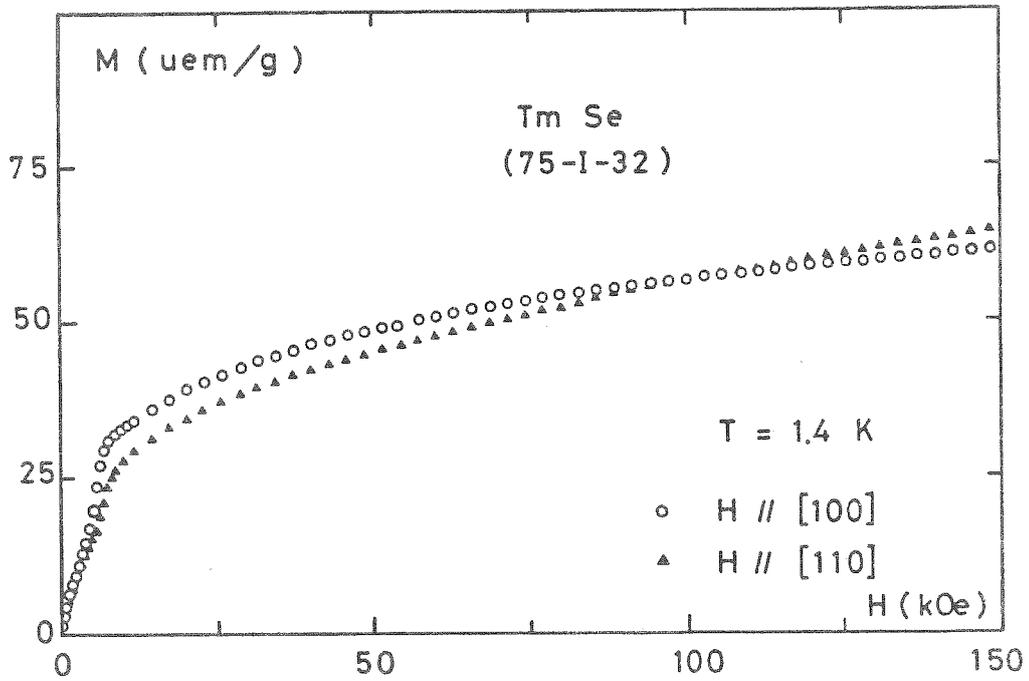


Fig. 1.22. : Courbes d'aimantation en champs intenses d'un cristal de TmSe dans deux orientations différentes.

ceptibilité Van Vleck importante. Ces deux résultats suggèrent l'existence d'un moment magnétique induit par des interactions ferromagnétiques entre les thulium trivalents qui s'ajoute au moment magnétique du thulium divalent. Le champ cristallin peut faire varier la susceptibilité Van Vleck, les moments localisés et la température d'ordre, comme c'est le cas dans les systèmes à moments induits³. Ainsi, sur nos courbes d'aimantation (figure 1.24), la pente $\Delta M/\Delta H$, calculée entre 100 et 150 kOe, est différente pour plusieurs échantillons ; les valeurs rencontrées varient entre 2×10^{-2} uem/mole pour un TmSe concentré en Tm^{2+} ($a_0 \approx 5,71 \text{ \AA}$) et $\sim 6 \times 10^{-2}$ uem/mole pour le $Tm^{3+}Se$ ($a_0 \approx 5,622 \text{ \AA}$). Cette dernière valeur est voisine de la pente $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=100 \text{ kOe}}$ pour TmS ($\sim 5,5 \times 10^{-2}$ uem/mole), système avec une susceptibilité Van Vleck et un état fondamental singulet Γ_1 . On en conclut que cette susceptibilité "finale" en champs intenses est principalement due aux moments magnétiques induits de Tm^{3+} et qu'elle varie avec la concentration de thulium trivalents. La valeur extrapolée à $H = 0$ de la pente $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=100 \text{ kOe}}$ reste sensiblement la même, $\sim 2 \mu_B$, pour tous nos échantillons de TmSe et aussi pour TmS.

b) Aimantation à champs très faibles ; apparition des domaines*

L'aimantation en champs faibles ($H < H_c$) est représentée sur la figure 1.25, pour un échantillon dont la température de Néel vaut 3,0 K. Elle montre nettement l'apparition d'une aimantation rémanente σ_r qui augmente quand la température diminue. La variation de $\sigma_r = f(T)$ est représentée sur la figure 1.26. On a refroidi l'échantillon sous différents champs magnétiques. La température T_r à laquelle disparaît l'aimantation rémanente σ_r , est plus faible que la température d'ordre antiferromagnétique T_N (d'après les figures 1.25 et 1.26, $T_r \sim 1,2 \text{ K}$ et $T_N \approx 3,0 \text{ K}$). La susceptibilité initiale mesurée presque à champ nul présente deux pics caractéristiques, un à T_r et l'autre à T_N .

Une faible aimantation à saturation σ_s est associée à cette rémanente (sur la figure 1.25, σ_s est l'extrapolation à $H = 0$ de la pente dM/dH à $H \sim 1 \text{ kOe}$). σ_s disparaît presque complètement à $T = T_N$. Pour un

* Une partie de ces mesures a été faite par J.M. MIGNOT, que je remercie de m'avoir fourni ses résultats.

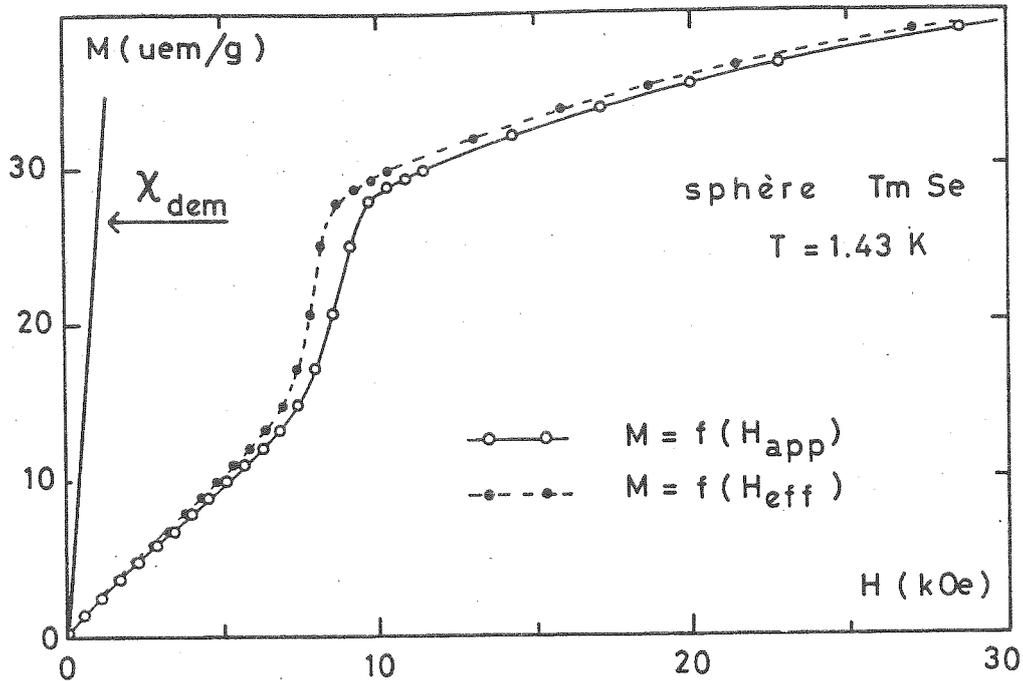


Fig. 1.23. : Aimantation d'une sphère de TmSe (75-I-32) orientée dans la direction [100], en fonction du champ appliqué $H_{appl.}$ et du champ effectif $H_{eff.}$ ($H_{eff.} = H_{appl.} - \frac{4\pi}{3} M$). $\chi_{dem.} = \frac{3}{4\pi}$ est la contribution du champ démagnétisant d'une sphère.

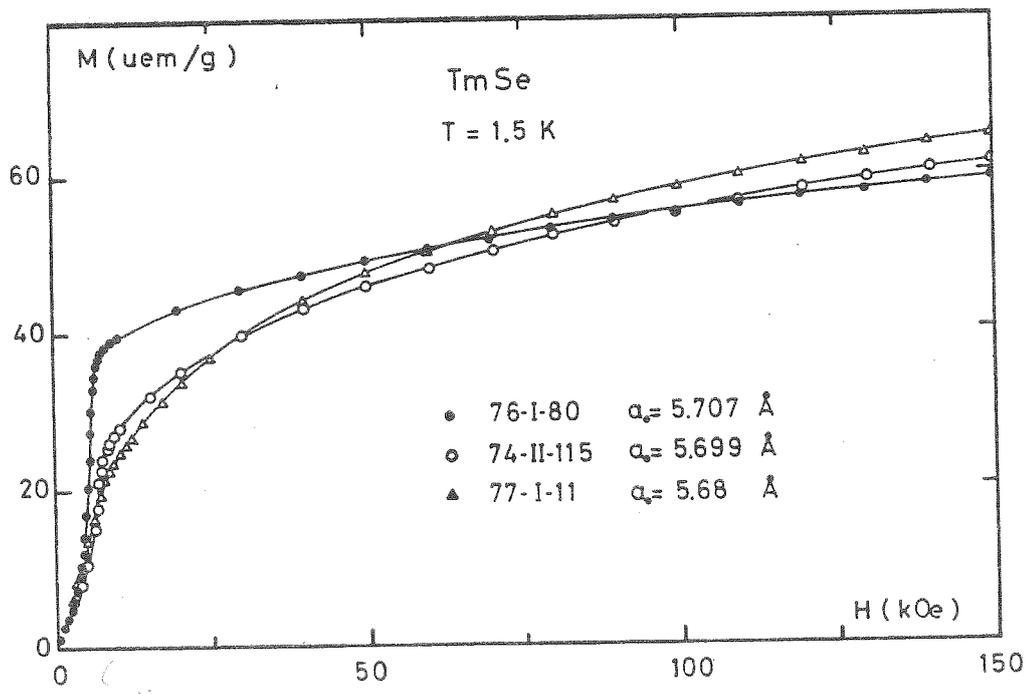


Fig. 1.24. : Aimantation en champs intenses de plusieurs échantillons de TmSe. La "pente" finale augmente quand a_0 diminue.

échantillon concentré en Tm^{2+} , $\sigma_s \sim 0,1 \mu_B$ et 10 fois moins pour les moins concentrés ($a_o \approx 5,68 \text{ \AA}$). Si nous définissons la "susceptibilité initiale" comme la pente dM/dH dans la région $500 \text{ Oe} \leq H \leq 2000 \text{ Oe}$, alors un seul maximum apparaît à T_N et non deux.

La présence de cette courbure à très faibles champs est aussi fonction de l'histoire de la mesure²⁶. C'est seulement au cours de la première montée du champ magnétique que l'on observe l'apparition de cette courbure et de l'aimantation σ_s associée. Un hystérésis apparaît quand on diminue le champ magnétique et l'échantillon reste aimanté à $H = 0$. Des cyclages successifs du champ magnétique font disparaître l'hystérésis ; pour revenir à l'état initial, l'échantillon devra être chauffé à $T > T_N$.

Vraisemblablement cette aimantation σ_r est associée à la frontière II du diagramme de phases (fig. 1.14) présenté par OTT et al²⁴. Ces auteurs signalent d'ailleurs que cette frontière est seulement visible au cours du premier cyclage en champ et présente des phénomènes d'hystérésis semblables à nos effets d'aimantation. Cette frontière est liée à la structure en domaines antiferromagnétiques¹⁹. Le fait que σ_s disparaisse à T_N confirme l'apparition de domaines et l'existence des moments non-compensés à $T < T_N$ ¹⁸.

Le corollaire de cette parenthèse est que, dans $TmSe$ très concentré en Tm^{2+} , la susceptibilité initiale devra être prise dans la région $500 \lesssim H \lesssim 2000 \text{ Oe}$, pour éviter tout phénomène d'hystérésis et d'apparition des domaines à $T < T_N$. La température de Néel est définie, pourtant, sans ambiguïté à des champs très faibles comme il sera prouvé par nos mesures de susceptibilité en champ alternatif.

c) Le pic de susceptibilité à basse température

Le fait le plus remarquable dans la susceptibilité est le pic qui apparaît à basse température à $T = T_N$ et qui traduit l'existence d'un ordre antiferromagnétique. La température T_N dépend énormément des échantillons. Quelques exemples sont donnés dans le tableau I.

La détermination de T_N a été faite par la variation de l'inductance d'une bobine mutuelle, sur des monocristaux de petite taille, d'environ $1 \text{ ou } 2 \text{ mm}^3$, afin de minimiser les problèmes d'inhomogénéité dans l'échantillon. L'étalonnage de la susceptibilité a été fait par des mesures

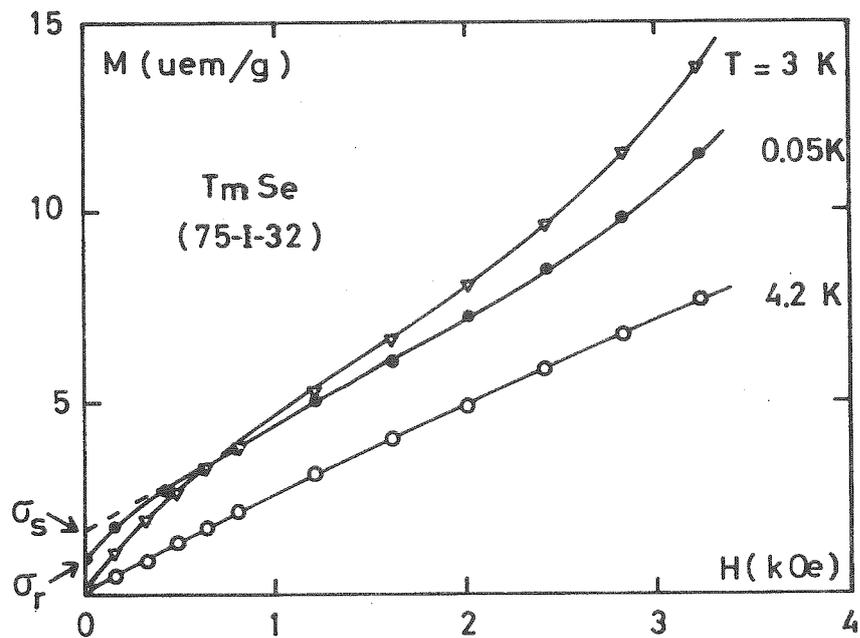


Fig. 1.25. : Aimantation de TmSe en champs très faibles et à différentes températures ($T_N \approx 3.0 \text{ K}$). σ_r et σ_s sont définies dans le texte.

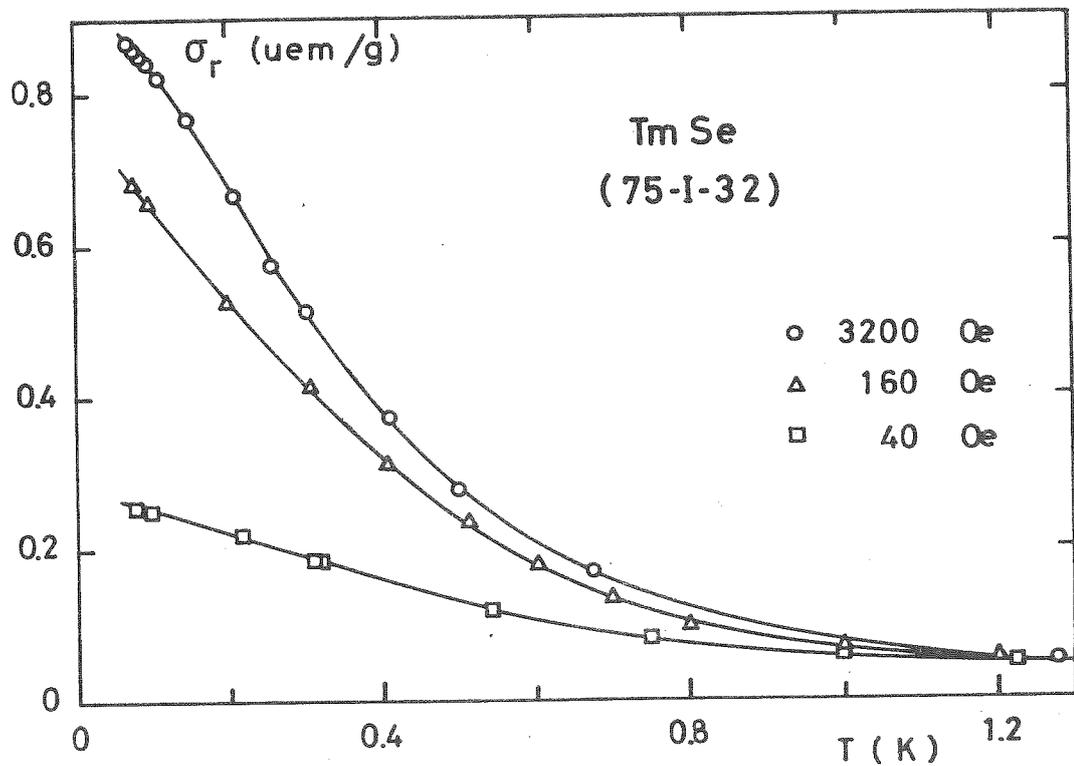


Fig. 1.26. : Evolution de l'aimantation rémanente σ_r en fonction de la température. L'échantillon est refroidi à 50 mK sous différents champs magnétiques.

Tableau I

Echantillon TmSe	Constante du réseau a_0 (Å)	T_N (K)
76-I-80	5.707	3.505
77-I-9	5.709	3.30
75-I-32 (n°3)	5.703	3.225
75-I-32 (n°4)	5.706	2.90
77-I-13 (n°1)	5.687	1.775
75-II-92	5.688	1.76
75-I-98	5.622	2.13

Tableau I : Température d'ordre T_N en fonction du paramètre de maille a_0 .
(a_0 est déterminé typiquement à $\pm 2 \times 10^{-3}$ Å).

classiques d'aimantation par la méthode d'extraction dans la région paramagnétique ($T > T_N$). Les résultats concernant quatre échantillons de TmSe sont montrés dans la figure 1.27.

Dans la région voisine de la stoechiométrie, T_N diminue quand la constante a_0 diminue. Cependant, ce comportement ne paraît pas valable pour le $Tm^{3+}Se$ ($a_0 = 5,622$ Å) dont la température T_N semble augmenter ($T_N = 2,13$ K).

L'amplitude du pic est d'autant plus importante que les échantillons présentent une plus forte remontée de résistivité en dessous de T_N et un saut d'aimantation très net à H_C . Une légère remontée de la susceptibilité à plus basse température, suivie de l'amorce d'un plateau, apparaît dans presque tous les échantillons ; ceci est probablement une propriété intrinsèque du système et lié à la présence des domaines magnétiques (voir paragraphe précédent).

Il faut noter que contrairement à un antiferromagnétique classique la valeur de la susceptibilité initiale $\chi(T_N)$ à la température d'ordre T_N diminue quand T_N diminue. En fait $\chi(T_N)$ varie comme $1/H_C$; ceci sera interprété comme une variation des coefficients d'échange dans un réseau antiferromagnétique (§ 1.7 et 1.8).

Nos mesures de susceptibilité dans TmS ont été faites sur un échantillon (74-I-24) de paramètre $a_0 = 5,42$ Å. Le pic de susceptibilité est aux environs de 7 K (fig. 1.28) ; en dessous de cette température,

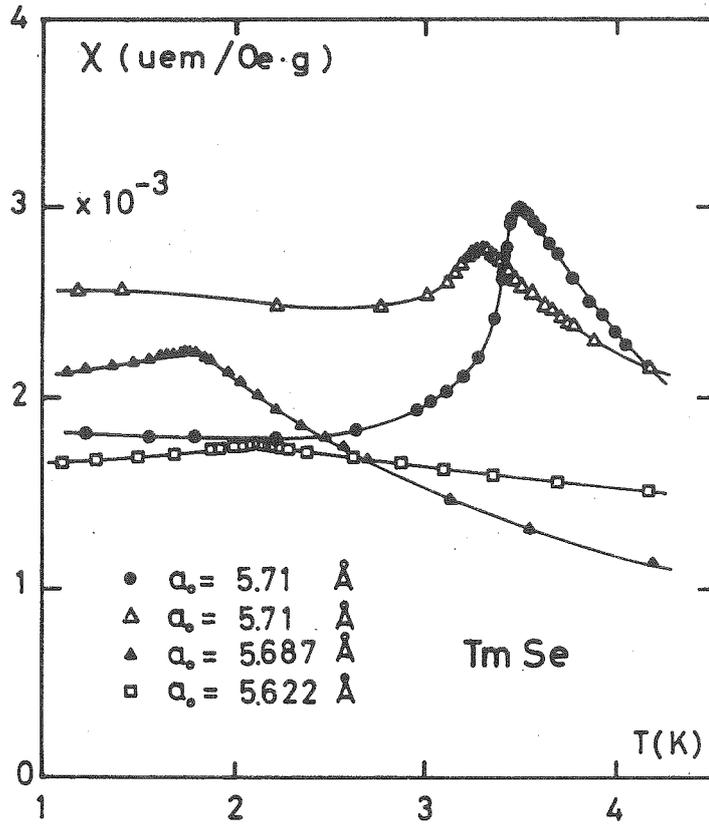


Fig. 1.27. : Susceptibilité en fonction de la température pour quelques échantillons de TmSe : 76-I-80 (●), 77-I-9 (△), 77-I-13 (▲), 75-I-98 (□).

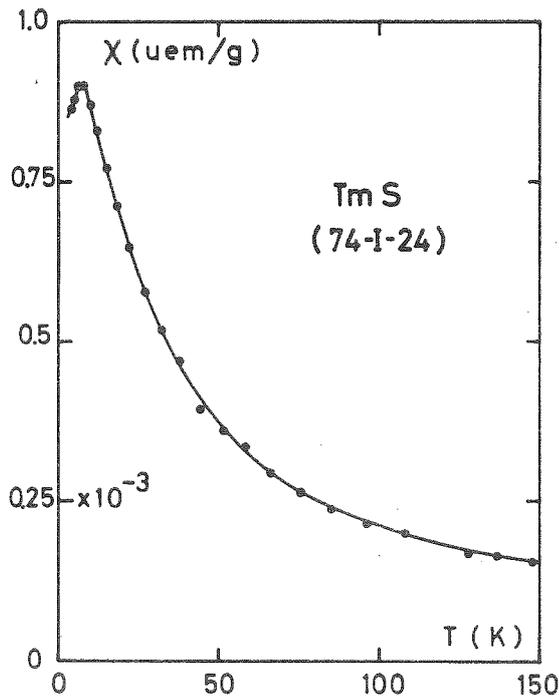


Fig. 1.28. : Susceptibilité de TmS ; $\alpha_0 = 5.42 \text{ \AA}$, $T_N \approx 7 \text{ K}$.

l'aimantation reste sensiblement la même, ce qui confirme l'existence d'un ordre magnétique² à basse température.

Dans le tableau II, nous avons résumé quelques uns des résultats présentés dans ce paragraphe.

Tableau II

Résultats obtenus pour plusieurs échantillons de TmSe, d'après les courbes d'aimantation $M = M(H)$ et de susceptibilité $\chi = \chi(T)$.

Echantillon	d'après les courbes d'aimantation $M=f(H)$ à 1.5 K						d'après $\chi=f(T)$ entre 1.2 et 4.2 K	
	a_0	H_c	σ_F	$\Delta M/\sigma_F$	χ_F	$\chi(H_c)$	T_N	$\chi(T_N)$
	(Å)	(Oe)	(μ_B)		($\frac{\mu em}{g Oe}$)	($\frac{\mu em}{g Oe}$)	(°K)	($\frac{\mu em}{g Oe}$)
76-I-80	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.707 \\ 0.001 \end{matrix}$	5500	2.6	48 %	0.8×10^{-4}	1.3×10^{-2}	3.505	3.0×10^{-3}
77-I-9	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.709 \\ 0.0015 \end{matrix}$	4600	2.6	39 %	0.9×10^{-4}	2.9×10^{-2}	3.30	2.8×10^{-3}
75-I-32	(n°3) $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.703 \\ 0.005 \end{matrix}$	4600	2.5	34 %	0.8×10^{-4}	1.3×10^{-2}	3.225	
	(n°4) $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.706 \\ 0.005 \end{matrix}$	5600	2.6	34 %	0.9×10^{-4}	1.1×10^{-2}	2.90	
77-I-13 (n°1)	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.687 \\ 0.002 \end{matrix}$	6750	2.8	15 %	1.1×10^{-4}	0.3×10^{-2}	1.775	2.24×10^{-3}
77-I-11 (n°1)	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.69 \\ 0.002 \end{matrix}$	6300	2.8	6 %	1.3×10^{-4}	0.3×10^{-2}	1.68	
75-II-92	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.688 \\ 0.001 \end{matrix}$	7500	2.9	7.5 %	1.5×10^{-4}	0.2×10^{-2}	1.76	1.94×10^{-3}
76-I-70	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.665 \\ 0.002 \end{matrix}$	—	3.0	~ 0	1.4×10^{-4}	—		
75-I-98	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.622 \\ 0.001 \end{matrix}$	—	3.7	—	2.4×10^{-4}	—	2.13	1.77×10^{-3}
TmS (74-I-24)	$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} 5.42 \\ 0.001 \end{matrix}$	25000	3.3	~ 5 %	2.6×10^{-4}	0.1×10^{-2}	7	0.9×10^{-3}

σ_F ; valeur de l'aimantation à $H = 150$ kOe
 $\Delta M/\sigma_F$; amplitude du saut d'aimantation, normalisée à l'aimantation σ_F
 χ_F ; pente $\Delta M/\Delta H$ calculée dans la région 100 kOe $< H < 150$ kOe
 $\chi(H_c) = \Delta M/\Delta H|_{H=H_c}$; susceptibilité au champ critique H_c (échantillons approximativement cubiques).

d) Mesures magnétiques dans TmTe

D'après sa constante de réseau TmTe est un système où le thulium est essentiellement divalent. Sa température d'ordre est de l'ordre de 0.2 K ; la résistivité est celle d'un semiconducteur² avec une énergie d'activation de 0,22 eV. La constante de maille d'un TmTe stoechiométrique¹ est $a_0 \approx 6,34 \text{ \AA}$.

Nos mesures d'aimantation sur un échantillon près de la stoechiométrie ($a_0 \approx 6,36 \text{ \AA}$) sont présentées dans la figure 1.29 ; au-dessus de la température d'ordre, l'aimantation suit raisonnablement une loi de Brillouin pour un spin 1/2 et une aimantation à saturation de $2 \mu_B$. La courbure en champs forts peut provenir des effets de champ cristallin, mais aussi de la présence d'une susceptibilité Van Vleck de quelques impuretés Tm^{3+} et de Tm^{2+} . En effet, d'après la constante de réseau et la constante de Curie à haute température, BUCHER et al² suggèrent approximativement 10 % de Tm^{3+} .

Nos mesures de susceptibilité entre 1 et 4 K donnent un moment effectif de $\sim 1,3 \mu_B$, correspondant à un doublet fondamental Γ_6 , comme indiqué par TRIPLETT et al⁸. Le fait que l'aimantation en champs forts soit supérieure à cette valeur et que la susceptibilité finale ressemble à celle des autres monochalcogénures de thulium (fig. 1.6) semblerait confirmer la présence de Tm^{3+} dans ce composé. D'autre part, les résultats de spectroscopie Mössbauer⁸ et de résistivité² indiquent la présence d'impuretés, de défauts ou d'écarts à la stoechiométrie. Les mesures du spectre de photoémission³⁵ dans TmTe concluent que ce système est très sensible à des effets superficiels : 10 minutes après le clivage d'un échantillon dans un vide inférieur à 10^{-9} Torr, on constate que 15 à 20 % de la réflectivité est due aux Tm^{3+} *. On pourra alors conclure que le thulium est divalent dans TmTe stoechiométrique mais qu'une transformation à l'état trivalent est due à des effets de surface. Ce phénomène a été aussi rencontré dans le samarium métallique³⁶.

Finalement, il faut remarquer que nos courbes d'aimantation en dessous de T_N ($\approx 0,3 \text{ K}$ pour notre échantillon) montrent une nette tendance

* La couleur en surface de TmTe est noire, mais après oxydation elle devient gris-argenté³⁵.

au ferromagnétisme. La susceptibilité initiale reste, toutefois, trois fois plus faible que la susceptibilité du champ démagnétisant.

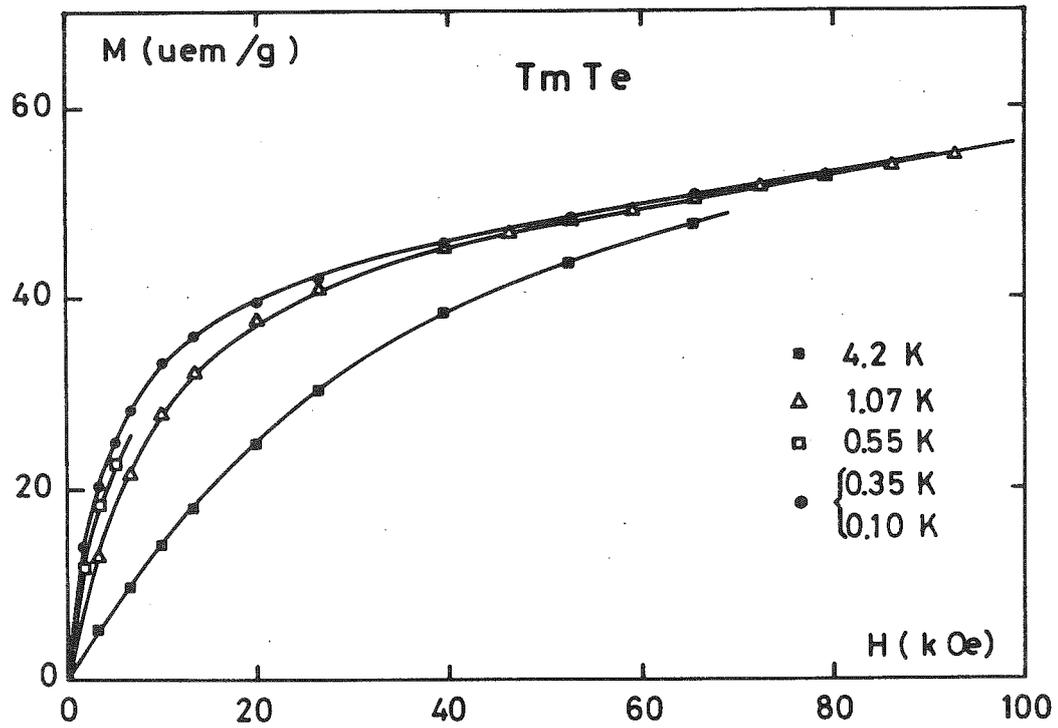


Fig. 1.29. : Aimantation en champs intenses de TmTe ($a_0 \approx 6.36 \text{ \AA}$), à différentes températures. Pour cet échantillon $T_N \approx 0.3 \text{ K}$.

1.6. MELANGE STATIQUE DES IONS Tm^{2+} et Tm^{3+} : $(Tm^{2+}_x Tm^{3+}_{1-x})Se$

Dans notre première interprétation, nous avons avancé l'idée que $TmSe$ est un mélange hétérogène des ions Tm^{2+} et Tm^{3+} . Au-dessus de T_N le système -même dans le cas des échantillons les plus proches de la stoechiométrie- se comporterait en apparence comme un mélange statique des deux configurations. Dans cette hypothèse, on doit retrouver dans les propriétés physiques de $TmSe$ les caractéristiques de chacun des ions Tm^{2+} et Tm^{3+} . La configuration Tm^{2+} étant une configuration magnétique $J = 7/2$, on devrait observer une loi de Curie dans la susceptibilité magnétique à basse température. Le thulium trivalent est essentiellement non-magnétique à très basses températures, en l'absence d'un champ magnétique, et sa susceptibilité est une susceptibilité Van Vleck induite par des interactions d'échange.

A haute température, les deux états sont magnétiques et on doit observer une loi de Curie ou de Curie-Weiss, correspondant à un moment effectif moyen. Ainsi, la constante de Curie à haute température sera la moyenne des constantes de Curie des ions divalents et ions trivalents.

a) Susceptibilité magnétique. Détermination de la valence

Au-dessus de 50 K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, avec une constante de Curie de haute température (H.T.)

$$C_{HT} = \frac{N_{P_{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k_B}, \text{ où } P_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}.$$

En dessous de 50 K, la susceptibilité s'écarte d'un comportement linéaire en $(T-\theta)^{-1}$ et augmente plus vite qu'une loi de Curie-Weiss. Cette déviation est très marquée pour les échantillons proches de la stoechiométrie et devient imperceptible pour des échantillons loin de la stoechiométrie. La figure 1.30 montre, dans un diagramme $\chi^{-1} = f(T)$, le comportement de plusieurs échantillons de $TmSe$ avec différents paramètres de maille et, pour comparaison, celui d'un échantillon de TmS .

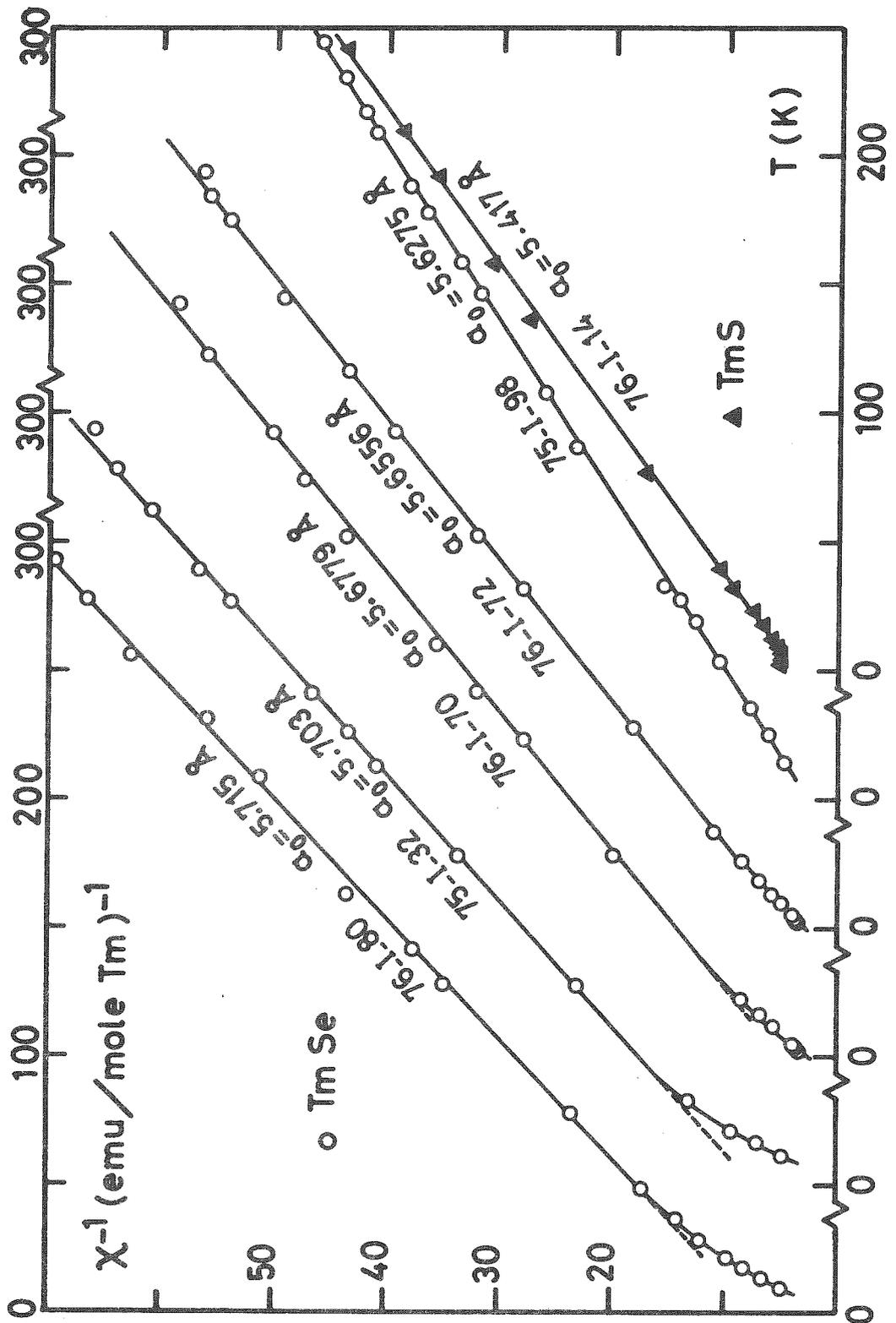


Fig. 1.30. : Inverse de la susceptibilité des différents échantillons de TmSe et d'un TmS. Le paramètre de maille a_0 décroît vers la droite. L'échelle des températures est décalée de 50 K pour chacune des courbes.

La constante de Curie à haute température est toujours intermédiaire entre les valeurs attendues pour les ions Tm^{2+} et Tm^{3+} , résultat que confirment les anciennes mesures de BUCHER et al². Elle sera, ainsi, une mesure de la valence du système, par interpolation linéaire entre les valeurs ioniques.

Dans l'hypothèse d'un mélange des deux configurations, la fraction relative de chacune des configurations sera donnée par :

$$x = \frac{C_3 - C_H}{C_3 - C_2}, \quad (1)$$

où C_2 et C_3 sont les valeurs ioniques de Tm^{2+} et Tm^{3+} respectivement, C_H est la constante de Curie à température ambiante et x la concentration en ions divalents, avec :

$$C_2 = \frac{N_{P_{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k_B} = 2,57 \text{ uem/mole Tm,}$$

$$C_3 = 7,13 \text{ uem/mole Tm,}$$

$$P_{eff}(Tm^{2+}) = g\sqrt{J(J+1)} = 4,52 \mu_B,$$

$$P_{eff}(Tm^{3+}) = 7,56 \mu_B.$$

(Ici et dorénavant, nous appellerons x la fraction relative d'ions divalents Tm^{2+} , et non pas le nombre des moles de thulium dans le composé $Tm_x Se$. Evidemment, la fraction de Tm^{3+} sera $1-x$).

Rappelons, d'autre part, que nous avons estimé la valence dans $TmSe$ à partir des paramètres de maille (cf. § 1.2). Là, nous avons supposé (sous certaines réserves) que la loi de Végard était valable, ce qui conduisait à l'expression

$$a_o = a_o^{(2)} x + a_o^{(3)} (1-x), \quad (2)$$

où a_o , $a_o^{(2)}$ et $a_o^{(3)}$ sont les constantes de réseau de $TmSe$, de $Tm^{2+}Se$ et de $Tm^{3+}Se$ respectivement; x et $(1-x)$ sont les fractions relatives des ions divalents et trivalents.

Dans la figure 1.31, nous montrons la constante de Curie à température ambiante C_H en fonction de la constante de réseau $a_o^{(16)}$, chacun des deux paramètres étant une mesure du degré de mélange des configurations

électroniques. La valeur C_H extrapolée à $a_o = 5,62 \text{ \AA}$ correspond à la constante de Curie de l'ion libre Tm^{3+} . Dans la région divalente, une extrapolation est plus difficile étant donné que les valeurs a_o s'arrêtent à $5,72 \text{ \AA}$, très loin de la valeur estimée à $5,95 \text{ \AA}$ pour $Tm^{2+}Se$. L'échantillon stoechiométrique donnera par exemple une valence de 2,46 ou 2,77 suivant que l'on utilise les expressions (1) ou (2) pour la constante de Curie C_H ou le paramètre de maille a_o .

Il est clair que ni l'une ni l'autre des méthodes de détermination de la valence n'est précise. Ceci est en partie dû à la grande dispersion des résultats de la figure 1.31. Cependant, l'obstacle majeur à la détermination de la valence par la constante de maille, provient du fait que la compressibilité des monochalcogénures des terres rares divalentes est plus grande que celle des composés trivalents¹⁶. Ceci empêcherait l'utilisation de la loi de Végard et serait la cause de la discordance observée dans la figure 1.31.

C'est donc à partir de la constante de Curie à température ambiante que nous déterminerons la fraction x d'ions divalents dans $TmSe$. Nous verrons par la suite que nos résultats sont concordants avec ceux des mesures à basses températures.

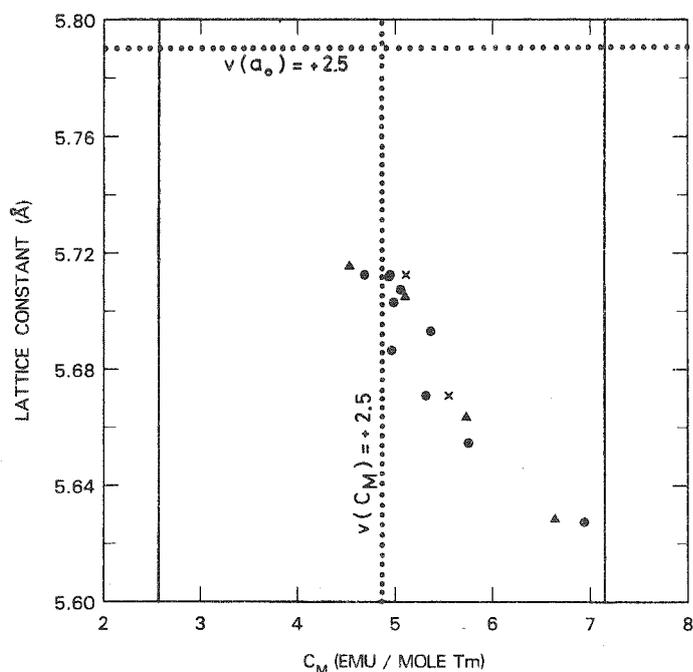


Fig. 1.31. : Paramètre de maille a_o de $TmSe$ en fonction de la constante de Curie C_H . Les lignes verticales continues correspondent aux valeurs ioniques du Tm^{3+} ($C_H = 7.13$) et Tm^{2+} ($C_H = 2.57$). Les lignes pointillées correspondent à la valence + 2.5 déduite à partir du paramètre a_o ou de la constante de Curie C_H (d'après la référence 16).

b) Susceptibilité à basse température : présence des moments localisés

La présence des deux configurations du thulium implique que nous devons reconnaître leurs propriétés magnétiques à plus basses températures, quand seul l'état fondamental de chacune des configurations est peuplé.

Dans l'hypothèse d'un doublet magnétique fondamental pour l'état $J = 7/2$ du thulium divalent, nous devons observer une loi de Curie ou de Curie-Weiss. Pour le thulium trivalent, nous supposons un singulet non magnétique avec une susceptibilité Van Vleck indépendante de la température.

La figure 1.32 montre le comportement de χ^{-1} en fonction de la température, dans la région des basses températures, pour quelques échantillons de TmSe et un TmS.

TmS est un composé Van Vleck avec un état fondamental singulet et un antiferromagnétisme induit² où le thulium est essentiellement trivalent. Sa susceptibilité (fig. 1.30 et 1.32) est très similaire à la susceptibilité d'un TmSe quasiment trivalent (75-I-98, $a_0 \approx 5,62 \text{ \AA}$).

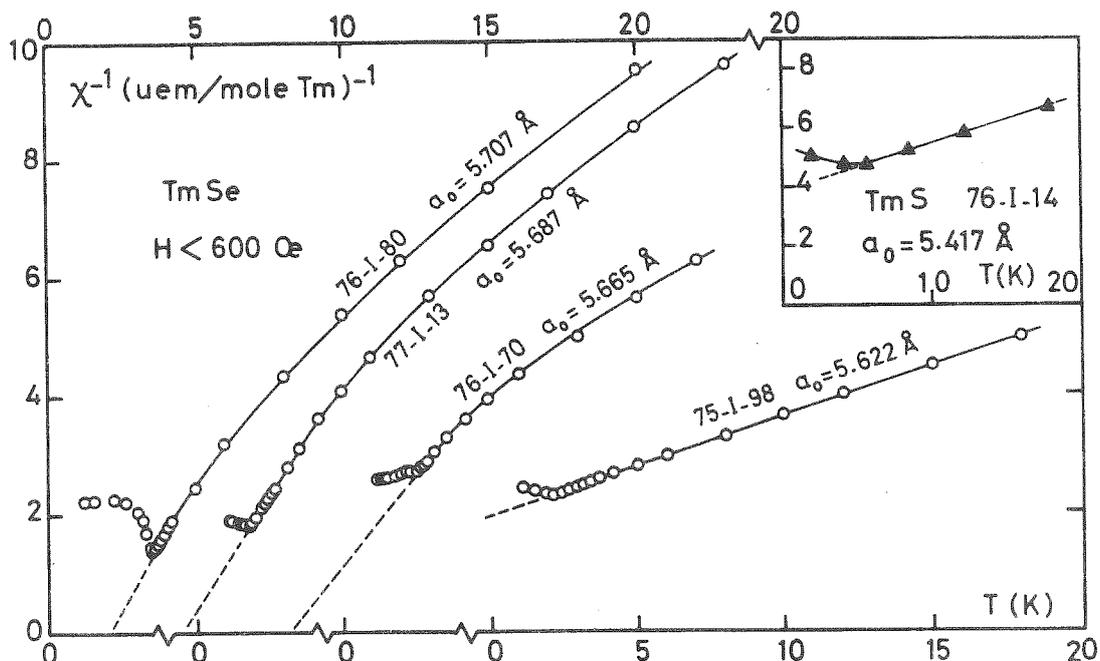


Fig. 1.32. : Inverse de la susceptibilité des différents échantillons de TmSe et d'un TmS (encadré), entre 1.5 et 20 K (noter le décalage de l'échelle des températures).

Au fur et à mesure que le paramètre a_0 augmente dans TmSe - la concentration d'ions Tm^{2+} augmente - une contribution magnétique apparaît et domine le comportement de la susceptibilité en dessous de ~ 50 K. Au-dessus de la température d'ordre, on observe alors une susceptibilité de Curie due aux Tm^{2+} superposée à la susceptibilité Van Vleck des Tm^{3+} .

Dans cette hypothèse, nous devons écrire à basses températures :

$$\chi = \chi^{(2+)} + \chi^{(3+)} = \frac{C_L}{T} + \chi_{VV}$$

Dans la région de température, $T_N < T < 20$ K, où la loi précédente est valable, la quantité χT varie linéairement avec T et la pente $d(\chi T)/dT$ est égale à χ_{VV} (fig. 1.33 a). Connaissant χ_{VV} , on calcule C_L en déterminant la pente de la droite $(\chi - \chi_{VV})^{-1} = f(T)$ (figure 1.33 b).

Dans le cas le plus simple, on peut supposer que l'état fondamental de l'ion Tm^{2+} est un doublet $^8 \Gamma_6$ ou Γ_7 pour lequel $S_{eff.} = 1/2$. La loi d'aimantation du Tm^{2+} s'écrit :

$$\sigma = N \times \mu_0 \tanh(\mu_0 h / k_B T),$$

et la constante de Curie à basses températures et à champs faibles* s'écrit :

$$C_L = \frac{N \times \mu_0^2}{k_B}, \quad (3)$$

où x est la concentration des ions Tm^{2+} , μ_0 est le moment effectif à basses températures.

L'aimantation à saturation après la transition métamagnétique ($\mu_0 h \gg k_B T$) vaut :

$$\sigma_s = N \times \mu_0. \quad (4)$$

Le rapport C_L/σ_s est indépendant de la concentration x et on peut calculer le moment effectif μ_0 . Pour les échantillons proches de la

*Si le niveau fondamental du champ cristallin est le quartet Γ_8^6 les résultats ne diffèrent pas essentiellement des résultats présentés ici, la constante de Curie étant toujours proportionnelle à $x\mu_0^2$.

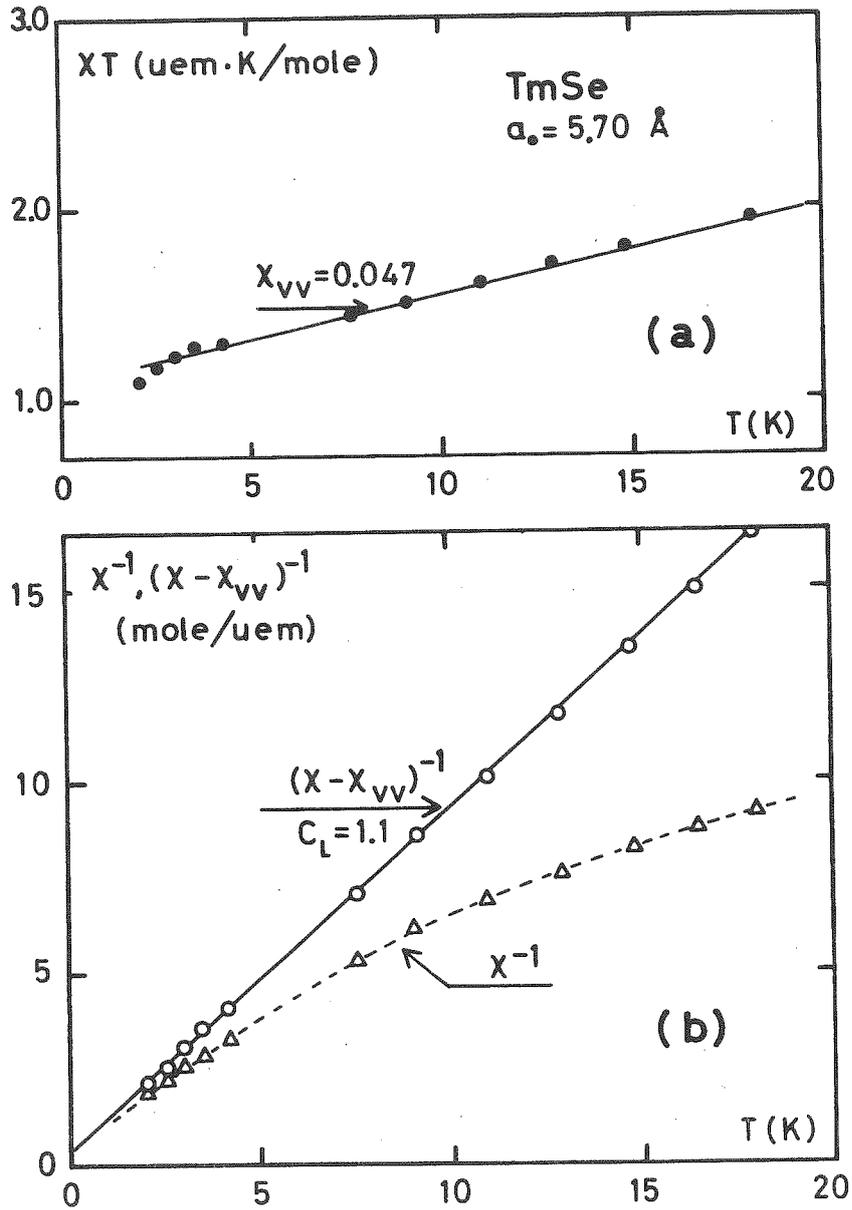


Fig. 1.33. : Détermination de la constante de Curie C_L due aux ions Tm^{2+} (voir texte).

stoechiométrie μ_0 est compris entre 2,5 et 3,0 μ_B , ce qui est plus grand que le moment de n'importe quel état fondamental possible (1,3 μ_B pour le Γ_6 , 1,7 μ_B pour le Γ_7 , 2 μ_B pour le Γ_8). Ceci nous l'avons interprété (§ 1.5a) comme étant due à des effets induits.

De la relation (4), nous calculons la concentration x en Tm^{2+} , avec un moment effectif $\mu_0 = C_L k_B / \sigma_s$.

Nos résultats sont portés dans le tableau III (nous avons ajouté nos résultats obtenus sur l'échantillon 77-I-9 sous pression, que nous commenterons au paragraphe 1.7). Nous pouvons constater que la susceptibilité Van Vleck augmente quand on s'écarte de la stoechiométrie, jusqu'à atteindre des valeurs très proches de la susceptibilité χ_{VV} du TmS ($\sim 0,2-0,3$ uem/mole Tm). La constante de Curie C_L augmente avec le paramètre de maille, une fois soustraite la susceptibilité indépendante de T . Le rapport C_L / σ_s donne le moment effectif à basse température ; cependant, pour les échantillons largement trivalents, l'aimantation à saturation σ_s n'est pas bien définie, étant donné l'absence du saut en aimantation ; cette analyse n'aura donc pas de sens loin de la stoechiométrie.

Nous avons porté dans les deux dernières colonnes du tableau III les valeurs de x (% Tm^{2+}) calculées à basse température et celles obtenues à partir de la constante de Curie à température ambiante (§ 1.6 a). L'accord est très satisfaisant près de la stoechiométrie, où on obtient 50 % de Tm^{2+} et 50 % de Tm^{3+} . Les écarts qui apparaissent quand on s'éloigne de la stoechiométrie sont probablement dus à l'effet Kondo dans la susceptibilité. En effet, plus a_0 diminue et plus le nombre d'ions Tm^{2+} dans l'état Kondo, donc non magnétiques, augmente. Ces ions ne contribuent pas à l'aimantation à saturation σ_s , mais ont par contre une forte susceptibilité. Nous calculons donc une concentration de Tm^{2+} plus faible que celle déterminée par C_H .

c) Température de Kondo

Un problème intéressant dans l'étude de ce système concerne la température de Kondo et sa variation avec le paramètre de maille.

Dans le diagramme $\chi^{-1} = f(T)$ de la figure 1.32 nous observons une variation continue du θ de la susceptibilité Curie-Weiss à basse température. Dans les composés stoechiométriques, θ est positif et de l'ordre de quelques degrés. Quand le paramètre a_0 diminue, la température

TABLEAU III

Détermination de la concentration x d'ions divalents dans $(Tm_x^{2+}Tm_{1-x}^{3+})Se$

Echantillon	a_0 (Å)	χ_{VV} (uem/mole)	C_L (uemK/mole)	σ_s (uem/mole)	μ_0 (μ_B)	$x(Tm^{2+})$ (b)	$x(Tm^{2+})$ (c)
76-I-80	5,707	0,028	1,5	8200	2,7	0,54	0,54
(P=0)	5,709	0,045	1,5	8200	2,7	0,54	0,51
77-I-9 (P=8,3 Kbar)		0,056	1,3	8200	2,4	0,6	0,51
77-I-11 (N°2)	5,708	0,047	1,1	5600	2,9	0,34	0,46
77-I-13 (N°2)	5,696	0,052	1,0	5900	2,5	0,42	0,50
76-I-70	5,665	\sim 0,1	< 0,9	\sim 200	(a)	—	0,38
75-I-98	5,622	\sim 0,2	< 0,5	\sim 0	(a)	—	0,08

(avec 5 % d'erreur sur σ_s et 10 % sur C_L , nous calculons la concentration $x(Tm^{2+})$ à basse température à 20 % près).

a) La détermination de $\mu_0 \sim C_L/\sigma_s$ n'a pas de sens ; $\sigma_s \approx 0$.

b) Détermination du % Tm^{2+} à basse température, d'après $\sigma_s = N \times \mu_0$.

c) Détermination du % Tm^{2+} à partir de la constante de Curie à T ambiante.

de Curie θ diminue et devient négative.

Dans les échantillons 76-I-72 et 75-I-98 (fig. 1.30), il est étonnant de voir une loi de Curie-Weiss avec un θ négatif -comme dans TmS- dans toute la gamme de températures, bien que la concentration des Tm^{2+} soit très faible. Dans un modèle de moments localisés, ceci voudrait dire que la température de Kondo de l'ion Tm^{2+} est relativement plus élevée que dans les autres échantillons de TmSe. Cette interprétation est vérifiée par les mesures sous pression (que nous présenterons au paragraphe suivant) où la température de Kondo des Tm^{2+} est augmentée quand on diminue la constante de réseau ; et elle est aussi vérifiée par les mesures des propriétés de transport dans TmS et TmSe en fonction de a_0 ^{20,22}.

D'autre part, il est intéressant de noter la corrélation qui existe entre la température caractéristique θ et la transition métamagnétique. Pour un θ positif et de l'ordre de T_N , le saut en aimantation est net et typique d'une transition métamagnétique de premier ordre. Par contre, quand θ devient négatif et grand, l'aimantation présente une très légère courbure vers l'axe d'aimantations, comme dans une transition de deuxième ordre.

Nous en déduisons dans cette interprétation l'existence probable d'une concentration critique de Tm^{2+} , pour laquelle T_K devient de l'ordre de T_N . Près de la stoechiométrie ($\sim 50\%$ Tm^{2+}), T_K est faible et la transition est du premier ordre. Si la température de Kondo augmente et dépasse une certaine valeur³⁷ (de l'ordre de T_N) -soit par effet de la pression, soit par effet des écarts à la stoechiométrie-, la transition devient de deuxième ordre et on n'observe pas de moments localisés (une estimation de T_K et une discussion plus approfondie à ce sujet seront faites au paragraphe 1.8).

1.7. EFFETS DE LA PRESSION

Les premières expériences d'aimantation sous pression dans TmSe ont été faites par GUERTIN, FONER et MISSELL²⁶.

La transition antiferromagnétique existe toujours à 10 Kbar (fig. 1.34 a) ; la température de Néel T_N augmente de très peu avec la pression ($dT_N/dP \sim 0,1$ K/Kbar). Par contre, la susceptibilité initiale diminue fortement avec P et, à 8 Kbar, cette décroissance est d'un facteur 2 (fig. 1.34 b).

Le champ critique augmente sous pression et il atteint approxi-

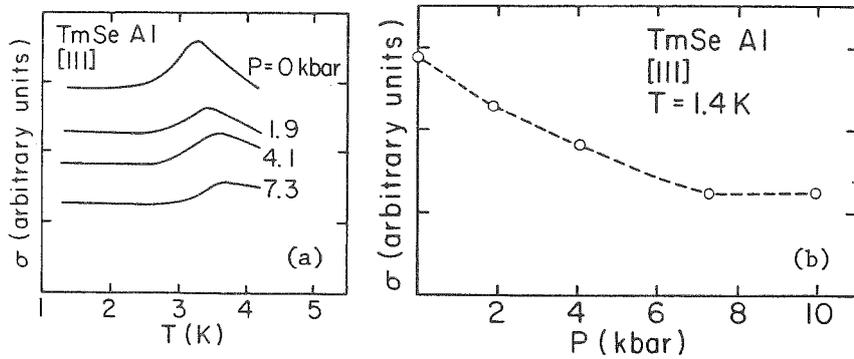


Fig. 1.34. : a) susceptibilité de TmSe en fonction de la température, pour différentes pressions appliquées.
 b) Susceptibilité initiale à $T = 1.4$ K en fonction de la pression.
 H parallèle à la direction [111] (d'après la référence 26).

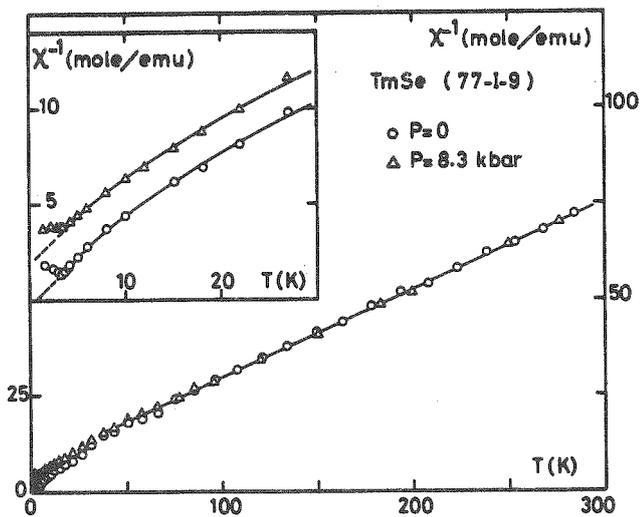


Fig. 1.35.

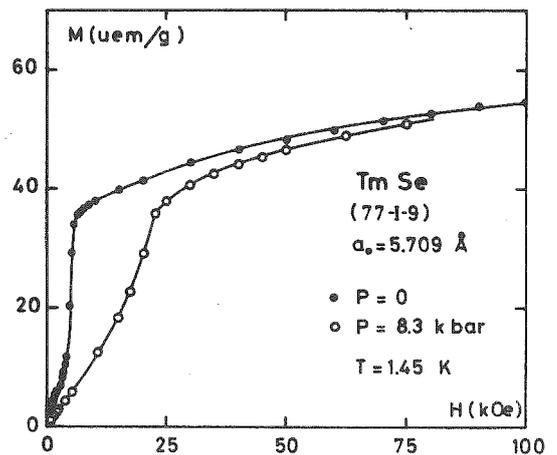


Fig. 1.36.

Fig. 1.35. : Inverse de la susceptibilité de TmSe ($a_0 \approx 5.71 \text{ \AA}$) à pression nulle et à 8.3 Kbar.

Fig. 1.36. : Aimantation sous pression, à $T < T_N$. L'échantillon est le même que celui de la figure 1.35.

mativement 25 kOe à 10 Kbar ($dH_c/dP \sim 2 \text{ kOe/Kbar}$). Le saut en aimantation diminue quand on augmente la pression, mais l'aimantation à $H > H_c$ reste pratiquement la même.

GUERTIN et al²⁶ ont interprété leurs résultats comme la conversion des thulium divalents en thulium trivalents par effet de la pression. Par extrapolation de leurs courbes de $M = f(H)$ ils n'attendent plus de saut d'aimantation à une pression supérieure à 20 Kbar, en accord avec leurs estimations basées sur la compressibilité de TmSe.

Nos mesures magnétiques sous pression sont représentées sur les figures 1.35 et 1.36 pour un échantillon de paramètre $a_0 \approx 5,71 \text{ \AA}$, très près de la stoechiométrie. Au-dessus de 50 K, la susceptibilité de Curie-Weiss est exactement la même pour les deux pressions ($P = 0$ et $P = 8 \text{ Kbar}$), avec $C_H = 4,8 \text{ uem/mole}$. A plus basse température, la susceptibilité sous pression est plus faible qu'à pression nulle, mais les deux courbes ont la même dépendance en T (encadré fig. 1.35), donc la même constante de Curie C_L , à l'erreur de la mesure près; nous pourrions analyser la susceptibilité à basse température comme :

$$\chi = \frac{C_L}{T+\theta},$$

avec $\theta \approx 0$ à $P = 0$, et $\theta \sim -5 \text{ K}$ à $P = 8 \text{ Kbar}$; la susceptibilité Van Vleck des Tm^{3+} est de l'ordre $5 \times 10^{-2} \text{ uem/mole}$ dans les deux cas.

L'aimantation à champs forts (figure 1.36) reste approximativement la même. Le champ critique H_c augmente d'un facteur 3 ou 4 pour une pression de 8 Kbar, mais la susceptibilité à la température de Néel $\chi(T = T_N)$ diminue du même facteur.

La température d'ordre T_N augmente faiblement de 3,2 K à 3,5 K.

D'après l'analyse que nous avons présentée au paragraphe précédent, nous pouvons en conclure que :

(i) la fraction $x = \frac{C_3 - C_H}{C_3 - C_2}$ d'ions Tm^{2+} ne varie pas avec la pression, à $P = 8 \text{ Kbar}$ (voir tableau III) ;

(ii) il existe des moments localisés à basse température qui dominent le comportement de la susceptibilité ;

(iii) le rapport C_L/σ_s reste pratiquement inchangé, ce qui confirme que la fraction de $\text{Tm}^{2+}/\text{Tm}^{3+}$ ne varie pas ;

(iv) la température de Kondo de T_m^{2+} augmente avec la pression, ce qui est montré par la passage du θ positif au θ de Curie-Weiss négatif, et est également corrélé avec le fait que le saut d'aimantation devient beaucoup moins net sous pression, suggérant probablement une transition de deuxième ordre.

Une interprétation à partir de la diminution de a_0 sous pression pourrait conduire à des conclusions contradictoires ; c'est le cas de l'interprétation de GUERTIN et al.²⁶. En fait, le calcul de la valence à partir d'une estimation de a_0 sous pression est beaucoup moins justifié que la valence déduite des mesures magnétiques. Cette ambiguïté nous l'avons déjà rencontrée au cours de la discussion sur l'estimation de la valence (§ 1.2 et 1.6) et elle est liée aux problèmes de la compressibilité de TmSe.

Un point très intéressant est le fait que le produit $\chi(T_N)H_C$ reste constant en fonction de la pression, comme dans quelques transitions métamagnétiques. La forte dépendance en pression de la susceptibilité à T_N est analogue aux effets rencontrés dans les réseaux Kondo, comme $CeAl_2$ et $CeAl_3$ ³⁸. Dans le cas de TmSe, la température de Kondo et les interactions d'échange sont aussi fortement dépendantes de la pression, mais non la fraction relative des ions 2+ et 3+.

1.8. METAMAGNETISME DANS TmSe

a) Généralités sur la transition métamagnétique

La transition métamagnétique se produit lors d'un passage d'un état de faible aimantation et faible susceptibilité à un état de forte aimantation et faible susceptibilité, sous l'effet d'un champ magnétique externe. Cette transition est -en général- de premier ordre à 0 K. Elle se produit à un champ critique H_C . Elle est accompagnée d'un changement dans la direction des spins. Si le système présente une grande anisotropie, le spin se renverse brusquement. Dans des systèmes faiblement anisotropes, le spin peut changer graduellement de direction par "spin-flop".

Le modèle le plus simple pour l'étude de cette transition est le modèle de champ moléculaire avec l'existence d'au moins deux sous-réseaux et la compétition de deux types d'interactions : une interaction ferromagnétique entre spins d'un même sous-réseau et une interaction antiferromagnétique entre deux sous-réseaux voisins.

En champ nul, le système est dans un état antiferromagnétique, défini par la température de Néel T_N ; au champ critique H_c le système passe d'un état antiferro-à un état ferromagnétique ; la susceptibilité à H_c , à 0 K, est la susceptibilité due au champ démagnétisant.

Les courbes d'aimantation de TmSe font penser à une transition métamagnétique. En champ nul, le système présente un ordre antiferromagnétique à $T_N \sim 3$ K. Par application d'un champ, l'aimantation augmente linéairement et, à $H_c \sim 5$ kOe ($T < T_N$), le système s'ordonne ferromagnétiquement, après une première transition "spin-flop" qui réduit le nombre des domaines magnétiques¹⁹. La susceptibilité à la transition est proche de la valeur donnée par le champ démagnétisant.

b) Modèle de champ moléculaire

Nous divisons le réseau antiferromagnétique en deux sous-réseaux équivalents, A et B, tels que les atomes A ont seulement des atomes B comme proches voisins et vice-versa. Dans chaque sous-réseau, nous ne supposons des interactions qu'entre les premiers et deuxièmes voisins seulement.

Dans un modèle de champ moléculaire, nous devons considérer alors deux champs effectifs différents sur les atomes de type A et de type B, soit

$$H_{\text{eff.A}} = H_0 + \lambda_1 M_B + \lambda_2 M_A \quad (1)$$
$$\text{et } H_{\text{eff.B}} = H_0 + \lambda_1 M_A + \lambda_2 M_B,$$

où H_0 est le champ externe ; M_A et M_B sont respectivement les aimantations des sous-réseaux A et B ; λ_1 et λ_2 sont les coefficients de champ moléculaire. Le coefficient λ_1 est celui de l'interaction entre premiers voisins, c'est-à-dire, entre un atome A et un atome B de sous-réseaux différents ; le coefficient λ_2 représente l'interaction entre deuxièmes voisins, c'est-à-dire, entre atomes d'un même sous-réseau*. Dans un réseau antiferromagnétique, λ_1 est négatif et λ_2 peut être négatif ou positif. Pour avoir

* Nous n'avons considéré ici que les interactions d'un atome avec ses premiers et deuxièmes voisins. Pour une théorie générale du champ moléculaire, se reporter à J.S. SMART³⁹.

une transition métamagnétique, l'interaction entre deuxièmes voisins doit être positive ($\lambda_2 > 0$).

L'aimantation du sous-réseau $i = 1,2$ (=A,B) s'écrit alors :

$$M_i = \frac{1}{2} \frac{C}{T} H_{\text{eff}.i} \quad i = 1,2 \quad (2)$$

où C est la constante de Curie ; le facteur 1/2 provient du nombre de sous-réseaux considérés.

L'aimantation totale est $M = M_1 + M_2$, et la susceptibilité $\chi = M/H_0$ s'écrit alors :

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{C}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (3)$$

La relation (3) est de la forme Curie-Weiss $\chi = C/(T-\theta)$, donc on pourra définir la température de Curie paramagnétique comme

$$\theta = \frac{C}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \quad (4)$$

En combinant les équations (1) et (2) nous obtenons un système de 2 équations linéaires en M_i ; la température de Néel T_N du réseau antiferromagnétique sera calculée en imposant un déterminant nul pour ces équations linéaires* ; le nombre de solutions T_{N_i} sera égal au nombre d'ordres possibles dans un réseau antiferromagnétique. Dans le cas particulier d'un système cubique face centrée (c.f.c.), SMART³⁹ obtient :

$$T_N^{(I)} = \frac{C}{2} \left(-\frac{1}{3} \lambda_1 + \lambda_2 \right) \quad (5a)$$

$$T_N^{(II)} = -\frac{C}{2} \lambda_2 \quad (5b)$$

où $T_N^{(I)}$, $T_N^{(II)}$ sont les températures de Néel pour un ordre antiferromagnétique de type I (A.F.I) ou de type II (A.F.II), respectivement.

Du point de vue expérimental, il est commode de calculer la susceptibilité à la température de Néel $\chi(T_N)$:

*Ceci provient du fait que, dans un ordre magnétique, l'aimantation spontanée ($\text{à } H = 0$) est non nulle ; alors le système d'équations linéaires donnera des solutions non nulles pour M_i quand son déterminant s'annule.

$$\chi(T_N) = \frac{C}{T_N - \theta} .$$

Les relations (4) et (5) donnent alors :

$\chi(T_N)^{-1} = -\frac{2}{3} \lambda_1 \quad \text{pour AF I}$	(6a)
$\chi(T_N)^{-1} = -\frac{1}{2} \lambda_1 - \lambda_2 \quad \text{pour AF II}$	(6b)

c) Modèle de champ moléculaire en présence de l'effet Kondo

Si nous considérons phénoménologiquement la présence de l'effet Kondo, nous devons introduire la température T_K dans le comportement paramagnétique de la susceptibilité ; c'est-à-dire :

$$\chi = \frac{C}{T + T_K - \theta} .$$

La loi de Brillouin contient alors un terme en $T + T_K$; l'aimantation (2) s'écrira $M_i = \frac{1}{2} \frac{C}{T + T_K} H_{\text{eff}.i}$; l'expression (3) pour la susceptibilité, devient :

$$\chi = \frac{C}{T + T_K - \frac{C}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)} ,$$

et nous pourrions encore définir la température de Curie paramagnétique comme :

$\theta = \frac{C}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) - T_K .$	(7)
-------------------------------------------------------	-----

Les expressions (5) pour la température de Néel seront aussi modifiées de la façon suivante :

$T_N = \frac{C}{2}(-\frac{1}{3} \lambda_1 + \lambda_2) - T_K \quad \text{(AF I)}$	(8a)
$T_N = -\frac{C}{2} \lambda_2 - T_K \quad \text{(AF II)}$	(8b)

L'amplitude du pic de susceptibilité à $T = T_N$ est donnée, dans le cas d'un effet Kondo, par :

$$\frac{1}{\chi(T_N)} = -\frac{2}{3} \lambda_1 + \frac{T_K}{C} \quad (\text{AF I}) \quad (9a)$$

$$\frac{1}{\chi(T_N)} = -\frac{1}{2} \lambda_1 - \lambda_2 + \frac{T_K}{C} \quad (\text{AF II}) \quad (9b)$$

d) Evaluation des coefficients de champ moléculaire

L'ensemble des équations (4), (5a), (6a) et (4), (5b), (6b) nous fournit les moyens de déterminer les coefficients λ_1 et λ_2 de champ moléculaire. Chaque ensemble de 3 équations à deux inconnues, devra être self-consistant, puisque les trois méthodes expérimentales de mesure de θ , T_N et $\chi(T_N)$ sont indépendantes. Ceci sera, donc, une façon de constater la précision de nos résultats.

Dans le cas de l'effet Kondo, les équations (7), (8a), (9a), et (7), (8b), (9b) constituent un système de trois équations à trois inconnues, qui nous donne les paramètres λ_1 , λ_2 et T_K .

Nous avons évalué ces paramètres pour plusieurs échantillons de TmSe.

Pour quatre d'entre eux ($5,687 \text{ \AA} \leq a_o \leq 5,71 \text{ \AA}$), nous avons supposé un ordre AF I ; pour l'échantillon 75-I-98 ($a_o = 5,622 \text{ \AA}$), nous supposons une structure AF II ; ce choix a été fait d'après la détermination de SHAPIRO et al²⁷ par diffraction neutronique, d'une structure de type I sur un TmSe de $a_o = 5,71 \text{ \AA}$, et une structure de type II sur un TmSe de $a_o = 5,64 \text{ \AA}$.

Nos résultats sont portés sur le tableau IV avec les données expérimentales C_{LT} , T_N , $\chi(T_N)$, θ_{LT} . La constante de Curie à basse température C_{LT} a été déterminée dans la région $T_N < T \lesssim 10 \text{ K}$; ici nous ne faisons pas la soustraction de la contribution χ_{VV} des Tm^{3+} (cf. § 1.6) étant donné que nous évaluons les coefficients d'échange de tout le système $(\text{Tm}_x^{2+} \text{Tm}_{1-x}^{3+})\text{Se}$. La quantité θ_{LT} (positive ou négative) est la température de Curie paramagnétique dans la région basses températures. En référence, nous rappelons le pourcentage de Tm^{2+} , $x(\% \text{Tm}^{2+})$, déduit de la constante de Curie à T_{ambiante} (§ 1.6) ; ainsi les échantillons du tableau IV sont classés par ordre décroissant, du plus divalent au moins divalent (sauf pour le dernier exemple, TmSe sous pression). Dans les colonnes " λ_1 " et " λ_2 " nous avons porté la moyenne des valeurs

TABLEAU IV
Détermination des coefficients λ_1 et λ_2 du champ moléculaire

Echantillon	a_0 (Å)	x (%Tm ²⁺)	type d'ordre AF supposé	C_{LT} ($\frac{\text{uem K}}{\text{mole Oe}}$)	T_N (K)	$\chi(T_N)$ ($\frac{\text{uem}}{\text{mole Oe}}$)	θ_{LT} (K)	λ_1 ($\frac{\text{mole Oe}}{\text{uem}}$)	λ_2 ($\frac{\text{mole Oe}}{\text{uem}}$)	λ_1/λ_2	T_K
76-I-80	5,707 ($\pm 0,0013$)	0,54	I	1,7	3,505	0,74	+1	- 2,1($\pm 0,1$)	+ 3,4 ($\pm 0,15$)	- 0,6	
77-I-9 (P = 0)	5,709 ($\pm 0,0015$)	0,51	I	1,96	3,30	0,69	+0,5	- 2,2($\pm 0,05$)	+ 2,7 ($\pm 0,05$)	- 0,8	avec effet Kondo
77-I-13 (n° 1)	5,687 ($\pm 0,0002$)	0,50	I	1,26	1,8	0,56	-0,5	- 2,7($\pm 0,02$)	+ 1,95($\pm 0,05$)	- 1,4	
75-II-92	5,688 ($\pm 0,0001$)		I	1,47	1,76	0,48	-1	- 3,0($\pm 0,2$)	+ 1,5 ($\pm 0,2$)	- 2	avec effet Kondo
75-I-98	5,622 ($\pm 0,0001$)	0,08	II	5,88	2,13	0,44	-8	- 2,0($\pm 1,0$)	- 1,1 ($\pm 0,6$)	+ 1,8	
Effets de la pression											
77-I-9 (P=8,3 Kbar)	—	0,51	I	2,16	3,4	0,25	-3	- 5,5($\pm 1,0$)	+ 2,0 ($\pm 1,0$)	- 2,8	avec effet Kondo
								- 4,5	+ 7	- 0,6	~ 6 K

(*) Pour les erreurs indiquées, voir le texte.

déterminées indépendamment par les trois paires possibles d'équations (4), (5), (6). Les écarts extrêmes sont portés comme une erreur de mesure, mais ils n'excèdent pas 10 % dans presque tous les cas ; ceci est une bonne preuve de la self-consistance des équations utilisées.

En général, les valeurs indiquées correspondent à l'approximation $T_K = 0$. Dans quelques cas, nous avons porté aussi les valeurs obtenues en introduisant l'effet Kondo. On remarque que, pour TmSe près de la stoechiométrie, cette approximation est assez bien vérifiée puisqu'on obtient une température de Kondo nulle par l'ensemble d'équations (7), (8) et (9).

En bas du tableau IV, nous avons inclus le TmSe (77-I-9) sous pression ; nous avons supposé que l'ordre AF I continue à exister à $P = 8$ Kbars, et nous avons calculé les paramètres d'échange dans les approximations $T_K = 0$ et $T_K \neq 0$. En effet, des mesures récentes de diffraction des neutrons⁴⁰ sur un TmSe stoechiométrique ($a_0 = 5,709 \text{ \AA}$, $T_N = 3,1 \text{ K}$) montrent que la structure AF I ne change pas sous une pression de 8 Kbars.

Plusieurs résultats du tableau IV sont à remarquer :

(i) La température de Curie θ_{LT} change de signe et devient négative quand on diminue le caractère divalent de TmSe.

(ii) Le coefficient λ_1 de champ moléculaire, qui décrit l'échange entre premiers voisins, est toujours négatif (échange antiferromagnétique). Sa valeur absolue augmente quand $x(\%Tm^{2+})$ diminue.

(iii) Le coefficient λ_2 entre deuxièmes voisins (atomes d'un même sous-réseau) est ferromagnétique près de la stoechiométrie ; il diminue quand on diminue la concentration en Tm^{2+} et finalement devient négatif dans $Tm^{3+}Se$.

(iv) Le rapport $|\lambda_1/\lambda_2|$ augmente quand on s'écarte de la stoechiométrie. Près de la stoechiométrie $\lambda_2 > |\lambda_1|$ et dans $Tm^{3+}Se$ $|\lambda_1| > |\lambda_2|$.

(v) L'introduction de l'effet Kondo (à $P = 0$) laisse les paramètres d'échange pratiquement inchangés. La température T_K semble évoluer de 0 K à la stoechiométrie jusqu'à 3 K pour le 75-I-98 ($a_0 \approx 5,62 \text{ \AA}$).

(vi) Pour décrire nos résultats sous pression, nous avons aussi introduit phénoménologiquement une température de Kondo dans nos équations de champ moléculaire. Dans ce cas, nous évaluons un $T_K \sim 6$ K, en accord avec nos prédictions du paragraphe 1.7. Dans ce cas, les valeurs des paramètres d'échange sont $\lambda_1 = -4,5$, $\lambda_2 = +7$. Les deux coefficients de champ moléculaire ont donc doublé de valeur ; le rapport $|\lambda_1|/|\lambda_2|$ reste le même entre $P = 0$ et $P = 8,3$ Kbar.

Le résultat le plus important à remarquer est le fait que le rapport λ_1/λ_2 ne change pas sous pression quand nous introduisons l'effet Kondo. En effet, dans un modèle simple d'interactions locales, l'énergie d'interaction entre le spin d'une impureté magnétique et les électrons de conduction est du type $-J \vec{S} \cdot \vec{s}$, où le paramètre d'échange J est proportionnel à la fonction de polarisation de spins $p(r) \sim \frac{\cos k_F r}{r^3}$. Dans TmSe nous avons trouvé (§ 1.7) que la valence ne change pas sous pression. Si la valence est donnée par la relation $Tm^{3+} + e^- \rightleftharpoons Tm^{2+}$, le nombre d'électrons de conduction, donc k_F , reste constant quand on fait varier la pression. Alors les coefficients d'échange peuvent augmenter, mais le rapport $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sim \frac{J_1}{J_2}$ doit rester constant. Ceci est le cas quand nous introduisons une température caractéristique T_K dans notre modèle de champ moléculaire ; par contre, en absence de T_K , le rapport λ_1/λ_2 augmenterait d'un facteur 4.

Cette analyse intuitive nous amène à conclure que sous l'effet de la pression le paramètre de corrélation T_K augmente énormément (de 0 K à 6 K), que les coefficients d'échange λ_1 et λ_2 varient d'un facteur 2, mais que le rapport λ_1/λ_2 varie peu.

e) Interaction d'échange J_i

Le coefficient λ du champ moléculaire de Weiss est relié à l'interaction d'échange J/k_B par la relation³⁹

$$\lambda_i = \frac{n(2 z_i J_i)}{Ng^2 \mu_B^2} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

où n est le nombre de sous-réseaux (ici $n = 2$) et z_i est le nombre de voisins d'un atome i (dans une symétrie c.f.c., $z_1 = 12$ premiers voisins, $z_2 = 6$ deuxièmes voisins).

Si on ne tient compte que des interactions d'un atome avec ses premiers voisins et ses deuxièmes voisins, alors la relation (10) devient :

$$\lambda_1 = \frac{48 J_1}{Ng^2 \mu_B^2} ; \quad \lambda_2 = \frac{24 J_2}{Ng^2 \mu_B^2}$$

où $J_1 (= J_{nn})$ est l'interaction entre premiers voisins et $J_2 (= J_{nnn})$ est l'interaction entre deuxièmes voisins.

Dans notre évaluation des coefficients J_1 et J_2 nous prendrons $g = 2$.

Dans le tableau V, nous comparons nos résultats aux coefficients d'échange donnés par MØLLER et al¹⁹ et par BATLOGG et al¹⁷. Ces derniers utilisent le modèle de champ moléculaire mais la température θ paramagnétique qu'ils imposent est la température qu'ils déduisent du diagramme $\chi^{-1} = f(T)$ à hautes températures ($\theta \approx -35$ K). Leurs résultats sont donc en contradiction avec le type de structure AF I dans le TmSe stoechiométrique (il faut que $J_2/J_1 < 0$).

TABLEAU V

Coefficients d'échange trouvés dans la littérature

	a_0 (Å)	J_1 (meV)	J_2 (meV)
nos mesures	5,707	$-0,56 \times 10^{-2}$	$+1,8 \times 10^{-2}$
nos mesures	5,687	$-0,7 \times 10^{-2}$	$+1,0 \times 10^{-2}$
MØLLER et al ¹⁹	5,71	$-0,3 \times 10^{-2}$	+ 0,13
BATLOGG et al ¹⁷	5,705	- 0,13	-5×10^{-2}

Nos résultats sont en bon accord avec les études faites par SHAPIRO, MØLLER et al^{19,27} par diffraction de neutrons. Ces auteurs obtiennent, dans le cas d'un TmSe fortement divalent ($a_0 = 5,71$ Å), $J_{nn} < 0$, $J_{nnn} >> |J_{nn}|$, où J_{nn} et J_{nnn} sont l'interaction d'échange entre premiers voisins et entre deuxièmes voisins, respectivement. Dans Tm³⁺Se ils trouvent que les deux interactions sont antiferromagnétiques avec $|J_{nn}| > 2 |J_{nnn}|$.

Il faut noter cependant que dans leur modèle, MØLLER et al ont introduit une anisotropie cubique, que nous avons négligée dans notre calcul. Des calculs récents sur la transition métamagnétique dans un réseau Kondo³⁷ montrent en effet que l'anisotropie joue un rôle très important.

f) Evaluation du champ critique

Dans un modèle de champ moléculaire, le champ critique, à $T = 0$ K, dépend uniquement de l'échange antiferromagnétique et du moment à saturation après la transition métamagnétique⁴¹.

Pour une structure AF I, le champ critique est donné par la relation¹⁹

$$gS\mu_B H_c = - 16 J_{nn} ,$$

où nous avons négligé l'énergie d'anisotropie. Dans notre système d'unités, cette relation devient :

$$H_c = - \frac{NgS\mu_B}{3} \lambda_1 \quad (\lambda_1 < 0) \quad (11)$$

où $NgS\mu_B = \sigma_s$ est le moment magnétique à saturation (après le saut d'aimantation).

Nous avons porté dans le tableau VI les valeurs de H_c déduites de la relation (11), et les valeurs H_c expérimentales.

Nos résultats théoriques de H_c sont assez satisfaisants et nous pouvons, notamment, reproduire l'augmentation de H_c sous l'effet de la pression.

Il faut remarquer aussi que, d'après les relations (6a) et (11), le produit $\chi(T_N) H_c$ doit rester constant. Dans la dernière colonne du tableau VI, nous avons porté nos résultats expérimentaux qui confirment cette affirmation ; la valeur un peu faible dans le 77-I-9 ($P = 0$) nous incite à penser que, dans ce cas, le champ critique mesuré était trop faible par rapport aux autres échantillons (voir aussi le tableau II du paragraphe 1.5).

TABLEAU VI

Champ critique H_c de la transition métamagnétique

	$ \lambda_1 $	σ_s	H_c experim.	H_c calculé	$\chi(T_N) H_c$
	$(\frac{\text{mole Oe}}{\text{uem}})$	(uem/mole)	(Oe)	(Oe)	(uem/mole)
76-I-80	2,1	8200	5500	5740	4100
77-I-9 P=0	2,2	8200	4600	6010	3150
77-I-13 (n° 1)	2,7	6900	6750	6200	3800
75-II-92	3,0	5900	7500	5900	3600
77-I-9 P=8,3 Kbar	4,5	8200	20000	12300	5000

g) Transition métamagnétique dans un réseau Kondo

Récemment, BENOIT et al³⁷ ont calculé les paramètres d'une transition métamagnétique dans un réseau Kondo ordonné formé par des chaînes linéaires et ils ont appliqué leur modèle à des composés intermétalliques de cérium. Ils supposent une interaction ferromagnétique J_1 entre premiers voisins et une interaction antiferromagnétique J_2 entre deuxièmes voisins dans une même chaîne. Ils introduisent un facteur d'anisotropie et une température de Kondo. La température T_K est reliée aux paramètres d'échange par la densité d'états au niveau de Fermi.

BENOIT et al ont calculé ainsi les lois d'aimantation pour différents rapports J_1/J_2 et différentes valeurs de T_K . A $T = 0$, ces auteurs obtiennent des transitions métamagnétiques pour une certaine gamme de T_K ; quand T_K est supérieure à une valeur critique ($k_B T_K > 1,5$), la transition métamagnétique devient de deuxième ordre.

L'effet de la pression est expliqué par une variation du coefficient d'échange J_1 . Les principaux résultats de cette variation sont une transition de deuxième ordre quand $J_1 > 1,8$ et le caractère constant du produit $\chi_0 H_c$ (χ_0 :susceptibilité initiale et H_c :champ critique).

Ce modèle décrit assez bien le comportement des systèmes méta-

magnétiques, et il pourrait bien être appliqué au cas du TmSe. Qualitativement, les résultats de ce modèle sont analogues à nos résultats décrits ici par un modèle de champ moléculaire. L'avantage du modèle de BENOIT et al tient au fait qu'ils tiennent compte de l'anisotropie, ce qui leur permet de prédire différents états ordonnés, par exemple une structure sinusoïdale, comme c'est le cas dans TmS⁴². De même, il décrit assez bien le passage de la transition du premier ordre au deuxième ordre sous l'effet de la pression.

1.9. DISCUSSION

Les premiers indices de l'existence d'une valence intermédiaire sont que ni la constante de réseau ni la susceptibilité à température ambiante ne correspondent aux valeurs attendues pour une configuration $4f^n$ ou $4f^{n-1}$. Une première estimation de la valence est faite à partir d'une interpolation linéaire (loi de Vegard) entre les paramètres de maille correspondant aux configurations à valence entière. Une autre estimation est possible à partir des valeurs de la constante de Curie, à condition que la susceptibilité soit mesurée à suffisamment hautes températures par rapport aux énergies du champ cristallin.

Ces deux méthodes différentes sont à l'origine des deux "écoles" que l'on retrouve dans la littérature : l'une qui donne la préférence à la mesure du paramètre de maille et l'autre aux mesures de susceptibilité magnétique. Par exemple, dans TmSe stoechiométrique, nous avons donné une valence de 2,75 à partir du paramètre cristallin, tandis que nous avons estimé une valence de 2,46 à partir de la constante de Curie. Nous avons attribué ce désaccord à la différence des compressibilités des ions divalents et trivalents.

Le problème essentiel qui se pose est, cependant, celui de l'origine même de cette valence intermédiaire. Les deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ peuvent coexister, soit dans un mélange hétérogène d'ions de valence entière, soit dans une phase homogène d'ions de valence non-entière intermédiaire. Une troisième possibilité est une fluctuation rapide entre les deux états de valence entière, ce qui donnerait un état homogène, si le temps de mesure est plus long que le temps de fluctuation, ou un état apparemment hétérogène si le temps de mesure est plus court.

Typiquement, les cas de SmS sous pression, le système $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ et SmB_6 sont des systèmes qui présentent une valence homogène. Le spectre Mössbauer⁴³ montre une seule ligne correspondant à une configuration non-entière. Dans ce cas, la susceptibilité à basse température tend vers une valeur finie, au lieu de présenter une divergence de Curie due à une des deux configurations magnétiques (en réalité, comme nous le verrons plus tard au chapitre 2, les effets de pression, de dilution chimique ou d'environnement local peuvent créer la présence accidentelle de l'autre configuration et provoquer des anomalies de résistivité, de susceptibilité ou de chaleur spécifique).

Dans des systèmes hétérogènes, la susceptibilité à basse température devrait permettre de distinguer les contributions de chacune des deux configurations : une loi de Curie pour la configuration magnétique et une susceptibilité indépendante de T pour la configuration non-magnétique.

TmSe est un cas particulièrement intéressant parmi les systèmes à valence instable. Il est l'unique exemple à présenter un ordre magnétique à basse température et, de plus, les deux configurations $4f^{13}$ et $4f^{12}$ sont magnétiques. Le spectre Mössbauer ne permet pas de distinguer une valence homogène d'un système hétérogène, étant donné que la largeur de la ligne du spectre est plus grande que le déplacement isomérique de la ligne elle-même. L'existence d'un ordre magnétique peut suggérer de classer TmSe parmi les systèmes hétérogènes étant donné que les deux configurations sont magnétiques ; la présence d'un niveau $4f$ à valence entière, localisé près de la bande de conduction, peut être ainsi le responsable des phénomènes magnétiques de type Kondo et d'un ordre magnétique. De l'autre côté, VARMA⁴⁴ suggère aussi un ordre magnétique dans un système homogène si les deux configurations possibles sont magnétiques, comme c'est le cas du thulium.

Pour essayer de répondre à ces questions, nous avons étudié les propriétés de TmSe dans la région paramagnétique ($T > T_N$) et dans la région ordonnée ($T < T_N$).

Nous avons clairement démontré que TmSe devient plus divalent quand on s'approche de la stoechiométrie, c'est-à-dire quand son paramètre de maille augmente.

Parallèlement, nous avons observé que l'ordre magnétique, la température de Néel, les anomalies de résistivité, la susceptibilité et les paramètres de la transition métamagnétique sont largement dépen-

dants de la proportion $2+ / 3+$.

Une des caractéristiques les plus intéressantes dans TmSe est la remontée de résistivité entre 100 et 10 K et ensuite la remontée plus abrupte de ρ à T_N . Même si le concept d'effet Kondo est en général appliqué à des systèmes dilués, nous avons essayé -dans une première interprétation (§ 1.4)- d'expliquer ces anomalies par des phénomènes de diffusion due aux impuretés magnétiques^(*). Nous avons ainsi pu rendre compte de la remontée de ρ au-dessus de T_N par un effet Kondo de l'ensemble des Tm^{3+} et des Tm^{2+} , et au-dessous de T_N par un effet de type Kondo dû uniquement aux ions Tm^{2+} . La pente négative $\frac{d\rho}{d\ln T}$ existe^{22,29} jusqu'aux très basses températures, pour ensuite se terminer par un plateau en T^2 , comme dans les systèmes magnétiques ; la température à laquelle ce plateau apparaît, augmente quand on diminue la constante de maille, indiquant que la température de Kondo du système devrait augmenter quand on s'écarte de la stoechiométrie. En interprétant nos mesures magnétiques à basses températures par une susceptibilité du type Kondo $\chi = C/(T+T_K-\theta)$, nous avons estimé effectivement $T_K \ll 1$ pour $Tm_{1,0}Se$ jusqu'à une dizaine de K pour $Tm^{3+}Se$.

Cependant, les mesures récentes de résistivité à $T = 0$ ²⁹ montrent que la résistivité résiduelle atteint des valeurs énormes pour un métal. En particulier, HAEN et al²⁹ suggèrent l'existence d'un état isolant quand TmSe s'approche de la stoechiométrie. Néanmoins, dans l'état paramagnétique, les propriétés physiques ont pu être analysées dans un schéma de moments localisés avec une configuration magnétique et un état non-magnétique. Nous avons affecté cette configuration magnétique aux Tm^{2+} et l'état non magnétique au singulet fondamental Γ_1 du Tm^{3+} .

Dans l'hypothèse d'un mélange hétérogène du type $(Tm_x^{2+} Tm_{1-x}^{3+})Se$, la susceptibilité à basse température ($T > T_N$) a été séparée en deux termes, une contribution des Tm^{2+} et une autre contribution des Tm^{3+} . La contribution des Tm divalents est bien caractérisée par une loi de Curie-Weiss, une aimantation à saturation et un effet Kondo dans la susceptibilité et la résistivité. La contribution des Tm^{3+} est notamment caractérisée par une susceptibilité de Van Vleck indépendante de T et une aimantation induite par les interactions d'échange.

(*) Le terme d'effet Kondo est une extension ici de la notion d'effet Kondo connu pour un effet à une impureté : il signifie ici présence d'une anomalie de basse énergie due aux corrélations dans la densité électronique au niveau de Fermi. Son origine exacte reste à élucider théoriquement.

Dans cette perspective, la concentration d'ions magnétiques x ($\%Tm^{2+}$) est calculée à partir de l'aimantation à saturation et de la constante de Curie à basse température. Le fait que nous obtenons approximativement les mêmes concentrations d'ions divalents que par les mesures de C à haute température est une bonne confirmation de notre hypothèse.

L'existence des deux configurations du thulium est aussi démontrée par les mesures magnétiques dans le système $(TmSe)_x(YSe)_{1-x}$ ¹⁵. Là, le thulium est étudié dans la limite d'un ion isolé dans une matrice non magnétique de même paramètre de maille que $TmSe$. D'après la constante de réseau, le thulium est toujours dans un état de valence proche de 2,8 dans toute la gamme de concentrations ($0 < x \leq 1$). La constante de Curie à température ambiante suggère une valence proche de 2,3 pour $x = 1\%$ et 5% de thulium. A basse température, la constante de Curie et l'aimantation sont aussi mises sous la forme d'une superposition des états $2+$ (magnétique) et $3+$ (non magnétique).

Les mesures de résistivité^{16,15} dans le système dilué $Tm_xY_{1-x}Se$ confirment l'idée d'un effet Kondo du aux configurations magnétiques du thulium. Dans la limite diluée ($0,3\% < x < 25\%$), la résistivité est caractérisée par un minimum de ρ et une remontée logarithmique à basse température ; la pente $d\rho/d\ln T$ est proportionnelle à la concentration de thulium dans cette gamme de concentration. En augmentant la concentration de thulium, la résistivité varie graduellement d'un comportement Kondo au comportement du $TmSe$ stoechiométrique¹⁶.

Les expériences sous pression confirment qu'il n'y a aucun lien entre paramètre de réseau et susceptibilité magnétiques puisque, pour une variation de 7 % du paramètre de réseau dans 8 Kbar⁴⁰ soit une variation de 12 % du pourcentage de valence, aucune variation de la susceptibilité magnétique n'est décelée¹⁴. Si on prend cette dernière détermination comme mesure de la valence, on aboutit à la conclusion que le pourcentage est peu dépendant de la pression tandis que les corrélations (T_K) en dépendent fortement : le paradoxe semble être qu'expérimentalement les effets sont analogues à ceux observés pour une terre rare ionique résonante, c'est-à-dire une grande variation de la température de Kondo et aucune modification du moment à saturation.

Nous voudrions commenter finalement les limitations du modèle lui-même. Physiquement, un modèle hétérogène statique dans $TmSe$ est plausible en présence des défauts ou des lacunes de thulium, qui pour-

raient stabiliser une configuration en présence d'une autre configuration plus stable. Cependant, dans le $\text{Tm}_{1,0}\text{Se}$ stoechiométrique, les sites de thulium sont cristallographiquement équivalents et on voit difficilement pourquoi un mélange statique d'ions Tm^{2+} et Tm^{3+} se produirait.

D'autre part, si on extrapole le comportement de $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ à la limite d'une impureté isolée nous retrouvons toujours l'existence des deux configurations du thulium sur un même et unique site. Cette expérience nous suggère donc une fluctuation de la valence sur chaque site plutôt qu'un mélange statique.

Comme nous l'avons déjà remarqué, la résistivité de TmSe à $T=0$ atteint des valeurs trop fortes à la stoechiométrie pour pouvoir être expliquées par un simple effet Kondo des Tm^{2+} . Récemment, un modèle de JULLIEN et al³⁴ pour des réseaux Kondo semble expliquer cette forte remontée de résistivité²⁹ quand le nombre d'électrons de conduction est égal au nombre d'impuretés magnétiques et suggère l'existence d'un nouvel état en dessous de T_N , où les électrons sont fortement localisés. A $T=0$, le système serait isolant mais il deviendrait conducteur en présence d'un champ magnétique.

En conclusion,

nos résultats nous ont permis une bonne caractérisation du diagramme de phases magnétiques de TmSe , initialement reporté par OTT et al²⁴. La transition antiferromagnétique en champ nul est caractérisée par un pic de susceptibilité à T_N . En dessous de T_N , en champs faibles, nous avons apporté des évidences de l'existence de domaines magnétiques et de l'hystérésis qui leur est associé. La transition métamagnétique est caractérisée par le saut d'aimantation à H_c . Nous avons appliqué un modèle de champ moléculaire en supposant uniquement des interactions entre premiers et deuxièmes voisins, pour rendre compte des valeurs de T_N , θ et H_c et nous avons calculé les paramètres d'échange correspondants. Nous avons introduit aussi une température caractéristique T_K pour expliquer la transition métamagnétique sous pression.

Nous avons expliqué qualitativement et quantitativement nos résultats de susceptibilité et d'aimantation dans un modèle hétérogène en apparence, qui implique la coexistence des deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} dans la région paramagnétique ($T > T_N$). Cet effet existe non seulement dans les échantillons avec des lacunes de thulium mais aussi dans TmSe stoechiométrique et dans la limite à une impureté Tm isolée.

Nous croyons que ce modèle contient une grande partie de la réalité physique puisqu'il décrit correctement les propriétés magnétiques du système. Cependant nous ne sommes pas arrivés à trancher définitivement entre l'existence de deux configurations simultanées dans le même composé ou d'une fluctuation temporelle sur un même site.

Références chapitre 1

- 1 - IANDELLI A., Rend. Acca. Sci. Fis. Mat. Napoli 37, 160 (1964)
IANDELLI A. and PALENZONA, Colloq. Int. Cent. Natl. Rech. Sci. 1,
397 (1967).
- 2 - BUCHER E., ANDRES K., DI SALVO F.J., MAITA J.P., GOSSARD A.C.,
COOPER A.S., and HULL G.W., Jr., Phys. Rev. B 11, 500 (1975).
- 3 - COOPER B.R. and VOGT O., Phys. Rev. B 1, 1218 (1970).
- 4 - LEA K.R., LEASK M.J.M., and WOLFF W.P., J. Phys. Chem. Solids 23,
1381 (1962).
- 5 - BIRGENEAU R.J., BUCHER E., PASSELL L. and TUBERFIELD K.C., Phys.
Rev. B 4, 718 (1971).
- 6 - OTT H.R., LÜTHI B., and WANG P.S.,
dans référence (13), p. 289.
- 7 - HUANG C.Y. and SUGAWARA K., J. Low Temp. Physics 28, 229 (1977).
- 8 - TRIPLET B.B., MAHMUD Y., DIXON N.S., HANNA S.S., and HOLTZBERG F.,
Phys. Letters 67A, 151 (1978).
- 9 - LOEWENHAUPT M. and HOLLAND-MORITZ E., J. Magn. Magn. Materials 9,
50 (1978).
- 10 - JONES E.D., Colloque C.N.R.S. n° 180 (Les éléments des terres rares),
Paris-Grenoble, Mai 1969, p. 495.
- 11 - CAMPAGNA M., BUCHER E. WERTHEIM G.K., BUCHANAN D.N.E., and LONGINOTTI
L.D., Phys. Rev. Letters 32, 885 (1974).
- 12 - TRIPLET B.B., DIXON N.S., MAHMUD Y., and HANNA S.S., A.I.P. Conference
Proc. N° 38 (ed. G.J. Perlow) p. 118.
- 13 - Proceedings of the International Conference on "VALENCE INSTABILITIES
AND RELATED NARROW BAND PHENOMENA" ; edited by R.D. PARKS ; Plenum,
New York (1977)

- 14 - CHOUTEAU G., HOLTZBERG F., PEÑA O., PENNEY T., and TOURNIER R.
dans référence (32) (1978).
- 15 - BERGER A., HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., MIGNOT J.M., PENNEY T.,
PEÑA O., and TOURNIER R., dans référence (32) (1978).
- 16 - HOLTZBERG F., PENNEY T., and TOURNIER R., dans référence (32) (1978).
- 17 - BATLOGG B., OTT H.R., KALDIS E., THÖNI W., and WACHTER P., à paraître
dans Phys. Rev. B.
- 17.b - JAYARAMAN A., SINGH A.K., CHATTERJEE A., and USHA DEVI S., Phys. Rev.
B. 9, 2513 (1974).
- 17.c - PENNEY T., and MELCHER R.L., Journal de Physique C4, 275 (1976).
- 18 - CHOUTEAU G., HOLTZBERG F., MIGNOT J.M., PEÑA O., and TOURNIER R.,
dans référence (13), p. 483.
- 19 - BJERRUM MØLLER H., SHAPIRO S.M., and BIRGENEAU R.J., Phys. Rev.
Letters 39, 1021 (1977).
- 20 - Sujet de la thèse de Mlle Françoise LAPIERRE (Université de Grenoble).
- 21 - BERGER A., BUCHER E., HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., PENNEY T.,
and TOURNIER R., dans référence (13), p. 491.
- 22 - HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., PENNEY T., and TOURNIER R.,
dans référence (13), p. 495.
- 23 - HOLTZBERG F., LASJAUNIAS J.C., MIGNOT J.M., RAVEX A., and VANDORPE M.,
dans référence (13), p. 487.
- 24 - OTT H.R., ANDRES K., and BUCHER E., A.I.P. Conf. Proc. 24, 40
(1974).
- 25 - OTT H.R., BATLOGG B., KALDIS E., and WACHTER P., J. Appl. Phys. 49,
2118 (1978).
- 26 - GUERTIN R.P., FONER S., and MISSELL F.P., Phys. Rev. Letters 37,
529 (1976).
MISSILL F.P., FONER S., and GUERTIN R.P., dans ref. (13), p. 275.

- 27 - SHAPIRO S.M., MØLLER H.B., AXE J.D., BIRGENEAU R.J., and BUCHER E.,
J. Appl. Phys. 49, 2101 (1978).
- 28 - WALSH W.M. Jr., ANDRES K., RUPP L.W. Jr., and LONGINOTTI L.D.,
dans référence (13), p. 499
- 29 - HAEN P., LAPIERRE F., MIGNOT J.M., TOURNIER R., and HOLTZBERG F.,
à paraître.
- 30 - BATLOGG B., KALDIS E., and OTT H.R., Physics Letters 62A, 270 (1977).
- 31 - TOURNIER R. and HOLTZBERG F., dans référence (13), p. 303.
- 32 - Proceedings du Colloque International du C.N.R.S. "PHYSIQUE DES
TERRES RARES A L'ETAT METALLIQUE" St.-Pierre de Chartreuse (France),
Septembre 1978. A paraître dans "Journal de Physique".
- 33 - LETHUILLIER P. and HAEN P., Phys. Rev. Letters 35, 1391 (1975).
- 34 - JULLIEN R., PFEUTY P., FIELDS J.N., and DONIACH S., dans référence
(32), (1978);
- 35 - SURYANARAYANAN R., GÜNTHERODT G., FREEOUF J.L., and HOLTZBERG F.,
Phys. Rev. B 12, 4215 (1975).
- 36 - WERTHEIM G.K. and CRECELIUS G., Phys. Rev. Letters 40, 813 (1978).
- 37 - BENOIT A., RIBAUT M., and FLOUQUET J., à paraître.
- 38 - BERTON A., CHAUSSY J., CHOUTEAU G., CORNUT B., PEYRARD J., and
TOURNIER R., dans référence (13) p. 471.
- 39 - SMART J.S., Effective Field Theories of Magnetism (Saunders, Phila-
delphia 1966).
- 40 - VETTER C., FLOUQUET J., MIGNOT J.M., and HOLTZBERG F., à paraître.
- 41 - JACOBS I.S. and LAWRENCE P.E., Phys. Rev. 164, 866 (1967).

42 - KOEHLER W.C., à paraître.

43 - COEY J.M.D., GHATAK S.K., AVIGNON M., and HOLTZBERG F., Phys. Rev. B 14, 3744 (1976).

44 - VARMA C.M., Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).

CHAPITRE 2 : EFFETS D'ENVIRONNEMENT
DANS LES COMPOSES DE SAMARIUM

2.1. INTRODUCTION

2.1.1. Rappel des propriétés de SmS

A pression nulle SmS est semiconducteur, l'ion de samarium ($4f^6$) est divalent dans un état fondamental 7F_0 non magnétique ($L = 3, S = 3, J = L - S = 0$). Sous une pression de 6,5 kbar^{1,2,3}, SmS présente une transition du premier ordre à température ambiante ; le volume¹ diminue brutalement de 10 % mais la structure cristalline NaCl reste inchangée (fig. 2.1) ; SmS devient métallique, sa résistivité⁴ à 4,2 K diminue d'un facteur 10^5 (encadré, fig. 2.2). La phase semiconductrice présente une couleur noire, tandis que, à l'état métallique, SmS est doré.

Après l'effondrement, la constante de réseau est de 5,70 Å, ce qui ne correspond pas au 5,97 Å du $Sm^{2+}S$ ni à la valeur attendue pour $Sm^{3+}S$ ($a_0 \approx 5,62$ Å) ; ceci suggère que l'état de valence du samarium après la transition est un état intermédiaire entre l'état divalent et l'état trivalent.

Des mesures de susceptibilité³ montrent une transition magnétique (fig. 2.3), mais l'état intermédiaire reste non-magnétique : la susceptibilité est indépendante de la température en dessous de 40 K (fig. 2.4). Cette susceptibilité constante ne correspond pas au comportement magnétique attendu pour une configuration Sm^{3+} ($4f^5, J = 5/2$, état fondamental $^6H_{5/2}$), comme c'est le cas des composés $SmPd_3$ ou Sm_2In_3 montrés dans la figure 2.4 où une divergence à basse température et un ordre magnétique sont évidents.

La chaleur spécifique⁴ du SmS sous pression présente une contribution électronique très importante ($\gamma = 145$ mJ/mole K^2 ; fig. 2.5), caractéristique d'un comportement métallique. Le terme γ augmente d'un facteur 10 à 15 au cours de la transition. La résistivité⁴ dans la phase métallique augmente fortement en dessous de 50 K (fig. 2.2) et un comportement Kondo n'est pas exclu.

Un comportement Kondo analogue à celui-ci a été trouvé dans les couches minces de SmS métallique⁵. La résistivité augmente quand la température diminue, avec une variation en $\log T$ entre 15 et 40 K, suivie

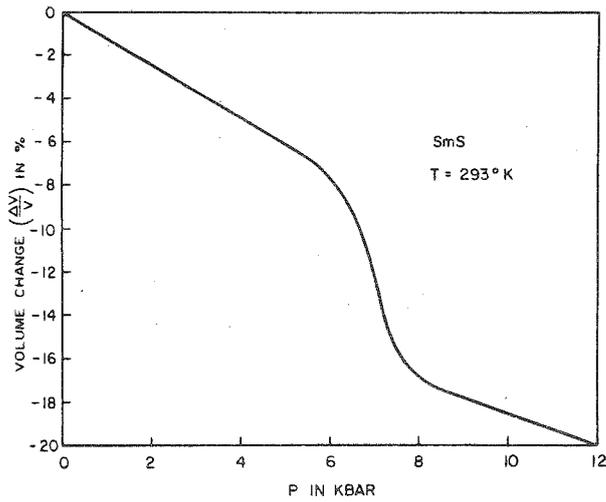


Fig. 2.1.

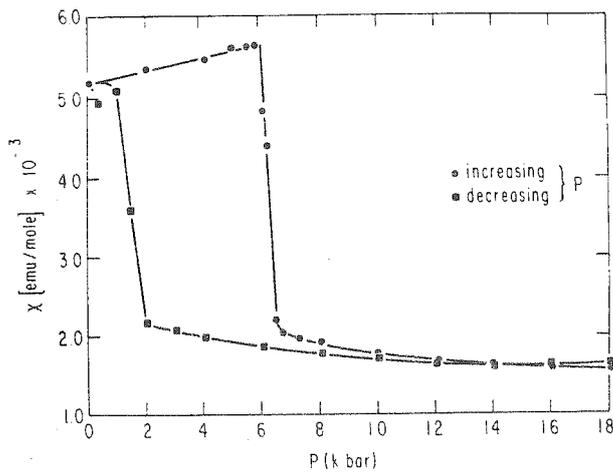


Fig. 2.3.

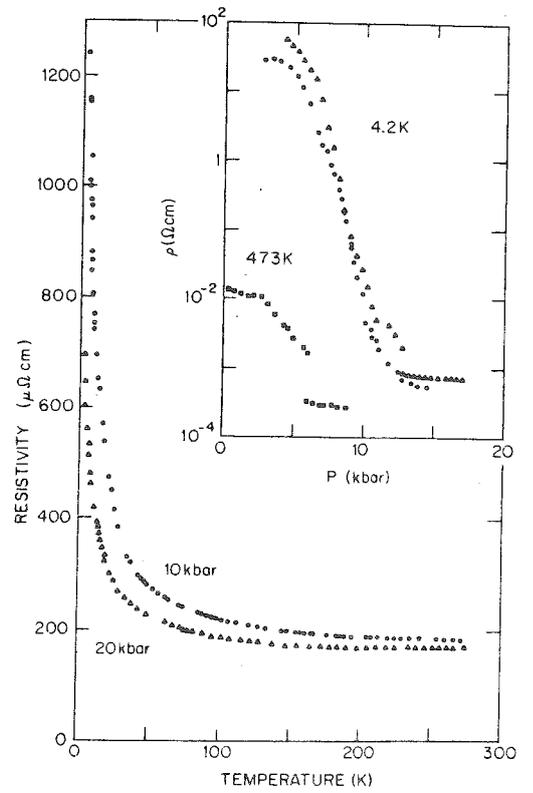


Fig. 2.2.

Fig. 2.1. : Variation du volume de SmS (en poudre) en fonction de la pression, à température ambiante (d'après la référence 1).

Fig. 2.2. : Résistivité de SmS métallique en fonction de la température. L'encart montre la résistivité en fonction de la pression, pour deux températures différentes (d'après la référence 4).

Fig. 2.3. : Susceptibilité de SmS en fonction de la pression, à température ambiante (d'après la référence 3).

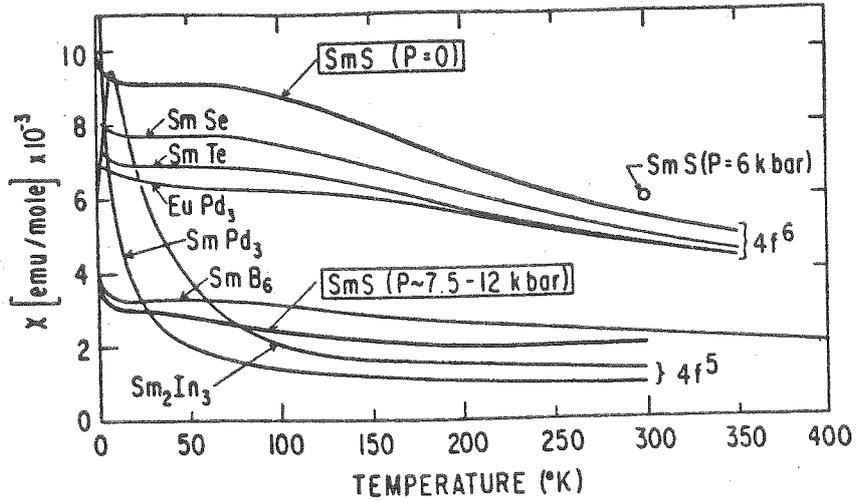


Fig. 2.4. : Susceptibilité de SmS en fonction de la température, à $P = 0$ (samarium divalent) et à $P \sim 7.5 - 12$ Kbar (phase de valence intermédiaire), comparée avec d'autres composés de terres rares (d'après la référence 3).

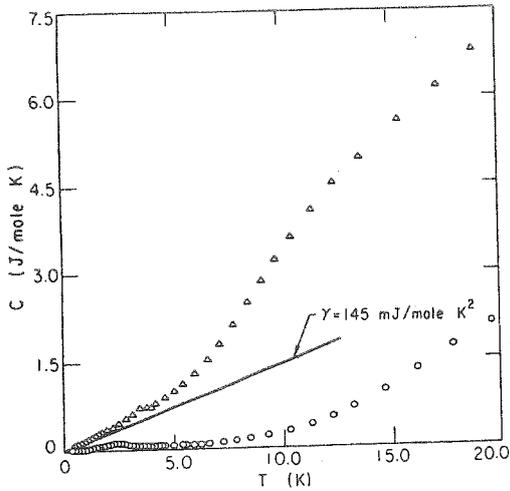


Fig. 2.5.

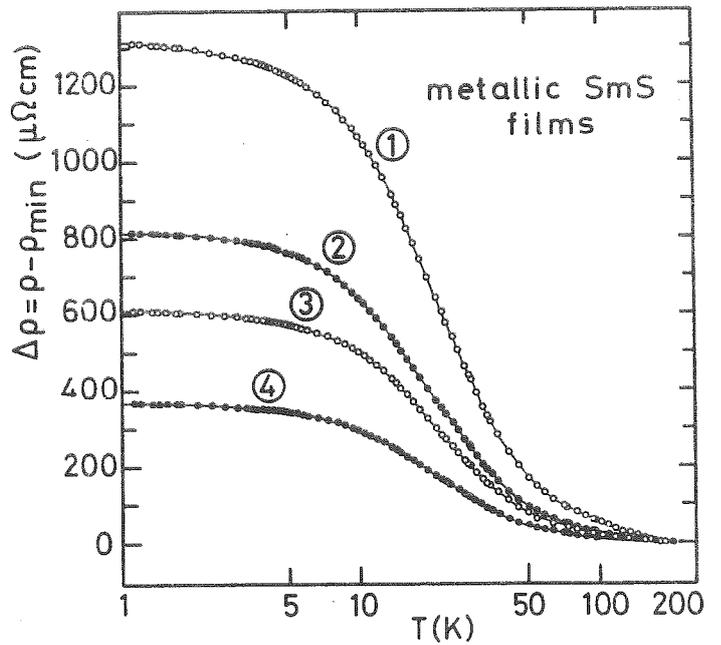


Fig. 2.6.

Fig. 2.5. : Chaleur spécifique de SmS à $P = 0$ (O) et à $P \sim 15$ Kbar (Δ) (d'après la référence 4).

Fig. 2.6. : Résistivité magnétique $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(T_{min})$ des couches minces de SmS métallique en fonction de $\text{Log } T$ (d'après la référence 5).

d'un comportement en T^2 entre 1 et 10 K (fig. 2.6).

Des mesures du paramètre de maille et de la résistivité sous pression^{1,7} effectuées sur les autres monochalcogénures de samarium, SmSe et SmTe, montrent une transition continue semiconducteur-métal. La résistivité varie de sept ordres de grandeur pour une pression de 40 à 60 kbar (fig. 2.7). Le volume diminue de façon continue, mais très importante, ce qui indique un changement de valence de Sm^{2+} vers l'état trivalent.

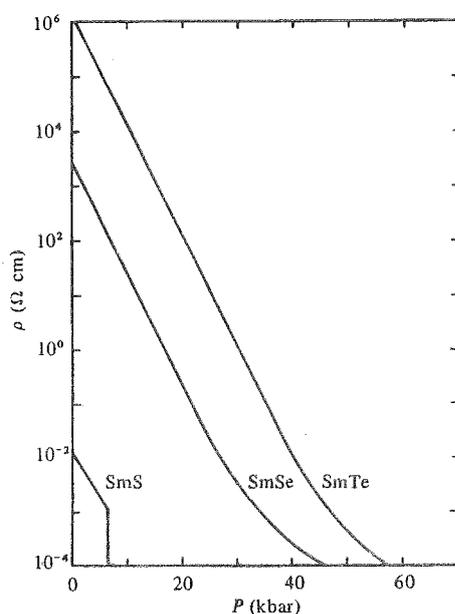


Fig. 2.7. : Résistivité des trois monochalcogénures de samarium en fonction de la pression (d'après la référence 7).

2.1.2. Les alliages $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}^{3+}_x\text{S}$

La substitution du Sm^{2+}S par des sulfures de terres rares trivalentes Ln^{3+}S permet également d'obtenir la phase effondrée du samarium, à pression atmosphérique et à température ambiante. Cette méthode présente des avantages puisqu'on élimine les appareillages de mise sous pression. On obtient les sulfures dans toute la gamme de composition, tout en conservant la même structure cristalline du type NaCl. Etant donné que la taille de l'ion Ln^{3+} est beaucoup plus petite que celle de l'ion divalent Sm^{2+} , la substitution de celui-ci par la terre rare trivalente a pour effet de diminuer le paramètre de maille de l'alliage. Cette contraction s'écarte d'une loi linéaire entre les valeurs du Sm^{2+}S ($a_0 = 5,97 \text{ \AA}$) et

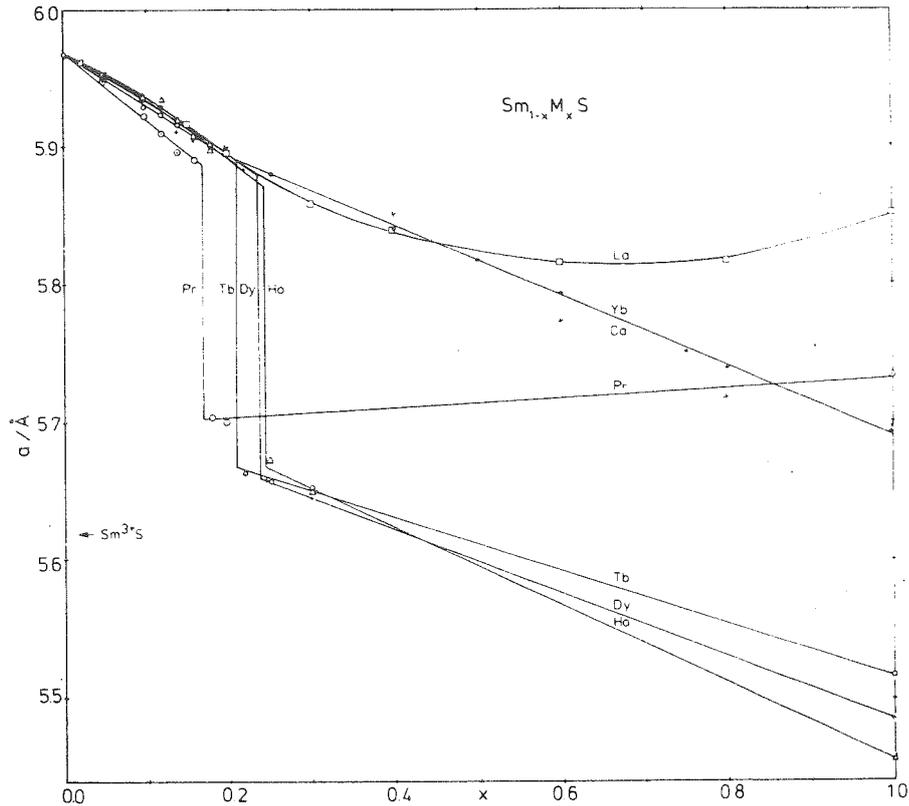


Fig. 2.8. : Variation du paramètre de maille avec la concentration x , dans les alliages $Sm_{1-x}M_xS$, $M = Ca^{2+}$, Yb^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} (d'après la référence 8).

$Ln^{3+}S$ et présente, en général, un effondrement du réseau et une transition du premier ordre. Quelques exemples sont montrés dans la figure 2.8 (ref. 8).

La substitution de SmS par GdS ^{9,10} ($a_0 = 5,563 \text{ Å}$) a été une des premières applications de cette méthode.

A température ambiante, le réseau s'effondre à $x = 15 \%$ Gd ; pour $x > 16 \%$, le paramètre a_0 diminue linéairement jusqu'à la valeur de GdS . Dans la gamme $16\% < x < 27\%$ Gd, une transition est possible quand on abaisse la température.

Une étude systématique du paramètre a_0 faite par JAYARAMAN et al⁹, en fonction de T , est montrée sur la fig. 2.9. En dessous de $x = 15\%$, le volume se contracte normalement quand on diminue la température. Dans la région $16\% < x < 27\%$, une transition du premier ordre est observée ; l'échantillon -doré à l'ambiante- se dilate, explose et devient noir à basse température. A 30% de gadolinium, le volume augmente quand on diminue T , mais la transition n'est plus de premier ordre. A partir de $x > 40\%$, le réseau se contracte normalement.

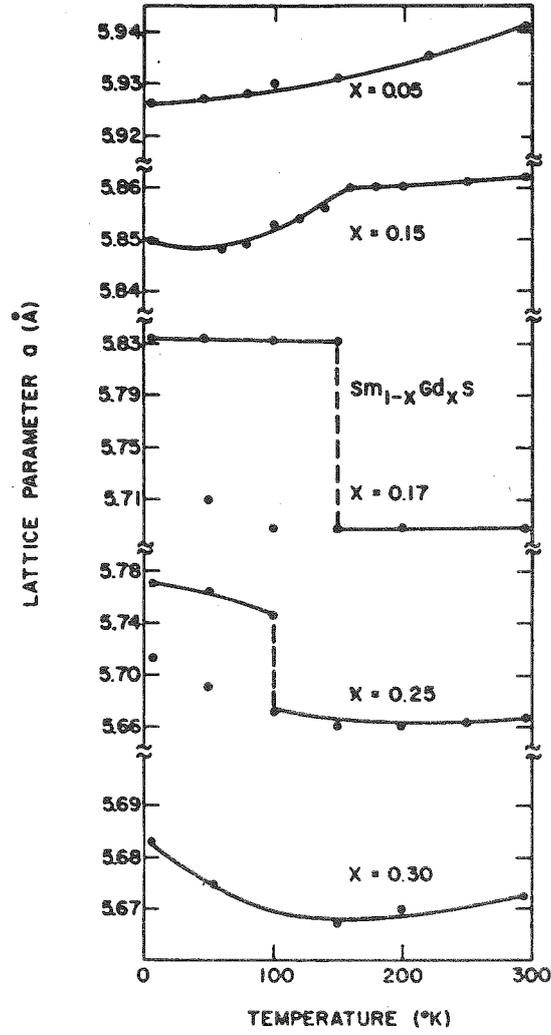


Fig. 2.9. : Evolution du paramètre de maille avec la température dans le système $Sm_{1-x}Gd_xS$ (d'après la référence 9).

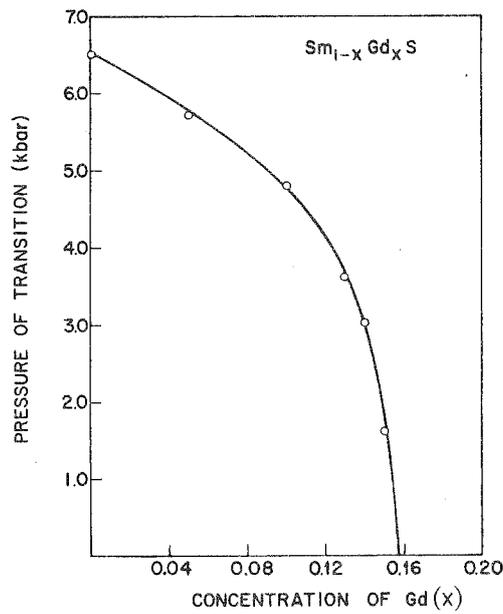


Fig. 2.10. : Variation de la pression critique de transition dans le système $Sm_{1-x}Gd_xS$, en fonction de la concentration x (d'après la référence 9).

A température ambiante, dans la région semiconductrice ($x < 15 \%$), une transition semiconducteur-métal est toujours possible sous l'effet de la pression, exactement comme SmS. La pression extérieure critique -qui correspond au passage de la couleur noire (phase semiconductrice) à la couleur dorée (phase métallique)- diminue quand la concentration en Gd augmente (fig. 2.10) ; à partir de $x = 16 \%$, le réseau est déjà effondré à température ambiante et pression nulle.

Ces résultats démontrent donc que, dans un alliage de ce type, la substitution d'un ion Sm divalent par un ion lanthanide trivalent est qualitativement équivalente à l'application d'une pression extérieure.

La connaissance des valeurs a_0 dans les cas divalent (Sm^{2+}S) et trivalent (Sm^{3+}S , Ln^{3+}S) permettra de déterminer, à partir du paramètre de maille de l'alliage, l'état de valence du samarium. En général, les valeurs a_0 de l'alliage sont intermédiaires entre les valeurs a_0 des états de valence entière ; ceci suggère pour le samarium un état de valence intermédiaire qui peut varier en fonction de la composition de l'alliage, de la pression ou de la température.

2.1.3. Fluctuations de valence dans SmS. Intérêt de notre étude

SmS et plusieurs systèmes associés ont été amplement étudiés expérimentalement et théoriquement depuis plusieurs années (voir, par exemple, les Proceedings des Conférences de Rochester (1976)⁶ et Saint-Pierre-de-Chartreuse (1978)¹¹ et l'article de revue de VARMA (1976)¹²). Deux expériences sont spécialement à remarquer : l'étude du spectre Mössbauer et les expériences de photoémission de rayons-X (XPS), faites sur SmS, SmS sous pression et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$.

Le temps caractéristique d'une expérience Mössbauer est de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-7} sec ; les mesures de COEY et al¹³ dans la phase effondrée du SmS montrent une seule ligne Mössbauer correspondant à une valence homogène du samarium. Par contre, les résultats XPS de CAMPAGNA et al¹⁴ et POLLAK et al¹⁵ montrent distinctement les deux configurations du samarium présentes dans ce composé, le temps de mesure d'une expérience XPS étant de l'ordre de 10^{-17} sec.

Ces deux résultats montrent que SmS "doré" (soit SmS sous pression ou $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la phase effondrée) est un système homogène ; la valence du samarium pourrait fluctuer dans chaque site avec des temps de fluctuations de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-15} sec. Une distribution statique des

ions Sm^{2+} et Sm^{3+} ou une fluctuation lente entre ces deux configurations sont vraisemblablement exclues dans la phase sous pression.

La valeur moyenne de la valence est, toutefois, déterminée sans ambiguïté ; on calcule¹³ approximativement la même proportion 2+/3+ par des mesures de Mössbauer, de XPS ou simplement par la mesure du paramètre de maille.

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets d'environnement dans la phase non-effondrée du SmS. La substitution du samarium par un lanthanide trivalent ou la substitution du soufre par As ou P dans des proportions faibles (concentrations x inférieures à 10 %), fait changer l'environnement local de chaque atome de samarium. Dans ces conditions, des mécanismes extrinsèques au système, tels que les défauts, les lacunes ou la pression, peuvent provoquer la transition locale des atomes de samarium d'un état divalent ($P = 0, x = 0$) à un état trivalent.

Dans SmS pur, par exemple, la pression critique dépend de l'histoire de l'échantillon et des contraintes et des défauts créés par un cyclage en température¹⁶. Les inhomogénéités qui apparaissent après plusieurs transitions explosives de la phase noire à la phase dorée font augmenter la pression critique de chacun des morceaux de SmS qui en résulte.

Les alliages $(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x)\text{S}$ et $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)\text{S}$ présentent un comportement cristallographique similaire au système $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{S}$ discuté auparavant. Un certain nombre d'anomalies à basse température sont présentes dans les propriétés de transport et propriétés magnétiques. En plus des impuretés "accidentelles" d'autres terres magnétiques présentes dans l'alliage, ces anomalies pourraient provenir de l'existence d'une faible quantité d'ions Sm^{3+} .

Par substitution du soufre par l'arsenic ou le phosphore dans les systèmes $(\text{Sm}^{2+}\text{S}-\text{Sm}^{3+}\text{As})$ ¹⁰ et $(\text{Sm}^{2+}\text{S}-\text{Sm}^{3+}\text{P})$ ¹⁷, il est possible d'obtenir un effondrement du réseau dû à la conversion des Sm^{2+} en Sm^{3+} . Quand la concentration en arsenic atteint 5 %, la maille s'effondre ; le volume diminue de 10 % mais la symétrie reste cubique face centrée. Notre attention a été attirée par le fait que le paramètre de maille à concentrations faibles ($x < 5 \%$ As) diminue continuellement mais très rapidement, avant

de s'écrouler.

Les propriétés de transport et chaleur spécifique dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ont été décrites¹⁸ par un modèle de densité d'états d'un alliage homogène, à partir de 10 % d'arsenic. Dans la phase non-effondrée, semiconductrice, les effets d'environnement local existent et il ne sera pas possible d'appliquer un tel modèle pour des concentrations faibles.

Les deux configurations possibles du samarium sont fondamentalement différentes. L'une, Sm^{2+} , est non-magnétique, avec un singulet fondamental $J = 0$; l'autre, Sm^{3+} , est magnétique, avec un doublet Γ_7 comme fondamental¹⁹. De ce fait, il doit être possible, en principe, de séparer les contributions de chacune des deux configurations si le système est dans un mélange hétérogène, mais la forte susceptibilité Van Vleck du Sm^{2+} et le faible moment magnétique du Sm^{3+} ($\sim 0,3 \mu_B/\text{Sm}^{3+}$) rendent cette opération très délicate.

Pour situer le problème, nous allons faire un rappel des paramètres cristallins de chacun des systèmes étudiés, ce qui permettra de connaître la valence moyenne du samarium. Les propriétés de transport (résistivité et constante de Hall) nous permettront de déterminer exactement les anomalies magnétiques et la concentration d'impuretés Sm^{3+} dans une matrice de samarium divalent ; elles nous permettront aussi de connaître le degré de localisation des électrons libérés au cours de la transition locale $\text{Sm}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + e^-$. Finalement, nous utiliserons les mesures magnétiques (susceptibilité et aimantation) pour déterminer le moment magnétique de ces impuretés et calculer, en même temps, leur concentration dans l'alliage.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus en collaboration avec deux groupes : le groupe d'IBM, New York (Drs. HOLTZBERG, PENNEY, et VON MOLNAR) qui nous a fourni les cristaux de SmS , $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ et $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$; ils ont aussi mesuré les paramètres de maille et les propriétés de transport dans ces systèmes. Le groupe de l'E.R. 155 de l'ENSEGP de Grenoble (Drs. FRUCHART et SENATEUR) a fabriqué les cristaux de SmS et $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$, tout en faisant l'étude cristallographique correspondante.

2.2. SmS ET SES ALLIAGES AVEC LaS ET YS

2.2.1. Paramètre de maille et valence

a) Rappel

La variation du paramètre de maille avec la concentration x dans des solutions solides $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}^{10}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{20}$ est montrée dans la figure 2.11. Dans les deux systèmes, l'évolution de la constante de réseau s'écarte sensiblement de la loi de Vegard entre Sm^{2+}S ($a_0 = 5,97 \text{ \AA}$) et Ln^{3+}S ($a_0 = 5,855$ pour La^{3+}S et $a_0 = 5,49 \text{ \AA}$ pour Y^{3+}S).

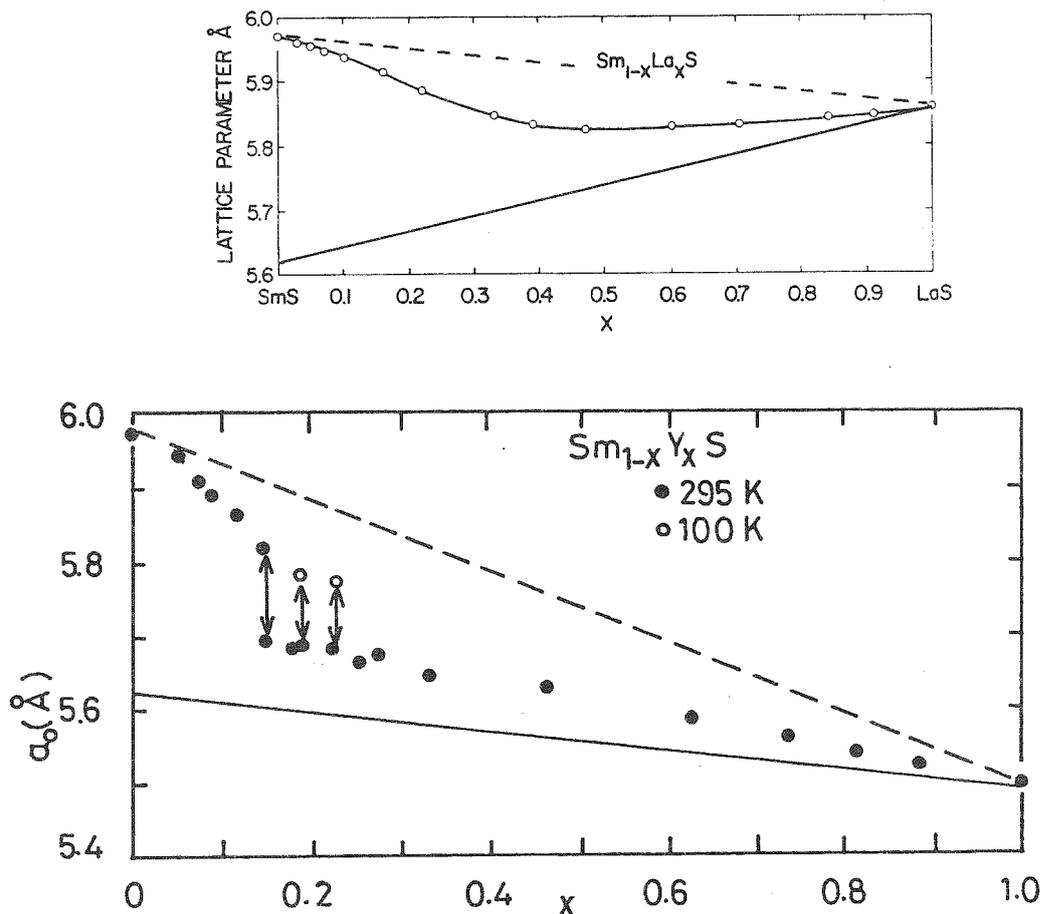


Fig. 2.11. : Paramètre de maille des systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ (a) et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ (b), en fonction de la concentration x (d'après les références 10 et 20). Les droites continues correspondent au samarium toujours trivalent ; les droites pointillées correspondent au samarium divalent substitué par le lanthanide trivalent.

Du fait que les paramètres cristallins de LaS et SmS sont sensiblement les mêmes, la variation de $a_0 = f(x)$ est continue ; il n'y a pas d'effondrement du réseau, comme c'était le cas dans $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{S}$; la pression chimique due à la substitution du samarium par le lanthane est donc inférieure à la pression critique de 6,5 kbar qui fait transiter l'ion Sm dans le sulfure de samarium.

Dans le deuxième système, le paramètre de YS est beaucoup plus petit que celui de SmS et on observe une variation discontinue de $a_0 = f(x)$ pour une concentration critique de $x \sim 15\%$ Y à T ambiante. A cette concentration, a_0 diminue de 5,82 Å à 5,69 Å, soit 7 % de diminution du volume.

Dans $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, pour des concentrations inférieures à 15 % Y, les échantillons sont de couleur noire et ils se contractent normalement quand on diminue la température. Dans la région $15 < x < 27\%$, les échantillons sont dorés à la température ambiante ; au cours du refroidissement, le réseau croît brusquement et les cristaux deviennent noirs ; cette transition est réversible, explosive²⁰ et ne présente pas d'hystérésis importante. Sur la figure 2.12 a) nous montrons les résultats de TAO et HOLTZBERG²⁰ sur l'évolution de la maille avec la température pour deux échantillons de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la région critique $0,15 < x < 0,27$ (indiquée par les flèches, fig. 2.11 b)).

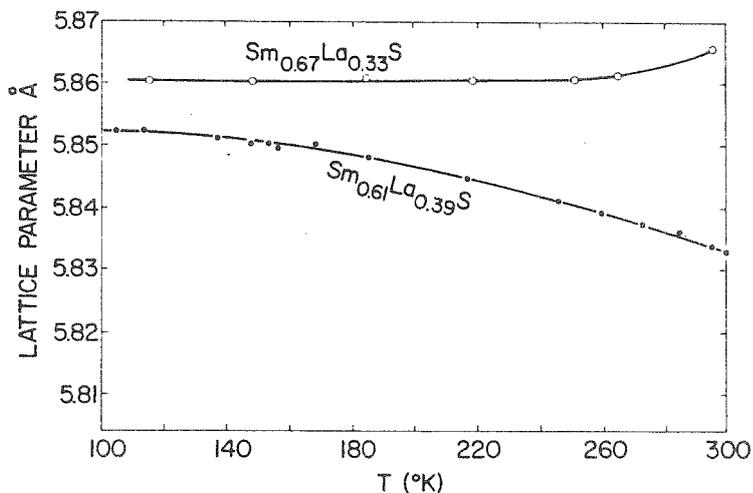
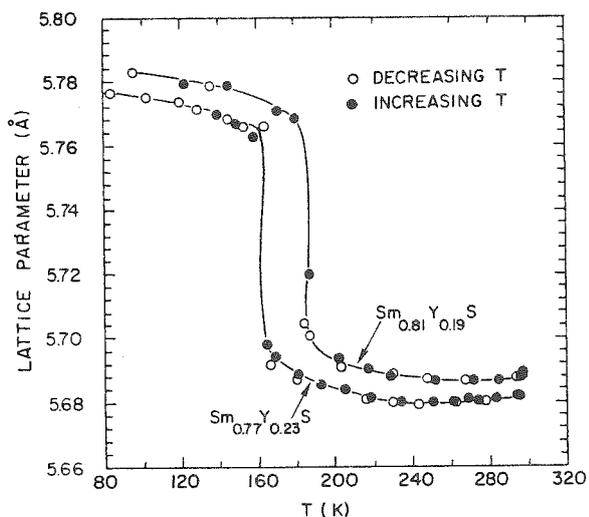


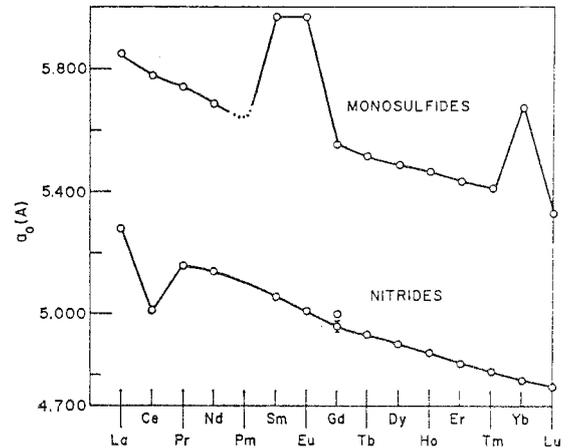
Fig. 2.12. : Paramètre de maille en fonction de T pour quelques échantillons de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ (a) et $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ (b) situés près de la région critique (d'après les références 10 et 20).

Ces effets sont retrouvés dans le système $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}^{10}$, mais d'une façon moins prononcée (figure 2.12 b)). Le paramètre de maille pour $x = 33\%$ La se contracte normalement quand on abaisse la température, tandis que celui de l'échantillon $\text{Sm}_{0,61}\text{La}_{0,39}\text{S}$ se dilate, indiquant une évolution d'un état moins divalent vers un état plus divalent.

b) Estimation de la valence

Les paramètres de maille pour les sulfures de terres rares sont donnés sur la fig. 2.13. A l'exception du Sm, Eu et Yb, tous les autres lanthanides se présentent comme des ions trivalents. Par interpolation entre le NdS et le GdS, on trouve la valeur hypothétique de Sm^{3+}S , $a_0 \approx 5,62 \text{ \AA}$.

Fig. 2.13. : Paramètre de maille des sulfures de terres rares (d'après la référence 21).



On supposera que le samarium est divalent dans SmS , avec un paramètre de maille de $5,97 \text{ \AA}^*$. Aussi, on suppose que le lanthane et l'yttrium restent trivalents dans toute la solution solide.

Nous avons évalué la valence $v = 2 + \epsilon$ à partir de la relation^{10,15}

$$\epsilon(x) = \frac{a_2 - a_0}{a_2 - a_3},$$

* Si on considère, par contre, que l'Eu est exactement divalent dans EuS et que l'on calcule -par la même interpolation décrite ci-dessus- le paramètre de l'ion trivalent dans Eu^{3+}S , la différence Δa correspondra à la valeur d'une "unité de valence". Cette différence, évaluée à $0,38 \text{ \AA}$, permet de calculer un paramètre pour Sm^{2+}S de $6,00 \text{ \AA}$, au lieu de sa valeur expérimentale de $5,97 \text{ \AA}$. Le samarium aura, dans ce cas, une valence de $2,08$.

où $a_2(x) = a(\text{Sm}^{2+}\text{S}) - x[a(\text{Sm}^{2+}\text{S}) - a(\text{Ln}^{3+}\text{S})]$ est la droite pointillée de la fig. 2.11 qui représente le samarium divalent dans l'alliage.

$a_3(x) = a(\text{Sm}^{3+}\text{S}) - x[a(\text{Sm}^{3+}\text{S}) - a(\text{Ln}^{3+}\text{S})]$ est la droite continue de la fig. 2.11 qui représente le samarium trivalent dans l'alliage.

$a_0(x)$ est la constante de réseau expérimentale de l'alliage

avec :

$$\begin{aligned} a(\text{Sm}^{2+}\text{S}) &= 5,97 \text{ \AA} \\ a(\text{Sm}^{3+}\text{S}) &= 5,62 \text{ \AA} \\ a(\text{Y}^{3+}\text{S}) &= 5,495 \text{ \AA} \\ a(\text{La}^{3+}\text{S}) &= 5,855 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Notre estimation de la valence pour ces deux systèmes est portée sur la fig. 2.14.

Le changement de valence avec la température peut être calculé

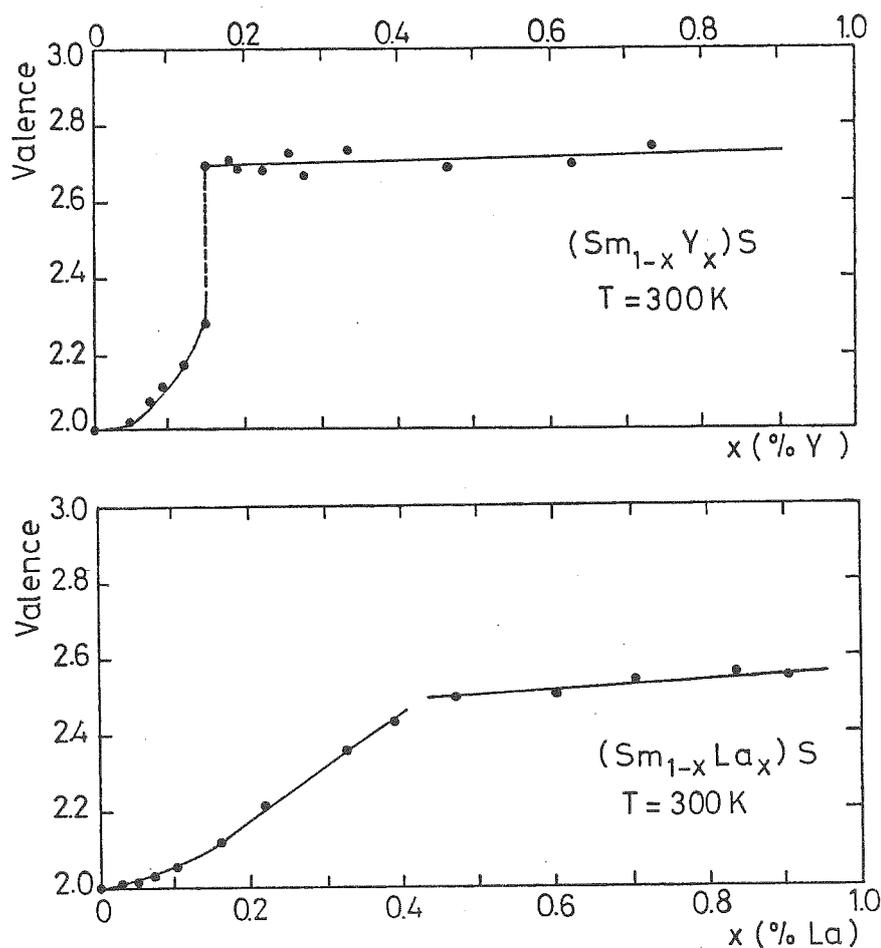


Fig. 2.14. : Estimation de la valence du samarium dans les systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ dans un modèle de sphères rigides⁽¹⁵⁾. Les valeurs expérimentales du paramètre cristallin sont celles de la figure 2.11.

par la même méthode.

$$\epsilon_x(T) = \frac{a_2(x) - a_0(T)}{a_2(x) - a_3(x)} \text{ pour un } x \text{ donné ;}$$

$a_0(T)$ est l'évolution du paramètre de maille avec la température (on suppose, en première approximation, que les constantes de Sm^{2+} , Sm^{3+} , Y^{3+} et La^{3+} ne varient pas avec T^*). Sur la fig. 2.15 sont représentés les alliages de la figure 2.12.

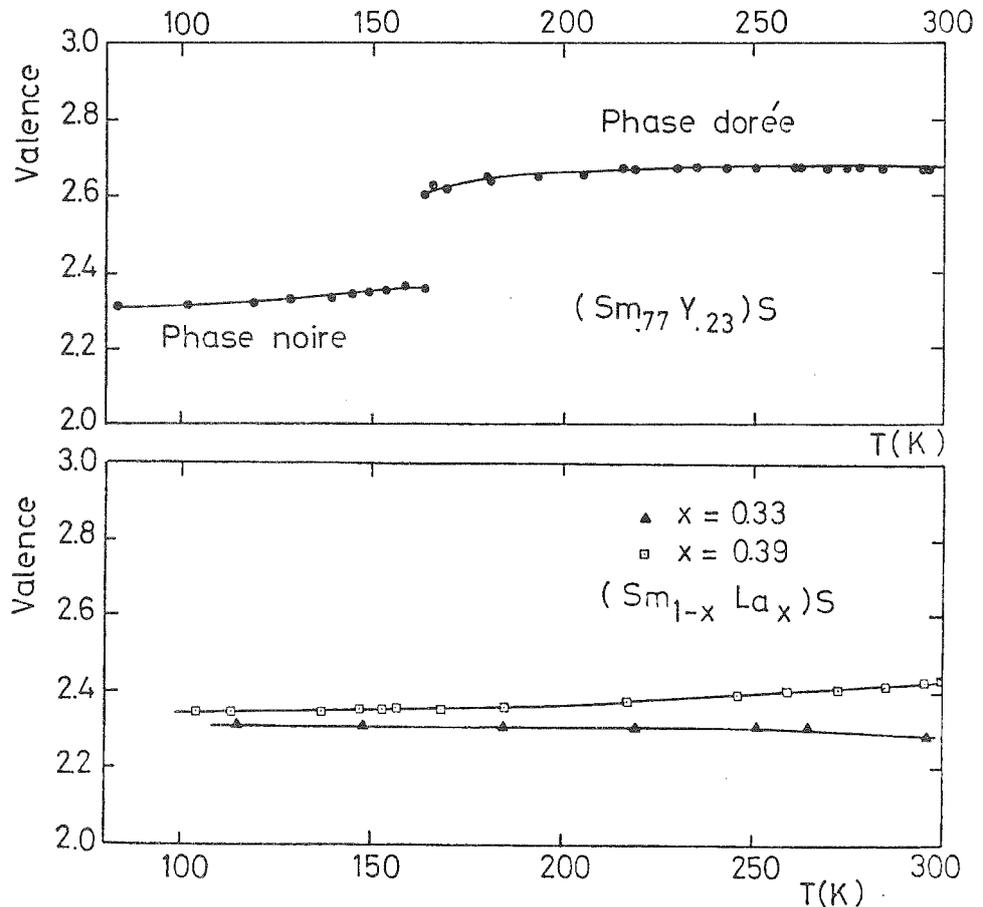


Fig. 2.15. : Evolution de la valence du samarium en fonction de la température, d'après les courbes $a_0 = f(T)$ de la figure 2.12.

* En effet, une variation de 0,2 % a été estimée¹⁵ entre 300 et 100 K.

2.2.2. Propriétés de transport

Les propriétés de transport et les propriétés magnétiques des chalcogénures des terres rares anormales sont fortement liées à la présence d'un niveau $4f^6$ très proche de la bande de conduction $5d-6s$. Sous l'effet de la pression le niveau $4f$ de l'ion de terre rare s'approche de la bande $d^{22,23}$. A l'état métallique, le niveau $4f$ est hybridisé avec la bande de conduction, dans un état $4f^5d$; des électrons $4f$ passent à la bande de conduction et la valence de l'ion de la terre rare augmente. La présence d'un niveau $4f$ proche du niveau de Fermi peut donner lieu à des interactions d'échange $f-d$ et éventuellement à un effet de type Kondo.

Dans les alliages $Sm_{1-x}La_xS$ et $Sm_{1-x}Y_xS$ la pression chimique est responsable de la diminution du gap entre les niveaux f et d ; YS et LaS étant des bons métaux, le nombre des porteurs ne sera pas modifié essentiellement par les électrons d du samarium. Ces raisons font d'eux des systèmes appropriés à l'étude des propriétés de transport.

a) Rappel des résultats sur $(Sm_{1-x}Y_x)S^{24}$

YS est un métal trivalent, avec une résistivité linéaire en température et une constante de Hall R_H indépendante de T . Dans le métal pur, chaque atome d'yttrium apporte un seul électron à la bande de conduction ; dans la symétrie cubique face centrée, il y aura donc 4 électrons par cellule unitaire de volume a_0^3 , d'où la densité électronique de $4/a_0^3 = 2,4 \times 10^{22}$ [electr./cm³]. Ce résultat est confirmé par la concentration de porteurs N_H calculée à partir de la constante de Hall ;

$$N_H = - \frac{1}{R_H e} = 2,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ pour } YS \text{ et } 2,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ pour } LaS.$$

Dans $Sm_{1-x}Y_xS$ non-effondrée ($x < 15\%$), la résistivité et la constante de Hall sont dues aux porteurs du YS dilués dans SmS . PENNEY et HOLTZBERG²⁴ ont montré que la concentration des porteurs est due seulement à l'introduction des électrons de conduction de l'yttrium. Dans la phase noire, ils proposent un modèle à une bande où le niveau de Fermi E_F reste au-dessus de l'état lié virtuel de la configuration f du samarium, et ne coupe que la bande d de l'yttrium. Etant donné que dans les propriétés de transport interviennent seulement les électrons à une distance $k_B T$ du niveau de Fermi, seuls les électrons d de l'yttrium peuvent contribuer à la résistivité ρ et à la densité des porteurs N_H .

Dans $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ métallique ($x > 15\%$), il y a une contraction brusque du réseau et le niveau de Fermi rentre dans l'état lié virtuel formé par le mélange du niveau 4f avec la bande de conduction.

La figure 2.16 représente schématiquement le modèle de densité d'états proposé par PENNEY et HOLTZBERG pour SmS (à $P = 0$), pour $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la phase noire semiconductrice et pour $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la phase dorée métallique.

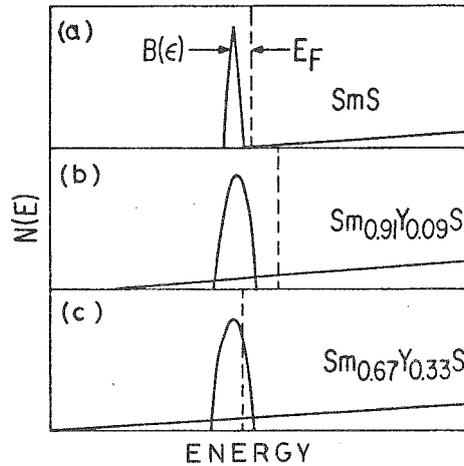


Fig. 2.16. : Densité d'états proposée par PENNEY et HOLTZBERG⁽²⁴⁾ pour (a) SmS , (b) $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ noir et (c) $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ doré.

b) Résultats sur $(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x)\text{S}$

i) résistivité totale

Les figures 2.17 et 2.18 montrent nos résultats²⁵ de résistivité dans $(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x)\text{S}$, surtout dans la région diluée. On observe l'existence d'un minimum de ρ en fonction de T pour $0 \leq x < 20\%$ La, suivi d'une remontée de $\rho(T)$ à basse température. La position du minimum reste sensiblement la même quand la concentration varie. Si la concentration x en lanthane diminue, le nombre d'électrons de conduction diminue et la résistivité augmente.

Nous avons porté la remontée de $\rho(T)$ dans un diagramme $\rho = f(\ln T)$ (figure 2.19). Pour les faibles concentrations, la résistivité est assez bien décrite par un comportement logarithmique de type Kondo sur une décade de températures. Nous avons supposé que ce comportement reste vala-

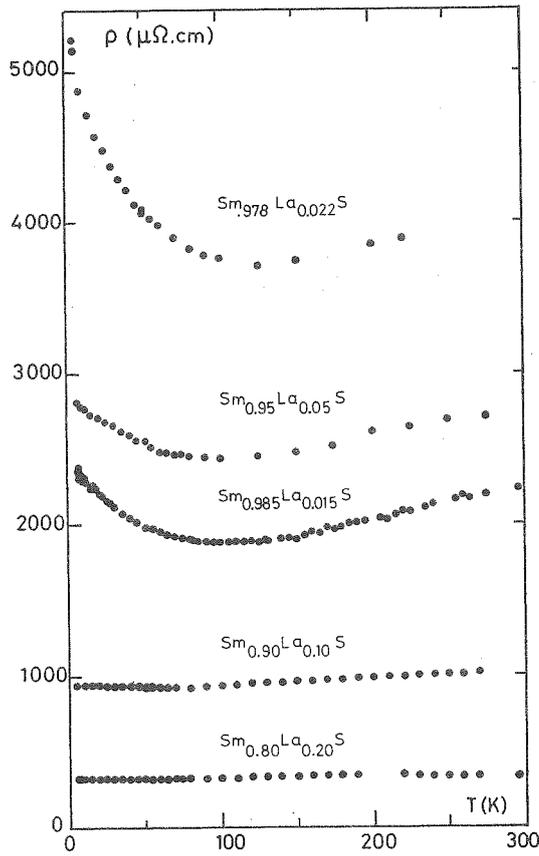


Fig. 2.17:

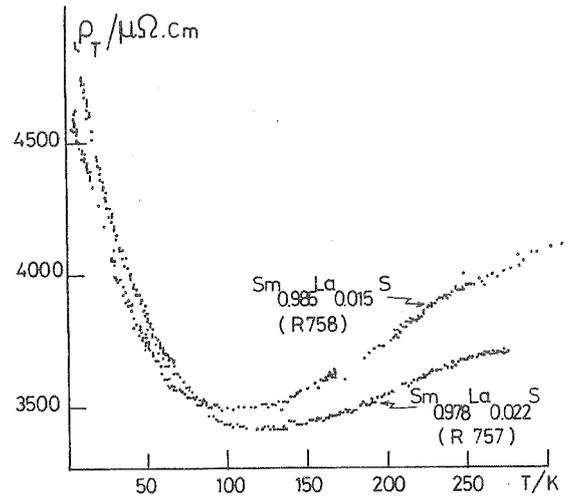


Fig. 2.18 :

Résistivité totale du $(Sm_{1-x}La_x)S$.

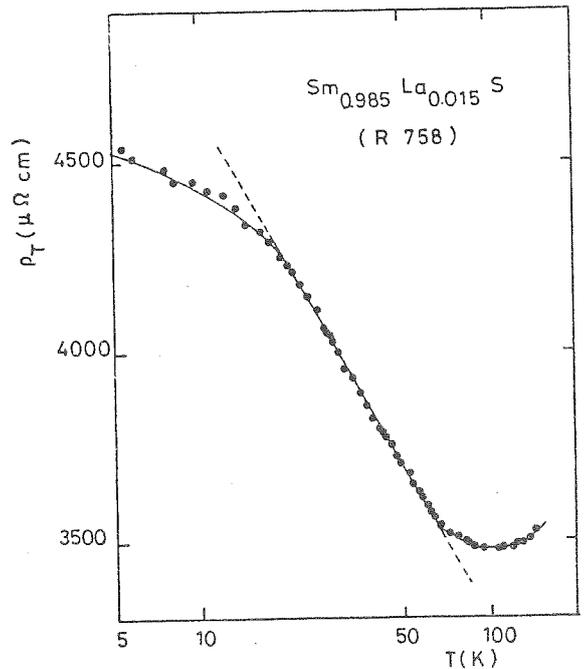
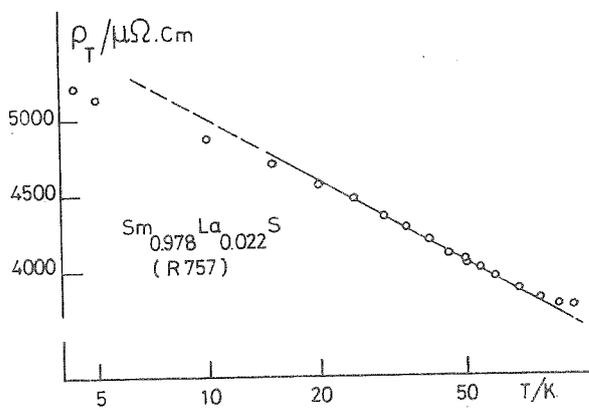


Fig. 2.19. : Résistivité des alliages dilués dans un diagramme $\rho = f(\ln T)$.
La droite correspond à un comportement Kondo de la résistivité.

ble jusqu'à 300 K, et nous avons soustrait cette résistivité Kondo de la courbe $\rho = \rho(T)$ totale. La résistivité ainsi obtenue est la résistivité du réseau (figure 2.20) qui présente l'allure d'une fonction de Bloch-Grüneisen et nous permettra de calculer la contribution des électrons de conduction.

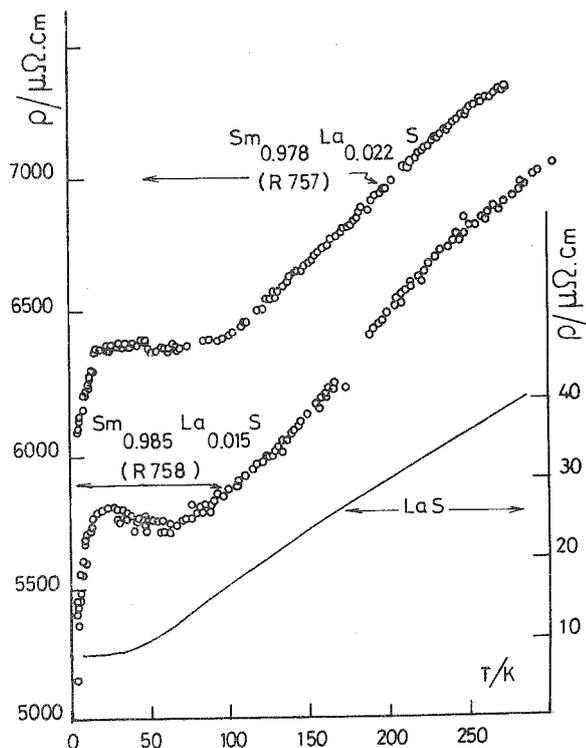


Fig. 2.20. : Résistivité du réseau dans deux alliages dilués $(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x)\text{S}$; ces courbes correspondent à la différence entre la résistivité totale (figures 2.17 et 2.18) et la résistivité Kondo (figure 2.19). Résistivité de LaS.

ii) Résistivité du réseau

La résistivité totale sera décrite par une relation du type

$$\rho = \rho_0 + \beta G\left(\frac{T}{\theta}\right) + \alpha \ln T ,$$

où le premier terme est la résistivité résiduelle, le deuxième est la résistivité du réseau et le dernier terme est la dépendance logarithmique ($\alpha < 0$) responsable de la remontée à basse température.

La conductivité du réseau est proportionnelle au nombre de porteurs. Si on admet que, dans le composé LaS, le lanthane fournit un électron de conduction par atome, on pourra calculer la quantité de porteurs à partir du terme linéaire en T de la résistivité.

Sur la figure 2.20 sont représentées la résistivité de LaS et la résistivité du réseau pour deux échantillons de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$. La pente de la résistivité à haute température est inversement proportionnelle au nombre d'électrons de conduction z . Le facteur de proportionnalité entre les conductivités correspond approximativement à la concentration en lanthane. On calcule $z = 2\%$ et $2,4\%$ pour $\text{Sm}_{98,5}\text{La}_{1,5}\text{S}$ et $\text{Sm}_{97,8}\text{La}_{2,2}\text{S}$ respectivement : les électrons de conduction sont fournis par les atomes de lanthane.

Cette conclusion a été retrouvée par la mesure de la constante de Hall R_H . Dans la région diluée, R_H est indépendante de T (fig. 2.21 b)) et on peut calculer les densités de Hall $N_H = 1,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $N_H = 3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ce qui correspond à une concentration de porteurs de 1% et 2% par mole de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ pour les alliages $x = 2,2\%$ et 5% , respectivement. La concentration électronique est de l'ordre de la concentration nominale en lanthane.

Dans ce système nous retrouvons donc les résultats de PENNEY et al²⁴ sur $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$, c'est-à-dire, le nombre de porteurs qui contribuent à la densité de Hall et à la résistivité à haute température est dû uniquement aux électrons apportés par le lanthane trivalent.

iii) Résistivité magnétique

Il reste à déterminer l'origine de la remontée logarithmique de la résistivité et de la résistivité résiduelle.

Dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sn}_3$ où l'état fondamental est un singulet, LETHUILLIER et HAEN²⁶ ont observé un effet Kondo dû à la proximité des états excités par rapport au fondamental non-magnétique. Cette hypothèse est à exclure dans SmS, où les niveaux excités de la configuration Sm^{2+} sont très loins en énergie²⁷ (plusieurs centaines de degrés) au-dessus du singulet fondamental.

Nous pourrions donc attribuer les anomalies dans la résistivité à la présence d'"impuretés" Kondo magnétiques. Ces impuretés pourraient être des atomes de samarium dans l'état trivalent (Sm^{3+}), dilués dans une matrice de samarium divalente.

Nous supposons, pour l'instant, que ces impuretés sont indépendantes ; la validité de cette approximation sera discutée au paragraphe 2.2.3. d).

Alors la résistivité résiduelle à $T = 0$ est donnée pour une résistivité de type Kondo²⁸ par la relation :

$$R_o = \frac{2m_o c}{\pi z N_e^2 \hbar \rho(E_F)} \cos^2 \delta_v ,$$

où c est la concentration d'impuretés magnétiques

Nz est le nombre de porteurs par mole

m_o est la masse effective de l'électron

δ_v est le déphasage du niveau 4f.

La densité d'états ρ(E_F) de la bande de conduction au niveau de Fermi est calculée dans un modèle d'électrons libres ; alors la résistivité résiduelle devient :

$$R_o \approx 1270 \times 10^{-6} \frac{c}{z} \cos^2 \delta_v (\Omega.cm). \quad (1)$$

Dans le cas des faibles concentrations en lanthane le niveau 4f reste loin du niveau de Fermi, alors $\cos^2 \delta_v \approx 1$.

Nous calculons le nombre d'impuretés magnétiques c (que nous attribuons entièrement aux Sm³⁺) à partir de la relation (1). On prendra z comme le nombre d'électrons de conduction fourni par le lanthane. Sur le tableau I nous avons porté la résistivité résiduelle (ρ à T = 4,2 K), la concentration de porteurs z (égale à la concentration en lanthane) et la concentration c de Sm³⁺ calculée par la relation (1).

Tableau I
Concentration d'impuretés Sm³⁺, calculée par la relation (1).

	Résistivité à 4 K (μΩcm)	z = concentration en lanthane	c = concentration de Sm ³⁺
(Sm _{98,5} La _{1,5})S	4600	1,5 %	1,3 %
(Sm _{97,8} La _{2,2})S	5300	2,2 %	2,6 %
(Sm ₉₅ La ₅)S	2900	5 %	4,2 %
(Sm ₉₀ La ₁₀)S	950	10 %	3,5 %
(Sm ₈₀ La ₂₀)S	300	20 %	2,8 %

La concentration de Sm³⁺ semble augmenter quand on ajoute du lanthane (x ≤ 5 %), ce qui est cohérent avec le fait que le paramètre de maille s'éloigne de la valeur du Sm²⁺. Pour les alliages à 10 et 20 %, l'approximation $\cos^2 \delta_v \approx 1$ ne sera plus valable et la concentration c calculée de (1) est sûrement plus faible que la concentration réelle.

c) Propriétés de transport dans SmS pur

La résistivité et l'effet Hall ont été mesurés par PENNEY²⁹ sur plusieurs échantillons de SmS pur, à pression ordinaire. Deux types de comportement sont possibles :

(1) Un comportement métallique, avec une constante de Hall qui varie peu avec la température, et une résistivité du type Kondo avec un minimum aux environs de 100 K et une remontée d'un facteur 2 ou 3 à basse température. C'est le cas présenté dans la figure 2.21.

(2) Un comportement semiconducteur, où la résistivité varie de plusieurs ordres de grandeurs et la constante de Hall dépend fortement de la température. Une énergie d'activation de l'ordre de 0,030 à 0,040 eV peut être déduite d'un diagramme $\ln \rho = f(1/T)$. C'est le cas présenté dans la figure 2.22.

La résistivité métallique est tout-à-fait similaire à la résistivité de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($x \lesssim 5\%$ La) (fig. 2.18), ce qui indiquerait la présence de Sm^{3+} dans une matrice Sm^{2+}S . En effet, d'après les mesures de Résonance Paramagnétique Electronique¹⁹ sur différents échantillons de SmS pur, un échantillon sur trois présentait un spectre de résonance due aux impuretés Sm^{3+} . La quantité de Sm^{3+} a été évaluée par WALSH et al¹⁹ entre 0,5 et 5 % et sa présence dans le cristal n'est pas une propriété intrinsèque du composé mais elle est fortement liée aux défauts cristallins. Nos mesures magnétiques²⁵ (qui seront présentées au paragraphe 2.2.3) ont aussi été effectuées sur SmS à pression nulle ; elles nous permettent de calculer une concentration de 1,2 à 3,3 % d'impuretés magnétiques Sm^{3+} . Par ailleurs, la résistivité métallique sur des couches minces de SmS^5 sous pression présente aussi une remontée à basse température qui a été attribuée à la présence de Sm^{3+} .

Dans l'état semiconducteur, l'énergie d'activation thermique est égale à la différence d'énergie entre le niveau 4f et le bas de la bande de conduction. Dans le cas de SmSe et SmTe, elle a été évaluée à 0,5 et 0,6 eV¹ respectivement, par des mesures de résistivité sous pression et par absorption optique. Cependant, dans SmS semiconducteur le gap

Fig. 2.21. : a) Résistivité en fonction de T d'un SmS métallique.
 b) Constante de Hall en fonction de T pour SmS métallique et l'alliage $\text{Sm}_{0.978}\text{La}_{0.022}\text{S}$.

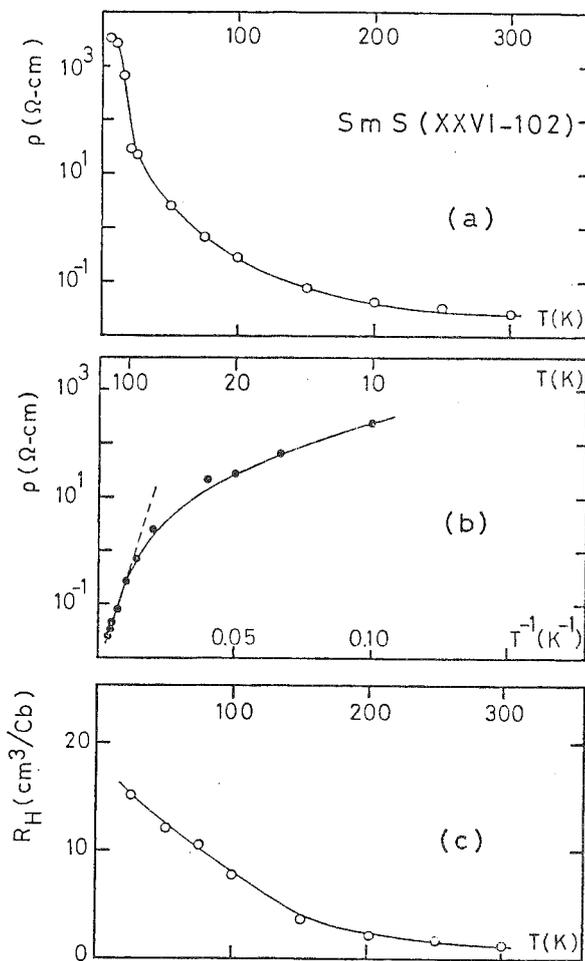
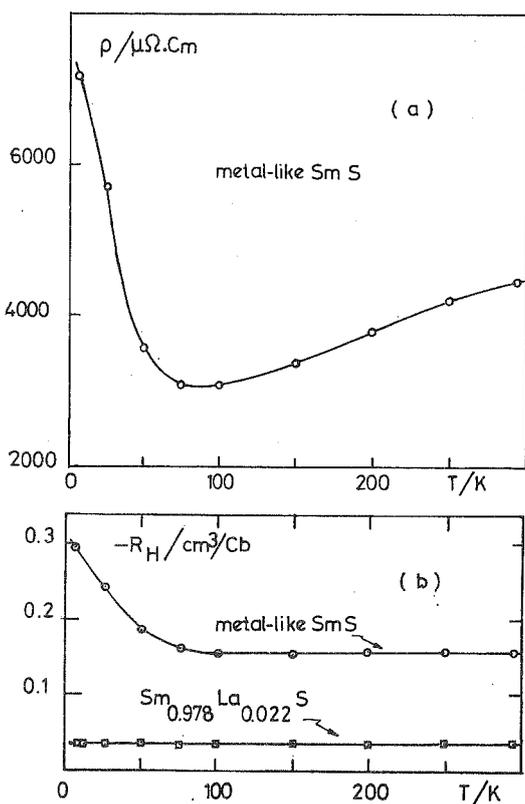


Fig. 2.22. : Propriétés de transport d'un SmS à caractère semiconducteur.
 a) $\rho = f(T)$.
 b) $\rho = f(1/T)$. La droite en pointillé correspond à une énergie d'activation de $\sim 0.03 \text{ eV}$.
 c) Constante de Hall en fonction de la température.

d'énergie déterminé par photoémission¹ $\sim 0,2$ eV est loin de la valeur 0,03 eV (fig. 2.22 b) ou 0,06 eV³⁰ déterminée à partir de la résistivité. Cette différence dans l'évaluation du gap dans SmS semiconducteur a été attribuée³¹ à une conductivité extrinsèque dans SmS due probablement aux lacunes de soufre.

Le tableau II donne des valeurs et des caractéristiques pour plusieurs échantillons de SmS pur, dont deux exemples sont montrés sur les fig. 2.21 et 2.22.

Finalement, il faut remarquer que ces résultats montrent pour la première fois que le samarium, en tant qu'impureté, peut donner l'effet Kondo, de la même façon que les impuretés de cérium, ytterbium ou praséodyme, connues depuis longtemps. Depuis, on a aussi retrouvé l'effet Kondo du samarium dans le système $(La_{1-x}Sm_x)Sn_3$ ³².

TABLEAU II

Propriétés de transport de quelques échantillons de SmS pur (d'après PENNEY²⁹)

	N° identification	T(K)	ρ (Ω cm)	$-R_H$ (cm^3/cb)	énergie d'activation
Résistivité métallique (type Kondo)	XXVI-58	298	$2,5 \times 10^{-3}$	0,105	—
		50	$1,4 \times 10^{-3}$	0,105	
		5	$1,6 \times 10^{-3}$	0,119	
	74-II-90	295	$5,39 \times 10^{-3}$	0,210	—
		100	$4,36 \times 10^{-3}$	0,230	
		5	$10,3 \times 10^{-3}$	0,390	
	74-II-92	295	$4,46 \times 10^{-3}$	0,157	—
		100	$3,08 \times 10^{-3}$	0,155	
		5	$7,16 \times 10^{-3}$	0,293	
type semiconducteur	XXVI-102	298	$2,57 \times 10^{-2}$	1,1	0,028 eV
		25	$2,12 \times 10^1$	14,9	
		5	$3,08 \times 10^3$		
	XXV - 98	298	$3,5 \times 10^{-2}$	0,72	0,042 eV
		25	$2,0 \times 10^3$	127	
	XXIV-100	294	$2,17 \times 10^{-2}$	0,69	0,042 eV
		25	$3,6 \times 10^3$	6780	

2.2.3. Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique des systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ a été amplement étudiée par TAO et HOLTZBERG,²⁰ TORRANCE et al³³ et MEHRAN et al³⁴ ; ses résultats seront rappelés au paragraphe a). Nos mesures ont été plutôt centrées sur l'origine des anomalies magnétiques qu'on trouve dans les propriétés de transport (cf. § 2.2.2.), la chaleur spécifique^{4,35} et les mesures de R.P.E.¹⁹ dans SmS pur ou ses alliages avec YS et LaS dilués ; nos résultats seront présentés aux paragraphes b), c) et d).

a) Susceptibilité Van Vleck du Sm^{2+} . Rappel

Le samarium divalent ($4f^6$) est dans un état $L = 3$, $S = 3$; l'interaction spin-orbite favorise un couplage antiparallèle entre \vec{L} et \vec{S} , $J = |L-S| = 0$. Son état fondamental sera donc un 7F_0 non-magnétique et les ions Sm^{2+} seront des ions de Van Vleck. Dans le sulfure de samarium, le premier état excité ($J = 1$) est à une distance de 415 K^{27} , ce qui correspond à une susceptibilité de Van Vleck de $7,22 \times 10^{-3}$ uem/mole. A haute température, la population des niveaux excités sera importante, tandis qu'à basse température il n'y aura que les états $J = 0$ et $J = 1$ peuplés. Les effets de mélange entre ces deux niveaux dus au champ magnétique donneront une susceptibilité Van Vleck³⁶ indépendante de la température

$$\chi_{\text{VV}} = 8N\mu_B^2/\Delta, \quad (1)$$

où Δ est la différence d'énergie entre les niveaux $J = 0$ et $J = 1$.

Expérimentalement χ_{VV} est déterminée par l'évolution de χ en fonction de T (les figures 2.24 et 2.25 montrent les résultats de TAO et HOLTZBERG²⁰ pour les systèmes $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$; la divergence à très basse température, $T < 20 \text{ K}$, est attribuée aux impuretés magnétiques donc elle n'est pas prise en compte dans la détermination de χ_{VV}).

Les valeurs de Δ sont calculées de la relation (1). Dans le cas du $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ³⁴, la figure 2.23 montre l'écart d'énergie Δ en fonction de la concentration x de lanthane. La diminution du paramètre Δ ($x < 3 \%$ La) par rapport au SmS est due aux interactions d'échange entre les ions Sm^{2+} . En tenant compte de ces interactions entre Sm^{2+} proches voisins, BIRGENEAU et al²⁷ ont décrit l'écart Δ comme

$$\Delta = \Delta_0 - 8 \sum_i Z_i J_i,$$

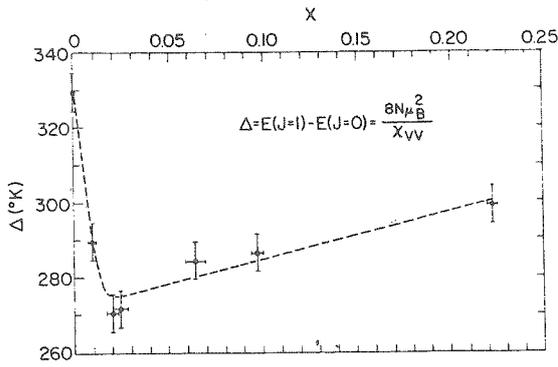


Fig. 2.23

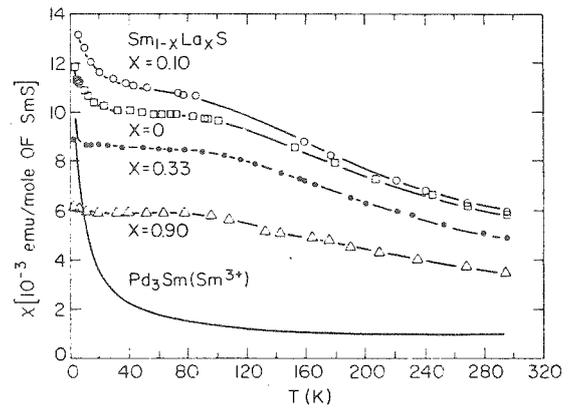


Fig. 2.24

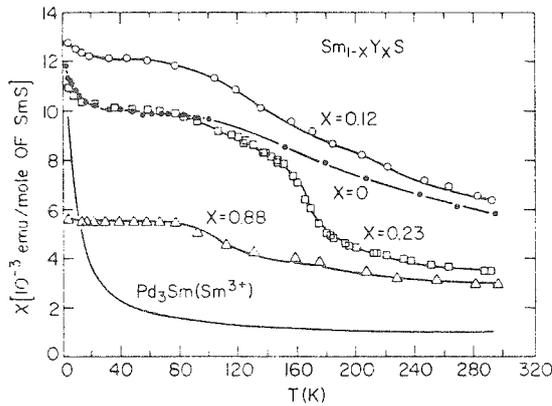


Fig. 2.25

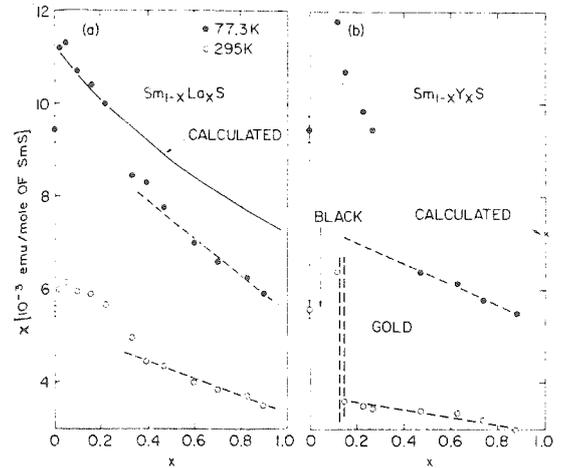


Fig. 2.26

Fig. 2.23. : Différence d'énergie entre les états $J = 0$ et $J = 1$, dans le système $Sm_{1-x}La_xS$, en fonction de la concentration x (d'après la référence 34).

Fig. 2.24. : Susceptibilité du système $Sm_{1-x}La_xS$ en fonction de la température, comparée à celle de SmS où Sm est divalent et à celle de $SmPd_3$ où Sm est trivalent (d'après la référence 20).

Fig. 2.25. : Susceptibilité du système $Sm_{1-x}Y_xS$ en fonction de la température, comparée à celle de SmS où Sm est divalent et à celle de $SmPd_3$ où Sm est trivalent (d'après la référence 20).

Fig. 2.26. : Susceptibilité des systèmes $Sm_{1-x}La_xS$ et $Sm_{1-x}Y_xS$ en fonction de la composition x , à 300 K et 77 K (d'après la référence 20).

où Δ_0 est l'écart dû au couplage spin-orbite dans SmS, Z_i est le nombre de Sm^{2+} proches voisins dans un réseau c.f.c. et J_i est l'interaction d'échange entre samarium.

L'interaction J_i est doublée de valeur par l'addition du La en faibles concentrations ($x < 3\%$), puis elle reste constante²⁷. Cette augmentation de l'échange pourra être attribuée alors à la présence des électrons de conduction apportés par le lanthane trivalent³⁴. Les susceptibilités des systèmes²⁰ $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ sont reportées sur les fig. 2.24 et 2.25. Le comportement magnétique du samarium trivalent dans SmPd_3 est aussi reporté. Les résultats suivants sont à noter :

- La susceptibilité à température ambiante de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ dans la phase effondrée ($x \geq 23\%$) est intermédiaire entre le samarium trivalent ($\text{Sm}^{3+}\text{Pd}_3$) et le divalent (Sm^{2+}S).

- Pour les concentrations $0,15 \leq x \leq 0,23$ Y, la susceptibilité présente un saut quand on diminue la température, due aux effets d'effondrement du réseau (cf. § 2.2.1). Le samarium passe d'un comportement proche du 3+ à un comportement proche du 2+.

- Le comportement de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ est similaire, ne présentant pas de sauts dans la susceptibilité (le réseau varie continuellement avec la concentration x). Pour $x \geq 33\%$, la susceptibilité présente un comportement moins divalent que SmS pur.

La susceptibilité²⁰ à température ambiante et à 77 K (où elle est presque indépendante de T) est portée en fonction de la concentration x du lanthane ou de l'yttrium (figure 2.26).

Pour des faibles concentrations, la présence du lanthane ou de l'yttrium fait augmenter l'interaction d'échange entre le réseau de Sm^{2+} , et la susceptibilité Van Vleck augmente. Une fois que cet effet est saturé (vers 3 % La), l'addition du lanthane diminue le nombre Z_i de proches voisins et fait augmenter l'écart d'énergie Δ ; la susceptibilité devra alors diminuer.

TAO et HOLTZBERG²⁰ ont tenu compte de ces deux effets (renforcement des interactions d'échange et la dilution du lanthane dans la matrice) pour décrire la susceptibilité de ces deux systèmes dans leurs phases semiconductrices. Cependant, l'origine magnétique de la divergence de χ à basse température restait encore à expliquer.

b) Aimantation

i) Aimantation en champs intenses ($0 \leq H \leq 150$ kOe)

Pour essayer de décrire les anomalies de susceptibilité du $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ à basse température, nous avons mesuré l'aimantation à 1,4 K sous champs magnétiques de 150 kOe et à très basse température (jusqu'à 70 mK) dans des champs de 3 kOe.

La fig. 2.27 montre des courbes typiques d'aimantation sous champs intenses, pour deux échantillons de SmS et deux alliages dilués $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$.

L'addition du lanthane en faibles quantités ($x < 7\%$) ne modifie pratiquement pas le comportement de l'aimantation. Cependant, la susceptibilité finale du $x = 0,03$ La est supérieure de $\sim 10\%$ à celle de SmS ainsi qu'on peut le voir sur la fig. 2.26. Pour des échantillons concentrés, la susceptibilité décroît sensiblement (fig. 2.28).

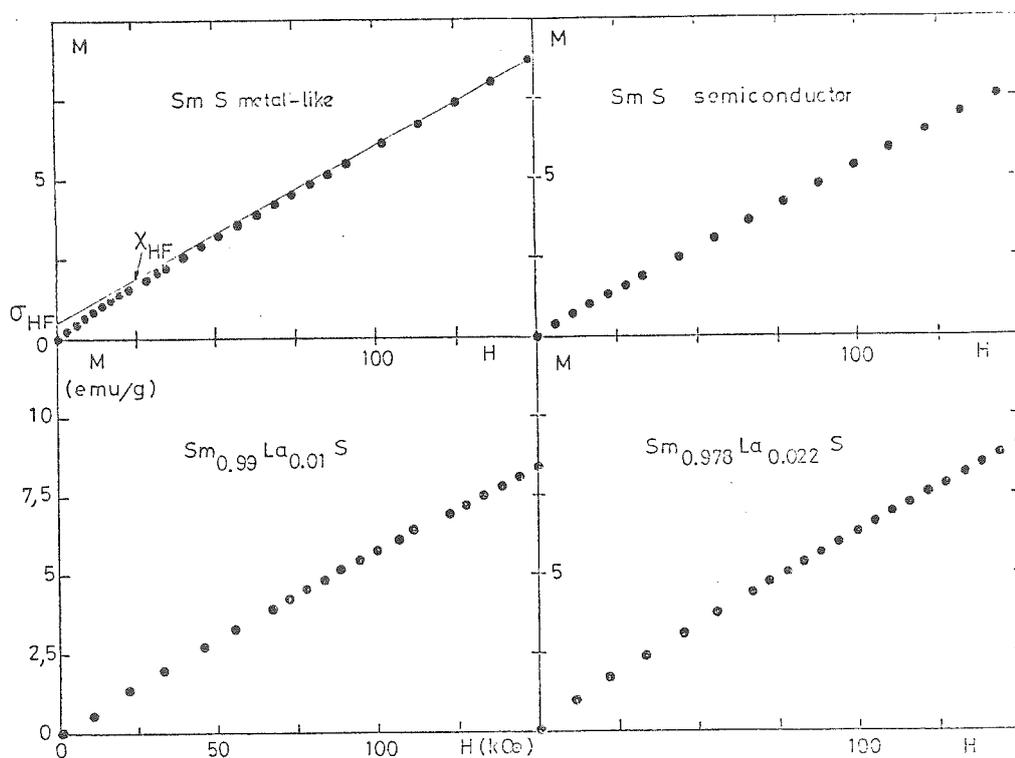


Fig. 2.27. : Courbes d'aimantation en champs intenses, à $T = 1.5$ K, pour différents échantillons de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ et SmS (l'aimantation à saturation σ_{HF} et la susceptibilité χ_{HF} sont définies dans le texte).

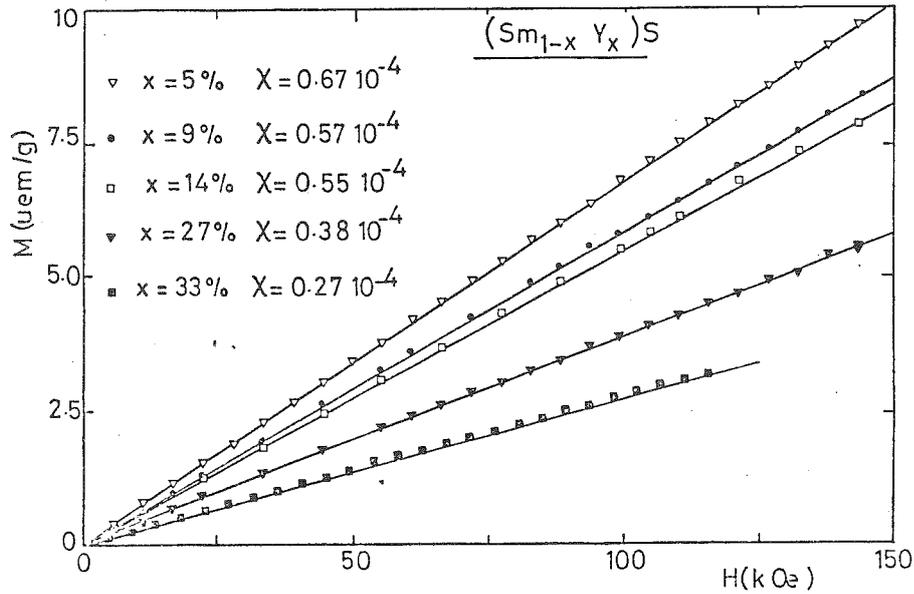


Fig. 2.28. : Courbes d'aimantation d'alliages $Sm_{1-x}Y_xS$ à champs intenses, à $T = 4.2$ K.

Sur toutes ces courbes, on note une saturation de l'aimantation à partir de 70 kOe, superposée à la forte susceptibilité Van Vleck du Sm^{2+} . La pente $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H > 70 \text{ kOe}} = \chi_{HF}$ s'extrapole à champ nul pour obtenir l'aimantation à saturation σ_{HF} ; cette aimantation contient la contribution des atomes magnétiques Sm^{3+} plus l'aimantation des impuretés d'autres terres rares accidentellement présentes dans l'alliage. Le moment ionique du Sm^{3+} étant très faible ($0,24 \mu_B$ pour le Γ_7), un fort champ magnétique est nécessaire pour le saturer.

ii) Aimantation en champs faibles et à très basse température

Les mesures d'aimantation à très basse température, jusqu'à 70 mK, permettent de séparer la contribution des impuretés fortement magnétiques. Quelques courbes obtenues à champs faibles sont montrées sur la fig. 2.29. Une saturation sensible de l'aimantation au-dessus de 1000 Oe permet de définir une pente $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H \sim 2 \text{ kOe}} = \chi_{LF}$ et une aimantation à saturation σ_{LF} à champs magnétiques faibles. Le comportement en température pour $x = 1\%$ et 3% de La est montré dans la fig. 2.30.

Dans les alliages $(Sm_{1-x}Y_x)S$ l'aimantation à saturation σ_{HF} est presque nulle (figure 2.28), l'aimantation étant linéaire en champ à 1,5 K. A 70 mK (fig. 2.29), une légère aimantation σ_{LF} apparaît, un ordre de grandeur plus faible que dans les alliages du lanthane. Ceci indique

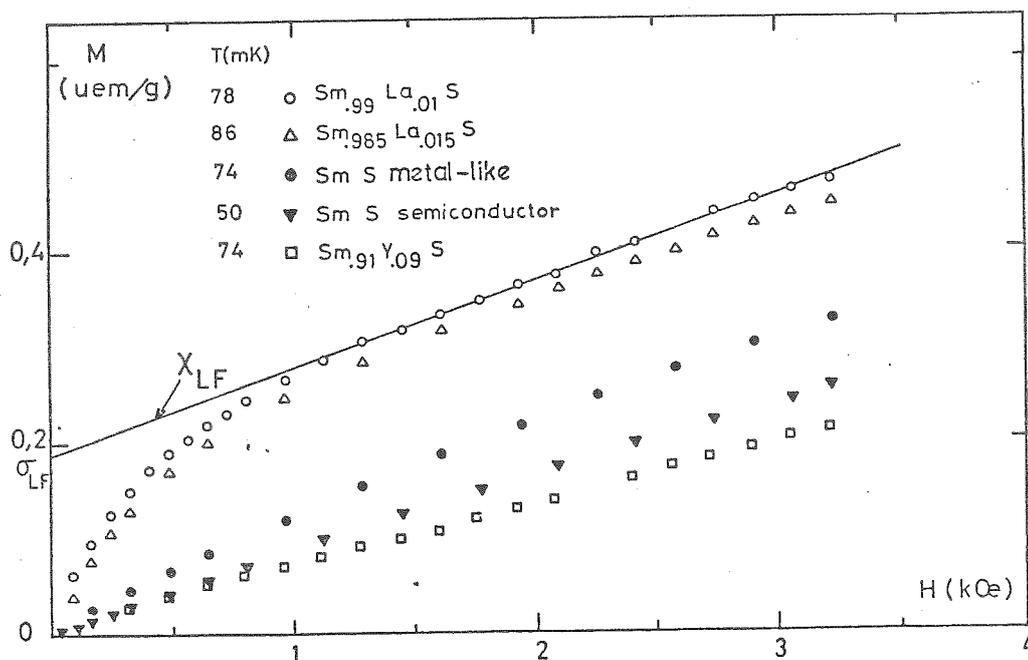


Fig. 2.29. : Courbes d'aimantation à champs faibles et à $T < 0.1$ K pour différents échantillons de $Sm_{1-x}La_xS$, $Sm_{1-x}Y_xS$ et SmS (l'aimantation à saturation σ_{LF} et la susceptibilité χ_{LF} sont définies dans le texte).

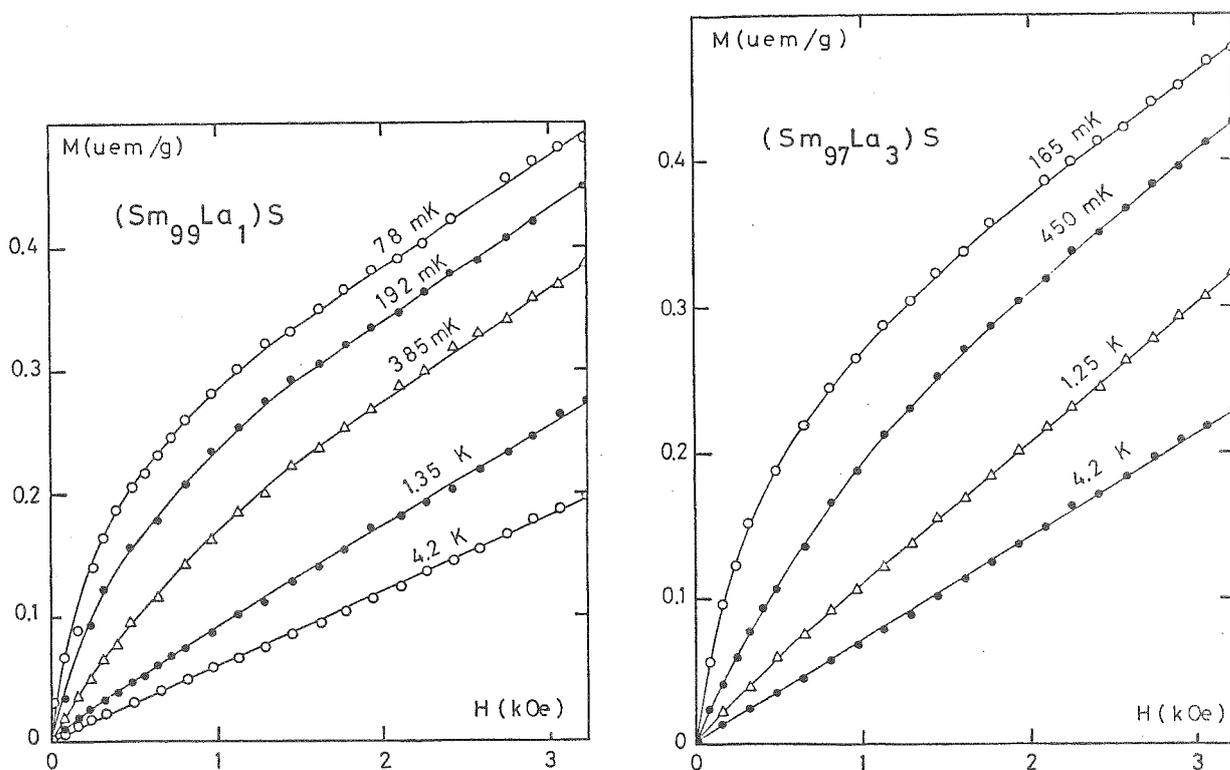


Fig. 2.30. : Courbes d'aimantation à champs faibles et à très basse température de deux alliages dilués $(Sm_{1-x}La_x)S$; $x = 1\%$, 3% La.

que la concentration d'atomes magnétiques dans les alliages dilués $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)\text{S}$ est très faible ou que leur température Kondo est plus élevée par rapport aux alliages en lanthane.

Le comportement typique de l'aimantation d'un alliage $(\text{SmS})_{1-x}(\text{LaS})_x$ est résumé dans la fig. 2.31. L'aimantation σ_{LF} est plus faible que σ_{HF} , tandis que la susceptibilité χ_{LF} à basse température et à champs faibles est plus grande que la susceptibilité χ_{HF} à 100 kOe.

Le fait que χ_{LF} à 70 mK soit nettement supérieure à la susceptibilité χ_{HF} à champs intenses indique la présence d'impuretés Kondo non saturées à 3000 Oe.

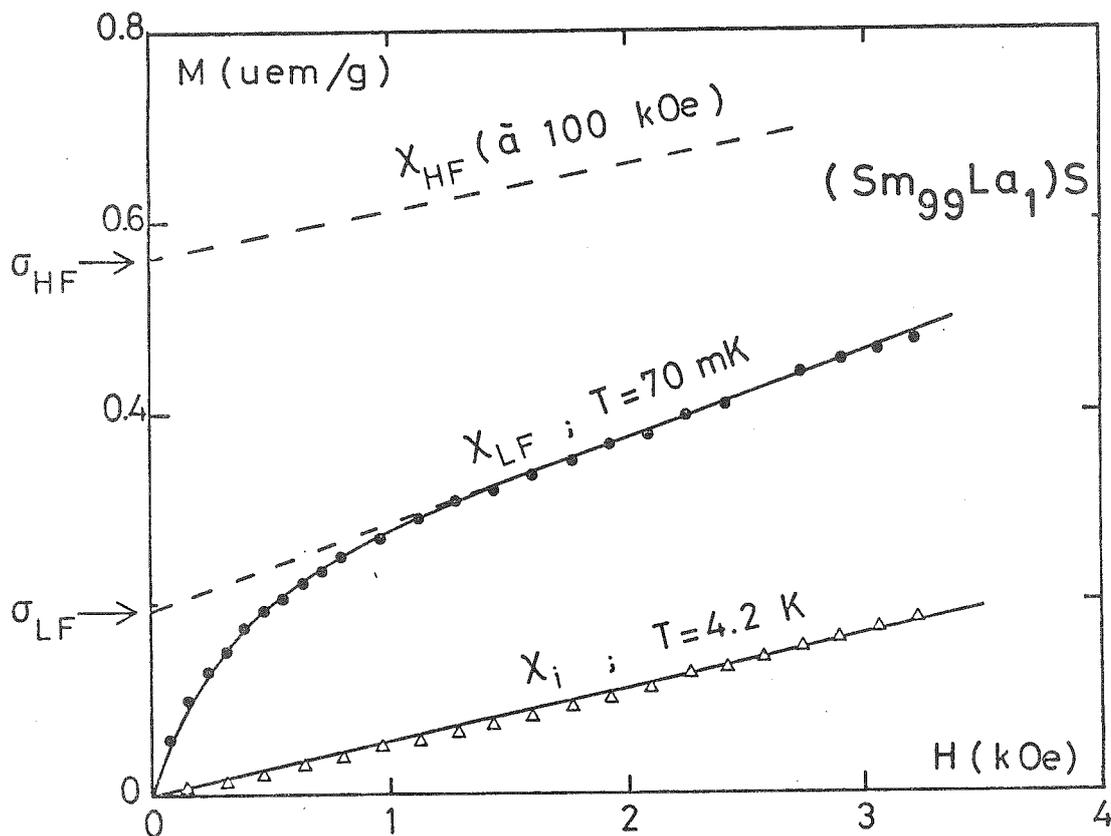


Fig. 2.31. : Aimantation en fonction du champ d'un alliage dilué. χ_{LF} et χ_{HF} sont les pentes dM/dH à $\sim 2.0 \text{ kOe}$ et $\sim 100 \text{ kOe}$ respectivement ; σ_{LF} et σ_{HF} sont les extrapolations des pentes finales, à $H = 0$. χ_i est la susceptibilité initiale quand M est linéaire en H .

c) Susceptibilité magnétique du Sm^{3+}

La susceptibilité initiale χ_i a été étudiée entre 50 mK et 4,2 K. Dans le système $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$, la susceptibilité peut bien être décrite par une loi de Curie au-dessus de 0,5 K. Dans le diagramme $\chi_i T = f(T)$ (fig. 2.32), la partie indépendante de la température (pente de la droite) est égale à la susceptibilité finale χ_{HF} . Ceci est une preuve que les impuretés magnétiques et les impuretés de Sm^{3+} sont bien saturées dans des champs de 100 kOe. Donc, dans cette gamme de températures

$$\chi_i = \frac{C}{T} + \chi_{\text{HF}} \quad (1)$$

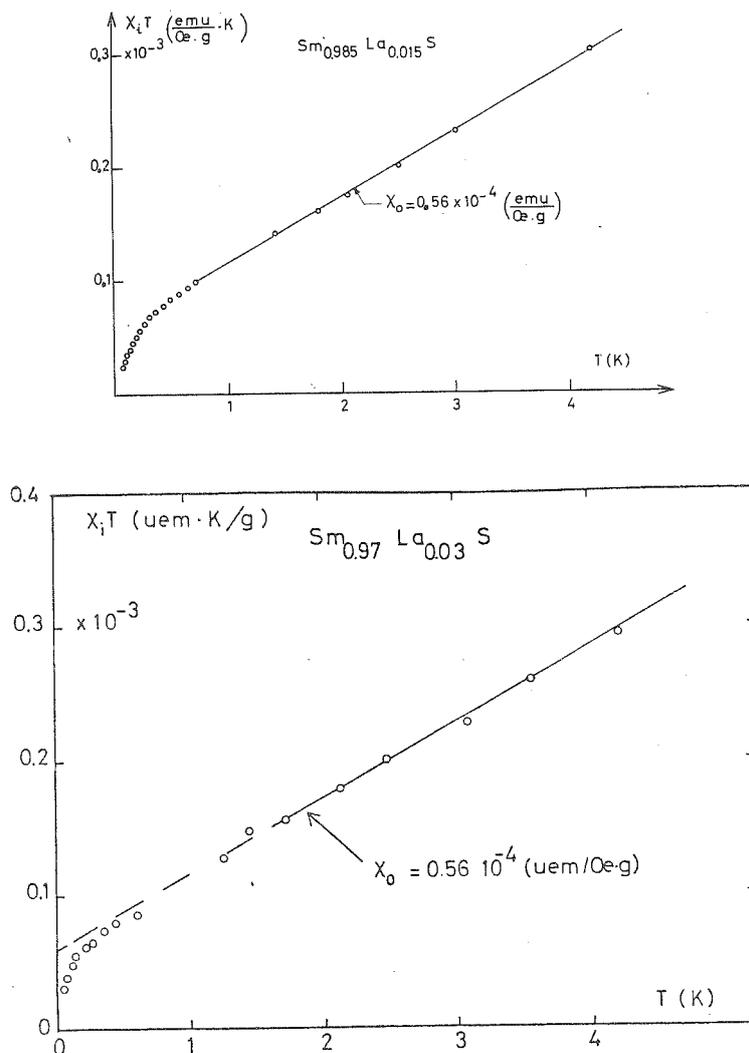


Fig. 2.32. : Diagramme $\chi_i T$ en fonction de T pour deux alliages dilués, $x = 1.5\%$ et 3% La. La susceptibilité χ_0 indépendante de T est déduite du diagramme.

La présence d'impuretés Kondo de Sm^{3+} suggère que χ_i est la superposition d'un terme dû aux impuretés magnétiques de terres rares (R.E.), d'un terme Kondo dû aux impuretés Sm^{3+} avec une température de Kondo T_K et d'un terme χ_o indépendant de T ; alors, on devrait avoir

$$\chi_i = \frac{C_{RE}}{T} + \frac{C_{\text{Sm}^{3+}}}{T+T_K} + \chi_o \quad (2)$$

Le fait que la loi de Curie (1) soit suivie au-dessus de 0,5 K et que $\chi_o = \chi_{HF}$ indique que T_K est un ordre de grandeur plus faible que la température jusqu'à laquelle cette loi est valable ; alors $T_K \approx 0,05$ K.

Cette analyse est possible pour tous les échantillons dilués de $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ et pour SmS à caractère semiconducteur (voir tableau III). Cependant, dans le cas de SmS métallique avec un comportement Kondo, la susceptibilité χ_o déduite du diagramme $\chi T = f(T)$ est très supérieure à χ_{HF} . Donc, dans la relation (2) le deuxième terme contribue à la partie indépendante de la température, ce qui signifie que le T_K du Sm^{3+} dans SmS métallique doit être de l'ordre de 1 K ou plus.

d) Concentration d'impuretés Sm^{3+}

La différence $\Delta\sigma = \sigma_{HF} - \sigma_{LF}$ représente donc la contribution des impuretés Kondo à l'aimantation. La susceptibilité

$$\Delta\chi = \chi_{LF} - \chi_{HF}$$

représente la susceptibilité des impuretés Kondo qui ne sont pas saturés à faibles champs et à très basse température. La figure 2.33 montre une relation linéaire entre la susceptibilité $\Delta\chi$ et l'aimantation à saturation $\Delta\sigma$ des impuretés Sm^{3+} . Cette relation indique que les effets magnétiques sont des effets à une impureté et elle exclue l'existence d'un ordre magnétique ou d'un état de verre de spin entre les moments de Sm^{3+} . Nous pourrions, alors, associer l'aimantation à saturation à une concentration c d'impuretés Sm^{3+} non-couplées ayant un moment ionique de $0,35 \mu_B^*$.

$$\Delta\sigma = Nc\mu \quad ; \quad \mu = 0,35 \mu_B .$$

* Cette valeur est donnée par WALSH et al¹⁹ pour un doublet Γ_7 comme état fondamental de l'ion Sm^{3+} dans SmS . La valeur attendue de $0,24 \mu_B$ est renforcée d'un facteur 1,5 par effet du couplage entre un Sm^{3+} et les Sm^{2+} proches voisins.

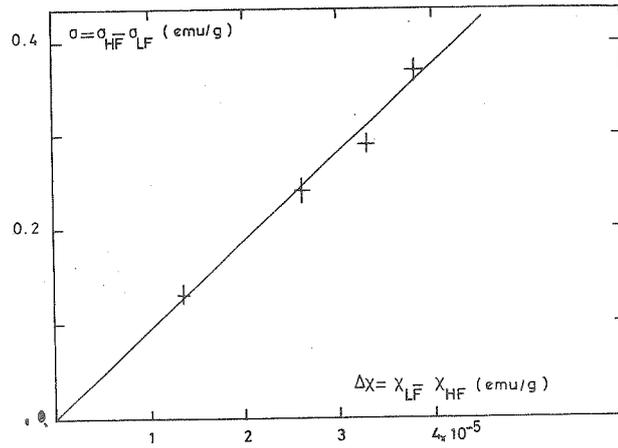


Fig. 2.33. : Susceptibilité magnétique $\Delta\chi$ due aux Sm^{3+} en fonction de leur aimantation à saturation $\Delta\sigma$.

Les concentrations c calculées par cette relation sont indiquées sur le tableau III, avec les valeurs mesurées de χ_{HF} , χ_{LF} , χ_0 , σ_{HF} et σ_{LF} pour le système $Sm_{1-x}La_xS$, pour deux échantillons de SmS pur et pour $Sm_{0,91}Y_{0,09}S$ comme comparaison. Les valeurs entre parenthèses pour SmS métallique indiquent que la température Kondo dans ce cas est de l'ordre des températures de mesure et l'analyse faite ci-dessus n'est plus valable.

Les concentrations de Sm^{3+} déterminées par nos mesures d'aimantation (comprises entre 1,2 % et 3,5 %) sont en bon accord avec celles calculées à partir de nos mesures de résistivité résiduelle (§ 2.2.2) et celles calculées par R.P.E.¹⁹ dans SmS.

Tableau III :

Magnetization data for $Sm_{1-x}La_xS$ alloys. For comparison a $Sm_{0,91}Y_{0,09}$ sample is included

All data are given in emu/g.

χ_{HF} : Susceptibility measured between 70 and 150 kOe at 1.5 K.

σ_{HF} : Saturation magnetization deduced from the high field measurements.

χ_{LF} : Susceptibility measured between 1.5 kOe and 3 kOe below 1 K (see text).

σ_{LF} : Saturation magnetization deduced from the measurements below 1 K.

	χ_{HF}	χ_{LF}	σ_{HF}	σ_{LF}	χ_0 deduced from χT vs T	Concentration of Sm^{3+} deduced from $\Delta\sigma$
$Sm_{0,99}La_{0,01}S$	0.51×10^{-4}	0.89×10^{-4}	0.56	0.190	0.47×10^{-4}	3.5 %
$Sm_{0,985}La_{0,015}S$	0.52×10^{-4}	0.78×10^{-4}	0.44	0.200	0.56×10^{-4}	2.2 %
$Sm_{0,978}La_{0,022}S$	0.57×10^{-4}		0.53			
$Sm_{0,97}La_{0,03}S$	0.53×10^{-4}	0.86×10^{-4}	0.49	0.200	0.56×10^{-4}	2.7 %
$Sm_{0,93}La_{0,07}S$	0.54×10^{-4}		0.35			
$Sm_{0,91}Y_{0,09}S$	0.58×10^{-4}	0.58×10^{-4}	~ 0	~ 0.01	0.58×10^{-4}	
Semicond. SmS	0.51×10^{-4}	0.64×10^{-4}	0.22	0.086	0.53×10^{-4}	1.2 %
Metal-like SmS	0.55×10^{-4}	(0.90×10^{-4})	0.40	0.050	(0.8×10^{-4})	3.3 %

Il faut remarquer que la présence des impuretés Sm^{3+} est étroitement liée à l'observation d'une anomalie en chaleur spécifique³⁵. Pour les échantillons $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ où nous avons observé une aimantation σ_{HF} importante, il existe aussi une anomalie en chaleur spécifique très prononcée. Dans le cas où nous n'avons pas trouvé d'impuretés magnétiques, il n'y a pas eu non plus d'anomalies de chaleur spécifique dans la même gamme de température*

2.2.4. Conclusions

Nous avons montré la présence de samarium trivalent dans des composés et alliages de samarium divalent. Apparemment, ce phénomène est favorisé par l'introduction des électrons de conduction du LaS ou par des contraintes à l'intérieur même du cristal. L'existence de défauts ou d'impuretés pourrait stabiliser la valence trivalente dans une matrice où les samarium sont presque entièrement divalents ou dans un état de valence intermédiaire homogène.

Nous avons démontré par des mesures de résistivité et d'aimantation que ces samarium trivalents donnent un effet Kondo, avec une température Kondo assez basse ($\sim 0,05$ K) dans $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ dilué. Pour les alliages concentrés, la T_K du Sm^{3+} devrait augmenter comme le suggère la résistivité quasi indépendante de T . Dans SmS métallique (soit dans les couches minces⁵ ou dans nos cristaux), la température Kondo est aussi supérieure à celle des alliages dilués en lanthane.

On pourrait conclure que les alliages du SmS avec LaS et YS présentent à la fois des propriétés d'alliages homogènes et des effets d'environnement local. Sous l'effet d'une concentration croissante d'un lanthanide trivalent, on peut provoquer l'effondrement du réseau analogue à celui du SmS sous pression. Dans leurs phases effondrées, les ions de samarium sont équivalents bien que leurs environnements soient différents. Un ordre magnétique ou un effet Kondo seraient possibles cependant, par l'existence des moments localisés dans le système.

* Les échantillons utilisés dans la chaleur spécifique par VON MOLNAR et HOLTZBERG³⁵ et les nôtres proviennent du même cristal.

2.3. TRANSITION LOCALE DANS LES ALLIAGES $\text{Sm}(\text{S}_{1-x}\text{M}_x)$, (M : As,P)

2.3.1. Propriétés du système à $x > 10\%$. Rappel

a) Modèle de densité d'états

L'état de valence du samarium dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ a été évalué^{15,18} entre 2,8 et 3,0 pour des concentrations supérieures à 10% d'arsenic. Les expériences de photoémission¹⁵ détectent la présence de Sm^{2+} et Sm^{3+} , mais ne distinguent pas entre un état de valence homogène intermédiaire et un mélange de deux valences entières différentes.

La résistivité et la constante de Hall R_H ont été mesurées par VON MOLNAR et al¹⁸ (fig. 2.34). Au-dessus de $x > 40\%$, la résistivité diminue quand on diminue la température et la constante de Hall est indépendante de T ; le comportement est métallique et correspond au samarium trivalent. Entre 10 et 40 %, la résistivité présente des anomalies et la variation de R_H en température est très complexe. Dans le $x = 10\%$, par exemple, la résistivité augmente en dessous de 120 K. Ceci est dû à une dilatation brusque du réseau. Les mêmes auteurs ont interprété les propriétés de transport par un modèle homogène de densité d'états analogue

Fig. 2.34

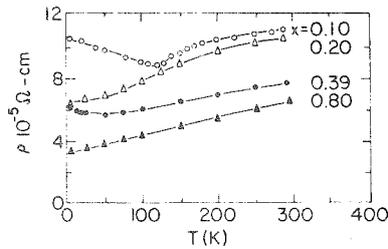


Fig. 2.35

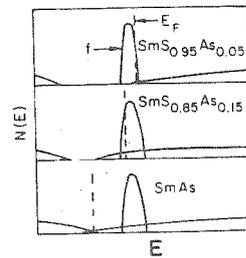
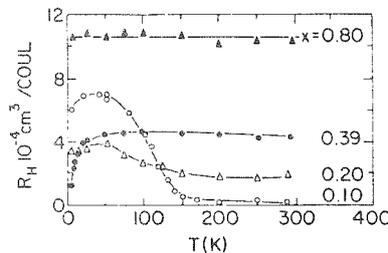


Fig. 2.34 : Résistivité et effet Hall du système $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ (d'après la référence 18).

Fig. 2.35 : Densité d'états de $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ en fonction de l'énergie (d'après la référence 18).

à celui de $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{24}$ (cf. § 2.2.2). Dans ce modèle, la configuration $4f^6$ du Sm^{2+} est représentée par un niveau étroit à forte densité d'états et la configuration $4f^5 5d$ du Sm^{3+} par une bande d large superposée au niveau $4f$. Selon que le système est semiconducteur (SmS) ou métallique ($\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$; $x > 40\%$), le niveau de Fermi est au-dessus ou au-dessous du niveau $4f$. Dans la région à valence intermédiaire ($5\% < x < 40\%$), le niveau de Fermi coupe les deux états f et d , comme le montre la figure 2.35. Dans la phase semiconductrice E_F est situé très peu au-dessus du niveau $4f$; ceci implique que, pour de très faibles concentrations en arsenic, E_F rentrera dans les états $4f$, ce qui produira l'effondrement du réseau.

Ce modèle a été établi dans l'hypothèse où le système est homogène, c'est-à-dire, que tous les sites de samarium sont équivalents, sans tenir compte de leur environnement local. Ceci n'est plus vrai* dans la limite diluée où il y aura des samarium entourés uniquement par des atomes de soufre, tandis que d'autres auront au moins un arsenic comme premier voisin. Cet environnement inhomogène pourrait amorcer des transitions locales $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ avant que l'effondrement collectif du réseau ne se produise.

b) Le paramètre de maille

La fig. 2.36 montre le paramètre de maille des composés LnS , LnAs et LnP (Ln : lanthanide). Dans le cas du samarium, SmS est un composé à structure cristalline c.f.c., avec une constante de réseau $a_0 = 5,97 \text{ \AA}$ qui correspond au samarium divalent. Par contre, SmAs et SmP ne s'écartent pas du comportement trivalent des autres arseniures ou phosphures ($a_0 = 5,915 \text{ \AA}$ dans SmAs , $a_0 = 5,76 \text{ \AA}$ dans SmP ; structure c.f.c. ; samarium trivalent).

L'évolution de a_0 dans les solutions solides $(\text{Sm}^{2+}\text{S})_{1-x}(\text{Sm}^{3+}\text{As})_x^{10}$ et $(\text{Sm}^{2+}\text{S})_{1-x}(\text{Sm}^{3+}\text{P})_x^{17}$ est montrée dans les fig. 2.37 a) et b), à température ambiante. Le comportement est tout-à-fait similaire dans les deux systèmes : une très forte diminution de a_0 dans la région $0 < x \leq 5\%$, une variation discontinue de la maille à $x \sim 5\%$, un léger "pallier" entre 5 et 20 % et finalement un accroissement régulier du réseau jusqu'à atteindre la valeur de SmAs ou SmP . Le système conserve la même structure

* Cette suggestion a été faite par T. KASUYA dans une communication privée aux auteurs de la référence (18).

crystalline dans toute la solution solide. Sur les diagrammes, nous avons tracé une droite entre la valeur du Sm^{3+}As ou Sm^{3+}P et la valeur hypothétique du Sm^{3+}S ($a_0 = 5,62 \text{ \AA}$), c'est-à-dire un comportement toujours trivalent d'ion samarium.

Nous pouvons alors estimer la valence du samarium à partir des paramètres cristallins de la solution solide, en utilisant la relation de POLLAK et al¹⁵ pour des sphères rigides de la même manière que nous l'avons fait pour $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$). Nos résultats pour $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$ sont montrés sur la figure 2.37 c). A faibles concentrations de P, la valence varie très vite entre 2+ (SmS) et 2.2 ($x = 5 \text{ \% P}$) ; aux alentours du 5 % P, le réseau s'effondre et la valence change brutalement de 2,25 à 2,8 ;

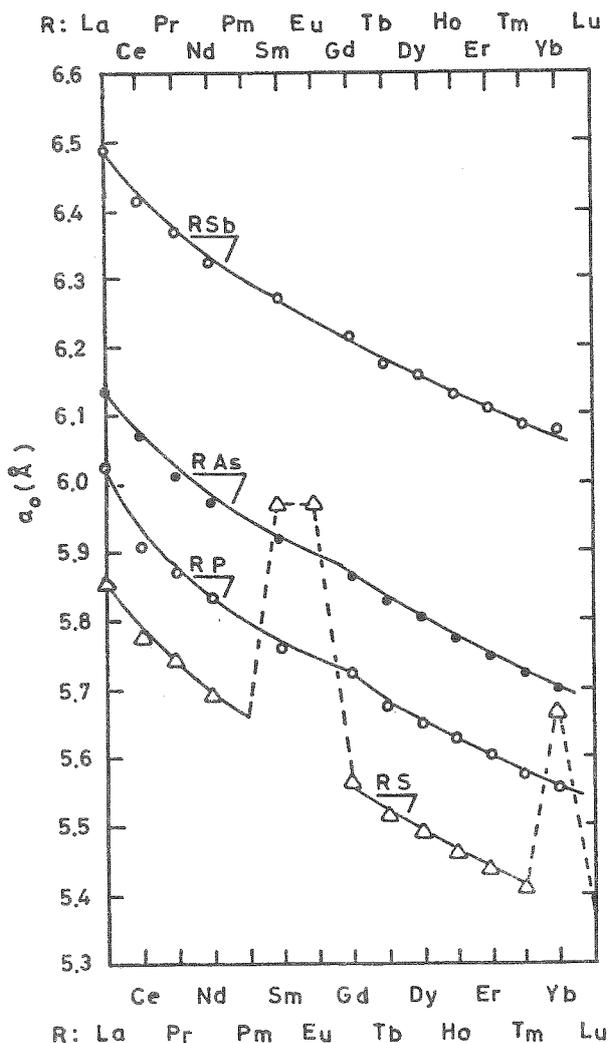


Fig. 2.36 : Constante de réseau de quelques composés de terres rares. Structure NaCl (d'après la référence 37).

ensuite, elle varie doucement jusqu'à 2,95 pour des concentrations comprises entre 8 % et 50 % P. Pour des valeurs plus élevées de concentration, l'ion samarium se comporte comme un ion presque trivalent. Dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ un comportement très similaire a été trouvé¹⁸.

Cette variété de comportement n'est pas observée dans $\text{SmS}_{1-x}\text{Sb}_x$ qui est pourtant très analogue. Ce système³⁸ ne présente pas un effondrement du réseau quand on substitue le soufre par l'antimoine ; ceci est sûrement dû à la très grande taille du composé Sm^{3+}Sb comparée à celle de Sm^{2+}S (figure 2.36). La valence du samarium évolue alors continuellement jusqu'à atteindre la valence 3+ aux alentours de $x = 0,95$ Sb. Le système ne présente pas de phases dorées ni un changement du volume en fonction de la température.

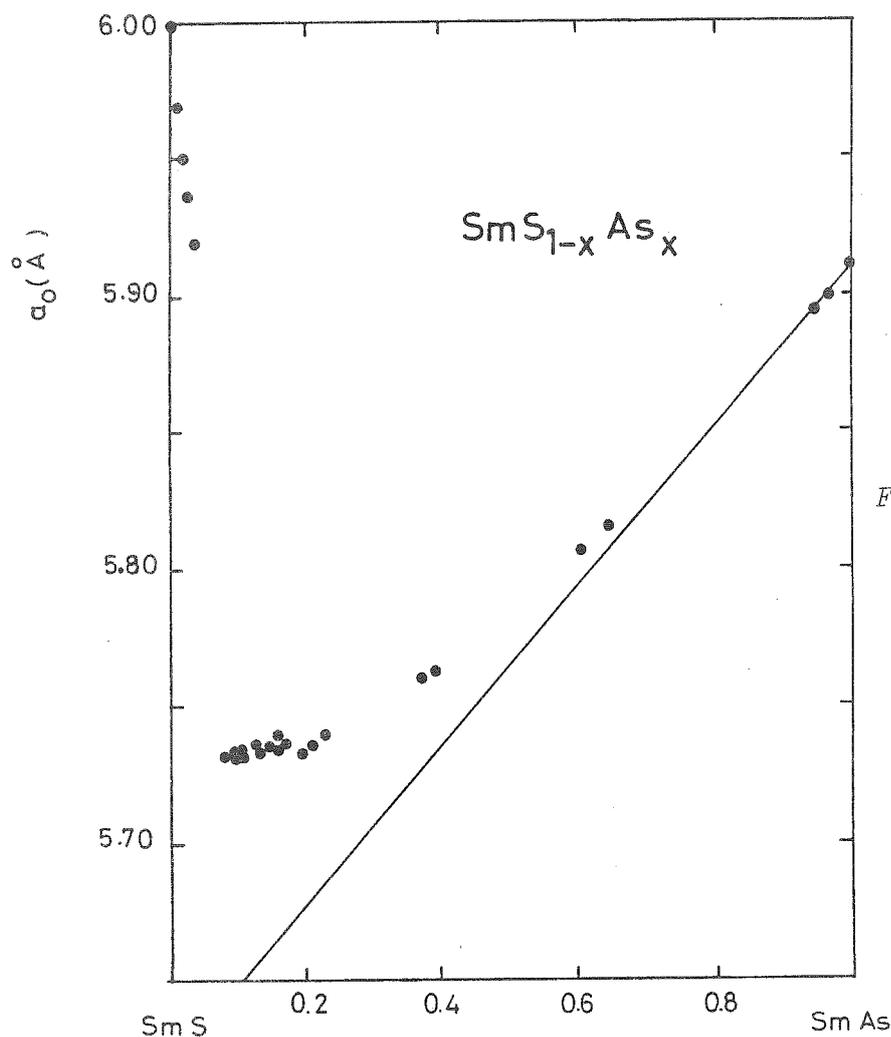


Fig. 2.37 a)

Fig. 2.37 b)

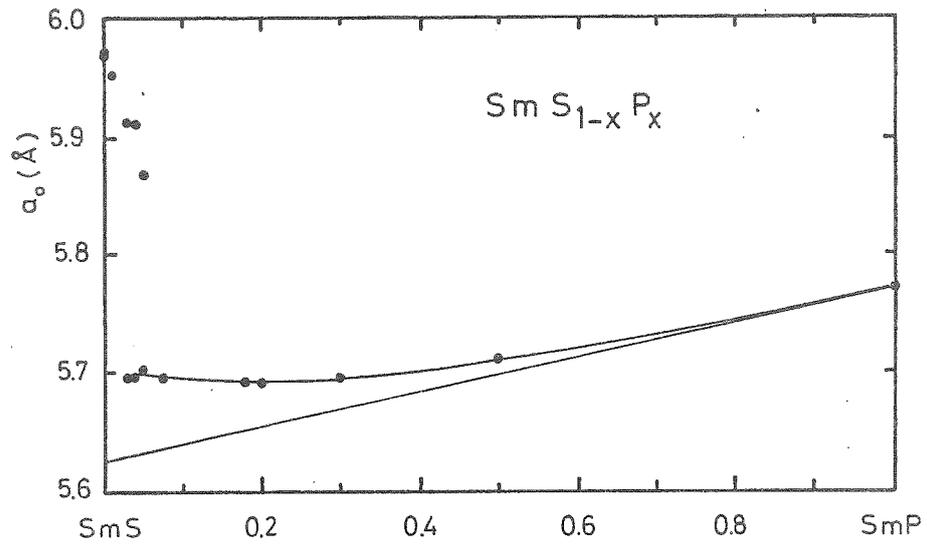


Fig. 2.37 c)

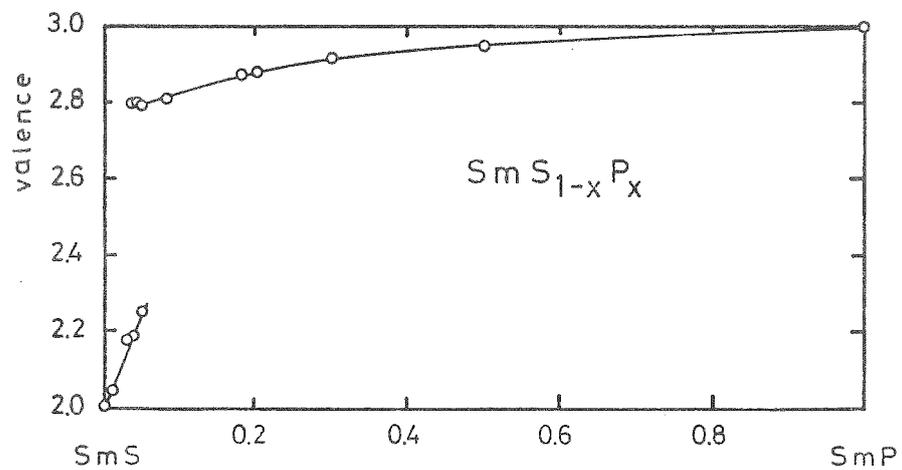


Fig. 2.37 : a) et b) Paramètre de maille $a_0 = f(x)$ des systèmes $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$. Les droites correspondent au comportement trivalent du samarium.

c) Estimation de la valence du samarium dans $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$ d'après le paramètre de maille de la figure b).

Dans tous ces systèmes, la couleur des échantillons permet de les caractériser partiellement. Même si SmS, SmAs et SmP sont des cristaux de couleur noire, leurs solutions solides montrent une variation très remarquable de la couleur. Pour $0 < x \leq 0,05$, les monocristaux sont de couleur noire ; ensuite, les arsenures deviennent pourpres ($0,05 \lesssim x \lesssim 0,20$) pour redevenir noirs à plus forte concentration. Les phosphures³⁹ présentent une couleur dorée au-dessus de 5 %, changent à rouge vers 30 %, pour devenir bleus et puis noirs au-dessus de $x \sim 50$ %.

2.3.2. Le paramètre de maille dans la région $x < 5$ %

a) Variation avec la composition

La variation de a_0 pour les faibles concentrations en As ou P est montrée en détail dans les figs. 2.38 a) et b). La partie hachurée indique la transition par effondrement du réseau. La région $x \gtrsim 8$ % serait plutôt une région de valence intermédiaire homogène ou fortement concentrée en Sm^{3+} , tandis que $0 < x \leq 5$ % est la région (qui nous intéresse ici plus particulièrement) où se produit un changement local de valence.

Sur ces figures, nous avons tracé :

- i) Le comportement trivalent d'ion samarium (droite $n(\text{Sm}^{3+}) = 1$).
- ii) Si chaque arsenic ou phosphore trivalent (As^{3-} , P^{3-}) produit un Sm^{3+} dans la matrice divalente $\text{Sm}^{2+}\text{S}^{2-}$, avec libération d'un électron à la bande de conduction, alors la constante de réseau devrait varier selon la droite $n(\text{Sm}^{3+}) = \text{concentration } x$. Cette droite est tracée entre les valeurs de Sm^{2+}S et Sm^{3+}As (ou Sm^{3+}P).
- iii) Comme l'atome d'As (ou de P) se substitue à un atome de soufre, ses six premiers voisins sont des atomes de samarium, puisque le réseau est cubique face centrée. Dans l'hypothèse que chaque As^{3-} ou P^{3-} fait transiter ses six voisins samarium à l'état trivalent (avec libération de six électrons), la constante de réseau devrait diminuer selon la droite

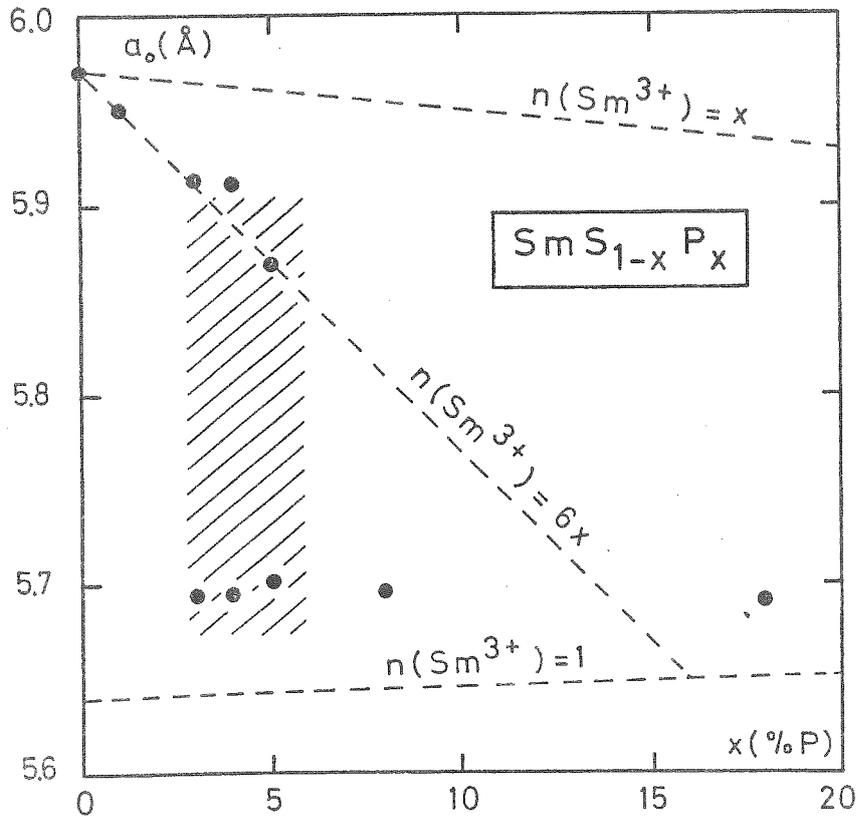
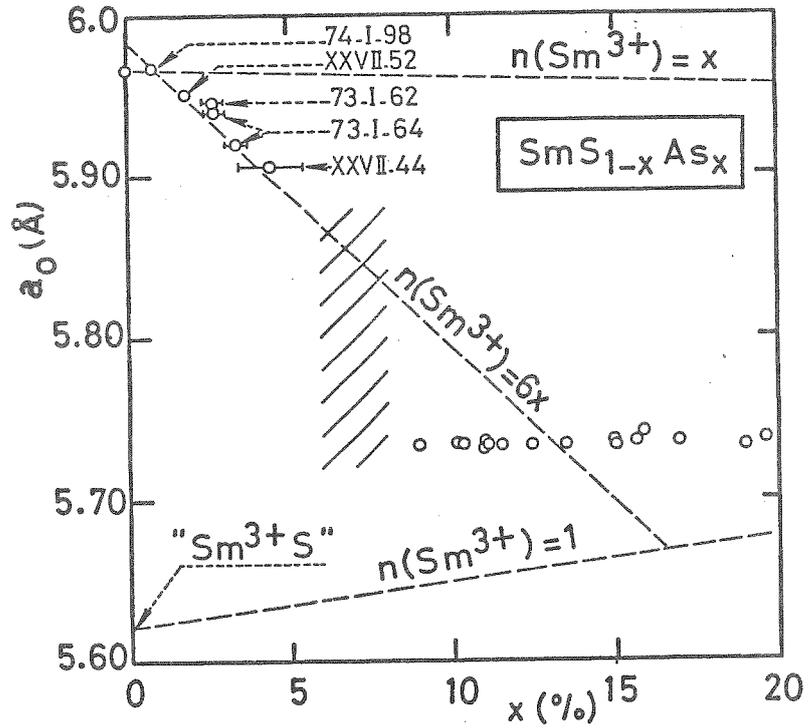


Fig. 2.38 , a) et b): $a_0 = f(x)$. Détails des figures 2.37 a) et b).

$n(\text{Sm}^{3+}) = 6 \text{ fois } x$. D'ailleurs, cette droite devra couper la droite du samarium trivalent pour une concentration de $x = 1/6 = 16,7 \%$ As(P) où tous les samarium du système deviennent $3+$. Nous avons construit cette droite sur les figs. 2.38 a) et b) et nous voyons qu'elle décrit parfaitement le comportement de $a_0 = f(x)$ dans la région $0 < x \leq 5 \%$.

b) Variation en température

Les cristaux situés près de la discontinuité (partie hachurée de la fig. 2.38) peuvent transiter quand on varie la température ; dans ces échantillons, en général, les deux phases noire et dorée coexistent dans une certaine gamme de température.

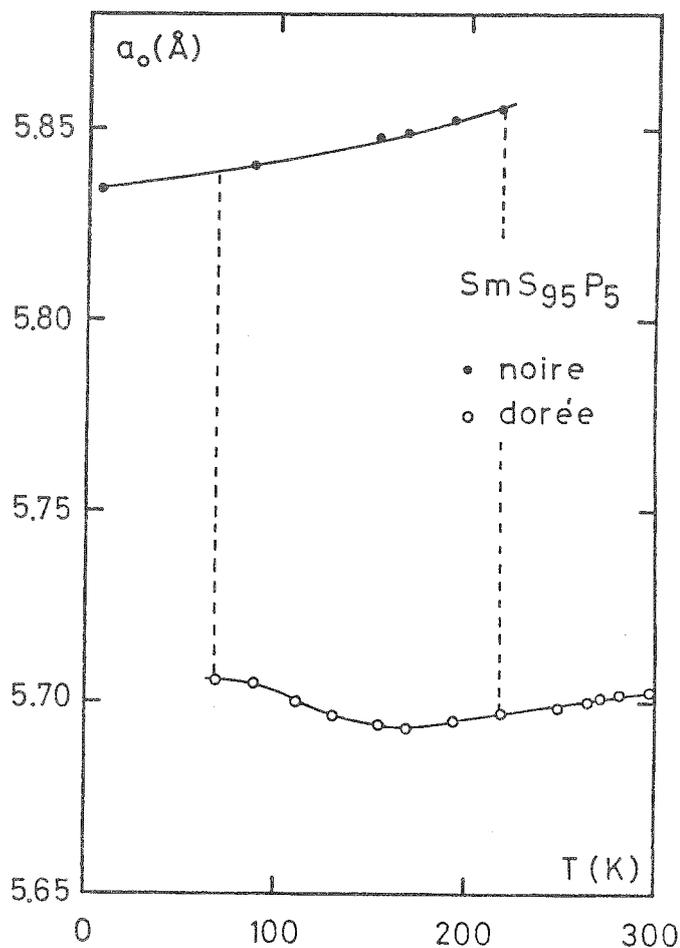
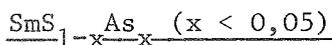


Fig. 2.39 : Evolution de la constante du réseau du $\text{Sm}(\text{S}_{95}\text{P}_5)$ en fonction de la température¹⁷. Dans la région comprise entre les lignes pointillées, on observe la coexistence de deux phases c.f.c.

Sur la figure 2.39, nous montrons le cas du $x = 5 \% P^{17}$, entre 300 K et 5 K. Le cristal est doré entre 300 K et ~ 220 K ; à cette température on observe l'apparition d'une autre phase cubique avec un paramètre cristallin plus grand, correspondant à la phase noire-semiconductrice. Ces deux phases coexistent mais leur proportion relative varie avec T ; sur une photo de rayons X on observe l'intensité de la phase noire qui augmente par rapport à celle de la phase dorée, au fur et à mesure qu'on diminue T. La phase dorée disparaît aux alentours de 70 K.

Le cyclage en température produit la destruction du cristal à cause du changement de volume. Quand on revient à la température ambiante, la poudre résultante devient à nouveau d'une couleur métallique, mais il reste une faible proportion de mini-cristaux noirs. Dans ce cas nous avons soigneusement trié les cristaux noirs et nous avons fait nos mesures magnétiques séparément. Néanmoins, nos résultats à basse température sont semblables dans les deux cas. Des cyclages thermiques postérieurs ont peu d'effet sur ces échantillons.

2.3.3. Mesures magnétiques et propriétés de transport dans



a) Publication annexée

Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ROCHESTER (N.Y.), 12-13 Nov. 76, edited by R.D. PARKS ; Plenum, N.Y. (1977) p. 507-512.

LOCALIZED Sm ION COLLAPSE IN SmS As

F. Holtzberg*, O. Peña^{§1}, T. Penney*, R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
CNRS, BP 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France

In this paper we will discuss the results of lattice constant, magnetization and transport measurements for small (1-5 %) concentrations of As in SmS. We find evidence for a local collapse from Sm²⁺ to Sm³⁺ of the 6 Sm which are the nearest neighbors of each As. These Sm³⁺ are coupled to form a superparamagnetic cluster and the clusters are coupled forming a spin glass. Many of the electrons which are removed from the f states in this Sm²⁺-Sm³⁺ transition remain localized and non conducting at low temperature.

The SmS lattice collapses upon substitution of 5-10 % arsenic for sulfur with a volume change of over 10 % but with no change in symmetry². For As concentrations of 10 to 50 % the lattice constant is somewhat larger than that expected for Sm³⁺, indicating an intermediate valence of 2,8 to 3,0. Photoemission experiments³ have detected both Sm²⁺ and Sm³⁺ but do not distinguish between a mixture and intermediate valence. For As concentrations between 50 and 100 % the lattice constant indicates that the samarium is integral valent Sm³⁺.

The variation of the lattice constant for small As concentrations is shown in Fig. 1. The shaded region indicates the phase transition which separates the initial region of local collapse from the approximately homogeneous intermediate valent region. If each As³⁻ produced one Sm³⁺, in the otherwise divalent Sm²⁺ S²⁻ material, then the lattice constant would be close to the line between SmS and SmAs, marked $n(\text{Sm}^{3+}) = n(\text{As}^{3-}) = X$ on the figure. Since the slope of the data is much larger, Kasuya suggested that each As induced a transition to the Sm³⁺ configuration on each of the 6 nearest neighbor sites. To test this idea, the line marked $n(\text{Sm}^{3+}) = 6X$ was constructed to pass through the data but also to intersect the "all Sm³⁺" line at $X = 1/6$. The good agreement supports this idea. The possibility that a larger number of Sm are

converted to an intermediate valence or that the system is essentially homogeneous at these small concentrations will be discussed later.

The magnetization at 4.2 K up to 150 kOe is shown in Fig. 2. The slope at high field is the Van Vleck susceptibility of the Sm^{2+} . Surprisingly there is, in addition, a saturation magnetization which is too large to be explained by the presence of other rare earth impurities. If we plot this saturation moment versus arsenic concentration (inset Fig. 1) we find a slope of $1.4 \mu_B$ per arsenic ion. Such a large moment can not be explained by the existence of one Sm^{3+} for each As^{3-} because the maximum possible magnetic moment for Sm^{3+} is the free ion value, $gJ = 0.71$. The ground state will probably have a lower value, of order $0.2 \mu_B$ as is often observed in samarium intermetallics.⁴ In fact our value of $1.4 \mu_B$ per As is just 6 times the value $gS = 0.24$ expected for a Γ_7 doublet in a cubic crystalline field. Even though the exact Sm^{3+} moment is not known, it seems clear that a minimum of two and probably about 6 Sm^{3+} are induced by each As. Because these moments saturate easily (about 50 kOe at 4.2 K) it is probable that the individual Sm^{3+} moments are coupled forming a superparamagnetic cluster.

In order to learn more about these magnetic moments we have studied the magnetization down to 50 mK in fields to 3 kOe (Fig. 3). If the clusters were uncoupled and the susceptibility obeyed a Curie law, a comparison of the Curie constant with the saturation moment would determine the size of the cluster moment and confirm the superparamagnetic behavior.

We find, however, that the clusters are coupled, for we observe spin glass ordering. A remanent magnetization appears at 4 K for the 4.5 % As concentration (inset fig. 3) and at 0.5 K for the 0.9 % concentration. This remanent magnetization represents about 10 to 12 % of the total saturation moment in agreement with observations in spin glasses composed of rare earth dilute alloys.⁶ A susceptibility peak is observed at the onset of the remanent magnetization. Its relative amplitude is small because of the large Van Vleck contribution which hides the effect. However, with the onset of the remanent magnetization a small decrease of the initial slope can be seen in Fig. 3; In a 3 kOe field the magnetization is far from saturation as is generally observed for a spin glass.

Because of the similarity in ordering temperatures, it appears that the long range interaction which couples the clusters to each other is as large as the RKKY interaction observed for dilute rare earth impurities in noble metals. The rapid increase in the ordering temperature with concentration implies a strong dependence of the interaction on distance. Spin glass behavior is observed well before the As concentration reaches the percolation threshold for electronic conduction and well before the lattice collapse.

The results of the lattice constant and magnetization indicate that each As^{3-} induces its 6 Sm nearest neighbors to convert to Sm^{3+} . In such a process, 6 electrons are removed from the narrow Sm f band but only one is taken up by the As^{3-} . Assuming a mobili-

LOCALIZED Sm ION COLLAPSE IN SmS As

509

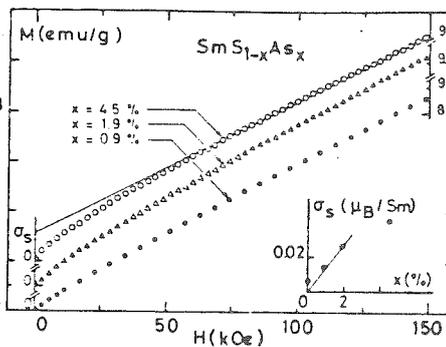
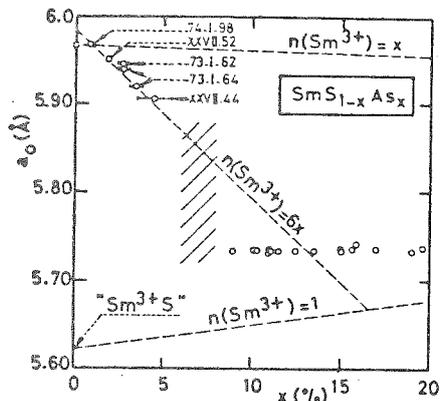


Fig. 1. (Left) Lattice constant vs. composition.

Fig. 2. (Right) Magnetization vs field at 4.2 K. Inset : saturation moment per mole samarium vs. atomic per cent arsenic.

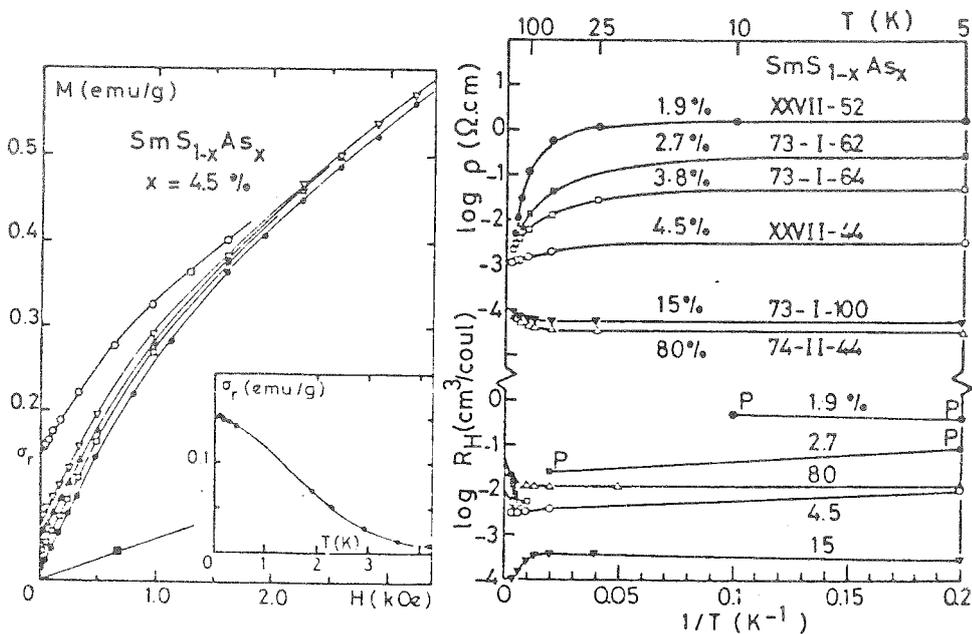


Fig. 3 (Left) Magnetization vs. magnetic field at 70 mK (O), 1.90 K (7), 2.27 K (Δ), 2.92 K (□), 4.2 K (●). The susceptibility of SmS at 100 kOe is also shown ■. Inset : Remanent magnetization (after cooling in a 3 kOe field) vs. temperature.

Fig. 4. (right) Resistivity and Hall constant vs. inverse temperature for various compositions.

ty of $10 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ we could expect a conductivity due to the other 5 electrons of about $1.5 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ per atomic percent arsenic. Although the high temperature resistivities (Fig. 4) are of this magnitude, the samples with small As concentration show thermally activated conduction at high temperature, indicative of electronic localization. At low temperature the metallic behavior is consistent with band like non-activated conduction of a much smaller number of electrons. In the language of amorphous and impurity band conductors, the Fermi level, E_F , is slightly above the mobility edge. Low temperature conduction takes place via the small number of extended states at E_F while the high temperature conduction is due to the thermal excitation of electrons from below the mobility edge. Electronic localization in such a concentrated system implies that the electrons are very tightly bound spatially. A measure of their extent can be inferred from Fig. 5 which shows the resistivities at high and low temperatures as a function of composition. The difference between these resistivities vanishes at about 5 % just before the lattice collapse (which occurs somewhere in the shaded region, Fig. 5). At this point, if there are 6 Sm^{3+} for each As, then the Sm^{3+} concentration is 30 % which is about the percolation threshold for site percolation⁶. Beyond this concentration the clusters of 6 Sm^{3+} are contiguous. If the electrons were to spread beyond a cluster of 6 Sm^{3+} then, because of their overlap, the limit of thermally activated conduction would occur at a lower As concentration. The 5 % concentration appears to be the maximum for which most of the clusters of six Sm^{3+} are insulated from each other by Sm^{2+} ions.

For comparison the resistivity of an intermediate valence sample (15 %) and a purely Sm^{3+} sample (80 %) are also given in Fig. 4. They are metallic at all temperatures. The Hall constant of the 80 % sample (Fig. 4) is temperature independent and gives a Hall electron concentration $n_H = 1/R_{HE} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ very close to the sulfur concentration, which is the value expected from charge conservation if the valences are purely Sm^{3+} , S^{2-} and As^{3-} . The Hall effect of the intermediate valent case (15 %) is complicated by the overlapping f and d states and is not readily interpretable.

A similar problem exists for the Hall effect at small arsenic concentrations. As the temperature is reduced from room temperature, the Hall constant of the small concentration samples decreases (Fig. 4). In a simple one band picture, this decrease would imply an increase in carrier concentration, contrary to the observed increase in resistivity. In addition, for the 1.9 and 2.7 % samples, the sign of the Hall effect changes from n-type to p-type at low temperature (marked p on the figure). Such behavior could result from an impurity band with a density of states which decreases with energy. Another possibility is hole conduction in the nearly full \bar{i} band which is broadened by hybridization with the Sm d-band and the As p-band.

Finally, we discuss the possibility of intermediate valence

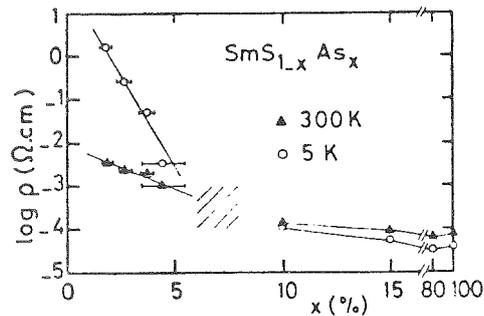


Fig. 5. Resistivity vs. composition at 5 K and 300 K.

as compared to complete conversion to integral valent Sm^{3+} . Homogeneous theories for SmS ⁷ and its alloys⁸ show that the valence transition depends on a balance between electronic and lattice energies. After the phase transition, the intermediate valence state is stabilized by an anharmonic bulk modulus which increases with volume decrease, thus preventing a complete collapse to the Sm^{3+} state. Similar considerations will apply to the dilute case of the 6 Sm ions around an As impurity. Whether the local collapse is to a purely Sm^{3+} state or to an intermediate valence state must depend on a balance of these effects. The evidence suggests that the purely Sm^{3+} case is more likely. Since the change in lattice constant is equivalent to six fully collapsed Sm^{3+} per As, if the collapse were to an intermediate valence, it must spread out to more than 6 Sm. In this case it would be difficult to have electronic localization up to 5 % As. The susceptibility χ of intermediate valent SmS, produced by pressure or alloying is considerably less than χ of Sm^{2+} or Sm^{3+} at low temperature¹⁰. In general the intermediate valence corresponds to an f level strongly mixed with the Fermi sea. The consequence is that the local magnetism disappears by Kondo effect so the moment of intermediate valent ion is harder to saturate than ionic Sm^{3+} . If this is also true for clusters of 5 electrons, then our observation of the large easily saturable moment (Fig 2) is evidence for ionic behavior of Sm^{3+} and against intermediate valence.

Local environmental effects in SmS and its alloys have been discussed previously both theoretically¹¹ and in relation to EPR¹², photoemission¹³, and a combined study¹⁴ of resistivity, magnetization and specific heat. In the case of the EPR study of Gd impurities in SmS , it was argued that for concentrations up to 1 % the extra electron from each Gd^{3+} remained localized. It seems to be generally true that systems with an unstable valence will be particularly sensitive to the presence of impurities, deviations from stoichiometry and defects of all sorts. Whether the defects will cause local or homogeneous effects will depend on their nature and

concentration. It is very likely that in many experimental situations the sought after effects of intrinsic intermediate valence are accompanied by equally interesting local extrinsic effects.

In conclusion, we have shown that small arsenic concentrations in SmS cause the local conversion of a larger number of Sm (probably the 6 nearest neighbors) to the Sm^{3+} state, the 6 Sm^{3+} form superparamagnetic clusters which in turn form a spin glass. The localized behavior which we observe implies that in this region all Sm are not equivalent and they do not have the same valence as one would suppose in a homogeneous model.

We thank S.O. Ellman for the microprobe analysis and J.M. Rigotty for the transport measurements.

§and Service National des Champs Intenses, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

*Permanent address : IBM Research Center, Yorktown Hts, N.Y. 10598.

- 1 - Part of the thesis of O. Peña.
- 2 - S. Von Molnar, T. Penney, F. Holtzberg, J. Physique Coll. 37 C4- (1976).
- 3 - R.A. Pollak, F. Holtzberg, J.L. Freeouf, D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 33, 820 (1974).
- 4 - K.H.J. Buschow, A.M. Van Diepen, H.W. de Wijn, Phys. Rev. B11 5134 (1974).
- 5 - F. Holtzberg, J.L. Tholence, R. Tournier, Proc. 2nd Amorphous Magnetism Conference, Troy N.Y. (1976) Plenum.
- 6 - S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 45, 574 (1973).
- 7 - L.L. Hirst, J. Phys. Chem. Solids 35, 1285 (1974).
- 8 - T. Penney, R.L. Melcher, J. Physique Coll. 37, C4- (1976).
- 9 - M.B. Maple, D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 27, 511 (1971).
- 10 - L.J. Tao, F. Holtzberg, Phys. Rev. B11, 3842 (1975).
- 11 - T. Kasuya, J. Physique Coll. 37, C4- (1976) and this conf.
- 12 - W.M. Walsh Jr, L.W. Rupp Jr, E. Bucher, L.D. Longinotti, AIP Conf. Proc. 18, 535 (1974).
- 13 - M. Campagna, S.T. Chui, G.K. Wertheim, E. Tossati, Phys. Rev. B14, 653 (1976).
- 14 - G. Chouteau, O. Peña, F. Holtzberg, R. Tournier, T. Penney, S. Von Molnar, J. Physique Coll. 37, C4- (1976).

b) Résultats complémentaires.

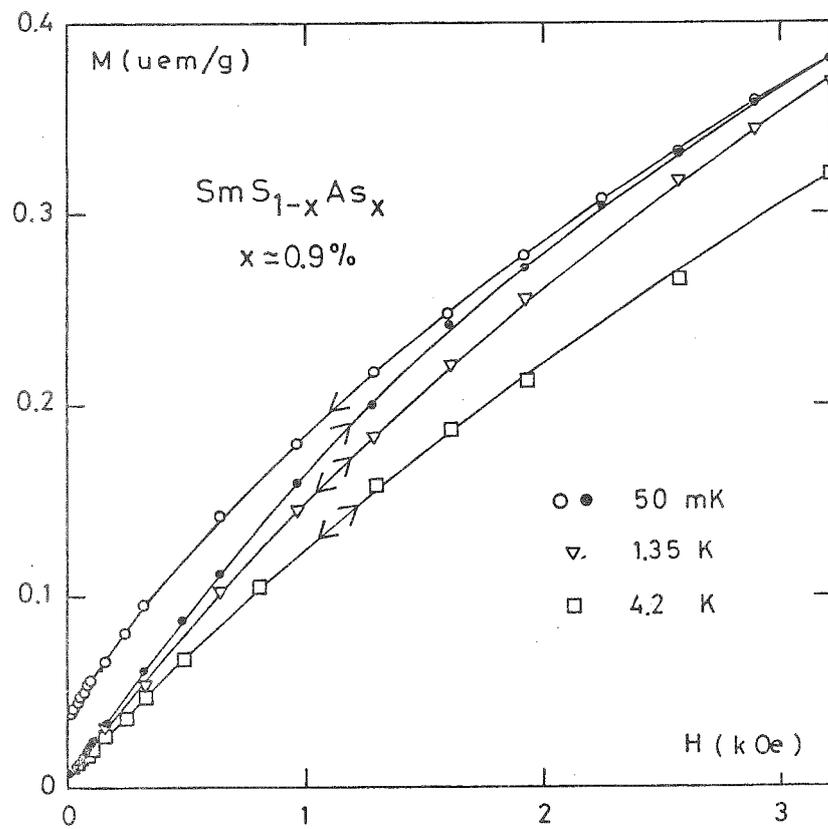


Fig. 2.40 : Courbes d'aimantation à champs faibles pour un échantillon dilué. On remarque un hystérésis et une aimantation rémanente à 50 mK.

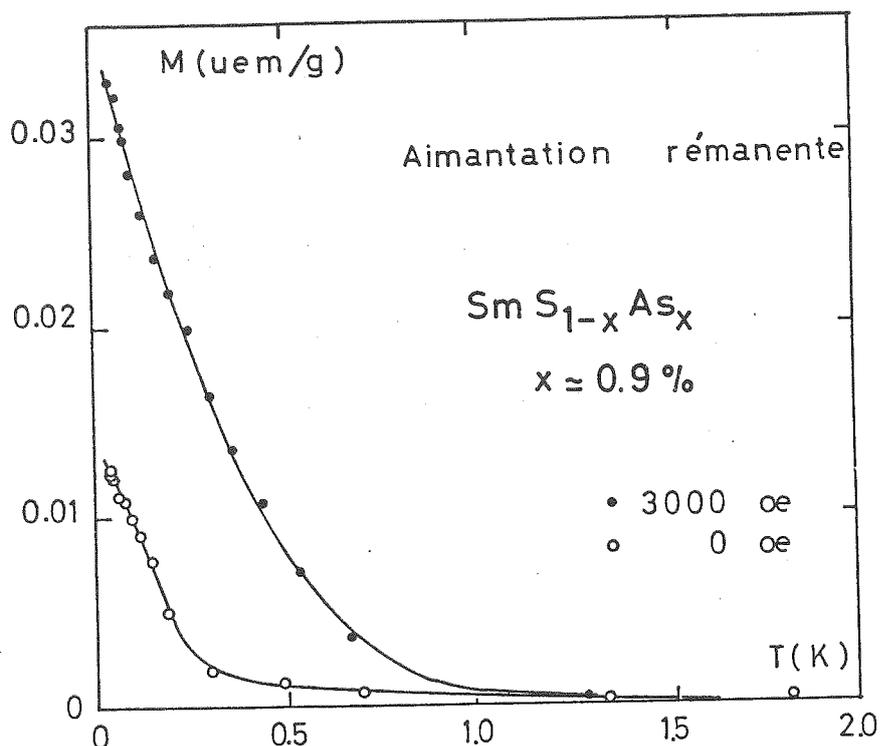


Fig. 2.41 : Evolution de l'aimantation rémanente dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ($x \approx 0.9\%$) en fonction de la température, après refroidissement sous champ.

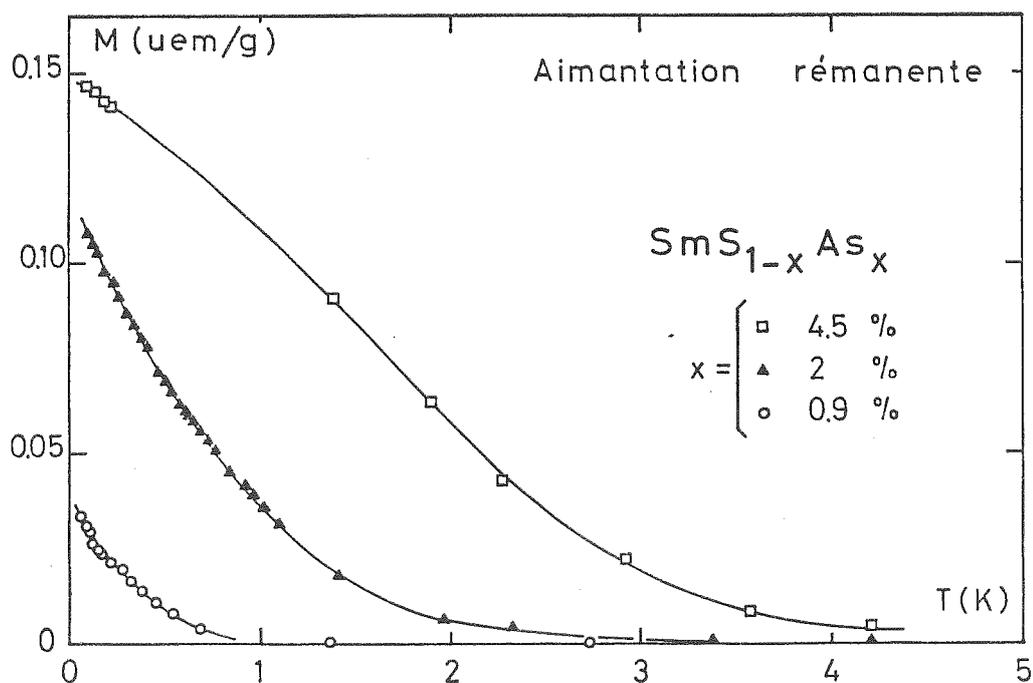


Fig. 2.42 : Evolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température de plusieurs échantillons dilués de $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$. La température d'ordre augmente avec la concentration.

2.3.4. Mesures magnétiques dans $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$ ($x < 0,05$)

a) Aimantation à champs intenses

Nous avons mesuré à basse température l'aimantation en champs intenses du système $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$. La figure 2.43 montre nos résultats dans la phase non-effondrée, c'est-à-dire, pour $x = 0, 1 \%, 3 \%$ et 4% P. La figure 2.44 montre les courbes d'aimantation de la phase métallique (dorée à température ambiante), $x = 5 \%, 8 \%, 18 \%$ et 20% P.

L'aimantation du SmS pur ne présente pas de courbure importante en champs intenses. L'aimantation à saturation est de l'ordre de $3 \times 10^{-3} \mu_B/\text{mole Sm}$, due aux impuretés des autres terres rares magnétiques dans ces composés (cf. paragraphe 2.2).

L'addition du phosphore en très faible proportion ($x < 0,05$) fait augmenter l'aimantation à saturation σ_s d'un facteur 4 pour le 1 % P et d'un facteur 12 pour le 3 % P. Or, la concentration des impuretés "accidentelles" des autres terres rares ne devrait pas augmenter avec la dilution du phosphore. D'autre part, le schéma des niveaux du champ cristallin n'est pas modifié puisque la susceptibilité finale dans ces alliages reste approximativement la même que la susceptibilité Van Vleck du Sm^{2+}S ($\chi_{\text{VV}} \approx 0,9 \times 10^{-2}$ uem/mole Sm). Cette augmentation de σ_s n'est donc pas due aux effets extrinsèques ou à une modification du singulet fondamental non-magnétique du Sm^{2+} .

A très faibles concentrations x , l'aimantation à saturation σ_s augmente avec x , comme on peut l'observer dans l'encart de la figure 2.43. La droite du diagramme $\sigma_s = f(\%P)$ correspond à $\sigma_s = 1,3 \pm 0,1 \mu_B/\text{at.}\%P$, valeur très similaire à celle trouvée dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$. Cette aimantation ne peut pas être due à un seul atome Sm^{3+} par atome P^{3-} puisque le plus grand moment magnétique du samarium trivalent est le moment ionique $gJ \sim 0,7 \mu_B$. D'autre part, σ_s est approximativement 6 fois la valeur du moment de l'état fondamental Γ_7 du Sm^{3+} dans une symétrie cubique, $0,24 \mu_B$. Ce phénomène suggère donc une transition locale des six atomes samarium divalents à l'état trivalent, pour chaque ion phosphore dilué dans la matrice, tel qu'il a été suggéré par la diminution du paramètre de maille $a_0(x)$ en fonction de x (figure 2.38 b). Les six atomes Sm^{3+} sont probablement les six proches voisins d'un ion P dans une symétrie cubique face centrée, quand on substitue un atome de soufre par un atome de phosphore.

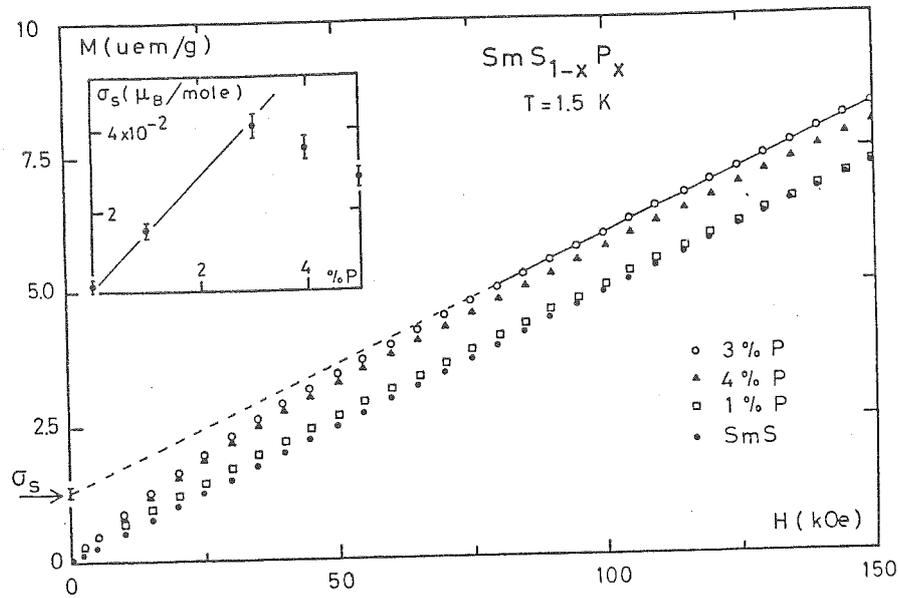


Fig. 2.43 : Courbes d'aimantation en champs intenses des alliages dilués du $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$. L'aimantation à saturation σ_s est montrée dans l'encart en fonction de la concentration x .

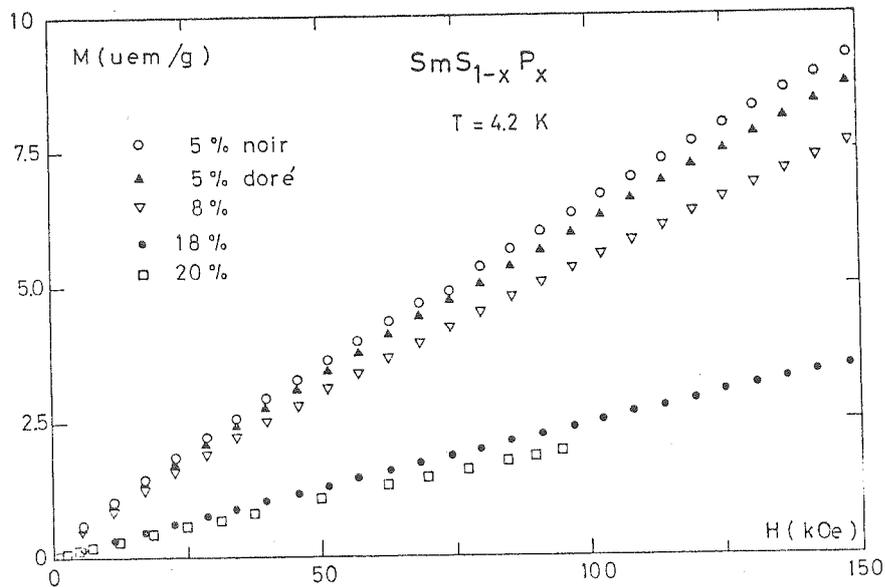


Fig. 2.44 : Courbes d'aimantation en champs intenses du système $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$ dans la phase effondrée. On remarque l'absence d'aimantation à saturation pour les alliages plus concentrés. Nous avons mesuré deux échantillons à $x = 5\%$, l'un noir, l'autre doré à T ambiante : σ_s reste la même, mais la susceptibilité finale de l'échantillon doré est plus faible.

Sur les courbes d'aimantation, nous observons que le moment magnétique est facilement saturé dans un champ de 70 kOe à basse température, ce qui suggère la présence d'un cluster superparamagnétique de moment $1,3 \mu_B$. La concentration de ces clusters augmente linéairement avec la concentration x de phosphore, jusqu'à 3 % P, ce qui correspond à ~ 20 % Sm^{3+} dans l'alliage. Cette concentration d'atomes trivalents est exactement la valeur critique du seuil de percolation pour des sphères rigides dans un réseau c.f.c.⁴⁰.

Au-delà de cette limite, les clusters superparamagnétiques ne sont plus isolés, et un atome Sm^{3+} pourra appartenir à deux ou à plusieurs clusters. Alors le moment magnétique $\sigma_s/\%P$ doit diminuer au-delà du seuil de percolation.

Des mesures récentes faites par absorption de rayons X et par EXAFS⁴¹ sur ce système confirment notre hypothèse de 6 atomes Sm^{3+} pour chaque atome P^{3-} dans la limite diluée du système. Pour $x = 5$ % P (fig. 2.39) la proportion $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ passe de 30 % à 50 % au cours de la transition induite par la température. Aussi, les mesures d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) permettant de connaître l'environnement local de l'atome absorbant, distinguent le caractère hétérogène du mélange des deux configurations du samarium dans la phase noire ; dans la phase dorée, le système serait essentiellement homogène.

b) Aimantation à champs faibles

Dans l'hypothèse des clusters isolés nous devrions pouvoir calculer leur concentration à partir de leur moment magnétique et de la constante de Curie de la susceptibilité à basse température. Dans ce but, nous avons effectué des mesures d'aimantation et de susceptibilité à champs faibles et jusqu'à 50 mK.

La figure 2.45 montre nos résultats pour un échantillon dilué, $x = 3$ % P. A 4,2 K, l'alliage est déjà ordonné ; il présente une aimantation rémanente et un hystérésis dans l'aimantation. A 65 mK, l'aimantation est linéaire en H, avec une aimantation rémanente σ_R qui vaut 40 % de l'aimantation totale mesurée dans 3,0 kOe.

La susceptibilité initiale décroît en dessous de la température d'ordre. Dans la figure 2.45 nous pouvons aussi constater qu'à 50 mK la susceptibilité initiale a diminué de ~ 25 % par rapport à la

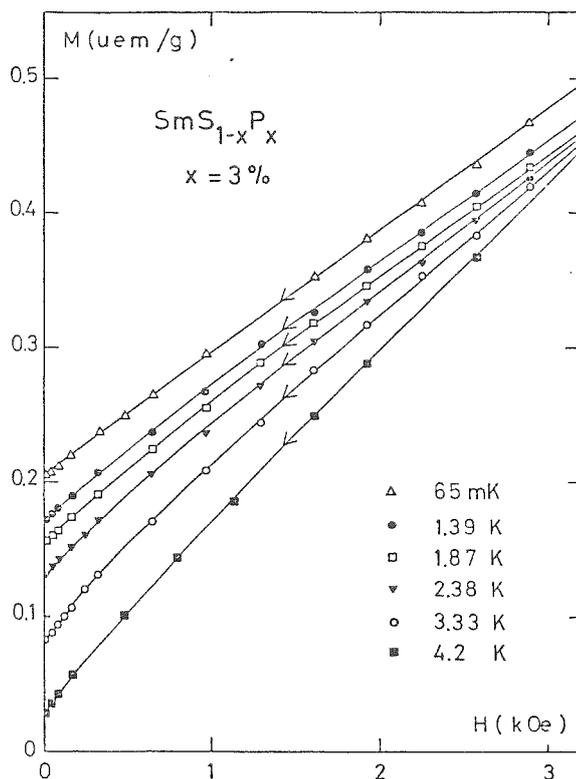


Fig. 2.45 : Courbes d'aimantation à champs faibles. L'alliage est déjà ordonné à 4.2 K.

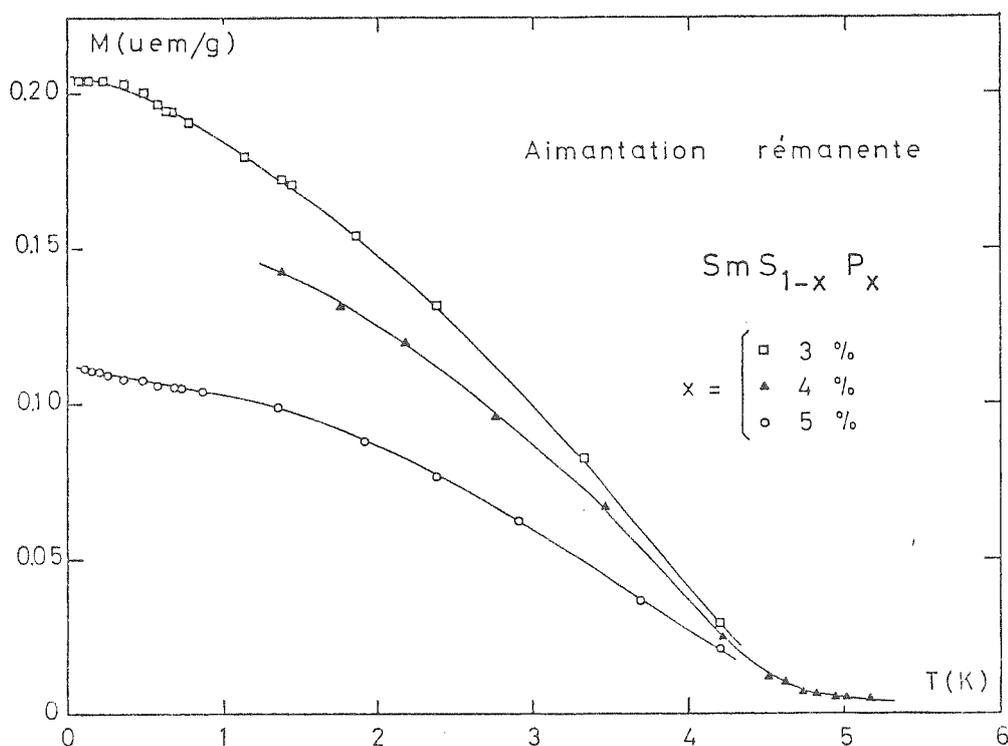


Fig. 2.46 : Evolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température de plusieurs échantillons dilués de $\text{SmS}_{1-x}\text{P}_x$.

susceptibilité mesurée à 4,2 K.

La figure 2.46 montre l'évolution de l'aimantation rémanente σ_R (aimantation à $H = 0$) en fonction de la température, après avoir refroidi les échantillons sous un champ magnétique de 3,0 kOe. σ_R décroît quand on augmente la température et disparaît vers $T_N \approx 5$ K, pour $x = 3\%$, 4% et 5% P. Ce comportement est différent de celui présenté par $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$ ($x < 5\%$) où la température d'ordre varie de 0,5 K pour 1 % As à 5 K pour 5 % As. Aussi l'aimantation σ_R à $T = 0$ diminue quand la concentration P augmente, contrairement au comportement du système SmSAs (figure 2.42).

Cette différence du comportement dans SmSP par rapport à celui trouvé dans SmSAs (publication annexée) peut être due à un autre type d'interaction à longue distance entre les clusters superparamagnétiques. Ici, ces groupes de Sm^{3+} présentent plutôt un comportement de grains ferromagnétiques qui restent bloqués en dessous de 5 K. Cependant une analyse plus complète de ce phénomène devrait se faire sur des échantillons plus dilués (nous rappelons que $x = 3\%$ P est déjà dans la région diphasée, ce qui n'était pas le cas pour $x \leq 5\%$ As).

2.3.5. Conclusions

Notre étude a été centrée sur la phase non effondrée, semi-conductrice, pour les faibles concentrations en As ou P. Dans cette région, les effets d'environnement local sont évidents. Tous les sites de samarium ne sont pas équivalents et on s'attend à la formation des Sm^{3+} entre les premiers voisins d'arsenic ou phosphore.

Par des mesures du paramètre de maille, de l'aimantation à saturation et de la résistivité, nous avons montré que la présence d'un ion As^{3-} ou P^{3-} dans ces composés favorise la transition $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ sur chacun de ses six premiers voisins samarium.

Ces six Sm^{3+} sont couplés entre eux pour former un cluster superparamagnétique, avec un moment de $1,4 \mu_B$ par ion As ou P, facilement saturable à 70 kOe à 4,2 K.

Ces clusters superparamagnétiques sont à leur tour couplés entre eux. Il apparaît un pic de susceptibilité à T_N et une aimantation rémanente au-dessous de T_N .

Dans la transition des $6\text{Sm}^{2+} \rightarrow 6\text{Sm}^{3+}$, 6 électrons sont enlevés à la bande 4f du samarium mais un seul est pris par l'ion As^{-3} . Les cinq autres électrons restent très localisés et ne participent pas à la conduction.

Pour des concentrations x inférieures à 5 %, ces clusters constituent des régions de Sm^{3+}S métallique, isolés les uns des autres par du Sm^{2+}S semiconducteur. La limite de 5 % As ou P correspond à 30 % Sm^{3+} , déjà supérieure à la limite de percolation de ces clusters dans l'alliage. Au-delà du seuil de percolation, le cluster deviendra "infini", ce qui impliquerait la chute de la constante du réseau.

Dans la phase effondrée, le comportement métallique est analogue à celui du SmS sous pression et on pourra supposer que tous les sites de samarium sont équivalents.

2.4. DISCUSSION

La transition isolant-métal dans SmS sous pression a été largement discutée dans la littérature depuis quelques années. Nous ferons ici une brève description des différentes théories invoquées, étant donné que nos travaux surtout expérimentaux ont été centrés sur les effets d'environnement dans la phase à $P = 0$ et non pas sur les caractéristiques de la phase effondrée ou de valence intermédiaire.

MAPLE et WOHLLEBEN³ (1971) ont interprété leurs résultats de susceptibilité sous pression sur les bases de la théorie de fluctuations de valence, décrite par HIRST⁴² en 1970 et 1974. Dans ce modèle, tel que nous l'avons discuté pour TmSe , les configurations Sm^{2+} et Sm^{3+} coexistent dans un même état fluctuant de valence. Dans SmS , la phase effondrée a une moyenne de 0,7 électrons dans la bande de conduction et 5,3 électrons dans l'orbitale 4f, c'est-à-dire que la valence moyenne du samarium est de 2,7. A haute température, la susceptibilité mesurée est une moyenne statistique de celle de deux états de valence car l'énergie associée au temps de fluctuation correspond à une température inférieure à celle de mesure ; à $T = 0$, cette fluctuation ne permet pas l'existence d'un ordre magnétique ou d'une divergence dans la susceptibilité, d'où la susceptibilité non infinie qui caractérise un état de valence intermédiaire.

Dans ce modèle dynamique,

si l'échelle de temps de l'expérience est suffisamment courte, le système est alors dans une ou dans l'autre configuration électronique et, pour cette raison, les mesures de XPS ($\tau \sim 10^{-19}$ sec) permettent de distinguer les deux configurations.

Plusieurs auteurs^{43,44,45,46} ont appliqué dans SmS un autre modèle. C'est celui que RAMIREZ-FALICOV-KIMBALL⁴⁷ (1970) ont utilisé pour expliquer la transition α - γ du cérium métallique (voir chapitre III). Pour tenir compte de la valence non-entière dans la phase métallique, il leur a fallu introduire dans ce modèle un mélange entre l'état 4f localisé et la bande de conduction (essentiellement de caractère d). Ce modèle a été aussi appliqué aux alliages, tels que $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}^{13}$ et $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}^{48}$.

Un modèle d'états liés virtuels a été utilisé par COOBLIN et collaborateurs⁴⁹ pour expliquer la transition discontinue de la valence dans SmS sous pression. Dans leur modèle, le niveau 4f (d'une largeur nulle) est situé en dessous de la bande de conduction dans la configuration $4f^6$ (Sm^{2+}S à $P = 0$). Sous pression, le niveau 4f s'approche de la bande ; la transition a lieu quand le niveau 4f rentre dans la bande s-d et il est élargi par le mélange entre les électrons f et les électrons de conduction ; la population du niveau 4f est transférée partiellement à la bande d, ce qui explique le caractère métallique après la transition. AVELINE et IGLESIAS⁵⁰ ont utilisé ce modèle pour expliquer la transition du samarium dans les alliages ternaires $\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$, en supposant que le niveau 4f est hybridisé avec la bande de conduction d de l'alliage (électrons 5d du Sm plus les électrons apportés par M:Y ou La).

Il faut finalement remarquer les travaux de PENNEY, HOLTZBERG et al.^{24,18,51,52,53} que nous avons déjà présentés dans nos rappels. Ces auteurs utilisent un modèle phénoménologique très simple avec une densité d'états à un électron, avec une bande d large et un niveau 4f étroit. Ces deux états peuvent se déplacer grâce à des variations dues à la pression, à la composition de l'alliage ou à la température. Dans les états de valences entières, le niveau de Fermi se situe par dessus ou par dessous du niveau 4f et ne coupe que la bande de conduction ; dans l'état de valence intermédiaire, le niveau de Fermi coupe la bande d et le niveau 4f, d'où la valence non-entière. Ce modèle simple décrit assez correctement la diminution de volume, les propriétés de transport, la variation du γ électronique de la chaleur spécifique et les constantes élastiques, dans le SmS et les alliages $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ et $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$; cependant, il échoue dans la limite de faibles concentrations x.

Tous ces modèles supposent implicitement que le nouvel état après la transition est homogène et que tous les atomes de samarium sont équivalents. Au cours de ce chapitre, nous avons discuté cette hypothèse à plusieurs reprises et nous avons montré qu'une analyse complètement homogène ne paraît pas souhaitable quand on ajoute du La^{3+}S ou Sm^{3+}As en faibles proportions. Dans ces conditions, les atomes de samarium sont très sensibles aux effets d'environnement ; ceux qui sont entourés par un nombre d'atomes d'arsenic ou d'yttrium (par exemple) supérieur à la moyenne, pourront transiter avant que ne se produise l'effondrement collectif du réseau.

Un modèle homogène serait valable -a priori- dans SmS sous pression où tous les sites sont équivalents. Les résultats de COEY et al¹³ montrent, en effet, que, dans $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ à $x < x_{\text{cr}} = 15\% \text{ Y}$, il y a déjà 10 à 15 % Sm^{3+} , tandis que, dans SmS pur, à $P < P_{\text{cr}} = 6,5 \text{ kbar}$, il y a beaucoup moins d'impuretés Sm^{3+} . Ces auteurs concluent donc que la pression chimique et la pression extérieure sont deux paramètres qui ne sont pas parfaitement équivalents ; c'est une conclusion que nous rencontrerons et discuterons à propos de la transition magnétique-non magnétique du cérium dilué dans La ou dans (La,Th) (chapitre III) et qui renforce notre idée de l'existence des effets d'environnement dans la limite des faibles concentrations x .

En conclusion, nous avons montré la coexistence statique des deux configurations de samarium dans la phase non-effondrée du composé SmS et quelques alliages associés. La configuration magnétique Sm^{3+} est présente sous la forme d'impuretés qui donnent lieu aux anomalies dans les propriétés physiques à basse température.

La dilution chimique ou la pression extérieure semblent être les mécanismes prédominants de stabilisation de la configuration $4f^5d$. Dans $\text{SmS}_{1-x}\text{As}_x$, cet effet est collectif et provoque la formation des clusters magnétiques autour de chaque atome d'arsenic (ou de phosphore), avec 5 électrons d du samarium qui restent très localisés. Dans SmS , les impuretés Sm^{3+} sont surtout provoquées par les défauts et contraintes, comme le démontrent les expériences de cyclage thermique faites par CORNUT et al¹⁶. L'addition du LaS en faibles doses favorise l'existence de Sm^{3+} , soit à cause des défauts supplémentaires dans la matrice, soit par la présence d'électrons de conduction apportés par le lanthane.

Références chapitre 2

- 1 - JAYARAMAN A., NARAYANAMURTI V., BUCHER E., and MAINES R.G.
Phys. Rev. Letters 25, 1430 (1970).
- 2 - BUCHER E., NARAYANAMURTI V., and JAYARAMAN A.
J. Appl. Phys. 42, 1741 (1971).
- 3 - MAPLE M.B. and WOHLLEBEN D.
Phys. Rev. Letters 27, 511 (1971).
- 4 - BADER S.D , PHILLIPS N.E., and McWHAN D.B.
Phys. Rev. B 7, 4686 (1973).
- 5 - CHENEVAS-PAULE A., HAEN P., LAPIERRE F., TOURNIER R., and
VIEUX-ROCHAS L.
dans référence (6), p. 513.
- 6 - Proceedings of the International Conference on
"VALENCE INSTABILITIES AND RELATED NARROW BAND PHENOMENA" ; edited
by R.D. PARKS ; Plenum, New York (1977).
- 7 - JAYARAMAN A., DERNIER P.D., and LONGINOTTI L.D.
High Temperatures - High Pressures 7, 1 (1975).
- 8 - GRONAU M. and METHFESSEL S.
Physica 86-88 B, 218 (1977).
- 9 - JAYARAMAN A., BUCHER E., DERNIER P.D., and LONGINOTTI L.D.
Phys. Rev. Letters 31, 700 (1973)
JAYARAMAN A., DERNIER P., and LONGINOTTI L.D.
Phys. Rev. B 11, 2783 (1975).
- 10 - HOLTZBERG F.
dans "Magnetism and Magnetic Materials - 1973" ; AIP Conf. Proc.
18, 478 (1974).

- 11 - Proceedings du Colloque International du C.N.R.S.
"PHYSIQUE DES TERRES RARES A L'ETAT METALLIQUE", St.-Pierre de
Chartreuse (France), Septembre 1978. A paraître dans "Journal de
Physique".
- 12 - VARMA C.M.
Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).
- 13 - COEY J.M.D., GHATAK S.K., AVIGNON M., and HOLTZBERG F.
Phys. Rev. B 14, 3744 (1976).
- 14 - CAMPAGNA M., BUCHER E., WERTHEIM G.K., and LONGINOTTI L.D.
Phys. Rev. Letters 33, 165 (1974).
- 15 - POLLAK R.A., HOLTZBERG F., FREEOUF J.L., and EASTMAN D.E.
Phys. Rev. Letters 33, 820 (1974).
- 16 - CORNUT B., HOLTZBERG F., PEÑA O., and VOIRON J.
dans référence (6), p. 517.
- 17 - SENATEUR J.P. et al
Colloque Annuel du Groupe Français de Croissance Cristalline (G.F.C.C.),
Paris, Juin 1978 (non publiée).
- 18 - VON MOLNAR S., PENNEY T., and HOLTZBERG F.
J. Physique C4, 241 (1976).
- 19 - WALSH W.M. Jr., BUCHER E., RUPP L.W. Jr., and LONGINOTTI L.D.
A.I.P. Conf. Proc. 24, 34 (1975).
- 20 - TAO L.J. and HOLTZBERG F.
Phys. Rev. B 11, 3842 (1975).
- 21 - DIDCHENKO R. and GORTSEMA F.P.
J. Phys. Chem. Solids 24, 863 (1963).
- 22 - WACHTER P.
Solid State Comm. 7, 693 (1969).

- 23 - NARAYANAMURTI V., JAYARAMAN A., and BUCHER E.
Phys. Rev. B 9, 2521 (1974).
- 24 - PENNEY T. and HOLTZBERG F.
Phys. Rev. Letters 34, 322 (1975).
- 25 - CHOUTEAU G., PEÑA O., HOLTZBERG F., PENNEY T., TOURNIER R., and
VON MOLNAR S.
J. Physique C4, 283 (1976).
- 26 - LETHUILLIER P. and HAEN P.
Phys. Rev. Letters 35, 1391 (1975).
- 27 - BIRGENEAU R.J., BUCHER E., RUPP L.W. Jr., and WALSH W.M. Jr.
Phys. Rev. B 5, 3412 (1972).
- 28 - KONDO J.
Solid State Physics (Academic Press, New York), Vol. XXIII (1969).
- 29 - PENNEY T.
Communication privée.
- 30 - KALDIS E. and WACHTER P.
Solid State Comm. 11, 907 (1972).
- 31 - HOLTZBERG F. and TORRANCE J.B.
AIP Conf. Proc. 5, 860 (1971).
- 32 - BAKANOWSKI S., CROW J.E. and MIHALISIN T.
Solid State Comm. 22, 241 (1977).
DE LONG L.E., McCALLUM R.W., FERTIG W.A., MAPLE M.B., and HUBER J.G.
Solid State Comm. 22, 245 (1977).
- 33 - TORRANCE J.B., HOLTZBERG F., and McGUIRE T.R.
AIP Conf. Proc. 10, 1279 (1973).
- 34 - MEHRAN F., TORRANCE J.B., and HOLTZBERG F.
Phys. Rev. B 8, 1268 (1973).

- 35 - VON MOLNAR S. and HOLTZBERG F.
AIP Conf. Proc. 29, 394 (1976).
- 36 - VAN VLECK J.H.
"Electric and Magnetic Susceptibilities" (Oxford U.P., Oxford,
England, 1932).
- 37 - HOLTZBERG F., McGUIRE T.R., and METHFESSEL S.
dans LANDOLT-BÖRNSTEIN, New Series, Group III, Volume 4 :
"Magnetic and Other properties of Oxides and related compounds",
part a. Edited by HELLWEGE (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg,
New York 1970), p. 52.
- 38 - BEEKEN R.B., SAVAGE Wm.R., SCHWEITZER J.W., and CARTER E.D.
Phys. Rev. B 17, 1334 (1978).
- 39 - MORILLO J., DE NOVION C.H., and SENATEUR J.P.
dans référence (11).
- 40 - KIRKPATRICK S.
Rev. Mod. Physics 45, 574 (1973).
- 41 - LAUNOIS H.
A paraître.
- 42 - HIRST L.L.
Phys. Kondens. Mater. 11, 255 (1970).
HIRST L.L.
J. Phys. Chem. Solids 35, 1285 (1974).
- 43 - GONÇALVES DA SILVA C.E.T. and FALICOV L.M.
Solid State Comm. 17, 1521 (1975).
- 44 - AVIGNON M. and GHATAK S.K.
Solid State Comm. 16, 1243 (1975).
- 45 - WIO H.S., ALASCIO B., and LOPEZ A.
Solid State Comm. 15, 1933 (1974).

- 46 - BRINGER A.
J. Magn. Magn. Mat. 3, 84 (1976).
- 47 - FALICOV L.M. and KIMBALL J.C.
Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
RAMIREZ R., FALICOV L.M. and KIMBALL J.C.
Phys. Rev. B 2, 3383 (1970).
RAMIREZ R. and FALICOV L.M.
Phys. Rev. B 3, 2425 (1971).
- 48 - POHL D.W.
Phys. Rev. B 15, 3855 (1977).
- 49 - IGLESIAS-SICARDI J.R., BHATTACHARJEE A.K., JULLIEN R., and COQBLIN B.
Solid State Comm. 16, 499 (1975).
COQBLIN B., BHATTACHARJEE A.K., CORNUT B., GONZALEZ-JIMENEZ F.,
IGLESIAS-SICARDI J.R. and JULLIEN R.
J. Magn. Magn. Mat. 3, 67 (1976).
- 50 - AVELINE I. and IGLESIAS-SICARDI J.R.
dans référence (11).
AVELINE I. and IGLESIAS-SICARDI J.R.
A paraître.
- 51 - PENNEY T. and MELCHER R.L.
J. Physique C4, 275 (1976).
- 52 - GÜNTHERODT G., MELCHER R.L., PENNEY T., and HOLTZBERG F.
J. Magn. Magn. Mat. 3, 93 (1976).
- 53 - PENNEY T.
dans référence (6), p. 85.

CHAPITRE 3 : L'INSTABILITE DE VALENCE
DU CERIUM A L'ETAT DILUE

3.1. INTRODUCTION

a) Le cérium métallique

Le diagramme de phases¹ (P,T) du cérium présente cinq phases solides. A pression ordinaire, le cérium existe sous deux phases : une phase hautes températures paramagnétique et de valence approximativement 3⁺ et une phase basses températures non magnétique, de valence proche de 4⁺.

A température ambiante, l'état électronique du cérium peut aussi changer avec la pression. La figure 3.1 montre la variation du paramètre cristallin du cérium en fonction de la pression appliquée, à T_{ambiante}.

Le Ce- γ est une phase cubique face centrée, paramagnétique avec un moment localisée de 2,5 μ_B ; à P = 0, le paramètre a_0 est égal à 5,16 Å. Quand on augmente la pression, une première transition arrive à 7 Kbar ; le cérium est alors dans sa phase α , cubique face centrée, non magnétique avec un paramagnétisme de Pauli. Le paramètre de maille diminue continûment de 4,85 Å (à P = 7 Kbar) à 4,73 Å (à P = 50 Kbar). Une deuxième transition a lieu à P \approx 50 Kbar ; jusqu'aux environs de 80 Kbar, le paramètre de maille reste constant à la valeur $a_0 = 4,66$ Å ; cette phase (le Ce- α') est une phase hexagonale compacte, supraconductrice, avec une valence égale à 4.

La configuration électronique du cérium et l'état de valence associé changent avec la pression. A température ambiante, la valence du cérium- γ est estimée à 3,06. A la transition γ - α , la valence subit une discontinuité de 0,6 et passe donc à une valeur proche de 4 (3,67). Dans la phase α , la valence augmentera encore de 3,67 à 3,9 avec la pression, avant de transiter à une valence 4 (à P = 50 Kbar) pour le cérium- α' .

La transition α - γ est donc particulièrement intéressante puisqu'elle correspond à une transition magnétique-non magnétique due à un changement de valence du cérium. Le cérium- γ est dans une configuration $4 f^1$ ($J = 5/2$), 3^+ , tandis que le cérium- α est dans un état de valence proche de 4^+ . (La configuration du cérium tétravalente est $4 f^0$; $J = 0$).

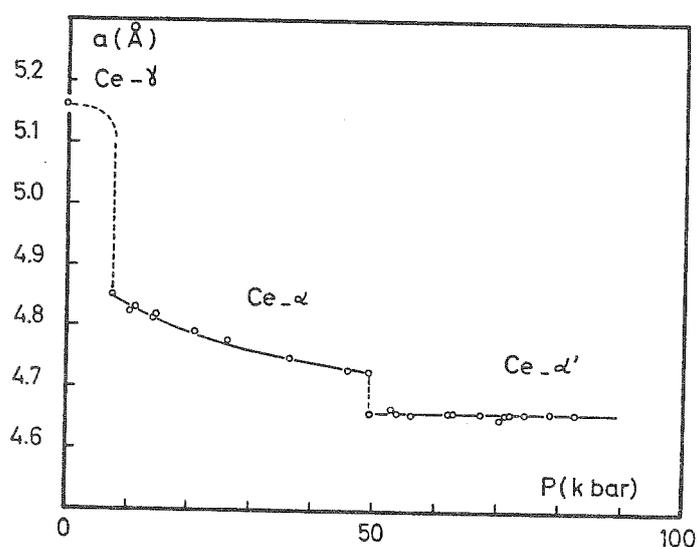


Fig. 3.1. : Paramètre cristallin du cérium à température ambiante, en fonction de la pression.

Parmi les différentes interprétations de la transition γ - α , on peut citer notamment :

- Le modèle proposé par COUBLIN et BLANDIN², basé sur un modèle d'états liés virtuels dans l'approximation de Hartree-Fock. Le niveau lié virtuel résulte du mélange du niveau $4 f$ avec la bande de conduction. Dans la phase γ , le niveau $4 f$ est en dessous du niveau de Fermi E_F ; quand on applique la pression, le niveau $4 f$ se déplace et passe au-dessus de E_F . Une partie du niveau f resterait, cependant, au-dessous du niveau de Fermi, ce qui expliquerait la valence non-entière dans la phase sous pression.

- Le modèle de RAMIREZ et FALICOV³ suppose le niveau 4 f du cérium très proche et au-dessus du niveau de Fermi. Les interactions à courte distance entre les électrons f et les électrons de la bande de conduction sont responsables de la transition. La distance du niveau 4 f au niveau de Fermi varie linéairement avec la pression. Cependant, le modèle prédit une variation discontinue du nombre d'électrons f et la phase α -Ce deviendrait tétravalente à basse température. En incluant des effets d'hybridation entre les états localisés et la bande de conduction, ALASCIO et al⁴ prédisent une valence non-entière dans la phase non magnétique.

- Le modèle de fluctuations de valence proposé par HIRST⁵. La valence intermédiaire dans le cérium- α est due à une fluctuation rapide entre les deux configurations du cérium, $4 f^0$ et $4 f^1$.

b) Les alliages $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x$

Sur la fig. 3.2, nous présentons le paramètre de maille des systèmes $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x$. Dans LaCe , la constante de réseau varie presque linéairement entre celle de La^{3+} et de Ce^{3+} , suivant la loi linéaire de Vegard ; ceci indique que le cérium reste presque entière-

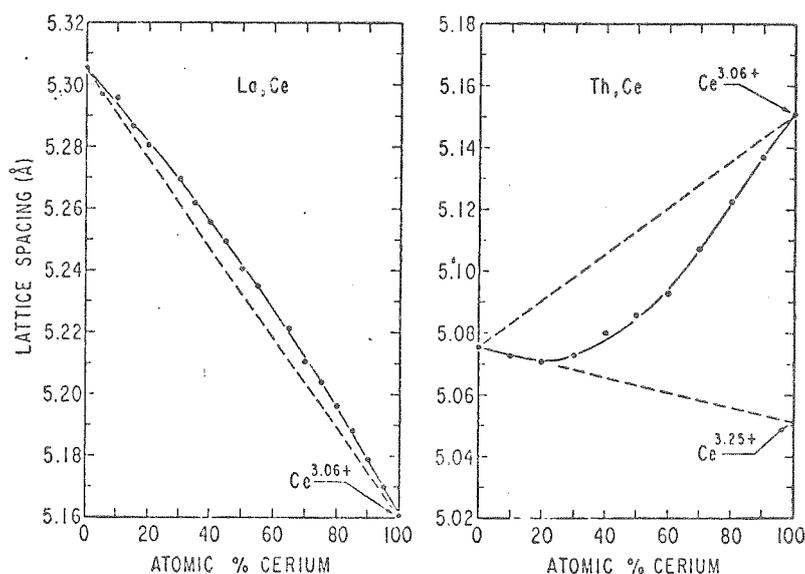


Fig. 3.2. : Paramètre cristallin des systèmes $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$ et $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x$ en fonction de la concentration de cérium (d'après les références 7, 8 et 34).

ment trivalent dans toute la solution solide. Dans le système $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x^*$, la variation de a_0 en fonction de x s'écarte fortement de la loi linéaire pour le cérium trivalent (le thorium a une valence égale à 4) ; dans la région 0 à 20 % atomique de cérium, la constante de réseau correspondrait à une valence intermédiaire⁶ de 3,25, c'est-à-dire à une occupation de 75 % de la couche électronique 4 f.

c) Le cérium à l'état dilué : le LaCe et le $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ce}$

D'après ce que nous avons vu, il sera fort possible que le cérium dilué dans le lanthane se comporte à faible pression comme le cérium- γ trivalent et à plus haute pression comme le cérium- α . Ce dernier comportement se retrouvera aussi dans le cérium dilué dans le thorium.

En effet, dans le système LaCe , les impuretés de cérium transitent d'un état magnétique à un état non magnétique sous l'effet de la pression^{10,11}. Dans le système $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ce}$ ^{12,13}, le cérium transite d'une valence $\sim 3^+$ à une valence $\sim 3,25^+$ quand la composition de la matrice binaire varie du lanthane au thorium.

Nous rappellerons la situation expérimentale sur ces alliages au paragraphe 3.2, ainsi que nos principaux résultats, en essayant de respecter l'ordre chronologique. Au paragraphe 3.3, nous présenterons nos contributions en détail, grâce aux trois publications annexées. Le bilan de ce chapitre sera fait au paragraphe 3.4.

*Pour une étude très complète du système $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x$, se référer aux travaux de R. PARKS et collaborateurs (voir, par exemple, la référence 9).

3.2. SITUATION EXPERIMENTALE

La transition magnétique - non magnétique du cérium a été initialement signalée dans le système LaCe sous pression par MAPLE et ses collaborateurs^{10,11}. Quelques années après, une transition analogue et des phénomènes presque identiques ont été trouvés dans le cérium dilué dans une matrice de La_{1-x}Th_x^{12,13} ($0 \leq x \leq 1$) à pression ordinaire. Ce dernier système a motivé par la suite un très grand nombre d'expériences puisqu'il semblait pouvoir éliminer les appareillages de mise sous pression et tous leurs inconvénients : on remplaçait la pression hydrostatique par la "pression chimique".

a) La transition supraconductrice

Le lanthane est un supraconducteur à $T_{c_0} \approx 6,0 \text{ K}^*$. Sous pression¹⁰, T_c est fortement augmentée pour atteindre 12 K à $P = 140 \text{ Kbar}$. Le thorium est supraconducteur à pression nulle, $T_{c_0} \approx 1,37 \text{ K}$. La solution solide La_{1-x}Th_x reste supraconductrice dans toute la gamme de compositions.

L'évolution de la température critique T_c du système LaCe en fonction de la pression est montrée sur la figure 3.3 pour des concentrations fixes en cérium. On observe une très forte dépression de T_c à pressions faibles par rapport à la température critique $T_{c_0} = f(P)$ de la matrice. Cette diminution $\Delta T_c/c$ ($\Delta T_c = T_c - T_{c_0}$; c la concentration atomique de cérium) est portée en fonction de P dans la figure 3.4 ; la position du maximum -vers 15 Kbar- est presque indépendante de la concentration en cérium.

La température de transition de l'alliage (La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c^{12,14} est montrée sur la figure 3.5 en fonction de la composition x de la matrice binaire. A des concentrations supérieures à 0,5 % at.Ce, l'état supraconducteur n'apparaît pas dans une certaine gamme des compositions du La_{1-x}Th_x. La dépression $\Delta T_c/c$, normalisée par la concentration d'impuretés, présente aussi un maximum à $x \approx 50 \%$ Thorium (fig. 3.6).

*Température critique dans la phase c.f.c.

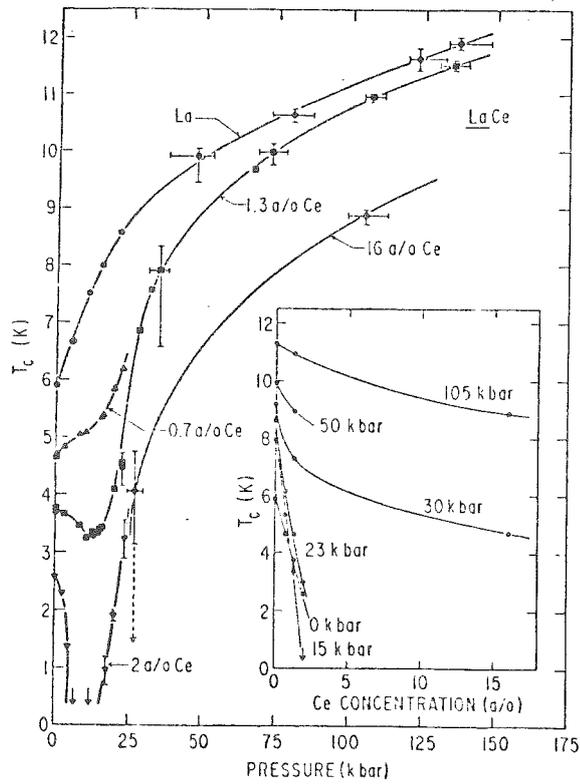


Fig. 3.3. : Température critique du LaCe en fonction de la pression. Les lignes isobares de T_c en fonction de la concentration de cérium sont montrées dans l'encart (d'après la ref. 10).

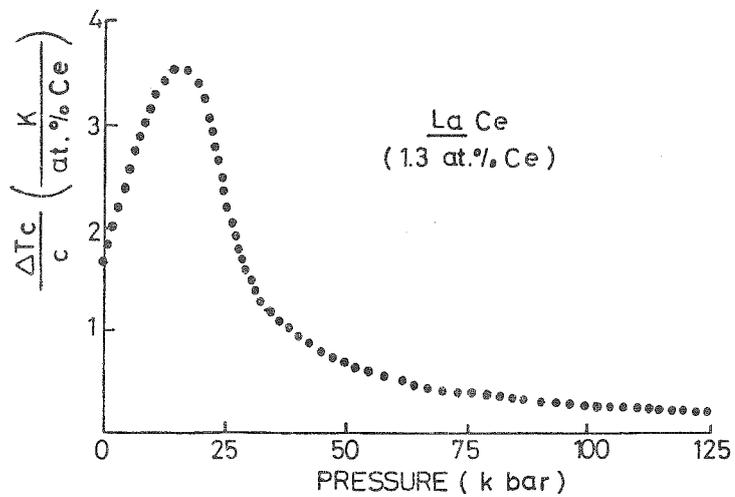


Fig. 3.4. : Diminution de la température critique $\Delta T_c/c$ de l'alliage LaCe (1,3 at. % Ce) en fonction de la pression (d'après les références 10 et 19).

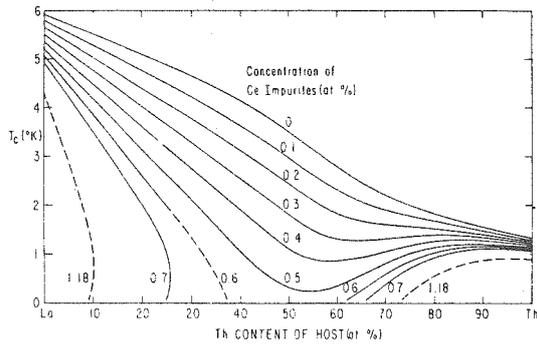
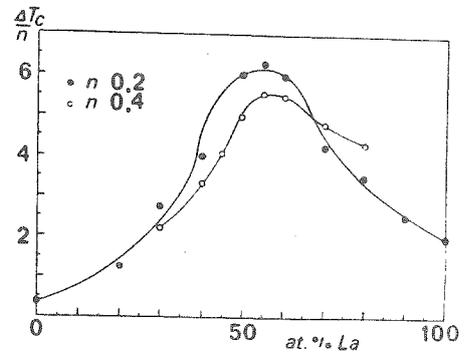


Fig. 3.5. : Température critique du système $(La, Th)Ce$ en fonction de la concentration en thorium, pour différentes concentrations de cérium (d'après la ref. 14).

Fig. 3.6. : Diminution de la température critique $\Delta T_c/c$ du système $(La, Th)Ce$ en fonction de la concentration de thorium ; pour les concentrations $c = 0,2$ et $0,4$ at. % Ce (d'après la ref. 12).



La position des maxima de $\Delta T_c/c$ dans les figures 3.4 et 3.6 permet de différencier deux régimes bien distincts, d'après l'évolution de T_c en fonction de la concentration de cérium. Dans le $LaCe$ sous pression faibles ($P < 30$ Kbar), $T_c = f(c)$ varie presque linéairement, avec une faible courbure négative (encadré fig. 3.3). A $P > 30$ Kbar, la courbure devient positive et T_c diminue exponentiellement avec c .

Le diagramme tridimensionnel de la figure 3.7 représente la variation de T_c/T_{c_0} en fonction des concentrations c (%Ce) et x (%Th). Dans les alliages riches en thorium ($La_{0,35}Th_{0,65}Ce$, $La_{0,20}Th_{0,80}Ce$ et $ThCe$ sur la figure 3.7), on retrouve le comportement exponentiel de $T_c = f(c)$. L'alliage $La_{0,55}Th_{0,45}Ce$ s'écarte légèrement de cette situation et présente une très faible courbure négative. Dans la région riche en lanthane, l'évolution de T_c en fonction de c présente nettement une courbure négative, comme dans $LaCe$ à faibles pressions ($P < 30$ Kbar). Il faut remarquer que les alliages à 10 et 25 % thorium présentent le phénomène de supraconductivité réentrante, que nous discuterons plus loin. Une coupe de ce diagramme dans le plan (T_c, Th) , pour des concentrations fixes d'impuretés, est représentée (figure 3.5).

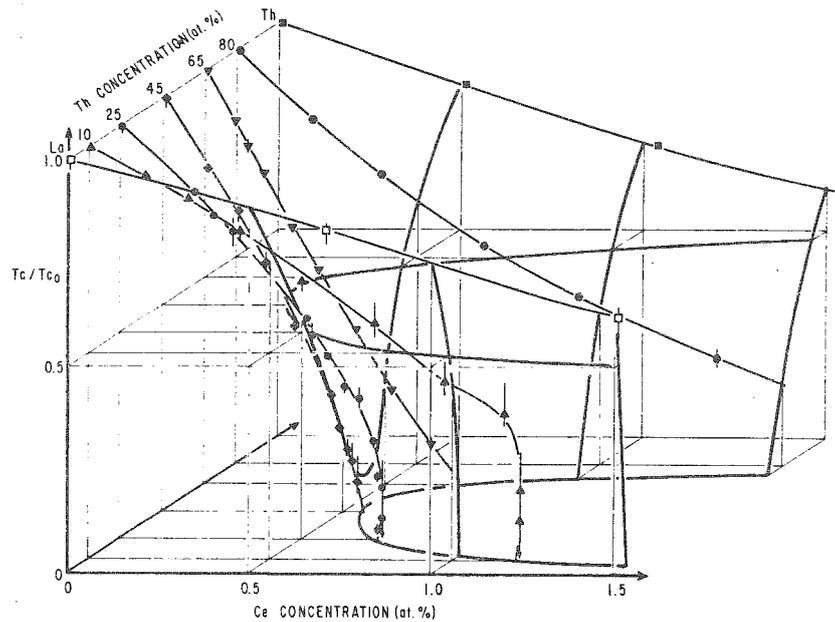


Fig. 3.7. : Température critique normalisée T_c/T_{c0} en fonction de la concentration de cérium et de thorium, dans les alliages $(La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c$ (d'après la ref. 14).

Le comportement de $T_c = f(c)$ à faibles pressions (dans LaCe) ou dans la région riche en lanthane (dans (La,Th)Ce) a été interprété^{14,15} par les modèles de Abrikosov-Gor'kov (1960) et Müller-Hartmann et Zittartz (1971) pour des impuretés magnétiques dans les supraconducteurs. Le comportement magnétique ionique du cérium a été confirmé par des expériences d'orientation nucléaire¹⁶ dans LaCe ; la température de Kondo du cérium est signalée comme très inférieure à 1 K, à $P < 10$ Kbar.

Les résultats sur l'alliage ThCe et les alliages La_{1-x}Th_xCe riches en thorium ont été interprétés^{14,15} sur les bases des théories due à Kaiser (1970) pour des impuretés non magnétiques dans les supraconducteurs. La température caractéristique du ThCe est alors d'environ 1000 K¹⁷, température de fluctuations de spin.

b) Résistivité

La résistivité électrique à l'état normal ($c \approx 2$ % at.Ce) a été étudiée par KIM et MAPLE¹¹ (1970) sur l'alliage LaCe sous pression et par PEÑA et MEUNIER¹³ (1974) sur le (La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c en faisant varier la composition x.

La figure 3.8 montre des mesures faites sur le LaCe^{11} jusqu'aux environs de 20 Kbars. La courbe $\rho = \rho(T)$ est représentative d'un effet Kondo, avec un minimum de résistivité à $T \sim 8 \text{ K}$. A $T < T_{\text{min}}$, la résistivité est linéaire en $\ln T$ jusqu'aux températures les plus basses atteintes (la chute de $\rho(T)$ à très basse température est due à la transition supraconductrice). La pente $\frac{d\rho(T)}{d \ln T}$ augmente premièrement avec la pression jusqu'aux environs de 14 Kbar et ensuite elle décroît.

Dans les alliages $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ce}^{13}$, nous avons observé un comportement similaire en fonction de la composition x de la matrice. La

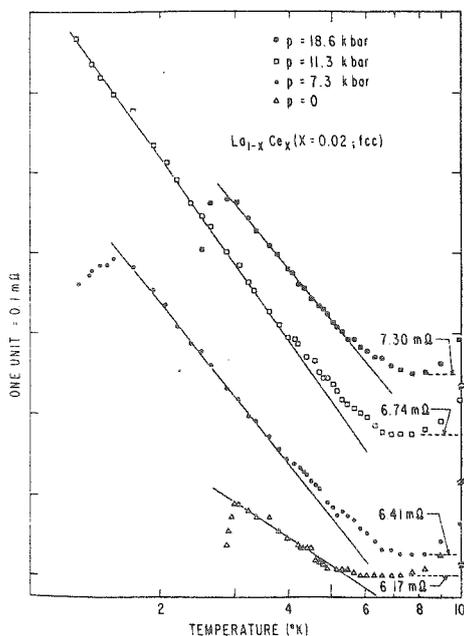
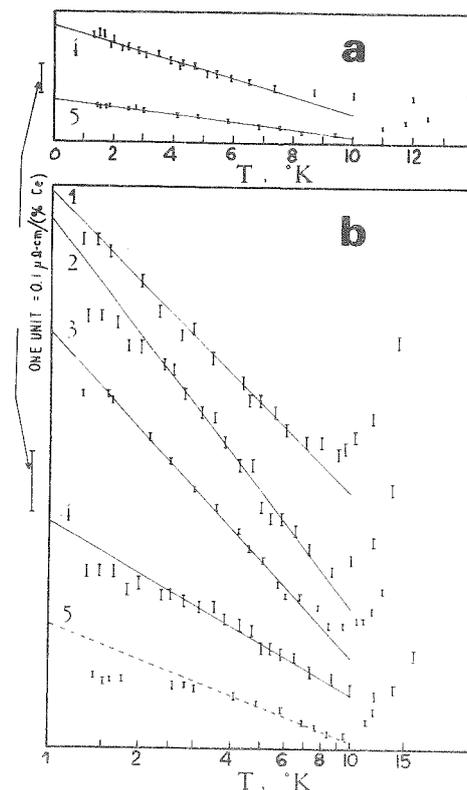


Fig. 3.8. : Variation en température de la résistance de l'alliage LaCe (2 at. % Ce) sous différentes pressions (d'après la ref. 11)

Fig. 3.9. : Resistivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)_{1-c}\text{Ce}_c$ normalized to 1% Ce at different thorium concentrations. (a) in a linear temperature scale, (b) in a logarithmic temperature scale. Corresponding x -values and c -values (nominal compositions) for curves 1 through 5 are:

(1) 14.9% Th	2.7% Ce
(2) 20.2% Th	2.3% Ce
(3) 24.6% Th	2.3% Ce
(4) 34.0% Th	3.1% Ce
(5) 40.6% Th	2.6% Ce



courbe $\rho(T)$ (fig. 3.9) présente un minimum à $T \sim 10$ K, puis remonte à plus basses températures. Cette remontée associée à un effet Kondo est visible dans la gamme $0 \leq x \leq 60$ % Th, et disparaît pour les alliages très concentrés en Thorium. A $T < T_{\min}$, la résistivité est linéaire en $\ln T$ ($0 \leq x \leq 35$ % Th) ou en T (35 % $< x < 50$ % Th). La pente logarithmique de la résistivité $\frac{1}{c} \frac{d\rho(T)}{d \ln T}$ normalisée par la concentration c des impuretés présente aussi un maximum vers $x \approx 20$ % Th.

Il est intéressant de noter que les deux quantités expérimentales $\Delta T_c/c$ et $\frac{1}{c} \frac{d\rho}{d \ln T}$ présentent des maxima en fonction de P ou de x . Dans LaCe, les deux maxima se présentent à la même pression critique $P \approx 15$ Kbar. Dans $(La_{1-x}Th_x)Ce$, $d\rho/d \ln T$ est maximale pour $x \approx 20$ % Th, et s'annule pour l'alliage "critique" $(La_{0,40}Th_{0,60})Ce$; par contre, ΔT_c atteint son maximum à la concentration critique (fig. 3.10).

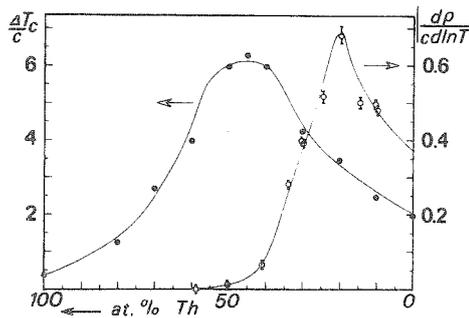


Fig. 3.10 : $\frac{d\rho}{c \, d \ln T}$ in $\frac{\mu\Omega \text{cm}}{\text{at.\%Ce}}$ and $\frac{\Delta T_c}{c}$, in $\frac{^\circ\text{K}}{\text{at.\%Ce}}$ for $(La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c$ alloy, varying matrix composition.

Nous avons interprété¹⁸ la dépression de la température supraconductrice et nos résultats de résistivité sur les alliages ternaires (La, Th)Ce dans un modèle développé par COOBLIN¹⁹ qui suppose que le niveau lié virtuel 4 f de l'impureté cérium se déplace par rapport au niveau de Fermi, soit par effet de la pression extérieure, soit par effet de la concentration en thorium (ou pression chimique). Dans la limite magnétique (LaCe), le niveau 4 f est en dessous du niveau E_F de Fermi ; dans la limite non magnétique (ThCe ou LaCe sous pression), le niveau 4 f est au-dessus de E_F . Les prédictions de ce modèle et les résultats expérimentaux sont résumés dans la figure 3.11. Une discussion détaillée est faite dans les publications annexées au paragraphe 3.3.

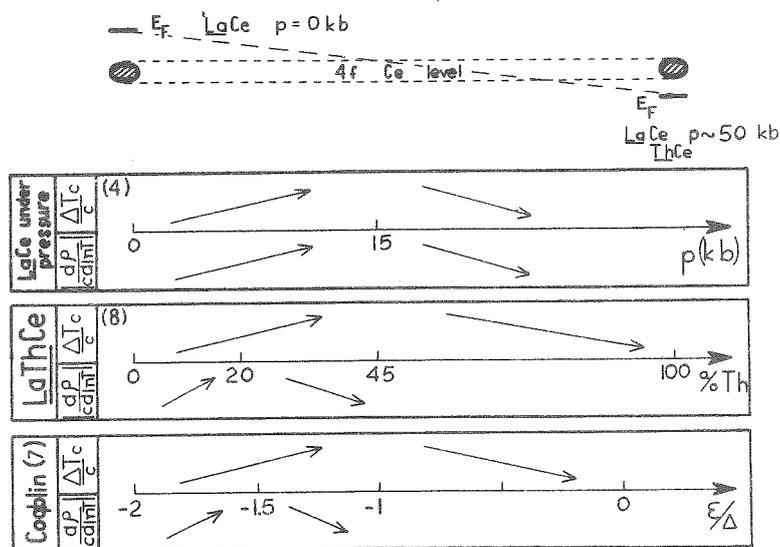


Fig. 3.11. Ce $4f$ virtual bound state relative position with respect to the Fermi level E_F . Disappearance of Kondo minimum is shown in both theory (Coqblin's model)⁷ and experiment $\epsilon(\text{La Th Ce})$. ϵ = Energy difference between the virtual bound state and the matrix Fermi level, Δ = Width of the virtual bound state.

c) Chaleur spécifique

La transition magnétique-non magnétique du cérium a été aussi signalée par des études de la chaleur spécifique dans $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ce}$ à l'état supraconducteur ($x < 1\%$ at. Ce). LUENGO et al.²⁰ ont étudié le saut ΔC dans la chaleur spécifique de ces supraconducteurs à la température de transition T_c . Leur résultats sont portés dans la figure 3.12, dans un diagramme réduit $\Delta C/\Delta C_0$ en fonction de T_c/T_{c0} (où ΔC_0 et T_{c0} sont respectivement le saut de chaleur spécifique et la température de transition de la matrice). Seul ThCe peut être expliqué par la théorie BCS des supraconducteurs pour des impuretés non magnétiques. Tous les autres alliages présentent un comportement plus ou moins magnétique suivant la composition en thorium.

Dans leur interprétation, l'état magnétique de tout le système (matrice-impureté) est caractérisé par une température T_K , qui peut varier avec x (ou avec la pression), l'impureté restant dans le même état magnétique, caractérisé par le même spin. Dans la région riche en lanthane, ces résultats sont raisonnablement bien interprétés par la théorie de Müller-Hartmann et Zittartz²¹ qui prévoit une augmentation du T_K ; les valeurs des températures Kondo déduites restent néanmoins supérieures aux valeurs de T_K obtenues par nos mesures d'aimantation²²

ou de résistivité¹³. Le modèle reste plausible dans l'intervalle $10^{-1} \lesssim T_K/T_C \lesssim 10^2-10^3$ qui correspond aux compositions $0 \lesssim x \lesssim 70\%$ Th. Dans la limite non magnétique (alliages riches en thorium), lorsque l'énergie Kondo devient de l'ordre de grandeur de la largeur du niveau lié virtuel, la notion de moment localisé perd complètement son sens, et une interprétation en termes du T_K n'a pas de signification physique.

TAKAYANAGI et SUGAWARA²³ ont étudié les effets d'impuretés des métaux de transition et du cérium sur la supraconductivité dans un certain nombre de systèmes supraconducteurs. Ils suggèrent que la transition magnétique-non magnétique de l'impureté devrait être une transition brusque plutôt que continue et ceci devrait arriver quand $T_K/T_C \approx 80$. Les alliages avec $T_K/T_C \gtrsim 80$ se comporteraient comme des alliages non magnétiques à l'état supraconducteur.

En analysant dans cette perspective les résultats de chaleur spécifique de LUENGO et al, ils suggèrent un changement de l'état électronique du cérium dilué dans les alliages $La_{1-x}Th_x$ quand $x \approx 0,75$, c'est à dire quand $T_K/T_C \lesssim 10^3$ ²⁰. Les valeurs de $\Delta C/\Delta C_0$ en fonction de T_C/T_{C_0} ont été expliquées par TAKAYANAGI et al. dans un modèle où le moment magnétique du cérium disparaît discontinûment à partir d'une certaine concentration de thorium dans l'alliage. Nous avons indépendamment lancé cette idée pour interpréter nos mesures d'aimantation²² et d'orientation nucléaire²⁴ (paragraphe e).

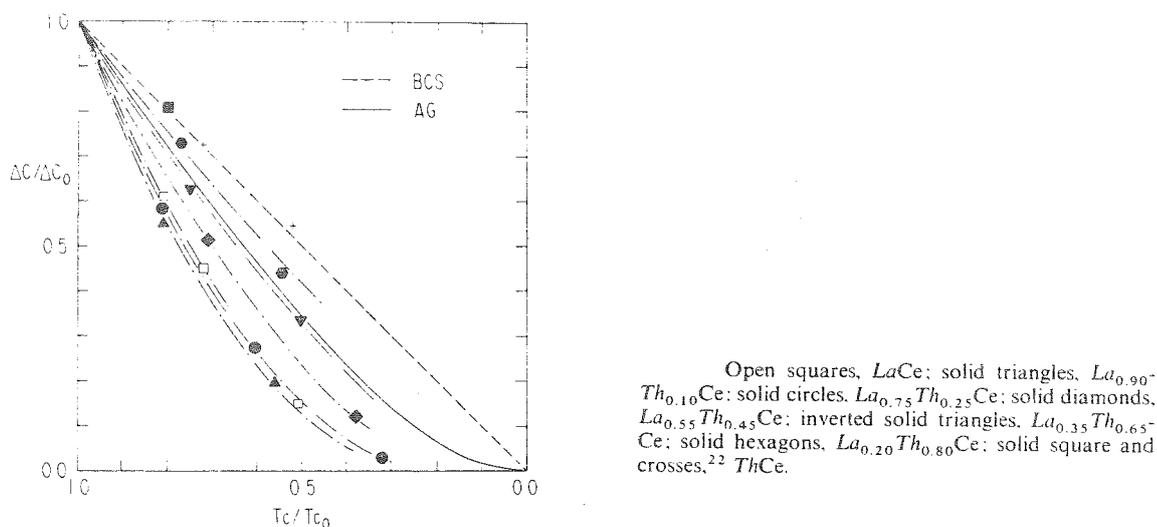


Fig. 3.12 : Saut de la chaleur spécifique ΔC à la température de transition supraconductrice T_C en fonction de T_C , pour plusieurs alliages $(La,Th)Ce$ (d'après la ref. 20).

d) Susceptibilité magnétique²⁵

Des mesures de susceptibilité jusqu'à 300 K montrent les comportements magnétique et non magnétique du cérium dans ces alliages (fig. 3.13). En dessous de $x \approx 65$ % Th, la susceptibilité est décrite phénoménologiquement par une loi de Curie-Weiss avec $\mu_{\text{eff}} \sim 2,5 \mu_B$, le moment du Ce^{3+} ; la température négative θ_p de Curie-Weiss augmente avec la concentration en Th. A basses températures, la déviation à la loi de Curie-Weiss serait due au splitting du multiplet $J = 5/2$ du Ce^{3+} dans un doublet fondamental et un quadruplet excité, avec $\Delta \sim 100$ K. L'évolution du θ_p avec la concentration est consistante avec une augmentation du T_K de l'alliage.

Pour les alliages plus concentrés en thorium ($x = 80$ %, 90 % et 100 % Th, le comportement de $\chi(T)$ est essentiellement différent. La susceptibilité présente un maximum au-dessus de 100 K et elle approche une valeur finie à $T \rightarrow 0$ (la divergence à très basses températures pourrait être due aux quelques atomes de cérium qui restent magnétiques).

Dans une extension du modèle d'Anderson pour des impuretés isolées, HALDANE²⁶ prévoit l'évolution d'un état Kondo vers un état mixte de valence par la variation de la distance du niveau localisé au niveau de Fermi comparée à la largeur du niveau lié virtuel. En replaçant les résultats de la figure 3.13 dans un diagramme $\chi T = f(T)$, il nous a semblé possible d'appliquer qualitativement un tel modèle aux impuretés diluées de Ce.

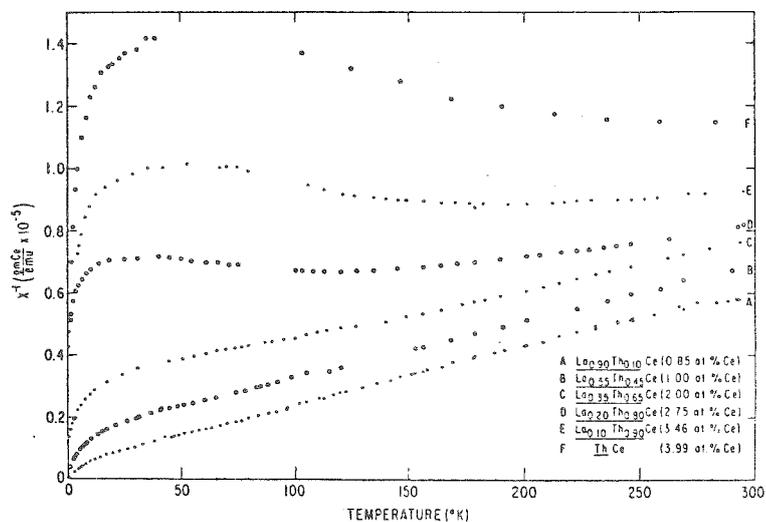


Fig. 3.13 : Susceptibilité réciproque des alliages $(\text{La}, \text{Th})\text{Ce}$ pour différentes concentrations de thorium (d'après la ref. 25).

e) L'aimantation, l'orientation nucléaire et les effets d'environnement

Les modèles et résultats présentés jusqu'ici supposent tous les atomes de cérium équivalents. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du cérium dilué dans le lanthane mais ils ne tiennent pas compte des variations de l'environnement local de chaque impureté quand on modifie la composition de la matrice $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$.

Nous avons suggéré cette approche après les mesures d'aimantation²² et d'orientation nucléaire²⁴ faites à très basses températures. La figure 3.14 montre le comportement très magnétique des alliages $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ce}_c$ riches en lanthane ; la pente des courbes d'aimantation à champs forts est extrapolée à $H = 0$, donnant l'aimantation à saturation σ_s (proportionnelle au moment magnétique du cérium et au nombre des impuretés magnétiques). Dans le cas de l'alliage $\text{La}_{0,40}\text{Th}_{0,60}\text{Ce}_c$, cette aimantation σ_s est presque nulle.

La susceptibilité magnétique peut être mise sous la forme $\chi = \chi_0 + \frac{c}{T+\theta}$, comme il est montré dans la figure 3.15 ; on en déduit la constante de Curie C. Dans l'hypothèse d'un doublet comme état fon-

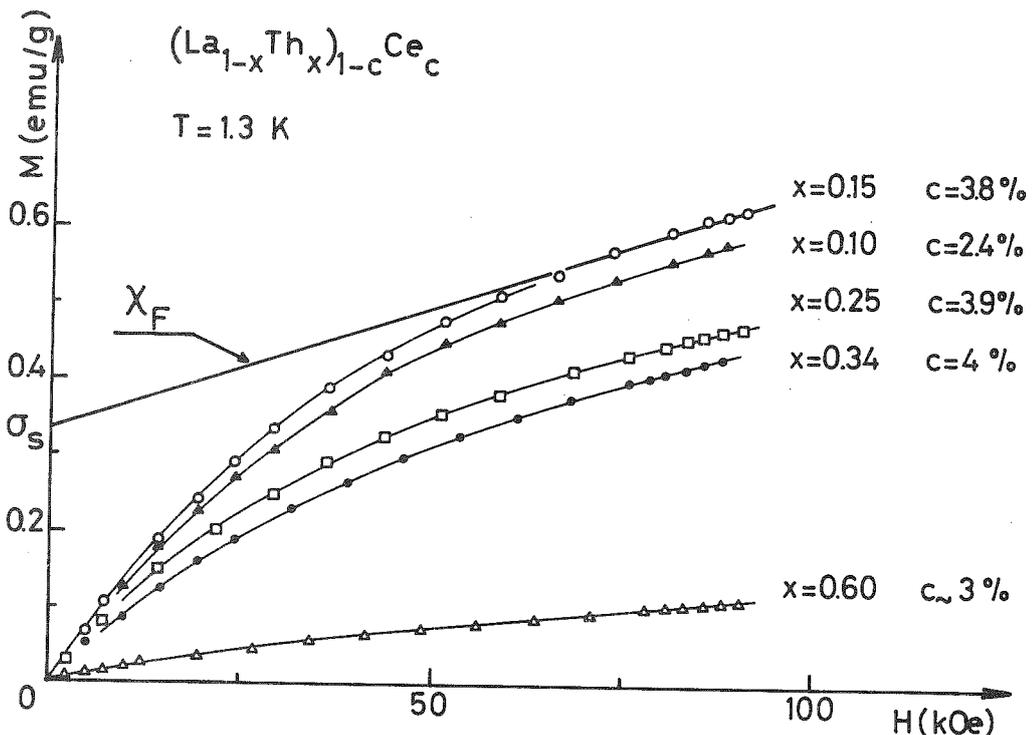


Fig. 3.14 : Magnetization curves obtained at 1.3 K. The method used to obtain the saturation magnetization σ_s and the final susceptibility χ_F is shown.

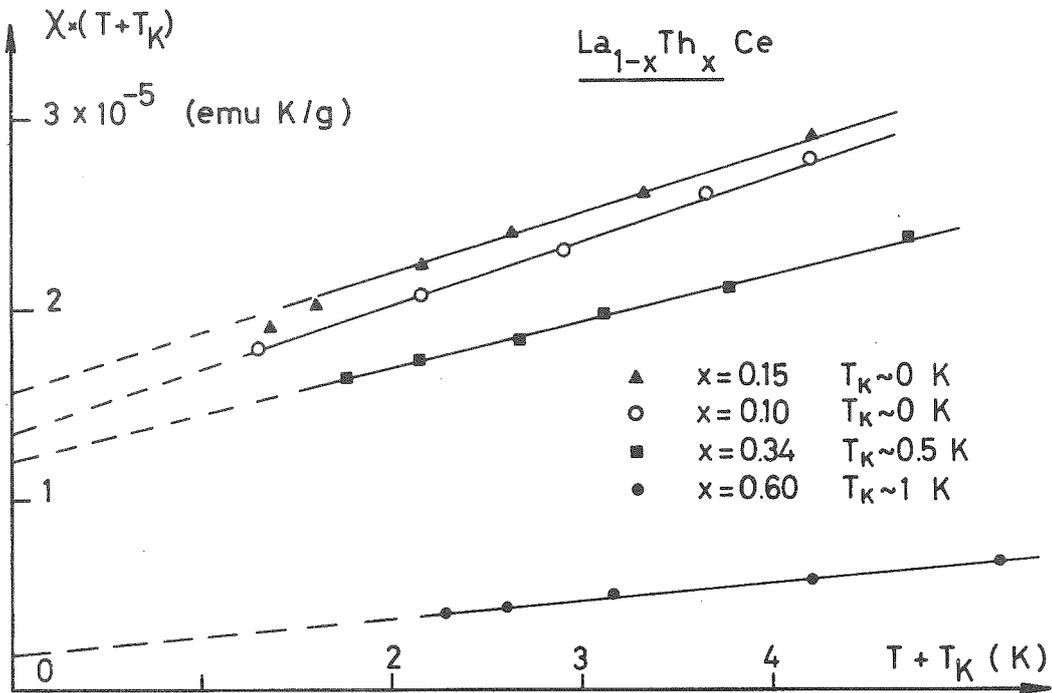


Fig. 3.15 : Initial susceptibility in a χT vs T diagram. The slope gives the temperature-independent part χ_0 of the susceptibility, while the linear extrapolation to zero temperature gives the Curie constant C . Values of T_K used for this fitting are given.

damental²⁵, la constante de Curie à basses températures s'écrit $C = \frac{Nc\mu_0^2}{k_B}$, où c est le nombre d'impuretés magnétiques et μ_0 est son moment. Le rapport C/σ_s est indépendant de la concentration c de cérium et donne le moment magnétique μ_0 . Pour les alliages $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ce}$, $x = 10\%$, 15% et 25% , nous avons calculé un moment magnétique $\mu_0 = 0,72 \mu_B \pm 0,02$, qui correspond bien au moment du cérium dans l'état fondamental Γ_7 . Pour $x = 35\%$ et 60% Th, une surestimation de μ_0 provient du fait que le T_K de la plupart des impuretés devient de l'ordre des températures de mesure. Nous concluons que l'état fondamental du cérium est le doublet Γ_7 .

De la relation $\sigma_s = Nc\mu_0$ pour l'aimantation à saturation ou de la constante de Curie $C = Nc\mu_0^2/k_B$, nous obtenons le nombre c_m d'atomes de cérium magnétiques qui contribuent avec un moment magnétique de $0,7 \mu_B$. Cette quantité c_m est plus petite que la concentration c_0 analysée sur les échantillons. Il y a donc une fraction c_m d'atomes de cérium magnétiques et une fraction $(c_0 - c_m)$ d'atomes de cérium non magnétiques. Le rapport c_m/c_0 décroît quand on ajoute du thorium, comme il est montré sur la fig. 3.16. Le moment magnétique moyen sera

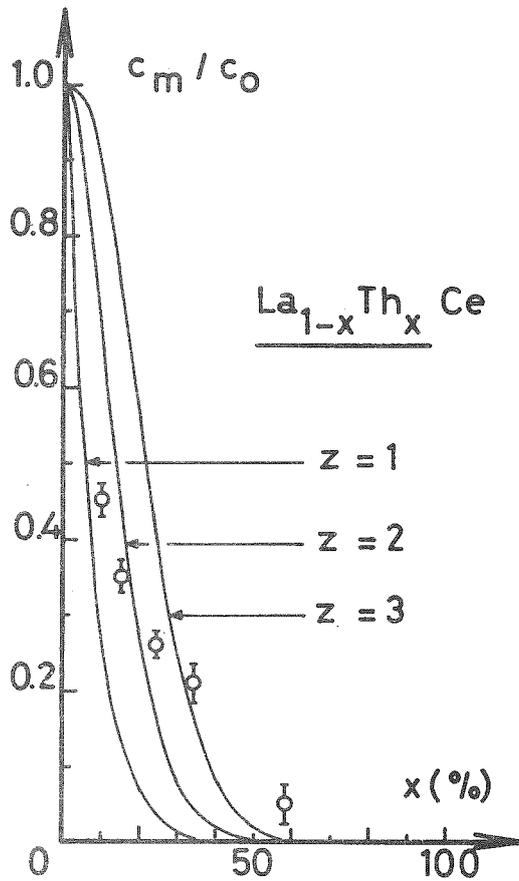


Fig. 3.16 :

Fraction c_m/c_0 of magnetic cerium normalized to the analyzed total impurity concentration c_0 vs thorium concentration. Calculated curves are the probability that a cerium atom will have at least 12, 11 or 10 lanthanum nearest neighbours, or respectively, 1, 2 or 3 thorium atoms nearest neighbours.

donc associé à la probabilité que chacun des atomes dilués soit magnétique ou non et dépendra de l'environnement local de l'impureté.

L'apparition discontinue du magnétisme a été suggérée par TOURNIER³⁵ pour rendre compte des propriétés magnétiques des alliages Cu-Co et par JACCARINO et WALKER²⁷ pour expliquer la transition magnétique-non magnétique d'une impureté diluée dans une matrice binaire. Dans ce dernier cas, l'alliage binaire est représenté comme $A_{1-y}B_y$, l'impureté étant non magnétique quand elle est diluée dans A (dans notre cas, A = Th, B = La). On suppose que l'impureté devient magnétique quand elle est entourée au moins par un nombre z d'atomes B (La) proches voisins. La probabilité qu'une impureté ait au moins z premier voisins B est décrite par²⁷ :

$$P_Z(z,y) = \sum_{x=z}^Z \binom{Z}{x} y^x (1-y)^{Z-x}$$

où $Z = 12$ est le nombre de premiers voisins dans un réseau cubique face centrée, y la concentration en atomes La.

Sur la figure 3.16 nous avons tracé la probabilité $P_Z(z,y)$ en fonction de la composition de la matrice binaire, pour $z = 12, 11$ ou 10 atomes de lanthane, ou inversement, la probabilité qu'un atome

de cérium soit entouré par 1, 2 ou 3 atomes de thorium proches voisins. Les variations du rapport c_m/c_o sont bien décrites par les courbes 2 ou 3 dans la région $x \leq 50$ % at. Th. Nous concluons que deux ou trois atomes de thorium doivent être proches voisins d'un ion cérium pour que celui-ci devienne non magnétique.

Des mesures d'orientation nucléaire faites par BENOIT^{22,24} montrent une augmentation du T_K de l'alliage quand on augmente la concentration x de thorium et une diminution du champ effectif à saturation pour les alliages $x = 10$ % et 50 % Th. Ceci est interprété, soit par une diminution du moment magnétique porté par chaque impureté, soit par une diminution du nombre c_m d'impuretés qui portent un moment magnétique, les autres ($c_o - c_m$) étant non magnétiques. Cette deuxième hypothèse est en accord avec notre idée de tenir en compte l'environnement local de chacune des impuretés.

Une discussion de ces résultats est aussi faite dans les publications annexées au paragraphe 3.3.

f) Supraconductivité ré-entrante

Dans une théorie de l'influence des impuretés Kondo sur la supraconductivité, MÜLLER-HARTMANN et ZITTARTZ²⁸ (MHZ) avaient prédit le phénomène de supraconductivité ré-entrante ; le point essentiel est que le système passe de l'état normal à l'état supraconducteur pour redevenir normal à une température inférieure. Une troisième transition normal-supraconducteur serait encore possible à des températures beaucoup plus basses. Dans leur modèle, MHZ supposent un couplage Kondo entre le spin des impuretés et des électrons de conduction. La dépendance en température de la diffusion des électrons de conduction provoquerait le phénomène de supraconductivité ré-entrante : les meilleures conditions pour découpler une paire de Cooper s'obtiennent pour un rapport défini de T_K/T_{C_o} .

Le phénomène avait été déjà observé dans le système $(La,Ce)Al_2$ ²⁹ pour lequel différents auteurs donnent un $T_K < 1$ K. Dans le système $La_{1-x}Th_xCe$, la double transition normal-supra-normal est observée^{14,30} dans la gamme $10 \lesssim x \lesssim 25$ % Th, avec approximativement 0,7 % at. cérium ; dans ces alliages, la température Kondo serait donc très basse, en accord avec nos estimations à partir de la résistivité¹³ ou de l'orienta-

tion nucléaire^{22,24} ($T_K \ll 1$ K).

Cependant, dans un modèle hétérogène comme celui que nous avons présenté auparavant, une fraction des impuretés est magnétique, avec un T_K faible, tandis qu'une autre fraction est non-magnétique ou avec un T_K supérieur à 1 K. En ce qui concerne les propriétés magnétiques la situation est plutôt décrite par une analyse hétérogène, où l'on peut distinguer des sites magnétiques et des sites non magnétiques. Dans les propriétés de transport, comme ici la supraconductivité, le système restera homogène si la longueur de cohérence des paires de Cooper (estimée supérieure à 100 \AA) est plus grande que la distance entre impuretés ; alors, la température de Kondo sera moyennée sur les différents sites et les mesures seront surtout sensibles aux impuretés présentant le maximum de découplage. Ceci est probablement la raison pour laquelle on observe le phénomène de supraconductivité réentrante dans une région donnée de la solution solide ($10 \% \lesssim x \lesssim 25 \% \text{ Th}$), où T_K/T_{C_0} prendrait une valeur déterminée.

3.3. PUBLICATIONS ANNEXEES

- (i) Disappearance of the Kondo effect of Ce impurities in (La,Th) based alloys.

O. PEÑA and F. MEUNIER

Solid State Communications 14, 1087 (1974).

- (ii) The magnetic-non magnetic transition of cerium impurities in lanthanum-thorium based alloys.

F. MEUNIER, S. ORTEGA, O. PEÑA, M. ROTH, and B. COQBLIN

Solid State Communications 14, 1091 (1974).

- (iii) Environment effects on the appearance of magnetism on cerium impurities diluted in $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$.

O. PEÑA, R. TOURNIER, A. BENOIT, and J. FLOUQUET

Solid State Communications 21, 971 (1977).

Reprinted from
SOLID STATE COMMUNICATIONS

DISAPPEARANCE OF THE KONDO EFFECT OF Ce IMPURITIES IN (La, Th) BASED ALLOYS

O. Peña and F. Meunier*

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

(Received 30 November 1973 by P.G. de Gennes)

We present an experimental study of the resistivity at low temperature of (La, Th) based alloys with Ce impurities. We observe a logarithmic behaviour of the resistivity vs temperature at low concentration of Th. When we increase the concentration of Th, the magnetic resistivity is no longer logarithmic but linear with T , and at still higher concentrations of Th, the anomaly in the resistivity disappears. Moreover, the curve of the slope of the logarithmic resistivity vs the concentration of Th goes through a maximum for 20% Th before vanishing for 50% Th.

AMONG THE three 'anomalous' rare earths¹ (cerium, ytterbium and europium); Yb and Ce impurities have made possible the study of a continuous magnetic-non magnetic transition. This transition of dilute impurities in a matrix has been studied experimentally in two ways: - by modifying the matrix composition through alloying (Yb diluted in a AgAu matrix,² Ce diluted in a Th Y matrix).³ - by measuring the alloys under pressure $\underline{\text{LaCe}}$,⁴ $\underline{\text{YCe}}$ ⁵).

Coqblin⁶ has classified the alloy containing Ce and Yb impurities according to the position of the $4f$ impurity level relative to the Fermi level; in the case of cerium, when the $4f$ level is below the Fermi level ($\underline{\text{LaCe}}$, $\underline{\text{YCe}}$ at normal pressure) the corresponding alloy is magnetic; on the contrary, when the $4f$ level is above the Fermi level ($\underline{\text{ThCe}}$), the corresponding alloy is non-magnetic.

This allowed Coqblin *et al.*⁷ to account for measurements on $\underline{\text{LaCe}}$ under pressure⁴ by assuming that pressure shifts the Ce $4f$ level linearly relative to the Fermi level and that the magnetic-non-magnetic transition would occur around 30 kbar.

Recently, Ortegá *et al.*⁸ studied the magnetic-non magnetic transition of Ce impurities in (La, Th) based alloys by studying the superconducting critical temperature. In this work, we present electrical resistivity measurements performed on the same system $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)_{1-c}\text{Ce}_c$.

Samples were prepared in a helium arc furnace. The $(\text{La}_{1-x}\text{Th}_x)$ matrix was first prepared and then the required amount of Ce was added to it. (Ce concentration always ranged between 2% and 3.1%). Samples were obtained in rod form by sucking the melted alloy into appropriate moulds⁹ in pure helium atmosphere. Weight losses were always less than 1% (nominal composition is given on Figs. 1 and 2). All samples were then annealed during 6 days (they were wrapped in Ta, Zr, Ta foils to avoid oxydation and contamination, under a helium atmosphere), at 750°C (for samples with less than 25% Th) and 900°C (for the others). A conventional four-probe direct current technique was used to measure sample resistance: a 2×10^{-5} accuracy was obtained in the determination of current intensity while we had a 10^{-3} accuracy for the voltage signal. Therefore, this accuracy (10^{-3}) is the one obtained for the temperature behaviour of the resistance (Fig. 1). However, the absolute value of the resistivity is obtained by measuring the sample geometrical factor, which is within a 5% error; thus we have 5% accuracy

* Present address: Physique des Solides, Bât. 510, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405, Orsay, France.

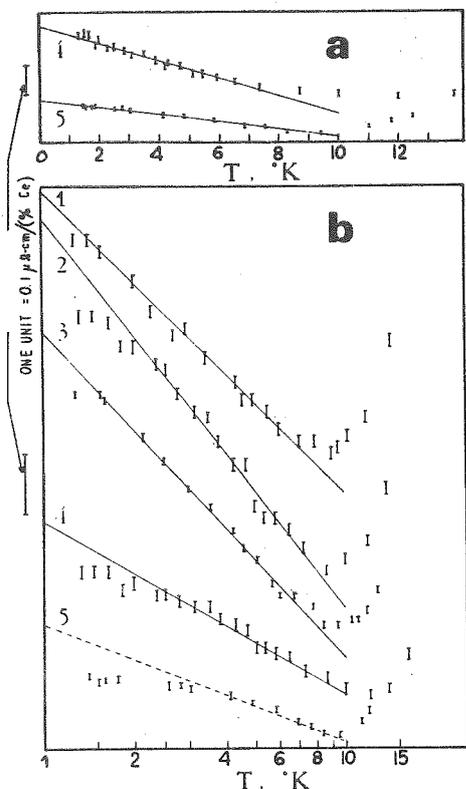


FIG. 1. Resistivity of $(La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c$ normalized to 1% Ce at different thorium concentrations. (a) in a linear temperature scale, (b) in a logarithmic temperature scale. Corresponding x-values and c-values (nominal compositions) for curves 1 through 5 are:

- (1) 14.9% Th 2.7% Ce
- (2) 20.2% Th 2.3% Ce
- (3) 24.6% Th 2.3% Ce
- (4) 34.0% Th 3.1% Ce
- (5) 40.6% Th 2.6% Ce

in the determination of the absolute value of the resistivity, and the same for the $\frac{1}{c} \frac{d\rho}{d(\log T)}$ slope (Fig. 2).

Room temperature resistivity values are always between 80 and 110 $\mu\Omega cm$ (in agreement with other values for La:¹⁹ from 61 to 86 $\mu\Omega cm$). Resistance ratio (between room and liquid helium temperature) is of the order of 50, for $La_{0.98}Ce_{0.02}$, while it ranged from 1.8 to 3.2 for more than 10% thorium-concentration samples. When the resistance vs temperature is unambiguously logarithmic over at least two thirds of a decade, we choose to use the corresponding logarithmic slope. Otherwise, when the

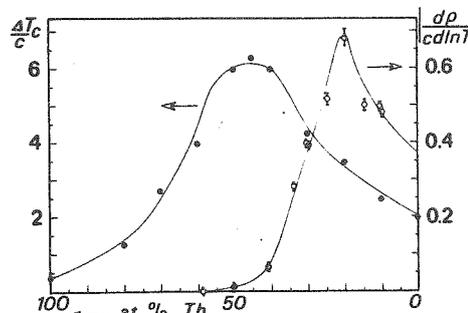


FIG. 2. $\frac{d\rho}{c d \ln T}$ in $\frac{\mu\Omega cm}{at.\% Ce}$ and $\frac{\Delta T_c}{c}$, in $\frac{^\circ K}{at.\% Ce}$ for $(La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c$ alloy, varying matrix composition.

behaviour is not clearly logarithmic, we replace the logarithmic slope by the resistance increment across one logarithmic decade (Fig. 1, curve 5).

The (La, Th) resistance variation below 8°K (corresponding to the phonon resistivity) is less than 0.1% much less than the corresponding variation due to Ce impurities which goes up to 1.8%. Thus we did not subtract the phonon resistivity from the total resistivity, which does not affect the precision of our results for the low temperature range (below 10°K) but would prevent us from observing small effects at higher temperatures (above 15°K).

Experimental results on $(La_{1-x}Th_x)_{1-c}Ce_c$ are presented in Figs. 1 and 2 and could be summarized as follows:

- (1) Disappearance of the resistance minimum at concentrations of thorium higher than 60% (Fig. 1).
- (2) In the low temperature range, the resistance vs temperature behaviour is logarithmic at low Th concentration (< 35%), linear for the 35% and 40% samples.

For the 50% sample, the resistance variation is so small that we cannot determine its temperature behaviour.

(3) Following Rizzuto,¹¹ the magnetic resistivity of Kondo dilute alloys behaves as T^2 at low temperatures roughly for $T \lesssim 0.3 \theta_R$, is linear in T for $0.3 \gtrsim T/\theta_R \gtrsim 0.8$ and behaves logarithmically only for $T \gtrsim 0.8 \theta_R$, where θ_R is a characteristic temperature related to the Kondo temperature.

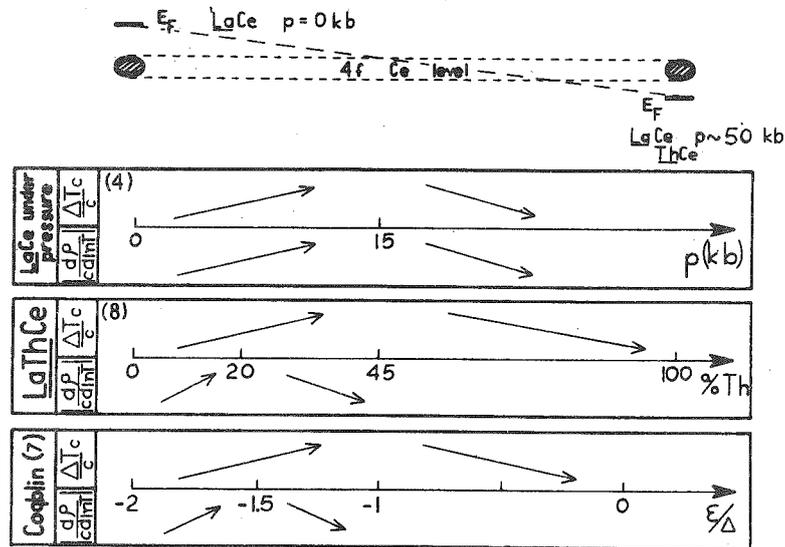


FIG. 3. Ce 4f virtual bound state relative position with respect to the Fermi level E_F . Disappearance of Kondo minimum is shown in both theory (Coqblin's model)⁷ and experiment $\epsilon(\text{La Th Ce})$. ϵ = Energy difference between the virtual bound state and the matrix Fermi level, Δ = Width of the virtual bound state.

So, our experiments, with x up to 0.25, which show clearly a logarithmic behaviour down to 2°K have then a characteristic temperature θ_R certainly smaller than 2.5°K. The $x = 0.35$ and $x = 0.4$ alloys which have a clean linear behaviour from 1.5 up to respectively 7°K and 10°K, could yield a characteristic temperature θ_R of the order of 10°K.

(4) The logarithmic slope $\frac{1}{c} \frac{dp}{d \ln T}$ normalized at 1% Ce goes through a maximum for 20% Th (Fig. 2) when plotted vs Th concentration.

(5) As shown by Ortega *et al.*,⁸ the decrease $\Delta T_c/c$ of the superconducting temperature T_c of $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ with a concentration c of cerium impurities also goes through a maximum but for a different concentration of Th, 45%, for which the resistivity minimum has already disappeared (Fig. 2).

These results should be compared with LaCe measurements under pressure, made by Maple *et al.*⁴ In both cases (effect of pressure or thorium addition to La matrix) we could assume that the Ce 4f level is shifted relative to the Fermi level, going from below the Fermi level (LaCe at normal pressure) to a situation where the Ce 4f level is above the matrix Fermi level (LaCe at 50 kbar of ThCe);

The preceding experiments can be explained within the model of Coqblin *et al.*⁷ in which the 4f virtual bound state is moved relative to the Fermi level, either by changing the La-Th matrix composition or by applying pressure; in both cases, a linear variation of the 4f level vs Th concentration or pressure is assumed. The theoretical and the main experimental results are summarized on Fig. 3: in both theory and experiments, we observe a maximum in $\Delta T_c/c$ and $1/c \frac{dp}{d \ln T}$. But LaCe measurements under pressure show $\Delta T_c/c$ and $1/c \frac{dp}{d \ln T}$ maxima at about the same pressure (i.e. for the same distance ϵ between the 4f and Fermi levels), while LaTh Ce experiments show maxima at different concentrations; the maximum $1/c \frac{dp}{d \ln T}$ corresponds to a larger distance between the 4f and the Fermi levels than that corresponding to the maximum of $\Delta T_c/c$. This new feature of LaTh Ce alloys is in good agreement with the theoretical model. Another essential feature is the disappearance of the resistivity minimum when $\Delta T_c/c$ gets its maximum value both in our measurements (Fig. 2) and in the theoretical model.

A detailed discussion showing the agreement between theory and experiments is presented in the following letter.¹²

Acknowledgements – It is a pleasure to thank B. Coqblin, M.B. Maple, S. Ortega, C. Rizzuto, M. Roth, M. Zuckerman for stimulating discussions.

REFERENCES

1. COQBLIN B. and BLANDIN A., *Adv. Phys.* 17, 281 (1968).
2. ALLALI V., DONZE P. and TREYVAUD A., *Solid State Commun.* 7, 1241 (1969). BOES J., VAN DAM A.J. and BIJVOET J., *Phys. Lett.* 28A, 101 (1968).
3. HUBER J.G. and MAPLE M.B., *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys.* 13th Boulder, Colorado (1972).
4. MAPLE M.B., WITTIG J. and KIM K.S., *Phys. Rev. Lett.* 23, 1375 (1969). KIM K.S., MAPLE M.B., *Phys. Rev. B* 2, 4696 (1970).
5. MAPLE M.B. and WITTIG J., *Solid State Commun.* 9, 1611 (1971).
6. COQBLIN B. (Magnétisme et Supraconductivité) *J. Phys. Paris, Suppl.* 32, 599 (1971).
7. COQBLIN B., MAPLE M.B. and TOULOUSE G., *Int. J. Magnetism* 1, 333 (1971).
8. ORTEGA S., ROTH M., RIZZUTO C. and MAPLE M.B., *Solid State Commun.* 13, 5 (1973).
9. STONE H., *J. Sci. Inst.* (Dec. 1971). CRIADO G., Licenciatura Thesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.
10. SUGAWARA T. and EGUCHI H., *J. Phys. Soc. Japan* 21, 725 (1966). ALSTAD J.K., COLVIN R.V., LEGVOLD S., SPEDDING F.H., *Phys. Rev.* 121, 1637 (1961).
11. RIZZUTO C., BABIC E. and STEWARD A.M., *J. Phys. F.* 825 (1973).
12. MEUNIER F., ORTEGA S., PENA O., ROTH M. and COQBLIN B., *Solid State Commun.* 14, (1974).

Nous présentons les résultats expérimentaux de mesures de résistivité à basse température d'alliages de (La, Th) contenant des impuretés de Ce. Aux faibles concentrations de Th, la résistivité est logarithmique en température. En augmentant la concentration de Th, la résistivité magnétique devient linéaire en T; et finalement, pour des concentrations de Th encore plus grandes, l'anomalie dans la résistivité disparaît. De plus, la courbe de la pente en unités logarithmiques de la résistivité en fonction de la concentration en Th passe par un maximum pour 20% de Th avant de s'annuler pour 50% de Th.

THE MAGNETIC-NON MAGNETIC TRANSITION OF CERIUM IMPURITIES IN
LANTHANUM-THORIUM BASED ALLOYS[†]

F. Meunier*, S. Ortega, O. Peña and M. Roth

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

and

B. Coqblin

Laboratoire de Physique des Solides[‡], Bâtiment 510, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
91405 - Orsay, France

(Received 30 November 1973 by P.G. de Gennes)

A simple theoretical model which assumes a linear increase with thorium concentration for the cerium 4f level with respect to the Fermi level can explain both the decrease $\Delta T_c/c$ of the superconducting temperature and the logarithmic slope $d\rho/c \ln T$ of the Kondo resistivity in La-Th based alloys with cerium impurities. The model yields two different maxima for $|d\rho/c \ln T|$ and $\Delta T_c/c$, the second one of which occurs when the resistivity minimum disappears, in very good agreement with experimental data.

THE MAGNETIC-non magnetic transition occurring for cerium impurities diluted in lanthanum or yttrium has been extensively studied these last years. The decrease $\Delta T_c/c$ of the superconducting temperature T_c of lanthanum with a concentration c of cerium impurities increases firstly versus pressure, goes through a maximum at 15 kbar and decreases very rapidly around 30 kbar to reach finally a small value at 125 kbar.¹ Moreover, the absolute value of the negative slope of the Kondo resistivity measured up to 18 kbar in LaCe goes also through a maximum at 15 kbar.² The \bar{Y} Ce alloys become non magnetic at high pressures as it can be seen from the disappearance of the resistivity minimum.³ A magnetic-non magnetic

transition has been also found as a function of the relative gold concentration in the Au-Ag based alloys with ytterbium impurities.⁴ The behaviour of LaCe alloys under pressure has been previously explained by considering a magnetic state at lower pressures than the critical pressure of 32 kbar and a non magnetic state above it; the agreement with experiment is very good except near the critical pressure.⁵ An alternative explanation has considered a continuous rise of the Kondo temperature under pressure⁶ and the decrease of the superconducting temperature was there accounted by the Muller-Hartmann-Zittartz theory.⁷

The purpose of the present letter is to study theoretically the magnetic-non magnetic transition occurring as a function of the thorium concentration x in $\text{Th}_x\text{La}_{1-x}$ based alloys with a small concentration c of cerium impurities. Both the decrease $\Delta T_c/c$ of the superconducting temperature⁸ and the logarithmic slope $d\rho/c \ln T$ of the resistivity⁹ have been measured for the ternary system $(\text{Th}_x\text{La}_{1-x})_{1-c}\text{Ce}_c$ and are

* Present address: Physique des Solides, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 - Orsay, France.

† Supported by CONICYT.

‡ Laboratoire associé au C.N.R.S.

reported on Fig. 1: $\Delta T_c/c$ is equal to 200 °K for LaCe which is clearly magnetic, then increases to reach a maximum of 630 °K at roughly $x = 0.45$ and at last decreases to reach roughly 40 °K for ThCe which is clearly not magnetic. On the other hand, the resistivity behaves logarithmically at low temperatures for $x < 0.35$ and $|d\rho/cd\ln T|$ has a net maximum for $x = 0.2$; the resistivity decrease is very small and no longer logarithmic for $x = 0.4$ and there is no resistivity minimum for x larger than 0.5.

It is well known that in the dilute alloy limit no sharp transition is expected, so that the meaning of magnetic or non magnetic impurity states is then relative and qualitative. Keeping this in mind, we can 'grosso modo' characterize three typical regions, for example on a (T, x) plane:

- (i) A high temperature magnetic region, i.e. a region where the temperature T is larger than the Kondo temperature T_k .
- (ii) A low temperature magnetic region (or magnetically condensed region), i.e. $T < T_k$.
- (iii) A normal non magnetic region.

The LaCe alloys belong clearly to the first case (i), while the ThCe alloys, which are clearly non magnetic appear to belong to the third case (iii). Thus, we consider here that the magnetic to non magnetic transition in LaThCe alloys is a transition from (i) to (iii). We will discuss the validity of such an approach later on. Moreover, we assume that the effect of increasing x is to shift linearly the energy E_{4f} of the 4f level upwards with respect to the Fermi energy E_F , exactly as the effect of pressure in LaCe alloys. We use here a magnetic solution for small x values ($E_{4f} < E_F$) and a non magnetic solution for large x values ($E_{4f} > E_F$). In this approach, we would like to compare the values of $\Delta T_c/c$ and $|d\rho/cd\ln T|$ in the magnetic region and also to see the validity of the present model for the magnetic–non magnetic transition.

We call x_c the critical concentration separating here the magnetic and the non magnetic regions; x_c will be chosen equal to 0.68. In the magnetic domain for $x < x_c$, the 4f level is below E_F and the Anderson Hamiltonian can be reduced to an exchange Hamiltonian:⁵

$$H = -\Gamma s S \quad (1)$$

In the case of cerium impurities, Γ arises mainly from the resonant scattering mechanism and is obtained by the Schrieffer–Wolff transformation:¹⁰

$$\Gamma = \frac{2V_{kf}^2 \epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} = \frac{1}{\pi n_s(E_F)} \frac{2\Delta\epsilon}{\Delta^2 + \epsilon^2} \quad (2)$$

where V_{kf} is the matrix element of mixing, ϵ ($\epsilon < 0$) is the energy separating the 4f level and E_F and $\Delta = \pi |V_{kf}|^2 n_s(E_F)$ the Hartree–Fock half-width of the virtual bound state; $n_s(E_F)$ designs the density of states of the conduction band at the Fermi level for one spin direction. In (2), we have neglected the normal exchange scattering contribution to Γ , because this contribution has been already found to be much smaller than the resonant scattering contribution in the case of cerium impurities.⁵ Moreover, we have taken here the simple Hamiltonian (1) and we have not considered the effective Hamiltonian which is normally derived by the Schrieffer–Wolff transformation and which takes into account combined spin and orbit exchange scattering and also crystalline field effects;¹¹ however, this Hamiltonian would have led to the same physical results as the Hamiltonian (1), as we will see later on. The exchange integral Γ has a maximum for $\epsilon = -\Delta$ and is zero for $\epsilon = 0$. We apply the ionic model until $\epsilon = 0$ for $x = x_c$ although, obviously, the nearer we approach the transition, the less valid the ionic model is and, in turn, the less valid the formula (2).

In the non magnetic domain for $x > x_c$, the 4f level is above E_F at a distance E and we use the non magnetic resonant states theory within the Hartree–Fock approximation. E is much larger than Δ and the total 4f density of states for one spin direction is:

$$n_f(E_F) = \frac{7}{\pi\Delta} \left(\frac{\Delta}{E}\right)^2 \quad (3)$$

We have taken here a total degeneracy of 14 corresponding to the zero spin–orbit coupling limit, but the other limit of a large spin–orbit coupling with a degeneracy of 6 would have led to the same physical results, as previously explained.⁵

In the magnetic domain, $\Delta T_c/c$ for low cerium concentration is given by the Abrikosov–Gorkhov formula:¹²

$$\frac{\Delta T_c}{c} = \frac{\pi^2}{8} \frac{n_s(E_F)}{k_B} S(S+1) \Gamma^2 \quad [4(a)]$$

or

$$\frac{\Delta T_c}{c} = \frac{S(S+1)}{8k_B n_s(E_F)} - \left(\frac{2\Delta\epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right)^2 \quad [4(b)]$$

$S = 1/2$ and $n_s(E_F)$ is the density of states for the $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ conduction band. At a given x , we take a linear interpolation between the density of states $n_s = 2.2$ st/eV.at. for pure lanthanum and $n_s = 0.95$ st/eV.at. for pure thorium, as deduced from specific heat measurements. We assume, as usual, $\Delta = 0.02$ eV and we further take a linear variation of ϵ between $\epsilon = -2.8 \Delta$ for $x = 0$ and $\epsilon = 0$ for $x = x_c = 0.68$; thus ϵ varies by 0.02 eV for a variation of roughly 0.25 for x . The theoretical curve, calculated using these values and equation [4(b)], is plotted on Fig. 1 (curve labelled (I)). The value of ϵ for LaCe agrees quite well with previously deduced values.⁵ So, we can fit the experimental curve quite well, in particular the position of the maximum, between 0 and 60% thorium, where $x = 0.6$ corresponds to $\epsilon = -0.3 \Delta$. However, exactly as in the case of LaCe alloys under pressure,⁵ between $\epsilon = -0.3 \Delta$ and $\epsilon = 0$ (near the magnetic–non magnetic transition) the theoretical curve departs from the experimental curve.

In the non magnetic domain, we use the Ratto–Blandin theory¹³ which does not take into account spin fluctuations. The Ratto–Blandin expression is given by:

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -c \cdot \alpha \cdot \frac{n_f(E_F)}{n_s(E_F)} \left(1 + \alpha \frac{n_f(E_F) \cdot U_{\text{eff}}}{7} \right) \quad (5)$$

T_{c0} is the superconducting transition temperature of pure lanthanum, U_{eff} the Schrieffer–Mattis effective exchange integral and α a parameter roughly independent of x , here of order 5. The theoretical curve (II) plotted on Fig. 1 has been obtained by taking a linear variation of E versus x between $E = 7\Delta$ for $x = 1$ and $E = 5.8\Delta$ for $x = x_c = 0.68$. The theoretical curve (II), which has been chosen here by comparison with the case of LaCe alloys under pressure, has been determined in order to fit the experimental value of $\Delta T_c/c$ for pure thorium and also to have roughly the same variation of E with x in the non magnetic domain than in the magnetic one. The theoretical curve (II) deviates markedly from experiment when we approach x_c from high x values, because the Ratto–Blandin theory which does not take into account the spin fluctuations is not valid near the magnetic–non magnetic transition.

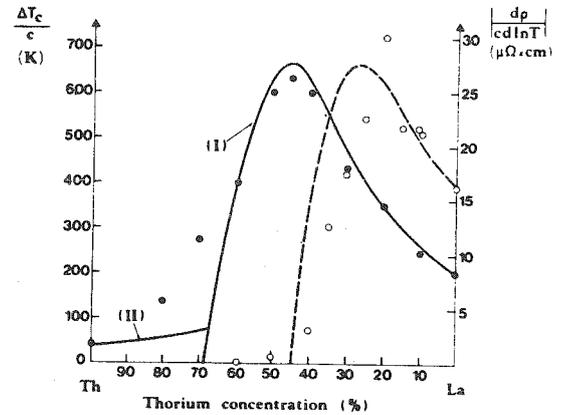


FIG. 1. Plot of the experimental values for $|d\rho/cd\ln T|$ (open circles \circ with the scale on the right side in $\mu\Omega \times \text{cm}$ and for T_c/c (full circles \bullet with the scale on the left side in K). The dashed curve is the theoretical curve for $|d\rho/cd\ln T|$ deduced from expression (8), while the two full curves (I) and (II) are the theoretical curves for $\Delta T_c/c$ deduced respectively from expressions (4) and (5). All the theoretical curves are explained in text.

Around x_c , we are unable to describe the magnetic–non magnetic transition, nor can we link the variables ϵ and E to each other. Thus, the agreement between experiment and theory for $\Delta T_c/c$ is rather good except in the vicinity of x_c ; moreover the parameters chosen here are perfectly reasonable, especially if we remember that the density of states $n_s(E_F)$ is interpolated between the specific heat data of pure lanthanum or thorium.

The Kondo resistivity of La–Th–based alloys with cerium impurities can be also computed within the same model; in Fig. 1, we have plotted the absolute values $|d\rho/cd\ln T|$ of the negative slope of the experimental Kondo resistivity in the magnetic domain. In the non magnetic domain, there is obviously no resistivity minimum and the resistivity slope is positive.

In the magnetic domain, above the Kondo temperature, the slope of the magnetic resistivity is given by:^{5,14}

$$\frac{d\rho}{c \ln(kT/D)} = \frac{m \pi v_0 S(S+1) \Gamma^3 n_s^2(E_F)}{e^2 \hbar Z} \cos 2\theta \quad (6)$$

where m is the effective mass of conduction electrons, v_0 the atomic volume, $S = 1/2$, Z the number of

conduction electrons per atom and δ the phase shift for the 4f level. Using the expression (2) and expressing δ as a function of ϵ/Δ , we obtain:

$$\frac{d\rho}{c \ln(kT/D)} = \frac{m \nu_0 S(S+1)}{e^2 \hbar Z \pi^2 n_s(E_F)} \left[\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right)^3 \frac{\epsilon^2 - \Delta^2}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right] \quad (7)$$

and if we use the free-electron expressions for Z/ν_0 and $n_s(E_F)$ we have finally:

$$\frac{d\rho}{c \ln(kT/D)} = \frac{6\pi^2 S(S+1)\hbar}{e^2 k_F^4 \nu_0} \left[\left(\frac{2\Delta\epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right)^3 \frac{\epsilon^2 - \Delta^2}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right] \quad (8)$$

The slope of the Kondo resistivity is maximum around $\epsilon = -1.7\Delta$ and is equal to zero for $\epsilon = -\Delta$ when $(\Delta T_c/c)$ is maximum. We have fitted the experiments by the expression (7) or (8) taking the same variation of ϵ with x as for $(\Delta T_c/c)$, i.e. $\epsilon = -2.8\Delta$ for $x = 0$ and $\epsilon = 0$ for $x = x_c$. According to (7), $n_s(E_F)$, ν_0 and Z vary continuously from La to Th, but the ratio $(\nu_0/Z n_s(E_F))$ is not varying very much with x and we can take the coefficient of the resistivity slope as constant between $x = 0$ and $x = 0.45$. If we take the formula (8), we can take the atomic value $\nu_0 = 268$ u.a. of lanthanum and the only parameter to choose is k_F ; we take here $k_F = 0.45$ u.a. in order to fit the resistivity for pure lanthanum. This value of k_F is perfectly reasonable, although it is certainly smaller than the value expected from the data on Z , ν_0 and $n_s(E_F)$. The agreement between theory and experiment is remarkably good, especially because we find the experimental and theoretical maxima at almost the same concentration around 20–25% Th and also because the resistivity minimum disappears at almost the same concentration around 45–50% Th

Thus, we can fit in the magnetic domain both $(\Delta T_c/c)$ and $(d\rho/c \ln T)$ by taking the same reasonable dependence of ϵ with x ; in particular, the maximum of $(\Delta T_c/c)$ occurs when the resistivity minimum disappears while the maximum of $|(d\rho/c \ln T)|$ occurs at a smaller x value, in very good agreement with the present theoretical model. It is the first evidence that the two maxima correspond to different ϵ values as theoretically expected⁵ because this fact was not observed in the case of LaCe alloys under pressure.⁵ Moreover, the magnitudes of the $(\Delta T_c/c)$ and $|(d\rho/c \ln T)|$ effects in the magnetic domain can be also accounted for by the present model. The agreement with experiment is not good in

the vicinity of the magnetic–non magnetic transition, from $\epsilon = -\Delta/3$ to $\epsilon = 0$ in the magnetic domain and in a wider interval in the non magnetic domain because the Ratto–Blandin theory does not take into account the spin fluctuations.

At last, let us discuss the validity of our model. We have neglected the normal exchange scattering, because it is much smaller than the resonant scattering and we have also used the simple s - f Hamiltonian;¹ in fact, the Hamiltonian, derived by the Schrieffer–Wolff transformation for cerium takes into account combined spin and orbit exchange scattering and crystalline field effects;¹¹ with this new Hamiltonian, the coefficient $S(S+1) = 3/4$ would be changed into $1/4$ in the normal case of a doublet ground state separated by the crystalline field.¹¹ Thus, taking into account both the normal exchange scattering and this new Hamiltonian¹¹ for resonant scattering would not have changed really the preceding physical picture and in particular the positions of the two maxima for $(\Delta T_c/c)$ and for $|(d\rho/c \ln T)|$.

The last comment concerns the validity of the model itself; in the magnetic domain, we have seen that our model based on an ionic description is valid up to $x = 0.6$. An alternative explanation of $(\Delta T_c/c)$, as well as of recent data on the specific heat jump at the superconducting transition, has been worked out by Luengo *et al.*¹⁵ by considering a continuous rise of the Kondo temperature with increasing x and by using the Müller-Hartmann–Zittartz theory.¹⁵ The values of the Kondo temperature T_k which are theoretically deduced by Luengo *et al.*¹⁵ to fit $(\Delta T_c/c)$ by the Müller-Hartmann–Zittartz theory⁷ are roughly ten times larger than the values which can be deduced from direct magnetization measurements or from the experimental resistivity curves of Pena and Meunier:⁹ for example, the theoretical estimation of $T_k = 1.1$ K for LaCe is 10 times larger than the 0.1 K value experimentally deduced by nuclear orientation;¹⁶ the resistivity data⁹ yield a T_k smaller than 3 K at $x = 0.25$ while Luengo *et al.* take $T_k = 18$ K; at last, the not logarithmic resistivity for $x = 0.4$ can be probably analyzed by an experimental T_k value of order 10 K to be compared with the theoretical value of 100 K obtained by Luengo *et al.*¹⁵ Moreover, this interpretation¹⁵ fails around $x = 0.7$ when Cerium is no longer magnetic, which indicates that the Thorium-rich alloys are clearly non magnetic and cannot be analyzed by a large T_k value. Thus,

although the resistivity data of Pena and Meunier⁹ can yield a slow increase of T_k with increasing x , we have preferred present here the preceding model, because the model based on a rise of T_k gives discrepancies between experiments and theory for the values of T_k and especially because the present model is actually the only one to explain together within the same manner the two different maxima in $(\Delta T_c/c)$ and $|(d\rho/c \ln T)|$.

But in fact all the preceding theories fail near the magnetic—non magnetic transition. However, Alba Theumann¹⁷ was recently able to describe the continuous variation of $(\Delta T_c/c)$ when the impurity goes from magnetic to non magnetic regime. She computes $(\Delta T_c/c)$ by the method of functional integrals for the Anderson Hamiltonian, which allows the calculation of $(\Delta T_c/c)$ at the magnetic—non magnetic transition. In the magnetic domain, Alba Theumann¹⁷ has found essentially the same results as those obtained by the Schrieffer—Wolff transformation and used throughout

the present paper, which is again an argument in favour of our model; the theoretically deduced curve for $(\Delta T_c/c)$, which satisfactorily applied to LaCe alloys under pressure,¹⁷ behaves as the curve (I) of Fig. 1 up to $x = 0.6$, but then presents a smooth transition around and above x_c , in better agreement with experiment; however, there is presently no similar calculation for the Kondo resistivity.

Thus, the data on LaThCe alloys and especially the occurrence of two different maxima for $(\Delta T_c/c)$ and $|(d\rho/c \ln T)|$ can be well accounted by the present model which assumes a linear increase with thorium concentration for the cerium $4f$ level with respect to the Fermi level.

Acknowledgements — One of us (B.C.) would like to thank the Facultad de Ciencias, Universidad de Chile and Prof. M. Kiwi for their hospitality at Santiago in March—April 1973.

REFERENCES

1. MAPLE M.B., WITTIG J. and KIM K.S., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1375 (1969).
2. KIM K.S. and MAPLE M.B., *Phys. Rev.* **B2**, 4696 (1970).
3. MAPLE M.B. and WITTIG J., *Solid State Commun.* **9**, 1611 (1971).
4. ALLALI V., DONZE P. and TREYVAUD A., *Solid State Commun.* **7**, 1241 (1969).
5. COQBLIN B., *J. Physique, Suppl.* **32**, 599 (1971). COQBLIN B., MAPLE M.B. and TOULOUSE G., *Intern. J. Magnetism* **1**, 333 (1971).
6. CEY W. and UMLAUF E., *Z. Phys.* **242**, 241 (1971).
7. MÜLLER-HARTMANN E. and ZITTARTZ J., *Z. Phys.* **234**, 58 (1970).
8. ORTEGA S., ROTH M., RIZZUTO C. and MAPLE M.B., *Solid State Commun.* **13**, 5 (1973).
9. PENA O. and MEUNIER F., to be published in *Solid State Commun.* (preceding letter).
10. TOULOUSE G. and COQBLIN B., *Solid State Commun.* **7**, 853 (1969).
11. CORNUT B. and COQBLIN B., *Phys. Rev.* **B5**, 4541 (1972).
12. ABRIKOSOV A.A. and GORK'HOV L.P., *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.* **39**, 1781 (1960); *Soviet Phys. J.E.T.P.* **12**, 1243 (1961).
13. RATTO C.F. and BLANDIN A., *Phys. Rev.* **156**, 513 (1967).
14. KONDO J., *Solid State Physics*, vol. 23, Academic Press, New York (1969).
15. LUENGO A., HUBER J.G., MAPLE M.B. and ROTH M., to be published.
16. FLOUQUET J., *Phys. Rev. Lett.* **27**, 515 (1971).
17. THEUMANN A., *Phys. Rev.* **B5**, 4382 (1972).

Un modèle théorique simple qui suppose une augmentation linéaire avec la concentration en Thorium pour le niveau $4f$ du cerium par rapport au niveau de Fermi peut expliquer à la fois la diminution ($\Delta T_c/c$) de la température supraconductrice et la pente logarithmique ($d\rho/c \ln T$) de la résistivité de Kondo dans les alliages à base de La—Th avec des impuretés de cérium. Le modèle donne deux maxima différents pour $|d\rho/c \ln T|$ et ($\Delta T_c/c$), dont le second arrive quand le minimum de résistivité disparaît, en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

ENVIRONMENT EFFECTS ON THE APPEARANCE OF MAGNETISM ON CERIUM IMPURITIES
DILUTED IN $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$

O. Peña and R. Tournier

Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures, CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France
and

A. Benoit and J. Flouquet

Laboratoire de Physique des Solides,* Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Received 7 December 1976 by E.F. Bertaut)

Magnetic susceptibility measurements between 1.2 and 4.2 K of (La, Th) based alloys with cerium impurities are presented. Nuclear orientation experiments were also performed at very low temperatures. The appearance of magnetism is related to the number of thorium atoms surrounding each cerium. From a probabilistic model we can suggest the presence of magnetic and non-magnetic cerium ions depending on their environment when the $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ matrix is varied.

THE MAGNETIC-NON MAGNETIC transition of cerium impurities diluted in lanthanum or yttrium alloys has been extensively studied. In particular, transitions induced by externally applied pressure were observed on the superconducting LaCe system.¹⁻³ An ionic magnetic state of cerium was observed by the measurement of the $^{137\text{m}}\text{Ce}$ hyperfine field in nuclear orientation experiments,⁴ but only under pressures (0-10 Kbar) below the transition. This transition has also been observed through alloying LaCe with ThCe. The depression of the superconducting temperature, T_c , with the Th⁵ and Ce⁶ concentration, low temperature resistivity,⁷ calorimetric⁸ and susceptibility⁹ measurements were done on these alloys.

The depression of T_c has been described⁸ by a continuous variation of the Kondo temperature T_K . An alternative explanation¹⁰ of both T_c and resistivity data assumes a linear increase with increasing thorium concentration of the cerium 4f level with respect to the Fermi level, thus going from a magnetic to a non-magnetic state. In this work we present susceptibility and nuclear orientation measurements in (La, Th) Ce and give direct evidence that some of the cerium atoms remain in a magnetic state while the others are non-magnetic, depending on their environment on thorium.

1. RESULTS AND DISCUSSION

Samples used in magnetization measurements were prepared in a helium arc furnace. The $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ was first prepared and cerium was added later. All samples were

annealed during 6 days, at 750°C for samples with less than 25% at. Th, and 900°C for the rest. The same samples were used for resistivity measurements.⁷ Magnetization curves obtained at 1.3 K in fields up to 90 kOe are shown in Fig. 1. Saturation magnetization values σ_s are extrapolated from the linear part of the curves above 70 kOe. The initial susceptibility χ_i between 1.2 and 4 K was measured in low fields where the magnetization was proportional to the applied field; it is well described by the relation $\chi_i = \chi_0 + C/(T + T_K)$ as shown in Fig. 2. We thus obtain the characteristic temperature T_K and the Curie constant C . The temperature-independent χ_0 value has physical significance since it is equal, within the experimental error, to the high field slope of the magnetization $(dM/dH)_{H=80 \text{ kOe}} \equiv \chi_F$ deduced from Fig. 1. Over the range 0-35% at. Th, T_K is much lower than the experimental temperatures used and increases with increasing Th concentration. But for higher thorium concentrations χ_0 is no longer equal to χ_F , which indicates that in these samples some cerium probably have a Kondo temperature, T_K , of the order of the temperature range used; in this latter case, σ_s is difficult to estimate. By analogy to the low Th concentration cases we define σ_s by extrapolation to zero field when the slope of the magnetization curve is equal to the susceptibility χ_0 .

The nuclear orientation experiments were performed between 20 and 10 mK with an applied magnetic field up to 40 kOe. The alloys are prepared in two steps: a dilute alloy of $\text{La}^{137\text{m}}\text{Ce}$ is obtained by a ($p, 3n$) reaction on ^{139}La ; the thorium and the irradiated La are then melted in a high frequency furnace on a cold copper finger. The anisotropy of the 255 KeV γ -rays, accompanying the M4 transition in the $^{137\text{m}}\text{Ce}$ decay,

* Laboratoire associé au CNRS.

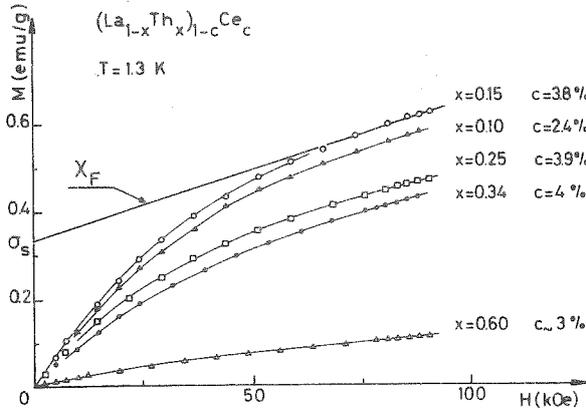


Fig. 1. Magnetization curves obtained at 1.3 K. The method used to obtain the saturation magnetization σ_s and the final susceptibility χ_F is shown.

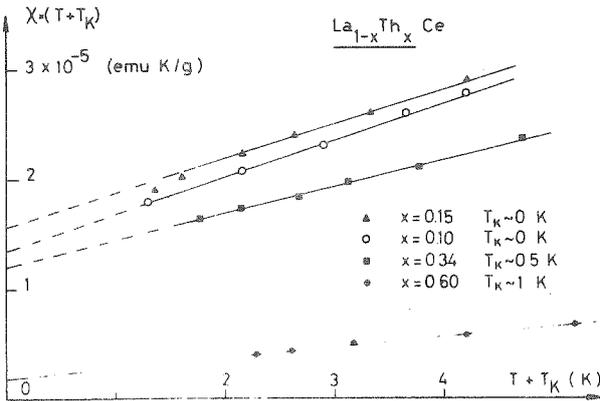


Fig. 2. Initial susceptibility in a χT vs T diagram. The slope gives the temperature-independent part χ_0 of the susceptibility, while the linear extrapolation to zero temperature gives the Curie constant C . Values of T_K used for this fitting are given.

was determined by using a Ge(Li) detector and interpreted in terms of an effective hyperfine field H_{eff} in the usual way.¹¹ The Fig. 3 represents H_{eff} as a function of applied field at $1/T \sim 50 \text{ K}^{-1}$ for three different samples. In an ionic model, a crystal field of cubic symmetry splits the $J = 5/2$ value of cerium ions into a Γ_7 doublet and a Γ_8 quartet. At low temperatures where the ground state only is populated, both the Curie constant C and the saturation magnetization σ_s are proportional to the magnetic impurity concentration c . Therefore the ratio C/σ_s is independent of c and gives the magnetic moment of the ground state. The value of C/σ_s is $0.71 \mu_B/k_B$ in the case of Γ_7 ground state and $0.98 \mu_B/k_B$ if Γ_8 is the ground state. The Γ_7 value is found for each sample within the experimental error, from the values of C and σ_s deduced in Figs. 1 and 2. Therefore the ground state of cerium is the Γ_7 doublet.

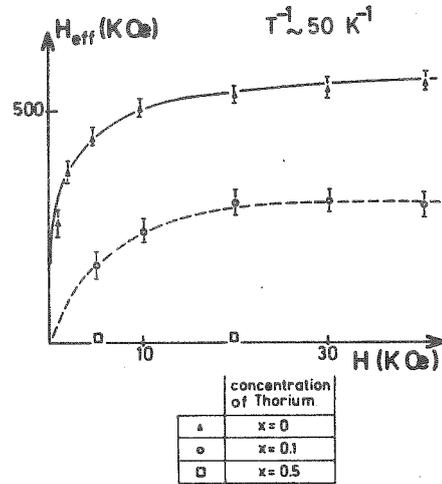


Fig. 3. Variation of the effective hyperfine field of ^{137m}Ce in several alloys of $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$ as a function of the applied field, at $1/T \sim 50 \text{ K}^{-1}$.

From the σ_s relation we obtain the number of magnetic atoms c_m which contribute with a magnetic moment of $0.7 \mu_B$. This number c_m is smaller than the analyzed concentration c_0 of cerium atoms, and decreases rapidly with increasing thorium concentration. Figure 4 gives the experimental ratio c_m/c_0 for various samples; in a $\text{La}_{40}\text{Th}_{60}$ matrix $c_m \sim 0$ thus nearly all cerium atoms are demagnetized.

Consequently we have to assume a discontinuous magnetic-non magnetic transition of impurity moments in metals. Magnetic ions are largely present in the La-rich (La, Th)Ce alloys, as evidenced by the very low Kondo temperature^{3,4} of LaCe. On the other hand, non-magnetic ions are present in the Th-rich (La, Th)Ce alloys. Here neighbours effects are responsible for the magnetic character of cerium. When cerium is surrounded by a large quantity of La atoms, it retains its full magnetic moment of $0.7 \mu_B$; when it is surrounded by a certain number of thorium, the cerium is unmagnetized. From the probabilistic model proposed by Jaccarino and Walker¹² for an impurity ion in a metallic host of f.c.c. symmetry, we calculate that 2 or 3 thorium nearest neighbours are needed to demagnetize each cerium (theoretical curves for $z = 1, 2$ or 3 Th are plotted in Fig. 4). The macroscopic result of this model is a continuous transition of the average moment from a magnetic to a non-magnetic character, with increasing thorium concentration, as observed.

In both C and σ_s we can separate the contribution of the magnetic and non-magnetic cerium. Saturation value σ_s of the magnetization represents the total moment of the magnetic impurities, that is, of cerium with a low Kondo temperature; the non-magnetic cerium does not saturate and contributes only to the slope of

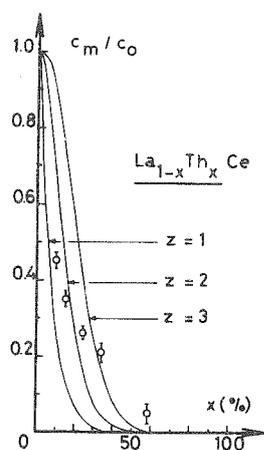


Fig. 4. Fraction c_m/c_0 of magnetic cerium normalized to the analyzed total impurity concentration c_0 vs thorium concentration. Calculated curves are the probability that a cerium atom will have at least 12, 11 or 10 lanthanum nearest neighbours, or respectively, 1, 2 or 3 thorium atoms nearest neighbours.

the magnetization in high fields (which contains a Van Vleck component due to the crystalline field splitting of the magnetic cerium ions and also the susceptibility of the LaTh matrix. The initial susceptibility in low fields is due to a magnetic Curie-Weiss term from which we obtain the Curie constant C , and a non-magnetic-temperature-independent χ_0 value.

Our magnetization analysis is confirmed by the nuclear orientation results shown in Fig. 3. As in these random alloys nuclear orientation is particularly sensitive to ions with a $T_K \leq 1$ K, the γ -anisotropy is produced only by the fraction α characterized by a very low T_K .

For $X = 10\%$ at. thorium, the apparent fast saturation of H_{eff} vs H shows clearly, that only a fraction α of the ions participate to the anisotropy. In agreement with our magnetization measurements, we can: (i) assume that for these impurities the saturation hyperfine field must be the same as the saturation value for $X = 0$, and (ii) calculate the corresponding γ -anisotropy. Using this picture we have represented the field dependence of

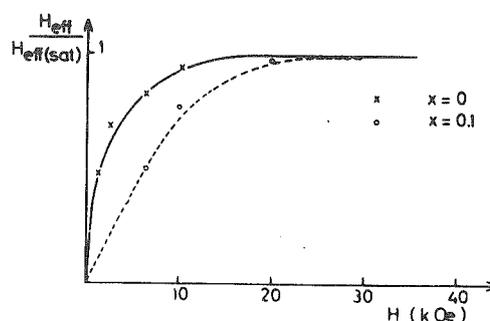


Fig. 5. Comparison between $H_{\text{eff}}(\alpha)$ normalized to its saturation value. The initial slope is a measure of the Kondo temperature.

$H_{\text{eff}}(\alpha)$ attributed to the fraction α . In Fig. 5, the initial slope is a measure of T_K , and it shows that the Kondo temperature is enhanced by a factor of 5 from the value obtained for $X = 0$. As noted above susceptibility measurements (Fig. 2) also shows a continuous increase of T_K of the order of 1 K when Th concentration increases. For $X = 50\%$ at. Th, the cerium impurities appear to be non-magnetic, since the fraction $\alpha \sim 0.1$ is too small.

Other authors¹³ have interpreted the calorimetric results⁸ on the basis of the Jaccarino and Walker model. They conclude that Ce magnetizes when it has at least 3 La atoms in the nearest neighbour. However this value is too low to explain a decrease of 50% on the magnetic ratio for the $\text{La}_{90}\text{Th}_{10}$ matrix as shown in Fig. 3.

In conclusion, a model similar to that used for 3d impurities diluted in transition metals seems to be appropriate to describe LaThCe alloys. Our results give evidence that the disappearance of the local moments could be a discontinuous process, which depends on the local environment in the disordered alloy. In LaTh the Ce ion loses its magnetic moment of $0.7 \mu_B$ corresponding to the Γ_7 ground state when 2 or 3 thorium surround the cerium.

Acknowledgement – We thank B. Cornut for his critical reading of the manuscript.

REFERENCES

1. MAPLE M.B., WITTIG J. & KIM K.S., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1375 (1969).
2. KIM K.S. & MAPLE M.B., *Phys. Rev.* **B2**, 4696 (1970).
3. GEY W. & UMLAUF E., *Z. Phys.* **242**, 241 (1971).
4. BENOIT A., DELAPLACE R. & FLOUQUET J., *Phys. Rev. Lett.* **32**, 222 (1974).
5. ORTEGA S., ROTH M., RIZZUTO C. & MAPLE M.B., *Solid State Commun.* **13**, 5 (1973).
6. HUBER J.G., FERTIG W.A. & MAPLE M.B., *Solid State Commun.* **15**, 453 (1974).
7. PEÑA O. & MEUNIER F., *Solid State Commun.* **14**, 1087 (1974).

8. LUENGO C.A., HUBER J.G., MAPLE M.B. & ROTH M., *Phys. Rev. Lett.* **32**, 54 (1974).
9. HUBER J.G., BROKKS J., WOHLLEBEN D. & MAPLE M.B., *AIP Conf. Proc.* **24**, 475 (1974).
10. MEUNIER F., ORTEGA S., PEÑA O., ROTH M. & COOBLIN B., *Solid State Commun.* **14**, 1091 (1974).
11. FLOUQUET J., *Ann. Phys.* **8**, 1, 5 (1973–1974).
12. JACCARINO V. & WALKER L.R., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 258 (1965).
13. TAKAYANAGI S. & SUGAWARA T., *J. Phys. Soc. Japan* **38**, 718 (1975).

3.4. CONCLUSIONS

La transition magnétique-non magnétique du cérium dilué dans les matrices La ou (La,Th) a été largement observée sur ses propriétés supraconductrices ou, à l'état normal, sur ses propriétés de transport et d'aimantation. Quelques unes des propriétés rencontrées sont qualitativement similaires au comportement non magnétique des systèmes concentrés de terres rares à valence mixte. Il est maintenant évident que l'origine de cette transition est l'instabilité de valence du cérium qui transite du Ce^{3+} dans LaCe, à $Ce^{+3,25}$ dans ThCe.

D'abord, nous avons interprété¹⁸ le processus de désaimantation d'un ion cérium par le mouvement du niveau 4 f par rapport au niveau de Fermi. Ce modèle sépare la région magnétique (où $T > T_K$) de la région non magnétique et propose une solution différente dans chaque région. La superposition de ces deux solutions décrit assez bien les maxima en $d\rho/d \ln T$ et $\Delta T_c/c$, mais échoue à la transition magnétique. En fait, l'inconvénient de ce modèle est d'oublier l'effet Kondo, c'est-à-dire l'existence d'une température T_K telle que l'impureté apparaîtra magnétique à $T > T_K$ et non magnétique à $T < T_K$.

Un deuxième modèle²⁰ tient compte explicitement de l'effet Kondo et propose une augmentation continue de la température T_K à partir de 1 K dans LaCe à 10^6 K dans ThCe. Il est évident que cette interprétation n'est plus valable quand les alliages ne sont pas magnétiques et ne peuvent pas être analysés par de larges T_K . En effet, pour les alliages riches en thorium ($x > 70\%$ Th), le modèle perd complètement son sens lorsque la température de Kondo T_K est supérieure à la largeur du niveau lié virtuel Δ .

Depuis, plusieurs auteurs^{31,32,33,26} ont développé des modèles théoriques pour décrire cette transition, où tous les atomes de cérium seraient équivalents. Récemment HALDANE²⁶ propose pour des impuretés diluées un modèle général partant d'un Hamiltonien d'Anderson asymétrique ; un tel modèle pourrait expliquer la transition d'une impureté magnétique vers un état de valence intermédiaire non magnétique.

Bien que tous ces modèles restent plus ou moins valables dans une situation homogène (LaCe sous pression par exemple), il paraîtrait difficile, a priori, de les appliquer à une situation hétérogène où les atomes de cérium ne seraient pas équivalents. Le fait d'ajouter du thorium dans le lanthane amène à changer l'environnement local de

chaque atome de cérium et le T_K correspondant. Pour tenir compte de ces effets, nous avons présenté²² enfin un modèle statistique décrivant la désaimantation de l'alliage quand on ajoute du thorium. Le cérium devient non magnétique ($T_K \gtrsim \Delta$) quand il est entouré par un nombre minimum d'atomes de thorium proches voisins.

Nos expériences montrent que pour une impureté très proche d'une instabilité de valence, c'est-à-dire à fort couplage résonnant avec les électrons de conduction, les effets d'environnement local sont importants pour faire transiter l'impureté d'une valence à l'autre. La difficulté de décrire la situation physique par un modèle homogène confirme que la notion de pression chimique est quelque peu illusoire et beaucoup moins nette que l'effet obtenu par une pression hydrostatique. Nous avons rencontré ces mêmes obstacles dans le cas de l'étude du TmSe non stoechiométrique, avec la difficulté supplémentaire qu'il y avait un rapport entre la structure de bande et les porteurs de moment localisé.

Nous avons ici un système qui présente à la fois des propriétés d'alliages homogènes et des effets d'environnement local. Quantitativement, la situation est très compliquée. Le modèle de "tout ou rien" (environnement local) ou le modèle homogène (variation du T_K avec x ; apparition de la supraconductivité réentrante) ont des limitations. La situation physique réelle se trouvera, sûrement, entre ces deux images extrêmes.

Références chapitre 3 :

- 1 - COQBLIN B., Colloque C.N.R.S. n° 180 (Les éléments des terres rares), Paris-Grenoble (mai 1969), p. 579.
COQBLIN B., J. Physique, Suppl. 32, C1-599 (1971).
- 2 - COQBLIN B. and BLANDIN A., Adv. in Phys. 17, 281 (1968).
- 3 - RAMIREZ R. and FALICOV L.M., Phys. Rev. B 3, 2425 (1971).
- 4 - ALASCIO B., LOPEZ A. and OLMEDO C.F.E., J. Phys. F 3, 1324 (1973).
OLMEDO C.F.E., LOPEZ A. and ALASCIO B., Solid State Comm. 12, 1239 (1973).
- 5 - HIRST L.L., Phys. Kondens. Materie 11, 255 (1970).
HIRST L.L., J. Phys. Chem. Solids 35, 1285 (1974).
- 6 - HARRIS I.R. and RAYNOR G.V., J. Less Common Metals 6, 70 (1964).
- 7 - EVANS D.S. and RAYNOR G.V., J. Nuclear Materials 5, 308 (1962).
- 8 - WEINER R.T., FREETH W.E. and RAYNOR G.V., J. Inst. Metals 86, 185 (1957-58).
- 9 - Proceedings of the International Conference on "VALENCE INSTABILITIES AND RELATED NARROW BAND PHENOMENA" ; edited by R.D. PARKS ; Plenum, New York (1977).
- 10 - MAPLE M.B., WITTIG J. and KIM K.S., Phys. Rev. Letters 23, 1375 (1969).
- 11 - KIM K.S. and MAPLE M.B., Phys. Rev. B 2, 4696 (1970).
- 12 - ORTEGA S., ROTH M., RIZZUTO C. and MAPLE M.B., Solid State Comm. 13, 5 (1973).
- 13 - PEÑA O. and MEUNIER F., Solid State Comm. 14, 1087 (1974).
- 14 - HUBER J.G., FERTIG W.A. and MAPLE M.B., Solid State Comm. 15, 453 (1974).

- 15 - MAPLE M.B., HUBER J.G. and KIM K.S., Solid State Comm. 8, 981 (1970).
- 16 - BENOIT A., DELAPLACE R. and FLOUQUET J., Phys. Rev. Letters 32, 222 (1974).
- 17 - COOPER J.R. and RIZZUTO C., J. Low Temp. Physics 10, 207 (1973).
- 18 - MEUNIER F., ORTEGA S., PEÑA O., ROTH M. and COQBLIN B., Solid State Comm. 14, 1091 (1974).
- 19 - COQBLIN B., MAPLE M.B. and TOULOUSE G., Intern. J. Magnetism 1, 333 (1971).
- 20 - LUENGO C.A., HUBER J.G., MAPLE M.B. and ROTH M., Phys. Rev. Letters 32, 54 (1974).
LUENGO C.A., HUBER J.G., MAPLE M.B. and ROTH M., J. Low Temp. Physics 21, 129 (1975).
- 21 - MÜLLER-HARTMANN E. and ZITTARTZ J., Z. Phys. 234, 58 (1970).
- 22 - PEÑA O., TOURNIER R., BENOIT A., and FLOUQUET J., Solid State Comm. 21, 971 (1977).
- 23 - TAKAYANAGI S. and SUGAWARA T., J. Phys. Soc. Japan 38, 718 (1975).
- 24 - BENOIT A., Thèse Université Paris-Sud (Orsay) 1976.
- 25 - HUBER J.G., BROOKS J., WOHLLEBEN D. and MAPLE M.B., AIP Conference Proceedings n° 24 on "Magnetism and Magnetic Materials - 1974", p. 475 (1975).
- 26 - HALDANE F.D.M., Phys. Rev. Letters 40, 416 (1978).
- 27 - JACCARINO V. and WALKER L.R., Phys. Rev. Letters 15, 258 (1965).
- 28 - MÜLLER-HARTMANN E. and ZITTARTZ J., Phys. Rev. Letters 26, 428 (1971).

- 29 - MAPLE M.B., FERTIG W.A., MOTA A.C., De LONG L.E., WOHLLEBEN D.
and FITZGERALD R., Solid State Comm. 11, 829 (1972).
- 30 - FERTIG W.A. and MAPLE M.B., Solid State Comm. 23, 105 (1977).
- 31 - THEUMANN A., Phys. Rev. B 5, 4382 (1972).
- 32 - WIECKO C. and LOPEZ A., J. Low Temp. Physics 24, 117 (1976).
WIECKO C. and LOPEZ A., Solid State Comm. 23, 131 (1977).
- 33 - BOWEN S.P. and WILLIAMS C.D., Solid State Comm. 24, 759 (1977).
- 34 - MAPLE M.B., Seminar on the "Physical properties of rare earth
magnetic semiconductors", Sendai, Japan (October 1977).
- 35 - TOURNIER R., Thèse Université de Grenoble, 1965.
TOURNIER R. and BLANDIN A., Phys. Rev. Letters 24, 397 (1970).

Publications scientifiques incluses dans cette thèse :

- 1 - Disappearance of the Kondo effect of cerium impurities in (La,Th) based alloys
O. PEÑA, F. MEUNIER
Solid State Comm. 14, 1087 (1974).
- 2 - The magnetic-non magnetic transition of cerium impurities in lanthanum-thorium based alloys
F. MEUNIER, S. ORTEGA, O. PEÑA, M. ROTH, B. COQBLIN
Solid State Comm. 14, 1091 (1974).
- 3 - The influence of Sm^{3+} impurities on properties of pure SmS and its alloys with LaS
G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, O. PEÑA, T. PENNEY, R. TOURNIER, S. VON MOLNAR
Journal de Physique C4, 283 (1976).
- 4 - Environment effects on the appearance of magnetism on cerium impurities diluted in $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x$
O. PEÑA, R. TOURNIER, A. BENOIT, J. FLOUQUET
Solid State Comm. 21, 971 (1977).

Les trois publications suivantes sont parues dans les Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena, ROCHESTER, N.Y., Novembre 1976, édité par R.D. Parks.

- 5 - Magnetization of TmS and TmSe and the field induced transition
G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, J.M. MIGNOT, O. PEÑA, R. TOURNIER.
- 6 - Localized Sm ion collapse in SmS As
F. HOLTZBERG, O. PEÑA, T. PENNEY, R. TOURNIER.
- 7 - Effect of pressure on the resistivity and magnetization of SmS,
 $(\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.20}\text{Eu}_{0.05})\text{S}$ and $(\text{Sm}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{S}$
B. CORNUT, F. HOLTZBERG, O. PEÑA, J. VOIRON.

La publication suivante a été présentée au Colloque International du C.N.R.S. "Physique des Terres Rares à l'Etat Métallique", St-Pierre de Chartreuse, France, 4-7 Septembre 1978, (à paraître dans le Journal de Physique).

- 8 - Observation of the characteristics of Tm^{2+} and Tm^{3+} in homogeneous and inhomogeneous TmSe
G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, O. PEÑA, T. PENNEY, R. TOURNIER.

