

THÈSE  
présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean PEYRARD

SUJET

CHALEUR SPECIFIQUE DE COMPOSES  
ANORMAUX DU CERIUM ET DU THULIUM

---

Soutenue le 19 juin 1980 devant la commission d'Examen

Président R. TOURNIER

Examineurs D. BLOCH  
J. CHAUSSY  
M. CYROT  
E. DANIEL  
J. FLOUQUET  
Invités B. CORNUT  
F. HOLTZBERG



Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULIEN : Vice Président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I. S. N
	AUBERT Guy	Physique
	AVANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Experimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Périculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIT Louis	Informatique (JUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-LYNARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABAREL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CANLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CHARAUBY Claude	Chimie organique
	CHARACHON Robert	Mathématiques Pures
	CHATEAU Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHIBON Pierre	Clinique de neurologie
	COEUR André	Biologie animale
	CONTANTIN Robert	Pharmacie chimique et chimie analytique
	COUDEHC Pierre	Clinique gynécologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Anatomie pathologique
MM.	DEBELMAS Jacques	Matière médicale
	DEGRANCE Charles	Géologie générale
	DELONNAS Pierre	Zoologie
		Pneumophtisiologie

MM.	DEPONTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCKOS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noul	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINBRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRATICHENKO Julien	Mécanique
	KUNYZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATUREAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
	MelleLUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-ROEL Pierre	Clinique Cardiologique
	HAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUH Max	Histologie
	MOURQUAND Claude	Chimie Nucléaire
	MOUSSA André	Spectrométrie Physique
	NOZIERES Philippe	Botanique
	OZENDA Paul	Mathématiques Pures
	PAYAN Jean-Jacques	Physique
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Seméiologie Médicale (Neurologie)
	PERRET Jean	Chimie systématique
	RASSAT André	Thermodynamique
	REWARD Michel	Urologie
	REVOL Michel	Physique
	RINALDI Renaud	Neuro-Chirurgie
	DE ROUGEMONT Jacques	Microbiologie et Hygiène
	SEIGNOURIN Raymond	Zoologie
	SENGEL Philippe	Construction mécanique (IUT I)
	SIBILLE Robert	Physique générale
	SOUTIF Michel	Physiologie
	TANCHE Maurice	Chimie générale
	TRAYNARD Philippe	

MM. VAILLANT François  
VALENTIN Jacques  
VAUQUOIS Bernard  
Mme VERAIN Alice  
MM. VERAIN André  
VEYNET Paul  
VIGNAIS Pierre

Zoologie  
Physique Nucléaire  
Calcul Électronique  
Pharmacie galénique  
Physique  
Géographie  
Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre  
DEMICKI Eugéniuz  
JOHNSON Thomas  
PENNEY Thomas

CERHO  
Mécanique  
Mathématiques appliquées  
Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine  
Mme ALARY Josette  
MM. ANBRICSE-THOMAS Pierre  
ARMAND Gilbert  
BERZAKEN Claude  
BIANEZ Jean-Pierre  
BILLET Jean  
BOUCHET Yves  
BRUGEL Lucien  
BUISSON René  
BUTEL Jean  
CODEN ADDAD Pierre  
COLCHB Naurice  
CONTE René  
DELOBEL Claude  
DEPASSSEL Roger  
FONTAINE Jean-Narc  
GAUTRON René  
GIDOR Paul  
GLENAT René  
GROULADE Joseph  
MACQUES Gérard  
HOLLARD Daniel  
HUGONOT Robert  
IDELMAN Simon  
JOLY Jean-René  
JULLIEN Pierre  
KAHANE Josette  
MM. KARACIAC Sacha  
KUHIN Gérard  
LOU DUC Cuong  
MAYNAUD Roger  
MINTER Colette  
PELHONT Jean  
PERRIAUX Jean-Jacques  
PFIISTER Jean-Claude  
Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique  
Chimie analytique  
Parasitologie  
Géographie  
Mathématiques appliquées  
Mécanique  
Géographie  
Anatomie  
Energétique (IUT I)  
Physique (IUT I)  
Orthopédie  
Spectrométrie physique  
Biochimie  
Physique (IUT I)  
M.I.A.G.  
Mécanique des fluides  
Mathématiques Pures  
Chimie  
Géologie et Minéralogie  
Chimie organique  
Biochimie médicale  
Calcul numérique  
Hématologie  
Hygiène et Médecine préventive  
Physiologie animale  
Mathématiques Pures  
Mathématiques Appliquées  
Physique  
Mathématiques Appliquées  
Physique (IUT I)  
Chimie organique  
Physique du solide  
Physique (IUT I)  
Biochimie  
Géologie et Minéralogie  
Physique du solide  
Physiologie animale

MM. RAYMAUD Hervé  
REBECQ Jacques  
REYMOND Jean-Charles  
RICHARD Lucien  
Mme RINAUDO Marguerite  
MM. ROBERT André  
SARRAZIN Roger  
SARROT-REYNAULD Jean  
SIROT Louis  
Mme SOUTIF Jeanne  
MM. STIEGLITZ Paul  
VIALON Pierre  
VAN CUTSEM Bernard

M.I.A.G.  
Biologie (CUS)  
Chirurgie générale  
Biologie végétale  
Chimie macromoléculaire  
Chimie papetière  
Anatomie et chirurgie  
Géologie  
Chirurgie générale  
Physique générale  
Anesthésiologie  
Géologie  
Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. ARMAND Yves  
BACHELLET Yvan  
BARGE Michel  
BEGUIN Claude  
Mme BERIEL Hélène  
MM. BOST Michel  
BOUCHARLAT Jacques  
Mme BOUCQUE Liane  
MM. BRODEAU François

Chimie (IUT I)  
Endocrinologie  
Neuro chirurgie  
Chimie organique  
Pharmacodynamie  
Pédiatrie  
Psychiatrie adultes  
Mathématiques (CUS)  
Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère  
habilitée à être  
directeur de thèse)

MM. CHAMBAZ Edmond  
CHAMPETIER Jean  
CHARDON Michel  
CHERADAME Hervé  
CHIAVERINA Jean  
CONFANIN Charles  
CORDONNIER Daniel  
COULOMB Hex  
CROUZET Guy  
CYROT Michel  
DENIS Bernard  
DOUCE Roland  
DUSSAUD René  
Mme FAURE Jacques  
MM. FAURE Gilbert  
GAUTIER Robert  
GIDON Naurice  
GROU Yves  
GUILGNER Michel  
GUITTON Jacques  
HICHER Pierre  
JALBERT Pierre  
JUNIER-LAVILLAVROY Claude  
KOLBIE Lucien  
LE ROC Pierre  
MACHE Régis  
MAGNIN Robert  
MALLION Jean-Nichel

Biochimie médicale  
Anatomie et organogénèse  
Géographie  
Chimie papetière  
Biologie appliquée (EPF)  
Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire  
Néphrologie  
Radiologie  
Radiologie  
Physique du solide  
Cardiologie  
Physiologie végétale  
Mathématiques (CUS)  
Physiologie  
Médecine légale  
Urologie  
Chirurgie générale  
Géologie  
Physique (IUT I)  
Thérapeutique  
Chimie  
Chimie  
Histologie  
O.R.L.  
Hématologie  
Bactériologie-virologie  
Physiologie végétale  
Hygiène et médecine préventive  
Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean  
MARTIN-BOUYER Michel  
MICHOUILLER Jean  
NEGRE Robert  
NEHOZ Alain  
FOUCARET Marcel  
PARANELLE Bernard  
PECCOUD François

PEFFEN René  
PERRIER Guy  
PHELIP Xavier  
RAGUAIL Michel  
RAGINET Claude  
RAMBAUD André  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAEL Bernard  
Mme RENAUBET Jacqueline  
MM ROBERT Jean-Bernard  
ROMIER Guy

SCHAEFER René  
SHON Jean-Claude  
STEBNER Pierre  
VROUSOS Constantia

MAITRESSE CONFERENCES ASSOCIÉES

MM. DEVINE Rodéric  
HODGES Christcpher

Mécanique (IUT I)  
Chimie (CUS)  
Physique (IUT I)  
Mécanique (IUT I)  
Thermodynamique  
Automatique (IUT I)  
Pneumologie  
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère  
habilitée à être directeur  
de thèse)

Métallurgie (IUT I)  
Géophysique-Glaciologie  
Rhumatologie  
Médecine Interne  
Gynécologie et Obstétrique  
Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)  
Pédiatrie  
Stomatologie  
Bactériologie (Pharmacie)  
Chimie Physique  
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère  
habilitée à être directeur  
de thèse)

Cancérologie  
Chimie Générale  
Anatomie Pathologie  
Radiologie

Spectro Physique  
Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

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

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François  
BENOIT Jean  
BESSON Jean  
BLIMAN Samuel  
BLOCH Daniel  
BOIS Philippe  
BONNETAIN Lucien  
BONNIER Etienne  
BOUVARD Maurice  
BRISSONNEAU Pierre  
BUYLE-BODIN Maurice  
CHARTIER Germain  
CHERADAME Hervé  
CHERUY Arlette  
CHIATERINA Jean  
COHEN Joseph  
COUNES André  
DURAND Francis  
DURAND Jean-Louis  
FELICI Noël  
FOULARD Claude  
GUYOT Pierre  
IVANES Marcel  
JUBERT Jean-Claude  
LACQUE Jean-Louis  
LANCIA Roland  
LESIEUR Marcel  
LESPINARD Georges  
LONGUEUE Jean-Pierre  
MACREAU René  
MORET Roger  
PARIAUD Jean-Charles  
PAUTHENET René  
PERRET René  
PERRET Robert  
PIAU Jean-Michel  
PIERRARD Jean-Marie  
POLOUJADOFF Michel  
POUPOT Christign  
RAMEAU Jean-Jacques  
ROBERT André  
ROBERT François  
SABONNADIERE Jean-Claude

Mme

Informatique fondamentale et appliquée  
Radioélectricité  
Chimie Minérale  
Electronique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Mécanique  
Génie Chimique  
Métallurgie  
Génie Mécanique  
Physique des Matériaux  
Electronique  
Electronique  
Chimie Physique Macromoléculaires  
Automatique  
Biologie, biochimie, agronomie  
Electronique  
Electronique  
Métallurgie  
Physique Nucléaire et Corpusculaire  
Electrotechnique  
Automatique  
Métallurgie Physique  
Electrotechnique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Géophysique - Traitement du Signal  
Electronique - Automatique  
Mécanique  
Mécanique  
Physique Nucléaire Corpusculaire  
Chimie-Physique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Automatique  
Electrotechnique  
Mécanique  
Mécanique  
Electrotechnique  
Electronique - Automatique  
Chimie  
Chimie Appliquée et des matériaux  
Analyse numérique  
Electrotechnique

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme SAUCIER Gabrielle  
M SCHM Jean-Claude  
Mme SCHLENIKER Claire  
M TRAYNARD Philippe  
VEILLON Gérard  
ZADWORNY François

Informatique fondamentale et appliquée  
Chimie Physique  
Physique du Solide - Cristallographie  
Chimie - Physique  
Informatique fondamentale et appliquée  
Electronique

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

M FRUCHIART Robert  
MM ANSARA Ibrahim  
BRUNOEL Guy  
CARRÉ René  
DAVID René  
DKOLE Jean  
KAKARIJOS Georges  
KLEITZ Michel  
LANDAU Ioan-Doré  
MERNET Jean  
MUNIER Jacques  
Directeur de Recherche  
Maître de Recherche

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

E.N.S.E.E.G.  
MM ALLIBERT Michel  
BERNARD Claude  
CAILLET Marcel  
Mme CHATILLON Catharine  
COULON Michel  
HAMKOU Abdelkader  
JUD Jean-Charles  
RAVAINÉ Denis  
SAINFORT  
SARRAZIN Pierre  
SOUQUET Jean-Louis  
TOUZAIN Philippe  
URBAIN Georges

C.E.N.G.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires

ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCIONI Michel  
BOOS Jean-Yves  
GUILHOT Bernard  
KOBILANSKI André  
LALAUZE René  
LAMCELOT Francis  
LE COZE Jean  
LESBATS Pierre  
SOUSTELLE Michel  
THEVENOT François

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THOMAS Gérard  
TRAN MINH Canh  
DRIVER Julian  
RIEU Jean

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

MM BOREL Joseph  
CHEHIKIAN Alain  
VIKICHOVITCH Pierre

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

MM BOURNAUD Guy  
DESCHIZEAUX Pierre  
GLANGEAUD François  
JAUSSEAUD Pierre  
Mme JOURDAIN Geneviève  
MM LEJEUNE Gérard  
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

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

MM COURTIN Jacques  
LATHOMBE Jean-Claude  
LUCAS Michel  
VERDILLON André

\* \* \*  
\* \* \*

*A ma femme*



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

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une coopération entre le Service National des Champs Intenses (Groupe des Hautes Pressions), et le Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (C.R.T.B.T. - C.N.R.S.) de Grenoble.*

*Je suis particulièrement redevable à Monsieur R. TOURNIER, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, pour m'avoir orienté et guidé sur ce sujet très riche et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.*

*J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs D. BLOCH, M. CYROT et E. DANIEL pour avoir accepté de participer à ce jury, ainsi qu'à Monsieur F. HOLTZBERG. Je remercie tout particulièrement Messieurs J. CHAUSSY, B. CORNUT et J. FLOUQUET pour l'aide bienveillante qu'ils m'ont constamment prodiguée.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux techniciens et chercheurs du laboratoire et du S.N.C.I. dont la collaboration et l'amitié m'ont été si précieuses.*

*Je remercie enfin Mademoiselle F. MAHIEUX qui a assuré avec beaucoup de patience une frappe attentive et rapide de ce mémoire.*



## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : SOMMAIRE THEORIQUE : CONTRIBUTION A LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE DANS LES METAUX</u>	
1 - Chaleur spécifique d'une impureté Kondo	4
2 - Chaleur spécifique d'un composé formé d'ions Kondo	
2.1 Le réseau Kondo	7
2.2 Comparaison aux cas de magnétisme itinérant	9
3 - Du réseau Kondo à l'état de valence intermédiaire	15
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
1 - Techniques de pression	
1.1 Introduction	19
1.2. Description des cellules de pression	20
1.3 Etude de la pression à basse température	30
2 - Techniques de la mesure des chaleurs spécifiques	
2.1 Appareillage et principe de mesure de la chaleur spécifique	42
2.2 Mesure de la chaleur spécifique sous champ magnétique	46
2.3 Mesure de la chaleur spécifique sous pression	47
2.4 Mesure de la chaleur spécifique sous pression par une méthode de relaxation thermique	51
<u>CHAPITRE III : CHALEUR SPECIFIQUE A PRESSION NULLE DES COMPOSES DE CERIUM A PRESSION NULLE</u>	
Composés du cérium : $CeAl_2, CeAl_3, Ce_3Al_{11}$ et $CeIn_3$	
Introduction	57
<u>PARTIE A : Composés ordonnés à basse température</u>	
1 - Rappel des propriétés physiques	60
2 - Chaleur spécifique	

2.1 Fabrication des échantillons	64
2.2 Anomalies de chaleur spécifique	65
2.3 Détermination de la contribution du réseau et du terme linéaire en température	69
2.4 Entropie magnétique	73
2.5 Analyse de la chaleur spécifique dans les états ordonnés	75
2.6 Comparaison de la chaleur spécifique avec la diffraction neutronique	78
2.7 Remarque sur la définition de la température d'ordre	82
3 - Discussion	
3.1 Terme linéaire $\gamma$	83
3.2 Terme linéaire $\beta$	83
3.3 Anomalie de chaleur spécifique	83
3.4 Classement des différents composés	89
4 - Conclusion	91

#### PARTIE B : Composé non ordonné $CeAl_3$

1 - Introduction	92
2 - Rappel des propriétés physiques	92
3 - Préparation des échantillons	95
4 - Chaleur spécifique de $CeAl_3$	
4.1 Résultats bruts	96
4.2 Détermination de la chaleur spécifique "vraie" de $CeAl_3$	97
4.3 Analyse des courbes de chaleurs spécifiques	100
5 - Discussion	102
5.1 Comportement à très basse température	103
5.2 Existence d'un optimum de $C/T$ vers 350 mK	105
5.3 Variation du rapport $C/\chi T$	106
6 - Conclusion	112

#### CHAPITRE IV : CHALEUR SPECIFIQUE SOUS PRESSION DES COMPOSES

##### DE CERIUM : $CeAl_2$ , $CeAl_3$ , $Ce_3Al_{11}$ et $CeIn_3$

1 - Introduction	117
2 - Composé $CeAl_2$	118
3 - Composé $Ce_3Al_{11}$	125
4 - Composé $CeIn_3$	129
5 - Composé $CeAl_3$	136

6 - Interprétation des résultats	139
6.1 Composés ordonnés	140
6.2 Composé non ordonné CeAl <sub>3</sub>	141
7 - Conclusion	141

CHAPITRE V : MONOCHALCOGENURE DE THULIUM : TmSe

1 - Introduction	144
2 - Propriétés de TmSe	144
3 - Chaleur spécifique de TmSe	152
3.1 Régime paramagnétique à champ nul	155
3.2 Propriétés basse température à champ nul	162
4 - Chaleur spécifique sous champ magnétique	169
4.1 Comportement sous 40 kOe	174
4.2 Diagramme de phase magnétique	178
4.3 Mesures magnétiques	187
5 - Résumé des points principaux et comparaison avec d'autres cas	181
5.1 Résumé des propriétés électroniques et magnétiques	182
5.2 Manifestation de l'état de valence	183
5.3 Comparaison à MnSi	186
5.4 Comparaison à <sup>3</sup> He	187
6 - Conclusion	187

CONCLUSION

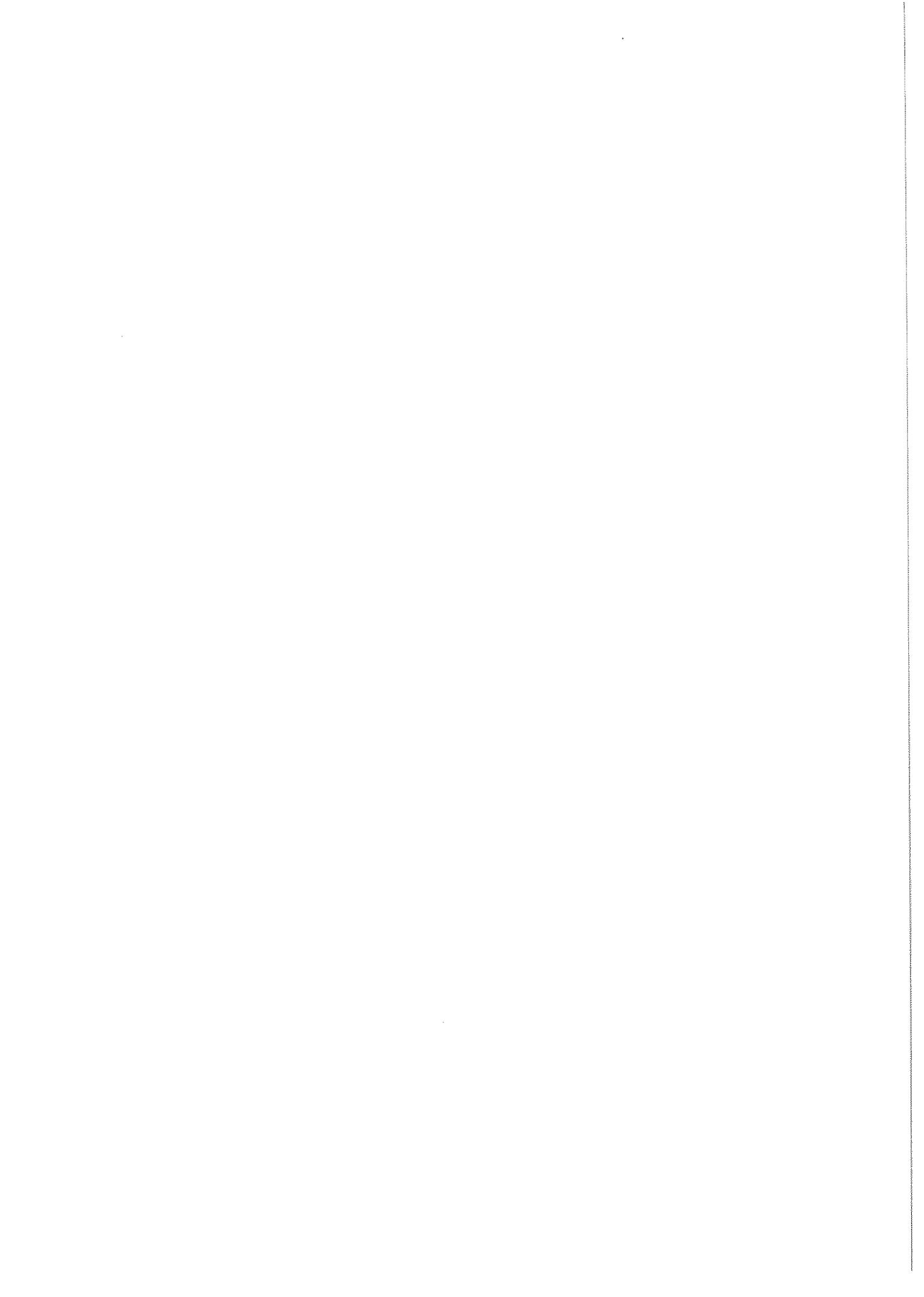
1 - Comparaison de CeAl <sub>2</sub> et TmSe	192
2 - CeAl <sub>3</sub> : effet de localisation et de délocalisation de l'électron 4f	195
3 - Diagramme de phase localisant l'électron 4f	199
4 - Magnétisme itinérant	202
5 - Perspective expérimentale	203

ANNEXE

Principales grandeurs caractéristiques et références pour des composés du cérium et de valence intermédiaire

205







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

Une mesure de chaleur spécifique est une mesure macroscopique intégrant toutes les contributions à l'énergie libre. La différenciation des différents termes est faite à l'aide de modèle attribuant à chaque couplage une variation thermique caractéristique. Aux termes usuels de chaleur spécifique, liés aux phonons ou aux anomalies Schottky de champ cristallin va se trouver superposé, dans les composés que nous allons étudier, un terme lié au magnétisme de l'ion.

A un ion paramagnétique de spin  $S = 1/2$ , correspond à haute température une entropie  $S = R \log 2$ . D'après le troisième principe, à température nulle, son entropie doit tendre vers zéro. Classiquement une telle chute est réalisée par l'interaction entre sites paramagnétiques: c'est le passage par un ordre magnétique. D'autres types d'ordres sont possibles. Par exemple, l'effet Kondo permet de garder un ion paramagnétique isolé à 0 K. En fait le phénomène est plus subtil, l'ion paramagnétique ne peut pas être isolé de l'état ordonné en mer de Fermi des électrons itinérants, localement son comportement est celui d'un liquide de Fermi. L'entropie correspondante au voisinage de  $T = 0$  K est linéaire en température.

Les composés que nous allons étudier sont des composés dits de terres rares anormales. Cette qualification décrit la situation d'un ion de terre rare en fort couplage avec les électrons de conduction. A haute température il se trouve soit dans le cas d'un ion isolé Kondo de valence bien définie, soit dans un régime de valence intermédiaire. Pour situer le sujet nous avons fait un sommaire théorique (chapitre I) ayant pour but de nous guider dans la compréhension et l'analyse des résultats. Il est bien évident que les travaux exposés sont antérieurs à certaines théories décrites et que dans une certaine mesure ils ont permis de stimuler ces développements théoriques. Ce sommaire tente de décrire les contributions à la chaleur spécifique autres que celle considérée comme classique des ondes de spin dans un composé magnétique ordonné. Nous

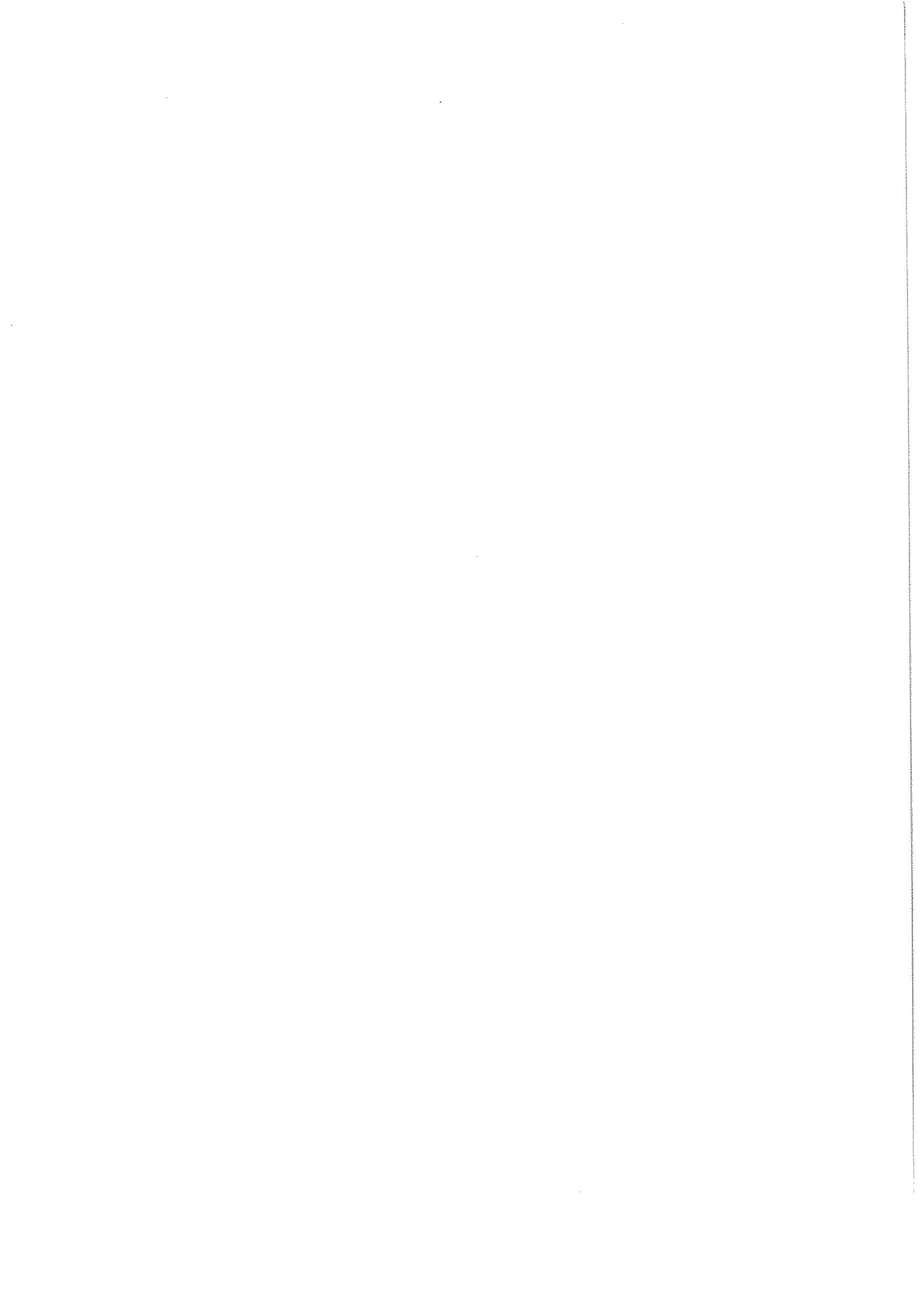
allons voir que, par suite du couplage d'origine magnétique avec les électrons itinérants, des termes linéaires en températures apparaissent dans la chaleur spécifique. D'autres contributions apparaissent également et sont d'autant moins négligeables que le système est proche d'une instabilité magnétique.

Nous allons présenter des mesures de chaleurs spécifiques réalisées sur des composés d'ions Kondo qui se trouvent près de la transition magnétique (composés de cérium), et sur un composé à valence intermédiaire (TmSe). Cette étude sera faite en fonction de la pression et du champ magnétique.

Après le sommaire théorique, le deuxième chapitre de cette thèse sera consacré aux techniques expérimentales utilisées :

- techniques des pressions à basse température,
- principe des mesures de la chaleur spécifique.

Le troisième chapitre décrira les résultats obtenus à pression nulle avec les composés de cérium :  $CeAl_2$ ,  $CeAl_3$ ,  $Ce_3Al_{11}$  et  $CeIn_3$ . L'étude sous pression de ces composés fera l'objet du quatrième chapitre. Les expériences de chaleur spécifique sous champ magnétique réalisées sur le composé TmSe, seront décrites dans le cinquième chapitre. La conclusion sera une tentative d'unification des problèmes liés aux instabilités de valence. Nous donnons en annexe un résumé de quelques grandeurs caractéristiques des composés du cérium et de valence intermédiaire, avec les principales références.





C H A P I T R E I

SOMMAIRE THEORIQUE :  
CONTRIBUTIONS À LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNÉTIQUE DANS LES MÉTAUX

## 1 - CHALEUR SPECIFIQUE D'UNE IMPURETE KONDO

Le traitement d'une impureté 3d ou 4f en fort couplage résonnant avec les électrons de conduction a d'abord été fait dans des théories Hartree Fock (HF) par BLANDIN et FRIEDEL<sup>(1)</sup> puis par ANDERSON<sup>(2)</sup>. La notion de base est celle de niveau lié virtuel, c'est-à-dire que le niveau magnétique de l'impureté caractérisé initialement par son énergie  $E_d$  est :

- a) élargi du fait du couplage avec les électrons de conduction (demi-largeur  $\Delta \sim 0,5$  ev pour les 3d et 0,01 ev pour les 4f), et
- b) déplacé vers le niveau de Fermi.

Si  $U$  représente la répulsion coulombienne entre 2 électrons occupant la même orbitale, la condition d'apparition du magnétisme s'écrit pour une seule orbitale :

$$\frac{U}{\pi\Delta} > 1$$

La densité d'état de l'état virtuel au niveau de Fermi ( $\rho_d$ ) va donner un terme de chaleur spécifique linéaire en  $T$  :

$$C_{HF} \sim \rho_d T$$

Ce terme est bien sûr maximal à la limite de l'apparition et de la disparition d'un moment localisé, c'est-à-dire à la transition d'une situation de moment localisé à une situation d'état non magnétique.

Dans le domaine HF d'existence d'un moment localisé, ce schéma simple s'effondre complètement du fait du couplage à  $N$  corps Kondo. En effet, dans ce domaine, le couplage du moment localisé de spin  $S$  avec les électrons de conduction de spin  $s$  :

$$- 2J \cdot \vec{S} \cdot \vec{s} \quad \text{avec } J < 0$$

conduit à un régime de couplage fort où il ne peut pas être traité en perturbation. Bien au-dessous d'une température  $T_K$  définie par :

$$T_K \sim \frac{1}{\rho} \exp - \frac{1}{J\rho} \quad (1)$$

avec  $\rho$  : densité de la matrice au niveau de Fermi, les propriétés basse température sont celles d'un liquide de Fermi<sup>(3)</sup> caractérisé par une susceptibilité à 0 K,  $\chi$ , constante variant comme  $1/T_K$  et un fort terme de chaleur spécifique  $\gamma$  linéaire en température variant lui aussi comme  $1/T_K$ . On voit apparaître ici le paradoxe suivant : plus le couplage est faible, plus fort est le terme de chaleur spécifique à la limite des très basses températures.

Pour un modèle d'électron libre, le rapport entre le terme  $\gamma$  et la susceptibilité  $\chi$  est égale à :

$$\frac{\gamma}{\chi} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2}$$

Usuellement en unité  $\frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2}$ , on le considérera par référence comme égal à 1.

Dans un modèle à une seule orbitale le rapport vaut :

$$\frac{\gamma}{\chi} = 0,5$$

NOZIERES et BLANDIN<sup>(4)</sup> ont montré que pour  $2\ell+1$  canaux de diffusion, et un état singulet orbital S, ce rapport vaut :

$$\frac{\gamma}{\chi} = \frac{3}{2(2\ell + 3)}$$

Les valeurs de ce rapport, en fonction de  $\ell$ , sont les suivantes :

ℓ	0	1	2	3
γ/χ	0,5	0,3	0,21	0,17

Pour  $\lambda$  égal à 2 et 3 les exemples pratiques seraient ceux des alliages  $\underline{\text{Mn}}^{2+}$  et  $\underline{\text{Gd}}^{3+}$  ou  $\underline{\text{Eu}}^{2+}$ . Extrapolées à  $T = 0$ , les valeurs de  $\gamma$  par mole de centres paramagnétiques, trouvées pour le  $\underline{\text{CuCr}}$  ( $T_K = 1$  K) et le  $\underline{\text{CuFe}}$  ( $T_K = 27$  K) sont respectivement de 15 et  $0,95 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (6). Les rapports  $\gamma/\chi$  déduits pour les deux alliages sont 0,33 pour le  $\underline{\text{CuFe}}$  et 0,15 pour le  $\underline{\text{CuCr}}$  (5).

Expérimentalement la transition vers l'état Kondo pour la température  $T_K$  conduit à un maximum dans le terme d'impureté de chaleur spécifique centré vers  $0,3 T_K$  et très élargi sur près d'une décade en  $T/T_K$ . Sur la figure 1 est donnée la courbe obtenue pour  $\underline{\text{CuCr}}$  (6).

Des expressions théoriques de la chaleur spécifique de part et d'autre de  $T_K$  ont été données par BLOOMFIELD, HAMANN (7) et par MÜLLER-HARTMANN (8). De nombreux modèles phénoménologiques ont été proposés. Nous retiendrons celui du schéma simple de 2 niveaux résonants de largeur  $k_B T_K$ . Le terme  $\gamma$  à très basse température s'écrit en fonction du champ magnétique :

$$\gamma \sim \frac{k_B T_K}{(k_B T_K)^2 + (g\mu_B H)^2} \quad (2)$$

La polarisation correspondante de l'impureté est :

$$m \sim m_0 \text{ Arctg} \frac{g\mu_B H}{k_B T_K} \quad (3)$$

L'extension en température de ce modèle a été faite par SCHOTTE et SCHOTTE (9). L'intérêt de ces modèles phénoménologiques est de donner des expressions simples. Le paramètre  $T_K$  doit être compris comme un paramètre décrivant la délocalisation du magnétisme par suite du couplage avec la mer de Fermi.

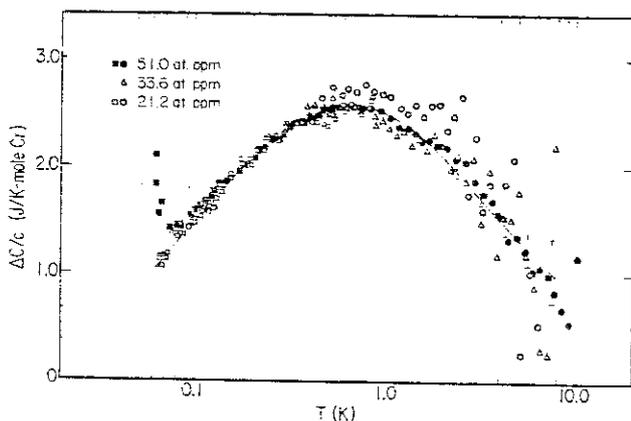


Figure 1 : Chaleur spécifique de l'alliage Cu-Cr, d'après la référence (6).

2 - CHALEUR SPECIFIQUE D'UN COMPOSE FORME D'IONS "KONDO"

2.1. Le réseau Kondo.

Jusqu'à présent nous avons considéré le cas d'un ion isolé en interaction avec la mer de Fermi. Le problème d'un réseau d'ions Kondo doit permettre d'observer des phénomènes nouveaux liés à l'invariance par translation entre les ions : possibilité de résonance collective au sein d'une "bande" au niveau de Fermi, compétition entre couplage magnétique et couplage non magnétique. Malheureusement ce problème n'a été étudié théoriquement qu'à température nulle et aucune expression de la chaleur spécifique n'est donnée. L'Hamiltonien de départ est :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \{ 2 [C_{i\uparrow}^+ C_{i\downarrow} S_i^- + C_{i\downarrow}^+ C_{i\uparrow} S_i^+] + [C_{i\uparrow}^+ C_{i\uparrow} - C_{i\downarrow}^+ C_{i\downarrow}] S_i^z \} + W \sum [C_{i\uparrow}^+ C_{j\uparrow} + C_{i\downarrow}^+ C_{j\downarrow}]$$

où  $C_i^+$  représente dans le formalisme de deuxième quantification un électron de conduction de spin "up" au site  $i$ ,  $J$  l'intégrale d'échange et  $W$  la largeur de bande. En fonction de la valeur relative de  $J$  par rapport à la largeur de bande  $W$ , un état ordonné magnétique est prévu puis pour une valeur critique de  $J/W$  un état non magnétique. Bien sûr une situation marginale existe lorsque le nombre d'électrons itinérants est entier par rapport au nombre de centres paramagnétiques : la possibilité d'existence d'un gap "Kondo" de corrélation a été prévue par JULLIEN et al.<sup>(10)</sup> elle est discutée plus en détail par LACROIX-LYON-CAEN<sup>(11)</sup> en présence ou non d'un ordre magnétique.

Parallèlement BREDL et al.<sup>(12)</sup> et BENOIT et al.<sup>(13)</sup> ont développé des modèles phénoménologiques, l'idée de base étant un couplage Kondo à un ion plus un couplage magnétique entre ions : ce sont des modèles de moments induits. Le modèle de Benoit et al. suppose une chaîne d'ions dont l'aimantation ( $m_i$ ) en un site  $i$  suit une loi du type de celle donnée par l'expression (3). Un paramètre supplémentaire important est un terme d'anisotropie  $G$  qui a un rôle essentiel dans tout problème de corrélation forte. L'énergie totale  $E = \sum_i E_i$  comprend un terme de site isolé de la forme :

$$E_i^{(1)} = [k_B T_K + G(\theta)] m_i^2$$

La deuxième contribution décrit la possibilité de saturation du moment magnétique :  $E_i^{(2)} = \beta m_i^4$ . Le dernier terme résulte du couplage d'échange avec les ions situés en des sites J différents :

$$E_i^{(3)} = \sum_j J_{ij} m_j$$

A paramètre  $J_{ij}$  et G constant en fonction de  $T_K$ , les états fondamentaux suivants ont été trouvés :

- $0 < T_K < T_{K1}$  état magnétique ordonné en hélice ;
- $T_{K1} < T_K < T_{K2}$  état magnétique ordonné de structure modulée ;
- $T_K > T_{K2}$  état non magnétique.

La différence  $T_{K2} - T_{K1}$  est due uniquement au terme d'anisotropie, la transition magnétique-non magnétique en  $T_{K2}$  est du 2ème ordre.

Par application de l'expression [1] un terme  $\gamma$  de chaleur spécifique peut être évalué. Il présente un maximum en  $T_{K2}$  (figure 2)<sup>(13)</sup>. Dans la phase ordonnée, le terme  $\gamma$  s'avère dépendre très peu du champ magnétique même lors d'une transition métamagnétique.

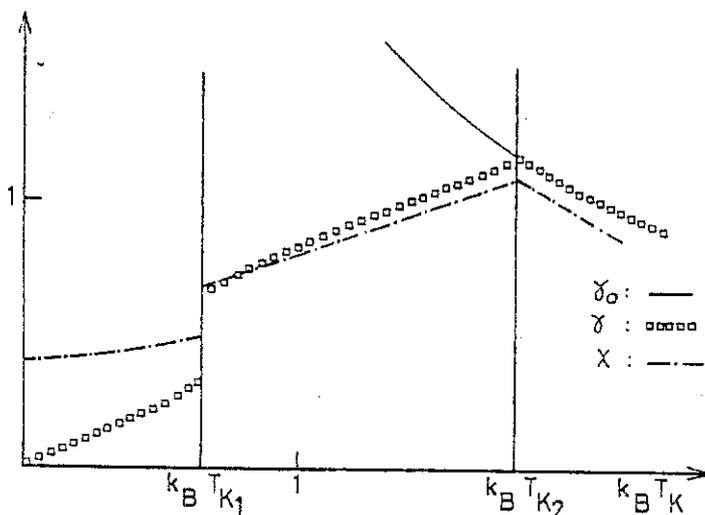


Figure 2 : Variation à très basse température de la susceptibilité magnétique  $\chi$  et du terme  $\gamma$  en fonction de  $T_K$ . La ligne continue représente  $\gamma_0$  pour une impureté Kondo.

Expérimentalement l'effet de modification du couplage  $J$  sera réalisé sous pression. On admet généralement l'idée d'une dépendance exponentielle de  $T_K$  par l'expression [1] tandis que les interactions d'échange interatomique  $J_{ij}$  de type RKKY varieraient plus lentement :

$$J_{ij} = J^2 \rho_F(2k_F r_{ij})$$

où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi et  $r_{ij}$  la distance entre sites  $i$  et  $j$ . Plus subtile est la dépendance de  $G(P)$ . Notamment on devrait s'attendre à la chute de l'anisotropie  $G$  d'origine champ cristallin lorsque  $T_K$  augmente. Le premier argument étant que pour  $T_K$  grand l'effet Kondo a lieu sur la dégénérescence complète du niveau  $J$  et qu'aucun splitting de champ cristallin n'est alors décelable. Le deuxième argument étant qu'à fort  $T_K$ , voisin de la largeur du niveau lié virtuel, on se rapproche du régime de valence intermédiaire où les effets de champ cristallin deviennent plus diffus.

En l'absence de traitement à température finie pour le réseau Kondo il nous a semblé intéressant de mentionner ici les résultats connus dans les modèles de magnétisme itinérant proches d'une instabilité magnétique, soit ferromagnétique, soit antiferromagnétique.

## 2.2. Comparaison aux cas de magnétisme itinérant.

Le magnétisme itinérant a d'abord été traité dans une approximation Hartree-Fock. Les points faibles de cette théorie sont la prévision de trop fortes températures d'ordre et l'impossibilité de trouver des lois de Curie-Weiss à haute température. Par une approximation de phase aléatoire (R.P.A.), dans le cas du presque ferromagnétisme, DONIACH et al.<sup>(14)</sup> et BERK et al.<sup>(15)</sup> ont montré l'importance des processus de fluctuation de spin. Le grand succès de cette théorie est la prédiction d'une forte contribution magnétique à la chaleur spécifique augmentant à basse température. Près de l'instabilité magnétique, l'image est celle de particules dites paramagnons dont les caractéristiques sont très proches de celles de phonons à durée de vie finie.

Un pas important a été fait récemment par MORIYA <sup>(16)</sup> dans une théorie dite "self consistent renormalisation" (S.C.R.). Cette théorie tient compte de possibilité de couplage entre composants magnétiques de vecteurs d'ondes différents. Elle permet notamment de retrouver à haute température un comportement de type Curie-Weiss pour la susceptibilité, et une anomalie de chaleur spécifique à la transition magnétique en accord avec l'expérience. Le point qui nous semble important est qu'à très basse température la théorie S.C.R. retrouve les résultats des théories R.P.A. avec cependant une réduction importante de l'amplitude des fluctuations de spin et de leur domaine de température.

Nous allons maintenant décrire les résultats essentiels de ces deux théories.

2.2.a. Matériaux presque ferromagnétiques et faiblement ferromagnétiques :

1) Cas d'un presque ferromagnétique :

Le concept important est celui des fluctuations de spin. Au-dessous d'une température de fluctuation  $T_{sf}$  <sup>(16-17)</sup> définie par :

$$T_{sf} = T_F [1 - \bar{I}]$$

avec  $\bar{I}$  interaction réduite entre fermions, les prévisions théoriques principales sont dans un modèle de bande parabolique :

- une susceptibilité qui s'écrit :

$$\chi = \chi(0) [1 + bT^2] \quad \text{avec } \chi(0) \sim \frac{1}{1 - \bar{I}}$$

- et une chaleur spécifique :

$$C = AT \text{Log} \frac{T_F}{T_{sf}} + B \left(\frac{T}{T_{sf}}\right)^3 \text{Log} \left(\frac{T}{T_{sf}}\right)$$

A et B étant tous deux positifs.

Au voisinage de  $\bar{I} = 1$  le terme de chaleur spécifique linéaire en température  $\gamma$  est proportionnel à la masse effective  $m^*$  (19) :

$$\gamma \sim \frac{m^*}{m} \quad \text{avec} \quad \frac{m^*}{m} = 1 + \frac{9}{2} \text{Log} \frac{1}{3[1 - \bar{I}]}$$

Les points importants sont au voisinage de  $\bar{I} = 1$  :

- . La prédiction d'une susceptibilité et d'un terme  $\gamma$  de chaleur spécifique possédant respectivement une divergence hyperbolique et logarithmique pour  $\bar{I} \rightarrow 1$ . Pour la même limite le rapport  $\gamma/\chi$  tend vers zéro.
- . La prédiction de termes importants d'ordre supérieur en température : en  $T^2$  pour la susceptibilité et en  $T^3 \text{Log} T$  pour la chaleur spécifique. A notre connaissance le seul exemple où les deux termes ont été observés est celui du composé  $UAl_2$  (20). Pour  ${}^3\text{He}$  liquide si le terme en  $T^2$  de fluctuation de spin est observé pour la susceptibilité, il n'en est pas de même pour celui en  $T^3 \text{Log} T$  de la chaleur spécifique. Un terme en  $T^2$  de fluctuation de spin est également prédit pour la résistivité (16). Ce terme varie comme  $(1 - \bar{I})^{-1/2}$  pour  $I < 1$  et symétriquement en  $[\bar{I} - 1]^{-1/2}$  pour  $I > 1$ . Plus  $\bar{I}$  est voisin de 1 plus grand est le terme en  $T^2$  et moins étendu est son domaine d'existence. A.I. SCHINDLER et al. (21) ont montré qu'au dessus de  $T_{sf}$  apparaît un fort terme linéaire en température.

On trouvera dans l'article de MAKOSHII et MOSEVA (18) le calcul pour la chaleur spécifique des effets de fluctuation de spin de part et d'autre de l'existence d'un ordre ferromagnétique faible. Le point que nous voulons souligner est celui décrit sur la figure (3) qui représente le comportement de  $C/T$  en fonction de  $\bar{I}$  à très basse température, et décrit bien l'importance des termes d'ordre supérieur de part et d'autre de  $\bar{I}=1$ .

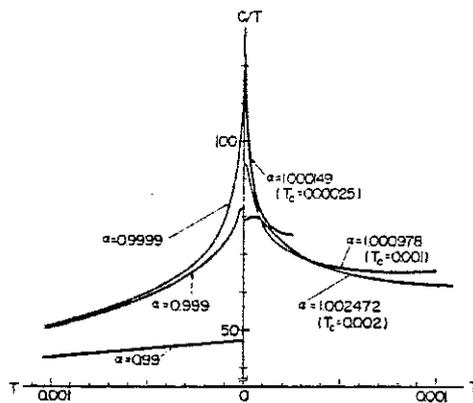


Figure 3 : Comportement de  $\frac{C}{T}$  à très basse température près de l'instabilité ferromagnétique pour différentes valeurs de  $\alpha$  (ou  $\bar{I}$ ). Le cas non magnétique correspond à  $\alpha < 1$  et le cas ferromagnétique à  $\alpha > 1$  (d'après la référence 18).

## 2) Cas d'un ferromagnétique faible :

Nous avons déjà mentionné certains résultats, le point important est celui de la prévision de l'anomalie de chaleur spécifique à  $T_c$  et de l'aimantation du sous-réseau. Dans une théorie R.P.A., IZYAMA et al.<sup>(22)</sup> et BRINKMANN et al.<sup>(19)</sup> prévoient une divergence de chaleur spécifique en  $(T - T_c)^{1/2}$ . MAKOSHII et al.<sup>(18)</sup> ont montré que cette forte divergence disparaissait dans une théorie S.C.R., seule apparaît une faible discontinuité.

Les prévisions pour la variation de la température d'ordre  $T_c$  en fonction de  $\bar{I}$  sont :

$T_c \sim [\bar{I} - 1]^f$  avec  $f = 0,75$  pour une théorie SCR et  $f = 0,5$  pour une théorie Hartree-Fock. La variation de l'aimantation du sous-réseau est :  $M^2 = T_c^y - T^y$  avec  $y = 1,33$  et  $2$  pour des théories S.C.R. et H.F. respectivement.

2.2.b. Matériaux presque antiferromagnétiques et faiblement antiferromagnétiques:

1) Cas d'un presque antiferromagnétique :

Ce problème a été étudié pour la chaleur spécifique par HASEGAWA<sup>(23)</sup>. Alors que pour les presque-ferromagnétiques le terme  $\gamma$  diverge logarithmiquement à l'approche de la transition critique magnétique  $\bar{T} = 1$  ( $\gamma \sim \text{Log} \frac{1}{T}$ ), pour les presque-antiferromagnétiques  $\gamma$  reste fini à la transition magnétique-non magnétique, il varie en  $\sqrt{1 - \bar{T}}$ . Sa dérivée par rapport à l'équivalent de  $\bar{T}$  diverge cependant comme  $(1 - \bar{T})^{-1/2}$ . Nous avons reporté sur la figure 4 la variation de  $\gamma$  en fonction de  $\bar{T}$ . Les termes de chaleur spécifique supérieur en  $T^3$  peuvent être négatifs pour  $\bar{T}$  voisin de 1.

Aucune prévision n'est donnée pour la susceptibilité au voisinage de  $\bar{T} = 1$ , mais contrairement au cas précédent la variation de la susceptibilité macroscopique n'a rien de remarquable. La quantité à considérer est la variation de la susceptibilité  $\chi(Q)$  correspondant au vecteur d'onde de la structure magnétique.

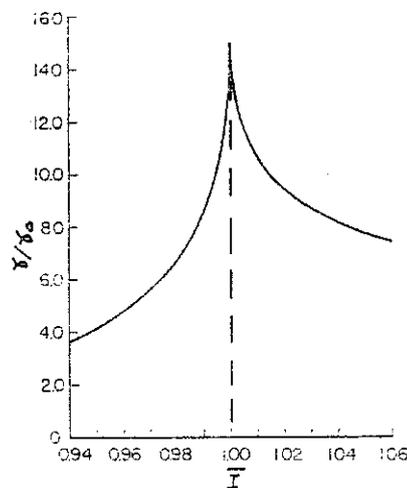


Figure 4 : Coefficient de chaleur spécifique linéaire dû aux fluctuations de spin,  $\gamma$ , près de l'instabilité antiferromagnétique, en fonction de  $\bar{T}$ .

Avec  $\gamma_0 = \frac{2}{3} \pi^2 \rho$ ,  $\rho$  est la densité d'état au niveau de Fermi dans l'état paramagnétique.

$\bar{T} < 1$  état non magnétique,  $\bar{T} > 1$  état antiferromagnétique (d'après la réf. 23).

2) Cas d'un antiferromagnétique faible :

L'un des modèles souvent mentionné est celui de FEDDERS et al. (24). Analogue à une théorie B.C.S. des supraconducteurs, cette théorie prévoit une discontinuité de chaleur spécifique. Les prévisions de HASEGAWA et al. (25), dans une théorie S.C.R., sont :

- une variation de  $T_N$  par rapport à  $\bar{T}$  suivant la loi :  

$$T_N \sim (\bar{T} - 1)^{2/3} ;$$
- une variation en  $T_N^{3/2} - T^{3/2}$  pour l'aimantation  $M^2(Q)$  au-dessous de  $T_N$  ;
- une variation de  $\chi(Q)$  au-dessus de  $T_N$  en  $\chi^{-1}(Q) \sim T - T_N$ .

Un point intéressant est la dépendance en  $T_N$  du terme  $\gamma$  suivant la loi :

$$\gamma = \gamma_0 - \nu T_N^{3/4}$$

où  $\nu$  est une constante.

2.2.c. Conclusion:

Nous retiendrons pour comparaison avec le cas du réseau Kondo :

- la forte variation de  $\gamma$  à la transition état magnétique ordonné - état non magnétique ;
- la différence entre les limites ferromagnétiques et antiferromagnétiques, c'est-à-dire de l'influence du maximum en  $Q$  de la susceptibilité  $\chi(Q)$  dans le régime de fluctuation de spin.

Les cas classiques de magnétisme itinérant sont :

- pour les ferromagnétiques faibles :  $ZrZn_2$  (26) et  $ScIn_3$  (27) ;
- pour les antiferromagnétiques faibles :  $V_{1-x}Cr_xB_2$  (28).

On trouvera notamment dans l'étude faite sur ce dernier composé, un exemple de variation du terme  $\gamma$  de part et d'autre de la limite  $\bar{T} = 1$ . Pour  $\bar{T} = 1$  ce terme vaut  $30 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

3 - DU RESEAU KONDO A L'ETAT DE VALENCE INTERMEDIAIRE

Le paramètre phénoménologique  $T_K$  a physiquement une borne supérieure, c'est la largeur du niveau lié virtuel. Dans cette situation, le niveau lié est pratiquement au niveau de Fermi ; la valence du composé n'est pas alors bien définie. Nous verrons un tel exemple avec le cas de  $TmSe$ . Physiquement on pourrait s'attendre à une situation où à haute température un site donné fluctue thermiquement entre deux configurations possibles  $4f^n$  et  $4f^{n-1}$  et où à basse température, soit un régime homogène de valence intermédiaire existe sur chaque site, soit un régime hétérogène apparaît avec localisation d'une valence fixe sur des sites rigides. On pourra voir dans le livre de ROCHESTER<sup>(29)</sup> et les articles récents de revue de STEVENS<sup>(30)</sup> et ROBINSON<sup>(31)</sup> que la classification des cas réels est loin d'être triviale.

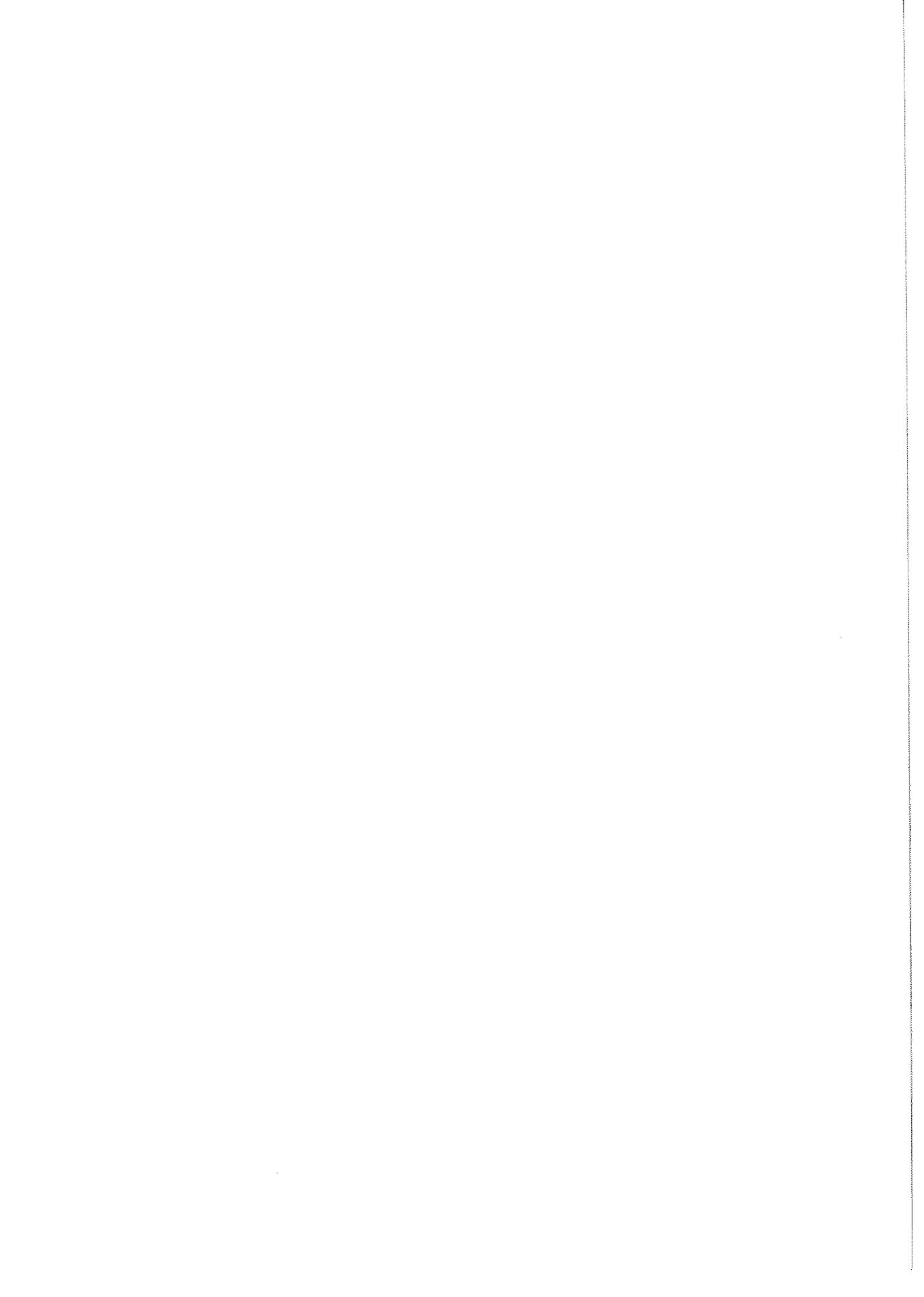


R E F E R E N C E S

---

1. A. BLANDIN et J. FRIEDEL, J. Physique 20 (1959) 160.
2. P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
3. P. NOZIERES, J. Low Temp. Phys. 17 (1974) 31.
4. P. NOZIERES et A. BLANDIN, à paraître.
5. H. ALLOUS, Physica 86-88B, 449 (1977).
6. B.B. TRIPLET, N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 27, 1001 (1971).
7. P.E. BLOOMFIELD et D.R. HAMANN, Phys. Rev. 164 (1967) 856.
8. E. MÜLLER-HARTMANN, Z. Phys. 223 (1969) 267.
9. See J. GALLOP, Thesis Oxford, 1968.
10. J.D. SCHOTTE et U. SCHOTTE, Phys. Letters 55A (1975) 38.
10. R. JULLIEN, P. PFEUTY, A.K. BHATTACHARJEE et B. COQBLIN, MMM Conference, New York 1979.
11. C. LACROIX-LYON-CAEN, Thèse Grenoble (1979).
12. C.D. BREDL, F. STEGLICH et K.D. SCHOTTE, Z. Phys. B29 (1978) 340.
13. A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT, F. FLOUQUET, G. CHOUTEAU et R. TOURNIER, Journal Physique Lettres 39 (1978) 94.
13. A. BENOIT, J. FLOUQUET et M. RIBAUT, J. Physique 40 (1978) C 5328.
14. S. DONIACH, S. ENGELSBERG, Phys. Rev. Letters 17, 750 (1966).
15. N.F. BERK, J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Letters 17, 433 (1966).
16. T. MORIYA, Physica 86-88B (1977) 356.
17. J.R. SCHRIEFFER, J. Appl. Physics 39, 1968, 642.
18. K. MAKOSHII et T. MORIYA, J. Physical Society Japan 38 (1975) 10.
19. W.F. BRINKMAN, S. ENGELSBERG, Phys. Rev. 169, 417 (1968).
20. R.J. TRAINOR, M.B. BRODSKY, H.V. CULBERT, Phys. Rev. Letters 34, 1019 (1975).
21. A.I. SCHINDLER, M.J. RICE, Phys. Rev. 164, 759 (1967).
22. IZYAMA, R. KUBU, J. Appl. Phys. 39, 642 (1964).
23. H. HASEGAWA, J. Physical Society Japan (38) (1975) 107.
24. P.A. FEDDERS, P.C. MARTIN, Phys. Rev. 143, 245 (1966).
25. H. HASEGAWA, T. MORIYA, J. Phys. Soc. Japan 36, 1542 (1974).
26. G.S. KNAPP, L.L. ISAACS, H.V. CULBERT, R.A. CORNER, A.I.P. Conf. Proc. 9, 467 (1971).
27. R. VISWANATHAN, H.L. LUO, D.G. MASSETI, AIP Conf. Proc. 5, 1290 (1971).
28. J. CASTAING, P. COSTA, M. HERITIER, P. LEDERER, J. Phys. Chem. Solids 33, 533 (1972).

29. Valence Instabilities, Ed. R.D. Parks, Plenum Press (1976).
30. K.W.H. STEVENS et J.H. JEFFERSON, J. Phys. C 11 (1978) 3919.
31. M. ROBINSON, Physics Reports 51 (1979) 2.





C H A P I T R E   I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour les composés anormaux de terres rares étudiées.

Le premier paragraphe est consacré aux techniques de pression : production et mesure des pressions. Ensuite nous regarderons les techniques de mesures de chaleurs spécifiques avec et sans champ magnétique par méthode adiabatique.

Dans un troisième paragraphe nous étudierons la capacité calorifique de nos cellules de pressions, et terminerons ce chapitre par la description d'une expérience de mesure de chaleur spécifique réalisée par une méthode de relaxation thermique.

## 1 - TECHNIQUE DES PRESSIONS

### 1.1. Introduction.

Une des principales difficultés des techniques de hautes pressions à basse température est d'obtenir des pressions hydrostatiques.

En effet, des pressions élevées, purement hydrostatiques, ne peuvent pas être obtenues car tous les milieux transmetteurs de pression fluides à la température ambiante, se solidifient lorsque la température décroît. De plus les milieux compresseurs solides voient leur résistance au cisaillement s'accroître lorsque la température diminue.

Cependant des pressions très uniformes sont obtenues avec de l'hélium solide comme transmetteur de pression, à condition que la solidification soit réalisée à pression constante. Ceci implique que la cellule de pression soit reliée en permanence au générateur de pression. Une telle technique rend une mesure de chaleur spécifique par méthode adiabatique impossible.

La seule possibilité pour réaliser des mesures adiabatiques est d'utiliser des cellules de pression autonome<sup>(1)</sup>. La pression est mise à la température ambiante sur une presse hydraulique et la cellule est ensuite placée dans le cryostat pour être refroidie et mesurée. Les



transmetteurs utilisés peuvent être solides ou liquides.

La chaleur spécifique d'un échantillon sera déterminée par différence entre la capacité calorifique de la cellule avec et sans l'échantillon, ce qui impose de réaliser une cellule de petite capacité calorifique.

## 1.2. Description des cellules de pression .

### 1.2.a. Choix des matériaux :

Nous avons choisi des cellules de pression autonomes du type clamp à piston-cylindre<sup>(2)</sup>. Ces cellules étant destinées à des mesures de chaleurs spécifiques, le premier problème à résoudre a été de choisir les matériaux les constituants. Ils doivent avoir une chaleur spécifique la plus faible possible et, dans un système piston-cylindre, ils doivent présenter des caractéristiques mécaniques compatibles avec le sens des efforts qu'ils auront à subir lors de la mise en pression. Par exemple les pistons sont soumis à des efforts de compression, alors que le corps de la cellule travaille en extension. Dans la table II.1 nous donnons les caractéristiques des principaux matériaux utilisables dans les techniques de pression.

MATERIAUX	RESISTANCE A LA RUPTURE en kbar *		PROPRIETES MAGNETIQUES	$\frac{C_p}{C_p \text{ cuivre}}$	REMARQUES
	Compression	Traction			
Carbure de tungstène	54	22	légèrement ferromagnétique	10	fragile
Alumine frittée	38	4	très faible paramagnétisme	~ 0,1	fragile
Acier Maraging		17 à 25	ferromagnétique	~ 4	
Cuivre Béryllium ST 125		10 à 12	très faible paramagnétisme	~ 1	

TABLE II.1 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans les techniques de pressions.

Du fait de sa faible chaleur spécifique, l'alumine frittée semble être adaptée à nos besoins. Mais sa résistance à la traction étant faible, il faut réaliser des cellules frettées avec des matériaux métalliques et l'on perd le bénéfice de la faible chaleur spécifique, de plus c'est un matériau fragile. Le Carbure de Tungstène n'a pas été retenu à cause de sa fragilité et de sa grande chaleur spécifique. Les deux matériaux choisis sont le Cuivre Béryllium et l'acier Maraging.

Le cuivre Béryllium est un alliage à 2 % de Béryllium nuance ST 125 fabriqué par la Société Brush Beryllium Company. Il contient moins de 0,22 % d'impuretés magnétiques (Fe + Co + Ni).

\* Unité Internationale de Pression, le Pascal : 1 bar =  $10^5$  P.

Sa chaleur spécifique, voisine de celle du cuivre, est de  $0,09 \text{ mJ.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 4,2 K. Après un traitement thermique de 3 h à  $315^\circ\text{C}$  sa charge de rupture est de l'ordre de 13 kbar .

L'acier Maraging est un acier à durcissement structural. Nous avons choisi la nuance marval 18 de la Société Aubert et Duval. Sa composition est la suivante : nickel 18 %, cobalt 8 %, molybdène 5 %, avec addition de titane. Sa chaleur spécifique qui vaut  $0,4 \text{ mJ.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 4,2 K est environ 4 fois plus grande que celle du cuivre. Sa résistance à la rupture est supérieure à 18 kbar après un traitement thermique de 4 h à  $480^\circ\text{C}$ .

#### 1.2.b. Choix du transmetteur de pression :

Ne pouvant pas, à basse température, réaliser des pressions rigoureusement hydrostatiques, nous avons recherché un transmetteur de pression qui donne d'assez bons résultats du point de vue hydrostaticité tout en ayant une grande facilité d'emploi. Les liquides sont de très bons transmetteurs de pression à température ambiante. Mais à basse température, le liquide transmetteur se solidifie et la répartition des contraintes peut être modifiée. Lorsque nous avons entrepris ce travail, à notre connaissance, rien ne permettait de conclure que la répartition de pression était plus uniforme avec un transmetteur liquide, du type mélange huile-pentane, qu'avec un solide du type P.T.F.E. C'est pourquoi, dans un souci de simplicité, nous avons choisi d'utiliser du P.T.F.E. qui présente une très faible résistance au cisaillement. Cependant récemment D. BLOCH et C. VETTER<sup>(3)</sup> ont montré que la pression obtenue à basse température avec des mélanges isopentane-méthyl-2-pentane, est très satisfaisante. A 20 kbar l'écart à l'uniformité n'est que de 300 bar.

1.2.c. Détermination des cellules de pression :

1) Généralités :

Pour réaliser les cellules de pressions nous avons le choix entre deux types de conception : les cellules frettées et les cellules autofrettées.

Pour effectuer un frettage on introduit, de force, des cylindres les uns dans les autres. Le cylindre intérieur est soumis sur sa paroi extérieure à une pression résiduelle de précontrainte qui se retranche de la pression appliquée à l'intérieur du cylindre. Ces cellules sont de grandes dimensions, le rapport K du rayon extérieur au rayon intérieur est supérieur à 5. Comme nous voulons, pour la chaleur spécifique, un rapport suffisamment grand entre le volume de la chambre de pression et celui de la cellule, ce type de cellule n'a pas été retenu.

Nous avons choisi des cellules autofrettées. L'auto-frettage est réalisé en soumettant progressivement l'enceinte à une pression intérieure, qui est choisie de telle sorte que la partie interne subisse des déformations plastiques tandis que la partie externe subit encore des déformations élastiques. Lorsque la pression est relâchée la partie interne garde une déformation permanente, la partie externe qui s'est déformée élastiquement tend à reprendre sa forme initiale et comprime comme une frette la partie interne.

Dans de telles cellules, la pression maximale admissible, déduite des critères de Van Mises<sup>(4)</sup> est donnée par :

$$P_{\max} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_y \frac{K^2 - 1}{K^2} & \text{pour } K > 2,24 \\ \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_y \ln K & \text{pour } K \leq 2,24 \end{cases}$$

où K est le rapport des rayons extérieur et intérieur du cylindre et  $\sigma_y$  est la limite d'élasticité en traction du matériau. Ces relations sont valables pour des cylindres de longueur infinie. Dans le cas de cylindres de dimensions finies le maximum de pression obtenu par autofrettage peut s'écrire pour  $K > 2,24$  :

$$P_{\max} = \alpha \sigma_y \frac{K^2 - 1}{K^2} \text{ où } \alpha \text{ est une constante positive qui}$$

dépend des dimensions de la cellule de pression. Par exemple pour un échantillon dont le diamètre est égal à la longueur le coefficient  $\alpha$  vaut environ 2. Il faut noter que l'autofrettage déforme légèrement les pièces, en particulier l'intérieur de la chambre de pression. Aussi pour réaliser de telles cellules il faut d'abord usiner le corps de celles-ci avec un diamètre intérieur légèrement inférieur au diamètre normal, puis après l'autofrettage, aléser la chambre de pression au diamètre nominal.

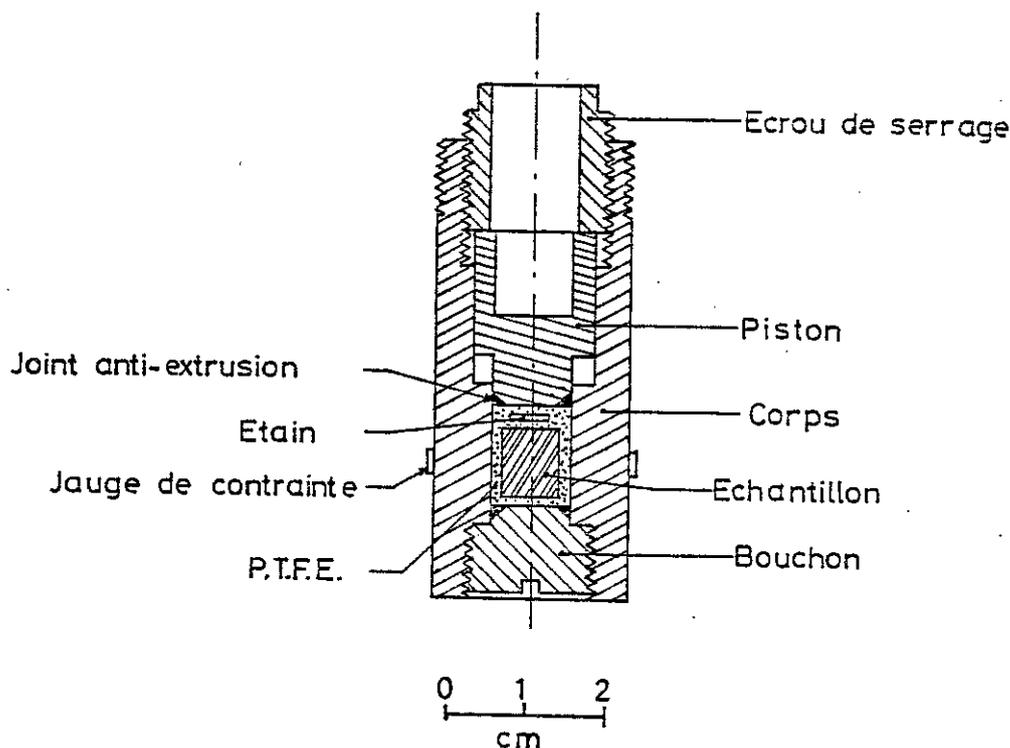
Compte tenu du coefficient  $\alpha$  la pression maximale admissible dans le corps de la cellule est supérieure à la limite élastique  $\sigma_y$ . Mais le piston est soumis à une contrainte égale à la pression maximale régnant dans la chambre. Il faut alors distinguer deux types de cellules :

a) des cellules homogènes avec le corps et les pistons réalisés avec le même matériau, la pression maximale est alors limitée, par le piston, à la limite élastique  $\sigma_y$  du matériau.

b) des cellules non homogènes avec des matériaux différents pour le corps et les pistons. La pression est alors limitée : soit par le corps (avec  $P_{mx_c} = \alpha \sigma_{y_c} \frac{K^2 - 1}{K^2}$ ), soit par le piston (avec  $P_{mx_p} = \sigma_{y_p}$ ) suivant les valeurs respectives de  $\sigma_{y_c}$  et  $\sigma_{y_p}$ .

## 2) Description des cellules de pression :

Si l'on veut obtenir la chaleur spécifique avec une précision raisonnable il faut que le rapport entre la capacité calorifique de l'échantillon et celle de la cellule soit le plus grand possible. Pour cette raison ces cellules, dont le dessin est donné fig.II.1, ne sont pas symétriques.



*Figure II.1 : Schéma d'une cellule de pression.*

Elles se composent de :

- a) un corps en cuivre béryllium de diamètre extérieur 25 mm et intérieur 10 mm. La longueur est de 60 mm.
- b) un piston en cuivre béryllium ou acier maraging,
- c) un écrou supérieur de blocage en cuivre béryllium,
- d) un bouchon inférieur qui peut être soit en acier maraging, soit en cuivre béryllium.

L'échantillon est enrobé d'une poudre de P.T.F.E. Pour empêcher le P.T.F.E. d'être extrudé au cours de la compression, le piston et le bouchon inférieur sont munis de joints anti-extrusion en cuivre. Ces joints sont cadmiés pour diminuer le frottement entre eux et l'intérieur de la chambre<sup>(5)</sup>. Une petite pastille d'étain est placée dans la chambre, près de l'échantillon, pour mesurer la pression à basse température. La méthode de mesure de cette pression sera exposée plus loin.

Nous avons réalisé des cellules homogènes en cuivre béryllium, dans lesquelles la pression maximale, limitée par le piston, vaut 12 kbar à 300 K. D'autres cellules, dont le piston et le bouchon sont usinés dans de l'acier maraging, permettent des pressions plus grandes. Le corps en cuivre béryllium admet une pression :

$$P_{\text{mx}_c} = 20 \text{ kbar} \quad \text{avec } K = 2,5 \quad ; \quad \sigma_{y_c} = 12 \text{ kbar} \quad \text{et } \alpha = 2$$

Les pistons sont limités par la limite élastique de l'acier maraging qui est de l'ordre de 18 kbar . Donc la pression maximale admise dans ces cellules est de 18 kbar à 300 K.

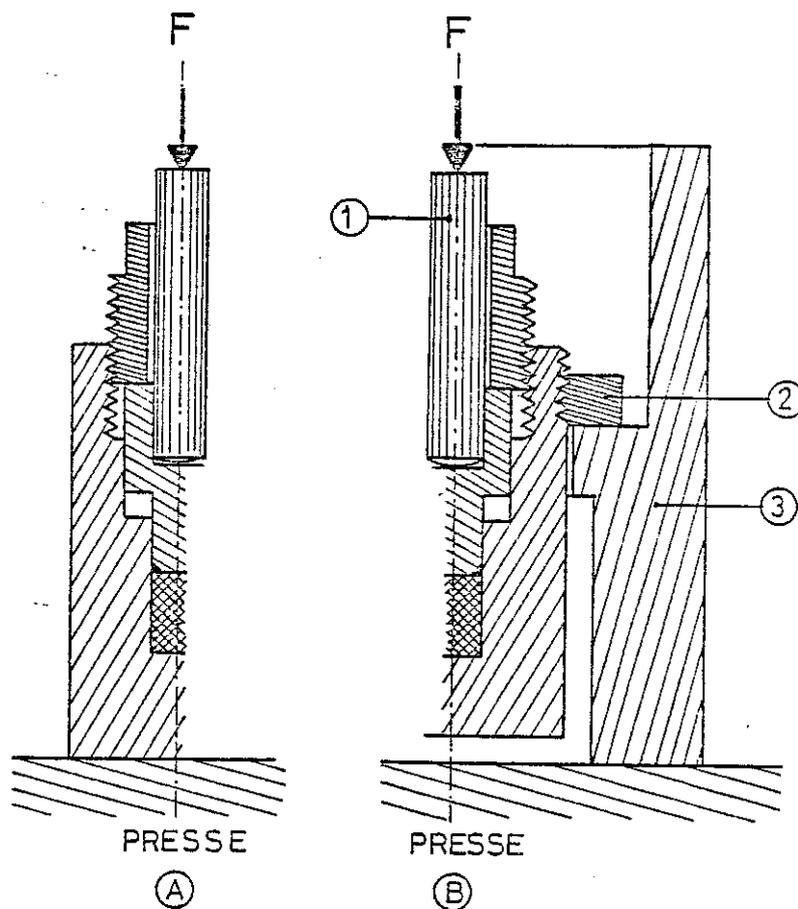
### 3) Mise en pression :

La pression est créée à température ambiante sur une presse hydraulique. Elle est maintenue par l'écrou de serrage et la cellule peut alors être transportée pour être refroidie.

La mise en pression peut être réalisée, comme l'indique la figure II.2A, en plaçant la cellule directement sur le plateau inférieur de la presse. Au cours de la compression le corps ne subit aucune contrainte longitudinale. Mais lorsque l'écrou de serrage est bloqué et que l'effort exercé par la presse est relâché, le corps subit une contrainte longitudinale due à la pression interne. Une déformation se produit, les dimensions de la chambre augmentent ce qui entraîne une chute de pression qui peut atteindre 40 %.

Pour remédier à cette perte de pression la cellule est suspendue au-dessus du plateau de la presse (figure II.2b). Lorsque l'effort exercé par la presse croît, le corps de la cellule subit une contrainte longitudinale proportionnelle à cet effort. Après avoir serré l'écrou, le corps de la cellule, qui se trouve dans un état de contrainte d'allongement, ne voit pas varier cet état de contrainte lorsque l'effort exercé par la presse est supprimé. Il ne se produit donc aucune variation de pression interne par déformation du corps.

Nous avons adopté le deuxième système de mise en pression. Il faut cependant noter que le filetage de l'écrou de serrage subit une déformation lorsque l'effort de la presse est supprimé. La chute de pression qui en résulte est faible et peut être compensée par l'effort de serrage de l'écrou.



- 1: Pousoir
- 2: Ecrou
- 3: Support de la cellule

Figure II.2 : Montage des cellules sur la presse.  
A - Cellule placée directement sur le plateau de la presse.  
B - Cellule comprimée en état de contrainte d'allongement.

4) Détermination de l'effort de serrage et des frottements :

A l'aide de deux jauges de contraintes, compensées thermiquement, collées sur le corps de la cellule au niveau de la chambre de compression (fig.II.1), nous pouvons mesurer sa déformation due à la pression interne. Ceci nous a permis de définir l'effort de serrage de l'écrou et l'ordre de grandeur des frottements des joints antiextrusion sur la chambre de pression. Tous les résultats de ce paragraphe se rapportent aux cellules de chaleurs spécifiques admettant 18 kbar à 300 K.

(a) Effort de serrage :

L'effort exercé par la presse est choisi pour avoir par exemple  $F/S = 18$  kbar, nous mesurons l'indication des jauges dans cette condition. Puis après avoir serré l'écrou avec un couple donné et relâché l'effort de la presse, une deuxième indication des jauges est relevée. Le couple de serrage est convenable lorsque la deuxième indication des jauges est supérieure ou égale à la première. Dans ce cas la petite chute de pression, due à la déformation du filetage de l'écrou, est compensée par l'effort du couple de serrage. Dans toutes nos mises en pression le couple de serrage a été fixé à 4 mkg.

(b) Estimation du frottement des joints antiextrusion :

Pour un effort croissant de la presse ( $F \uparrow$ ), ces frottements produisent une force  $f$  qui s'oppose au déplacement du piston, et la force réelle  $F'$  dans la chambre vaut : (figure II.3)

$$F' = F \uparrow - f$$

Lorsque l'effort de la presse ( $F \downarrow$ ) décroît, le piston, sous l'effet de la pression interne, a tendance à remonter et la force de frottement change de sens. La pression intérieure se traduit par la force  $F'$  qui s'écrit :

$$F' = F \downarrow + f$$

La déformation de la chambre est liée à la pression, donc à la force intérieure  $F'$ . Si nous traçons l'indication des jauges de contraintes en fonction du rapport  $F/S$ , où  $F$  est la force de la presse, nous obtenons un cycle dont la largeur représente deux fois les frottements.

La figure II.4 représente le cycle enregistré. Nous pouvons estimer que la différence entre la pression appliquée et la pression réelle est de 2 kbar environ.

Le même ordre de grandeur de frottement est obtenu par FLORENCE<sup>(8)</sup> sur une cellule avec un coeur en alumine.

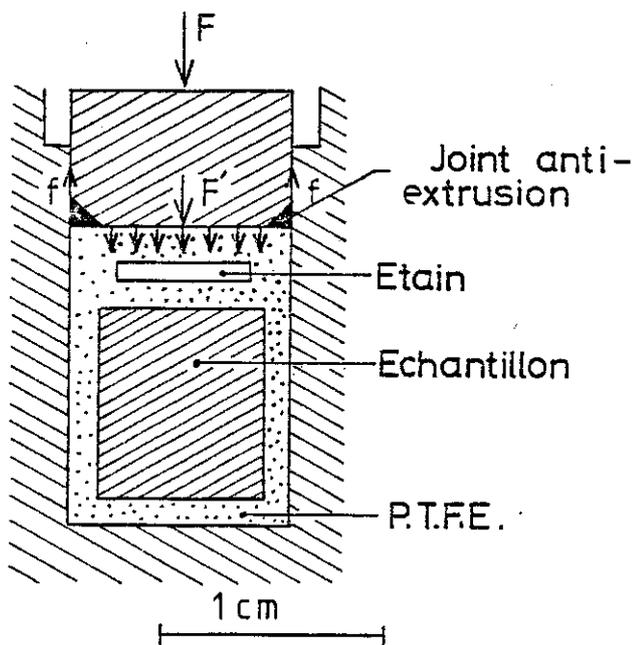
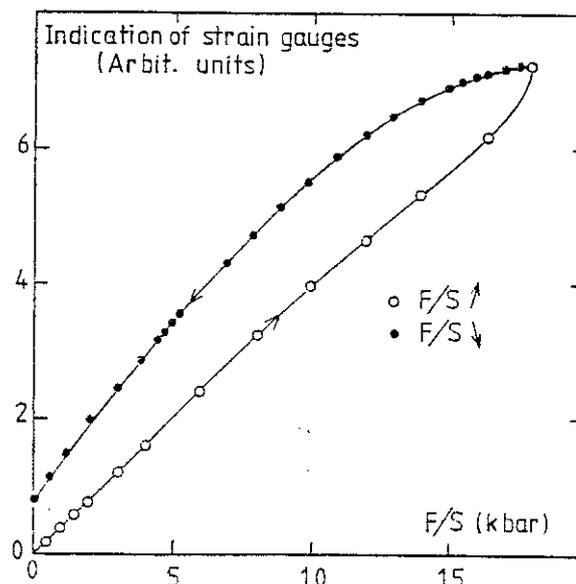


Figure II.3 : Détail du montage des joints anti-extrusion.

Figure II.4 : Cycle de frottement obtenu pour une cellule non homogène.



### 1.3. Etude de la pression à basse température .

#### 1.3.a. Généralités : sur la détermination de la pression à basse température :

Du fait de la présence dans les cellules de pression de matériaux différents (cuivre béryllium, acier maraging, P.T.F.E., échantillon), dont les coefficients de dilatation sont différents, la pression varie lors du refroidissement de la cellule. Pour les expériences de chaleur spécifique réalisées à basse température, dans la gamme  $1 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ , il faut connaître la pression réelle dans la chambre lorsque la cellule est refroidie à ces températures.

Pour étudier la variation de la pression régnant dans les cellules en fonction de la température, une méthode simple consiste à utiliser des jauges de contraintes. Ces jauges sont collées sur le corps de la cellule dont la déformation est directement liée à la pression interne. Ces jauges sont montées en pont compensé thermiquement. Ce système exige un étalonnage en pression du pont de jauge. Il est réalisé généralement en mesurant la pression interne à partir d'un matériau supraconducteur, placé dans la chambre de pression, dont la variation de la température de transition avec la pression est connue. Le détail de la détermination de cette transition est donné dans les prochains paragraphes. L'étalonnage étant fait, et en tenant compte de la variation thermique du facteur de jauge, donné par le constructeur, nous pouvons tracer la variation thermique de la pression à partir du déséquilibre du pont.

Pour nos cellules, la courbe obtenue entre 1 K et 300 K est tracée figure II.5a. Une chute de pression de 1,3 kbar est enregistrée lorsque la cellule est refroidie à 1 K. En dessous de 20 K (figure II.5b) la variation de pression est très faible, de l'ordre de 0,02 kbar. Si nous notons que la précision obtenue sur la pression avec cette méthode est aussi de 0,02 kbar, nous pouvons dire que dans cette gamme de température la pression est sensiblement constante.

Les mesures de chaleur spécifique étant réalisées en dessous de 20 K, nous avons déterminé la pression à l'aide du manomètre

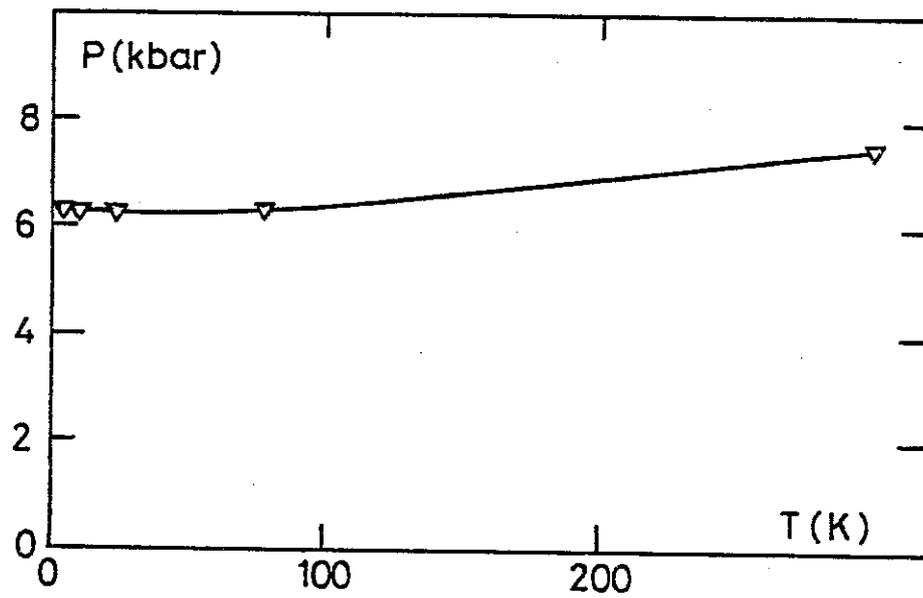


Fig.: a

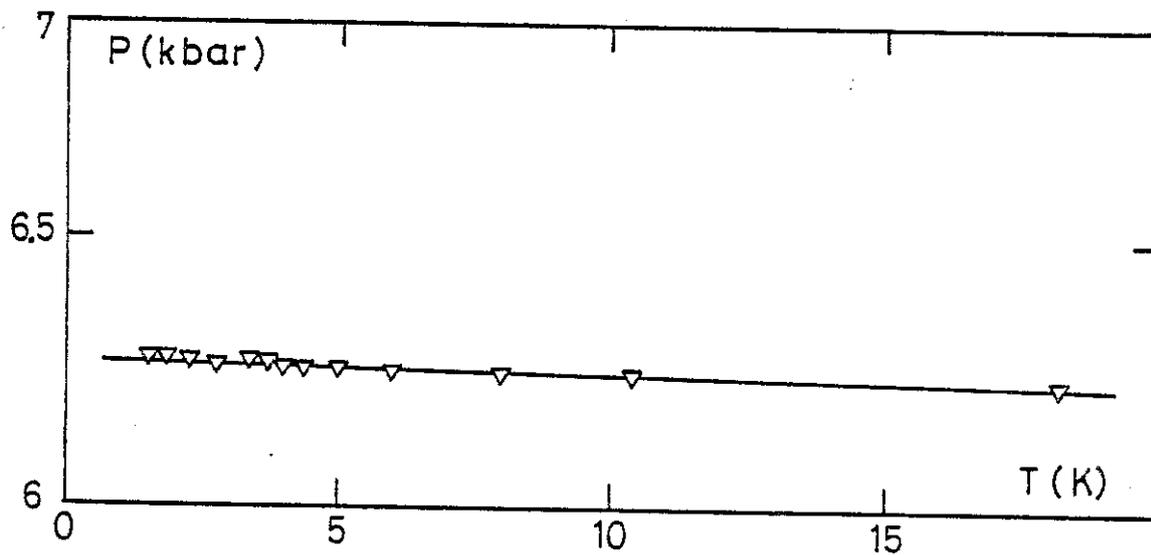


Fig.: b

Figure II.5 : Evolution thermique de la pression dans une cellule :

(a)  $1,3 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$

(b)  $T < 20 \text{ K}$ .

supraconducteur et, compte tenu des résultats précédents, nous avons admis cette valeur constante dans la gamme de température étudiée.

Nous avons employé de l'étain ( $T_c = 3,73$  K) comme manomètre supraconducteur. De nombreux auteurs ont publié le  $dT_c/dp$  de l'étain <sup>(7)(8)(9)</sup>. De leurs résultats nous avons déduit :

$$\frac{dT_c}{dp} = - 44,7 \pm 1 \text{ mK.kbar}^{-1}$$

Nous plaçons dans nos cellules une pastille d'étain de diamètre 6 mm et d'épaisseur 1 mm près de l'échantillon (figure II.3). Dans ces conditions la chaleur spécifique due à la transition supraconductrice ne représente que 0,6 % de la capacité calorifique de la cellule. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesure sur la chaleur spécifique.

### 1.3.b. Mesure de la transition supraconductrice :

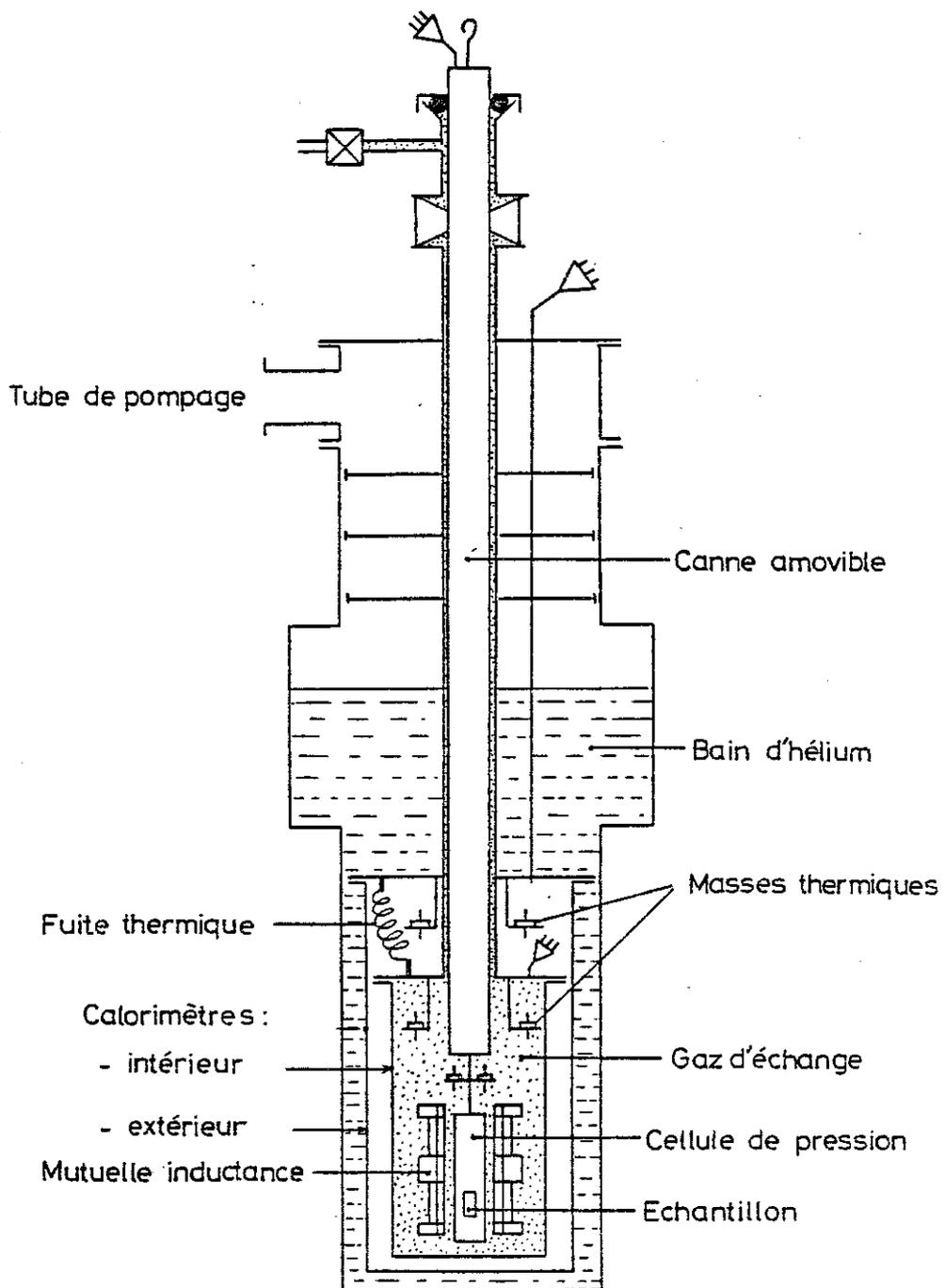
#### 1) Montage cryogénique :

Pour déterminer la transition supraconductrice de l'étain, nous avons construit un cryostat dont le schéma de principe est donné, fig. II.6. Il permet de mesurer la susceptibilité magnétique des cellules de pression.

Ce cryostat est formé principalement d'un calorimètre à double enceinte fixe, placé dans un bain d'<sup>4</sup>He dont la température peut être diminuée, par pompage, jusqu'à 1,2 K. Dans l'espace entre les deux enceintes règne une pression de  $10^{-6}$  mm de mercure\*. Ces deux enceintes sont reliées par une fuite thermique, ce qui permet par l'intermédiaire d'un élément chauffant et d'une résistance de carbone, utilisée comme thermomètre, de réguler thermiquement l'enceinte intérieure. Une bobine d'inductance mutuelle est placée dans l'enceinte intérieure, elle permet en mesurant la susceptibilité magnétique de la

\*

1 mm Hg = 133 P.



*Figure II.6 : Schéma du cryostat utilisé pour mesurer des susceptibilités magnétiques.*

cellule en fonction de la température de déterminer la transition supraconductrice de l'étain.

La cellule de pression peut être introduite par l'intermédiaire d'une canne dans la bobine de mutuelle. Ce système permet de changer la cellule en laissant le cryostat à la température de l'hélium liquide. Sur l'extrémité de la canne est placée une résistance germanium, préalablement étalonnée, qui sert de thermomètre. L'enceinte intérieure est remplie d'hélium gazeux, sous une pression de l'ordre de 0,1 mm de Hg, pour homogénéiser la température. La régulation de cette enceinte permet une stabilisation de la température meilleure que  $10^{-4}$  K, dans la gamme  $1,2 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$ .

La bobine de mutuelle est une bobine classique avec deux demi-secondaires en opposition, le signal de mutuelle est mesuré avec un pont de mutuelle alternatif réalisé au laboratoire.

Il faut signaler que ce montage est également utilisé pour la caractérisation des échantillons à partir de la mesure de susceptibilité magnétique. En effet, nous verrons dans le chapitre III que certaines difficultés apparaissent lors de la fabrication des composés de cérium. Nous avons pu doser les phases parasites d'Indium dans  $\text{CeIn}_3$  et aussi caractériser les échantillons de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  par étude du pic de susceptibilité qui apparaît à 6 K.

## 2) Transitions supraconductrices :

Avant de mesurer les pressions, nous avons testé le montage en étudiant la transition supraconductrice d'échantillons d'étain contenant moins de 0,001 % d'impureté. Nous donnons les résultats obtenus sur un échantillon de  $\varnothing = 6 \text{ mm}$  et  $L = 10 \text{ mm}$ .

Nous avons tout d'abord mesuré la transition de l'échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique après usinage (fig. II.7(a)). Le champ magnétique créé par le primaire de la bobine de mutuelle vaut  $0,1 \text{ Oe}^*$ . La température de transition définie à mi-hauteur (fig. II.8) vaut  $T_{ca} = 3,734 \text{ K}$ . Elle est en bon accord avec la littérature qui donne une température de transition de 3,73 K pour l'étain. En prenant la largeur de transition  $\Delta T$  au 3/4 de la transition (fig. II.8) nous obtenons  $\Delta T_a = 14 \text{ mK}$ .

---

\*  $1 \text{ Oe} = \frac{1}{4\pi} \cdot 10^3 \text{ A/m}$

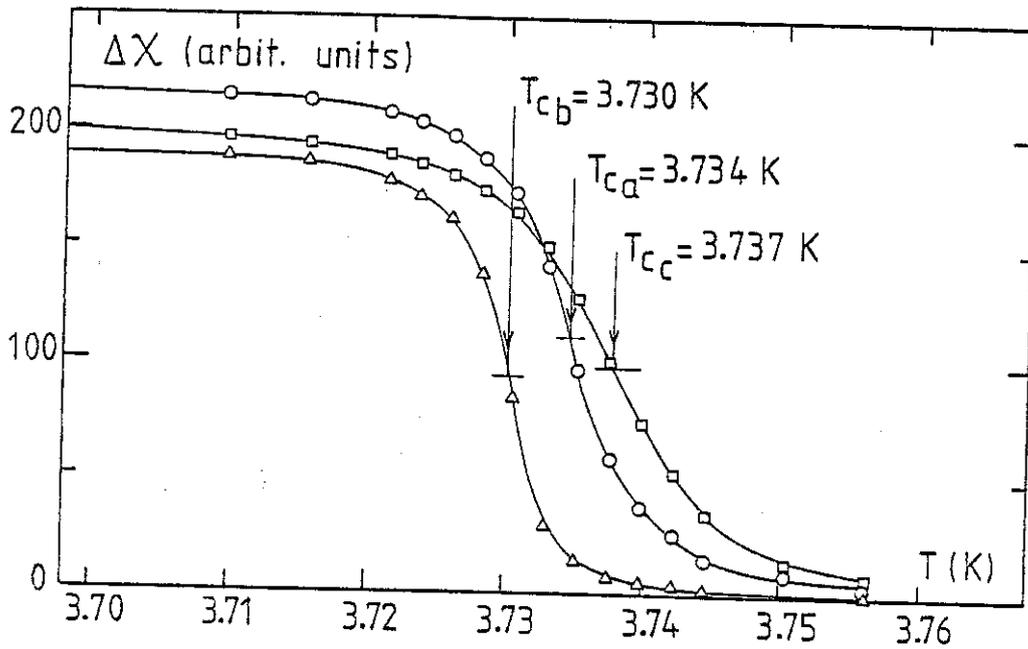


Figure II.7 : Transitions supraconductrices de l'étain :

- (a) Echantillon brut d'usinage
- (b) Echantillon recuit à 180°C pendant 24 heures
- (c) Echantillon non recuit avec compensation du champ magnétique terrestre.

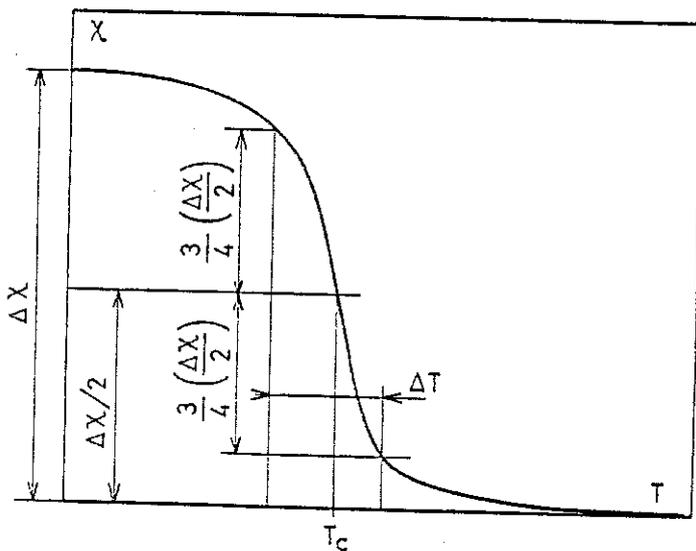


Figure II.8 : Définition de la température supraconductrice et de la largeur de transition.

Après un traitement thermique de 24 h à 180°C destiné à supprimer les contraintes d'écroutissage apparaissant au moment de l'usinage, ce même échantillon donne les valeurs suivantes :

$$T_{c_b} = 3,730 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta T_b = 7 \text{ mK} \quad (\text{fig. II.7.b})$$

Donc une largeur de transition plus faible du fait que l'échantillon se trouve dans un état de contrainte nulle. Il faut noter que la température de transition rejoint celle donnée dans la littérature.

Toujours sur le même échantillon, mais dans l'état non recuit, nous avons regardé l'influence du champ magnétique terrestre sur la transition. Grâce à deux bobines d'Helmutz perpendiculaires, le champ magnétique terrestre a été compensé. La transition obtenue est représentée sur la figure II.7.c, une augmentation de 2,8 mK de la température critique est observée, mais la largeur de transition est pratiquement inchangée. Cette variation du  $T_c$  s'explique à partir de l'équation qui relie cette température au champ magnétique :

$$H = H_c \left( 1 - \frac{T_c^2}{T_{c_0}^2} \right) \quad [ 1 ]$$

Pour l'étain :  $T_{c_0} = 3,73 \text{ K}$  et le champ critique  $H_c$  vaut 300 Oe, d'où la valeur

$$\frac{dT_c}{dH} = - \frac{T_{c_0}}{2H_c} = - 6 \text{ mK.Oe}^{-1}$$

Avec un champ terrestre de l'ordre de 0,5 Oe, l'augmentation de température devrait être de 3 mK, ce qui est en bon accord avec nos résultats.

Nous avons regardé également l'influence du champ magnétique dû au courant dans le primaire de la bobine de mutuelle. Les résultats sont reportés dans la table II.2.

H(Oe)	0,03	0,1	0,3	1	3
$\Delta T_c$ (théorique) (mK)	-	-0,4	-1,6	-5,8	-17,4
$\Delta T_c$ experimental (mK)	-	-1	-1,2	-3,3	-14

TABLE II.2 : Influence du champ magnétique du primaire de la bobine de mutuelle.

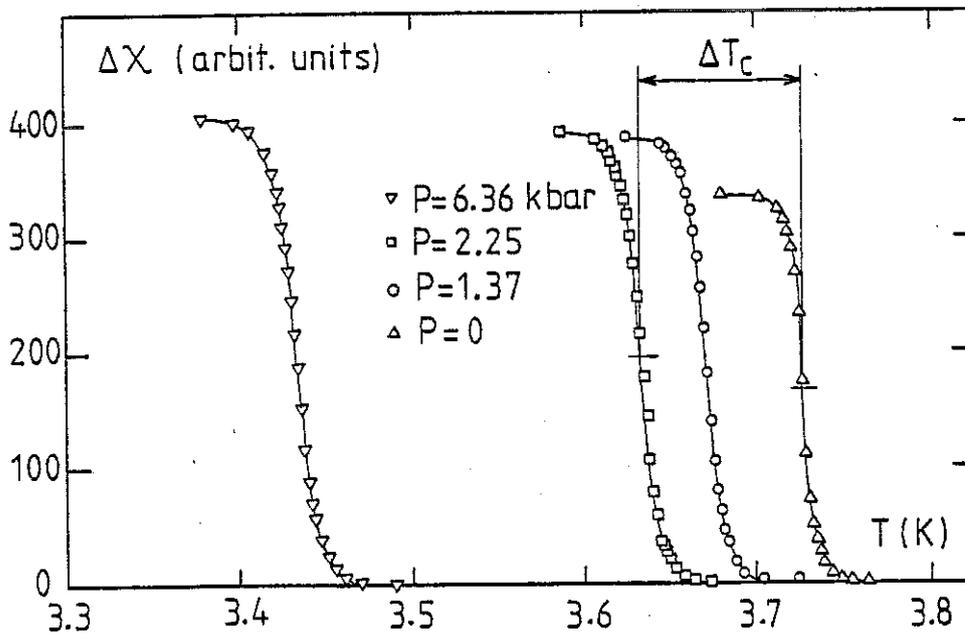
Les valeurs de  $\Delta T_c$  sont données pour une variation de champ par rapport à la valeur minimale du champ magnétique 0,03 Oe. Un bon accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir de la relation [1].

Pour la détermination de la pression par cette méthode, nous avons choisi de prendre le champ 0,1 Oe ce qui permet de garder une bonne sensibilité sur le signal de mesure, sans avoir d'écart important sur les températures critiques.

1.3.c. Mesure de la pression à basse température :

La valeur de la pression régnant dans nos cellules à basse température est définie à partir de deux mesures : nous traçons d'abord la transition de l'échantillon d'étain dans la cellule de pression mais à pression nulle. Ensuite la cellule est mise en pression et une nouvelle transition est déterminée.

Sur la figure II.9, nous donnons un exemple de ces transitions obtenues sur une cellule homogène.



*Figure II.9 : Transitions supraconductrices obtenues pour différentes pressions dans une cellule homogène.*

Pour définir la pression nous déterminons la variation de température critique :  $\Delta T_c = T_c(0) - T_c(P)$  et la valeur de la pression est alors donnée par :

$$P = \frac{\Delta T_c}{|dT_c/dP|} = \frac{\Delta T_c}{44.7} \text{ (kbar)}$$

Pour le cas des transitions de la figure II.9 les pressions sont de 1,37 kbar, 2,25 kbar et 6,36 kbar.

L'incertitude sur la mesure de la résistance de germanium est de l'ordre de  $0,1 \Omega$ , ce qui donne au voisinage de la température de transition de l'étain une incertitude de  $0,2 \text{ mK}$  sur la définition de la température, donc  $0,4 \text{ mK}$  sur  $\Delta T_c$ . Pour définir la température nous avons représenté les points d'étalonnage de la résistance au germanium par une loi :

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + \frac{A_2}{\ln R} \quad \text{pour } 3 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$$

Compte tenu de l'imprécision sur la valeur de  $\frac{dT_c}{dP}$  de l'étain et des remarques précédentes sur la mesure de la température, l'incertitude sur la pression peut s'écrire :

$$\frac{\Delta P}{P} (\%) = \frac{100}{44,7} \left(1 + \frac{0,4}{P}\right)$$

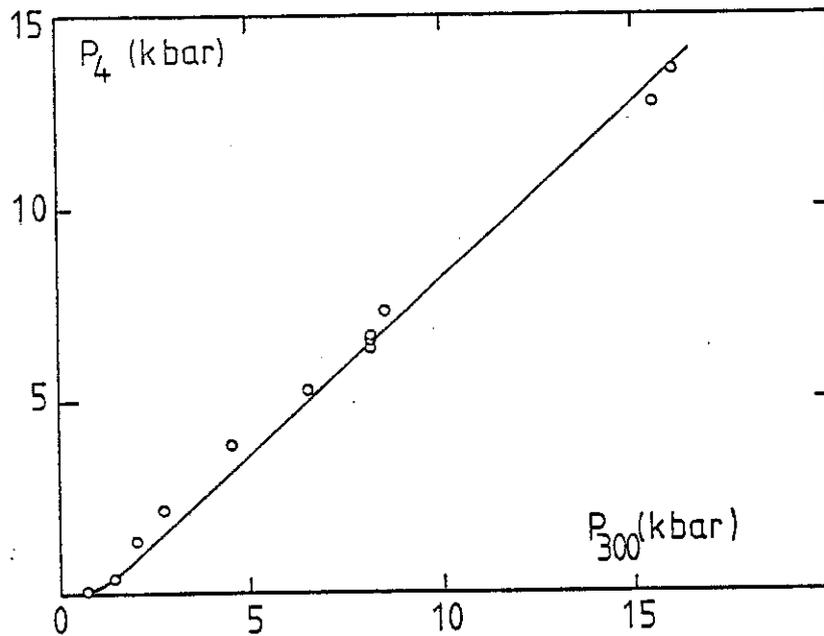
Dès que  $P$  est supérieur à  $4$  ou  $5 \text{ kbar}$ , cette incertitude est pratiquement limitée par la définition de  $\frac{dT_c}{dP}$ , par exemple pour  $P = 10 \text{ kbar}$ , nous obtenons :

$$\frac{\Delta P}{P} = 2,3 \%$$

Nous avons déterminé la variation de la pression obtenue à basse température en fonction de la valeur, appliquée à la température ambiante. La courbe obtenue est tracée figure II.10. La valeur  $P_{300}$  représente l'effort de la presse  $F$  moins la chute de pression due aux efforts de frottement :

$$P_{300} = \frac{F - f}{S}$$

Pour  $P_{300} = 16 \text{ kbar}$  une décroissance de  $3 \text{ kbar}$  environ est observée lorsque la température passe de  $300 \text{ K}$  à  $4 \text{ K}$ . Une chute de pression analogue a été observée par BECKER et al. <sup>(10)</sup> mais avec un transmetteur de pression liquide à température ambiante.

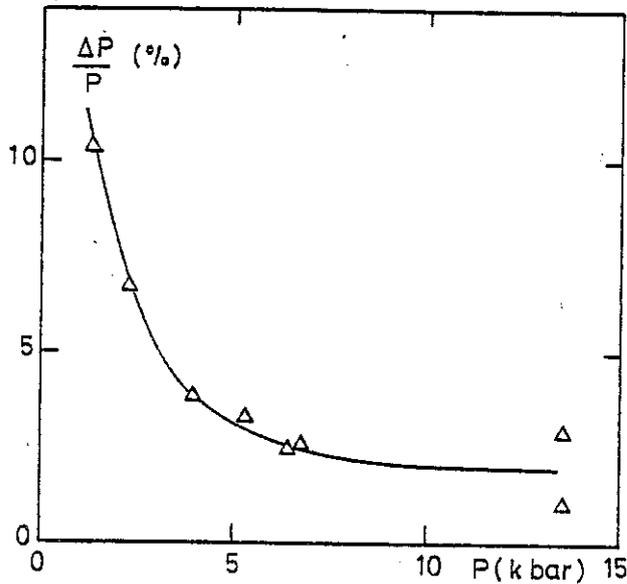


*Figure II.10 : Pression à basse température en fonction de la pression à 300 K.*

1.3.d. Estimation de l'homogénéité de la pression :

Dans le paragraphe traitant des techniques de pression nous avons vu qu'il était très difficile d'obtenir des pressions hydrostatiques à basse température. Il est donc souhaitable de connaître une estimation de l'homogénéité de la pression dans les cellules.

Nous avons tenté cette estimation en étudiant la forme des transitions supraconductrices. Cette méthode, déjà utilisée par D.H. BOWEN et al.<sup>(8)</sup>, est basée sur le fait que la présence d'un gradient de pression peut provoquer l'élargissement de la transition supraconductrice. Pour les transitions de la figure II.9, l'élargissement entre la transition obtenue à  $P = 0$  et celle à  $P = 6,36$  kbar est de 5,5 mK ce qui peut s'interpréter par un défaut d'hydrostaticité à 0,12 kbar. Sur la figure II.11 est représentée la variation en fonction de la pression de notre estimation des défauts d'hydrostaticité. Avec nos hypothèses ils atteignent 3 % vers 13 kbar.



*Figure II.11 : Courbe représentant l'estimation de l'écart à l'hydrostaticité.*

Il faut signaler que cette méthode est contestable. En effet, les gradients de pression sont influencés par beaucoup de paramètres, comme la compressibilité et la forme de l'échantillon par exemple. Aussi l'estimation que nous avons faite donne une indication des défauts de pression sur le supraconducteur qui ne sont pas forcément les mêmes sur l'échantillon, dont la compressibilité est généralement beaucoup plus faible. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, au cours de l'étude de  $\text{CeAl}_2$ , les défauts d'hydrostaticité sont certainement sous-estimés.

Avant de donner la capacité calorifique des cellules, nous allons décrire les techniques de mesures de chaleur spécifique.

## 2 - TECHNIQUES DE LA MESURE DES CHALEURS SPECIFIQUES

La chaleur spécifique des échantillons est mesurée entre 1,2 K et 20 K par une méthode adiabatique. L'appareil utilisé a déjà été décrit (11), aussi nous nous bornerons à en rappeler les points importants.

Nous détaillerons ensuite le principe des mesures sous champ magnétique et sous pression.

### 2.1. Appareillage et principe des mesures de chaleur spécifique.

#### 2.1.a. Calorimètre adiabatique :

Le schéma de principe du cryostat est donné figure II.12. Le calorimètre est du type à double enceinte identique à celui utilisé pour les mesures de susceptibilités. Dans la partie supérieure du calorimètre intérieur, se trouve le système de thermométrie primaire qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

Le schéma de la partie interne de ce calorimètre est donné fig. II.13. L'échantillon est suspendu de façon rigide à l'intérieur d'un écran par des fils nylon, cet écran est relié au calorimètre par un ressort très souple. Ce dispositif constitue un filtre pour les vibrations, en effet, l'énergie de vibration est de l'ordre de 100 nW dans le cas d'un montage classique, et de quelques nW dans notre cas.

Pendant l'expérience de chaleur spécifique, la pression dans le calorimètre intérieur est maintenue, à une valeur inférieure à  $10^{-6}$  mm.Hg. Pour refroidir l'échantillon nous utilisons un contact mécanique à soufflet qui vient serrer, sur la source froide, une bille de cuivre reliée à l'échantillon par un fil de cuivre.

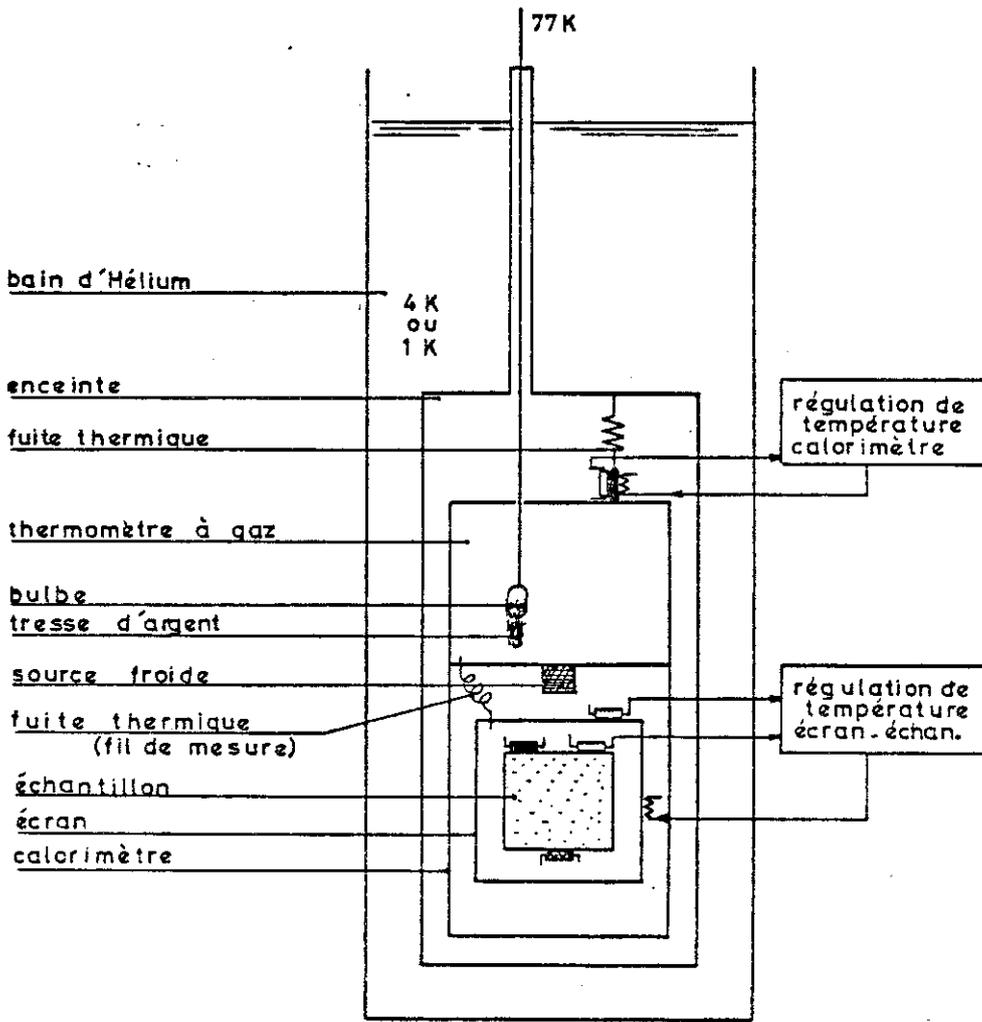


Figure II.12 : Schéma de principe du cryostat utilisé pour les mesures de chaleur spécifique.

Thermomètre (R. carbone)

régulation :   
 mesure : 

Résistance de chauffage:

régulation :   
 mesure : 

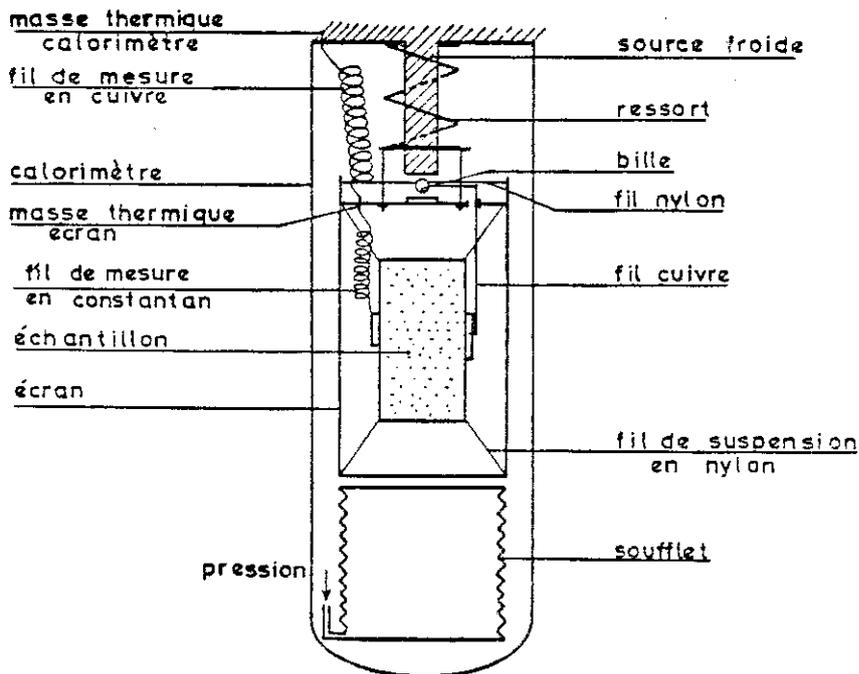


Figure II.13 : Détail du calorimètre intérieur.

De bonnes conditions d'adiabaticités sont obtenues en thermalisant à l'écran, tous les fils électriques qui arrivent sur l'échantillon. La température de l'écran est asservie à celle de l'échantillon à l'aide d'un système de régulation différentielle.

L'énergie est fournie à l'échantillon par l'intermédiaire d'éléments résistifs collés. Ce sont soit des jauges de contrainte, soit des couches résistives déposées sur un petit support d'alumine. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermomètre carbone.

La valeur de la capacité calorifique des éléments en contact avec l'échantillon (fil de cuivre plus bille, élément chauffant et thermomètre carbone) est soustraite des résultats obtenus. Il faut cependant noter qu'elle reste toujours assez faible, quelques % de la capacité calorifique de l'échantillon.

#### 2.1.b. Mesure de la température :

La température de l'échantillon est mesurée avec une résistance de carbone utilisée comme thermomètre secondaire. L'étalonnage du thermomètre est réalisé "in situ", au cours de chaque expérience, à la suite de la mesure de chaleur spécifique. Le thermomètre reste à basse température entre les périodes de mesure de chaleur spécifique et d'étalonnage.

Nous utilisons différents thermomètres primaires qui sont :

- des bulbes à tension de vapeur à  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  pour des températures comprises entre 1,2 K et 4,2 K ;
- un thermomètre à gaz à volume constant pour  $T > 4,2$  K.

Le thermomètre à gaz, qui renferme les bulbes à tension de vapeur, se trouve dans la partie supérieure du calorimètre intérieur. Pendant l'étalonnage une pression de  $10^{-3}$  mmHg d'hélium est admise dans ce calorimètre pour uniformiser la température.

2.1.c. Acquisition de données :

Par une méthode adiabatique un point de chaleur spécifique est obtenu de la manière suivante :

L'échantillon est stabilisé à la température  $T_i$ , repérée par la valeur  $R_i$  de la résistance de carbone. En faisant passer un courant dans l'élément chauffant, pendant un temps défini, l'échantillon est échauffé à la température  $T_f$ . La capacité calorifique expérimentale est définie à  $T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$  par :

$$C_M(T_m) = \frac{W}{T_f - T_i} \text{ pour } T_f - T_i \text{ petit de l'ordre de } 0,03 T_i$$

où  $W = VIt$  est l'énergie dissipée dans l'élément chauffant;

avec  $V$  = tension aux bornes de l'élément chauffant;

$I$  = courant dans cet élément;

$t$  = temps de chauffage.

Dans une expérience classique l'échauffement  $T_f - T_i$  est déterminé à partir d'un enregistrement graphique de l'évolution de la résistance carbone. La précision est limitée par le tracé de l'enregistrement. Différentes améliorations ont été obtenues en utilisant un calculateur du type Hewlett Packard 9815A couplé à l'appareil de chaleur spécifique par l'intermédiaire d'un voltmètre numérique et d'un scanner:

- 1) L'énergie  $W$  fournie à l'échantillon, au cours du chauffage, est déterminée par le calculateur qui effectue une sommation d'énergies partielles obtenues toutes les 2 secondes pendant la période de chauffage ( $t$  chauffage  $\sim 100$  s). Par ce procédé nous éliminons l'erreur due à la variation de la résistance de chauffage au cours du point.
- 2) Les paliers de températures successifs ( $T_i$  et  $T_f$ ) sont traités par le calculateur à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Ce type de traitement améliore beaucoup la détermination des températures par rapport au traitement graphique.
- 3) Le calculateur effectue une détermination immédiate de la chaleur spécifique à partir d'un ancien étalonnage. Cette possibilité permet de suivre tout au long d'une expérience la variation de la chaleur

spécifique et présente un grand intérêt quand il existe des anomalies. Il est bien évident que les valeurs définitives seront obtenues qu'après la période d'étalonnage. Compte tenu de ces précautions l'incertitude sur la détermination de la chaleur spécifique est meilleure que 0,5 %. Il faut noter que les expériences sous pression ont été réalisables à partir du moment où nous avons obtenu une telle précision.

## 2.2. Mesure de la chaleur spécifique sous champ magnétique.

Sur le cryostat, décrit précédemment, peut être placé un double vase d'hélium qui contient dans le vase extérieur une bobine de champ magnétique supraconductrice. Elle permet d'obtenir des champs de 60 kOe lorsqu'elle est immergée dans un bain d'hélium à 4,2 K et 90 kOe si ce bain est refroidi à 1,2 K. Son diamètre utile est de 70 mm.

Le principe de la mesure de la chaleur spécifique est le même que celui décrit précédemment. L'échantillon se trouve également dans l'écran qui est suspendu au calorimètre par l'intermédiaire du ressort.

Le thermomètre secondaire utilisé dans nos expériences est une résistance de carbone Allen-Bradley (1/10 W) de 68  $\Omega$  à 300 K dont nous avons examiné le comportement sous champ magnétique pendant les mesures effectuées sur TmSe. Lorsque le champ magnétique appliqué est faible, nous constatons une diminution de la résistance : environ 0,1 % sous 3 kOe à 4,2 K, ce qui est équivalent à un écart de 2 mK dans la gamme de température. Quand le champ magnétique augmente la magnéto-résistance devient positive et atteint 2 % pour 40kOe, ce qui est équivalent à un écart de 40 mK. Si l'on sait que dans cette gamme de température les échauffements utilisés dans la mesure de la chaleur spécifique sont d'environ 120 mK, on comprend l'importance de réaliser un étalonnage du thermomètre pour chaque champ utilisé.

### 2.3. Mesure de la chaleur spécifique sous pression.

#### 2.3.a. Technique de la mesure :

La chaleur spécifique d'un échantillon est définie à partir de deux mesures :

- a) Mesure de la capacité calorifique  $C_a$  de la cellule de pression avec l'échantillon à une pression  $P$ .
- b) Mesure de la capacité calorifique  $C'_b$  de la même cellule à la pression  $P$ , dans laquelle l'échantillon est remplacé par un échantillon de cuivre de haute pureté (99,999 %), de mêmes dimensions.

De la valeur  $C'_b$  nous retranchons la capacité calorifique du Cuivre et celle de l'échantillon s'obtient par différence entre ces expériences :

$$C_{ech} = C_a - C'_b$$

avec  $C'_b = C_b - C_{cuivre}$

Pour obtenir  $C_{ech}$  avec une précision convenable il faut une très bonne précision sur la détermination des chaleurs spécifiques  $C_a$  et  $C_b$ , ce qui justifie les précautions décrites précédemment. La précision des mesures sera estimée dans le prochain paragraphe.

Pour des raisons d'encombrement la cellule ne peut pas être placée dans l'écran. Cependant elle est suspendue par l'intermédiaire de fil de nylon à un petit support qui est relié au calorimètre par un ressort afin d'éliminer une fraction importante des vibrations. Tous les fils électriques arrivant sur la cellule sont thermalisés au calorimètre, dont la température est asservie différentiellement à celle de la cellule.

Dans ces conditions nous obtenons de bonnes conditions d'adiabaticité.

2.3.b. Capacités calorifiques des cellules de pression :

Les cellules sont mesurées à différentes pressions dans la gamme  $1,3 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ .

A basse température ( $T < 4 \text{ K}$ ) les points expérimentaux se placent sur une droite dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ . Sur la figure II.14, nous donnons les résultats obtenus sur une cellule utilisant des pistons en acier maraging. Les mesures sont faites à  $P = 0$  ; 7,5 kbar et 12 kbar .

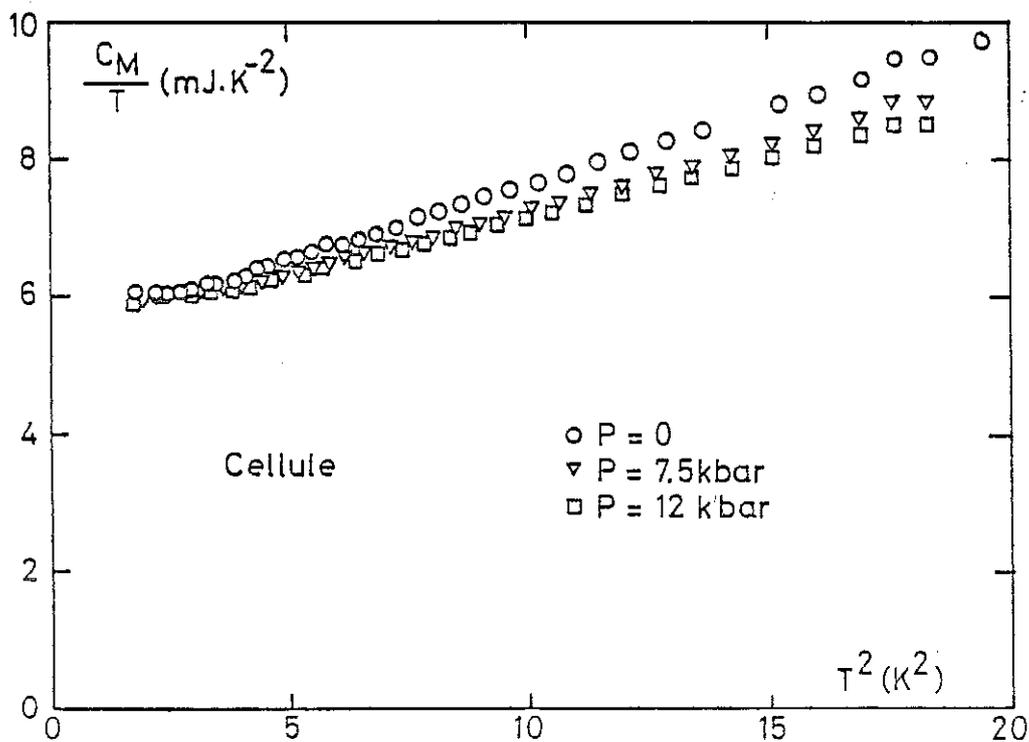


Figure II.14 : Capacité calorifique d'une cellule de pression, dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  pour  $T < 4 \text{ K}$ .

Les valeurs des termes linéaires avec la température ( $\gamma$ ) et en  $T^3$  ( $\beta$ ) sont récapitulées dans la table II.3.

P(kbar)	$\gamma$ (mJ.K <sup>-2</sup> )	$\beta$ (mJ.K <sup>-4</sup> )
0	5,45	0,215
7,5	5,46	0,183
12	5,49	0,169

TABLE II.3: Valeurs de  $\gamma$  et  $\beta$  d'une cellule avec des pistons en acier maraging.

Le terme linéaire  $\gamma$  est très peu sensible à la pression, la variation est inférieure à 1 % pour 12 kbar. Par contre une diminution du terme  $\beta$  est observée. Elle est de l'ordre de 1,7 % par kbar. Ceci est en accord avec le fait que dans les métaux la température de Debye augmente avec la pression<sup>(12)</sup>. Cependant une comparaison quantitative ne peut pas être réalisée à cause de la présence du P.T.F.E., utilisé comme transmetteur de pression, car sa capacité calorifique représente environ 10 % de celle de l'ensemble. Pour minimiser son influence sur les résultats nous prenons la précaution de mettre toujours la même quantité de P.T.F.E. dans les mesures avec échantillon et avec le cuivre. A haute température nous avons constaté une diminution de la capacité calorifique des cellules. A 16 K elle passe de 951 mJ.K<sup>-1</sup> à P = 0 à 918 mJ.K<sup>-1</sup> pour une pression de 12 kbar.

Sur la figure II.15 nous avons tracé, en échelle logarithmique, la variation thermique de la capacité calorifique, d'une cellule de pression à 7 kbar. Pour comparaison sur cette même figure sont tracées les capacités calorifiques de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> et CeAl<sub>2</sub> sous pression.

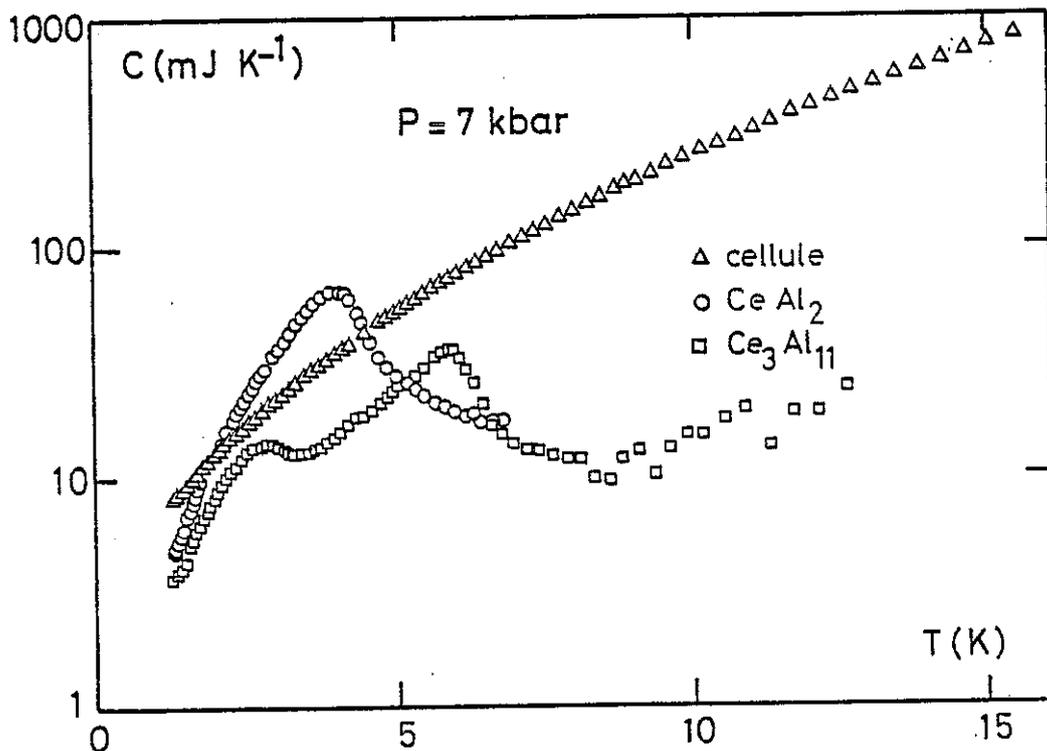


Figure II.15 : Capacité calorifique d'une cellule de pression à  $P = 7$  kbar dans un diagramme  $\log C = f(T)$  pour  $T < 16$  K avec celle des composés  $Ce_3Al_{11}$  et  $CeAl_2$ .

A basse température, les capacités calorifiques des échantillons et de la cellule sont sensiblement du même ordre de grandeur, par contre à plus haute température ( $T > 8$  K) la capacité de la cellule devient nettement plus importante.

A partir de l'incertitude sur les mesures de chaleurs spécifiques qui est de l'ordre de 0,5 % nous calculons les incertitudes des valeurs obtenues sous pression :

$$\frac{\Delta C_E}{C_E} = \frac{\Delta(C_E + C_c)}{C_E + C_c} + \frac{\Delta C_c}{C_c}$$

où  $\frac{\Delta C_c}{C_c}$  représente l'incertitude sur la mesure réalisée avec la cellule sans échantillon, et  $\frac{\Delta(C_E + C_c)}{C_E + C_c}$  celle de la mesure avec échantillon. Les variations thermiques des incertitudes pour  $CeAl_2$  et  $Ce_3Al_{11}$ , sous 7 kbar, sont données sur la figure II.16. En dessous de 4 K, les chaleurs spécifiques sont déterminées avec une bonne précision ( $< 5\%$ ). Par contre pour des températures élevées, environ  $T > 8$  K, l'incertitude devient importante, ce qui explique la dispersion des points de chaleur spécifique à partir de 10 K.

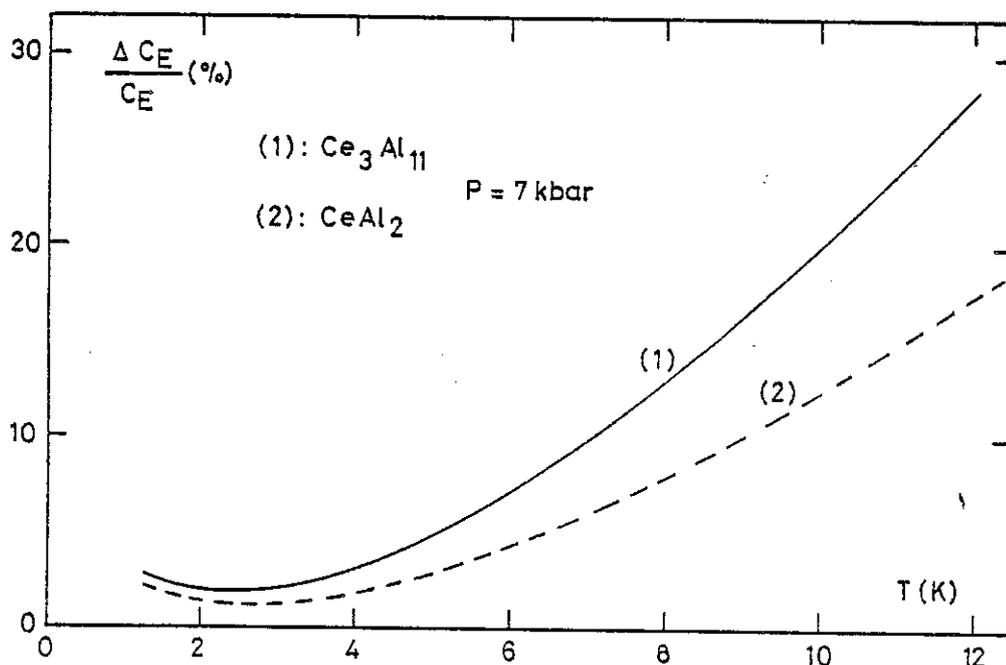


Figure II.16 : Incertitude sur les chaleurs spécifiques sous pression de  $Ce_3Al_{11}^{(1)}$  et  $CeAl_2^{(2)}$  avec  $P = 7$  kbar .

#### 2.4. Mesure de la chaleur spécifique sous pression par une méthode de relaxation thermique.

Nous verrons, dans le chapitre III, que pour certains composés de cérium, comme  $CeAl_2$ , il existe une anomalie du coefficient de dilatation, associée à celle de chaleur spécifique. La variation du coefficient de dilatation peut entraîner (par changement de volume) une variation de la pression à l'intérieur de la cellule pendant le chauffage d'un point de chaleur spécifique. L'existence de frottements risque de produire une énergie qui, en échauffant la cellule, va fausser la mesure.

Dans le but de vérifier l'existence éventuelle de ce phénomène, nous avons réalisé une expérience de relaxation thermique qui permet de déterminer la chaleur spécifique à partir d'un écart positif ou négatif de la température. Le dégagement d'énergie dû aux frottements étant un phénomène irréversible, nous aurons un échauffement de l'échantillon quelque soit le sens de la variation de volume. Une telle méthode peut donc mettre en évidence ce phénomène.

2.4.a. Principe de la mesure :

La cellule est reliée au calorimètre, par l'intermédiaire d'une fuite thermique de conductance  $K$  (figure II.17). Au temps  $t = t_0$  l'ensemble est à l'équilibre à la température  $T_0$ . Le calorimètre est porté rapidement à une température  $T_1 > T_0$ , la cellule va s'échauffer et le système s'équilibrer à la température  $T_1$  (fig. II.18).

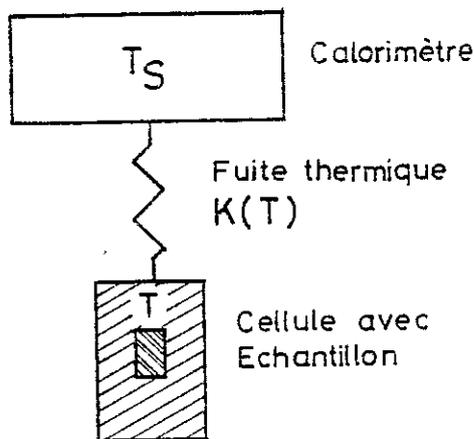
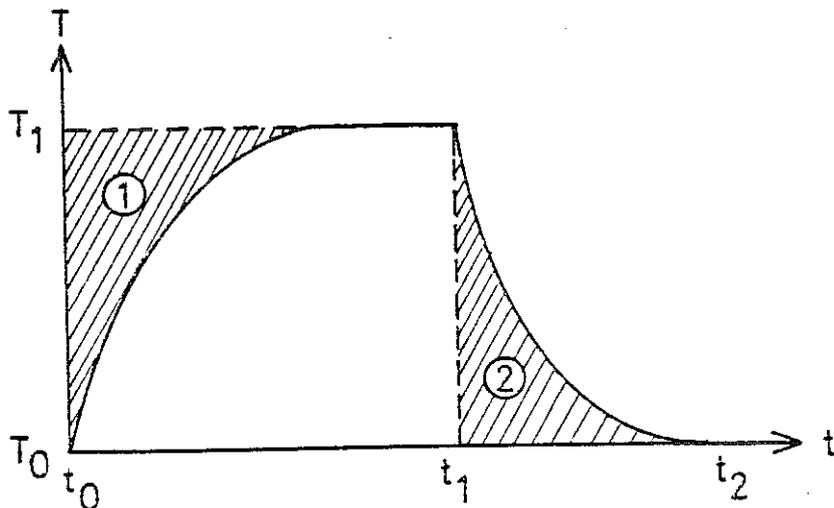


Figure II.17 : Montage de la cellule dans le calorimètre pour l'expérience de relaxation thermique.

Figure II.18 : Courbe représentant un enregistrement de la température.



L'énergie transitant par la fuite s'écrit, en la comptant positive lorsqu'elle arrive sur la cellule :

$$E \uparrow = C_p (T_1 - T_0) - |E_f| \quad [1]$$

où  $C_p$  est la chaleur spécifique de l'ensemble cellule-échantillon et  $E_f$  l'énergie de frottement.

La source est ensuite ramenée à  $T_0$  et après équilibre l'énergie qui passe à travers la fuite au cours du refroidissement s'écrit :

$$E \downarrow = C_p (T_0 - T_1) - |E_f| \quad [2]$$

Deux chaleurs spécifiques apparentes à la température moyenne  $\frac{T_0 + T_1}{2}$  peuvent être exprimées :

$$C \uparrow = C_p - \frac{|E_f|}{T_1 - T_0}$$

$$C \downarrow = C_p + \frac{|E_f|}{T_1 - T_0}$$

Si de l'énergie due à des phénomènes irréversibles existe dans les cellules nous devons trouver  $C \uparrow$  et  $C \downarrow$  différents. La différence de  $E \uparrow$  et  $E \downarrow$  représente deux fois l'énergie des phénomènes irréversibles. L'écart de température  $T_1 - T_0$  est de l'ordre de  $0,03 T_0$ .

#### 2.4.b. Calcul des énergies :

L'enregistrement des températures (fig.II.18) est réalisé avec le système d'acquisition de données. Le calculateur fait ensuite le calcul des énergies.

##### 1) Montée en température :

L'échange d'énergie se fait entre la source à la température  $T_1$  et la cellule à la température  $T$  qui varie avec le temps. L'énergie totale entre les instants  $t_0$  et  $t_1$  s'écrit :

$$E \uparrow = \int_{t_0}^{t_1} K \left[ \frac{T + T_1}{2} \right] (T - T_1) dt$$

Il faut noter que la conductance de la fuite thermique K dépend de la température. Elle a été étalonnée en début d'expérience. Pour le calcul de l'intégrale la valeur de K est prise pour une température moyenne entre la température de la source ( $T_1$ ) et celle de la cellule (T) à un instant donné. L'énergie ainsi calculée représente l'aire hachurée (1) de la figure II.18.

2) Descente en température :

L'échange énergétique se fait entre la source qui se trouve à  $T_0$  et la cellule dont la température T varie avec le temps.

L'énergie totale vaut alors :

$$E \downarrow = \int_{t_1}^{t_2} K \left[ \frac{T + T_0}{2} \right] (T - T_0) dt$$

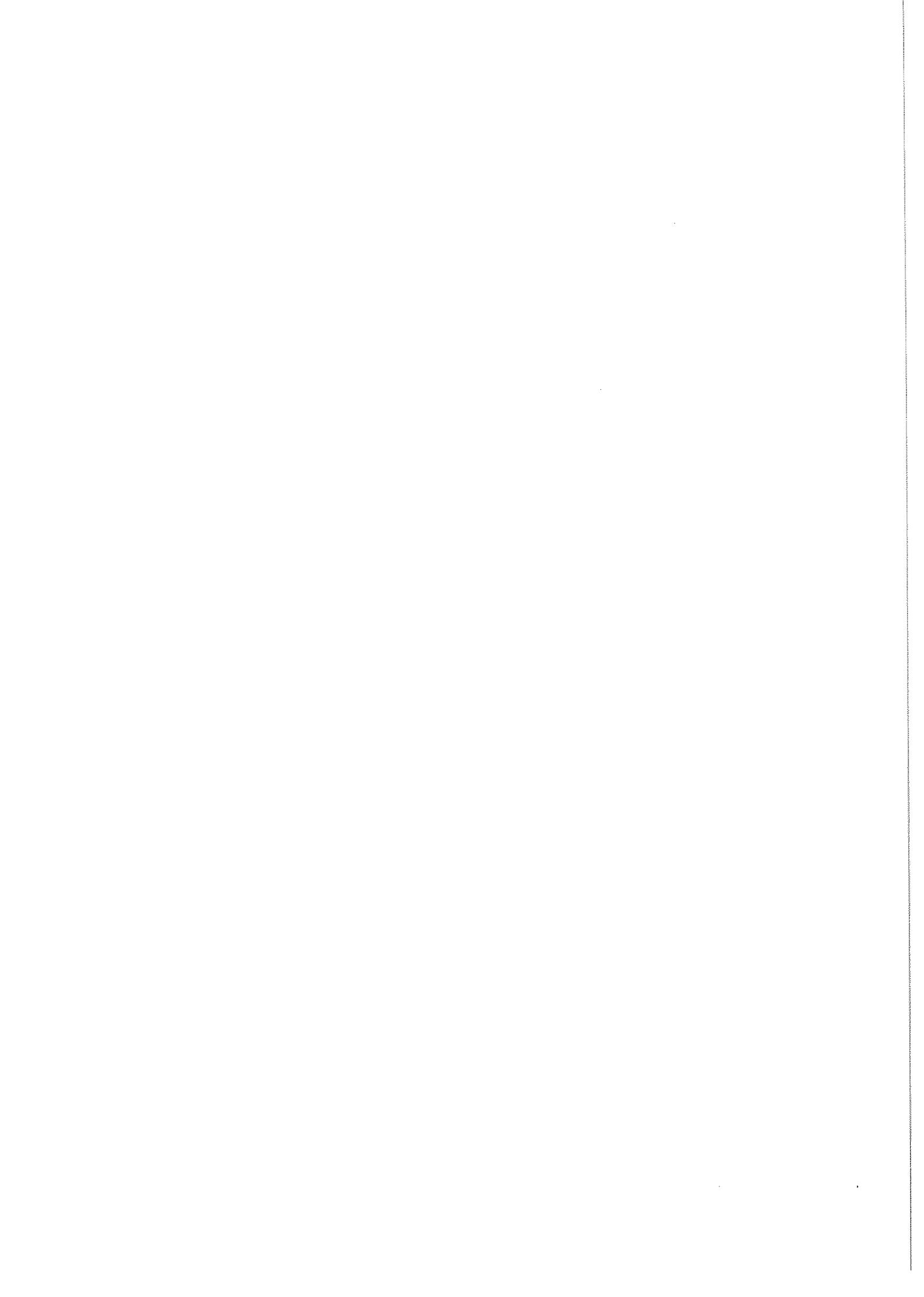
Cette énergie est représentée par l'aire hachurée (2) de la figure II.18.

L'expérience réalisée avec le composé  $\text{CeAl}_2$  entre 1,2 K et 10 K sous une pression de 6 kbar, montre que dans toute la gamme de température étudiée, l'écart entre les deux énergies,  $E \uparrow$  et  $E \downarrow$ , reste inférieur à 1 %, c'est-à-dire dans l'incertitude de mesure. Ces expériences montrent que dans la cellule étudiée, les phénomènes irréversibles n'introduisent pas d'erreur, sur la chaleur spécifique de l'échantillon, supérieure à l'incertitude de mesure.

Nous allons maintenant présenter dans les chapitres suivants des résultats de mesures de chaleur spécifique des composés de cérium à pression nulle et sous pression, ainsi que ceux obtenus sur  $\text{TmSe}$  sous champ magnétique.

R E F E R E N C E S

1. J. PAUREAU, J. Physique E10, 1093 (1977).
2. P.F. CHESTER, G.O. JONES, Phil. Magn. 44, 1281 (1953).
3. D. BLOCH, C. VETTER, Communication Privée.
4. W.R.D. WILSON, W.J. SKELTON, Proc. Inst. Mech. Engr. 182 (1967-1968), pt 3c.1.
5. J. PAUREAU, Communication Privée.
6. D. FLORENCE, Thèse Grenoble (1976).
7. I.V. BERMAN, N.B. BRANDT, N.E. GINZBURG, Soviet Physics JETP, 26, 86 (1968).
8. D.H. BOWEN, G.O. JONES, Proc. Roy. Soc. A254, 522 (1960).
9. J. HATTON, J. Phys. Rev. 103, 1167 (1956).
10. W.M. BECKER, KUONG-HOO, P.G. WINCHELL, Rev. Sci. Instrum. 47, 587 (1976).
11. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, B. SOULETTE, Compte rendu des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Besançon (1976), volume VII.
12. YU N. RYABININ, K.P. RODIONOV, E.S. ALEKSEEV, Soviet. Physics-Technical Physics 9, 1477 (1965).





C H A P I T R E   I I I

CHALEUR SPECIFIQUE A PRESSION NULLE DES COMPOSES :  
CeAl<sub>2</sub>, CeAl<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> et CeIn<sub>3</sub>



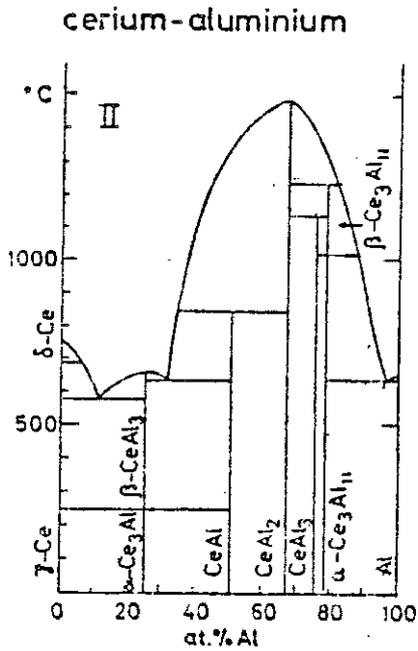
## INTRODUCTION

Parmi les composés du cérium avec l'aluminium et l'indium définis par les diagrammes de phase qui sont présentés sur la figure III.1<sup>(1)</sup>, nous allons nous intéresser aux composés :  $CeAl_2$ ,  $CeAl_3$ ,  $Ce_3Al_{11}$  et  $CeIn_3$ . Ces composés ont une variation de résistivité inhabituelle pour des métaux. Celle-ci présente soit un plateau vers 100 K, soit même une diminution au-dessus de 50 K (référence 2 à 5) (figures III.2 à III.5). Ces comportements suggèrent que le cérium, dans ces composés, est une impureté Kondo.

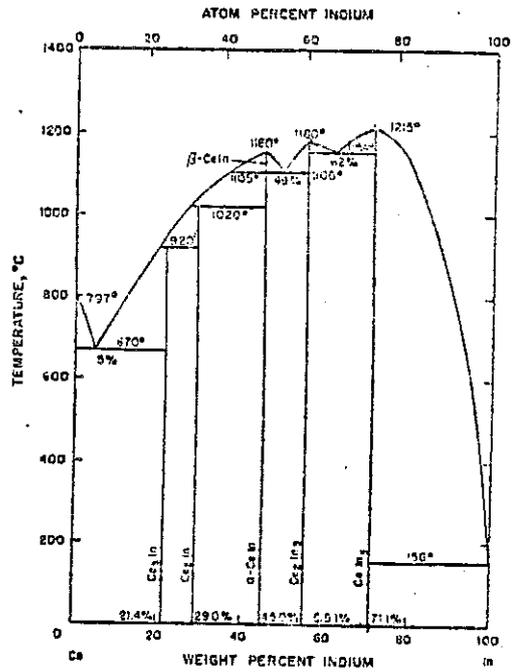
A basse température les comportements de ces composés sont différents. Pour  $CeAl_3$  aucune structure magnétique n'est observée par diffraction neutronique à 20 mK<sup>(6)</sup> ce qui confirme un état non magnétique à  $T = 0$ . Les autres composés,  $CeAl_2$ ,  $Ce_3Al_{11}$  et  $CeIn_3$  sont ordonnés à basse température, mais les ordres magnétiques diffèrent suivant les composés.

Il faut noter que le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet,  $J = 5/2$  du cérium, pour donner, dans le cas d'une symétrie cubique, le doublet  $\Gamma_7$  comme fondamental séparé d'une centaine de degrés du niveau excité quatre fois dégénéré  $\Gamma_8$ . Pour les composés ayant une symétrie hexagonale, le champ cristallin produit trois doublets :  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ ,  $\pm 5/2$ .

Dans ce chapitre, nous analyserons les résultats des expériences de chaleur spécifique réalisées sur ces composés à pression nulle en séparant le cas du composé non ordonné à basse température :  $CeAl_3$ .



(a)



(b)

Figure III.1 : Diagramme de phase des composés du cérium avec l'aluminium (a) et l'indium (b) (d'après la référence 1).

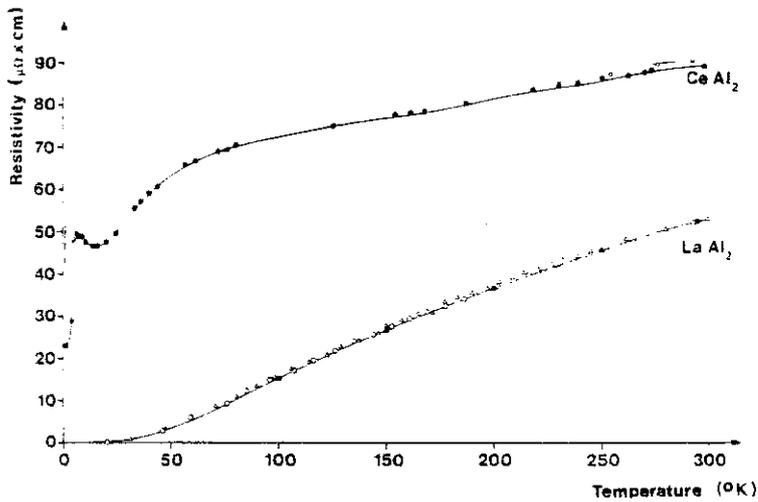


Figure III.2 : Résistivité de  $CeAl_2$  et  $LaAl_2$  d'après la référence 2.

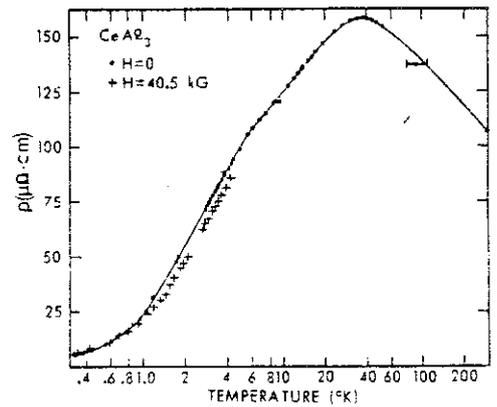


Figure III.3 : Résistivité de  $CeAl_3$  d'après la référence 3.

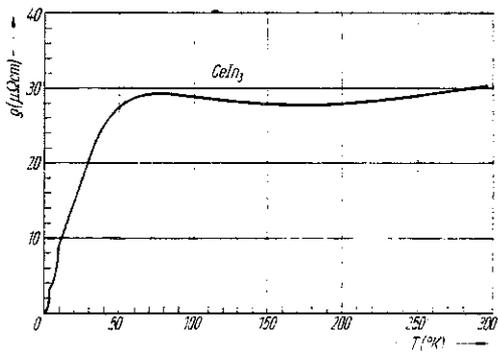


Figure III.5 : Résistivité de  $CeIn_3$  d'après la référence 5.

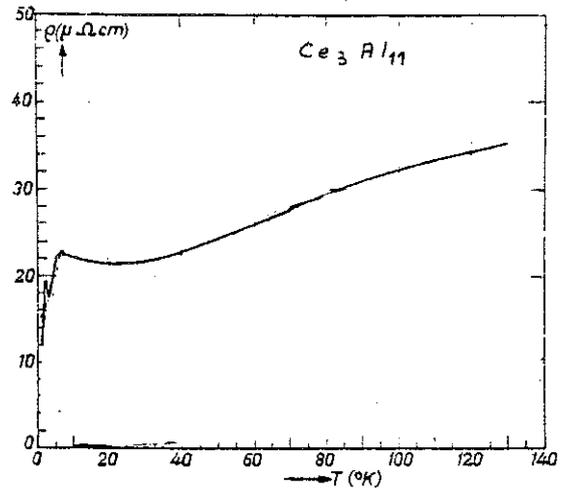


Figure III.4 : Résistivité de  $Ce_3Al_{11}$  d'après la référence 4.

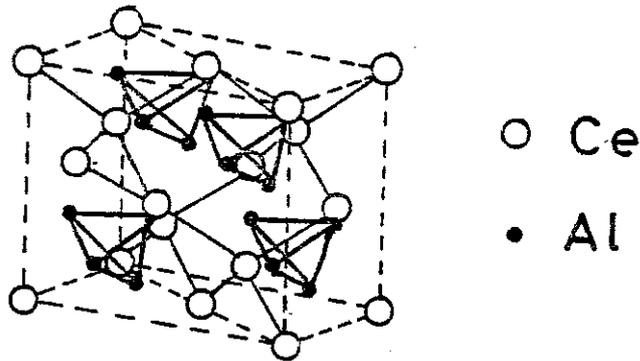


Figure III.6 : Structure cristalline de  $CeAl_2$

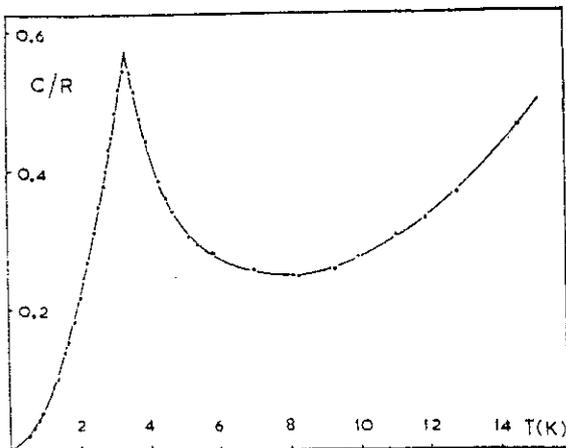


Figure III.7 : Chaleur spécifique de  $CeAl_2$  à basse température d'après la référence 7.

PARTIE A : COMPOSES ORDONNES A BASSE TEMPERATURE

1 - RAPPEL DES PROPRIETES PHYSIQUES

1.1. CeAl<sub>2</sub>.

CeAl<sub>2</sub> cristallise dans la structure cubique MgCu<sub>2</sub> (figure III.6). Son paramètre de réseau (8,059 Å à T = 300 K) indique un état presque trivalent de l'ion cérium. Son état fondamental est le doublet  $\Gamma_7$  et le niveau excité est le quadruplet  $\Gamma_8$  séparé du fondamental de  $\Delta \sim 100$  K. La distance entre les ions cérium premiers voisins est de 3,490 Å et celle entre deuxièmes voisins de 5,699 Å.

Les expériences réalisées à basse température montrent l'établissement d'un ordre magnétique vers  $T_N = 3,8$  K. Au voisinage de cette température les courbes de chaleur spécifique<sup>(7)</sup> (fig. III.7), de résistivité<sup>(2)</sup> (fig. III.2) et de susceptibilité magnétique<sup>(8)</sup> (fig. III.8) passent par un maximum. Le coefficient de dilatation linéaire présente également une anomalie à cette température<sup>(9)</sup> (fig. III.9). La structure magnétique exacte a été définie par des mesures de diffraction neutronique<sup>(10)</sup>, c'est une structure antiferromagnétique sinusoïdale modulée incommensurable.

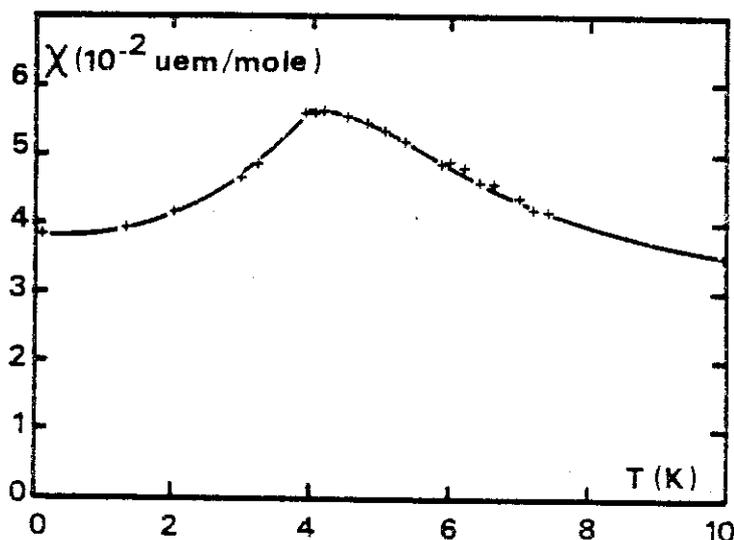


Figure III.8 : Susceptibilité magnétique de CeAl<sub>2</sub> à basse température d'après la référence 8.

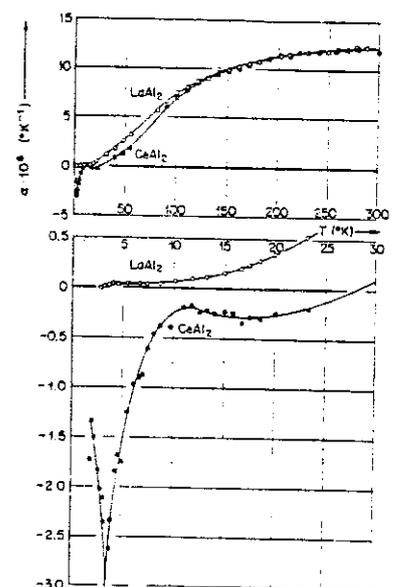


Figure III.9 : Coefficient de dilatation thermique de CeAl<sub>2</sub> et LaAl<sub>2</sub> d'après la référence 9.

1.2. CeIn<sub>3</sub>

Comme les autres composés TR-In<sub>3</sub>, CeIn<sub>3</sub> cristallise dans une structure cubique du type : AuCu<sub>3</sub> (fig. III.10). Le paramètre de réseau (4,670 Å)<sup>(11)</sup> indique un état presque trivalent du cérium. Comme pour CeAl<sub>2</sub>, l'action du champ cristallin sur le niveau J = 5/2, donne un doublet Γ<sub>7</sub> comme fondamental et un quadruplet Γ<sub>8</sub> comme niveau excité. La distance entre les ions cérium premiers voisins est de 4,670 Å et celle entre deuxièmes voisins de 6,604 Å.

En accord avec la courbe de chaleur spécifique<sup>(12)</sup> (fig. III.11), dans laquelle existe une anomalie vers 10 K, et avec la rupture de pente existant dans la courbe de résistivité<sup>(5)</sup> (fig. III.5), des mesures d'orientation nucléaire<sup>(13)</sup> ont montré l'existence d'un ordre antiferromagnétique à cette température.

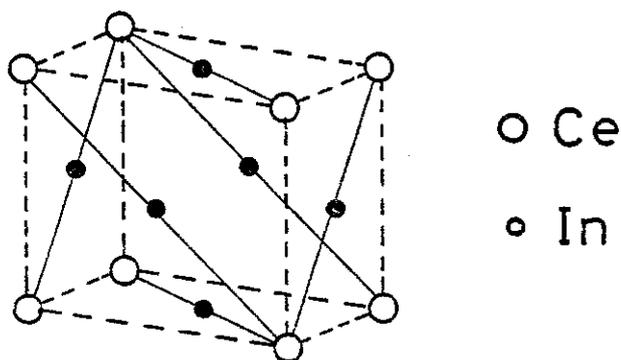


Figure III.10 : Structure cristalline de CeIn<sub>3</sub>.

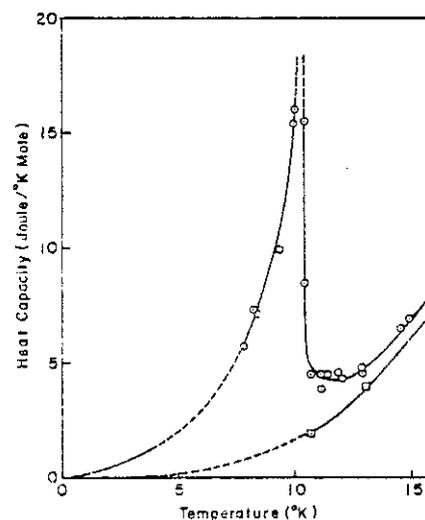
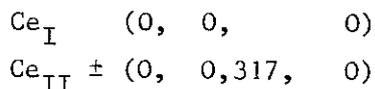


Figure III.11 : Chaleur spécifique de CeIn<sub>3</sub> (○) et LaIn<sub>3</sub> (□) d'après la référence 12.

### 1.3. Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>.

La structure cristalline de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> est une structure orthorhombique, de groupe d'espace Immm. Le comportement magnétique est plus complexe que pour les composés CeAl<sub>2</sub> et CeIn<sub>3</sub>. Deux températures d'ordre sont observées l'une vers 3 K, l'autre à 6 K. Ces deux transitions apparaissent sur la courbe de résistivité<sup>(4)</sup> (fig. III.12), et sur celle d'aimantation réalisée pour H = 1 kOe (figure III.13)<sup>(14)</sup>. Comme pour CeAl<sub>2</sub> des expériences de diffractions neutroniques<sup>(6)</sup> ont permis de déterminer les phases magnétiques. La phase "haute température" (II) dont la température d'ordre est 6 K correspond à un ordre ferromagnétique. La phase "basse température" (I), dont la température d'ordre est 3,2 K, est une phase antiferromagnétique sinusoïdale modulée de période 3 C (C = paramètre cristallin suivant l'axe  $\vec{c}$ ). Dans Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>, dont la structure est orthorhombique, les atomes de cérium occupent des sites cristallographiques différents :



Les moments de ces atomes de cérium sont différents mais dans les deux cas l'état fondamental est un doublet. Sur la figure III.14a, nous donnons la structure magnétique de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> dans l'état ferromagnétique d'après la réf. (13). Les moments magnétiques sont portés par l'axe  $\vec{b}$ .

La structure antiferromagnétique modulée (figure III.14b) est de période 3C et les moments magnétiques sont toujours dirigés suivant l'axe  $\vec{b}$ .

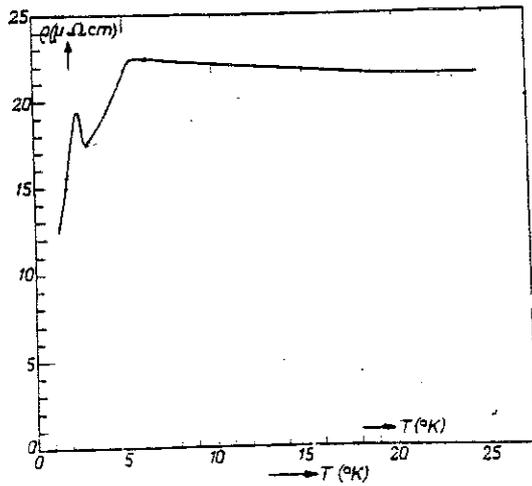


Figure III.12 : Résistivité de  $Ce_3Al_{11}$  à basse température d'après la référence 4.

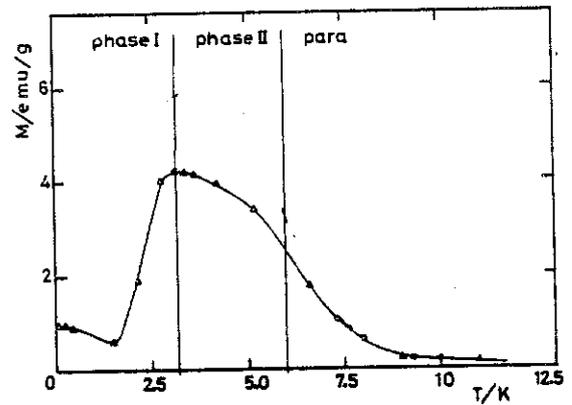


Figure III.13 : Aimantation de  $Ce_3Al_{11}$  sous 1 kOe d'après la référence 14.

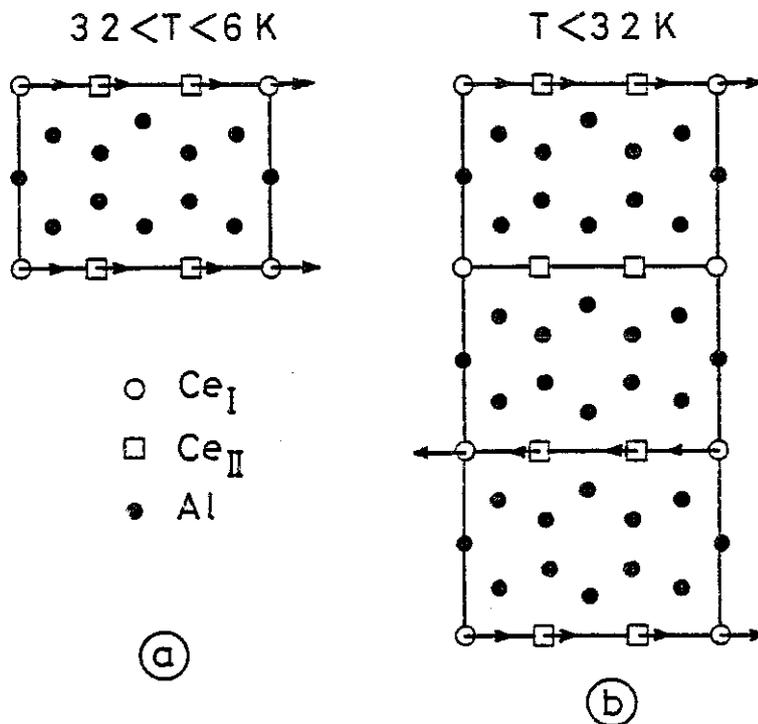


Figure III.14 : Structures magnétiques de  $Ce_3Al_{11}$  d'après la référence 13.

- . (a) structure ferromagnétique (II)
- . (b) structure antiferromagnétique modulée (I).

## 2 - CHALEURS SPECIFIQUES

### 2.1. Fabrication des échantillons.

La préparation des composés (Ce)-(Al) et (Ce)-(In) est réalisée par fusion d'un mélange dont la proportion des constituants correspond à la stoechiométrie respective des composés.

Tous les échantillons étudiés ont été préparés dans un four à haute fréquence, utilisant un creuset à lévitation. Le cérium utilisé pour la plupart de nos échantillons contient moins de 0,1 % d'impuretés. L'échantillon de  $Ce_3Al_{11}$  a été obtenu avec du cérium ne contenant pas plus de 0,01 % d'impuretés. L'aluminium et l'indium utilisés en contiennent eux moins de 0,001 %.

#### 2.1.a. CeAl<sub>2</sub> :

Deux polycristaux de  $CeAl_2$  ont été fabriqués :

- $CeAl_2$  I : cet échantillon n'a pas eu de recuit après la préparation,
- $CeAl_2$  II : un recuit de 48 h à 1000°C a été réalisé sur cet échantillon.

Des analyses aux rayons X n'ont révélé aucune trace de phase parasite ( $CeAl_3$  ou  $Ce_3Al_{11}$ ).

#### 2.1.b. Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> :

Aucune phase parasite de  $CeAl_2$  ou  $CeAl_3$  n'est observée dans l'échantillon étudié. Seules quelques traces d'aluminium (< 1 %) sont présentes.

#### 2.1.c. CeIn<sub>3</sub> :

La chaleur spécifique de  $CeIn_3$  a été mesurée sur deux échantillons polycristallins. Dans l'échantillon n° I, une phase parasite d'indium est présente, elle a été détectée par une mesure de susceptibilité magnétique qui révèle vers 3,3 K la présence d'une transition supraconductrice. La quantité d'indium estimée est de l'ordre de 5 %. Pour l'échantillon n° II, les mesures de susceptibilité n'ont pas révélé la présence d'indium.

2.2. Anomalies de chaleur spécifique.

2.2.a. CeAl<sub>2</sub> :

Nous avons mesuré la chaleur spécifique des deux échantillons de CeAl<sub>2</sub>. La courbe obtenue pour l'échantillon n° 1 est donnée fig. III.15. Une anomalie est observée à 3,8 K en accord avec l'apparition d'un ordre antiferromagnétique.

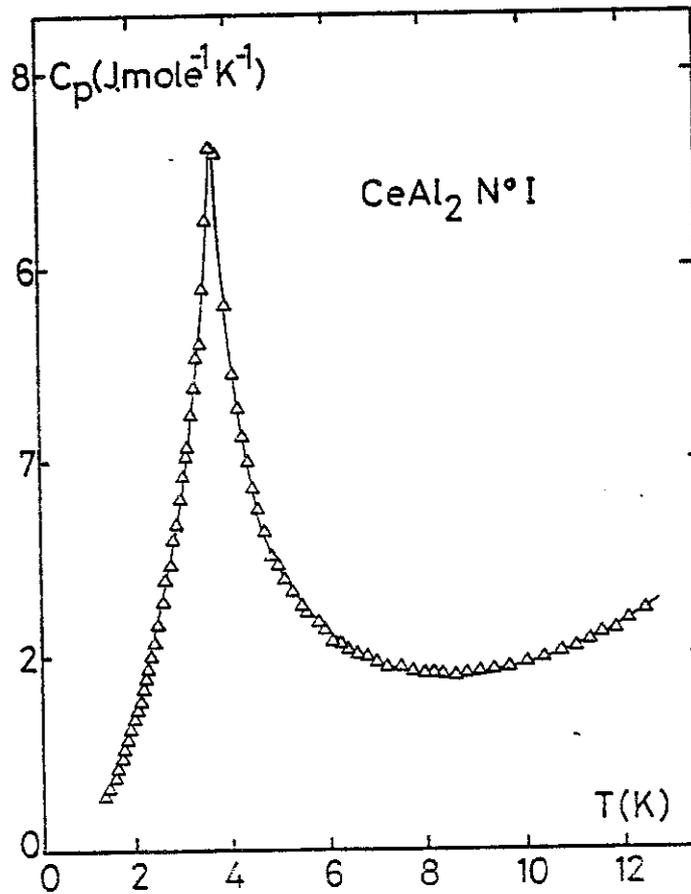


Figure III.15 : Chaleur spécifique molaire de CeAl<sub>2</sub>, échantillon n° I.

Sur la table III.1, nous donnons les valeurs du maximum de chaleur spécifique et de la température d'ordre pour nos deux échantillons et pour les résultats relevés dans la littérature.

	$C_{mx}$ J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$T_N$ (K)
CeAl <sub>2</sub> I	7,8	3,8
CeAl <sub>2</sub> II	9,8	3,85
Réf. 7	4,76	3,4
Réf. 15	9,4	3,85
Réf. 16	8,3	3,85

TABLE III.1: ANOMALIE à  $T_N$  de CeAl<sub>2</sub>

Nos résultats sont en bon accord avec ceux des références (15) et (16). Une divergence existe avec ceux de la référence (7) pour laquelle les valeurs de  $T_N$  et  $C_{max}$  sont notablement inférieures. Nous pensons que ces différences sont dues à des impuretés contenues dans l'échantillon étudié par ces auteurs.

2.2.b. Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> :

Sur la figure III.16, nous avons porté la variation thermique de la chaleur spécifique molaire. Conformément à la structure magnétique deux anomalies sont observées l'une à 6,2 K pour l'ordre ferromagnétique, l'autre à 3,2 K caractéristique de l'ordre antiferromagnétique. Les maximums de chaleur spécifique sont respectivement de 23 J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 15 J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

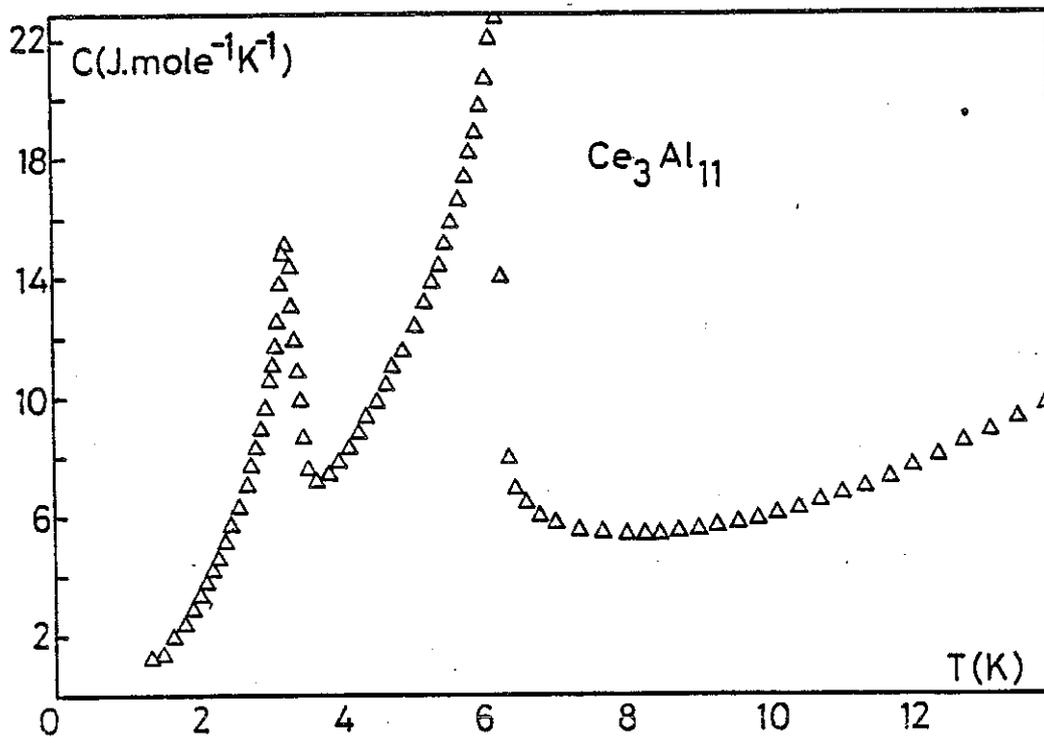


Figure III.16 : Chaleur spécifique molaire de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ .

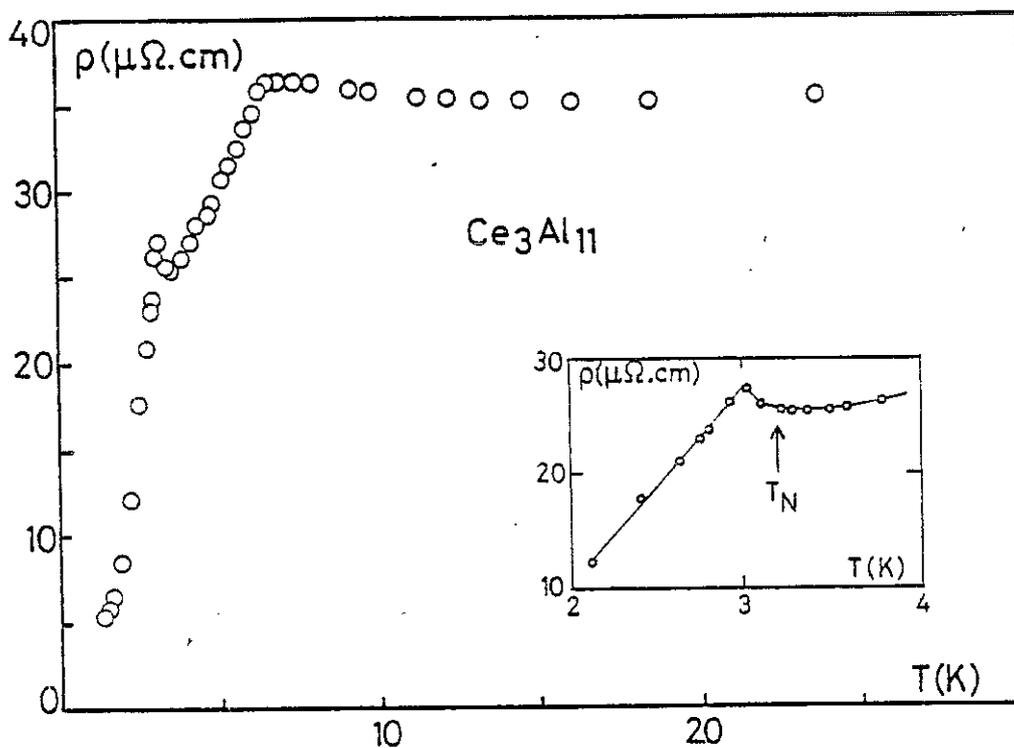


Figure III.17 : Résistivité de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  - En encart détail de la courbe vers 3 K.

Il faut noter que c'est la première expérience de chaleur spécifique réalisée sur le composé  $Ce_3Al_{11}$ , ce qui nous interdit toute comparaison. Afin de situer notre échantillon par rapport à ceux de la littérature, une mesure de résistivité a été réalisée sur l'appareil de P. HAEN avec la collaboration de G. CHOUTEAU. La courbe de résistivité obtenue (figure III.17) est en bon accord avec celle de la référence (4) et montre les deux transitions. Il faut noter que le maximum de résistivité de la phase "basse température" (I) se trouve à  $T = 3$  K (encart de la figure III.17), alors que celui de la chaleur spécifique est à 3,2 K. (Les métaux de terres rares qui vont du terbium au thulium, possèdent un ordre magnétique hélicoïdal, et les courbes de résistivité, au voisinage de l'établissement de l'ordre, ont une forme analogue à celle de  $Ce_3Al_{11}$  vers 3 K. B. COQBLIN<sup>(17)</sup> indique que pour ces métaux la température de Néel est supérieure à celle du maximum de résistivité et se trouve au début de la remontée de la courbe de résistivité).

### 2.2.c. $CeIn_3$ :

Nous avons mesuré la chaleur spécifique des deux échantillons de  $CeIn_3$ . La courbe obtenue pour l'échantillon n° I est donnée figure III.18. En accord avec l'ordre antiferromagnétique une anomalie est obtenue à 10,1 K.

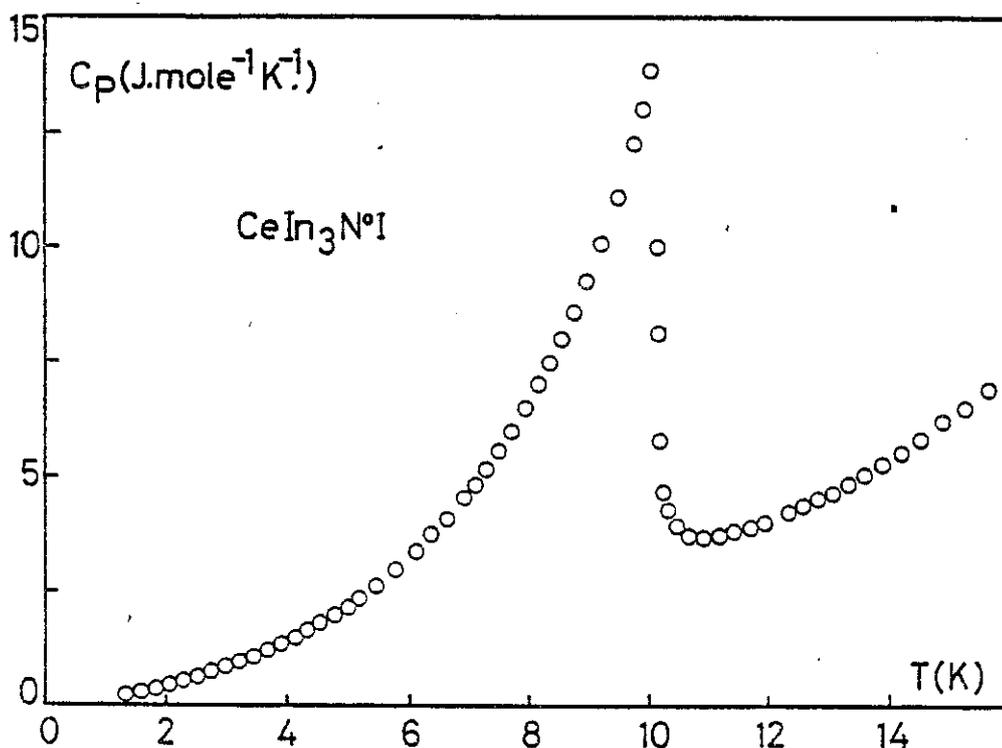


Figure III.18 : Chaleur spécifique molaire de  $CeIn_3$  échantillon n° I.

Dans la table III.2, nous donnons les caractéristiques des anomalies de nos deux échantillons comparées aux résultats de la littérature.

	$C_{\text{mx}}$ (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$T_N$ (K)
CeIn <sub>3</sub> I	15	10,1
CeIn <sub>3</sub> II	14,1	9,8
Réf. 12	16	10
Réf. 18	14,1	10,1

TABLE III.2: Anomalies de chaleur spécifique de CeIn<sub>3</sub>.

Un bon accord existe entre ces résultats. Dans tous les cas, la température du maximum est voisine de 10 K, alors que le saut de chaleur spécifique à  $T_N$  vaut environ 12 J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

### 2.3. Détermination de la contribution du réseau et du terme linéaire en température.

Avant d'obtenir la chaleur spécifique magnétique des composés de cérium, nous avons déterminé la contribution des phonons et celle du terme linéaire de chaleur spécifique.

Ce terme linéaire peut être déterminé à basse température. Pour CeAl<sub>2</sub>, des mesures réalisées entre 20 mK et 1 K par M. ARMBRÜSTER et al. (19) donnent  $\gamma = 130 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . Nous avons réalisé avec la collaboration de J.C. LASJAUNIAS, une mesure entre 20 mK et 400 mK sur Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>. Le terme linéaire de la chaleur spécifique (fig. III.19) vaut  $360 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

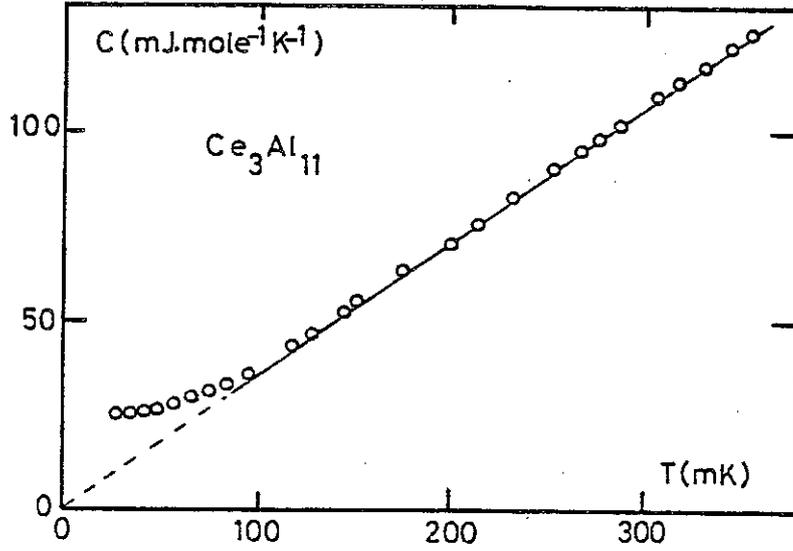


Figure III.19 : Chaleur spécifique du composé  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  à basse température.

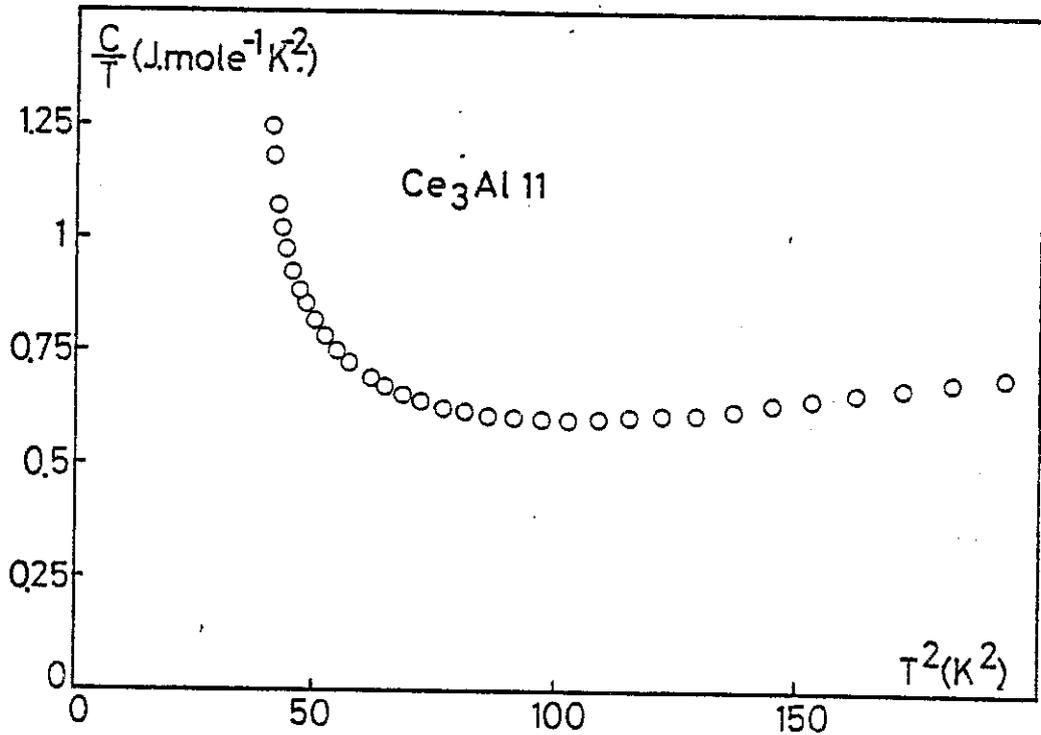


Figure III.20 : Chaleur spécifique de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  dans l'état paramagnétique tracé dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ .

Dans l'état paramagnétique ( $T > T_N$ ) la chaleur spécifique peut s'écrire sous la forme :

$$C_p = \gamma_{HT}T + \beta T^3$$

où  $\gamma_{HT}$  représente le terme linéaire défini à haute température et  $\beta$  la contribution du réseau. Sur la figure III.20, nous avons tracé, pour  $Ce_3Al_{11}$  nos points expérimentaux pour  $T > 6$  K dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ , la pente de la droite obtenue donne la valeur de  $\beta$  et l'ordonnée à l'origine  $\gamma_{HT}$ . La table III.3 résume les résultats obtenus avec nos échantillons.

	$\gamma_{BT}^*$	$\gamma_{HT}^*$	$\beta^{**}$	$\theta_D$ (K)
$CeAl_2$ I	120	150	0,27	278
$CeAl_2$ II	120	150	0,28	275
$LaAl_2^{(9)}$			0,23	293
$Ce_3Al_{11}$	120	140	1,36	272
$CeIn_3$ I	140	140	1,30	181
$CeIn_3$ II	140	170	1,4	177
$LaIn_3^{(12)}$			1,73	170

TABLE III.3: Termes  $\gamma$  et contribution des phonons des composés de cérium.

\* Les valeurs des termes  $\gamma$  sont données en  $mJ.K^{-2}$  par mole de cérium.

\*\* Les valeurs de  $\beta$  en  $mJ.mole^{-1}.K^{-4}$ .

A titre de comparaison nous donnons les termes de réseau des composés non magnétiques  $\text{LaAl}_2$  et  $\text{LaIn}_3$  qui cristallisent dans la même structure que  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$ . Nous allons maintenant analyser séparément les termes  $\gamma$  et  $\beta$  de la chaleur spécifique.

2.3.a. Terme linéaire  $\gamma$  :

La valeur du terme  $\gamma_{\text{BT}}$  pour  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  est déterminée à partir de la chaleur spécifique mesurée pour  $T < 400$  mK.

Pour les autres composés, ces valeurs sont obtenues en portant dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  les premiers points expérimentaux ( $1,3 \text{ K} < T < 2 \text{ K}$ ). Comme pour  $\gamma_{\text{HT}}$ , l'ordonnée à l'origine de la droite donne  $\gamma_{\text{BT}}$ . Les droites obtenues pour  $\text{CeAl}_2$  n° II et  $\text{CeIn}_3$  n° II sont données sur la figure III.21. Les valeurs de  $\gamma_{\text{BT}}$  de  $\text{CeAl}_2$  déduites par cette méthode sont en bon accord avec les résultats de M. ARMBRÜSTER et al. (19) qui donnent  $\gamma = 130 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

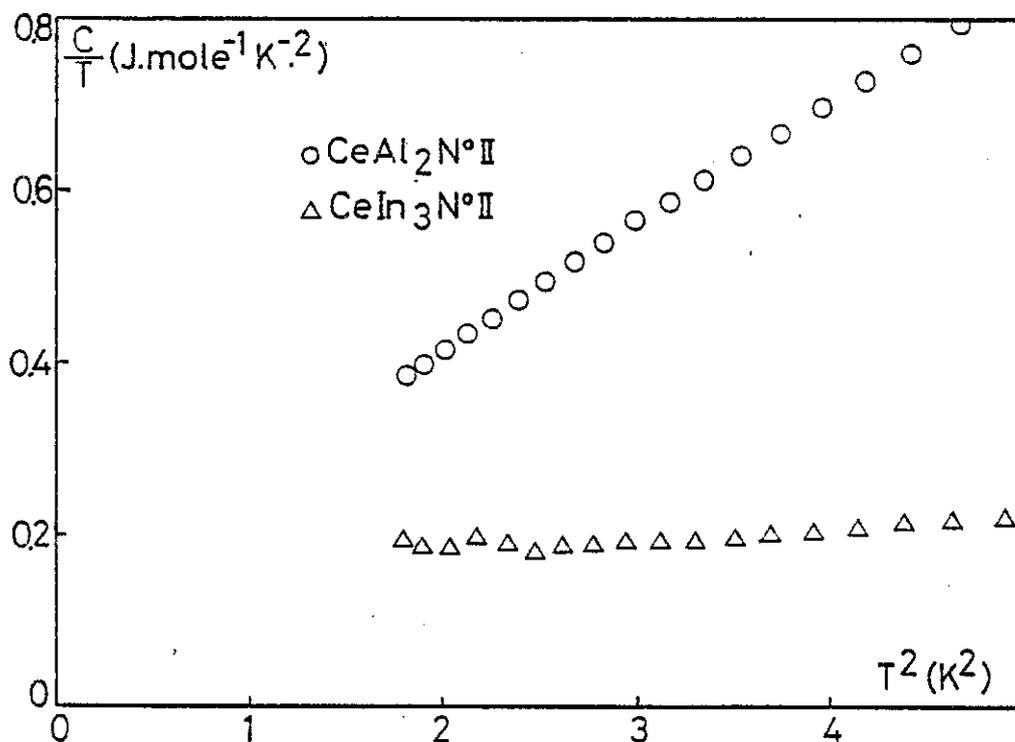


Figure III.21 : Chaleur spécifique de  $\text{CeAl}_2$  n° II et  $\text{CeIn}_3$  n° II dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  pour  $T < 2 \text{ K}$ .

Il faut noter que les valeurs des termes  $\gamma$  sont très voisines dans tous ces composés. De plus les valeurs déterminées à haute et basse température sont sensiblement les mêmes et ceci pour les 3 composés étudiés. Les différences entre les valeurs de  $\gamma_{HT}$  et  $\gamma_{BT}$  ne représentent que 3 % de la chaleur spécifique à 4 K.

En première approximation, pour analyser les courbes de chaleur spécifique, dans les zones ordonnées, nous considérerons le terme  $\gamma$  indépendant de la température.

### 2.3.b. Contribution du réseau :

Sur la table III.3 sont portées les valeurs du terme de réseau  $\beta$  de nos différents échantillons, et pour comparaison les valeurs de  $\beta$  des composés  $\text{LaAl}_2$ <sup>(9)</sup> et  $\text{LaIn}_3$ <sup>(12)</sup>.

Les températures de Debye correspondantes sont déterminées à partir de la relation<sup>(20)</sup> :

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^4 n R \cdot \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3$$

dans laquelle  $n$  est le nombre d'atomes par molécule et  $R$  la constante des gaz parfaits qui vaut  $8,315 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Il faut noter qu'un bon accord est obtenu entre les températures de Debye des composés étudiés ( $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$ ) et les composés non magnétiques équivalents ( $\text{LaAl}_2$  et  $\text{LaIn}_3$ ). Ce résultat semble général pour les composés T.R.  $\text{Al}_2$  comme l'ont montré C. DEENADAS et al.<sup>(21)</sup>.

### 2.4. Entropie magnétique.

Nous appelons entropie magnétique la différence entre l'entropie mesurée expérimentalement et celle due aux phonons. Cette appellation se justifie par le fait que le terme linéaire de chaleur spécifique qui est pris en compte provient d'un couplage magnétique soit de type Kondo, soit de fluctuation de spin.

Les courbes obtenues pour  $\text{CeAl}_2$  n° II,  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  et  $\text{CeIn}_3$  n° II sont portées sur la figure III.22 en unité de  $R \text{ Log } 2$  par mole de cérium. Les entropies liées à la transition pour  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$  et aux deux transitions pour  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  sont toutes de l'ordre de  $0,6 \text{ Log } 2$ . Ceci est en accord avec le fait que le cérium possède un doublet comme niveau fondamental.

Il faut noter que pour  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  et  $\text{CeAl}_2$ , les entropies sont semblables à basse température, c'est-à-dire lorsque les deux composés sont dans un état antiferromagnétique.

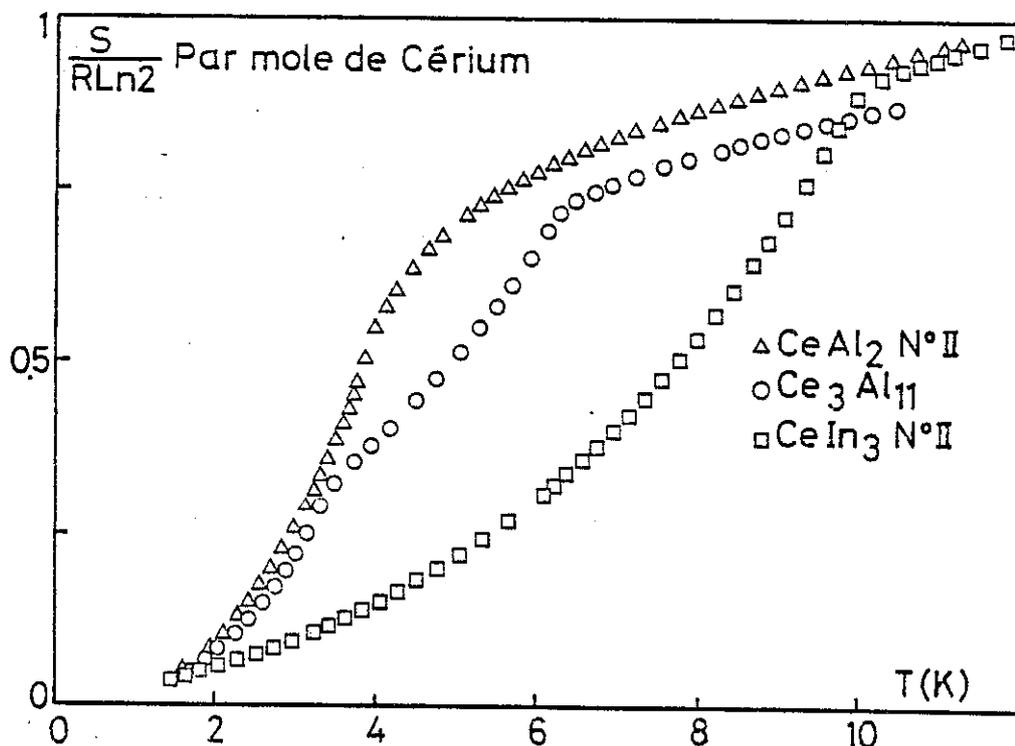


Figure III.22 : Entropie magnétique en unité de  $R \text{ Log } 2$  par mole de cérium, pour  $\text{CeAl}_2$  n° II,  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  et  $\text{CeIn}_3$  n° II.

2.5. Analyse de la chaleur spécifique dans les états ordonnés.

Pour analyser les courbes de chaleur spécifique dans les états ordonnés, nous avons essayé de comparer nos résultats avec la théorie des ondes de spin. Les lois de variation de la chaleur spécifique issues de cette théorie sont applicables uniquement à basse température. Dans ce paragraphe nous ne nous intéresserons qu'à la partie basse température des transitions correspondant à  $T/T_N < 0,5$ . L'étude au voisinage de la température d'ordre sera faite dans le paragraphe réservé à la discussion.

Dans le cas d'un antiferromagnétique qui possède un axe d'anisotropie, les lois de variation thermique de la chaleur spécifique suivant la valeur du champ d'anisotropie  $H_1$  sont les suivantes <sup>(22)</sup> :

- pour une faible anisotropie, c'est-à-dire pour  $g\mu_B H_1 \ll k_B T$  :

$$C_s = \frac{4\pi^2}{15a^3} \left(\frac{T}{\theta_N}\right)^3 \quad (1)$$

- pour une forte anisotropie ( $k_B T \ll g\mu_B H_1$ ) :

$$C_s = \frac{2}{(2\pi)^{3/2} a^3} \left(\frac{g\mu_B H_1}{k_B \theta_N}\right)^3 \left(\frac{g\mu_B H_1}{k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{g\mu_B H_1}{k_B T}\right) \quad (2)$$

a représente le paramètre de réseau et

$\theta_N$  est une fonction qui dépend de la température d'ordre et de la structure cristalline.

Il faut noter que ces expressions sont valables pour  $T \ll T_N$ .

2.5.a. Cas de CeAl<sub>2</sub> :

Sur la figure III.21 est tracée la chaleur spécifique de CeAl<sub>2</sub> dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  pour  $T < 2$  K. L'ordonnée à l'origine de la droite nous a permis de définir un terme linéaire de  $120 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . La pente de cette droite représente le terme en  $T^3$  de chaleur spécifique, les valeurs déterminées sont respectivement  $148$  et  $130 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$  pour les échantillons n° I et n° II. Entre 80 mK et 1 K, H. ARMBRÜSTER et al. <sup>(19)</sup> ont trouvé une valeur de  $142 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$  pour le terme en  $T^3$ , donc une valeur en bon accord avec nos résultats. Nous pouvons

conclure que la chaleur spécifique du composé  $CeAl_2$  suit entre 80 mK et 2 K une loi en  $T^3$ . Ce terme en  $T^3$  peut être imputé aux ondes de spin. L'anisotropie dans  $CeAl_2$  est donc relativement faible.

2.5.b. Cas de  $CeIn_3$  :

Le cas de  $CeIn_3$  est similaire à celui de  $CeAl_2$  (figure III.21), la chaleur spécifique suit une loi en  $T^3$ . Les coefficients de ces termes valent pour les échantillons n° I et n° II respectivement 12 et 11  $mJ.mole^{-1}.K^{-4}$  après avoir retrancher la contribution des phonons. La température d'ordre étant de 10 K environ cette détermination a donc été faite pour des températures inférieures à  $T_N/5$ . Il est raisonnable de penser que ce terme en  $T^3$  provient des ondes de spin et que l'anisotropie, comme pour  $CeAl_2$ , est faible.

2.5.c. Cas de  $Ce_3Al_{11}$  :

Pour  $Ce_3Al_{11}$  nous nous limiterons à l'étude de la transition de la phase antiferromagnétique, basse température. Celle de la phase haute température est très difficile à réaliser dans l'approximation des ondes de spin car la gamme de température qui peut être exploitée se trouve trop près de la température d'ordre.

A très basse température ( $20 \text{ mK} < T < 400 \text{ mK}$ ) nous avons vu (figure III.19) que la chaleur spécifique était pratiquement linéaire, avec un terme  $\gamma = 360 \text{ mJ.mole}^{-1}.K^{-2}$ . Le petit excès de chaleur spécifique, pour des températures inférieures à 80 mK, peut être attribué à un terme de chaleur spécifique hyperfine dû à la présence de l'isotope  $Al^{27}$ , comme dans  $CeAl_2$ <sup>(19)</sup>. Donc aucun terme en  $T^3$  n'est observé en dessous de 400 mK. Ceci peut être la manifestation de la présence d'une anisotropie plus grande que pour les deux composés précédents, en accord avec la structure orthorhombrique de  $Ce_3Al_{11}$  qui est plus anisotrope que les structures cubiques de  $CeAl_2$  et  $CeIn_3$ .

Entre 1,2 K et 2,5 K la chaleur spécifique suit sensiblement une loi en  $\gamma T + \beta T^3$ . Mais la définition du terme  $\gamma$  est très difficile et sa valeur peut être estimée entre 150 et 250 mJ.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>, ce qui est en désaccord avec la valeur définie précédemment pour  $T < 400$  mK : 360 mJ mole<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>. Nous pouvons donc penser que la contribution des ondes de spin n'est pas en  $T^3$  dans ce composé du fait de la présence d'une forte anisotropie. Il est nécessaire de comparer la chaleur spécifique avec la loi (2). Cette loi s'écrit sous la forme :

$$C_s = A \cdot T^{-1/2} e^{-\Delta/T}$$

En traçant la quantité :  $\text{Log}(C_M \cdot T^{1/2})$  en fonction de  $T^{-1}$  nous devons obtenir une droite dont l'inverse de la pente est  $\Delta$  et l'ordonnée à l'origine  $\text{Log} A$ .  $C_M$  représente la chaleur spécifique que nous obtenons après avoir retranché des résultats expérimentaux un terme  $\gamma T$ , en supposant  $\gamma$  indépendant de la température, et un terme  $\beta T^3$ , où  $\beta$  représente la contribution des phonons.

Les résultats obtenus pour  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  sont portés sur la figure III.23, avec pour comparaison les courbes de  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$ . Nous pouvons remarquer qu'aucune partie linéaire n'est obtenue avec les composés  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$ . Par contre pour  $T < 2,5$  K une droite peut être tracée dans le cas de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ . La loi de chaleur spécifique déduite de cette droite s'écrit :

$$C_M = \frac{30,7}{T^{1/2}} e^{-\frac{6,1}{T}}$$

$C_M$  exprimé en J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Il semble donc que l'anisotropie soit différente pour les trois composés étudiés :  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  serait le plus anisotrope en regard de la loi de variation de la chaleur spécifique dans l'état ordonné, les deux autres composés étant moins anisotropes. Cependant le fait que la courbe obtenue avec  $\text{CeAl}_2$  est proche d'une droite semble indiquer une anisotropie plus importante que pour  $\text{CeIn}_3$  où la courbure est très nette.

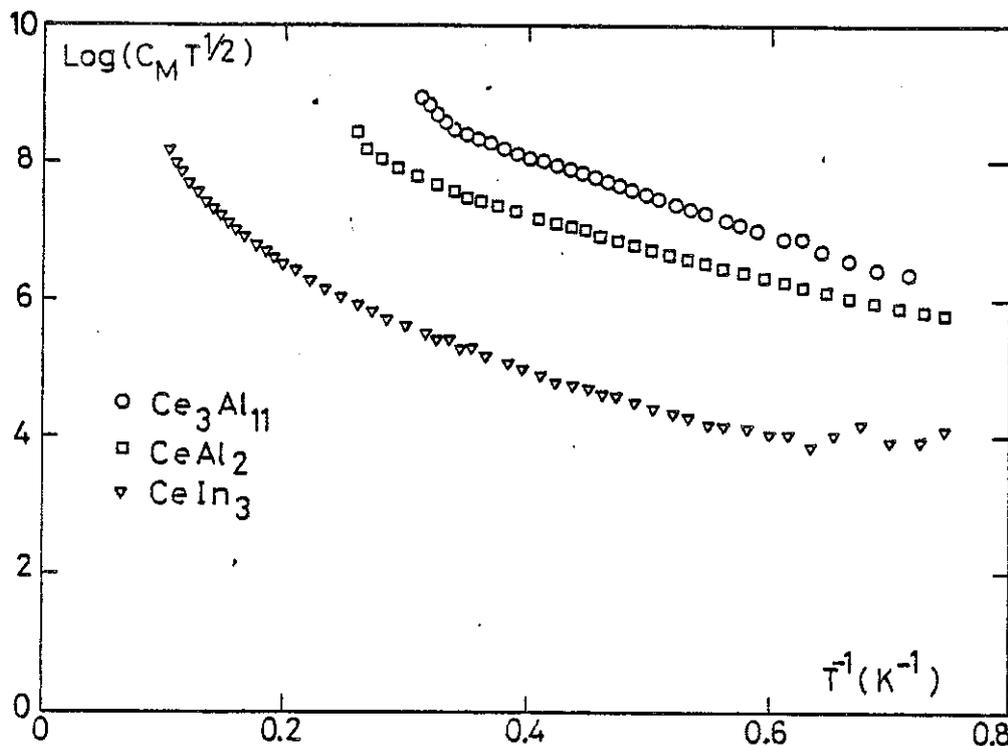


Figure III.23 : Chaleur spécifique des composés de cérium dans un diagramme  $\text{Log}(C_M T^{1/2}) = f(\frac{1}{T})$ .

Pour terminer ce paragraphe nous pouvons souligner qu'aucune trace d'irréversibilité n'a été enregistrée dans les anomalies de chaleur spécifique de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ . Classiquement nous mesurons la chaleur spécifique en augmentant la température après avoir refroidi l'échantillon à la plus basse température. Pour  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  nous avons également mesuré la chaleur spécifique au voisinage des températures d'ordre après avoir refroidi l'échantillon de l'état paramagnétique à la température de mesure désirée. Dans la limite de la précision expérimentale aucune différence n'est constatée et ceci pour les deux transitions.

#### 2.6. Comparaison de la chaleur spécifique avec la diffraction neutronique.

Dans un modèle de champ moléculaire nous pouvons relier les variations de chaleur spécifique aux variations thermiques de l'aimantation. Mais cette comparaison n'est pas directe à partir des mesures d'aimantation dans la mesure où l'ordre est antiferromagnétique. Par contre, les intensités relatives  $\frac{I(T)}{I(0)}$  des raies observées en diffraction neutronique sont égales au carré du moment relatif  $(M(T)/M(0))^2$  du sous-réseau.

En généralisant la théorie du champ moléculaire à un antiferromagnétique et en considérant deux sous-réseaux, l'énergie interne à champ magnétique extérieur nul s'écrit <sup>(23)</sup> :

$$U = - \frac{1}{2} N k_B T_N \frac{3S}{S+1}$$

$T_N$  est la température de Néel.

En portant dans cette relation la constante de Curie qui vaut :

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B S(S+1)}{3 k_B}$$

L'énergie s'écrit alors :

$$U = - \frac{1}{2} N^2 g^2 \mu_B^2 S^2 \frac{T_N}{C}$$

Si nous introduisons le moment d'un atome :  $m = g \mu_B S$

et l'aimantation du sous-réseau :  $M = Nm$

il vient :

$$U = - \frac{1}{2} M^2 \frac{T_N}{C}$$

Mais l'aimantation du sous-réseau s'écrit :  $M^2 = M_0^2 \frac{I(T)}{I(0)}$  ce qui donne finalement pour l'énergie, qui est l'intégrale de la chaleur spécifique :

$$U = \int_0^T C(T) dT = - \frac{T_N}{2C} M_0^2 \frac{I(T)}{I(0)}$$

Donc l'intégrale de la chaleur spécifique est reliée au moment magnétique, par l'intermédiaire de l'évolution thermique des intensités de raies de diffraction neutronique.

Les figures III.24 et III.25 représentent respectivement pour  $CeAl_2$  et  $CeIn_3$  les lois :

$$Y_1 = \int_0^T C_M(T) dT$$

déduites de nos expériences de chaleurs spécifiques et

$$Y_2 = A \left( 1 - \frac{I(T)}{I(0)} \right)$$

avec  $A = \frac{T_N}{2C} M_o^2$

où  $I(T)$  est respectivement l'intensité pour  $CeAl_2$  de la raie  $(\frac{1}{2} + \epsilon, \frac{1}{2} - \epsilon, \frac{1}{2})$  avec  $\epsilon = 1,892$  mesurée par S.M. SHAPIRO et al. <sup>(24)</sup> et pour  $CeIn_3$  de la raie  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  mesurée par LAWRENCE et al. <sup>(27)</sup>. Dans les deux cas un excellent accord est obtenu, soulignant la corrélation entre les propriétés magnétiques et la transition observée en chaleur spécifique. L'apparente validité d'un modèle de type champ moléculaire provient: d'une part, que nous n'opérons ni dans le régime critique, ni dans le régime basse température, d'autre part que la comparaison relative de  $Y_1$  avec  $Y_2$  est sûrement applicable, en dehors de cette approximation, par des simples effets d'homogénéité.

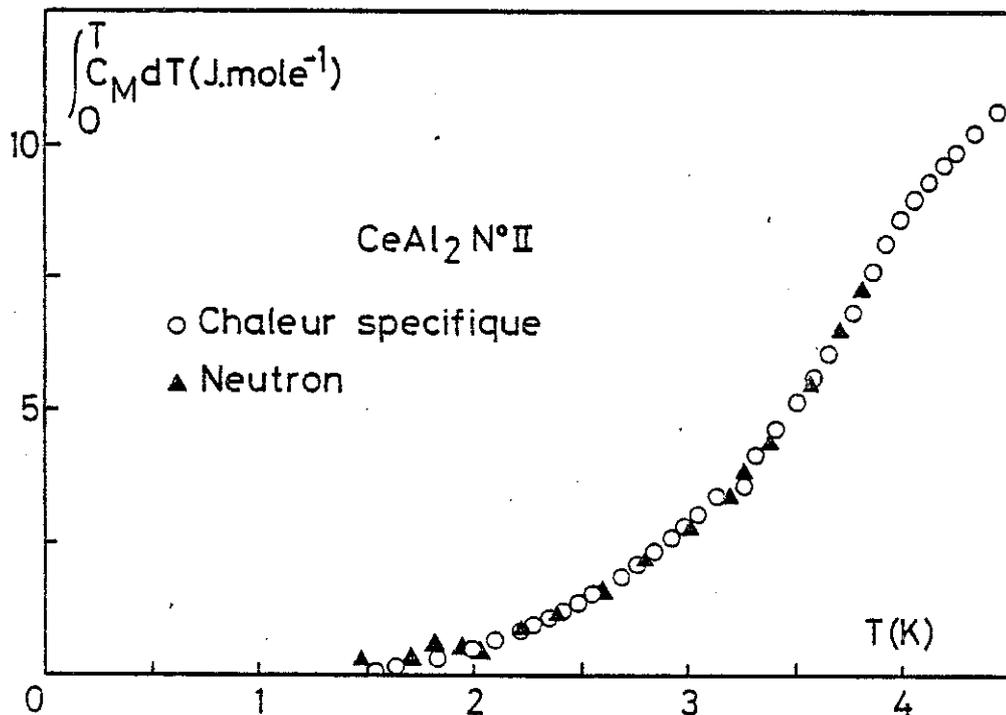


Figure III.24 : Variation thermique de  $\int_0^T C_M dT (O)$  du composé  $CeAl_2$  n° II et de la raie  $(\frac{1}{2} + \epsilon, \frac{1}{2} - \epsilon, \frac{1}{2})$ , avec  $\epsilon = 1,892$ , de diffraction neutronique ( $\blacktriangle$ ).

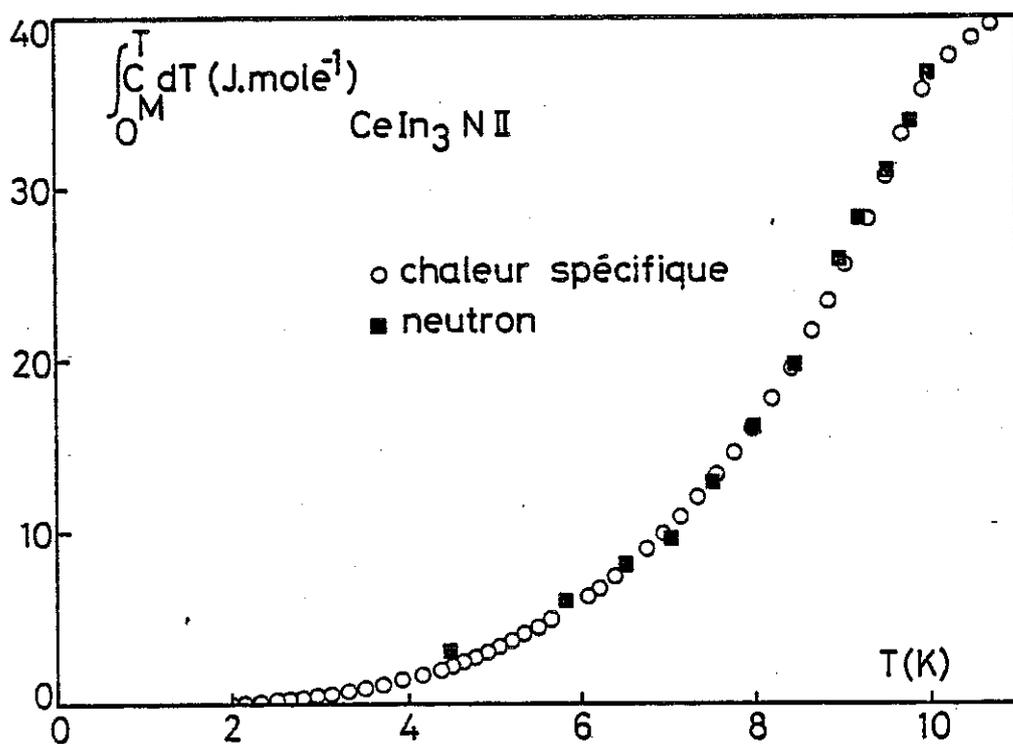


Figure III.25 : Variation thermique de  $\int_0^T C_M dT (0)$  de  $CeIn_3$  N° II et de la raie  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  de diffraction neutronique (■).

Nous avons indiqué sur la table III.4, les valeurs des coefficients A, des constantes de Curie mesurées expérimentalement, de la valeur  $M_0$  déduite de notre comparaison et la valeur maximale du moment magnétique mesurée dans la phase ordonnée.

	A(J.mole <sup>-1</sup> )	C(ue.m.K.mole <sup>-1</sup> Oe <sup>-1</sup> )	$M_0 (\mu_B)$ (calculé)	$M_0 (\mu_B)$ (mesuré)
CeAl <sub>2</sub>	8,5	0,48 (25)	0,82	0,89 (26)
CeIn <sub>3</sub>	40	0,80 (27)	1,38	0,48 (28)

TABLE III.4: Comparaison de la chaleur spécifique avec la diffraction neutronique.

Si l'accord pour les deux valeurs de  $M_0$  est bon dans le cas  $CeAl_2$ , le désaccord pour  $CeIn_3$  provient du fait que sa susceptibilité n'est pas décrite par une loi de Curie-Weiss, où  $\theta$  est simplement relié aux paramètres d'échange. La figure III.26 représente les susceptibilités de  $CeAl_2$ <sup>(8)</sup> et  $CeIn_3$ <sup>(27)</sup> au voisinage de  $T_N$ .  $CeAl_2$  suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss faible, de l'ordre de - 3 K. Par contre la valeur de  $\theta$  définie pour  $CeIn_3$  est beaucoup plus grande, environ - 50 K. Cette forte valeur peut être attribuée à des termes de corrélation de type Kondo. Une valeur raisonnable du moment ( $0,55 \mu_B$ ) est définie en prenant pour  $\frac{C}{T_N}$  la valeur  $\chi(T_N)$  dans l'expression du moment.

2.7. Remarque sur la définition de la température d'ordre.

Dans le cas d'un composé antiferromagnétique simple la température de Néel correspond au maximum de chaleur spécifique et au maximum de susceptibilité. S'il existe de l'ordre à courte distance, le maximum ne coïncide pas avec  $T_N$ , le point d'inflexion de la courbe de susceptibilité, au-dessous de son maximum, caractérise alors  $T_N$ <sup>(29)</sup>.

C'est ainsi que dans le cas de  $CeAl_2$ , le maximum de la courbe  $\chi(T)$  se trouve vers 4 K, tandis que le point d'inflexion se trouve à 3,80 K<sup>(26)</sup>. La température de Néel définie par chaleur spécifique étant de 3,85 K montre que dans  $CeAl_2$  il existe de l'ordre à courte distance.

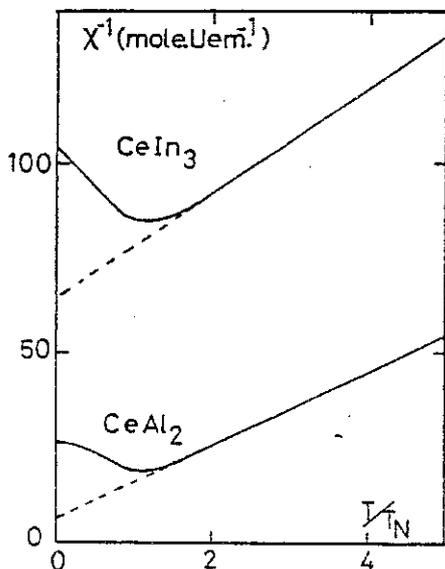


Figure III.26 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité pour  $CeAl_2$  et  $CeIn_3$  (d'après les références 8 et 27).

### 3 - DISCUSSION

#### 3.1. Terme linéaire $\gamma$ .

Nous avons vu que les 3 composés:  $CeAl_2$ ,  $CeIn_3$  et  $Ce_3Al_{11}$  sont caractérisés par un fort terme  $\gamma$  qui vaut environ  $120 \text{ mJ.K}^{-2}$  par mole de cérium. Il peut être considéré comme presque constant de part et d'autre de  $T_N$ . Nous remarquerons cependant sa faible décroissance au-dessous de la température d'ordre. Ceci est lié au gel partiel des fluctuations magnétiques par l'interaction d'échange entre ions de cérium ordonnés magnétiquement.

Si nous admettons une image de type réseau Kondo, ceci implique une température caractéristique  $T_K$  supérieure à  $T_N$ : le champ moléculaire créé, en un site, par les autres centres magnétiques reste faible vis-à-vis de  $k_B T_K$  (voir introduction), la réduction du terme  $\gamma$  est donc faible au passage par  $T_N$ .

Pour  $CeAl_2$  la température de Kondo a été estimée à  $7 \text{ K}^{(30)}$ . Pour  $CeIn_3$  l'estimation d'une température caractéristique  $T_K$ , conduit à une valeur encore plus grande.

#### 3.2. Terme du réseau $\beta$ .

Les valeurs des termes de réseau  $\beta$  déterminées sont extrêmement proches de celles observées pour les composés de lanthane équivalents. Ceci indique qu'il n'y a pas de modification du spectre de phonons. Nous soulignerons ici que peu d'écarts ont été, pour l'instant, observés dans les composés de valence intermédiaire dans les termes  $\beta$  par rapport à leur valeur dans les composés de valence entière.

#### 3.3. Anomalies de chaleur spécifique.

Nous avons remarqué, sur la figure III.22, qualitativement la similitude des transitions magnétiques des composés  $CeAl_2$  et  $Ce_3Al_{11}$  (transition basse température). Ces deux transitions sont modulées. Ce point est à nouveau souligné sur la figure III.27a, qui représente la

variation relative de  $C/C_{\max}$  par rapport à  $T/T_N$ , pour les deux transitions ci-dessus. Par contre l'anomalie observée pour  $CeIn_3$  est plus proche d'une anomalie de type champ moléculaire (fig. III.27b).

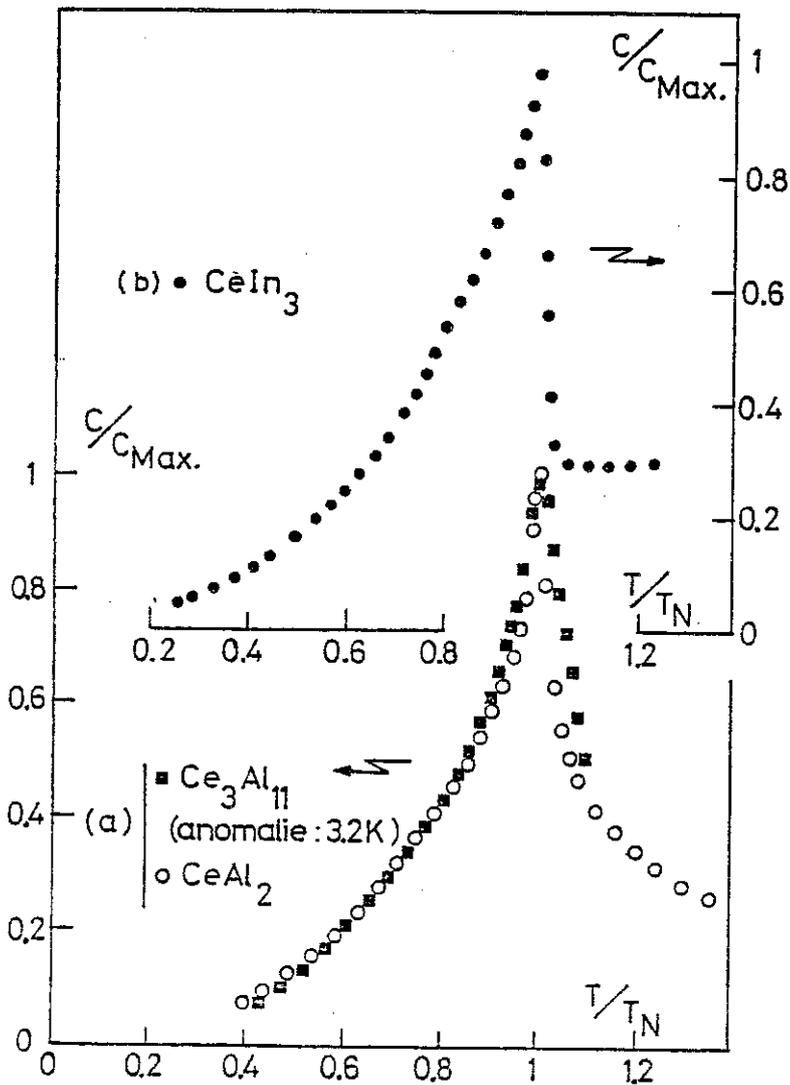


Figure III.27 : Chaleur spécifique relative  $C/C_{\max}$  en fonction de  $T/T_N$  pour  $CeAl_2$ ,  $Ce_3Al_{11}$  (transition basse température) (a) et  $CeIn_3$  (b).

Nous allons étudier les anomalies de chaleur spécifique au voisinage de la température d'ordre en présentant les résultats dans des diagrammes utilisés pour l'étude des phénomènes critiques. Le but est d'observer l'approche du régime critique, c'est-à-dire la transition entre un comportement de type champ moléculaire et un comportement critique.

L'exposant critique de la chaleur spécifique est défini par :

$$C = A t^{-\alpha}$$

Celui de l'aimantation du sous-réseau est défini par :

$$M = B t^{\beta}$$

avec 
$$t = \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|$$

De l'article de M.E. FISHER<sup>(31)</sup>, qui fait le point sur les phénomènes critiques, nous pouvons retirer les deux règles simples suivantes :

a) Lorsque la portée des interactions augmente, le domaine des fluctuations est réduit et la largeur de la région critique aussi. Par exemple, pour <sup>4</sup>He liquide, l'interaction est de courte portée et la région critique caractéristique du point  $\lambda$  est grande. Pour les supraconducteurs de type BCS, c'est le cas contraire.

b) Suivant les valeurs de l'exposant  $\alpha$  le comportement de la chaleur spécifique est le suivant :

- \*  $\alpha < 0$  : pas de divergence de la chaleur spécifique à  $T_N$ .
- \*  $\alpha = 0$  : divergence logarithmique.
- \*  $\alpha > 0$  : divergence.

Il faut noter que la valeur des exposants  $\alpha$  et  $\beta$  est fonction de la dimension de l'espace réel  $d$  et des degrés de liberté  $n$  attribués aux systèmes. Pendant longtemps, on a considéré la possibilité d'exposant différents pour  $\frac{T - T_N}{T_N}$  positif ou négatif. Il n'existe pas actuellement d'exemples montrant un tel comportement. Nous garderons donc comme idée simple que le régime critique est atteint si l'anomalie de chaleur spécifique est symétrique par rapport à  $T_N$ .

La figure III.28 représente dans un diagramme log-log la chaleur spécifique en fonction de  $t$  pour le composé  $\text{CeAl}_2$ . Nous remarquerons qu'au-dessous de  $t = 0,1$  les deux coefficients  $\alpha$  obtenus au-dessous et au-dessus de  $T_N$  sont respectivement de  $+ 0,23$  et  $+ 0,26$ . Leurs différences soulignent que le régime critique n'est pas vraiment atteint mais qu'il est assez proche. La transition magnétique de  $\text{CeAl}_2$  paraît être du deuxième ordre. Cette hypothèse est confirmée par la variation en température de la raie magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  de diffraction neutronique<sup>(24)</sup>, où le coefficient  $\beta$  a été trouvé égal à  $0,3 \pm 0,05$ .

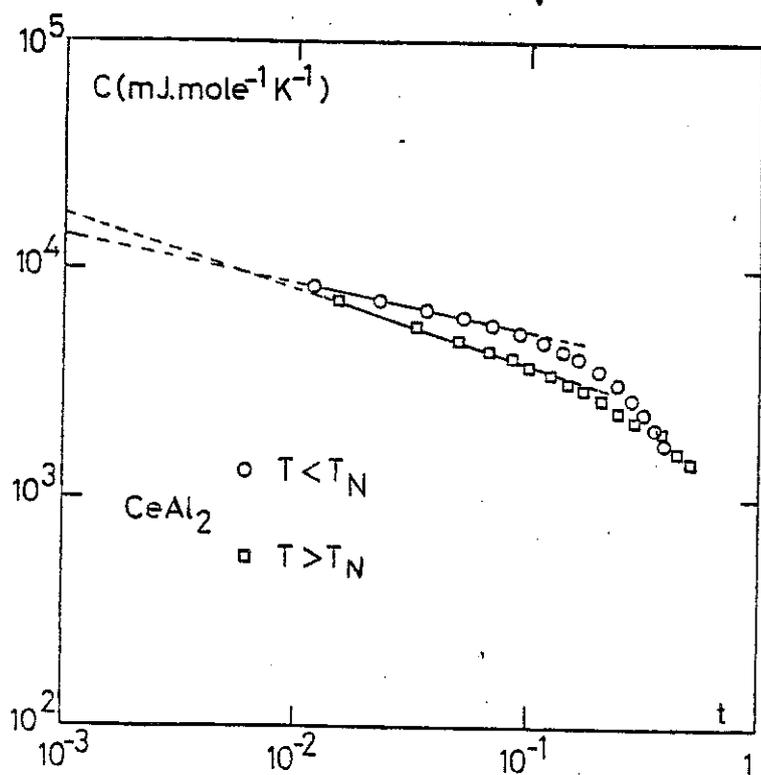


Figure III.28 : Chaleur spécifique de  $\text{CeAl}_2$  en fonction de  $t$  dans un diagramme log-log.

L'anomalie de  $\text{CeIn}_3$  est très proche d'une anomalie de type champ moléculaire. Nous remarquerons que la discontinuité de chaleur spécifique qui peut être extrapolée à  $T_N$  est pratiquement égale à  $\frac{3}{2} Nk_B$ .

D'après l'étude de l'intensité de la raie magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  faite par J.M. LAWRENCE et al.<sup>(27)</sup> au voisinage de la température d'ordre, nous pouvons exclure la possibilité d'une transition du premier ordre puisque à l'aimantation du sous-réseau correspond l'exposant  $\beta = 0,42$ . Cette valeur est intermédiaire entre la valeur  $0,5$  prédite par le champ moléculaire et  $0,33$  calculée pour un couplage de type Heisenberg à 3 dimensions. La figure III.29 montre la forte dissymétrie de la transition à  $T_N$ , le régime critique n'est pas atteint pour  $t > 10^{-2}$ .

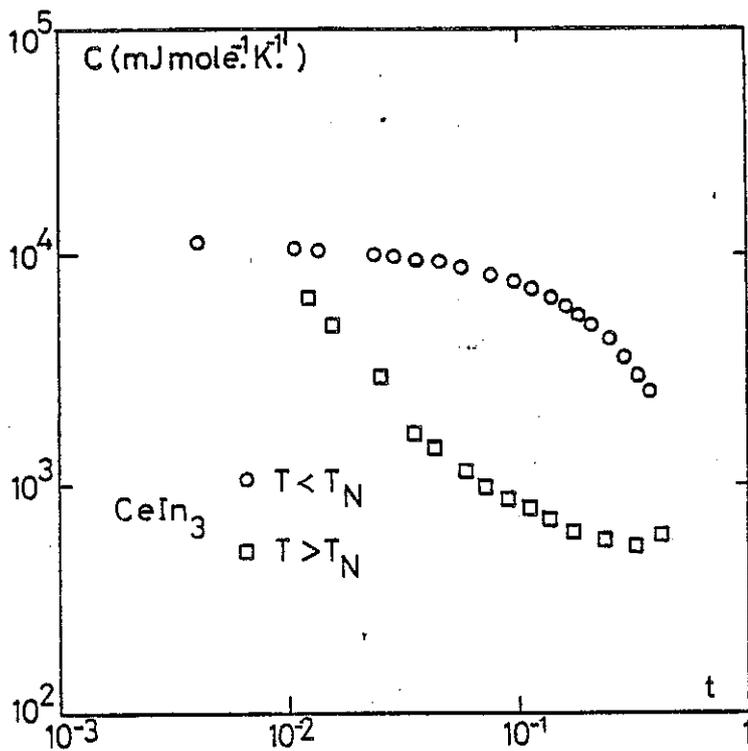
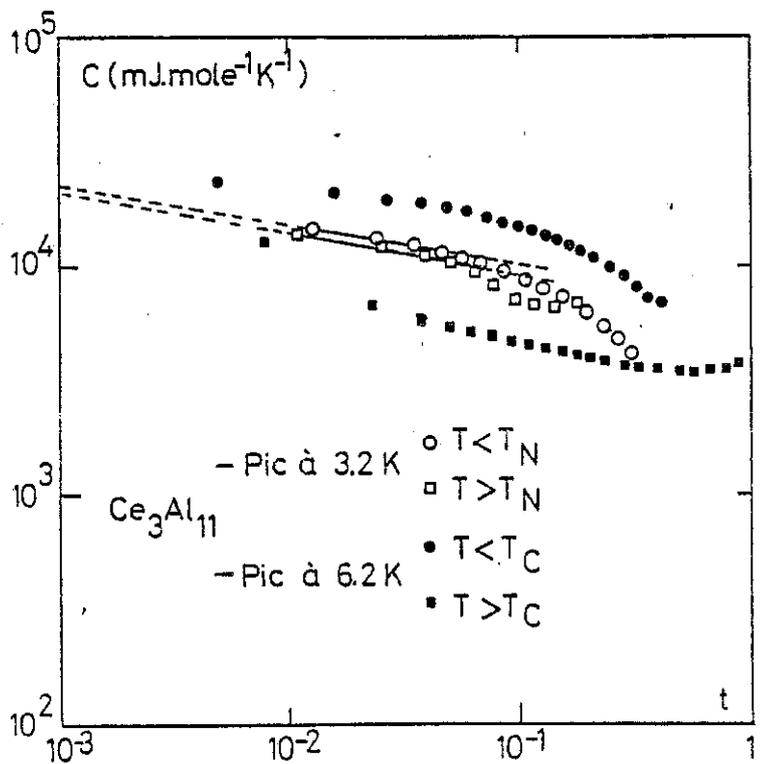


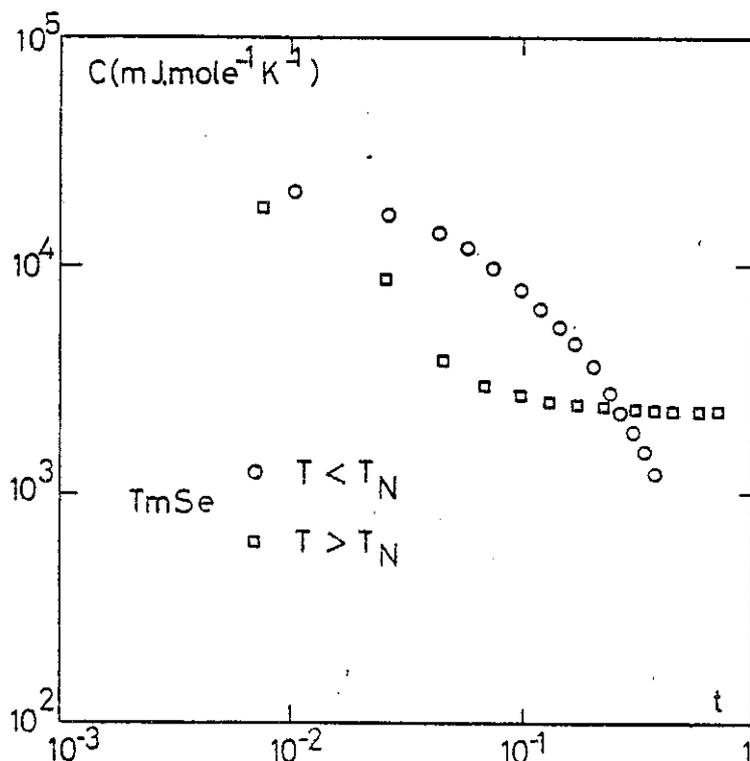
Figure III.29 : Chaleur spécifique de  $\text{CeIn}_3$  en fonction de  $t$  dans un diagramme log-log.

Figure III.30 : Chaleur spécifique de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  en fonction de  $t$  dans un diagramme log-log.



Sur la figure III.30, nous avons représenté le comportement des deux phases magnétiques de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  à basse et haute température. Dans la phase basse température, le régime critique semble atteint pour  $t < 0,1$ , la valeur correspondante de l'exposant  $\alpha$  est  $+ 0,18$ . Pour la phase haute température il est impossible de définir le régime critique. A part le fait que nous n'avons pas vu d'irréversibilité dans la chaleur spécifique de cette transition, et contrairement à  $\text{CeIn}_3$ , il n'existe pas d'autres expériences permettant d'affirmer que la transition soit du deuxième ordre.

Nous avons représenté sur la figure III.31 les résultats obtenus sur  $\text{TmSe}$ , dont l'étude sera reprise en détail dans le chapitre V. Le point important est l'impossibilité de définir un exposant pour  $t = 10^{-3}$  aussi bien au dessous qu'au-dessus de  $T_N$ .



*Figure III.31 : Chaleur spécifique de  $\text{TmSe}$  en fonction de  $t$  dans un diagramme log-log.*

Notre but ici a été de souligner qu'une voie nouvelle à explorer était celle des phénomènes critiques. Nous sommes bien sûr conscients des difficultés expérimentales liées à la qualité des échantillons, à la nécessité d'atteindre de plus faibles valeurs de  $t$  et à une excellente définition de la température d'ordre. En comparant les deux situations de symétrie cubique, telles que  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$ , on remarquera que la proximité de la transition magnétique-non magnétique (cas de  $\text{CeIn}_3$ ) conduit à un rétrécissement du régime critique par rapport au cas de  $\text{CeAl}_2$  plus éloigné de cette transition. Corrolairement des effets peuvent être associés à la présence d'anisotropie cubique (cas de  $\text{CeAl}_2$ ) ou l'absence d'anisotropie cubique (cas de  $\text{CeIn}_3$ ).

### 3.4. Classement des différents composés.

Par souci de simplification nous allons comparer la situation des deux composés cubiques ordonnés magnétiquement  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$  et celle d'un autre composé cubique  $\text{CeSn}_3$  non magnétique à 0 K. Dans la table III.5, sont données quelques grandeurs physiques de ces composés.

	$\theta$ (K)	$\chi(0)$ $\text{Uem.Oe}^{-1}.\text{mole}^{-1}$	$\gamma_{\text{BT}}$ $\text{mJ}.\text{mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$	$\gamma/\chi$ (unités normalisées)	$\chi(T_N)$ $\text{Uem.Oe}^{-1}.\text{mole}^{-1}$	$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$
$\text{CeAl}_2$	- 33	$400 \cdot 10^{-4}$	120	0,04	$550 \cdot 10^{-4}$	0,73
$\text{CeIn}_3$	- 50	$110 \cdot 10^{-4}$	140	0,18	$127 \cdot 10^{-4}$	0,87
$\text{CeSn}_3$	- 195	$17 \cdot 10^{-4}$	53	0,45		

TABLE III.5: Grandeurs physiques des composés  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{CeSn}_3$  <sup>(30)</sup> (28)

$\theta$  est la température de Curie-Weiss déduite du comportement haute température de la susceptibilité. Le rapport  $\gamma/\chi$  a été normalisé à la valeur du rapport pour un gaz d'électrons libres.

$CeIn_3$  est beaucoup plus proche de la transition magnétique-non magnétique que  $CeAl_2$  par les faits suivants :

- grandeur des termes  $\theta$  et  $\gamma/\chi$ ,
- valeur élevée du rapport  $\chi(0)/\chi(T_N)$ .

Dans un antiferromagnétique classique, le rapport  $\chi(0)/\chi(T_N)$  obtenu sur une poudre est 0,66, l'augmentation de sa valeur peut s'interpréter par la présence d'une contribution de type fluctuation de spin, présente à 0 K, égale pour  $CeIn_3$  à  $\chi_{fs}(0) = 26 \cdot 10^{-4} \text{ Uem.Oe}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ . Cette valeur correspond à un rapport  $(\gamma/\chi)_{sf}$  égal à 0,7. Le même calcul pour  $CeAl_2$  donnerait  $\chi_{fs}(0) = 39 \cdot 10^{-4} \text{ Uem.mole}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$  et une valeur  $(\gamma/\chi)_{sf} = 0,4$ .

L'absence d'anisotropie cristalline dans l'aimantation a été observée pour  $CeIn_3$  par des mesures sous champ magnétique sur monocristal<sup>(32)</sup>, tandis que BARBARA et al.<sup>(10)</sup> mentionnent une anisotropie maximale, pour la susceptibilité magnétique de  $CeAl_2$ , de 30 % à 1,5 K. L'origine de la disparition de l'anisotropie pour  $CeIn_3$  nous semble liée à sa position proche d'une instabilité de valence et de l'instabilité magnétique. En terme Kondo, le  $T_K$  du cérium dans  $CeIn_3$  serait comparable à la séparation des deux états  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ , due au champ cristallin. Cette situation intermédiaire doit conduire à un blocage partiel du moment orbital et à la difficulté d'observer la structure classique du champ cristallin. L'autre schéma consiste à considérer  $CeIn_3$  comme proche d'une instabilité de valence. Il est expérimentalement démontré que l'anisotropie cristalline est faible<sup>(32)</sup>. K.W.H. STEVENS<sup>(33)</sup> mentionne aussi que les effets de champ cristallin doivent être faibles pour un état de valence intermédiaire.

Pour  $Ce_3Al_{11}$ , dont la structure est orthorhombrique la forte influence des termes d'anisotropie peut rendre la comparaison plus délicate. Sa situation semble toutefois être analogue à  $CeAl_2$  en regard du rapport  $\gamma/\chi$  qui vaut 0,03.

## 4 - CONCLUSION

### 4.1. Terme linéaire de chaleur spécifique.

Le point marquant est que le terme linéaire, mesuré au voisinage de  $T = 0$  est pratiquement égal à la valeur haute température déduite d'une représentation  $C/T$  en fonction de  $T^2$ . Cette faible sensibilité à l'apparition de l'ordre magnétique implique un terme de corrélation Kondo, ou de fluctuation de spin, grand vis-à-vis de la température d'ordre.

### 4.2. Termes de chaleur spécifique d'ordre supérieur à 1.

Nous avons identifié ces termes comme dus aux ondes de spin. Jusqu'à présent leur observation directe s'est avérée infructueuse par des expériences neutroniques. Une partie du terme en  $T^3$ , peut provenir des termes supérieurs de fluctuations de spin tel qu'ils existent pour les antiferromagnétiques itinérants. Nous verrons avec l'étude du composé  $CeIn_3$  sous pression que ces termes sont sûrement importants.

### 4.3. Anomalies de chaleur spécifique.

Les anomalies observées semblent refléter la situation du composé par rapport à l'instabilité magnétique. C'est là une voie à approfondir.

Notre étude expérimentale pose de nombreux problèmes théoriques, comme ceux : de l'interprétation du terme  $\gamma$  dans un schéma Kondo, de la disparition éventuelle des effets liés au champ cristallin à l'approche d'une instabilité de valence et surtout de la nécessité d'avoir des modèles à température finie.

PARTIE B : COMPOSE NON ORDONNE : CeAl<sub>3</sub>

1 - INTRODUCTION

Les expériences réalisées par K. ANDRES et al.<sup>(34)</sup> à très basse température suggèrent que CeAl<sub>3</sub> est non magnétique à 0 K. Cette conclusion est renforcée par le fait que des expériences de diffraction de neutrons n'ont décelé aucune structure magnétique à 20 mK<sup>(6)</sup>. Cette propriété fait que CeAl<sub>3</sub> présente un intérêt théorique considérable dans la mesure où il est le premier exemple de réseau Kondo dont le niveau fondamental est non magnétique à basse température.

De ce fait, il nous a semblé souhaitable de clarifier la situation expérimentale de ce composé. En effet, les propriétés étranges, à basse température, initialement attribuées au composé lui-même, sont en fait dues à des phases parasites de CeAl<sub>2</sub> ou Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>. Ceci a été démontré à la suite de l'étude des composés de cérium par mesures d'aimantation et de chaleur spécifique<sup>(35)(36)</sup>. Dans ce chapitre nous allons essayer de déterminer une courbe de chaleur spécifique du vrai composé CeAl<sub>3</sub>.

2 - RAPPEL DES PROPRIETES PHYSIQUES

CeAl<sub>3</sub> cristallise dans la structure hexagonale Mg<sub>3</sub>Cd et dans ce composé le cérium est pratiquement trivalent, comme l'indique les paramètres de réseau :  $a = 6,545 \text{ \AA}$  et  $c = 4,609 \text{ \AA}$ <sup>(37)</sup>. La distance entre atomes de cérium premiers voisins est :  $4,426 \text{ \AA}$ . La résistivité de CeAl<sub>3</sub>, très faible à basse température, laisse apparaître un coude vers 6 K, et passe par un maximum au voisinage de 40 K<sup>(3)</sup> (fig. III.32). Il faut noter qu'à très basse température le comportement de la résistivité est en  $T^2$ .

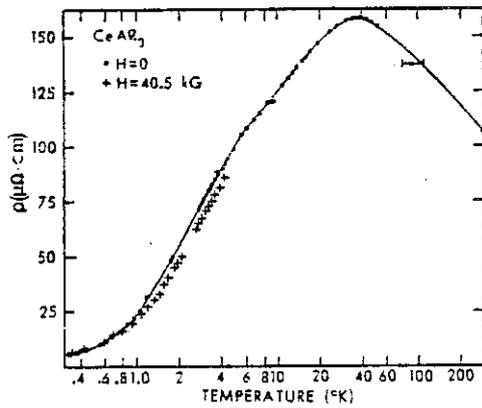


Figure III.32 : Résistivité de  $CeAl_3$   
d'après la référence 3.

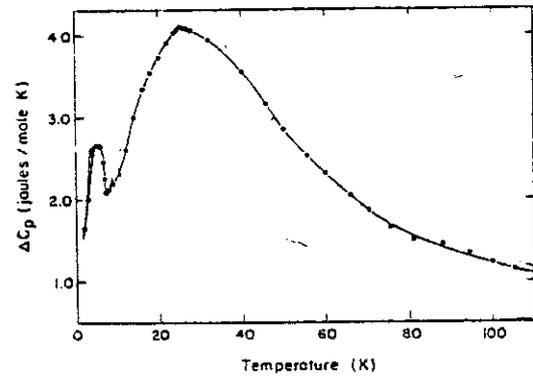


Figure III.33 : Chaleur spécifique de  
 $CeAl_3$  d'après la référence 38.

De nombreuses expériences de chaleur spécifique ont été réalisées sur ce composé<sup>(38)(39)</sup>. Les courbes obtenues présentent un pic vers 25 K qui correspond à des effets de champ cristallin (fig. III.33). A basse température, les résultats sont sensiblement différents suivant les auteurs. MAHONEY et al.<sup>(38)</sup> observent un palier entre 2 et 3 K et deux pics à 4 K et 6 K (fig. III.34), tandis que VAN MAAREN et al.<sup>(39)</sup> obtiennent une large anomalie étalée entre 4 et 6 K (fig. III.35). Nous avons mesuré la chaleur spécifique de deux échantillons de  $CeAl_3$  entre 1,2 K et 15 K (figure III.36) pour l'échantillon n° 1 la courbe de chaleur spécifique présente deux accidents l'un vers 3 K et l'autre à 6 K. Une seule anomalie est observée pour l'échantillon n° 2 vers 4 K. Ces quatre mesures de chaleur spécifique montrent la disparité des résultats suivant les échantillons. Après l'étude des composés  $CeAl_2$  et  $Ce_3Al_{11}$  il est clair que les deux anomalies à 3 K et 6 K sont dues à la présence d'une phase parasite de  $Ce_3Al_{11}$ , tandis que celle à 4 K reflète l'existence de  $CeAl_2$  dans l'échantillon. Le coude de résistivité à 6 K est semble-t-il également dû à  $Ce_3Al_{11}$ .

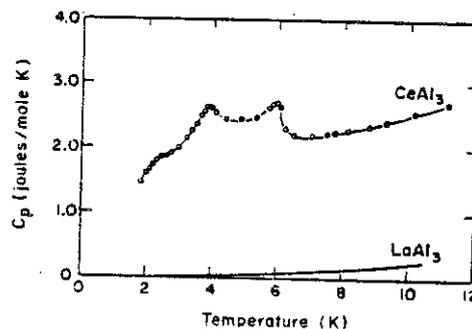
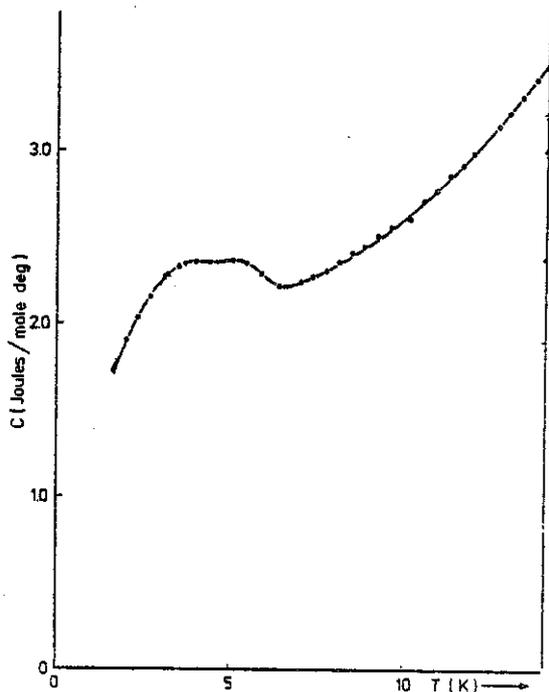


Figure III.34 : Chaleur spécifique de  $CeAl_3$  à basse température d'après la référence 38.

Figure III.35 : Chaleur spécifique de  $CeAl_3$  à basse température d'après la référence 39.

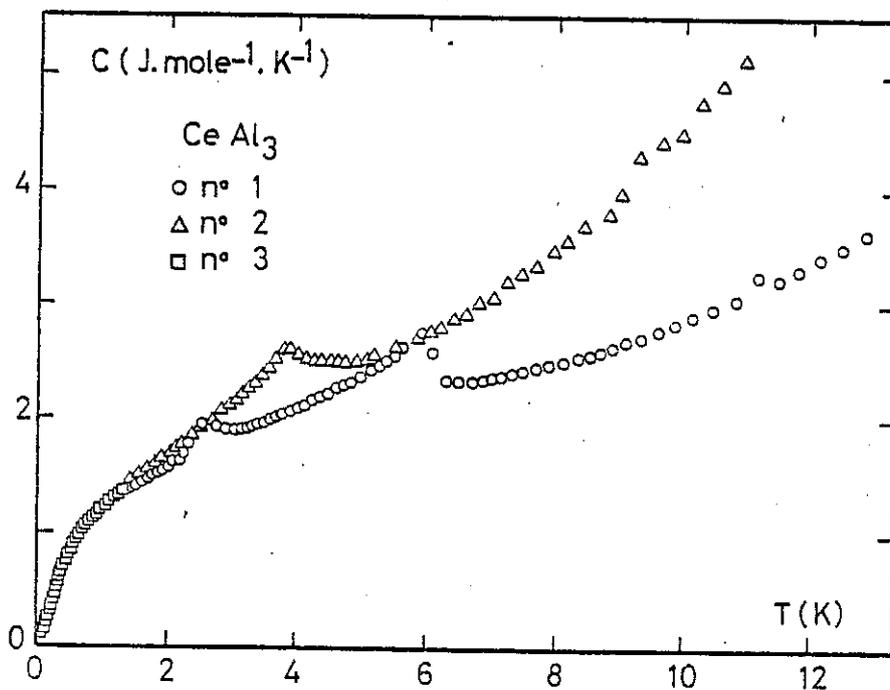


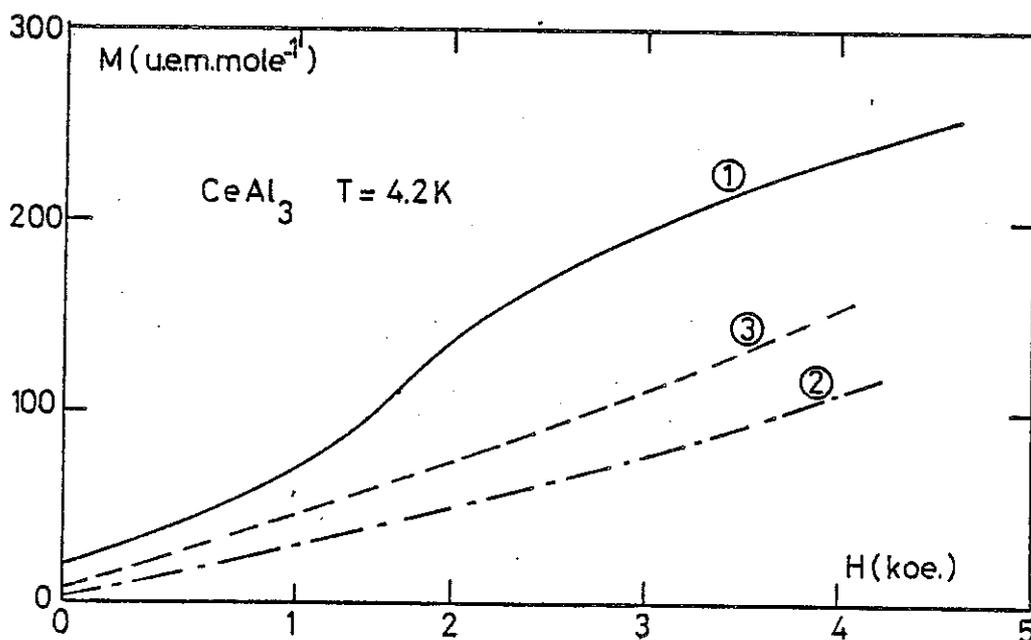
Figure III.36 : Chaleur spécifique de trois échantillons de  $CeAl_3$  (nos mesures).

### 3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

D'après les résultats expérimentaux ci-dessus il semble qu'aucun échantillon de  $CeAl_3$  étudié ne soit parfaitement pur. Pour justifier cette remarque, il faut revenir sur la méthode de fabrication des composés de cérium-aluminium. Ils sont réalisés par fusion d'un mélange Ce-Al, dont la proportion des constituants correspond à la stoechiométrie du composé. Dans le cas de composé congruent, celui-ci est obtenu directement au cours du refroidissement en passant de l'état liquide à l'état solide, c'est le cas de  $CeAl_2$  par exemple. Pour les composés non congruents, comme  $CeAl_3$ , l'obtention n'est pas réalisée directement au cours de la solidification. Lorsque la température décroît, il se forme d'abord des cristaux de  $CeAl_2$ , puis la teneur en aluminium du liquide augmentant ce sont des cristaux de  $Ce_3Al_{11}$  qui apparaissent. Ensuite à une température donnée une réaction à l'état solide se produit entre  $CeAl_2$  et  $Ce_3Al_{11}$  pour former  $CeAl_3$ . Cette réaction est très lente, ce qui rend difficile la réalisation d'un échantillon de  $CeAl_3$  pur.

Dans le laboratoire J. PALLEAU<sup>(40)</sup> a récemment étudié cette transformation à l'état solide, en mesurant l'aimantation d'un échantillon à basse température en fonction du champ magnétique, d'abord à l'état brut de fabrication, puis après des recuits sous vide à 1000°C, pendant des temps variant de quelques minutes à plusieurs jours. En fonction de ce recuit il observe à 4,2 K une diminution importante de l'aimantation rémanente, ce qui traduit la diminution de la concentration de  $Ce_3Al_{11}$  dans le composé. Il faut cependant noter qu'il persiste toujours une petite aimantation rémanente et une courbure de l'aimantation à bas champ, ce qui indique la présence de  $Ce_3Al_{11}$ . Pour indication nous donnons figure III.37 les courbes d'aimantation à 4,2 K et à bas champ magnétique, des échantillons 1, 2 et 3. L'aimantation rémanente plus importante dans l'échantillon n° 1 traduit la présence de  $Ce_3Al_{11}$ .

Nous allons maintenant analyser les résultats obtenus sur trois échantillons, qui ont été fabriqués avec du Ce à 0,1 % d'impureté pour l'échantillon n° 1 et à 0,01 % pour les n° 2 et 3. L'aluminium est le même que celui utilisé pour la fabrication de  $CeAl_2$  et  $Ce_3Al_{11}$ . Ces trois échantillons ont été recuits sous vide pendant 14 jours à 900°C.



*Figure III.37 : Aimantation à 4,2 K des échantillons de  $CeAl_3$  étudiés.*

#### 4 - CHALEUR SPECIFIQUE DE $CeAl_3$

##### 4.1. Résultats bruts.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique des échantillons n° 1 et 2 entre 1,2 K et 15 K. L'échantillon n° 3 a été étudié entre 50 mK et 2 K avec la collaboration de J.C. LASJAUNIAS. Les courbes obtenues sont portées sur la figure III.36.

Comme nous l'avons mentionné dans les paragraphes précédents, les résultats sont très différents en dessus de 2 K. Par contre il faut noter que dans la gamme de température commune ( $1 < T < 2$  K) les chaleurs spécifiques des trois échantillons sont très voisines. Cette concordance implique qu'au-dessous de 2 K, la chaleur spécifique de  $CeAl_3$  est beaucoup plus grande que celle des phases parasites.

#### 4.2. Détermination de la chaleur spécifique "vraie" de $\text{CeAl}_3$ .

Nous avons mesuré et étudié dans la première partie de ce chapitre les deux composés,  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ . Leurs courbes de chaleurs spécifiques sont bien connues. Comme les échantillons de  $\text{CeAl}_3$  sont des mélanges de  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ , nous avons calculé la chaleur spécifique de  $\text{CeAl}_3$  en retranchant des résultats expérimentaux une contribution due à ces phases parasites. Ce calcul a été réalisé sur les échantillons n° 1 et 2 dans la gamme de température comprise entre 1,2 K et 15 K.

Avec l'échantillon n° 1 une courbe "lisse" est obtenue en enlevant 12 % de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ . Le même type de courbe apparaît après avoir retranché la contribution de 7 % de  $\text{CeAl}_2$  de l'échantillon n° 2. Il faut noter que les concentrations des phases parasites (12 % et 7 %) sont compatibles avec des analyses faites aux rayons X sur nos échantillons et de plus avec les mesures d'aimantation (pour le taux de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ ). Sur la figure III.38, sont tracées ces courbes, la chaleur spécifique de l'échantillon n° 3, est non corrigée.

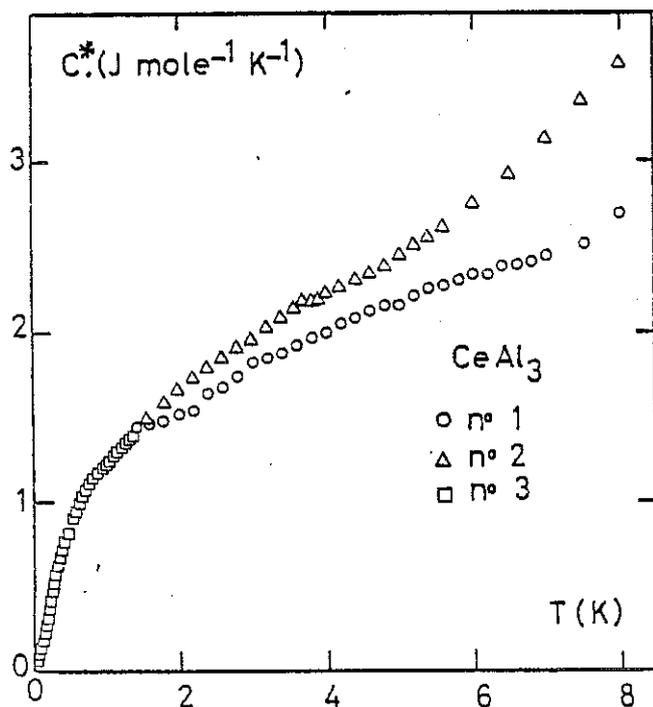


Figure III.38 : Chaleur spécifique intrinsèque de  $\text{CeAl}_3$  ( $C^*$ ).

En analysant cette figure il faut tout d'abord noter que pour  $1 \text{ K} < T < 2 \text{ K}$ , les chaleurs spécifiques des trois échantillons sont encore similaires. Comme l'échantillon n° 3 n'a pas été corrigé, ceci montre que l'effet des phases parasites est pratiquement nul en dessous de 2 K. Donc la courbe obtenue expérimentalement en-dessous de cette température est bien celle de  $\text{CeAl}_3$  et représente ses propriétés. Nous analyserons la partie basse température dans le prochain paragraphe.

En dessus de 2 K, les courbes obtenues sont encore légèrement différentes, mais ne possèdent plus d'accidents. A notre avis cette différence, de l'ordre de 30 % à 8 K, ne peut pas se justifier par des considérations expérimentales. La courbe obtenue pour l'échantillon n° 1 est en bon accord avec celles des références 38 et 39 pour  $T < 2\text{K}$  et  $T > 8 \text{ K}$ . En collaboration avec G. CHOUTEAU et F. LAPIERRE, nous avons mesuré la résistivité de différents échantillons de  $\text{CeAl}_3$  entre 1,3 K et 300 K (figure III.39). L'échantillon n° 1 n'étant plus disponible, nous avons choisi un échantillon, ayant eu le même mode de fabrication et présentant un diagramme de rayons X très voisin et des courbes d'aimantation analogues. Cet échantillon porte le numéro 1 sur la figure III.39. Sur cette figure, nous remarquons que, si les échantillons 1 et 3 présentent la même variation de résistivité comparable à celle mesurée par A.S. EDELSTEIN et al.<sup>(3)</sup>, la résistivité de l'échantillon n° 2 est singulière. La différence entre les échantillons (1,3) et (2) doit refléter la forte importance des imperfections, telle qu'une déficience en cérium ou un taux élevé de dislocation. On trouvera dans l'étude faite par A.S. EDELSTEIN et al.<sup>(41)</sup> sur l'influence de l'irradiation dans le composé  $\text{CeAl}_3$  une excellente illustration de l'importance des défauts.

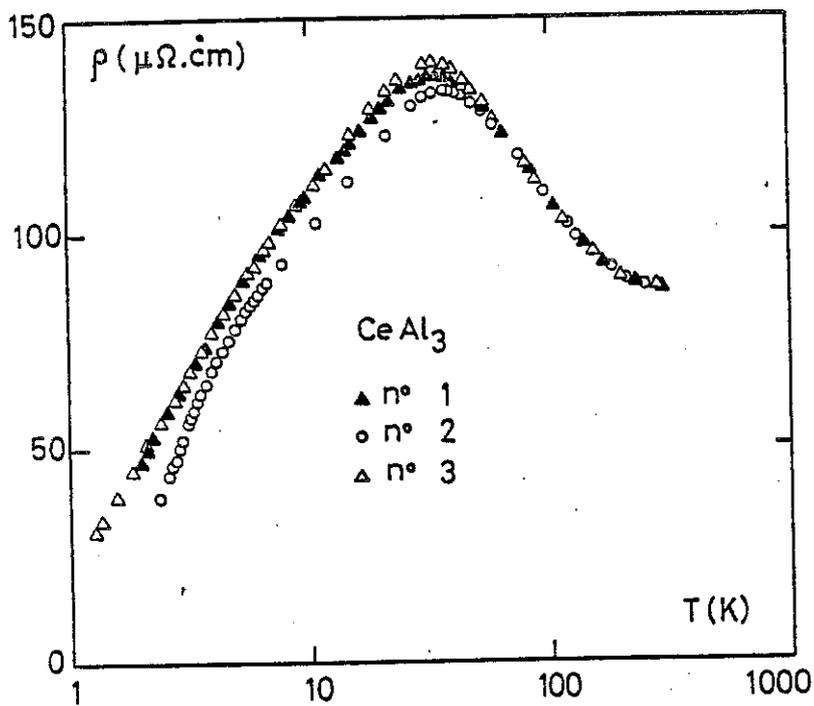


Figure III.39 : Variation thermique de la résistivité des échantillons de  $\text{CeAl}_3$  étudiés.

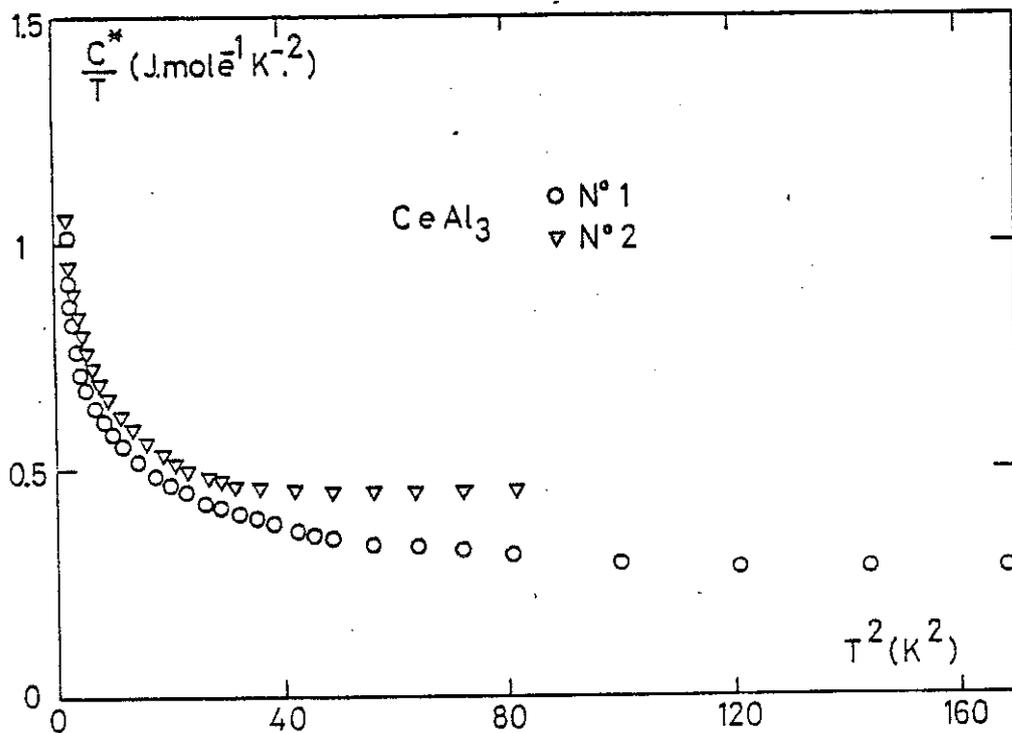


Figure III.40 : Chaleur spécifique corrigée ( $C^*$ ) de  $\text{CeAl}_3$  n° 1 et 2 dans un diagramme  $\frac{C^*}{T} = f(T^2)$ .

### 4.3. Analyse des courbes de chaleur spécifique .

#### 4.3.a. Contributions des phonons et terme linéaire :

Ayant ainsi déterminé la chaleur spécifique intrinsèque de  $\text{CeAl}_3$ , comme pour les autres composés de cérium nous allons déterminer la contribution des phonons et le terme linéaire de chaleur spécifique.

A haute température, nous portons la chaleur spécifique dans un diagramme  $\frac{C^*}{T} = f(T^2)$  (figure III.40) où  $C^*$  est la chaleur spécifique corrigée. De ce diagramme nous pouvons déterminer les termes  $\gamma_{\text{HT}}$  et  $\beta$  qui sont reportés dans la table III.6.

	$\gamma_{\text{HT}} (\text{mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	$\beta (\text{mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4})$
$\text{CeAl}_3$ n° 1	300	0,1
$\text{CeAl}_3$ n° 2	400	0,16
$\text{LaAl}_3$ (38)		0,262

TABLE III.6: Contributions du réseau et termes linéaires de chaleur spécifique pour  $\text{CeAl}_3$  et  $\text{LaAl}_3$ .

De faibles valeurs de  $\beta$ , comparables à celles observées pour  $\text{LaAl}_3$  sont obtenues. Comme elles sont déterminées avec seulement quelques points, il faut considérer les valeurs numériques avec réserves.

Pour la contribution électronique, nous trouvons des valeurs élevées, en accord avec le comportement Kondo de  $\text{CeAl}_3$ .

A basse température, la chaleur spécifique croît linéairement avec la température pour  $T < 200$  mK donnant  $1500 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  pour la valeur du terme  $\gamma$  (fig. III.41). Cette valeur est en accord avec les résultats d'ANDRES et al. (34) qui obtiennent  $\gamma = 1620 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  en dessous de 200 mK. Contrairement aux composés de cérium ordonnés, le terme  $\frac{C}{T}$  à basse température est fortement dépendant de la température.

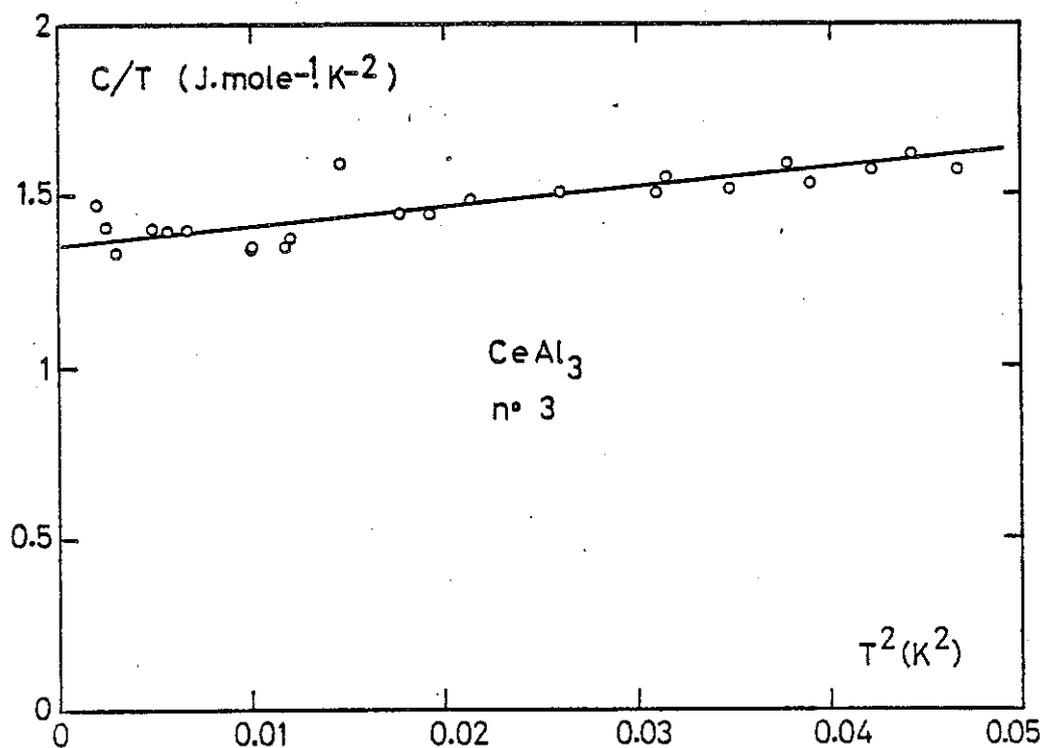


Figure III.41 : Chaleur spécifique de  $\text{CeAl}_3$  n° 3 pour  $T < 200 \text{ mK}$  dans un diagramme  $C/T = f(T^2)$ .

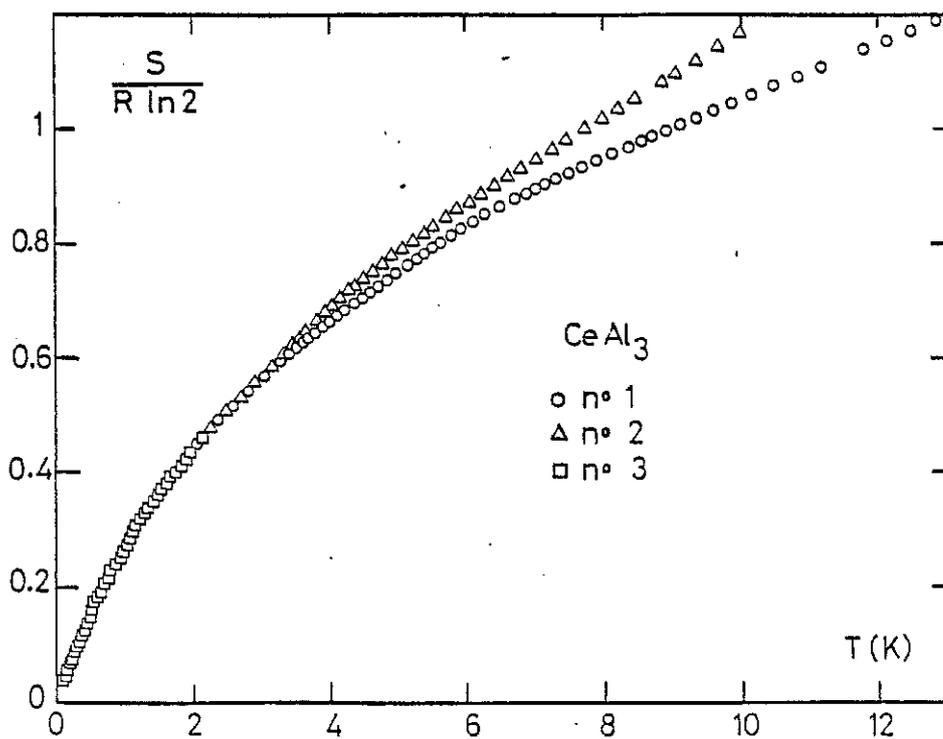


Figure III.42 : Entropie magnétique des échantillons de  $\text{CeAl}_3$  en unité de  $R \log 2$ .

#### 4.3.b. Entropie magnétique :

Après avoir déterminé la contribution du réseau nous calculons l'entropie magnétique, telle qu'elle a été définie dans la partie A de ce chapitre. Elle est portée sur la figure III.42.

Pour les deux échantillons les entropies sont assez voisines. Comme pour les autres composés de cérium la valeur  $R \log 2$  est obtenue vers 10 K en accord avec un fondamental deux fois dégénéré. La variation thermique diffère des autres composés du cérium. A basse température, elle est plus importante et en première approximation linéaire en température.

### 5 - DISCUSSION

La variation de l'entropie et le fort terme  $\gamma$  observé à très basse température pour  $\text{CeAl}_3$  ( $\gamma \sim 1600 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ), conduit à comparer ce composé à un liquide de Fermi tel que  $^3\text{He}$ . Sur la figure III.43, nous avons tracé la variation de  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $T < 1 \text{ K}$ .

Deux points importants sont à noter :

- a) Il existe un optimum vers 350 mK,
- b) à basse température ( $100 \text{ mK} > T > 350 \text{ mK}$ )  $\frac{C}{T}$  augmente avec T.

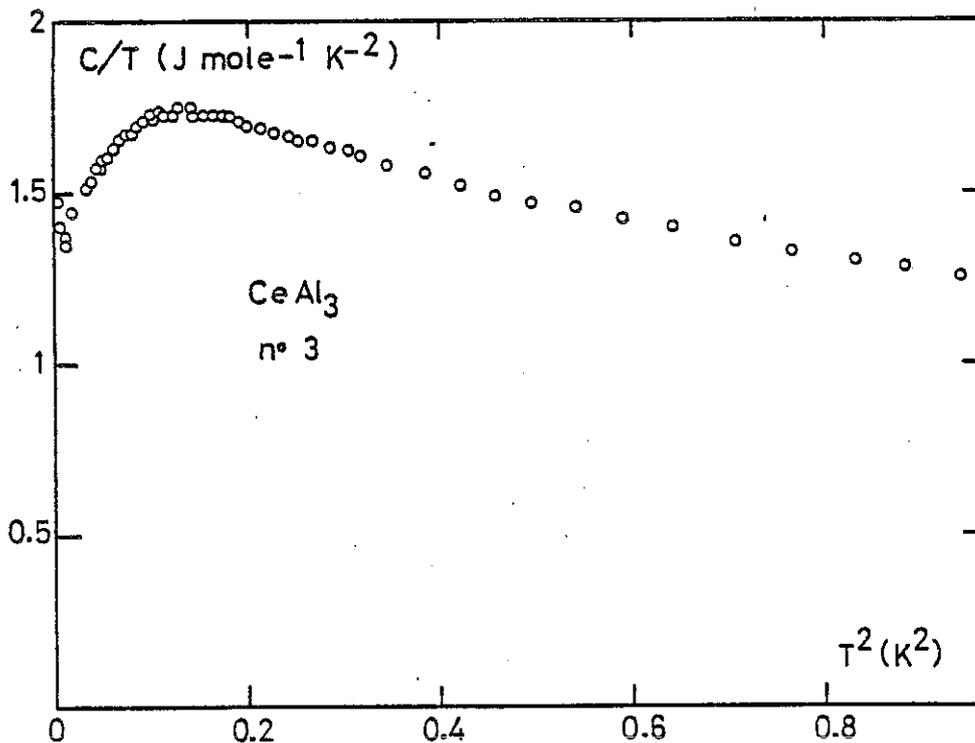


Figure III.43 : Chaleur spécifique de  $CeAl_3$ , pour  $T < 1$  K, dans un diagramme  $C/T = f(T^2)$ .

5.1. Comportement à très basse température.

K. ANDRES et al.<sup>(34)</sup> ont souligné qu'à très basse température le composé  $CeAl_3$  ne correspondait pas à un régime de fluctuation de spin d'un matériau presque ferromagnétique, car  $C/T$  augmente initialement avec la température, et les théories de fluctuation de spin d'un presque ferromagnétique faites pour une bande parabolique, prévoyaient alors une décroissance de  $\frac{C}{T}$  avec la température. M.T.BEAL-MONOD<sup>(42)</sup> a montré récemment que cette exigence était levée si la bande n'était pas parabolique, ce qui est sûrement le cas du composé hexagonal  $CeAl_3$ , avec un ion cérium ayant des propriétés magnétiques connues comme très anisotropes à l'état purement ionique.

Pour une forme de bande quelconque caractérisée principalement par le terme  $\alpha$ ,  $C/T$  s'écrit<sup>(42)</sup> :

$$\frac{C}{T} = A \text{Log} \frac{T_F}{T_{SF}} + \frac{B}{T_{SF}} \left( \frac{T}{T_{SF}} \right)^2 \left[ \text{Log} \frac{\alpha T}{T_{SF}} + \frac{3}{2} \right] \quad (1)$$

$T_{SF}$  est la température de fluctuation de spin.

Pour :

a)  $0 < T < \frac{T_{SF}}{4\alpha}$  :  $\frac{C}{T}$  diminue avec la température.

C'est le comportement usuel d'une bande parabolique telle que celle de l' $^3\text{He}$  liquide où  $\alpha = \frac{1}{12}$ .

b)  $T > \frac{T_s}{4\alpha}$  :  $\frac{C}{T}$  augmente avec la température.

Ce dernier domaine peut devenir prépondérant si  $\alpha$  est suffisamment grand.

Sur la figure III.44, nous avons tracé pour  $T < 300$  mK la loi (1), avec :

$$T_{SF} = 2 \text{ K} \quad ; \quad \alpha = 3,6 \quad ; \quad A \text{ Log} \frac{T_F}{T_{SF}} = 1,42 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

et  $\frac{B}{T_{SF}} = 20 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , comparée avec les résultats expérimentaux.

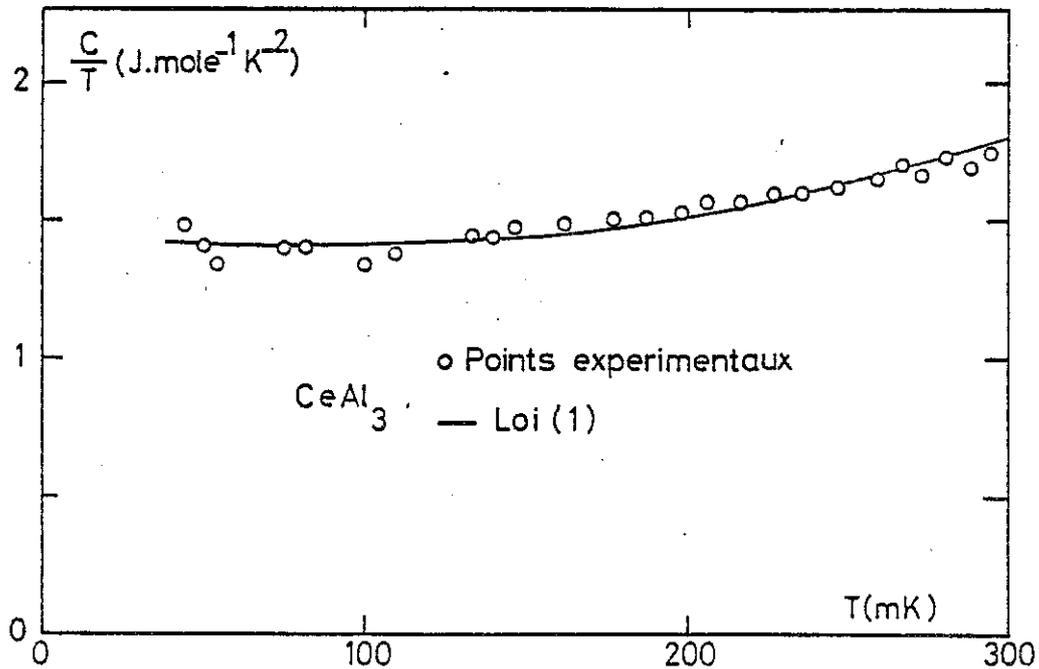


Figure III.44 : Variation de  $\frac{C}{T}$  en fonction de la température :

.(O) points expérimentaux,

.ligne continue : loi de fluctuation de spin.

L'accord est très difficile à obtenir mais l'existence d'un très faible minimum, vers 70 mK sur la courbe expérimentale, peut s'interpréter cependant qualitativement d'après les considérations de M.T. Beal-Monod<sup>(42)</sup>. Toutefois, CeAl<sub>3</sub> peut correspondre plus à la situation d'un composé presque antiferromagnétique, terme en T<sup>3</sup> dans la chaleur spécifique (figure III.41) qu'à celle d'un composé presque ferromagnétique. Il peut correspondre également à la situation plus complexe d'un composé très proche de l'existence de plusieurs structures possibles.

### 5.2. Existence d'un optimum de $\frac{C}{T}$ vers 350 mK.

Le caractère très spécifique de CeAl<sub>3</sub> résulte du fait que contrairement à l'<sup>3</sup>He liquide où le magnétisme des particules est bien défini, son magnétisme a une nature beaucoup plus complexe. A cause de l'effet Kondo à un ion avant l'entrée dans le régime de cohérence entre les ions, les ions cérium sont loin de porter leur moment magnétique brut. La formation de ce moment est un phénomène très complexe. CeAl<sub>3</sub> correspond peut-être au problème du réseau Kondo dont il existe malheureusement comme nous l'avons souligné aucun traitement théorique à température finie et à trois dimensions. L'existence d'un optimum en C/T traduit le passage des propriétés à un ion, au régime coopératif non magnétique. Nous avons vérifié que la variation de C/T avec T à très basse température ne pouvait s'interpréter dans un modèle rigide prenant en compte la dilatation du réseau et la variation initiale de  $\gamma$  sous pression observée par RIBAULT et al.<sup>(43)</sup> :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial P} = 620 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{kbar}^{-1}$$

Au-dessus de 2 K, la situation de CeAl<sub>3</sub> est celle de l'effet Kondo "classique" à un ion. On retrouve alors les propriétés usuelles telles que :

- la difficulté de polarisation sous champ,
- une magnéto-résistance caractéristique de moment localisé, c'est-à-dire négative et relativement importante<sup>(3)</sup>,
- une diminution d'entropie sous pression  $\frac{\partial S}{\partial P} < 0$  (voir chapitre IV),
- une valeur de C/T  $\sim 300 \text{ mJ.mole.K}^2$  typique des composés de cérium ordonnés.

Au-dessous de 300 mK :

- l'aimantation sous champ varie très peu en température,
- la magnéto-résistance est positive et très faible<sup>(3)</sup>,
- la résistivité présente un fort terme en  $T^2$  (34).

### 5.3. Variation du rapport $\frac{C}{\chi T}$ .

#### 5.3.a. Considération théorique :

Pour comparer des composés entre eux, dans la limite des basses températures, la quantité  $C/\chi T$  est très intéressante.  $C$  représente la chaleur spécifique que l'on obtient après avoir retranché la contribution des phonons. Nous allons tout d'abord donner l'expression de ce rapport dans différents cas :

1- le premier exemple est celui du gaz d'électrons libres. Compte tenu des expressions de la chaleur spécifique

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \rho(\epsilon_F) k_B^2 T$$

et de la susceptibilité magnétique

$$\chi = \mu_B^2 \rho(\epsilon_F)$$

le rapport s'écrit :

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2} \tag{2}$$

2 - pour le deuxième exemple nous considérerons la possibilité d'un couplage, entre les particules, de type champ moléculaire, par l'introduction de paramètres phénoménologiques. Cette approche de LANDAU conduit à la notion de quasi-particule. L'énergie d'excitation des quasi-particules s'exprime à partir de celle des particules libres d'impulsion  $k$  et de spin  $\sigma$  par :

$$E = \sum_k \epsilon_k \delta\eta_{(k\sigma)} + \frac{1}{2} \sum f(k\sigma, k'\sigma') \delta\eta_{(k'\sigma')} \delta\eta_{(k\sigma)}$$

où  $f(k\sigma, k'\sigma')$  s'écrit en fonction de paramètres de Landau :

$$2\rho(0) f(k\sigma, k'\sigma') = \sum_{e=0}^{\infty} (F_e + Z_e \sigma\sigma') P_e(\cos \theta_{kk'})$$

La chaleur spécifique s'écrit alors, en fonction du paramètre de Landau  $F_1$  :

$$C = k_B^2 \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3N}\right)^{2/3} \left(1 + \frac{1}{3} F_1\right) T \quad (3)$$

$N$  étant le nombre de fermions par unité de volume. Souvent on introduit la masse effective :

$$m^* = m \left(1 + \frac{1}{3} F_1\right)$$

Le rapport  $\frac{C}{\chi T}$  en fonction du paramètre de Landau  $Z_0$  devient :

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B} \left[1 + \frac{Z_0}{4}\right] \quad (4)$$

3 - dans le cas des composés de valence intermédiaire, il faut tenir compte de la dégénérescence de la couche  $4f$ . H. LUTSFELD et al. <sup>(44)</sup> ont obtenu l'expression suivante :

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2 J}{g_J \mu_B^2 J^2 (J+1)} = \frac{\pi^2 k_B^2}{M_{\text{sat}}^2} \cdot \frac{J}{J+1}$$

Nous remarquerons que cette expression apparaît être une simple extension de la formule (2) obtenue pour le gaz d'électrons libres avec  $J = \frac{1}{2}$ .

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 M_{\text{sat}}^2}$$

Pour  $J \rightarrow \infty$ , le rapport s'écrit :  $\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{M_{\text{sat}}^2}$

5.3.b. Comparaisons expérimentales :

Pour tenir compte de la fluctuation de spin nous définirons phénoménologiquement un paramètre  $Z_0$  d'après la donnée expérimentale de  $\frac{C}{\chi T}$  et de l'expression :

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2 J}{2 g_J^2 \mu_B^2 J^2 (J+1)} \left[ 1 + \frac{Z_0}{4} \right] \quad (5)$$

A partir de la donnée de la chaleur spécifique nous définirons un paramètre  $F_1$ . La référence de comparaison sera l'expression (5). Une telle analyse a pour but de souligner le comportement de liquide de Fermi observé à basse température. Cette notion formelle s'applique en fait à des états très différents et tente de réduire un couplage complexe en un problème plus simple. Nous avons choisi de comparer la situation de  $\text{CeAl}_3$  avec  $^3\text{He}$  liquide,  $\text{Y}_b\text{CuAl}$  et  $\text{UAl}_2$ .

$\text{CeAl}_3$ , à basse température, est le cas du réseau Kondo, la limite haute température est celle d'un atome de cérium vu comme impureté Kondo dans une mer de Fermi. L'état magnétique, basse température est un doublet. Pour  $^3\text{He}$  liquide, la situation intéressante est celle du passage d'un gaz de Fermi à un liquide de Fermi de particules de moment magnétique bien caractérisé:  $I = 1/2$ ,  $M_{\text{sat}} = g_n \mu_n I$ . Pour  $\text{Y}_b\text{CuAl}$ , la situation est celle d'un régime de valence intermédiaire caractérisé par une énergie de fluctuation de 30 K, à haute température l'état magnétique est trivalent avec une dégénérescence  $J = 7/2$ . Enfin la situation du composé  $\text{UAl}_2$  correspond beaucoup plus au cas d'un magnétisme de bande. Nous l'avons joint car  $\text{UAl}_2$  est l'un des rares exemples de régime de fluctuation de spin qui possède en outre des propriétés de transport proches de  $\text{CeAl}_3$ .

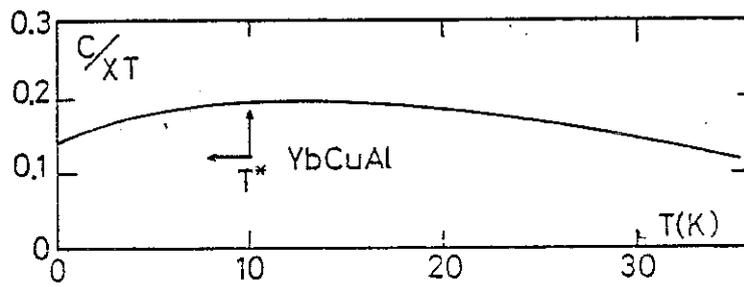
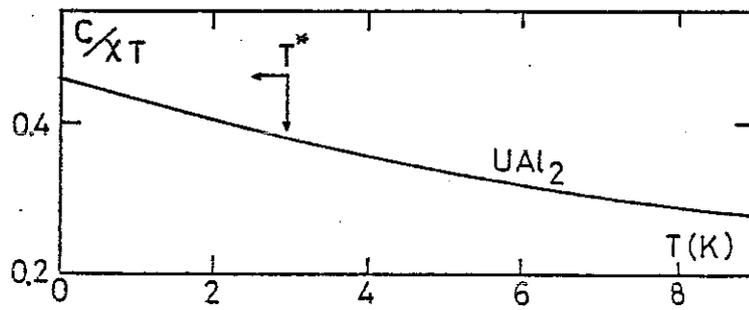
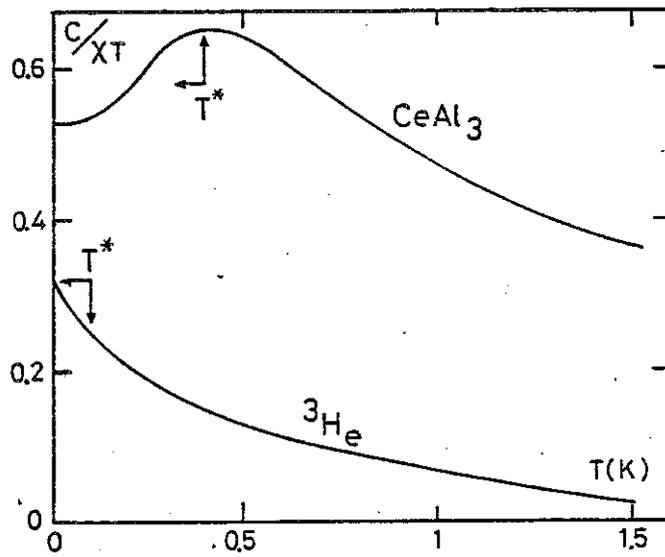


Figure III.45 : Variation thermique du rapport  $C/\chi T$  pour :  
 $CeAl_3$ ,  $^3He$ ,  $UAl_2$  et  $YbCuAl$ .

Les variations thermiques du rapport  $\frac{C}{\chi T}$  sont données sur la figure III.45. Pour les trois composés métalliques le rapport est exprimé en unité de  $\frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2}$  et en unité de  $\frac{\pi^2 k_B^2}{3(g_n^2 \mu_n^2 I_n^2)}$  pour  ${}^3\text{He}$ .

Les valeurs numériques pour  ${}^3\text{He}$  sont issues de l'article de J.C. WHEATLEY<sup>(45)</sup> pour une pression de 0,24 Atm. Celles de  $\text{UAl}_2$  et  $\text{Y}_b\text{CuAl}$  proviennent respectivement des expériences de R.J. TRAINOR et al.<sup>(46)</sup> et W. MATTENS<sup>(47)</sup>. Ces courbes ont été tracées après déduction de la contribution des phonons à la chaleur spécifique.

Pour  $\text{CeAl}_3$  et  ${}^3\text{He}$  nous avons indiqué par une flèche le régime de liquide de Fermi, tel qu'il est décelé expérimentalement par l'observation de propriétés de transport caractéristiques : loi en  $T^2$  pour la résistivité de  $\text{CeAl}_3$ , loi en  $\frac{1}{T^2}$  ou en  $T$  pour la viscosité et la conduction thermique de  ${}^3\text{He}$ . Au-dessus de  $T^*$  le rapport  $C/\chi T$  décroît rapidement pour  ${}^3\text{He}$ . Il approche la valeur zéro vers 1,5 K, en accord avec le fait qu'un ion paramagnétique ne possède pas de chaleur spécifique propre. Pour  $\text{CeAl}_3$  le rapport  $\frac{C}{\chi T}$  ne tend pas vers zéro, car le régime paramagnétique n'est jamais atteint par suite du couplage Kondo à un ion de l'atome de cérium, considéré comme isolé et en interaction avec la mer de Fermi. Il en est de même pour  $\text{Y}_b\text{CuAl}$ , dont la courbe  $\frac{C}{\chi T}$  présente un optimum comme celui de  $\text{CeAl}_3$ , à cause du régime de valence intermédiaire. La situation est identique pour  $\text{UAl}_2$  du fait de la présence d'un magnétisme de bande.

En normalisant les valeurs de  $\frac{C}{\chi T}$ , à l'aide de l'expression (5), qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{C}{\chi T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{M_{\text{sat}}^2 \mu_B^2} \frac{J}{J+1} \left[ 1 + \frac{Z_0}{4} \right]$$

et en exprimant le moment à saturation en magnétons de Bohr, nous avons pu estimer les paramètres de Landau  $Z_0$  et  $F_1$ . Les résultats sont portés sur la table III.7.

	J	$M_{\text{sat}}^{(\mu_B)}$	$\gamma$	$\frac{C}{\chi T}$	$Z_0$	$F_1$	$m^*/m$
CeAl <sub>3</sub>	1/2	0,7	1 600	0,53	- 2,94	2 550	850
Y <sub>b</sub> CuAl	7/2	3,8	267	0,14	- 0,64	634	212
UAl <sub>2</sub>	-	-	144	0,46	-	400	134
<sup>3</sup> He	1/2	2,27 $\mu_N$	23 000	0,33	- 2,69	6,04	3
CeSn <sub>3</sub>	5/2	2,14	53	0,45	- 0,2	147	49

TABLE III.7 : Valeur des coefficients de Landau :  $Z_0$  et  $F_1$

Pour <sup>3</sup>He nous donnons la valeur  $I = 1/2$  et le moment est exprimé en magnéton nucléaire. Les valeurs de  $\gamma$  sont données en  $\text{mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

Les rapports  $C/\chi T$  sont donnés en unité de  $\frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2}$  pour les composés et en unité de  $\frac{\pi^2 k_B^2}{3(g_n \mu_n^2 I^2)}$  pour <sup>3</sup>He.

Pour CeAl<sub>3</sub> le choix du facteur de normalisation est difficile à déterminer, car la valeur du moment du cérium dans son état fondamental reste indéterminée. Nous avons pris un peu arbitrairement une valeur égale à  $0,7 \mu_B$ , qui est voisine de celle du doublet  $\Gamma_7$  du cérium dans une symétrie cubique.

Pour Y<sub>b</sub>CuAl nous avons admis que l'Ytterbium était dans son état de dégénérescence de 7/2. Dans le cas du composé UAl<sub>2</sub> nous n'avons pas fait de normalisation car son état paramagnétique est moins bien connu que ceux des ions de cérium et d'ytterbium. Nous avons joint à la table ci-dessus le cas de CeSn<sub>3</sub> en admettant que le cérium reste dans l'état  $J = 5/2$ .

Plus la valeur  $Z_0$  est forte, plus proche est la transition magnétique-non magnétique. Nous pouvons remarquer qu'en accord avec les résultats expérimentaux CeAl<sub>3</sub> et <sup>3</sup>He sont très proches l'un de l'autre. Par contre Y<sub>b</sub>CuAl et CeSn<sub>3</sub> semblent plus loin de l'instabilité magnétique.

En faisant le lien avec une théorie des fluctuations de spin des presque ferromagnétiques, nous pouvons relier  $Z_0$  au coefficient  $\bar{I}$ , décrivant la proximité de la transition ferromagnétique à la limite  $\bar{I} \rightarrow 1$ . Cette relation est réalisée par le rapport  $\frac{C}{\chi T}$  :

$$\frac{C}{\chi T} \sim 1 + \frac{Z_0}{4} \sim (1 - \bar{I}) \left( 1 + \frac{9}{2} \text{Log} \frac{1}{3(1 - \bar{I})} \right)$$

La classification des composés ci-dessus est :

$$\bar{I}(\text{CeAl}_3 \text{ et } \text{CeAl}_{13}) > \bar{I}(\text{Y}_b\text{CuAl}) > \bar{I}(\text{CeSn}_3)$$

Elle est en accord avec l'amplitude des termes en  $T^2$  trouvée dans la résistivité qui sont respectivement de  $35 \mu\Omega\text{cm.K}^{-2}$ ,  $2 \mu\Omega\text{cm.K}^{-2}$  et  $0,05 \mu\Omega\text{cm.K}^{-2}$  pour  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{Y}_b\text{CuAl}$  et  $\text{CeSn}_3$ . Pour les deux derniers composés le terme en  $T^2$  peut être sujet à caution <sup>(47)(48)</sup>.

## 6 - CONCLUSION

Nous avons mis en évidence la transition d'un état d'ion Kondo isolé à l'état d'un "réseau Kondo". Son comportement a été relié à celui d'un liquide de Fermi.

Malgré les difficultés expérimentales liées à sa fabrication le composé  $\text{CeAl}_3$  présente un grand intérêt dû à son comportement proche des liquides de Fermi. Il est évident que beaucoup de problèmes seraient levés si les expériences pouvaient être réalisées sur des monocristaux.

La comparaison faite avec  $^3\text{He}$ , des composés de valence intermédiaire ( $\text{Y}_b\text{CuAl}$  et  $\text{CeSn}_3$ ) et un système à fluctuation spin en magnétisme de bande ( $\text{UAl}_2$ ) s'avère très positive. C'est la première tentative d'unification. Nous reviendrons dans la conclusion générale sur le fait de supposer ces corps presque ferromagnétiques et surtout sur le rôle des fluctuations de valence.

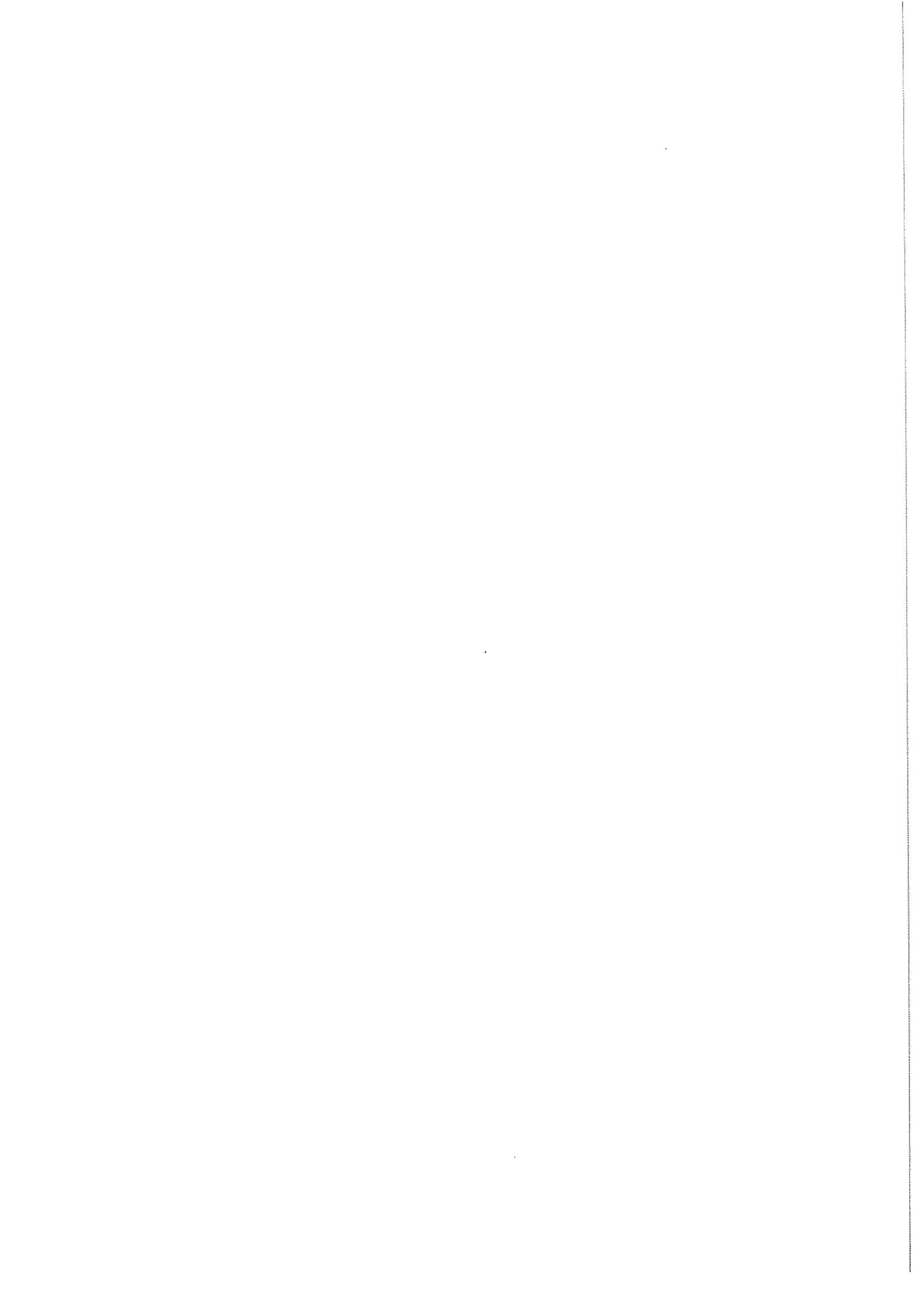
R E F E R E N C E S

1. A. GSCHNEIDNER, Jr and M.E. VERKADE, Selected Cerium Phase diagramme, Rare-earth information Center, Iowa State University.
2. M. NICOLAS-FRANCILLON, A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHON, B. CORNUT, D. JEROME, B. COQBLIN, Solid State Comm. 11, 845 (1972).
3. A.S. EDELSTEIN, C.J. TRANCHITA, O.D. McMASTERS, K.A. GSCHNEIDNER, Solid State Comm. 15, 81 (1974).
4. H.J. VAN DAAL, K.H.J. BUSHOW, Phys. Letters 31A, 103 (1970).
5. H.J. VAN DAAL, K.H.J. BUSCHOW, Phys. Stat. Sol. (a)3, 853 (1970).
6. A. BENOIT, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, J. FLOUQUET, B. LAMBERT, J. PALLEAU, J. SCHWEIZER, J. Magn. Magn. Mat. (1980) à paraître.
7. R.W. HILL, J.M. MACHADO DA SILVA, Phys. Lett. 30A, 13 (1969).
8. B. CORNUT, Thèse Grenoble (1976).
9. C. WALKER, M.G. PURWINS, M. LANDOLT, F. HULLINGER, J. Less Comm. Metals 33, 203 (1973).
10. B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER, Solid State Comm. 24, 481 (1977).
11. R. HARRIS, G.V. RAYNOR, J. Less Comm. Metals, 9, 7 (1965).
12. A.M. VAN DIEPEN, R.S. CRAIG, W.E. WALLACE, J. Phys. Chem. Solids 32, 1867 (1971).
13. A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT, Journal de Physique Lettres 39, 63 (1978).
14. G. CHOUTEAU, G. PALLEAU, J. Mag. Magn. Mat. 15-18, 311 (1980).
15. I. ZORIC, J. MARKOVICS, L. KUPFERBERG, M. CROFT, R.D. PARKS, Valence instabilities and Related narrow Band Phenomena, R.D. Parks Editors, page 479 (1977).
16. C.D. BREDL, F. STEGLICH, J. Magn. Magn. Mat. 7, 286 (1978).
17. B. COQBLIN, Academic Press (1977).
18. R.A. ELENBAAS, Thèse Amsterdam (1980).
19. M. ARMBRÜSTER, F. STEGLICH, Solid State Comm. 27, 873 (1978).

20. E.S.R. GOPAL, Heywood Books Editor (1966).
21. C. DEENADAS, A.W. THOMPSON, R.S. CRAIG, W.E. WALLACE, J. Phys. Chem. Solids 32, 1853 (1971).
22. A.I. AKHEIZER, V.G. BAR'YAKHTAR, S.U. PELETMINSKII, Low Temp. Physic. Volume 1 (1968).
23. J.S. SMART, Wb. Sanders Company Editeur (1966).
24. S.M. SHAPIRO, E. GUREWITZ, R.D. PARKS, L.C. KUPFERBERG, Phys. Rev. Letters 43, 1748 (1979).
25. B. CORNUT, Communication Privée.
26. B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, J.X. BOUCHERLE, J. SCHWEIZER, J. Appl. Phys. 50, 2300 (1979).
27. J.M. LAWRENCE, S.M. SHAPIRO, Technical Report n° 79-79 (1979).
28. A. BENOIT, J.X. BOUCHERLE, P. CONVERT, J. FLOUQUET, J. PALLEAU, J. SCHWEIZER, Solid State Comm. 34, 293 (1980).
29. M.E. FISHER, J.S. LAGER, Phys. Rev. Lett. 20, 25 (1968).
30. B. BARBARA, M. CYROT, C. LACROIX-LYON-CAEN, M.F. ROSSIGNOL, Journal de Physic C5, 340 (1979).
31. M.C. FISHER, Rev. Mod. Physics 46 (1974).
32. WOHLEBEN (Communication privée).
33. K.W.H. STEVENS, J.H. JEFFERSON, J. Phys. C 11, 3919 (1978).
34. K. ANDRES, J.E. GRAEBNER, H.R. OTT, Phys. Rev. Lett. 35, 1779 (1975).
35. G. CHOUTEAU, J. FLOUQUET, J.P. KERADEC, J. PALLEAU, J. PEYRARD, R. TOURNIER, Journal de Physique Lettre 39, L461 (1978).
36. A. BERTON, J. CHAUSSY, G. CHOUTEAU, B. CORNUT, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PALLEAU, J. PEYRARD, R. TOURNIER, Journal de Physique C5, 326 (1979).
37. J.H.N. VAN VUCHT, W.M. SWIFT, J. Less Common Metals 10, 98 (1965).
38. J.V. MAHONEY, V.O.S. RAO, W.E. WALLACE, R.S. CRAIG, N.G. NERESON, Phys. Rev. B9, 154 (1974).
39. M.H. VAN MAAREN, K.H.J. BUSCHOW, H.J. VAN DAAL, Solid State Comm. 9, 1981 (1971).
40. J. PALLEAU, Communication Privée.
41. A.S. EDELSTEIN, .E. MAJEWSKI, T.H. BLEWITT, Dans référence 15, p. 115.
42. M.T. BEAL-MONOD (1980), à paraître.
43. M. RIBAUT, A. BENOIT, J. FLOUQUET, J. PALLEAU, Journal de Physique Lettre 40, 413 (1979).

44. H. LUTSFELD, A. BRINGER, Solid State Comm. 28, 119 (1978).
45. J.C. WHEATLEY , Programm in Low Temp. Phys., volume VI, p. 77 (1970).
46. R.J. TRAINOR, M.B. BRODSKY, H.V. CULBERT, Phys.Rev.Letters 34, 1019 (1975).
47. W. MATTENS, thèse Amsterdam (1980).
48. A. MAIRRY, P. SCOLARIA, J.E. CROW, T. MIHALSIN, J. Appl. Phys. 50, 7572 (1979).







C H A P I T R E   I V

CHALEUR SPECIFIQUE SOUS PRESSION DES COMPOSES DE CERIUM :  
 $CeAl_2$ ,  $CeAl_3$ ,  $Ce_3Al_{11}$  et  $CeIn_3$



## 1 - INTRODUCTION

Les propriétés physiques des composés de terres rares anormales sont très sensibles à l'effet de la pression, c'est le cas en particulier des composés de cérium. De nombreuses études ont déjà été réalisées sous pression, par mesures magnétiques et par expériences de résistivité.

Il nous a semblé souhaitable de compléter ces études par des expériences de chaleur spécifique sous pression. Très peu d'expériences de chaleur spécifique sous pression ont été réalisées. Nous pouvons citer celles faites sur l'uranium  $\alpha$ <sup>(1)</sup>, sur  $V_2O_3$ <sup>(2)</sup> et sur  $SmS$ <sup>(3)</sup>.

Ce petit nombre d'expériences peut s'expliquer à partir des remarques suivantes :

- 1) il est pratiquement impossible de mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon seul, par des méthodes classiques, car celui-ci se trouve dans une enceinte de pression. La chaleur spécifique est donc obtenue par différences, ce qui nécessite des mesures très précises;
- 2) le principe des mesures de chaleur spécifique par des méthodes adiabatiques ne permet pas de réaliser des pressions parfaitement hydrostatiques.

L'amélioration de la précision des mesures par le système d'acquisition de données nous a permis de réaliser des expériences sous pression avec des incertitudes raisonnables à basse température. Cependant, il faut noter que les pressions ne sont pas parfaitement hydrostatiques, ainsi que nous l'avons vu dans le deuxième chapitre. Dans les tableaux de résultats de ce chapitre, nous n'avons pas fait figurer la valeur des températures de Debye, car l'imprécision à haute température étant importante, l'interprétation de leur variation sous pression s'avère pratiquement impossible.

2 - COMPOSE CeAl<sub>2</sub>2.1. Résultats expérimentaux.

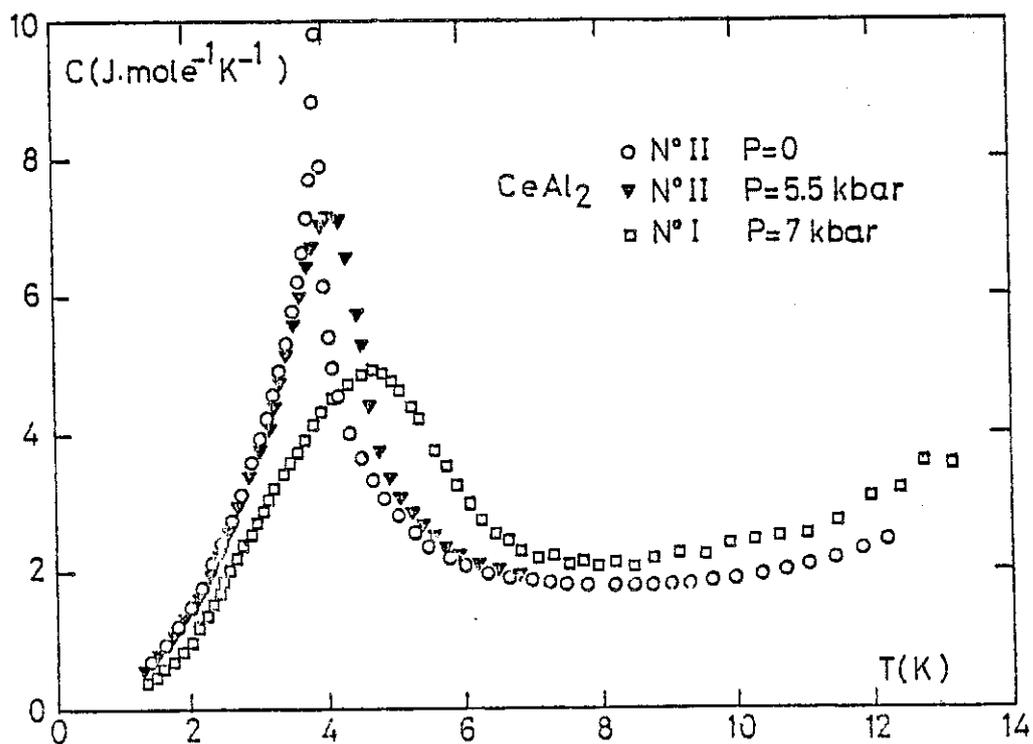
Les deux échantillons de CeAl<sub>2</sub> ont été mesurés sous pression, le n° I avec P = 6 kbar et le n° II sous 5,5 kbar. Sur la figure IV.1, nous avons tracé la chaleur spécifique molaire de l'échantillon n° II à P = 0 et P = 5,5 kbar et celle du n° I à P = 6 kbar. Dans la table IV.1 sont donnés les résultats obtenus pour les 2 composés :

		C <sub>mx</sub> <sup>(1)</sup>	T <sub>N</sub> (K)	γ <sub>BT</sub> <sup>(2)</sup>	γ <sub>HT</sub> <sup>(2)</sup>	$\frac{\Delta T_N}{\Delta P}$ (mK/Kbar)
CeAl <sub>2</sub> n° I	P=0	7,8	3,8	120	150	-
	P=6kbar	5	4,6	110	180	130
CeAl <sub>2</sub> n° II	P=0	9,8	3,85	120	150	-
	P=5,5kbar	7,1	4,03	128	160	33

TABLE IV.1 : Caractéristiques de la chaleur spécifique de CeAl<sub>2</sub> sous pression.

(1) C<sub>mx</sub> en J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

(2) γ<sub>HT</sub> et γ<sub>BT</sub> en mJ.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>



*Figure IV.1 : Chaleur spécifique molaire des échantillons de  $\text{CeAl}_2$  n° I et II sous pression.*

Il faut tout de suite remarquer que les comportements de ces deux échantillons sous pressions sont très différents, en particulier la variation de la température d'ordre est plus importante pour l'échantillon n° I : 130 mK/kbar au lieu de 33 mK/kbar pour l'échantillon n° 2. Comme à pression nulle nous avons déterminé deux termes de chaleur spécifique linéaire en température, l'un à basse température pour  $T < 2$  K, l'autre dans l'état paramagnétique. Dans les deux cas, les points de chaleur spécifique sont tracés, dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ .

Pour le terme  $\gamma$  nous pouvons dire, en regard de  $\gamma_{\text{BT}}$ , qu'il ne varie pratiquement pas avec la pression. Il semble également comme à pression nulle, qu'il ne soit pratiquement pas affecté par la transition magnétique, dans la limite de la précision sur la détermination de  $\gamma_{\text{HT}}$ .

Sur la figure IV.2a, nous avons tracé la variation thermique de l'entropie magnétique en unité  $R \log 2$ , pour les deux échantillons. Leur comportement différent est encore bien visible. Cependant l'entropie sous la transition reste la même, comme le montre la figure IV.2b sur laquelle est tracée l'entropie de l'échantillon n° I dans un diagramme réduit  $T/T_N$ . Ceci indique que dans les deux cas le niveau fondamental reste un doublet, et qu'il n'y a pas de modifications majeures des propriétés magnétiques.

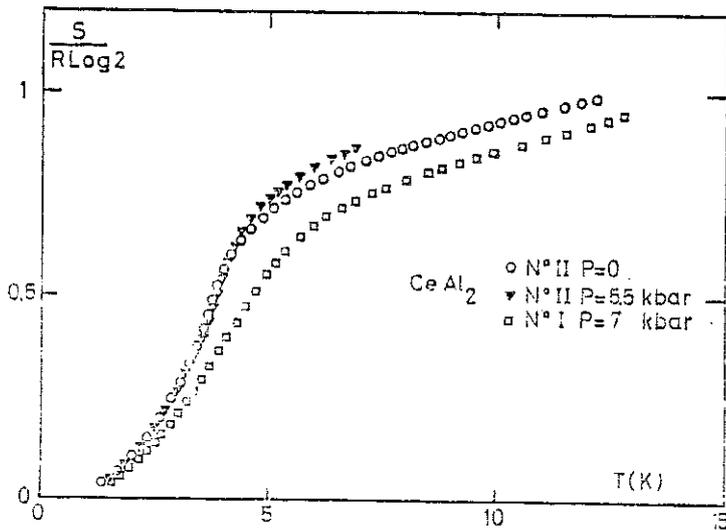
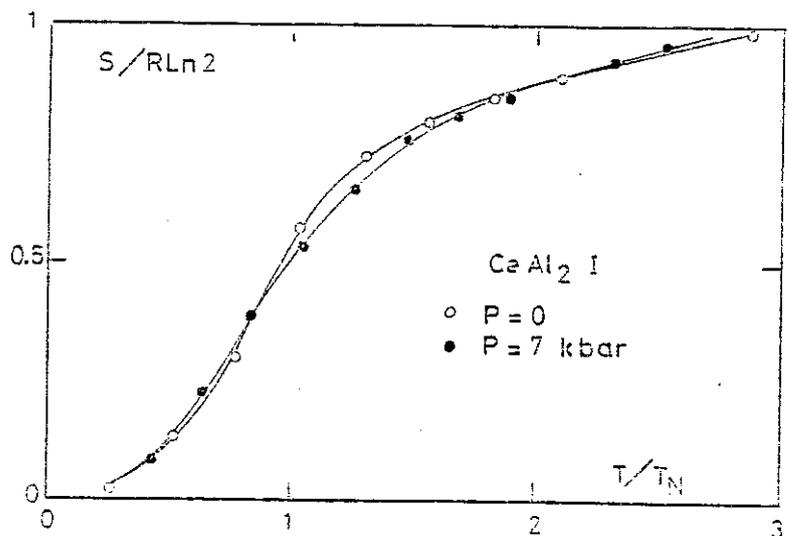


Figure IV.2a : Entropie magnétique de  $CeAl_2$  n° I et II sous pression.

Figure IV.2b : Variation de l'entropie magnétique de  $CeAl_2$  n° I en fonction de  $T/T_N$ .



## 2.2. Analyse des résultats.

Plusieurs expériences sous pressions ont été réalisées avec  $\text{CeAl}_2$  : résistivité<sup>(4)</sup> et susceptibilités<sup>(5)(6)</sup>. Ces expériences montrent essentiellement une diminution de la température de Néel de l'ordre de 50 mK/kbar. Par mesure de chaleur spécifique nous enregistrons une augmentation de la température d'ordre, mais l'augmentation est différente d'un échantillon à l'autre. Nous allons essayer de comprendre cette différence de comportement.

Tout d'abord il faut préciser les conditions dans lesquelles ont été réalisées ces différentes expériences. Seules nos mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins. Les mesures de résistivité sont faites dans une cellule de pression utilisant de l'hélium comme transmetteur donc ayant une pression presque hydrostatique<sup>(4)(7)</sup>. Le transmetteur de pression pour les mesures de susceptibilité est un mélange alcool-pentane<sup>(5)(6)</sup>. La pression obtenue dans de telles cellules est hydrostatique<sup>(8)</sup> à température ambiante, mais lors du refroidissement des défauts de pressions peuvent apparaître au moment où le transmetteur devient solide, les défauts de pression peuvent atteindre 300 bar à 20 kbar<sup>(9)</sup>. Nous avons utilisé du téflon comme transmetteur de pression pour les mesures de chaleur spécifique. Les défauts d'hydrostaticité existant dans nos cellules sont difficiles à chiffrer. Ils seraient d'environ 3 %, d'après l'élargissement de la transition supraconductrice de la pastille d'étain placée dans la chambre de compression.

Il existe dans  $\text{CeAl}_2$  une anomalie du coefficient de dilatation associé à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique<sup>(10)</sup>. La présence de cette anomalie de dilatation peut provoquer dans les cellules de pression une variation de celle-ci, et du fait des frottements un dégagement d'énergie est possible, donc la chaleur spécifique mesurée par méthode adiabatique, peut être faussée. Pour vérifier la présence éventuelle de cette énergie nous sommes partis du fait que ce phénomène est irréversible et donc que le dégagement d'énergie se produit aussi bien au cours d'un échauffement, que d'un refroidissement.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique par une méthode de relaxation thermique. Le détail de ces mesures a été décrit dans le chapitre II et nous avons montré que la différence entre les chaleurs spécifiques obtenues avec un écart de température positif ou négatif était inférieure à 1 % dans toute la gamme de température. L'expérience a été réalisée sur l'échantillon n° II à une pression de 6 kbar . Nous pouvons donc affirmer que les résultats de chaleurs spécifiques sous pression ne sont pas perturbés par des effets irréversibles.

D'autre part, si du fait de l'anomalie de dilatation, la pression varie dans la cellule, la chaleur spécifique mesurée n'est ni celle à pression constante :  $C_p$ , ni à volume constant :  $C_v$ . En fait la valeur déterminée est intermédiaire entre  $C_p$  et  $C_v$ . La différence entre  $C_p$  et  $C_v$  est donnée par la relation :

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 v T}{K}$$

où  $\beta$  est le coefficient de dilatation volumique :  $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$   
et  $K$  la compressibilité :  $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ .

Dans le cas de  $CeAl_2$  l'écart  $C_p - C_v$  est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-2} \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  au voisinage de la transition, ce qui représente moins de 1 % de la chaleur spécifique. Dans la conclusion nous verrons que  $C_p - C_v$  peut être augmenté par la présence d'une phase dite "verre de Fermi".

D'après ces deux constatations, les écarts entre nos résultats et ceux de la littérature ne peuvent pas être expliqués par des considérations expérimentales, autres qu'une mauvaise homogénéité de la pression. Il est possible de trouver une justification dans le fait que  $CeAl_2$  est très sensible aux contraintes. En effet des expériences de diffractions neutroniques réalisées sous contraintes uniaxiales montrent que  $CeAl_2$  possède un comportement assez complexe<sup>(11)</sup>. Plusieurs phases apparaissent et certaines d'entre elles ont des températures d'ordre supérieures à la température de Néel sans contrainte.

Nous avons étudié l'élargissement de l'anomalie de chaleur spécifique avec la pression. Compte tenu de la variation de la température d'ordre l'élargissement des transitions, pour les deux échantillons, est

équivalent à un défaut de pression de  $\pm 10$  kbar, ce qui est incompatible avec la pression qui est de 6 kbar. Nous verrons que pour  $\text{CeIn}_3$  l'élargissement correspond seulement à  $\pm 0,5$  kbar donc une valeur en accord avec les défauts d'hydrostaticité que nous avons évalué.  $\text{CeIn}_3$  est beaucoup moins sensible aux contraintes. De plus l'hydrostaticité étant fonction de la compressibilité, l'homogénéité doit être meilleure dans le cas de  $\text{CeIn}_3$  dont la compressibilité est plus grande que celle de  $\text{CeAl}_2$ .

Cette remarque semble indiquer que les anomalies de chaleur spécifique observées sous pression, ne sont pas dues à la présence d'une seule phase magnétique mais de plusieurs. Ces phases, ayant des températures d'ordre différentes, donnent une anomalie plus large dont la température du maximum ne correspond plus à la température de Néel. Leur apparition est à relier aux défauts d'hydrostaticité existant dans nos cellules.

Le fait que notre étude soit réalisée sur des échantillons polycristallins, peut être une cause des différences observées. En effet, ce type d'échantillon est propice à la présence de contraintes et de défauts internes, qui peuvent influencer les propriétés des échantillons. Le taux de contraintes internes peut être fortement diminué par des traitements thermiques, comme ceux effectués sur l'échantillon n° II. Ceci peut expliquer les comportements différents des deux échantillons avec la pression.

Enfin il faut signaler que la susceptibilité magnétique à  $T = 0$  k, diminue avec la pression<sup>(5)(6)</sup>, et comme le terme linéaire  $\gamma$  reste pratiquement inchangé, le rapport  $\gamma/\chi$  croît donc avec la pression. Ceci montre que le composé se rapproche de la transition magnétique-non magnétique.

### 2.3. Conclusions.

Les points essentiels de l'étude de  $\text{CeAl}_2$  sous pression sont les suivants :

- 1) Le niveau fondamental du cérium reste le doublet  $\Gamma_7$ .

2) La relative stabilité du terme linéaire de chaleur spécifique avec la pression montre que ce composé est loin d'une transition magnétique-non magnétique. CROFT et al. <sup>(12)</sup> ont observé récemment l'existence d'un effondrement du réseau dans  $\text{CeAl}_2$  vers 65 kbar à température ambiante, correspondant sans doute à l'entrée dans un régime de valence intermédiaire. A température nulle la transition de valence intermédiaire prévue, se situerait vers 30 kbar. Nous voyons d'après nos résultats qu'au-dessous de 10 kbar, loin de l'instabilité de valence, aucune modification notable apparaît. C'est là un indice que l'instabilité magnétique est très proche de l'instabilité de valence.

3) La différence entre nos résultats et ceux de la littérature peut être attribuée aux défauts d'hydrostaticité existant dans les cellules. L'importance de l'anisotropie pour le composé  $\text{CeAl}_2$  le rend extrêmement sensible aux effets de contrainte. Nous verrons que ces effets sont beaucoup plus atténués pour  $\text{CeIn}_3$ . Cette considération purement expérimentale, renforce les conclusions, sur les composés de cérium, données au chapitre III.

4) Expérimentalement, les défauts d'hydrostaticité sont plus importants que ce que laisse prévoir l'observation des largeurs des transitions supraconductrices. C'est là un résultat important qui est le fruit d'une confrontation de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus ultérieurement par d'autres méthodes. Dans l'amélioration de nos dispositifs sous pression,  $\text{CeAl}_2$  s'avère être un excellent exemple de référence.

3 - COMPOSE : Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>

3.1. Résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré l'échantillon de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> sous deux pressions différentes : 7,6 kbar et 11,1 kbar . Les courbes de chaleurs spécifiques molaires sont données figure IV.3, et nous résumons, dans la table IV.2, les résultats obtenus.

	T <sub>M<sub>I</sub></sub> (K)	C <sub>M<sub>I</sub></sub> <sup>(1)</sup>	T <sub>M<sub>II</sub></sub> (K)	C <sub>M<sub>II</sub></sub> <sup>(1)</sup>	γ <sub>BT</sub> <sup>(2)</sup>	γ <sub>HT</sub> <sup>(2)</sup>	$\frac{\Delta T_{MT}}{\Delta P}$ (3)
P = 0	3,2 K	15	6,2 K	23	120	140	
P = 7,6 kbar	2,9 K	6,9	6,1 K	17,7	220	180	39
P = 11,1 kbar	2,8 K	6	6,1 K	16,5	260	250	36

TABLE IV.2 : Principales caractéristiques des chaleurs spécifiques de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> sous pressions.

- (1) C<sub>M<sub>I</sub></sub> et C<sub>M<sub>II</sub></sub> exprimées en J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.
- (2) γ<sub>BT</sub> et γ<sub>HT</sub> en mJ.K<sup>-2</sup> par mole de cérium.
- (3)  $\frac{\Delta T_{MT}}{\Delta P}$  en mK.kbar<sup>-1</sup>.

Sur les courbes de chaleurs spécifiques nous constatons que l'anomalie haute température est peu affectée par la pression, la température du maximum ne varie pratiquement pas, et l'amplitude diminue que faiblement. Par contre pour la transition basse température, l'amplitude de l'anomalie est nettement diminuée, tandis que la température d'ordre est plus faible de 0,4 K lorsque la pression appliquée est de 11,1 kbar.

Comme pour CeAl<sub>2</sub> nous avons déterminé une valeur du terme linéaire à basse température et une dans l'état paramagnétique. Ces deux

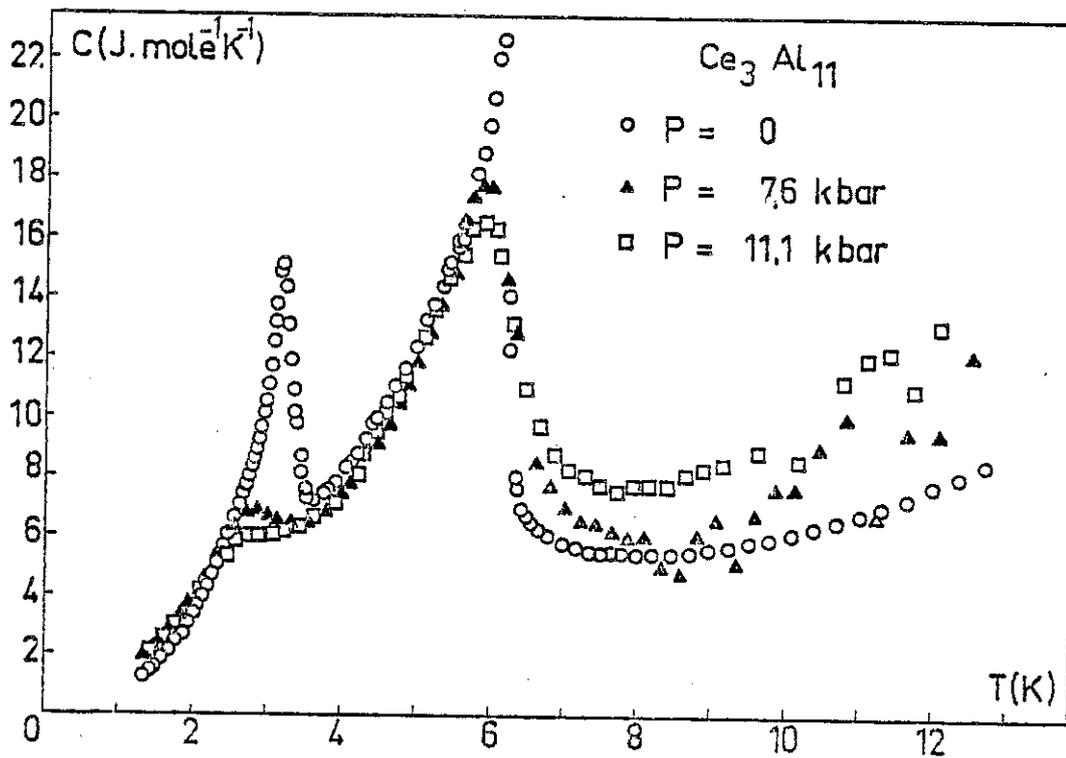


Figure IV.3 : Chaleur spécifique molaire de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  sous pression.

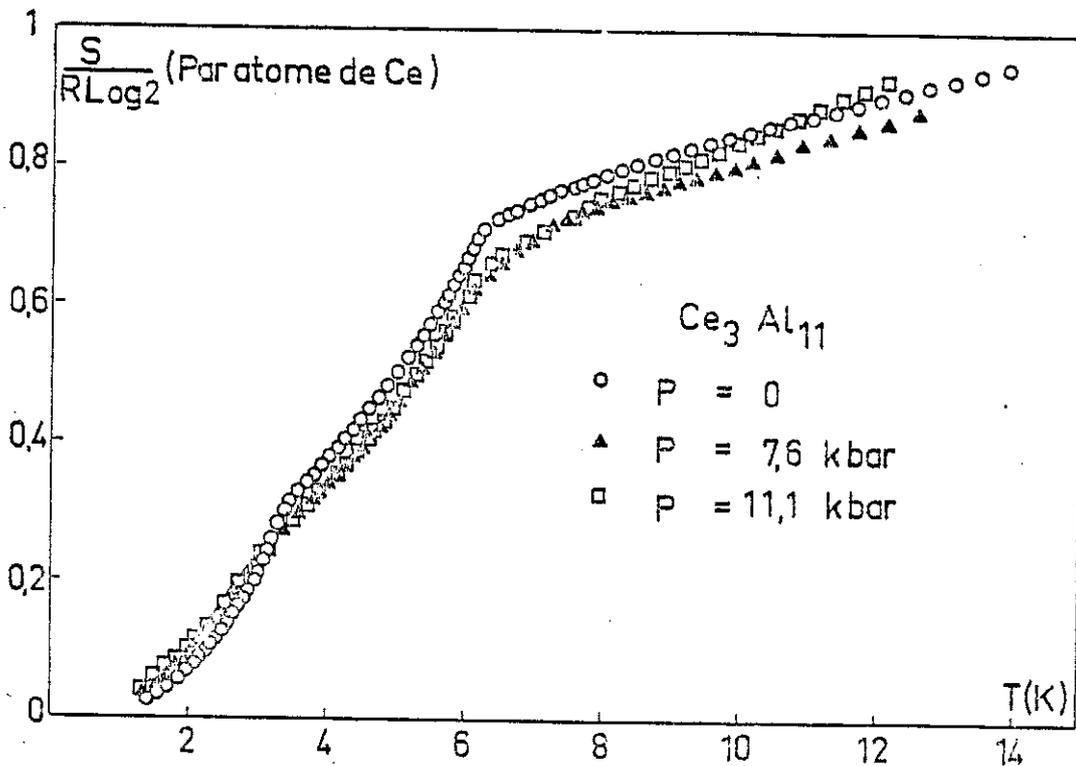


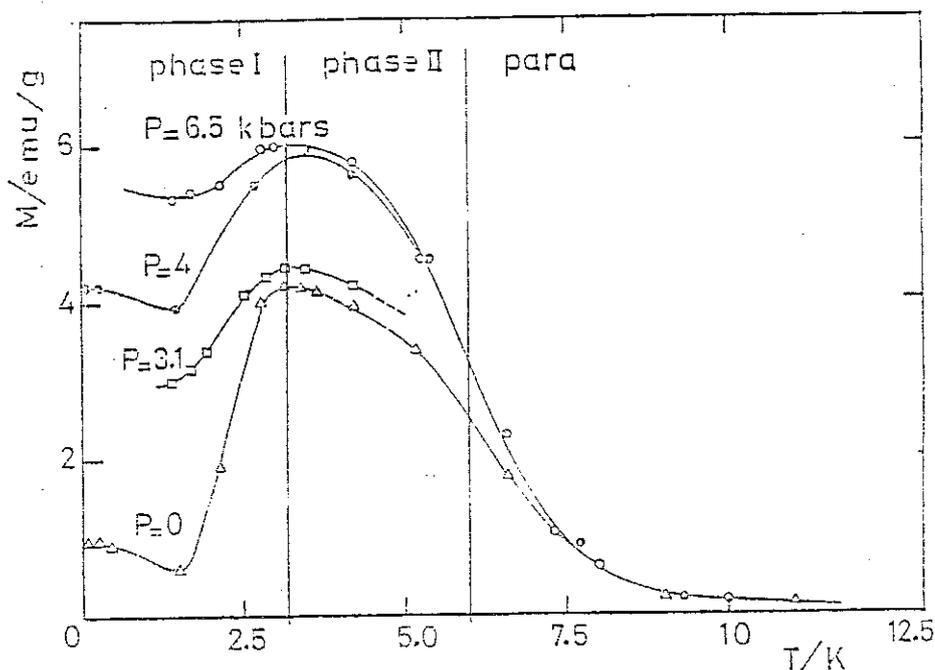
Figure IV.4 : Entropie magnétique de  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  sous pression en unité  $R \text{Log} 2$  par mole de cérium.

valeurs sont sensiblement les mêmes, compte tenu que l'incertitude sur la chaleur spécifique qui est de l'ordre de 25 % au-dessus de 8 K. Ce terme  $\gamma$  augmente lorsque la pression est appliquée.

Nous avons tracé (figure IV.4) l'entropie magnétique de  $Ce_3Al_{11}$  sous pression. L'entropie associée aux transitions n'a pas été notablement modifiée. Donc aucune transformation importante n'est intervenue dans le comportement magnétique du composé et l'état fondamental reste un doublet. La variation d'entropie au passage de la transition basse température est plus faible qu'à pression nulle. Il semble donc que les états énergétiques des deux phases soient très peu différents, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de grosses variations de l'état d'ordre lorsque l'on passe de la phase haute température à la phase basse température.

### 3.2. Analyse des résultats.

Pour analyser ces résultats, il faut rappeler ceux obtenus par G. CHOUTEAU et al. <sup>(13)</sup>, par mesures d'aimantation sous pression (figure IV.5). Ces mesures montrent essentiellement que la transition haute température ne subit pas de transformation notable, tandis que l'aimantation de la phase basse température est fortement augmentée. Il faut noter qu'il persiste une transition vers 3 K.



*Figure IV.5 : Aimantation de  $Ce_3Al_{11}$  sous pression avec un champ magnétique de 1 kOe (référence 13).*

Dans le chapitre III nous avons vu que pour  $Ce_3Al_{11}$  les atomes de cérium occupaient deux sites cristallographiques différents, avec des moments magnétiques eux aussi différents. Pour la phase haute température (II) l'ordre est ferromagnétique à deux sites, à pression nulle. Il semble que sous pression cet ordre reste inchangé, en regard de la chaleur spécifique et des courbes d'aimantation.

Par contre au-dessous de 3 K la phase (I), qui avait un caractère antiferromagnétique, à pression nulle, devient sans doute ferrimagnétique (III) en regard de l'augmentation de l'aimantation avec la pression. Du point de vue énergétique les phases II et III sont assez semblables car une faible variation de l'entropie est enregistrée à la transition.

### 3.3. Conclusion.

L'analyse des résultats obtenus sur  $Ce_3Al_{11}$  sous pression peut se résumer aux points suivants :

- a) Il n'existe pas de changement important de la phase ferromagnétique II (pour  $3 K \leq T \leq 6 K$ ). La température d'ordre ne varie pas avec la pression.
- b) A basse température, la phase antiferromagnétique modulée (I) n'existe plus, elle est remplacée par une phase ferrimagnétique (III).
- c) Le terme linéaire,  $\gamma$ , augmente notablement avec la pression. Cette augmentation est, peut-être, à relier au changement de structure magnétique. En effet une structure de type ferromagnétique est plus sensible à l'instabilité magnétique qu'une structure antiferromagnétique.

Cependant, seule une confrontation ultérieure avec d'autres expériences permettra de définir la part respective à donner aux effets de pression hydrostatique et aux effets de contrainte. Au sujet du changement de structure sous pression de  $Ce_3Al_{11}$  une réponse pourra être donnée par une expérience de diffraction neutronique car la phase antiferromagnétique, basse température, stable à pression nulle, possède une raie très caractéristique à bas angle. Sa disparition éventuelle pourrait être une indication sur l'hydrostaticité de nos cellules de pression.

4 - COMPOSE  $CeIn_3$ 

## 4.1. Résultats expérimentaux.

La chaleur spécifique des deux échantillons, étudiés à pression nulle, a été mesurée sous pression :  $P = 6,5$  kbar pour  $CeIn_3$  n° I et  $P = 7,3$  et  $12$  kbar pour  $CeIn_3$  n° II. Les courbes des chaleurs spécifiques molaires de l'échantillon n° II sont tracées sur la figure IV.6. Sur la table IV.4, nous donnons les caractéristiques des courbes observées :

		$C_{Mx}^{(1)}$	$T_N(K)$	$\gamma_{BT}^{(2)}$	$\gamma_{HT}^{(2)}$	$\frac{\Delta T_N}{\Delta P} (m/kbar)$
$CeIn_3$ I	P=0	15	10	140	140	
	P=6,5	12,5	9,6	320	210	- 71
$CeIn_3$ II	P=0	14,1	9,8	140	170	
	P=7,3	9,3	9,3	320	130	- 69
	P=12	9,3	8,2		290	- 130

TABLE IV.4 : Caractéristiques de la chaleur spécifique du composé  $CeIn_3$  sous pression.

(1)  $C_{Mx}$  en  $J.mole^{-1}.K^{-1}$ .

(2)  $\gamma_{BT}$  et  $\gamma_{HT}$  en  $mJ.mole^{-1}.K^{-2}$ .

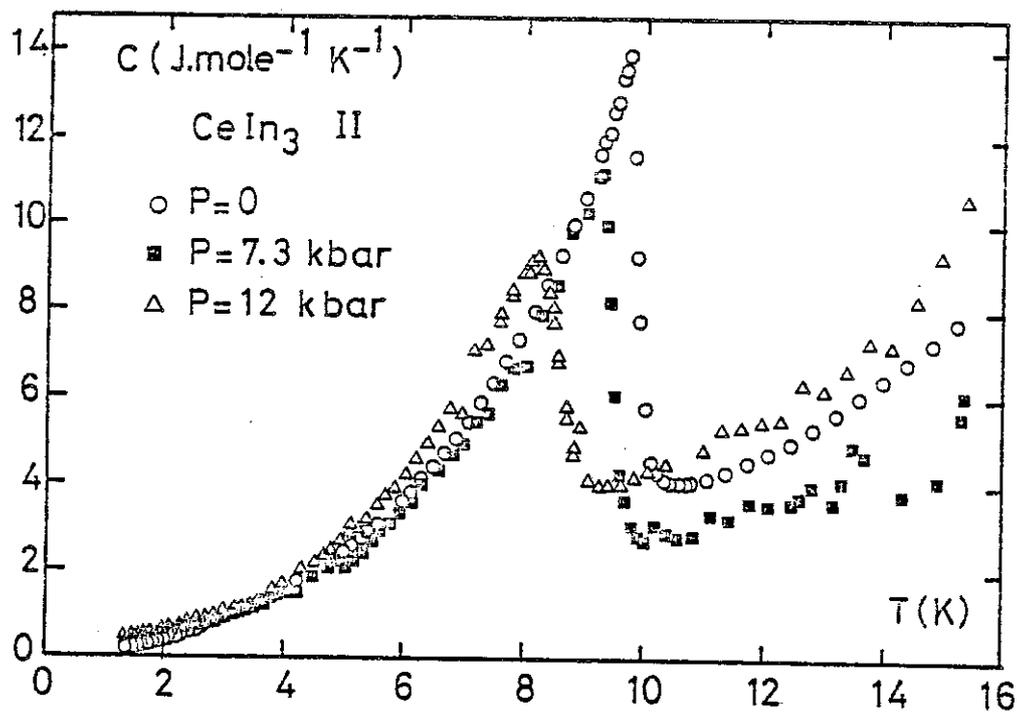


Figure IV.6 : Chaleur spécifique molaire de  $\text{CeIn}_3$  n° II sous pression.

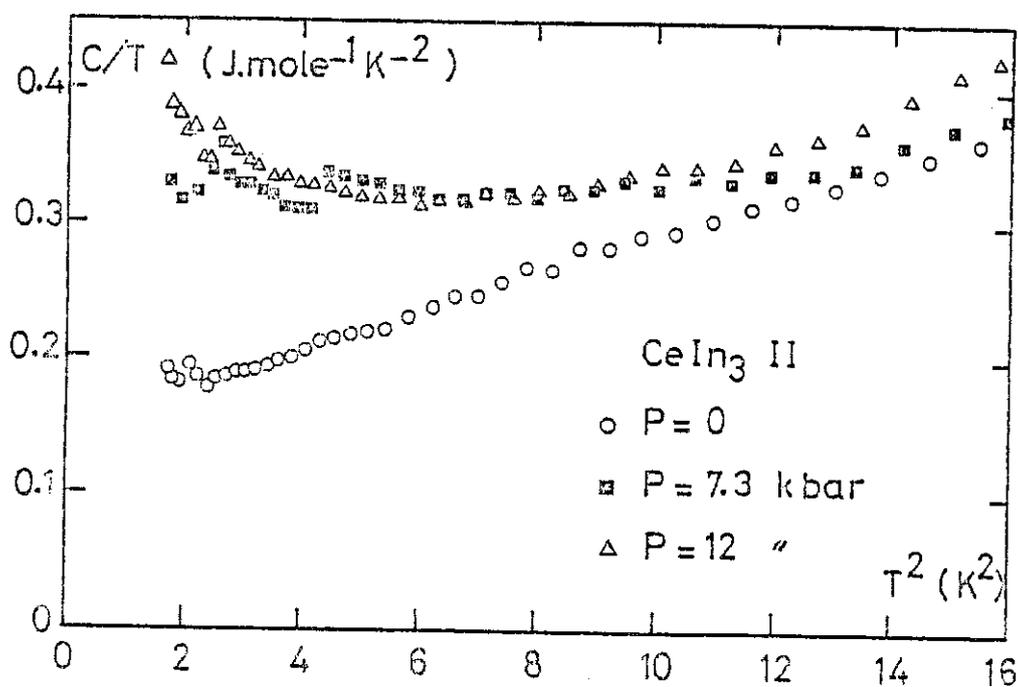
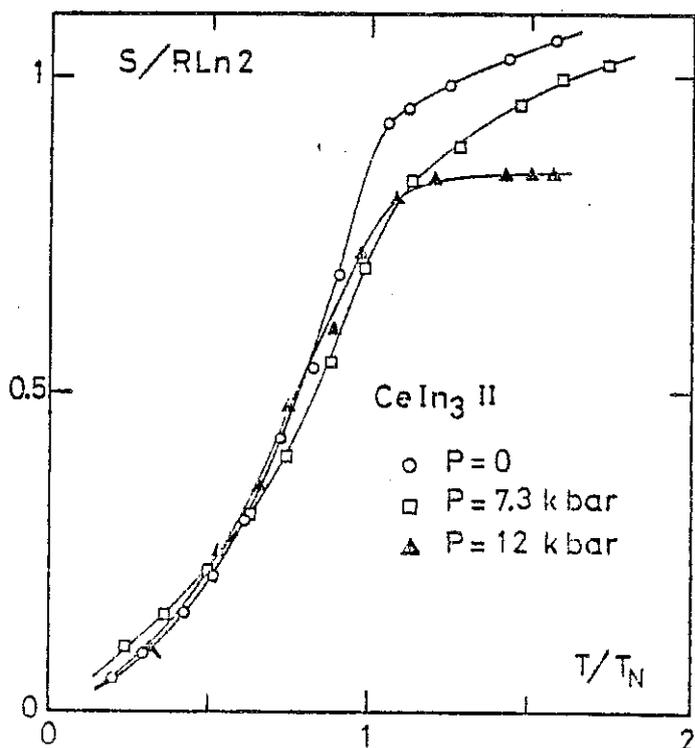


Figure IV.7 : Chaleur spécifique de  $\text{CeIn}_3$  n° II sous pression dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ .

Nous observons une diminution de la température d'ordre lorsque la pression augmente avec  $\frac{dT_N}{dP} \sim -70 \text{ mK/kbar}$  pour les deux échantillons au voisinage de 7 kbar. La décroissance semble s'accélérer lorsque la pression devient plus importante et  $dT_N/dP$  vaut  $-130 \text{ mK/kbar}$  à 12 kbar.

En regardant les valeurs de  $\gamma_{HT}$ , nous pouvons dire que malgré l'incertitude le terme linéaire, défini dans l'état paramagnétique, croît avec la pression. La détermination à basse température est plus délicate. Sur la figure IV.7 nous avons tracé, pour  $T < 4 \text{ K}$ , la chaleur spécifique molaire de  $\text{CeIn}_3$  n° II sous pression dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ . L'analyse de ces courbes montre qu'il est difficile de définir un terme  $\gamma_{BT}$  sous pression. A 7 kbar une valeur de  $320 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$  peut être encore définie, par contre lorsque la pression est de 12 kbar il n'est plus possible de trouver une valeur pour le terme  $\gamma_{BT}$ . Aucune partie linéaire n'apparaît sur cette courbe. La variation de  $\frac{C}{T}$  en fonction de la température ressemble à celle que l'on obtient avec  $\text{CeAl}_3$  à pression nulle. Il faut noter que le même comportement est obtenu avec les deux échantillons, à une pression voisine de 7 kbar.

Comme pour les autres composés nous avons calculé l'entropie magnétique sous pression de  $\text{CeIn}_3$ . Les courbes obtenues pour l'échantillon n° II sont tracées sur la figure IV. 8 en unité de  $R \log 2$  dans un diagramme réduit en  $T/T_N$ . Le point important est que l'entropie sous la transition est pratiquement indépendante de la pression, donc le niveau fondamental reste le doublet  $\Gamma_7$ .



*Figure IV.8 : Entropie magnétique, en unité  $R \text{ Log } 2$ , de  $\text{CeIn}_3$  n° II sous pression dans un diagramme réduit  $T/T_N$ .*

#### 4.2. Analyse des résultats.

Il existe peu d'expériences réalisées sous pression avec  $\text{CeIn}_3$ , aussi il sera assez difficile de comparer nos résultats.

##### 4.2.a. Variation de la température d'ordre :

Pour comparer la variation de la température d'ordre avec la pression nous pouvons prendre les mesures d'aimantation de L.F. DELONG et al. (15). Ces mesures ont été faites à 0,75 kbar et 1,75 kbar. Pour ces pressions, aux erreurs de mesures près, ces auteurs ne voient pratiquement pas de déplacement de la température d'ordre, ils donnent le résultat :

$$\frac{dT_N}{dP} \sim 0 \pm 30 \text{ mK/kbar}$$

Ce résultat confirme la dépendance avec la pression du terme  $dT_N/dP$ .

4.2.b. Anomalie de chaleur spécifique :

Nous avons mentionné dans le paragraphe 2.2., de ce chapitre, que l'élargissement des anomalies de chaleur spécifique était très différent pour les composés  $CeAl_2$  et  $CeIn_3$ . En tenant compte des valeurs de  $dT_N/dP$ , définies expérimentalement, nous avons déterminé que l'élargissement des transitions pouvait être dû à un défaut d'hydrostaticité de l'ordre de 0,5 kbar dans le cas de  $CeIn_3$ . Cette valeur étant en accord avec l'estimation des défauts de pression dans les cellules, il apparaît que  $CeIn_3$  est beaucoup moins sensible aux effets de contraintes que  $CeAl_2$ .

Nous pouvons signaler également que du fait de la plus grande valeur de la compressibilité de  $CeIn_3$  par rapport à celle de  $CeAl_2$  la pression doit être plus hydrostatique dans le cas de  $CeIn_3$ .

4.2.c. Terme de basse température :

Dans le cas où l'anisotropie est faible, ce qui est vraisemblablement le cas de  $CeIn_3$ , la contribution à la chaleur spécifique des ondes de spin varie en  $(\frac{1}{T_N})^3$  (16) (17). Nous pouvons ainsi déterminer leur contribution sous pression à partir de celle à pression nulle et de la valeur de la température d'ordre sous pression. Pour l'échantillon n° II nous obtenons les résultats suivants pour la contribution (A) des ondes de spin :

P(kbar )	0	7,3	12
A(mJ.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-4</sup> )	11	12,9	18,8

En retranchant ces contributions, ainsi définies, des valeurs expérimentales, nous pouvons espérer déterminer l'évolution thermique du terme de fluctuation de spin. Il est évident que cette détermination donnera des résultats valables si les processus sont indépendants et

si le régime à pression nulle est décrit principalement par un modèle d'onde de spin. Les courbes obtenues dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T)$  pour  $\text{CeIn}_3$  n° II sont données figure IV.9. Le point essentiel est que pour  $T > 4$  K les valeurs de  $\frac{C - (A + \beta)T^3}{T}$  obtenues sont inférieures à celles définies dans l'état paramagnétique. Ceci semble indiquer que le terme en  $T^3$  est la somme d'une contribution des ondes de spin et d'une contribution des fluctuations magnétiques dues à la proximité de la transition magnétique-non magnétique.

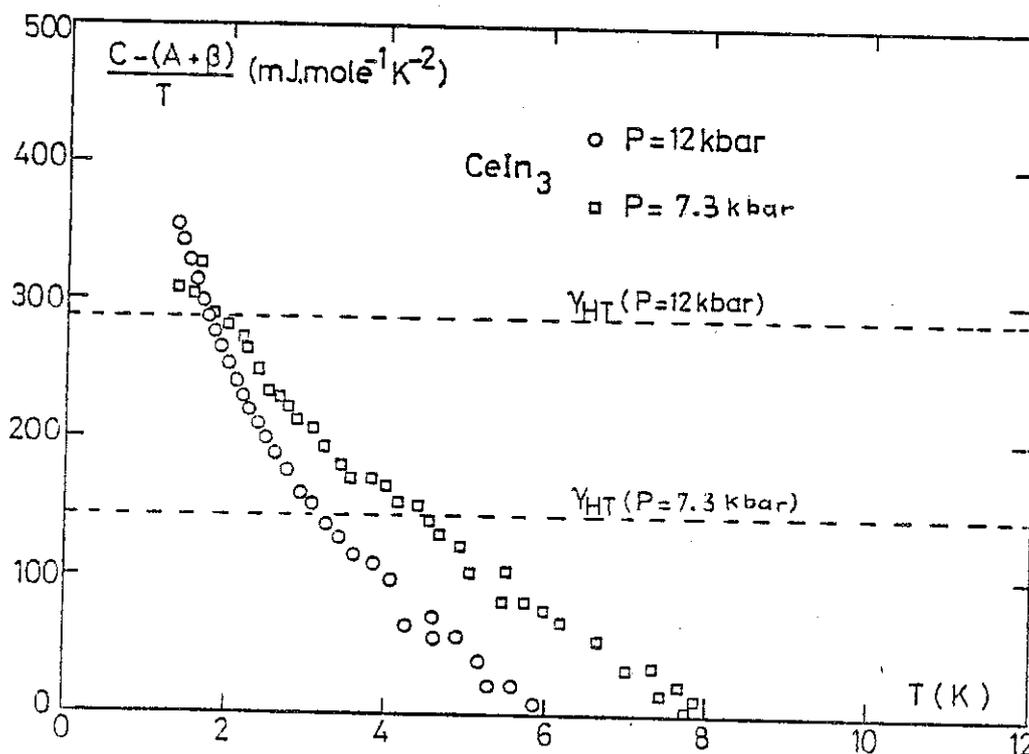


Figure IV.9 : Courbes  $[C - (A + \beta)T^3] \cdot \frac{1}{T} = f(T)$  pour  $\text{CeIn}_3$  n° II sous pression. Les droites horizontales indiquent la valeur du terme  $\gamma$  défini dans l'état paramagnétique.

La remontée, à la basse température, du terme linéaire d'origine fluctuation de spin indique que le composé se rapproche de la transition magnétique-non magnétique, en accord avec les prévisions d'HASEGAWA<sup>(14)</sup> mentionnées au premier chapitre.

#### 4.3. Conclusion.

Le point important qui ressort de l'étude de  $\text{CeIn}_3$  sous pression est que le terme de fluctuation de spin augmente fortement avec la pression, en accord avec la proximité de la transition magnétique-non magnétique. Sa variation thermique, à basse température, et sous pression élevée ressemble à celle obtenue avec le composé  $\text{CeAl}_3$  à pression nulle. L'idée encore controversée que, dans un antiferromagnétique itinérant, le rapport  $C/T$  semble pouvoir décroître avec la température apparaît plausible.

5 - COMPOSE CeAl<sub>3</sub>

Pour CeAl<sub>3</sub> nous avons mesuré la chaleur spécifique de l'échantillon n° I sous une pression de 7 kbar . La chaleur spécifique molaire, sans correction, est donnée figure IV.10. En accord avec la présence d'une phase parasite de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> une anomalie est observée vers 6 K, et une vers 3 K. Cette dernière est fortement diminuée par rapport à la courbe à pression nulle, comme pour Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>. Nous avons corrigé cette chaleur spécifique d'une quantité correspondant à 12 % de Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>, comme il a été fait pour les résultats à P = 0. La courbe obtenue est pratiquement lisse, elle est donnée figure IV.11.

Le terme linéaire que nous pouvons définir à haute température (T > 10 K) vaut  $\gamma_{HT} = 390 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (figure IV.12), c'est-à-dire, légèrement plus grand, compte tenu de la précision, que pour P = 0. Le fait important, au regard de ces courbes, est le comportement différent à basse température (encart de la figure IV.12). Il n'existe pas la remontée de la courbe  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  que l'on avait à pression nulle. Nous pouvons définir un terme  $\gamma$  qui est de l'ordre de  $700 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . La pression produit donc une diminution notable du terme linéaire à basse température.

La diminution de la chaleur spécifique à basse température se traduit également par une entropie plus faible sous pression (fig. IV.13). La valeur R Log 2 est atteinte vers 12 K.

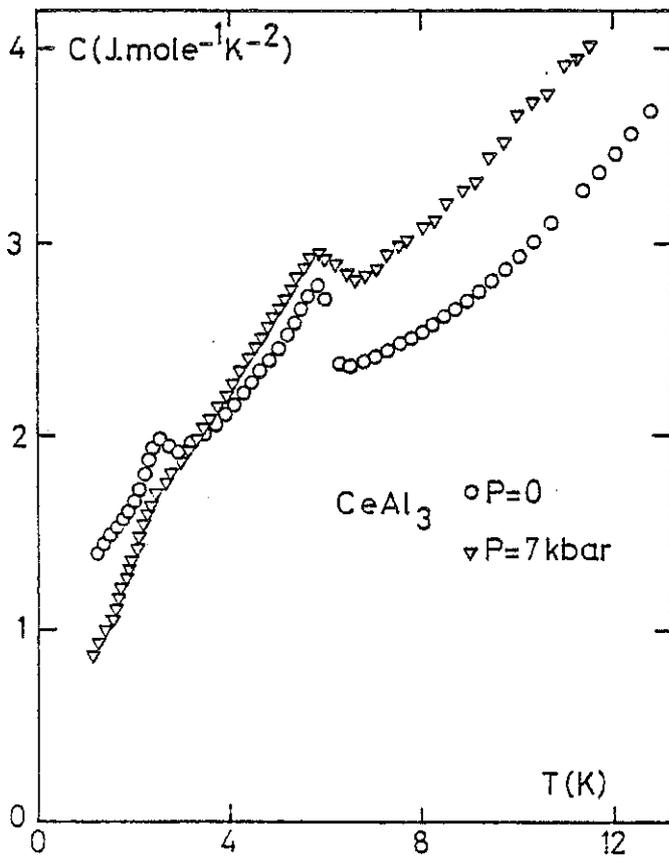


Figure IV.10 : Chaleur spécifique molaire, sans correction, de  $\text{CeAl}_3$  sous pression.

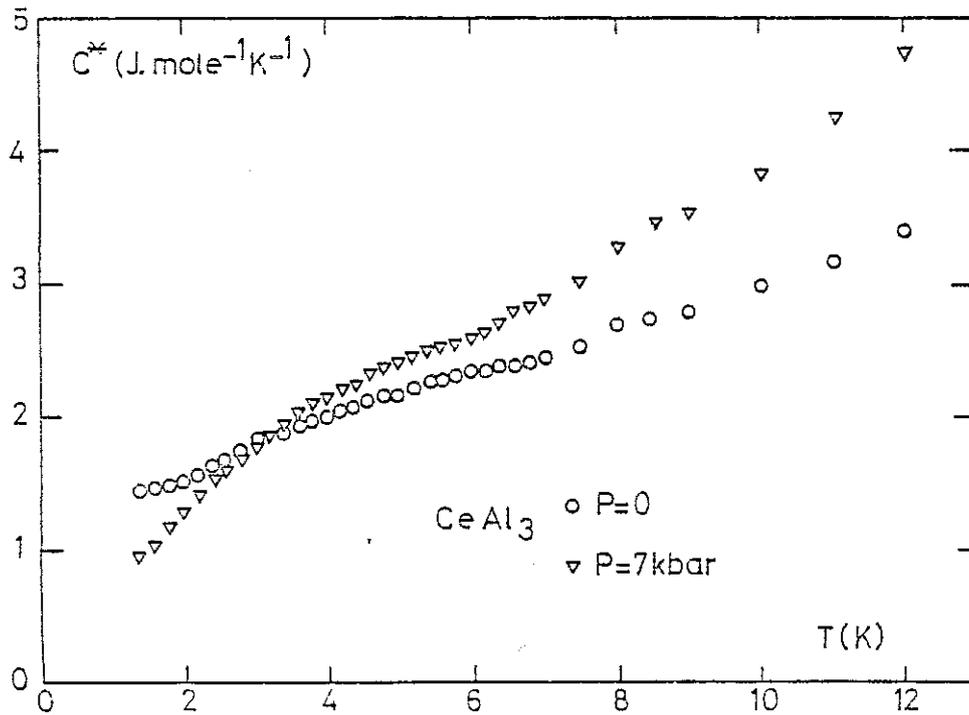


Figure IV.11 : Chaleur spécifique corrigée de  $\text{CeAl}_3$  sous pression.

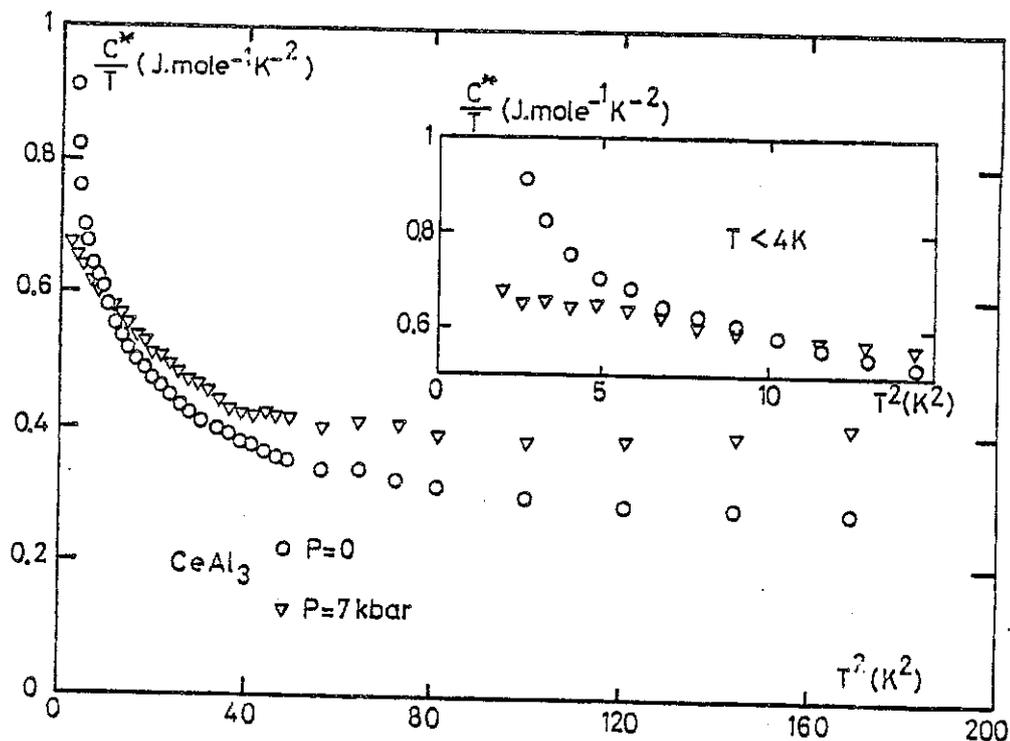


Figure IV.12 : Chaleur spécifique corrigée ( $C^*$ ) de  $\text{CeAl}_3$  sous pression dans un diagramme  $C/T = f(T^2)$  pour  $T < 14 \text{ K}$ . En encart détail de la courbe pour  $T < 4 \text{ K}$ .

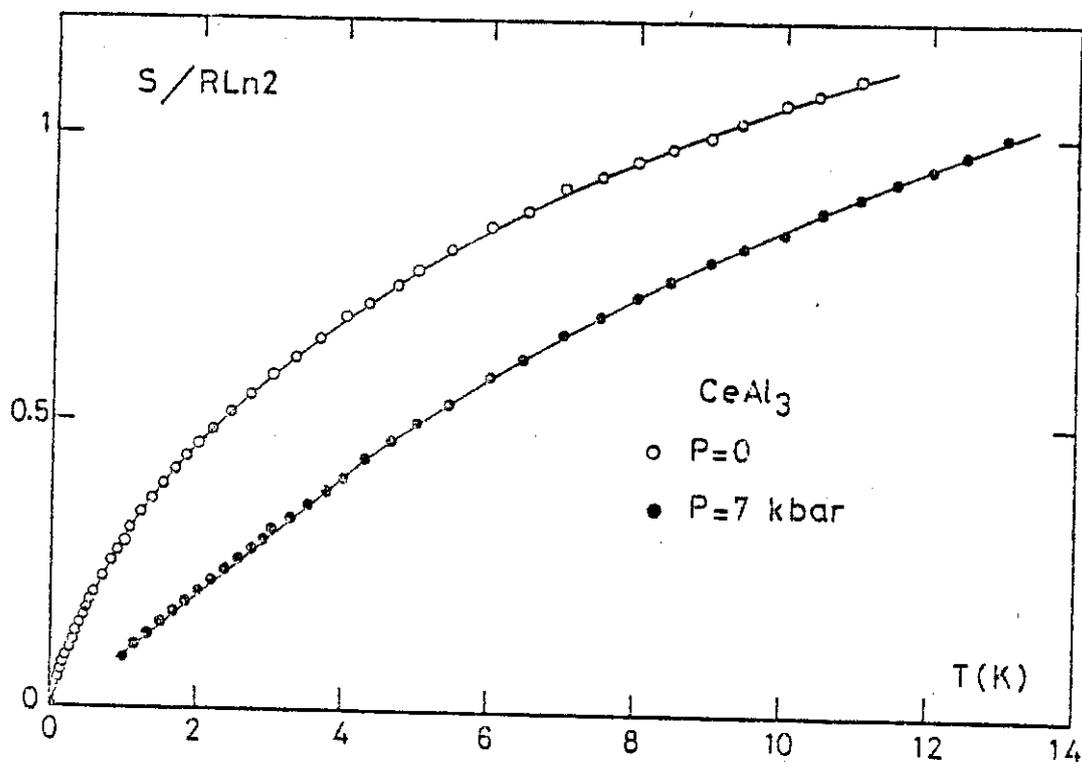


Figure IV.13 : Entropie magnétique de  $\text{CeAl}_3$  sous pression.

## 6 - INTERPRETATION DES VARIATIONS OBSERVEES SOUS PRESSION

### 6.1. Composés ordonnés.

Sous pression le composé  $CeAl_2$  présente un comportement très analogue à celui observé à  $P = 0$ , si ce n'est le caractère, remarqué ici comme effet parasite, de l'influence des contraintes.

Le composé  $CeIn_3$  présente des variations beaucoup plus remarquables : on notera bien sûr la forte augmentation du terme  $\gamma$  sous pression, et la difficulté de décomposer la chaleur spécifique en un terme linéaire en température et un terme en  $T^3$ . Cette forte variation de  $\gamma$  sous pression est en accord avec l'idée déjà mentionnée que  $CeIn_3$  se trouve à proximité de la transition magnétique-non magnétique. En appliquant la pression on se rapproche de cette transition, en accord soit avec le modèle simple de BENOIT et al. <sup>(18)</sup>, soit avec une extrapolation du comportement connu pour les antiferromagnétiques itinérants (voir chapitre I) proches de l'instabilité magnétique.

Si nous nous référons aux cas connus pour l'effet Kondo à une impureté de cérium, nous devons remarquer que sans exception, l'observation expérimentale montre une augmentation de  $T_K$  sous pression, donc corolairement une diminution de  $\gamma$ . Nous avons mentionné pour  $CeAl_2$  et  $CeIn_3$  une apparente augmentation du terme  $\gamma_{HT}$ . Il ne semble donc pas que nous puissions ici effectuer une extrapolation directe des expériences réalisées dans les alliages dilués. Ce point est à rapprocher de la discussion que nous aurons dans la conclusion.

Pour discuter l'effet de la pression sur le composé  $Ce_3Al_{11}$ , il faudrait pouvoir tenir compte de la forte anisotropie du composé qui n'est actuellement pas connue. Des expériences sur monocristaux doivent nous permettre dans le futur de mieux situer le cas de  $Ce_3Al_{11}$  et notamment de définir la dimensionalité du composé. Nous pouvons remarquer ici que l'introduction de ce paramètre d'anisotropie rend plus incertaine la définition de  $\gamma_{BT}$ , dans la mesure où il est défini dans une gamme de température étroite. Le prolongement des mesures à très basse température lèvera dans le futur toute ambiguïté.

Il faut noter que le changement de structure observé est peut-être à relier à la proximité de l'instabilité magnétique. Une structure ferromagnétique est, en effet, plus sensible à cette proximité qu'une structure antiferromagnétique.

### 6.2. Composé non ordonné CeAl<sub>3</sub>.

Les mesures de chaleur spécifique sous une pression de 6 kbars, montrent qu'à basse température la diminution de C/T, lorsque T augmente, est plus faible qu'à pression nulle. En terme de fluctuation magnétique, ceci indique que sous pression le composé CeAl<sub>3</sub> s'éloigne de la transition magnétique-non magnétique.

Cependant il faut souligner que d'après les résultats obtenus sous pression par G. CHOUTEAU<sup>(19)</sup> avec des mesures d'aimantation, le rapport  $\gamma/\chi$  reste pratiquement constant. De plus, M. RIBAUT et al.<sup>(20)</sup> ont observé, par dilatation thermique une forte augmentation initiale du terme  $\gamma$  sous pression :

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_{P=0} = + 700 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

Nous proposerons, dans la conclusion, que CeAl<sub>3</sub> passe d'un régime d'instabilité magnétique à un régime d'instabilité de localisation de l'électron 4f.

Une étude détaillée sous pression et à très basse température devrait permettre d'observer la transition entre la situation  $\frac{\partial \gamma}{\partial P} > 0$  et  $\frac{\partial \gamma}{\partial P} < 0$ .

## 7 - CONCLUSIONS

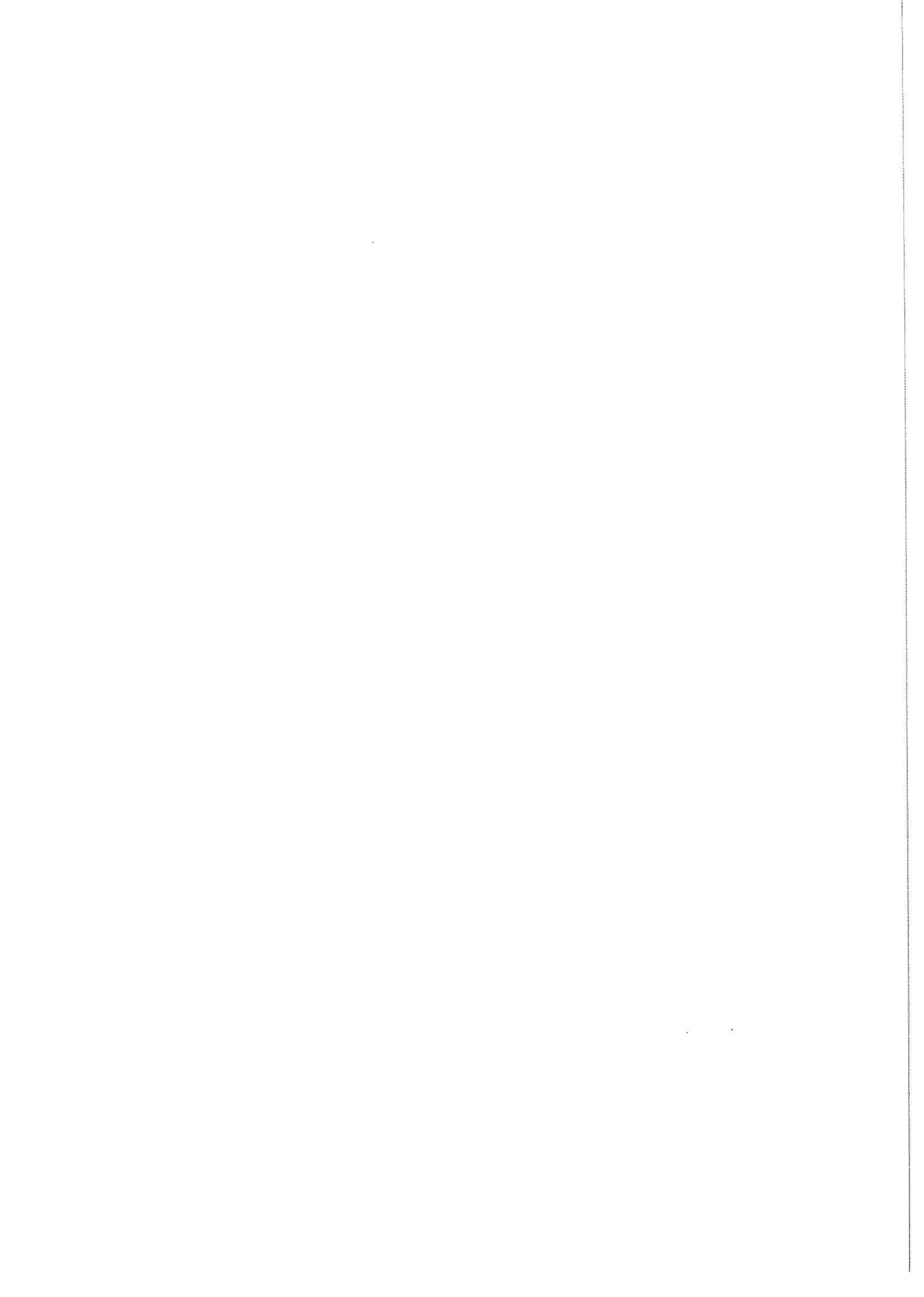
Des effets spectaculaires ont été obtenus sous pression. Leur interprétation est rendue difficile par l'importance que peut présenter des facteurs parasites, comme ceux de la non hydrostaticité de la pression, dans ces composés extrêmement sensibles aux effets d'anisotropie.

La difficulté supplémentaire liée à la gamme restreinte de température explorée, au-dessous de  $T_N$ , sera prochainement levée par le prolongement des expériences à plus basse température.

R E F E R E N C E S

---

1. G.M. BADER, N.E. PHILLIPS, D.B. McWHAN, Phys. Rev. B7, 4686 (1973).
2. C. JAMES, N.E. PHILLIPS, T.S. SMITH, Phys. Rev. Lett. 17, 694 (1966).
3. D.B. McWHAN, J.P. REMEIKA, S.D. BADER, B.B. TRIPLETT, N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. B7, 3079 (1973).
4. M. NICOLAS-FRANCILLON, A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT, D. JEROME, B. COUBLIN, Solid State Comm. 11, 845 (1972).
5. B. BARBARA, M. CYROT, C. LACROIX-LYON-CAEN, M.F. ROSSIGNOL, J. Physique 40, 340 (1979).
6. M.C. CROFT, R.P. GUERTIN, L.C. KUPFERBERG, R.D. PARKS, Phys. Rev. B20, 2073 (1979).
7. G. MALFAIT, D. JEROME, Revue de Physique Appliquée 4, 467 (1969).
8. R.P. GUERTIN, S. FONER, Rev. Scien. Instrum. 45, 863 (1974).
9. VETTER, Communication Privée.
10. E. WALKER, H.G. PURWINS, M. LANDCLT, F. HULLINGER, J. Less Comm. Metals 33, 203 (1973).
11. M.F. ROSSIGNOL, Communication Privée.
12. M.C. CROFT, A. JAYARAMAN, Solid State Comm. 29, 9 (1979).
13. G. CHOUTEAU, J. PALLEAU, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 311 (1980).
14. H. HASEGAWA, J. Phys. Soc. Japan 38, 107 (1975).
15. L.F. DELONG, R.P. GUERTIN, S. FONER, Solid State Comm. (1979).
16. J.V. KRANENDOUK, J.H. VAN VLECK, Rev. Modern Phys. 30, 1 (1958).
17. A.I. AKHEIZER, W.G. BAR'YAKHTAR, S.U. PELET MINSKII, Low Temp. Phys. Volume 1 (1968).
18. A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT, F. FLOUQUET, G. CHOUTEAU, R. TOURNIER, Journal de Physique Lettres 39, 14 (1978).
19. G. CHOUTEAU, Communication Privée.
20. M. RIBAUT, A. BENOIT, J. FLOUQUET, J. PALLEAU, Journal de Physique Lettres 40, 413 (1979).





CHAPITRE V

MONOCHALCOGENURE DE THULIUM :  $TmSe$



## 1 - INTRODUCTION

Parmi les systèmes qui présentent une instabilité de valence, TmSe tient une place privilégiée par le fait qu'il reste magnétique à basse température.

BUCHER et al.<sup>(1)</sup> en 1975 ont montré par des mesures magnétiques et de chaleur spécifique, que TmSe était ordonné à basse température et que la valence du thulium n'était pas entière. Elle était estimée à 2,47 à partir de la constante de Curie au-dessus de 50 K.

Dès lors de nombreuses études ont été entreprises et un premier bilan a été dressé au cours de la Conférence de Rochester en 1976<sup>(2)</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord résumer les principales propriétés de TmSe, puis interpréter les résultats des mesures de la chaleur spécifique réalisées sous champ magnétique.

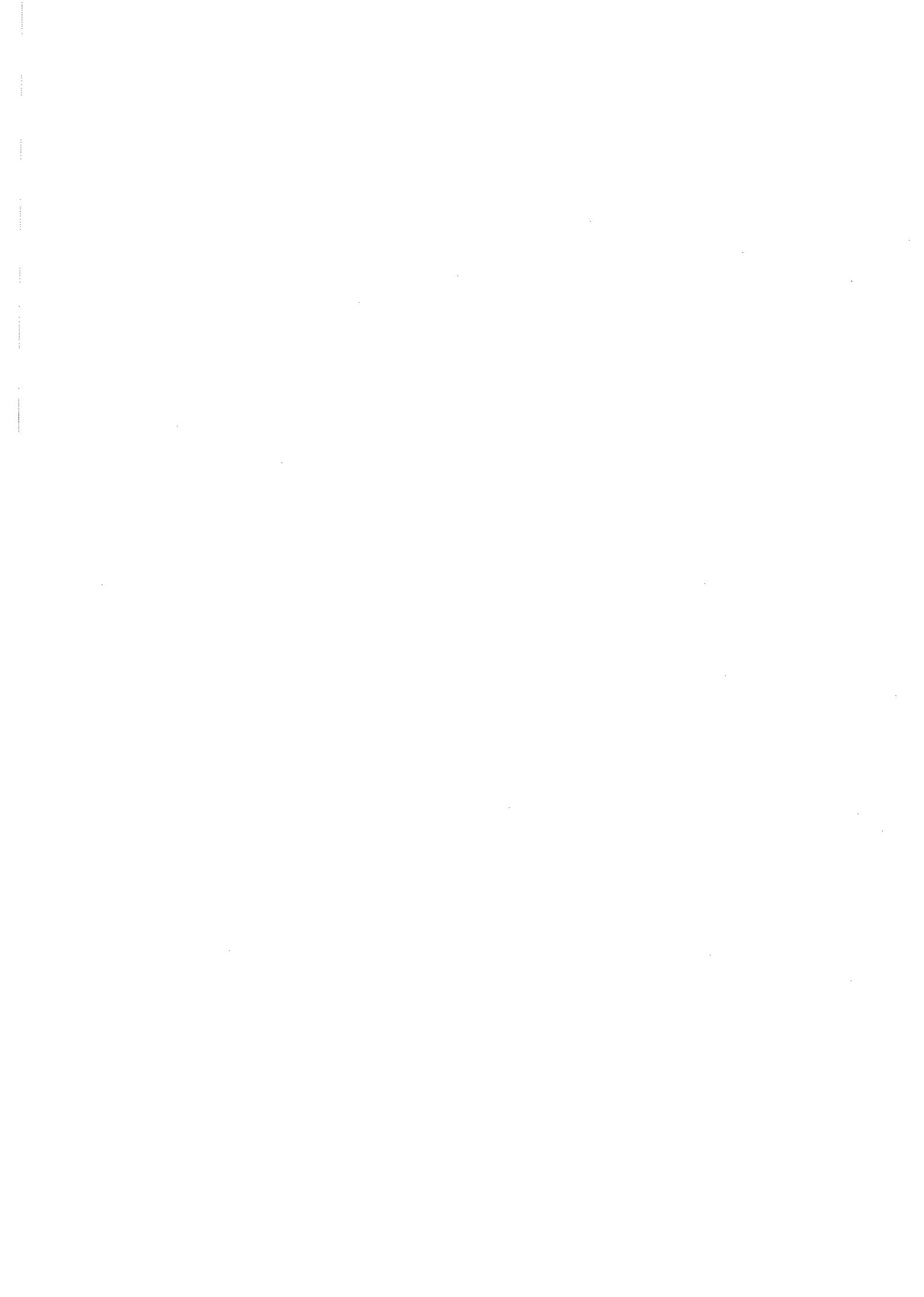
## 2 - PROPRIETES DE TmSe

Il est maintenant bien établi que les propriétés de TmSe sont étroitement liées à la stoechiométrie du composé. HOLTZBERG et al.<sup>(3)</sup> donnent en effet une gamme de la composition, de  $Tm_xSe$ , avec  $0,79 \leq x \leq 1$ .

### 2.1. Paramètre de maille - estimation de la valence.

Le composé TmSe cristallise dans une structure cubique du type NaCl. Le paramètre de réseau  $a_0$  varie suivant les écarts à la stoechiométrie, cette variation de  $a_0$  en fonction de la composition  $x$  est montrée fig. V.1<sup>(3)</sup>. Ce paramètre varie de  $a_0 = 5,63 \text{ \AA}$  pour un échantillon ayant un large excès de Sélénium ( $x = 0,8$ ) à  $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$  pour un échantillon proche de la stoechiométrie ( $x = 1$ ).

Les valeurs extrapolées des constantes de réseau pour des composés fictifs de  $Tm^{3+}Se$  et  $Tm^{2+}Se$  sont respectivement (O. PENA<sup>(4)</sup>).



$$a_o^{3+} = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$a_o^{2+} = 5,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Par interpolation linéaire entre ces valeurs la valence de TmSe peut être estimée. L'application de la loi de Vegard conduit à une valence de 2,75 pour le composé ayant un paramètre de réseau de 5,712 Å. Comme les systèmes ayant une instabilité de valence présentent une compressibilité qui dépend de la configuration électronique de l'ion terre rare (A. JAYARAMAN et al.<sup>(5)</sup>), (Il existe un facteur trois entre les compressibilités de Tm<sub>1,0</sub>Se et Tm<sub>0,98</sub>Se) (B. BATLOG et al.<sup>(6)</sup>), l'utilisation de la relation linéaire de Vegard pour calculer la valence de TmSe est sujette à caution. Le fait important est que la valence apparait intermédiaire.

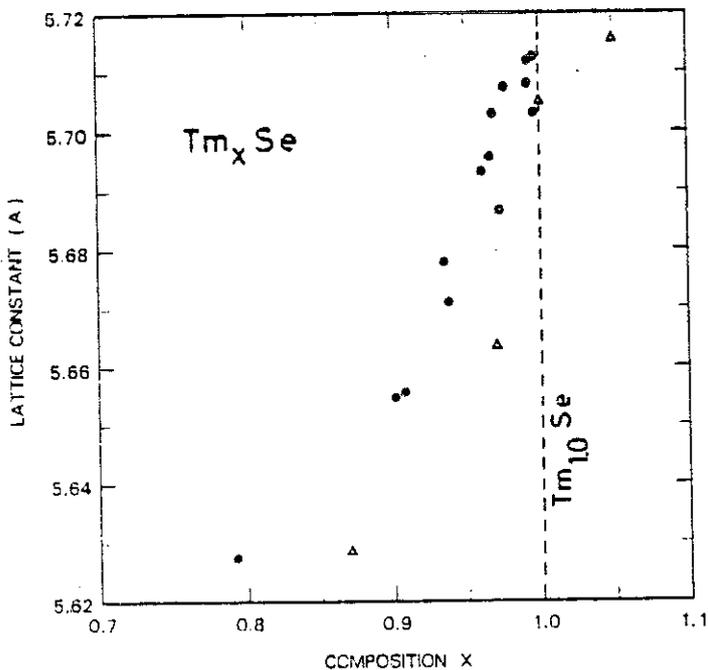


Figure V.1 : Paramètre de maille  $a_o$  en fonction de la composition  $x$  pour  $Tm_x Se$ . La droite verticale correspond au composé  $TmSe$  (d'après la référence 3).

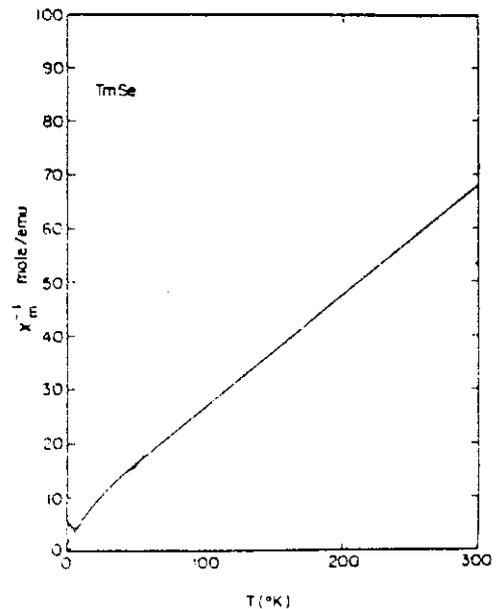


Figure V.2 : Inverse de la susceptibilité magnétique de TmSe (d'après la référence 1).

2.2. Propriétés magnétiques : susceptibilité et aimantation.

La première mesure réalisée par BUCHER et al. <sup>(1)</sup> (fig. V.2) montre que la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 50 K avec un  $\theta$  paramagnétique de l'ordre de 30 K. Le moment effectif est de l'ordre de  $6,4 \mu_B$  à 300 K. Cette valeur est différente des valeurs théoriques pour les ions libres :  $Tm^{3+}$ ,  $^3H_6 (\mu_{eff}^{3+} = 7,56 \mu_B)$  et  $Tm^{2+}$ ,  $^2F_{7/2} (\mu_{eff}^{2+} = 4,52 \mu_B)$ .

Si le carré du moment effectif est analysé comme étant la moyenne des carrés des moments effectifs des deux états de valence :

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

une valence de 2,53 peut être définie pour le composé de la réf. (1), soit une valeur inférieure à celle déduite de la loi de Vegard.

A basse température, la susceptibilité présente une anomalie vers  $T_N = 3,5 K$  <sup>(4)</sup> (fig. V.3). Cette température  $T_N$  correspond à l'apparition d'un ordre magnétique. Cet ordre, qui se traduit par une anomalie de chaleur spécifique <sup>(1)</sup> (fig. V.4) est un ordre antiferromagnétique comme le montrent les expériences de diffraction neutronique <sup>(7)</sup>.

Sur la fig. V.5, nous donnons la courbe d'aimantation d'un composé proche de la stoechiométrie d'après la réf. (4). L'allure de cette courbe indique la présence d'une transition analogue à une transition métamagnétique avec un champ critique de l'ordre de 5 kOe.

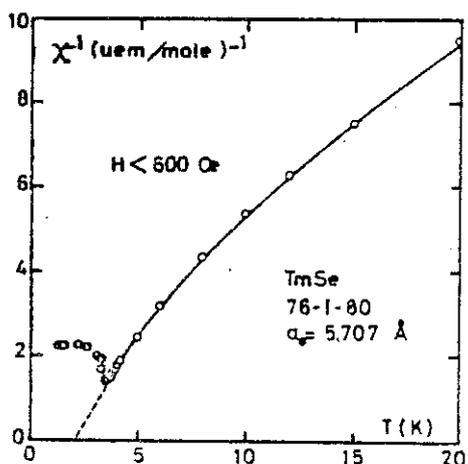


Figure V.3 : Inverse de la susceptibilité magnétique de TmSe à basse température (d'après la référence 4).

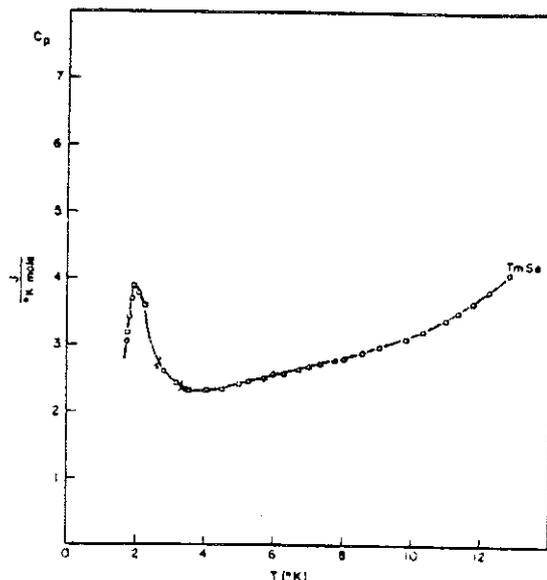


Figure V.4 : Chaleur spécifique de TmSe (d'après la référence 1).

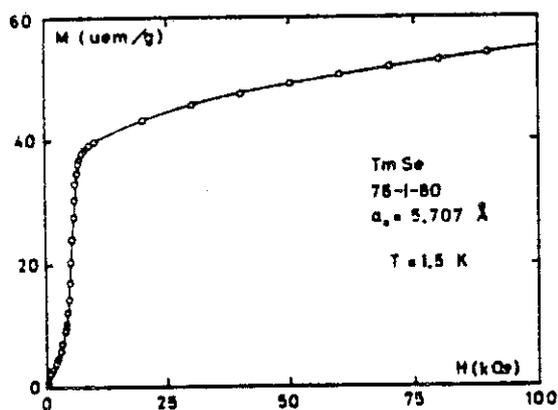


Figure V.5 : Courbe d'aimantation typique de TmSe pour  $T < T_N$  (d'après la référence 4).

### 2.3. Propriétés de transport.

La résistivité de TmSe vaut environ  $200 \mu\Omega\text{cm}$  à 300 K, ce qui traduit un comportement métallique du composé. Elle croît lorsque la température décroît, entre 10 et 50 K elle présente un comportement en  $\text{Log } T$  (fig. V.6a) (A. BERGER et al.<sup>(9)</sup>). A la température d'ordre magnétique la résistivité augmente très rapidement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 3 000 à 15 000  $\mu\Omega\text{cm}$  (fig. V.6b). La constante de Hall présente également une très forte augmentation en dessous de la température d'ordre<sup>(9)</sup>.

Les propriétés de transport de TmSe sont décrites dans les thèses de F. LAPIERRE<sup>(10)</sup> et J.M. MIGNOT<sup>(11)</sup>.

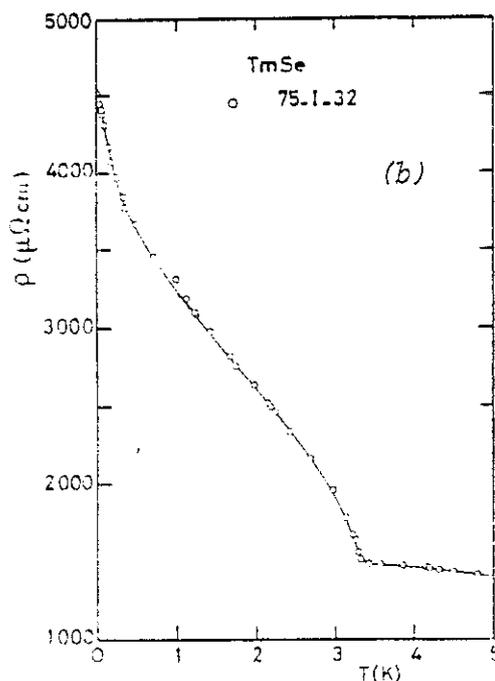
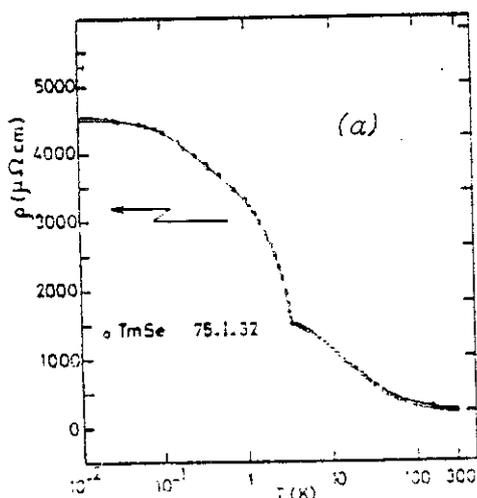


Figure V.6 : Résistivité de TmSe

(a) entre 10 mK et 300 K

(b) à basse température (d'après la référence 9).

2.4. Diagramme de phase magnétique.

Les différentes études effectuées sur TmSe ont permis de tracer un diagramme de phase assez complexe. La Fig. V.7 donne la diagramme défini par H.R. OTT et al.<sup>(12)</sup>. Quatre lignes sont présentes sur ce diagramme.

La ligne I représente l'apparition de l'ordre antiferromagnétique. En plus des anomalies associées à cet ordre, déjà citées (chaleur spécifique, susceptibilité et résistivité), un pic assez prononcé du coefficient de dilatation est présent<sup>(12)</sup> (fig. V.8).

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, il se produit d'abord une réorientation des domaines amenant les moments magnétiques dans un plan perpendiculaire au champ appliqué, c'est la ligne II. Puis pour un champ magnétique plus important, il y a passage d'une structure antiferromagnétique à un état macroscopique présentant une forte contribution ferromagnétique : ligne III. Cette transition se traduit par une augmentation de l'aimantation (fig. V.5), et une diminution importante de la résistivité (fig. V.9) (P. HAEN et al.<sup>(13)</sup>). Enfin la ligne IV peut correspondre au passage d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique induit. Nous discuterons plus en détail sa signification ultérieurement.

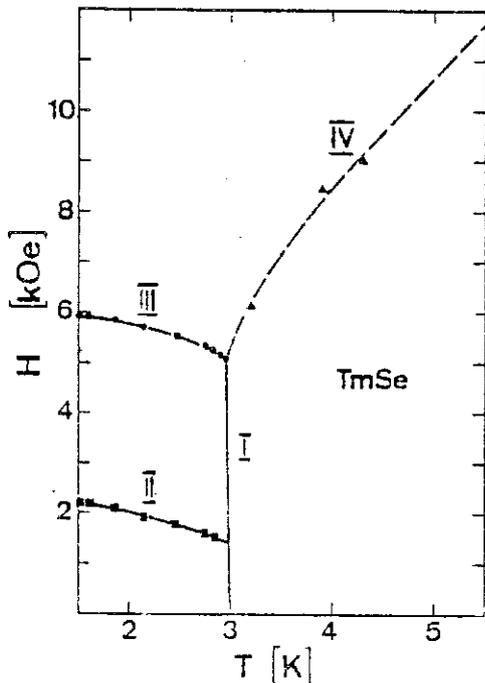


Figure V.7 : Diagramme de phase magnétique de TmSe (d'après la référence 12).

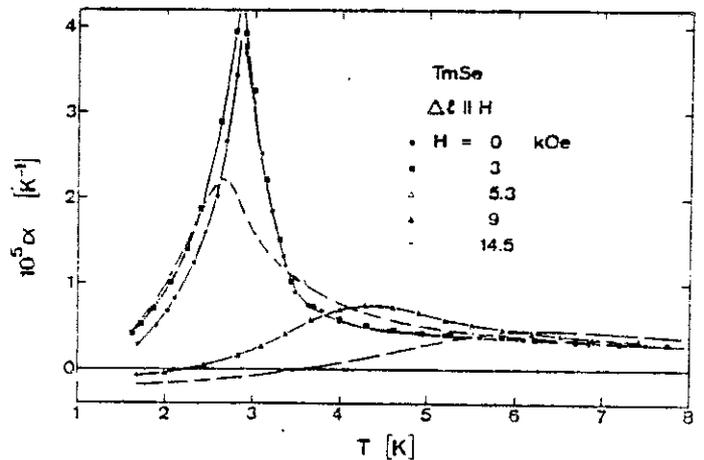


Figure V.8 : Coefficient de dilatation thermique de TmSe (d'après la référence 12).

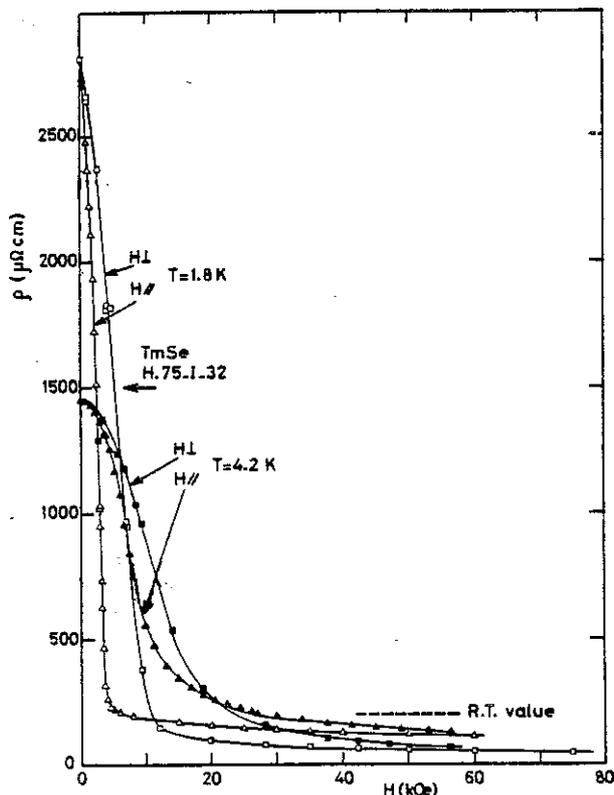


Figure V.9 : Résistivité de TmSe en fonction du champ magnétique pour  $T = 1,8 \text{ K}$  et  $4,2 \text{ K}$  (d'après la référence 13).

### 2.5. Effet des écarts à la stoechiométrie.

Si l'on considère le composé stoechiométrique, les électrons de conduction responsables à la fois de l'état métallique et des interactions magnétiques, proviennent de la fluctuation de valence qui s'écrit:



Il y a donc corrélation profonde entre les propriétés de transport et les propriétés magnétiques de TmSe. Mais nous avons vu que le composé  $\text{Tm}_x\text{Se}$  peut être obtenu dans un large domaine de stoechiométrie ( $0,79 \leq x \leq 1$ ), toujours déficitaire en thulium<sup>(14)</sup>\*. L'excès de sélénium, qui se produit, déplace l'équilibre de la formule (1). En effet chaque sélénium en excès requiert deux électrons, et la concentration de thulium trivalent augmente pour aboutir à un composé globalement plus trivalent en accord avec les observations expérimentales.

\* Ce point est controversé par BATTLOG et al.<sup>(6)</sup> qui affirment que le composé  $\text{Tm}_{1,05}\text{Se}$  est possible.

Les propriétés physiques dépendent donc étroitement de la concentration en lacunes de thulium. Des études systématiques ont été réalisées sur le composé  $Tm_xSe$  et sont décrites par O. PENA (1979)<sup>(4)</sup>, F. LAPIERRE (1980)<sup>(10)</sup> et J.M. MIGNOT (1980)<sup>(11)</sup>. Nous nous bornerons ici à rappeler les caractéristiques de trois échantillons différents (table V.1) étudiés au laboratoire (P. HAEN et al.<sup>(15)</sup>).

La température de Néel diminue lorsque la concentration des lacunes de thulium augmente, tandis que l'augmentation de la résistivité au-dessous de cette température devient moins importante, et dans les échantillons éloignés de la stoechiométrie la variation de résistivité est pratiquement nulle (fig. V.10)<sup>(15)</sup>. Les propriétés magnétiques sont aussi affectées, le champ critique est plus grand et le saut d'aimantation devient moins net lorsque  $x$  diminue (O. PENA<sup>(4)</sup>) (figure V.11).

Table V.1 : Principales caractéristiques des échantillons (1), (2) et (3) de la référence 15.

N°	1	2	3
x	0,993	0,991	0,970
$a_0$ (Å)	5,712	5,709	5,684
$T_N$ (K)	3,46	3,33	1,8
$\rho$ (OK) ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	14 400	5 500	1 200
$H_C$ (Oe)	5 500	4 600	7 500

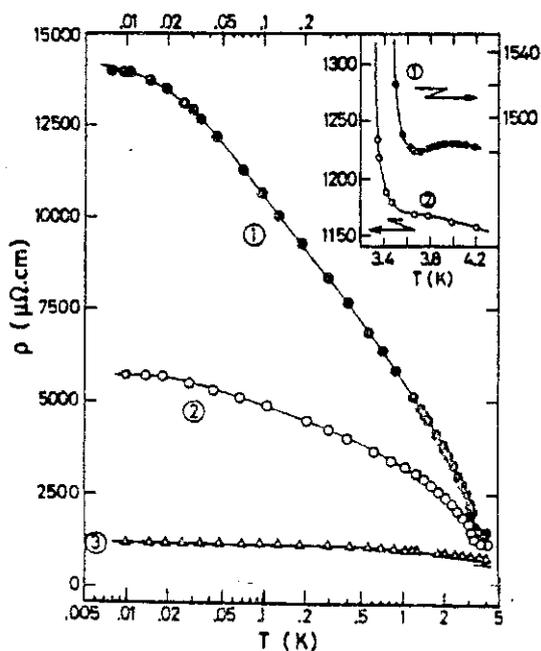


Figure V.10 : Résistivités de trois échantillons de  $Tm_xSe$ . Les paramètres de réseau sont les suivants :

- (1)  $a_0 = 5,712 \text{ \AA}$ ,
- (2)  $a_0 = 5,702 \text{ \AA}$ ,
- (3)  $a_0 = 5,684 \text{ \AA}$

(d'après la référence 15).

Il faut noter que les monocristaux peuvent ne pas être très homogènes et que les propriétés varient d'un morceau à l'autre à l'intérieur d'un même cristal, comme l'ont montré WALSH et Al. (1977)<sup>(16)</sup>. Nous pouvons également noter que, dans le cas où la concentration de lacune devient trop importante, la température d'ordre peut être plus élevée. Ceci est probablement dû à un ordre de lacune (F. LAPIERRE<sup>(10)</sup>).

Pour terminer le tour d'horizon des propriétés de TmSe, il faut aussi parler des effets de la pression. Les résultats essentiels sont une augmentation avec la pression de la température de Néel ( $\frac{dT_N}{dP} \sim 0,1 \text{ K/kbar}$ ) et du champ critique. Des mesures de diffraction de neutrons indiquent que l'ordre subsiste à 30 kbar (C. VETTER et al.<sup>(23)</sup>).

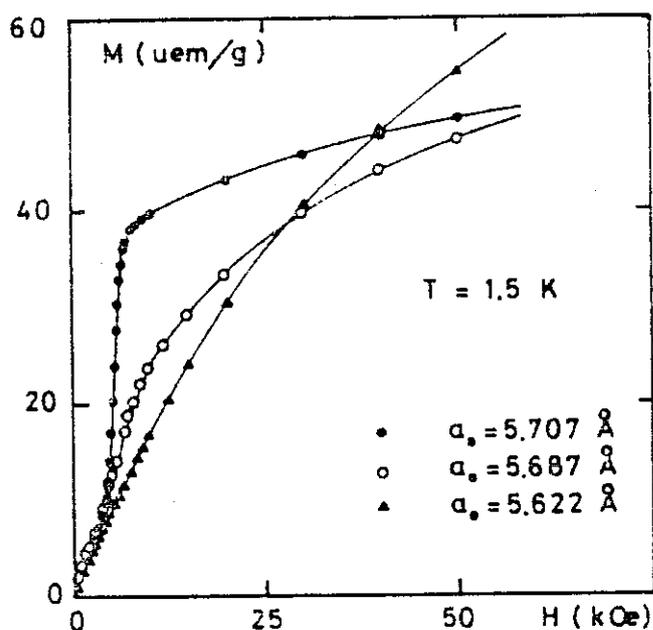


Figure V.11 : Aimantation à  $T < T_N$  de plusieurs échantillons de TmSe (d'après la référence 4).

3 - CHALEUR SPECIFIQUE DE TmSe

Nous avons mesuré la chaleur spécifique, dans la gamme 1,3 K < T < 20 K, d'un échantillon de TmSe presque stoechiométrique.

Il est issu du même bain que l'échantillon n° 2 du tableau I, avec un paramètre de réseau :  $a_0 = 5,709 \text{ \AA}$ . L'échantillon pèse environ 200 mg et a été orienté afin de mesurer sa chaleur spécifique sous champ magnétique, suivant la direction (100). La valeur maximale du champ appliquée est de 40 kOe. Sa forme n'est malheureusement pas ellipsoïdale. Ceci introduit des effets d'inhomogénéité de champ magnétique qui vont masquer l'ordre des transitions magnétiques. P.M. LEVY et al.<sup>(17)</sup> ont montré que la chaleur spécifique dans un champ extérieur H est reliée à celle dans une induction B par la relation :

$$C_B = C_H + \frac{T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2}{\frac{1}{N} + \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T}$$

N est le coefficient de champ démagnétisant.

Le passage de  $C_H$  à  $C_B$ , même pour un coefficient de champ démagnétisant connu n'est pas trivial, il nécessite la connaissance de l'aimantation en fonction du champ et de la température :  $M(H,T)$  avec précision. M.E. FISHER<sup>(18)</sup> a montré que même si  $C_B$  diverge,  $C_H$  ne semble pas diverger, son coefficient critique renormalisé est :

$$\alpha^* = - \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Nous essaierons de définir l'ordre des transitions sous champ magnétique par une méthode adiabatique, en vérifiant la présence d'irréversibilité qui est la preuve d'une transition du 1er ordre.

Afin de compléter l'étude de cet échantillon, nous avons réalisé des mesures d'aimantation jusqu'à 120 kOe dans la gamme de température : 1,8 K < T < 20 K, ainsi qu'une mesure de susceptibilité alternative au voisinage de  $T_N$ .

Les courbes de chaleur spécifique molaire sont représentées sur la fig. V.12, pour différents champs magnétiques. En champ nul, un pic très prononcé de  $23 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  apparaît à  $3,23 \text{ K}$ . Lorsque le champ magnétique appliqué augmente, l'amplitude du pic diminue mais la température du maximum reste pratiquement constante pour des champs faibles (ligne I du diagramme de phase). Enfin cette température croît lorsque le champ augmente encore (ligne IV du diagramme de phase).

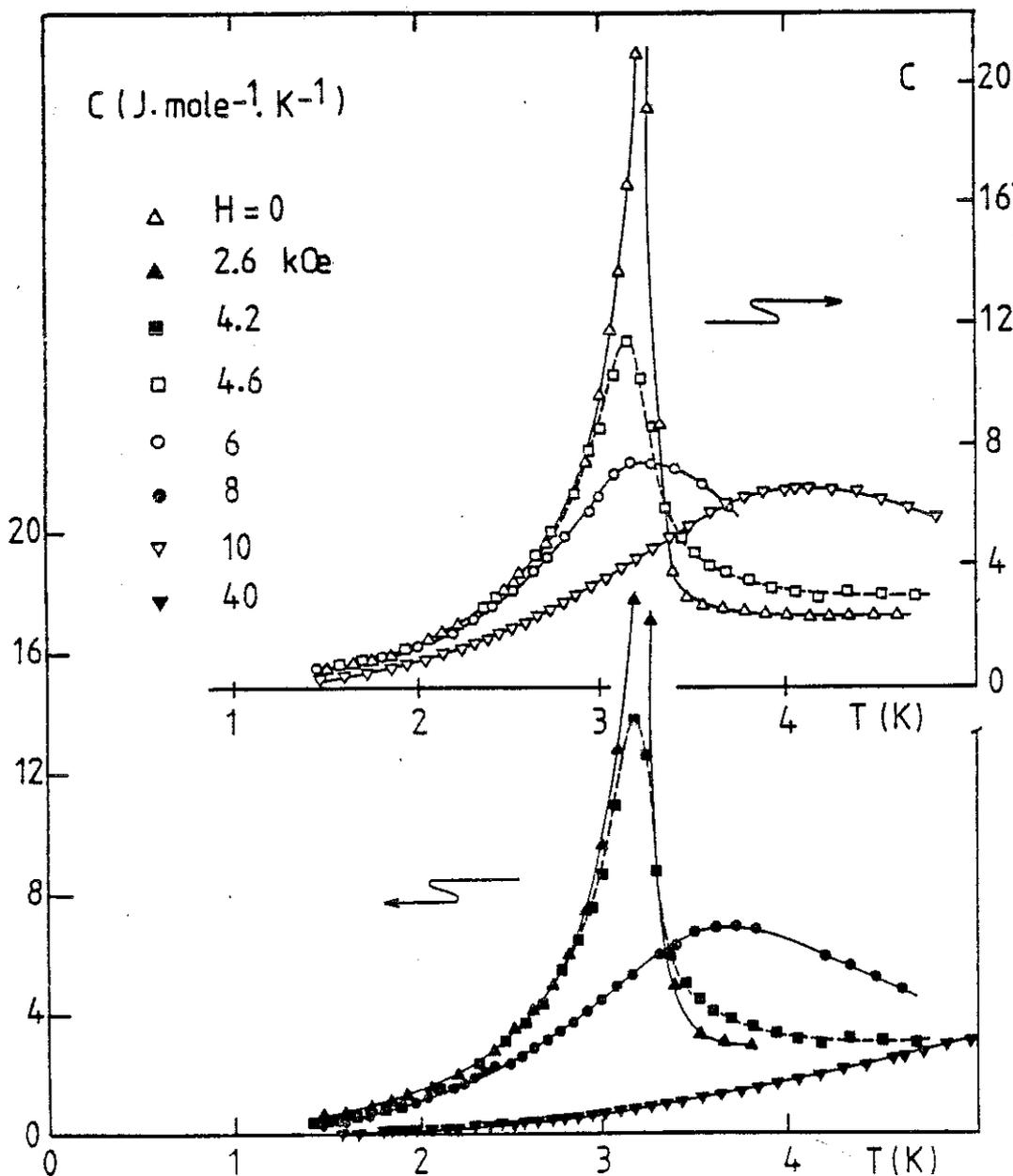


Figure V.12 : Chaleur spécifique molaire de  $\text{TmSe}$  pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué.

Sur la fig. V.4 est représentée la chaleur spécifique obtenue par BUCHER et al. (1975)<sup>(1)</sup>. Le pic est observé à  $T_N = 1,85$  K et son amplitude est seulement de  $4 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Le paramètre de réseau de cet échantillon est de  $5,64 \text{ \AA}$ , c'est donc un échantillon pratiquement trivalent.

Les différences entre les chaleurs spécifiques de ces deux échantillons sont en accord avec les effets des écarts à la stoechiométrie décrits précédemment, le  $T_N$  du composé presque trivalent est plus petit que celui de notre échantillon voisin de la stoechiométrie. Le fait que l'amplitude du pic de chaleur spécifique de l'échantillon de Bucher soit inférieure est à relier à la forte diminution de la variation de la résistivité au-dessous de  $T_N$ .

Dans les paragraphes qui vont suivre nous allons étudier d'abord la chaleur spécifique dans l'état paramagnétique, puis dans l'état ordonné à champ nul. Ensuite sera étudié l'effet du champ magnétique, avec une application au diagramme de phase magnétique.

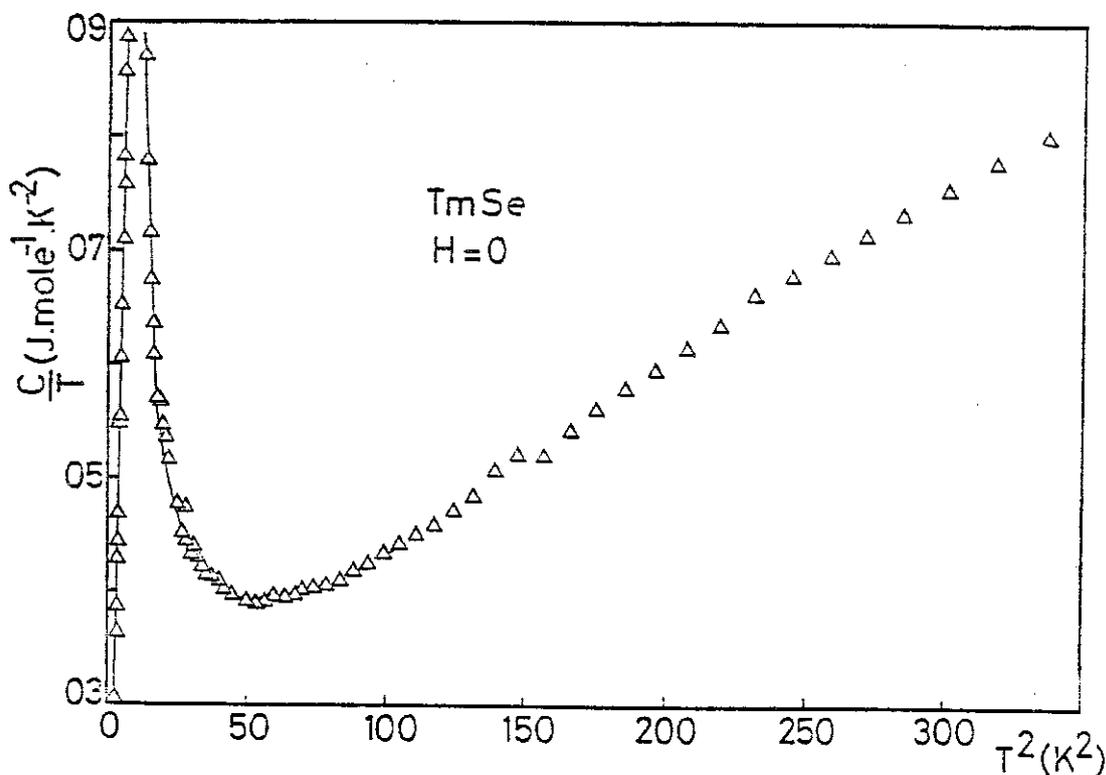


Figure V.13 : Variation de la chaleur spécifique de  $\text{TmSe}$  à champ nul dans un diagramme :  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  pour  $T > T_N$ .

### 3.1. Régime paramagnétique à champ nul.

#### 3.1.a. Détermination de la contribution du réseau :

Une étude détaillée des différentes contributions à la chaleur spécifique nécessite la connaissance du terme de réseau. Ce terme peut être déterminé à partir de l'étude de la chaleur spécifique dans l'état paramagnétique ( $T > T_N$ ), sa contribution étant en  $T^3$ , nous portons nos points expérimentaux dans un diagramme  $\frac{C}{T}$  en fonction de  $T^2$ , nous devrions obtenir une droite, dont la pente nous donne le terme du réseau :  $\beta$ , et l'ordonnée à l'origine le terme linéaire en température  $\gamma$ .

Pour TmSe ce diagramme ne donne pas une droite (fig. V.13) mais une courbe ayant une concavité négative. Il apparaît donc qu'il existe une autre contribution à la chaleur spécifique. Toutefois avant de faire une analyse détaillée notons qu'un terme linéaire en température  $\gamma_{HT}$  peut être néanmoins défini avec une grande incertitude à partir de cette figure. Il vaut environ  $300 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

Il existe deux autres faits expérimentaux qui montrent l'existence d'une contribution supplémentaire:

1) les chaleurs spécifiques des composés non magnétiques YSe ou LaSe sont de l'ordre de 4 à 5  $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 20 K (B. CORNUT et al.<sup>(19)</sup>), donc beaucoup plus petite que celle de TmSe qui vaut environ  $16 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

2) Pour le composé hors stoechiométrie de la réf. 1, la chaleur spécifique dans l'état paramagnétique est deux fois plus petite que celle de notre échantillon qui est plus près de la stoechiométrie. Il semble donc que la chaleur spécifique paramagnétique est liée à l'état de valence du composé.

Ne pouvant donc déterminer la contribution du réseau directement nous l'avons estimée en calculant la température de Debye de plusieurs façons. La température de Debye est en effet reliée au terme  $\beta$  par la relation :

$$\beta = \frac{12}{5} \eta \frac{R\pi^4}{\theta_D^3}$$

dans laquelle  $\eta$  représente le nombre d'atomes par molécule et R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,315 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

La température de Debye est reliée aux constantes élastiques par la relation (G.A. ALERS<sup>(20)</sup>):

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left( \frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \left( \frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2} \left[ \frac{9}{18 + \sqrt{3}} f \right]^{1/3}$$

où  $\rho$  est la densité et f une fonction de De LAUNAY.

A partir des constantes élastiques mesurées par OTT et al.<sup>(21)</sup> sur un échantillon de paramètre de réseau : 5,71 Å donc assez voisin du notre, la valeur de la température de Debye vaut à 0 K :

$$\theta_D = 231 \text{ K}$$

Deux autres déterminations de la température de Debye sont possibles à partir de la compressibilité et de la température de fusion (E.S.R. GOPAL<sup>(22)</sup>):

$$\theta_{DK} = \frac{h}{k} \left( \frac{5a_0}{mK} \right)^{1/2} \quad \text{où } m \text{ est la masse moyenne des ions et } K \text{ la compressibilité.}$$

$$\theta_{DF} = B \left( \frac{T_f}{MV^{2/3}} \right)^{1/2} \quad \text{avec } M = Nm \text{ où } N \text{ est le nombre d'Avogadro. et } B \text{ est une constante qui vaut environ } 115 \text{ cm.g}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1/2}.$$

Nous avons déterminé respectivement :

$$\theta_{DK} = 247 \text{ K} \quad \text{à partir de la compressibilité définie par VETTIER et al.}^{(23)}$$

et  $\theta_{DF} = 207 \text{ K}$  en prenant 2 350 K pour la température de fusion de TmSe.

Sur la table V.2, nous donnons un récapitulatif de ces valeurs en ajoutant celles déterminées par SUBHADRA et al. (24) par l'étude des raies de diffraction des rayons X à 300 K, sur un échantillon dont le paramètre de réseau ne nous est pas connu. A titre de comparaison nous indiquons les valeurs pour YSe et LaSe (B. CORNUT<sup>(19)</sup>), tirées de mesures de chaleur spécifique. Ces composés sont trivalents, non magnétiques et cristallisent dans la même structure que TmSe.

Détermination	$\theta_D$ (K)
Constantes élastiques à 0 K	231 K
Compressibilité	247 K
Point de fusion	207 K
Réf. 24	176 K $\pm$ 16 K
LaSe (19)	187 K
YSe (19)	208 K

Table V.2 : Températures de Debye issues de différentes déterminations

La disparité est grande entre les valeurs de  $\theta_D$ , elle est sûrement due à une estimation faite sur des échantillons différents qui ont très certainement des stoechiométries différentes. Nous avons choisi la valeur définie à partir des constantes élastiques déterminées sur un échantillon ayant un paramètre de réseau voisin du nôtre ( $\theta_D = 231$  K).

La contribution du réseau vaut alors :

$$\beta = 0,31 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$$

Bien que cette détermination ne soit pas précise, une variation de 30 % sur la température de Debye, (qui correspond à l'écart extrême entre les valeurs), n'affecte pratiquement pas les résultats qualitatifs que nous allons développer.

### 3.1.b. Analyse de l'état paramagnétique :

Nous avons essayé de rendre compte de la chaleur spécifique, pour  $T > T_N$ , après avoir retranché la contribution du réseau, en la décrivant comme la somme d'un terme linéaire ( $\gamma$ ) et d'une anomalie du type Schottky.

La chaleur spécifique d'une telle anomalie s'écrit :

$$C_{sch} = R \left(\frac{\delta}{T}\right)^2 \frac{g_0 e^{\delta/T}}{g_1 \left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\delta/T}\right)^2}$$

où  $g_0$  et  $g_1$  représentent les dégénérescences respectives du fondamental et des niveaux excités. Ces niveaux sont séparés par une énergie  $\delta$ , exprimée en degrés K. Cette expression se simplifie si l'on se place à basse température :  $T \ll \delta$  et devient :

$$C_{sch} = R \left(\frac{g_1}{g_0}\right) \left(\frac{\delta}{T}\right)^2 e^{-\delta/T}$$

Nous avons porté la quantité  $Y = \text{Log}[(C_{exp} - \beta T^3 - \gamma T)T^2]$  en fonction de  $1/T$  avec  $\beta = 0,31 \text{ m J.mole}^{-1} \text{ K}^{-4}$  et pour différentes valeurs de  $\gamma$  dans la gamme de température  $8 < T < 20 \text{ K}$ . Le comportement linéaire de  $\gamma$  en fonction de  $1/T$  traduit la présence d'une anomalie de Schottky. Les résultats de ces tracés sont donnés sur la fig. V.14 comme une droite est obtenue pour  $\gamma = 350 \text{ mJ.mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ , nous choisissons pour  $\gamma_{HT}$  cette valeur. Nous en déduisons un écart entre les niveaux  $\delta = 80 \text{ K}$  et un rapport de dégénérescence :  $g_1/g_0 = 3$ .

La fig. V.15 donne en fonction de la température la valeur de  $C_m/T$  où  $C_m$  est définie par :

$$C_m = C_{exp} - \beta T^3 - C_{sch} (\delta = 80 \text{ K}, g_1/g_0 = 3).$$

Elle représente la chaleur spécifique basse température liée au remplissage de la couche 4f des ions  $Tm$ .

En encart de cette figure sont indiquées les valeurs des différentes

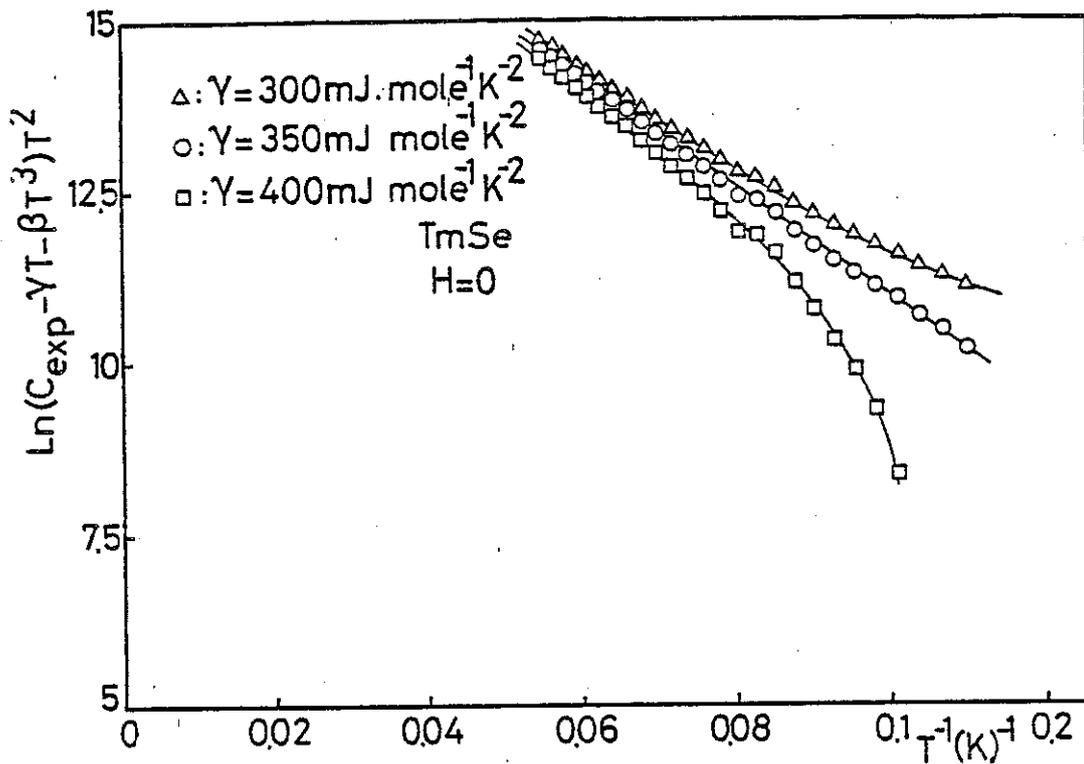


Figure V.14 : Représentation de la chaleur spécifique par une loi :  $C = \gamma T + \beta T^3 + R \left(\frac{g_1}{g_0}\right) \left(\frac{\delta}{T}\right)^2 e^{-\delta/T}$ , dans un diagramme  $\text{Log} [C_{exp} - \gamma T - \beta T^3] \cdot T^2 = f(1/T)$ .

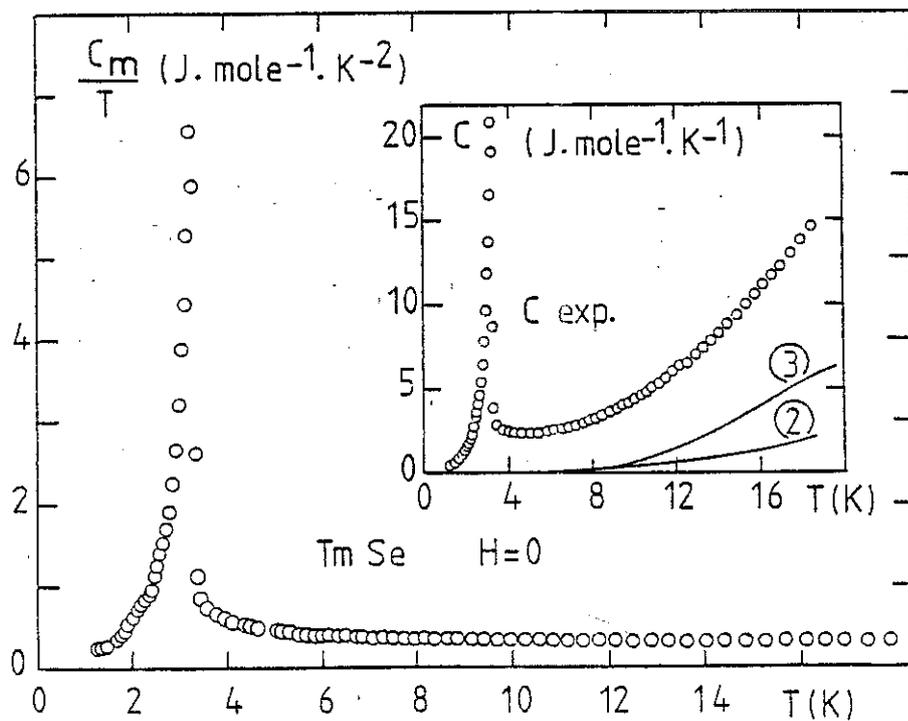


Figure V.15 : Variation thermique de  $C_m/T$ . En encart : contribution du réseau  $\beta T^3$  (2) et contribution de l'anomalie Schottky avec  $\delta = 80 \text{ K}$  et  $g_0/g_1 = 3$ .

contributions ((2) =  $\beta T^3$  ; (3) =  $C_{\text{Schottky}}$ ) par rapport à la valeur expérimentale.

Cette description simple permet de mettre en évidence, au-dessus de  $2T_N$ , deux phénomènes :

a) L'existence d'un fort terme linéaire, avec  $\gamma_{\text{HT}} = 350 \text{ mJ.mole}^{-1} \text{K}^{-2}$ , caractéristique des composés de valence intermédiaire.

b) L'existence d'une structure dont la température caractéristique est de 80 K, en accord avec d'autres observations expérimentales qui sont :

- (1) au-dessus de 50 K la susceptibilité initiale suit une loi de Curie-Weiss, mais au-dessous de 50 K, elle s'écarte de cette loi et croît plus rapidement (E. BUCHER et al.<sup>(1)</sup>).
- (2) des mesures de spectroscopie neutronique (M. LOEWENHAUPT et al.<sup>(25)</sup>) montrent la présence au-dessus de 100 K, d'une large raie inélastique, à 6,5 meV (75 K) indépendante de la température. Vers 100 K apparaît un changement de régime, la largeur de la raie quasi-élastique qui avait une variation en  $\sqrt{T}$  à haute température, suit une loi linéaire en température en dessous de 100 K.
- (3) La résistivité suit une loi en Log T entre 10 et 50 K<sup>(9)</sup>. (A. BERGER et al.<sup>(9)</sup>).

### 3.1.c. Interprétation des résultats dans l'état paramagnétique :

Le premier point de vue pour analyser cette structure à 80 K est de prendre TmSe à haute température (300 K) comme un mélange d'ions libres indiscernables  $\text{Tm}^{2+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  avec une valence moyenne  $2 + v$ . Comme à chaque configuration ne peut pas être attribuer des sites bien définis, nous devons inclure un terme d'entropie de configuration sous la forme :

$$\frac{S_c}{R} = - [v \text{Log } v + (1 - v) \text{Log } (1 - v)]$$

Cette entropie s'ajoute à l'entropie magnétique ( $\frac{S_M}{R}$ ) associée aux dégénérescences respectives des niveaux de chaque valence :

$$v \text{ Log } 13 \text{ pour } Tm^{3+} ({}^3H_6) \text{ et } (1 - v) \text{ Log } 8 \text{ pour } Tm^{2+} ({}^2F_{7/2})$$

Pour notre échantillon dont la valence est de l'ordre de 2,5, c'est-à-dire  $v = 0,5$ , l'entropie correspondante totale vaut :

$$S_T = 4,35 R \text{ Log } 2$$

Comme les ions Tm occupent des sites identiques, la décroissance de l'entropie à basse température peut être attribuée à l'entrée dans un état de valence homogène. Ce régime est caractérisé par l'apparition d'un grand terme  $\gamma$ , comme il est observé dans les liquides de Fermi.

Dans un autre point de vue, l'anomalie de Schottky peut être interprétée par une structure de niveau à l'intérieur de l'état de valence intermédiaire, quoique certains auteurs affirment que les phénomènes de valence intermédiaire peut exclure les effets du champ cristallin responsable de ces écarts en énergie pour les ions de terre rare normale. Le problème de l'existence du champ cristallin dans TmSe est très controversé ; cependant sa présence peut être expliquée par les phénomènes expérimentaux suivants :

- 1) la présence d'une raie inélastique apparaissant au-dessous de 80 K ;
- 2) l'existence d'un terme de Van Vleck dans l'aimantation (O. PENA<sup>(4)</sup>) ;
- 3) la situation pathologique du thulium où la fluctuation a

lieu entre deux configurations magnétiques à l'opposé des cas usuels comme le cérium où la fluctuation a lieu d'un état magnétique  $Ce^{3+}$  vers un état non magnétique  $Ce^{4+}$ . Il en est de même pour l'ytterbium :  $Yb^{3+}$  et  $Yb^{2+}$ , le samarium  $Sm^{3+}$  et  $Sm^{2+}$  ( $J = 0$ ) et enfin l'euprium entre la configuration  $Eu^{2+}$  (identique à  $Gd^{3+}$ ) et  $Eu^{3+}$  (identique à  $Sm^{2+}$ ). L'étude à basse température suggère un doublet fondamental, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Mais la gamme de température étudiée en dessus de  $T_N$ , ne permet pas de donner une conclusion certaine sur les états des niveaux à haute température.

### 3.2. Propriétés basse température à champ magnétique nul.

#### 3.2.a. Etude du terme linéaire en température :

La fig. V.16 décrit la variation thermique de l'entropie magnétique de TmSe, déduction faite des termes de réseau et Schottky. Pour  $T = T_N$  la valeur obtenue est voisine de  $0,5 R \ln 2$ . Ce comportement diffère de celui des composés classiques antiferromagnétiques, comme SmGaG pour lequel  $S(T_N) = 0,75 R \ln 2$  (D.G. ONN<sup>(26)</sup>). Par contre il se rapproche de celui des composés Kondo ordonnés magnétiquement, comme CeAl<sub>2</sub>, CeIn<sub>3</sub>, pour lequel l'état fondamental du Cérium est le doublet  $\Gamma_7$ , la valeur de l'entropie à  $T_N$  est du même ordre de grandeur que celle observée ici. La similitude de TmSe avec les composés de Ce se manifeste aussi par la présence d'un fort terme  $\gamma$  de chaleur spécifique dans l'état paramagnétique. Ces deux observations conduisent à envisager que le niveau fondamental de TmSe est un doublet.

Pour TmSe une importante diminution du terme linéaire en température  $\gamma$  apparaît en dessous de  $T_N$  (fig. V.17). La valeur du terme à basse température est difficilement chiffrable à partir de cette figure. Des mesures de chaleur spécifique réalisées à basse température (F. HOLTZBERG et al.<sup>(27)</sup>), sur un échantillon de paramètre de réseau  $a = 5,703 \text{ \AA}$ , montrent la présence d'un terme hyperfin pour  $T < 0,2 \text{ K}$ . Mais pour  $T > 0,3 \text{ K}$  une valeur limite de  $50 \text{ mJ.mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$  du terme  $\gamma$  peut être déterminée. Ceci en accord avec la décroissance de  $\gamma$  à  $T_N$ .

Des mesures de résistivité (A. BENOIT et al.<sup>(28)</sup>) ont prouvé l'ouverture d'un gap à  $T_N$ . La différence entre la valeur du terme  $\gamma$  au-dessus et au-dessous de  $T_N$  est à relier à la forte augmentation de la résistivité en dessous de  $T_N$ . Il apparaît donc une grande différence entre TmSe et les composés de Ce. Dans ces derniers le nombre d'électrons itinérants n'est pas donné par la valence et peu de variation du terme  $\gamma$  est observée à  $T_N$ .

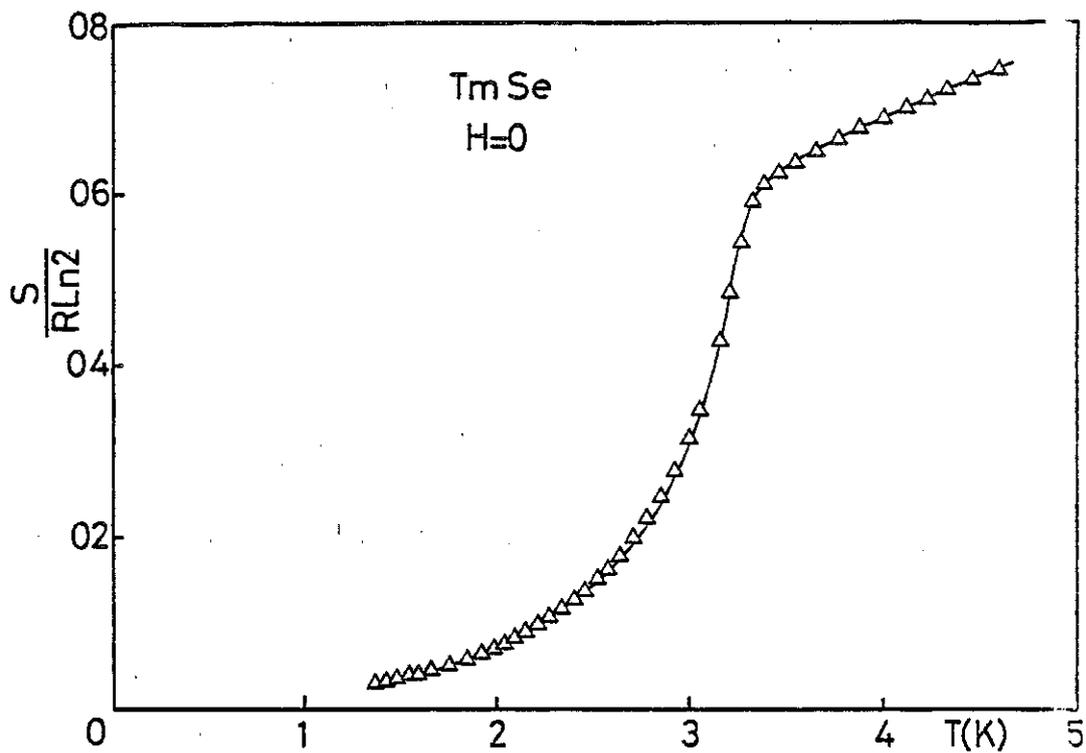


Figure V.16 : Variation thermique de l'entropie de TmSe en champ nul.

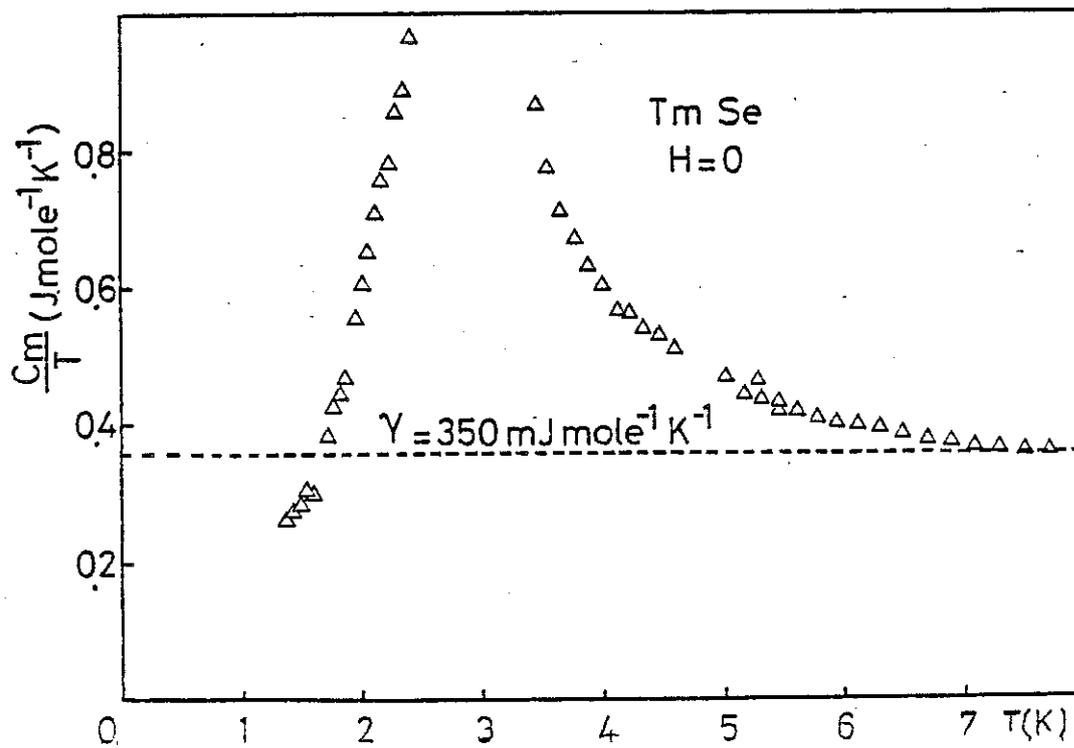


Figure V.17 : Variation thermique de  $C_m/T$  avec  $C_m = C_{exp} - BT^3 - C_{sch}$  ( $\delta = 80 \text{ K}$ ,  $g_1/g_0 = 3$ ).  
La ligne horizontale représente la valeur du terme  $\gamma_{HT}$ .

3.2.b. Etude de la transition :

Un pic de  $23 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$  apparait à  $T_N = 3,23 \text{ K}$ . Au-dessous de  $T_N$ , la forme de la courbe est proche d'une anomalie du type  $\lambda$  caractéristique d'une transition du deuxième ordre, avec un exposant  $\alpha = 0$ . Comme l'ont montré des expériences de diffraction neutronique il s'agit d'un ordre antiferromagnétique du type I qui persiste jusqu'à 30 kbar (C. VETTER et al. (23)).

Nous avons représenté la chaleur spécifique dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$ , dans le but de déterminer la présence éventuelle d'un terme d'onde de spin en  $T^3$  (figure V.18). Nous remarquons que le terme en  $T^3$  consistant avec une valeur nulle du terme linéaire  $\gamma_{BT}$  apparait en dessous de 1,6 K, c'est-à-dire pour environ 0,5  $T_N$ . Son amplitude égale à  $150 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-4}$  est très comparable à celle de  $\text{CeAl}_2$  ( $140 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-4}$ ) de  $T_N$  voisin égal à 3,8 K.

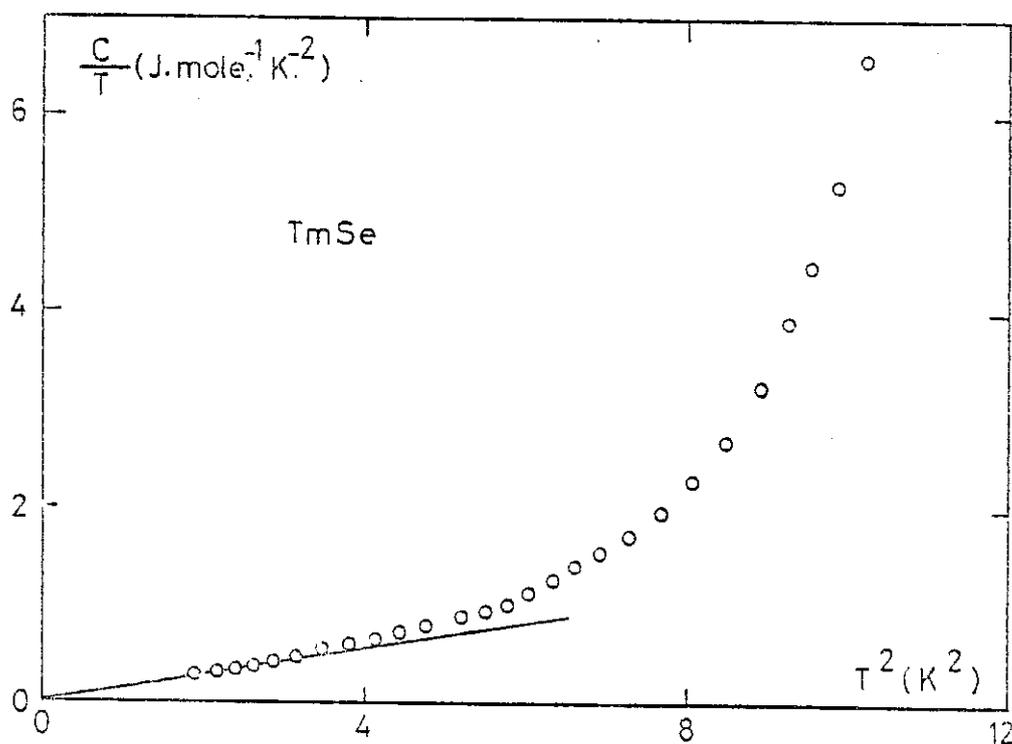


Figure V.18 : Chaleur spécifique de TmSe dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  pour  $T < T_N$ .

En dessus de  $0,5 T_N$ , la chaleur spécifique de TmSe est très différente de celle des composés de cérium. Cette différence est visible sur la figure V.19 où nous avons représenté les chaleurs spécifiques de TmSe et CeIn<sub>3</sub> dans un diagramme  $C/C_{MX} = f(T/T_N)$ . L'augmentation de la chaleur spécifique avec la température est de type exponentiel pour TmSe. En l'absence d'interprétation sûre pour la transition métal-isolant de TmSe, il est intéressant de remarquer que l'accord est excellent avec la dépendance en température de type B.C.S. suivante :

$$C = 3,25 \times 10^8 e^{-\frac{32,3}{T}} + 150 T^3 \quad (\text{figure V.20})$$

C étant exprimée en  $\text{mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

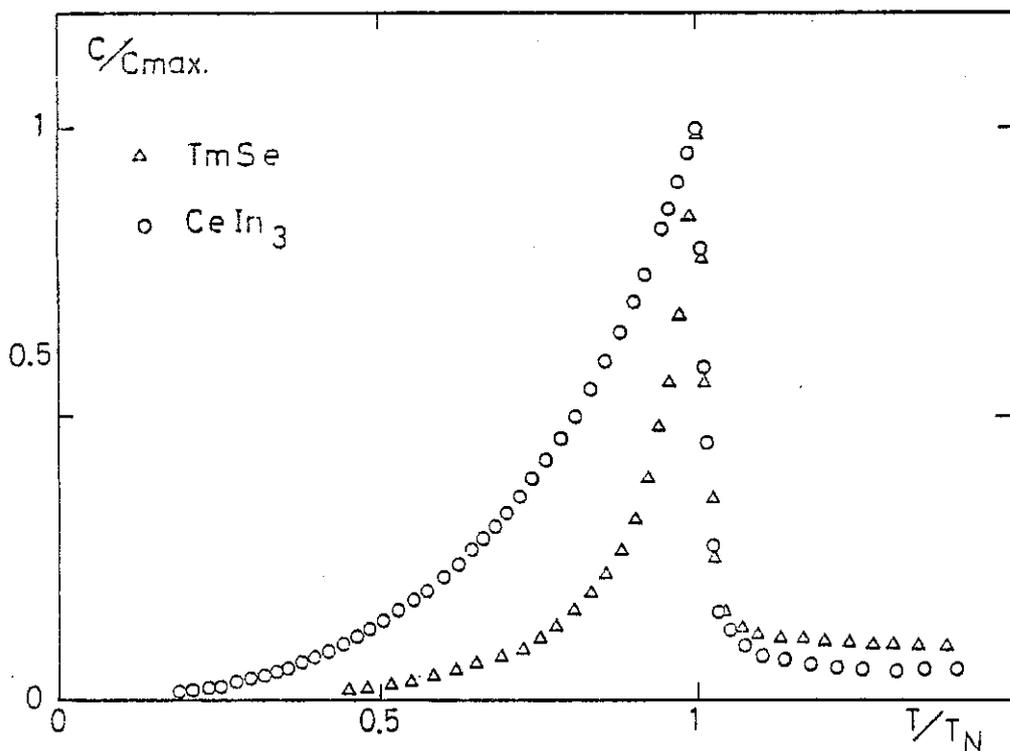


Figure V.19 : Chaleur spécifique de TmSe et CeIn<sub>3</sub> dans un diagramme  $\frac{C}{C_{Max}} = f(T/T_N)$ .

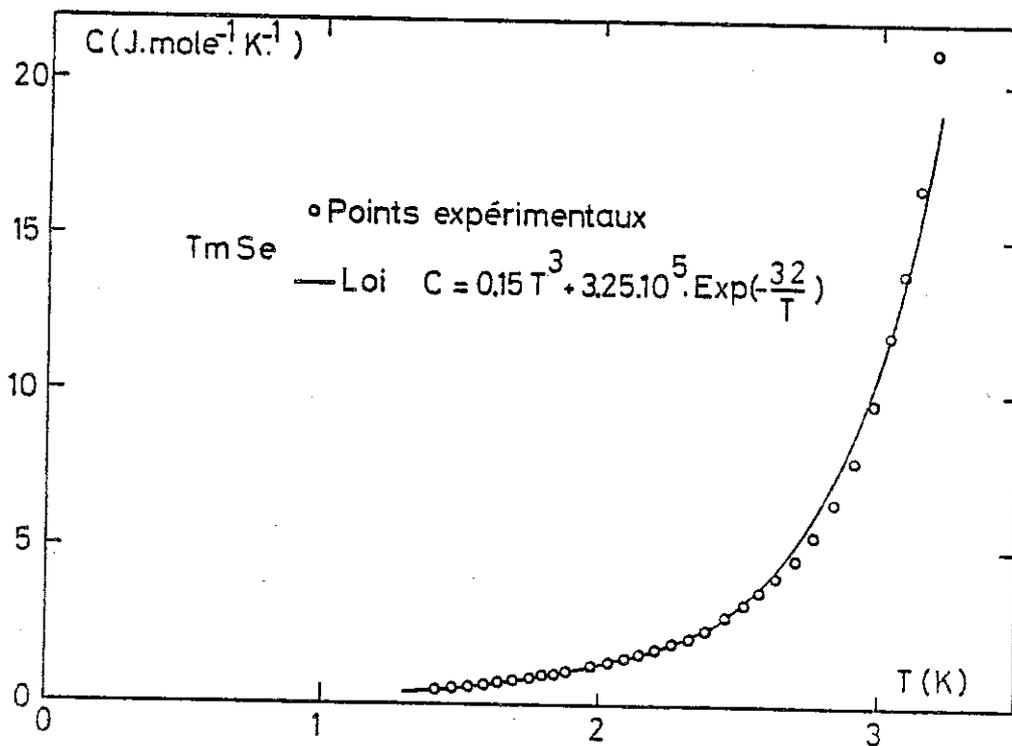


Figure V.20 : Comparaison de l'anomalie de chaleur spécifique de TmSe avec une loi de type BCS :  $C = AT^3 + Be^{-\Delta/T}$ .

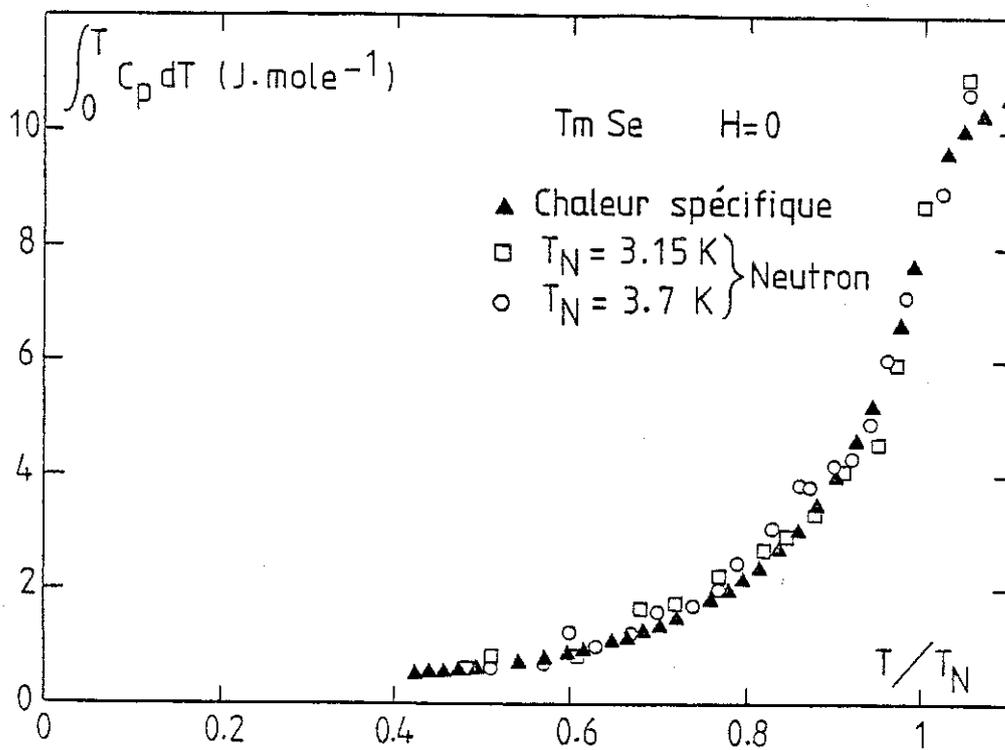


Figure V.21 : Comparaison des mesures de chaleur spécifique et de diffraction neutronique.

Comme pour  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeIn}_3$  nous avons relié, dans un modèle de champ moléculaire, la variation de la chaleur spécifique à celle de l'aimantation, par l'intermédiaire de la variation thermique des raies de diffraction neutronique par la relation :

$$\int_0^T C_p dT = - \frac{T_N}{2C} M_0^2 \frac{I(T)}{I(0)} \quad (1)$$

où  $M_0$  est le moment magnétique à  $T = 0$  K  
et  $C$  est la constante de Curie à  $T_N$ .

Nous avons comparé (fig. V.21) nos résultats à ceux de diffraction neutronique (C. VETTER et al. <sup>(23)</sup>) par la relation (1).

Pour les neutrons deux valeurs ont été prises : l'une à  $p = 0$  avec  $T_N = 3,15$  K, l'autre à  $P = 8$  kbar avec  $T_N = 3,7$  K. Un bon accord est obtenu entre ces résultats et le moment déduit vaut :  $2,1 \mu\text{B}$ . Cette valeur est proche de celle déterminée directement ( $1,8 \mu\text{B}$ ) par diffraction neutronique <sup>(23)</sup>. Pour le calcul nous avons pris la constante de Curie, au voisinage de  $T_N$  ;  $C = 1,96 \text{ Uem.K.mole}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$  (O. PENA <sup>(4)</sup>).

### 3.2.c. Tentative d'évaluation d'un coefficient de Grüneisen magnétique :

Si la partie magnétique de l'énergie libre a la forme simple :

$$F_m(T, V) = T \Phi_m(T/J(V))$$

où  $J$  est le paramètre d'échange, le rapport dit de Grüneisen  $\gamma_m$  reliant la dilatation  $\alpha_m$  à la chaleur spécifique  $C_m$  par la relation :

$$\gamma_m = \frac{3\alpha_m}{C_m} \frac{\Omega}{K}$$

( $K$  : compressibilité du matériau, et  $\Omega$  volume molaire) permet de remonter à la variation de l'échange avec le volume <sup>(29)(30)</sup> par la relation :

$$\gamma_m = - \frac{\partial \text{Log } J(V)}{\partial \text{Log } V}$$

En utilisant les résultats de dilatation thermique de H.R. OTT et al. <sup>(12)</sup> nous avons tracé la variation de  $C_m/T$  en fonction de  $\alpha_m/T$  pour  $\text{TmSe}$  (figure V.22).

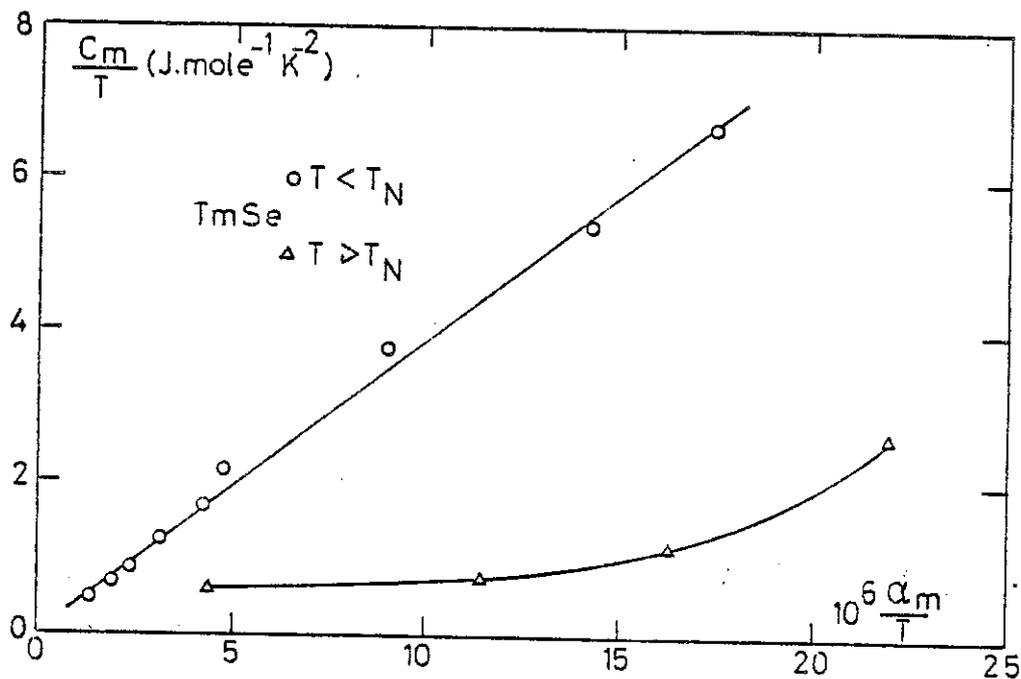


Figure V.22 : Variation de  $C_m/T$  en fonction de  $\alpha_m/T$ .

Deux régimes distincts existent au-dessus et au-dessous de  $T_N$ . La partie linéaire obtenue pour  $T < T_N$  nous permet de déterminer  $\gamma_m$ . La valeur trouvée pour  $\frac{\partial \text{Log } J}{\partial \text{Log } V}$  est de - 5,4 ; en prenant  $K = 4 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ . Cette valeur est relativement proche de la valeur trouvée expérimentalement pour la variation de la température d'ordre :

$$\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V} = - 8,25 \quad (28)$$

Dans un modèle de champ moléculaire<sup>(31)(32)</sup> ces deux expressions sont égales :

$$\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V} = \frac{\partial \text{Log } J}{\partial \text{Log } V}$$

Dans un modèle d'interaction de type RKKY elles sont reliées par la relation :

$$\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V} = - \frac{4}{3} + 2 \frac{\partial \text{Log } J}{\partial \text{Log } V} + \frac{\partial \text{Log } m^*}{\partial \text{Log } V}$$

où  $m^*$  est la masse effective.

La valeur de  $\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V}$  mesurée intermédiaire entre les valeurs calculées dans ces deux modèles montre que nous sommes dans un cas de magnétisme localisé, malgré la complexité que cache la représentation de l'énergie libre par l'expression simple ci-dessus (nous resoulinerons ce point dans la conclusion).

Soulignons que dans le cas de MnSi, qui sera mentionné plus loin, il existe une grande différence entre  $\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V} = 53$  et  $\frac{\partial \text{Log } J}{\partial \text{Log } V} = 4,6$  (33). La valeur négative de  $\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V}$  trouvée pour TmSe reflète le caractère isolant de la phase basse température. Le même ordre de grandeur est trouvé pour le composé lamellaire isolant FeCl<sub>2</sub>, de compressibilité  $4 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$  voisine de celle de TmSe (C. VETTLER (51)).

Dans le cas de magnétisme itinérant les valeurs de  $\frac{\partial \text{Log } T_c}{\partial \text{Log } V}$  sont généralement positives et élevées et égales à la variation  $\frac{\partial \text{Log } m}{\partial \text{Log } V}$ .

#### 4 - CHALEUR SPECIFIQUE SOUS CHAMP MAGNETIQUE

##### 4.1. Comportement sous 40 kOe.

Sur la figure V.12, nous avons donné l'évolution des courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique. Dans ce paragraphe l'étude se bornera à la chaleur spécifique mesurée sous 40 kOe dans la gamme de température  $1,3 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ . La courbe obtenue est représentée sur la fig. V.23 avec le rappel de celle-ci pour  $H = 0$ . Il faut noter que pour  $T \sim 20 \text{ K}$  les deux courbes sont très voisines ce qui nous incite à penser que le comportement dans l'état paramagnétique sous champ magnétique est semblable à celui à champ nul.

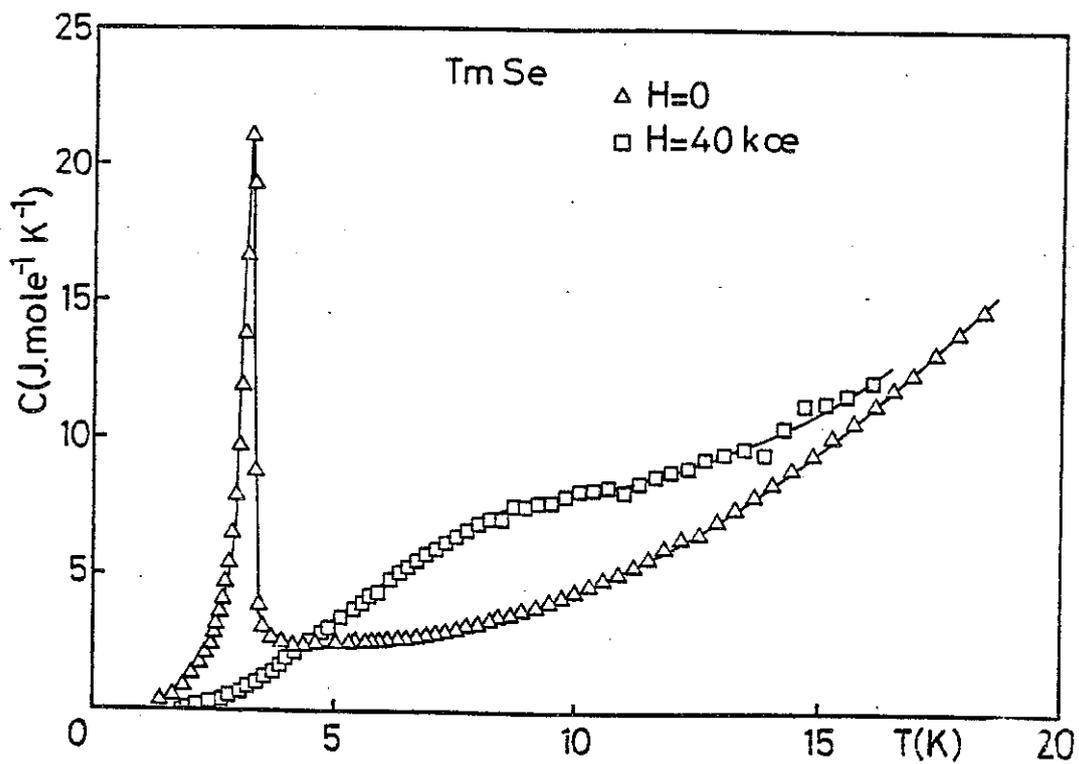


Figure V.23 : Chaleur spécifique de  $\text{TmSe}$  à champ nul et sous  $40 \text{ kOe}$ .

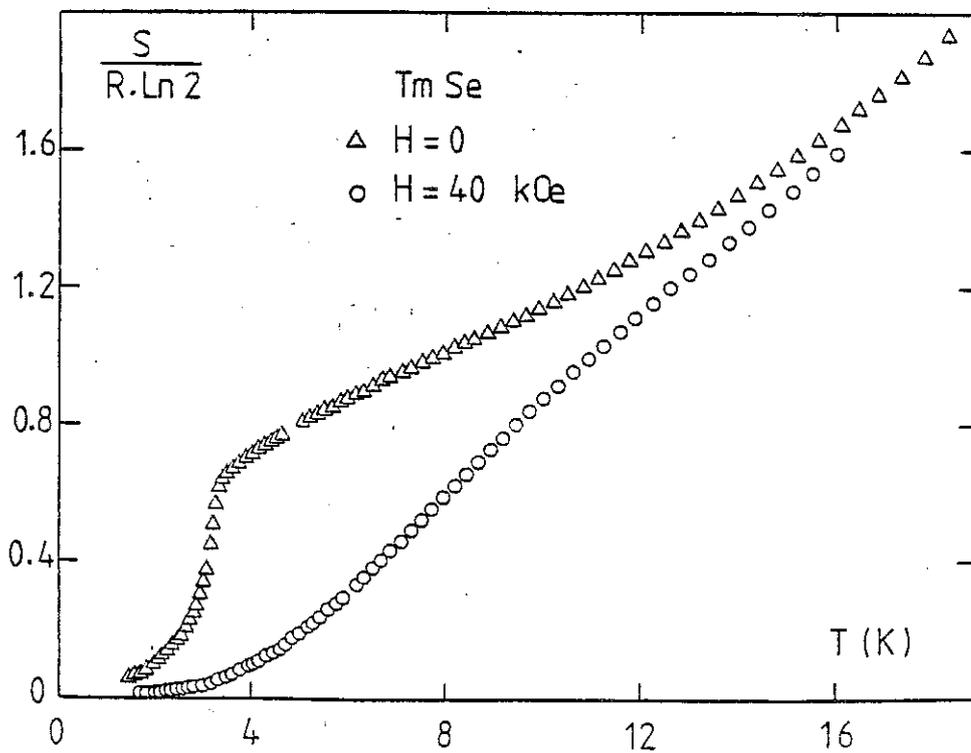


Figure V.24 : Entropie de  $\text{TmSe}$  à champ nul et sous  $40 \text{ kOe}$ .

4.1.a. Terme linéaire en température :

Il convient en premier lieu de soustraire la contribution du réseau. Nous avons choisi de retirer la même contribution qu'à champ nul, c'est-à-dire :  $\beta = 0,31 \text{ mJ.mole}^{-1} \text{K}^{-4}$  ( $\theta_D = 231 \text{ K}$ ). La fig. V.24 représente l'entropie magnétique à  $H = 0$  et  $40 \text{ kOe}$ . Au voisinage de  $20 \text{ K}$ , les deux courbes sont très voisines ce qui indique qu'aucune transformation radicale de  $\text{TmSe}$  n'est intervenue lorsque le champ magnétique est appliqué. Nous avons donc retranché de nos valeurs expérimentales la même contribution qu'à champ nul, c'est-à-dire une anomalie de Schottky avec  $\Delta = 80 \text{ K}$  et  $g_1/g_0 = 3$ . En toute rigueur et dans le cas d'un magnétisme classique, il faudrait tenir compte de l'effet du champ magnétique sur les niveaux excités et du terme de Van Vleck sur le niveau fondamental. Le bon accord obtenu en ne faisant intervenir que le niveau fondamental, montre qu'il est difficile de polariser le niveau supérieur car son couplage avec les électrons de conduction est alors élevé. Dans une description Kondo, nous nous trouvons dans une situation où le  $T_K$ , dit de haute température, qui intervient pour lever, sous champ la dégénérescence du niveau supérieur est grand, ou comparable à la séparation due au champ cristallin. Seul le fondamental de faible dégénérescence peut être observé, ainsi que sa levée de dégénérescence due au champ cristallin. Nous suggérons que le changement de régime brutal observé vers  $50 \text{ K}$  est le résultat de ce phénomène.

La courbe (1) de la fig. V.25 représente la variation thermique de  $\frac{C_m}{T}$  ( $40 \text{ kOe}$ ) avec :

$$C_m(40 \text{ kOe}) = C_{\text{exp}} - \beta T^3 - C_{\text{sch}} \quad (\Delta = 80 \text{ K}, g_1/g_0 = 3)$$

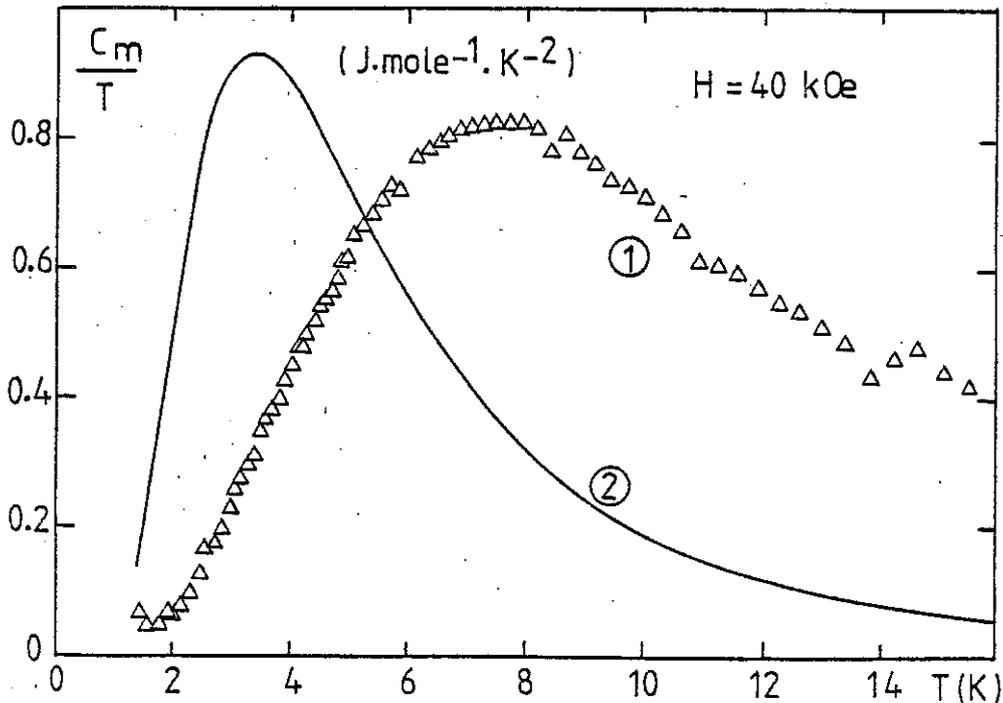


Figure V.25 : Variation thermique de  $C_m/T$  avec :

Courbe 1 :  $C_m = C_{exp}$ .

Courbe 2 : anomalie de Schottky pour un doublet dont la séparation des deux niveaux est de 11 K.

Le principal résultat est une large bosse centrée vers 8 K.

A basse température, nous pouvons déduire une valeur maximale de  $50 \text{ mJ}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  pour le terme linéaire  $\gamma_{BT}$ . Le champ magnétique provoque la séparation du doublet fondamental en deux niveaux. Compte tenu de la valeur du moment magnétique de  $2,1 \mu\text{B}$ , l'écartement entre ces deux niveaux est de 11 K. Une anomalie de chaleur spécifique du type Schottky, centrée vers 4 K, doit être associée à ce dédoublement du fondamental; sur la même figure nous avons tracé la chaleur spécifique de cette anomalie de Schottky. Le point important est qu'à haute température il existe un fort terme linéaire en température  $\gamma_{HT}$ . Ce terme correspond à l'écart entre la courbe expérimentale et celle de l'anomalie de Schottky. Sa valeur est de l'ordre de  $350 \text{ mJ}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , c'est-à-dire sensiblement la même qu'à champ nul.

#### 4.1.b. Etude de la transition entre les régimes paramagnétique et ferromagnétique induit :

Lorsque nous comparons la courbe expérimentale à l'anomalie de Schottky (figure V.25), nous remarquons le fort décalage existant entre les deux courbes. La courbe expérimentale présente un optimum vers 8 K, tandis que la représentation théorique de l'effet Zeeman

conduit à un optimum vers 4 K. En portant la localisation de ce maximum  $T_{IV}$  en fonction du champ magnétique dans le diagramme de phase nous avons pu mettre en évidence qu'il correspondait à la position de la ligne IV du diagramme de phase préalablement tracé par H.R. OTT et al.<sup>(12)</sup>. Parallèlement F. LAPIERRE<sup>(10)</sup> a pu montrer que la présence de cette ligne IV se décelait à partir des propriétés de transport par :

- a) un optimum dans la résistivité de Hall et dans l'anisotropie de la magnéto-résistance ;
- b) un point d'inflexion dans la courbe de variation de la magnéto-résistance avec la température.

Les travaux faits à l'E.T.H. de Zürich ont montré que cette ligne correspondait à des anomalies :

- a) de magnétostriction : passage d'un régime quadratique à un régime linéaire en champ magnétique ;
- b) de dilatation thermique et de susceptibilité sous champ magnétique ;
- c) de propriétés ultrasonores.

La variation de chaleur spécifique observée à  $T_{IV}(H)$  apparaît extrêmement étendue en température. Cette observation expérimentale indique que nous ne sommes pas en présence d'une transition de phase.\* On pourra comparer l'anomalie diffuse observée à celles très marquées qui sont observées dans les composés cubiques tels que CeSb<sup>(52)</sup> et UAs<sup>(53)</sup>, qui présentent tous les deux une ligne de transition avec  $dT_c/dH > 0$ . Cette ligne correspond à la transition entre un régime haute température paramagnétique et un régime ferro-paramagnétique pour CeSb et ferrimagnétique pour UAs. La ligne IV apparaît être une extension d'un régime critique à la phase paramagnétique, comme il peut en exister lors du passage au-dessus d'un point critique. Un exemple bien connu de point critique est celui existant dans le diagramme de phase du cérium. Cette analyse est renforcée par le fait qu'à basse température sous un champ supérieur à celui caractérisant la ligne III dite métamagnétique, H.B. MOLLER et al.<sup>(7)</sup> ont observé une phase correspondant bien à un ferromagnétisme induit.

---

\* Nous remercions les Professeurs D. BLOCH et De CHATEL qui nous ont conduit à corriger une première interprétation puis à chercher à préciser ce point.

Nous avons recherché dans la littérature des exemples connus de localisation de ligne (IV) correspondant au passage graduel d'une situation de ferromagnétisme vers une situation de paramagnétisme : les composés  $\text{MnSi}$  <sup>(29,33, 34 et 35)</sup> et  $\text{MnP}$  <sup>(36)</sup> et le terbium <sup>(37)</sup> sont les cas actuellement connus. Si une caractérisation de la ligne IV a pu être faite dans ces trois cas par atténuation ultra-sonore, nous nous attacherons principalement dans la discussion au cas de  $\text{MnSi}$  où la présence de la ligne IV a aussi été décelée par mesures d'aimantation et magnéto-résistance.

Le point important à mentionner est qu'une profonde modification des propriétés électroniques apparaît à l'intérieur du domaine III-IV. Elle est caractérisée par :

a) Une résistivité inférieure, au moins d'un ordre de grandeur, à celle de l'état paramagnétique obtenue au voisinage de  $T_N$ . Typiquement elle passe de 1 400  $\mu\Omega$ .cm pour  $T > T_{IV+\epsilon}$  à 140  $\mu\Omega$ .cm pour  $T < T_{IV}$ .

b) Une dépendance en température de la résistivité qui croît logarithmiquement pour  $T > T_{IV}$  et qui décroît en  $T^5$  au-dessous de  $T_{IV}$  \*.

c) Un effondrement du terme linéaire de chaleur spécifique au-dessous de  $T_N$ , sans doute au moins d'un ordre de grandeur.

#### 4.2. Diagramme de phase magnétique.

La figure V.26 représente le diagramme de phase déduit de nos expériences. Les lignes I et IV ont été localisées à partir du maximum de la courbe de chaleur spécifique. La ligne IV se prolonge donc jusqu'à 40 kOe. La faible valeur de  $\frac{\partial H}{\partial T}$  pour les lignes II et III ne nous a pas permis de les repérer ainsi. Nous avons essayé de les localiser par des expériences d'aimantation et de désaimantation adiabatique.

---

\* On remarquera que la loi en  $T^5$  est très différente de celle en  $T^2$  observée pour le réseau Kondo. Elle est en accord avec la disparition du terme  $\gamma$  due au gel des processus de renversement de spin.

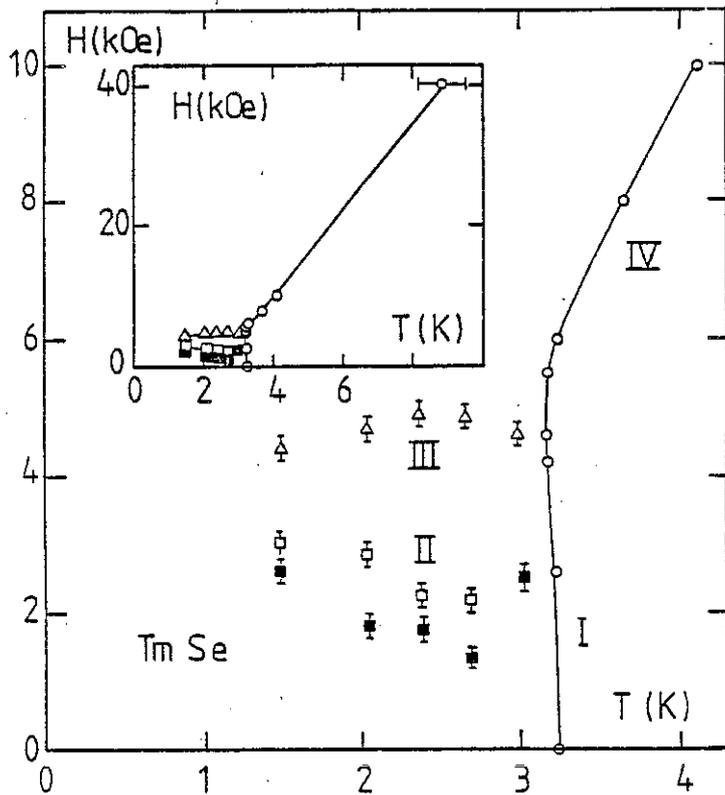
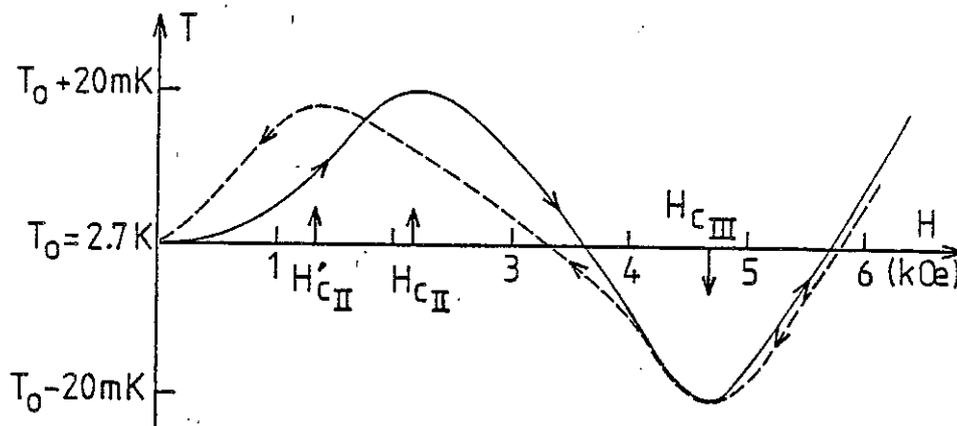


Figure V.26 : Diagramme de phase magnétique déduit de nos expériences, pour  $H < 10$  kOe et en encart pour  $H < 40$  kOe.

□ champ croissant  
 ■ champ décroissant

L'échantillon est placé dans un état adiabatique, à une température  $T < T_N$ , en l'absence de champ magnétique. Celui-ci est appliqué très lentement, afin de diminuer les effets dynamiques dus à la forte inductance de la bobine de champ, jusqu'à une valeur de l'ordre de 8 kOe et simultanément la température est enregistrée. Cette valeur de 8 kOe est supérieure au champ critique de la ligne III. Toujours en enregistrant la température le champ magnétique est ensuite redescendu à zéro.

Sur la figure V.27 ; sont tracées les courbes obtenues en champ croissant et décroissant pour  $T = 2,7$  K. Lorsque le champ croît, une augmentation de la température est constatée pour  $H < H_{cII}$ , puis la température diminue entre  $H_{cII}$  et  $H_{cIII}$ , et enfin se remet à croître pour  $H > H_{cIII}$ . Par cette méthode, nous pouvons ainsi déterminer les champs  $H_{cII}$  et  $H_{cIII}$  correspondants aux lignes II et III du diagramme de phase.



*Figure V.27 : Enregistrement d'une aimantation et d'une désaimantation adiabatique.*

Une courbe similaire est obtenue lorsque le champ décroît. La valeur de  $H'_{c_{III}}$  obtenue en champ décroissant est pratiquement identique à celle de  $H_{c_{III}}$  déterminée à champ croissant. Par contre un effet d'hystérésis apparaît pour la ligne II et le champ  $H'_{c_{II}}$  déterminé pour des champs décroissants est inférieur au champ  $H_{c_{II}}$  obtenu lorsque le champ augmente. Ces expériences étant réalisées en dynamique, une incertitude existe sur la mesure des champs magnétiques. Ainsi les valeurs de  $H_{c_{II}}$  sont données avec une incertitude de  $\pm 0,2$  kOe et celle de  $H_{c_{III}}$  avec  $\pm 0,1$  kOe. Pour définir les températures nous avons, bien sûr, tenu compte de la magnétorésistance du thermomètre. Cependant cet effet est faible, environ  $0,1$  mK/kOe, ce qui rend les corrections pratiquement inutiles, aussi bien pour la détermination de la température des champs critiques, que pour celle de la variation de température qui est de l'ordre de  $20$  mK.

Compte tenu de ces incertitudes, nous pouvons dire qu'il n'existe pas d'hystérésis pour la ligne III, les écarts  $H_{c_{III}} - H'_{c_{III}}$  restent de l'ordre de  $0,1$  kOe. Par contre les écarts  $(H_{c_{II}} - H'_{c_{II}})$  compris entre  $0,7$  kOe et  $1,2$  kOe, pour  $1,4 \leq T \leq 2,7$  K, sont supérieurs aux incertitudes donc il existe bien un effet d'hystérésis. Cependant si l'on se rapproche de  $T_N$  cet effet disparaît, ainsi pour  $T = 3$  K l'écart  $H_{c_{II}} - H'_{c_{II}}$  est de l'ordre de  $0,1$  kOe donc inférieur à l'incertitude de mesure.

Cet effet d'hystérésis a été observé par OTT et Al.<sup>(38)</sup> sur des mesures de magnétostriction, mais ces auteurs n'avaient pas noté la disparition de cet effet vers  $T_N$ . La disparition de l'hystérésis est confirmée par des mesures de magnétorésistance effectuées par F. LAPIERRE<sup>(10)</sup>.

Les lignes II et III sont en bon accord avec celles du diagramme de OTT<sup>(12)</sup>. La présence de l'hystérésis permet de conclure que la ligne II est du 1er ordre. C'est une transition de type spin-flop en accord avec l'anisotropie de l'ion thulium décelée par mesure d'aimantation.

L'ordre de la ligne III reste un problème ouvert. Les mesures d'aimantation que nous allons présenter dans le paragraphe 4.3, étant faites ni sur un échantillon ellipsoïdal, ni sur un échantillon exempt de défaut, nous ne pourrions conclure. Il n'existe pas actuellement de preuve directe que la transition soit du premier ordre.

D'après les anomalies de dilatation thermique observée le long des lignes III et I, l'ordre de ces deux transitions apparaît identique. Dans un métamagnétique classique, comme  $\text{FeCl}_2$ , la transition métamagnétique est du premier ordre pour  $T < T^*$  ( $T^*$  = température tricritique) et du deuxième ordre pour  $T > T^*$ . La difficulté spécifique à  $\text{TmSe}$  provient du fait qu'une théorie basée sur le groupe de renormalisation a prédit que dans le cas de composés antiferromagnétiques du type I, cristallisant dans un système cubique faces centrées, la transition doit être du 1er ordre lorsque le moment magnétique est perpendiculaire au vecteur de propagation (D. MUKAMEL et al.<sup>(39)</sup>). Dans le cas de  $\text{TmSe}$  ces conditions sont satisfaites, mais les observations expérimentales indiquent une transition du second ordre. La difficulté expérimentale de l'observation d'une transition du premier ordre peut provenir du fait que les discontinuités d'aimantation, d'entropie et de volume molaire sont faibles.

Dans le cas d'une transition du second ordre le saut de chaleur spécifique à  $T_N$  ( $\Delta C_p$ ) est relié au saut de dilatation ( $\Delta\alpha$ ) par la relation d'Ehrenfest qui s'écrit :

$$\frac{\Delta T_N}{\Delta P} = 3\Omega T_N \frac{\Delta\alpha}{\Delta C_p}$$

où  $\Omega$  est le volume molaire.

En utilisant les résultats de dilatation de OTT et Al. (12) pour le saut de dilatation nous obtenons :

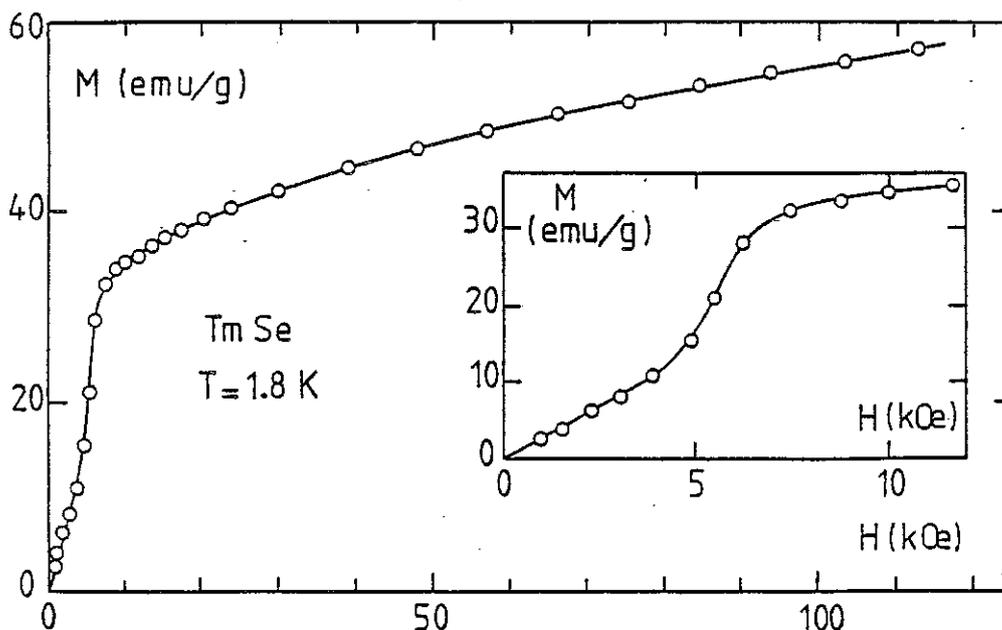
$$\frac{dT_N}{dp} = 0,06 \text{ K.kbar}^{-1}$$

Par diffraction neutronique<sup>(28)</sup> et résistivité<sup>(40)</sup> une valeur de  $\frac{dT_N}{dp} = 0,09 \text{ K.kbar}^{-1}$  est obtenue. Compte tenu que cette comparaison est réalisée à partir d'échantillons différents, l'écart observé peut être considéré comme satisfaisant. La ligne I semble être du deuxième ordre. Il faut souligner qu'il existe des exemples, tel que celui de CeTe (H.R. OTT et al.<sup>(41)</sup>) pour lesquels la théorie de MUKAMEL et al.<sup>(39)</sup> n'est pas vérifiée.

#### 4.3. Mesures magnétiques.

##### 4.3.a. Mesure d'aimantation :

Nous avons effectué des mesures d'aimantation jusqu'à 120 kOe, avec G. CHOUTEAU. Sur la fig.V.28, nous donnons l'évolution de l'aimantation à 1,8 K en fonction du champ magnétique. La transition métamagnétique est présente, en accord avec la ligne III du diagramme de phase, le champ critique vaut environ 5 kOe et cette valeur est conforme à notre diagramme. Un terme de Van Vleck peut être déterminé à haut champ magnétique. Sa valeur est :  $\chi_{VV} = 0,033 \text{ uem.mole}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ . Ce terme est la conséquence expérimentale de l'écart de 80 K entre les niveaux magnétiques.



*Figure V.28 : Courbe d'aimantation de TmSe à T = 1,8 K. En encart détail de la transition métamagnétique.*

L'existence de la pseudo ligne IV est montré, de deux façons, en champ faible ( $6 < H < 20$  kOe):

- a) par la présence d'un point d'inflexion dans la courbe  $M = f(H)$  à température constante comprise entre  $T_N$  et 8 K ;
- b) par le fait qu'à basse température les points expérimentaux se trouvent au-dessus d'une fonction de Brillouin du type :

$$M_B = N\mu \cdot \text{th} \frac{\mu H}{kT}$$

Sur la figure V.29 , nous avons tracé (courbe 1) la variation thermique d'une fonction de Brillouin calculée en prenant la valeur de  $2,1 \mu_B$  pour le moment  $\mu$  et avec un champ magnétique de 6 kOe. Les points expérimentaux, pour 6 kOe (courbe 2) suivent la loi de Brillouin à haute température et se trouvent au-dessus de cette loi à plus basse température , en accord avec la présence de la transition magnétique. Dans les forts champs magnétiques ( $H = 40$  kOe) la preuve de la ligne IV devient plus difficile. Cependant le point d'inflexion dans la courbe  $M = f(H)$  à 10 K est encore présent comme le montre la figure V.30.

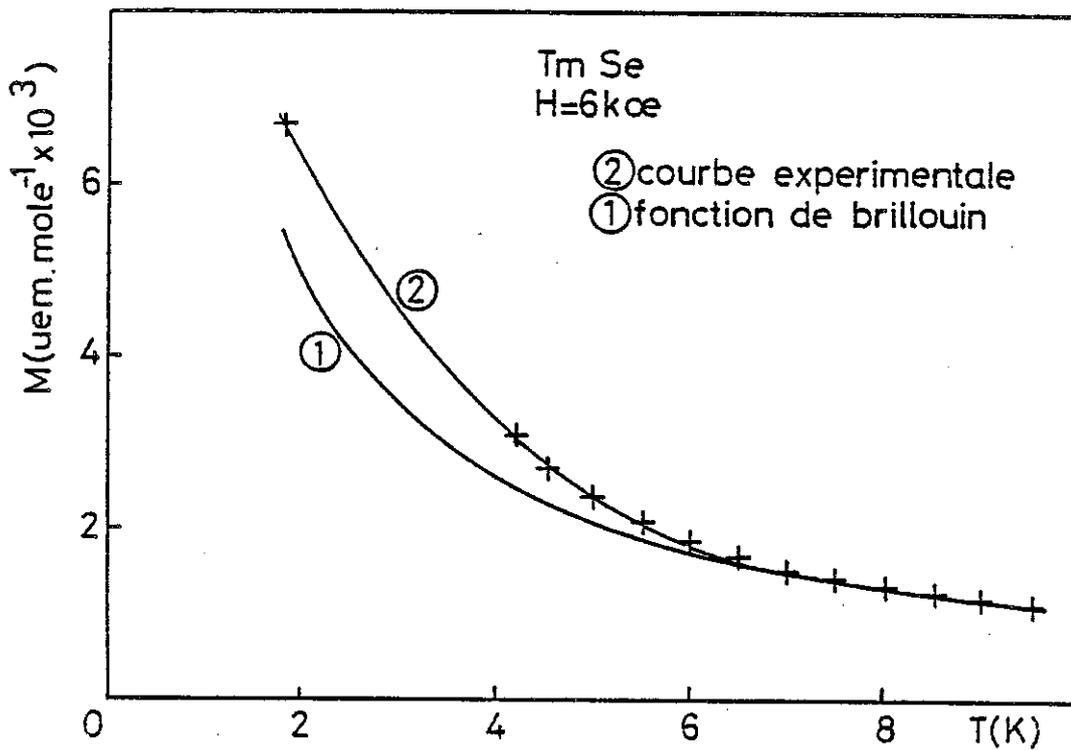


Figure V.29 : Variation thermique de l'aimantation pour  $H = 6 \text{ kOe}$  (2) et d'une fonction de Brillouin (1) calculée avec  $H = 6 \text{ kOe}$  et  $\mu = 2,1 \mu_B$ .

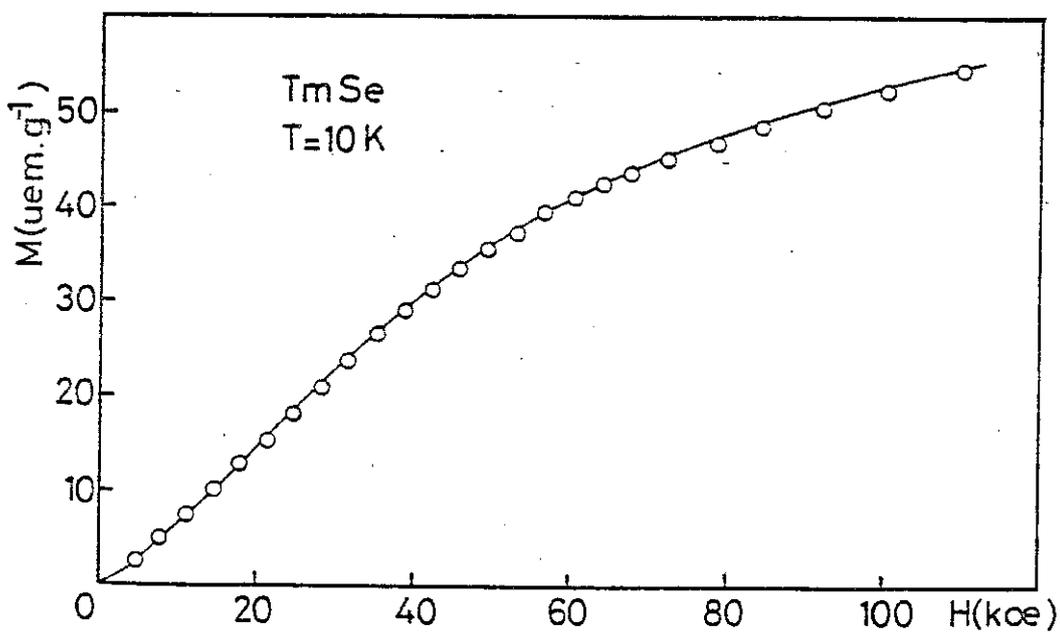


Figure V.30 : Courbe d'aimantation de TmSe à  $T = 10 \text{ K}$ .

#### 4.3.b. Mesure de susceptibilité :

Avec P.HAEN une expérience de susceptibilité alternative a été réalisée au voisinage de la température d'ordre. Le maximum de susceptibilité est obtenu à  $T_M = 3,03$  K, donc en dessous de la température d'ordre obtenue par chaleur spécifique qui est  $T_N = 3,23$  K. Nous avons vu que la présence d'ordre à courte distance dans des composés qui s'ordonnent antiferromagnétiquement donne une température du maximum de susceptibilité supérieur à  $T_N$  <sup>(42)</sup>.

Expérimentalement, nous trouvons  $T_M < T_N$  ce qui est en opposition avec ces remarques. Cette différence peut être expliquée par la présence de centres paramagnétiques de type Kondo qui s'alignent dans le champ moléculaire bien au-dessous de  $T_N$ .

### 5 - RESUME DES POINTS PRINCIPAUX ET COMPARAISON AVEC D'AUTRES CAS

#### 5.1. Résumé des propriétés électroniques et magnétiques.

Pour des températures inférieures à celles définissant les lignes I et IV, nous avons montré que la contribution électronique était faible ( $\gamma < 50$  mJ.mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) par rapport à celle observée dans l'état paramagnétique ( $\gamma \sim 350$  mJ.mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Cette dernière est indépendante du champ magnétique appliqué.

Parallèlement, la magnétorésistance est anormalement élevée pour  $T < T_I$  ou  $T_{IV}$ . Elle est très nettement diminuée dans l'état paramagnétique où son amplitude est caractéristique de moments localisés dissous dans un métal <sup>(13,16)</sup>. Cette différence est schématisée par la figure V.31. Ces deux constatations montrent la réciprocité entre les propriétés électroniques et magnétiques des états ordonnés ou (quasi-ordonnés) et de l'état paramagnétique.

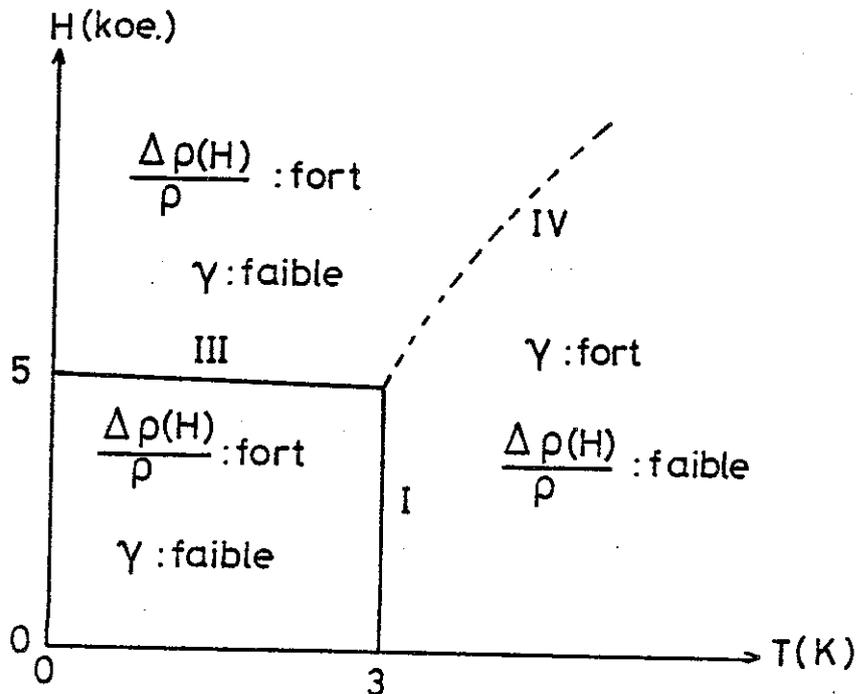


Figure V.31 : Diagramme de phase schématisé de TmSe avec indication des valeurs de  $\gamma$  et  $\frac{\Delta\rho(H)}{\rho}$ .

### 5.2. Manifestations de l'état de valence intermédiaire.

Nous partons de l'idée simple que nous développerons dans la conclusion, et que nous avons observée au chapitre IV qu'instabilité magnétique ( $T_N \rightarrow 0$ ) et instabilité dite "de valence" sont extrêmement proches. Dans la phase dite ordonnée ou (quasi-ordonnée), la seule manifestation de l'état de valence intermédiaire est la quasi-constance du paramètre de réseau. Si on l'ignorait, l'interprétation la plus simple serait pour  $H = 0$  un état divalent  $Tm^{2+}Se$  isolant et pour  $H > H_{CIII}$  un état trivalent  $Tm^{3+}Se$  métallique. La constance de l'amplitude du moment porté à  $H = 0$  et  $H > H_{CIII}$  pourrait s'interpréter pour  $H = 0$  simplement par un état  $\Gamma_7$  du  $Tm^{2+}$  dont la valeur du moment est égale à  $1,7 \mu_B$  et pour  $H > H_{CIII}$  par la valeur induite sur le singulet fondamental du  $Tm^{3+}$  par couplage d'échange avec les autres sites de  $Tm$ . Sous-jacent à cette remarque est l'idée que contrairement à l'hypothèse du réseau Kondo les fluctuations de charge et de spin sont intimement couplées. D. JEROME<sup>(44)</sup> en décrivant les systèmes presque-antiferromagnétiques a souligné ce point dans un schéma de magnétisme itinérant.

Les travaux récents de Y. TAKAHASHI et al. (45) interprétant les propriétés du composé FeSi comme celles d'un semiconducteur presque ferromagnétique ont attiré notre attention de même que les expériences de R.M.N. faites sur MnSi montrant que la variation de fréquence quadrupolaire du manganèse reflète le comportement de la susceptibilité magnétique.

Il apparaît actuellement essentiel d'imaginer de nouvelles expériences sur TmSe. Au vue de la découverte par J.A. HODGES et al. (47) par effet Mössbauer, qu'à  $H = 0$ , deux fréquences hyperfines différentes ( $\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim 10\%$ ) caractérisent TmSe au-dessous de  $T_N$  ; il est fondamental de suivre l'évolution du spectre Mössbauer le long du diagramme de phase. Une interprétation séduisante conduirait à attribuer cette levée supplémentaire de dégénérescence à une fluctuation tunnel entre les deux états de valence suffisamment lente vis-à-vis du temps de vie du niveau Mössbauer pour être résolue. Le prolongement à basse température des expériences d'absorption X et d'Exafs au-dessous de  $T_N$  est particulièrement intéressante. Les expériences réalisées au laboratoire et à l'E.T.H. de Zürich suggèrent qu'une ségrégation de valence peut exister au-dessous des lignes I et IV, ou plus subtilement qu'il y a localisation avec des forts mouvements de point de zéro de type tunnel. Le passage entre les situations où l'ion  $T_m$  est soit divalent, soit trivalent, soit de valence intermédiaire est très critique. Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion. Nous allons citer deux exemples (MnSi et  $^3\text{He}$ ) instructifs pour la compréhension de TmSe.

### 5.3. Comparaison à MnSi .

Les composés entre des éléments 3d et le silicium comme MnSi (29) (33) (35), FeSi et CoSi (34) (49)\* ont des propriétés remarquables. Le premier MnSi est métallique et possède un ordre hélicoïdal à une température  $T_N = 29$  K. Au-dessus de 6 kOe apparaît un ordre ferromagnétique induit. Une ligne de pseudo-transition, analogue à la ligne IV est présente. La figure V.32 représente son diagramme de phase et sa

---

\* Nous remercions le Dr J. VOIRON pour des discussions stimulantes sur les propriétés de ces composés.

courbe de chaleur spécifique. FeSi est un exemple de composé presque ferromagnétique semiconducteur et CoSi est semi-métallique et diamagnétique.

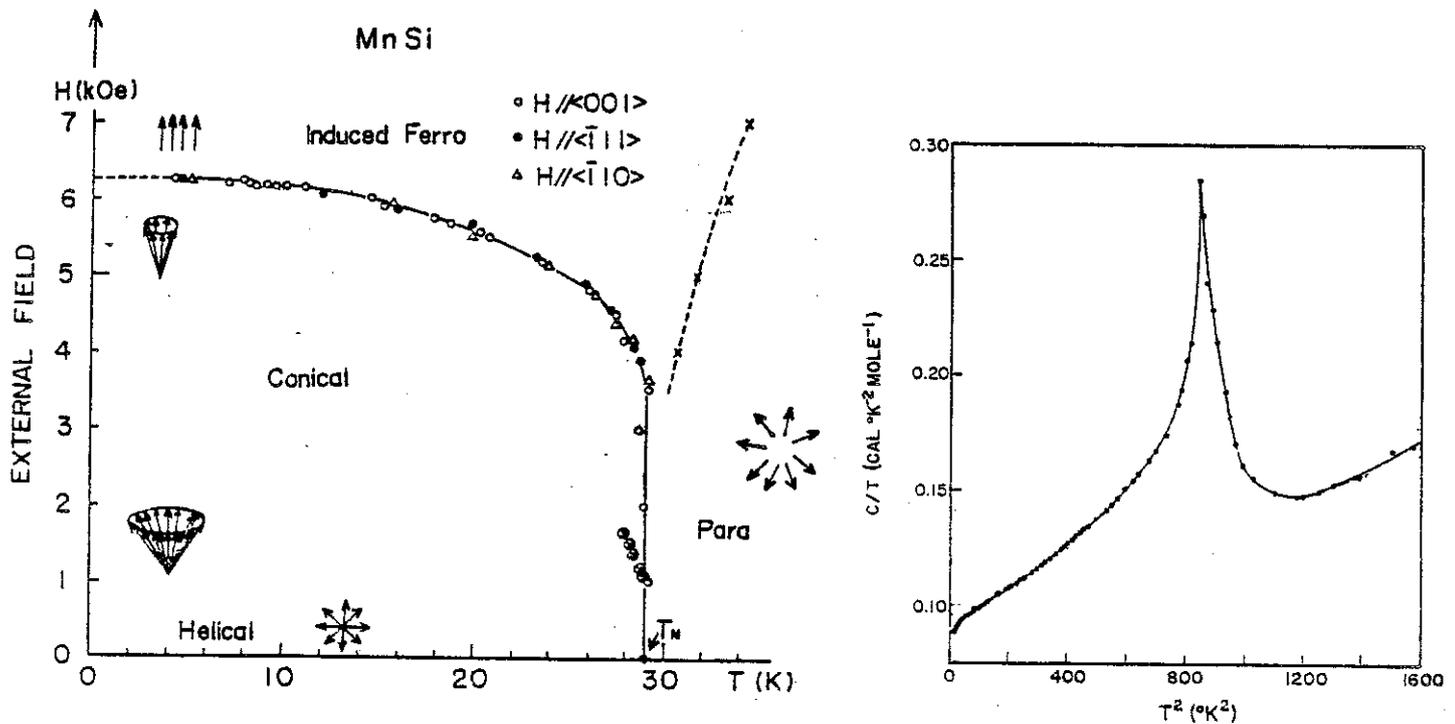


Figure V.32 : Diagramme de phase et chaleur spécifique de MnSi d'après les références 29 et 35.

Les points importants nous suggérant de rapprocher MnSi de TmSe sont les suivants :

1) A champ magnétique nul :

- l'observation à haute température d'une loi de Curie-Weiss de moment effectif  $1,4 \mu_B$  et à basse température d'une phase ordonnée de moment spontané  $0,4 \mu_B$ .
- l'existence d'un fort terme  $\gamma_{HT}$  de chaleur spécifique, pour les électrons 3d, dans l'état paramagnétique de  $35 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

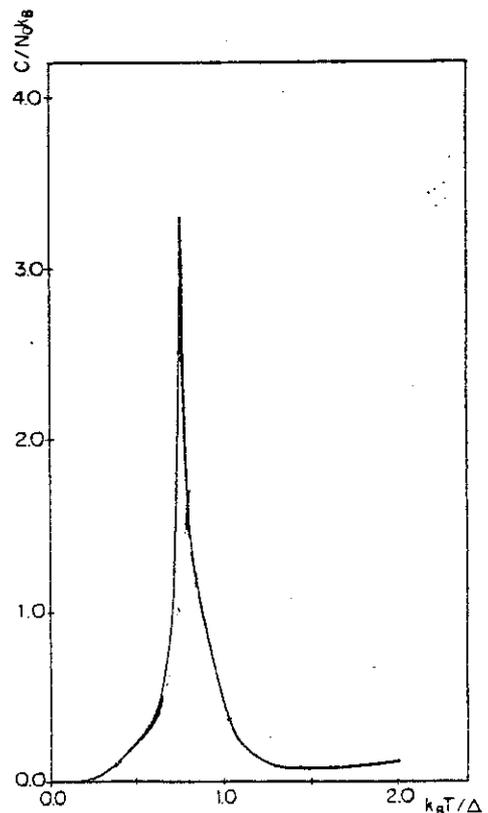
- l'absence apparente de terme  $\gamma_{BT}$  au-dessous de  $T_N$ .
- la présence d'une anomalie de type  $\lambda$  à la transition magnétique, à laquelle est reliée une anomalie de dilatation.

2) Sous champ magnétique :

- à basse température, l'observation d'un régime d'onde de spin.
- à haute température, l'observation d'excitations de fluctuations de spin, prédites dans la théorie SCR de MORIYA et al. (50).

Il faut noter que l'entropie associée à l'ordre magnétique est d'environ  $0,7 R \log 2$ , c'est-à-dire trop forte pour considérer MnSi comme un exemple simple de ferromagnétisme faible.

Nous suggérons donc que MnSi comme TmSe possède, dans sa phase ordonnée à champ nul l'équivalent d'une transition métal-isolant, pour la densité d'états liés aux fluctuations de spin. L'interprétation est un couplage négatif entre les modes de fluctuation de spin tel que celui décrit par Y. TAKAHASHI et al. (45) pour FeSi. Ces auteurs ont calculé une forte amplitude de la chaleur spécifique pour les semiconducteurs presque ferromagnétiques au voisinage de  $k_B T/\Delta = 1$  ( $\Delta$  est le gap d'énergie dans la densité d'état du semiconducteur) (figure V.33). L'anomalie observée pour MnSi à  $T_N$ , identifiée à  $\frac{\Delta}{k_B}$ , serait due à une transition de type métal-isolant.



*Figure V.33 : Chaleur spécifique calculée pour les semiconducteurs presque ferromagnétiques (d'après la référence 45).*

Pour prolonger cette comparaison il faudrait effectuer des mesures de chaleur spécifique détaillées sur MnSi. Elles répondraient aux questions de l'effondrement éventuel du terme  $\gamma$  sous champ à basse température dans la phase ferromagnétique induit et de la valeur minimale du terme  $\gamma_{BT}$  à champ nul.

#### 5.4. Comparaison à $^3\text{He}$ \*

Par certains aspects TmSe peut être comparé au cas de  $^3\text{He}$  dans ses phases solides et liquides. Nous avons déjà souligné le comportement de liquide de Fermi de la phase haute température de TmSe. La pseudo-transition ferromagnétique induit-paramagnétique est sans doute assez analogue à celle qui sera observée entre un liquide de Fermi polarisé à partir d'une décompression de la phase solide polarisée et un liquide de Fermi polarisé à partir de son seul état liquide. Les phénomènes intéressants sont les variations éventuelles de la masse effective et des facteurs de Landau.

Les variations de volume associées aux transitions I et III du diagramme de phase de TmSe méritent d'être mentionnées. La transition para-antiferromagnétique se caractérise par une contraction, comme pour la transition liquide-solide de  $^3\text{He}$ . Une dilatation est associée à la transition métamagnétique, antiferro-ferromagnétique induit. OTT et al. <sup>(12)</sup> ont mentionné que les variations de volume et de résistivité ne pouvaient pas être expliquées par un schéma simple de changement de valence. En effet l'augmentation de résistivité implique une transition vers l'état divalent et une dilatation devrait être alors associée, à l'opposé de l'effet de contraction observé expérimentalement. Il n'est pas certain qu'un tel raisonnement puisse être appliqué car il néglige la contre-réaction du milieu, base du principe de Le Chatelier pour les équilibres chimiques.

\* La validité de cette comparaison avec  $^3\text{He}$  implique la notion du "pairing" entre différents canaux de diffusion et la possibilité d'avoir un potentiel de coeur dur. Le couplage en apparence magnétique pour la valence intermédiaire est en fait un couplage électron-électron.

## 6 - CONCLUSIONS

De nos expériences réalisées sur  $TmSe$  nous pouvons extraire les points suivants :

- a) à haute température  $TmSe$  est un composé de valence intermédiaire caractérisé par un fort terme  $\gamma$  d'origine magnétique valant  $350 \text{ mJ.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .
- b) le diagramme de phase est confirmé.
- c) l'importance de la pseudo ligne IV est montrée en définissant deux régimes distincts pour  $T > T_{IV}$  et  $T < T_{IV}$ .

Elles posent fondamentalement le problème de l'état de valence dans la phase ordonnée à 0 K. Ce problème doit être résolu par d'autres techniques comme l'effet Mössbauer, l'absorption  $\chi$  et la dilatation thermique. Nous allons souligner dans la conclusion la nécessité d'interférer diagramme magnétique et diagramme de transition de type localisation ou fluctuation de valence tel qu'il est connu pour le cérium.



R E F E R E N C E S

---

1. E. BUCHER, K. ANDRES, F.K. DISALVO, J.P. MAITA, A.C. GOSSARD,  
A.S. COOPER, G.W. MULL,  
Phys. Rev. B11, 500 (1975).
2. Proceeding of the International Conference on "Valence Instabilities  
and Related Narrow Band Phenomena",  
Edited by R.D. PARKS, Plenum Press (1977).
3. F. HOLTZBERG, T. PENNEY, R. TOURNIER,  
Journal de Physique C5, 314 (1979).
4. O. PENA,  
Thèse Grenoble (1979).
5. A. JAYARAMAN, A.K. SINGH, A. CHATTERJEE, S. USHA DEVI,  
Phys. Rev. B9, 2513 (1974).
6. B. BATLOG, H.R. OTT, E. KALDIS, W. THONI, P. WACHTER  
Phys. Rev. B19, 217 (1979).
7. H. MÜLLER, S.M. SHAPIRO, R.K. BIRGENEAU,  
Phys. Rev. Letters 39, 1021 (1977).
8. G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, J.M. MIGNOT, O. PENA, R. TOURNIER,  
dans référence 2, p. 483.
9. A. BERGER, E. BUCHER, P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, T. PENNEY,  
R. TOURNIER,  
dans référence 2, p. 491.
10. F. LAPIERRE,  
thèse Grenoble (1980).
11. J.M. MIGNOT,  
thèse Grenoble (1980).
12. H.R. OTT, K. ANDRES, E. BUCHER,  
A.I.P. Conf. Proc. 24, 40 (1974).
13. P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, T. PENNEY, R. TOURNIER,  
dans référence 2, p. 495.
14. E. KALDIS,  
suppl. Journal de Physique SM-80 (à paraître).

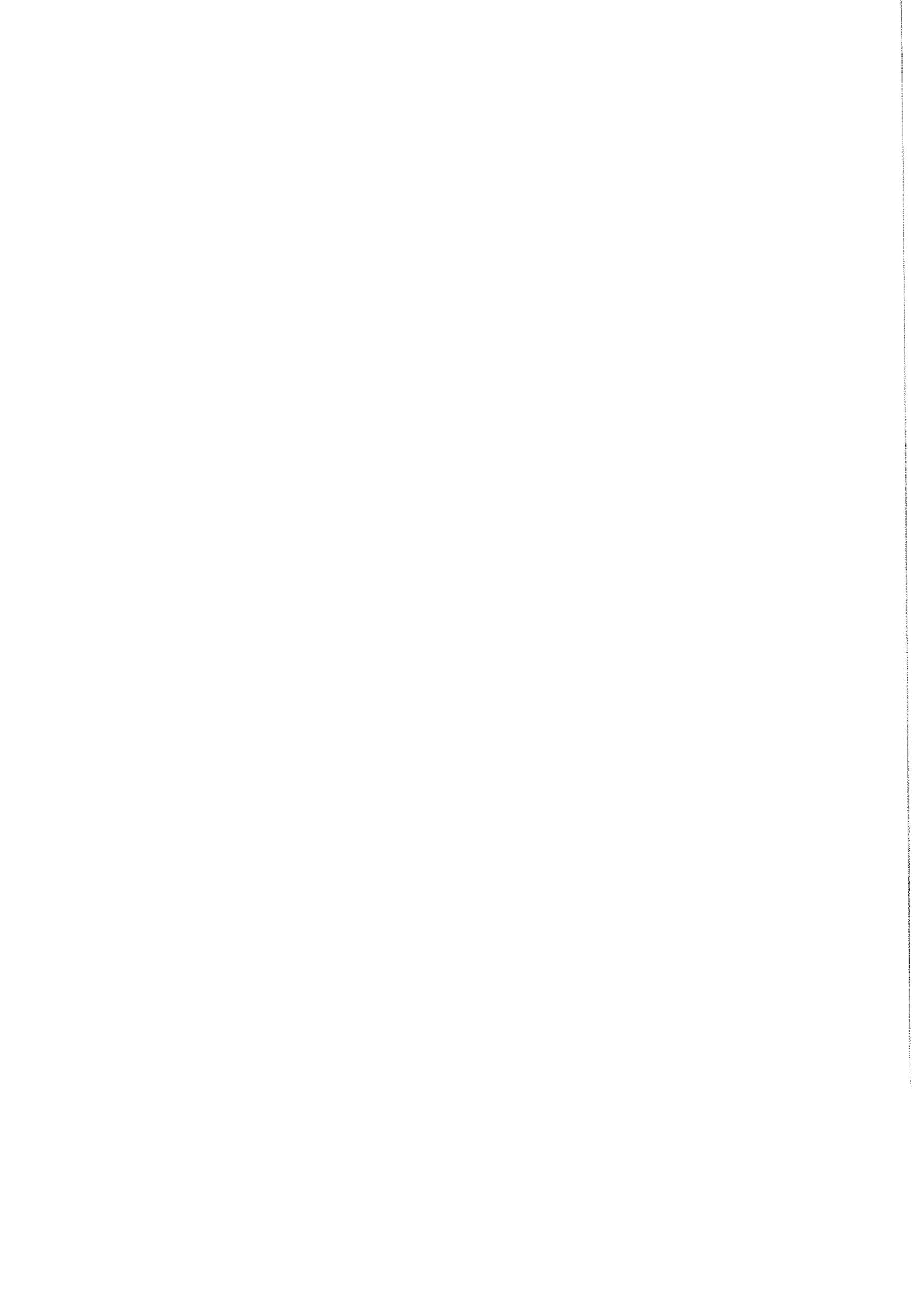


15. P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, R. TOURNIER, F. HOLTZBERG,  
Phys. Rev. Lett. 43, 304 (1979).
16. W.M. WALSH, K. ANDRES, L.W. RUPP, L.D. LONGINOTT,  
dans référence 2, p. 499.
17. P.M. LEVY, D.P. LANDAU,  
J. Appl. Phys. 39, 1128 (1968).
18. M.E. FISHER,  
Phys. Rev. 176, 257 (1968).
19. B. CORNUT, F. HOLTZBERG, T. PENNEY, S.M. VON MOLNAR,  
J. Mat. Magn.Mg 15-18, 991 (1980).
20. GEORGE A. ALERS,  
Physical Acoustics Edited by WARREN, P. MASSON, III, P. 1 (1965).
21. H.R. OTT, B. LUTHI, P.S. WANG,  
dans référence 2, p. 289.
22. E.S.R. GOPAL,  
Heywood Books Editors (1965).
23. C. VETTIER, J. FLOUQUET, J.M. MIGNOT, F. HOLTZBERG,  
J. Mat. Mag. Mg. 15-18, 987 (1980).
24. K.G. SUBHADRA, D.B. SIRDISHMUKH,  
Pranama, 9, 223 (1977).
25. M. LOEWENHAUPT, E. HOLLAND MORITZ,  
J. Mat. Mag. Mag. (1980) à paraître.
26. D.G. ONN, H. MEYER, J.P. REMEIKA,  
Phys. Rev. 156, 663 (1967).
27. F. HOLTZBERG, J.C. LASJAUNIAS, J.M. MIGNOT, A. RAVEX, M. VANDORPE,  
dans référence 2, p. 487.
28. A. BENOIT, A.K. BHATTACHARJEE, B. COQBLIN, J. FLOUQUET, P. HAEN,  
F. HOLTZBERG, R. JULLIEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, M. RIBAUT,  
R. TOURNIER,
29. E. FAWCETT, J.P. MAITA, J.H. WERNICK,  
Int. J. Magn. 1, 29 (1970).
30. B.E. ARGYLE, N. MIYATA, T.D. SCHULTZ,  
Phys. Rev. 160, 413 (1967).
31. D. BLOCH, A.S. PAVLOVIC,  
Advances in high pressure research, page 255 (1964).
32. A. JAYARAMAN,  
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth (North-Holland)  
1, 707 (1978).

33. D. BLOCH, J. VOIRON, V. JACCARINO, J.H. WERNICK,  
Phys. Lett. 51A, 259 (1975).
34. Y. ISHIKAWA, T. KANATSUBARA et D. BLOCH,  
Physica 86-88b, 401 (1977).
35. Y. ISHIKAWA, G. SHIRANE, J.A. TARVIN, M. KOHGI,  
Phys. Rev. B16, 4956 (1977).
36. T. KANATSUBARA, A. ISHIZAKI, S. KUSAKA, E. HIRAHARA,  
Solid State Comm. 14, 741 (1974).
37. S. MAEKAWA, R.A. TREDER, M. TACHIKI, McLEE, M. LEVY,  
Phys. Rev. B13, 1284 (1976).
38. H.R. OTT, B. BATLOGG, E. KALDIS, P. WACHTER,  
J. Appl. Phys. 49, 2118 (1978).
39. D. MUKAMEL, S. KRINSKY, P. BAK,  
AIP Conf. 29, 76 (1974).
40. J. FLOUQUET, P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT,  
H. RIBAUT, R. TOURNIER,  
Supplément Journal de Physique SM (79) (1980) à paraître.
41. H.R. OTT, J.K. KJEMS, F. HOLLIGER,  
Phys. Rev. Lett. 42, 1378 (1979).
42. M.E. FISHER,  
Philosophical Magazine 7, 1732 (1962).
43. C.D. BREDL, F. STEGLICH, K.D. SCHOTTE,  
Z. Phys. B29, 327 (1978).
44. D. JEROME,  
Solid State Comm. 8, 1793 (1970).
45. Y. TAKAHASHI, T. MORIYA,  
J. Phys. Soc. of Japan 46, 1451 (1979).
46. H. YASUOKA, V. JACCARINO, R.C. SHERWOOD, J.H. WERNICH,  
J. Phys. Soc. Japan 44, 842 (1978).
47. J.A. HODGES, G. JEHAMO, F. HOLTZBERG,  
Journées R.C.P. 520 (1980), p. 4.
48. H. LAUNOIS,  
Phys. Rev. Lett. (à paraître)(1980).
49. S. ASANABE, D. SHINODA, Y. SASAKI,  
Phys. Rev. 134, 774 (1964).
50. T. MORIYA, A. KAWABATA,  
J. Phys. Soc. Japan 35, 669 (1973).

51. C. VETTER,  
Thèse Grenoble (1975).
52. J. ROSSAT MIGNOT, P. BURLET, S. QUEZEC, O. VOGT,  
Int. Symp. of Actinides and Related 4f Material, Zürich (1980).
53. J. ROSSAT MIGNOT, P. BURLET, H. BARTHOLIN, R. TCHAPOUTIAN, C. VETTER,  
R. LAGNIER,  
dans réf. 52 (1980).







## C O N C L U S I O N <sup>\*</sup>

### 1 - COMPARAISON DE CeAl<sub>2</sub> ET TmSe

La susceptibilité de CeAl<sub>2</sub> suit à haute température une loi de Curie-Weiss caractéristique de Ce<sup>3+</sup> avec sa dégénérescence  $J = 5/2$  et une température paramagnétique  $\theta_p = -33$  K. Pour des températures légèrement supérieures à la température d'ordre la loi est encore de Curie-Weiss mais caractéristique du doublet de champ cristallin  $\Gamma_7$ , avec une température  $\theta_p = -3$  K (figure III.26).

A haute température la loi de susceptibilité de TmSe est aussi de Curie-Weiss mais caractéristique d'un état de valence intermédiaire ( $v \sim 2,5$ ) ( $\mu_{\text{eff}} = 6 \mu_B$ ). La température de Curie-Weiss est de  $-50$  K. A basse température, au-dessus de  $T_N$ , une température de Curie-Weiss positive de  $1$  K est déduite avec un moment effectif de  $2,5 \mu_B$  (O. PENA<sup>(1)</sup>). Les mesures d'aimantation sur CeAl<sub>2</sub> montrent que l'anisotropie induite sous champ est importante à la limite des champs faibles au-dessous de  $T_N$  (B. BARBARA et al.<sup>(2)</sup>). Il en est de même pour TmSe. L'axe de facile aimantation de CeAl<sub>2</sub> est l'axe (1,0,0) tandis que pour TmSe, c'est l'axe (1,1,1).

Nous avons vu que les structures magnétiques des deux composés sont d'une part antiferromagnétique modulée incommensurable pour CeAl<sub>2</sub>, d'autre part antiferromagnétique de type I pour TmSe. La première structure implique un mécanisme de type singulet pour lever le paradoxe qu'un doublet de Kramers, tel que l'état  $\Gamma_7$ , ne peut être totalement polarisé à 0 K, quelle que soit la faiblesse de l'échange.

---

\* Une partie de cette conclusion est extraite d'un article de synthèse de A. BENOIT et al.<sup>(20)</sup> qui va paraître prochainement. Nous nous bornerons ici à donner les points essentiels.



Pour  $\text{CeAl}_2$  l'interprétation du diagramme de phase magnétique a été faite par A. BENOIT et al. <sup>(3)</sup> dans le modèle de chaîne d'ions Kondo indiqué dans le chapitre I. Celui de  $\text{TmSe}$  peut parfaitement s'interpréter dans un schéma de type Heisenberg supposant un échange entre premiers voisins antiferromagnétique faible, entre deuxièmes voisins ferromagnétique fort et un terme d'anisotropie cristalline (H.B.MOLLER <sup>(4)</sup>).

Les mesures dynamiques par diffraction neutronique montrent que la raie inélastique correspondant aux magnons apparaît dès 2,5 K avec une énergie d'environ 1 meV pour  $\text{CeAl}_2$ . Dans le cas de  $\text{TmSe}$  elle apparaît, avec sensiblement la même énergie, bien au-dessous de  $T_N$ . Ce point est à rapprocher avec le fait que l'observation expérimentale du régime d'onde de spin a lieu à plus haute température dans le cas de  $\text{CeAl}_2$ . Des mesures de chaleur spécifique réalisées sous champ magnétique par C.D. BREDL et al. <sup>(5)</sup> sur  $\text{CeAl}_2$  nous pouvons mentionner l'apparition d'une anomalie diffuse se déplaçant vers les hautes températures lorsque le champ croît (figure 1). Elle reflète l'effet Zeeman du champ magnétique sur l'ion cérium avec cependant un renforcement, dans un rapport deux, du facteur g attribué à l'état  $\Gamma_7$  et un élargissement des niveaux Zeeman interprété comme une largeur Kondo. Cette anomalie est comparable à celle que nous observons le long de la pseudo ligne IV dans le cas de  $\text{TmSe}$ .

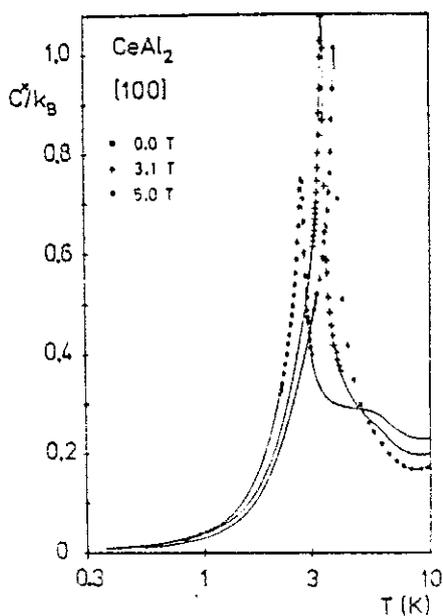


Figure 1 : Chaleur spécifique sous champ magnétique de  $\text{CeAl}_2$  (d'après la référence 5).

La courbe de résistivité de  $\text{CeAl}_2$  ne présente pas à l'établissement de l'ordre d'anomalie marquée, de  $d\rho/dT$  (I. ZORIC et al. <sup>(6)</sup>), alors qu'une importante anomalie existe dans les courbes de chaleur spécifique et de dilatation thermique. Par contre, pour  $\text{TmSe}$  nous avons déjà mentionné les anomalies de résistivité liées à la transition métal-isolant à champ nul et l'établissement de l'ordre ferromagnétique induit par  $H > 6$  kOe. Dans le régime paramagnétique le comportement de la résistivité est en  $\text{Log } T$ .

En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons dire que par ses propriétés magnétiques,  $\text{TmSe}$  apparaît au-dessous de  $T_N$  comme un composé quasi-banal de terre rare. Au-dessus de  $T_N$  et  $T_{IV}$ ,  $\text{TmSe}$  passe d'une situation de moment localisé de type Kondo à une situation, à haute température, de valence intermédiaire.  $\text{CeAl}_2$  apparaît être le cas typique d'une chaîne d'ion Kondo, en regard de ses propriétés magnétiques, avec comme effet marquant la modulation de sa structure magnétique. Une remise en question de la situation microscopique de  $\text{CeAl}_2$  apparaît devoir être faite à la vue des expériences récentes de résonance magnétique quadrupolaire (D.E. Mac LAUGHLIN <sup>(7)</sup>) qui montrent une distribution inhomogène des temps de relaxation nucléaire au-dessous de  $T_N$ .

Les propriétés de transport de  $\text{CeAl}_2$  apparaissent comme banales. Tout se passe comme si le passage par l'ordre magnétique bloquait les effets de cohérence de type liquide de Fermi rencontré pour  $\text{CeAl}_3$ . Par contre celles de  $\text{TmSe}$  sont remarquables.

2 - CeAl<sub>3</sub> : EFFET DE LOCALISATION ET DE DELOCALISATION DE L'ELECTRON 4f

Pour mettre en évidence les effets nouveaux propres à CeAl<sub>3</sub> nous allons définir son coefficient de Grüneisen dit de bande étroite :  $\gamma_B$ . Il est défini par la relation

$$\gamma_B = + \frac{3 \alpha \Omega}{C \cdot K}$$

Si l'énergie se met sous la forme :  $F = T \Phi \left[ \frac{T}{T_B(V)} \right]$  (voir chapitre V),  $\gamma_B$  donne la variation du paramètre caractéristique de bande étroite  $T_B$  avec le volume :

$$\gamma_B = - \frac{\partial \text{Log } T_B}{\partial \text{Log } V}$$

La variation en pression de  $T_B$  s'écrit :

$$\frac{1}{T_B} \frac{\partial T_B}{\partial P} = K \gamma_B$$

Pour les métaux comme l'or, le cuivre et l'argent, la température  $T_B$  est égale à la température de Fermi  $T_F$  qui est proportionnelle à  $V^{-2/3}$ . La valeur du Grüneisen est donc :  $\gamma_B = 0,66$ . G.K. WHITE et al. (8) ont trouvé les valeurs suivantes : 0,93 pour le cuivre, 0,97 pour l'or et 0,7 pour l'argent. L'écart par rapport à la valeur du gaz de Fermi s'explique par la non sphéricité de la sphère de Fermi.

Pour CeAl<sub>3</sub>, M. RIBAUT et al. (9) ont observé un comportement linéaire en température du coefficient de dilatation thermique pour  $T < 200$  mK. La quasi-constance de  $C/T$  dans cette gamme de température (figure III.41) permet de définir un coefficient de Grüneisen constant lié au paramètre de corrélation  $T_B$  qui vaut :  $\gamma_B = - 120$ , donc  $\frac{\partial \text{Log } T_B}{\partial \text{Log } V} = + 120$ . Soulignons ici que pour un processus tunnel comme l'échange magnétique J dans <sup>3</sup>He solide les variations de  $\frac{\partial \text{Log } J}{\partial \text{Log } V}$  n'atteignent que 17,5 (10). Dans les verres G.K. WHITE (11) a mesuré des coefficients atteignant - 40 et - 50, suggérant des mécanismes de type tunnel (W.A. PHILIPPS (12)). Il faut noter que le Grüneisen de bande de <sup>3</sup>He liquide est très faible ( $\gamma_B = - 0,08$ , calculé à partir des résultats de J.C. WHEATLEY (13)), sans rapport avec ceux trouvés dans les métaux de bandes étroites comme CeAl<sub>3</sub> et MnSi [ $\gamma_B = - 10$ ].

De la valeur de  $\gamma_B$  nous pouvons tirer la variation de  $T_B$  avec la pression :  $\frac{1}{T_B} \frac{\partial T_B}{\partial P}$  qui vaut  $-0,12 \text{ kbar}^{-1}$ , dans le cas de  $\text{CeAl}_3$ . Cette variation est contraire à celle de la température de Kondo  $T_K$ , observée dans les alliages dilués. La règle d'or est que  $T_K$  doit augmenter sous pression par déplacement du niveau de Fermi. Cette différence de comportement suggère que le mécanisme essentiel n'est pas seulement d'origine magnétique, mais est aussi lié à une instabilité de localisation de l'électron 4f, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre IV. Nous pouvons également noter que les termes linéaires de chaleur spécifique des composés ordonnés reflètent la proximité de la ligne de transition localisant l'électron 4f, c'est-à-dire le couplage électron 4f-réseau. Ce réseau est pris au sens large : mer de Fermi, phonon et potentiel de champ cristallin.

Un coefficient de Grüneisen constant en température signifie une valeur constante de  $\frac{1}{T_B} \frac{\partial T_B}{\partial P}$ . Les relations liant la température de transition sous pression aux fonctions thermodynamiques sont celles de Clapeyron et d'Erhenfest pour les transitions du premier et du deuxième ordre. Par extension nous considérons qu'une valeur constante du coefficient de Grüneisen définit un pseudo-état ordonné que nous avons appelé "verre de Fermi". Sa température caractéristique  $T_B$  peut être définie par le passage d'un Grüneisen dépendant fortement de la température à un Grüneisen indépendant de la température. Cette appellation signifie que l'on passe sans transition de phase d'un état haute température où la couche 4f de l'ion cérium peut être considérée comme localisée, à un état de très basse température où la couche 4f apparaît délocalisée avec un comportement de liquide de Fermi.

Dans le tableau ci-dessous nous donnons les variations d'entropie avec la pression, dans le cas de transition du 1er et 2ème ordre et pour les "verres de Fermi", avec la situation de  $\frac{1}{T_B} \frac{\partial T_B}{\partial P}$  au voisinage de  $T_B$ .

	$\frac{1}{T_B} \left( \frac{\partial T_B}{\partial P} \right)_{T_B}$	exemple	Entropie — P=0    --- P≠0
Transition du 1er ordre	discontinuité à $T_B$	peut être le cas de "TmSe" chapitre V	
Transition du 2e ordre	point d'inflexion	cas de CeAl <sub>2</sub> chapitre IV	
Verre de Fermi	constant	cas de CeAl <sub>3</sub> chapitre IV	

Une forme possible de la chaleur spécifique est <sup>(14)</sup> :

$$C = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \rho(\epsilon_F) - \frac{\pi^4}{90} k_B^4 T^3 \rho(\epsilon_F) \left[ 15 \left( \frac{\rho'(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} \right)^2 - 21 \frac{\rho''(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} \right]$$

où  $\rho(\epsilon_F)$  est la densité d'état.

Les termes en  $T^3$  peuvent avoir leur origine dans la fluctuation antiferromagnétique. Une théorie plus élaborée, celle des fluctuations ferromagnétiques, fait apparaître les termes en  $T^3 \text{Log } T$  pour  $T$  tendant vers zéro.

Si nous admettons que  $CeAl_2$  correspond pour la valeur de  $T_K$  qui lui est attribuée (6 K) à la possibilité de transition par un régime de "verre de Fermi", la différence  $C_P - C_V$  devient très importante. Dans un schéma à bande parabolique nous avons <sup>(14)</sup> :

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} \sim \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{T}{T_B} \right)$$

pour  $T \ll T_B$ , mais lorsque  $T$  est voisin de  $T_B$ , le rapport  $\frac{C_P - C_V}{C_V}$  se rapproche de la valeur forte de la loi de Dulong et Petit. Nous voyons la difficulté d'étudier la transition autour de  $T_N \sim T_B$ . Les effets de fluctuations au-dessus de  $T_N$  vont élargir la transition jusqu'à  $T_B$ . L'image la plus simple est de considérer que nous avons peut-être détecté par les mesures sous pression la variation de  $T_K$ , qui est beaucoup plus sensible à la pression que  $T_N$ . Il faut noter que le champ magnétique a pour effet de séparer les deux transitions (figure 1). Dans le même schéma, nous interprétons les deux anomalies de chaleur spécifique observées à champ nul par FUJITA et al. <sup>(15)</sup> sur  $CeB_6$ .

### 3 - DIAGRAMME DE PHASE LOCALISANT LES ELECTRONS 4f

Le diagramme (température-pression) typique localisant les électrons 4f est celui du cérium (B. COOBLIN et al.<sup>(16)</sup>) (figure 2). Les propriétés de la phase  $\beta$  de ce diagramme sont très semblables à celles des composés (Ce)-(Al). Dans la phase  $\gamma$  la couche 4f est localisée et conduit à des propriétés caractéristiques d'un ion normal trivalent. Ses propriétés sont celles d'un solide classique. L'électron 4f est délocalisé dans la phase  $\alpha$  et les propriétés sont celles d'un composé de valence intermédiaire ou liquide de Fermi. Enfin la phase  $\alpha'$  correspond à l'état de valence quatre du cérium avec de forts effets de fluctuation de spin. Pour le cérium, la ligne de transition séparant les phases  $\gamma$  et  $\alpha$  coupe l'axe des températures à pression nulle pour :  $T_{\gamma,\alpha}(0) = 150$  K (forte valeur positive).

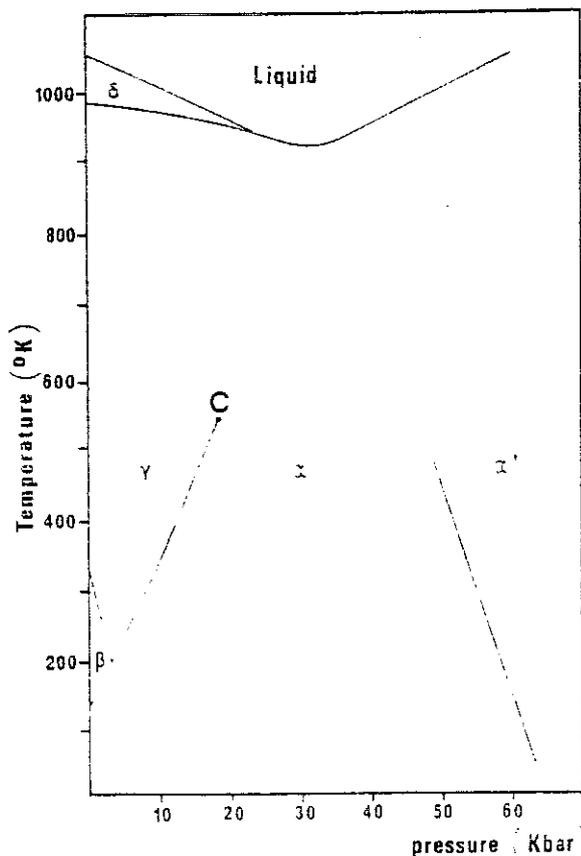


Figure 2 : Diagramme de phase (température-pression) du cérium (d'après la référence 16).

La situation des composés étudiés ici correspond au cas où la température  $T_{\gamma,\alpha}(0)$  approche zéro ou devient négative, tandis que la pression  $P_{\gamma,\alpha}(0)$  devient positive. La situation est en fait plus complexe et le diagramme se déforme du fait de l'existence des états "verre de Fermi" et magnétique. Notre remarque essentielle est que pour  $T = 0$ , le point d'instabilité magnétique ( $P_K$ ) est proche du point  $P_{\gamma,\alpha}(0)$ . Dans le cas des modèles de réseau Kondo  $W$  et  $J$  sont considérés comme indépendants. Dans les cas réels,  $J$  et  $W$  sont reliés par une équation autoconsistante. Contrairement à l'effet Kondo à un ion où les états dans la mer de Fermi sont considérés comme infinis vis-à-vis des degrés de liberté de la mer de Fermi ; on ne peut réaliser un couplage Kondo sur chaque site sans déformer la bande, c'est-à-dire sans aboutir à une instabilité électronique des électrons itinérants diffusant suivant un mécanisme Kondo et ayant des fonctions d'onde d'harmonique sphérique  $l = 2$ . L'idée, que le magnétisme des impuretés diluées 3d est dû à un processus de diffusion (J. FRIEDEL) doit réapparaître pour le réseau.

De nos mesures expérimentales émergent la classification suivante :

a)  $CeAl_3$  est un cas marginal correspondant schématiquement à  $T_{\gamma,\alpha}(0) \sim 0$  et  $P_{\gamma,\alpha}(0) \sim 0$ . Aucune transition de phase n'est décelée au cours de l'étude de l'optimum que nous avons obtenu sur la courbe de  $C/T$ . Il en est de même pour celui mis en évidence en dilatation thermique au voisinage de  $T_B$ , par M. RIBAUT et al.<sup>(9)</sup>. Le point  $T_{\gamma,\alpha}(0) = P_{\gamma,\alpha}(0) = 0$  ne peut pas être bien sûr un point réel de transition. Une possibilité de diagramme de localisation est donnée figure 3. La phase  $\gamma'$  représente la zone de verre de Fermi.

b) Pour  $CeAl_2$ ,  $CeIn_3$  et  $Ce_3Al_{11}$  :  $T_{\gamma,\alpha}(0) < 0$ , dans cette condition la forme des diagrammes de localisation des électrons 4f pour ces composés peuvent avoir les allures indiquées sur la figure 3. Dans  $CeAl_2$ , l'ordre magnétique ne permet pas le régime de verre de Fermi. Cependant il existe un régime de fluctuation pour des températures légèrement supérieures à  $T_N$ . Nous pouvons placer le point  $P_K$  pour  $CeAl_2$  : B. BARBARA et al.<sup>(17)</sup> ont montré l'existence au moins jusqu'à 20 kbar d'une structure magnétique et d'après les résultats de CROFT et al.<sup>(15)</sup>, le point  $P_{\gamma,\alpha}(0)$  se situerait vers 30 kbar. Ceci renforce notre remarque ci-dessus. Pour ces composés les phases magnétiques indiquées sur ces diagrammes sont issues de nos mesures décrites dans le chapitre IV ou de celle de B. BARBARA et al.<sup>(17)</sup>.

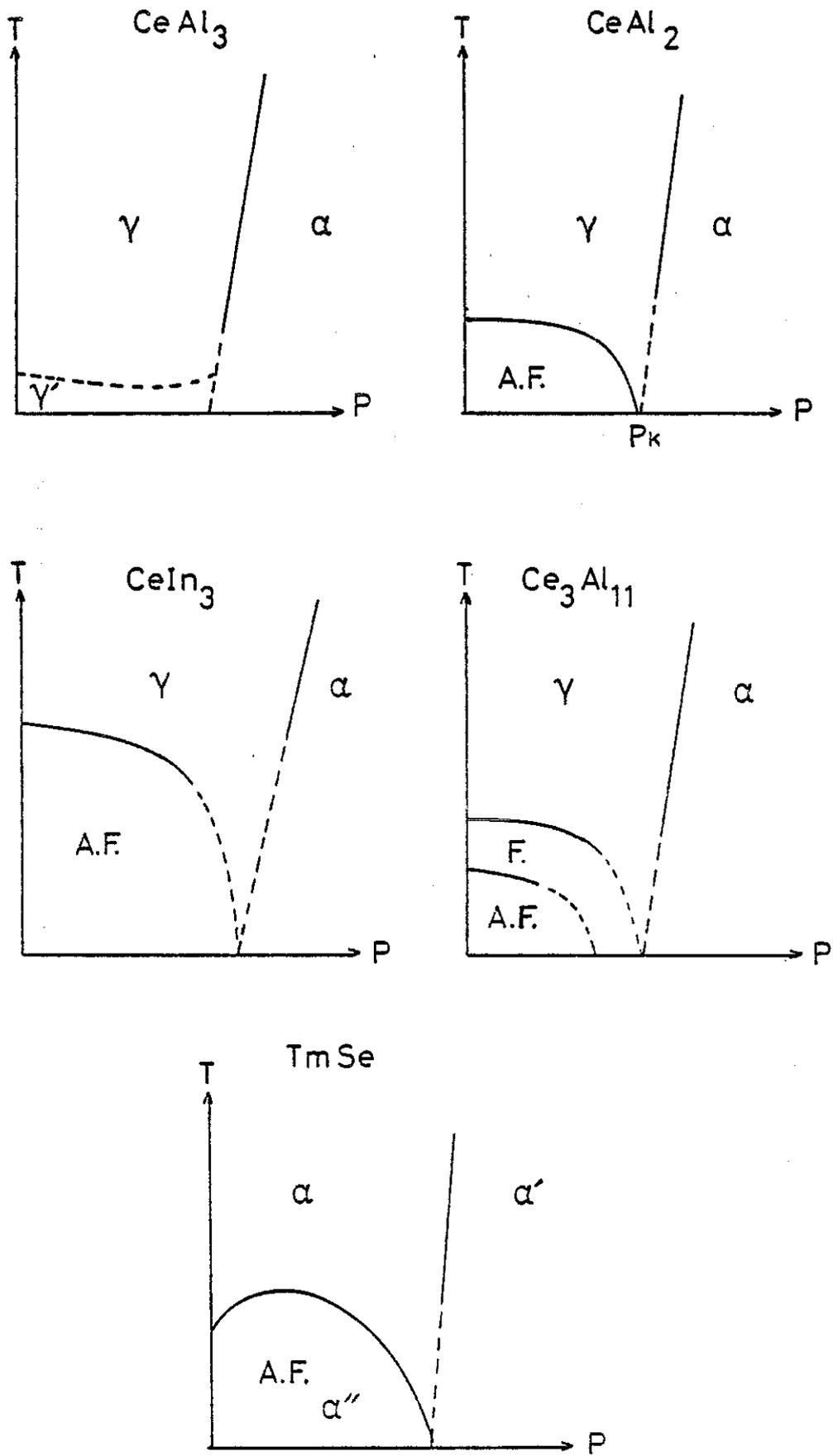


Figure 3 : Diagrammes de localisation des électrons 4f pour les composés  $CeAl_3$ ,  $CeAl_2$ ,  $CeIn_3$ ,  $Ce_3Al_{11}$  et  $TmSe$ .

c) Le cas de TmSe est celui où la localisation de l'électron 4f doit se faire entre deux configurations magnétiques. Au cause du régime de "valence intermédiaire" repéré à  $P = 0$  nous aurons sur ce diagramme une ligne de transition entre les phases  $\alpha$ - $\alpha'$  et donc une température  $T_{\alpha\alpha'}$ . A basse température la phase  $\alpha$  s'ordonne dans une nouvelle phase  $\alpha''$  qui peut être considérée soit comme une nouvelle phase localisée, de type solide quantique (analogie avec  $^3\text{He}$  solide, chapitre V), soit comme une séparation de deux phases ayant ou non un ordre à courte distance. Sur le diagramme (figure 3) la ligne séparant les phases  $\alpha$  et  $\alpha''$  est tracée à partir des expériences de M. RIBAUT et al. <sup>(19)</sup>.

Pour conclure, nous pouvons dire que quel que soit le nombre de porteurs itinérants, l'instabilité magnétique apparaît confondue avec l'instabilité électronique de l'électron 4f.

#### 4 - MAGNETISME ITINERANT \*

Les théories des fluctuations de spin prévoient des variations à température finie qui semblent être bien vérifiées dans de nombreux exemples de composés à valence intermédiaire. Les deux raisons principales sont la concordance des instabilités magnétiques et électroniques et la description des excitations par des mécanismes à bande étroite. L'analogie de nos composés avec MnSi, FeSi et  $^3\text{He}$  provient de fluctuations magnétiques qui mettent en jeu des moments localisés de fortes amplitudes donc associés aux fluctuations des modes localisés correspondants.

Expérimentalement le point délicat est de distinguer un presque ferromagnétique d'un presque antiferromagnétique par la seule donnée de sa chaleur spécifique et de sa susceptibilité. Les difficultés sont :

a) que les modèles récents (voir chapitre 1) semblent prédire, près de l'instabilité magnétique, une diminution de  $C/T$  avec la température. Expérimentalement cette possibilité semble être démontrée.

---

\* Nous remercions M.T. BEAL-MONOD pour avoir attiré notre attention sur ce sujet.

b) que la contribution, à la susceptibilité statique, des spins ferromagnétiques étant plus grande que celle des spins antiferromagnétiques elle sera plus facilement détectée si les deux instabilités sont proches l'une de l'autre.

## 5 - PERSPECTIVES EXPERIMENTALES

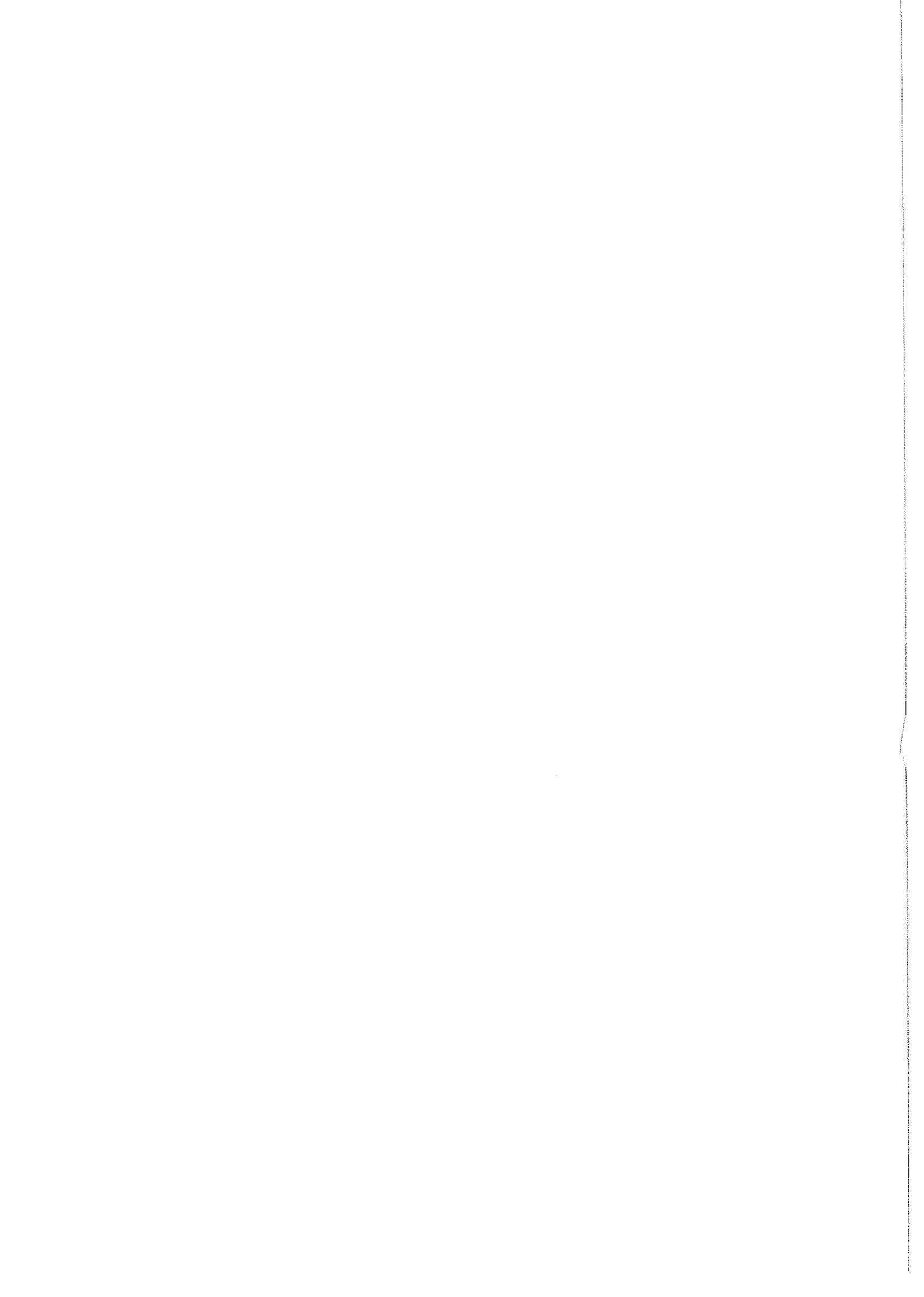
Pour terminer ce mémoire nous allons donner quelques idées d'expériences qui, à notre avis, semblent présenter un intérêt théorique :

a) Nous avons esquissé une étude des régimes critiques, ce point est à poursuivre malgré les difficultés expérimentales qui s'y rattachent.

b) Par l'étude du coefficient de Grüneisen, nous avons vu que la dilatation thermique, surtout à très basse température, donne des renseignements intéressants. C'est peut-être là une nouvelle technique expérimentale que nous devons utiliser dans l'avenir.

## R E F E R E N C E S

1. O. PENA, Thèse Grenoble (1979).
2. B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.E. PURWINS et W.E. WALKER, Solid State Comm. 17, 1525 (1975).
3. A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT, F. FLOUQUET, G. CHOUREAU, R. TOURNIER, J. Phys. Lettres 39, 94 (1978).
4. H.B. MÖLLER, S.M. SHAPIRO, R.J. BIRGENEAU, Phys. Rev. Lett. 69, 1021 (1977).
5. C.D. BREDL, F. STEGLICH, K. SCHOTTE, Z. Phys. B29, 327 (1978).
6. I. ZORIC, J. MARKOWOCS, L. KUPPERBERG, M. CROFT, R.D. PARKS, Valence Instabilities and related Narrow Band Phenomena, page 479 (1977).
7. D.E. Mac LAUGHLIN, J. Mag. Mag. Mat. 15-17, 695 (1980).
8. G.K. WHITE, J.G. COLLINS, Solid State Comm. 7, 43 (1972).
9. M. RIBAUT, A. BENOIT, J. FLOUQUET, J. PALLEAU, J. Physique Lettres 40, 413 (1979).
10. A. LANDESMAN, Journal de Physique 39, 1305 (1978).
11. G.K. WHITE, Phys. Rev. Lett. 34, 204 (1975).
12. W.A. PHILLIPS, Solid State Comm. 11, 757 (1973).
13. J.C. WHEATLEY, The liquid Helium, page 241 (1975).
14. N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, Solid State Physics (1976).
15. T. FUJITA, M. SUZUKI, T. KOMATSUBARA, S. KUNII, T. KASUYA, T.O. HTSUKA, à paraître (1980).
16. B. COUBLIN, A.K. BHATTACHARJEE, J.R.I. SICARDI, R. JULLIEN, dans référence 6, page 365.
17. B. BARBARA, H. BARTHOLIN, D. FLORENCE, M.F. ROSSIGNOL, C. WALKER, Physica 86-88B, 177 (1977).
18. M.C. CROFT, A. JAYARAMAN, Solid State Comm. 29, 9 (1979).
19. M. RIBAUT, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, F. HOLTZBERG, à paraître (1980).
20. A. BENOIT, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, O. PENA, J. PEYRARD et M. RIBAUT, à paraître.





A N N E X E

Cette annexe est un complément de la thèse de B. CORNUT, dans laquelle nous récapitulons les principales grandeurs caractéristiques de quelques composés du cérium et de valence intermédiaire, et les références essentielles.

1 - TABLEAUX

Dans les tableaux nous avons indiqué les valeurs :

- des termes linéaires en température de la chaleur spécifique,
- de la susceptibilité à 0 K,
- de l'estimation du terme en  $T^2$  de résistivité (tableau 1),
- du maximum de résistivité et de sa température (tableau 1),
- de la température d'ordre,
- de la valence,
- de la résistivité à 4,2 K (tableau 2),
- de la pente logarithmique de résistivité (tableau 2),
- de la résistivité à 300 K (tableau 2),
- de la variation de  $T_N$  avec la pression (tableau 2).

Lorsque la résistivité ne présente pas de maximum au-dessous de 300 K, la valeur encadrée est la résistivité à 300 K. Pour  $CeCu_2Si_2$  nous avons indiqué la valeur de  $\gamma$  au-dessus de  $T_c$ , et le rapport du saut de chaleur spécifique à  $T_c$  sur la chaleur spécifique dans la phase normale.

TABLEAU 1

	$\gamma$ mJ/mole K <sup>2</sup>	$\chi(0)$ 10 <sup>-4</sup> uem mole <sup>-1</sup>	$\rho_{AT^2}$ 10 <sup>-3</sup> $\mu\Omega\text{cmK}^{-2}$	$\rho_{\text{max}}$ $\mu\Omega\text{cm}$	$T_{\text{max}}$ K	$T_N$ K	$\nu$
CeAl <sub>2</sub>	120	400		65	50	3.8	3 <sup>+</sup>
Ce <sub>3</sub> Al <sub>11</sub>	120			23	7	6/3.2	3 <sup>+</sup>
CeIn <sub>3</sub>	140	110		30	65	10	3 <sup>+</sup>
CeB <sub>6</sub>	Diagramme de Phase type TmSe MnSi			76	3.5	2.2	3 <sup>+</sup>
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1000 (T > T <sub>c</sub> ) $\frac{\Delta C}{c_n(T_c)} = 1.4$			200	100	T <sub>S</sub> = 0.5	3
CeAl <sub>3</sub>	1600	330	35 x 10 <sup>3</sup>	150	35	/	3 <sup>+E</sup>
CeBe <sub>13</sub>	115	23	2	50	250	/	3.2
CeSn <sub>3</sub>	53	17	< 0.2	15 / 300		/	3 <sup>+</sup>
CePd <sub>3</sub>	37		0.2	160	130	/	3.45 3
Ce <sub>β</sub>	9.4	$\theta = -41$ $\mu_{\text{eff}} = 2.61$		48	40	12.5	3
Ce <sub>γ</sub>	7.5	$\theta = -9/-50$ $\mu_{\text{eff}} = 2.4$		T > 100 K $\rho_{\gamma} = \rho_{\beta}$		/	3.04 ?
Ce <sub>α</sub>	12.8	6.44	0.1			/	3.67 ?
YbCuAl	350		~ 20	50	70		3 <sup>-</sup>
YbCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	135	80		200	30		3
YbAl <sub>3</sub>	45	44	0.8	35 / 300			2.7
YbAl <sub>2</sub>	16.8	4	0.05	5 / 300			2.45
Yb cf. (p=0)	8.36	3	0.4	25 / 300			2 <sup>+E</sup>

TABLEAU 2

	$\gamma$ mJ/mole/K <sup>2</sup>	$\chi(0)$ 10 <sup>-4</sup> uem/mole	$\rho_{4.2}$ $\mu\Omega\text{cm}$	$\frac{\partial\rho}{\partial\log T}$ $\mu\Omega\text{cm/décade}$	$\rho_{300\text{ K}}$ $\mu\Omega\text{cm}$	$T_N$ K	$\nu$	$\left(\frac{dT_N}{dp}\right)$ K/kbar
SmS métallique	145	40	1200	1000 1400*	200	/	2.8	/
TmS	?	~ 1500	194	150	90	6.5	3	+ 0.10
TmSe	350 T > T <sub>N</sub> ~ 0 T < T <sub>N</sub>	444	1500	1050	220	3.5	2.5	+ 0.10
TmTe	0	?	/	Gap 300 meV	10 <sup>7</sup>	0.2	2	?
SmB <sub>6</sub>	0	?	2.6 10 <sup>6</sup>	Gap 2 meV	290	/	2.7	/

2 - REFERENCES

Nous n'avons pas cherché à donner toutes les références, nous avons au contraire choisi celles qui nous apparaissent les plus significatives. Les symboles C,  $\rho$ , m,  $\alpha$  représentent respectivement les mesures de chaleur spécifique, de résistivité, magnétique et de dilatation thermique.

- . CeAl<sub>2</sub> \* C : C.D. Bredl, F. Steglich, K.D. Schotte, Z. Phys. B 29 (1978) 327.  
\* ρ : M. Nicolas-Francillon, A. Percheron, J.C. Achard, O. Gorochov, B. Cornut, D. Jerome, B. Coqblin, Sol. State Commun 11 (1972) 845.  
\* m : - J.X. Boucherle, Thèse Grenoble 1978.  
- B. Barbara, M.F. Rossignol, J.X. Boucherle, J. Schweizer, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2300.  
- M.R. Rossignol, Thèse Grenoble 1980.  
\* α : R.D. Parks, L.C. Kupferberg, M.C. Croft, S.M. Shapiro et E. Gurewitz, Journal de Physique 40, C5 (1979) 323.
- . Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> \* C : J. Peyrard, Thèse Grenoble 1980.  
\* ρ : H.J. Van Daal, K.H.J. Kuschow, Phys. Lett. 31A (1970) 103.  
\* m : A. Benoit, J.X. Boucherle, J.L. Buevoz, J. Flouquet, B. Lambert, J. Palleau, J M M Mat 14 (1979) 286.
- . CeIn<sub>3</sub> \* C : R. Elenbaas, Thèse Amsterdam (Hollande) 1980.  
\* ρ : R. Elenbaas, Thèse Amsterdam (Hollande) 1980.  
\* m : A. Benoit, J.X. Boucherle, P. Convert, J. Flouquet, J. Palleau et J. Schweizer, Solid State Comm. 34 (1980) 293.
- . CeB<sub>6</sub> \* C : T. Fujita, M. Suzuki, T. Kanatsubara, S. Kunii, T. Kasuya et O. Ohtsubara, à paraître.  
\* ρ : - T. Kanatsubara, T. Suzuki, M. Kawakami, S. Kunii, T. Fujita, Y. Ishikawa, A. Takase, K. Kojima, M. Suzuki, Y. Aoki, K. Takegahara et T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mat. 15 (1980) 963.  
\* m : Idem  
\* α : T. Nakajima, S. Kunii, T. Kanatsubara, T. Kasuya, J.M.M. Mat. ICM'79 15-18 (1980) 967.
- . Ce \* : B. Coqblin et A. Blandin, Adv. Phys. 17 (1968) 281.  
\* : D.C. Koskenmaki et K.A. Gschneidner Jr. et L.J. Sundström, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 1 (1978) (North-Holland) 337, 379.

- . CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> \* C : F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, N. Franz et H. Schäfer.  
\* ρ : W. Franz, F. Steglich et D. Wohlleben, Journal Physique 40 (1979) C5-342.  
\* m : F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz et H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892.
- . CeAl<sub>3</sub> \* C : - K. Andres, J.E. Graebner et H.R. Ott, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1779.  
- J. Peyrard, Thèse Grenoble 1980.  
\* ρ : K. Andres (idem).  
\* m : J. Palleau, Thèse d'Université (1980).  
\* α : M. Ribault, A. Benoit, J. Flouquet et J. Palleau, Journal de Physique Lettres 40 (1979) 413.
- . CeBe<sub>13</sub> \* C : J.R. Cooper, C. Rizzuto et G. Olcese, Journal de Physique 32 (1971) C1-1136.  
\* ρ : Thèse Kappler, Université Strasbourg 1980.  
\* m : Kappler, Thèse Université Strasbourg 1980.  
\* α : G. Krill, J.P. Kappler, M.F. Ravet, A. Amamou et A. Meyer, J. Phys. F (1980) 1031.
- . CePd<sub>3</sub> \* C : R.D. Hutchens, V.U.S. Rao, J.E. Greedan et R.S. Craig, J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 451.  
\* ρ : P. Scoboria, J.E. Grow et T. Mihalisin, J. Appl. Phys. 50 (1979) 1895.  
\* m : W.E. Gardner, J. Penfold, T.F. Smith et I.R. Harris, J. Phys. F 2 (1969) 133.  
: G. Krill, J.P. Kappler, M.F. Ravet, L. Abaldi et A. Meyer, Réunion RCP n° III (1980) Grenoble.
- . CeSn<sub>3</sub> \* C : J.R. Cooper, C. Rizzuto, G. Olcese, Journal de Physique 32 (1976) C1-1136.  
\* ρ : A. Maury, P. Scoboria, J.E. Grow et T. Mihalisin, J. Appl. Phys. 50 (1980) 7572.  
\* m : J. Beille, D. Bloch, J. Voiron et P. Parisot, Physica 86-88B (1971) 231.

- . YbCuAl \* C : Thèse Mattens, Amsterdam 1980.  
\* ρ : Thèse Mattens, Amsterdam 1980.  
\* m : Thèse Mattens, Amsterdam 1980.  
\* α : Thèse Mattens, Amsterdam 1980.
  
- . YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> \* C : B.C. Sales, R. Viswanathan, J.L.T. Phys. 23 (1976) 446.  
\* ρ : Idem.  
\* m : - Idem et  
- M. Löwenhaupt et E. Holland-Moritz, J.M.M. Mat.
  
- . YbAl<sub>3</sub> \* C : E.V. Havinga, K.H.J. Buschow et H.J. Van Daal, Solid State Commun. 13 (1973) 621.  
\* ρ : Idem.  
\* m : P. Bonville et al, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 1273.
  
- . YbAl<sub>2</sub> \* C : E.V. Havinga, K.H.J. Buschow et H.J. Van Daal, Solid State Commun. 13 (1973) 621.  
\* ρ : Idem.  
\* m : P. Bonville et al, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 1273.
  
- . Yb \* C : E. Bucher, P.H. Schmidt, A. Jayaraman, K. Andres, J.P. Maïta, K. Nassan, P.H. Dernier, Phys. Rev. 3-2 (1970) 3911.  
\* ρ : Rieux, Thèse Orsay (1974).  
D.B. Mc Whan, T.M. Rice and P.H. Schmidt, Phys. Rev. 177 (1969) 1063.  
\* m : E. Bucher (Idem) 1970.  
M. Ribault, A. Benoit, J. Flouquet et J. Palleau, J. Phys. F 8 (1978) L-45.  
M. Ribault, A. Benoit, J. Flouquet et J. Palleau, Journal de Physique Lettres 39 (1978) L-94.
  
- . SmS \* C : S.D. Bader, N.E. Phillips et D.B. Mc Whan, Phys. Rev. B7 (1973) 4686.  
\* ρ : J. Morillo, M. Konczukowsk et J.P. Sénateur, Sol. State Comm. (198 Lapierre F., Thèse Grenoble 1980.  
\* m : M.B. Maple et D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 511.





AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. E. DANIEL.....

M. D. BLOCH.....

M. J. CHAUSSY.....

M. André PEYRARD Jean..... est autorisé  
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

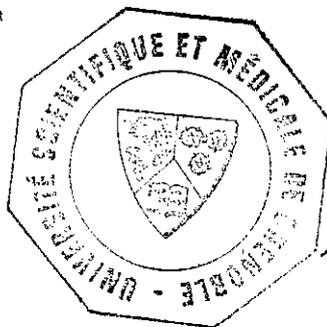
Fait à GRENOBLE, le 27. Mai 1980

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

André Cau

D<sup>r</sup> G. CAU



Ph. TRAYNARD  
Président  
de l'Institut National Polytechnique

