

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de TROISIEME CYCLE

par

Hamid BIOUD

SUJET

**EFFET KONDO DU THULIUM DILUE
DANS LaSe ET YS**

Soutenue le 24 Juillet 1986 devant la commission d'examen

Président

R. PAUTHENET

Examineurs

J. FLOUQUET

P. HAEN

K. MATHO

T. PENNEY

A mon père et ma mère,

A mes frères et sœurs,

A toute ma famille.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures.
Je remercie Monsieur D. THOULOUZE de m'y avoir accueilli.*

*Je remercie Monsieur J. FLOUQUET, Directeur actuel du Laboratoire pour m'avoir
intégré au sein de son équipe.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. PAUTHENET pour
l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs T. PENNEY et
K. MATHO pour l'intérêt qu'ils ont montré à notre travail et pour leur participation à ce jury.*

*Monsieur P. HAEN a dirigé avec compétence et compréhension ce travail ; qu'il trouve
ici l'expression de ma reconnaissance et de ma gratitude sincères tant pour sa sympathie que
pour la formation qu'il m'a assurée.*

*Je tiens à remercier Monsieur F. HOLTZBERG qui nous a fourni les monocristaux ainsi
que Monsieur J.M. MIGNOT et Mesdames F. LAPIERRE et P. AMIOT pour leur contribution
bénéfique à ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs G. CHOUTEAU, R. TUR,
M. MAEDER et J. FILLON pour leur participation aux mesures de susceptibilité de nos
échantillons à haute température.*

*Je remercie également mes amis M. EL HAFIDI et R. DJERBI pour leur soutien moral
et leur participation à l'élaboration de ce mémoire.*

*La frappe de ce manuscrit a été assurée par Mademoiselle H. DI MARTINO, je la
remercie pour sa rapidité et son efficacité.*

*Enfin, mes remerciements à Madame J. TREVISSON et Monsieur B. PICHAND du
service de reprographie, ainsi qu'à tout le personnel du Laboratoire.*

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Rappels sur les monochalcogénures de thulium.....	5
I.1 - Paramètre de maille et état de valence.....	5
I.1.1 - Paramètre de maille.....	5
I.1.2 - Incidence de l'état de valence sur les propriétés physiques.....	6
I.2 - Propriétés magnétiques de TmS et TmSe.....	7
I.2.1 - TmS.....	7
I.2.2 - TmSe.....	9
I.3 - Propriétés de transport de TmS, TmSe et TmTe.....	11
I.3.1 - Résistivité électrique.....	11
I.3.2 - Magnétorésistance.....	15
I.3.3 - Effet Hall.....	16
 <u>CHAPITRE II</u> : Rappel sur les propriétés des alliages dilués $Y_{1-x}Tm_xSe$	 19
II.1 - Paramètre de maille et valence.....	19
II.2 - Propriétés magnétiques.....	21
II.2.1 - Susceptibilité.....	21
II.2.2 - Aimantation.....	23
II.3 - Propriétés de transport.....	23
II.3.1 - Résistivité et magnétorésistance.....	23
II.3.2 - Effet Hall.....	26
 <u>CHAPITRE III</u> : Techniques expérimentales.....	 31
III.1 - Préparation des échantillons.....	31
III.2 - Méthode de mesures électriques.....	33
III.3 - Appareillage de mesures électriques.....	35
III.3.1 - Cryostat à dilution.....	35
III.3.2 - Mesures de résistivité entre 1 K et 300 K....	39
III.3.3 - Mesures de magnétorésistance et effet Hall...	42
III.3.4 - Détermination expérimentale de la contribution de l'impureté.....	44
III.4 - Mesures de susceptibilité magnétique.....	45

<u>CHAPITRE IV</u> : Effet Kondo du thulium dilué dans LaSe.....	47
IV.1 - Echantillons.....	47
IV.1.1 - Composition.....	47
IV.1.2 - Paramètre de maille.....	47
IV.1.3 - Valence.....	49
IV.2 - Mesures magnétiques.....	53
IV.2.1 - Susceptibilité magnétique.....	53
IV.2.2 - Aimantation.....	57
IV.3 - Résistivité et magnétorésistance - Résultats expérimentaux.....	60
IV.3.1 - Résistivité électrique.....	60
IV.3.2 - Magnétorésistance.....	67
IV.4 - Résistivité et magnétorésistance - Discussion.....	67
IV.4.1 - Effets d'interaction.....	68
IV.4.2 - Cas des échantillons plus dilués, essai d'estimation de T_K à partir de $\rho(T)$	69
IV.4.3 - Variation de $\Delta\rho$ dans la gamme $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$.	71
IV.4.4 - Analyse des résultats de magnétorésistance....	72
IV.5 - Effet Hall.....	78
<u>CHAPITRE V</u> : Effet Kondo du thulium dans les alliages $Tm_xY_{1-x}S$..	85
V.1 - Introduction.....	85
V.2 - Propriétés magnétiques.....	87
V.2.1 - Susceptibilité.....	87
V.2.2 - Mesures d'aimantation.....	93
V.3 - Résistivité électrique des alliages $Tm_xY_{1-x}S$	96
V.3.1 - Résistivité du métal pur.....	96
V.3.2 - Résistivité des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ - Effet Kondo.	99
V.4 - Magnétorésistance.....	105
V.5 - Effet Hall.....	109
<u>CHAPITRE VI</u> : Conclusion.....	115
<u>REFERENCES</u> :	119

INTRODUCTION

Le problème du magnétisme des composés de terres rares a été et demeure un sujet de recherches où s'est développée une intense activité tant expérimentale que théorique. Alors que le magnétisme de la plupart de ces composés est bien décrit par un modèle ionique, il existe depuis longtemps un certain nombre de systèmes dont les propriétés ne peuvent pas s'expliquer de cette façon.

Parmi ces composés anormaux, on peut identifier schématiquement deux types de systèmes :

- Les composés à valence intermédiaire (exemples : CeSn_3 , CePd_3 , SmB_6 , SmS , TmSe) ; ils sont caractérisés par des fluctuations des atomes de terres rares entre deux configurations voisines $4f^n$ et $4f^{n-1}$. Ceci est observé expérimentalement dans les propriétés physiques de ces composés (paramètres de maille, susceptibilité magnétique, mesures spectroscopiques telles que réflectivité, seuils d'absorption X, etc.).

- Les composés Kondo : dans certains d'entre eux (CeAl_2 , TmS , ...) la terre rare se trouve dans un état de valence proche de trois, mais on observe des propriétés de type Kondo dans la résistivité, la magnétorésistance et la susceptibilité. Ces composés Kondo sont caractérisés par un ordre antiferromagnétique .

Entre ces deux limites peuvent exister de nombreux autres cas tel celui des composés presque trivalents non ordonnés, caractérisés par une très forte valeur du coefficient γ de la chaleur spécifique, les composés à Fermions lourds (CeAl_3 , CeCu_6 , etc.).

En outre, et ceci est sans doute important, dans certains systèmes anormaux, il y peut y avoir coexistence d'un comportement Kondo et d'un état de valence intermédiaire ou d'un fort coefficient γ de chaleur spécifique. Deux composés typiques, entre autres, ont été étudiés précédemment au laboratoire, les composés TmS (où le thulium est presque trivalent) et TmSe (où la valence du thulium fluctue entre les deux configurations $2+$ et $3+$) qui sont assez représentatifs des phénomènes décrits plus haut, bien que le cas du thulium soit assez particulier, puisque les deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} sont magnétiques.

Il est donc apparu intéressant de diluer ces composés en remplaçant la terre rare par un élément non magnétique de structure électronique voisine comme le lanthane ou l'yttrium. Une étude systématique sur les alliages dilués $(\text{Y}\text{Tm})\text{Se}$ a été effectuée précédemment par notre groupe. Elle a montré un comportement de type Kondo à basse température vraisemblablement caractéristique d'une dégénérescence de l'état de base du thulium et d'un couplage résonant avec la mer de Fermi, alors que le thulium est dans un état de valence intermédiaire. De plus, ceci s'accompagne d'effets d'interactions de type RKKY à très basse température.

Il avait été observé au même moment que, dilué dans LaSe cette fois, le thulium est également de valence intermédiaire.

Dans ce mémoire nous mettons en évidence dans le système (La,Tm)Se l'existence d'effets analogues à ceux observés dans (Y,Tm)Se. Enfin, une étude préliminaire ayant montré l'existence d'un effet Kondo dans un alliage $Y_{0.9}Tm_{0.1}S$, où le thulium est presque trivalent, nous avons entrepris une étude complète de cet effet par des mesures d'autres alliages du système (Tm,Y)S. Ceci constitue le second volet de notre travail.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à des rappels sur les monochalcogénures de thulium (TmS, TmSe et TmTe) ; ensuite nous rappelons aussi, dans un deuxième chapitre, les propriétés magnétiques et de transport des alliages dilués (Tm,Y)Se.

Un troisième chapitre consiste en une description sommaire des techniques expérimentales utilisées durant ce travail.

Le quatrième chapitre constitue l'étude d'alliages dilués du système (Tm,La)Se. Nous y présentons les résultats de mesures magnétiques (susceptibilité χ , aimantation M), ainsi que les propriétés de transport (résistivité ρ , magnétorésistance ρ_H , effet Hall). Ensuite, nous discutons de ces propriétés et les comparons à celles des alliages (Tm,Y)Se et de TmSe.

Dans le cinquième chapitre, nous exposons et discutons nos résultats expérimentaux sur les composés $Tm_xY_{1-x}S$ et nous les comparons avec les propriétés de TmS.

En conclusion, nous soulignerons la difficulté qu'il y a à déterminer l'état de base de ces systèmes, en particulier lorsque le thulium est de valence intermédiaire, et les expériences qu'il serait nécessaire d'entreprendre pour préciser ce point.

PREMIER CHAPITRE

RAPPEL SUR LES MONOCHALCOGENURES DE THULIUM

I.1 - PARAMETRE DE MAILLE ET ETAT DE VALENCE.

I.1.1. - Paramètre de maille.

Les monochalcogénures de terres rares RX (avec $X = S, Se$ ou Te) cristallisent dans une structure simple de type NaCl. La variation de leur paramètre de maille a_0 en fonction du numéro atomique est représentée sur la figure I.1. Il apparaît des valeurs plus élevées pour certaines terres rares : Sm, Eu, Tm, Yb (terres rares anormales). Dans ce cas la terre rare est divalente (configuration $4f^n$), elle possède alors un rayon ionique plus grand, et le chalcogénure présente un paramètre a_0 plus élevé, alors que dans la plupart des cas, la terre rare est trivalente (configuration $4f^{n-1}$).

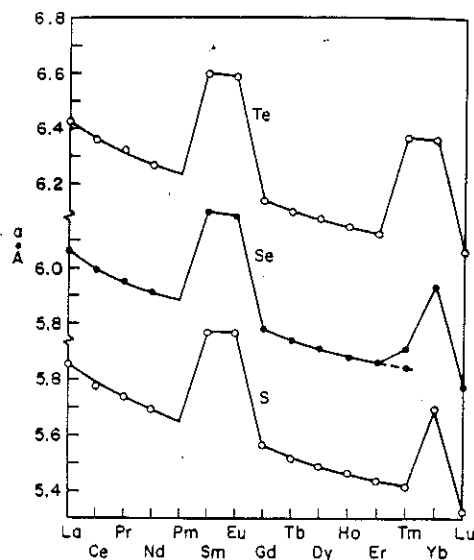


Figure I.1
Paramètre de maille
des chalcogénures de terres rares
(d'après la réf. 1)

Le cas du thulium est particulier : le paramètre de maille de TmS est toujours trouvé voisin de 5.42 Å (1,2) ce qui correspond à un état trivalent du thulium. Dans le composé TmTe, le thulium est essentiellement divalent d'après sa constante de réseau $a_0 = 6.36$ Å (1) ou 6.353 Å (3). Le paramètre de maille de TmSe peut être obtenu avec des valeurs de a_0 comprises entre 5.71 Å et 5.62 Å (1-4). La première valeur correspond au composé stoechiométrique ou proche de la stoechiométrie. La seconde correspond à un composé déficient en thulium Tm_xSe avec x de l'ordre de 0.8 à 0.88 selon les auteurs (2,4). Dans ce dernier le thulium est trivalent, mais dans TmSe stoechiométrique, il est dans un état de valence intermédiaire. Par interpolation linéaire entre la valeur expérimentale de a_0 de $Tm^{3+}Se$ (5.62 Å) et la valeur hypothétique de a_0 de $Tm^{2+}Se$ (5.95 Å), la valence de TmSe peut être estimée à 2.75.

I.1.2. -Incidence de l'état de valence sur les propriétés physiques.

Dans ces monochalcogénures, l'état de valence a une incidence sur la plupart des propriétés physiques. Les composés trivalents sont conducteurs car la configuration trivalente $4f^{n-1}$ de la terre rare fournit un électron à la bande de conduction (de type d). Toutefois, lorsque cette configuration demeure $4f^n$ (divalente) ces composés sont semiconducteurs. Dans le cas de TmSe stoechiométrique, la valence fluctue entre les deux configurations $4f^n \rightleftharpoons 4f^{n-1} + d$, ce qui donne à ce composé un caractère relativement métallique.

L'état de valence du Tm peut être mis en évidence par des mesures spectroscopiques (réflectivité (5), seuils d'absorption L_{III} (6,7) ou M_V (8), photoémission (9,11)). qui sont plus rapides que la fluctuation, et qui font apparaître les deux configurations.

Les propriétés qui nous intéressent ici sont les propriétés magnétiques et de transport. Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement celles de TmS, de TmSe et des alliages dilués (Tm,Y)Se.

I.2 - PROPRIETES MAGNETIQUES DE TmS ET TmSe.

I.2.1. - TmS.

La susceptibilité de TmS (12-14) suit une loi de Curie-Weiss, entre 40 et 300 K, avec une constante de Curie $C_M = 6.32$ uem/mole.Tm et une température de Curie paramagnétique $\theta_p = - 25$ K (fig. I.2). De cette valeur C_M on déduit un moment effectif $P_{eff} = 7.11 \mu_B/Tm$, ce qui correspond à un état presque trivalent ($v = 2,9$). La susceptibilité de TmS présente une anomalie à basse température à $T_N \approx 5.2$ K (fig. I.3), due à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Ce résultat est confirmé par des mesures de chaleur spécifique (1,15,16), par des mesures magnétiques (12,14,16) et par diffraction de neutrons (17,18).

A une température inférieure à T_N , la courbe d'aimantation de TmS en fonction du champ magnétique (fig. I.4) présente une légère courbure positive pour $H_C = 20$ kOe (12,13,16) qui correspond à un changement de structure

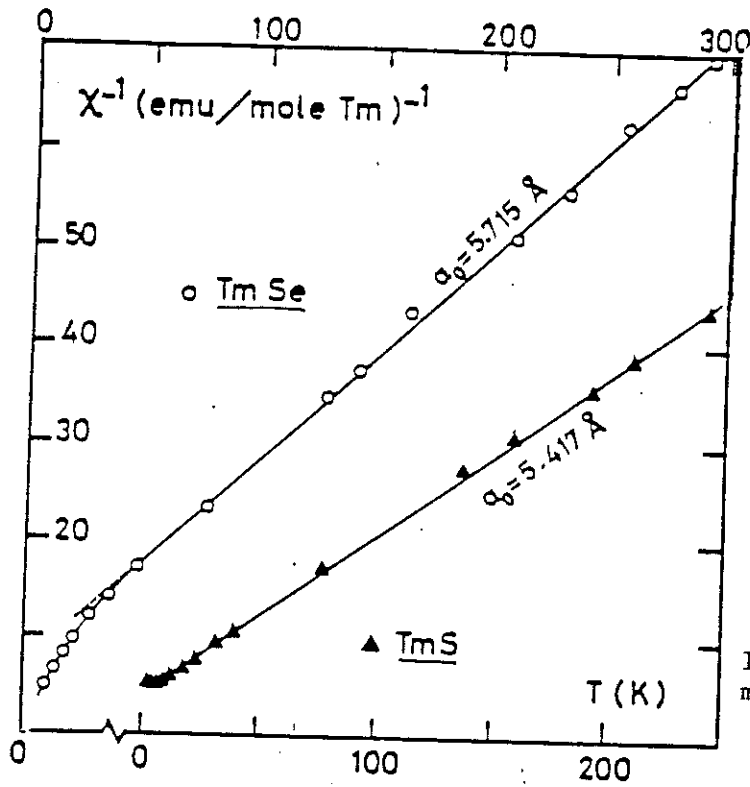


Figure I.2
Inverse de la susceptibilité
magnétique de TmS et de TmSe
entre 4.2 K et 300 K
(d'après la réf. 14)

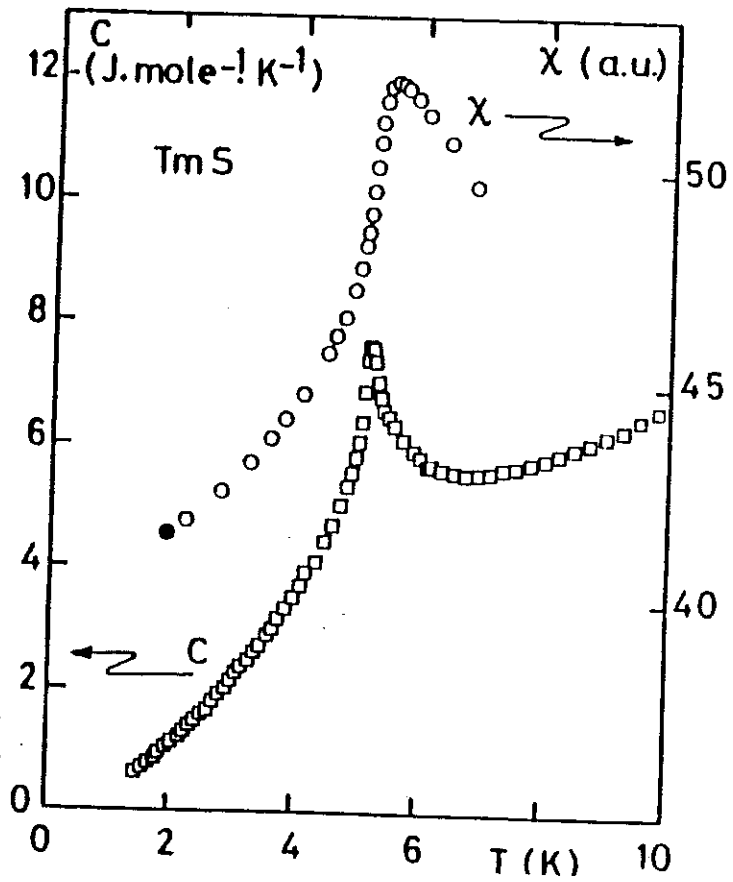


Figure I.3
Susceptibilité magnétique et chaleur
spécifique de TmS au voisinage de T_N
(d'après la réf. 15)

magnétique ; le champ où apparaît un état polarisé de spins est de l'ordre de 60 kOe (18).

I.2.2. - TmSe.

Au dessus de 50 K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique $\theta_p \approx -30$ K (fig. I.2) (12,13). On en tire une constante de Curie à haute température $C_M = 4.9$ uem/mole, intermédiaire entre les valeurs attendues pour Tm^{2+} ($C_2 = 2.57$ uem/mole) et Tm^{3+} ($C_3 = 7.13$ uem/mole).

Dans l'hypothèse d'un mélange des deux configurations, le carré du moment effectif mesuré p^2 sera une moyenne des carrés des moments effectifs p_2 et p_3 des deux états de valence 2^+ et 3^+ :

$$p^2 = \alpha p_2^2 + \beta p_3^2$$

On peut en déduire une valence du thulium de l'ordre de 2.5, plus petite que celle trouvée par le paramètre de maille a_0 .

Une courbure continue vers l'axe des températures apparaît au-dessous de 60 K environ dans le diagramme $\chi^{-1} = f(T)$ (fig. I.2). Puis la susceptibilité de TmSe présente à basse température un pic vers $T_N \approx 3.5$ K (1,13,14) (fig. I.5) traduisant l'apparition d'un ordre antiferromagnétique, résultat confirmé aux neutrons (19) et par des mesures de chaleur spécifique (1,20,21) et de dilatation thermique (22).

Un autre aspect important des propriétés magnétiques dans ce composé réside dans la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à basse température (fig. I.4). Pour des températures inférieures à la température d'ordre,

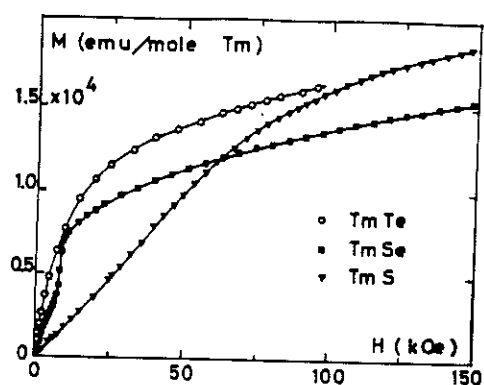


Figure I.4
Aimantation en champs intenses
($H \parallel (100)$) des trois mono-
chalcogénures de thulium à $T = 1.4$ K
(d'après la réf. 12)

Figure I.5
Susceptibilité magnétique de TmSe
au voisinage de T_N
(d'après la réf. 12)

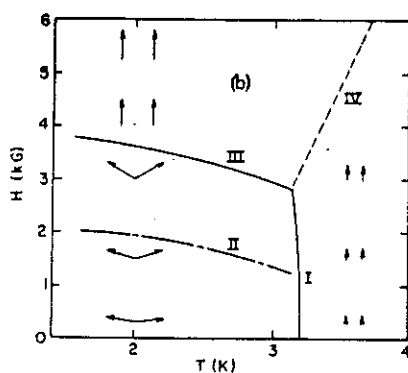
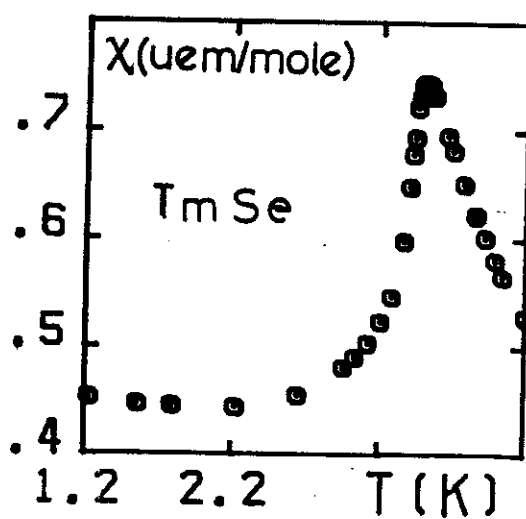


Figure I.6
Diagramme de phase (H, T) de TmSe
(d'après la réf. 19)

on constate que l'aimantation présente un saut pour un champ critique $H_C \cong 5$ kOe, caractéristique d'une transition métamagnétique (12,14). Cette transition correspond au passage de l'état antiferromagnétique (à $H < H_C$) à l'état paramagnétique polarisé (à $H > H_C$) (19). Pour des températures supérieures à la température d'ordre T_N , le saut en aimantation se transforme progressivement en une courbure vers le haut qui disparaît à une dizaine de Kelvins (12-14) (ligne IV du diagramme de phase de la figure I.6).

Le comportement sous champ intense est très semblable pour les deux composés TmSe et TmS, comme on le voit sur la figure I.4. La susceptibilité finale et les valeurs de l'aimantation à 150 kOe sont du même ordre de grandeur, bien que le thulium soit divalent dans TmTe, trivalent dans TmS et que, dans TmSe, la composition des niveaux d'énergie reste un puzzle théorique et expérimental. Une comparaison avec les alliages (Tm,La)Se et (Tm,Y)Se sera faite dans les chapitres suivants.

I.3 - PROPRIETES DE TRANSPORT DE TmS, TmSe ET TmTe.

I.3.1. - Résistivité électrique.

a) TmS : la résistivité de TmS croît de l'ambiante jusqu'à environ 12 K où elle passe par un maximum (23,24), puis décroît jusqu'à une valeur résiduelle $\rho_0 \approx 157 \mu\Omega\text{cm}$ (fig. I.7).

La résistivité magnétique $\Delta\rho = \rho_{\text{TmS}} - \rho_{\text{YS}}$, varie de manière logarithmique avec la température dans la gamme 15 K - 60 K, avec une pente $(1/x) (\partial\rho/\partial\text{Log}T) = 0.44 \mu\Omega\text{cm}/\%Tm$ (24).

Figure I.7
Résistivité de TmS
en fonction de Log T
(d'après la réf. 24)

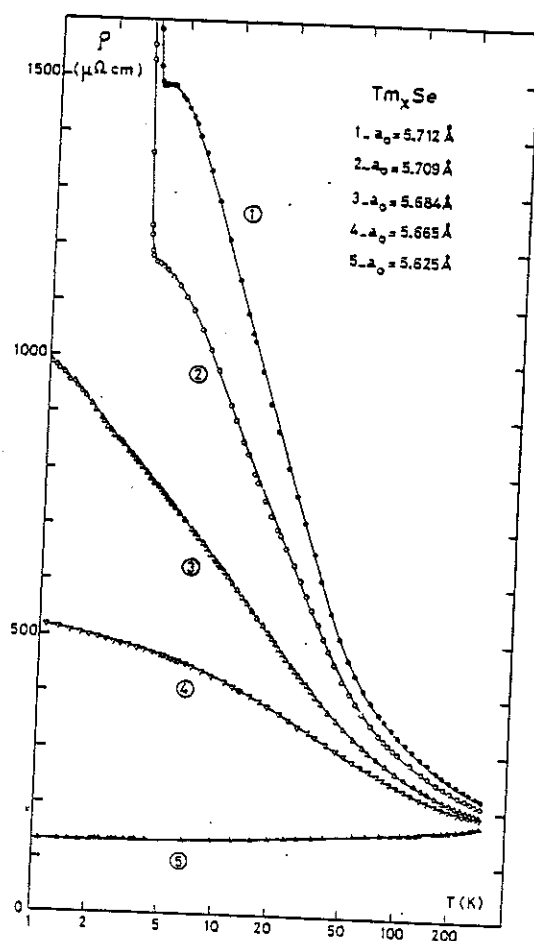
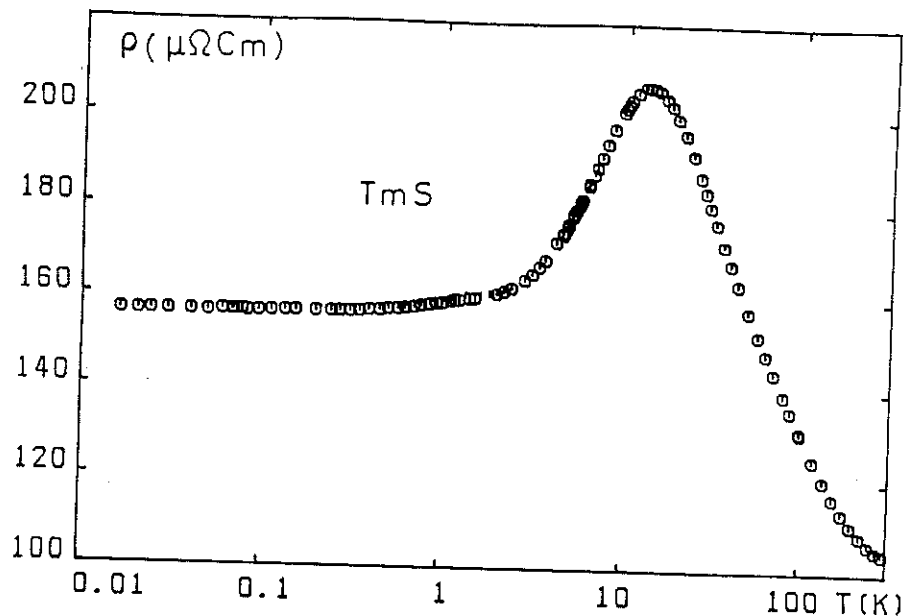


Figure I.8
Résistivité des composés Tm_xSe
dans la phase paramagnétique
(d'après la réf. 23)

résonante développé par Cornut et Coqblin (25) pour les composés de cerium, en l'adaptant au thulium (23,26). La décroissance de $\rho(T)$ au-dessous du maximum résulte alors d'un dépeuplement du premier niveau excité de champ cristallin de l'ion Tm^{3+} . En effet, d'après le travail de Lassailly (18) qui a réexaminé les informations apportées par les mesures de chaleur spécifique (16) à la lumière de ses expériences de facteur de forme magnétique et de diffusion inélastique de neutrons, il apparaît que le schéma de champ cristallin le plus probable est le suivant : un niveau fondamental hybride $\Gamma_5^{(1)} - \Gamma_1$ de dégénérescence d'ordre 4 et de moment $3.3 \mu_B$ suivi d'un triplet Γ_4 à 27K, puis une succession de niveaux à 218, 262 et 344 K. Le peuplement de ces derniers n'est alors pas observé dans la résistivité. La différence entre la température du maximum de résistivité et l'écart entre le fondamental et le premier niveau excité, peut s'expliquer qualitativement à partir des considérations théoriques récentes de Maekawa et coll. (27) sur les couplages entre effet Kondo et champ cristallin.

b) TmSe : pour TmSe stoechiométrique, la résistivité à 300 K est de l'ordre de $200 \mu\Omega cm$. Elle augmente fortement quand la température décroît et présente un comportement logarithmique, comme dans TmS, dans la région 10 K - 50 K, mais avec une pente logarithmique très grande $(1/x) (\partial\rho/\partial\text{Log}T) \approx - 4.56 \mu\Omega cm/\%$ (fig.I.8, courbe 1). Ce résultat a été analysé en terme d'effet Kondo (23).

Contrairement à celle de TmS, la résistivité de TmSe augmente fortement à T_N et peut atteindre des valeurs de plusieurs dizaines de $m\Omega cm$ au voisinage du zéro absolu

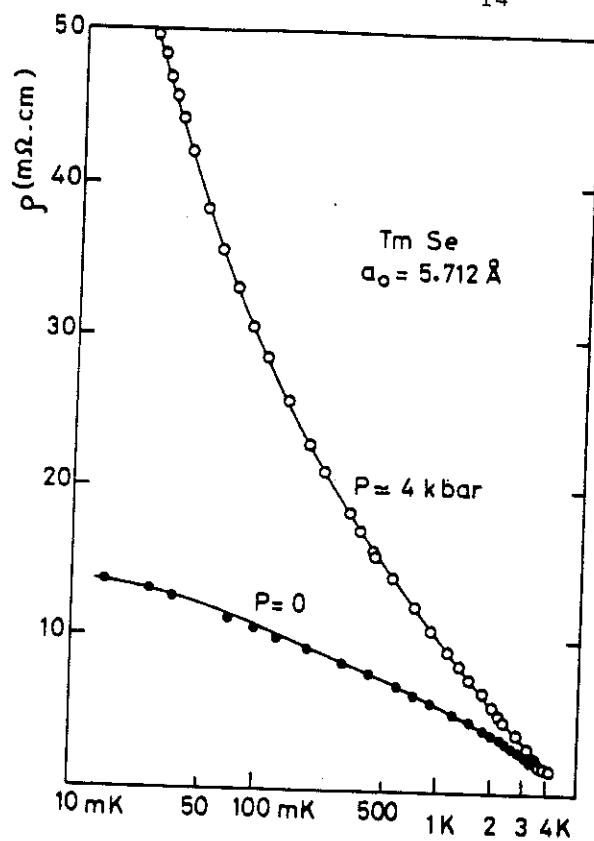


Figure I.9
Résistivité de TmSe stoechiométrique
à $P = 0$ et $P = 4$ kbar pour $T < 4.2$ K
(d'après la réf. 23)

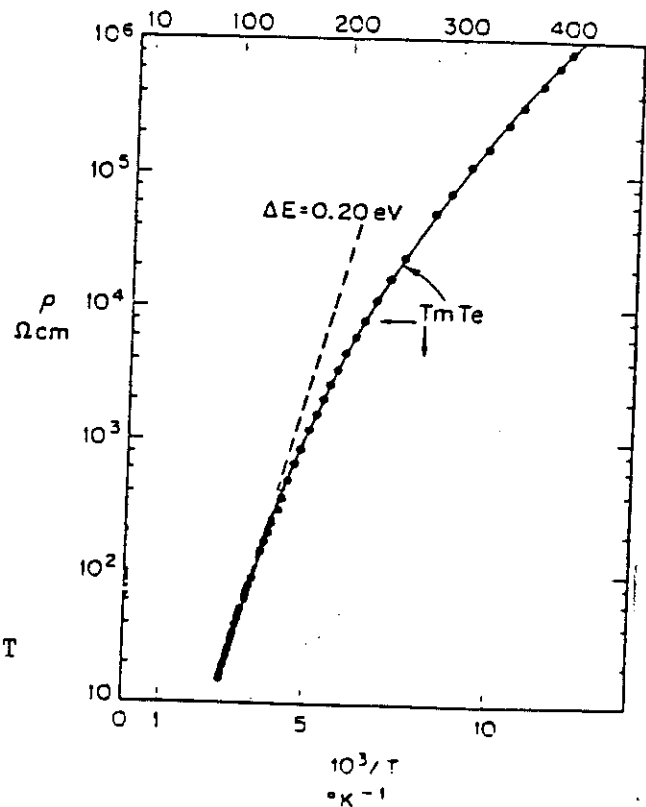


Figure I.10
Résistivité de TmTe en fonction de $1/T$
(d'après la réf. 1)

(fig. I.9). Cette augmentation est due à l'ouverture d'un gap dans la surface de Fermi (23,28,29). La pente logarithmique diminue quand on s'écarte de la stoechiométrie (fig. I.8)

En conclusion, le comportement logarithmique de la résistivité suggère que l'effet Kondo peut se manifester dans un composé à valence intermédiaire. On admet généralement maintenant que ce résultat est possible parce que les deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} sont magnétiques.

c) TmTe : dans ce composé semiconducteur, la résistivité obéit à une loi d'activation avec $\Delta E = 0.2$ eV pour $\rho \propto e^{\Delta E/kT}$ (1) ce qui n'est pas le cas dans TmS et TmSe. La figure I.10 présente le tracé de $\log \rho$ en fonction de $1/T$ et l'on voit nettement la variation linéaire qui existe pour des températures $T \geq 250$ K.

I.3.2. - Magnétorésistance.

Ce qui nous intéresse ici est que dans la région paramagnétique ($T > T_N$) les magnétorésistances de TmS et de TmSe sont négatives et varient comme le carré de l'aimantation jusque dans des champs assez élevés (23,30,31) comme on peut l'attendre dans le cas de moments localisés indépendants les uns des autres dans les métaux, même en présence d'effet Kondo.

Au dessous de T_N , les magnétorésistances de TmS et TmSe sont compliquées car elles sont gouvernées par le passage des différents champs critiques de leur diagramme de phase (17,19) et nous ne les décrivons pas ici.

Au dessous de T_N , les magnéto-résistances de TmS et TmSe sont compliquées car elles sont gouvernées par le passage des différents champs critiques de leur diagramme de phase (17,19) et nous ne les décrirons pas ici.

I.3.3. - Effet Hall.

L'effet Hall de TmS et de TmSe est toujours négatif, ce qui correspond à une contribution due aux électrons de conduction. Cependant, il a été montré (23,30,31) que le terme dominant est l'effet Hall extraordinaire. La tension de Hall v_H (ou bien la résistance de Hall $r_H = v_H/I$, I étant le courant dans l'échantillon) n'est pas linéaire avec le champ magnétique appliqué (fig .I.11). Le coefficient de Hall R_H est défini comme la pente initiale de r_H : $R_H = \Delta(r_H) e / \Delta H$, où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Dans TmS, R_H passe par un maximum vers 10 K, comme la résistivité. On peut comme précédemment attribuer ce maximum au dépeuplement du dernier niveau de champ cristallin. Dans TmSe, R_H croît énormément quand la température décroît et montre un pic à T_N (23,30,31) (fig. I.12). Ces variations seront discutées plus loin avec celles du coefficient de Hall des alliages dilués (Y,Tm)Se.

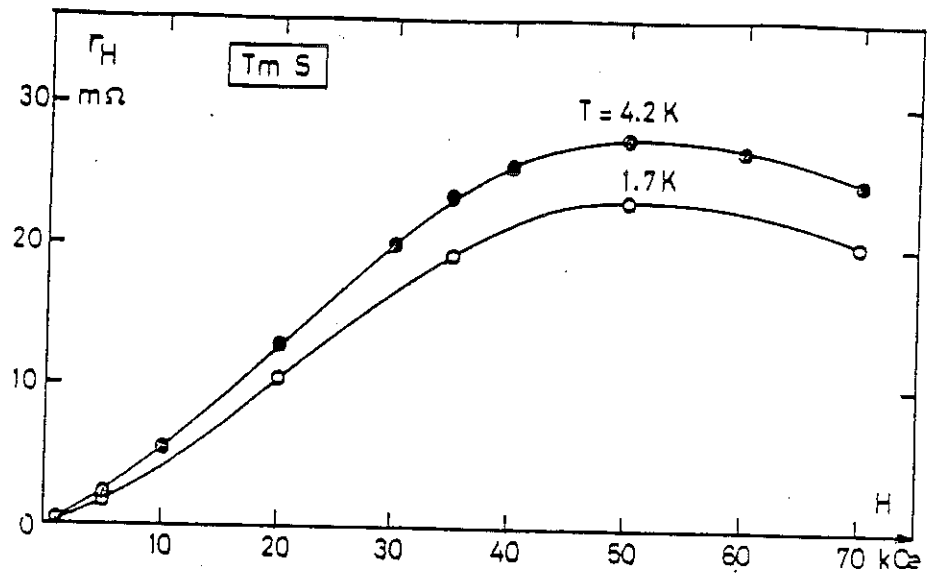


Figure I.11

Résistivité de Hall de TmS en fonction de H
à 1.7 K et 4.2 K
(d'après la réf. 23)

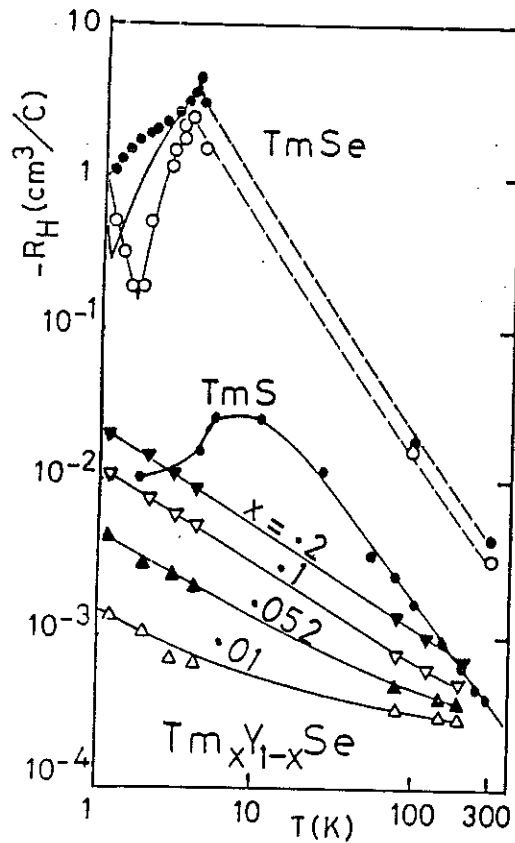


Figure I.12

Variation du coefficient de Hall R_H
en fonction de T (en coordonnées log-log)
de TmSe stoechiométrique, de TmS
et des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$

DEUXIEME CHAPITRE

RAPPEL SUR LES PROPRIETES DES ALLIAGES DILUES $Y_{1-x}Tm_xSe$.

F. Holtzberg a préparé à IBM des solutions solides $Y_{1-x}Tm_xSe$ dans toute la gamme de concentration et déterminé leur paramètre de maille a_0 . Leur susceptibilité et leur résistivité ont été mesurées à IBM (2) dans la zone 4 K - 300 K. L'étude de ces alliages pour $x \leq 0.2$ a été poursuivie par P. Haen et coll. (32-36) jusqu'à très basse température.

II.1 - PARAMETRE DE MAILLE ET VALENCE.

Il est important de rappeler que le paramètre de maille du système $Y_{1-x}Tm_xSe$ (2) est pratiquement indépendant de la dilution et possède presque la même valeur que celui de $TmSe$ stoechiométrique ($a_0 = 5.71 \text{ \AA}$) (fig. II.1). A partir de cette propriété on déduit que le thulium est de valence intermédiaire ($v \approx 2.8$). Ceci est valable dans la gamme des fortes concentrations ($x \geq 0.2$). On verra ci-dessous que la susceptibilité montre également l'état de valence intermédiaire du thulium. Les mesures spectroscopiques, en particulier de seuil d'absorption L_{III} (7,8) montrent que cet état subsiste jusque dans les composés les plus dilués ($x = 0.003$) et à basse température.

Figure II.1

Paramètre de maille des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ en fonction de la concentration

La valeur portée pour $x = 0$ correspond à TmSe presque stoechiométrique. Les deux droites représentent les valeurs attendues pour $\text{Tm}^{2+}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{Tm}^{3+}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ (d'après la réf. 2)

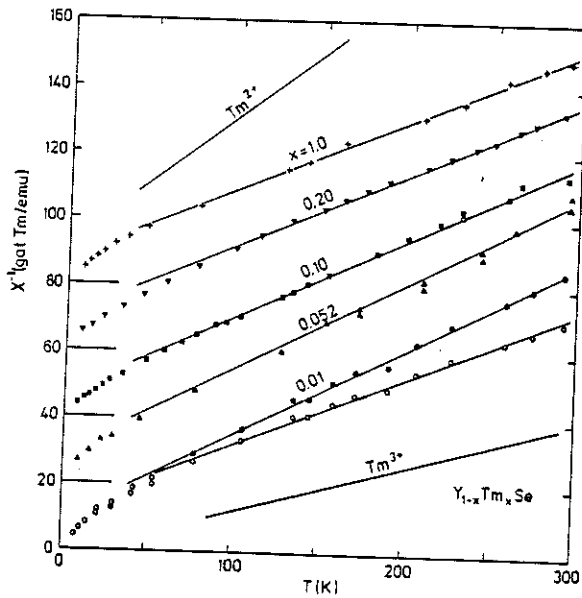
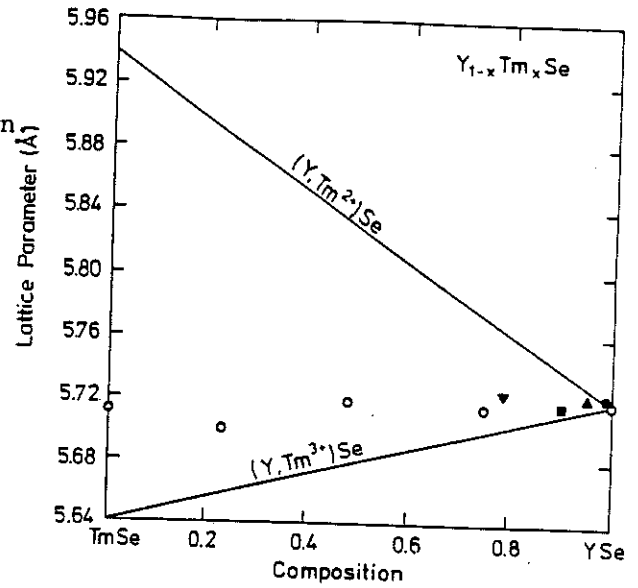


Figure II.2a

(a)

Inverse de la susceptibilité de TmSe et des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ corrigée de celle de YSe entre 5 et 300 K. Chaque courbe est déplacée vers le haut de 10 unités. Pour $x = 0.01$, les deux droites à haute température sont le résultat de deux corrections différentes (d'après la réf. 32)

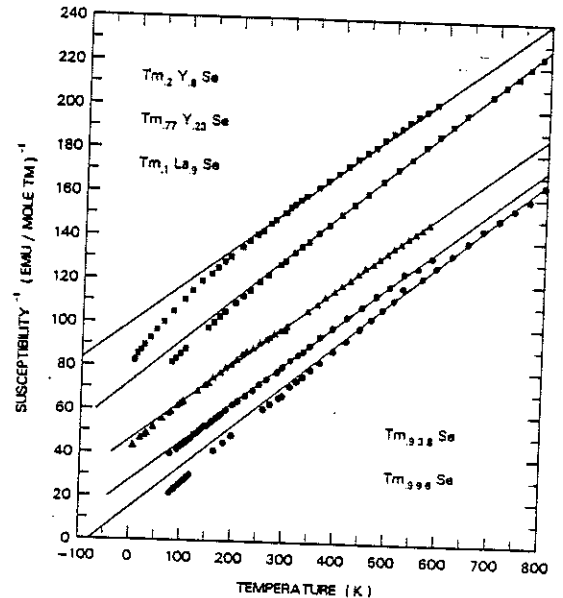


Figure II.2b

(b)

Inverse de la susceptibilité pour $T > 300$ K de deux alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ ($x = 0.2$ et $x = 0.77$) comparée à celle d'un échantillon $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x = 0.1$ et deux échantillons Tm_xSe . Chaque courbe est déplacée vers le haut de 20 unités par rapport à la précédente (d'après la réf. 2)

II.2 - PROPRIETES MAGNETIQUES.

II.2.1. - Susceptibilité :

Elle suit une loi de Curie-Weiss à haute température avec une constante de Curie C_M intermédiaire entre celle de Tm^{2+} et celle de Tm^{3+} dans toute la gamme de concentration (2) (fig. II.2, a et b). La valence tirée de la constante de Curie C_M entre 50 K et 300 K (fig. II.1.a) est à peu près égale à 2.7, ce qui est en accord avec celle trouvée par le paramètre de maille.

L'étude de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température montre, à basse température, l'existence d'une déviation continue vers le bas : la pente de Curie devient de plus en plus grande et la détermination de la température θ_p dépend de la gamme de températures choisie, ce qui rend une estimation de T_K difficile. Nous avons reproduit sur la figure II.3 la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ entre 1 K et 4 K de l'alliage $Tm_xY_{1-x}Se$ avec $x = 0.1$. (32,33). On constate que χ suit une loi de Curie-Weiss qui s'extrapole vers $\theta \approx 0.2$ K. Ce résultat peut être un signe de l'existence de l'effet Kondo du thulium à l'état d'impureté diluée. Mais il pourrait aussi être dû à des interactions de type RKKY, ceci est confirmé par l'apparition d'un ordre de verres de spins à très basse température (34) qui se traduit par un pic de susceptibilité dont la température varie presque linéairement avec la concentration x ($T_M/x = 0.019$ K/%) (fig. II.4).

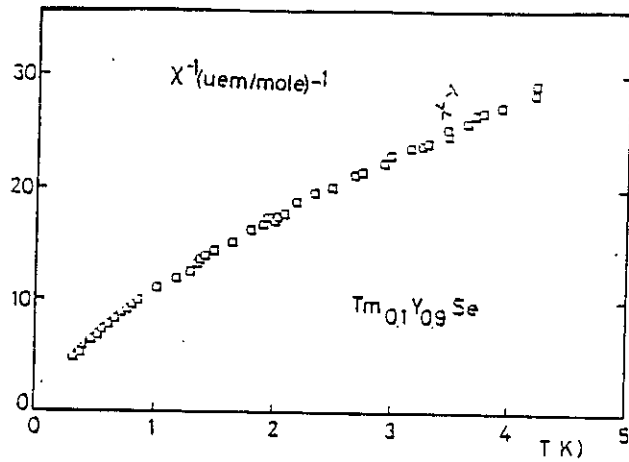


Figure II.3

Inverse de la susceptibilité à basse température d'un échantillon $\text{Tm}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Se}$ montrant la courbure vers le bas qui suggère l'existence d'un effet Kondo (d'après la réf. 32)

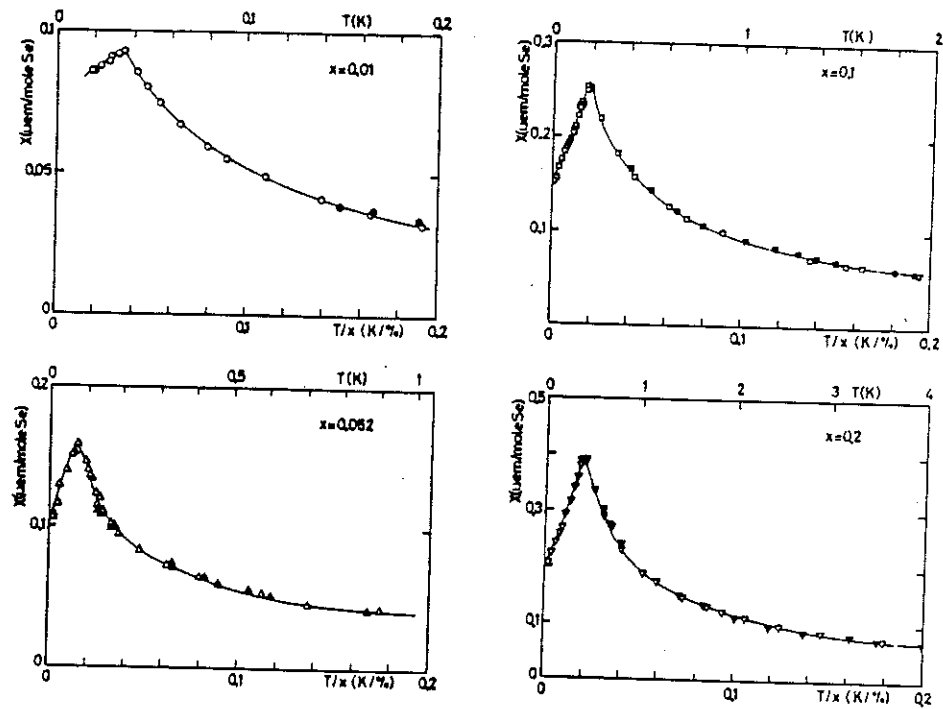


Figure II.4

Pics de susceptibilité des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ à très basse température (d'après la réf. 34). Ici, χ est tracée en fonction de T/x pour montrer que la température du pic est proportionnelle à la concentration.

II.2.2. - Aimantation :

Un exemple de courbe d'aimantation (32) ($x = 0.052$) est donné sur la figure II.5. Une courbure continue existe jusqu'à des champs élevés ($H = 100$ kOe). On peut cependant assimiler $M(H)$ à une variation linéaire au-dessus de 100 kOe. Pour ces alliages, comme pour les composés (fig. I.4), cette variation linéaire résulte à la fois d'un terme de mélange par le champ extérieur des niveaux de champ cristallin et de la difficulté de saturer les ions Kondo. La valeur de M donnée par l'extrapolation de cette droite à $H = 0$ dépend peu des échantillons et est du même ordre que dans $TmSe$. De même, l'aimantation dans 150 kOe dépend peu du composé (cf. tableau IV.2). La valeur de σ_0 peut être considérée qualitativement comme une estimation du moment M_0 de l'état fondamental.

II.3 - PROPRIETES DE TRANSPORT.

II.3.1. - Résistivité et magnétorésistance.

A champ nul et pour des concentrations faibles en thulium ($x \leq 0.2$), les résistivités des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ présentent à basse température un minimum puis une remontée logarithmique (35), ce qui prouve l'existence de l'effet Kondo dans ces alliages (fig. II.6). Cette pente logarithmique augmente un peu moins vite que la concentration x et vaut respectivement - 0.25, - 1,16, - 2,02 et - 3.5 $\mu\Omega cm$ pour $x = 0.01$, $x = 0.052$, $x = 0.1$ et $x = 0.2$ (35). Elle est suivie d'un plateau ou d'un maximum à très basse température dû aux interactions de type RKKY qui

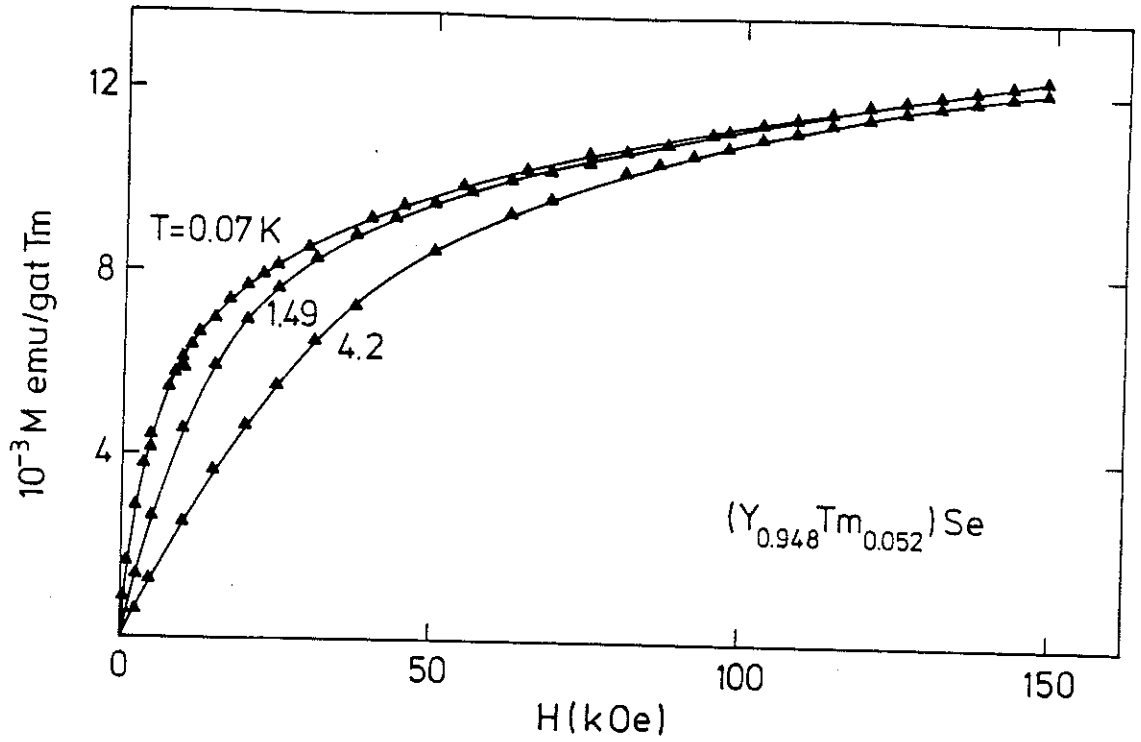


Figure II.5

Aimantation de l'alliage $Tm_{0.052}Y_{0.948}S$ en fonction du champ magnétique à très basse température (d'après la réf. 32)

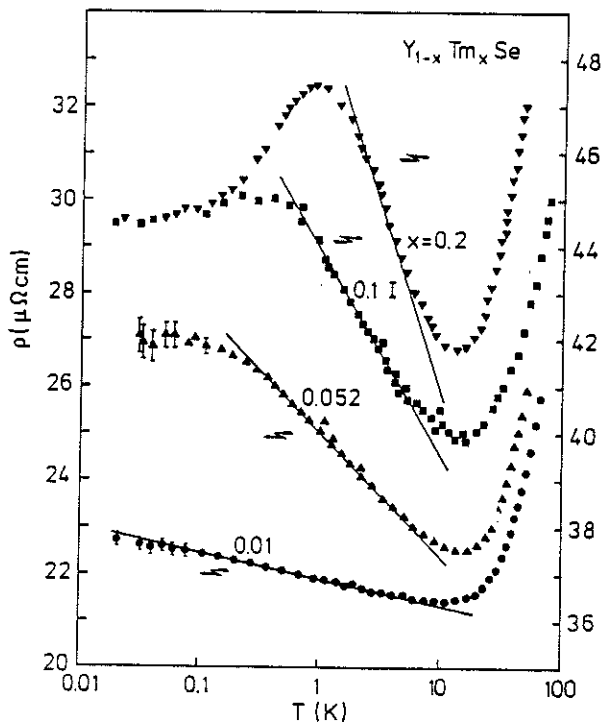


Figure II.6

Résistivité des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ à très basse température (d'après la réf. 35) montrant la variation en $-\log T$ suivie d'un plateau (x = 0.01 et x = 0.052) ou d'un maximum (x = 0.1 et x = 0.2) à très basse température.

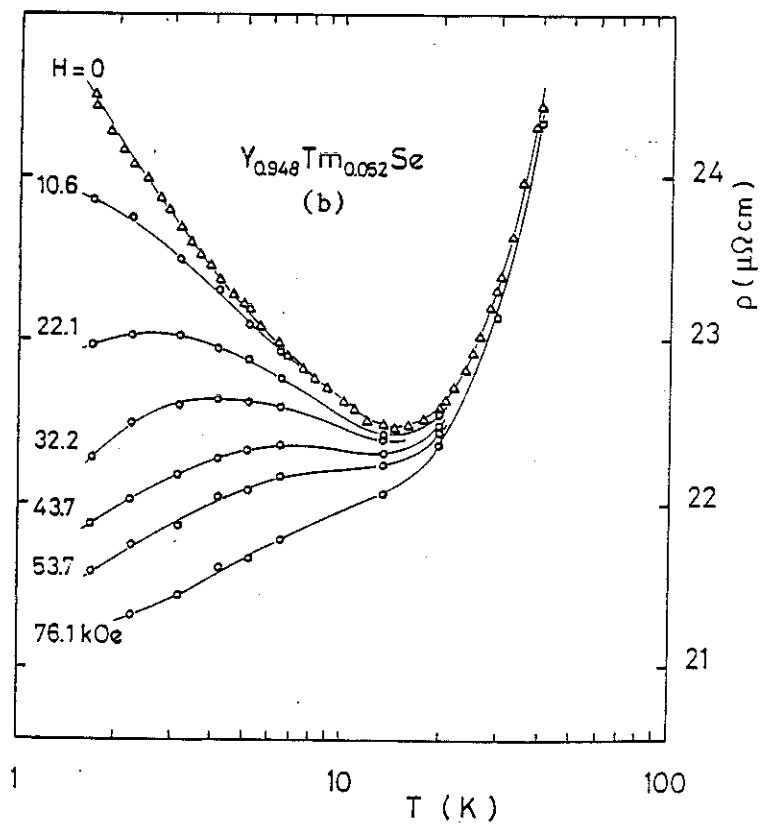
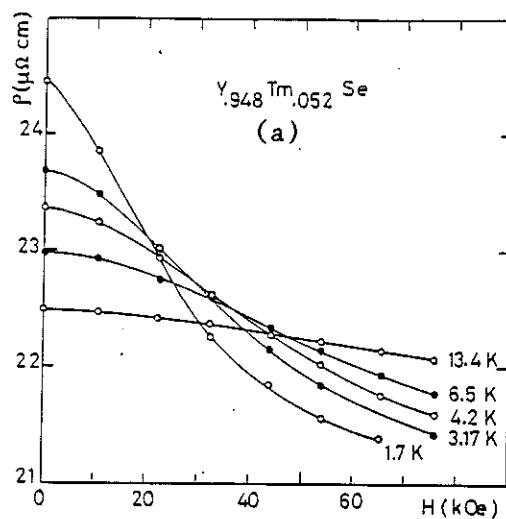


Figure II.7

Magnétorésistance de l'alliage $\text{Tm}_{0.052}\text{Y}_{0.948}\text{Se}$

- (a) en fonction de H à différentes températures
 - (b) en fonction de T pour différentes valeurs de H
- (d'après la réf. 35)

donnent le pic de susceptibilité signalé précédemment. La température du maximum de ρ est supérieure à celle du pic de la susceptibilité. Ce phénomène est souvent observé dans les verres de spins (37).

P. Haen et coll. (35) ont mesuré la magnétorésistance de ces alliages jusqu'à 75 kOe : ils ont observé une forte magnétorésistance négative (fig. II.7) et ils ont constaté que $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(H=0)$ est pratiquement proportionnel au carré de l'aimantation jusqu'à 75 kOe dans l'alliage le plus dilué ($x = 0.01$).

II.3.2. - Effet Hall.

A basse température, la résistance de Hall varie d'une façon non linéaire avec le champ magnétique appliqué (fig. II.8). Ce phénomène est attribué à une origine magnétique (effet Hall extraordinaire). Si l'on considère que R_H provient de deux contributions : R_0 , la contribution ordinaire, et R_S , la contribution extraordinaire d'origine magnétique, on peut écrire que $r_H \propto R_0H + R_SM$ (38), ou en écrivant que la résistance de Hall $r_H \propto R_HH$, alors $R_H = R_0 + R_S(M/H)$ est peu différent de $R_0 + R_S\chi$ pour les mesures en champ faible.

D'une part, comme on le voit sur la fig. II.9, la résistance de Hall r_H varie linéairement avec M , d'autre part (fig. II.10), le coefficient de Hall R_H varie linéairement avec la susceptibilité (36). Les variations du coefficient de Hall des alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ ont été reportées en fonction de la température sur la figure I.12 (chap. I),

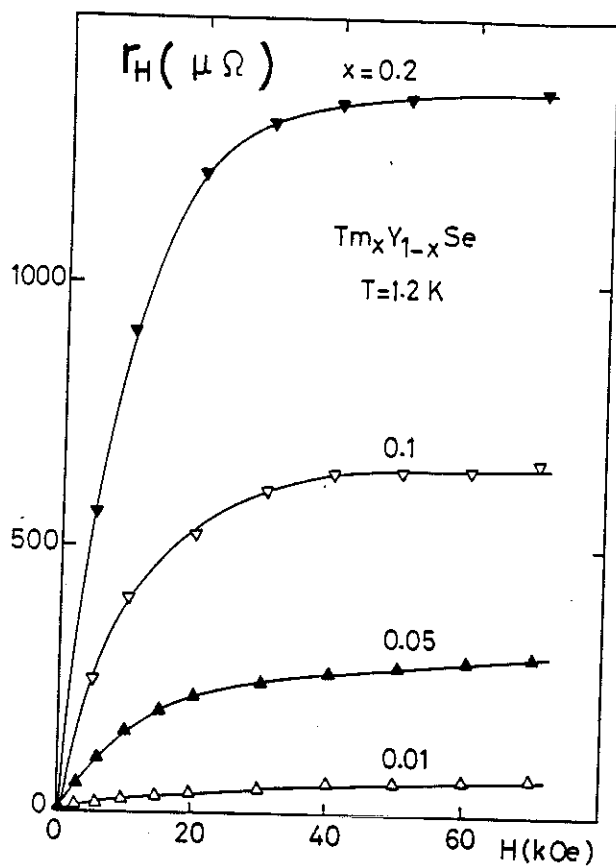
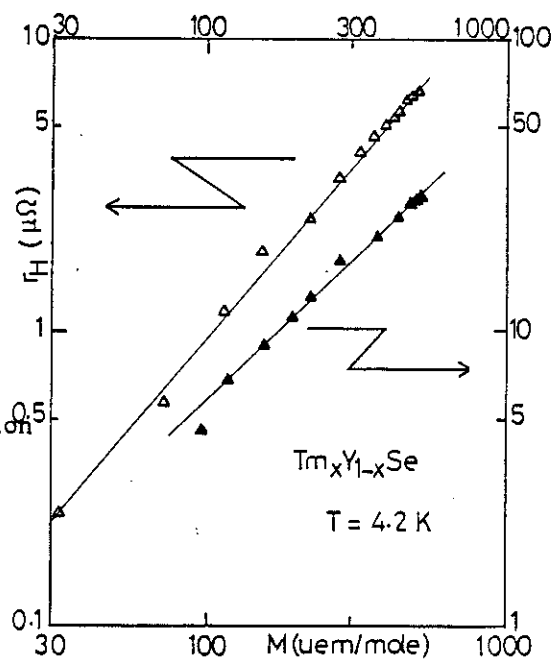


Figure II.8

Variation de la résistance de Hall r_H des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ en fonction de H à 1.2 K (d'après la réf. 36)

Figure II.9
Variation de la résistance de Hall en fonction de l'aimantation des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ à 4.2 K pour $x = 0.01$ (Δ) et 0.052 ($\blacktriangle$) (d'après la réf. 36)



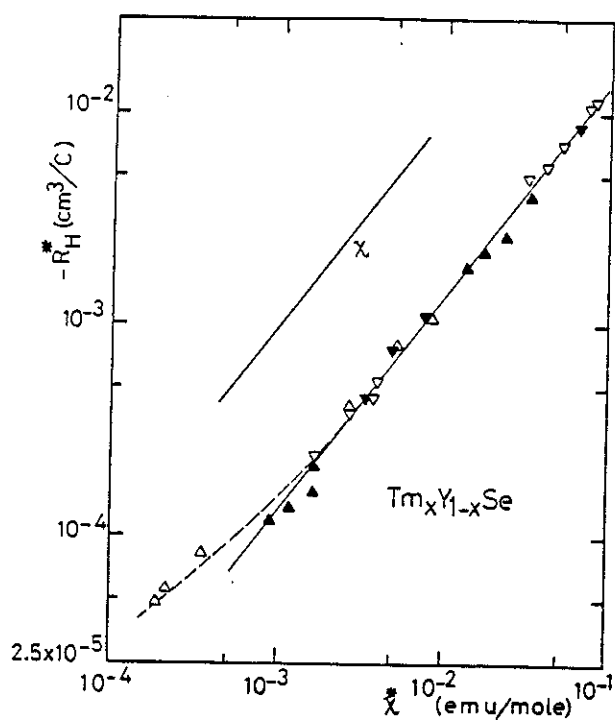


Figure II.10

Variation du coefficient de Hall R_H en fonction de la susceptibilité χ des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ avec $x = 0.01$ (Δ), $x = 0.052$ ($\blacktriangle$), $x = 0.1$ (∇) et $x = 0.2$ ($\blacktriangledown$) (d'après la réf. 36)

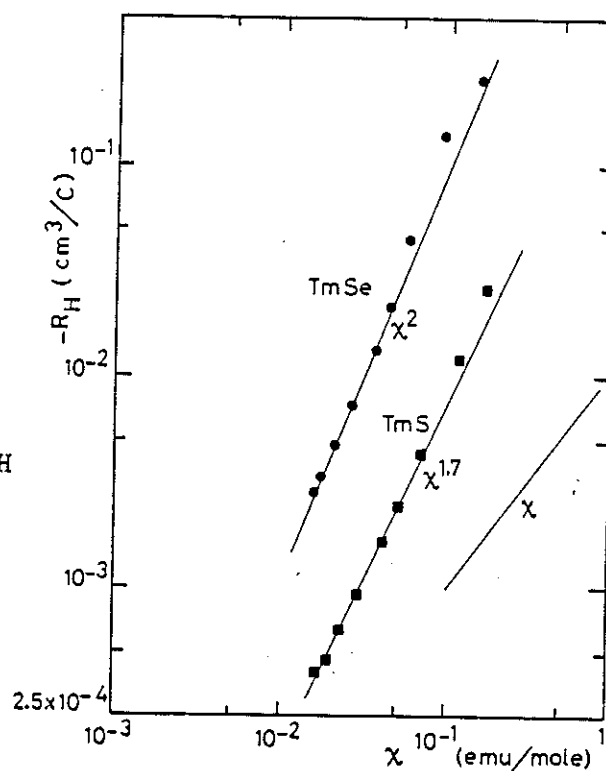


Figure II.11

Variation du coefficient de Hall R_H de TmS et TmSe en fonction de la susceptibilité magnétique (d'après la réf. 23)

en même temps que celles de TmS et TmSe. Pour ces deux composés, dans la région paramagnétique, R_H varie respectivement comme χ^2 et $\chi^{1.7}$.

Pour TmSe, R_H passe par un maximum dont la température correspond très exactement à celle du pic de susceptibilité à T_N , puis commence à décroître à $T < T_N$. Ceci peut être expliqué (36) par une diminution brutale de R_S . A plus basse température, R_H passe par un minimum, puis augmente par suite d'une augmentation de R_0 qui résulte de l'ouverture d'un gap à T_N .

L'extrapolation à 100 % de Tm du coefficient de Hall des alliages (Y,Tm)Se, est 10 à 100 fois plus faible que la valeur de R_H de TmSe dans la région paramagnétique. De même la pente logarithmique de la résistivité de TmSe au-dessus de T_N est environ 20 fois plus forte que dans les alliages. Cela montre que l'interprétation des propriétés de TmSe doit prendre en compte des effets qui n'apparaissent pas dans les alliages dilués. Ce point sera discuté par la suite.

TROISIEME CHAPITRE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, après avoir rappelé la préparation des échantillons et les méthodes de mesure des propriétés électriques, nous décrivons les différents appareillages utilisés pour les mesures électriques, en particulier la canne que nous avons construite pour les mesures au dessus de 4.2 K. Nous présentons ensuite une description sommaire de la procédure de mesure d'aimantation et de susceptibilité.

III.1- PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Tous les échantillons que nous avons étudiés ont été préparés par F. Holtzberg à IBM Yorktown (2,39). La synthèse des monochalcogénures TmX et MX (avec $M = La, Y$ et $X = S, Se$) est réalisée par une diffusion de la vapeur de S ou Se depuis une ampoule de quartz vers une deuxième contenant la terre rare. Les deux ampoules sont scellées sous vide secondaire.

Le produit de cette réaction est transféré dans un creuset en tungstène scellé sous atmosphère neutre à pression réduite, porté à une température de 2500 °C dans un four haute fréquence. Ce composé est alors amené à la fusion puis cristallisé par la technique de Bridgman par refroidissement lent jusqu'à une température de recuit de 1500 à 2000 °C puis refroidissement rapide.

Une fois les monochalcogénures purs préparés, on part des deux alliages mères pour fabriquer des monochalcogénures ternaires ($Tm_xLa_{1-x}Se$, $Tm_xY_{1-x}Se$ et $Tm_xY_{1-x}S$) en mélangeant des masses correspondant à la concentration voulue. Il faut en particulier bien ajuster et contrôler la stoechiométrie des monochalcogénures car les écarts à la stoechiométrie peuvent provoquer parfois de grandes différences dans les résultats expérimentaux comme on le verra plus loin.

On obtient ainsi de gros monocristaux qui peuvent atteindre des masses de 500 mg. Leur structure étant cubique de type NaCl, il se clivent facilement. Une analyse chimique et une mesure de paramètre de maille de ces monocristaux ont été faites par F. Holtzberg pour tester la concentration et la stoechiométrie.

Nous avons rencontré pendant notre étude sur ces échantillons des problèmes de stoechiométrie et de concentration. A partir des mesures d'aimantation, nous avons pu avoir un ordre de grandeur de la concentration, ce qui nous a conduits à réanalyser les échantillons par microsonde. Le problème de stoechiométrie influe également sur les valeurs de la résistivité. En particulier, on verra que pour l'alliage $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$, que nous avons mesuré plusieurs fois, la résistivité est deux fois plus grande que celle prévue à partir de la courbe $\rho_0 = f(x)$ (cf. fig. V.11). Une valeur de résistivité trop élevée par rapport aux autres a également été obtenue précédemment sur l'alliage $Tm_{0.25}Y_{0.75}Se$.

Afin d'avoir un signal important dans les mesures magnétiques (aimantation, susceptibilité) nous avons effectué ces mesures sur de gros cristaux dans lesquels nous avons ensuite clivé des échantillons de forme carrée de dimensions $0.5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ (ou plus petites : $0.2 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) pour les mesures électriques.

Les analyses à la microsonde à Grenoble ont été faites tout d'abord sur des gros cristaux, ensuite sur certains échantillons mesurés en résistivité électrique parce que la concentration peut ne pas être la même dans tout le volume et surtout aux bords du creuset. Les paramètres de maille ont été mesurés à Grenoble sur la poudre obtenue par broyage des éclats obtenus lors des clivages.

III.2 - METHODE DE MESURES ELECTRIQUES.

Nous avons utilisé la méthode de Van der Pauw (40) qui permet de mesurer la résistivité absolue d'un échantillon, généralement sous forme d'un disque d'épaisseur e (schéma III.1 ci-dessous) :

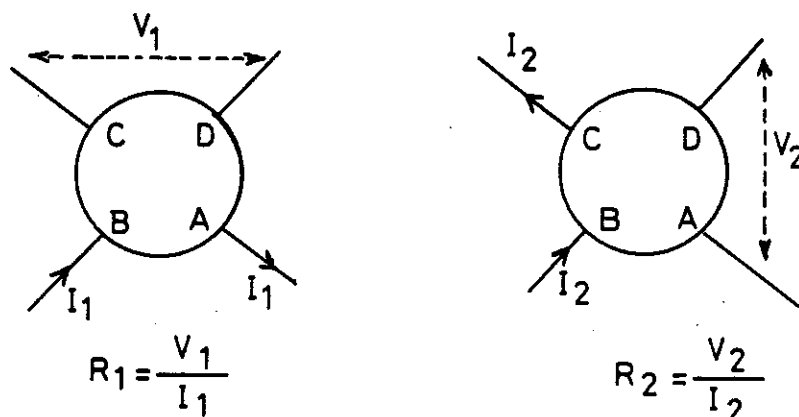


Fig. III.1

Schéma de mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw

En supposant que les lignes de courant sont en tout point parallèles au plan de l'échantillon, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi e}{\text{Log } 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f(R_1/R_2)$$

où f est une fonction implicite donnée par :

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

Ici, $x = R_1/R_2$ est indépendant de la température pour un échantillon parfaitement homogène. R_1 et R_2 sont les résistances indiquées sur le schéma ci-dessus. Les mesures d'effet Hall sont faites dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire aux lignes de courant dans l'échantillon (schéma III.2). La résistance de Hall est donnée par :

$$2 r_H = |R_{AC} - R_{BD}|$$

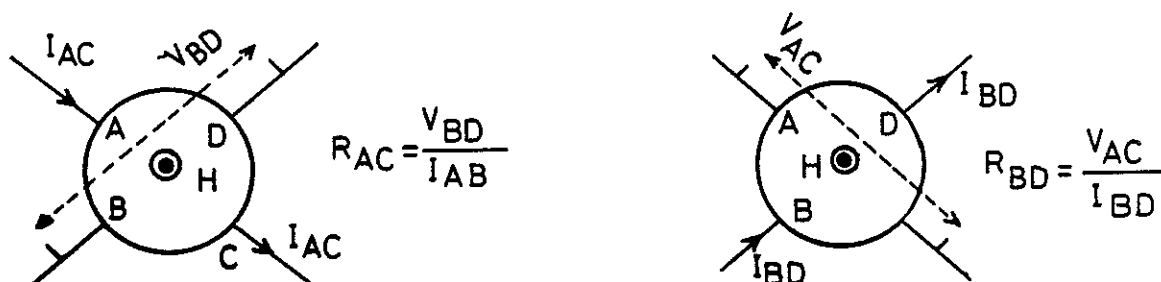


Figure III.2

Schéma de mesure de la résistance de Hall par le méthode de Van der Pauw

Les contacts électriques sur les échantillons ont été réalisés avec de l'indium par P. Haen et reliés directement aux coins du porte échantillon de forme carrée.

Précision de la mesure :

Les mesures électriques sont faites au moyen d'un pont en courant alternatif spécialement adapté à la mesure des faibles résistances, de sensibilité 1 nV (fig. III.3). Les valeurs ne sont pas connues à mieux de 10 % car il n'est pas possible de mesurer plus précisément les dimensions de l'échantillon qui ne sont jamais rigoureusement constantes. Ceci s'ajoute à l'incertitude sur la concentration des échantillons les plus dilués. En revanche, des variations relatives beaucoup plus petites peuvent être mesurées.

III.3 - APPAREILLAGE DE MESURES ELECTRIQUES.

III.3.1 - Cryostat à dilution.

La méthode de dilution est basée sur les propriétés particulières du mélange de deux isotopes de l'hélium : ^4He et ^3He (41). Le diagramme de phase du mélange $^3\text{He} - ^4\text{He}$ à basse température est représenté sur la figure III.4.

Au dessous de 0.8 K, pour certaines concentrations en ^3He , le mélange $^3\text{He} - ^4\text{He}$ se sépare en deux phases :

- l'une très concentrée en ^3He ;
- l'autre diluée en ^3He et riche en ^4He .

Grâce à la faible densité de l' ^3He , la phase la plus concentrée flotte au dessus de la phase diluée.

Au dessous de 0.1 K, la phase concentrée est constituée d' ^3He pratiquement pur et la teneur en ^3He dans la phase diluée se stabilise à 6.5 %. Les deux phénomènes les plus importants pour le principe de refroidissement par dilution résident dans le fait que l' ^3He possède une

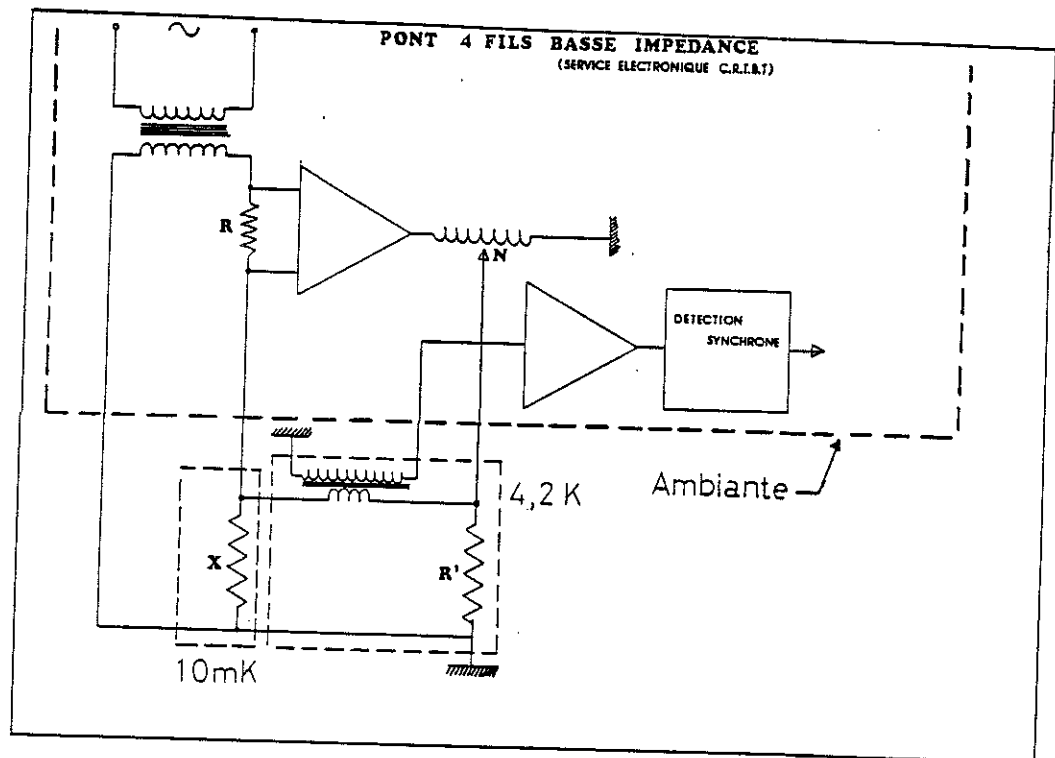


Figure III.3

Schéma de principe d'un pont 4 fils pour mesures de basses impédances

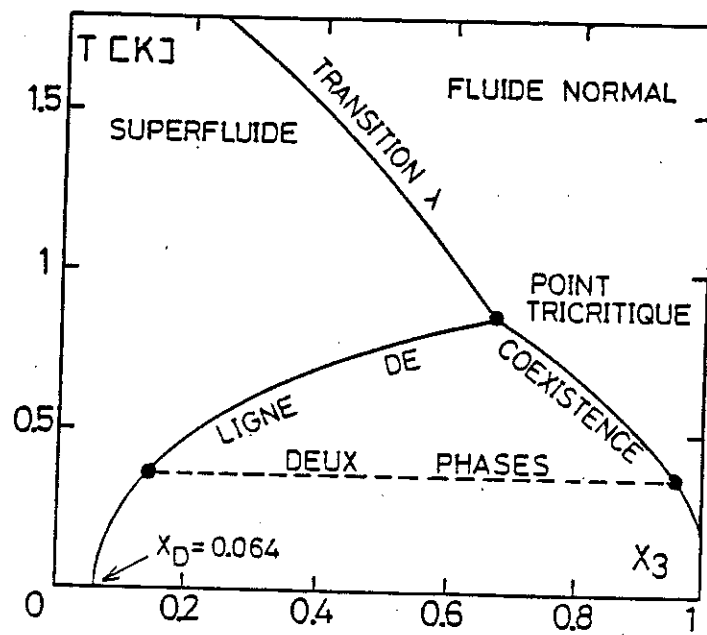


Figure III.4

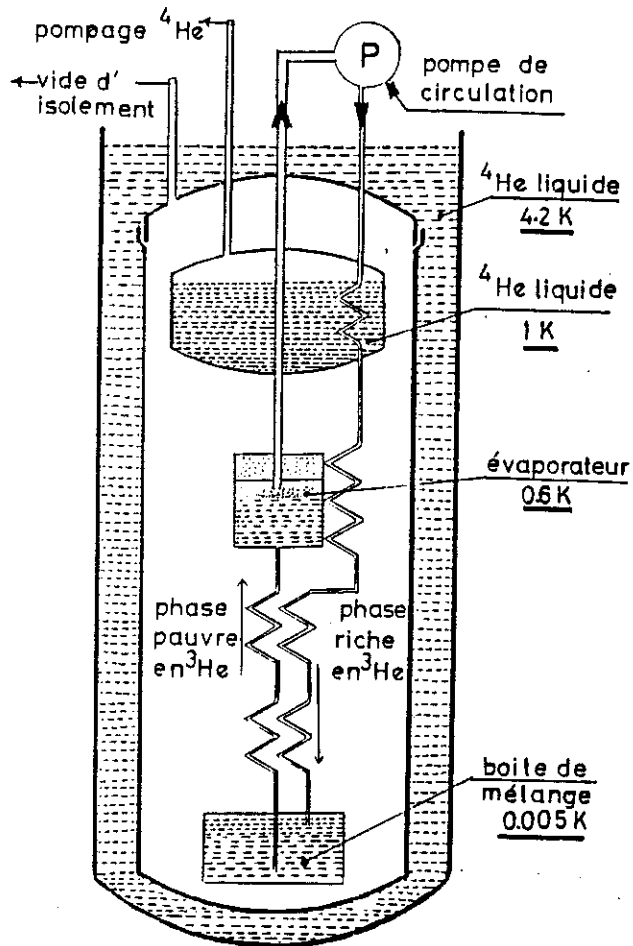
Diagramme de phase du mélange ^3He - ^4He à basse température

solubilité finie, ce qui facilite la coexistence des deux phases liquides contenant des atomes d' ^3He et la différence d'enthalpie des deux phases qui fait que chaque atome ^3He traversant l'interface dilué-concentré, il absorbe une chaleur latente ($Q = 12 n [9 T_D^2 - T_C^2]$), où n est le débit d' ^3He en $\mu\text{moles/s}$ et T_C et T_D la température des phases concentrée et diluée respectivement.

La méthode de dilution consiste alors à faire circuler de manière continue des atomes d' ^3He par un moyen extérieur pour obtenir une absorption d'énergie. Ceci est obtenu par distillation de la phase diluée dans l'évaporateur. Du fait que l' ^3He a une tension de vapeur supérieure à celle de l' ^4He , il s'évapore plus facilement et le mélange s'appauvrit en ^3He . Grâce à un système de pompage, l' ^3He extrait de l'évaporateur est réinjecté dans la phase concentrée de la boîte à mélange, après condensation à une température d'environ 1.2 K fournie par un petit bain d' ^4He sous pression réduite.

On a représenté schématiquement sur la fig. III.5 les principaux éléments d'un appareil à dilution dans lequel seul l' ^3He circule en permanence.

Le cryostat avec lequel j'ai travaillé a été construit par A. Berger, P. Haen et J.M. Mignot (32). La température minimale atteinte est 20 mK. Les échantillons sont placés directement dans la boîte à mélange en araldite, et ils sont accrochés soit sur les parois latérales de la boîte à mélange (fig. III.6), soit sur les bouchons coniques qui servent d'entrées étanches à la boîte.



RÉFRIGÉRATEUR À DILUTION

Figure III.5

Schéma de principe d'un appareil à dilution

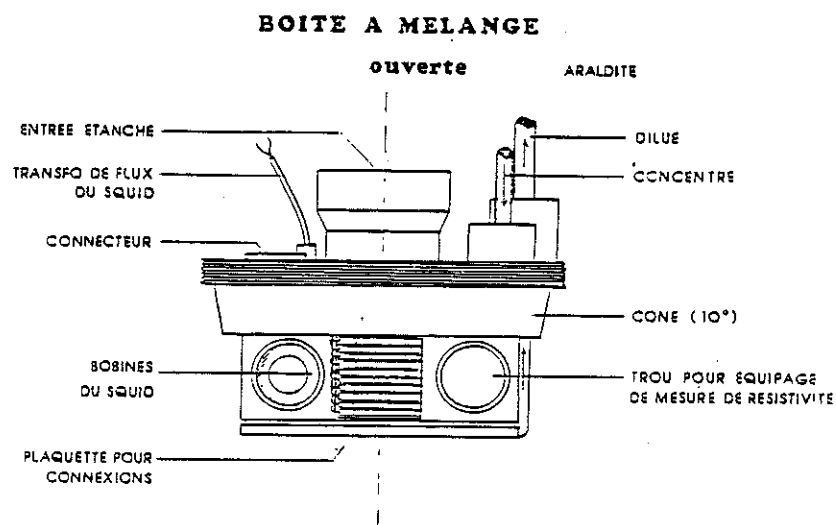


Figure III.6

Schéma détaillé de la boîte à mélange
(d'après la réf. 32)

Pour mesurer la température à l'intérieur de la boîte à mélange, nous avons utilisé deux sondes étalonnées : pour $T < 500 \text{ mK}$ une résistance de carbone (Speer 100Ω usinée) et pour les températures jusqu'à 4.2 K , une résistance de Germanium. Une autre sonde de carbone étalonnée est également disposée dans la boîte, et sert à piloter une régulation de température qui délivre un courant dans une résistance de chauffage en fil de constantan placée aussi dans la boîte à mélange.

III.3.2 - Mesures de résistivité entre 1 K et 300 K .

Les mesures de résistivité ont été effectuées au moyen d'un dispositif à température ajustable entre 4.2 K et l'ambiante, construit par P. Haen et J. Teixeira (42). Il est constitué essentiellement d'une enceinte de mesure en cuivre, et placé dans un dewar au dessus de l'hélium liquide (fig. III.7). Le gaz froid provenant de ce bain ne peut s'échapper que par une rainure hélicoïdale pratiquée dans la paroi de l'enceinte (fig. III.8). La température est stabilisée au moyen d'un pont de régulation piloté par une résistance de carbone (Allen Bradley 390Ω) en-dessous de 80 K et, au-dessus de 80 K , par une résistance de platine, agissant sur un enroulement chauffant de 50Ω en constantan. La puissance maximale que peut fournir ce régulateur est de 50 W .

Le tube supportant l'enceinte de mesure, muni à sa partie supérieure d'une fermeture étanche, sert de passage à la canne porte-échantillon. A l'extrémité de celle-ci, les

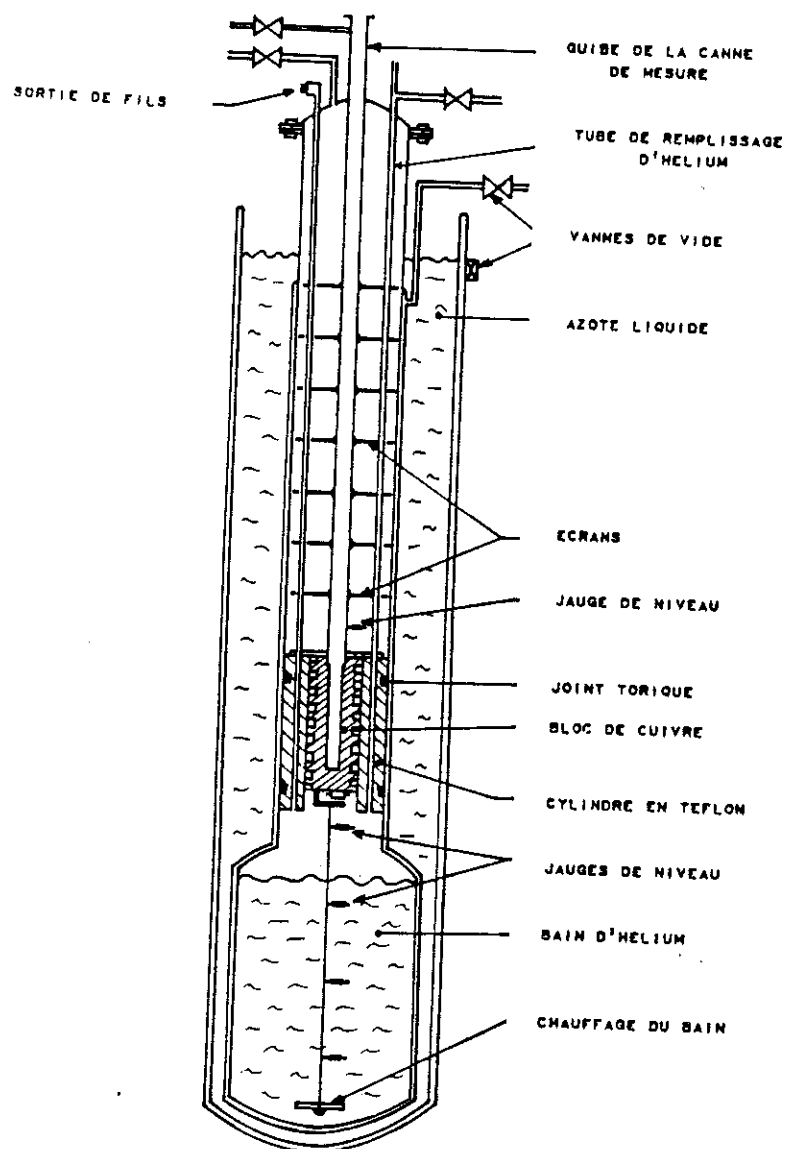


Figure III.7

Dispositif à température ajustable
entre 4.2 K et l'ambiante
(d'après la réf. 42)

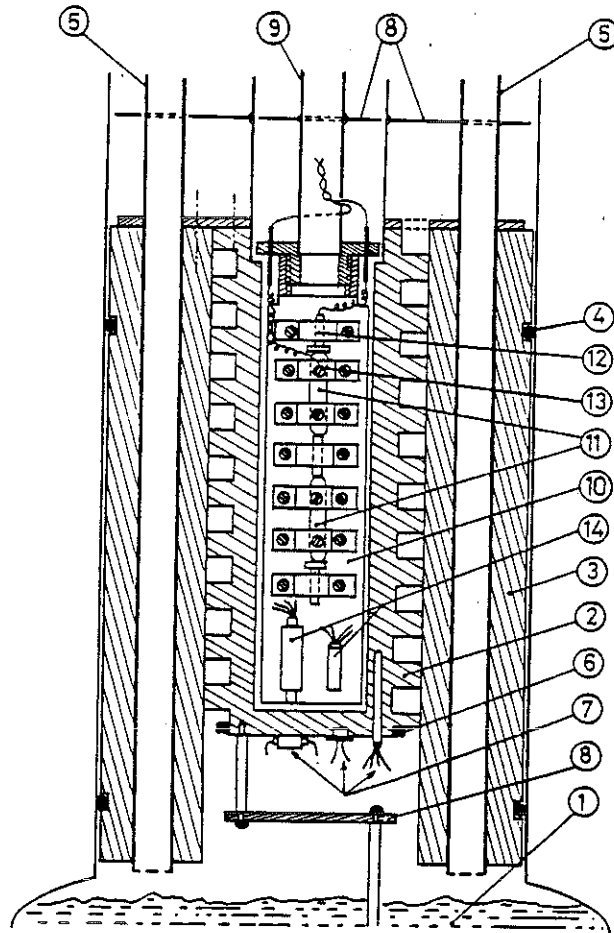


Figure III.8

Détail de la boîte de mesure
(d'après la réf. 42)

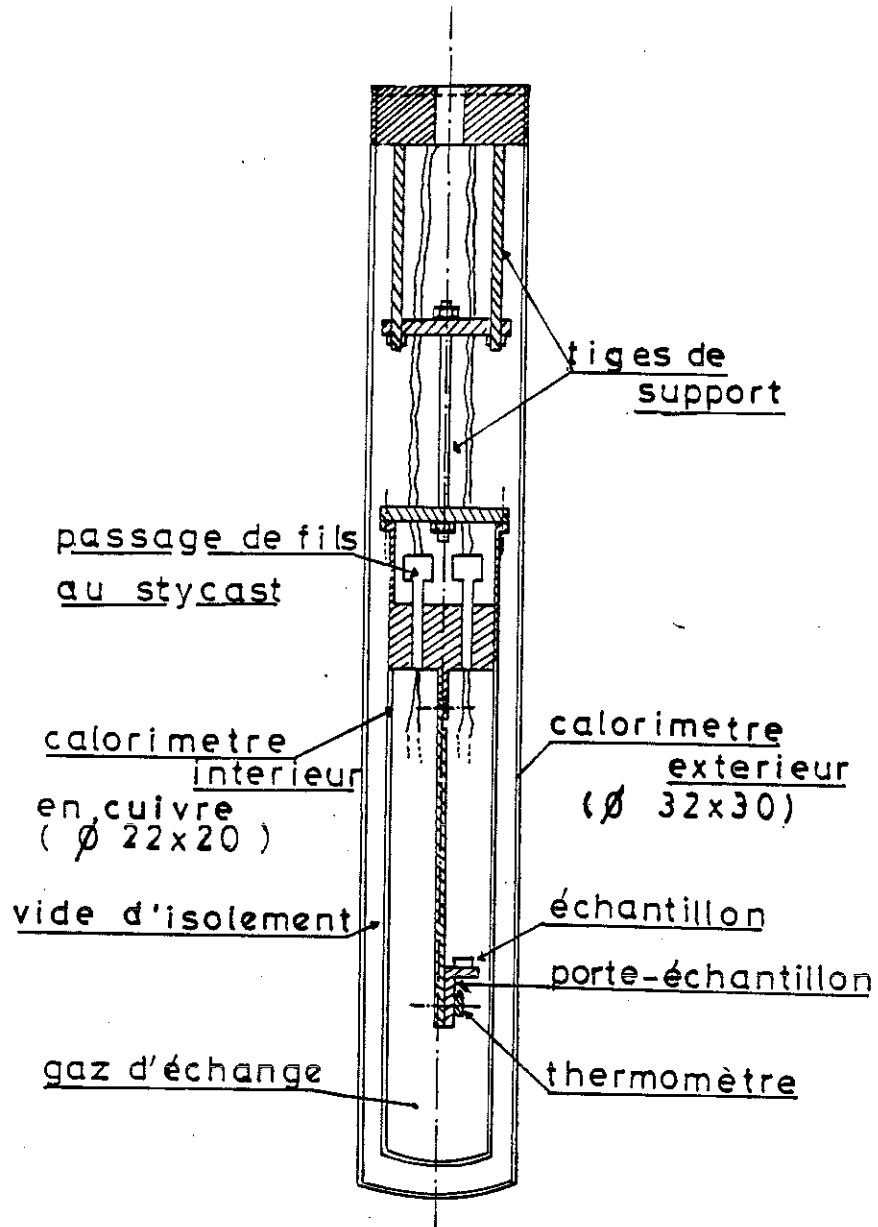
1 : hélium liquide, 2 : enceinte de mesure,
3 : couronne en nylon, 4 : joints toriques,
5 : tube de remplissage d'hélium et passage
des connexions électriques, 6 : enroulement
chauffant, 7 : thermomètres de régulation,
8 : écrans, 9 et 10 : canne et plaque de
cuivre porte-échantillon, 11 : échantillons,
12 : amenée de courant, 13 : prise de ten-
sion, 14 : thermomètres de mesure.

échantillons peuvent être au nombre de trois à chaque expérience. Ils sont maintenus sur une plaque de cuivre. Leur température est déterminée au moyen de résistances fixées également sur le porte-échantillon. Celles-ci sont, pour des températures inférieures à 50 K, une résistance de germanium et, au dessus de 50 K, une résistance de platine.

Les thermomètres sont mesurés par une méthode de quatre fils classique en courant continu. Le courant de mesure des thermomètres est fourni par une source de courant stable. Les courants utilisés vont de 0.1 μA à 500 μA , suivant la valeur de la résistance à mesurer dans la sonde de germanium, et 100 μA dans toute la gamme de température 50 K - 300 K dans la sonde de platine. Pour les mesures en dessous de 4.2 K, on plonge la canne porte-échantillon dans un bain d'hélium liquide au dessus duquel on pompe, la température étant stabilisée à l'aide d'une résistance de chauffage bobinée sur une pièce en cuivre sur laquelle est fixée également une résistance de carbone (Allen Bradley de 68 Ω , 1/8 W) qui pilote la régulation de température.

III.3.3 - Mesures de magnétorésistance et effet Hall.

Nous avons utilisé une canne qui a été mise au point par O. Laborde. Nous avons entièrement reconstruit la partie inférieure contenant les échantillons (fig. III.9), afin d'améliorer les conditions expérimentales pour les mesures de magnétorésistance et d'effet Hall au dessus de 4 K, soit dans le champ ($0 < H < 80 \text{ kOe}$) d'une bobine



CANNE À TEMPERATURE VARIABLE

Figure III.9

Schéma de la partie inférieure de la canne à température variable pour mesures de magnétorésistance et effet Hall

supraconductrice, soit dans le champ ($0 \leq H \leq 180$ kOe) des bobines résistives du SNCI.

Les échantillons, qui peuvent être au nombre de deux à chaque expérience, sont fixés sur le porte-échantillon à l'extrémité inférieure de la canne. L'ensemble est contenu dans un premier calorimètre en cuivre contenant du gaz d'échange afin d'assurer un bon contact thermique avec l'échantillon. Ce calorimètre se trouve dans un vide d'isolement protégé par un deuxième calorimètre en laiton pour diminuer les effets des courants de Foucault. L'ensemble se trouve au sein du bain d'hélium liquide, et le prérefroidissement se fait à l'aide d'un bain d'azote liquide.

La température est stabilisée sous champ au moyen d'un enroulement chauffant en constantan, alimenté par un pont de régulation capacitif qui a été mis au point par le service électronique du laboratoire. La sonde de température est un condensateur en céramique du commerce.

III.3.4 - Détermination expérimentale de la contribution de l'impureté.

Une fois la résistivité de l'alliage mesurée dans les trois domaines de température (20 mK - 1 K), (1 K - 4.2 K) et (4.2 K - 300 K) dans des cryostats différents, on se trouve devant un problème de raccordement qui est résolu en multipliant la partie basse température par un coefficient convenable (toujours proche de 1).

La contribution magnétique de l'impureté $\Delta\rho = \rho_{all} - \rho_{métal}$ est déterminée connaissant avec une grande

précision les résistances de l'alliage et du métal pur aux mêmes températures. Il suffit donc de mesurer simultanément les deux échantillons (alliage et métal pur) et de soustraire les résistivités expérimentales déterminées point par point. Dans certains cas, nous avons mesuré les résistivités d'une série d'alliages et la résistivité du métal pur en deux expériences distinctes. Il est alors nécessaire d'effectuer un ajustement des points expérimentaux de la résistance du métal pur par une loi mathématique de type polynomial dans des zones de températures convenablement choisies.

III.4 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les mesures de susceptibilité ont été réalisées entre 4.2 K et l'ambiante soit à IBM, soit par J. Fillon à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), soit par M. Maeder avec une balance de Faraday, soit par G. Chouteau et R. Tur au SNCI (Grenoble) dans un montage à bobine de détection vibrante. Les mesures de susceptibilité à basse température (20 mK - 6 K) ont été faites par la méthode d'inductance mutuelle.

Pour les mesures de mutuelle au-dessus de 1.2 K, nous avons construit trois petites bobines de diamètres intérieurs et de longueurs différents qui se fixent à l'extrémité d'une canne analogue à celle utilisée pour les mesures de résistivité. Le tableau III.1 rassemble les caractéristiques de ces trois bobines.

	Øint (mm)	Øext (mm)	L/2 (mm)	n	n'
mutuelle 1	4	5	27.5	2200	5000
mutuelle 2	5	6	30	2400	6000
mutuelle 3	6	7	32.5	2600	7000

Øint : diamètre intérieur - L/2 : demi-longueur
n : nombre de spires primaires - n' : nombre de spires secondaires

Chaque bobine de mutuelle est constituée d'un seul enroulement primaire en fil de cuivre de diamètre 0.1 mm et deux enroulements secondaires, en fil de 0.08 mm de diamètre, bobinés en sens inverse, connectés en série et compensés. La longueur de la mutuelle est calculée de manière que dans chaque secondaire le champ magnétique soit homogène à 1 % sur 5 mm.

Dans la méthode d'induction mutuelle utilisée ici, on déplace l'échantillon suivant l'axe du champ du centre d'un enroulement à l'autre, ce qui permet, par différence, d'éliminer la contribution du porte échantillon. Le signal obtenu est mesuré par un pont Barras d'inductance mutuelle avec double détection synchrone. Les résultats qu'on obtient par cette méthode sont en unités arbitraires. On les normalise ensuite sur les courbes de susceptibilité à haute température.

Pour des températures inférieures à 1.2 K, on utilise des petites bobines de mutuelle placées directement dans la boîte à mélange du cryostat à dilution, sans déplacer l'échantillon. La susceptibilité de ce dernier est alors obtenue par soustraction du signal de la mutuelle à vide.

QUATRIEME CHAPITRE

EFFET KONDO DU THULIUM DILUE DANS LaSe

IV.1 - ECHANTILLONS

IV.1.1 - Composition.

Outre les cristaux de la matrice LaSe, F. Holtzberg a préparé des monocristaux d'alliages $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ de trois concentrations différentes. Les valeurs analysées de concentration sont respectivement $x = 0.004$, $x = 0.03$ et $x = 0.1$. Les analyses faites à la microsonde de Castaing à I.B.M. et à Grenoble sur des cristaux différents, donnent des valeurs identiques de concentration.

Pour les deux premières concentrations, on a analysé à la fois les gros cristaux utilisés pour les mesures magnétiques et les échantillons clivés dans ceux-ci pour les mesures de transport.

IV.1.2 - Paramètre de maille.

Contrairement à ce qui se passe pour le système $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ (2), le paramètre de maille de LaSe est beaucoup plus grand que celui de TmSe stoechiométrique. On peut, pour le système $(\text{La}, \text{Tm})\text{Se}$, tracer un diagramme représentant l'application de la loi de Végard (fig. IV.1), analogue à celui qui a été tracé pour le système $(\text{Y}, \text{Tm})\text{Se}$ (fig. II.1).

Pour x donné, on peut en effet calculer, par application de la loi de Végard, ce que seraient les valeurs

des paramètres si l'alliage était trivalent $a_3(x)$ ou divalent $a_2(x)$ en écrivant :

$$a_3(x) = x a_{3\text{TmSe}} + (1-x) a_{\text{LaSe}} \quad (1)$$

$$a_2(x) = x a_{2\text{TmSe}} + (1-x) a_{\text{LaSe}}$$

où $a_{2\text{TmSe}} = 5.93 \text{ \AA}$ et $a_{3\text{TmSe}} = 5.64 \text{ \AA}$ sont les paramètres des composés fictifs Tm^{2+}Se et Tm^{3+}Se et où $a_{\text{LaSe}} = (6.064 \pm 0.002) \text{ \AA}$ est la valeur mesurée sur nos cristaux* .

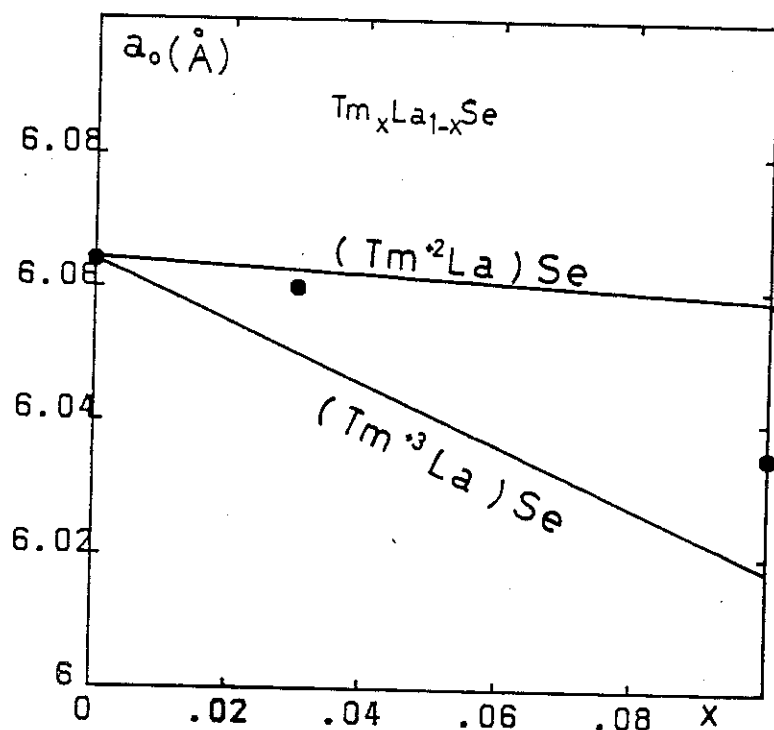


Figure IV.1

Paramètre de maille des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x \leq 0.1$ en fonction de la concentration. Les deux droites représentent les valeurs attendues pour $\text{Tm}^{2+}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{Tm}^{3+}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$.

Les valeurs $a_2(x)$ et $a_3(x)$ sont représentées par les deux droites de la fig. IV.1, on voit que pour nos alliages, ce diagramme ne commence à prendre de signification que pour

*Pour LaSe , on peut trouver différentes valeurs de a_0 suivant la couleur plus ou moins foncée des cristaux, ce qui révèle sans doute des écarts à la stoechiométrie. La valeur ci-dessus représente une moyenne. Elle est en accord avec celle de la littérature (43).

l'alliage avec $x = 0.1$, compte tenu des barres d'erreurs sur les valeurs de a_0 .

Pour cet alliage, on trouve :

$$a(\text{Tm}_{0.1}^{2+}\text{La}_{0.9}\text{Se}) = 6.053 \text{ \AA}$$

$$a(\text{Tm}_{0.1}^{3+}\text{La}_{0.9}\text{Se}) = 6.022 \text{ \AA}$$

et l'on constate que la valeur mesurée du paramètre de maille de ce composé ($a_0 = 6.035 \text{ \AA}$) est pratiquement intermédiaire entre les valeurs calculées ci-dessus.

IV.1.3 - Valence.

Dans ces conditions, la valence du thulium pour une concentration donnée et à l'ambiante, est déterminée par :

$$v(x) = 2 + \frac{a_2(x) - a_0}{a_2(x) - a_3(x)} \quad (2)$$

[Les paramètres $a_2(x)$ et $a_3(x)$ sont introduits dans l'équation (1) et a_0 est le paramètre de maille mesuré de $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$].

Si l'on applique l'équation (2) à $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$, on trouve une valence $v = 2.57$.

Nous verrons au chapitre suivant qu'à haute température la susceptibilité montre également que le thulium est de valence intermédiaire dans ces alliages. Cependant, pour les faibles concentrations, la valeur de la valence n'est pas précise car il faut corriger la susceptibilité d'une contribution de la matrice.

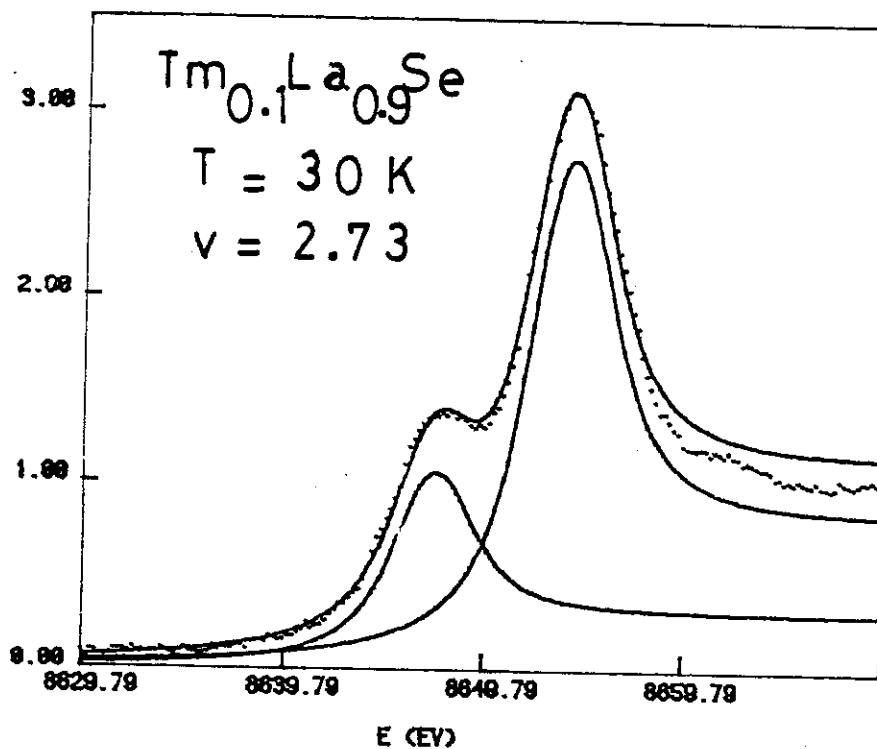
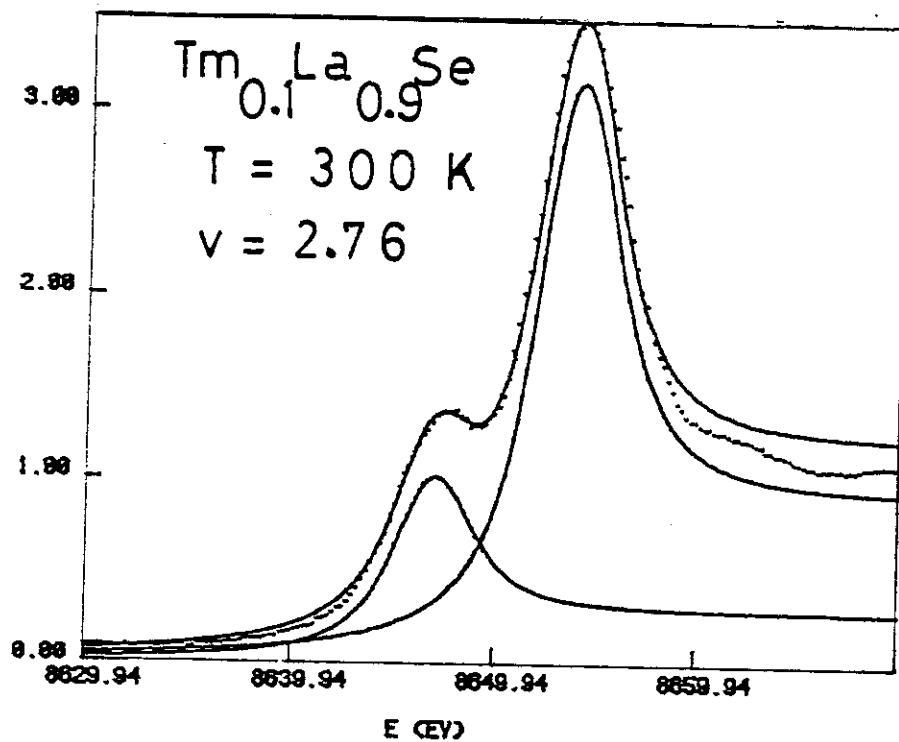


Figure IV.2

Spectre d'absorption X au seuil L_{III} de l'alliage $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$, pour $T = 300 \text{ K}$ et $T = 30 \text{ K}$, montrant (après déconvolution) l'existence des deux raies Tm^{2+} et Tm^{3+} dont les poids respectifs donnent la valeur de la valence (d'après la réf. 7)

On verra d'autre part que la valence tirée de la susceptibilité diffère selon la gamme de température étudiée.

Les seules autres expériences qui jusqu'à présent ont donné une valeur de la valence dans ces alliages sont celles de seuil d'absorption L_{III} effectuées au LURE par P. Haen et coll. (7) (fig. IV.2) sur les alliages avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$. Ces valeurs v_L sont portées dans le tableau IV-1 pour $T = 300$ K et pour $T \approx 30$ K. On trouvera dans ce tableau les valeurs de valence v_a déduites de a_0 et celles v_c déduites de la constante de Curie. On trouvera également dans le tableau IV-1, à titre de comparaison, les valeurs de v_a , v_c et v_L pour deux alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ de concentrations comparables ($x = 0.052$ et $x = 0.1$) et pour $TmSe$.

Il faut encore souligner que :

- Les mesures de seuil d'absorption L_{III} donnent pour les alliages $Tm_xLa_{1-x}Se$ une valence nettement supérieure à celle des alliages $Tm_xY_{1-x}Se$ dans toute la gamme de concentration, ce qui va à l'inverse d'un effet de pression chimique.
- Etant donné que le paramètre de maille de $LaSe$ ($a_0 = 6.064$ Å) est plus grand que celui de $TmSe$ ($a_0 = 5.712$ Å) et de YSe ($a_0 = 5.71$ Å) on s'attendrait à ce que l'état divalent du thulium soit favorisé dans $LaSe$: on remarque que c'est l'inverse qui se produit. Des facteurs

	$Tm_xY_{1-x}Se$		$Tm_xLa_{1-x}Se$		$TmSe$
x	0.052	0.1	0.03	0.1	1
a_0 (Å) ± 0.0003	5.7192 ± 0.0004	5.7185 ± 0.001	6.060 ± 0.0004	6.0350 ± 0.001	5.713
v_a (par loi de Végard)		2.85 ± 0.06		2.57 ± 0.09	2.76
v_c (par C_M $T \leq 300$ K)	2.25 ± 0.003	2.35	2.54	2.56 (a)	2.43 (a) 2.55 (b)
v_c par C_M $T \geq 300$ K)				2.74 (c)	2.58 (c) 2.64 (d)
v_L (par L_{III} à 300 K)	2.62	2.635	2.735	2.76	2.665
v_L (par L_{III} à 30 K)	2.54	2.565	2.66	2.73	2.67

(a) Pour $75\text{ K} < T < 180\text{ K}$
(c) d'après la réf. 2

(b) Pour $180\text{ K} < T \leq 300\text{ K}$
(d) d'après la réf. 44

Tableau IV-1

Récapitulatif des valeurs de la valence déduites de a_0 , χ et
des seuils L_{III}

autres que le paramètre de réseau influent sur l'état de valence du thulium et s'opposent à l'effet de pression chimique.

Enfin, la variation de la valence en fonction de la température déduite des mesures de seuil L_{III} décroît légèrement avec la température. Nous ne discutons pas ici ce point qui a été discuté dans la référence 7.

IV.2 - MESURES MAGNETIQUES.

IV.2.1 - Susceptibilité magnétique :

La susceptibilité des deux alliages avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$ a été mesurée entre 4.2 et 300 K, la première au SQUID par J. Fillon et la seconde avec une balance de Faraday par M. Maeder au laboratoire Louis Néel. Les mesures à basses et très basses températures ($T \leq 6$ K) ont été faites dans des bobines de mutuelle comme indiqué au chapitre précédent. Les résultats obtenus par cette méthode sont en unités arbitraires. Nous les avons ensuite normalisés par rapport aux valeurs mesurées entre 4 K et 300 K.

Nous avons tracé sur la fig. IV.3 l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de T jusqu'à l'ambiante. Pour $x = 0.1$, les résultats sont en accord avec ceux à plus haute température obtenus à IBM (2) (cf. fig. II.2b).

Dans ces deux alliages, la susceptibilité peut être assimilée à une loi de Curie-Weiss pour $60 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$. On obtient une constante de Curie ($C_M = 4.95$ uem/mole pour $x = 0.03$, $C_M = 5.05$ uem/mole pour $x = 0.1$) intermédiaire

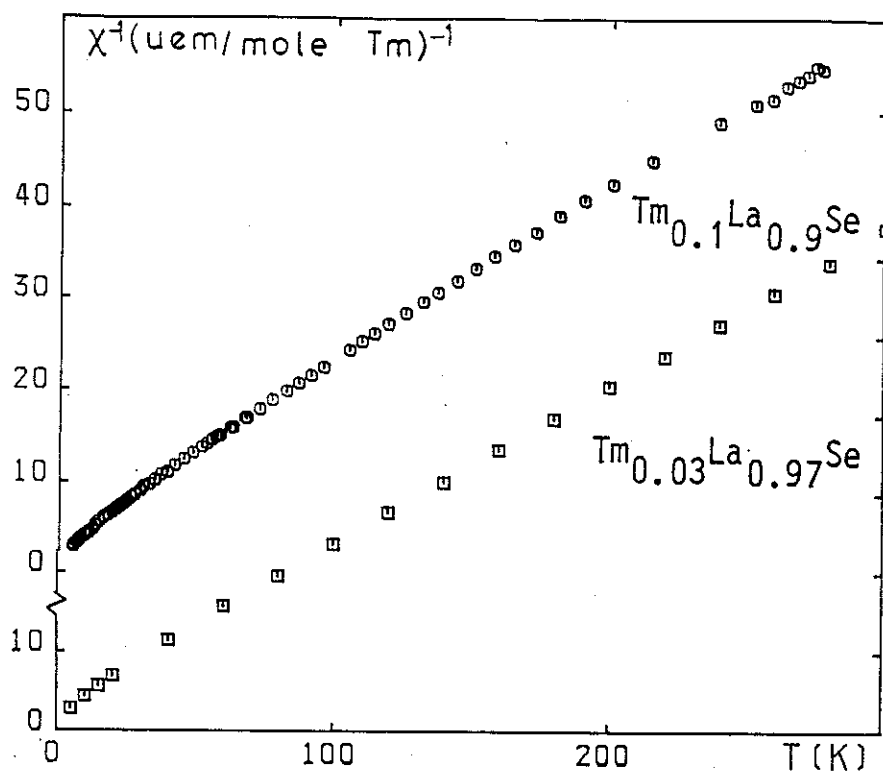


Figure IV.3

Inverse de la susceptibilité
des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec
 $x = 0.03$ et $x = 0.1$ en fonction
de la température, entre 4.2 K
et 300 K.

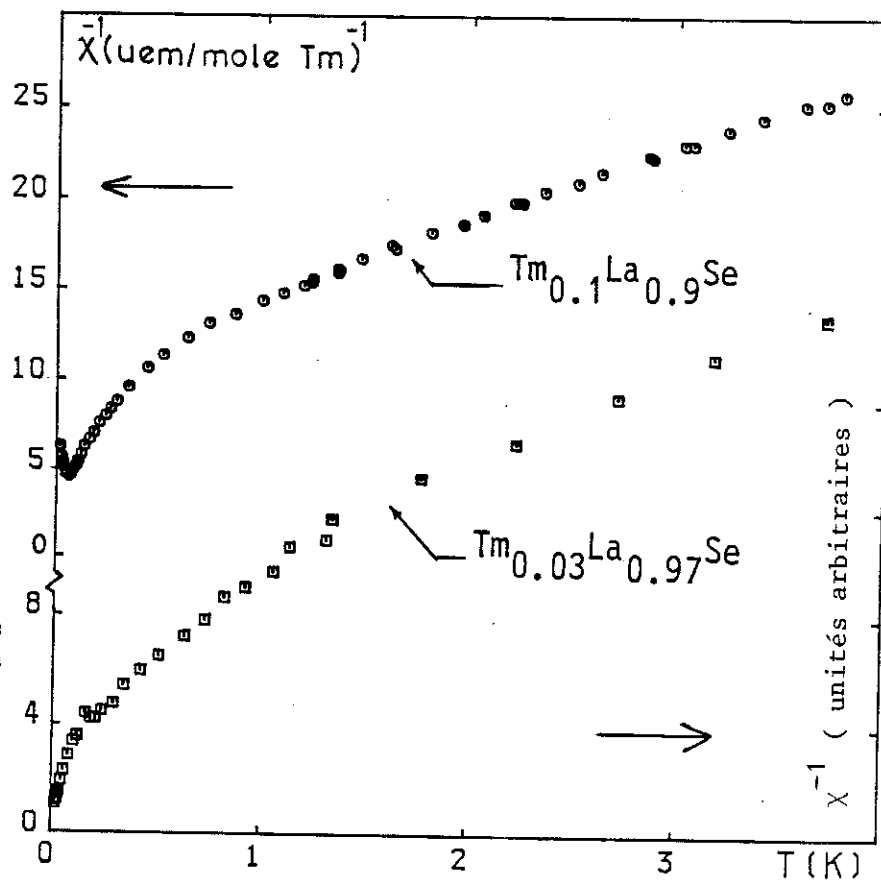


Figure IV.4

Inverse de la susceptibilité
des deux alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$
avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$,
à basse température.

entre les valeurs attendues pour les ions Tm^{2+} et Tm^{3+} qui valent 2.57 uem/mole et 7.13 uem/mole et $\theta_p = -19$ K et $\theta_p = -36$ K pour $x = 0.03$ et $x = 0.1$, respectivement.

Dans l'hypothèse d'une fluctuation entre deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} , on peut estimer, à partir des constantes de Curie correspondantes C_2 et C_3 , la valence du thulium dans ces composés. Si y est la fraction relative d'ions trivalents Tm^{3+} (évidemment, la fraction de Tm^{2+} sera $1-y$), on peut écrire que la valence v est :

$$v = 2 + y \quad \text{avec} \quad y = (C_M - C_2) / (C_3 - C_2)$$

Les valeurs obtenues pour les deux alliages $x = 0.03$ et $x = 0.1$ sont données dans le tableau IV-1. On notera qu'il est nécessaire de préciser la gamme de température pour laquelle ces valeurs ont été déterminées. En effet, $\chi^{-1}(T)$ n'est pas vraiment linéaire en T , mais présente une concavité tournée vers le bas, comme c'est le cas pour $TmSe$ et les alliages $(Y, Tm)Se$ (2), bien que cet effet soit moins accentué ici.

Avec l'incertitude sur les valeurs de χ due à ce que la contribution de la matrice doit être soustraite, cela rend très imprécises les valeurs de v , en particulier pour l'alliage avec $x = 0.03$.

Nous n'avons pas la valeur de la susceptibilité de Pauli de $LaSe$; on peut la calculer par analogie avec YS et YSe en supposant que le rapport des γ de chaleur spécifique est égal à celui de la susceptibilité :

$$\chi_{\text{LaSe}} = (\gamma_{\text{LaSe}}/\gamma_{\text{YSe}}) \cdot \chi_{\text{YSe}}$$

$$\gamma_{\text{LaSe}} = 3.77 \text{ mJ/K}^2\text{mole} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{YSe}} = 14.7 \text{ mJ/K}^2\text{mole} \quad (45)$$

On trouve une valeur $\chi_{\text{LaSe}} = 9.55 \cdot 10^{-5} \text{ uem/mole}$.

Des déviations à la loi de Curie-Weiss au-dessous de 60 K peuvent s'expliquer par l'existence d'un effet de champ cristallin, mais pas par un effet Kondo. On notera que les valeurs de θ_p à haute température ne présentent en aucun cas l'ordre de grandeur de la température Kondo T_K de l'état fondamental, comme on le verra plus loin à propos de la résistivité. Au dessous de $T = 1.2 \text{ K}$, et surtout de 0.3 K la courbure de $\chi^{-1}(T)$ s'accroît (fig. IV.4) ceci peut alors s'expliquer soit par un effet Kondo soit par des effets d'interactions. Mais, comme on le voit sur la figure IV.5, la susceptibilité de l'alliage $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$ présente à très basse température un maximum vers 60 mK. La température T_0 de ce pic est à peu près 60 fois plus faible que la température d'ordre de TmSe (13,23), et trois fois plus faible que celle de $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ (34) de même concentration ($x = 0.1$). On peut penser que, comme dans ce dernier, le pic de χ de $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$ représente un effet de type de verre de spin dû à des interactions RKKY couplant les moments de Tm via les électrons de conduction.

Si cet effet est linéaire avec la concentration, on doit s'attendre pour $x = 0.03$ à un pic vers 20 mK que nous n'avons pas observé, notre domaine de température étant précisément limité à 20 mK. Cependant, on voit (fig. IV.4) que vers 120 mK, $\chi^{-1}(T)$ plonge très rapidement comme pour

l'alliage avec $x = 0.1$ au dessous de 300 mK, c'est-à-dire juste avant l'apparition du pic, ce qui tend à prouver l'existence d'un tel pic pour $x = 0.03$.

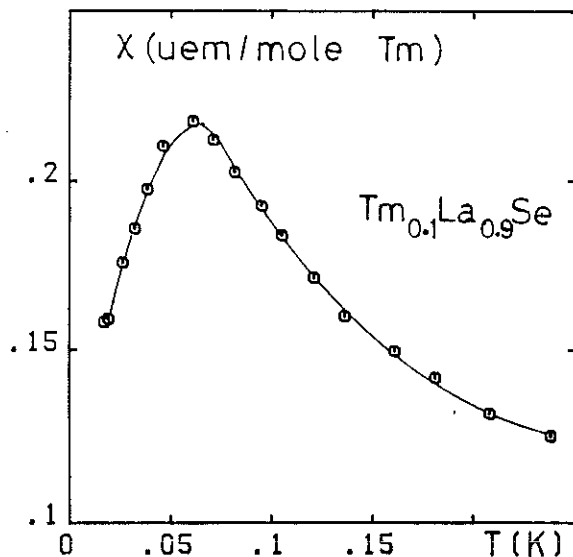


Figure IV.5
Détail du pic de susceptibilité
de l'alliage $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$
à très basse température

IV.2.2 - Aimantation.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation par la méthode d'extraction entre deux bobines en opposition, placées à l'intérieur du bain cryogénique (CRTBT et SNCI) des deux échantillons avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$. Les courbes d'aimantation, mesurées entre 1.2 K et 4.2 K pour $H \leq 150$ Koe sont représentées sur les figures IV.6 et IV.7. On observe une courbure continue et une tendance à la linéarité en grands champs. L'aimantation à saturation σ_0 obtenue par extrapolation de la partie linéaire en champ intense et la susceptibilité finale χ_F définie par la pente de $M(H)$ dans cette gamme de champ sont données dans le tableau IV.2 où nous indiquons également, à titre de comparaison celle obtenues pour $TmSe$, $Y_{1-x}Tm_xSe$ et $La_{1-x}Tm_xSe$.

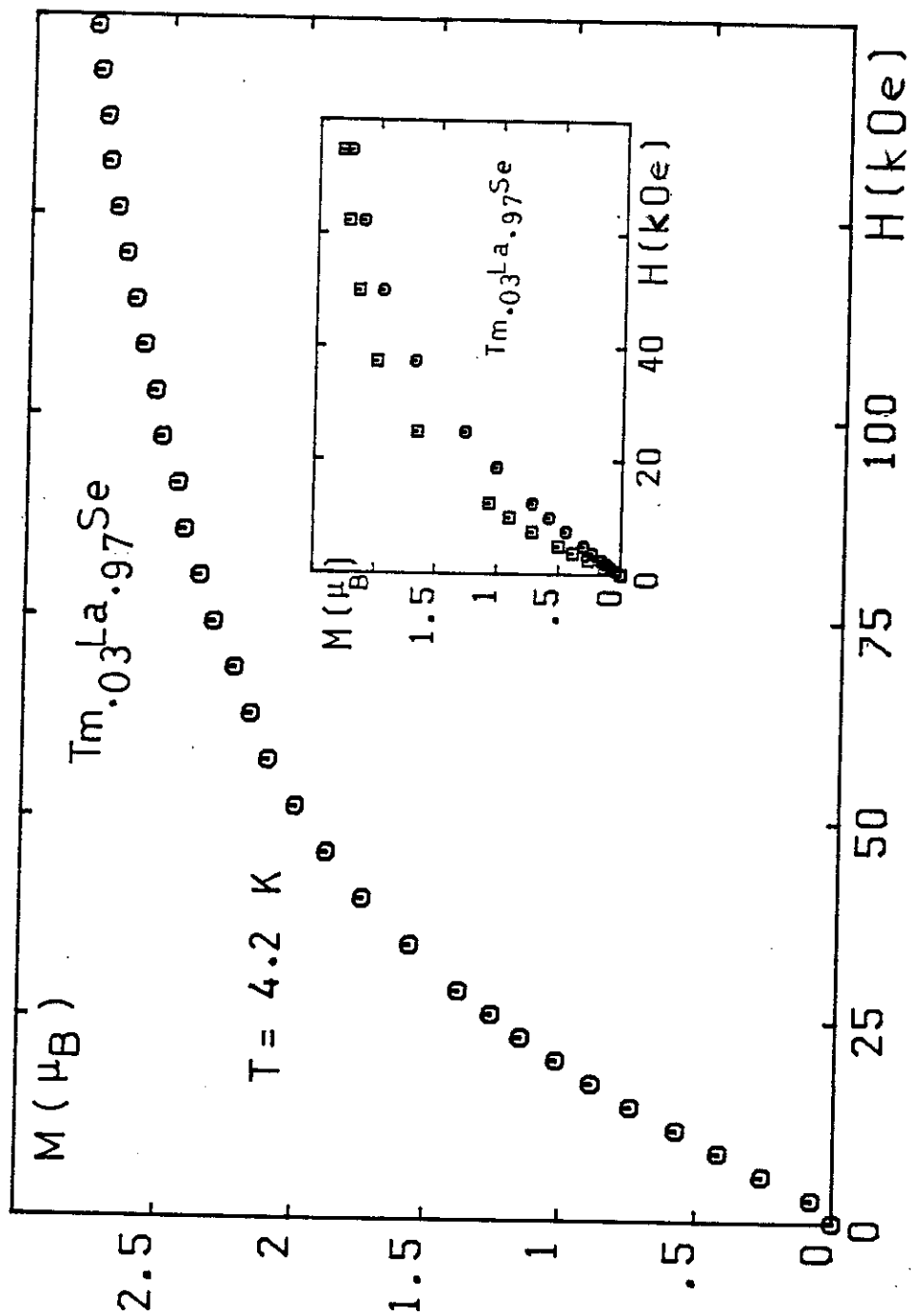


Figure IV.6

Courbe d'aimantation de l'alliage $\text{Tm}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Se}$ à 4.2 K jusqu'à 150 kOe .
 En encart : variation de l'aimantation jusqu'à 70 kOe
 pour $T = 4.2 \text{ K}$ (○) et $T = 1.4 \text{ K}$ (□)

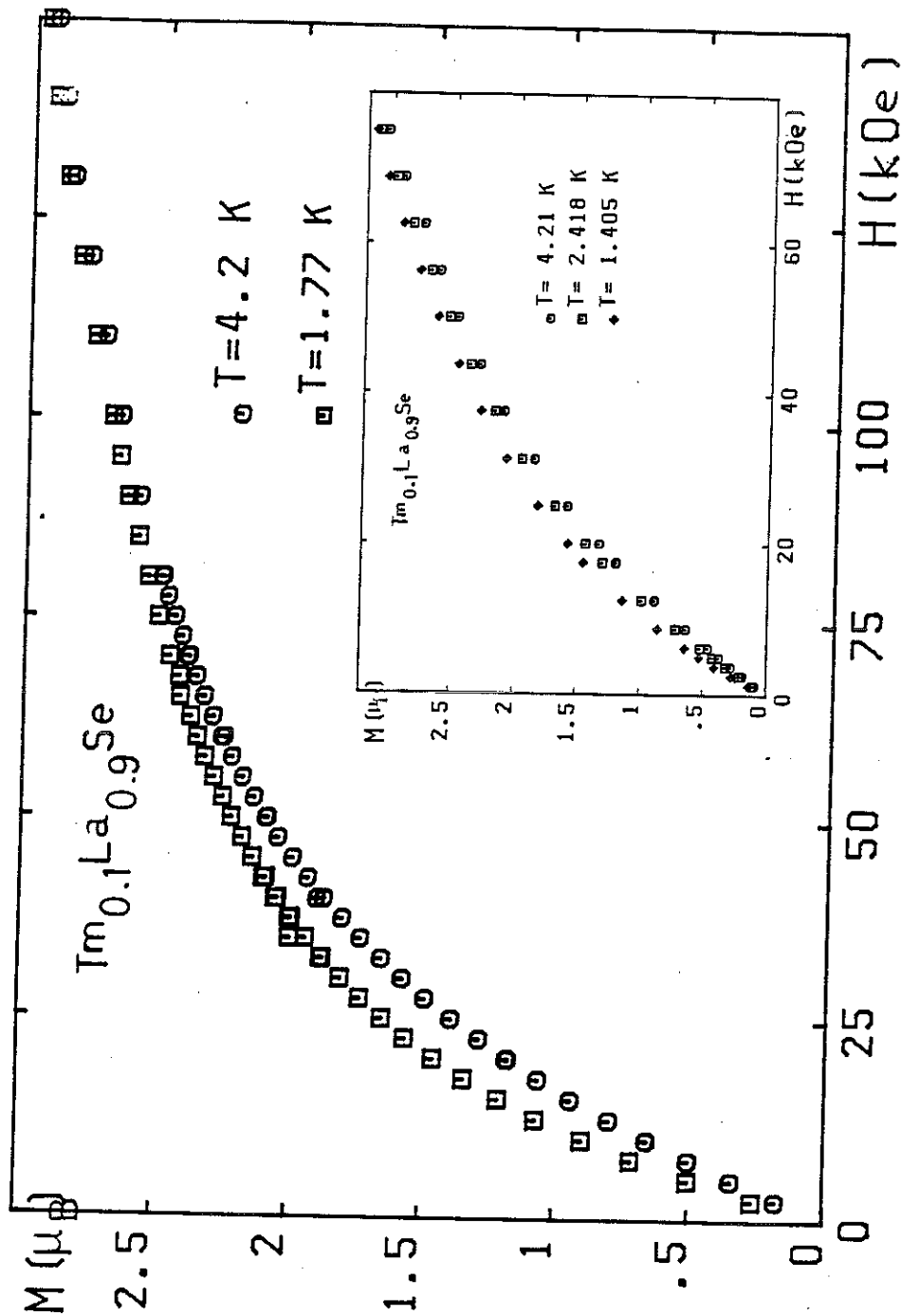


Figure IV.7

Courbes d'aimantation de l'alliage $\text{Tm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Se}$ jusqu'à 150 kOe à basse température. En encart : variation de l'aimantation jusqu'à 70 kOe.

	Tm _x Y _{1-x} Se				TmSe	Tm _x La _{1-x} Se	
x	0.01	0.052	0.01	0.2	1	0.03	0.1
M (μ _B) à 150 kOe	2.5	2.34	2.78	2.42	2.63	2.78	2.936
σ _S (μ _B /T _m)	1.7	1.75	1.94	1.85	2.1	2.05	2.12
χ _F (uem/mole Tm)	0.032	0.022	0.033	0.0221	0.019	0.0315	0.0308

Tableau IV-2

Comparaison des résultats tirés des courbes d'aimantation à grand champ à 4.2 K entre Tm_xY_{1-x}Se, Tm_xLa_{1-x}Se et TmSe.

IV.3 - RESISTIVITE ET MAGNETORESISTANCE - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

IV.3.1 - Résistivité électrique.

Nous avons mesuré la résistivité électrique entre 20 mK et 300 K des trois alliages et de LaSe. Les résistivités $\rho(T)$ sont tracées sur la fig. IV.8 en fonction du logarithme de la température. Les points en dessous de 100 mK sont affectés d'une incertitude appréciable par suite des limitations imposées au courant de mesure pour éviter une surchauffe des échantillons.

La résistivité de LaSe est celle d'un métal, égale à la somme de la résiduelle ($\rho_0 = 6.32 \mu\Omega\text{cm}$) et de la contribution des phonons. Cette dernière est linéaire en température au dessus de 50 K ; pour $15 \text{ K} \leq T \leq 25 \text{ K}$, elle varie en T^5 (fig. IV.9).

Nous observons une transition supraconductrice à $T_C = 0.705 \text{ K}$ inférieure à celle publiée par F. Hulliger et Hull. (46) ($T_C = 1.02 \text{ K}$).

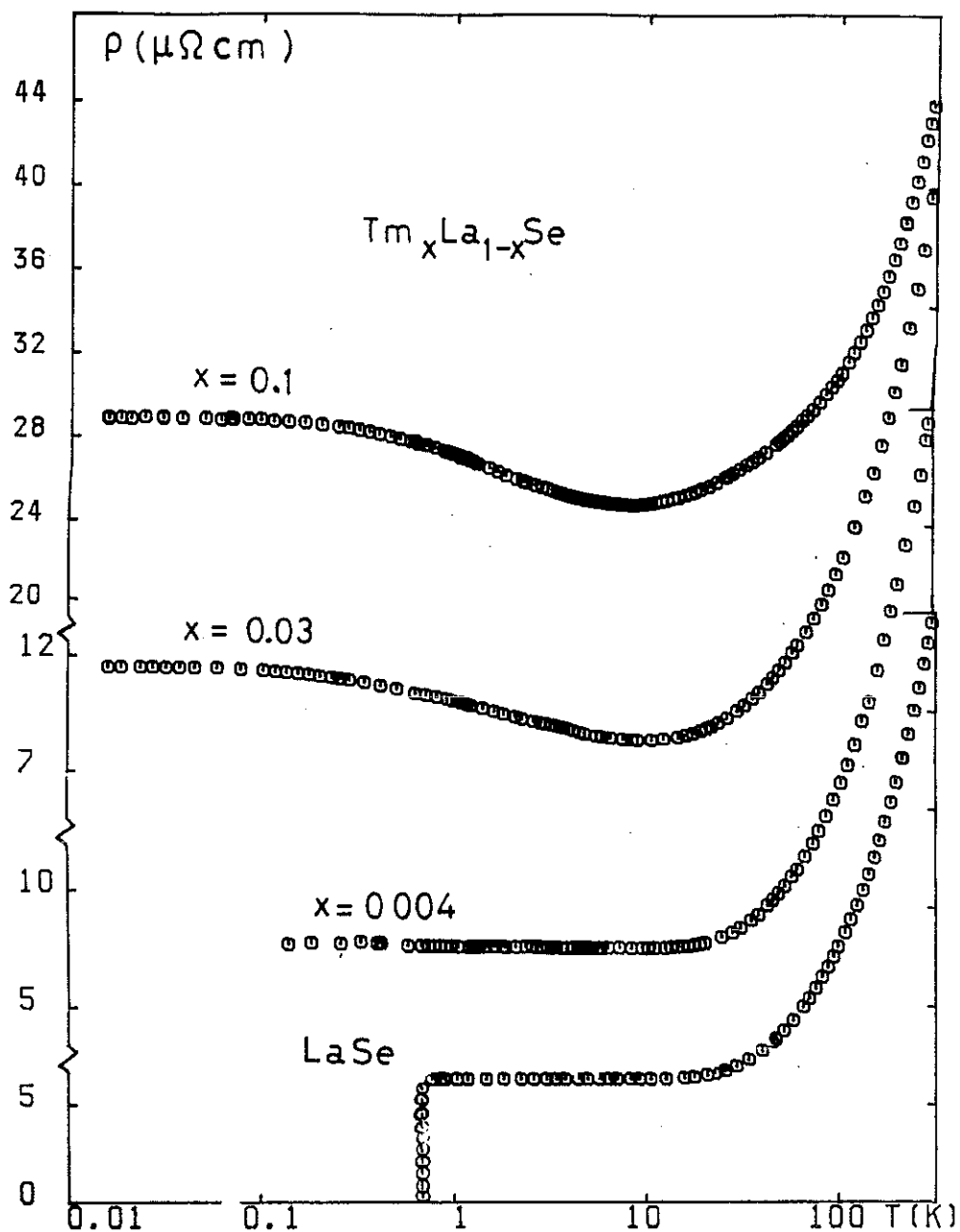


Figure IV.8

Résistivité des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x = 0.004$, 0.03 et 0.1, et de LaSe en fonction de la température (en coordonnées semi-logarithmiques - Noter les différences d'échelle pour les résistivités)

On observe, pour les trois alliages, l'existence d'un minimum de ρ en fonction de T suivi d'une remontée de $\rho(T)$ à basse température. La position du minimum ne varie pratiquement pas avec la concentration et sa température est deux fois plus basse que dans $Y_{1-x}Tm_xSe$ pour la même concentration.

Afin d'étudier le comportement de la contribution magnétique $\Delta\rho(T)$ de la résistivité des alliages en fonction de la température, nous avons admis que cette contribution est égale à la résistivité totale diminuée de la contribution des phonons et de celle des impuretés normales et des défauts. Ces derniers termes seront supposés égaux à la résistivité du métal LaSe; ainsi nous pouvons écrire :

$$\Delta\rho = \rho_{all} - \rho_{LaSe} .$$

La variation de $\Delta\rho$ des deux alliages avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$ est tracée en fonction de $\log T$ sur la figure IV.10. On peut constater que $\Delta\rho$ passe par un minimum vers 10 K, puis par un maximum vers 50 K avant de décroître à nouveau avec une pente logarithmique différente de celle observée au dessous de 10 K. Notons que l'incertitude sur la valeur absolue de cette pente logarithmique haute température est beaucoup plus importante que sur celle de basse température. En effet, au dessous de 10 K, la résistivité de LaSe atteint sa valeur résiduelle et la précision sur la valeur de la pente basse température ne dépend, en principe, que de la précision avec laquelle on détermine l'épaisseur de l'échantillon (cf. la méthode de Van der Pauw, au chapitre précédent).

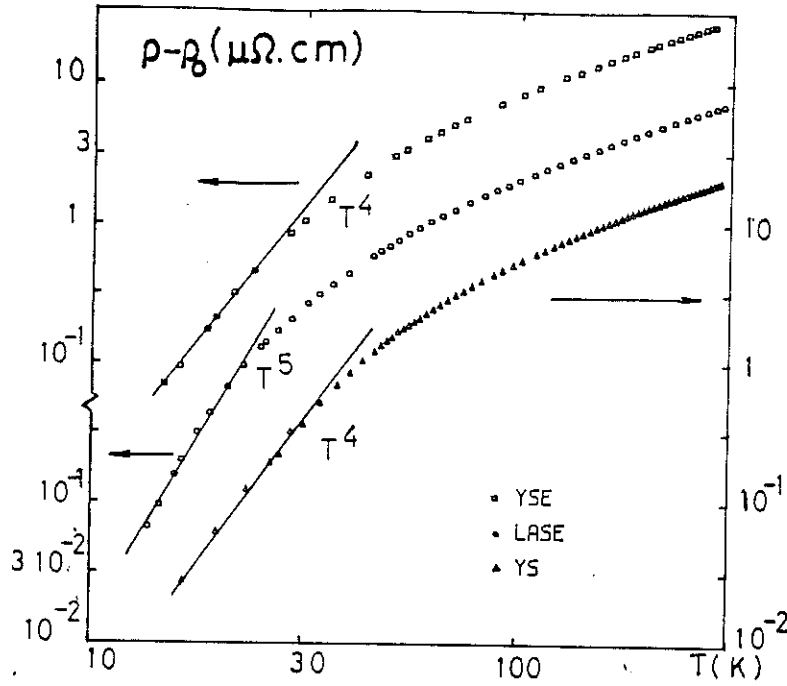


Figure IV.9

Variation de la résistivité due aux phonons $\rho - \rho_0$ des trois métaux YSe, LaSe et YS en fonction de la température en coordonnées log-log.

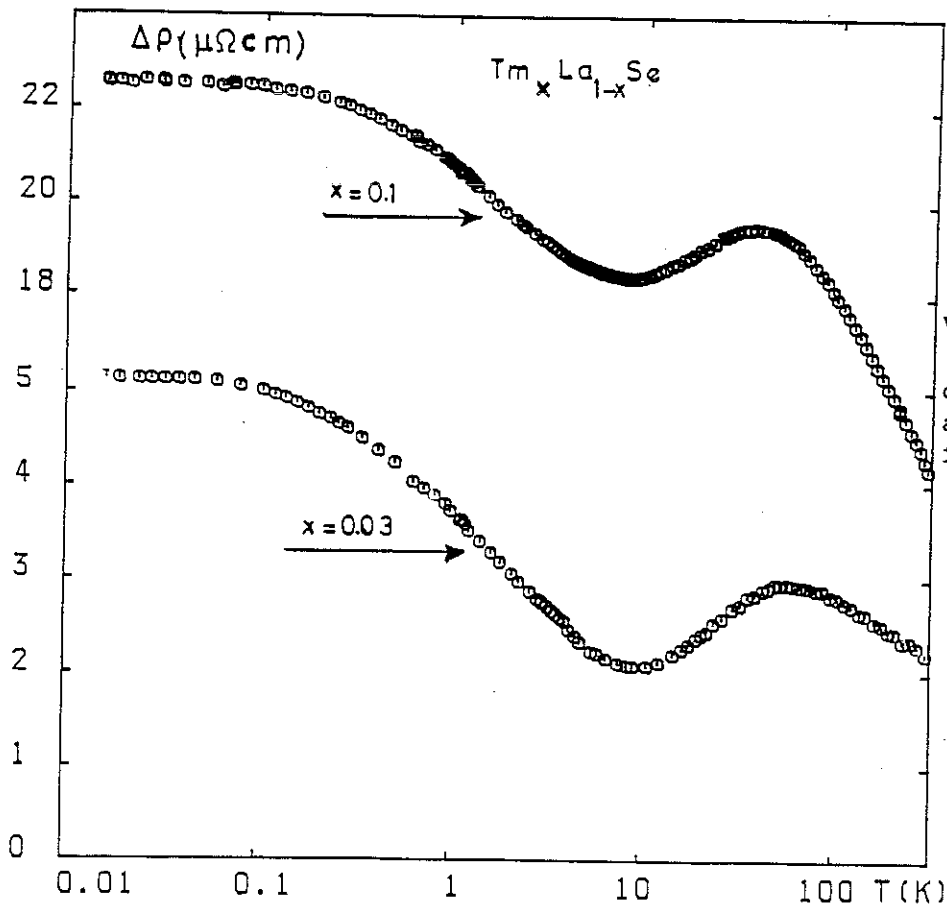


Figure IV.10

Variation de la contribution du thulium $\Delta\rho = \rho_{\text{all}} - \rho_{\text{LaSe}}$ des deux alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$, en fonction de la température, en coordonnées semi-logarithmiques (noter les différences d'échelle de $\Delta\rho$)

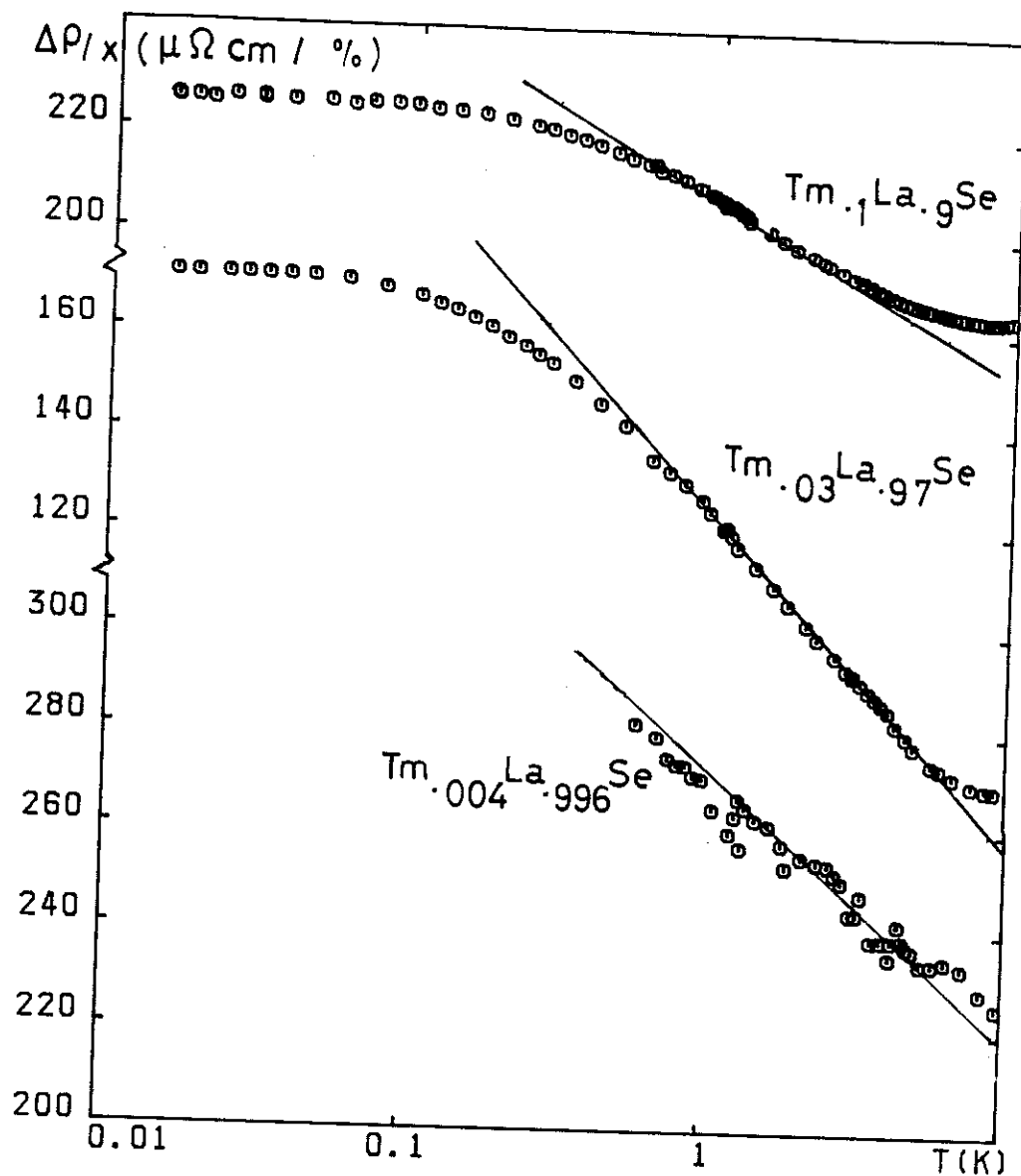


Figure IV.11

Variation de $\Delta\rho/x$ des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$
 en fonction de la température, en coordonnées
 semi-logarithmiques (noter les décalages d'échelle de $\Delta\rho/x$)

Par contre, à haute température, les incertitudes sur les valeurs absolues de la résistivité ρ de l'alliage et de la matrice interviennent toutes deux dans la précision de la résistivité magnétique $\Delta\rho$. Plus les valeurs sont proches, et plus la barre d'erreur à mettre sur $\Delta\rho$ (et plus l'incertitude sur la pente à haute température) seront grandes. D'où les valeurs de pente à haute température normalisées très différentes pour les deux alliages.

Pour mieux voir la variation de $\Delta\rho$ en fonction de la concentration à basse température, nous avons tracé les courbes $\Delta\rho/x$ pour les trois alliages, toujours en fonction de $\log T$ pour $T \leq 10$ K (fig. IV.11). On constate que dans cette zone $\Delta\rho$ est assez bien décrit par un comportement logarithmique de type Kondo sur plus d'une décade de température, et que la pente logarithmique normalisée $\bar{\rho} = (1/x)(\partial\rho/\partial\log T)$ des échantillons très dilués avec $x = 0.004$ et $x = 0.03$ est sensiblement la même, et environ deux fois plus grande que celle de l'alliage avec $x = 0.1$ (tableau IV-3). Un plateau apparaît à très basse température.

x	0.004	0.03	0.1
$ \partial\rho/\partial\log T $	0.08136	0.828	1.45
$ \bar{\rho} $	0.226	0.276	0.145

Tableau IV-3
Valeurs des pentes logarithmiques des alliages $Tm_xLa_{1-x}Se$

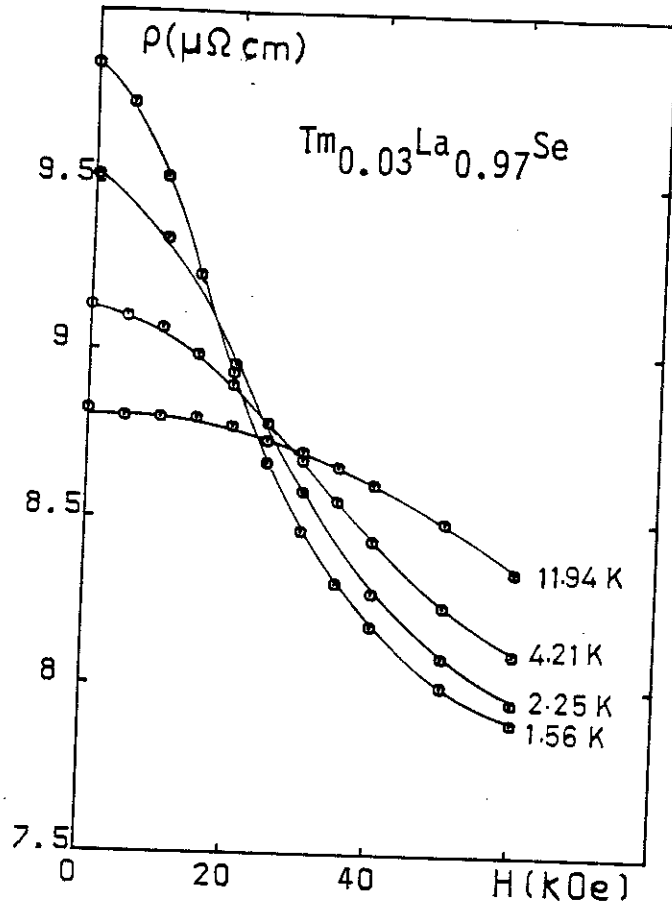


Figure IV.12
Variation de la résistivité de l'alliage $\text{Tm}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Se}$ en fonction du champ magnétique à différentes températures.

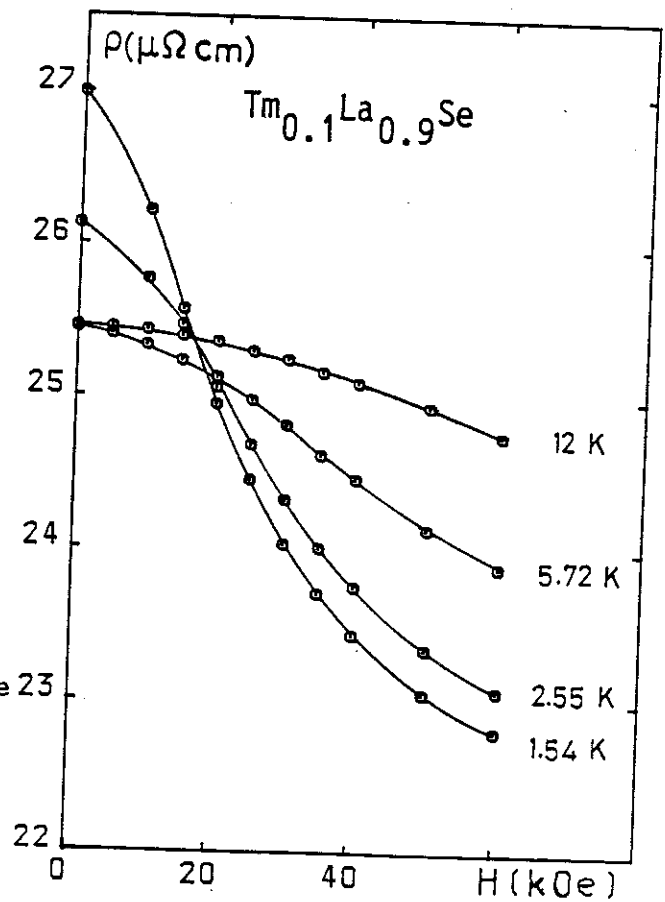


Figure IV.13
Variation de la résistivité de l'alliage $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$ en fonction du champ magnétique à différentes températures

IV.3.2 - Magnétorésistance.

Nous avons mesuré la résistivité sous champ magnétique transverse des deux échantillons $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$ et $\text{Tm}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Se}$ entre 1,6 et 20 K dans une bobine supraconductrice qui peut produire des champs jusqu'à 80 kOe. Les mesures au dessus de 4,2 K sont faites dans la canne à température variable que nous avons construite et décrite au chapitre III.

Nous avons représenté sur les figures IV.12 et IV.13 les courbes $\rho(H)$ à différentes températures. On observe une forte magnétorésistance négative qui devient plus grande lorsque la température est plus basse, et varie en H^2 à très bas champ, mais une saturation n'est jamais atteinte dans les plus forts champs de mesures.

IV.4 - RESISTIVITE ET MAGNETORESISTANCE - DISCUSSION.

Les propriétés que nous venons de décrire sont la preuve de l'existence d'un effet Kondo du thulium dilué dans LaSe analogue à celui observé dans le système $(\text{Tm}, \text{Y})\text{Se}$. Cette interprétation est cohérente avec le comportement à basse température du type moments localisés observé en susceptibilité.

La pente logarithmique normalisée $\bar{\rho}$ des deux alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x = 0.004$ et $x = 0.03$ qui vaut en moyenne $0.25 \mu\Omega\text{cm}/\%\text{Tm}$ est égale à celle de l'alliage $\text{Tm}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{Se}$. Cette valeur est 18 fois inférieure à celle de la pente mesurée (23) dans TmSe stoechiométrique dans la région paramagnétique ($\rho = 4.58 \mu\Omega\text{cm}/\%\text{Tm}$), ce qui montre, comme

cela a été souligné précédemment (35), que la résistivité de TmSe mérite une interprétation particulière.

L'observation d'un pic de χ dans l'alliage $\text{Tm}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Se}$ a montré l'existence d'effets d'interactions de type RKKY entre ions thulium à très basses températures. C'est cet aspect que nous allons discuter en premier lieu.

IV.4.1 - Effets d'interaction.

La présence du plateau de résistivité en dessous de 100 mK, pour l'alliage avec $x = 0.1$, est sans aucun doute reliée à l'existence d'effets d'interactions entre ions de thulium qui donne lieu au pic de susceptibilité à 60 mK. On notera que, comme dans le système $(\text{Y}, \text{Tm})\text{Se}$, la saturation de $\rho(T)$ intervient à une température plus élevée que celle de ce pic. Nous avons signalé au chapitre II que cet effet est classique dans les systèmes de verres de spin (37).

Dans les alliages $(\text{Y}, \text{Tm})\text{Se}$ on observe une variation de la température T_0 du pic de susceptibilité proportionnelle à la concentration: $T_0 = 0.019 \text{ K}/\% \text{Tm}$ (34) qui, pour 100 % de Tm, s'extrapole à la moitié de la valeur de T_N de TmSe, ou, du moins, à la valeur de T_N d'un TmSe non stoechiométrique. Dans le système $(\text{La}, \text{Tm})\text{Se}$, il est difficile de tirer des conclusions au vu d'une seule valeur de T_0 (60 mK pour $x = 0.1$). Mais si cet effet est également linéaire avec la concentration, il s'extrapole seulement à 0.6 K pour 100 % de Tm. Cela peut s'expliquer cette fois par les différences de paramètres de maille : ceux de YSe et TmSe sont identiques. Celui de LaSe étant plus grand, on introduit un

effet de pression négative sur le thulium dilué dans LaSe. D'où une diminution de T_N car on sait que dans TmSe, T_N augmente sous pression (29). Corrélativement, à concentration de Tm égale, l'effet des interactions sur la résistivité est très différent dans les deux systèmes : pour (Y,Tm)Se, on observe une saturation pour $x = 0.01$ et $x = 0.052$ et déjà un maximum de $\rho(T)$ (suivi d'une décroissance à basse température) pour $x = 0.1$, alors que l'alliage $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$ ne présente qu'une saturation.

Les effets d'interaction peuvent également être tenus pour responsables de ce que la pente logarithmique normalisée $\bar{\rho}$ est deux fois plus faible dans cet alliage que dans les autres alliages dilués. Dans les alliages $Y_{1-x}Tm_xSe$ (35), la pente logarithmique n'est pas non plus linéaire avec la concentration, mais diminue quand x augmente. Cette décroissance est cependant (environ deux fois) moins rapide que dans les alliages (La,Tm)Se. Cela peut paraître contradictoire avec la variation de T_0 (température du pic de χ) presque deux fois plus forte par pour cent de Tm dans (Y,Tm)Se que dans (La,Tm)Se. Cette contradiction n'est certainement qu'apparente, et ces différences doivent pouvoir s'expliquer par des différences de valeurs de T_K et de température de gel des spins dans les deux systèmes.

IV.4.2 - Cas des échantillons plus dilués, essai d'estimation de T_K à partir de $\rho(T)$.

La situation semble moins claire pour l'échantillon de concentration $x = 0.03$ que pour l'échantillon avec $x = 0.1$.

Si l'on regarde à une échelle très agrandie la résistivité à très basse température, on peut constater que la saturation de ρ intervient au dessous de 50 mK environ pour $x = 0.03$. On peut attribuer cette saturation, comme pour l'alliage avec $x = 0.1$, à des effets d'interaction qui donneraient lieu au pic de χ attendu vers 20 mK.

Les valeurs du plateau de $\Delta\rho/x$ plaident également en faveur de l'existence d'interactions pour $x = 0.03$. En effet, les valeurs de ce plateau sont, aux erreurs d'expérience près, du même ordre pour $x = 0.03$ que pour $x = 0.1$ ($\approx 180 \mu\Omega\text{cm}/\%$ et $\approx 230 \mu\Omega\text{cm}/\%$ respectivement) alors qu'on peut estimer une valeur nettement plus élevée ($\geq 300 \mu\Omega\text{cm}/\%$) pour $x = 0.004$.

Cependant, le fait que la pente logarithmique normalisée ($\bar{\rho} = 0.276 \mu\Omega\text{cm}/\%T_m$) soit la même (aux erreurs expérimentales près) que dans l'alliage de concentration $x = 0.004$, peut plaider en faveur d'une autre interprétation, qui est que cette valeur de $\bar{\rho}$ pourrait représenter la pente logarithmique correspondant à l'effet Kondo à une impureté dans le système. La saturation de $\rho(T)$ au dessous de 50 mK dans l'alliage avec $x = 0.03$ représenterait alors la limite unitaire de l'effet Kondo dans ce système. Dans ce cas, on doit pouvoir tirer de cette courbe $\Delta\rho(T)$ un ordre de grandeur de T_K . Nous n'avons pas cherché à ajuster sur cette courbe les formules compliquées de la résistivité Kondo. Par contre, nous avons essayé d'appliquer la relation empirique de Loram et coll. (47) qui s'écrit :

$$\Delta\rho/x = A + B \text{ Log } \sqrt{1+(T/\theta_c)^2} \quad (\text{IV-5})$$

où A et B sont des constantes et x la concentration en impuretés magnétiques ; on a :

$$\text{pour } T \ll \theta_c : \Delta\rho/x = A + BT^2/2\theta_c^2$$

$$\text{et pour } T \gg \theta_c : \Delta\rho/x = A + B \text{ Log}(T/\theta_c)$$

Cette relation donne expérimentalement une valeur de θ_c de l'ordre de grandeur de la température Kondo T_K . Pour l'alliage avec $x = 0.03$, dans le domaine de température $T \leq 10$ K, nous avons abouti à une valeur de θ_c de 0.21 K. Etant donné l'existence possible d'interactions, cette valeur peut être considérée comme une limite supérieure de T_K dans le système (La,Tm)Se.

L'analyse des courbes de magnétorésistance pourra également permettre de confirmer l'existence d'un effet Kondo et d'estimer un ordre de grandeur de T_K .

IV.4.3 - Variation de $\Delta\rho$ dans la gamme $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Le raisonnement que nous avons tenu au paragraphe IV.1 sur la précision des valeurs de $\Delta\rho$ à haute température ne permet pas de nier l'existence d'un maximum de cette quantité au voisinage de 50 K. En effet, la résistivité de LaSe varie peu en dessous de 50 K et l'influence des incertitudes ne peut être que de changer plus ou moins la température de ces maximums. Dans les alliages dilués $Y_{1-x}Tm_xSe$, les courbes $\Delta\rho = f(\text{Log}T)$ présentent la même allure.

On peut interpréter ce type de variation comme celle de la résistivité magnétique dans les composés ou alliages de

cérium trivalent où existe un effet Kondo en présence de champ cristallin, et dont la première interprétation théorique a été fournie par Cornut et Coqblin (25). La variation logarithmique de $\Delta\rho$ à haute température est due à un effet Kondo de la terre rare dans les niveaux excités de champ cristallin, et la diminution de $\Delta\rho$ en dessous du maximum résulte d'un dépeuplement du premier niveau excité. Quant à la pente logarithmique à basse température, elle correspond à un effet Kondo dans l'état fondamental de la terre rare, à condition que celui-ci soit magnétique. Le maximum de $\Delta\rho$, qui est ici à 50 K environ, pourrait correspondre à une séparation Δ entre le fondamental et le premier niveau excité, de l'ordre de 80 K, d'après Maekawa et coll. (27).

Le problème est que dans le système (La,Tm)Se, le champ cristallin n'a jamais pu être déterminé. Les mesures de chaleur spécifique de Cornut et coll. (45) sur les alliages $Y_{0.8}Tm_{0.2}Se$ et $La_{0.9}Tm_{0.1}Se$ n'ont pas permis de déterminer Δ . Tout au plus peut-on faire un rapprochement entre ces maximums et la raie inélastique observée aux neutrons dans des alliages dilués (avec $x = 0.05$) de ces deux systèmes (48).

IV.4.4 - Analyse des résultats de magnétorésistance.

Dans l'étude de l'effet Kondo, les expériences de magnétorésistance peuvent permettre d'apporter une confirmation de l'existence de cet effet et une estimation de l'ordre de grandeur de T_K . En effet, la magnétorésistance

négative est le résultat d'une part de la dépendance en champ et en température de l'amplitude de diffusion des électrons de conduction (qui en champ nul donne la variation de ρ en $\log T$), d'autre part du gel des degrés de liberté du spin des impuretés sous champ magnétique. Ce dernier terme conduit à une variation quadratique de la résistivité en fonction de l'aimantation (49). L'importance relative de ces deux facteurs dépend essentiellement de la valeur du rapport H/T .

Nous allons donc regarder si, pour nos échantillons $\rho(H)$ varie comme M^2 . Sur la figure IV.14, nous avons donc tracé la variation de $\Delta\rho = \rho(H=0) - \rho(H)$ en fonction de M^2 à $T = 4.2$ K. On constate que $\Delta\rho$ suit bien une loi en M^2 jusque dans des champs de l'ordre de 50 kOe pour $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$, et dans toute la gamme de mesure pour $Tm_{0.03}La_{0.97}Se$. Sur la figure IV.15, nous avons représenté les courbes $\Delta\rho = f(H/T)$. On voit que ces courbes se superposent assez bien dans toute la gamme de température étudiée ($T \geq 1.56$ K). Cela montre que T_K est plus faible que 1.6 K mais ne donne aucune autre indication sur sa valeur.

Nous avons représenté sur la figure IV.16 la variation de $\rho(T)$ pour différentes valeurs de H . On constate que, pour l'alliage avec $x = 0.1$, la remontée logarithmique de $\rho_H(T)$ subsiste pour des champs inférieurs à $H_M \approx 15$ kOe où il y a un maximum. Ce maximum existe aussi pour $H = 20$ kOe, mais pour des champs supérieurs, il disparaît. Le même effet existe pour l'alliage $Tm_{0.03}La_{0.97}Se$, la seule différence est que le maximum subsiste jusqu'à 40 kOe. Ce maximum se déplace

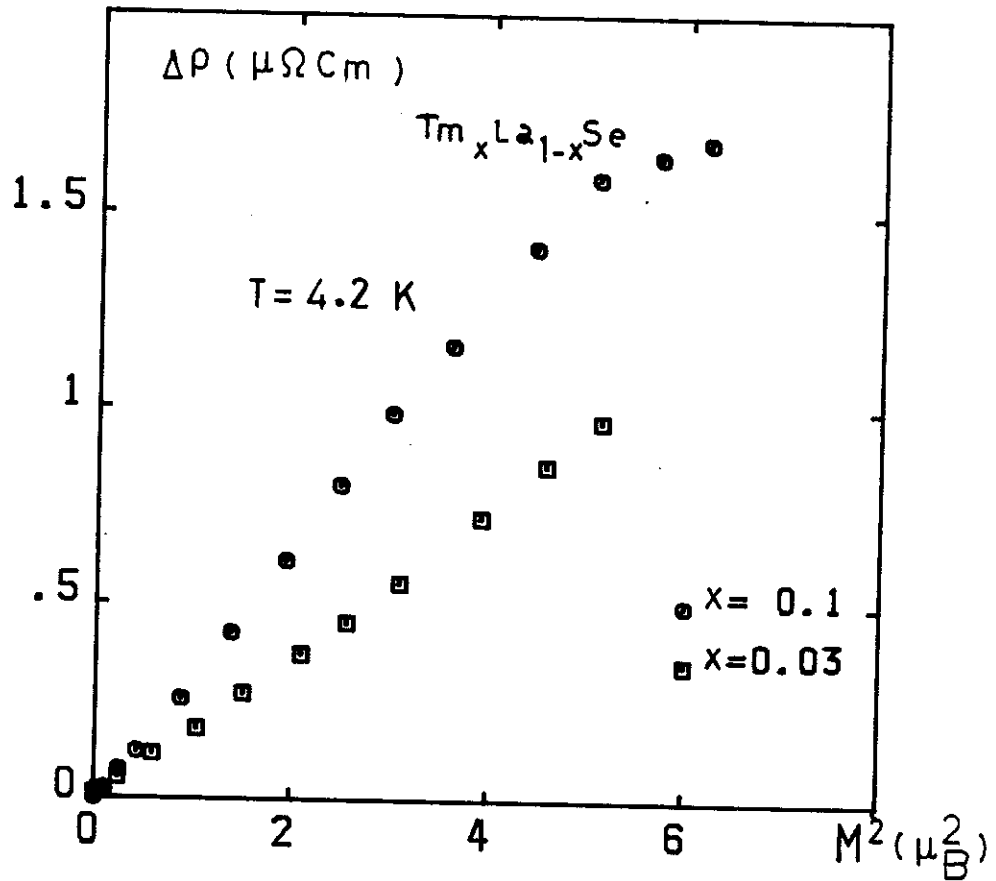


Figure IV.14

Variation de la magnétorésistance
 $\Delta\rho = \rho(H=0) - \rho(H)$ en fonction du carré de l'aimantation
à 4.2 K des alliages $Tm_xLa_{1-x}Se$ ($x = 0.03$ et $x = 0.1$)

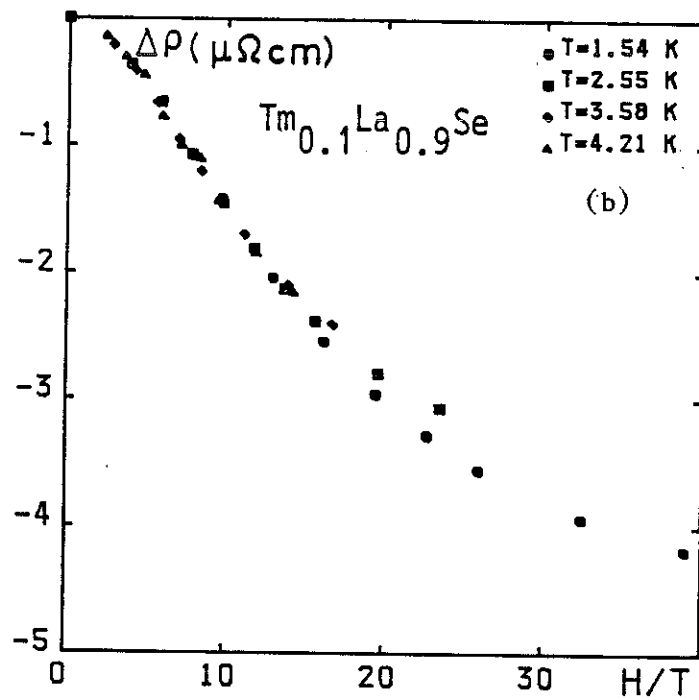
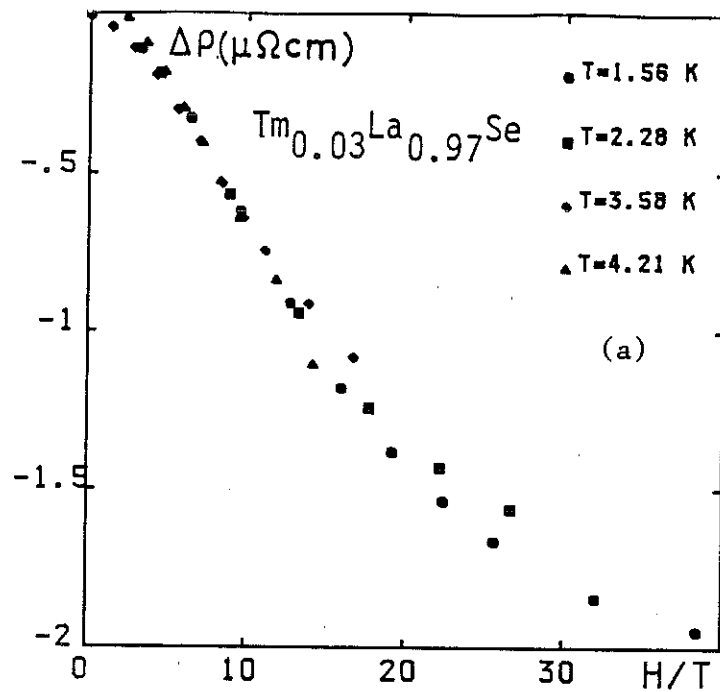


Figure IV.15

Variation de la magnétorésistance $\Delta\rho$ des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ en fonction du rapport H/T en kOe/Kelvins.

- (a) $x = 0.03$
(b) $x = 0.1$

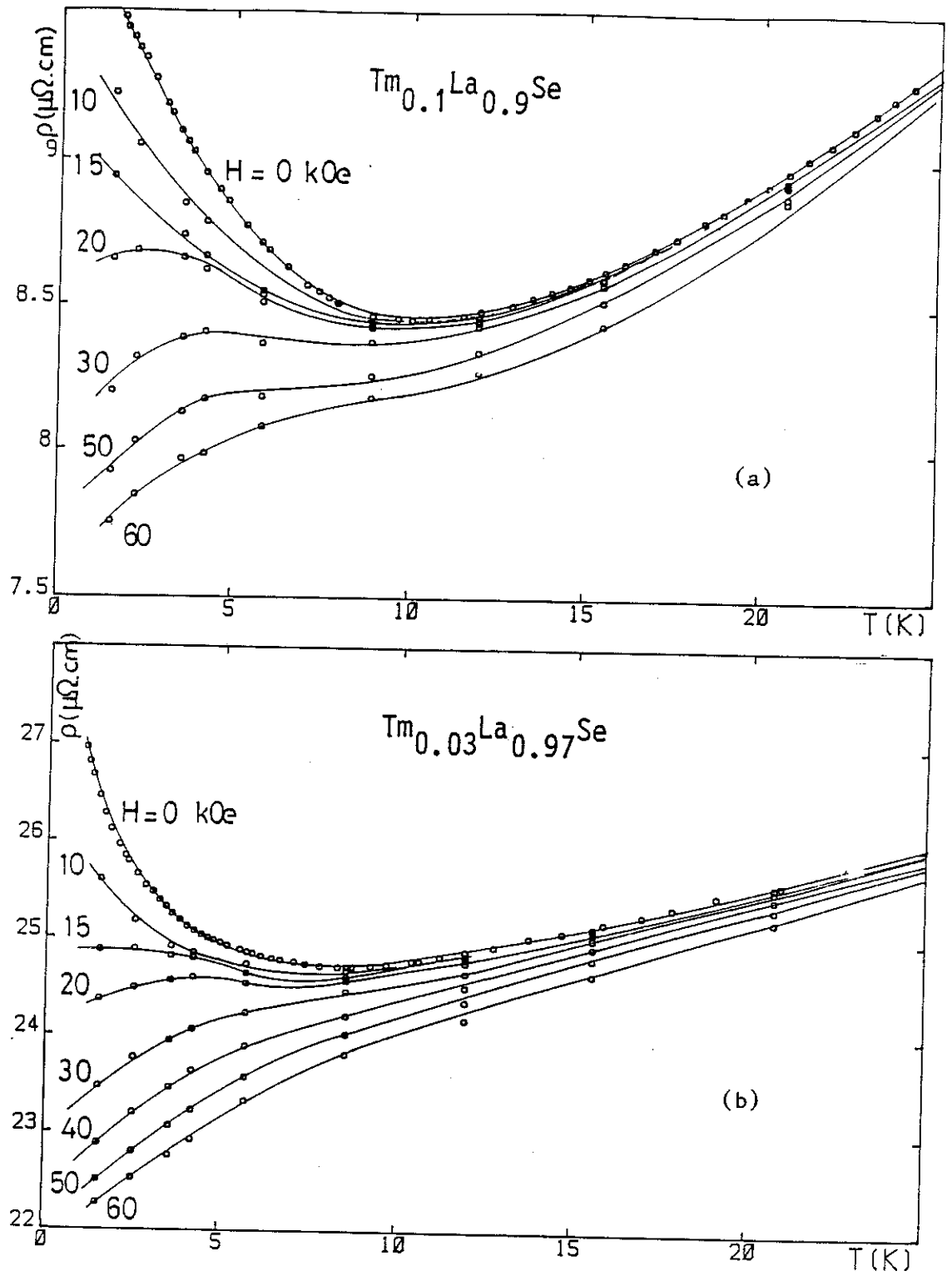


Figure IV.16

Variation de la résistivité des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ en fonction de la température pour différentes valeurs de H

(a) $x = 0.03$

(b) $x = 0.1$

vers les hautes températures quand le champ augmente (fig. IV.16a).

Ce comportement a été observé dans d'autres alliages Kondo avec des impuretés 3d [CuMn (50)] ou 4f [(CeLa)Al₂ (51), (CeLa)B₆ (52)], et résulte de l'alignement du spin sous champ magnétique. Il est important de signaler que le maximum observé dans $\rho(H,T)$ peut nous donner une estimation de la température de Kondo. Si le maximum apparaît à un champ $H_K = k_B T_K / \mu_B g$, où T_K est la température de Kondo à champ nul, on peut calculer approximativement cette valeur de T_K . Pour un champ $H_K \approx 10$ kOe, on trouve une température $T_K \approx 0.76$ K, en supposant que pour le thulium $g = 1.17$ et $\mu_B/k_B = 0.067$. Cette valeur de T_K est cependant trop élevée comparée à la valeur $T_K \approx 0.2$ K estimée à partir de $\rho(T)$ pour $x = 0.03$.

Mais ce calcul n'est pas réaliste car notre gamme de mesure de magnétorésistance est limitée à 1.6 K. On peut supposer qu'il doit apparaître des maximums à plus basse température et bas champ dans les courbes $\rho(T)$ sous champ. Pour pouvoir faire un calcul plus réaliste de T_K , il faudrait donc effectuer des mesures à $T < 1.6$ K et trouver le champ limite H_K , qui donnerait donc une valeur de T_K plus faible. Cette procédure serait cependant perturbée en particulier pour l'alliage $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$ par l'existence des interactions.

IV.5 - EFFET HALL.

Nous avons effectué des expériences d'effet Hall en fonction de la température sur les deux échantillons ($x = 0.03$ et $x = 0.1$) précédemment étudiés en résistivité sous champ magnétique.

Nous n'avons mesuré le coefficient de Hall de LaSe qu'à 4.2 K, car on peut supposer que, dans ce métal, R_H est presque indépendant de la température. Chaque atome de lanthane apporte un seul électron à la bande de conduction. Comme LaSe cristallise dans un système cubique à face centrée, il y a donc quatre électrons de conduction par maille de paramètre $a_0 = 6.064 \text{ \AA}$; d'où la densité électronique de $4/a_0^3 = 1.794 \cdot 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$. Ce résultat est confirmé par la concentration de porteurs N_H calculée à partir de la constante trouvée expérimentalement $R_H = 3.47 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Cb}$:

$$N_H = - 1/(R_H e) = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3.$$

On peut faire le même calcul pour les alliages et on obtient les valeurs données dans le tableau IV-4. Pour ces alliages, il a été tenu compte de la valence du thulium dans ce calcul, et donc du fait qu'il y a un peu moins d'un électron par atome de thulium.

x	LaSe	Tm _{0.03} La _{0.97} Se	Tm _{0.1} La _{0.9} Se	TmSe
$a_0 \text{ (\AA)}$	6.064	6.060	6.035	5.713
	± 0.002	± 0.001	± 0.0004	
$10^{23} a_0^3/4 \text{ (cm}^3\text{)}$	5.57	5.56	5.50	4.66
$10^4 R_H \text{ (cm}^3/\text{Cb)}$	3.48	3.47	3.43	2.88

Tableau IV-4

Calcul du coefficient de Hall des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ à partir de la théorie classique..

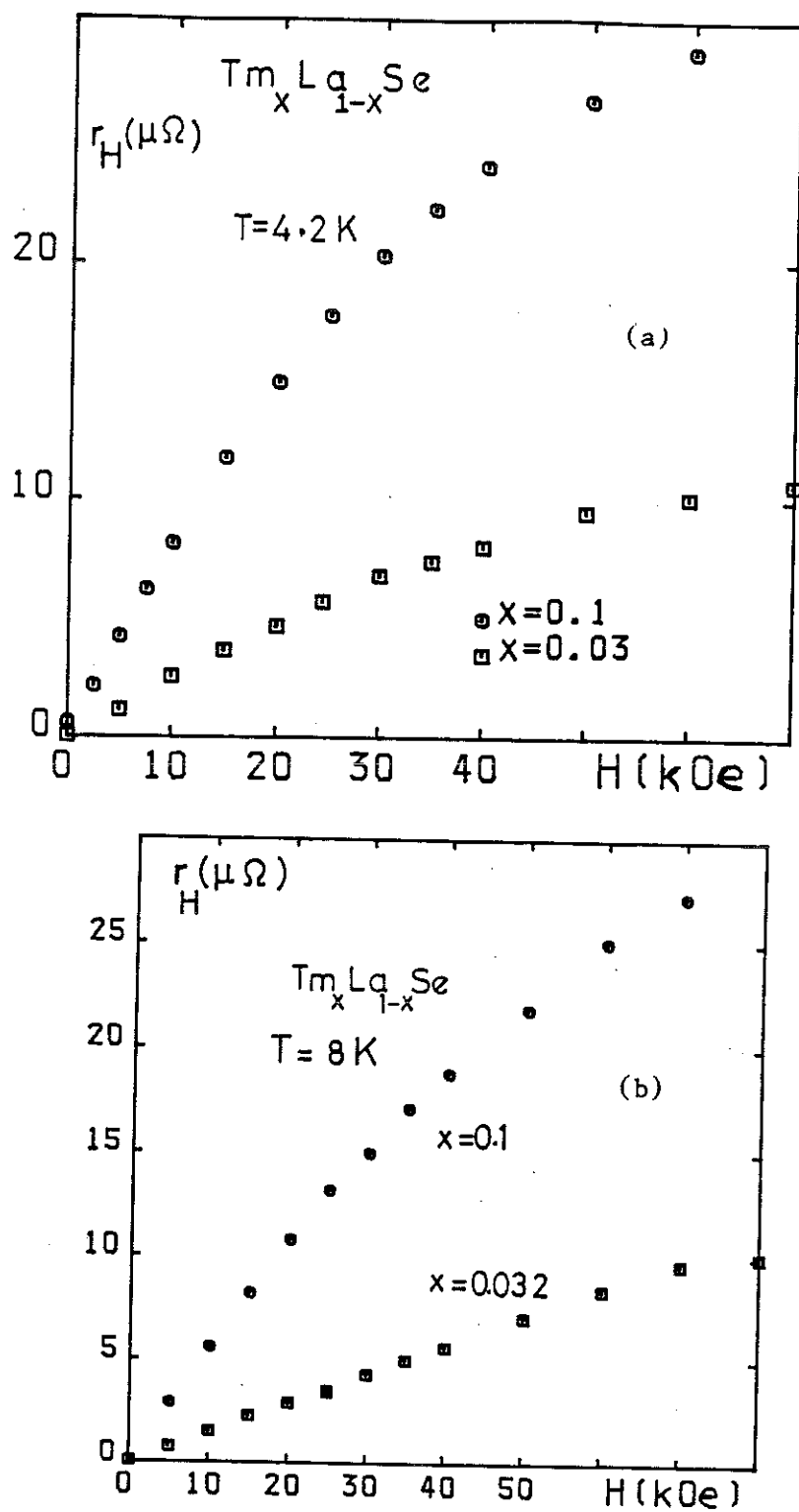


Figure IV.17

Variation de la résistance de Hall
des alliages $Tm_xLa_{1-x}Se$ ($x = 0.03$ et $x = 0.1$)
en fonction du champ magnétique

(a) $T = 4.2 K$

(b) $T = 8 K$

La variation de la résistance de Hall r_H des deux alliages est représentée sur la figure IV.17 en fonction du champ magnétique, à 4,2 et à 8 K. On constate que r_H n'est linéaire avec le champ magnétique qu'en champ faible, et qu'une saturation apparaît dans les grands champs. Cependant, r_H devient de plus en plus linéaire avec H au fur et à mesure que la température augmente.

Le coefficient de Hall est déterminé par la pente initiale de cette courbe : $R_H = dr_H/dH|_{H \rightarrow 0} \cdot e$, où e est l'épaisseur de l'échantillon. Le calcul de cette valeur est fait à des champs inférieurs à 25 kOe.

Nous avons représenté sur la figure IV.18 la variation de R_H en fonction de T . On voit que dans le diagramme $\log$ - $\log$ que nous avons adopté, le tracé de R_H est sensiblement linéaire de 4.2 K jusqu'à 100 K pour $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$ et jusqu'à 40 K pour $Tm_{0.03}La_{0.97}Se$, puis dans ce dernier, R_H devient constant en fonction de la température et égal à la valeur R_H de LaSe calculée et mesurée.

Si nous supposons que l'effet Hall est lié directement au magnétisme dans ces alliages, la résistance de Hall s'écrit (en supposant l'épaisseur de l'échantillon égale à l'unité :

$$r_H = R_O H + R_S M \quad (3)$$

Pour confirmer cette origine magnétique, nous avons tracé la résistance de Hall en fonction de l'aimantation à $T = 4.2$ K. On constate que, dans la gamme de champ magnétique étudiée, r_H varie linéairement en fonction de l'aimantation des alliages (fig. IV.19).

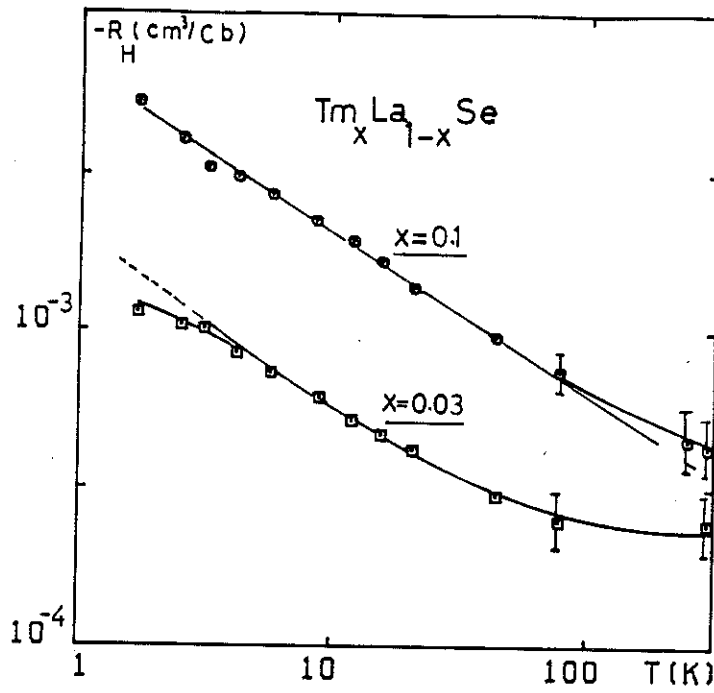


Figure IV.18
Variation du coefficient de Hall R_H des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ ($x = 0.03$ et $x = 0.1$) en fonction de la température, en coordonnées logarithmiques.

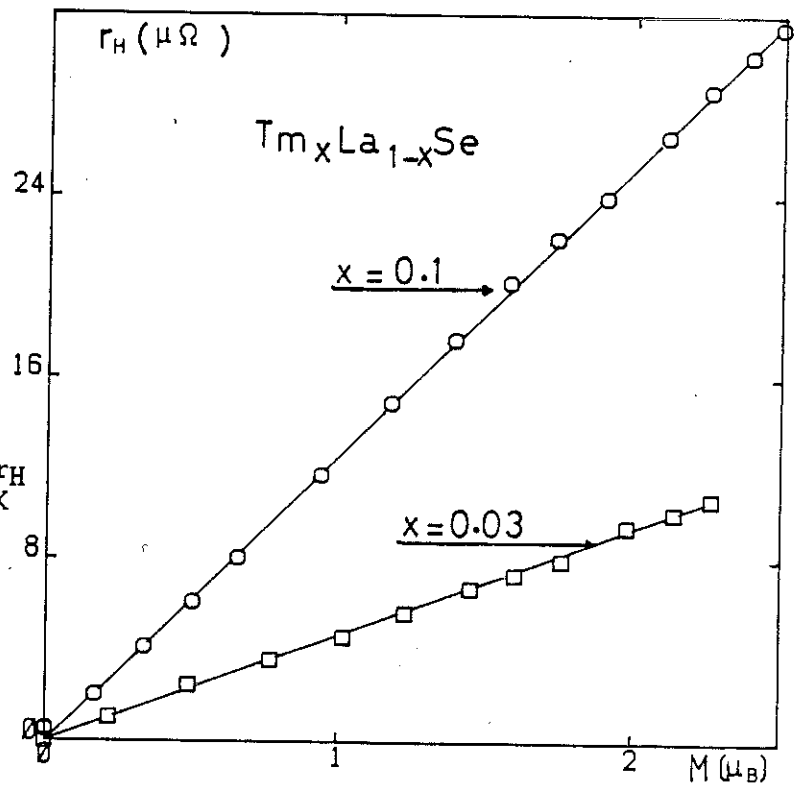


Figure IV.19
Variation de la résistance de Hall r_H en fonction de l'aimantation à 4.2 K des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ avec $x = 0.03$ et $x = 0.1$

A partir de la relation (3), on remarque que le coefficient de Hall peut s'écrire :

$$R_H = R_0 + R_s \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H \rightarrow 0} = R_0 + R_s \chi \quad (4)$$

On voit donc que R_H est la somme d'une constante R_0 qui représente l'effet Hall normal (qui devrait être égale aux valeurs calculées du tableau IV-3) et d'un terme anormal proportionnel à la susceptibilité. Pour voir si cette relation est vérifiée, nous avons donc reporté dans un diagramme log-log la variation de $R_H - R_0$ en fonction de la susceptibilité (corrigée de la susceptibilité de LaSe calculée au paragraphe 2.1 de ce chapitre) (fig. IV.20).

On constate que cette relation est bien vérifiée pour $T < 20$ K et $T < 100$ K pour $x = 0.03$ et $x = 0.1$ respectivement. Dans le cas de l'alliage le plus dilué, si la relation n'est pas bien vérifiée en dessus de 20 K, c'est sans doute en raison de l'imprécision que l'on a sur la susceptibilité corrigée.

On a donc ici un comportement analogue à celui observé par Haen et coll. (36) sur les alliages dilués $(Tm, Y)Se$. On rappellera donc une remarque faite par ces auteurs : si on extrapole à 100 % de T_m l'effet Hall extraordinaire de $(Tm, Y)Se$ ou de $(Tm, La)Se$, on n'obtient pas la valeur de R_H mesurée expérimentalement pour $TmSe$ dans la région paramagnétique, mais des valeurs environ deux fois plus faibles à l'ambiante, et cent fois plus faibles à 4.2 K, en accord avec le fait que, dans $TmSe$, $R_H(T)$ varie en χ^2 et non en χ .

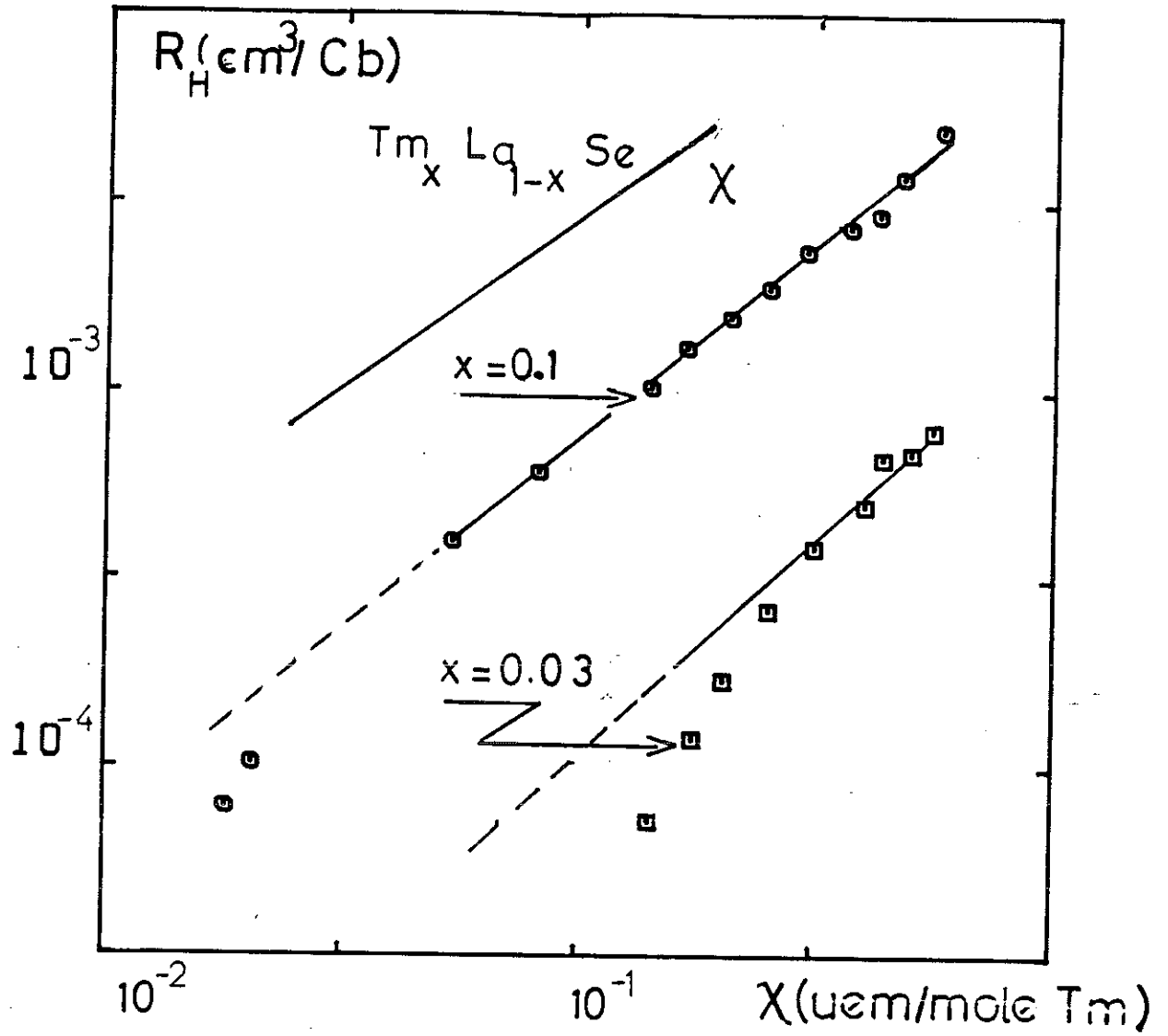


Figure IV.20

Variation du coefficient de Hall en fonction de la susceptibilité des alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$, en coordonnées logarithmiques.

Cela montre bien, comme dans le cas de la résistivité, que les propriétés de TmSe dans le régime paramagnétique ne peuvent pas s'extrapoler à partir de celles des systèmes dilués correspondants. Ces propriétés de TmSe peuvent être considérées comme des effets précurseurs de ceux observés à T_N où s'ouvre un gap.

CINQUIEME CHAPITRE

EFFET KONDO DU THULIUM DANS LES ALLIAGES $Tm_xY_{1-x}S$

V.1 - INTRODUCTION.

Comme nous l'avons déjà signalé, le thulium, dans le composé TmS , se trouve pratiquement dans un état de valence 3 et possède la configuration $4f^{12}$, comme le montrent le paramètre de maille (1), la susceptibilité (1,12,13) et les mesures optiques (53). Une étude des propriétés de transport (23,26) a prouvé que TmS est un réseau Kondo, ce qui se traduit par une variation logarithmique de la résistivité au dessus d'environ 15 K, un maximum vers 12 K, puis une décroissance vers une résistivité résiduelle ($\rho_0 = 157 \mu\Omega cm$) due au dépeuplement du premier niveau excité de champ cristallin.

Une possibilité intéressante consiste à vérifier si le caractère anormal du thulium persiste à l'état dilué. Une étude préliminaire effectuée sur un alliage $Y_{0.9}Tm_{0.1}S$ par Haen et coll. (54) pour $T > 4.2$ K a montré que cela est le cas. Nous avons poursuivi ce travail par des mesures de résistivité et de susceptibilité sur quatre décades de températures (20 mK - 300 K) et des mesures d'aimantation, effet Hall et magnétorésistance dans la gamme 1,2 K - 300 K (en champ magnétique $H \leq 150$ kOe) de trois alliages $Y_{1-x}Tm_xS$ avec $x = 0.01$, $x = 0.07$ et $x = 0.1$ préparés par F. Holtzberg à IBM Yorktown Heights. Pour l'alliage $Y_{0.9}Tm_{0.1}S$, on pourra comparer nos résultats avec ceux de la référence (54).

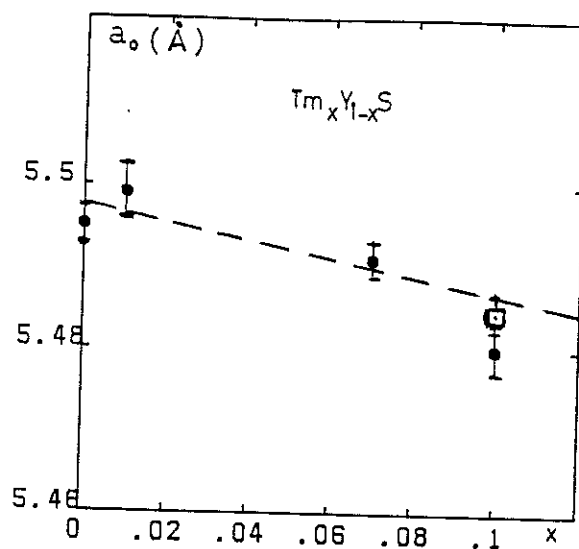


Figure V.1

Paramètre de maille des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ en fonction de la concentration. Pour $x = 0.1$, les deux valeurs de a_0 sont (●) celle de l'alliage que nous avons étudié, et (□) celle de l'échantillon de la référence 54.

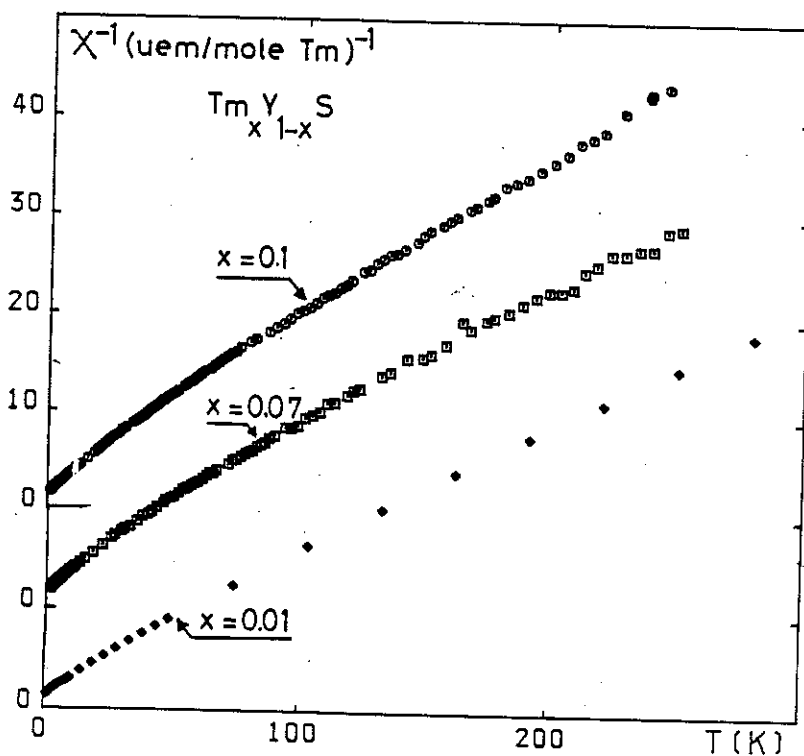


Figure V.2

Inverse de la susceptibilité des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ avec $x = 0.01, 0.07$ et 0.1 en fonction de la température

Paramètre de maille : Les composés TmS et YS cristallisent dans la même structure cubique face centrée, leurs paramètres respectifs étant $a_0 = 5.417 \text{ \AA}$ et $a_0 = 5.495 \text{ \AA}$ (54). On remarque que le paramètre de maille de TmS est plus petit que celui de YS et la substitution par l'yttrium conduit à une augmentation du paramètre de réseau. Les valeurs de paramètre de maille des alliages étudiés sont donnés dans le tableau V-1 et portés sur la figure V.1 en fonction de la concentration x en thulium.

On voit que les paramètres de ces alliages se placent assez bien sur la droite reliant les valeurs de YS et TmS, sauf peut-être pour $x = 0.1$. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

V.2 - PROPRIETES MAGNETIQUES.

V.2.1 - Susceptibilité :

Les susceptibilités des trois alliages avec $x = 0.01$, $x = 0.07$ et $x = 0.1$ ont été mesurées entre 1.2 K et 300 K au SNCI par R. Tur et au Laboratoire L. Néel par M. Maeder et J. Fillon. Ensuite, une extension vers les très basses températures a été faite, comme précédemment, dans une bobine de mutuelle, en déplaçant l'échantillon (pour les mesures entre 1,2 et 6 K) ou en tenant compte uniquement de la mutuelle à vide (pour les températures inférieures à 1.2 K).

Le tableau V-2 rassemble les résultats tirés des courbes $\chi^{-1} = f(T)$ pour ces alliages.

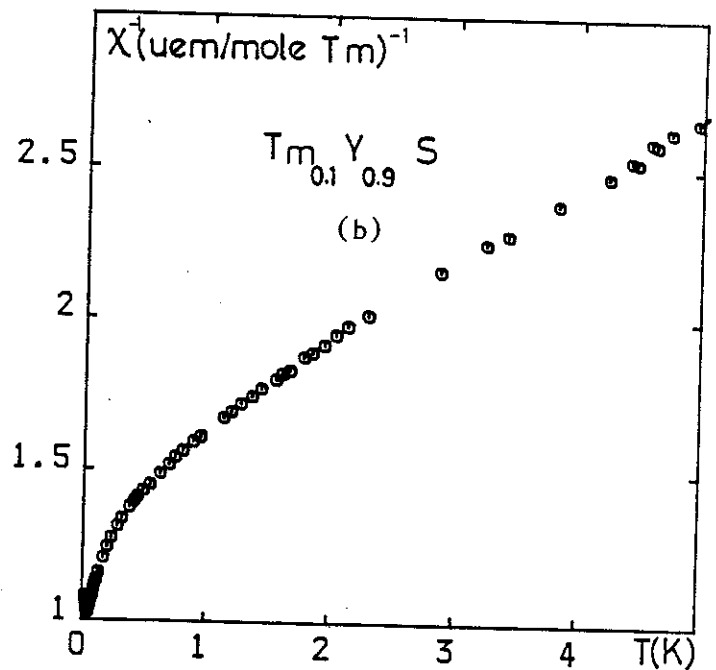
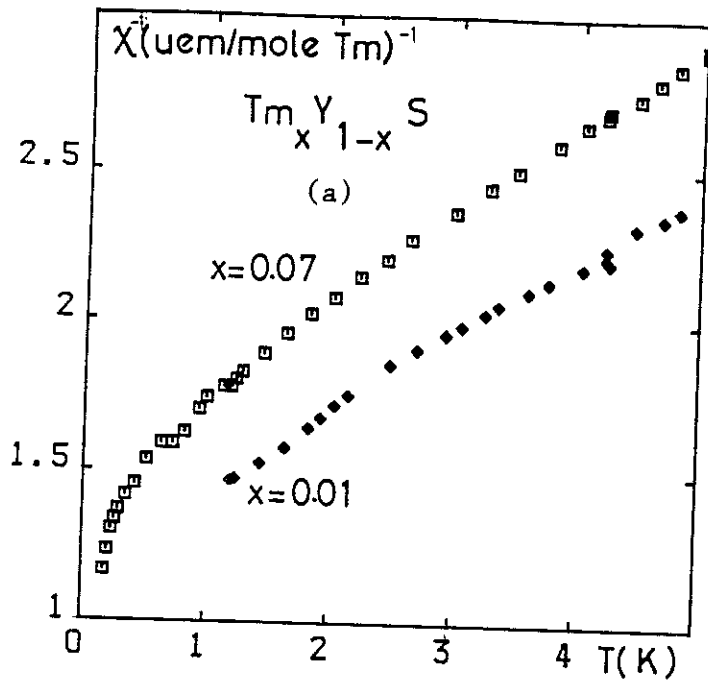


Figure V.3

Inverse de la susceptibilité des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction de la température pour $T \leq 6$ K

(a) pour $x = 0.01$ et $x = 0.07$

(b) pour $x = 0.1$

x	0	0.01	0.07	0.1	0.1*	1
ao (Å)	5.495	5.499 ± 0.003	5.491 ± 0.002	5.48 ± 0.004	5.485 ± 0.002	5.417 ± 0.003

* valeur tirée de la réf. 54.

Tableau V-1
Paramètres de maille des alliages $Tm_xY_{1-x}S$

On voit sur la figure V.2 que la susceptibilité obéit à une loi de Curie-Weiss au dessus de 60 K environ : nous avons extrait la constante de Curie C_M et une température de Curie extrapolée θ_p pour chaque échantillon (tableau V-2). En tenant compte de l'erreur sur la concentration en thulium, cette constante expérimentale est très comparable à celle de TmS dans la même gamme de température. On en déduit un moment effectif [$\mu_{eff} = 7.15 \mu_B/Tm$ pour $x = 0.1$, 7.36 pour $x = 0.07$ et 7.56 pour $x = 0.01$], moment inférieur à celui calculé pour l'ion libre $\mu_{eff} = 7.57 \mu_B$. On notera que les seuils L_{III} d'absorption X donnent une valence de 2.9 pour tous les alliages et pour TmS , alors que la photoémission (53) donne 3.

x	0.01	0.07	0.1	TmS
C_M (uem/mole)	7.16	6.77	6.39	6.32
P_{eff} (μ_B/Tm)	7.57	7.36	7.15	7.11
θ_p (K)	- 32	- 34	- 37	- 25

Tableau V-2
Récapitulatif des valeurs C_M , P_{eff} et θ_p déduites des courbes de susceptibilité des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ à haute température

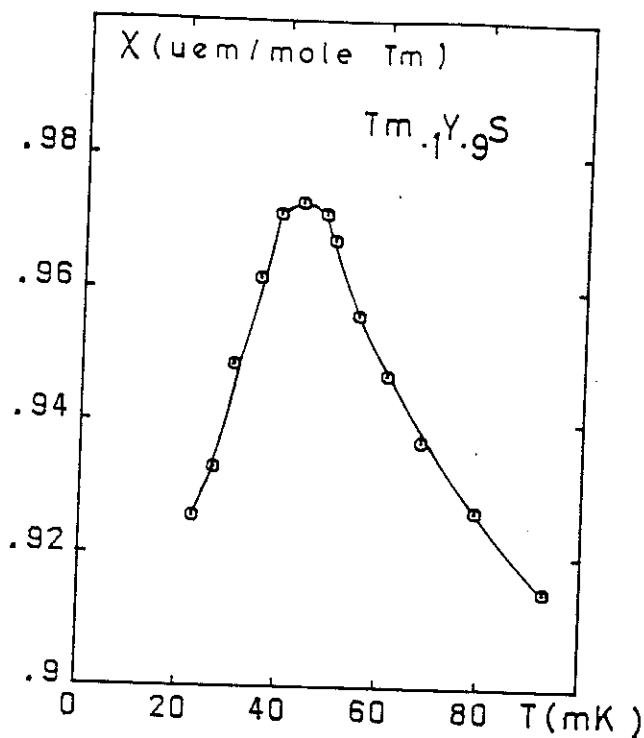
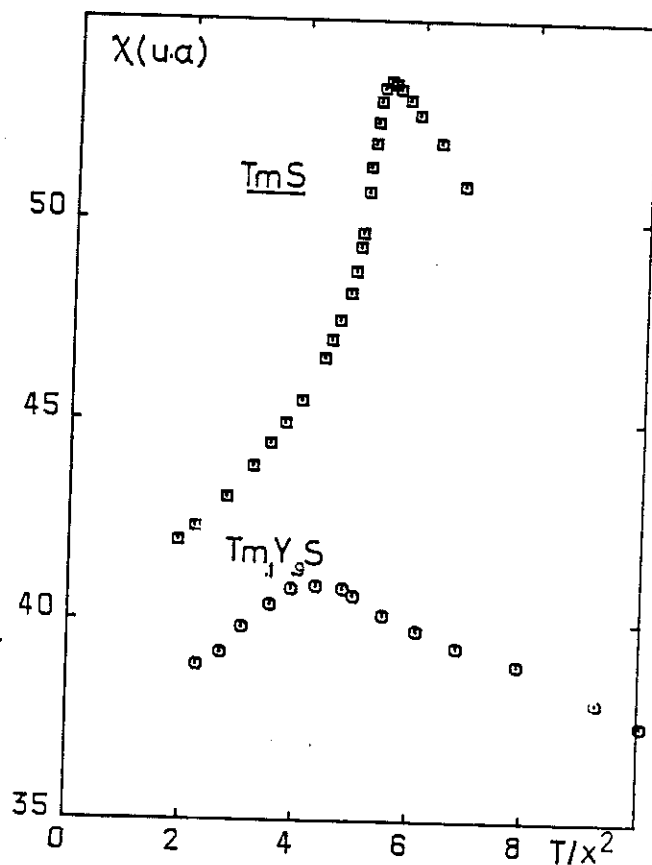


Figure V.4
Détail du pic de susceptibilité à très basse température de l'alliage $\text{Tm}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{S}$

Figure V.5
Susceptibilité des composés TmS et $\text{Tm}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{S}$ en fonction de T/x^2 montrant que, dans ce système, les corrélations magnétiques varient assez bien comme le carré de la concentration, ce qui suggère que les effets de couplage sont des phénomènes de paires.



Une déviation vers le bas de $\chi^{-1}(T)$ à basse température peut être expliquée par une réduction du moment effectif due à plusieurs causes : champ cristallin, effet Kondo en particulier (55). Pour voir de plus près cette réduction, nous avons tracé sur la fig. V.3 les courbes $\chi^{-1}(T)$ pour $T < 6K$: on constate une variation linéaire du type Curie-Weiss de χ^{-1} avec un moment effectif plus petit que celui extrait à haute température et une température de Curie de l'ordre de $\theta_p \approx 2 K$, plus petite que celle tirée de χ^{-1} dans la gamme 50 K - 180 K.

L'alliage $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$ présente à très basse température un maximum vers $T_0 = 40$ mK (fig V.4). Cela peut être attribué à un effet de paires qui serait alors proportionnel à x^2 . L'ordre de grandeur de la température de ce pic est alors correct, puisqu'il s'extrapole à 4 K, comparé à la valeur de T_N dans TmS qui est 5.2 K. Pour mieux faire ressortir cette comparaison, nous avons tracé les courbes de χ en fonction T/x^2 sur la figure V.5. Pour $Tm_{0.07}Y_{0.93}S$, on ne voit pas d'anomalie de susceptibilité à très basse température parce qu'elle se situe en dehors de notre domaine de température. Ce phénomène de dépendance quadratique en x du maximum de χ a déjà été observé dans d'autres alliages Kondo comme $(LaCe)Al_2$ où il souligne la stabilisation des ions Ce^{3+} via une interaction de paires (56).

Une étude plus complète du système $Y_{1-x}Tm_xS$ en fonction de la concentration, notamment pour d'autres concentrations

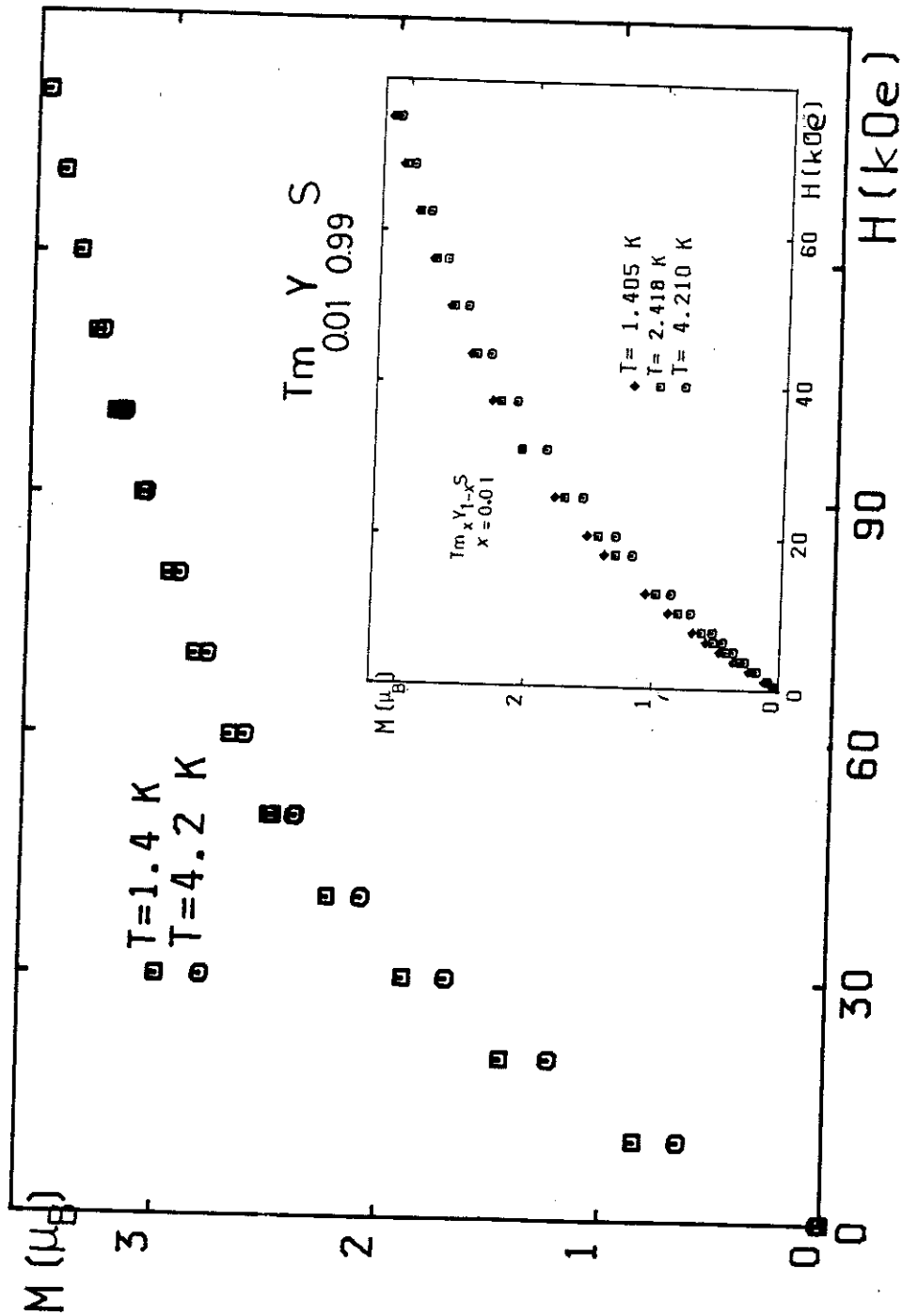


Figure V.6

Variation de l'aimantation de l'alliage $Tm_{0.01}Y_{0.99}S$ avec le champ magnétique à basse température.

de part et d'autre de $x = 0.1$, est donc souhaitable pour vérifier la linéarité de T_0 en fonction de x^2 .

V.2.2 - Mesures d'aimantation.

Nous avons mesuré à basse température l'aimantation en champs intenses des alliages $Y_{1-x}Tm_xS$ pour les trois concentrations mentionnées précédemment $x = 0.01$, $x = 0.07$ et $x = 0.1$.

Nous avons effectué trois séries de mesure de l'aimantation sur différents cristaux de chaque concentration : la première série a été faite au laboratoire jusqu'à 75 kOe, la deuxième faite par G. Chouteau et R. Tur jusqu'à 110 kOe, et la dernière série de mesures a été faite au SNCI jusqu'à 150 kOe. Les résultats tracés sur les figures V.6, V.7 et V.8 montrent la variation de l'aimantation avec le champ magnétique. On constate qu'elle présente une courbure continue jusqu'aux grands champs, caractérisée par une aimantation à saturation σ_0 (voir tableau V-3) obtenue par extrapolation à champ nul de la partie linéaire en grand champ. En tenant compte de l'erreur sur la concentration, l'aimantation des alliages $(Y,Tm)S$ à 150 kOe est presque la même que celle de TmS . Cette dernière est en accord avec celle tirée des mesures de diffraction neutronique ($3.3 \mu_B$) (18).

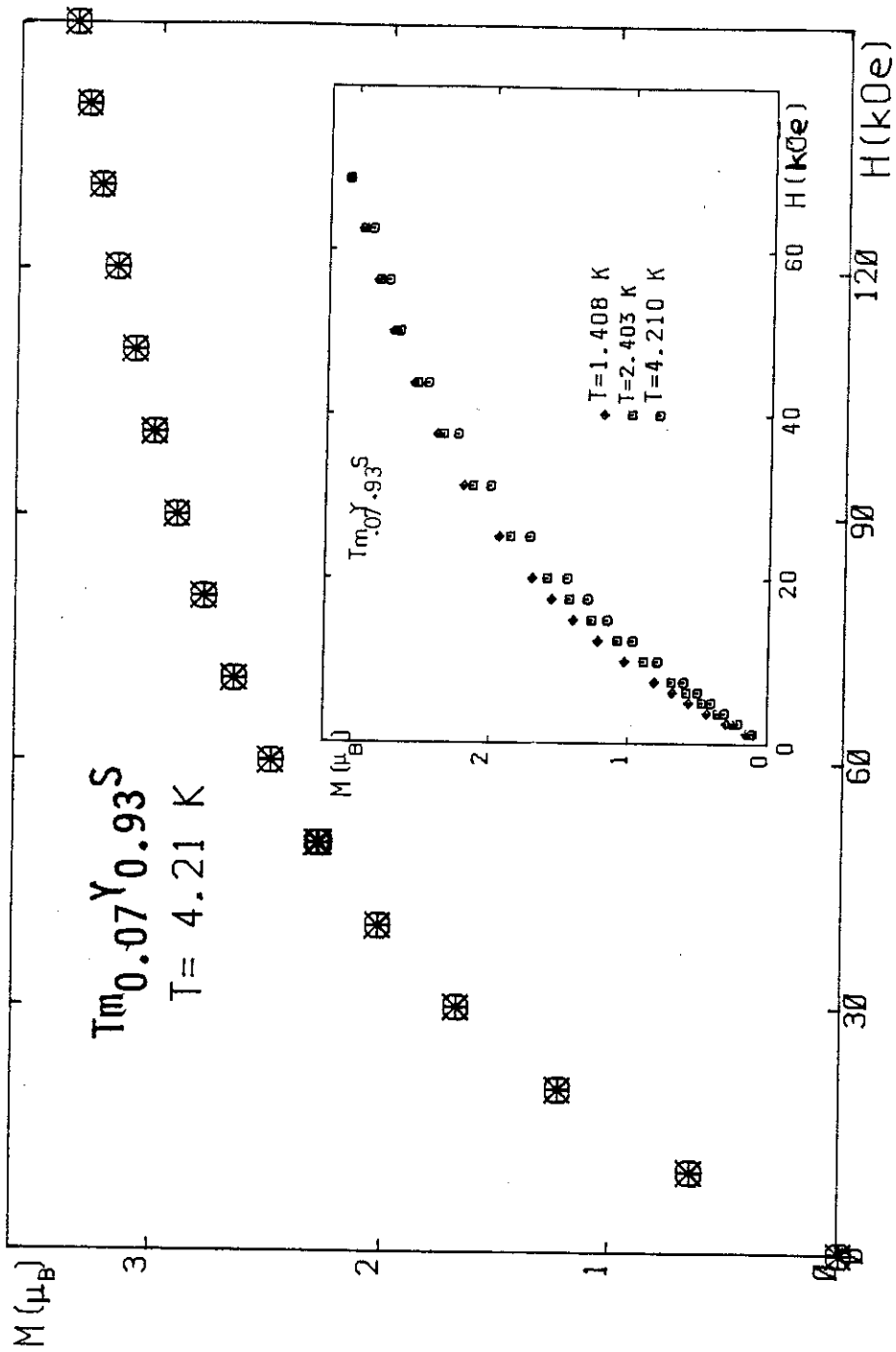


Figure V.7

Variation de l'aimantation de l'alliage $Tm_{0.07}Y_{0.93}S$ avec le champ magnétique à basse température.

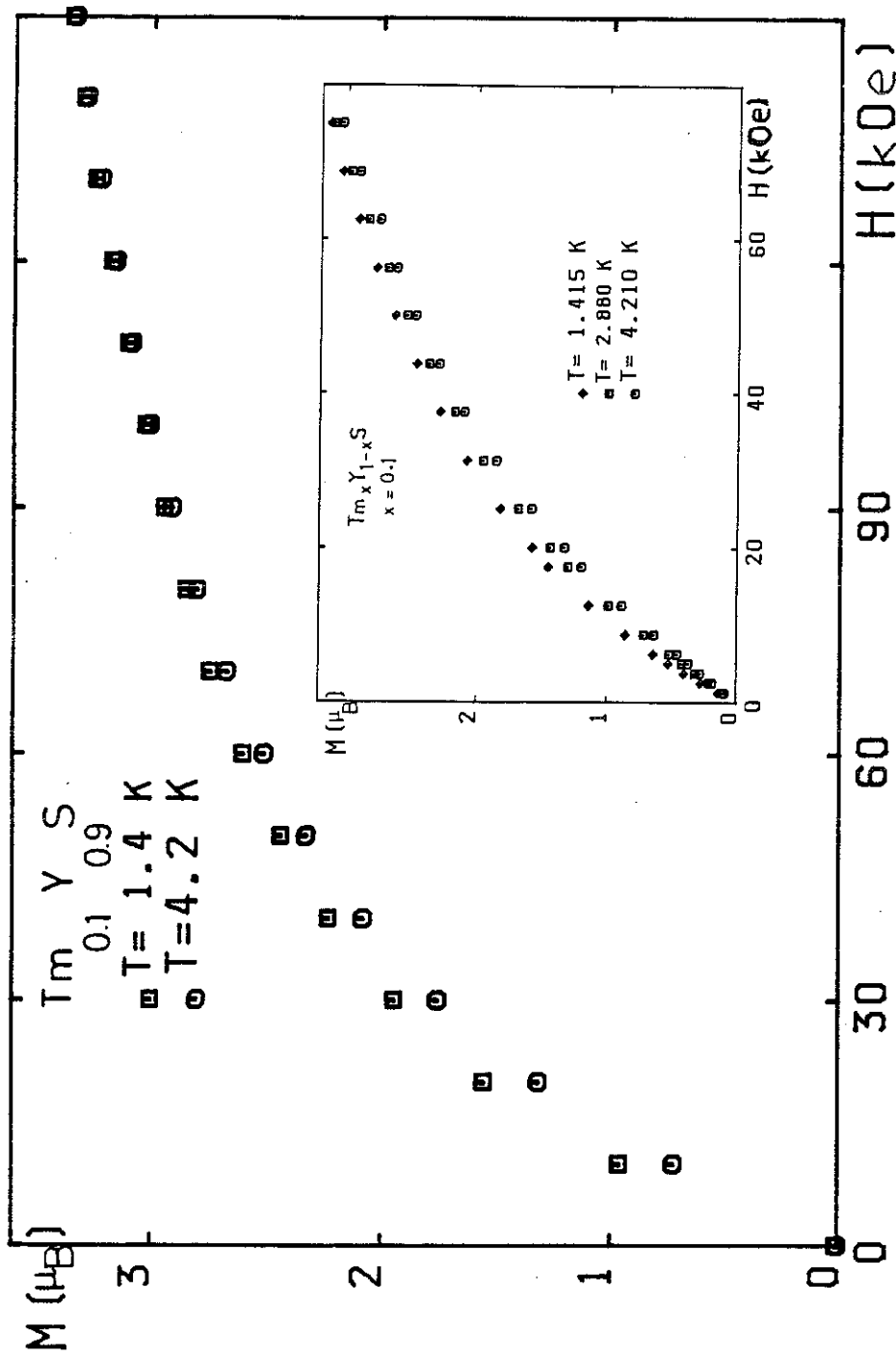


Figure V.8
 Courbes d'aimantation de l'alliage $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$
 en fonction du champ magnétique à basse température.

x (%)	σ_0 ($\mu_B/\%Tm$)	M à 150 kOe	x estimé (%)
1	2.219	3.628	1.08
7	2.217	3.368	6.75
10	2.304	3.4	10.18

Tableau V-3

Aimantation à saturation σ_0 et aimantation à 150 kOe déduites des courbes d'aimantation des alliages $Tm_xY_{1-x}S$

V.3 - RESISTIVITE ELECRIQUE DES ALLIAGES $Tm_xY_{1-x}S$.

Nous avons mesuré la résistivité électrique de ces alliages en fonction de la température de 20 mK à 300 K. Nous allons auparavant discuter celle de YS et la comparer à celle de LaSe et YSe.

V.3.1 - Résistivité du métal pur.

YS est un métal trivalent, non magnétique, sa résistivité peut s'écrire à basse température comme la somme de plusieurs termes variant différemment en fonction de la température :

$$\rho(T) = \rho_0 + A (T/\theta_D)^3 J_3(\theta_D/T) + B (T/\theta_D)^5 J_5(\theta_D/T) \quad (1)$$

$$\text{avec} \quad J_n(x_D) = \int_0^{x_D} y^n e^y (e^y - 1)^{-2} dy \quad \text{et} \quad x_D = \theta_D/T$$

Dans cette relation, la constante ρ_0 doit être égale à la résistivité résiduelle ; les deux derniers termes représentent l'interaction électron-phonon, θ_D est la température de Debye, A et B sont des constantes. A basse

température, on peut ajouter un terme en T^2 dû à des interactions électron-électron .

Pour le métal YS, θ_D est du même ordre de grandeur que celle de YSe et LaSe indiquées sur le tableau suivant :

Métal	θ_D (K) (a)	θ_D (K) (b)
YSe	208	-
LaSe	187	231
LaS	-	276

(a) : d'après la réf. 45
(b) : d'après la réf. 1

Tableau V-4
Température de Debye des composés YSe, LaSe et LaS

Nous avons mesuré la résistivité électrique de deux échantillons du métal YS de même bain. On a trouvé une résiduelle de $6.320 \mu\Omega\text{cm}$ pour le premier, et $6.160 \mu\Omega\text{cm}$ pour le deuxième, et l'on constate l'existence d'une transition supraconductrice dont la température est $T_C = 3.12 \text{ K}$ pour les deux échantillons. Ce résultat est en accord avec la valeur de 2.85 K trouvée sur un autre échantillon d'un autre bain mesuré par Haen et coll. (54).

La contribution des phonons $\rho_i = \rho(T) - \rho_0$ de la résistivité de YS a été tracée avec celle de LaSe et YSe en coordonnées logarithmiques au chapitre précédent (fig. IV.9). On constate qu'au dessous de 25 K , ρ_i varie pratiquement en T^4 pour YS et YSe, en T^5 pour LaSe. Elle est linéaire avec la température pour $T > 100 \text{ K}$.

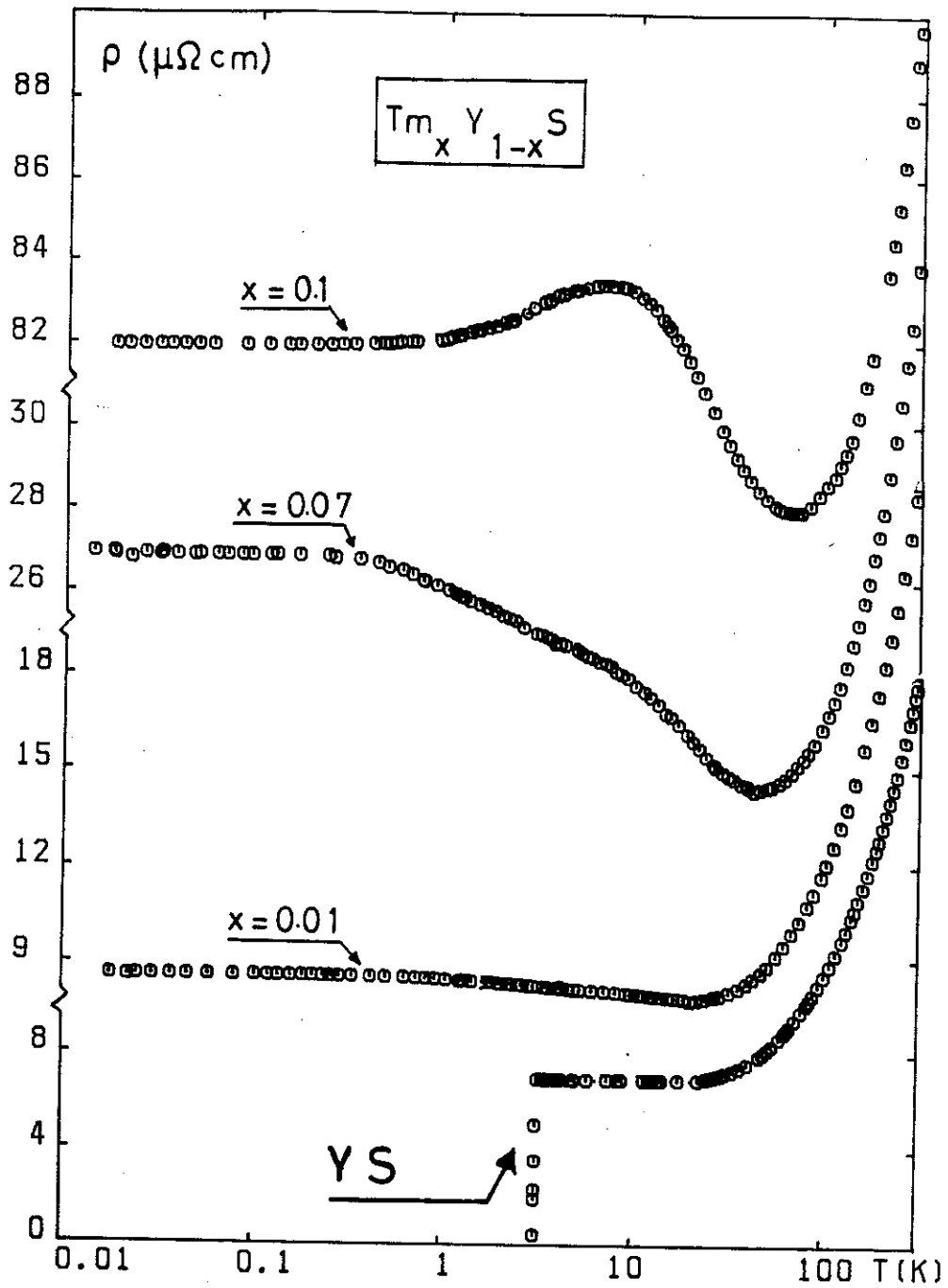


Figure V.9

Résistivité des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.01, 0.07$ et 0.1) et de YS en fonction de la température, en coordonnées semi-logarithmiques.
(Noter les décalages d'échelle de ρ)

V.3.2 - Résistivité des alliages $Tm_xY_{1-x}S$: effet Kondo.

Nous avons tracé sur la figure V.9 la variation de la résistivité électrique de ces alliages en fonction de la température (20 mK - 300 K). Ces courbes se caractérisent par un minimum ρ_{min} à la température T_{min} .

Le tableau V-5 rassemble les valeurs de la résistivité résiduelle ρ_0 , la résistivité du minimum ρ_m et la température du minimum T_{min} de ces alliages.

x en % Tm	ρ_0	ρ_{min}	T_{min}
1	8.615	7.915	22 K
7	26.85	21.16	47 K
10	81.951	77.9	64 K

Tableau V-5

Valeurs caractéristiques (ρ_0 , ρ_{min} et T_{min}) tirées des courbes de résistivité des alliages $Tm_xY_{1-x}S$

On montre sur la figure V.10 que T_{min} varie pratiquement en $x^{2/5}$ pour des concentrations inférieures à $x = 0.1$ et non pas en $x^{1/5}$, d'après Kondo (57). Ceci peut s'expliquer par le fait que la résistivité du métal varie en T^4 , ce qui devrait donner une variation de T_{min} en $x^{1/4}$, ce qui est déjà plus proche de $2/5$ que de $1/5$.

La figure V.11 illustre la variation linéaire de la résiduelle ρ_0 avec $x \leq 0.1$. Cette variation s'extrapole pour $x = 0.1$ à une valeur de $37 \mu\Omega cm$, c'est la valeur trouvée sur un autre échantillon mesuré à IBM (54), mais nous avons mesuré la résistivité de cinq échantillons avec $x = 0.1$ du même bain, et nous avons trouvé des valeurs de $\rho(T)$ deux fois plus grandes que celles trouvées à IBM. Dans les

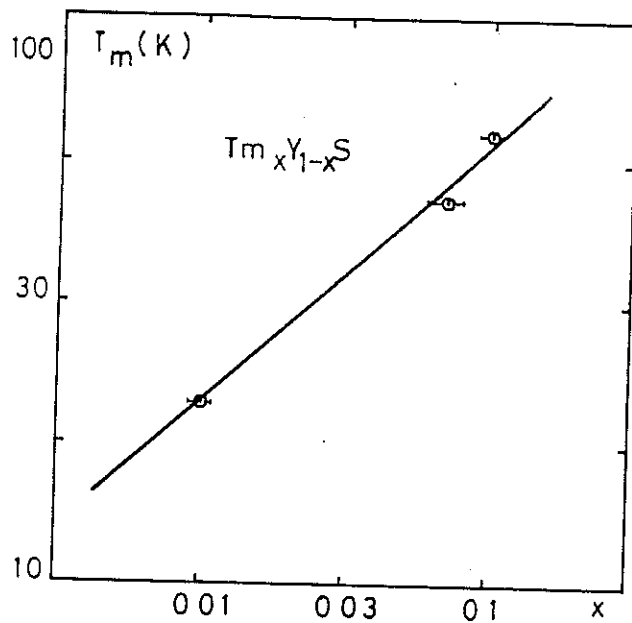


Figure V.10

Variation du minimum de résistivité en fonction de la concentration en thulium x dans les alliages $Tm_xY_{1-x}S$.

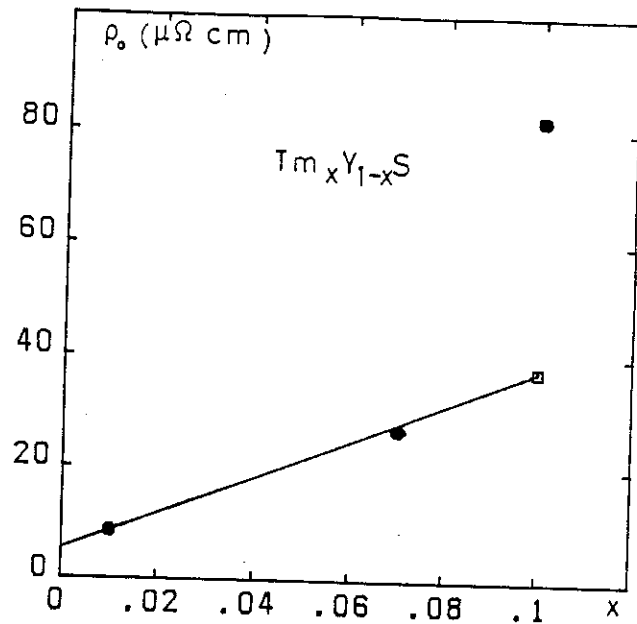
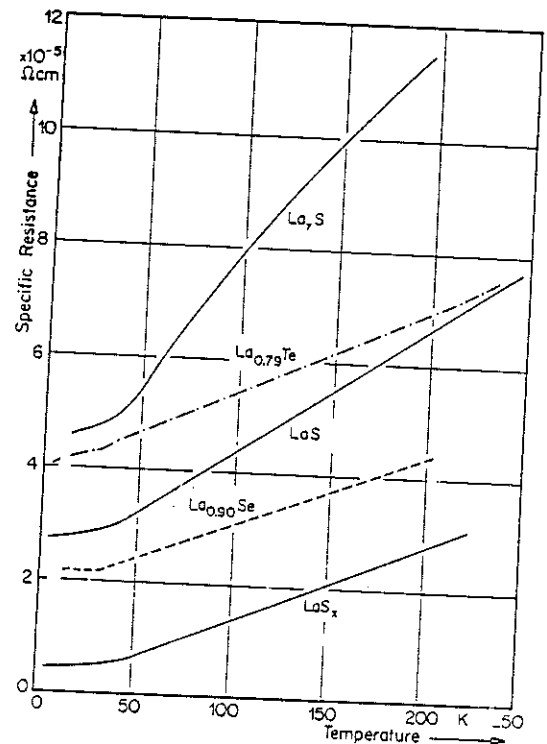


Figure V.11

Variation de la résiduelle ρ_0 des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ en fonction de x. Pour x = 0.1, on voit la valeur mesurée lors de ce travail (•) et celle publiée en référence 54 (□).

Figure V.12

Résistivité de quelques chalcogénures avec un défaut ou un excès d'anions (d'après la réf. 46)



monochalcogénures de terre rare, de telles différences sont dues en général à un écart à la stoechiométrie. Ce phénomène a été observé dans les monochalcogénures de lanthane avec des lacunes d'anion ou de cation de même ordre de grandeur (58) (fig. V.12). La différence entre nos valeurs de résistivité et celle mesurée à IBM est peut-être reflétée par les variations du paramètre de maille (cf. tableau V-1), bien que cette variation soit proche des barres d'erreur.

- Résistivité Kondo :

La contribution magnétique $\Delta\rho$ des alliages en fonction de la température est tracée sur la figure V.13 en coordonnées semi-logarithmiques. A titre de comparaison, nous avons tracé également la résistivité de TmS sur la même figure.

Pour $\text{Tm}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{S}$, $\Delta\rho$ se caractérise par :

- * Un terme linéaire en $\log T$ entre 15 et 80 K dont la pente, extrapolée à 100 % de T_M , est la même que celle de TmS et que celle précédemment publiée (54) pour l' autre échantillon avec $x = 0.1$.
- * Un maximum vers $T_M = 10$ K qui pourrait être dû aux effets de champ cristallin, analogue au maximum observé dans TmS (23,24).
- * Une décroissance en T^2 aux températures inférieures à T_M identique à celle observée dans TmS, mais plus faible : $0.2 \mu\Omega\text{cm}/\%T_M$ dans l'alliage, contre $0.5 \mu\Omega\text{cm}/\%T_M$ dans TmS. On notera au passage qu'une variation de ρ en T^2 dans TmS est surprenante car ρ devrait varier plus vite pour $T < T_N$ (en T^3 dans CeAl_2 jusqu'à 300 mK, puis en T^2 (59)). Le terme

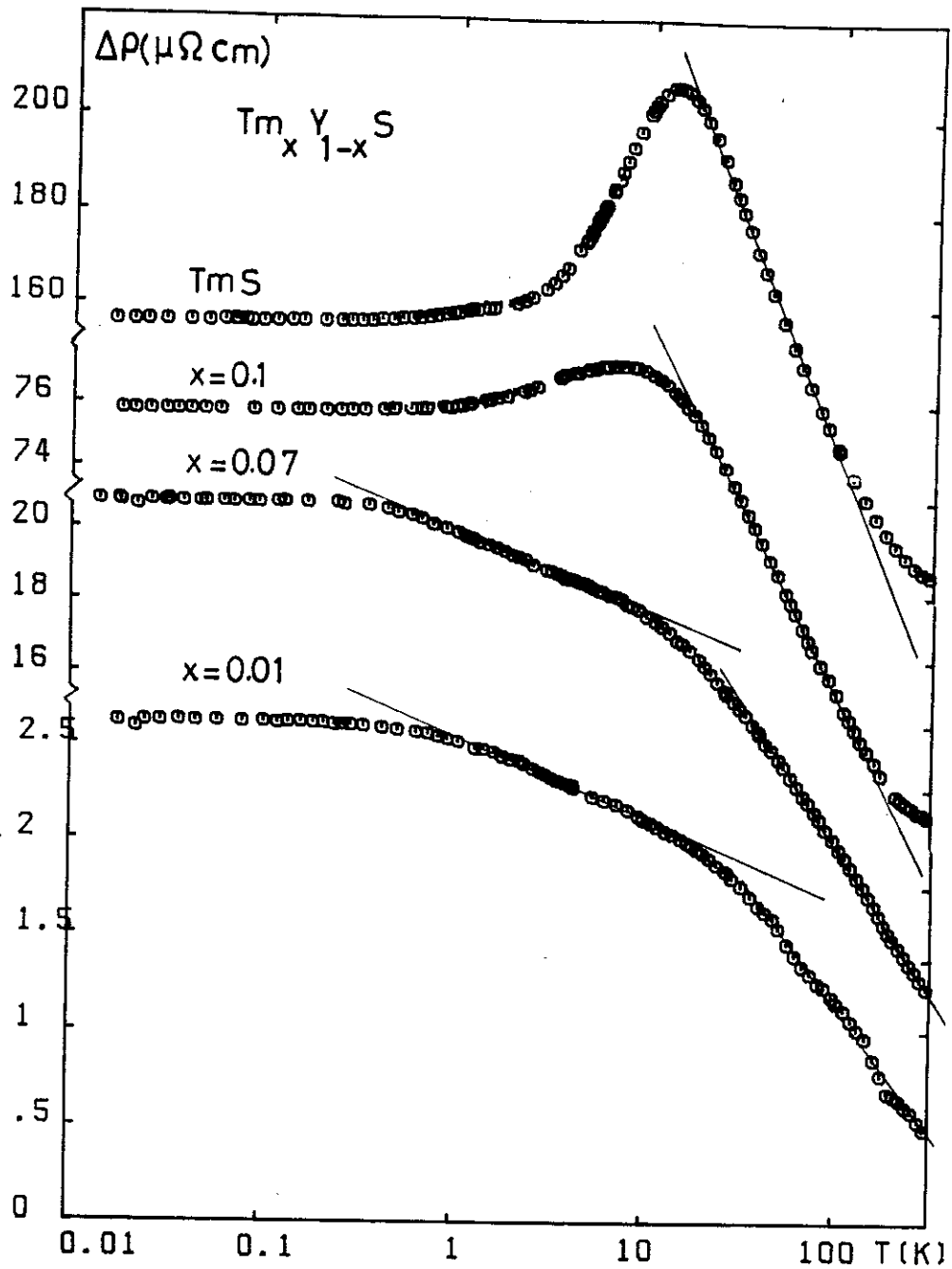


Figure V.13

Variation de la contribution magnétique $\Delta\rho$ des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ ($x = 0.01, 0.07$ et 0.1) et de T_{mS} en fonction de la température, en coordonnées semi-logarithmiques (Noter les changements d'échelle en ordonnée)

en T^2 est observé dans les composés à fermions lourds ou de valence intermédiaire qui ne s'ordonnent pas. On peut l'expliquer dans TmS par le fait que le terme γ de chaleur spécifique reste grand pour $T < T_N$ (16) et s'apparente à un terme γ de composés à fermions lourds.

Le premier fait remarquable dans la résistivité magnétique des alliages avec $x = 0.01$ ou $x = 0.07$, est l'existence d'une pente logarithmique à haute température, qui a la même valeur que dans TmS et $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$, puis d'une cassure au lieu d'un maximum vers 10 K. On observe en second lieu une autre pente logarithmique en dessous de 10 K, deux fois plus faible que la précédente, suivie d'une saturation en dessous de 0.5 K, qui n'est pas due aux interactions mais représente en principe la limite unitaire de l'effet Kondo dans ces alliages. Nous donnons un récapitulatif de ces pentes dans le tableau V-6. En raison des effets de champ cristallin vers 10 K, il n'est pas pensable d'estimer la valeur de T_K à haute température. Par contre une estimation de la température de Kondo basse température pour l'alliage $Tm_{0.07}Y_{0.93}S$ peut être donnée par un fit de $\Delta\rho$ en dessous de 10 K par la relation déjà utilisée au chapitre précédent (relation IV-5). Nous avons abouti à une température $\theta_c \approx 0.65$ K qui est trois à quatre fois plus petite que la température de Curie extrapolée de la susceptibilité pour $T < 4.2$ K.

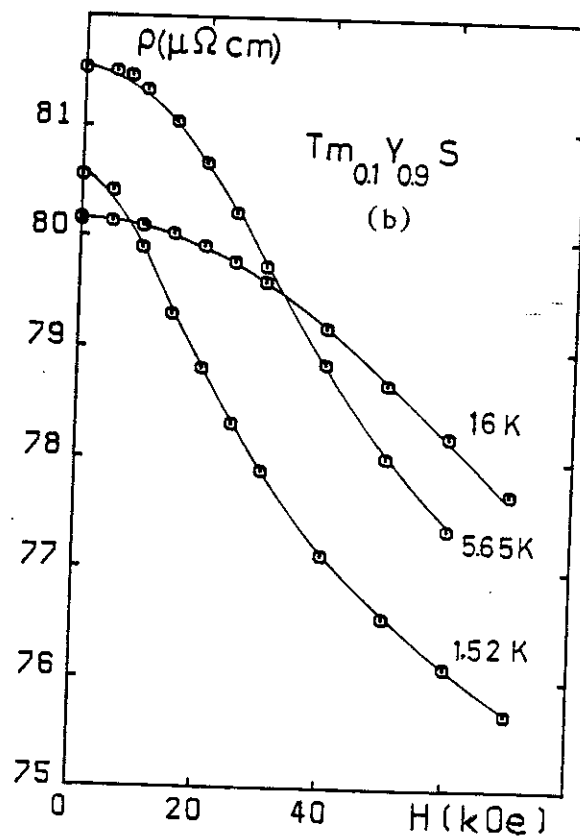
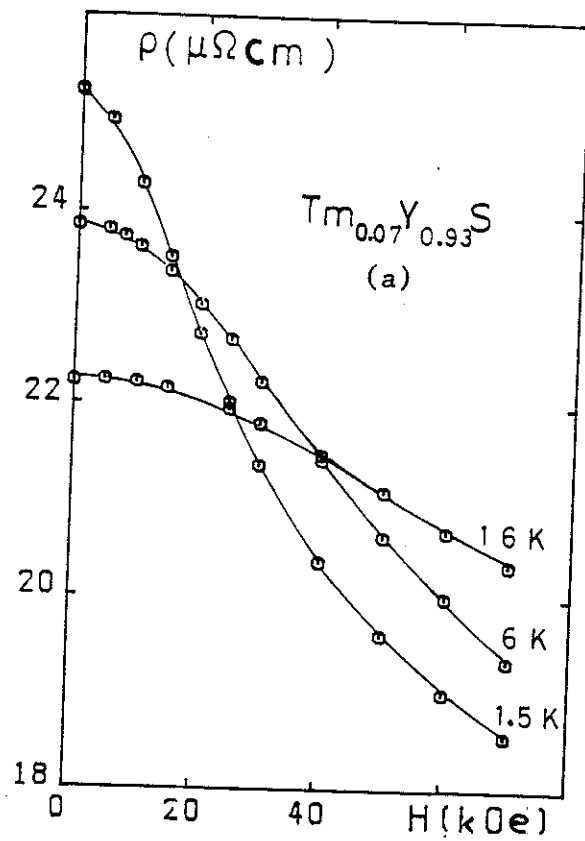


Figure V.14

Résistivité des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction du champ magnétique à différentes températures

(a) $x = 0.07$

(b) $x = 0.1$

x	0.01	0.07	0.1	T _M S
$ \bar{\rho} _{HT} (\mu\Omega\text{cm}/\%)$	0.61	0.52	0.42	0.44
$ \bar{\rho} _{BT} (\mu\Omega\text{cm}/\%)$	0.21	0.15	-	-
T _M (K)	-	-	8	12

Tableau V-6
Récapitulatif des pentes logarithmiques déduites des courbes
de résistivité

V.4 - MAGNETORESISTANCE.

Après cette étude de résistivité, nous avons effectué des mesures de magnétorésistance en fonction de la température, essentiellement pour $x = 0.07$ et $x = 0.1$. La résistivité de l'échantillon le plus dilué n'a été mesurée qu'à 4.2 K. Comme on le voit sur la figure V.14, ces alliages possèdent une forte magnétorésistance négative.

Pour avoir une idée de la valeur de la température de Kondo T_K basse température, nous avons tracé sur la fig. V.15 la variation $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(H=0)$ en fonction du rapport H/T pour $T < 1.6$ K. On constate qu'il n'y a pas de superposition de toutes les courbes ; en particulier, celle à 1.5 K s'écarte notablement des autres, ce qui peut indiquer que T_K est supérieure à cette valeur, en accord avec la susceptibilité.

Nous allons maintenant regarder si la magnétorésistance varie en M^2 et dans quelle limite. La figure V.16 nous donne une réponse satisfaisante, et on constate qu'à $T = 4.2$ K, la magnétorésistance suit une loi en M^2 dans toute la gamme de

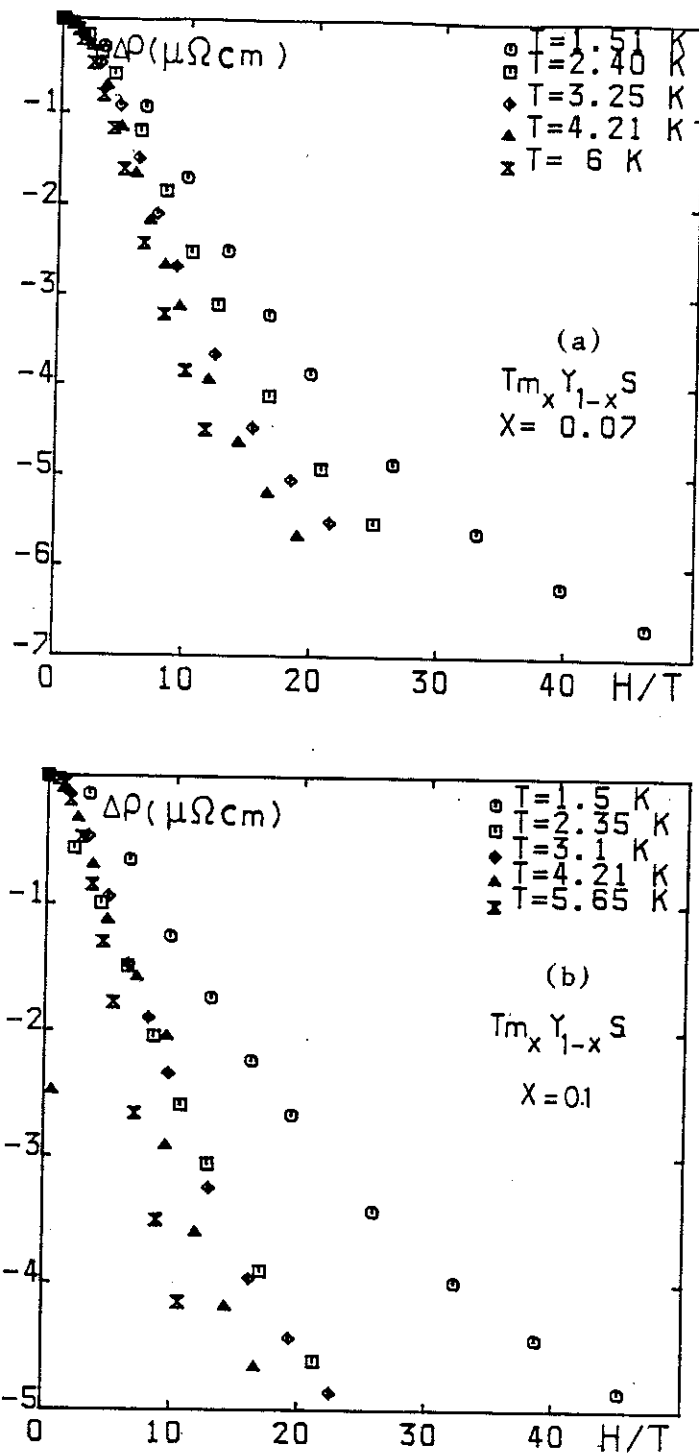


Figure V.15

Variation de la magnétorésistance des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction de H/T , en kOe/Kelvins

(a) $x = 0.07$

(b) $x = 0.1$

champ pour les alliages avec $x = 0.01$ et $x = 0.07$, et jusqu'à 60 kOe pour l'alliage $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$. On remarque que cette limite en champ est en accord avec la valeur du champ trouvée à partir du modèle de Béal-Monod et Weiner (49) dans la limite $g\mu_B H/kT \leq 2$, ce qui correspond ici à un champ de 56 kOe à $T = 4.2$ K. Cette variation de la magnétorésistance en M^2 s'explique, comme il a été dit auparavant, par le gel des spins de l'impureté sous champ.

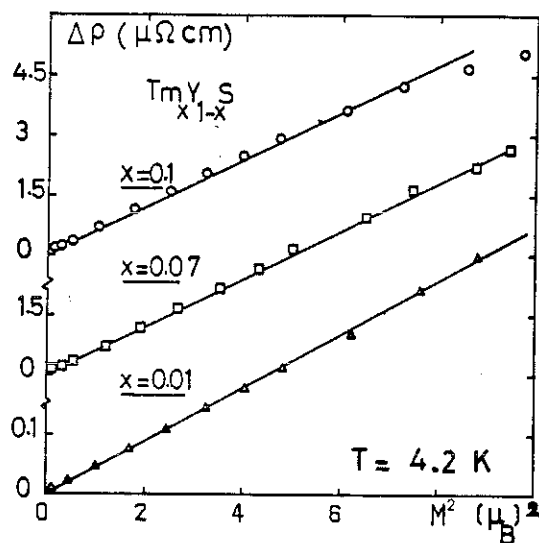


Figure V.16

Variation de la magnétorésistance des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ à $T = 4.2$ K en fonction du carré de l'aimantation.

La variation en température de la magnétorésistance des deux alliages avec $x = 0.07$ et $x = 0.1$ suit celle de la résistivité : le maximum de résistivité de l'alliage $Tm_{0.1}Y_{0.9}S$ subsiste dans toute la gamme de mesure de champ magnétique, mais il se déplace vers les hautes températures quand le champ augmente (fig. V.17b). Pour l'alliage $Tm_{0.07}Y_{0.93}S$, il n'y avait pas de maximum de résistivité à champ nul, mais il apparaît à $H = 20$ kOe et subsiste même dans les grands champs (fig. V.17a).

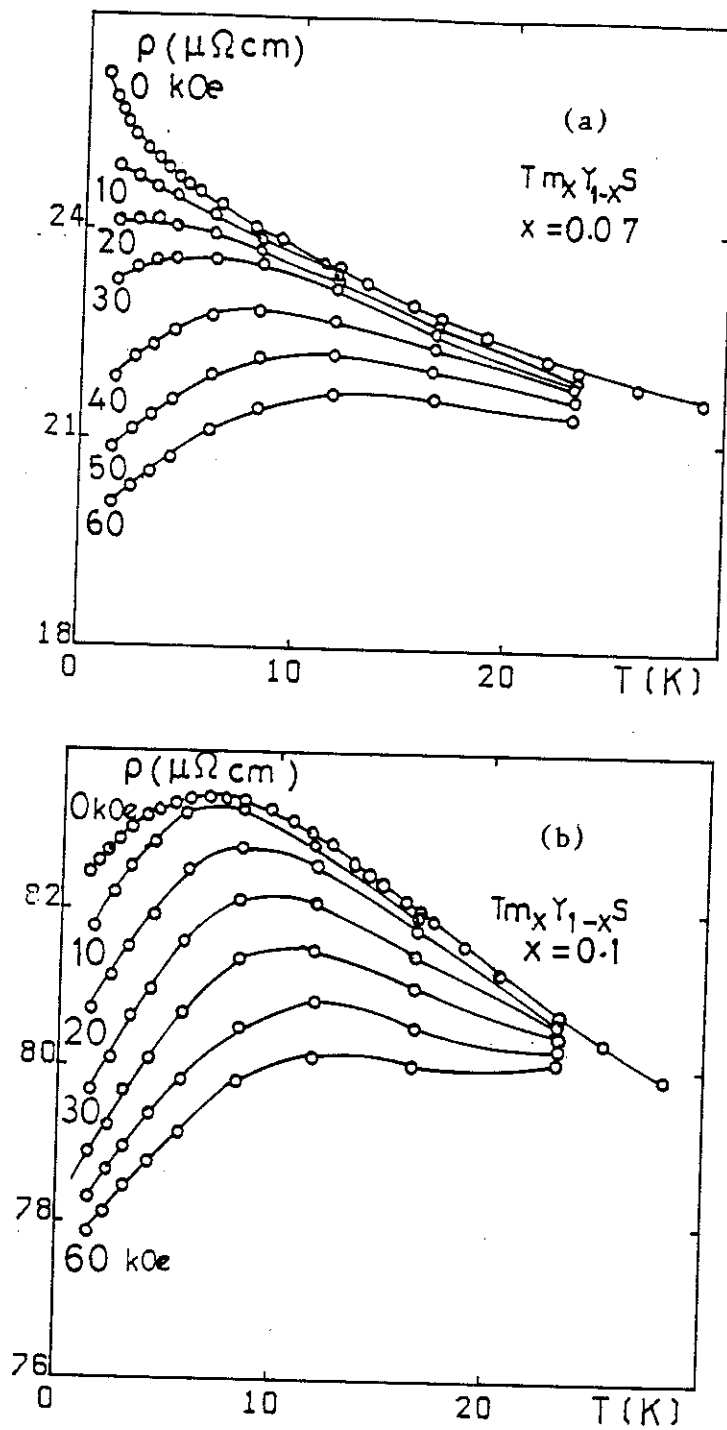


Figure V.17

Variation de la résistivité des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction du champ magnétique, à $T = 4.2 \text{ K}$

(a) $x = 0.07$

(b) $x = 0.1$

Comme nous l'avons fait précédemment pour l'alliage $\text{Tm}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Se}$ à partir des courbes de magnétorésistance, nous pouvons estimer une valeur de la température Kondo T_K en supposant que, dans l'alliage avec $x = 0.07$, le maximum de magnétorésistance apparaît à un champ $H_K = 20 \text{ kOe}$, ce qui donne $T_K = \mu_B g H_K / k_B = 1.52 \text{ K}$ de même ordre de grandeur que la température θ extrapolée de la susceptibilité en dessous de 4.2 K ($\approx 2 \text{ K}$) et deux fois plus grande que celle tirée de la résistivité ($\theta_C \approx 0.65 \text{ K}$). La formule utilisée (47) donne en réalité comme température caractéristique celle où la variation de ρ en $-\log T$ fait place à une variation en $-T^2$. Ces valeurs de T_K ne sont pas précises, mais elles donnent un ordre de grandeur de cette température pour faire une comparaison avec les systèmes $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ qui ont une température de Kondo $T_K \approx 0.2 \text{ K}$ beaucoup plus faible ($T_K \leq 0.1 - 0.2 \text{ K}$).

V.5 - EFFET HALL.

Nous avons étudié dans le chapitre précédent l'effet Hall dans les alliages $\text{Tm}_x\text{La}_{1-x}\text{Se}$ et trouvé, comme dans le système $(\text{Tm}, \text{Y})\text{Se}$, qu'il est relié directement au magnétisme des ions de thulium. Il s'agit d'un effet Hall anormal (diffusion gauche). Nous allons regarder maintenant si les mêmes effets se produisent dans les alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$.

Nous avons mesuré la résistance de Hall des deux alliages avec $x = 0.07$ et $x = 0.1$ dans la gamme de température $1.6 \text{ K} - 300 \text{ K}$. Les composés $\text{Tm}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{S}$ et YS ont été mesurés seulement à 4.2 K . Nous avons effectué ces

Figure V.18

Variation de la résistance de Hall r_H des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ en fonction du champ magnétique, à $T = 4.2$ K.

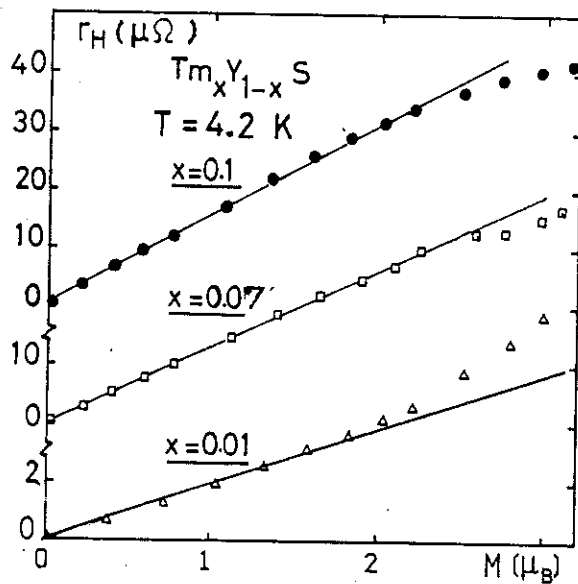
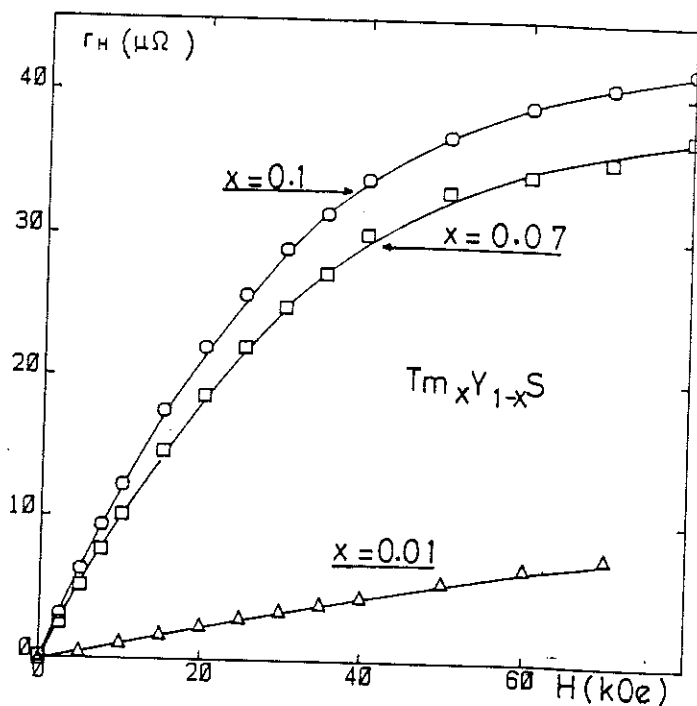


Figure V.19

Variation de la résistance de Hall r_H en fonction de l'aimantation des alliages $Tm_xY_{1-x}S$ (en coordonnées logarithmiques)

mesures seulement jusqu'à 40 K avec notre canne à température variable dans une bobine supraconductrice allant jusqu'à 80 kOe. A cause de la puissance limitée du pont de régulation, nous n'avons pas pu atteindre l'ambiante. Les mesures entre la température de l'azote et l'ambiante ont été faites dans une bobine résistive du SNCI dans un champ allant à 180 kOe.

L'incertitude sur R_H est plus grande à haute température, du fait que la résistance de Hall devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la température augmente.

Pour les deux alliages $x = 0.07$ et $x = 0.1$, la résistance de Hall r_H ne varie pas linéairement avec le champ magnétique à 4.2 K (fig. V.18) ; r_H s'écarte de la linéarité pour un champ d'autant plus faible que la température est plus basse. Ces alliages présentent donc de l'effet Hall anormal comme TmS. Pour mieux comprendre celui-ci, d'une part, nous allons regarder si la résistance r_H pourrait varier linéairement en fonction de l'aimantation comme nous l'avions constaté pour $Y_{1-x}Tm_xSe$ et $La_{1-x}Tm_xSe$; d'autre part, nous chercherons quelle est la variation de R_H en fonction de la susceptibilité.

D'après la figure V.19, qui représente la variation de r_H en fonction de l'aimantation à 4.2 K, on constate que r_H est pratiquement linéaire en fonction de M jusqu'aux environs de la valeur de l'aimantation à saturation σ_0 .

La variation en fonction de la température du coefficient de Hall R_H des alliages est représentée sur la

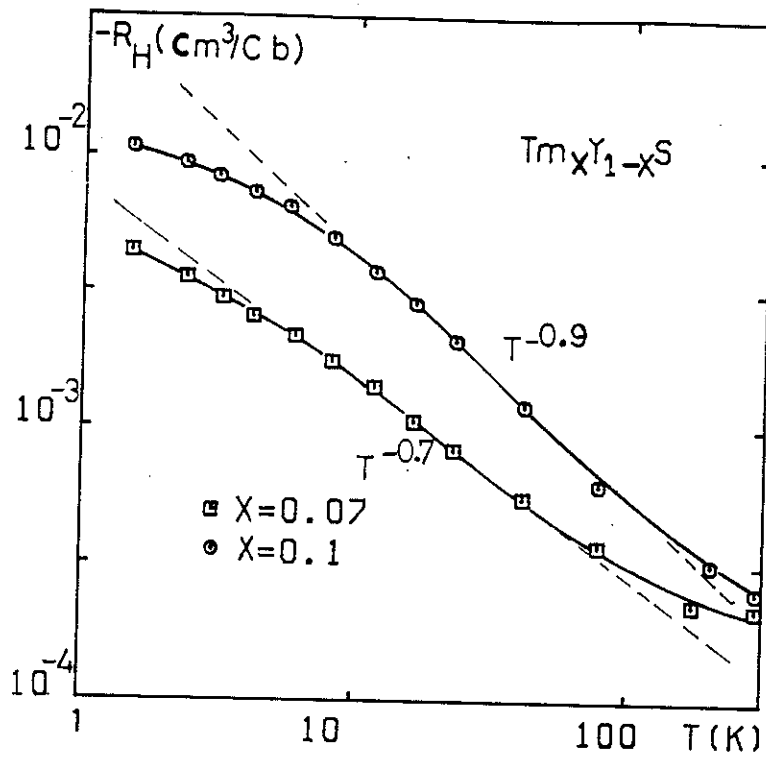


Figure V.20
Variation du coefficient de Hall des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction de la température (en coordonnées logarithmiques)

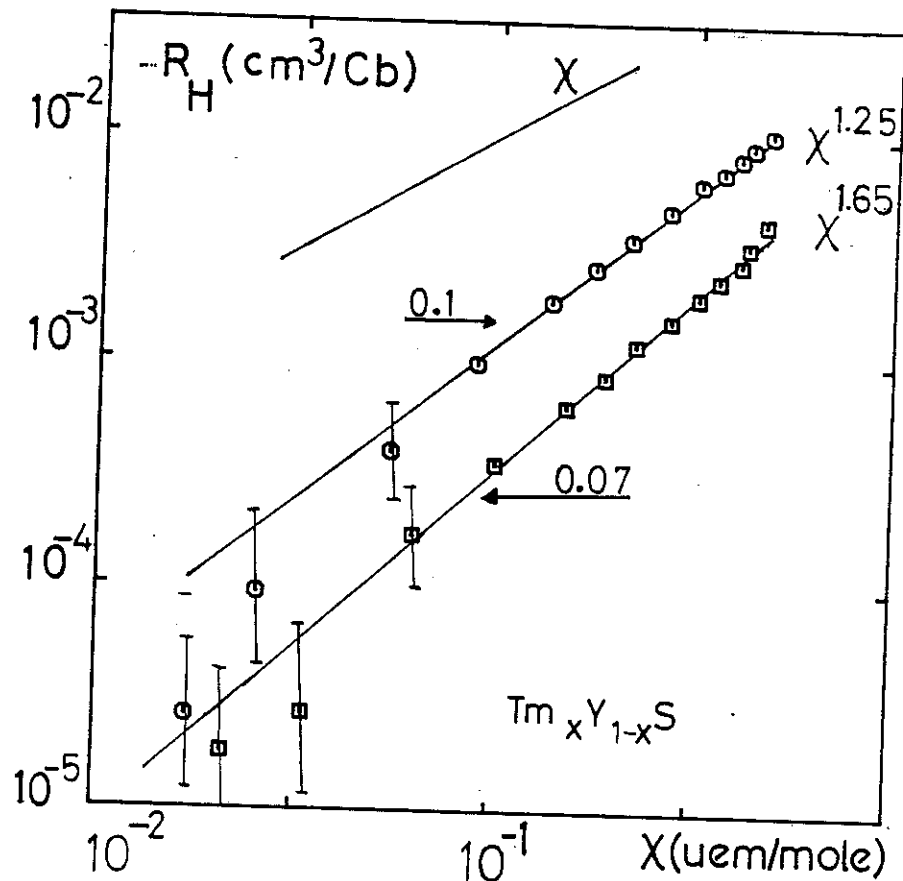


Figure V.21
Variation du coefficient de Hall des alliages $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{S}$ en fonction de la susceptibilité (en coordonnées logarithmiques)

figure V.20 en coordonnées log-log. On voit qu'elle est sensiblement linéaire à $T > 10$ K. Elle présente un changement de pente vers 10 K avec une pente plus faible. Or cette température de changement de pente est justement celle où il y a un maximum ou un coude de résistivité. Nous avons attribué cet effet dans $\rho(T)$ au champ cristallin (nous rappelons que le premier niveau de champ cristallin de TmS, tel qu'il a été déterminé aux neutrons par Lassailly et coll. (18), est situé à 27 K) ; les effets de champ cristallin peuvent donc être également la cause de changement de pente dans $R_H(T)$.

Nous allons maintenant faire une analyse des courbes $R_H^* = |R_H(\text{alliage})| - |R_H(\text{YS})|$ en fonction de la susceptibilité corrigée $\chi^* = \chi_{\text{all}} - \chi_{\text{YS}}$. Nous avons mesuré le coefficient de Hall de YS à 4.2 K et nous supposons qu'il est indépendant de la température et égal à $2.27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Cb}$, ce qui donne un nombre de porteurs $N = 2.75 \cdot 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ proche de celui trouvé théoriquement ($N = 2.8 \cdot 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$). Ceci confirme que chaque atome d'yttrium apporte un seul électron à la bande de conduction.

Nous avons reporté dans la figure V.21 le coefficient de Hall en fonction de la susceptibilité des deux échantillons avec $x = 0.07$ et $x = 0.1$.

Nous ne trouvons pas, entre 1 K et 200 K une variation en χ , mais une variation en $\chi^{1.25}$ et $\chi^{1.65}$ pour $\text{Tm}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{S}$ et $\text{Tm}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{S}$, respectivement (dans TmS, la variation est en $\chi^{1.7}$). Cet effet n'est pas encore bien expliqué. Une solution intéressante est de comparer à χ , non pas le coefficient R_H ,

mais le rapport R_H/ρ (ou, pour les alliages, $R_H/\Delta\rho$). Dans le cas de TmS, on trouve (23) que R_H/ρ est proportionnel à $\chi^{1.4}$, ce qui n'est pas encore le résultat attendu. De plus, les valeurs de R_H trouvées pour les deux alliages avec $x = 0.07$ et $x = 0.1$ ne sont pas parfaitement proportionnelles à la concentration, comme le montre le fait que leurs variations en fonction de T ou de χ ne suivent pas exactement les mêmes lois.

Par contre, les valeurs de R_H de l'alliage avec $x = 0.01$, au dessus de 10 K, extrapolées à 100 % de Tm sont en très bon accord avec celles mesurées sur TmS (23), tout comme sont en accord les pentes logarithmiques dans cette région de température. Cela confirme, s'il en était encore besoin, le fait que TmS constitue un bon exemple de réseau Kondo, dans lequel, à haute température, la diffusion des électrons par les ions Tm est incohérente.

SIXIEME CHAPITRE

CONCLUSION.

Nous avons montré que les propriétés observées précédemment dans les alliages dilués du système $(Tm, Y)Se$ se retrouvent, avec toutefois un certain nombre de différences, dans les alliages dilués du système $(Tm, La)Se$. La résistivité contient dans les deux systèmes une contribution de type Kondo, alors que dans les deux cas, le thulium est de valence intermédiaire.

Cette contribution Kondo rappelle le modèle de Cornut et Coqblin (25) d'effet Kondo en présence de champ cristallin pour des composés ou alliages de terres rares. Elle présente un maximum vers 100 K dans $(Tm, Y)Se$, vers 50 K dans $(Tm, La)Se$, puis un minimum vers 20 K dans $(Tm, Y)Se$ et vers 10 K dans $(Tm, La)Se$. Cette anomalie sépare une région haute température (où la pente logarithmique ne peut être définie avec précision en raison du manque des incertitudes sur les valeurs de ρ), d'une région basse température où la pente est différente. Le maximum, puis la décroissance de $\Delta\rho$ au dessous de celui-ci devraient correspondre, dans le modèle de Maekawa et coll. (27), à un dépeuplement d'un niveau de champ cristallin qui se situerait vers 100 à 150 K dans $(Tm, Y)Se$ et vers 80 K dans $(Tm, La)Se$. Cependant, ces structures n'ont pas réellement été mises en évidence par d'autres expériences. Elles suggèrent que, bien que se mélangeant, les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ préservent leur

caractère habituel dans les terres rares, à savoir l'existence d'un moment angulaire pouvant donner lieu à une levée de dégénérescence par le champ cristallin.

Toujours d'après ces modèles, la pente logarithmique observée à basse température est caractéristique d'un effet Kondo dans l'état fondamental de la terre rare, à condition que celui-ci soit dégénéré. On doit donc admettre que l'état fondamental du thulium dans ces systèmes n'est pas un singulet de type Van Vleck comme dans les autres terres rares à valence fluctuante. Ceci est maintenant assez bien admis, sachant que pour le thulium, les deux configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} sont magnétiques. Le groupe de Bariloche (60), a d'ailleurs effectué un certain nombre de travaux théoriques sur ce sujet. On observe ici des termes Kondo en compétition avec des termes d'échange. La grande difficulté est de connaître la dégénérescence de l'état de base, c'est-à-dire sur quelle configuration (Tm^{2+} ou Tm^{3+}) on se normalise. Des mesures de chaleur spécifique pourraient aider à éclaircir ce point.

Dans la limite des fortes dilutions en Tm, les pentes logarithmiques à basse température sont de même ordre dans les deux systèmes. Dans $(Tm, Y)Se$, la pente normalisée par la concentration décroît d'un facteur voisin de 1.5 quand x passe de 0.01 à 0.2. Dans $(Tm, La)Se$, par contre, elle décroît beaucoup plus vite (pour autant que l'on puisse en juger avec le petit nombre d'échantillons que nous avons étudiés), et est environ deux fois plus faible pour $x = 0.1$ que pour les alliages de faible concentration. Cette

variation peut être attribuée à des effets d'interaction de type RKKY entre ions Tm. Ces interactions ont été également mises en évidence dans (Tm,La)Se comme dans (Tm,Y)Se par une saturation de résistivité à basse température, et surtout par l'existence d'un pic de susceptibilité à $T_0 \approx 60$ mK dans $Tm_{0.1}La_{0.9}Se$, contre $T_0 = 0.019$ K/%Tm dans (Tm,Y)Se. La valeur de T_K doit certainement être différente dans les deux systèmes, mais elle est pratiquement impossible à chiffrer. Ces différences entre les deux systèmes semblent résulter essentiellement des différences de réseaux et des différences de valence, qui, rappelons-le, vont en sens opposé.

On notera enfin que la pente logarithmique à basse température des alliages dilués n'est en rien comparable à celle observée dans le composé TmSe ; elle est environ dix huit fois plus importante dans ce dernier.

De même, l'effet Hall anormal qui, dans les deux systèmes dilués, obéit aux lois classiques (variation thermique proportionnelle à χ) s'extrapole à 100 % de Tm à des valeurs 10 à 100 fois plus faibles que celles de TmSe. Pour interpréter les propriétés de transport de ce dernier, on devra donc passer, comme cela a déjà été souligné précédemment (35,36), par la prise en compte d'effets autres que ceux existant dans les systèmes dilués. Tous se passe comme s'il y avait dans TmSe des effets précurseurs de la transition métal-isolant qui apparaît à T_N .

L'étude des alliages (Y,Tm)S a montré un bon accord entre les propriétés de ce système et celle de TmS : même

valeur de la pente logarithmique à haute température (normalisée) et analogie des effets de champ cristallin (vers 10 K) sur la résistivité magnétique et sur la variation thermique du coefficient de Hall. Celui-ci, comme la résistivité au-dessus de 10 K, s'extrapole assez bien du cas dilué au cas concentré. Toutefois des points restent à éclaircir, en particulier le passage d'un simple changement de pente à un maximum vers 10 K dans la résistivité magnétique lorsque la concentration augmente.

La difficulté d'estimer la valeur de T_K est également assez grande pour ces systèmes. Seule une estimation du T_K de la variation logarithmique basse température des alliages les plus dilués a pu être effectuée. On notera que la susceptibilité (bien que ne présentant pas de phénomène de saturation habituel à l'effet Kondo) et la magnétorésistance s'accordent pour le situer vers 2 K alors que le fit par la formule de Loram et coll. (47) le situe plus bas.

Enfin, on a noté que R_H varie plus rapidement que χ et cela reste en partie inexpliqué. Il semble préférable de comparer la variation de R_H/ρ à χ , mais l'accord n'est pas encore parfait, en particulier pour TmS.

REFERENCES

1. E. BUCHER, K. ANDRES, F.J. DI SALVO, J.P. MAITA, A.C. GOSSARD, A.S. COOPER et G.W. HULL, Jr., Phys. Rev. B 11 (1975) 500.
2. F. HOLTZBERG, T. PENNEY et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40 (1979) C5-314.
3. E. KALDIS et B. FRITZLER, J. Phys. Coll. 41 (1980) C5-135.
4. E. KALDIS, H. SPYCHIEGER et E. JILEK, J. Magn. Magn. Mat. 47-48 (1985).
5. B.P. CLAYMAN, R.W. WARD et J.P. TIDMAN, Phys. Rev. B16 (1977) 3734.
6. H. LAUNOIS, M. RAWISO, E. HOLAND-MORITZ, R. POTT et D. WOHLLEBEN, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1271.
7. P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, J.P. KAPPLER, G. KRILL et M.F. RAVET J. Magn. Magn. Mat. 47-48 (1985) 490.
8. W.D. BREWER, G. KALKOWSKI, G. KAINDL et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. B 32 (1985) 3676.
9. M. CAMPAGNA, J.E. ROWE, S.B. CHRISTMAN et E. BUCHER, Solid State Commun. 25 (1978) 249.
10. G.K. WERTHEIM, W. EIB, E. KALDIS et M. CAMPAGNA, Phys. Rev. B 22 (1980) 6240.
11. G. KAINDL, C. LAUBSCHAT, B. REIHL, R.A. POLLAK, N. MÅRTENSSON, F. HOLTZBERG et D.E. EASTMAN, Phys. Rev. B 26 (1982) 1713.
12. O. PEÑA, Thèse de Doctorat d'Etat (1979), Université Grenoble.
13. G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, J.M. MIGNOT, O. PEÑA et R. TOURNIER dans Proceedings of the International Conference on "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena" edited by R.D. Parks, Plenum New York, (1977) p. 483.

14. G. CHOUTEAU , F. HOLTZBERG, O. PEÑA, T. PENNEY et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40 (1979) C5 - 361.
15. J. PEYRARD, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, Y. LASSAILLY, F. HOLTZBERG et C. VETTIER, J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 433.
16. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG Phys. Rev. B 31 (1985) 4313.
17. Y. LASSAILLY, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Grenoble (1985).
18. Y. LASSAILLY, C. VETTIER, F. HOLTZBERG, J. FLOUQUET, C.M.E. ZEYEN et F. LAPIERRE, Phys. Rev. B 28 (1983) 2880.
19. H. BJERRUM MØLLER, S.M. SHAPIRO et R.J. BIRGENEAU, Phys. Rev. Lett. (1977) 1021.
20. J. PEYRARD, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Grenoble (1980).
21. A. BERTON, J. CHAUSSY, B. CORNUT, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. B23, 3504 (1981).
22. H.R. OTT, K. ANDRES et E. BUCHER, A.I.P. Conf. Proc. 24 (1974) 40.
23. F. LAPIERRE, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Grenoble (1980).
24. F. HOLTZBERG, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, Y. LASSAILLY et C. VETTIER J. Appl. Phys. 57 (1985) 3152.
25. B. CORNUT et B. COQBLIN, Phys. Rev. B 5 (1972) 4541.
26. F. LAPIERRE, P. HAEN, B. COQBLIN, M. RIBAUT et F. HOLTZBERG, Physica 108 B (1981) 1351.
27. S. MAEKAWA, S. TAKAHASHI, S. KASHIBA et M. TACHIKI, J. Appl. Phys. 57 (1985) 3169.

28. P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, R. TOURNIER et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 304.
29. M. RIBAUT, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT et F. HOLTZBERG, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1295.
30. P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, T. PENNEY et R. TOURNIER, *ibid* réf. 13, p. 495.
31. P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT et R. TOURNIER, J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (1980) 989.
32. J.M. MIGNOT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Grenoble 1980.
33. A. BERGER, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, T. PENNEY, O. PENA et R. TOURNIER, J. Physique Colloq. 40 (1979) C5, 364.
34. J.L. GENICON, P. HAEN, F. HOLTZBERG, F. LAPIERRE et J.M. MIGNOT, Physica 108 B (1981) 1355.
35. P. HAEN, O. LABORDE, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT, F. HOLTZBERG et T. PENNEY dans "Valence Instabilities", Eds P. Wachter et H. Boppart (North Holland, Amsterdam 1982) p. 423.
36. P. HAEN et F. LAPIERRE, comptes rendus de la réunion de la R.C.P. 520 "Composés de terres rares et actinides à valence normale" Strasbourg, Octobre 1983.
37. R. RAMMAL et J. SOULETIE, dans CYROT, Magnetism in Metals and Alloys (North Holland, Amsterdam, 1982) p. 379.
38. Voir par exemple : C.M. HURD, The Hall Effect in Metals and Alloys (Plenum Press, New-York 1972).
39. F. HOLTZBERG, D.C. CRONMEYER et T.R. Mc GUIRE N.B.S. Publ. 364, Solid State Chem. Proc. 5th, Mat. Res. Symp. (1972).

40. L.J. Van der PAUW, Philips Res. Rep. 13 (1958) 1,
et Philips Tech. Rev. 20 (1958) 220.
41. Le lecteur intéressé trouvera davantage d'informations dans le
livre de LÖUNASMAA (1974) ou, pour les techniques développées au
laboratoire, dans la thèse de G. FROSSATI (Grenoble, 1978).
42. P. HAEN et J. TELXEIRA, Revue de Phys. Appl. 9 (1974) 879.
43. A. LANDELLI, "Rare Earth Research", édité par E.V. Kleber,
Mac Millan, N.Y. (1961) p.135.
44. P. WACHTER, dans "Valence Instabilities" ed. par P. Wachter et
H. Boppart (North Holland, Amsterdam, 1982) p. 145.
45. B. CORNUT, F. HOLTZBERG, T. PENNEY, S. VON MOLNAR, J. Magn.
Magn. Mat. 15-18 (1980) 991.
46. F. HULLIGER et G.V. HULL, Jr., Solid State Commun. 8 (1979) 1379.
47. J.W. LORAM, R.J. WHITE et A.D.C. GRASSIE, Phys. Rev. B5 (1972) 3659.
48. E. HOLLAND-MORITZ et M. PRAGER, J. Magn. Magn. Mat. 31-34(1983) 395.
49. M.T. BEAL MONOD et R.A. WEINER, Phys. Rev. 170 (1968) 552.
50. P. MONOD, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 1113.
51. W. FELSCH et K. WINZER, Solid State Commun. 13 (1973) 569.
52. K. SWAMWER et K. WINZER, Z. Phys. B25 (1976) 269.
53. M. MÅRTENSSON, B. REIHL, R.A. POLLAK, F. HOLTZBERG, G. KAINDL,
et D.E. EASTMAN, Phys. Rev. B26 (1982) 648.

54. P. HAEN, F.LAPIERRE, J.M. MIGNOT, J. FLOUQUET, F. HOLTZBERG
et T. PENNEY, J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 435.
55. C.E.T. GONCALVEZ DA SILVA, Solid State Commun. 30 (1979) 283.
56. C.D. BREDL, F. STEGLICH et K.D. SCHOTTE, Z. Phys. B29 (1978) 327.
57. J. KONDO, Solid State Phys. 23 (1969) 183.
58. R. HAUGER, E. KALDIS, G. Von SCHULTHESS, P. WACHTER et Ch. ZURCHER,
J. Magn. Magn. Mat. 3 (1976) 103.
59. F. LAPIERRE, P. HAEN, A. BRIGGS et M. SERA, "Int. Conf. on Anomalous
Rare Earth and Actinides" Grenoble, 1986.
60. A.A. AGLIA, J. MAZZAFERRO, C.A. BALSIERO et B. ALASCIO, J. Magn.
Magn. Mat. 40 (1983) 61.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USMG

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de M. *Pierre HAEN*.... Directeur de recherche

M.

M. *BLOU*.... *Hamid*..... est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du *titre de DOCTEUR*.....
.... de *3^{ème}* Cycle..., spécialité *Sciences des matériaux*.....

15 JUIL 1986.

Grenoble, le

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale



M. Tanche
M. TANCHE

BIOUD Hamid

Sujet :

Effet Kondo du thulium dilué dans LaSe et YS.

Résumé :

La thèse constitue une étude de l'effet Kondo du thulium dilué dans les matrices non magnétiques LaSe et YS, par des mesures magnétiques (susceptibilité et aimantation) et de transport (résistivité, magnétorésistance, effet Hall) entre 20 mK et la température ambiante.

Des mesures du seuil L_{III} d'absorption X ont montré précédemment que dans les systèmes dilués (La,Tm)Se et (Y,Tm)Se, le thulium est de valence intermédiaire, comme dans le composé TmSe lui-même, alors que dans le système (Y,Tm)S, les ions Tm sont presque trivalents comme dans TmS.

Les premiers chapitres de la thèse consistent en des rappels des propriétés des composés TmS et TmSe et des alliages dilués (Y,Tm)Se et en une description des appareillages expérimentaux utilisés. Les compositions des alliages étudiés sont, pour le système $Tm_xLa_{1-x}Se$: $x = 0,004, 0,03$ et $0,1$ et pour le système $Tm_xY_{1-x}S$: $x = 0,01, 0,07$ et $0,1$. Les mesures de leur paramètre de maille et de leur susceptibilité confirment, dans la limite de leur précision, l'état de valence du thulium.

L'étude de la résistivité et de la magnétorésistance des alliages dilués $Tm_xLa_{1-x}Se$ met en évidence l'existence d'un effet Kondo (caractérisé notamment par la présence d'un terme $-\log T$ dans la résistivité). La pente logarithmique normalisée est sensiblement la même pour les deux échantillons dilués (avec $x = 0,004$ et $0,03$) mais environ deux fois plus grande que celle de l'alliage avec $x = 0,1$. Une saturation de la résistivité apparaît vers 50 mK et 100 mK pour $x = 0,03$ et $0,1$ respectivement. Pour l'alliage $Tm_{0,1}La_{0,9}Se$, cette saturation est due à des interactions de type verre de spin qui se manifestent par l'apparition d'un pic de susceptibilité à 60 mK. Ces propriétés sont assez analogues à celles des alliages (Y,Tm)Se.

Pour ce qui est des alliages $Tm_xY_{1-x}S$, la résistivité montre un effet Kondo de même pente logarithmique que celle de TmS, au-dessus de 10 K. La résistivité de l'alliage $Tm_{0,1}Y_{0,9}S$ présente un maximum vers 10 K, analogue au maximum observé dans TmS et qui pourrait également être dû aux effets de champ cristallin. Dans les autres alliages avec $x = 0,01$ et $0,07$ on observe, au lieu d'un maximum, une cassure vers 10 K suivie d'une saturation à très basse température, due à l'effet Kondo lui-même et non à des interactions.

Dans les deux systèmes il existe un effet Hall anormal et le coefficient de Hall est proportionnel à la susceptibilité.

Mots clés :

Alliages de thulium - Très basses températures - Valence intermédiaire - Effet Kondo - Susceptibilité - Résistivité - Magnétorésistance - Effet Hall anormal.

