THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

François ZADWORNY

Licencié ès-sciences

PREMIÈRE THÈSE

Influence d'impuretés magnétiques sur la conduction thermique à Basses Températures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 octobre 1965, devant la Commission d'examen

MM. L. WEIL — Président

M. SOUTIF
Y. AYANT
B. DREYFUS — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Doyens Honoraires

M. FORTRAT P.

M. MORET L.

Doyen

M. WEIL L.

Professeurs Titulaires

MM.	NEEL L.	Magnétisme et physique du solide	MM.	LUTZ E.	Mathématiques
	HEILMANN R.	Chimie organique		BLAMBERT M.	Mathématiques
	KRAVTCHENKO J.	Mécanique rationnelle		BOUCHEZ R.	Physique nucléaire
	CHABAUTY C.	Calcul différentiel et intégral		LLIBOUTRY	Géophysique
	PARDE M.	Potamologie		MICHEL R.	Géologie et Minéralogie
	BENOIT J.	Radioélectricité		BONNIER E.	Electrochimie
	CHENE M.	Chimie papetière		DESSAUX G.	Physiologie animale
	BESSON J.	Electrochimie		PILLET E.	Electrotechnique
	WEIL L.	Thermodynamique		DEBELMAS J.	Géologie
	FELICI N.	Electrostatique		GERBER R.	Mathématiques
	KUNTZMANN J.	Mathématiques appliquées		PAUTHENET R.	Electrotechnique
	BARBIER R.	Géologie Appliquée		VAUQUOIS B.	Mathématiques appliquées
	SANTON L.	Mécanique des fluides		BUYLE-BODIN M.	Electronique
	OZENDA P.	Botanique		KOSZUL J.L.	Mathématiques
	FALLOT M.	Physique industrielle		SILBER R.	Mécanique des fluides
	GALVANI O.	Mathématiques		DREYFUS B.	Thermodynamique
	MOUSSA A.	Chimie Nucléaire		VAILLANT F.	Zoologie
	TRAYNARD P.	Chimie		MOUSSIEGT J.	Electronique
	SOUTIF M.	Physique		BARBIER J.C.	Physique
	CRAYA A.	Hydrodynamique		KLEIN J.	Mathématiques
	REULOS R.	Théorie des champs		BARJON R.	Physique nucléaire
	AYANT Y.	Physique approfondie		SENGEL P.	Zoologie
	GALLISSOT F.	Mathématiques appliquées		ARNAUD P.	Chimie
				BARNOUD F.	Biosynthèse de la cellulose

Professeurs sans Chaire

Mme	KOFLER L.	Botanique	MM.	GLENAT R.	Chimie
MM.	GIRAUD P.	Géologie		DUCROS P.	Minéralogie et cristallographie
	GIDON P.	Géologie et minéralogie		ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des fluides
	PERRET R.	Servomécanismes		DEGRANGE	Zoologie
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie		BARRA	Mathématiques Appliquées
	SOUTIF J.	Physique		COUMES	Electronique
M.	BRISSONNEAU P.	Physique		GAGNAIRE	Chimie Papetière
	COHEN J.	Electrotechnique		PERRIAUX	Géologie
	DEPASSEL R.	Mécanique		RASSAT	Chimie Systématique
	GASTINEL A.	Mathématiques appliquées		ROBERT	Chimie Papetière
	LACAZE A.	Thermodynamique		PEBAY-PEROULA	Physique

Professeurs Associés

M. WAGNER Botanique

M. NAPP-ZINN Klaus Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	BIAREZ	Mécanique Physique	MM.	CAUQUIS	Chimie Générale
	DODU	Mécanique des Fluides		BONNET	Physique Expérimentale
	HACQUES	Calcul Numérique	Mme	BONNIER	Chimie
	LANCIA	Physique Automatique	MM.	KAHANE	Physique Générale
Mme	KAHANE	Physique		COLOBERT	Physiologie Animale
MM.	POLOUJADOFF	Electrotechnique		PAYAN	Mathématiques
	DEPOMMIER	Physique Nucléaire		BRIERE	Physique Générale
	DEPORTES	Chimie		LAJZEROWICZ	Physique Générale
Mme	BOUCHE	Mathématiques		DESRE	Métallurgie
MM.	DOLIQUE	Electronique		BONNETAIN	Chimie Générale
	SARROT-REYNAULD	Géologie			

Maître de Conférence Associé

M RADELLI Géologie

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de la section des très basses températures du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble, sous la direction de Monsieur le Doyen WEIL, et sous la direction de Monsieur le Professeur DREYFUS.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Doyen WEIL, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a aidé dans ce travail par ses conseils éclairés, et par sa grande expérience.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur DREYFUS, qui m'a suggéré ces recherches et n'a cessé de me guider par ses conseils théoriques.

Monsieur le Professeur LACAZE, par ses critiques constructives m'a permis de mener à bien la réalisation de l'appareillage de mesure ; qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens à remercier aussi, Monsieur le Professeur SOUTIF qui a bien voulu accepter de faire partie de ce jury, et Monsieur le Professeur AYANT, pour l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée au cours de ces dernières années, par son enseignement de la physique théorique.

Je ne peux nommer ici toutes les personnes qui m'ont rendu service, mais je ne saurais oublier tous mes collègues de laboratoire qui m'ont permis par de nombreuses discussions, de réaliser ce travail. En particulier, je tiens à remercier Madame De GOER qui en complétant une partie de mes mesures m'a permis de comprendre les phénomènes étudiés.

PLAN

Pages

I - INTRODUCTION 7

II - CHAPITRE 1 - Considérations théoriques 9

A/ Rappels sur la conduction thermique à basses températures . 9
B/ Influence des impuretés magnétiques sur K 10

a) Etude de l'interaction spins-phonons 11

α) Calcul de l'hamiltonien d'interaction 11
β) Calcul des temps de relaxation 13

1. Processus direct 13
2. Processus Raman 14

b) Ordre de grandeur de l'influence des impuretés magnétiques sur K 14

α) Processus direct 14
β) Processus Raman 15
γ) Comparaison dans le cas du rubis 15

1. Structure du cristal 15
2. Conduction thermique due au système de spin ... 17
3. Diminution de K due à l'interaction spin-phonons .. 17

III - CHAPITRE 2 - Dispositif expérimental 19

A/ Principe de la méthode de mesure 19
B/ Calcul des pertes thermiques 19
C/ Thermomètre à résistance 21
D/ Description de l'installation 23
E/ Dimensionnement des échantillons 25
F/ Bobine génératrice du champ magnétique 25
G/ Précision des mesures de K 25

a) Précision d'une mesure de K 25
b) Imprécision sur ΔK 26
c) Imprécision sur T 26

Pages

IV - CHAPITRE 3 - Résultats expérimentaux 27

A/ Etude de l'alumine pure 27
B/ Etude de l'alumine contenant des impuretés magnétiques de transition 28

I - Etude de l'alumine contenant des impuretés magnétiques de transition, augmentant K sous l'effet d'un champ magnétique 28

a) Chrome 28
b) Titane 33
c) Fer 33
d) Cobalt 33

II - Etude de l'alumine contenant des impuretés magnétiques de transition, abaissant K, sous l'effet de H 33

a) Vanadium 33
b) Manganèse 33

III - Remarques 42

C/ Etude de l'Alun de Chrome et de potassium 42
D/ Etude des impuretés magnétiques de terres rares 43

a) Samarium dans CaF_2 44
b) Ytterbium dans les spinelles 44
c) Remarques 44

V - CHAPITRE 4 - Discussion des résultats expérimentaux 47

A/ Alumine pure 47
B/ Alumine contenant des impuretés magnétiques de transition . 49

a) Introduction à la discussion des résultats expérimentaux . 49
b) Rubis 53
c) Titane, cobalt et fer 58
d) Vanadium 60
e) Manganèse 62

C/ Alun de chrome et de potassium 67
D/ Echantillons contenant des impuretés magnétiques de terres rares 68

a) Introduction à la discussion des résultats expérimentaux . 68
b) Echantillon contenant du samarium et de l'Ytterbium 69

E/ Récapitulation des résultats 71

VI - CONCLUSION 77

INTRODUCTION

L'étude de la conduction thermique de cristaux dopés en est encore à un stade semi-quantitatif, par suite de la difficulté d'obtenir des échantillons de composition bien définie, et à cause du grand nombre de processus physiques intervenant.

Pour un échantillon donné, la séparation des diverses contributions à sa conductibilité thermique K, exige la connaissance de K pour l'échantillon monocristallin de même nature et de très grande pureté. Ainsi même pour un échantillon monocristallin contenant des impuretés ponctuelles, l'existence d'un terme de défauts ponctuels en $A\varpi^4$ n'est pas toujours clairement établie et des difficultés restent quant à l'ordre de grandeur. Une autre difficulté réside dans l'imprécision et la lenteur des mesures.

Nous avons voulu voir quelle pouvait être l'influence d'impuretés magnétiques sur la conduction thermique d'échantillons monocristallins. Les interactions entre un système de spins et un gaz de phonons ont été étudiées par la relaxation paramagnétique (1) et par l'absorption d'ondes ultrasonores (2). Ces interactions spins-phonons se traduisent, en ce qui concerne la conductivité thermique, par une limitation du libre parcours moyen des phonons. Par l'intermédiaire d'un champ magnétique extérieur H, nous avons le moyen d'agir sur les niveaux des spins ; donc sur la conduction thermique de monocristaux contenant des impuretés magnétiques. Déjà Rosenberg et Sujac (3) ont mesuré en champ nul, la conductivité thermique d'échantillons contenant différents types d'impuretés de métaux de transition. Plus récemment et indépendamment de notre travail, Rosenberg et Morton (4) ont étudié l'influence d'un champ magnétique sur la conduction thermique, entre 2°K et 20°K, d'un sel mixte (sulfate d'éthyle et d'holmium). Nous avons étudié la conductivité thermique de monocristaux d'alumine, contenant de faibles concentrations d'impuretés magnétiques. Nous avons porté notre choix sur l'alumine, que l'on trouve couramment dans le commerce sous forme d'échantillons monocristallins de très grande pureté. Le choix des échantillons a aussi été motivé par la connaissance de la structure interne de l'ion magnétique dans le cristal. Notre étude a ainsi essentiellement porté sur des échantillons contenant des impuretés magnétiques de la série des métaux de transition. La valeur maximum du champ magnétique disponible était de 20 000 oersteds ; ce qui correspond pour un magnéton de Bohr à une température d'agitation thermique de 1,34°K. Nous avons donc effectué la plupart de nos mesures dans le domaine de l'hélium liquide, c'est-à-dire entre 1,3°K et 4,2°K. Nos résultats, que l'on peut considérer comme préliminaires sont encourageants, mais ils ont montré les nombreuses difficultés qui sont liées à la connais-

sance de l'état de valence de l'ion magnétique, aux compensations des charges dans le cristal, aux interactions magnétiques entre les ions, et à la connaissance des concentrations réelles des impuretés magnétiques. En outre, il est possible que le terme de Klemens ne soit pas prépondérant et qu'il faille même tenir compte d'une conduction thermique par interaction directe entre les spins.

Si le but fixé n'a pas toujours pu être atteint à cause de ces complications, le présent travail a permis de cerner quelques uns des points et peut servir de base à une étude ultérieure plus complète.

CHAPITRE 1

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

A - RAPPELS SUR LA CONDUCTION THERMIQUE A BASSES TEMPERATURES -

En présence d'une perturbation du nombre de phonons N_{kp}, par rapport à la valeur de l'équilibre thermique N°_{kp}, donnée par la formule de Planck $N^{\circ}_{kp} = \dfrac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\varpi_{kp}}{k_B T}} - 1\right)}$; les phonons conduisent la chaleur :

$$Q = \sum_{k,p} N_{kp}\, \hbar\, \varpi_{kp}\, \mathrm{proj}(\nabla_k\, \varpi_{kp})$$

Si l'on suppose l'existence d'un temps de relaxation

$$\frac{\partial N_{kp}}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_{p(k)}}$$

En présence d'un gradient de température, l'équation de transport des phonons s'écrit :

$$\frac{\partial N_{kp}}{\partial t} + \vec{v}.\overrightarrow{\mathrm{grad}\ T}\ \frac{dN_{kp}}{dt} = 0$$

Si l'on pose

$$S_p(k) = \frac{(\hbar\,\varpi_{kp})^2}{k_B\, T^2} \times \frac{e^{\frac{\hbar\varpi_{kp}}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\varpi_{kp}}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

$S_p(k)$ représente la chaleur spécifique du mode (kp).

$$n = -\vec{v}.\overrightarrow{\mathrm{grad}\ T}\ \tau_p(k)\frac{S_p(k)}{\hbar\,\omega_{kp}}$$

La conductivité thermique s'écrit pour une substance cubique

$$K = \frac{1}{3}\sum_p \int d^3k\ v_p^2(k)\ \tau_p(k)\ S_p(k)$$

Dans le cas d'un modèle isotrope

$$K = \frac{V}{(2\pi)^3} \int S(k)\ \tau(k)\ v^2 \times 4\pi k^2\, dk$$

A basses températures, on peut négliger les interactions phonons-phonons. Dans les solides diélectriques, le transport de chaleur est alors gouverné par les dimensions du cristal et par les imperfections ponctuelles.

On admet l'additivité des inverses des temps de relaxation

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{L} + A\,\omega^4$$

L représente le libre parcours moyen des phonons.
L est égal au diamètre du cylindre dans le cas d'un échantillon monocristallin de forme cylindrique.

A représente le coefficient de Klemens dû aux impuretés ponctuelles du cristal.

$$A = \frac{V}{4\pi\, v^3} \sum_j f_j \left(1 - \frac{M_j}{M}\right)^2$$

$$K = \frac{k_B^4\, T^3}{2\pi^2\, v\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^4\, e^x\, dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4\, T^4\, x^4}{\hbar^4}\right)}$$

Si le libre parcours moyen des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal

$$K_{W/cm°K} = 4,134.10^{10}\ \frac{L_{(cm)}\ T^3_{(°K)}}{v^2_{(cm/s)}}$$

B - INFLUENCES DES IMPURETES MAGNETIQUES SUR LA CONDUCTION THERMIQUE D'UN ECHANTILLON DIELECTRIQUE -

L'hamiltonien du système s'écrit : (6)

$$H = H_{réseau} + H_{spins} + H_{interaction\ spins\text{-}phonons.}$$

La présence d'impuretés magnétiques peut alors se manifester sur la conduction thermique d'un échantillon, de deux manières :

- Tout d'abord par une contribution supplémentaire K_s à la conductivité thermique de l'échantillon, due au système de spins,

- et ensuite par une diminution de la conduction thermique de l'échantillon, due à l'interaction entre le système de spins et les phonons.

A basses températures, la conductivité thermique de l'échantillon s'écrira :

$$K = K_o + K_s$$

$$K_o = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v\hbar^3} \int_o^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{Ak_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4} + \frac{1}{\tau_{spins\text{-}phonons}}\right)}$$

τ spins-phonons représente le temps de relaxation des phonons pour l'interaction spins-phonons.

On peut montrer que la contribution K_s à la conductivité thermique d'un échantillon sera toujours très faible.

Nous donnons une limite supérieure de K pour le domaine des températures s'étendant de 1,2°K à 4,2°K.

$$K_{s\ W/cm°K} = 2,213.10^2 \frac{L_{(cm)}\ f(x_o)}{A_{(ergs/cm^2)}} (\Delta E_{(ergs)})^2 \quad \text{où} \quad f(x_o) = \frac{x_o^2\ e^{x_o}}{(e^{x_o} - 1)^2}$$

a) **Etude de l'interaction spins-phonons.**

α) Calcul de l'hamiltonien d'interaction.

Pour les ions magnétiques, les niveaux électroniques seront donnés par l'hamiltonien :

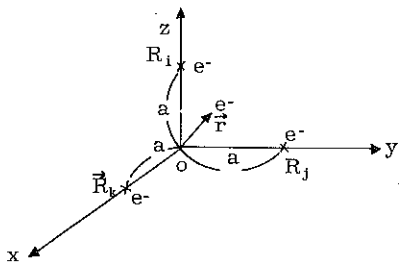
$$H = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m_i} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i\neq j}{}' \frac{e^2}{r_{ij}} + V_o + \lambda \vec{L}\vec{S} + \mu_B \vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

Les deux premiers termes représentent l'énergie de l'ion libre.
V_o représente l'énergie due au champ cristallin.
$\lambda \vec{L}\vec{S}$ représente l'énergie de couplage spin-orbite.

Le dernier terme représente l'énergie Zeeman de l'ion soumis à un champ magnétique extérieur H.

Ces différents termes sont internes à l'ion ; c'est par l'intermédiaire de V_o que nous avons un couplage possible avec les phonons.

Nous allons essayer d'expliciter ce terme dans un cas particulier ; celui d'un voisinage octaédrique. Supposons donc que le potentiel cristallin soit crée par six charges (−e) placées aux sommets de l'octaèdre ($x = \pm a$, $y = \pm a$, $z = \pm a$). Le potentiel cristallin qui agit sur l'électron placé en $\vec{r}$ s'écrit :



$$V_o = e^2 \sum_{i=1}^{6} \frac{1}{|\overrightarrow{R_i} - \vec{r}|}$$

où $\overrightarrow{R_i}$ caractérise les charges agissantes.

En réalité, par suite de la modulation $\overrightarrow{\delta R_i^o}$ des atomes du réseau, l'octaèdre est déformé.

$$\overrightarrow{R_i} = \overrightarrow{R_i^o} + \overrightarrow{\delta R_i} \quad \text{où} \quad \overrightarrow{\delta R_i} = \overrightarrow{\delta R_i^o} - \overrightarrow{\delta R_o}$$

$$V_o = e^2 \sum_i \frac{1}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|} - e^2 \sum_i \frac{(\overrightarrow{R_i^o} - r)\,\overrightarrow{\delta R_i}}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|^3} + \frac{e^2}{2} \sum_i \frac{1}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|^5} \{3\,[\overrightarrow{\delta R_i}\,(\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r})]^2 - \delta R_i^2\,(\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r})^2\} + o(\delta R_i^3)$$

Posons :

$$V_o = V_o' + V_1 + V_2 + o(\delta R_i^3)$$

Le premier terme s'écrit :

$$V_o' = e^2 \sum_i \frac{1}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|} = e^2 \sum_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R_i^{o\,k+1}} P_k(\cos \gamma_i)$$

$$V_o' = 6\,\frac{e^2}{a} + \frac{35}{4}\,\frac{e^2}{a^5}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\,r^4\right) + \cdots$$

Ce terme représente le potentiel cristallin indépendant du temps dont on a déjà tenu compte pour le calcul des niveaux électroniques de l'ion magnétique.

Le deuxième terme s'écrit :

$$V_1 = - e^2 \sum_i \frac{(\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r})\,\overrightarrow{\delta R_i}}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|^3}$$

Ce deuxième terme V_1 couple le système de spins aux phonons. Il ne fait intervenir qu'un seul phonon. Ce terme représente l'hamiltonien du processus direct d'interaction spins-phonons. Le théorème de Wigner-Eckart permet d'écrire dans le cas d'un ion de la série des métaux de transition :

$$V_1 = \frac{6ie^2\,\alpha\,r^2}{a^3\,v} \sqrt{\frac{\hbar}{2M}}\, P_\mu^{2L}(M_L) \sum_{k,p} \omega_{kp}^{\frac{1}{2}}\, e^{i\vec{k}\vec{R_o}}\, (a_{kp} + a_{-kp}^*)$$

Dans cette expression $P_\mu^{2L}(M_L)$ représente le polynôme de spin du groupe du fer ; α tient compte des divers coefficients de sécularisation.

Le troisième terme du développement du potentiel cristallin s'écrit :

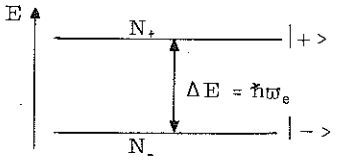
$$V_2 = \frac{e^2}{2} \sum_i \frac{1}{|\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r}|^5} \{3\,[\overrightarrow{\delta R_i}\,(\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r})]^2 - \delta R_i^2\,(\overrightarrow{R_i^o} - \vec{r})^2\}$$

Ce troisième terme V_2 couple le système de spins aux phonons. Il fait intervenir deux phonons. Ce terme représente l'hamiltonien d'interaction spins-phonons du processus Raman à deux phonons. Nous l'écrirons dans le cas d'un ion de la série des métaux de transition :

$$V_2 = -\frac{9e^2\hbar\beta r^2}{2a^3 Mv^2} P_\mu^{2L}(M_L) \sum_{\substack{k,p \\ k',p'}} (\omega_{kp}\ \omega_{k'p'})^{\frac{1}{2}}\ e^{i(\vec{k}+\vec{k'})\vec{R}_o} (a_{kp} + a^*_{-kp})\ (a_{k'p'} + a^*_{-k'p'})$$

β) Calcul du temps de relaxation des phonons pour l'interaction spins-phonons.

Nous allons expliciter le terme τ spins-phonons dans le cas d'un modèle particulièrement simplifié. Nous supposerons que les impuretés magnétiques ne possèdent que deux niveaux électroniques désignés par $|+>$ et $|->$. Nous appellerons N_+ et N_- les populations de ces deux niveaux. La séparation en énergie de ces deux niveaux sera désignée par $\Delta E = \hbar\omega_e$. En réalité, les deux niveaux électroniques $|+>$ et $|->$ sont caractérisés par les nombres quantiques M_L et M_s pour les métaux de transition et par les nombres quantiques M_J pour les métaux de terres rares. L'interaction spins-phonons n'opère entre les deux niveaux électroniques $|+>$ et $|->$ que si les règles de sélection suivantes sont satisfaites : pour les métaux de transition $\Delta M_L = 0, \pm 2$ et $\Delta M_s = 0$ et pour les métaux de terres rares $\Delta M_J = 0, \pm 2$.



1. *Cas du processus direct.*

Nous avons obtenu l'expression de l'hamiltonien V_1 du processus direct. La probabilité de transition par unité de temps pour que l'ion magnétique passe d'un effet initial $|i>$ à un état final $|f>$ en excitant un quantum de vibration s'écrit :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |<f|V_1|i>|^2\ \delta(\omega_f - \omega_i)$$

L'équation de diffusion des phonons s'écrit :

$$\vec{v}.\overrightarrow{\nabla.T}\ \frac{\partial N^\circ}{\partial T} = \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_c = -\frac{(N - N^\circ)}{\tau}$$

Nous pouvons définir un temps de relaxation τ_D pour le processus direct d'interaction spins-phonons.

$$-\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_c = \frac{36\pi e^4\ \alpha^2\ r^4}{\hbar\ a^6\ v^2\ M} |P_\mu^{2L}(M_L)|^2\ \omega_{kp}\ e^{2i\vec{k}\vec{R}_o}\ \delta(\omega_f - \omega_i)\ [N_{kp}\ N_- - N_+(N_{kp} + 1)]$$

à l'équilibre thermique :

$$N^\circ N^\circ_- = N^\circ_+(N^\circ + 1) \qquad N^\circ_- + N^\circ_+ = N \qquad \frac{N^\circ_+}{N^\circ_-} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$\frac{N^\circ - N}{\tau_D} = \frac{36\pi e^4\ \alpha^2\ r^4}{\hbar\ a^6\ v^2\ M} |P_\mu^{2L}(M_L)|^2\ \omega_k\ \delta(\omega_k - \omega_e)\ (N^\circ - N)\ (N^\circ_- - N^\circ_+)$$

$$\boxed{\frac{1}{\tau_D} = \frac{36\pi e^4\ \alpha^2\ r^4}{M\ \hbar^2\ a^6\ v^2} N\ |P_\mu^{2L}(M_L)|^2\ \omega_e\ \mathrm{th}\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)\ \delta E}$$

δE représente la largeur de la raie électronique.

2. *Cas du processus Raman (10).*

L'hamiltonien du processus Raman à deux phonons, peut s'écrire :

$$V_2 = -\frac{9e^2\hbar\beta r^2}{2a^3\,M v^2}\,P_\mu^{2L}(M_L)\sum_{k,k'}(\omega_k\,\omega_{k'})^{\frac{1}{2}}\,e^{i(\vec{k}+\vec{k'})\vec{R_0}}\,[a_k\,a_{k'} + a_k\,a^*_{-k'} + a^*_{-k}\,a_{k'} + a^*_{-k}\,a^*_{-k'}]$$

Il convient d'ajouter à ce terme le développement au second ordre du calcul des perturbations du terme V_1 ; c'est-à-dire :

$$V_2' = -\frac{18e^4\,\hbar\,\alpha^2 r^4\;P_{\mu'}^{2L}(M_L')\;P_{\mu''}^{2L}(M_{L'}'')}{Ma^6\,v^2\qquad(E^e - E^o)}\sum_{k,k'}(\omega_k\;\omega_{k'})^{\frac{1}{2}}\,e^{i(\vec{k}+\vec{k'})\vec{R_0}}\,(a_k + a^*_{-k})\,(a_{k'} + a^*_{-k'})$$

E^e est relatif aux niveaux excités de l'ion paramagnétique.

L'hypothèse de l'additivité des inverses des temps de relaxation des phonons permet de définir le temps de relaxation des phonons pour le processus Raman d'interaction spins-phonons.

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{81e^4\,NV\,\delta E\,\omega_1}{4\pi M^2 a^6 v^7 k_B T}\left[\beta\;P_\mu^{2L}(M_L)r^2 + \frac{4\alpha^2 e^2 r^4}{a^3}\,\frac{P_{\mu'}^{2L}(M_L')\;P_{\mu''}^{2L}(M_L'')}{E^e - E^o}\right]^2 \times$$

$$\left\{(\omega_1+\omega_e)^3\left[1 + \text{th}\,\frac{\Delta E}{2k_B T}\left(\frac{1}{e^{-\frac{\hbar(\omega_1+\omega_e)}{k_B T}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\hbar(\omega_1+\omega_e)}{k_B T}} - 1}\right)\right]\right.$$

$$\left. + (\omega_1-\omega_e)^3\left[1 + \text{th}\,\frac{\Delta E}{2k_B T}\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar(\omega_1-\omega_e)}{k_B T}} - 1} - \frac{1}{e^{-\frac{\hbar(\omega_1-\omega_e)}{k_B T}} - 1}\right)\right]\right\}$$

b) **Ordre de grandeur de l'influence des impuretés magnétiques sur la conduction thermique dans le cas du Rubis.**

Nous allons exprimer la diminution de la conductivité thermique d'un cristal due à l'interaction spins-phonons. Nous supposerons que le libre parcours moyen des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons.

Dans le cas où τ spins-phonons $\gg \frac{L}{v}$ nous pouvons écrire :

$$\Delta K = -\frac{k_B^4 T^3 L^2}{2\pi^2 v\hbar^3 v^2}\int_0^\infty \frac{1}{\tau_{\text{spins-phonons}}} \times \frac{x^4 e^x\,dx}{(e^x-1)^2}$$

α) Processus direct d'interaction spins-phonons.

La diminution de conductivité thermique s'écrit :

$$\Delta K_D = -\frac{18k_B^3 T^2 L^2 e^4 \alpha^2 r^4}{\pi M v^5 \hbar^4 a^6}\,|P_\mu^{2L}(M_L)|^2\,N\,\text{th}\,\frac{x}{2}\,\frac{x^5 e^x}{(e^x-1)^2}\,\delta E$$

où

$$x = \frac{\hbar\omega_e}{k_B T}$$

La variation de ΔK_D èn fonction de la température à champ magnétique constant s'écrit :

$$\Delta K_D = - \frac{C^{te}\, x^3\, e^x}{(e^x - 1)^2} \text{th} \frac{x}{2}$$

Nous avons tracé sur la figure 1 la variation de

$$f_1(x) = \frac{x^3\, e^x}{(e^x - 1)^2} \text{th} \left(\frac{x}{2}\right) \text{ en fonction de } x.$$

Le processus direct d'interaction spins-phonons donne lieu à une diminution de conductivité thermique qui passe par un maximum pour :

$$x_M = \frac{\hbar \omega_e}{k_B T} = 2,98$$

$$\Delta K_{D\ W/cm°K} = - \frac{6,503.10^{16}\ T^2_{(°K)}\ L^2_{(cm)}\ \alpha^2\ r^4_{(cm)}\ \left|P^{2L}_{\mu}(M_L)\right|^2}{M_{(gr)}\ v^5_{(cm/s)}\ a^5_{(cm)}} N f'_1(x)\ \delta E_{(ergs)}$$

où

$$f'_1(x) = \frac{x^5\, e^x}{(e^x - 1)^2} \text{th} \frac{x}{2}$$

β) Processus Raman d'interaction spins-phonons.

La variation de la diminution ΔK_R en fonction de la température à champ magnétique constant s'écrit

$$\Delta K_{R\ W/cm°K} = - 1,148.10^{33} \frac{L^2_{(cm)}\ NV_{(cm^3)}\ \delta E_{(ergs)}\ T^6_{(°K)}}{v^{10}_{(cm)}\ M^2_{(gr)}\ a^6_{(cm)}} f_2(x_0) \times$$

$$\left[\beta r^2\, P^{2L}_{\mu}(M_L) + \frac{4\alpha^2\, e^2\, r^4}{a^3} \frac{P^{2L}_{\mu'}(M'_L)\ P^{2L}_{\mu''}(M''_L)}{E^e - E^o} \right]$$

Nous avons tracé sur la figure 2 la variation de la fonction $f_2(x_0)$ en fonction de x_0.

γ) Comparaison de l'ordre de grandeur des divers processus dans le cas du Rubis.

1. *Structure du cristal.*

La symétrie du cristal est rhomboédrique ($R\bar{3}D_{5i}$). La cellule comprend 2 molécules d'Al_2O_3 (11). La maille est de 5,1272 Å. Les ions d'Al^{3+} peuvent être substitués par des ions Cr^{3+}. Leurs premiers voisins sont six ions d'O^{2-}, lesquels forment un octaèdre distordu. La température de Debye est de 980°K. La vitesse moyenne des ondes sonores est de $7,6.10^5$. cm/sec. La masse spécifique est de 4 gr/cm³.

Dans le cas d'un rubis de concentration 0,01 % de Cr_2O_3/Al_2O_3 en poids, nous avons une largeur de raie $\delta\nu$ = 50 M c/sec pour la fréquence de résonance $\nu_0 = 9,2.10^9$ c/sec observée à la température de 4,2°K (12).

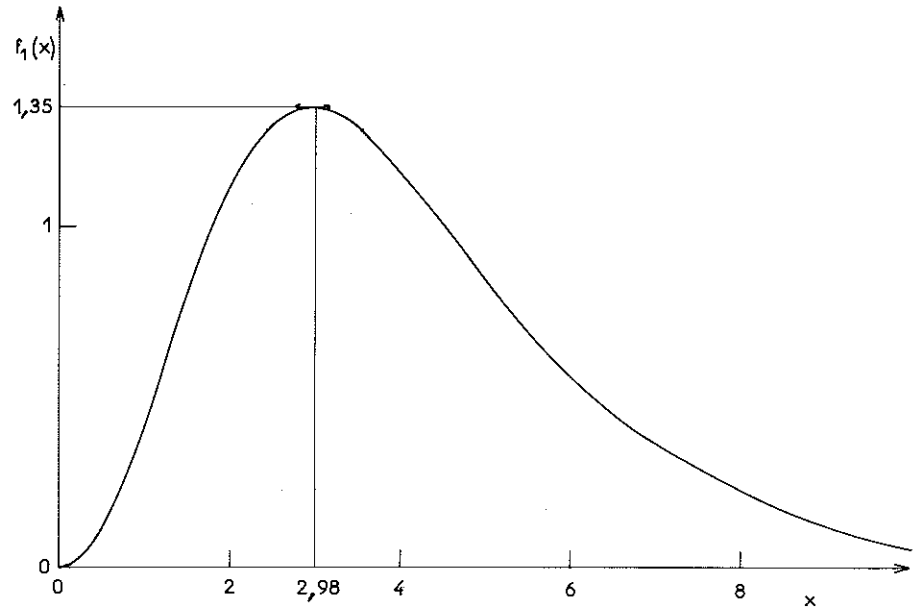


Figure 1 - Interaction directe spins-phonons.

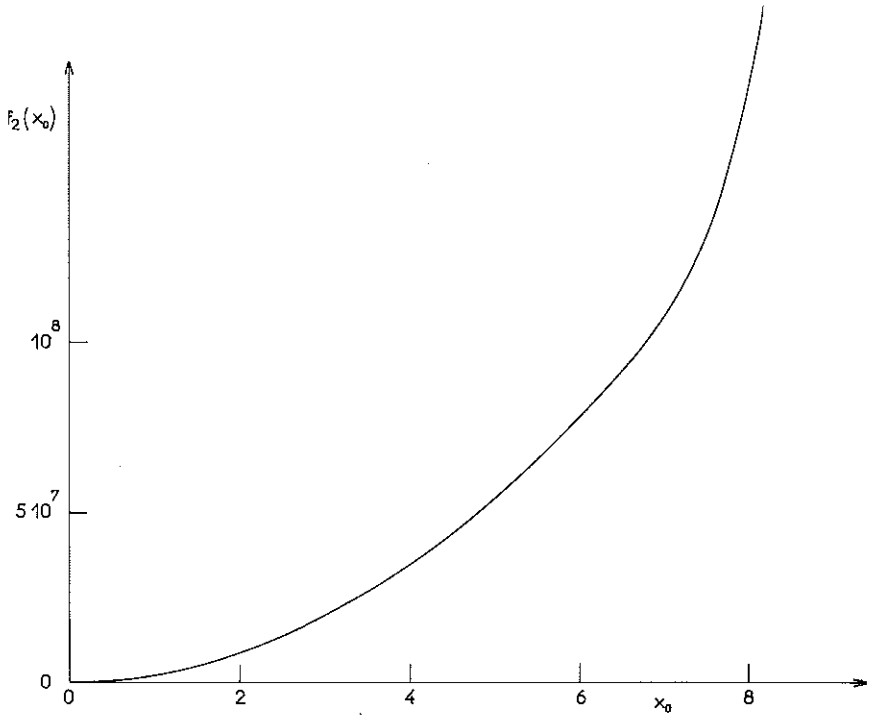


Figure 2 - Interaction Raman spins-phonons.

2. *Conduction thermique due au système de spins.*

Pour un échantillon de concentration 0,01 % de chrome, il ne semble pas qu'il faille tenir compte de l'interaction d'échange. Par contre, pour un échantillon de concentration supérieure à 0,5 %, l'interaction d'échange peut donner lieu à une conduction thermique supplémentaire par suite de la valeur élevée des intégrales d'échange. Dans le cas d'une paire d'ions chrome couplés ferromagnétiquement $J = 32\ cm^{-1}$ (13). Nous pouvons calculer une limite supérieure de K_s dans le cas d'un échantillon à 0,01 % de chrome.

$$K_{s\ W/cm°K} = 1,286.10^{42}\ \frac{L_{(cm)}\ a_{(cm)}}{g^2\ S}\ f(x_o)\ (\delta E_{(ergs)})^2$$

où

$$f(x_o) = \frac{x_o^2\ e^{x_o}}{(e^{x_o} - 1)^2} \qquad \text{et} \qquad x_o = \frac{g\mu_B H + \frac{6g^2\ \mu_B^2\ S}{a^3}}{k_B T}$$

Dans un champ magnétique de 17500 oersteds et à 4,2°K.

$$x_o = 0,59 \qquad K_s = 1,27.10^{-10}\ W/cm°K.$$

Dans le cas d'un échantillon plus concentré, la concentration en paire d'ions couplés ferromagnétiquement est faible. La contribution K_s à la conductivité thermique sera toujours négligeable.

3. *Diminution de conductivité thermique due à l'interaction spins-phonons.*

Le rubis présente un splitting initial des niveaux électroniques à champ nul. Celui-ci est de $0,38\ cm^{-1}$ (14). Pour un échantillon à 0,01 % de chrome, en champ nul et à une température de 4,2°K,

$$\Delta K_D = -8,1.10^{-5}\ \alpha^2\ W/cm°K$$

$$\Delta K_R = -5,4.10^{-8}\ \beta^2\ W/cm°K$$

Pour ce même échantillon considéré à la même température en présence d'un champ magnétique de 17500 oersteds,

$$\Delta K_D = -13,7.10^{-2}\ \alpha'^2\ W/cm°K$$

$$\Delta K_R = -3.10^{-7}\ \beta'^2\ W/cm°K$$

Les coefficients α et β ainsi que α' et β' doivent être deux à deux du même ordre de grandeur.

Le splitting initial des niveaux électroniques permet de prévoir la possibilité d'une augmentation de conduction thermique sous l'effet d'un champ magnétique.

Dans le cas général nous pouvons écrire pour un échantillon d'alumine contenant des impuretés magnétiques :

$$\frac{\Delta K_D}{\Delta K_R} = \frac{2,3.10^{12}}{T^4}\ \frac{f_1'(x)}{f_2(x)}\ \frac{\alpha^2}{\beta^2}$$

Au voisinage du maximum de la courbe $f_1(x)$,

$$\frac{\Delta K_D}{\Delta K_R} = \frac{1,1.10^6}{T_M^4} \frac{\alpha^2}{\beta^2}$$

Dans le domaine de température étudié, le processus direct d'interaction spins-phonons sera prédominant.

CHAPITRE 2

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

A - PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE -

La méthode de mesure de K(T) est classique (figure 3). On mesure une fois le régime permanent établi, le flux de chaleur Q qui traverse l'échantillon cylindrique étudié, ainsi que le gradient de température qui apparaît entre les deux colliers fixés sur le cylindre. Si les deux colliers de prise de température distants de Δx sont à des températures respectives T_1 et T_2, nous pouvons écrire en première approximation :

$$K(T_o) \# \bar{K}\left(T_o = \frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{Q}{\left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta x}\right)}$$

Le flux de chaleur est fourni par la puissance Joule dissipée dans une résistance électrique de chauffage de 750 Ω fixée à l'une des extrémités de l'échantillon. L'autre extrémité du cylindre est solidaire de la masse thermique qui se trouve en contact avec le bain cryogénique.

Nous avons fixé une résistance d'appoint entre l'échantillon et la masse thermique afin de faire varier la température T_o en maintenant l'écart admissible $T_1 - T_2$.

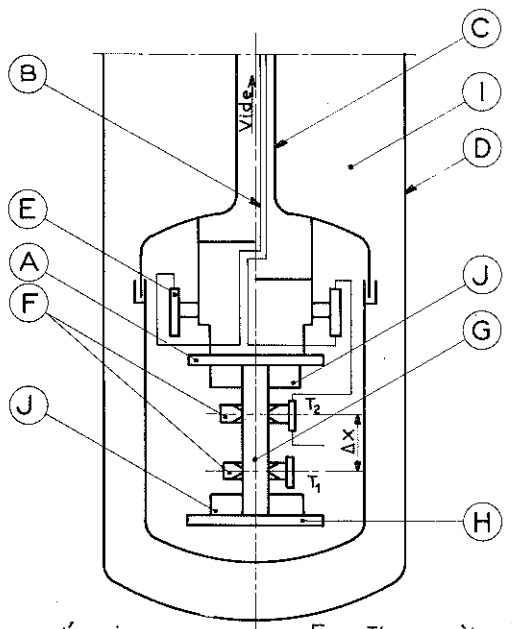
Cet écart doit être limité à $T_1 - T_2 < 0,08°K$ à $1,3°K$

et à $T_1 - T_2 < 0,26°K$ à $4,2°K$.

B - CALCUL DES PERTES THERMIQUES -

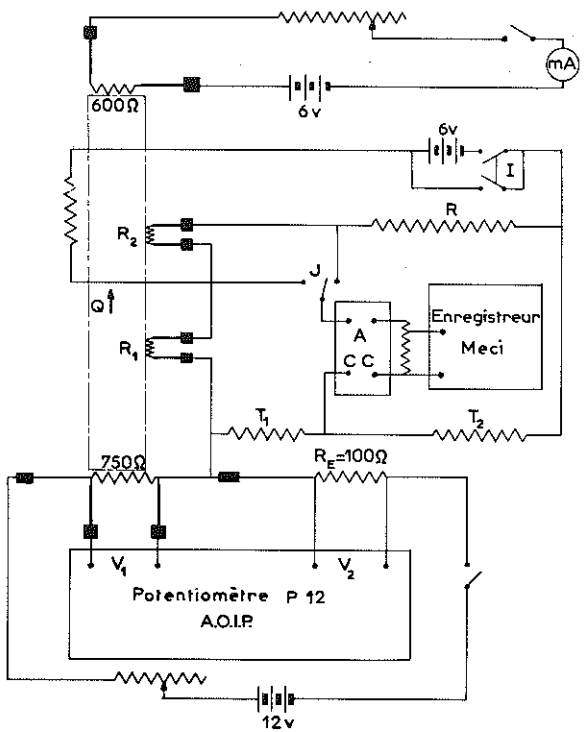
La mesure de K sera correcte, si tout le flux de chaleur Q traverse l'échantillon. Il faut pour celà que les pertes thermiques soient négligeables par rapport à la valeur Q. Les circuits de mesure sont représentés figure 4.

La contribution la plus importante aux pertes thermiques provient de la perte par conduction dans les fils d'amenée du courant électrique de chauffage. Celle-ci est faible par rapport aux puissances de chauffage utilisées pour nos mesures qui sont de l'ordre de 10^{-4} watt à $1,3°K$ et de 3.10^{-2} watt à $4,2°K$.



A Résistance d'appoint
B Fils électriques
C Groupe de mesure
D Cryostat
E Masse thermique
F Thermomètre à résistance (47Ω à l'ambiante)
G Echantillon
H Résistance de chauffage
I Bain cryogénique
J Colliers de serrage

Figure 3 - Schéma de principe de l'appareillage.



masse thermique
fil de cuivre 5/100
fil de constantant

Figure 4 - Circuits électriques.

La résistance de chauffage est alimentée par un accumulateur de 12 volts débitant en série dans une résistance étalon R_E de 100 Ω et dans une résistance variable constituée par des boîtes de résistances AOIP.

Un potentiomètre mesure les tensions développées aux bornes de la résistance étalon et aux bornes de la résistance de chauffage.

C - THERMOMETRE A RESISTANCE -

Les températures T_1 et T_2 sont repérées par des résistances de carbone étalonnées pour chaque échantillon, en fonction de la pression d'hélium mesurée à l'aide d'un bulbe en contact avec le groupe de mesure. Ces résistances sont soudées sur deux colliers de mesure en cuivre, à fentes radiales, fixés par serrage sur l'échantillon. La largeur de la surface de contact de l'échantillon avec les colliers est de 0,5 mm. La résistance électrique R des thermomètres est de 47 Ω à l'ambiante.

Nous avons représenté sur la figure 5 la variation de la résistance électrique R d'un thermomètre, en fonction de $\frac{1}{T}$ dans un diagramme semi-logarithmique. La courbe obtenue est sensiblement linéaire ; ce qui conduit à adopter pour les résistances de carbone utilisées, la loi de variation :

$$\frac{1}{T_f} = a \operatorname{Log} R + b + C(R)$$

où C(R) est un terme correctif.

Nous avons utilisé la loi suivante :

$$\frac{1}{T_f} = a \operatorname{Log} R + b + \frac{c}{\operatorname{Log} R} + \frac{d}{(\operatorname{Log} R)^2} + \frac{e}{(\operatorname{Log} R)^3}$$

Les points d'étalonnage sont choisis régulièrement espacés sur la courbe $R\left(\frac{1}{T}\right)$. Nous nous sommes limités à 5 termes, par suite de la capacité restreinte de notre machine à calculer. La série en Log. (R) obtenue est de signes alternés. L'écart en température à la loi théorique adoptée, est inférieur à 10^{-2} °K dans le domaine des températures de 1,2°K à 4,2°K.

La circuit électrique de repérage en température consiste en un pont de Wheatstone alimenté par un accumulateur de 6 volts. Un contacteur T permet de court-circuiter la tension aux bornes du pont afin de tenir compte des f. e. m. de contact et de température qui se développent dans le circuit. Un commutateur J permet la mesure simultanée de $R_1 + R_2$ et de $R_1 - R_2$, en adoptant des résistances T_1 et T_2 égales. Le dispositif de repérage du zéro du pont consiste en un enregistreur Méci attaqué par un amplificateur à courant continu. La sensibilité du montage permet la mesure d'une résistance avec une précision de 10^{-4}. La dérive de l'appareillage est négligeable. Le bruit de fond est de l'ordre de 0,1 µV. L'étalonnage des résistances se fait une fois les mesures de K effectuées, en remplissant le groupe de mesure de gaz d'hélium sous une pression de 10^{-3} mm de mercure à 4,2°K.

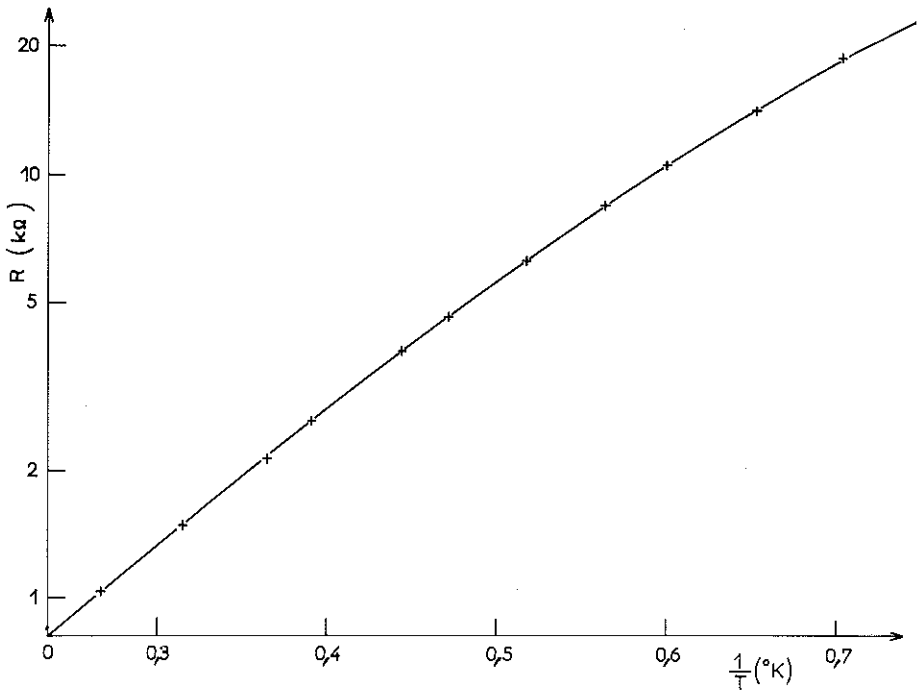
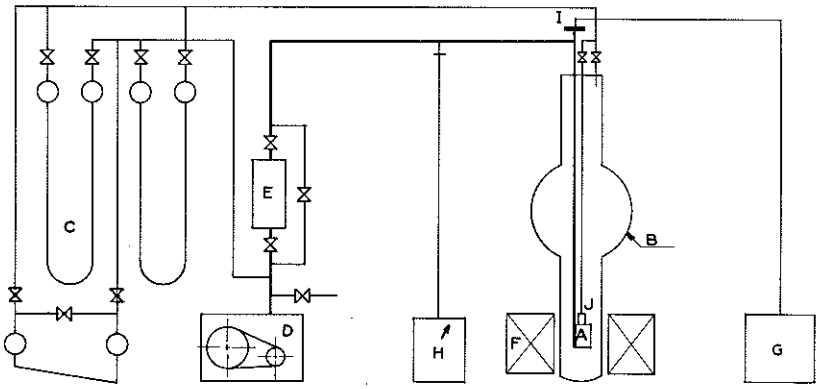


Figure 5 - Variation des thermomètres à résistance.



A Groupe de mesure
B Cryostat
C Manomètres mesurant la pression du liquide cryogénique
D Pompe à vide primaire
E Pompe secondaire à huile
F Bobine sans fer créant le champ magnétique
G Appareillage de mesure
H Jauge à vide
I Sortie étanche des fils électriques
J Bulbe

Figure 6 - Schéma d'installation.

D - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION -

La disposition générale de l'installation de mesure est donnée sur la figure 6. Le cryostat consiste en un vase Dewar métallique à 4 enceintes (TBT). Sa contenance est de 2 litres de liquide cryogénique. Ses pertes sont de l'ordre de 0,1 watt, ce qui permet des mesures continues d'une durée de 20 heures pour chaque remplissage.

Les dimensions du groupe de mesure ont été choisies, compte tenu des dimensions du cryostat ; elles sont limitées par le diamètre intérieur de la bobine génératrice du champ magnétique. La constante de temps de mise en température du groupe de mesure est donnée par :

$$\tau = \frac{4L^2 \rho C}{K\pi^2}$$

K représente la conductivité thermique,
C la chaleur spécifique,
L la longueur que traverse le flux thermique, avant d'arriver à la masse thermique,
ρ la masse volumique.

Nous avons intérêt pour diminuer la valeur de τ à utiliser une cellule de mesure de petite longueur en accord avec le dimensionnement des échantillons utilisés. La constante de temps de mise en température dans le domaine de 1,2°K à 4,2°K est de l'ordre d'une dizaine de minutes.

E - DIMENSIONNEMENT DES ECHANTILLONS -

Les échantillons étudiés sont des cylindres monocristallins.

Les dimensions de ces cylindres sont de plusieurs types :

Diamètre 8 mm, longueur 40 mm.
Diamètre 8 mm, longueur 28 mm.
Diamètre 6,3 mm, longueur 30 mm.

Le flux de chaleur est amené par un collier de serrage de hauteur 5 mm. La répartition des températures sur la surface latérale de l'échantillon due à l'écoulement du flux de chaleur Q, est donnée par (18)

$$T = \frac{8QL}{K\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \frac{I_o\left[(2n+1)\frac{\pi a}{2L}\right]}{I_1\left[(2n+1)\frac{\pi a}{2L}\right]} \sin\left[(2n+1)\frac{\pi b}{2L}\right] \sin\left[(2n+1)\frac{\pi z}{2L}\right]$$

Dans cette formule 2L représente la longueur de l'échantillon, 2a son diamètre et b la hauteur du collier de serrage. z représente la distance du point considéré, au plan médian de l'échantillon.

Pour les trois dimensionnements utilisés nous avons tracé les courbes donnant la valeur $\frac{T K \pi^2}{8QL}$ en fonction de $\frac{z}{L}$ (figure 7). Si l'écoulement de chaleur était linéaire, la température de l'échantillon à la côte z serait égale à :

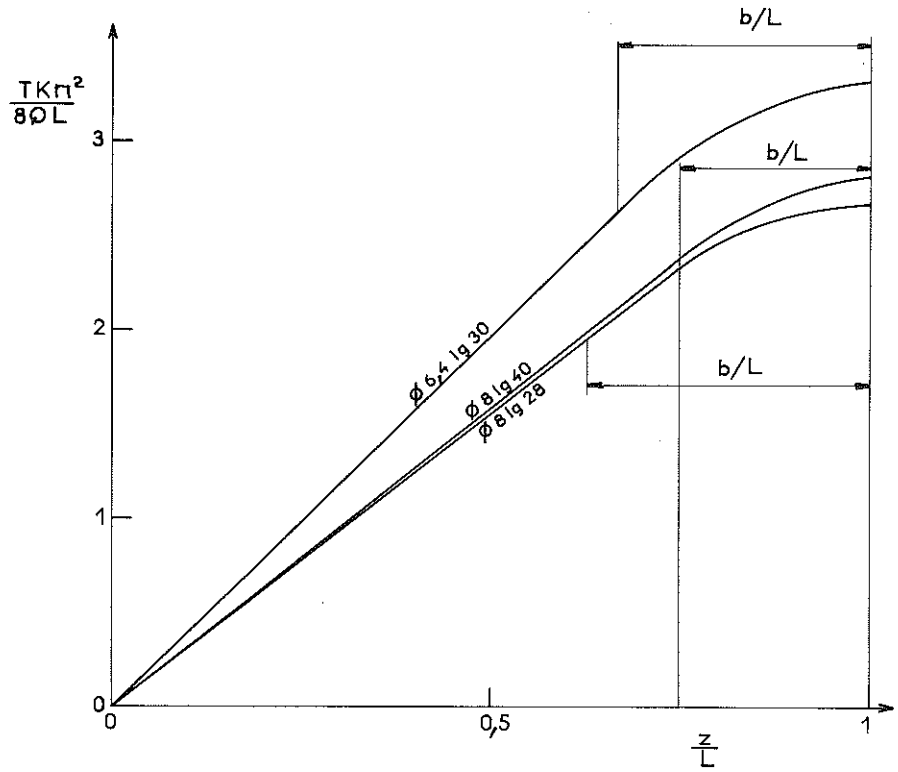


Figure 7 - Dimensionnement des échantillons.

$$T' = \frac{Q \times 2b}{a\,K}\, z$$

Calculons la grandeur :

$$\frac{T'\,K\,\pi^2}{8QL} = \frac{b}{4a}\,\pi^2\,\frac{z}{L}$$

Pour a = 4 mm et b = 5 mm $\quad \dfrac{T'\,K\,\pi^2}{8QL} = 0,3084\,\dfrac{z}{L}$

Pour a = 3,2 mm et b = 5 mm $\quad \dfrac{T'\,K\,\pi^2}{8QL} = 0,3855\,\dfrac{z}{L}$

L'erreur systématique introduite par rapport à l'écoulement linéaire est inférieure à 10^{-3} pour $\frac{z}{L} < 0,4$ dans le cas des échantillons (A) de diamètre 8 mm et de longueur 28 mm,

pour $\frac{z}{L} < 0,5$ dans le cas des échantillons (B) de diamètre 6,4 mm et de longueur 30 mm,

et pour $\frac{z}{L} < 0,6$ dans le cas des échantillons (C) de diamètre 8 mm et de longueur 40 mm.

Nous pouvons donc placer les colliers de mesure à des distances Δx maximum de 11 mm pour les cylindres (A), de 15 mm pour les cylindres (B) et de 24 mm pour les cylindres (C).

F - BOBINE GENERATRICE DU CHAMP MAGNETIQUE -

Le champ magnétique est créé par une bobine sans fer (19) extérieure au cryostat. La direction du champ magnétique est suivant l'axe de l'échantillon. La résistance de la bobine est de 0,53 Ω : sa self est de 49,8 mH et sa résistance d'isolement est de 10 kΩ.

Le champ magnétique H est uniforme à mieux de 1 % sur une longueur de 6 cm au voisinage du centre de la bobine. La constante d'étalonnage de la bobine est de 40,8 oersteds par ampère. La composante alternative du champ magnétique a une amplitude de l'ordre de 10^{-4} H, où H désigne la composante continue. La sensibilité du montage en présence d'un champ magnétique reste sensiblement la même ; bien que la composante alternative du champ magnétique multiplie par un facteur de l'ordre de 3, le bruit de fond de l'appareillage électrique.

L'effet de magnétorésistance sur les résistances de carbone est inférieur à 1 %. Ainsi à 4,21°K la résistance passe de la valeur 938 Ω à champ nul, à la valeur 939 Ω en présence d'un champ magnétique de 17500 oersteds ; tandis qu'à 1,45°K la résistance passe de la valeur 17154 Ω à champ nul, à la valeur 17343 Ω en présence du champ magnétique de 17500 oersteds.

G - PRECISION DES MESURES DE K -

a) **Précision d'une mesure de K.**

On peut écrire

$$\left|\frac{\delta K}{K}\right| \leq \left|\frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T}\right| \qquad \text{où} \quad \delta(\Delta T) = 3.10^{-3}\,°K \text{ à } 4,2°K$$

$$\text{et} \quad \delta(\Delta T) = 2.10^{-3}\,°K \text{ à } 1,4°K$$

Dans le cas d'échantillons pour lesquels la conductivité thermique est de l'ordre de 2 W/cm°K à 4,2°K, c'est-à-dire pour l'alumine et pour l'alumine contenant soit du chrome, soit du titane, soit du fer ou soit du cobalt, ΔT est de l'ordre de 7.10^{-3}°K à 1,4°K et de l'ordre de 5.10^{-2}°K à 4,2°K.

La précision relative sur K est donc pour ces échantillons de 30 % à 1,4°K et de 6 % à 4,2°K.

Dans le cas d'échantillons pour lesquels la conductivité thermique est de l'ordre de 0,2 W/cm°K à 4,2°K ; c'est-à-dire pour l'alumine contenant soit du vanadium, soit du manganèse ; pour l'alun de chrome et de potassium ; pour le fluorure de calcium contenant du samarium et pour les spinelles contenant de l'Ytterbium, ΔT est de l'ordre de 10^{-2}°K à 1,4°K et de l'ordre de 26.10^{-2}°K à 4,2°K.

La précision relative sur K est donc, pour ces échantillons de 20 % à 1,4°K et de 2 % à 4,2°K.

b) **Imprécision sur la valeur de ΔK due à l'influence d'un champ magnétique sur K.**

Nous avons

$$|\Delta K| = |K_{H=0} - K_{H_o}|$$

où $K_{H=0}$ représente la conductivité thermique en champ nul, tandis que K_{H_o} représente la conductivité thermique en présence du champ magnétique H_o.

Les études de ΔK en fonction de H à température constante ont été effectuées sans réétalonnage des thermomètres.

L'imprécision relative sur ΔK(H) dans le cas de l'échantillon d'alumine dopée au manganèse est respectivement de 5 % à 2,97°K et de 10 % à 1,72°K.

Pour le rubis, l'imprécision relative sur ΔK(H) est de l'ordre de 100 %.

Les études de ΔK en fonction de T à champ magnétique constant ont été réalisées en réétalonnant les thermomètres.

Pour les impuretés magnétiques qui abaissent fortement K sous l'effet d'un champ magnétique, l'incertitude relative sur ΔK(T) est meilleure que 1 % à 4,2°K.

Pour les impuretés magnétiques qui modifient faiblement K sous l'effet d'un champ magnétique, l'imprécision relative sur ΔK(T) au voisinage du maximum est de l'ordre de 30 %.

c) **Imprécision sur la valeur de T.**

La température sera donnée à mieux de 1 % dans le domaine étudié.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons étudié la conduction thermique en champ nul et en présence d'un champ magnétique, de monocristaux contenant de faibles concentrations d'impuretés magnétiques, dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K.

Nous avons d'abord étudié l'alumine pure. Nous avons ensuite étudié le cas d'impuretés de transition incorporées à l'alumine. Une étude a été consacrée à l'alun de chrome et de potassium. Enfin, nous avons étudié le cas des impuretés de terres rares, en particulier le fluorure de calcium dopé au samarium et les spinelles dopées à l'ytterbium.

L'échantillon d'alumine pure, les échantillons d'alumine contenant des impuretés de métaux de transition et l'échantillon de spinelles contenant de l'ytterbium ont été préparés par la méthode Verneuil et ont été fournis par "Rubis synthétique des Alpes" (Jarrie Isère). Ces échantillons n'ont pas été polis, mais ont subi un recuit destiné à diminuer les tensions internes. L'échantillon de fluorure de calcium dopé au samarium est un cristal destiné à fonctionner en laser.

L'échantillon d'alun de chrome et de potassium a été préparé par nos soins.

A - ETUDE DE L'ALUMINE PURE -

L'échantillon est cylindrique de diamètre 8,1 mm et de longueur 40 mm. L'axe du cylindre fait un angle de 60° avec l'axe cristallin. L'étude a été réalisée en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant H de 17500 oersteds appliqué suivant l'axe du cylindre, en utilisant une distance entre les colliers de mesure de 15,8 mm.

Nous avons reporté sur la figure 8 nos mesures, ainsi que les mesures de Berman (20) réalisées sur des cylindres d'alumine de diamètres plus petits. Nous pouvons constater que les points expérimentaux obtenus en champ nul et en présence du champ magnétique se trouvent bien sur la même courbe K(T).

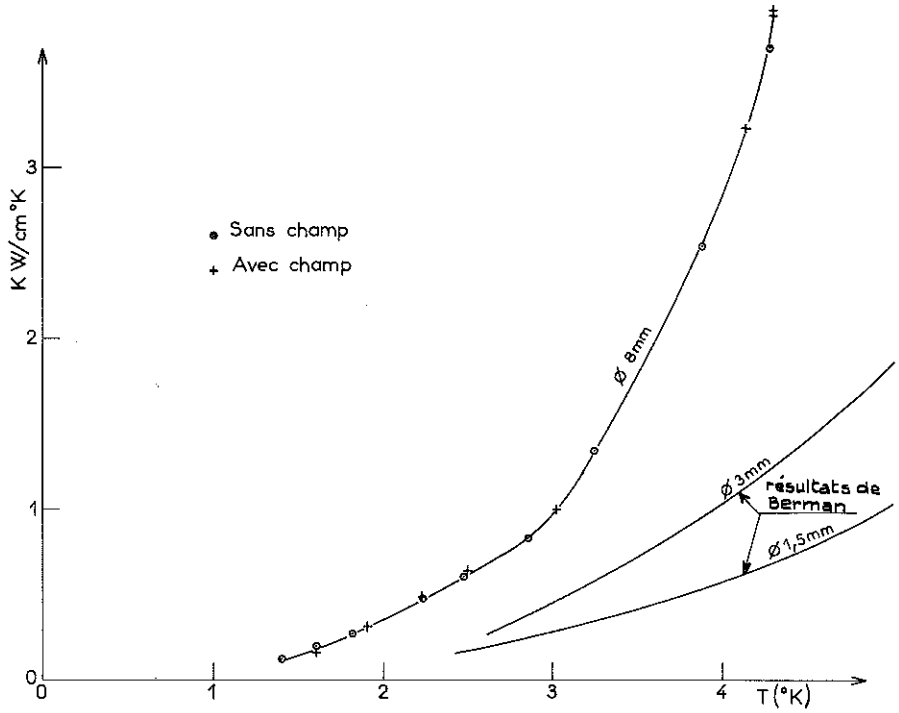


Figure 8 - Conductibilité thermique de l'alumine pure.

B - ETUDE DE L'ALUMINE CONTENANT DES IMPURETES MAGNETIQUES DE TRANSITION -

Pour chaque échantillon étudié, nous donnerons les grandeurs suivantes : la concentration en poids $C_1 = \frac{M_x O_y}{Al_2O_3}$ du mélange initial alumine et oxyde de métaux de transition M_xO_y, la concentration réelle en poids $C_2 = \frac{M_2 O_3}{Al_2O_3}$ mesurée par analyse spectrographique, la concentration réelle en poids $C_3 = \frac{M_2 O_3}{Al_2O_3}$ mesurée par activation, la concentration atomique $C_4 = \frac{M}{Al}$ déduite de la grandeur C_3, le diamètre d de l'échantillon, la longueur l de l'échantillon, la distance Δx entre les colliers de mesure, la valeur H du champ magnétique appliqué à l'échantillon et l'angle α que fait l'axe cristallin avec la direction du champ magnétique et du gradient de température.

I/ **Alumine contenant des impuretés magnétiques de transition, augmentant K sous l'effet d'un champ magnétique.**

a/ Chrome.

1) Rubis de concentration C_1 = 0,01 % de Cr_2O_3/Al_2O_3.

C_3 = ——— C_4 = ———

d = 8,1 mm l = 40 mm Δx = 16,4 mm

H = 17500 oe α = 60°

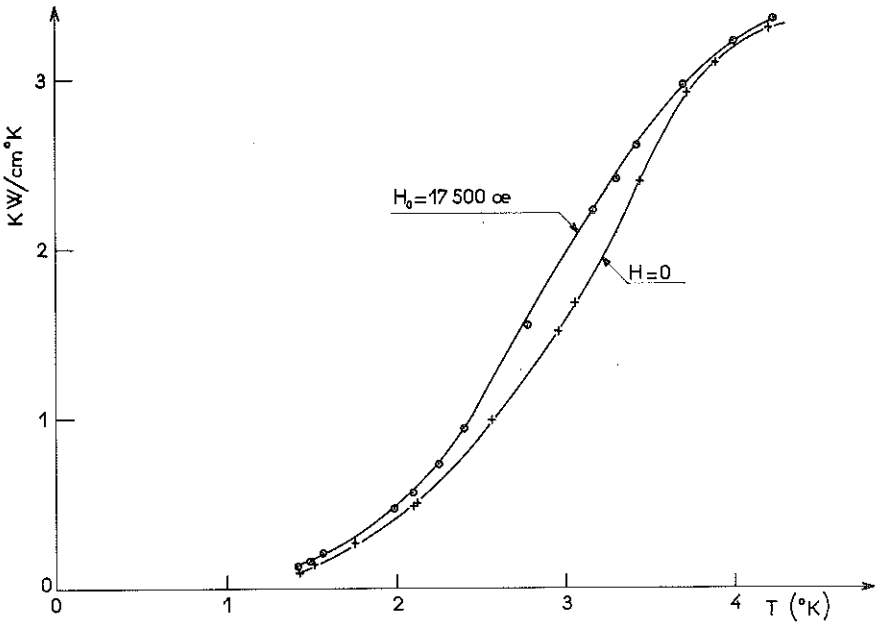


Figure 9 - Conductivité thermique du Rubis. Echantillon contenant 0,01 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

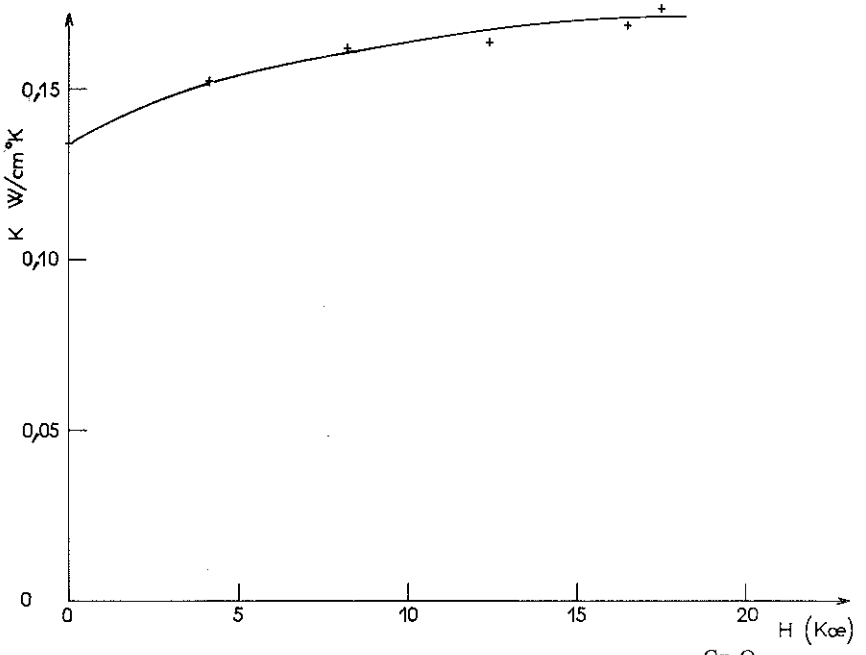


Figure 10 - Conductibilité thermique K(H). Rubis à 0,01 % $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. T = 1,48°K = Cte.

Nous avons reporté sur la figure 9, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H. Nous avons tenté d'étudier pour cet échantillon, la variation de K en fonction de H à une température constante T de 1,48°K. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 10.

2) Rubis de concentration C_2 = 0,018 % de Cr_2O_3/Al_2O_3.

	C_3 = 210 ppm	$C_4 = 1,41.10^{-4}$
d = 8,01 mm	l = 40 mm	Δx = 14,7 mm
H = 14 300 oe	α = 60°	

Nous avons reporté sur la figure 11, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

3) Rubis de concentration C_2 = 0,17 % de Cr_2O_3/Al_2O_3.

	C_3 = 1 510 ppm	$C_4 = 1,01.10^{-3}$
d = 8,02 mm	l = 40 mm	Δx = 16,7 mm
H = 14 300 oe	α = 56°	

Nous avons reporté sur la figure 12, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

4) Rubis de concentration C_2 = 0,26 % de Cr_2O_3/Al_2O_3.

	C_3 = 2 920 ppm	$C_4 = 1,96.10^{-3}$
d = 7,94 mm	l = 40 mm	Δx = 16 mm
H = 14 300 oe	α = 61°	

Nous avons reporté sur la figure 13, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

5) Rubis de concentration C_1 = 1 % de Cr_2O_3/Al_2O_3.

	C_3 = 1 300 ppm	$C_4 = 8,72.10^{-4}$
d = 8,04 mm	l = 40 mm	Δx = 15,9 mm
H = 17 500 oe	α = 61°	

Nous avons reporté sur la figure 14, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

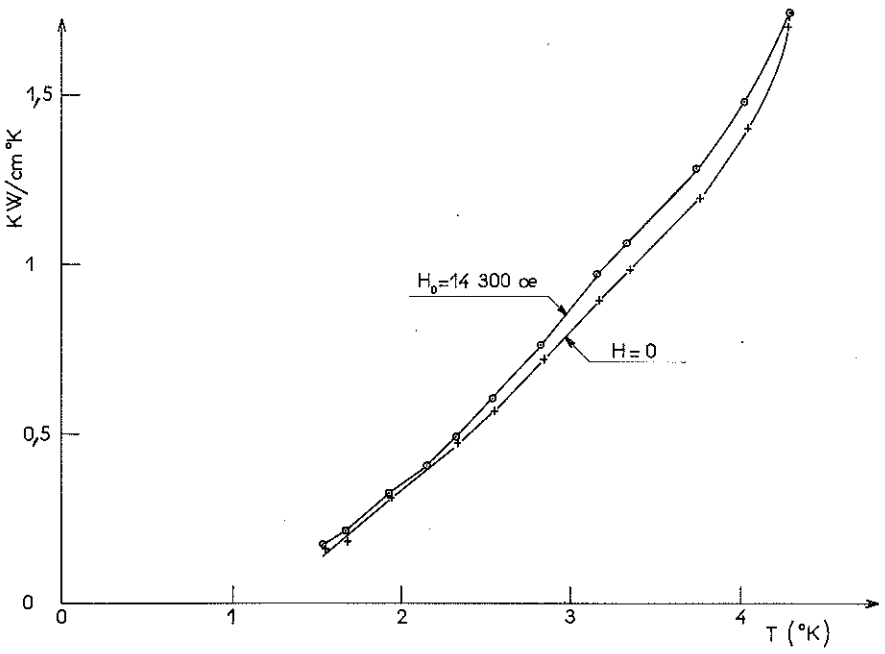


Figure 11 - Conductibilité thermique. Rubis à 0,018 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

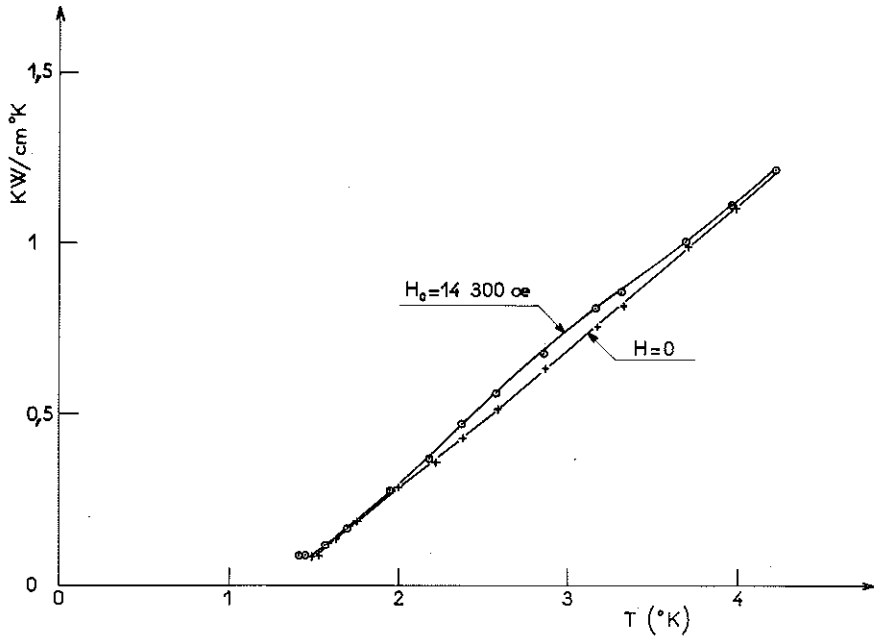


Figure 12 - Conductibilité thermique. Rubis à 0,17 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

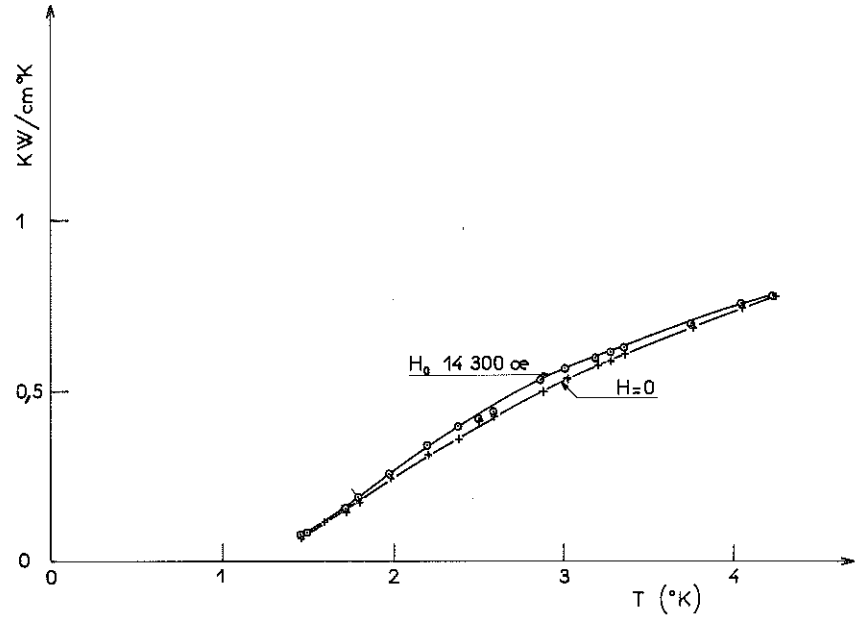


Figure 13 - Conductibilité thermique. Rubis à 0,26 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

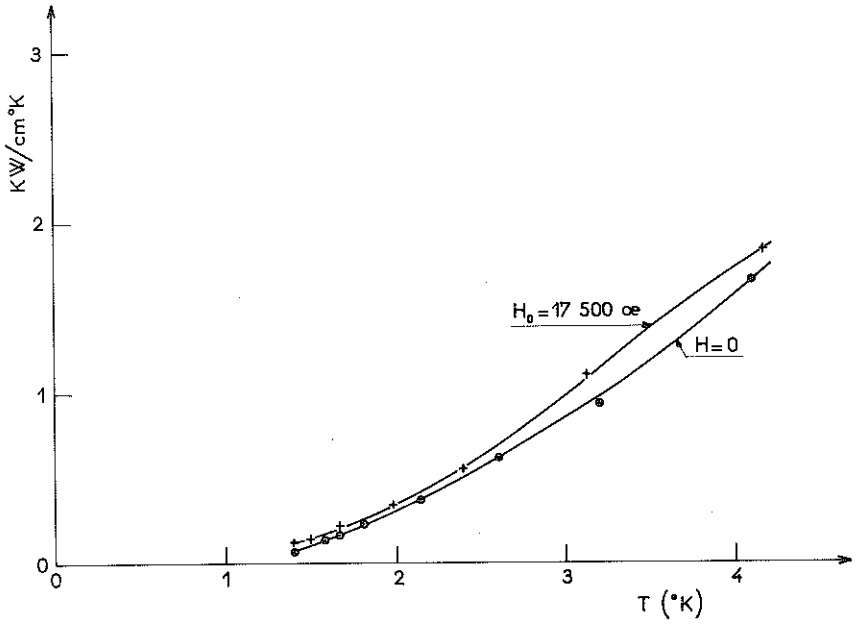


Figure 14 - Conductivité thermique du Rubis. Echantillon contenant 1 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

b/ Titane.

C_1 = 0,125 % de $Ti\,O_2/Al_2O_3$ C_3 = 1130 ppm $C_4 = 8.10^{-4}$

d = 8 mm l = 40 mm Δx = 17,3 mm

H = 11 800 oe α = 67°

Nous avons reporté sur la figure 15, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

c/ Fer.

C_1 = 0,25 % de Fe_2O_3/Al_2O_3 C_3 = 360 ppm $C_4 = 2,29.10^{-4}$

d = 8 mm l = 40 mm Δx = 14,3 mm

H = 21 000 oe α = 62°

Nous avons reporté sur la figure 16, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

d/ Cobalt.

C_1 = 0,25 % de Co_2O_3/Al_2O_3 C_3 = 160 ppm $C_4 = 0,82.10^{-5}$

d = 7,9 mm l = 40 mm Δx = 16,8 mm

H = 11 800 oe α = 60°

Nous avons reporté sur la figure 17, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

II/ **Alumine contenant des impuretés magnétiques de transition abaissant K sous l'effet d'un champ magnétique.**

a/ Vanadium.

C_1 = 1 % de V_2O_3/Al_2O_3 C_3 = —— C_4 = ——

d = 8 mm l = 40 mm Δx = 14,5 mm

H = 17500 oe α = 60°

Nous avons reporté sur la figure 18, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

b/ Manganèse.

Dans l'alumine, la concentration en Mn se trouve rapidement limitée par suite de la différence des mailles pour Al_2O_3 et pour Mn_2O_3 : Al_2O_3 maille 5,1 Å, Mn_2O_3 maille 9,4 Å. La perte au feu du mélange initial dans la préparation des échantillons sera donc très élevée.

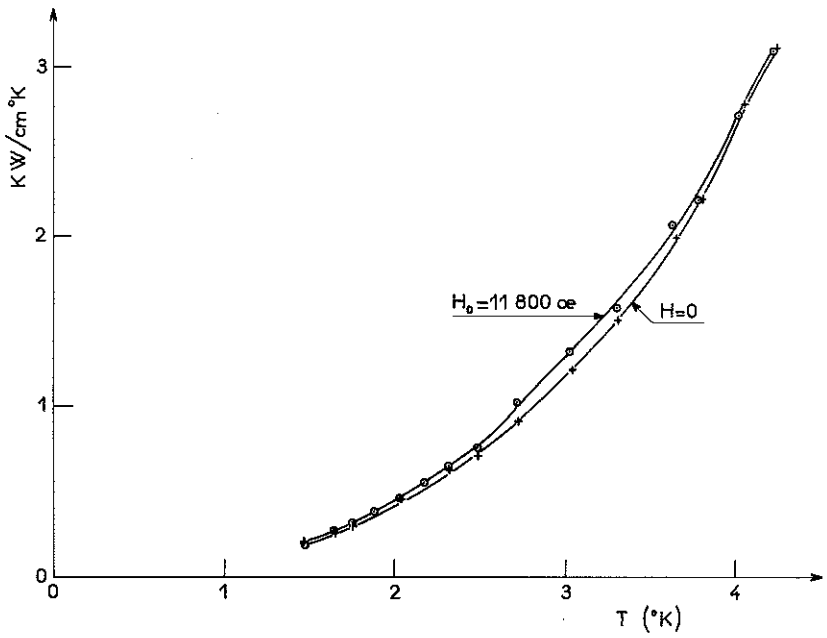


Figure 15 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,125 % $\frac{Ti\ O_2}{Al_2O_3}$ en poids.

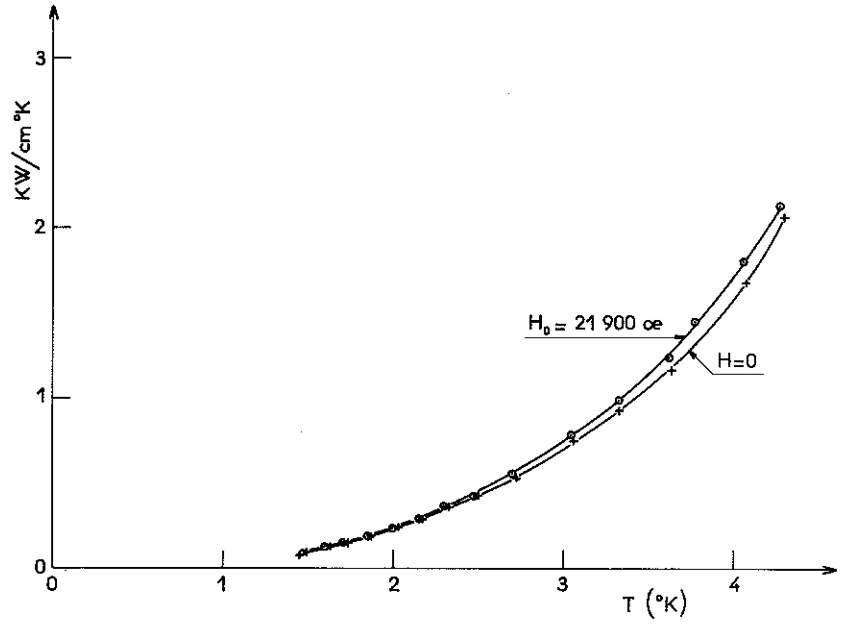


Figure 16 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,25 % de $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

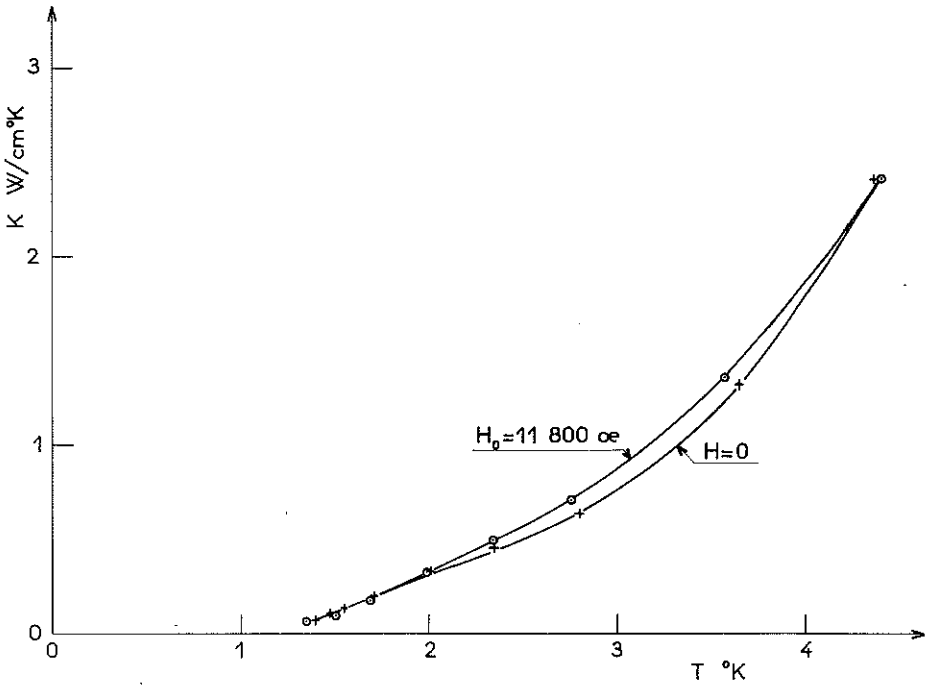


Figure 17 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,25 % de $\frac{Co_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

1) Echantillon de concentration C_1 = 0,1 % de MnO_2/Al_2O_3.

C_3 = 24 ppm $C_4 = 1,55.10^{-5}$

d = 7,8 mm l = 40 mm Δx = 15,1 mm

H = 11 800 oe α = 62°

Nous avons reporté sur la figure 19, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

2) Echantillon de concentration C_1 = 0,2 % de MnO_2/Al_2O_3.

C_3 = ——— C_4 = ———

d = 7,9 mm l = 40 mm Δx = 15 mm

H = 11 800 oe α = 61°

Nous avons reporté sur la figure 20, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

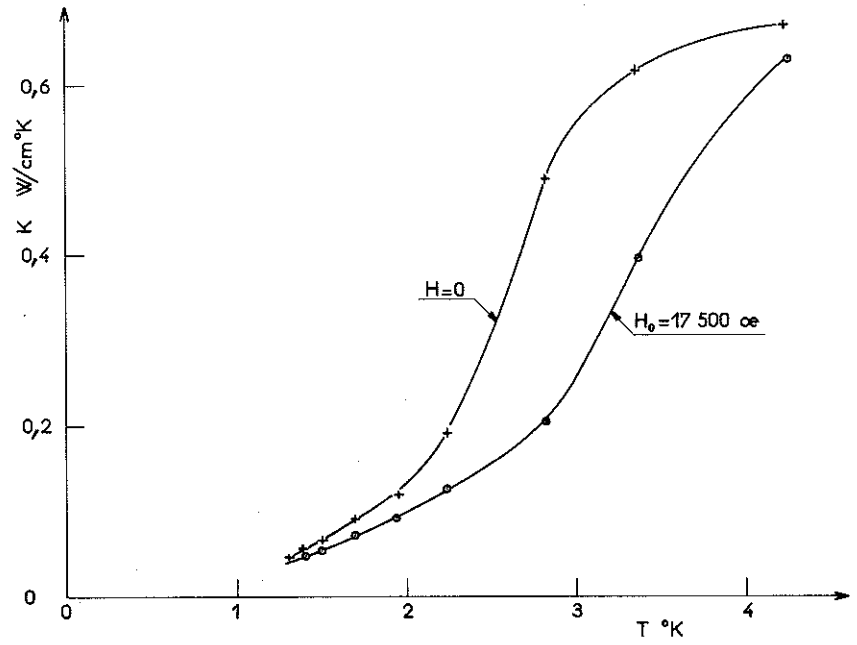


Figure 18 - Conductibilité thermique de l'alumine contenant 1 % de $\frac{V_2 O_3}{Al_2 O_3}$ en poids.

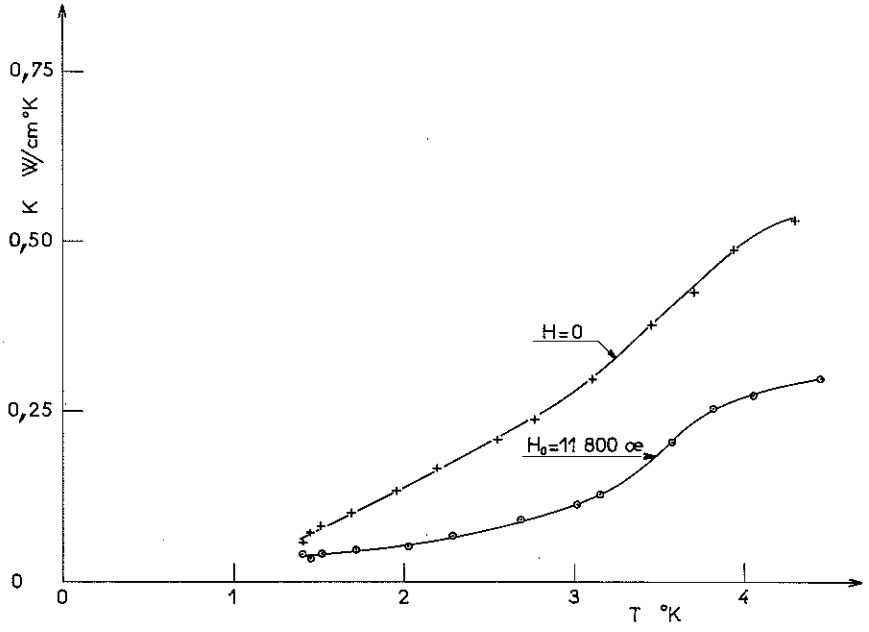


Figure 19 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,1 % de $\frac{Mn O_2}{Al_2 O_3}$ en poids.

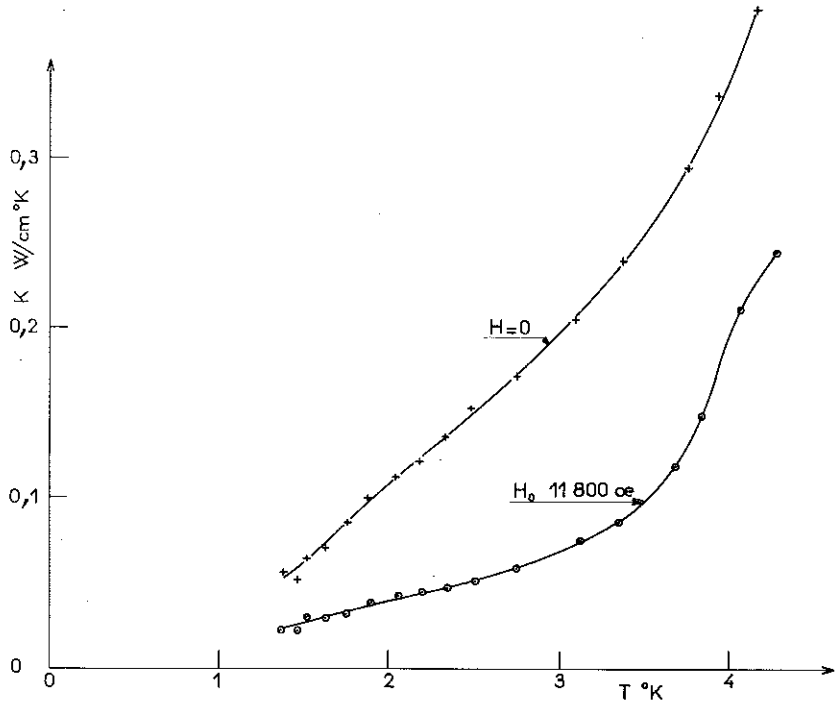


Figure 20 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,2 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids.

3) Echantillon de concentration C_1 = 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3.

C_3 = 20 ppm $\quad C_4 = 1,29.10^{-5}$

d = 7,9 mm $\quad$ l = 40 mm $\quad \Delta x$ = 18,1 mm

H = 11 800 oe $\quad \alpha = 64°$

Nous avons reporté sur la figure 21, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

Pour cet échantillon, nous avons aussi étudié, la variation de K en fonction de H à température constante. Nous avons représenté sur la figure 22, les résultats obtenus pour une température constante de 1,72°K. La présence du champ magnétique abaisse K. La diminution de conduction thermique $\Delta K(H)$ pour T = 1,72°K présente un maximum pour une valeur du champ magnétique H égale à 20440 oersteds. Nous avons représenté sur la figure 23, la diminution de conduction thermique $\Delta K(H)$ pour une température constante de 2,97°K. La courbe $\Delta K(H)$ obtenue pour T = 2,97°K, ne présente pas de maximum dans le domaine des champs magnétiques étudiés.

La conduction thermique en champ nul de notre échantillon a été étudiée dans un domaine moins restreint des températures par Madame De Goer au Laboratoire des Basses Températures du CENG. Nous avons reporté sur la

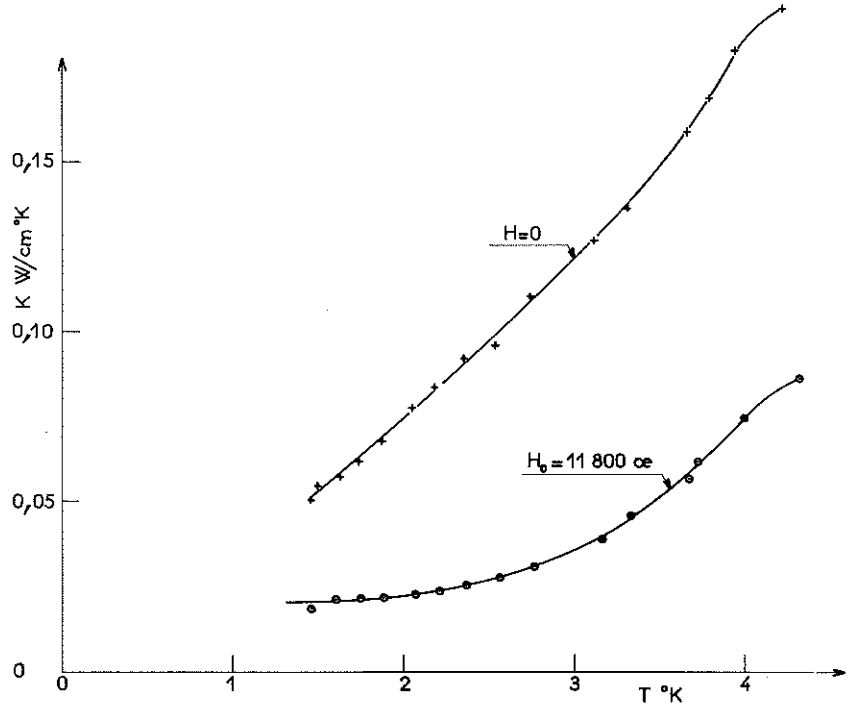


Figure 21 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,35 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids.

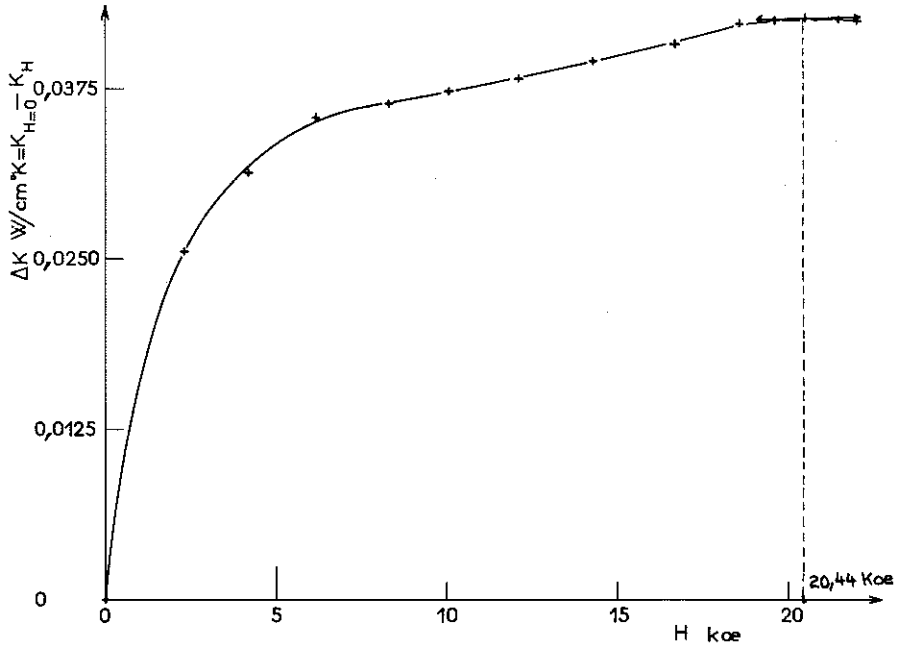


Figure 22 - Echantillon contenant 0,35 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids. $T_M = 1,72°K$.

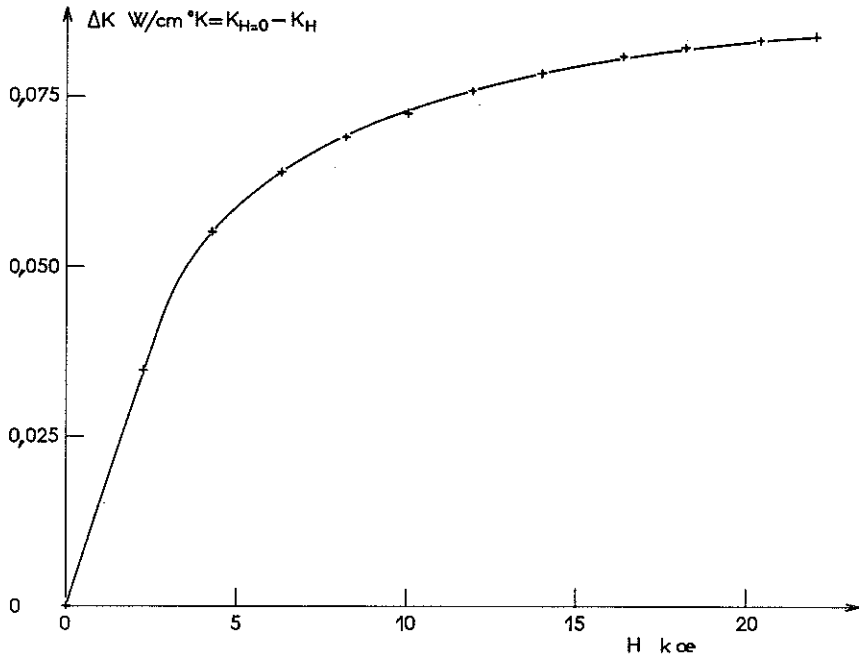


Figure 23 - Echantillon contenant 0,35 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids. T_M = 2,97°K.

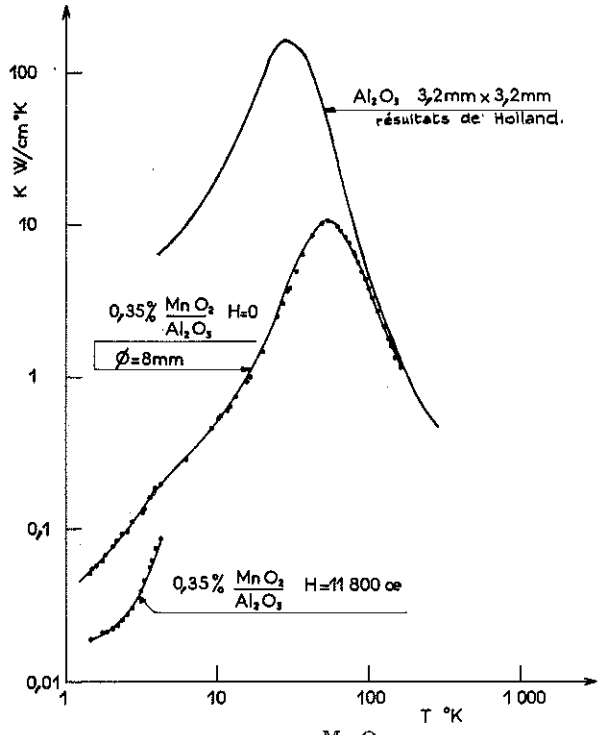


Figure 24 - Echantillon contenant 0,35 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids. Etude entre 1°K et 300°K.

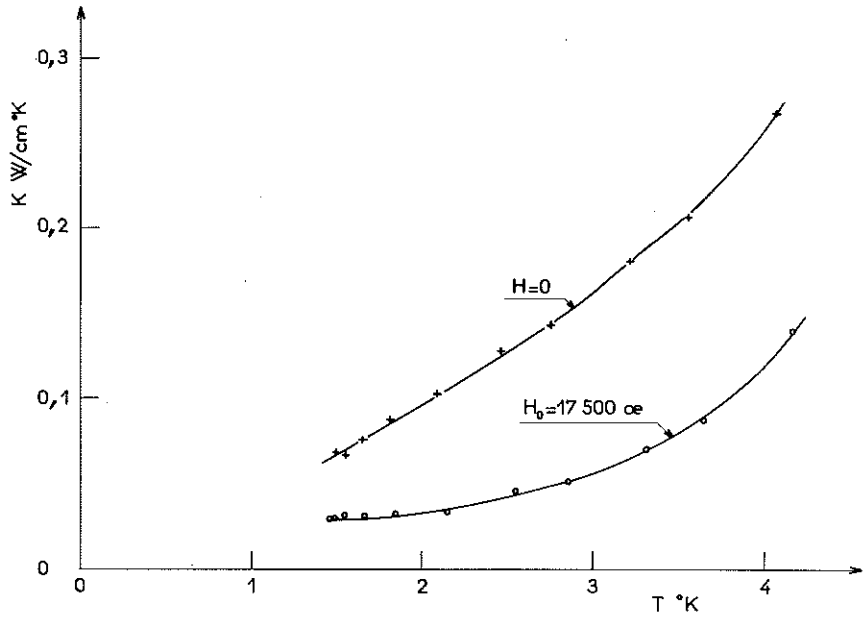


Figure 25 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,5 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids.

figure 24, les résultats de cette étude, ainsi que la conductivité thermique d'un échantillon d'alumine pure mesurée antérieurement par Holland (21), dont la section était un carré de 3,2 mm de côté. La conductivité thermique de l'alumine pure est maximum à la température de 27°K. Notre échantillon présente un maximum de conductivité thermique en champ nul à la température de 53°K. La présence du manganèse dans l'alumine donne une forte diminution de la conductivité thermique de l'alumine aux températures inférieures à 100°K et déplace le maximum de conductivité thermique vers une température plus élevée.

4) Echantillon de concentration C_1 = 0,5 % de MnO_2/Al_2O_3.

	C_3 = 29 ppm	$C_4 = 1,87.10^{-5}$
d = 8 mm	l = 28 mm	Δx = 9,1 mm
H = 17500 oe	α = 60°	

Nous avons représenté sur la figure 25, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

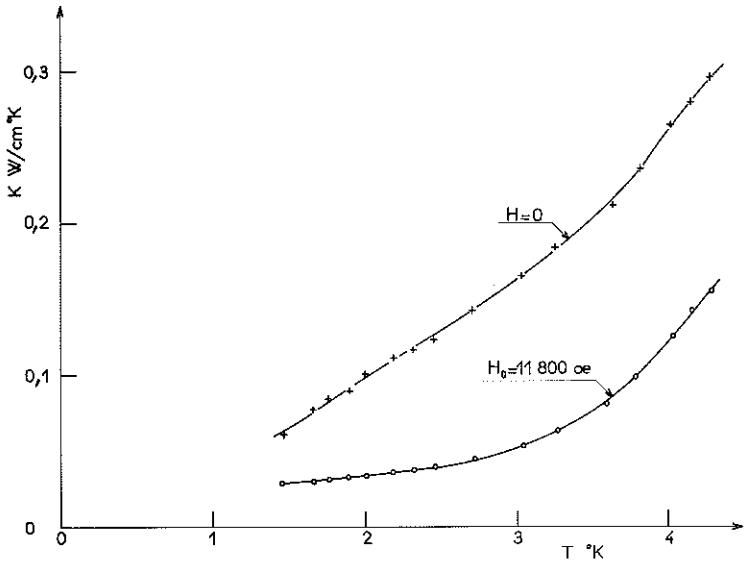


Figure 26 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,5 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids.

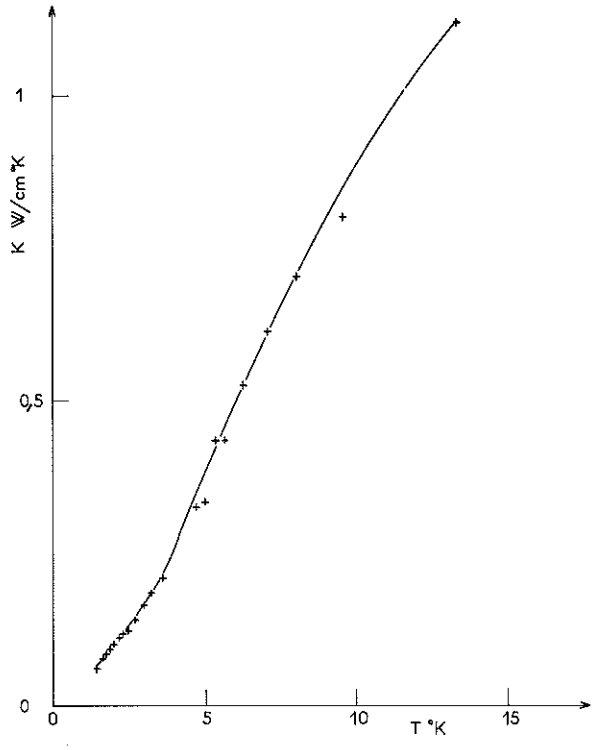


Figure 27 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0,5 % de $\frac{Mn\ O_2}{Al_2\ O_3}$ en poids. Etude entre 1°K et 13°K.

Une deuxième étude de cet échantillon a été réalisée en présence d'un champ magnétique H de 11 800 oersteds, en utilisant une distance entre les colliers de mesure Δx de 5,7 mm.

Nous avons reporté nos résultats sur la figure 26. L'accord entre les résultats obtenus en champ nul dans les deux études est très satisfaisant. Les valeurs de K obtenues en présence d'un champ de 17500 oe sont pratiquement les mêmes que celles obtenues en présence d'un champ de 11 800 oe.

La conduction thermique en champ nul de notre échantillon a été étudiée dans un domaine moins restreint des températures sur un appareillage à thermomètre à gaz (22). Nous avons reporté sur la figure 27, les résultats de cette étude.

III/ **Remarques.**

Nos mesures sur l'effet d'un champ magnétique sur la conduction thermique d'échantillons monocristallins d'alumine contenant de faibles concentrations d'impuretés magnétiques de transition, montrent la complexité de cette action. Nos résultats expérimentaux différencient les impuretés magnétiques de transition en deux groupes suivant le sens de l'effet d'un champ magnétique sur K.

Le premier groupe qui comprend le chrome, le titane, le fer et le cobalt donne une légère augmentation de K en présence d'un champ magnétique. On peut remarquer qu'en champ nul, la diminution de la conductivité thermique de l'alumine, due à la présence de ces impuretés magnétiques est relativement faible.

Le second groupe qui comprend le vanadium et le manganèse donne une forte diminution de K en présence d'un champ magnétique. On peut remarquer qu'en champ nul, la diminution de la conductivité thermique de l'alumine, due à la présence de ces impuretés magnétiques est très importante.

Nos mesures de K semblent montrer que la concentration C_1 en manganèse de nos échantillons dopés au manganèse varie dans le bon sens. Les résultats obtenus pour la concentration C_3, qui sont en contradiction avec les valeurs C_1 sont peut-être dus à l'inhomogéité des échantillons.

C - ETUDE DE L'ALUN DE CHROME ET DE POTASSIUM -

Les concentrations en impuretés magnétiques de transition dans l'alumine se trouvent rapidement limitées par la fragilité des cristaux. L'étude d'échantillons monocristallins contenant de fortes concentrations d'impuretés magnétiques de transition peut se faire sur les aluns.

Nous avons étudié l'alun de chrome et de potassium monocristallin de formule chimique $KCr(SO_4)_2$, 12 H_2O dont la concentration théorique en poids de chrome est de 10,42 %. L'échantillon cylindrique de diamètre 6,4 mm, de longueur 28 mm a été obtenu à partir d'un monocristal octaédrique. L'axe du cylindre était dans la direction de l'un des côtés de l'octaèdre. L'étude a été réalisée en présence d'un champ magnétique H de 14 300 oersteds appliqué suivant l'axe du cylindre, en utilisant une distance entre les colliers de mesure de 11,4 mm.

Nous avons représenté sur la figure 28, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ

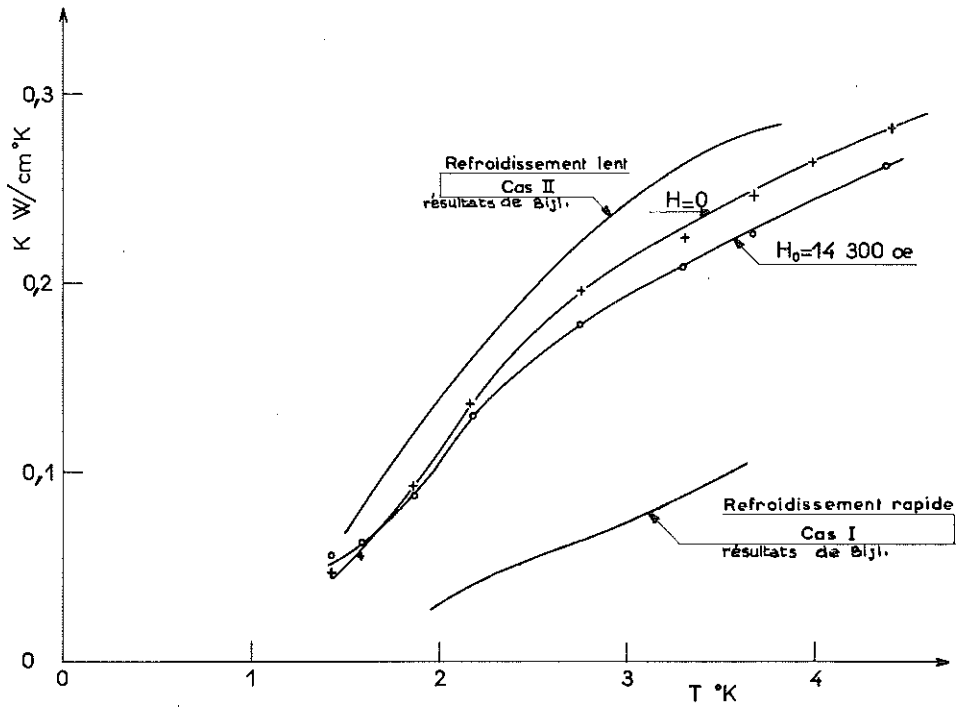


Figure 28 - Conductibilité thermique. Alun de Chrome et de Potassium.

magnétique constant H, ainsi que les résultats de Bijl (23) obtenus en champ nul et concernant un échantillon de diamètre 8 mm. Bijl a montré, que la conductivité thermique en champ nul de l'alun de chrome et de potassium dépend de la manière dont a été refroidi le cristal, de la température ambiante à la température de l'hélium liquide. Les résultats semblent montrer que notre échantillon s'est refroidi lentement de la température ambiante jusqu'à la température de l'hélium liquide. La présence d'un champ magnétique augmente K au-dessous de 1,7°K et diminue K au-dessus de cette température.

D - ETUDE DES IMPURETES DE TERRES RARES -

Les impuretés de terres rares ont l'avantage de présenter des interactions d'échange beaucoup plus petites que celles des métaux de transition. En outre pour les métaux de terres rares, le moment orbital est fortement couplé au spin, pour donner des états de moment orbital total J.

La variation de K sous l'effet d'un champ magnétique est due essentiellement à la variation du temps de relaxation des phonons consécutive à leur diffusion inélastique par les sous-niveaux électroniques des impuretés magnétiques.

Dans le cas des métaux de transition, les sous-niveaux électroniques sont caractérisés par les nombres quantiques M_L, M_S et l'interaction spins-phonons n'opère entre deux sous-niveaux que si $\Delta M_L = 0, \pm 2$ et $\Delta M_S = 0$.

Dans le cas des métaux de terres rares, les sous-niveaux électroniques sont caractérisés par les nombres quantiques M_J et l'interaction spins-phonons n'opère entre deux sous-niveaux que si $\Delta M_J = 0, \pm 2$.

Il semble donc intéressant d'étudier les impuretés de terres rares. L'incorporation d'impuretés de terres rares dans l'alumine n'a pas été possible. Nous n'avons étudié que deux impuretés de terres rares : le samarium dissous dans le fluorure de calcium et l'ytterbium dissous dans les spinelles.

a/ Echantillon de fluorure de calcium contenant 0,02 % de Sm/CaF_2 en poids.

La concentration a été mesurée spectrographiquement. On en déduit la concentration atomique $\frac{Sm}{Ca} = 10^{-4}$. L'échantillon est cylindrique de diamètre 6,34 mm et de longueur 22 mm. L'axe du cylindre est dans la direction (111) du cristal.

L'étude a été réalisée en présence d'un champ magnétique H de 17500 oersteds appliqué suivant l'axe du cylindre, en utilisant une distance entre les colliers de mesure de 10,7 mm.

Nous avons reporté sur la figure 29, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

b/ Echantillon de spinelles contenant 0,01 % de $Yb_2O_3/3,5\ Al_2O_3$, MgO.

La concentration est donnée pour le mélange initial des poudres d'oxydes. La concentration réelle en poids C_3 mesurée par activation est égale à 360 ppm de $Yb_2O_3/3,5\ Al_2O_3$; MgO. L'échantillon est cylindrique de diamètre 4 mm et de longueur 40 mm. L'axe du cylindre fait un angle de 60° avec l'axe cristallin. L'étude a été réalisée en présence d'un champ magnétique constant H de 17500 oersteds appliqué suivant l'axe du cylindre, en utilisant une distance entre les colliers de mesure de 14,2 mm.

Nous avons reporté sur la figure 30, la variation en fonction de T de la conductivité thermique de l'échantillon en champ nul et en présence du champ magnétique constant H.

c/ Remarques.

La présence d'un champ magnétique diminue K pour les impuretés de terres rares. Pour les deux impuretés étudiées cette diminution de K est très faible. Nous pouvons remarquer qu'en champ nul, la conductivité thermique des échantillons étudiés est relativement faible.

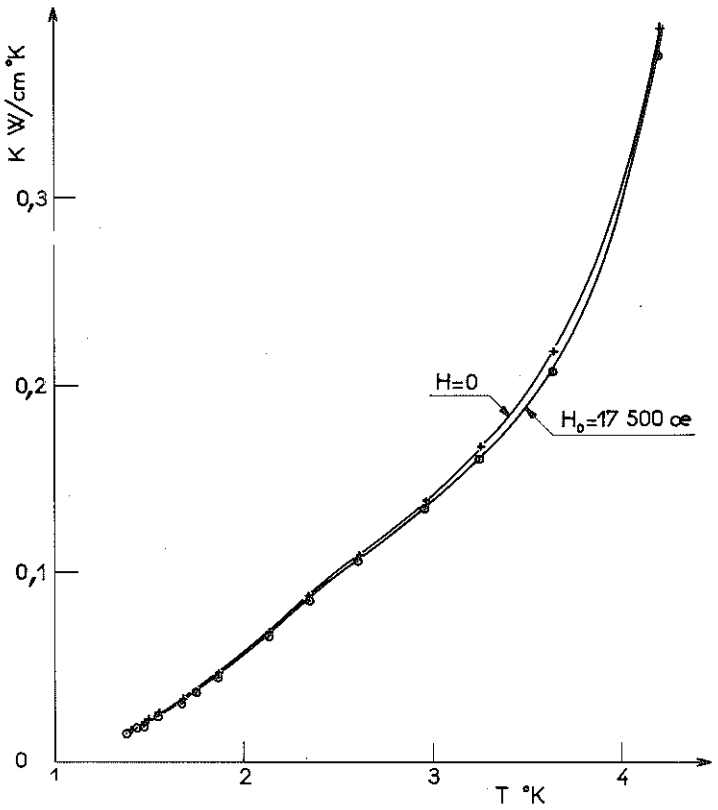


Figure 29 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0, 02 % de $\frac{Sm}{Ca\ F_2}$ en poids.

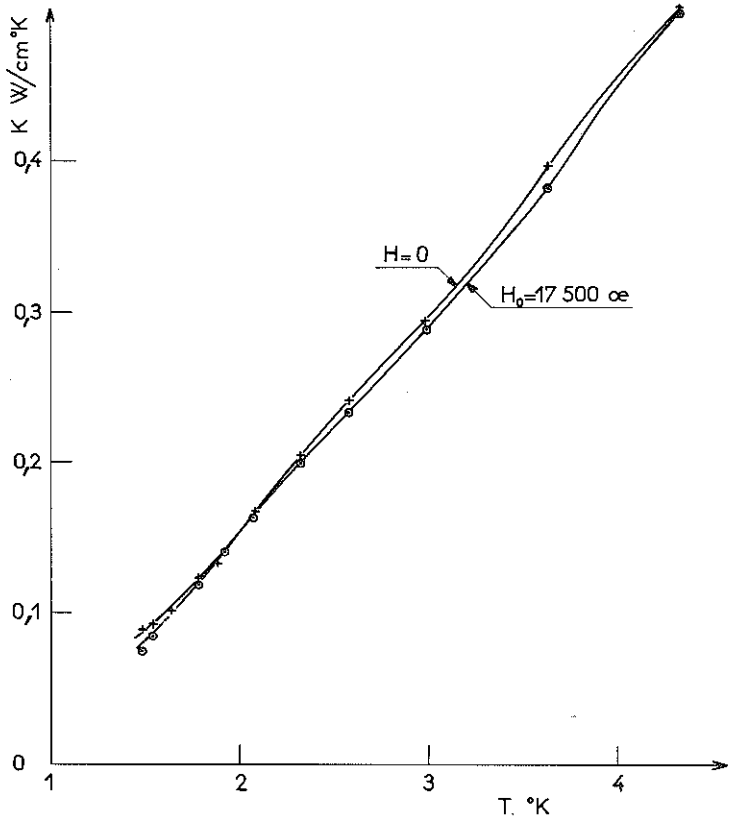


Figure 30 - Conductibilité thermique. Echantillon contenant 0, 01 % de $\frac{Yb_2O_3}{MgO\ ;\ 3,5\ Al_2O_3}$ en poids.

CHAPITRE 4

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A - ALUMINE PURE -

Pour les solides diélectriques, le transport de la chaleur à basses températures est essentiellement gouverné par les dimensions du cristal. La conductivité thermique de l'échantillon est alors donnée par la formule :

$$K_{W/cm°K} = 4,134.10^{10} \frac{L_{(cm)}\ T^3_{(°K)}}{V^2_{(cm/s)}}$$

Dans cette formule L représente le libre parcours moyen des phonons.

On peut poser L = C × d où d représente le diamètre du cristal, si celui-ci est cylindrique. Le coefficient de correction C de Berman (24) dépend du rapport $\frac{d}{l}$, du diamètre du cylindre à sa longueur. Il dépend aussi du coefficient f de diffusion des phonons sur les limites du cristal qui fait intervenir l'état de surface du cylindre.

Nous avons reporté sur la figure 31, K en fonction de T^3 pour notre échantillon d'alumine pure et pour les deux échantillons d'alumine mesurés antérieurement par Berman. Les lois $K(T^3)$ sont sensiblement linéaires. Nous avons représenté le coefficient angulaire de ces droites en fonction du diamètre des échantillons, sur la figure 32. Il est assez remarquable que les points obtenus soient alignés sur une droite passant par l'origine, bien qu'ayant été définis sur des échantillons de provenance différente et dans des laboratoires différents. Il apparaît clairement que le libre parcours moyen des phonons est indépendant de la température et commandé par les dimensions de l'échantillon.

Notre échantillon présente un libre parcours moyen des phonons L de 6,26 mm, en adoptant pour vitesse des ondes sonores $v = 7,6.10^5$ cm/s pour les trois branches de polarisation. Le coefficient de correction de Berman est alors égal à 0,782, ce qui donne un coefficient de diffusion f de 0,97. Ce résultat indique bien que l'échantillon n'a pas été poli.

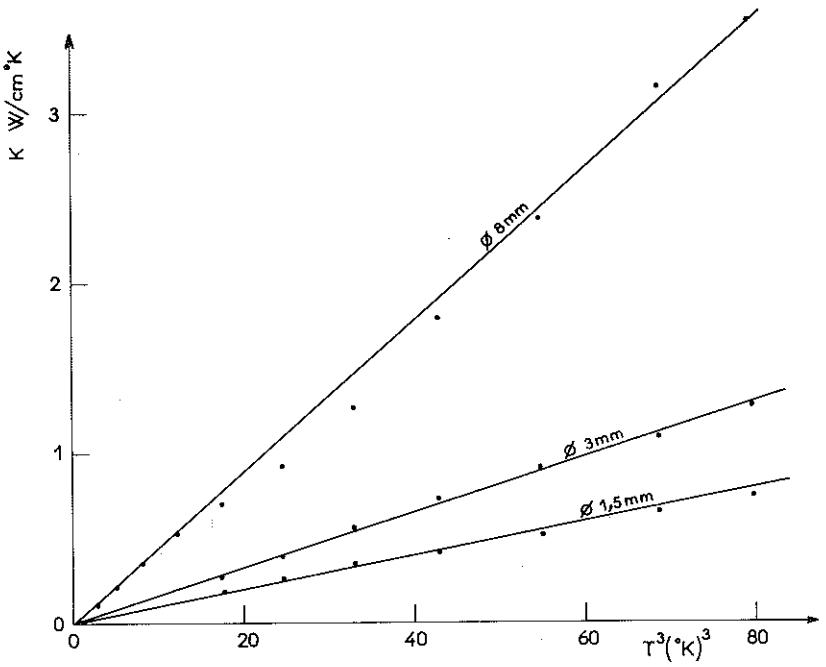


Figure 31 - $K(T)^3$ Alumine pure.

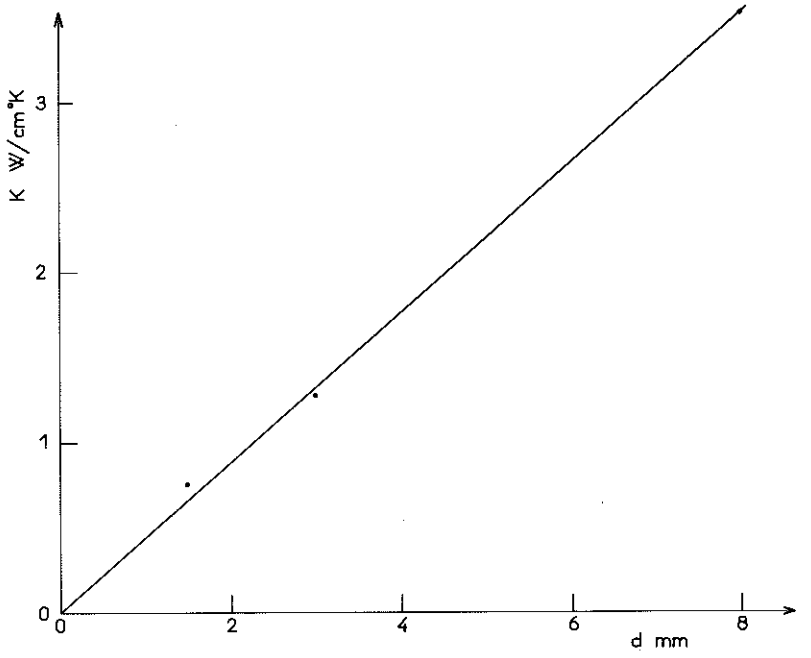


Figure 32 - $K(\Phi)$ Alumine pure. Effet du diamètre de l'échantillon (T^3 = 80).

B - ALUMINE CONTENANT DES IMPURETES MAGNETIQUES DE TRANSITION -

a) **Introduction à la discussion des résultats expérimentaux obtenus pour l'alumine contenant des impuretés magnétiques de transition.**

1/ Mesures en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant H dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K.

Pour un solide diélectrique monocristallin contenant des impuretés ponctuelles, le transport de la chaleur à basses températures est gouverné essentiellement par les dimensions du cristal et par les imperfections ponctuelles.

La conductivité thermique de l'échantillon est alors donnée par :

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4}\right)}$$

Si les impuretés ponctuelles sont magnétiques, le libre parcours moyen des phonons à basses températures, est aussi limité par le temps de relaxation τ spins-phonons correspondant à l'interaction entre le système de spins et les phonons.

La conductivité thermique de l'échantillon est alors donnée par :

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4} + \frac{1}{\tau_{spins\text{-}phonons}}\right)}$$

Dans le domaine des températures étudié, s'étendant de 1,3°K à 4,2°K, nous avons vu que le processus d'interaction direct spins-phonons est dominant par rapport au processus Raman. τ spins-phonons représente alors le temps de relaxation τ_D du processus d'interaction direct. Pour la série des métaux de transition, les sous-niveaux électroniques sont caractérisés par les nombres quantiques M_L et M_S. L'interaction directe spins-phonons n'opère entre deux sous-niveaux électroniques $|i>$ et $|j>$, séparés en énergie de $\hbar\varpi_{ij}$ que si $\Delta M_L = 0, \pm 2$ et $\Delta M_S = 0$. Le temps de relaxation τ_D correspondant à cette interaction est alors donné, à basses températures par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_D(\varpi_{ij})} = B_{ij}\, \varpi\, \mathrm{th}\left(\frac{\hbar\varpi_{ij}}{2k_B T}\right) f(\varpi - \varpi_{ij})$$

où $f(\varpi - \varpi_{ij})$ représente la forme de raie électronique considérée :

La concentration en impuretés magnétiques de nos échantillons étant faible, nous pouvons adopter une forme de raie lorentzienne. L'énergie des phonons qui interagissent avec le système de spins doit être égale à la séparation $\hbar\varpi_{ij}$ des sous-niveaux électroniques. Nous ne devons donc tenir compte que des sous-niveaux électroniques qui se trouvent au-dessus du sous-niveau fondamental, à une température inférieure à la température de Debye de l'échantillon étudié. Pour l'alumine, seuls les sous-niveaux électroniques qui se trouvent dans un intervalle d'énergie de 980°K au-dessus du sous-niveau fondamental, peuvent donner lieu à l'interaction directe spins-phonons.

En champ nul, le terme fondamental des impuretés magnétiques de transition, se décompose sous l'action du champ cristallin de l'alumine, qui comprend un terme à symétrie cubique et un terme à symétrie axiale dû à une distorsion trigonale. Généralement, si le calcul des perturbations est poussé au second ordre ; il s'ensuit que le couplage spin-orbite décompose le niveau fondamental obtenu par action du champ cristallin, en sous-niveaux de Kramers. La séparation entre ces sous-niveaux est généralement faible. Les vecteurs propres de ces sous-niveaux forment un mélange des vecteurs propres $|M_L M_S>$. Nous avons vu que l'interaction spins-phonons opère entre les sous-niveaux se trouvant dans un intervalle d'énergie de 980°K au-dessus du sous-niveau fondamental. Les règles de sélection imposent à ces sous-niveaux les conditions suivantes :

$$\Delta M_L = 0, \pm 2 \quad \text{et} \quad \Delta M_S = 0.$$

En champ nul, il faut tenir compte des sous-niveaux de Kramers. Généralement, plusieurs transitions sont permises, et le temps de relaxation correspondant au processus direct d'interaction spins-phonons en champ nul se calcule en écrivant

$$\frac{1}{\tau_D(H = 0)} = \sum_{i,j} \frac{1}{\tau_D(\omega_{ij})}$$

A très basses températures, seul le niveau fondamental $|i>$ est peuplé et le temps de relaxation $\tau_D(H = 0)$ se calcule par l'expression $\frac{1}{\tau_D(H = 0)} = \sum_j \frac{1}{\tau_D(\omega_{ij})}$. A plus hautes températures la population des différents sous-niveaux de Kramers est loin d'être négligeable et le calcul du temps de relaxation par l'expression

$$\frac{1}{\tau_D(H = 0)} = \sum_{i,j} \frac{1}{\tau_D(\omega_{ij})}$$

doit tenir compte de la population de ces différents sous-niveaux.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers et donne les sous-niveaux magnétiques. L'espacement entre les sous-niveaux magnétiques est différent de l'espacement entre les sous-niveaux de Kramers. Le champ magnétique modifie également le mélange des vecteurs propres $|M_L M_S>$ caractérisant les sous-niveaux.

Nous avons vu que l'interaction spins-phonons opère entre les sous-niveaux se trouvant dans un intervalle d'énergie de 980°K au-dessus du sous-niveau fondamental. Les règles de sélection imposent les conditions :

$$\Delta M_L = 0, \pm 2 \quad \text{et} \quad \Delta M_S = 0.$$

En présence d'un champ magnétique constant, il faut tenir compte des sous-niveaux magnétiques. La modification en présence d'un champ magnétique du mélange des vecteurs propres et de l'espacement des sous-niveaux électroniques donne une modification du temps de relaxation des phonons. Le temps de relaxation correspondant au processus direct d'interaction spins-phonons, en présence d'un champ magnétique constant H se calcule en écrivant :

$$\frac{1}{\tau_D(H)} = \sum_{k,l} \frac{1}{\tau_D(\omega_{kl})}$$

Dans ce calcul, on doit tenir compte de la population des différents sous-niveaux magnétiques $|k>$ et $|l>$.

Le calcul des vecteurs propres en base $|M_L M_S>$ et de l'énergie des sous-niveaux électroniques des impuretés magnétiques de transition est très laborieux. En outre, nos mesures de conduction thermique, qui ont été obtenues dans un domaine restreint des températures, ne permettent pas de déterminer les grandeurs L et A et les constantes B_{ij}. L'étude quantitative de la conduction thermique en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant H de nos échantillons semble donc difficile, sinon impossible.

Les diagrammes des sous-niveaux électroniques des impuretés magnétiques de transition sont connus. Les vecteurs propres en base $|M_L>$ des niveaux électroniques obtenus par décomposition du terme fondamental dans un champ cristallin de symétrie cubique sont aussi connus. Nous allons repérer ces niveaux électroniques en employant les notations de Bethe.

Nous pouvons déduire de ces résultats, le nombre de sous-niveaux électroniques susceptibles de participer efficacement à l'interaction spins-phonons, en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant. La comparaison de nos résultats montrera que l'importance de l'interaction spins-phonons en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant est liée à l'état fondamental électronique obtenu par décomposition du terme fondamental de l'impureté magnétique.

Nos mesures de conduction thermique en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K ne permettant pas de séparer les diverses contributions au libre parcours moyen des phonons.

A très basses températures, le processus de limitation du libre parcours moyen des phonons par les dimensions du cristal est prépondérant par rapport aux autres processus. Les courbes de conductivité thermique $K(T^3)$ doivent donc présenter une partie sensiblement linéaire aux très basses températures permettant de déterminer la grandeur L. Pour chaque échantillon, nous tracerons la courbe donnant K en champ nul en fonction de T^3 et nous en déduirons la grandeur L en adoptant pour vitesse des ondes sonores $v = 7,6.10^5$ cm/s pour les trois branches de polarisation.

Pour les impuretés magnétiques de transition qui donnent une faible augmentation de K en présence d'un champ magnétique nous pouvons supposer que l'influence sur K de l'interaction spins-phonons est négligeable par rapport aux autres processus de limitation du libre parcours moyen des phonons par les dimensions du cristal et par les imperfections ponctuelles. Nous pouvons alors déterminer pour chaque échantillon, la valeur du coefficient A qui donne le meilleur accord avec les valeurs expérimentales de K en champ nul. La formule de Klemens nous permet de calculer la valeur théorique du coefficient A, en tenant compte de la concentration réelle en impuretés de l'échantillon. Les deux valeurs de A obtenues seront en désaccord et nous montreront, qu'en général, le processus d'interaction spins-phonons prédomine sur le processus de limitation du libre parcours moyen des phonons par les imperfections ponctuelles. Pour les impuretés magnétiques de transition qui donnent une forte diminution de K en présence d'un champ magnétique, ce résultat est prévisible.

Nous nous contenterons pour chaque échantillon étudié, dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K de déterminer le libre parcours

moyen des phonons L, dû à la limitation par les dimensions du cristal et de commenter qualitativement l'influence sur K de l'interaction spins-phonons.

2/ Mesures en champ nul dans le domaine des températures s'étendant de 1°K à 300°K.

A plus hautes températures, la conductivité thermique d'un échantillon diélectrique contenant des impuretés magnétiques est donnée par la formule :

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4} + \frac{1}{\tau_{ph-ph}} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_R} \right)}$$

Dans cette formule, τ_{ph-ph} représente le temps de relaxation des phonons dû à l'interaction phonons-phonons, τ_D représente le temps de relaxation des phonons dû au processus direct d'interaction spins-phonons et τ_R représente le temps de relaxation des phonons dû au processus Raman d'interaction spins-phonons. L'étude quantitative de la conduction thermique en champ nul d'un échantillon mesurée dans le domaine des températures s'étendant de 1°K à 300°K fait donc intervenir des coefficients indéterminés supplémentaires. La formule théorique donnant K doit même tenir compte en toute rigueur de la thermalisation des phonons dû aux processus "normaux" d'interaction phonons-phonons. Les calculs théoriques semblent alors difficiles.

Dans le cas de l'alumine dopée au manganèse, nous nous contenterons d'analyser la diminution de K, c'est-à-dire la différence entre la conductivité thermique de l'alumine pure et la conductivité thermique en champ nul de l'échantillon contenant 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3. Nous supposerons dans tout le domaine des températures s'étendant de 1°K à 300°K, que le libre parcours moyen des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal et par le processus direct d'interaction spins-phonons. Nous supposerons pour cette analyse que le temps de relaxation τ_D est très grand par rapport à $\frac{L}{v}$. Nous avons vu que dans ces conditions, la diminution de K en fonction de $x = \frac{\Delta E}{k_B T}$ pour un système électronique à deux niveaux était représentée à une constante multiplicative près sur la figure 1. En tenant compte, en champ nul, de la population des différents sous-niveaux électroniques du manganèse, l'analyse qualitative proposée, bien qu'elle ne soit pas satisfaisante, montrera l'existence du maximum observé expérimentalement pour la variation de la diminution de K en fonction de T.

3/ Mesures à température constante et en champ magnétique variable.

L'effet du champ magnétique sur K est généralement complexe.

Nous nous contenterons pour la plupart des échantillons étudiés, de commenter qualitativement cet effet. Néanmoins, si les sous-niveaux de Kramers obtenus après avoir fait agir le couplage spin-orbite sont suffisamment espacés en énergie, et si le sous-niveau fondamental est un pur niveau de Kramers, on peut espérer étudier à basses températures, l'action à température constante, d'un champ magnétique sur K. Dans ces conditions, le modèle électronique à deux niveaux, que nous avons étudié dans le premier chapitre est valable.

A basses températures, nous devons tenir compte pour le calcul théorique à température constante de $\Delta K(H) = K_{H=0} - K_H$, de la décomposition du doublet

fondamental et du mélange des vecteurs propres de ces deux sous-niveaux qui est proportionnel à H. La variation à température constante, de $\Delta K(H)$ en fonction de $x = \frac{g \mu_B H}{k_B T}$ est alors donnée par la formule :

$$\Delta K(H) = - Cte \frac{x^7 e^x}{(e^x - 1)^2} th \frac{x}{2} .$$

La courbe $\Delta K(H)$ à température constante, doit donc passer par un maximum pour

$$x_M = \frac{g \mu_B H_M}{k_B T} = 7$$

Nous verrons que l'analyse de l'action d'un champ magnétique sur la conductivité thermique à température constante, de l'échantillon d'alumine contenant 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3 donne un accord satisfaisant avec nos résultats expérimentaux.

4/ Remarque.

Il faut remarquer que pour le vanadium et le manganèse l'état de Valence n'est pas bien défini. Si l'impureté magnétique n'est pas trivalente, on doit généralement, pour assurer la neutralité électrique, associer à cette impureté magnétique un défaut nécessaire à la compensation des charges. Ce défaut augmente alors la section efficace A de diffusion de ces impuretés. La compensation des charges doit également modifier le diagramme des niveaux électroniques de ces impuretés.

Cette modification entraîne une variation notable de la valeur théorique de l'interaction spins-phonons, si les nouveaux sous-niveaux électroniques obtenus participent efficacement à cette interaction.

Le calcul de la variation de τ_D due au phénomène de compensation des charges semble impossible, puisqu'on ne possède aucune donnée sur le défaut. Nos résultats montreront qu'il est probable que l'interaction spins-phonons est essentiellement gouvernée dans tous les cas par l'impureté magnétique trivalente.

b) **Echantillons de rubis.**

Nous avons représenté sur la figure 33, K en champ nul en fonction de T^3 pour les divers échantillons étudiés. Pour l'échantillon à 0,01 %, la courbe est encore linéaire, mais avec un coefficient angulaire de 27 % supérieur à celui de l'alumine pure, bien que le diamètre des échantillons soit le même. Il n'y a pas lieu de s'étonner trop de ce résultat qui peut être dû à un meilleur état de surface, c'est-à-dire à un coefficient de diffusion f plus faible que celui de l'alumine pure. En tous cas, l'influence des impuretés sur le libre parcours moyen des phonons est trop faible pour être détectée dans cet échantillon.

Pour les quatre échantillons de concentration supérieure à 0,01 %, la loi $K(T^3)$ n'est plus linéaire. Il n'y a pas de raison de penser que les processus "umklapp" ou "normaux" à plus de deux phonons, jouent un rôle plus important que pour l'alumine pure, et nous pouvons supposer que le libre parcours moyen des phonons est limité par les dimensions du cristal, par les défauts ponctuels et par l'interaction spins-phonons.

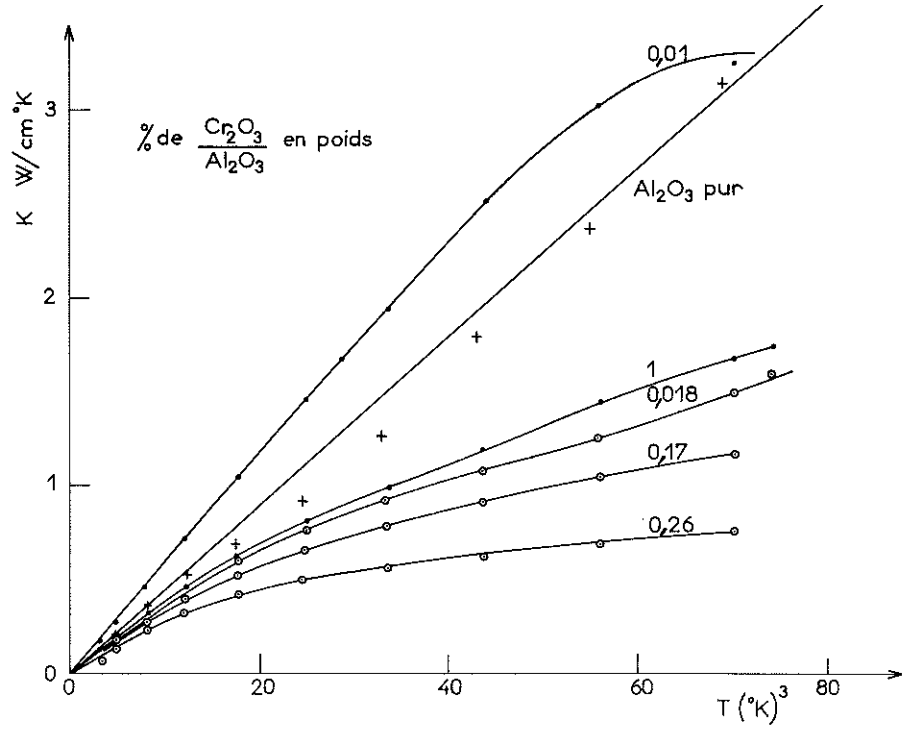


Figure 33 - Conductivité thermique à champ nul du rubis.

La pente initiale des courbes $K(T^3)$ détermine le libre parcours moyen L des phonons provenant de la limitation par les dimensions du cristal étudié. Nous avons obtenu pour L les valeurs suivantes :

Concentration en chrome de l'échantillon	mm
C_1 = 1 %	5,62
C_2 = 0,018 %	5,29
C_2 = 0,17 %	4,8
C_2 = 0,26 %	4,14

Il convient de noter que les échantillons à 0,01 % et à 1 % sont de provenance différente de celle des échantillons à 0,018 %, à 0,17 % et à 0,26 %. En outre, les deux échantillons n'ont pas subi de recuit, et la perte au feu en chrome dans leur préparation est grande. Ceci peut expliquer la valeur anormale de L, obtenue pour l'échantillon à 1 %.

La faible augmentation de K sous l'effet d'un champ magnétique permet de supposer que l'influence de l'interaction spins-phonons sur K doit être faible. Si nous admettons qu'à basses températures le libre parcours moyen

des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal et par les défauts ponctuels, la conductivité thermique de nos échantillons est alors donnée par la formule :

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \int_o^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4}\right)}$$

Nous avons calculé les valeurs théoriques de K pour diverses valeurs du paramètre A. Nous avons représenté sur les figures 34, 35, 36 et 37 les courbes théoriques K(T) donnant le meilleur accord avec les résultats expérimentaux obtenus en champ nul.

La formule de Klemens permet le calcul de la valeur théorique du coefficient A. Nous avons obtenu, pour la section efficace A des impuretés magnétiques, les valeurs suivantes en $(sec)^3$:

Concentration en chrome de l'échantillon	Valeur de A déduite des courbes K(T)	Valeur de A calculée à l'aide de la formule de Klemens
$C_1 = 1\ \%$	3.10^{-44}	$9,69.10^{-45}$
$C_2 = 0,018\ \%$	5.10^{-44}	$1,56.10^{-45}$
$C_2 = 0,17\ \%$	-	$1,13.10^{-44}$
$C_2 = 0,26\ \%$	-	$2,18.10^{-44}$

Pour les échantillons à 0,17 % et à 0,26 %, il n'a pas été possible d'obtenir une courbe théorique correspondant aux résultats expérimentaux.

Pour les échantillons à 1 % et à 0,018 %, l'accord entre les courbes théoriques obtenues et les résultats expérimentaux est satisfaisant, mais les valeurs du coefficient A déduites de ces courbes théoriques sont en complet désaccord avec les valeurs théoriques de A calculées à l'aide de la formule de Klemens. Les valeurs de A déduites des courbes K(T) sont de l'ordre de 10 fois plus élevées que les valeurs théoriques de A calculées par la formule de Klemens.

Ces résultats montrent que le libre parcours moyen des phonons est essentiellement limité dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2° K, par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons.

Dans le rubis, le chrome se présente sous la forme Cr^{3+}. Les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons sont au nombre de deux. Toutefois le mélange des vecteurs propres $|M_L\ M_S>$ de ces deux sous niveaux ne doit pas favoriser l'interaction, bien que le vecteur propre en base $|M_L>$ du niveau fondamental soit donné par $\frac{|2> - |-2>}{\sqrt{2}}$.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers. Les sous-niveaux magnétiques susceptibles de participer en présence d'un champ magnétique constant, à l'interaction spins-phonons sont alors au nombre de quatre. Comme en champ nul, le mélange des vecteurs propres de ces quatre sous-niveaux ne doit pas favoriser l'interaction.

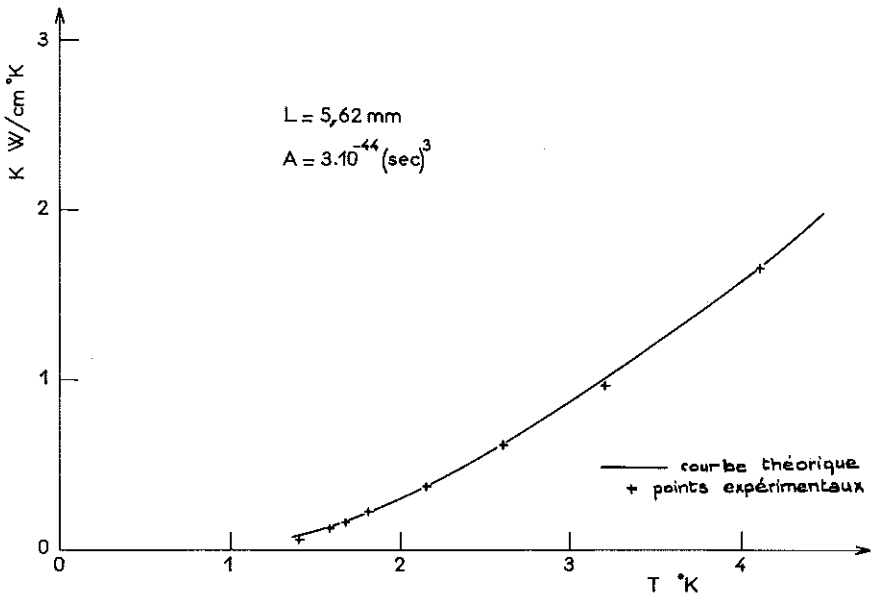


Figure 34 - Rubis à 1 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. Effet de A.

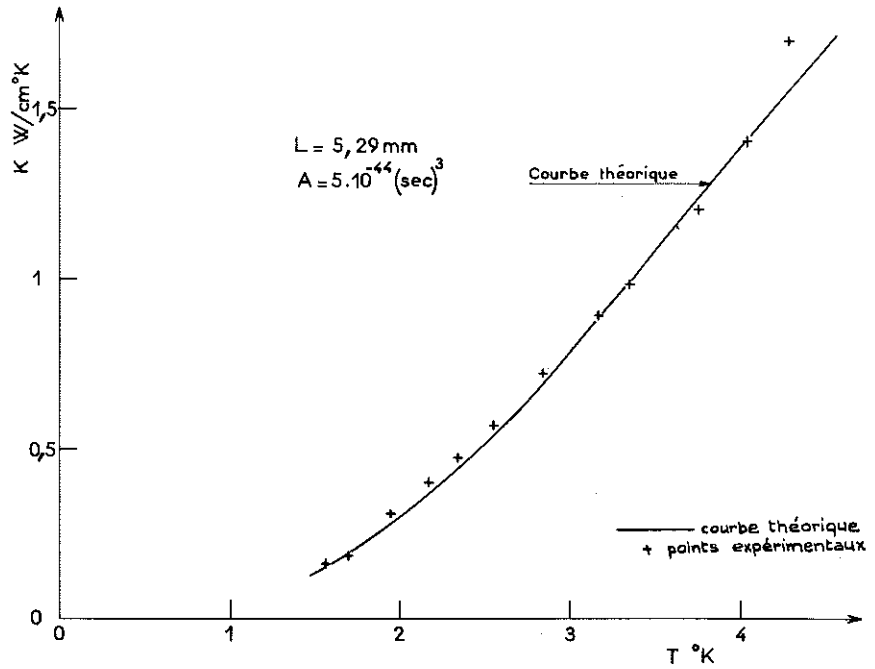


Figure 35 - Rubis à 0,018 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. Effet de A.

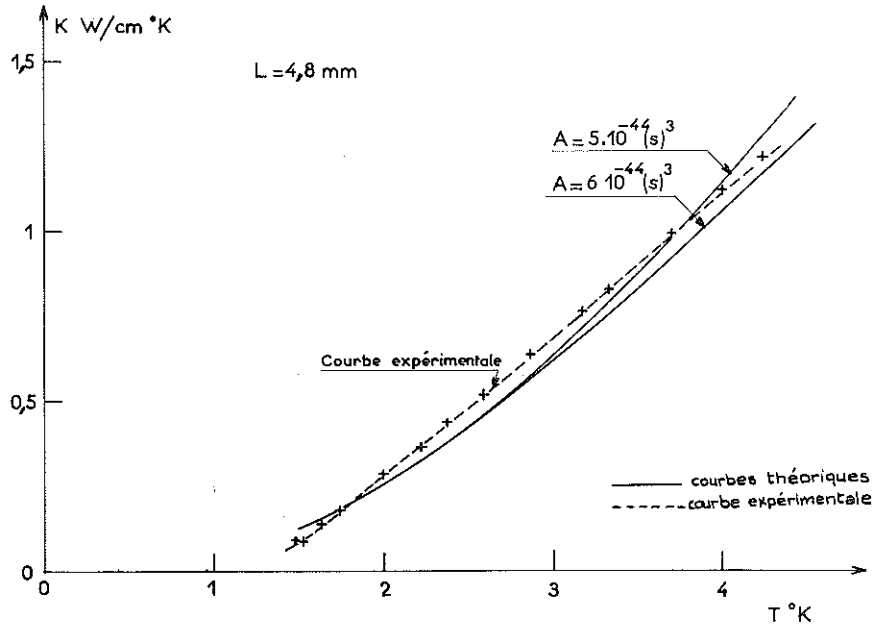


Figure 36 - Rubis à 0,17 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. Effet de A.

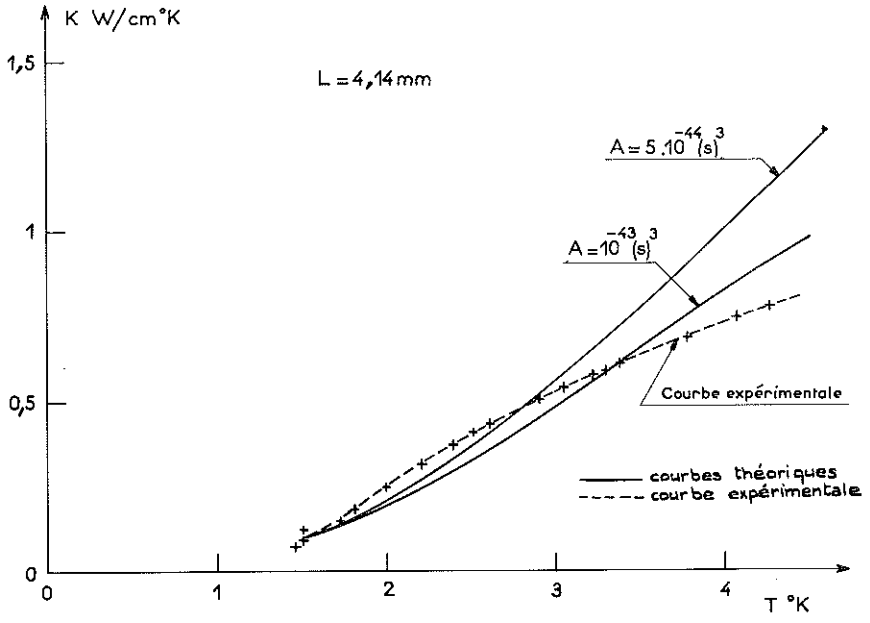


Figure 37 - Rubis à 0,26 % de $\frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. Effet de A.

L'espacement entre les sous-niveaux pouvant donner lieu à l'interaction spins-phonons étant faible, celle-ci n'opère que dans le domaine des basses températures.

La variation de K à température constante, due à la présence d'un champ magnétique doit être petite, puisque l'interaction spins-phonons reste toujours faible. Pour un pur niveau de Kramers, l'effet d'un champ magnétique devrait conduire à une diminution de K. Dans le cas du rubis l'interaction spins-phonons est plus importante en champ nul qu'en présence d'un champ magnétique. L'augmentation observée de K sous l'effet de H est alors due à la présence d'une faible séparation des sous-niveaux électroniques en champ nul.

c) Echantillons d'alumine contenant du titane, du cobalt ou du fer

Nous avons représenté sur la figure 38, K en champ nul en fonction de T^3, pour les trois échantillons d'alumine contenant respectivement du titane, du cobalt et du fer. Les courbes obtenues sont sensiblement linéaires.

Le libre parcours moyen des phonons n'est alors pratiquement limité que par les dimensions du cristal étudié. Les pentes des courbes $K(T^3)$ donnent les valeurs suivantes du libre parcours moyen L des phonons provenant de la limitation par les dimensions du cristal étudié.

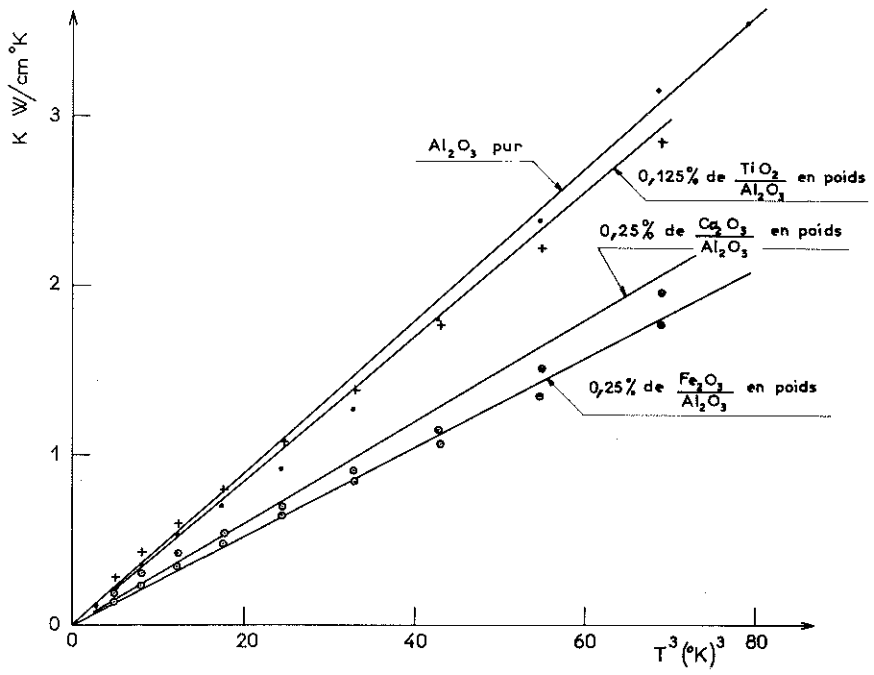


Figure 38 - Conductivité thermique à champ nul $K(T)^3$. (Ti, Co, Fe).

ECHANTILLON	Lmm
C_1 = 0,125 % de TiO_2/Al_2O_3	5,96 mm
C_1 = 0,25 % de Co_2O_3/Al_2O_3	4,17 mm
C_1 = 0,25 % de Fe_2O_3/Al_2O_3	3,65 mm

Si nous supposons que le libre parcours moyen des phonons est aussi limité par les imperfections ponctuelles, on ne peut pas espérer déterminer les valeurs du paramètre A déduites des courbes théoriques K(T). Ces valeurs, sont en tous cas inférieures à 5.10^{-45} $(sec)^3$ pour les trois échantillons. Les valeurs théoriques de A calculées à l'aide de la formule de Klemens sont les suivantes :

pour l'échantillon dopé au titane $A = 6,27.10^{-45}$ $(sec)^3$
pour l'échantillon dopé au fer $A = 3,43.10^{-45}$ $(sec)^3$
pour l'échantillon dopé au cobalt $A = 1,79.10^{-45}$ $(sec)^3$

Remarquons que l'échantillon dopé au titane contient quelques ppm. de fer et de chrome. La section efficace théorique de diffusion des phonons dans cet échantillon est donc légèrement supérieure à $6,27.10^{-45}$ $(sec)^3$.

Ces résultats montrent que l'interaction spins-phonons sera très faible et du même ordre de grandeur que la diffusion de Rayleigh.

La conductivité thermique de nos échantillons dopés est bien du même ordre de grandeur que celle de l'alumine pure.

Dans l'alumine, les impuretés magnétiques étudiées se présentent sous les formes Ti^{3+}, Fe^{3+} et Co^{3+}.

Les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons sont au nombre de trois pour l'ion fer. Le mélange des vecteurs propres de ces trois sous-niveaux ne doit pas favoriser l'interaction.

Dans le cas du titane et du cobalt les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons sont très éloignés du sous-niveau fondamental et peuvent être au nombre de trois pour l'ion titane et au nombre de neuf pour l'ion cobalt si le fondamental dans le champ cristallin de symétrie cubique de l'alumine est bien un triplet orbital. L'espacement élevé, en champ nul entre les sous-niveaux donne à basses températures une faible interaction spins-phonons, même si les règles de sélection relatives aux vecteurs propres de ces sous-niveaux sont satisfaites.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers. Les sous-niveaux magnétiques, susceptibles de participer en présence d'un champ magnétique constant à l'interaction spins-phonons sont alors respectivement aux nombres de six pour l'ion fer et de quinze pour l'ion titane et pour l'ion cobalt. Le mélange des vecteurs propres ne doit pas favoriser l'interaction. Dans le cas du fer, l'espacement des sous-niveaux pouvant donner lieu à l'interaction spins-phonons est faible, celle-ci n'opère que dans le domaine des basses températures. Pour le titane et le cobalt, l'interaction spins-phonons devrait encore opérer à plus hautes températures.

Dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K, la variation de K à température constante, due à la présence d'un champ magné-

tique doit être faible, puisque l'interaction spins-phonons reste elle-même toujours faible. L'étude de la variation de K en fonction de H semble difficile. Nous remarquerons simplement que l'interaction spins-phonons est plus importante en champ nul qu'en présence d'un champ magnétique pour les échantillons étudiés.

Dans le cas du titane, si l'interaction spins-phonons en l'absence de champ magnétique était nulle, on devrait observer une diminution de K en présence d'un champ magnétique provenant uniquement de la décomposition du doublet fondamental.

d) **Echantillon d'alumine contenant du vanadium**

Nous avons représenté sur la figure 39, K en champ nul en fonction T^3 pour notre échantillon. La pente initiale de cette courbe nous détermine un libre parcours moyen L des phonons provenant de la limitation par les dimensions du cristal : L = 2, 81 mm.

Nous avons représenté sur la figure 40, les valeurs théoriques de

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \int_o^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4}\right)}$$

en fonction de T, pour L = 2, 81 mm et pour diverses valeurs du paramètre A. Les courbes obtenues montrent clairement que le libre parcours moyen des phonons ne peut pas s'interpréter à l'aide des deux seuls processus usuels, dimensions des échantillons et diffusion de Rayleigh.

L'état de valence de l'ion vanadium incorporé dans l'alumine n'est pas bien défini. Lambe (27) signale la présence de V^{3+}, V^{4+} et peut-être celle de V^{2+}. Dans le cas de V^{2+} ou de V^{4+}, la section efficace de l'impureté magnétique est augmentée par suite du phénomène de compensation des charges. Si l'on suppose que le vanadium se trouve essentiellement sous la forme V^{3+}, le calcul de A à l'aide de la formule de Klemens donne la valeur théorique $A = 6,96.10^{-44}$ (sec)^3, pour une concentration de 1 % de V_2O_3/Al_2O_3 en poids.

Ces résultats montrent que l'interaction spins-phonons est élevée et qu'il faut tenir compte pour le calcul du libre parcours moyen des phonons dans le domaine des températures étudié, de la limitation par les frontières du cristal, de la limitation due aux imperfections ponctuelles et de la limitation due à l'interaction spins-phonons.

La conductivité thermique de notre échantillon est bien faible, par rapport à celle de l'alumine pure.

Les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul, à l'interaction spins-phonons sont au nombre de deux. Le mélange des vecteurs propres $|M_L M_S>$ de ces sous-niveaux doit favoriser l'interaction.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers. Les sous-niveaux magnétiques susceptibles de participer en présence d'un champ magnétique constant à l'interaction spins-phonons sont alors au nombre de trois. Le mélange des vecteurs propres de ces sous-niveaux doit toujours favoriser l'interaction.

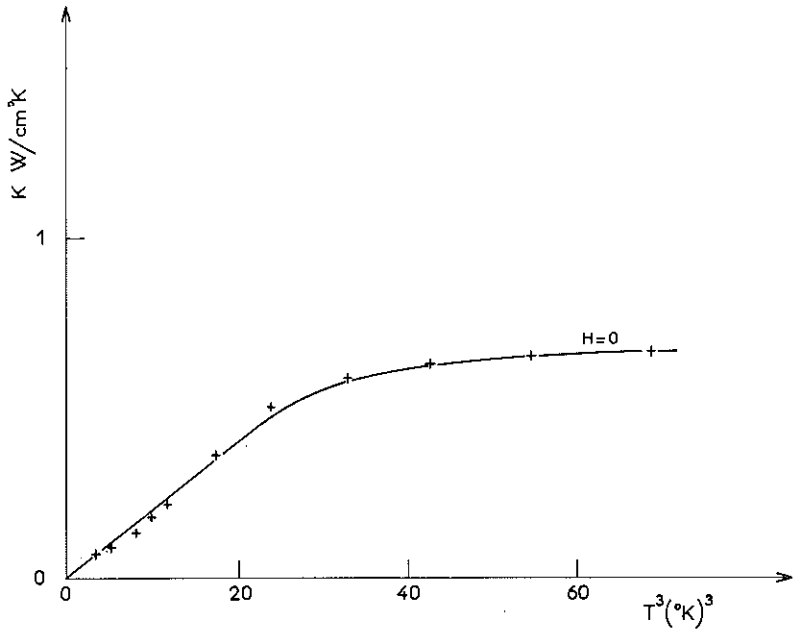


Figure 39 - $K(T)^3$. Echantillon contenant 1 % de $\frac{V_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids.

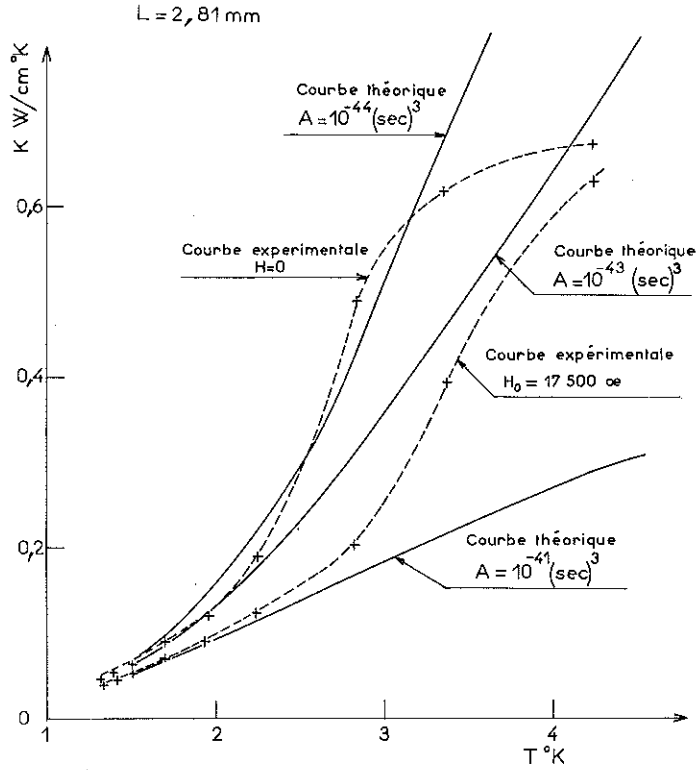


Figure 40 - Echantillon d'alumine contenant 1 % de $\frac{V_2O_3}{Al_2O_3}$ en poids. Effet de A.

L'interaction spins-phonons est donc très importante. Elle est plus élevée en présence d'un champ magnétique qu'en champ nul.

La diminution élevée de K en présence d'un champ magnétique est due à la décomposition du doublet se trouvant à 7 cm^{-1} du fondamental.

L'étude de la variation de K en fonction de H nécessiterait des mesures dans un domaine moins restreint des températures et des champs magnétiques appliqués.

Si le vanadium se présente sous la forme V^{2+}, le diagramme des niveaux électroniques est analogue à celui de Cr^{3+}. De même, si le vanadium se présente sous la forme V^{4+}, le diagramme des niveaux électroniques est analogue à celui de Ti^{3+}. Dans ces deux cas, l'interaction spins-phonons est négligeable par rapport à l'effet observé.

Remarquons qu'il n'est pas exclu que le phénomène de compensation des charges modifie les niveaux électroniques pour donner lieu à une forte interaction spins-phonons.

e) **Echantillon d'alumine contenant du manganèse**

Nous avons représenté sur la figure 41, K en champ nul en fonction de T^3 pour les échantillons à 0,1 % à 0,2 % et à 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3 en poids.

De même, la figure 42 représente K en champ nul, en fonction de T^3 pour l'échantillon à 0,5 % de MnO_2/Al_2O_3 en poids. Les pentes initiales des courbes $K(T^3)$ nous déterminent les valeurs suivantes du libre parcours moyen L des phonons, provenant de la limitation par les dimensions du cristal :

Concentration en manganèse de l'échantillon	Lmm
C_1 = 0,1 % de MnO_2/Al_2O_3	2,83 mm
C_1 = 0,2 % de MnO_2/Al_2O_3	2,44 mm
C_1 = 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3	1,85 mm
C_1 = 0,5 % de MnO_2/Al_2O_3	2,26 mm

Il convient de noter que l'échantillon à 0,5 % a été obtenu difficilement par suite de sa fragilité. Le cylindre obtenu présente des défauts d'usinage. Ceci peut expliquer la valeur anormale obtenue pour L.

Dans l'alumine le manganèse se présente sous les formes Mn^{2+} et Mn^{3+}. Les calculs de A à l'aide de la formule de Klemens donnent les valeurs suivantes, en supposant que le manganèse se trouve essentiellement sous la forme Mn^{3+} :

pour l'échantillon à 0,1 % $A = 2,16.10^{-46}\ (sec)^3$
pour l'échantillon à 0,2 % $A =$ ——————
pour l'échantillon à 0,35 % $A = 1,8.10^{-46}\ (sec)^3$
pour l'échantillon à 0,5 % $A = 2,61.10^{-46}\ (sec)^3$

Dans le cas de Mn^{2+}, la section efficace de l'impureté est augmentée par suite du phénomène de compensation des charges.

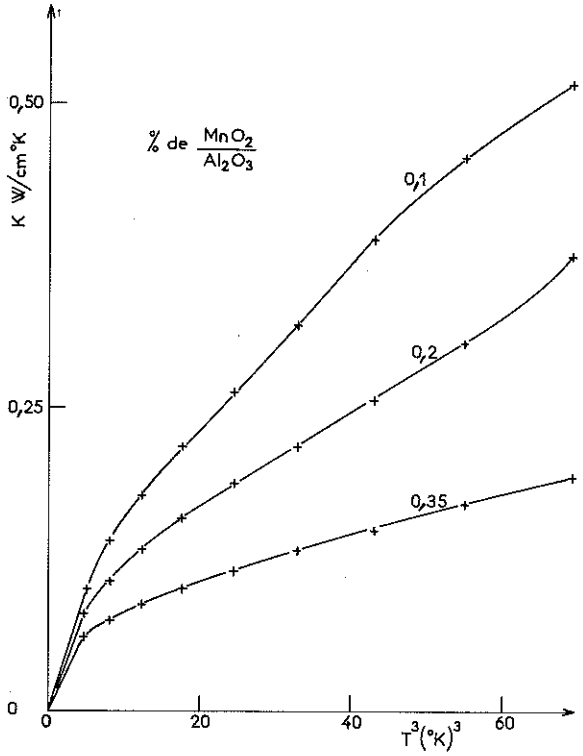


Figure 41 - $K(T)^3$. Echantillons dopés au Mn.

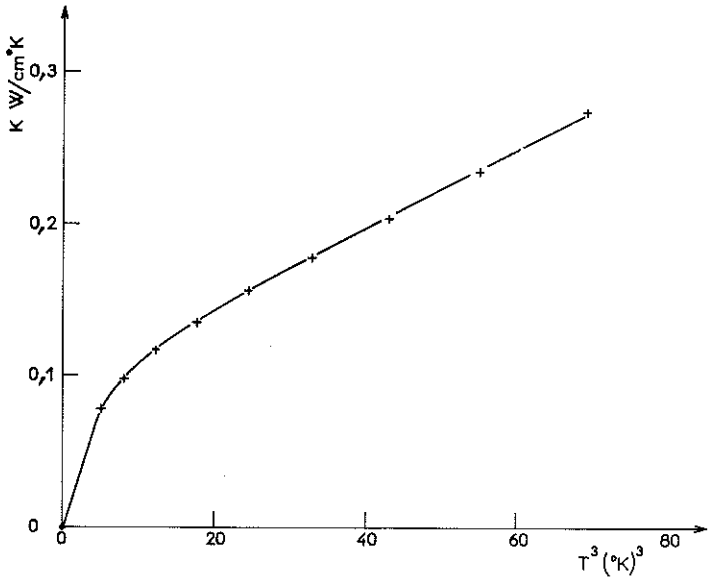


Figure 42 - Echantillon contenant 0,5 % de $\frac{MnO_2}{Al_2O_3}$ en poids. $K(T^3)$.

La conductivité thermique de nos échantillons est très faible par rapport à celle de l'alumine pure. Les faibles valeurs de A calculées, montrent que le libre parcours moyen des phonons est essentiellement limité par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons.

Pour l'ion Mn^{3+}, le niveau Fondamental dans un champ cristallin de symétrie cubique est un doublet orbital non magnétique Γ_3.

Les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons sont au nombre de six. Le mélange des vecteurs propres $|M_L\ M_S>$ de ces six sous-niveaux doit favoriser l'interaction.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers. Les sous-niveaux magnétiques susceptibles de participer en présence d'un champ magnétique à l'interaction spins-phonons sont alors au nombre de huit. Le mélange des vecteurs propres de ces sous-niveaux doit toujours favoriser l'interaction.

L'interaction spins-phonons est très importante. Elle est plus élevée en présence d'un champ magnétique qu'en champ nul. La variation de K en fonction de H met en jeu tous les sous-niveaux de Γ_3. L'étude semble donc difficile et nécessiterait des mesures dans un domaine moins restreint des températures et des champs magnétiques appliqués.

Si le manganèse se présente sous la forme Mn^{2+}, le diagramme des niveaux électroniques est analogue à celui de Fe^{3+} (29). Dans ce cas, l'interaction spins-phonons est négligeable par rapport à l'effet observé.

Remarquons, qu'il n'est pas exclu que le phénomène de compensation des charges modifie les niveaux électroniques pour donner lieu à une forte interaction spins-phonons. Par irradiation, il est possible de transformer l'état de valence des métaux de transition se trouvant dans l'alumine. Par exemple, par irradiation γ, Mn^{3+} se transforme en Mn^{2+}. Si le phénomène de compensation des charges était prépondérant pour limiter le libre parcours moyen des phonons de nos échantillons, on devrait observer un effet accru du champ magnétique sur K. Dans le cas contraire, on devrait observer un effet plus faible de H sur K.

Après une irradiation γ de notre échantillon au "cobalt 60", de 3.10^6 rontgens, Madame De Goer a observé une augmentation notable de K en champ nul à une température de l'ordre de 50°K. Il semble donc, que l'influence sur le libre parcours moyen des phonons du phénomène de compensation des charges soit moins importante que l'influence de l'interaction spins-phonons, puisque déjà en champ nul, l'irradiation provoque une forte augmentation de K.

Nous avons mesuré pour l'échantillon contenant 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3 en poids, la conductivité thermique en champ nul entre 1°K et 300°K. Nous allons tenter d'analyser la diminution de conductivité thermique de cet échantillon, c'est-à-dire la différence entre la conductivité thermique de l'alumine pure et la conductivité thermique de l'échantillon dopé au manganèse. Nous supposerons dans tout le domaine des températures que le libre parcours moyen des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal et par le processus direct d'interaction spins-phonons. Nous supposerons en outre que le temps de relaxation τ_D est très grand par rapport à $\frac{L}{v}$. Dans ces conditions, nous avons vu que la diminution de la conductivité thermique ΔK_D pour un modèle à deux niveaux électroniques, séparés en énergie de ΔE, était donnée en fonction de $x = \frac{\Delta E}{k_B T}$ par la formule :

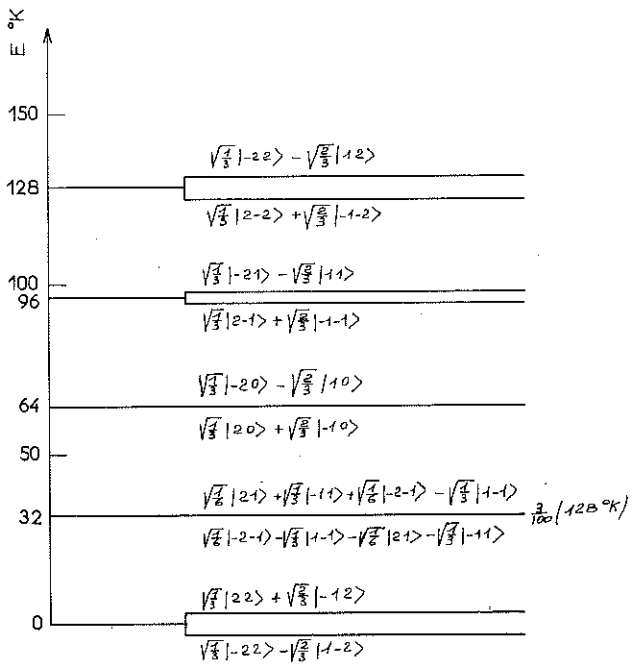


Figure 43 - Schéma des niveaux électroniques de Mn^{3+} dans Al_2O_3. Vecteurs propres en base $|M_L\, M_S>$. Champ magnétique appliqué suivant l'axe cristallin.

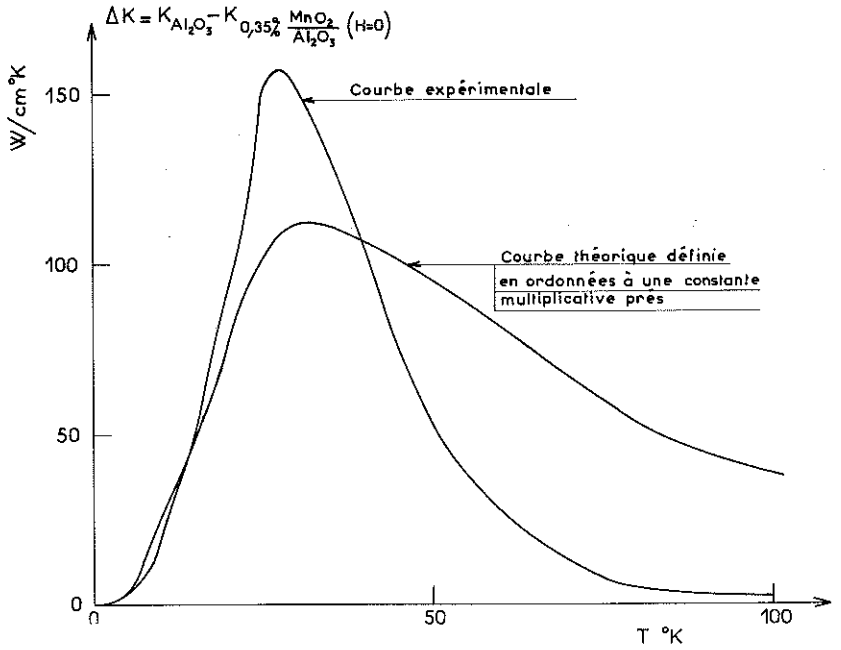


Figure 44 - Echantillon à 0,35 % $\frac{MnO_2}{Al_2O_3}$ - Effet de l'impureté magnétique à champ nul.

$$\Delta K_D = - \text{Cte} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} \text{th} \frac{x}{2}$$

Il est évident que l'analyse proposé ne sera valable qu'à basses températures.

Nous avons représenté sur la figure 43, le schéma des sous-niveaux électroniques de Mn^{3+} dans Al_2O_3 en l'absence de champ et en présence d'un champ magnétique de 11 800 oersteds appliqué suivant l'axe cristallin (30). Remarquons que pour ce diagramme l'axe de quantification est un axe ternaire. A basses températures et en champ nul, seul le fondamental est peuplé et la seule transition possible est à 128°K. A plus hautes températures, la population des différents sous-niveaux électroniques est loin d'être négligeable et deux transitions sont possibles en champ nul, à 64°K et à 128°K.

Nous avons représenté sur la figure 44, à une constante multiplicative près, la variation théorique en fonction de T de $|\Delta K_D| = |\Delta K_D(128°K)| + |\Delta K_D(64°K)|$, en tenant compte de la population des sous-niveaux électroniques et en ne tenant pas compte du mélange des vecteurs propres de ces sous-niveaux.

Nous avons reporté sur cette même figure, la différence entre la conductivité thermique de l'échantillon d'alumine pure mesurée par Holland et la conductivité thermique de notre échantillon à 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3 en poids. Compte tenu du modèle, la courbe théorique obtenue n'est valable qu'à basses températures, c'est-à-dire pour T inférieur à 1°K. Pour les températures intermédiaires, 1°K < T < 80°K, le processus direct d'interaction spins-phonons est prépondérant par rapport aux autres processus de limitation du libre parcours moyen des phonons. Pour les températures supérieures à 80°K, la courbe obtenue doit être multipliée par un facteur inférieur à 1, qui varie en fonction de T et qui tient compte des processus d'interaction phonons-phonons.

Cette analyse bien que très imparfaite, montre l'existence d'un maximum de $|\Delta K_D|$ au voisinage de la température de 30°K.

Nous avons étudié pour l'échantillon contenant 0,35 % de MnO_2/Al_2O_3, la variation de K en fonction de H à température constante.

Le niveau fondamental en champ nul de Mn^{3+} est un pur doublet de Kramers. L'effet d'un champ magnétique est de lever la dégénérescence de Kramers. A basses températures, seul le sous-niveau magnétique le plus bas est peuplé. Nous ne devons alors tenir compte pour le calcul théorique à température constante de $\Delta K_D(H) = K_{H=0} - K_H$ que de la décomposition du doublet fondamental et du mélange des vecteurs propres des sous-niveaux électroniques. La probabilité de transition entre les sous-niveaux magnétiques du doublet fondamental n'est alors pas négligeable. Nous avons vu que la variation à température constante, de $\Delta K(H)$, en fonction de $x = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$ était donnée par la formule :

$$|\Delta K(H)| = + \text{Cte} \frac{x^7 e^x}{(e^x - 1)^2} \text{th} \frac{x}{2}$$

la courbe $\Delta K(H)$ doit donc passer par un maximum pour x = 7. Pour Mn^{3+} incorporé dans l'alumine, la valeur du g du doublet fondamental est égale à 8, si le champ magnétique est appliqué suivant l'axe cristallin. Si on admet pour notre étude, la valeur précédente du g, pour T = 1,72°K on obtient le

maximum de $\Delta K(H)$ pour une valeur théorique du champ magnétique appliqué H_M = 21 500 oe. Or le maximum de la courbe expérimentale est obtenu pour 20 440 oe.

Ce désaccord montre qu'il faut tenir compte du mélange des vecteurs propres de tous les sous-niveaux électroniques. Le niveau à 32°K comprend une contribution de 3/100 des vecteurs propres du niveau à 128°K. A basse température et en présence d'un fort champ magnétique, la transition entre le doublet fondamental et le niveau à 32°K donne une diminution de $|\Delta K(H)|$ croissante avec H ; ce qui a pour effet de déplacer le maximum de la courbe $|\Delta K(H)|$, calculé pour T = 1,72°K, vers les champs magnétiques plus faibles. En outre, cette transition montre que la tangente à l'origine de la courbe $\Delta K(H)$ ne doit pas être nulle. Cette analyse de l'effet à température constante, d'un champ magnétique sur K semble être en accord avec les résultats expérimentaux.

Pour T = 2,97°K on devrait obtenir le maximum de la courbe $\Delta K(H)$, pour une valeur théorique du champ magnétique appliqué de l'ordre de 37 000 oersteds. A cette température, le modèle à deux niveaux n'est plus valable en toute rigueur et la transition entre le doublet fondamental et le niveau à 32°K devrait donner une modification notable de la courbe théorique.

C - ALUN DE CHROME ET DE POTASSIUM -

Nous avons représenté sur la figure 45, K en champ nul en fonction de T^3 pour notre échantillon et pour les échantillons mesurés antérieurement par Bijl (23).

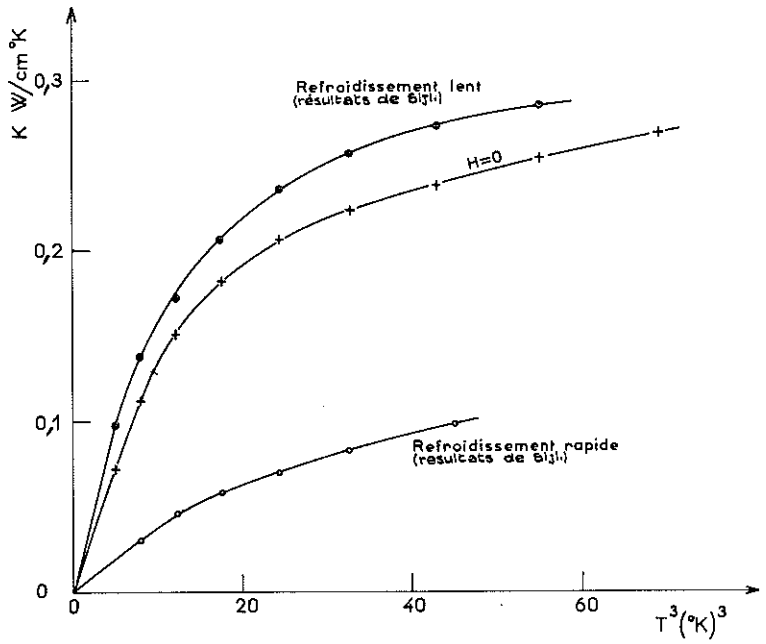


Figure 45 - Alun de chrome et de potassium. $K(T^3)$.

Le libre parcours moyen des phonons pour un cristal d'alun de chrome et de potassium dépend de la vitesse de refroidissement du cristal, de la température ambiante à la température de l'hélium liquide. Cette variation du libre parcours moyen des phonons est due aux molécules d'eau de cristallisation. En adoptant une vitesse moyenne des ondes sonores $v = 3.10^5$ cm/s pour les trois branches de polarisation, la pente initiale de la courbe $K(T^3)$ obtenue pour notre échantillon détermine un libre parcours moyen L des phonons provenant de la limitation par les dimensions du cristal égal à 0,3 mm.

La faible valeur de L obtenue doit être liée aux défauts du cristal et à la présence des molécules d'eau de cristallisation. La séparation des divers processus qui limitent le libre parcours moyen des phonons semble impossible.

Nous avons vu que l'effet d'un champ magnétique sur K était complexe. La variation notable de K sous l'effet de H semble montrer que l'interaction spins-phonons est relativement importante.

Le chrome se présente sous la forme Cr^{3+}. Le diagramme des niveaux électroniques est analogue à celui obtenu pour Cr^{3+} dans l'alumine, mais la disposition des sous-niveaux électroniques est différente (31).

Il n'est alors pas surprenant de constater que la variation en fonction de T de $\Delta K = K_{H_0} - K_{H=0}$ soit différente pour les échantillons de rubis et pour l'échantillon d'alun de chrome et de potassium.

D - ECHANTILLONS CONTENANT DES IMPURETES DE TERRES RARES -

a) **Introduction à la discussion des résultats expérimentaux.**

Nos mesures de K en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant ont été effectuées dans le domaine des températures s'étendant de 1,3°K à 4,2°K.

La conductivité thermique de nos échantillons est alors donnée par la formule :

$$K = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \left(\frac{v}{L} + \frac{A k_B^4 T^4 x^4}{\hbar^4} + \frac{1}{\tau_D}\right)}$$

Pour la série des métaux de terres rares, les sous-niveaux électroniques sont caractérisés par les nombres quantiques M_J. L'interaction directe spins-phonons n'opère entre deux sous-niveaux $|i>$ et $|j>$, séparés en énergie de $\hbar\omega_{ij}$, que si $\Delta M_J = 0, \pm 2$. Le temps de relaxation τ_D correspondant à cette interaction est alors donné à basses températures par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_D(\omega_{ij})} = B_{ij}\, \omega \,\mathrm{th}\left(\frac{\hbar\omega_{ij}}{2k_B T}\right) f(\omega - \omega_{ij})$$

L'énergie des phonons qui interagissent avec le système de spins doit être égale à la séparation $\hbar\omega_{ij}$ des sous-niveaux électroniques. Nous ne devons donc tenir compte que des sous-niveaux électroniques qui se trouvent à partir du sous-niveau fondamental à une température inférieure à la température de Debye de l'échantillon étudié. La température de Debye du fluorure de calcium est de 500°K, celle des spinelles est de 900°K.

En champ nul, le terme fondamental des impuretés de terres rares se décompose en multiplets fins sous l'effet de l'interaction spin-orbite. Le champ cristallin décompose généralement les multiplets fins en sous-niveaux de Kramers. La séparation entre ces sous-niveaux est relativement importante. Les vecteurs propres de ces sous-niveaux forment un mélange de vecteurs propres $|M_J>$. L'interaction spins-phonons en champ nul opère entre les sous-niveaux de Kramers se trouvant dans l'intervalle d'énergie correspondant à la température de Debye de l'échantillon étudié, à condition que les règles de sélection $\Delta M_J = 0, \pm 2$ soient satisfaites. Généralement, plusieurs transitions sont permises et le temps de relaxation correspondant au processus direct d'interaction spins-phonons en champ nul se calcule par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_D(H = 0)} = \sum_{i,j} \frac{1}{\tau_D(\varpi_{ij})}$$

Pour ce calcul, il faut tenir compte de la population des différents sous-niveaux électroniques. L'interaction spins-phonons en champ nul est en général très importante pour les échantillons contenant des impuretés de terres rares.

Le champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers et donne les sous-niveaux magnétiques. La modification en présence d'un champ magnétique des vecteurs propres des sous-niveaux électroniques ne doit pas être importante. La variation du temps de relaxation τ_D des phonons due à la présence d'un champ magnétique provient alors essentiellement de la décomposition des sous-niveaux de Kramers. Dans le domaine des basses températures que nous avons étudié, l'effet d'un champ magnétique devrait conduire à une diminution de K provenant de la décomposition du doublet de Kramers fondamental.

Généralement, la transition entre les sous-niveaux magnétiques du doublet fondamental n'est pas favorisée et la variation de K sous l'effet d'un champ magnétique restera faible.

Nos mesures de K en champ nul et en présence d'un champ magnétique constant ne permettent pas de séparer les diverses contributions au libre parcours moyen des phonons. Néanmoins, nous montrerons que le libre parcours moyen des phonons dans les échantillons étudiés est essentiellement limité par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons.

Nous nous contenterons de déduire des courbes $K(T^3)$, le libre parcours moyen L des phonons dû à la limitation par les dimensions du cristal et de commenter qualitativement l'influence sur K de l'interaction spins-phonons.

b) **Echantillons contenant du samarium et de l'ytterbium.**

Nous avons représenté sur la figure 46, K en champ nul en fonction de T^3 pour notre échantillon de CaF_2 contenant 0,02 % de Sm/CaF_2 en poids et pour notre échantillon de spinelles contenant 0,01 % de Yb_2O_3/MgO ; 3,5 Al_2O_3 en poids. Nous avons également reporté sur cette même figure, les résultats obtenus antérieurement par Slack sur un échantillon pur de CaF_2 de diamètre 8,8 mm (32) et sur un échantillon de spinelles de diamètre 4 mm (33).

Nous remarquerons que la conductivité thermique de notre échantillon de spinelles dopé à l'ytterbium est plus élevée que celle de l'échantillon de spinelles mesurée par Slack. Il semblerait donc que notre échantillon soit plus pur que celui de Slack.

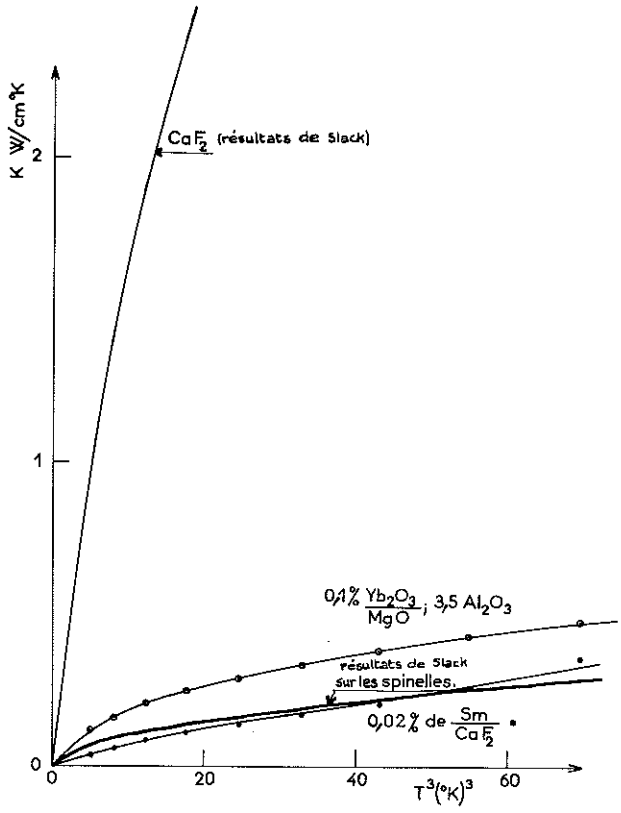


Figure 46 - $K(T)^3$. Impuretés de terres rares.

En adoptant pour vitesse moyenne des ondes sonores, $v = 3,5.10^5$ cm/s pour CaF_2 et $v = 7,6.10^5$ cm/s pour les spinelles, les pentes initiales des courbes $K(T^3)$ obtenues permettent de déduire les valeurs suivantes du libre parcours moyen L des phonons dû à la limitation par les dimensions du cristal : pour l'échantillon contenant 0,02 % de Sm/CaF_2 en poids L = 0,2 mm, pour l'échantillon contenant 0,01 % de Yb_2O_3/MgO ; 3,5 Al_2O_3 en poids L=3,3 mm.

L'analyse de la conductivité thermique de l'échantillon dopé à l'ytterbium n'est pas possible puisque nous ignorons les valeurs de la conductivité thermique de l'échantillon pur. Nous donnons pour cet échantillon la valeur théorique du coefficient A calculée à l'aide de la formule de Klemens : $A = 1,35.10^{-44}$ $(S)^3$. En réalité, la cellule élémentaire est complexe et la valeur réelle de A est difficile à obtenir.

L'ytterbium se présente dans les spinelles sous la forme Yb^{3+}. Il n'existe aucun sous-niveau électronique susceptible de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons. Le libre parcours moyen des phonons en champ nul n'est alors limité que par les dimensions du cristal et par les imperfections ponctuelles.

L'effet d'un champ magnétique est d'abaisser K ; mais cette diminution de K est très faible et ne peut provenir que de la décomposition du doublet fondamental. Dans ces conditions le modèle à deux niveaux électroniques que nous avons étudié dans le premier chapitre est valable. Il permettrait une étude quantitative de l'effet d'un champ magnétique sur la conductivité thermique de notre échantillon, si cet effet était plus important. Le maximum de la variation de ΔK en fonction de T due à la présence d'un champ magnétique constant, doit être obtenu pour $x = \frac{g\mu_B H}{k_B T} = 2,98$. Le maximum de cette variation a été observé au voisinage de 3,6°K pour un champ magnétique de 17500 oersteds. La valeur du g du doublet fondamental de l'ytterbium serait donc de l'ordre de 9,1.

La conductivité thermique de l'échantillon de CaF_2 dopé au samarium est très faible par rapport à celle du fluorure de calcium pur. Le volume de la cellule élémentaire est de $1,63.10^{-22}$ cm^3.

Le samarium se présente sous la forme Sm^{3+}. La valeur théorique du coefficient A calculée à l'aide de la formule de Klemens est égale à $1,90.10^{-44}$ (S)^3, si on ne tient pas compte du phénomène de compensation des charges. La faible valeur obtenue pour A permet de penser que le libre parcours des phonons est essentiellement limité par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons.

Les sous-niveaux de Kramers susceptibles de participer en champ nul à l'interaction spins-phonons sont au nombre de trois. Le mélange des vecteurs propres de ces trois sous-niveaux doit favoriser l'interaction.

Les sous-niveaux magnétiques susceptibles de participer en présence d'un champ magnétique constant à l'interaction spins-phonons sont au nombre de six. La modification des vecteurs propres des sous-niveaux électroniques due à la présence d'un champ magnétique ne doit pas être importante. L'interaction spins-phonons en champ nul et en présence d'un champ magnétique doit donc être très importante. Elle doit être légèrement plus importante en présence d'un champ magnétique qu'en champ nul. La faible diminution de K due à la présence d'un champ magnétique provient alors essentiellement de la décomposition du doublet fondamental.

L'étude quantitative du faible effet de H sur K n'est pas possible. On ne peut que constater que le g du doublet fondamental de l'ion Sm^{3+} doit être pratiquement égal à celui du doublet fondamental de l'ion Yb^{3+}.

E - RECAPITULATION DES RESULTATS -

Nous allons récapituler dans un premier tableau, pour les divers échantillons étudiés, les valeurs du libre parcours moyen L dû à la limitation par les dimensions du cristal, les valeurs de la concentration réelle en impuretés magnétiques et les valeurs théoriques de la section efficace A des impuretés calculées à l'aide de la formule de Klemens. Nous donnerons également dans ce tableau le diamètre de chaque échantillon.

Pour l'alumine contenant du chrome, du titane, du cobalt ou du fer et pour les spinelles contenant de l'ytterbium, le libre parcours moyen des phonons à basses températures est essentiellement limité par les dimensions du cristal. L'influence des imperfections ponctuelles et de l'interaction spins-phonons est très faible.

Tableau récapitulatif

Valeurs de L

Echantillon	Concentration réelle C_3 en poids donnée en ppm	Diamètre de l'échantillon en mm	Lmm	Valeur théorique de A en $(sec)^3$
Alumine	-	8,1	6,26	-
Rubis à 0,01 %	-	8,1	7,95	$< 7,45.10^{-46}$
Rubis à 1 %	1 300 ppm de Cr_2O_3/Al_2O_3	8,04	5,62	$9,69.10^{-45}$
Rubis à 0,018 %	210 ppm de Cr_2O_3/Al_2O_3	8,01	5,29	$1,56.10^{-45}$
Rubis à 0,17 %	1 510 ppm de Cr_2O_3/Al_2O_3	8,02	4,8	$1,13.10^{-44}$
Rubis à 0,26 %	2 920 ppm de Cr_2O_3/Al_2O_3	7,94	4,14	$2,18.10^{-44}$
Alumine dopée au titane	1 130 ppm de Ti_2O_3/Al_2O_3	8	5,96	$6,27.10^{-45}$
Alumine dopée au fer	360 ppm de Fe_2O_3/Al_2O_3	8	3,65	$3,43.10^{-45}$
Alumine dopée au cobalt	160 ppm de Co_2O_3/Al_2O_3	7,9	4,17	$1,79.10^{-45}$
Alumine dopée au vanadium	-	8	2,81	$< 6,96.10^{-44}$
Alumine dopée au manganèse				
- à 0,1 %	17 ppm de Mn/Al_2O_3 (1)	7,8	2,83	$2,16.10^{-46}$
- à 0,2 %	-	7,9	2,44	-
- à 0,35 %	14 ppm de Mn/Al_2O_3 (1)	7,9	1,85	$1,8.10^{-46}$
- à 0,5 %	20 ppm de Mn/Al_2O_3 (1)	8	2,26	$2,6.10^{-46}$
Alun de chrome et de potassium	10,42 % de $Cr/KCr(SO_4)_2$; 12 H_2O (2)	6,4	0,3	-
Fluorure de calcium dopé au samarium	230 ppm de Sm_2O_3/CaF_2 (3)	6,34	0,2	$1,9.10^{-44}$
Spinelles dopées à l'ytterbium	360 ppm de Yb_2O_3/MgO ; 3,5 Al_2O_3	4	3,32	$1,35.10^{-44}$

(1) La concentration en manganèse est donnée en poids de Mn/Al_2O_3. Elle a été mesurée par activation.

(2) La concentration en chrome représente la concentration théorique en poids de $Cr/KCr(SO_4)_2$; 12 H_2O.

(3) La concentration en samarium est donnée en poids de Sm_2O_3/Al_2O_3. Elle a été mesurée spectrographiquement.

Au contraire, pour l'alumine contenant du vanadium ou du manganèse et pour le fluorure de calcium contenant du samarium, le libre parcours moyen des phonons à basses températures est essentiellement limité par les dimensions du cristal et par l'interaction spins-phonons. L'influence des imperfections ponctuelles est très faible. Remarquons que pour ces échantillons, la perte au feu en impuretés magnétiques dans la préparation est très grande.

La faible valeur de L obtenue pour l'alun de chrome et de potassium montre que le libre parcours moyen des phonons à basses températures doit surtout être limité par les imperfections du cristal.

Nos mesures n'ont pas permis de séparer les diverses contributions au libre parcours moyen des phonons. Néanmoins, elles ont montré que l'interaction spins-phonons prédomine en général sur la diffusion de Rayleigh des phonons.

L'analyse de l'effet d'un champ magnétique sur K confirme ce résultat, pour l'alumine contenant du manganèse et pour les échantillons contenant des terres rares.

Pour les autres échantillons étudiés, l'analyse de l'effet de H sur K n'a pas été possible.

Des études récentes, analogues à notre travail ont révélé les mêmes difficultés :

Signalons d'abord le travail de Challis et Williams (35) sur des échantillons de MgO contenant de faibles concentrations de Cr_2O_3. Le chrome dans MgO se présente sous les formes Cr^{2+} et Cr^{3+}.

L'interaction directe spins-phonons doit être très importante pour l'ion Cr^{2+}, par suite de la présence des sous-niveaux électroniques à moins de 10 cm^{-1} du fondamental.

Pour l'ion Cr^{3+} se trouvant dans MgO, le diagramme des niveaux électroniques est analogue à celui de l'ion Cr^{3+} se trouvant dans Al_2O_3. L'interaction spins-phonons doit donc être faible pour l'ion Cr^{3+}.

Les auteurs ont étudié la forte diminution de K à température constante, due à la présence d'un champ magnétique de 10 000 oersteds, d'un échantillon de MgO dopé au chrome. En adoptant un modèle à deux niveaux électroniques, ils ont obtenu une valeur effective du g parallèle égale à 8, 8. En réalité, le modèle utilisé n'est pas valable pour l'ion Cr^{2+} et il faudrait tenir compte pour l'analyse de l'action d'un champ magnétique sur K de la décomposition des deux triplets et de celle du doublet, se trouvant à moins de 10 cm^{-1} du fondamental.

Signalons ensuite le travail de Slack (36) sur des échantillons de CdTe contenant de faibles concentrations de manganèse et de fer. Le manganèse se présente sous la forme Mn^{2+}. Le diagramme des niveaux électroniques de Mn^{2+} est analogue à celui de Fe^{3+}.

Slack observe bien une légère diminution en champ nul de la conductivité thermique de CdTe due à la présence du manganèse.

Le fer peut se présenter sous les formes Fe^{1+} et Fe^{2+}. Le diagramme des niveaux électroniques de Fe^{1+} est analogue à celui de Cr^{3+}. L'ion Fe^{1+} ne doit donc pas donner lieu à une forte interaction spins-phonons.

Comme dans le cas de l'ion Cr^{2+} et de l'ion Mn^{3+}, l'ion Fe^{2+} doit donner lieu à une forte interaction spins-phonons. Celle-ci doit opérer à des températures plus élevées que dans le cas de Cr^{2+} et à des températures moins élevées que dans le cas de Mn^{3+}.

La présence du fer dans un échantillon de CdTe donne bien en champ nul une diminution élevée de la conductivité thermique de CdTe due à la présence de l'impureté magnétique. Cette diminution est analogue à celle que nous avons observée sur nos échantillons d'alumine dopée au manganèse.

La diminution élevée de K est liée à la présence des sous-niveaux électroniques à moins de 30 cm^{-1} du fondamental. Il faudrait tenir compte de tous ces sous-niveaux pour l'analyse de la variation de K due à la présence des impuretés magnétiques.

Signalons enfin le travail de Berman sur des échantillons de $La_2Co_3(NO_3)_{12}$; 24 H_2O (37).

Le cobalt se présente sous la forme Co^{2+}. Comme dans le cas de l'ion V^{3+}, l'ion Co^{2+} doit donner lieu à une interaction spins-phonons relativement importante. Berman observe bien une diminution élevée de K sous l'action d'un champ magnétique. Cette diminution élevée de K est liée à la décomposition des deux sous-niveaux de Kramers distants de moins de 50 cm^{-1}. Le doublet fondamental est vraisemblablement prépondérant. Remarquons que la concentration en impuretés magnétiques dans les échantillons de Berman peut varier dans un domaine moins limité que celui de notre travail.

De nombreuses études ont été consacrées récemment à l'influence des impuretés magnétiques de terres rares sur la conductivité thermique d'échantillons monocristallins.

Rappelons simplement pour terminer, les résultats obtenus par Rosenberg sur des échantillons de sulfate d'éthyle et d'holmium (4). Remarquons que dans ces échantillons, la concentration en impuretés magnétiques peut être assez élevée. Rosenberg observe à basses températures une diminution relativement faible de K en présence d'un champ magnétique. Celle-ci doit provenir essentiellement de la décomposition du doublet de Kramers fondamental.

L'effet d'un champ magnétique sur K semble complexe pour les métaux de transition.

Pour les métaux de terres rares, l'effet provient essentiellement à basses températures de la décomposition du doublet fondamental de l'impureté. L'effet de H sur K peut alors s'interpréter facilement. Il est regrettable que dans nos échantillons, cet effet soit trop faible. Il est possible qu'en augmentant la concentration, on puisse obtenir de meilleurs résultats. En particulier, l'étude de l'ion Yb^{3+} serait intéressante à plus forte concentration. Il serait alors possible, à basses températures, de séparer les diverses contributions au libre parcours moyen des phonons, puisqu'en champ nul, seuls interviennent les processus de limitation par les dimensions du cristal et par les imperfections ponctuelles et que le processus de limitation dû à l'interaction spins-phonons n'intervient qu'en présence d'un champ magnétique.

Dans le cas général, l'étude de K en champ nul de cristaux dopés nécessiterait des mesures dans le domaine des températures s'étendant de 1°K à 300°K. Les calculs théoriques demanderaient alors des développements plus approfondis. Il faudrait tenir compte de tous les processus de limitation du libre parcours moyen des phonons, en particulier de l'interaction directe spins-phonons, de l'interaction Raman spins-phonons et de l'interaction phonons-phonons.

Pour les métaux de terres rares, l'interaction spins-phonons sera en général toujours très importante dans tout le domaine des températures.

Pour les métaux de transition, l'importance de l'interaction spins-phonons semble être liée à la connaissance du niveau fondamental électronique obtenu par décomposition du terme fondamental de l'impureté dans un champ cristallin de symétrie cubique.

Pour les ions Mn^{3+}, Cr^{2+} et Fe^{2+}, ce niveau fondamental est un doublet orbital non magnétique noté Γ_3, en utilisant les notations de Bethe. L'interaction spins-phonons est alors très importante pour ces ions.

Pour les ions V^{3+} et Co^{2+}, on obtient un triplet orbital noté Γ_4. L'interaction spins-phonons est encore relativement importante pour ces ions.

Dans les autres cas, l'interaction spins-phonons est très faible.

Rappelons qu'il est possible que le phénomène de compensation des charges joue un rôle dans le calcul du temps de relaxation des phonons. Pour les échantillons de Berman, le phénomène de compensation des charges n'existe pas. La comparaison entre les mesures de K effectuées sur ces échantillons et les mesures de K effectuées sur l'alumine contenant du vanadium semble montrer que le rôle joué par le phénomène de compensation des charges ne doit pas être important.

Nous allons récapituler dans un tableau, les phénomènes observés sur la conduction thermique d'échantillons diélectriques contenant des impuretés magnétiques. Dans ce tableau nous indiquerons par une croix les phénomènes observés expérimentalement.

Nous indiquerons également dans le tableau, le niveau électronique fondamental de l'ion magnétique se trouvant dans un champ cristallin de symétrie cubique. Nous pourrons alors remarquer que l'importance de l'interaction spins-phonons pour les métaux de transition semble bien liée à la connaissance de ce niveau. En particulier, l'interaction spins-phonons est toujours très importante dans le cas d'un niveau Γ_3.

Le tableau est nécessairement incomplet. Nous avons reporté principalement les phénomènes observés dans le cas d'impuretés magnétiques de transition.

Il n'est pas possible à l'aide de nos mesures de séparer les contributions au libre parcours moyen des phonons, du phénomène de compensation des charges et de l'interaction spins-phonons. Des mesures sont actuellement effectuées pour différencier ces contributions.

Des résultats préliminaires obtenus pour l'alumine dopée au manganèse semblent montrer que l'influence sur K de l'interaction spins-phonons est prépondérante.

Rappelons pour terminer, la valeur anormalement grande obtenue pour le g du doublet fondamental des impuretés magnétiques. Cette valeur, qui est de l'ordre de 8, a été déterminée par l'analyse de l'effet d'un champ magnétique sur K. Cette analyse supposait que cet effet provient uniquement de la décomposition du doublet fondamental.

Conductivité thermique de cristaux dopés

Tableau récapitulatif des phénomènes observés

	Impuretés magnétiques de transition														Impuretés magnétiques de terres rares		
Impureté magnétique	Ti	V		Cr				Mn			Fe			Co		Sm	Ho	Yb
Matrice	Al_2O_3	Al_2O_3		Alun de Cr et de K	Al_2O_3	MgO (34)		Al_2O_3	CdTe (35)		Al_2O_3	CdTe (35)		Al_2O_3	$La_2Co_3(NO_3)_{12}$; 24 H_2O.	CaF_2	sulfate d'éthyle et d'holmium	MgO ; 3, 5 Al_2O_3
Etat de valence	Ti^{3+}	V^{3+}	V^{4+}	Cr^{3+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{1+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Sm^{3+}	Ho^{3+}	Yb^{3+}
Dégénérescence orbitale du niveau fondamental dans un champ cristallin cubique (ou tétraédrique)	Γ_5 (3)	Γ_4(3)	Γ_5(3)	Γ_2(1)	Γ_2 (1)	Γ_3(2)	Γ_2(1)	Γ_1(1)	Γ_3(2)	Γ_1(1)	Γ_1 (1)	Γ_2(1)	Γ_3(2)	Γ_5(3) ou Γ_1(1)	Γ_4(3)	Γ_8	Γ_3	Γ_7
Nombre de sous-niveaux électroniques se trouvant à moins de 100 cm^{-1} du fondamental obtenu en présence d'un champ magnétique	2	3	2	4	4	10	4	6	10	6	6	4	10	5 ou 2	3	4	2	2
Phénomène de compensation des charges			☒				☒	☒				☒				☒		
Diminution faible de K en champ nul	☒				☒				☒	☒				☒				☒
Diminution élevée de K en champ nul		☒	☒			☒	☒	☒	☒			☒	☒			☒		
Augmentation faible de K en présence d'un champ	☒				☒									☒				
Diminution élevée de K en présence d'un champ		☒	☒			☒	☒	☒	☒						☒			
Diminution faible de K en présence d'un champ				☒												☒	☒	☒

RAPPEL : Le caractère ☒ indique que le phénomène considéré a été mis en évidence expérimentalement.

CONCLUSION

Nos mesures de conductivité thermique entre 1,3°K et 4,2°K sur des échantillons dopés par de faibles concentrations d'ions magnétiques, montrent que si bien entendu, le libre parcours moyen est limité par les processus usuels, dimensions des échantillons et diffusion de Rayleigh sur les impuretés, il existe un effet spécifique d'interaction avec les spins. Nos mesures, qu'on peut considérer comme exploratoires, montrent qu'en particulier le Mn dissous dans Al_2O_3 agit d'une manière particulièrement importante. Cependant la complexité des schémas de niveaux, et des nombreux processus pouvant intervenir (en particulier la compensation des charges nécessaire à la neutralité du cristal), nous a montré qu'il était difficile, sinon impossible de séparer les diverses contributions en nous limitant à un domaine aussi restreint des températures, des champs magnétiques appliqués et des concentrations en impuretés.

Certes, après ce travail quelque peu extensif, il resterait à faire une étude plus fouillée qui permettrait une interprétation quantitative.

Néanmoins, nous pensons avoir apporté quelques résultats utiles à une meilleure compréhension du phénomène de transport de la chaleur dans les diélectriques contenant des impuretés magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A.A. MANENKOV et A.M. PROKHOROV - JETP N° 11 pages 527 (1961).

(2) S.A. ALTSCHULER, B.I. KOTCHELAEV et A.M. LEOUCHIN - Usp. Ph. Nauk 125 p. 459 (1961).

(3) H.M. ROSENBERG et B. SUJAC - Phil Mag Volume 5 N° 60 p. 1 299 - (1961).

(4) I.P. MORTON et H.M. ROSENBERG - Phys. Rev. Letters vol. 8 p. 200 (1962).

(x) B. DREYFUS, A. LACAZE, et F. ZADWORNY - C.R. Acad. Sc. Paris Tome 254 p. 3 337 (1962).

(xx) B. DREYFUS, et F. ZADWORNY - Journ. de phys. et le radium tome 23 p. 290 (1962).

(5) P.G. KLEMENS - Solid State Physics n° 7 p. 1 (1958).

(6) M.W.P. STRANDBERG et R.D. MATTUCK - Phys. Rev. volume 119 p. 1 204 (1960).

(7) H. SATO - Prog. theor. phys. Kyoto N° 13 p. 119 (1955).

(8) P.G. De GENNES, P. LAFORE et J.P. MILLOT - Journal de physique et le radium tome 20 p. 624 (1959).

(9) T. HOLSTEIN et PRIMAKOFF - Phys. rev. N° 58 p. 1 098 (1940).

(10) R. ORBACH - Thèse de l'Université d'Oxford (1956).

(11) R.W.G. WYCKOFF - Crystal structure Interscience Publishers New-York (1948).

(12) B.W. FAUGHNAN et M.W.P. STRANDBERG - Journal phys. chem. solids volume 19 p. 155 (1961).

(13) A. HADNI, G. MORLOT et P. STRIMER - C.R. acad. Sciences Paris tome 258 p. 515 (1964).

(14) E.O. SCHULZ, DUBOIS - Bull. Syst. Tech. journal janv. 59 p. 271.

(15) E.L. POWELL et W.A. BLANPIED - Nat. bur. of standards circular 556 (1964).

(16) S. DUSHMAN - Vacum tech. page 54.

(17) L. WEIL - Techniques de l'Ingénieur doc. R 4 080.

(18) CARLAW et JAEGER - Heat conduction p. 190 (1947).

(19) R. TOURNIER - Thèse 3ème cycle labo. des basses températures. Université de Grenoble.

(20) R. BERMAN, E. L. FORSTER et J. M. ZIMAN - Proc. Roy. Soc. A 231 p. 457 (1955).

(21) HOLLAND - Journal appl. phys. 33 N° 9 page 2 910 (1962).

(22) P. HAEN - Thèse lab. des basses températures, Université de Grenoble.

(23) BIJL - Physica 4 N° 10 p. 684 (1949).

(24) R. BERMAN, F. T. SIMON et J. M. ZIMAN - Proc. of Roy. Soc. of London volume 220 A p. 171 (1953).

(25) D. Mc CLURE - Journal of chem. phys. volume 36 N° 10 p. 2 757 (1962).

(26) L. S. KORNIENKO et A. M. PROKHOROV - JETP N° 16 page 620 (1957).

(27) J. LAMBE et C. KIKUHI - Phys. rev. 118 p. 71 (1960).

(28) G. M. ZVEREV et A. M. PROKHOROV - JETP volume 11 page 330 (1960).

(29) W. LOW et J. T. SUSS - Phys. rev. 119 p. 132 (1960).

(30) W. LOW et M. WEGER - Phys. rev. 118 p. 1 119 (1960).

(31) D. M. S. BAGGULEY et J. GRIFFITHS - Proc. roy. soc. A 204 p. 188 (1950).

(32) G. A. SLACK - Phys. rev. 122 p. 1 451 (1961).

(33) G. A. SLACK - Phys. rev. 126 p. 427 (1962).

(34) M. J. WEBER et R. W. BIERYG - Phys. rev. 134 p. A 1 492 (1964).

(35) L. J. CHALLIS et D.J. WILLIAMS - Université de Nottingham - (à paraître).

(36) G. A. SLACK et S. GALGINAITIS - Phys. rev. 133 p. 253 (1964).

(37) R. BERMAN, J. S. F. BROCK et D. J. HUNTLEY - Phys. letters 3 p. 310 (1962).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE LASER A RUBIS

Vu :
Grenoble, le 9 octobre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. WEIL

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Grenoble
R. TREHIN

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 74
1966