

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3<sup>eme</sup> CYCLE

par

Jean-Michel MIGNOT

## SUJET

INFLUENCE DES INTERACTIONS HYPERFINES SUR LA SUSCEPTIBILITE A TRES BASSES TEMPERATURES  
DES ALLIAGES DILUES Au Yb : EXISTENCE D'UN ETAT FONDAMENTAL SINGULET ELECTRONUCLEAIRE  
DANS L'YTTERBIUM 171

---

Soutenue le 26.Mars 1975 devant la commission d'Examen

MM.	B. DREYFUS	Président
	J. VALENTIN	
	P. AVERBUCH	
	R. TOURNIER	Examineurs
	P. IMBERT	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président  
M. Gabriel CAU : Vice-président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmacologique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Petrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

#### PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Eile	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANÉS Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

#### CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur DREYFUS pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse ainsi qu'à Monsieur le Professeur VALENTIN, Monsieur AVERBUCH, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur IMBERT qui ont bien voulu faire partie de ce jury.

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, dirigé par Monsieur le Professeur LACAZE. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

La réussite de cette étude, dont il m'avait lui-même proposé le sujet, doit beaucoup aux conseils et aux encouragements que Monsieur TOURNIER ne m'a jamais ménagés. Je tiens à lui adresser tous mes remerciements pour m'avoir fait profiter de sa compétence et de son enthousiasme.

Je suis heureux de pouvoir témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur THOULOZE qui a suivi, jour après jour, les progrès de ce travail. Son aide m'a été très précieuse, tant dans la conduite des expériences que dans la mise au point de ce mémoire.

Je n'aurais garde d'oublier tous les techniciens et chercheurs du laboratoire qui, à un titre ou à un autre, ont contribué à la réalisation de cette étude. Je remercie spécialement Messieurs CORNUT et THOLENCE pour les éclaircissements qu'ils m'ont fournis au cours de nombreuses discussions et Messieurs FROSSATI et GENICON pour m'avoir initié patiemment à des techniques expérimentales nouvelles pour moi.

La préparation des échantillons monoisotopiques a été effectuée en collaboration avec l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble. Je tiens à remercier Monsieur BOURIANT pour la compétence et le soin qu'il a apportés à la collection de l'ytterbium et le groupe de Métallurgie du laboratoire dont l'expérience et l'habileté m'ont été d'un grand secours.

Les mesures de résistivité effectuées par Monsieur TUR m'ont fourni des indications très précieuses. Je lui exprime ici mes remerciements.

Je voudrais remercier enfin Mademoiselle FAUVEL et Mesdames DEVILLERS et TREVISSON pour la rapidité et le soin qu'elles ont apportés à la réalisation matérielle de ce mémoire.

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

L'étude des éléments 3d dans les matrices métalliques a mis en évidence le rôle essentiel des électrons de conduction de la matrice sur les propriétés magnétiques de l'impureté <sup>(1)</sup>. La situation est nettement différente dans le cas des terres rares dont la couche 4f est beaucoup plus profonde. Etant plus fortement liés, les électrons 4f sont moins perturbés par le couplage avec les électrons de conduction. Le modèle ionique constitue alors un bon point de départ pour décrire leurs propriétés. Autrement dit, en règle générale, les propriétés d'une impureté de terre rare dans une matrice métallique sont assez voisines de celles qu'elle présenterait dans un isolant.

En ce qui concerne l'ytterbium dilué dans l'or, le modèle ionique permet d'expliquer les courbes d'aimantation <sup>(2)</sup> et la variation thermique de la susceptibilité initiale jusqu'à 50 mK <sup>(2,3,4)</sup>, l'anisotropie du rayonnement  $\gamma$  mesuré par orientation nucléaire jusqu'à 10 mK <sup>(5)</sup> et en première approximation les résultats d'effet Mössbauer <sup>(6)</sup>. Pour interpréter ces différents résultats, il est suffisant de considérer l'ytterbium comme un ion trivalent, la matrice n'intervenant qu'à travers le "champ cristallin" créé au site de l'impureté par la distribution des charges électriques environnantes.

En revanche, il est nécessaire de faire appel au couplage d'échange entre électrons de conduction et électrons 4f pour interpréter la remontée logarithmique de résistivité trouvée par Murani en dessous de 5 K <sup>(7)</sup> et confirmée par Talmor et Sierro <sup>(8)</sup> et Cornut <sup>(2)</sup>. Elle traduit en effet l'existence de l'effet Kondo, qui est lié à une forte diffusion résonnante des électrons de conduction par l'impureté. De même, l'anomalie observée en dessous de 6 K par Gonzalez Jimenez et Imbert <sup>(9)</sup> sur le taux de relaxation du moment localisé (remontée logarithmique du rapport  $\frac{W}{2\pi T}$ ) doit être interprétée en terme d'effet Kondo. L'existence de l'anomalie Kondo suppose une valeur négative de la constante d'échange  $J_{s-f}$ , ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs de Tao et al. en R.P.E. <sup>(10)</sup>.

En résumé les mesures déjà effectuées sur les alliages Au Yb peuvent être classés en deux catégories

1 - Aimantation, susceptibilité, orientation nucléaire : peu sensibles au couplage s-f ; ne montrent aucun effet Kondo. Leurs résultats s'interprètent dans le modèle ionique.

2 - Résistivité et taux de relaxation : manifestent clairement un comportement de type Kondo dont les effets sont visibles dès 5 K (pente logarithmique) mais ne permettent pas néanmoins de préciser  $T_K$ .

Dans ce contexte, l'étude que nous avons entreprise avait deux objectifs :

1 - En prolongeant les mesures de susceptibilité jusqu'à 7 mK dans un réfrigérateur à dilution, chercher à atteindre la température de Kondo ou du moins déceler un écart par rapport au comportement ionique de type Curie.

2 - Grâce à la valeur relativement élevée de la constante hyperfine des isotopes  $^{171}\text{Yb}$  et  $^{173}\text{Yb}$  présents dans l'ytterbium naturel, chercher à mettre en évidence un effet du moment nucléaire. Il est en effet possible de concevoir une éventuelle modification du comportement Kondo sous l'influence d'une interaction hyperfine de l'ordre de la température de Kondo selon que l'isotope possède ou non un moment nucléaire.

Si les résultats obtenus sur l'effet Kondo ont été négatifs et n'ont abouti qu'à repousser  $T_K$  en dessous du milli degré, les effets du couplage hyperfin ont été clairement mis en évidence : l'existence d'un état fondamental singulet électronucléaire, déjà suggéré par Flouquet (18), a pu être décelé malgré certaines circonstances expérimentales défavorables, et l'étude de cet effet et de ses manifestations sur diverses grandeurs physiques (chaleur spécifique, résistivité) sera poursuivie.

Avant de présenter ces résultats aux chapitres 2 (mesures de susceptibilité au SQUID entre 7 mK et 1 K) et 3 (susceptibilité et aimantation entre 50 mK et 1 K), nous rappelons dans une première partie la description de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans le champ cristallin et nous calculons l'effet des interactions hyperfines.

C H A P I T R E I

I - DESCRIPTION DU MAGNETISME ELECTRONIQUE DANS LE MODELE IONIQUE

Lorsqu'il est dilué dans une matrice d'or, l'ytterbium se trouve dans un état de valence 3 avec 13 électrons sur sa couche 4f. En raison du couplage spin-orbite (L-S), le niveau fondamental correspond à  $J=L+S=7/2$ , et il est 8 fois dégénéré. Le champ cristallin de la matrice d'or, de symétrie cubique, lève partiellement cette dégénérescence (l'ytterbium est un ion de Kramers) pour donner un quadruplet et deux doublets. Chaque groupe d'états est désigné par la représentation irréductible du groupe ponctuel cubique auxquels ceux-ci appartiennent. On connaît une base de vecteurs propres construits à partir des états propres de  $J_z$  <sup>(11)</sup> :

$$\begin{array}{l}
 \Gamma_6 \quad | J_z = \pm 1,17 \rangle = 0,6455 | \pm 7/2 \rangle + 0,7638 | \mp 1/2 \rangle \text{ (doublet)} \\
 \Gamma_7 \quad | J_z = \pm 1,5 \rangle = 0,8660 | \pm 5/2 \rangle - 0,5000 | \mp 3/2 \rangle \text{ (doublet)} \\
 \Gamma_8 \quad \left\{ \begin{array}{l} | J_z = \pm 1,83 \rangle = 0,7638 | \pm 7/2 \rangle - 0,6455 | \mp 1/2 \rangle \text{ (quadruplet)} \\ | J_z = \mp 0,5 \rangle = 0,500 | \pm 5/2 \rangle + 0,8660 | \mp 3/2 \rangle \text{ (doublet)} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Ces résultats sont obtenus directement à partir de la théorie des Groupes. Pour aller au-delà et connaître la valeur numérique des écarts entre niveaux les approches théoriques sont difficilement utilisables. En revanche, différents résultats de susceptibilité <sup>(2,3,4)</sup>, d'aimantation <sup>(2)</sup> et de R.P.E. <sup>(3,10,12)</sup> ont fourni des informations sur ce point et ont permis d'établir que le doublet  $\Gamma_7$  est en position de fondamental. L'ordre des niveaux excités est mal connu mais il est admis qu'ils sont assez voisins et situés à  $\Delta \approx 80 - 90$  K au dessus du fondamental.

Lorsque la température est très inférieure à 80 K, tous les ions  $Yb^{3+}$  se trouvent dans le doublet fondamental. Leur comportement magnétique est gouverné par l'Hamiltonien Zeeman  $g_J \mu_B \bar{J} \cdot \bar{H}$  (avec  $g_J = 8/7$  et  $J = 7/2$ ). A l'intérieur du doublet  $\Gamma_7$ , les éléments de matrice de  $\bar{J}$  sont à un facteur 3 près ceux d'un spin 1/2. On peut donc définir un spin effectif  $\bar{S}_{eff} = \frac{1}{3} \bar{J}$  et récrire l'Hamiltonien Zeeman sous la forme  $g_S \mu_B \bar{S}_{eff} \cdot \bar{H}$  valable dans le fondamental, avec  $g_S = 3g_J = 3,43$ ,  $\bar{S}_{eff}$  étant un spin 1/2. Ainsi, la principale contribution à l'aimantation à basse température sera celle d'un spin 1/2, autrement dit une loi de Brillouin classique.

Toutefois, il n'est pas possible de négliger complètement la présence des niveaux excités. En effet, le mélange entre ces niveaux et le fondamental sous l'effet du champ appliqué donne une contribution supplémentaire à l'aimantation. Cette aimantation, dite "de Van Vleck", ne provient pas d'un effet de population des niveaux, mais d'une polarisation de ceux-ci sous l'effet du champ magnétique : dans l'effet Zeeman, l'application du champ change la distribution des électrons sur les différents niveaux d'énergie ; dans l'effet Van Vleck, elle change le moment magnétique de l'électron sur un niveau donné. L'aimantation de Van Vleck est proportionnelle au champ pour  $g\mu_B H \ll \Delta$  et peut s'écrire

$$M_{VV} = \chi_{VV} H$$

où  $\chi_{VV}$  est indépendant de la température dans la gamme qui nous concerne. Cornut a effectué une étude systématique d'aimantation et de susceptibilité à basse température <sup>(2)</sup>. Il a pu interpréter l'ensemble de ses résultats dans le cadre du modèle précédent.

En conclusion, l'aimantation et la susceptibilité sont bien représentées par :

$$M(H,T) = N g_S \mu_B S \frac{B_{1/2}}{k_B T} \left( \frac{g_S \mu_B S H}{k_B T} \right) + \chi_{VV} H \quad \text{avec } g_S = 3,4 \quad \text{et } S = \frac{1}{2}$$

et

$$\chi = \frac{C}{T} + \chi_{VV} \quad \text{avec } C = \frac{N g_S^2 \mu_B^2}{4 k_B}$$

On peut faire quelques remarques sur les limites de validité de ces formules :

- a) Elles décrivent des effets à une impureté, ce qui suppose un alliage suffisamment dilué pour qu'on puisse négliger les interactions.
- b) Elles représentent un comportement ionique, ce qui exclut l'effet Kondo.
- c) Elles ne prennent pas en compte les effets hyperfins, ce qui limite leur application aux isotopes sans moment nucléaire ou,

pour les autres, à une gamme de température élevée devant le couplage hyperfin.

La composition isotopique de l'ytterbium naturel est la suivante :

$^{168}\text{Yb}$  : 0,135 % ;  $^{170}\text{Yb}$  : 3,03 % ;  $^{171}\text{Yb}$  : 14,31 %

$^{172}\text{Yb}$  : 21,82 % ;  $^{173}\text{Yb}$  : 16,13 % ;  $^{174}\text{Yb}$  : 31,84 % ;  $^{176}\text{Yb}$  : 12,73 %

Les isotopes 171 et 173 possèdent un moment nucléaire et leur constante hyperfine est de l'ordre des températures atteintes dans nos mesures. Nous allons donc nous trouver dans le cas où les hypothèses du c) ne sont pas satisfaites. Nous sommes ainsi conduits à introduire les effets hyperfins dans la description précédente de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

## II - COUPLAGE HYPERFIN

L'utilisation de méthodes spectroscopiques pour l'étude des effets hyperfins a permis d'obtenir des résultats d'une grande précision. En contrepartie, l'interprétation théorique de ces résultats a nécessité de prendre en compte un grand nombre de termes correctifs beaucoup trop petits pour apparaître en aimantation. Le calcul donné ci-dessous n'est qu'une première approximation mais il est tout à fait suffisant pour les besoins de notre étude. Nous envisagerons d'abord le cas de l'ion libre avant d'introduire les effets du champ cristallin.

### 1 - Cas de l'ion libre $4f^n$ (13)

Dans l'état ionique, l'hamiltonien hyperfin magnétique s'écrit :

$$H = A_J (\bar{I} \cdot \bar{J})$$

que l'on peut également mettre sous la forme

$$H = - \bar{\mu}_I \cdot \bar{H}_e$$

$\bar{H}_e$  est le champ créé par les électrons 4f sur le noyau assimilé en première approximation à un dipole magnétique (en négligeant la distribution spatiale du magnétisme nucléaire).

En raison du couplage spin-orbite, on prend pour  $\bar{H}_e$  une projection sur  $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ , qui s'écrit comme la somme de deux contributions

$$\bar{H}_e = \bar{H}_L + \bar{H}_S \quad (\text{orbital et spin})..$$

$\bar{H}_L$  et  $\bar{H}_S$  sont de la forme :

$$\bar{H}_L = -2 \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle J \parallel N_L \parallel J \rangle \bar{J}$$

$$\bar{H}_S = -2 \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle J \parallel N_S \parallel J \rangle \bar{J}$$

Dans le cas de l'ytterbium  $4f^{13}$ , on a <sup>(13)</sup> :

$$\langle J \parallel N_L \parallel J \rangle = 18/21$$

$$\langle J \parallel N_S \parallel J \rangle = -2/21$$

ce qui montre que la contribution de spin est relativement faible devant la contribution orbitale. Ce résultat est d'ailleurs général pour les terres rares. Les valeurs numériques données par Bleaney pour l'ytterbium dans l'état ionique sont les suivantes <sup>(13)</sup>

Isotope	171	173
I	1/2	5/2
J	7/2	7/2
A(mK)	42,6	- 11,7
$H_e$ (M $\mathcal{O}$ e)	4,13	4,13
$H_{nuc}$ (en magnétons nucléaires)	+ 0,4930	- 0,6725

Il existe une autre interaction hyperfine d'origine quadrupolaire électrique mais sa contribution est très faible dans un champ cristallin cubique <sup>(14)</sup> et nous n'aurons donc pas à l'envisager dans ce qui suit

## 2 - Introduction du champ cristallin <sup>(15)</sup>

Au champ cristallin est associé un terme  $H_{CF}$  dans l'hamiltonien du système <sup>(11)</sup>. L'interaction hyperfine étant environ trois ordres

de grandeur plus faible que le champ cristallin, l'hamiltonien hyperfin pourra être traité en perturbation par rapport à  $H_{CF}$  et il suffira en première approximation d'étudier son effet à l'intérieur du fondamental électronique  $\Gamma_7$ . A l'intérieur de ce doublet, nous avons défini précédemment un spin effectif 1/2 par :  $\bar{S}_{\text{eff}} = 1/3 \bar{J}$ . Nous pouvons donc écrire un hamiltonien hyperfin effectif :

$$A_S \bar{S}_{\text{eff}} \cdot \bar{I} \quad \text{avec } A_S = 3 A_J$$

On en déduit les valeurs suivantes valables à l'intérieur du fondamental :

$^{171}A_S = + 127,8 \text{ mK}$ $^{173}A_S = - 35,1 \text{ mK}$ $\text{He}(\Gamma_7) = \frac{S}{J} \frac{g_S}{g_J} \text{ He (ionique)} = 1,77 \text{ MOe}$
--

Les valeurs expérimentales trouvées dans l'or comme dans les isolants par divers auteurs <sup>(10,16)</sup> sont très proches de cette valeur théorique.

### 3 - Schéma de niveaux en champ nul

Nous considérons maintenant le système total électrons + noyaux. En l'absence d'interaction hyperfine, le niveau fondamental électronucléaire est  $(2S+1)(2I+1)$  fois dégénéré. Une base  $B$  du sous espace propre correspondant est évidemment celle des états propres communs à  $S^2$ ,  $S_z$ ,  $I^2$  et  $I_z$  :

$$|S, m_S, I, m_I\rangle \quad m_S = -1/2, +1/2 \quad m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

Mais on peut construire une autre base  $B'$  avec les états propres communs à  $S^2$ ,  $I^2$ ,  $F^2$  et  $F_z$  où l'on a noté  $\bar{F} = \bar{I} + \bar{S}$  :

$$|S, I, F, m_F\rangle \quad F = I+S \dots \dots |I-S|$$

$$m_F = -F \dots \dots +F$$

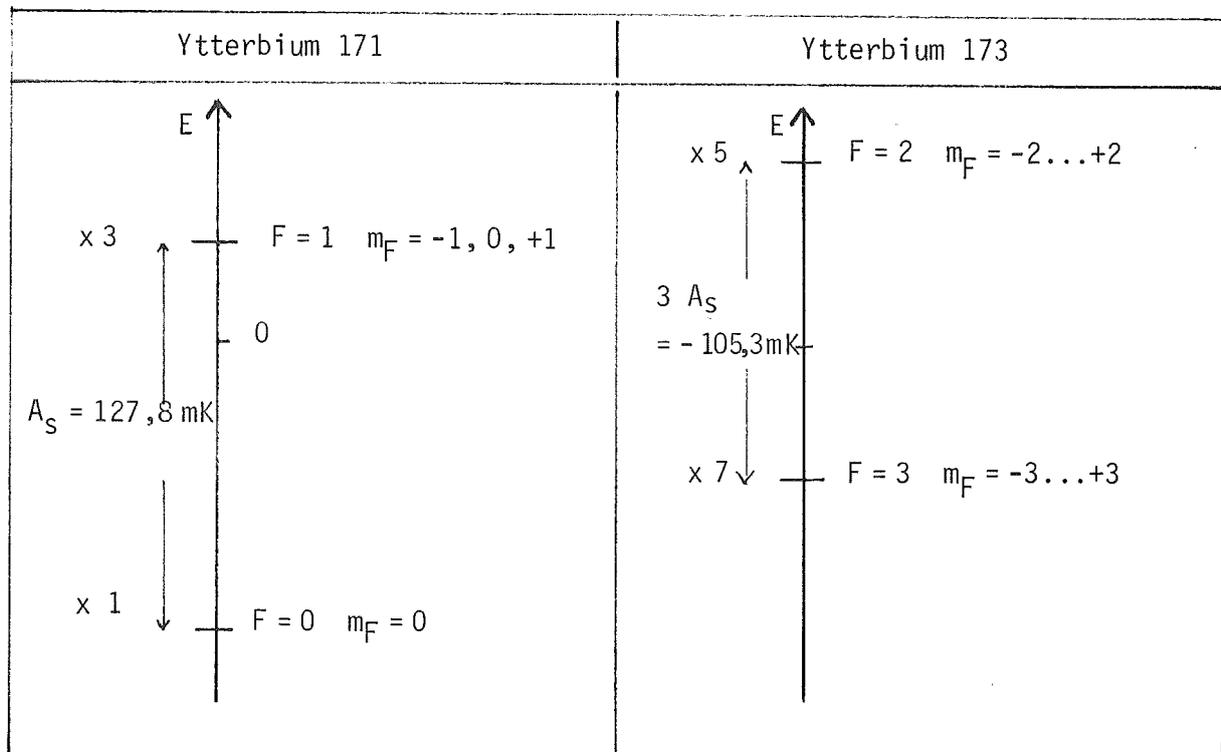
Branchons maintenant l'interaction hyperfine  $A_S \bar{S} \cdot \bar{I}$  qui s'écrit encore  $(A_S/2)(F^2 - I^2 - S^2)$ . Sous cette dernière forme, il apparaît clairement que la matrice de  $H_{hf}$  est diagonale dans la base  $B'$ . De plus les valeurs propres ne dépendent que de  $F$  et non de  $m_F$ . Elles valent :

$$E(F, S, I, m_F) = \frac{A_S}{2} [F(F+1) - S(S+1) - I(I+1)]$$

Dans le cas qui nous concerne ( $S = 1/2$ ),  $F$  ne prend que les deux valeurs  $I + 1/2$  et  $I - 1/2$  auxquelles correspondent les deux niveaux d'énergie :

$$\left\{ \begin{array}{l} F = I + 1/2 \rightarrow E = \frac{A}{2} I \\ F = I - 1/2 \rightarrow E = -\frac{A}{2} (I + 1) \end{array} \right.$$

Les valeurs numériques des énergies et les dégénérescences sont représentées sur les deux schémas ci-dessous pour les isotopes 171 et 173.



#### 4 - Effet du champ magnétique

La levée de dégénérescence des niveaux électronucléaires sous l'effet du champ magnétique est décrite par l'introduction du terme Zeeman dans l'hamiltonien du système

$$H_{\text{Zeeman}} = + g_S \mu_B \bar{S} \cdot \bar{H} - g_n \mu_n \bar{I} \cdot \bar{H}$$

En raison de la faible valeur du rapport  $\frac{\mu_n}{\mu_B} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ , le second terme peut être négligé devant le premier dans une bonne approximation. Nous distinguerons trois cas en fonction du champ magnétique :

- Terme Zeeman  $\ll$  Terme hyperfin
- Terme Zeeman  $\gg$  Terme hyperfin (effet Back-Goudsmit)
- Zone intermédiaire.

Il peut être intéressant de donner des deux premiers cas un traitement imagé utilisant la représentation de Heisenberg et le modèle vectoriel : avec l'hamiltonien :

$$H = H_0 + g_S \mu_B \bar{S} \cdot \bar{H} + A_S \bar{S} \cdot \bar{I}$$

Les équations du mouvement s'écrivent :

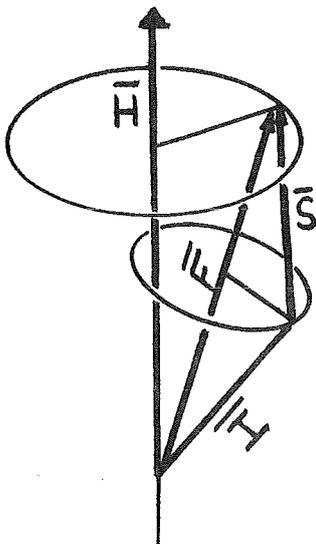
$$\frac{d\bar{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \bar{S}] = - \frac{g_S \mu_B}{\hbar} \bar{S} \wedge \bar{H} - \frac{A_S}{\hbar} \bar{S} \wedge \bar{I}$$

$$\frac{d\bar{I}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \bar{I}] = - \frac{A_S}{\hbar} \bar{I} \wedge \bar{S}$$

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = - \frac{g_S \mu_B}{\hbar} \bar{S} \wedge \bar{H}$$

a)  $g_S \mu_B H \ll A$

$\bar{I}$  et  $\bar{S}$  précessent vite autour de  $\bar{F}$  et  $\bar{F}$  précesse lentement autour de  $\bar{H}$ . On peut au premier ordre négliger les composantes transverses



de  $\bar{I}$  et  $\bar{S}$  et prendre :

$$\bar{S} = (\bar{S} \cdot \bar{F}) \bar{F} / F^2$$

$$\bar{I} = (\bar{I} \cdot \bar{F}) \bar{F} / F^2$$

d'où

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = - \frac{g_S \mu_B (\bar{S} \cdot \bar{F})}{\hbar F^2} \bar{F} \wedge \bar{H} + \text{termes oscillants}$$

lents

qui peut s'écrire :

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = - \frac{g_F \mu_B}{\hbar} \bar{F} \wedge \bar{H}$$

avec :

$$g_F = g_S \frac{\bar{S} \cdot \bar{F}}{F^2} = \frac{-1}{2} \frac{I^2 - F^2 - S^2}{F^2} g_S$$

Soit à l'intérieur d'un multiplet de  $F$  donné :

$$g_F = - \frac{I(I+1) - F(F+1) - S(S+1)}{2 F(F+1)} g_S$$

Tout revient à introduire dans l'hamiltonien un terme effectif :  $g_F \mu_B m_F H$ .

N.B. : Le cas  $F=0$  est trivial : l'application du champ magnétique ne modifie pas l'énergie d'un tel niveau.

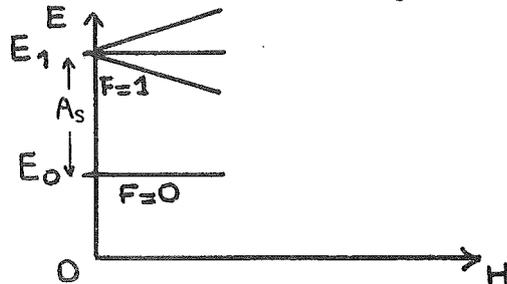
Cas de  $I = 1/2$  • L'énergie du fondamental ne varie pas au premier ordre avec l'application du champ ;

• La dégénérescence du triplet  $F=1$  est levée. L'application du résultat précédent donne  $g_F = 1/2 g_S$  d'où

$$E(F=1, m_F=1, H) = E_1 + 1/2 g_S \mu_B H$$

$$E(F=1, m_F=0, H) = E_1$$

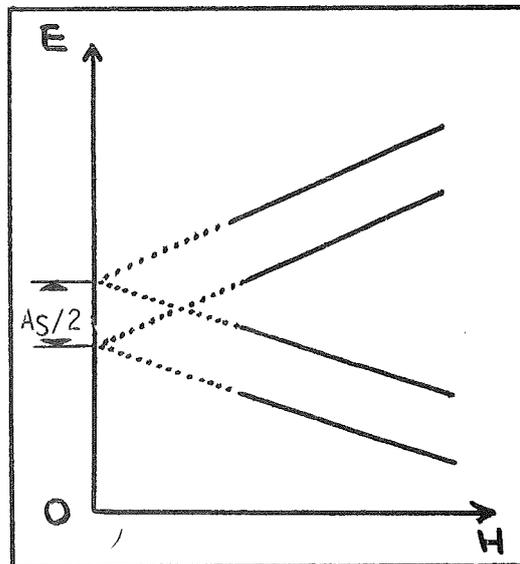
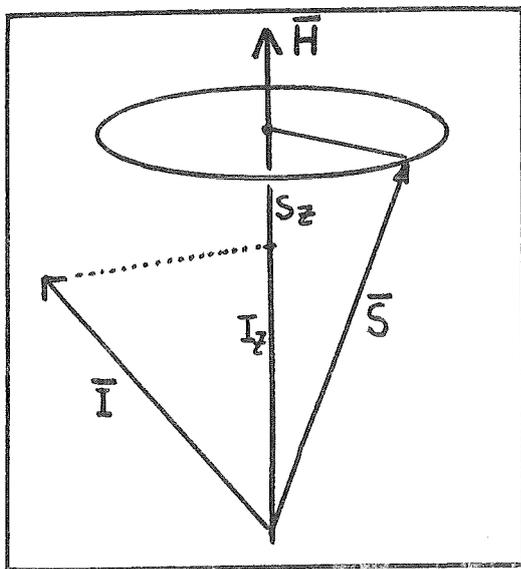
$$E(F=1, m_F=-1, H) = E_1 - 1/2 g_S \mu_B H$$



b)  $\frac{g\mu_B H \gg A}{-----}$

$\bar{S}$  précesse rapidement autour de  $\bar{H}$  et on peut écrire, en négligeant la composante oscillante :

$$\bar{S} = \frac{\bar{S} \cdot \bar{H}}{H} \quad \bar{H} = S_Z \bar{H} / H$$



D'où un hamiltonien effectif :

$$H = H_0 + g_S \mu_B S_Z H + A S_Z I_Z$$

C'est à dire qu'à l'énergie Zeeman électronique s'ajoute simplement un terme de couplage hyperfin indépendant du champ.

### c) Calcul en champ intermédiaire

Il conduit pour l'expression générale des niveaux d'énergie, à la formule dite de BREIT-RABI <sup>(17)</sup> pour  $S = 1/2$  (Démonstration en annexe)

$$E(I, F, m_F) = -\frac{A}{4} \pm \frac{A}{4} \sqrt{(2I+1)^2 + 2m_F x + 4x^2} \quad (I)$$

$$\text{avec } x = \frac{g_S \mu_B H}{A} \quad (\text{le signe } - \text{ est exclu pour } \begin{cases} m_F = I + 1/2 \\ m_F = -I - 1/2 \end{cases})$$

Il est facile de vérifier que cette formule redonne les résultats précédents pour  $x \ll 1$  et  $x \gg 1$  respectivement. Les figures 1 et 2 représentent les niveaux d'énergie donnés par (I) en fonction de  $x$  pour l'ytterbium 171 et l'ytterbium 173.

## 5 - Aimantation

Lorsqu'on connaît le schéma de niveaux en fonction du champ ; son expression est donnée par :

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad \text{avec } F = -kT \ln Z$$

$$\text{et } Z = \sum_{\text{états}} e^{-E(H)/kT}$$

Les valeurs  $M(H, T)$  ont été calculées numériquement à la machine. La courbe obtenue dans le cas  $I = 1/2$  est présentée avec les résultats expérimentaux sur la figure 9 pour  $T = 55$  mK. Elle montre comme on pouvait s'y attendre un retard à la saturation par rapport à la courbe électronique correspondante en raison du couplage antiferromagnétique spin électronique - spin nucléaire. Dans le cas  $I = 0$ , la loi de Brillouin d'un spin  $1/2$  est évidemment suivie à toute température.

## 6 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique

Nous l'avons tracée numériquement à partir des calculs précédents d'aimantation pour l'ytterbium 171, l'ytterbium 173, et le mé-

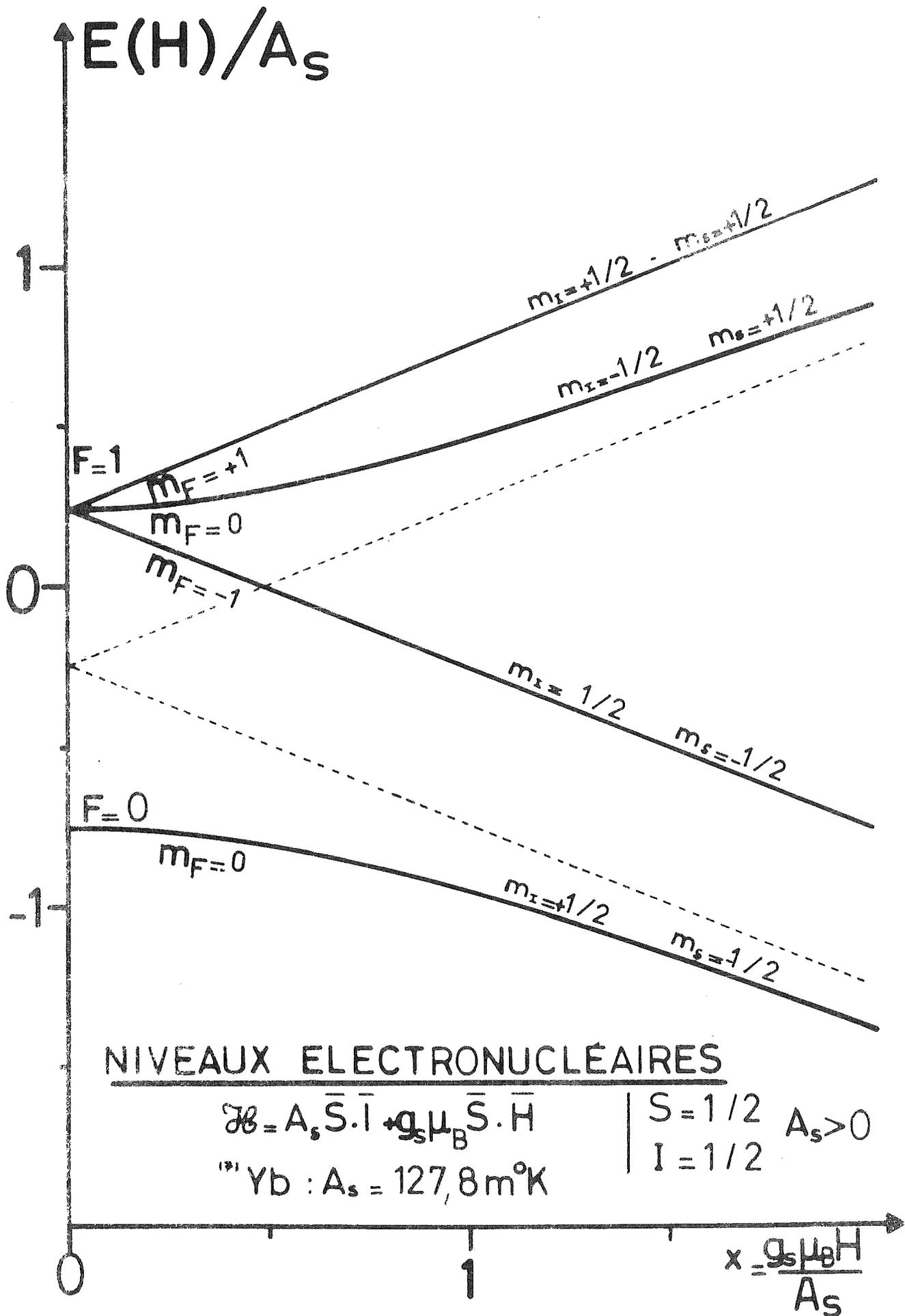
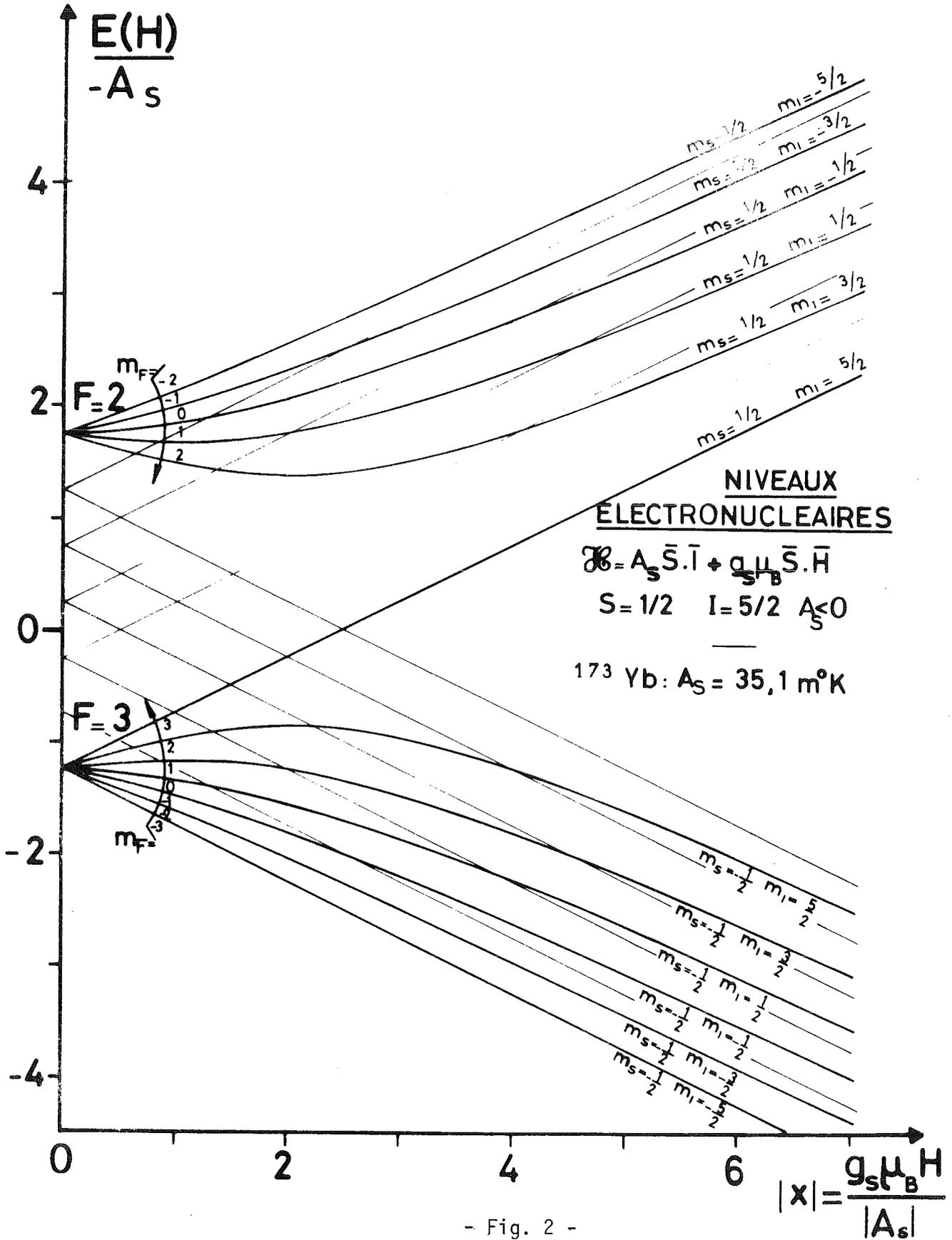


Fig. 1



- Fig. 2 -

large isotopique naturel. Les résultats sont représentés sur la figure 3 où  $\frac{4k_B}{g_S^2 \mu_B^2} \chi$  est porté en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Ils présentent certaines particularités qui pouvaient être attendues a priori :

- La variation haute température correspond à la loi de Curie électronique pour tous les isotopes  $\chi = \frac{g_S^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 kT}$
- Pour l'isotope 174, cette variation se poursuit jusqu'aux plus basses températures
- La susceptibilité de l'isotope 171 tend vers une valeur constante à  $T < 30$  mK <sup>(18)</sup>. En effet, à basse température, la population des niveaux excités devenant négligeable, la seule contribution à l'aimantation est due à la polarisation des niveaux et la susceptibilité qui en résulte (de type Van Vleck) est indépendante de la température  $\chi_{VV} = \frac{g_S^2 \mu_B^2}{2 A_S} = 15,65 \frac{g_S^2 \mu_B^2}{4 k_B}$
- Le même phénomène existe sur l'isotope 173 mais il se superpose à la loi de Curie provenant de l'effet Zeeman des niveaux  $F = 3$  et l'on trouve :  $\chi_{VV} = 10,83 \frac{g_S^2 \mu_B^2}{4 k_B}$ . On calcule d'ailleurs facilement le rapport des pentes de Curie haute et basse température pour cet isotope :

$$\frac{C_{F=3}}{C_S} = \frac{(g_{F=3})^2}{(g_S)^2} \frac{F(F+1)}{S(S+1)} = \frac{1}{36} \frac{12}{3/4} = \frac{4}{9}$$

## 7 - Chaleur spécifique

Pour l'ytterbium 171, le calcul donne en champ nul une anomalie Schottky centrée à 45 mK et de valeur maximum  $\frac{C}{k_B} = 1,02$ . Lorsqu'on applique le champ, cette anomalie se dédouble en une partie nucléaire relativement étroite à basse température et une partie électronique plus large se déplaçant rapidement vers les hautes températures. Pour l'ytterbium 173, on attend une anomalie également centrée à 45 mK mais de moindre amplitude ( $C_{max} \sim 0,33 k_B$ ). La mise en évidence de cet effet hyperfin devrait être assez facile sur un Au Yb naturel suffisamment concentré en raison de la très faible température d'ordre présentée par ces alliages.

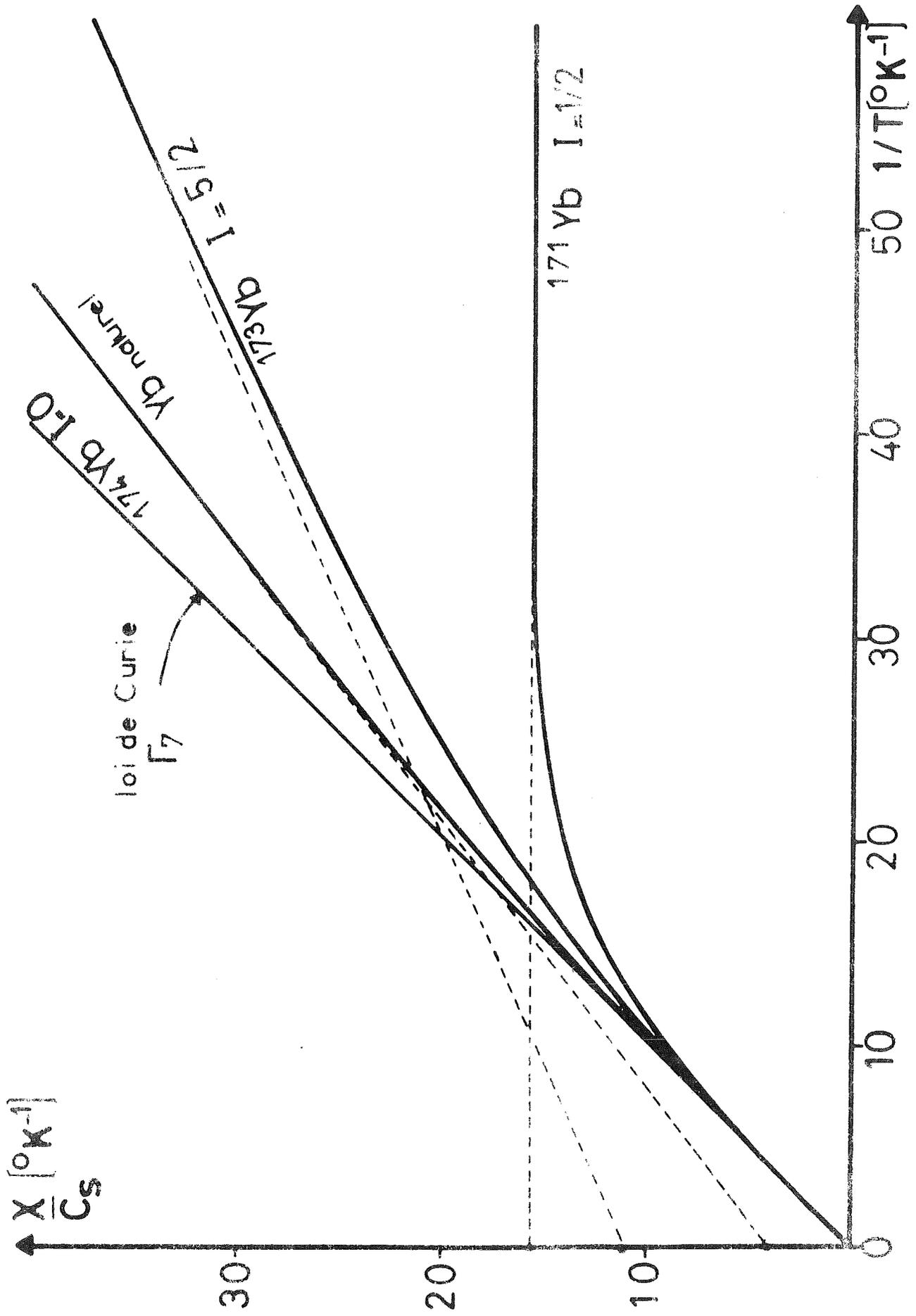


Fig. 3

## CONCLUSION

Pour résumer les points essentiels de la discussion précédente, nous dirons qu'à très basse température, l'existence du couplage hyperfin magnétique donne naissance à une série de propriétés nouvelles particulièrement spectaculaires dans le cas de l'isotope 171 où se réalise une compensation du moment électronique par le moment nucléaire. Notons l'analogie formelle qui existe avec le cas de l'ion libre  $\text{Eu}^{3+}$  où le couplage spin-orbite  $\lambda \bar{L} \cdot \bar{S}$  ( $L = S = 3$ ) conduit à un état singulet fondamental  ${}^7F_0$  pour lequel  $J=0$  et dont le comportement magnétique en dessous de la température du couplage spin-orbite est également de type Van Vleck (mélange avec les états excités  $J = 1 \dots 6$ ).

Il convient de remarquer que le traitement qui précède n'a pas fait appel à la notion de champ effectif souvent utilisé pour expliquer les effets hyperfins sur les propriétés magnétiques des alliages dilués. En effet, parler de champ effectif, c'est implicitement considérer que les noyaux voient la moyenne thermique de l'aimantation électronique dans le champ extérieur. Ce point de vue est incorrect dans le cas qui nous intéresse pour des températures et des champs très faibles car le terme hyperfin domine alors devant le terme Zeeman et par suite on doit considérer l'effet du champ magnétique sur le système total spin électronique - spin nucléaire fortement couplé par l'interaction hyperfine. Au contraire, la description en champ effectif est valable lorsque  $g_S \mu_B H$  est beaucoup plus grand que  $A$  (effet Back Goudsmit) car les spins électroniques sont alors découplés des spins nucléaires par le champ extérieur : c'est la signification de l'hamiltonien effectif  $g_F \mu_B m_F H$  qui a pu être introduit dans ce cas (\*). Cette distinction est essentielle pour la description des effets liés au schéma de niveaux en champ faible : susceptibilité initiale ou chaleur spécifique hyperfine en champ nul à très basse température dans l'état paramagnétique.

(\*) Signalons que le modèle du champ effectif doit être utilisé lorsque le magnétisme est d'origine induite, notamment dans le cas des paramagnétiques de Van Vleck (fondamental singulet dans le champ cristallin) et pour les impuretés Kondo en dessous de  $T_K$  <sup>(18)</sup>.

C H A P I T R E    I I

MESURES DE SUSCEPTIBILITE AU SQUID A TRES BASSES TEMPERATURES

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

1 - Au Yb naturel

Nous avons étudié deux échantillons de ce type sur lesquels CORNUT avait déjà effectué des mesures d'aimantation et de résistivité. Ils avaient été préparés à partir d'or Johnson Matthey et d'Yb LEICO - 3N, fondus au four à induction <sup>(22)</sup> et coulés dans un cylindre de cuivre refroidi à l'eau ( $\varnothing = 7$  mm).

2 - Echantillons monoisotopiques

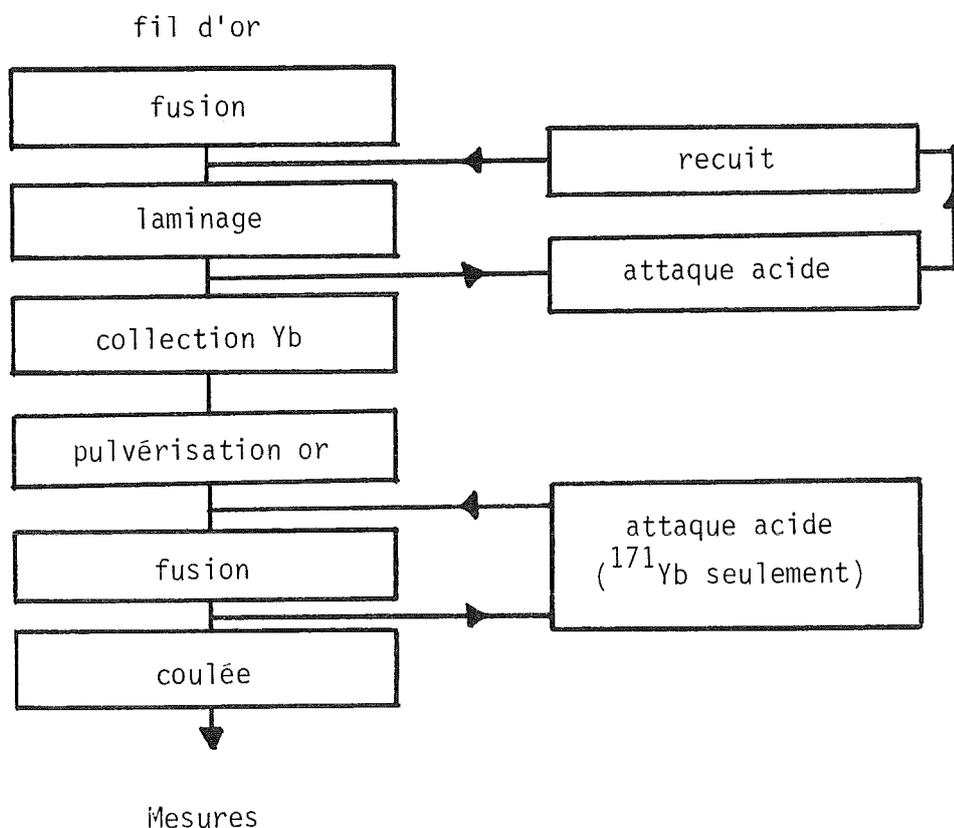
Ils ont été préparés par collection sur une feuille d'or dans le séparateur de l'I.S.N. (Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble). Dans la chambre de collection, le faisceau d'Yb<sup>+</sup> accéléré sous 40 keV vient frapper sous un angle de 45° un diffuseur d'or pur de 5/10 mm d'épaisseur fixé sur une plaque de cuivre refroidie. L'intérieur de la chambre est également tapissé d'une feuille d'or de 2/10 mm destinée à recevoir les ions réfléchis par le diffuseur (la dose limite sur ce dernier ne devant guère dépasser  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Les feuilles d'or ont été préparées par laminage d'une charge fondue au four à induction.

A la différence de l'implantation directe qui n'aurait pas permis de dépasser des concentrations de l'ordre de 10 ppm, cette méthode permet d'atteindre 100 ppm dans des délais raisonnables (plus de 3 mg collectés en cinq jours pour l'ytterbium 171, isotope le moins abondant). En contrepartie, le métal recueilli n'est pratiquement pas protégé contre l'oxydation (profondeur de pénétration dans l'or très faible). Par précaution, nous avons effectué une pulvérisation de l'or du diffuseur par un faisceau d'argon afin de recouvrir le dépôt d'ytterbium en fin de collection.

De plus, pour l'ytterbium 171, le démontage de la chambre a été effectuée sous boîte à gants, l'échantillon n'étant exposé à l'air que quelques secondes au moment de son introduction dans le four.

Malgré tout, dans les deux cas, la fusion s'est avérée très difficile en raison d'une viscosité anormale du métal fondu. Il faut vraisemblablement attribuer ces difficultés à la remontée en surface d'une importante quantité d'oxyde. Cette interprétation a été confirmée par l'analyse de l'ytterbium contenu dans l'eau régale après une attaque superficielle de l'Au<sup>171</sup> Yb, environ 90 % de l'ytterbium collecté y ayant été retrouvé. On est donc conduit à penser que l'ytterbium est oxydé à l'intérieur du séparateur. Un calcul sommaire permet de montrer que, pour une pression résiduelle de  $10^{-6}$  torr d'oxygène, la fréquence d'arrivée des ions  $Yb^+$  et celle des collisions d'atomes d'oxygène sur les parois de la chambre sont du même ordre de grandeur.

Résumé schématique des opérations :



### 3 - Composition des échantillons monoisotopiques

#### a) Concentrations en ytterbium

Les mesures magnétiques à basse température discutées au chapitre III nous ont permis de déterminer leur valeur pour nos deux échantillons. Nous trouvons :

$\text{Au}^{174}$ Yb	$29 \pm 4$ ppm at.
$\text{Au}^{171}$ Yb	5 à 6 ppm at.

La différence entre les deux échantillons n'est pas en rapport avec les temps de collection ; elle proviendrait plutôt d'une variation du taux d'oxydation de l'ytterbium dans le séparateur, l'oxyde formé ayant tendance à décanter au cours de la fusion.

#### b) Concentration en fer

La résistivité de nos échantillons a été mesurée par R-TUR entre 1 K et 4 K. Nous avons déterminé la concentration de fer à partir de la pente logarithmique due à l'effet Kondo (la contribution de l'ytterbium étant négligeable à nos concentrations). Nous avons obtenu :

$\text{Au}^{174}$ Yb	$8 \pm 1$ ppm at.
$\text{Au}^{171}$ Yb	$20 \pm 2$ ppm at.

La différence semble purement accidentelle, les deux échantillons ayant été préparés dans les mêmes conditions.

## II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'échantillon à mesurer est placé dans la boîte à mélange d'un réfrigérateur à dilution. Cet appareil<sup>(19)</sup>, construit par FROSSATI permet d'atteindre en régime continu une température de 5.8 mK. En raison des instabilités liées à la démixion, les mesures n'ont pas été effectuées au dessus de 0.8 K environ. La thermométrie est assurée par des résistances de Carbone et de Silicium préétalonnées ainsi que par un CMN étalonné par rapport à celles-ci à haute température, dont la susceptibilité est mesurée à l'aide d'un pont d'inductance mutuelle. Comme nous le verrons plus loin, on mesure en fait la variation thermique  $\Delta M$  de l'aimantation de l'échantillon pour un écart de température  $\Delta T$ . Toutes les mesures présentées ici ont été effectuées dans un champ fixe de 0,5 Oe piégé au dessus de 9 K dans un cylindre de niobium supraconducteur. L'ensemble du montage est lui-même protégé des variations du champ extérieur par un cylindre de  $\mu$ -métal entourant le cryostat d'hélium.

La variation d'aimantation est mesurée à l'aide d'un magnétomètre supraconducteur à effet Josephson (SQUID)<sup>(20)</sup> qu'on trouve dans le commerce (figure 4). La jonction est réalisée par un contact par vis. La détection est effectuée par 2 bobines astatiques en Nb (9 spires chacune), l'une d'entre elles contenant l'échantillon. La variation de flux est transmise au SQUID par un transformateur de flux supraconducteur comportant une bobine excitatrice de 80 spires placée dans l'une des cavités du SQUID. Un courant de contre-réaction est envoyé dans l'autre cavité de façon à maintenir le flux total constant. L'électronique du SQUID fournit une tension  $V$  proportionnelle à ce courant de sorte que l'on a  $\Delta V \propto \Delta \phi \propto \Delta M$ . La valeur du coefficient de proportionnalité dépend du transformateur de flux et de la jonction. Si les caractéristiques de cette dernière restent inchangées, on peut faire un étalonnage de l'appareil avec un échantillon de comportement magnétique connu. Pour les échantillons d'Au Yb naturel (95 ppm at. et 610 ppm at.) mesurés à 3 semaines d'intervalle, l'accord avec les concentrations analysées est de l'ordre de 5 %. L'échantillon Au<sup>174</sup> Yb a été mesuré entre les deux. On peut donc considérer qu'on disposait pour lui d'un bon étalonnage. En revanche, la valeur absolue de l'aimantation n'est jamais connue qu'à une constante additive près, le dispositif ne pouvant mesurer que des variations de flux.

Par ailleurs, les échantillons étant généralement beaucoup plus longs que la bobine de détection, la mesure de l'aimantation est assez localisée, pondérée en fait par la carte de champ de la bobine. Ce détail n'a

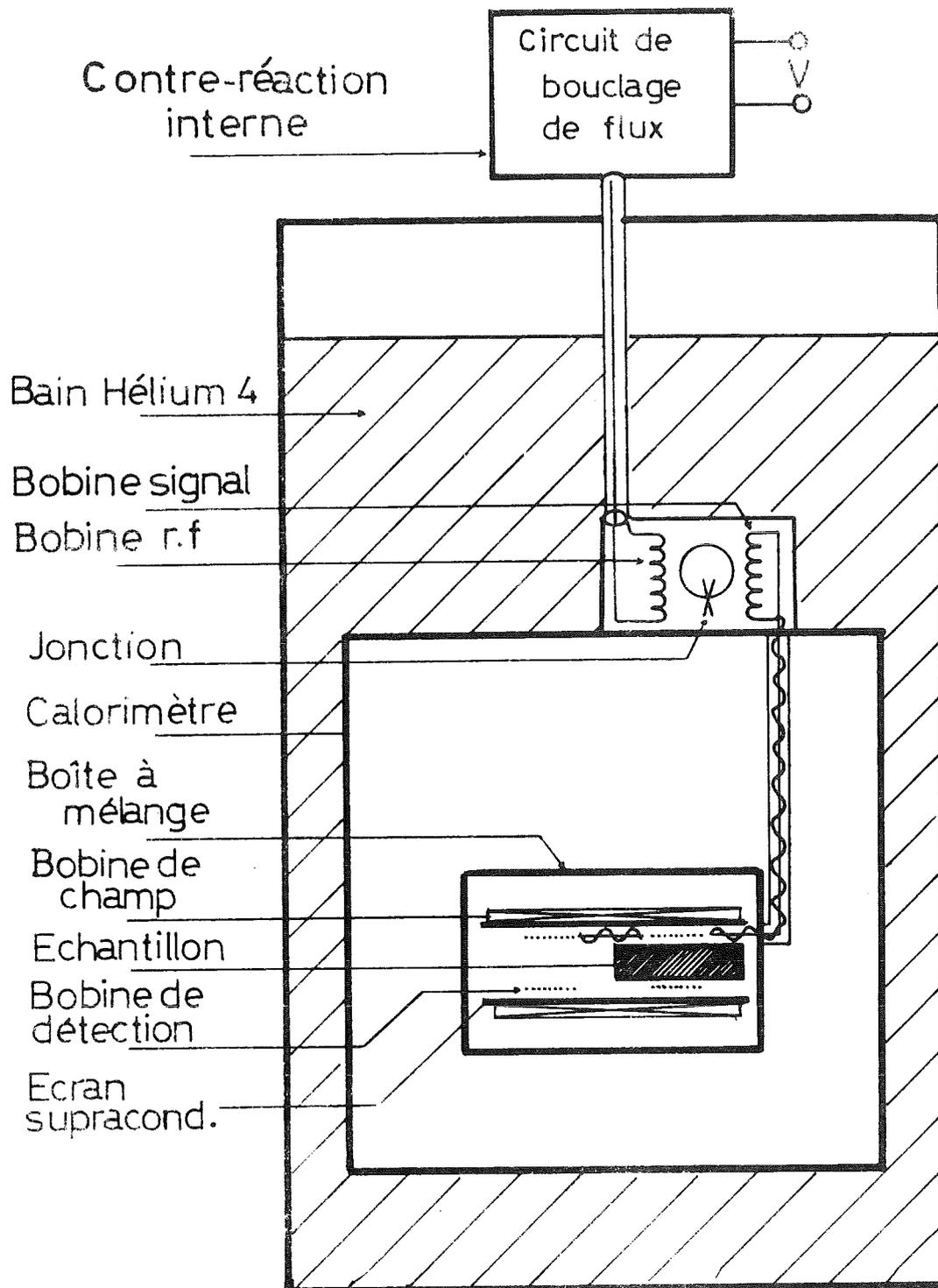


Fig. 4

pas d'importance lorsqu'on veut comparer les résultats obtenus pour divers échantillons de même longueur comme nous allons le faire dans la suite. En revanche, pour un échantillon inhomogène, il peut expliquer un certain désaccord avec les mesures réalisées par la méthode classique d'extraction où les contributions des différentes parties de l'échantillon sont moyennées.

La sensibilité du circuit de mesure est de l'ordre de quelques centièmes de millivolt, c'est-à-dire 1/10 000 de la variation totale de la susceptibilité, entre 7 mK et 1 K pour notre échantillon le moins concentré, soit environ  $3 \cdot 10^{-9}$  uem/g. En fait, le précision de nos mesures n'atteint jamais ces valeurs en raison de dérives parasites au cours du temps, qu'il est difficile de soustraire avec l'exactitude souhaitée. L'origine de ces dérives est mal expliquée mais il semble qu'elles soient liées à des effets thermiques en rapport avec la baisse du niveau d'Hélium dans le cryostat. L'importance de ces dérives est d'ailleurs assez variable d'une fois sur l'autre et elles ont été spécialement gênantes au cours de la mesure de l'échantillon le plus concentré. En moyenne, on peut estimer que pour chaque  $\Delta T$ , l'incertitude sur  $\Delta\chi$  est de l'ordre de 0.5 % de la variation totale entre 7 mK et 1 K pour l'échantillon considéré.

D'autre part, il convient de se souvenir que la courbe est tracée par une succession de  $\Delta T$  et que par suite, une erreur se répercute sur tous les points qui suivront. On devrait donc en toute rigueur attribuer des barres d'erreurs croissantes aux points obtenus successivement. Si l'on admet une distribution gaussienne des erreurs avec un écart  $\sigma_0$  sur le  $\Delta\chi$  pour une variation thermique  $\Delta T$  (ce qui suppose qu'on a compensé auparavant les erreurs systématiques : dérives, etc.), l'erreur sur le même point admettra une distribution gaussienne d'écart  $\sigma_0 \sqrt{n}$  (voir annexe 3). Dans la pratique, on ne dépassera jamais  $4 \sigma_0$  ( $n = 16$ ), ce qui ne soulève donc pas de difficulté particulière (voir figure 5).

La linéarité de l'ensemble du dispositif de mesure a été vérifiée sur un échantillon de sel paramagnétique (CMN). La contribution du porte-échantillon a été mesurée : elle donne un  $\Delta V$  total de 10 mV entre 7 mK et 1 K qui sera négligeable dans le cas de nos échantillons.

### III - RESULTATS DES MESURES AU SQUID

#### 1 - Ytterbium naturel

L'aimantation et la susceptibilité des deux échantillons que

nous avons mesurés, avaient été étudiées auparavant par CORNUT<sup>(2)</sup> jusqu'à 50 mK sur le montage à extraction de THOLENCE. Ses résultats s'interprètent dans le cadre du modèle ionique, avec, en particulier, une susceptibilité variant en C/T jusqu'au minimum de température, à la précision des mesures (une fois soustraite la contribution constante  $\chi_{VV}$  de Van Vleck). En prolongeant ses mesures jusqu'à 7 mK, nous espérons trouver un écart à la loi de Curie traduisant l'existence d'une température de Kondo.

Les valeurs expérimentales de  $\chi$  mesurées au SQUID n'étant obtenues qu'en valeur relative (origine de l'axe des susceptibilités inconnue) comme nous l'avons signalé ci-dessus, nous devons utiliser le diagramme  $\chi(1/T)$  et non pas  $\frac{1}{\chi}(T)$  comme on le fait couramment pour rechercher une température de Kondo. A une susceptibilité de la forme  $\chi = \frac{C}{T+T_K} + \text{cte}$ , correspond une courbure continue vers l'axe des  $[1/T]$  lorsque la température diminue. En effet, on peut écrire :

$$\chi = \frac{C}{T+T_K} = \frac{C}{T} \left( \frac{1}{1 + \frac{T_K}{T}} \right) = \frac{C}{T} - \frac{CT_K}{T^2} + \frac{CT_K^2}{T^3} \dots$$

où le premier terme donne la loi de Curie et les termes suivants, les corrections successives apparaissant à des températures de plus en plus basses.

Nos résultats sur les deux échantillons mesurés (95 et 610 ppm at.) sont présentés sur la figure 5. On y remarque une courbure dans la partie haute température et une partie linéaire en dessous de 30 mK.

Il importe de s'assurer, tout d'abord, en comparant le comportement des deux échantillons, que les effets observés sont bien des effets à une impureté. Pour cela, nous avons cherché à superposer nos deux courbes en faisant une affinité sur les susceptibilités de paramètre convenable  $x$ . Le meilleur ajustement a été obtenu pour  $x = 0,142$ . Il donne un très bon accord entre les deux séries de mesures et correspond bien au rapport  $\left(\frac{95}{610} = 0,156\right)$  des concentrations dans la limite de reproductibilité de l'étalonnage. Le seul problème vient du point à plus basse température pour l'échantillon le plus concentré. Deux explications peuvent être avancées :

- En raison de sa chaleur spécifique hyperfine, cet échantillon présentait des constantes de temps de mise en équilibre thermique extrêmement longues à basse température et il est possible que la température réelle au point le plus froid soit en fait supérieure à celle qu'on lui a attribuée (une erreur de 0,3 mK suffirait à expliquer l'écart observé).

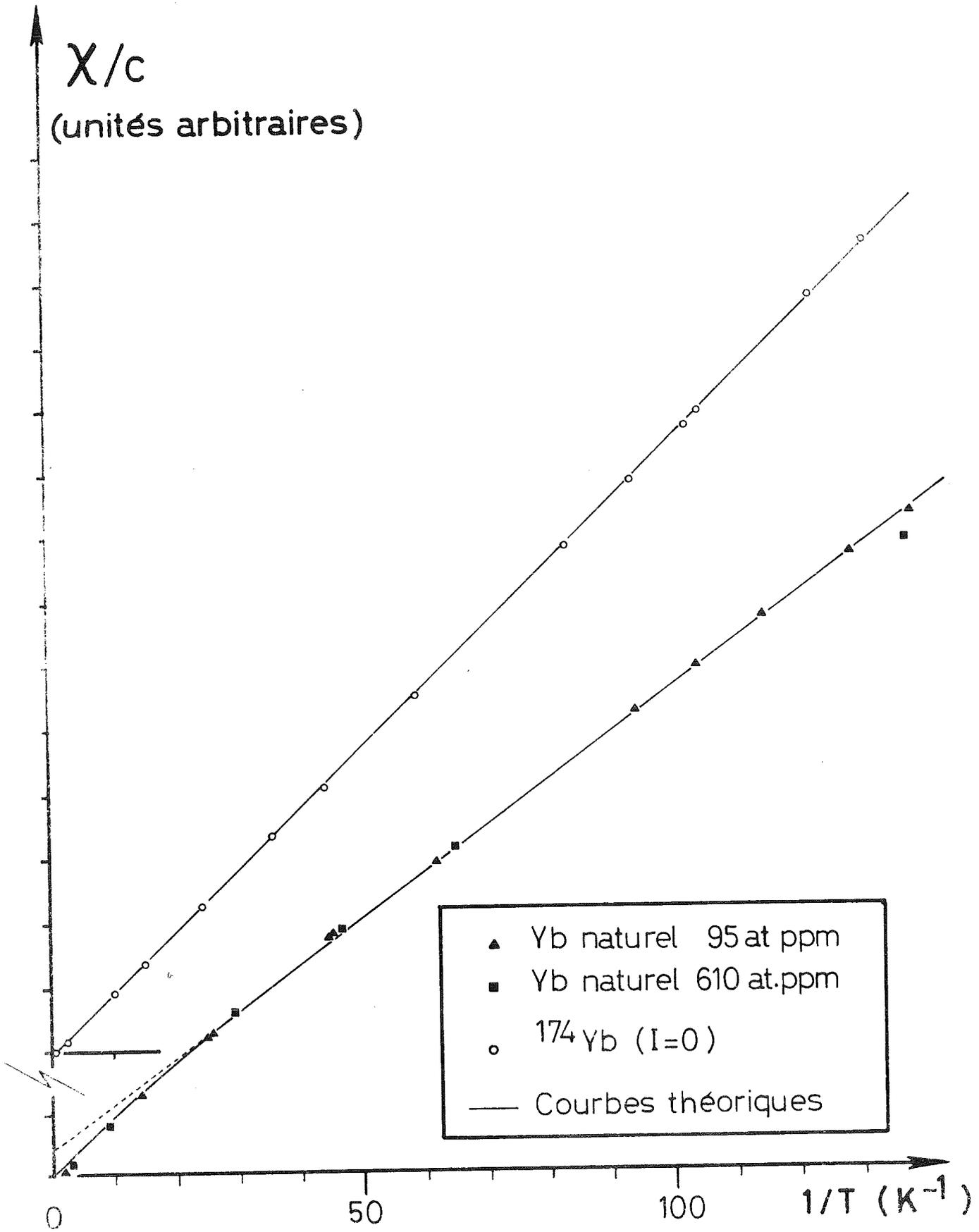


Fig. 5

Susceptibilités initiales des 3 échantillons mesurés au SQUID, ramenées à la même concentration. L'ajustement effectué pour les 2 échantillons d'Au Yb naturel est discuté dans le texte. Pour la clarté du diagramme, la courbe de l'échantillon monoisotopique Au  $^{174}\text{Yb}$  a été portée à partir d'une origine différente.

- Il est aussi possible qu'on commence à déceler sur l'échantillon le plus concentré aux plus basses températures un effet des interactions conduisant à une température d'ordre extrêmement faible.

En tout état de cause, la comparaison effectuée démontre que les effets d'interaction sont certainement très faibles pour  $C = 610$  ppm at. donc inexistant pour  $C = 95$  ppm at.. La courbe que nous avons obtenue est donc représentative d'effets à une impureté.

Nous avons d'abord tenté d'interpréter nos résultats dans le cadre de l'effet Kondo déjà observé par d'autres méthodes (cf. introduction). La courbure observée pourrait à la rigueur s'expliquer par une température de Kondo de l'ordre du millidegré bien que celle-ci donne une courbure continue en mauvais accord avec la linéarité de la variation expérimentale de  $\chi$  à basse température.

## 2 - Comparaison avec un échantillon monoisotopique $Au^{174}$ Yb ( $I=0$ )

Dans une seconde étape, nous avons cherché à voir si la courbure ainsi mise en évidence était sensible à la présence des moments nucléaires, l'idée étant que le champ hyperfin créé par les noyaux pouvait peut-être s'opposer à la disparition du magnétisme électronique par effet Kondo. Dans cette hypothèse, l'utilisation d'un isotope sans moment nucléaire aurait pu accentuer la courbure obtenue avec l'ytterbium naturel.

Les mesures que nous avons effectuées sur un échantillon monoisotopique  $Au^{174}$  Yb ( $I=0$ ) donnent au contraire une variation parfaitement linéaire de  $\chi$  en fonction de  $1/T$  jusqu'à 7 mK.

On est donc conduit à penser que la courbure obtenue pour l'ytterbium naturel et qui n'existe plus avec un isotope sans moment nucléaire, pourrait s'expliquer à partir des seuls effets hyperfins qui concernent 30 % des impuretés dans le mélange isotopique naturel.

Cette hypothèse expliquerait bien qualitativement l'ensemble de nos résultats :

- La loi de Curie suivie à toute température par l'isotope 174 serait due au magnétisme électronique seul, en l'absence d'effets hyperfins.

- La partie linéaire à très basse température dans le cas de l'ytterbium naturel proviendrait en fait de la somme de deux contributions

. Loi de Curie électronique pour 70 % des isotopes,  $I=0$

. Loi de Curie "électronucléaire" du niveau F=3 pour 16 % d'ytterbium 171,  $I = 5/2$ .

. L'ytterbium 171 présentant une susceptibilité constante (Van Vleck électronique) à très basse température ( $T < 30$  mK) ne contribue pas à la variation thermique.

- La partie linéaire haute température (peu visible sur un diagramme en  $1/T$ ) correspondrait à un comportement de Curie électronique pour l'ensemble des isotopes.

- La courbure correspondrait à l'établissement progressif du couplage hyperfin dans les isotopes possédant un moment nucléaire.

Un premier test quantitatif de la validité de ces hypothèses consiste à comparer le rapport des pentes de Curie haute et basse température de l'Yb naturel à celui qu'on peut calculer théoriquement, en tenant compte des abondances isotopiques et des valeurs de  $\chi$  calculées au chapitre I :

$$\rho = (69,56/100) \times 1 + (16,13/100) \frac{4}{9} + (14,31/100) \times 0 = \underline{0,768}$$

La valeur expérimentale est de 0,75, ce qui constitue un excellent accord, compte tenu de l'indétermination sur la pente haute température.

En comparant ces deux rapports, on n'a envisagé que les deux situations extrêmes correspondant aux deux extrémités de notre gamme de température : couplage hyperfin négligeable ou couplage hyperfin grand devant l'agitation thermique. On peut aller plus loin et s'intéresser à la zone intermédiaire où s'établit le couplage hyperfin. Pour cela, nous allons comparer nos valeurs expérimentales à la courbe théorique calculée au premier chapitre. Remarquons d'abord que nos valeurs expérimentales sont toujours en unités arbitraires. La façon la plus naturelle de procéder serait peut-être de choisir l'échelle qui réalise la superposition des pentes de Curie électronique à haute température (théorique et expérimentale) et de comparer les écarts à basse température, dus au couplage hyperfin. L'inconvénient de cette méthode apparaît clairement sur le diagramme : il réside dans la mauvaise détermination de la pente haute température sur un diagramme en  $1/T$ . Nous avons préféré procéder en sens inverse et superposer les pentes de Curie basse température qui sont beaucoup mieux définies. Dans le diagramme que nous avons tracé (fig. 5), le seul effet significatif à basse température est donc la linéarité trouvée expérimentalement, en accord avec la théorie,

l'identité des pentes étant obtenue par définition de l'échelle des susceptibilités. En ce qui concerne la courbure à haute température, nous constatons un accord très satisfaisant entre la théorie et les valeurs expérimentales, ce qui confirme notre interprétation en terme de couplage hyperfin.

Si nous voulons comparer quantitativement l'ytterbium 174 aux échantillons naturels, nous savons maintenant que nous devons superposer les parties haute température qui représentent dans l'un et l'autre cas la loi de Curie électronique. Ce faisant, nous pouvons déterminer à mieux de 10 % près la concentration de notre  $\text{Au}^{174}$  Yb. La valeur ainsi obtenue est de 36 ppm at.

### 3 - Conclusion

Nous pouvons donc dire que l'existence d'effets hyperfins dans 30 % des isotopes composant l'ytterbium naturel, suffit à expliquer l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur la variation thermique de la susceptibilité entre 1 K et 7 mK. La justesse de cette interprétation est bien prouvée par l'absence de courbure pour un isotope sans moment nucléaire.

En ce qui concerne l'effet Kondo, la variation parfaitement linéaire obtenue lorsqu'on s'est affranchi des effets hyperfins permet de conclure que la température de Kondo, si elle existe, se situe nettement en dehors de notre gamme de mesure, en tout cas en dessous de 1 mK. L'objectif initial de cette étude, à savoir une éventuelle influence du couplage hyperfin sur l'effet Kondo, n'a donc pas pu être atteint. En revanche, nous avons pu mettre en évidence directement l'effet de ce couplage sur les propriétés magnétiques de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans son fondamental électronique  $\Gamma_7$ . L'ytterbium 171, par sa transition vers un état électronucléaire non magnétique en dessous de 30 mK est le principal responsable de l'écart observé sur l'ytterbium naturel. Le bon accord entre la courbe théorique et nos valeurs expérimentales constitue donc une preuve de l'existence d'une compensation du magnétisme électronique par le moment nucléaire sur cet isotope de spin nucléaire 1/2 en raison du couplage hyperfin antiferromagnétique.

En poursuivant dans ce sens, il nous a paru intéressant d'étudier directement cet effet sur un échantillon monoisotopique  $\text{Au}^{171}$  Yb. Certaines difficultés techniques nous ayant empêchés d'effectuer cette étude sur l'appareillage décrit précédemment, nous avons mesuré successivement la variation thermique des susceptibilités de nos deux échantillons monoisotopiques par extraction sur un montage à désaimantation jusqu'à 50 mK. L'utilisation de ce montage nous a également permis, à travers les courbes d'aimantation à basse température, d'obtenir une confirmation supplémentaire du couplage antiferromagnétique électronucléaire décrit au chapitre I.

C H A P I T R E   I I I

MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITE ENTRE 50 mK et 1 K

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures présentées dans cette dernière partie ont été effectuées par la méthode classique d'extraction dans le cryostat à désaimantation adiabatique construit par THOLENCE<sup>(21)</sup>. Le champ magnétique est créé par une bobine de cuivre refroidie à l'azote liquide et peut atteindre 3,3 kOe. Cet appareil est donc adapté à la mesure des susceptibilités initiales et éventuellement des saturations à très basse température. La détection est assurée par deux bobines "plus-moins" à l'intérieur desquelles le déplacement de l'échantillon produit une variation de flux  $\phi(t)$ . La tension  $V \propto \frac{d\phi}{dt}$  créée dans le circuit est amplifiée par un amplispot SEFRAM (facteur  $10^4$ ) puis intégrée par un galvanomètre balistique dont la constante de temps  $\tau \approx 14$  s est grande devant la durée d'extraction. L'erreur de lecture est inférieure à 1 % mais, aux grandes sensibilités que nous avons dû utiliser en raison de la faible aimantation de nos échantillons, le bruit de fond de l'appareil peut causer une erreur de l'ordre de 5 %.

La thermalisation de l'échantillon est assurée par une tresse cylindrique de fils de cuivre à l'intérieur de laquelle il est serré par un tube d'araldite qui se contracte à basse température, assurant ainsi un assez bon contact thermique. La température est mesurée par une résistance de carbone SPEER 100  $\Omega$  amincie, étalonnée. Le "faux échantillon" de cuivre sur lequel est vissé ce thermomètre est lui aussi serré dans la tresse de cuivre, entre le sel et l'échantillon, en dehors de la bobine de champ. Nous aurons l'occasion de revenir dans la suite sur les problèmes de thermométrie liés en particulier au réchauffement possible de l'échantillon en cours d'extraction.

## II - RESULTATS

### 1 - Ytterbium 174

La susceptibilité de cet échantillon ayant été préalablement mesurée entre 7 mK et 1 K (chap. II), la comparaison des résultats va nous permettre de clarifier certaines difficultés liées à la méthode expérimentale. Il nous sera alors plus facile d'exploiter les résultats de l'ytterbium 171 qui n'a pas encore pu être mesuré au SQUID.

#### a) Courbe d'aimantation à basse température

La loi de Curie suivie par l'ytterbium 174 jusqu'à 7 mK a été interprétée comme provenant du spin effectif électronique  $S_{\text{eff}} = 1/2$  attribué au doublet  $\Gamma_7$ . Il doit donc lui correspondre en aimantation une loi de Brillouin

$$M = M_{\text{sat}} \mathcal{B}_{1/2} \left( \frac{g_s \mu_B \frac{1}{2} H}{k_B T} \right) \quad \text{avec } g_s = 3,43$$

Les valeurs expérimentales ont été obtenues à une température mesurée de 35mK. Les résultats sont présentés sur la figure 6 après soustraction de la contribution diamagnétique de l'or ( $M_{\text{Or}} = \chi_{\text{Or}} H$  avec  $\chi_{\text{Or}} = -1,42 \cdot 10^{-7} \text{ uem/g}$ )<sup>(23)</sup>. Les mesures de résistivité ayant donné une concentration de 8 ppm at. de fer, nous avons également représenté la contribution de ces impuretés. Leur courbe d'aimantation a été obtenue en divisant par deux les valeurs trouvées par THOLENCE<sup>(21)</sup> pour un échantillon de 17 ppm at. car les effets sont sensiblement linéaires en concentration dans des échantillons aussi dilués.

Une fois retranchée la contribution du fer, on obtient (figure 7) une courbe dont l'allure est celle d'une loi de Brillouin, avec une saturation correspondant à 29 ppm at. d'ytterbium. On retrouve à 20 % près le résultat tiré de la susceptibilité mesurée au SQUID, ce qui est satisfaisant compte tenu de l'incertitude sur l'étalonnage du SQUID et de l'inhomogénéité possible de l'échantillon.

Nous avons cherché à comparer en détail nos valeurs expérimentales à une loi de Brillouin pour une température de 35 mK. Nous avons constaté

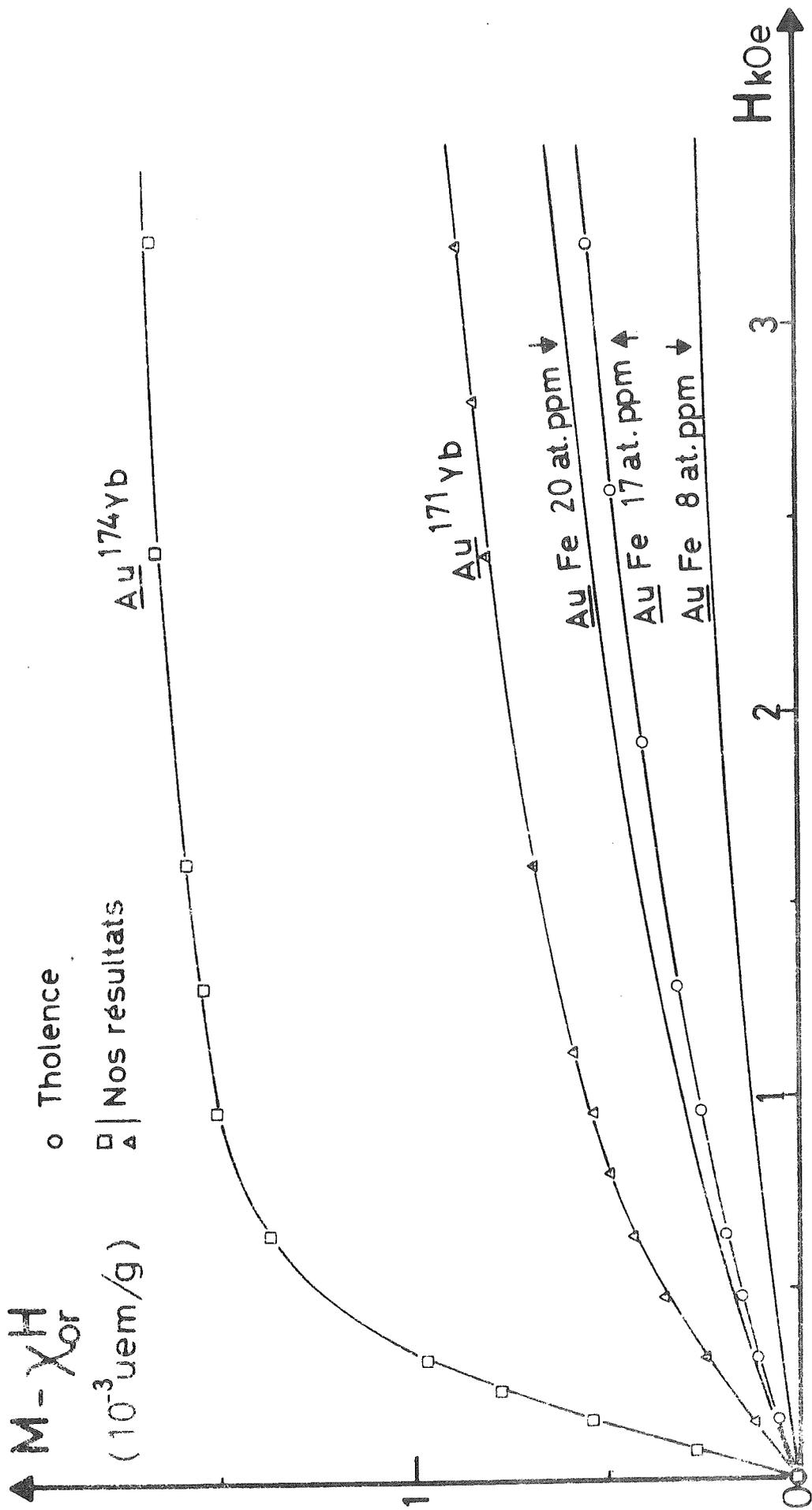


Fig. 6

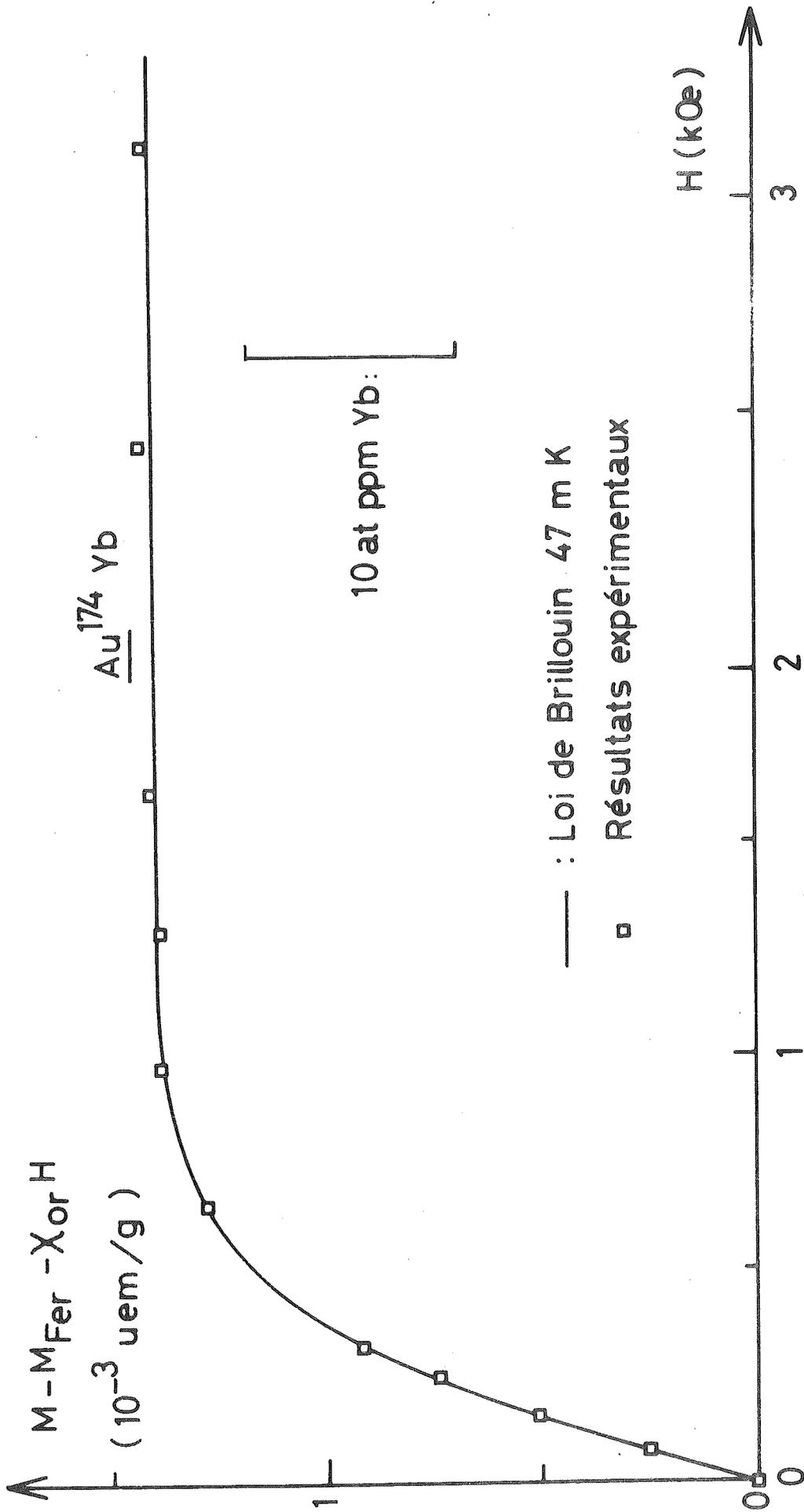


Fig. 7

que cette dernière atteignait beaucoup plus rapidement la saturation, ce qui semble indiquer que nous avons travaillé en fait à une température plus élevée. Cette hypothèse va d'ailleurs être confirmée par nos résultats de susceptibilité (voir paragraphe suivant). Le désaccord entre la température mesurée et celle qui ressort de la courbe d'aimantation n'a rien de très surprenant : L'extraction produit toujours un échauffement que l'on décèle d'ailleurs sur la résistance de mesure. Il peut provenir des vibrations et du déplacement du sel dans le champ rémanent de la bobine de désaimantation. L'échantillon lui-même peut être réchauffé par les courants de Foucault qui s'y développent pendant l'extraction. Nos valeurs expérimentales sont d'ailleurs en excellent accord avec une courbe de Brillouin pour  $T = 47$  mK, (fig. 7), ce qui caractérise bien un comportement ionique.

#### b) Variation thermique de la susceptibilité

On peut envisager deux méthodes pour effectuer cette mesure :

- Soit chercher à tracer la partie linéaire de  $M(H)$  pour chaque valeur de la température afin d'en déduire  $\chi(T)$ . Procéder ensuite de la même façon pour mesurer la contribution  $\chi_0(T)$  du porte-échantillon et la soustraire point par point de la précédente.
- Soit laisser  $H$  à une valeur fixe suffisamment faible pour rester dans la partie linéaire de la courbe d'aimantation jusqu'au minimum de température, et tracer  $M(H \text{ constant}, T \text{ variable})$ . On obtient de même la contribution du porte-échantillon  $M_0(H = \text{cte}, T)$  d'où la susceptibilité cherchée :

$$\frac{1}{H} \left[ (M - M_0) (H = \text{cte}, T) \right]$$

La première méthode présente deux inconvénients. D'une part, l'impossibilité de garder la température constante le temps nécessaire pour tracer le début de la courbe d'aimantation en raison du réchauffement trop rapide du sel, surtout au dessus de 100 mK. D'autre part, en raison de l'aimantation rémanente du porte-échantillon, le risque de modifier cette dernière par de nombreuses variations de champ. Nous avons donc préféré utiliser la seconde méthode, en refroidissant l'échantillon sous 3,3 kOe afin d'obtenir une aimantation rémanente aussi reproductible que possible, puis en traçant la courbe  $M(T)$  dans 160 Oe (expérimentalement, on

vérifie bien que  $M(H)$  est linéaire de 0 à 160 Oe jusqu'à 50 mK environ).

La courbe de susceptibilité obtenue est présentée sur la figure 8. Elle présente une courbure très marquée vers l'axe des températures en dessous de 80 mK incompatible avec la variation linéaire obtenue au SQUID. Sur cet ytterbium 174, la pente de la partie haute température est celle d'une loi de Curie électronique pour  $C \sim 26$  ppm at. proche de la valeur trouvée à saturation (soit 29 ppm at.). La pente basse température apparaît donc nettement trop faible. Cet effet est à rapprocher des problèmes de température déjà signalés à propos de la courbe d'aimantation (réchauffement de l'échantillon pendant l'extraction). Comme nous avons déjà montré que la susceptibilité de cet échantillon suit une loi de Curie entre 7 mK et 1 K, et que nous connaissons d'autre part la concentration d'ytterbium par la valeur de l'aimantation à saturation, nous pouvons tirer de notre courbe  $\chi(1/T)$  une estimation raisonnable de la correction de température à appliquer pour tenir compte du réchauffement de l'échantillon au cours de l'extraction. C'est ainsi qu'à une température mesurée de 35 mK correspond une température réelle de 47 mK environ, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent en comparant la courbe d'aimantation à une loi de Brillouin. Notons que la contribution des 8 ppm at. de fer déduite des mesures de THOLENCE est linéaire dans la zone où nous avons constaté les problèmes de température, avec une pente très faible devant celle de l'ytterbium. Nous n'avons donc pas eu à en tenir compte dans l'estimation de la correction à effectuer.

En résumé, cette étude complémentaire de l'ytterbium 174 nous a apporté une confirmation du comportement ionique de cet isotope (loi de Brillouin) et une bonne détermination de la concentration en ytterbium (29 ppm at.). Par ailleurs, elle nous a permis de constater une mauvaise estimation de la température de l'échantillon et de définir une correction à effectuer pour en tenir compte.

## 2 - Ytterbium 171

### a) Aimantation

La courbe a été tracée entre 0 et 3,3 kOe à une température mesurée de 40 mK (figure 6). En nous appuyant sur la discussion précédente,

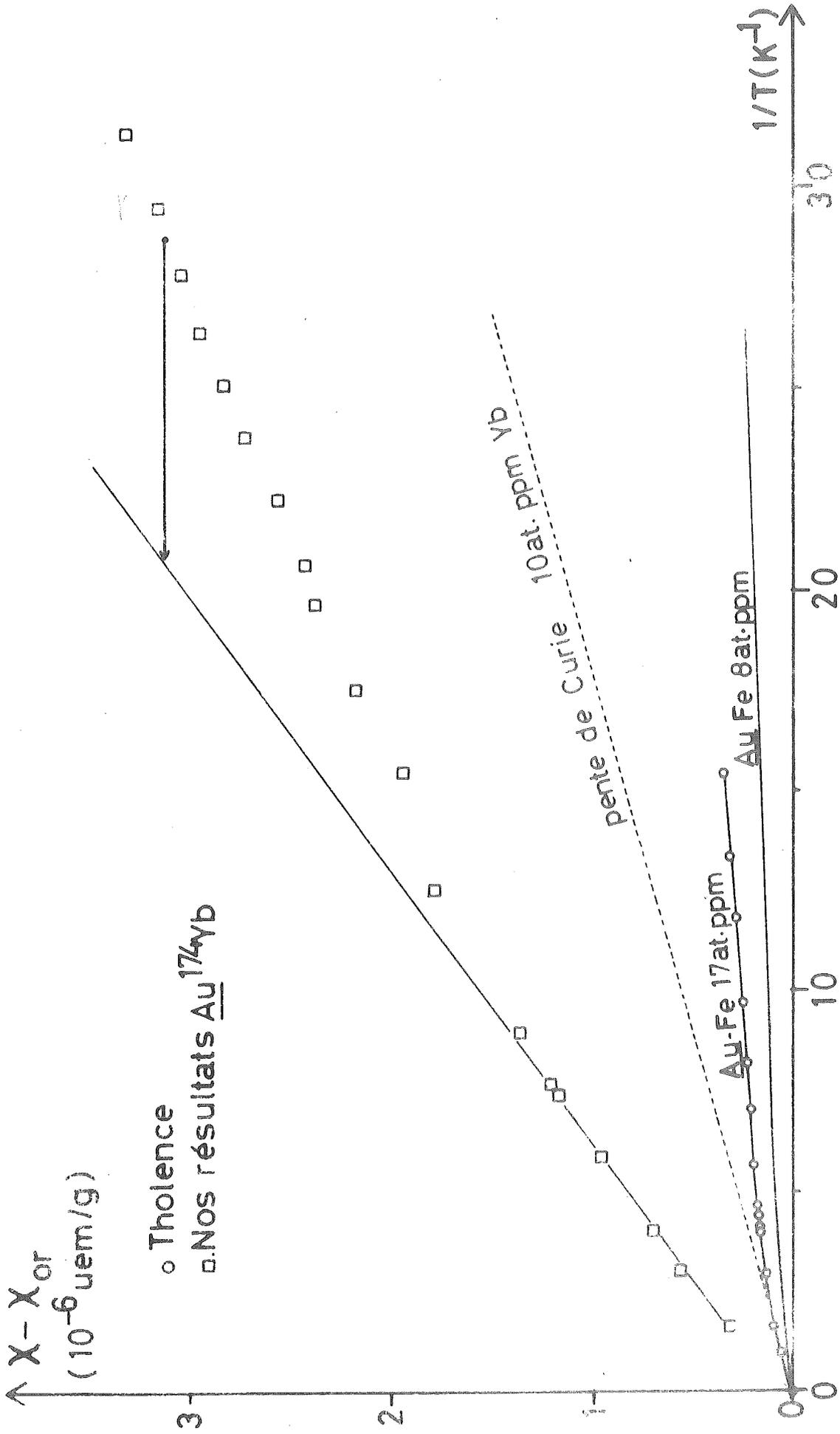


Fig. 8

nous admettrons plutôt une valeur réelle de 50 à 55 mK. La comparaison des pentes finales, après soustraction du diamagnétisme de l'or, laisse présager une concentration de fer plus grande que dans l'échantillon précédent. Ce fait est confirmé par les mesures de résistivité qui donnent 20 ppm at. au lieu de 8. Nous avons calculé, comme précédemment, la contribution de ces 20 ppm at. à partir des résultats de THOLENCE sur son échantillon de 17 ppmat. pour les retrancher de notre courbe expérimentale.

La courbe obtenue (figure 9) ne présente pratiquement plus de pente finale, ce qui confirme à posteriori la validité de la soustraction que nous avons effectuée. La valeur à saturation correspond à une concentration de 5 à 6 ppm at. d'Yb. Remarquons que, malgré cette faible valeur, la contribution de l'ytterbium aux températures et champs utilisés, reste suffisamment importante par rapport à celle des 20 ppm at. de fer (dont la saturation à l'état Kondo est très lente) pour pouvoir être exploitée de façon probante.

Nous allons maintenant chercher à analyser plus en détail la forme de la courbe d'aimantation en la comparant à la fois à la loi de Brillouin électronique pour  $T = 55$  mK et à la courbe d'aimantation électronucléaire que nous avons calculée numériquement pour la même température. Il est clair (fig 9) que cette dernière décrit mieux que la précédente les valeurs expérimentales que nous avons obtenues. Notons d'ailleurs que nous avons corrigé la température dans l'hypothèse la plus pessimiste, ce qui rend d'autant plus significatif l'accord obtenu (pour une température inférieure, la courbe théorique électronucléaire varierait peu mais la saturation de la loi de Brillouin deviendrait encore plus rapide, donc encore moins compatible avec les points expérimentaux).

#### b) Susceptibilité

Nous avons adopté la même méthode qu'avec l'échantillon précédent. En raison de la concentration nettement plus faible d'ytterbium, nous devons, cette fois, prendre en compte quantitativement la contribution des 20 ppm at. de fer.

Les résultats expérimentaux de THOLENCE pour un échantillon de 17 ppm at. s'arrêtent à 65 mK. Mais nous savons, par la mesure au SQUID jusqu'à 6 mK d'un échantillon de 34 ppm at.<sup>(24)</sup>, que la variation dans la zone qui nous intéresse est assez linéaire en  $\frac{1}{T}$ , ce qui justifie l'extrapolation

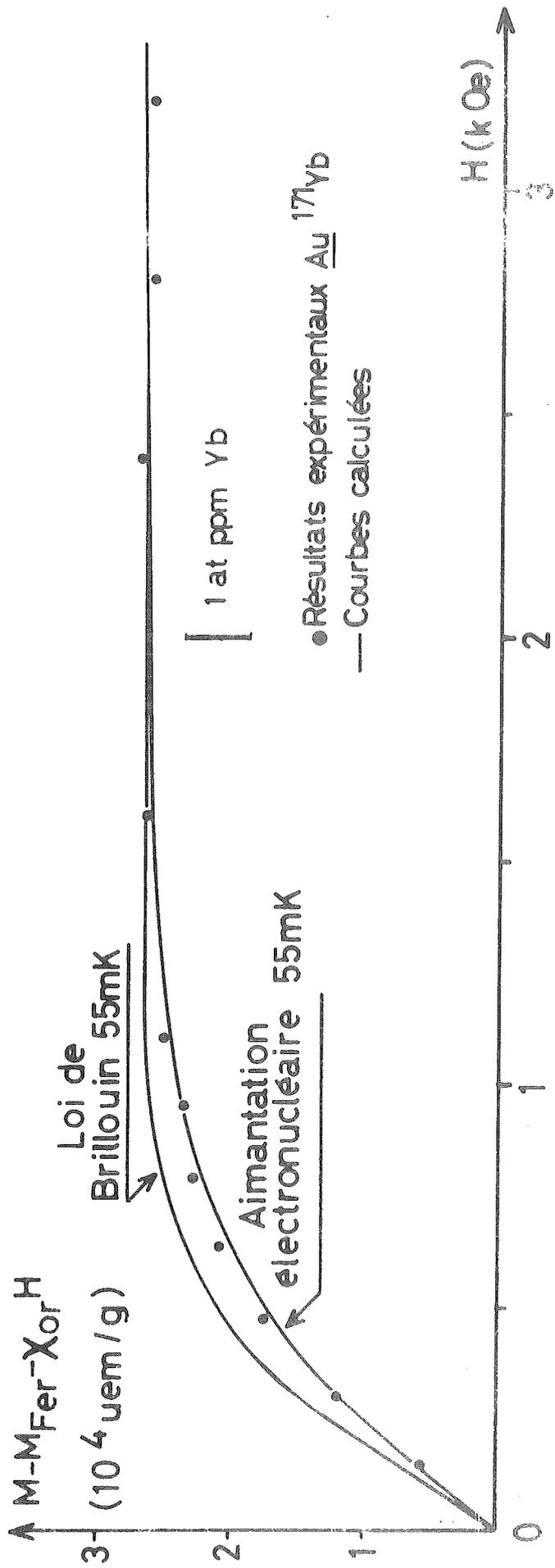


Fig. 9

suggérée sur la figure 10.

Nous avons donc représenté sur la figure 10, après soustraction du diamagnétisme de l'or, nos valeurs expérimentales avec la correction de température discutée ci-dessus, ainsi que la courbe calculée pour 20 ppm at. de fer. La différence des deux courbes est portée sur la figure 11. On remarque la nette tendance à la saturation à basse température comme le laissait prévoir le calcul du couplage hyperfin. Pour comparer quantitativement nos résultats aux valeurs théoriques, nous avons tracé, sur la même figure, la courbe théorique pour une concentration de 6 ppm at. (5 à 6 ppm at. trouvés à saturation). Nous constatons un accord satisfaisant compte tenu de la dispersion des valeurs expérimentales et de l'absence de paramètre ajustable.

### 3 - Conclusion

Cette étude comparée des deux isotopes  $^{174}\text{Yb}$  et  $^{171}\text{Yb}$ , nous a permis, grâce à une bonne connaissance des alliages  $\text{Au Fe}^{(22)}$  et  $\text{Au Yb}^{(2)}$ , d'obtenir des résultats très convaincants. Nous avons pu en donner une interprétation cohérente où les différents éléments se confirment mutuellement :

- Le comportement ionique de l'ytterbium 174 mis en évidence par les mesures au SQUID a été confirmé par la loi de Brillouin trouvée pour l'aimantation à basse température ; les deux déterminations de la concentration (pente de Curie et aimantation à saturation) sont en bon accord.

- L'existence des effets hyperfins a été démontré de façon convergente sur l'isotope 171 à partir des mesures d'aimantation et de susceptibilité initiale. La transition vers un état singulet non magnétique électronucléaire a été mise en évidence de façon convaincante.

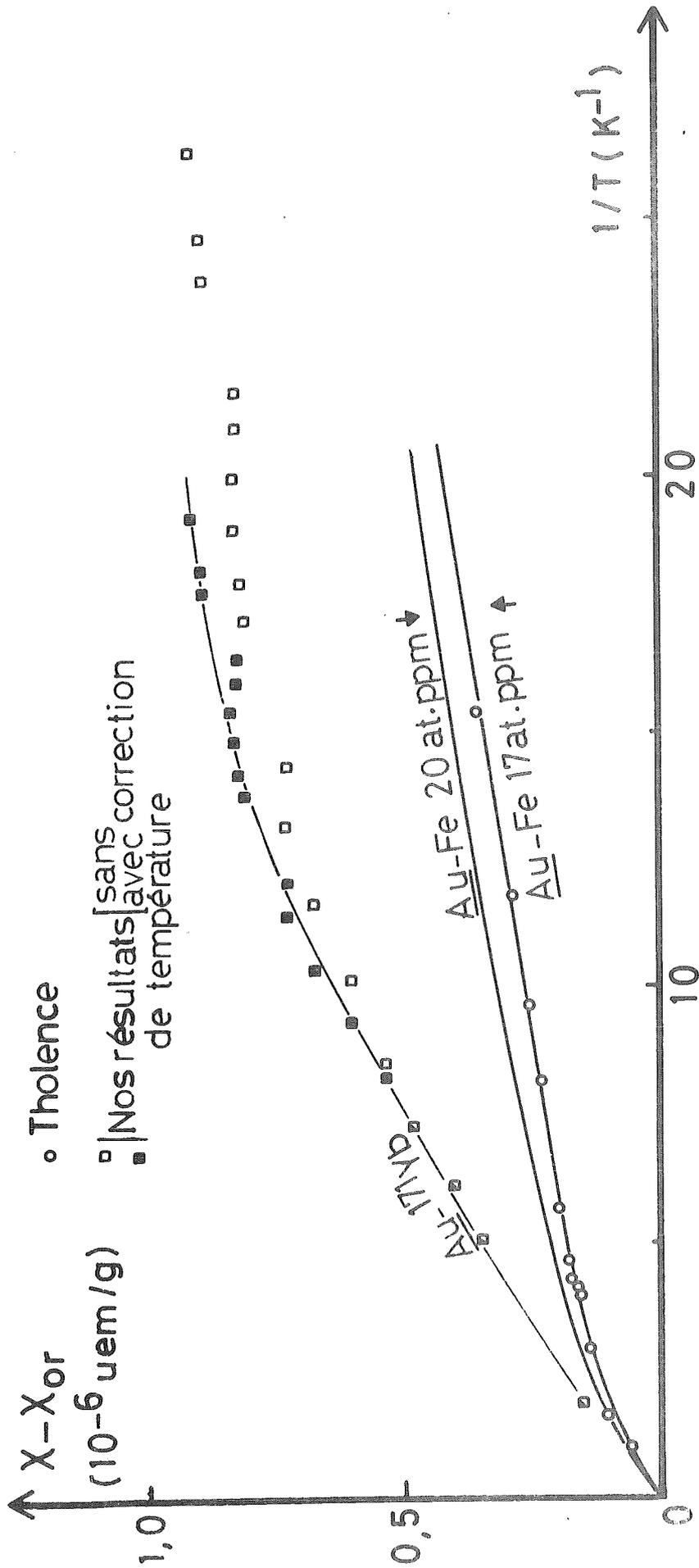


Fig. 10

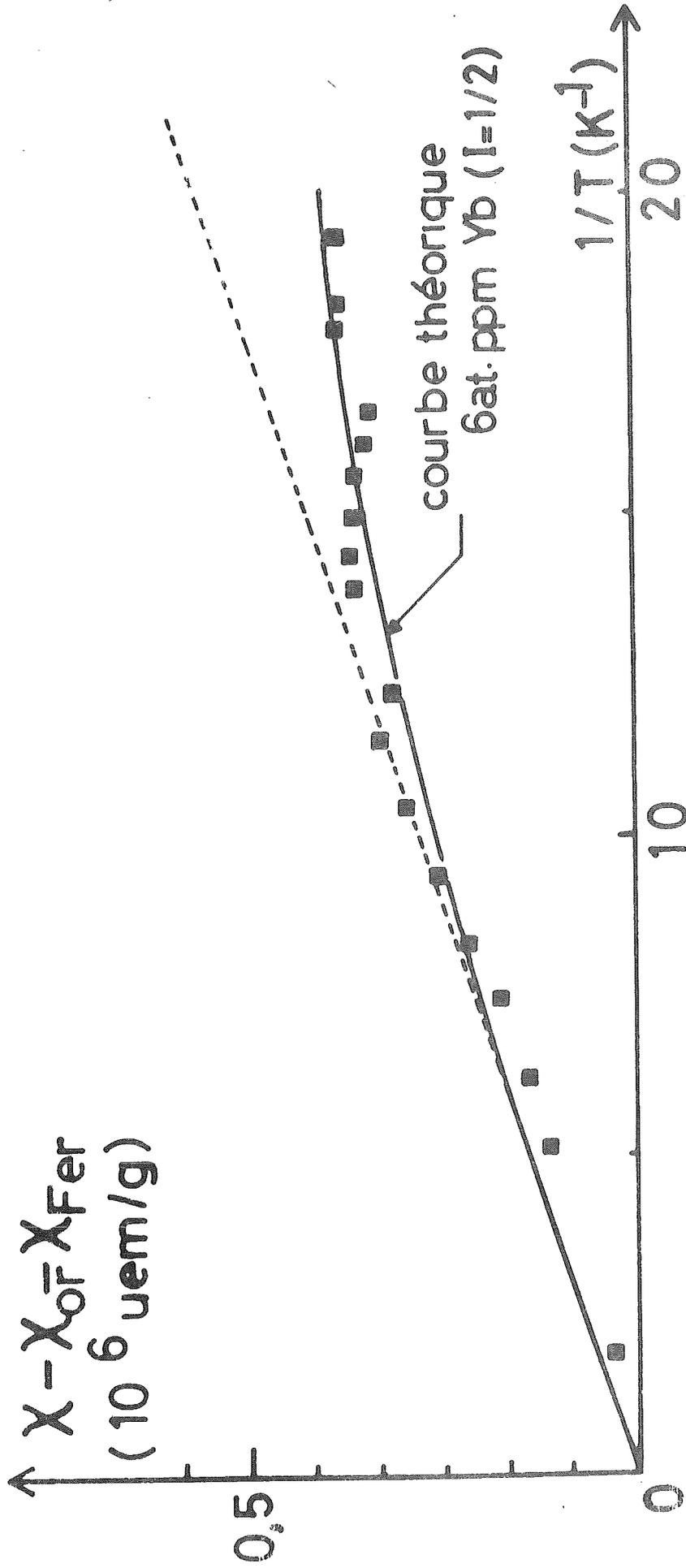


Fig. 11

## C O N C L U S I O N

L'étude que nous avons menée sur les alliages dilués Au Yb aux très basses températures nous a apporté deux éléments nouveaux dans la connaissance de ce système : Dans une gamme de température allant jusqu'à 7 mK, aucune trace de l'effet Kondo observé en résistivité et en effet Mössbauer n'a pu être décelée. Nos résultats permettent de repousser la température de Kondo, si elle existe, bien en dessous du millidegré. En revanche, il s'est avéré que le couplage hyperfin dans l'isotope  $^{171}\text{Yb}$  conduit à une situation très particulière, à savoir la compensation complète du magnétisme électronique par le magnétisme nucléaire.

En effet, pour une température faible devant le couplage hyperfin le spin électronique effectif ( $S_{\text{eff}} = 1/2$ ) défini dans le niveau fondamental de champ cristallin se couple antiparallèlement avec le spin nucléaire ( $I_{171} = 1/2$ ). Le système total électronucléaire admet donc en champ nul un niveau fondamental singulet non magnétique ( $F = 0$ ). En dessous de 30 mK, la susceptibilité initiale du système atteint une valeur constante en température ( $\chi_{\text{VV}} = \frac{g_s^2 \mu_B^2}{2A_s}$ ) qui correspond à une aimantation par mélange avec le niveau triplet  $F = 1$  (susceptibilité de type "Van-Vleck").

Dans le cas de l'ytterbium naturel qui contient 14 % de  $^{171}\text{Yb}$  ( $I = 1/2$ ), 16 % de  $^{173}\text{Yb}$  ( $I = 5/2$ ) et 70 % d'autres isotopes sans moment nucléaire, la variation thermique de la susceptibilité est une combinaison linéaire de trois comportements :  $I = 0$  : Loi de Curie électronique ;  $I = 1/2$  : susceptibilité constante en dessous de 30 mK ;  $I = 5/2$  : Loi de Curie électronucléaire à très basse température, avec une pente égale à 4/9 de la constante de Curie électronique.

Les mesures de susceptibilité ont été effectuées entre 7 mK et 0.8 K dans la boîte à mélange d'un réfrigérateur à dilution à l'aide d'un magnétomètre supraconducteur (SQUID). Dans le cas de l'ytterbium naturel, on observe bien une réduction de la pente de Curie en dessous de 100 mK et le rapport de réduction (0,75) est en excellent accord avec la valeur calculée.

Un échantillon monoisotopique  $\text{Au } ^{174}\text{Yb}$  ( $I = 0$ ) mesuré dans les mêmes conditions suit une loi de Curie électronique dans toute la gamme de température, ce qui justifie notre conclusion concernant  $T_K$  et prouve bien l'origine hyperfine des effets observés sur les échantillons d'ytterbium naturel.

Des mesures complémentaires effectuées par extraction sur un montage à désaimantation jusqu'à 50 mK ont confirmé les résultats de l'étude précédente : La variation thermique des susceptibilités initiales et les courbes d'aimantation à 50 mK ont mis en évidence le comportement "électro-nucléaire" d'un échantillon  $\text{Au } ^{171}\text{Yb}$  ( $I = 1/2$ ) par opposition au comportement électronique pur d'un  $\text{Au } ^{174}\text{Yb}$  ( $I = 0$ ).

Cette situation très particulière ouvre des perspectives d'études intéressantes à travers d'autres grandeurs physiques aux très basses températures :

- Sur la chaleur spécifique, l'existence d'une anomalie Schottky électro-nucléaire à l'état paramagnétique se dédoublant sous l'effet du champ magnétique peut déjà être prévue.
- On pourrait aussi chercher une éventuelle influence du couplage hyperfin sur la résistivité.

En tout état de cause, il serait intéressant de continuer à rechercher une matrice où l'ytterbium présente l'effet Kondo avec un  $T_K$  de l'ordre du couplage hyperfin afin d'étudier une éventuelle compétition de ces deux effets.

ANNEXE I

FORMULE DE BREIT RABI

La recherche des niveaux d'énergie électronucléaire revient à diagonaliser l'hamiltonien  $A \bar{S} \cdot \bar{I} + g_S \mu_B H S_Z$ . Nous devons d'abord chercher ses éléments de matrice dans la base des états propres communs à  $S^2 I^2 F^2 F_Z$  notés :

$$\left\{ |S, I, F, m_F \rangle \right\} \quad S = \frac{1}{2} ; F = I \pm 1/2 ; m_F = -F \dots +F$$

1) Dans cette base, le terme  $A \bar{S} \cdot \bar{I}$  est diagonal.

2) D'après le théorème de Wigner-Eckart, les seuls éléments de matrice non nuls du terme Zeeman sont ceux qui sont pris entre des états de même  $m_F$ .

Nous ordonnons les vecteurs de base suivant les valeurs de  $m_F$ :

$m_F$	$F = I + \frac{1}{2}$	$F = I - \frac{1}{2}$
$-I - \frac{1}{2}$	$\left  \frac{1}{2}, I, I + \frac{1}{2}, -I - \frac{1}{2} \right\rangle$	X
$-I + \frac{1}{2}$	$\left  \frac{1}{2}, I, I + \frac{1}{2}, -I + \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, I, I - \frac{1}{2}, -I + \frac{1}{2} \right\rangle$
$-I + \frac{3}{2}$	$\left  \frac{1}{2}, I, I + \frac{1}{2}, -I + \frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, I, I - \frac{1}{2}, -I + \frac{3}{2} \right\rangle$
$I - \frac{1}{2}$	$\left  \frac{1}{2}, I, I + \frac{1}{2}, I - \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, I, I - \frac{1}{2}, I - \frac{1}{2} \right\rangle$
$I + \frac{1}{2}$	$\left  \frac{1}{2}, I, I + \frac{1}{2}, I + \frac{1}{2} \right\rangle$	X

La matrice à diagonaliser est donc bloc-diagonale.



3) Les éléments de matrice de  $S_Z$  s'obtiennent en décomposant les kets de la base  $\mathcal{B}'$  sur ceux de la base  $\mathcal{B}$  ( $|I, S, m_I, m_S\rangle$ ). Cette décomposition est immédiate avec les coefficients de Clebsch-Gordan :

	S = 1/2	!	m <sub>S</sub> = 1/2	!	m <sub>S</sub> = - 1/2	!
$F = I + \frac{1}{2}$			$\left(\frac{I + m_F + \frac{1}{2}}{2I + 1}\right)^{1/2}$		$\left(\frac{I - m_F + \frac{1}{2}}{2I + 1}\right)^{1/2}$	
$F = I - \frac{1}{2}$			$-\left(\frac{I - m_F + \frac{1}{2}}{2I + 1}\right)^{1/2}$		$\left(\frac{I + m_F + \frac{1}{2}}{2I + 1}\right)^{1/2}$	

On en déduit :

$$\langle I, \frac{1}{2}, I + \frac{\epsilon}{2}, m_F | S_Z | I, \frac{1}{2}, I - \frac{\epsilon}{2}, m_F \rangle = - \frac{1}{2(2I + 1)} \sqrt{(2I + 1)^2 - 4m_F^2} \quad \epsilon = \pm 1$$

$$\langle I, \frac{1}{2}, I + \frac{\epsilon}{2}, m_F | S_Z | I, \frac{1}{2}, I + \frac{\epsilon}{2}, m_F \rangle = \frac{\epsilon m_F}{2I + 1} \quad \epsilon = \pm 1$$

Le déterminant séculaire est alors :

$$\begin{vmatrix} \frac{A}{2} I + g_s \mu_B H \frac{m_F}{2I + 1} - E & - \frac{g_s \mu_B H}{2(2I + 1)} \sqrt{(2I + 1)^2 - 4m_F^2} \\ - \frac{g_s \mu_B H}{2(2I + 1)} \sqrt{(2I + 1)^2 - 4m_F^2} & - \frac{A}{2}(I + 1) - g_s \mu_B H \frac{m_F}{2I + 1} - E \end{vmatrix}$$

D'où l'équation aux valeurs propres :

$$E^2 + 2 \frac{A}{4} E - A^2 \left( \frac{I(I+1)}{4} + \frac{m_F}{2} x + \frac{x^2}{4} \right) = 0 \text{ où l'on a posé } x = \frac{g_s \mu_B H}{A}$$

qui admet pour solutions :

$$E = - \frac{A}{4} \pm \frac{A}{4} \sqrt{(2I + 1)^2 + 8m_F x + 4x^2} \quad (I)$$

b) Cas  $m_F = I + 1/2$  et  $m_F = - I - 1/2$

Le calcul des valeurs propres est immédiat et donne :

$$\cdot \quad \underline{m_F = I + \frac{1}{2}} : E = \frac{A}{2} I + g_s \mu_B H \frac{I + 1/2}{2 I + 1} = \frac{A}{2} (I + x)$$

$$\cdot \quad \underline{m_F = -I - \frac{1}{2}} : E = \frac{A}{2} I + g_s \mu_B H \frac{(-I - 1/2)}{2 I + 1} = \frac{A}{2} (I - x)$$

Ces deux résultats peuvent être inclus dans (I) avec la convention de ne garder que le signe + pour les deux valeurs  $m_F = \pm(I + 1/2)$ .

A N N E X E I I

MISE AU POINT SUR LA VALEUR ET LE SIGNE  
DE DIVERSES GRANDEURS ELECTRONIQUES ET NUCLEAIRES

I - Nous noterons  $\overline{\mu}_J = \left(\frac{\mu_{\acute{e}l}}{J}\right)\overline{J}$ , l'observable vectorielle "moment électronique" et  $\mu_{\acute{e}l}$  la valeur numérique du moment électronique. On a l'habitude de poser :

$$\frac{\mu_{\acute{e}l}}{J} = -g_J \mu_B \quad (\mu_B : \text{magnéton de Bohr}).$$

Il s'ensuit que, pour  $g_J > 0$ ,  $\mu_{\acute{e}l}$  est négatif et  $\overline{\mu}_J$  a le sens contraire de  $\overline{J}$ .

L'Hamiltonien Zeeman électronique est :

$$\mathcal{H}_{\text{Zee}}^{\acute{e}l} = -\overline{\mu}_J \cdot \overline{H} = -\left(\frac{\mu_{\acute{e}l}}{J}\right)\overline{J} \cdot \overline{H} = g_J \mu_B \overline{J} \cdot \overline{H}.$$

L'action de  $\overline{H}$  tend donc à amener  $\left\{ \begin{array}{l} \overline{\mu}_J // \overline{H} \text{ et de même sens} \\ \overline{J} // \overline{H} \text{ et de sens contraire} \end{array} \right.$

II - De la même façon que précédemment, on a :

$$\overline{\mu}_I = \left(\frac{\mu_{\text{nuc1}}}{I}\right)\overline{I} \quad \text{où } \mu_{\text{nuc1}} \text{ est la valeur tabulée algébrique du moment nucléaire.}$$

$$\begin{array}{l} \mu_{\text{nuc1}} > 0 \text{ signifie donc } \overline{\mu}_I \text{ et } \overline{I} \text{ de même sens} \\ < 0 \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad \text{de sens contraire} \end{array}$$

L'hamiltonien Zeeman nucléaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{Zee}}^{\text{Nuc1}} = -\overline{\mu}_I \cdot \overline{H} = -\left(\frac{\mu_{\text{nuc1}}}{I}\right)\overline{I} \cdot \overline{H} = -g_n \mu_n \overline{I} \cdot \overline{H}$$

L'action de  $\overline{H}$  tend donc à aligner  $\overline{\mu}_I$  dans le sens du champ.  $\overline{I}$  sera alors  $\left\{ \begin{array}{l} // \text{ à } \overline{H} \text{ si } \mu_{\text{nuc1}} \text{ est } > 0 \\ \text{anti } // \text{ — — est } < 0, \end{array} \right.$

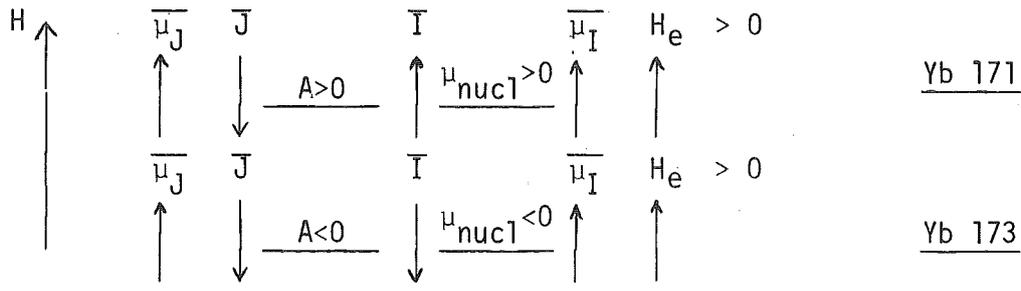
III - Si nous considérons enfin le champ hyperfin créé par le moment électronique au site du noyau, nous le compterons positivement quand il aura le sens de  $\overline{\mu_J}$ , ce qui est le cas général dans les terres rares (Eu<sup>2+</sup> et Gd<sup>3+</sup> mis à part). L'hamiltonien hyperfin magnétique s'écrira alors sous les deux formes équivalentes :

$$A \overline{J \cdot I} \quad \text{ou} \quad -\overline{\mu_I \cdot H_e}$$

avec  $-\frac{\mu_{\text{nuc1}}}{I} H_e = A \overline{J}$

et on a  $H_e = + \frac{AJ I}{\mu_{\text{nuc1}}}$  indépendant de l'isotope considéré. Rappelons que la valeur pour l'ytterbium est  $H_e = 4,13 \text{ MOe}$ .

Représentation schématique des configurations d'énergie minimale



ANNEXE III

CALCUL D'ERREUR POUR LES MESURES AU SQUID

Si, à partir d'un point à température  $T_0$  pris arbitrairement comme origine, on fait une variation thermique  $\Delta T = T_1 - T_0$ , la variation  $\Delta M$  d'aimantation de l'échantillon se traduit par une variation  $V_{0 \rightarrow 1}^{\text{exp}}$  du signal de sortie de l'électronique.

Si l'on admet pour les erreurs expérimentales une distribution normale d'écart  $\sigma_0$ , on a la probabilité  $P(V)dV$  pour que la vraie valeur  $V_{0 \rightarrow 1}$  soit comprise entre  $V$  et  $V+dV$  avec :

$$P_{0 \rightarrow 1}(V) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(V - V_{0 \rightarrow 1}^{\text{exp}})^2}{2\sigma_0^2}}$$

De même, pour un second échauffement de  $T_1$  à  $T_2$  :

$$P_{1 \rightarrow 2}(V) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(V - V_{1 \rightarrow 2}^{\text{exp}})^2}{2\sigma_0^2}}$$

La distribution des erreurs pour la v.a.  $V_{0 \rightarrow 1} + V_{1 \rightarrow 2} = V_{0 \rightarrow 2}$  est obtenue par le produit de convolution des deux précédentes. On sait que c'est une distribution normale centrée à  $V_{0 \rightarrow 1}^{\text{exp}} + V_{1 \rightarrow 2}^{\text{exp}}$  et d'écart

$$\sum_2 = \sqrt{\sum_1^2 + \sigma_0^2} = \sigma_0 \sqrt{2}.$$

La récurrence est immédiate et donne :

$$\sum_n = \sigma_0 \sqrt{n}$$

REFERENCES

- 1 - FRIEDEL, J.,  
Sup. Nuov. Cimento 7 287 (58)  
ANDERSON, P.W.,  
Phys. Rev. 124, 41 (61)  
KONDO, J.,  
Prog. Theoret. Phys. (Kyoto) 32, 37 (64)
  
- 2 - CORNUT, B.,  
To be published
  
- 3 - HIRST, L.L., GWYN WILLIAMS, GRIFFITHS, D., and COLES, B.R.,  
J.A.P. 39 844 (68)  
GWYN WILLIAMS and HIRST, L.L.  
Phys. Rev. B 185, 407 (69)
  
- 4 - MURANI, A.P.,  
J. Phys. C - Metal Phys. Suppl. N°2 S 153 (70)
  
- 5 - BENOIT, A., FLOUQUET, J., and SANCHEZ, J.,  
Phys. Rev. B 9 1092 (74)
  
- 6 - GONZALES JIMENEZ, F., and IMBERT, P.,  
Solid State Commun. 11 861 (72)
  
- 7 - MURANI, A.P.,  
Solid State Commun. 12, 295 (73)
  
- 8 - TALMOR, Y., and SIERRA, J.,  
Phys. Rev. B 11 300 (75)
  
- 9 - GONZALES JIMENEZ, F., and IMBERT, P.,  
Solid State Commun. 13 85 (73)

- 10 - TAO, L.J., DAVIDOV, D., ORBACH, R., and CHOCK, E.P.,  
Phys. Rev. B 4 5 (71)
- 11 - LEA, K.R., LEASK, M.J.M., and WOLF, W.P.,  
J. Phys. Chem. Solids 23 1381 (62)
- 12 - GRIFFITHS, D., and COLES, B.R.,  
Phys. Rev. Letters 16, 1093 (66)
- 13 - BLEANEY, B.,  
Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Elliott editor
- 14 - THOULOZE, D.,  
Thèse Université de Grenoble
- 15 - BLEANEY, B.,  
Hyperfine Interaction Academic Press New York and London (1967) pp 1 - 51
- 16 - Voir par exemple  
BAKER, J.M., BLAKE, W.B.J., and COPLAND, G.M.,  
Proc. Roy. Soc. A 309 119 (69)  
BAKER, J.M. and OLSON, D.N.,  
J. Phys. C 8 361 (75)
- 17 - BREIT, G., and RABI, I.J.,  
Phys. Rev. 38, 2082 (31)
- 18 - FLOUQUET, J.,  
Ann. Phys. 8 5 (73,74)
- 19 - FROSSATI, G., and THOULOZE, D.,  
Int. Cry. Eng. Conf. 5 p. 229 Kyoto (1974)
- 20 - GIFFARD, R.P., WEBB, R.A. and WHEATLEY, J.C.  
J. Low Temp. Phys. 6 533 (72)

- 21 - THOLENCE, J.L.,  
Thèse, Université de Grenoble
- 22 - BETHOUX, O., CORNUT, B., et FERRARI, M.,  
Revue de Physique Appliquée 5 865 (70)
- 23 - HURD C.M.,  
J. Chem. Solids 27, 1371 (1966).
- 24 - G. FROSSATI, J.L. THOLENCE, D. THOULOZE, R. TOURNIER,  
To be published.