

THESE
présentée par
RACHID LAHIOUEL

pour obtenir le grade

DOCTEUR
de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE**

SUJET

EVOLUTION DU RESEAU KONDO

EN FONCTION DE L'HYBRIDATION.

LES SYSTEMES $\text{CeIn}(\text{Ag,Cu})_2$ ET $\text{Ce}(\text{Ge,Si})_2$

Soutenue le 22 juin 1987 devant la Commission d'Examen

M. CYROT

Président

J. FLOUQUET

J.P. KAPPLER

A.P. MURANI

J. PIERRE

Examineurs

1. 2. 3.

4. 5. 6.

7.

8. 9.

10. 11. 12.

13. 14.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Louis Néel de Magnétisme du C.N.R.S.

Monsieur le Professeur M. Cyrot, Directeur du Laboratoire a accepté de juger ce travail en présidant le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs J. Flouquet, Directeur du Centre de recherche sur les Très Basses températures, J.P. Kappler et A.P. Murani en acceptant de participer au jury de cette thèse. Je les en remercie chaleureusement.

Monsieur J. Pierre a dirigé ce travail dans un climat très amical. Je lui suis très reconnaissant de sa collaboration permanente et de toutes les connaissances qu'il a su me transmettre durant toute la formation.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration de Madame E. Siaud, pour la préparation et la caractérisation des échantillons. Je l'en remercie vivement.

Une grande partie des mesures a été effectuée en collaboration avec J. Beille (L.L.N), M.J. Besnus (L.M.S.E.S.), P. Haen et F. Lapierre (C.R.T.B.T.) et A.P. Murani (I.L.L.). Je leur exprime ici mes remerciements les plus chaleureux.

Je tiens particulièrement à remercier les responsables au niveau du Ministère de l'Enseignement Supérieur d'Algérie pour m'avoir alloué une bourse d'études durant toute la durée de la formation, sans laquelle je n'aurais pu réaliser ce travail.

Mes remerciements vont aussi à G. Menérout et I. Cros qui ont assuré la frappe de cette thèse avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité, ainsi qu'à Madame Trévisson qui s'est occupée de la reprographie.

Je n'oublierai pas enfin de remercier tous les amis qui m'ont aidé, de loin ou de près, dans la réalisation de ce travail. Je pense à Bochra, N. Cherief, S. Hocine, P. Molho, A. Najib, B. Ouladdiaf et M. Zerguine.

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

Le caractère fortement localisé du magnétisme des terres rares provient essentiellement de la couche $4f^n$ incomplète. Celle-ci, bien localisée autour du noyau, est protégée des influences extérieures par les couches complètes 5s et 5p, et par les couches externes 5d et 6s qui constituent la bande de conduction ; ceci empêche tout recouvrement direct entre les fonctions d'onde 4f de deux ions voisins. Le niveau 4f est généralement situé loin au-dessous du niveau de Fermi. La valence est alors entière, égale à 3. La description des propriétés magnétiques des composés de ces métaux se fait correctement à l'aide du modèle ionique. Ce modèle devient par contre, incapable de rendre compte du comportement magnétique rencontré dans certains composés de terres rares, en particulier de cérium et d'ytterbium. Ce comportement "anormal" est dû essentiellement à la proximité du niveau 4f et du niveau de Fermi, conduisant à une forte hybridation avec la bande de conduction. Suivant la position relative de ces deux niveaux, le système peut présenter un état Kondo, ou un état de valence intermédiaire.

Un composé atteint un régime de type Kondo lorsque l'hybridation 4f - bande de conduction devient notable, le niveau 4f étant situé pas très loin au-dessous du niveau de Fermi (1 à 2 eV). De tels composés sont caractérisés par la coexistence et la compétition entre les interactions d'échange normales (R.K.K.Y.), responsables de l'ordre magnétique et les interactions antiferromagnétiques, du type Kondo, entre les spins des électrons 4f et ceux des électrons de conduction. Ces dernières sont à l'origine de la réduction du moment magnétique et de la disparition de l'ordre magnétique lorsqu'elles sont dominantes. Le piégeage des électrons de conduction constituant un état singulet avec les spins 4f provoque la remontée de la résistivité lorsque la température diminue. Ceci s'accompagne aussi d'un fort coefficient γ dans la chaleur spécifique électronique. Toutefois, la valence de l'ion de terre rare dans ces composés reste très voisine de 3.

Dans les systèmes à valence intermédiaire, le niveau $4f$ est plus proche du niveau de Fermi. L'état électronique de l'ion terre rare fluctue entre les configurations $4f^{n-1}$ et $4f^n$. La valence est alors non entière. Dans le cas du cérium et de l'ytterbium, où l'une des configurations n'est pas magnétique, le système devient non magnétique à basse température (exemple : CeSn_3 , YbAl_2).

Les systèmes Kondo sont connus pour être sensibles aux effets de variation de paramètre du réseau. Le niveau $4f$ de la terre rare est déplacé vers le niveau de Fermi, sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée, ou d'une pression chimique. Un système dans un régime Kondo peut alors passer à un régime de valence intermédiaire.

Dans ce mémoire, nous nous proposons, à partir de nos divers résultats expérimentaux, de mettre en évidence les effets de la pression, essentiellement d'origine chimique, sur des systèmes Kondo. L'étude est effectuée sur deux systèmes à base de cérium : $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, qui constitue la première partie de la thèse et $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ qui fera l'objet de la deuxième partie. La pression chimique qui s'exerce sur le cérium est due au remplacement d'un ion Ag (ou Ge) par l'ion Cu (ou Si) de rayon ionique plus faible.

Après une caractérisation cristallographique de chaque système, nous détaillerons dans la suite leurs propriétés magnétiques. Dans les deux systèmes, les composés avec $x = 0$, s'ordonnent magnétiquement, tout en présentant des effets de faible couplage Kondo. Les composés avec $x = 2$, isoélectroniques aux précédents, montrent plutôt des comportements typiques des interactions Kondo dominantes. Nous montrerons, à partir des mesures magnétiques, dans le deuxième chapitre de chaque partie, le comportement de ces deux types d'interaction avec la pression chimique. Nous présenterons également une étude du champ cristallin à partir des mesures de diffusion inélastique de neutrons. La variation de son amplitude en fonction de la pression chimique sera détaillée pour le deuxième système. Enfin, nous comparerons dans chaque partie, nos résultats expérimentaux aux modèles théoriques correspondants.

Dans la première partie, traitant des composés de type Heusler, le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de transport électrique (résistivité) dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Nous tenterons d'analyser quantitativement nos résultats expérimentaux de mesures de résistivité par comparaison avec le modèle théorique de Cornut-Coqblin.

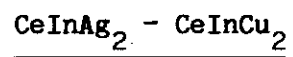
L'étude de la variation de la raie quasi-élastique avec la température dans le composé CeInCu_2 fera l'objet du quatrième chapitre. La mesure de la chaleur spécifique sur ce composé est présentée dans le cinquième chapitre. Nous poursuivrons l'étude précédente sur les effets de la pression chimique, par des mesures de résistivité sous pression hydrostatique sur deux composés du système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ (sixième chapitre de la première partie).

Dans la deuxième partie, consacrée aux siliciures et germaniures, le troisième chapitre comportera, en plus des mesures de résistivité, une étude sur l'évolution de l'hybridation à partir des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons sur quelques composés $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$.

Finalement, un dernier chapitre sera consacré à la résonance paramagnétique électronique du gadolinium dilué dans CeSi_2 et LaSi_2 .

PARTIE A

PASSAGE MAGNETIQUE - NON MAGNETIQUE DANS LE SYSTEME HEUSLER



C H A P I T R E I

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

I - HISTORIQUE

Les composés du type Heusler sont des phases intermétalliques bien connues pour les métaux de transition 3d-4d. Ce sont des composés ternaires dont la formule générale est $Y X M_2$ où Y est un métal de transition 3d (Mn, Co, Ni,...), M est un autre métal de transition choisi à la fin de la série 3d ou 4d (Cu, Au, Pd,...), enfin X est un métal (s, p) (In, Al, Ga,...). L'exemple typique étant $MnAlCu_2$.

La structure cubique à faces centrées du type $L2_1$ appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de ces phases d'Heusler est dérivée du cubique centré du type CsCl. L'occupation alternée du même site cubique par X et Y conduit au doublement du paramètre de maille par rapport à celui du CsCl. La maille cristallographique d'un composé Heusler est représentée sur la figure I-1, où X occupe le site (a) et Y le site équivalent (b) ; le site (c) est occupé par les atomes M.

Récemment, des phases d'Heusler jusque là connues seulement pour les métaux 3d, ont été synthétisées à partir des terres rares : $R X M_2$. Matthias et ses collaborateurs [MAT 76] ont découvert la structure CsCl dans les composés $R X Au_2$, où R représente l'élément de terre rare tel que (Sc, La, Y) ; et X le métal (s, p) comme (Al, Ga, In). Parmi ces phases, $YbInAu_2$ est reconnu comme composé à valence intermédiaire [OES 77]. Plus récemment, Galéra et al [GAL 82, 84] ont mis en évidence l'existence de la phase Heusler dans les composés de terres rares associées à l'indium et l'argent $RInAg_2$, sauf pour l'ytterbium.

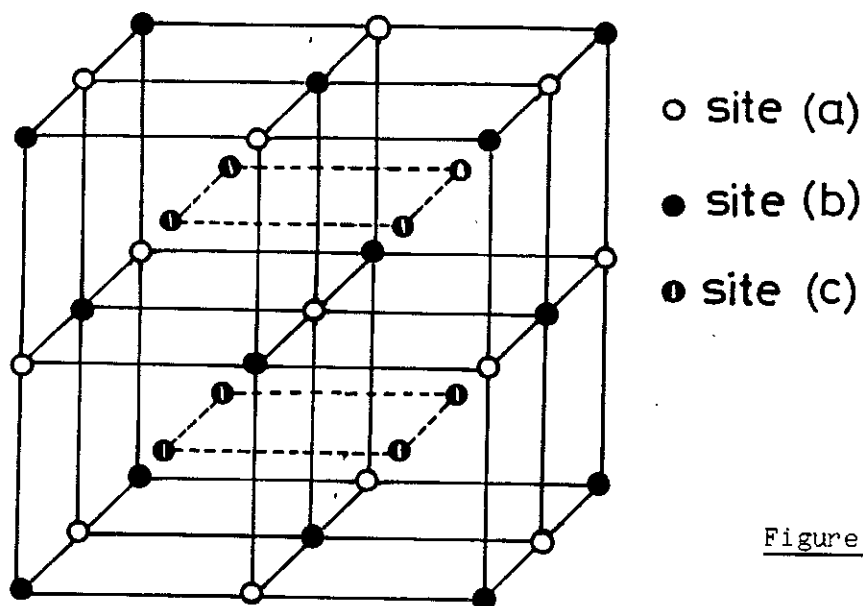


Figure I-1

Nous avons synthétisé les composés RInAu_2 dans toute la série de terres rares [BES 85]. La phase cubique présente une instabilité structurale dans les composés de terres rares légères. Pour le lanthane, la structure est quadratique à la température ambiante. Les autres subissent une transformation martensitique lorsque la température baisse [BES 86], comme dans certaines phases du type CsCl . La même transformation est signalée dans les composés RSnPd_2 , qui présentent la phase Heusler à la température ambiante [UMA 85]. Dans un article plus récent, Felner [FEL 85] signale l'existence de cette phase dans les composés de terres rares associées au cuivre RInCu_2 , sauf pour l'ytterbium et l'euprimum qui présentent d'autres phases.

A partir de toutes ces études cristallographiques, nous remarquons une diminution du paramètre a de la maille cubique dans les composés RInM_2 , lorsque M est successivement Ag , Au et Cu . Cet effet de contraction de la maille est particulièrement important pour le cérium, dont les propriétés magnétiques sont connues pour être très sensibles à la pression chimique (ou hydrostatique). Nous verrons que le comportement magnétique du Cerium dans CeInAg_2 est différent de celui dans CeInCu_2 , et nous préciserons cette différence de comportement, ceci à partir de l'étude des solutions solides $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Pour une étude plus complète, nous avons également synthétisé les composés analogues non magnétiques de lanthane : $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. En plus des échantillons polycristallins des composés pseudo-ternaires, nous avons réussi à obtenir un monocristal pour le composé stoechiométrique CeInCu_2 .

II - ELABORATION DES ALLIAGES

Les échantillons polycristallins ont été fabriqués au laboratoire par fusion au four à induction. Les éléments de départ dans les proportions stoechiométriques sont placés dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau. La fusion est faite sous atmosphère d'argon pour éviter toute oxydation, la descente lente en température permet d'obtenir un bon ordre cristallographique du composé. Pour avoir une bonne homogénéité, l'échantillon est retourné, puis refondu une deuxième fois dans les mêmes conditions.

L'échantillon monocristallin de CeInCu_2 a été obtenu par la méthode de Bridgman. Les éléments de départ dans les proportions stoechiométriques sont placés dans un creuset de tantale, scellé sous-vide. Ils sont d'abord fondus au four à induction. Puis dans le four Bridgman, ce creuset est soumis à un gradient de température. La base tronconique est refroidie par contact avec une tige métallique et le sommet est chauffé à l'aide d'une chaufferette additionnelle. En conservant le gradient, la température est ensuite abaissée progressivement.

III - CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

Chaque échantillon ainsi fabriqué est systématiquement caractérisé par diffraction de rayons X. La méthode utilisée est celle de poudre de Debye-Scherrer ; la longueur d'onde utilisée $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$ est la moyenne K_{α_1} et K_{α_2} du chrome. Un calcul simple des facteurs de structure dans la maille Heusler permet de dégager les règles de sélection de cette phase, qu'on résume dans le tableau I-1.

TABEAU I-1 : Facteur de structure des réflexions de Bragg pour une phase d'Heusler.

h, k, l	$F(h, k, l)$	
Pairs, et $h + k + l = 4n$	$4N(f_a + f_b + 2f_c)$	Raies principales
Pairs, et $h + k + l = 4n + 2$	$4N(f_a + f_b - 2f_c)$	surstructure 1
Impairs	$4N(f_a - f_b)$	surstructure 2

Les sites (a), (b) et (c) sont occupés respectivement par Ce, In et Cu (ou Ag). Nous avons appelé la deuxième ligne du tableau, "surstructure 1", car ces raies traduisent l'ordre entre les sites (a) et (b) d'une part, (c) d'autre part. Ces raies sont celles de la structure type CsCl (B_2). La "surstructure 2" reflète l'ordre d'occupation des sites (a) et (b) respectivement par la terre rare (Ce) et l'indium (In). L'intensité des raies de cette surstructure s'annule dans le cas du désordre de ces sites. Nous pouvons espérer alors déterminer à l'aide des rayons X, en plus du paramètre de la maille cristalline, l'ordre cristallographique à partir de ces règles de sélection.

Nous rappelons les résultats obtenus par Galera et al sur le composé $CeInAg_2$, le paramètre de maille à la température ambiante est $a = 7,108 \text{ \AA}$. Les raies de la "surstructure 1", (h, k, l pairs et $h + k + l = 4n + 2$) ont été observées sur les clichés de rayons X ; celles de la "surstructure 2" (h, k, l impairs) étaient complètement absentes ; ceci à cause de leurs très faibles intensités qui au maximum n'excèderaient pas 1 % de celles des raies principales. Sur les diagrammes de neutrons, par contre, la raie (111) de la "surstructure 2" apparaît en raison de la différence des longueurs de Fermi b_{Ce} et b_{In} . Il est donc clair, à partir de ces déterminations que $CeInAg_2$ est un composé à phase Heusler.

Le composé $CeInCu_2$ montre par diffraction de rayons X, en plus des raies principales, les trois raies de la "surstructure 1" : (200), (222) et (420) ; par contre il n'y a aucune trace de celles dont les indices h, k, l sont impairs. Nous avons alors effectué des mesures de diffraction neutronique sur ce composé. L'appareillage utilisé est le diffractomètre D1B de l'I.L.L..

Sur les spectres obtenus à différentes températures (figure I-2), en plus des raies principales, (220) et (400), on observe également les raies de la "surstructure 1" (200) et (222). Par contre, les raies (111) et (311) de "la surstructure 2", ayant des intensités de l'ordre de 1/1000 de celle de la raie principale (220) (ou encore 1/40 de celle de la raie (200)) (tableau I-2), sont complètement noyées dans le bruit de fond. Ces résultats qui vérifient l'existence de la structure du type CsCl, sont par contre incomplets pour conclure à l'existence de la phase Heusler dans $CeInCu_2$; la grande absorption des neutrons d'une part et l'absence de mesures sur le porte échantillon vide d'autre part, nous a empêché d'obtenir des spectres plus nets. Cependant par analogie avec $CeInAg_2$, où l'argent a la même électronégativité que le cuivre, nous pensons, en accord avec Felner [FEL 85], que $CeInCu_2$ présente également cette structure.

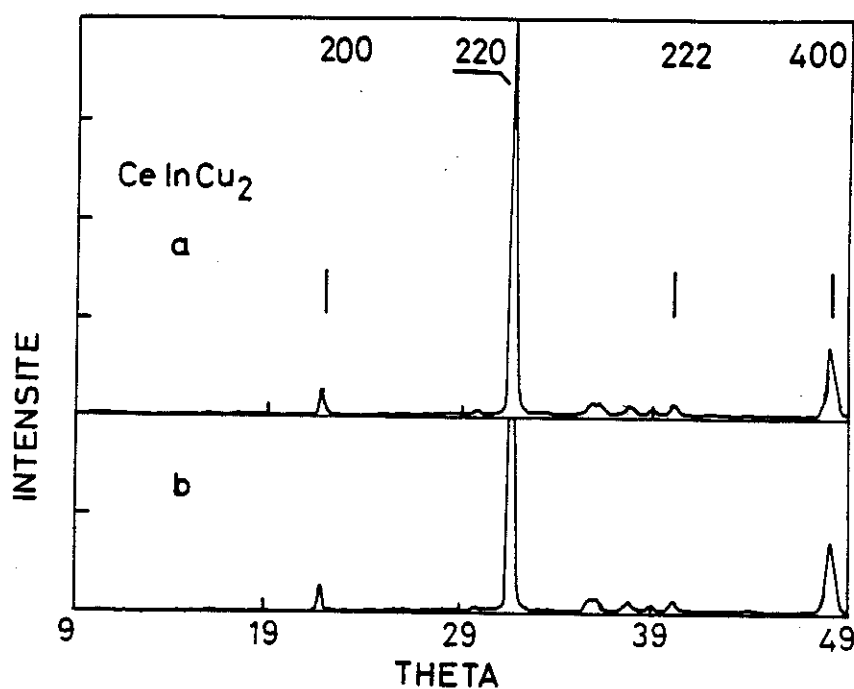


Figure I-2 : Diagrammes de diffraction de neutrons dans CeInCu_2 enregistrés à 10 K (a) et à 1,2 K (b).

TABLEAU I-2 : Réflexions de Bragg calculées et observées dans CeInCu_2 par diffraction de neutrons.

h k l raies principales	h k l raies de surstructures	θ_{obs} (°)	θ_{cal} (°)	I_{obs}	$I_{\text{cal}} = jF^2$
	1 1 1	non observée	18,89		1,5
	2 0 0	21,75	21,95	70	64,9
2 2 0		31,75	31,92	1000	1000,0
	3 1 1	non observée	38,08		1,5
	2 2 2	41,00	40,36	32	35,1
4 0 0		48,10	48,39	185	319,6
	3 3 1		54,57		1,2
	4 2 0		56,72		87,8

Les mesures de diffraction de neutrons à très basse température ont permis de vérifier que la structure de CeInCu_2 reste cubique jusqu'à 1,2 K, comme CeInAg_2 mais contrairement au cas de CeInAu_2 qui devient quadratique vers 210 K [BES 85, 86]. D'autre part, à partir de ces mesures nous avons obtenu la dilatation de ce composé. La variation thermique du paramètre a de la maille cristallographique est représentée sur la figure I-3. Il suit approximativement une loi du type $a = a_0 (1 + AT^2 + BT^4)$, le nombre limité de spectres ainsi que la sensibilité limitée de la méthode ne permettant pas de déduire une variation plus précise. Le coefficient de dilatation s'écrit, dans la gamme de température allant de 1,2 à 50 K :

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_{ph} = 1,384 \times 10^{-6} T + 9,28 \times 10^{-10} T^3$$

où α_e et α_{ph} sont les contributions d'électrons et de phonons respectivement.

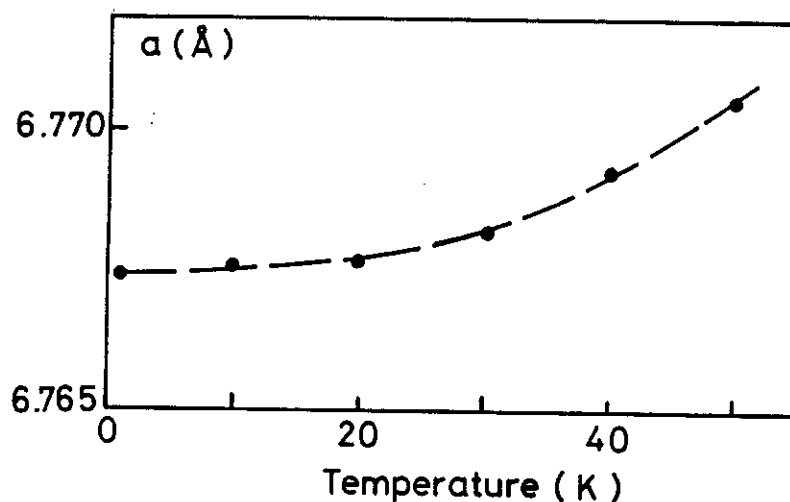


Figure I-3 : Dilatation thermique du paramètre de maille de CeInCu_2 . La courbe (en trait discontinu) est calculée à partir de l'équation $V - V_0 = AT + BT^3$.

Les composés pseudo-ternaires de cérium $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, et ceux de lanthane $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, ont été également caractérisés aux rayons X par la même méthode que précédemment. La structure cubique du type CsCl est préservée dans tous les composés, dont les paramètres de maille correspondants sont portés dans le tableau I-3. Sur la figure I-4, nous avons représenté la variation du paramètre a avec la concentration x en cuivre dans ces deux séries. Dans les composés de lanthane, celui-ci baisse progressivement lorsque x augmente jusqu'à $x = 1,5$, où il apparaît une contraction plus rapide du volume. Le même comportement est observé dans les composés de cérium, mais avec une contraction plus accentuée du volume au dessus de 1,5.

TABLEAU I-3 : Paramètre de la maille cristalline de $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ et $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

X	$\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$	$\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$
0	7,108 (10) Å	7,156 (10) Å
1	6,967 (10) Å	7,020 (10) Å
1,5	6,871 (10) Å	6,940 (10) Å
1,7	6,845 (10) Å	
1,8	6,830 (10) Å	6,889 (10) Å
1,9	6,800 (10) Å	
1,95	6,795 (10) Å	
2,0	6,784 (10) Å	6,849 (10) Å

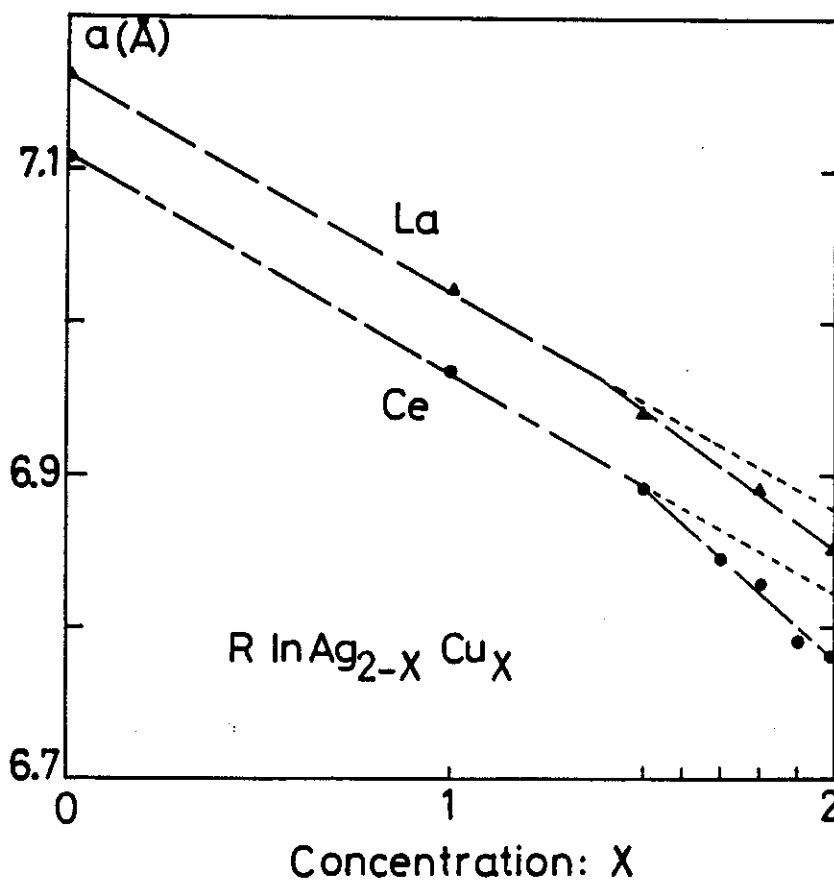


Figure I-4 : Variation en fonction de la concentration x en cuivre du paramètre de maille dans les systèmes $\text{RInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ pour $R = \text{La}, \text{Ce}$.

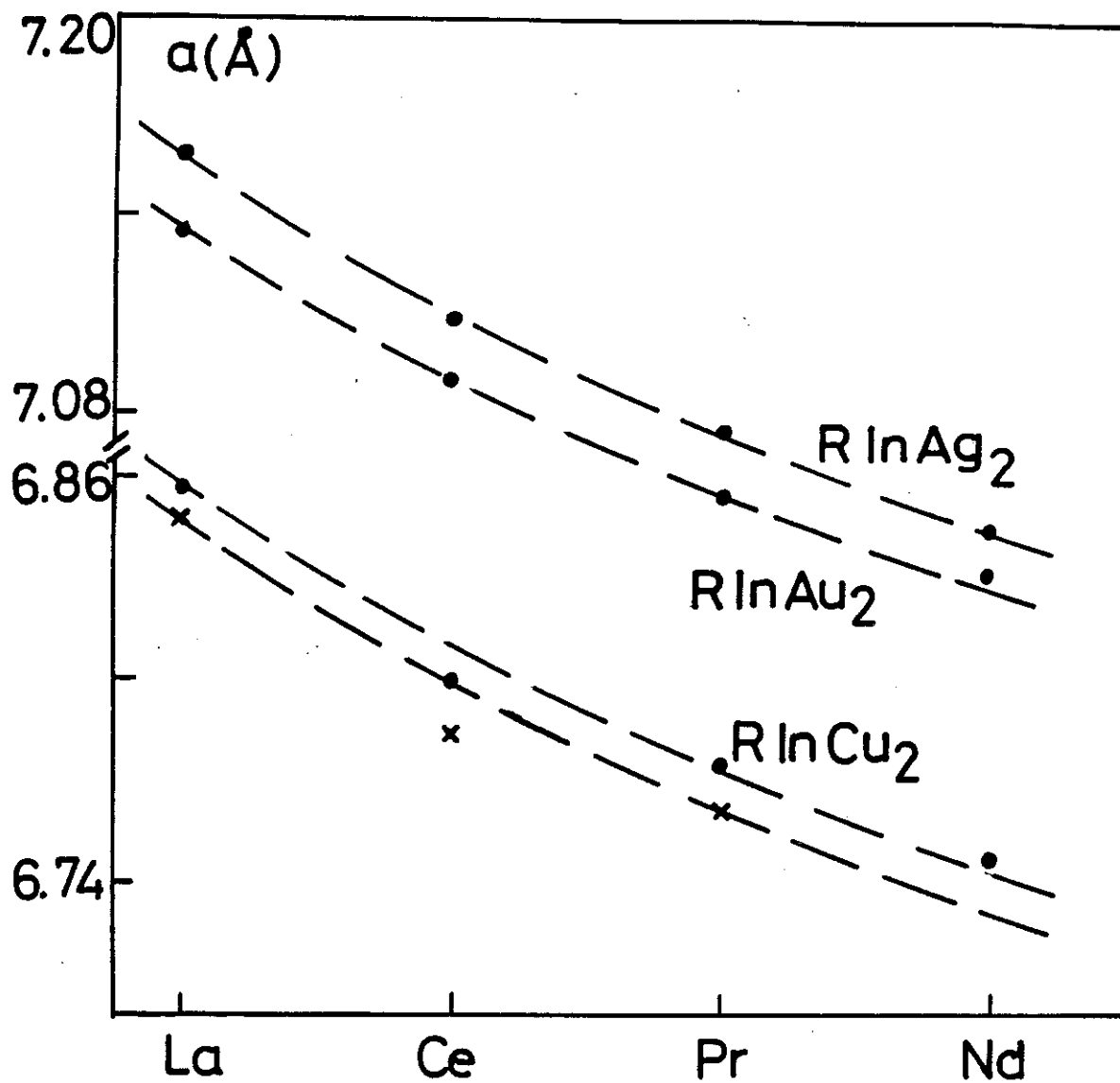


Figure I-5 : Variation du paramètre de maille en fonction du rayon ionique de la terre rare R et comparaison entre les différents systèmes $RInM_2$ pour $M = Ag, Au$ et Cu . Présence d'une anomalie dans $CeInCu_2$ ($\times$: nos mesures, $\bullet$: Felner et al).

Cette déviation par rapport à la loi de Vegard, plus grande dans les composés de cerium, peut indiquer une légère variation de valence dans CeInCu_2 . Nous avons alors comparé le paramètre de maille de celui-ci avec ceux des composés de terres rares normales voisines RInCu_2 où $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, que nous avons porté sur la figure I-5, ainsi que les paramètres correspondants des composés RInAg_2 [GAL 84] et RInAu_2 [BES 86]. Aussi bien sur nos mesures que celles de Felner [FEL 85], il apparaît que CeInCu_2 présente une légère anomalie négative du paramètre, alors que CeInAg_2 et CeInAu_2 ont un comportement parfaitement trivalent.

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Pour chaque composé de la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, l'étude du comportement magnétique en fonction de la température et du champ magnétique appliqué a été faite à partir des mesures de susceptibilité, et d'aimantation. Pour l'étude des propriétés dynamiques, nous avons utilisé la diffusion inélastique de neutrons.

I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE

Les mesures d'aimantation et de susceptibilité sont effectuées dans une bobine supraconductrice par la méthode de la variation de flux, produite par le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un bobinage de mesure. Cette variation de flux crée un courant induit qui permet de remonter à l'aimantation de l'échantillon. L'ensemble est contenu dans un cryostat à circulation d'hélium, permettant des mesures à des températures allant de 1,5 K à 300 K. Le champ magnétique créé par les bobines supraconductrices peut atteindre 80 Koe.

I-1 - Rappels théoriques

L'aimantation moyenne qui apparaît sur un échantillon sous l'action d'un champ magnétique appliqué $\vec{H}_0$, s'écrit en fonction de la valeur moyenne du moment cinétique $\vec{J}$:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = -g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle = \chi \vec{H}_0 \quad (\text{II-1})$$

La susceptibilité magnétique $\chi(T)$, de l'échantillon dans le domaine paramagnétique, en l'absence de champ cristallin est décrite par une loi de Curie, qui prévoit une variation comme l'inverse de la température :

$$\chi = \frac{N J(J+1) g_J^2 \mu_B^2}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T} = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T} = \frac{C}{T} \quad (II-2)$$

La présence du champ cristallin change la réponse magnétique, par suite de la modification des niveaux d'énergie de l'ion libre. A des températures $kT \gg \Delta$, (Δ est l'écart entre les niveaux du champ cristallin), on retrouve toutefois, une loi de Curie-Weiss, avec C égale à celle de l'ion libre. A basse température, $kT \ll \Delta$, on peut définir (pour un ion de Kramers) une constante de Curie du niveau fondamental. La susceptibilité correspondante, obtenue par un calcul de perturbation au premier ordre sur les niveaux du champ cristallin, est la somme d'un terme de Van Vleck et d'un terme de Curie ; elle est donnée par l'expression suivante :

$$\chi_{cc} = N g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} p_i \left[-2 \sum_{j \neq i,1} \frac{|\langle \Gamma_{ik} | \mathcal{J} | \Gamma_{j1} \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{|\langle \Gamma_{ik} | \mathcal{J} | \Gamma_{ik} \rangle|^2}{k_B T} \right] \quad (II-3)$$

$|\Gamma_{ik}\rangle$ est l'état propre du niveau i du champ cristallin, ayant pour valeur propre l'énergie E_i ,

$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-(E_i/k_B T)}}$ est la population du niveau i , à la température considérée, donnée par la statistique de Boltzmann,

$\mathcal{J} = \left(\frac{\vec{J} \cdot \vec{H}}{H} \right)$ est l'opérateur moment cinétique projeté sur la direction du champ appliqué.

Pour un composé, en présence de champ cristallin et des interactions d'échange, l'aimantation s'écrit alors :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \chi \vec{H}_0 = \chi_{cc} (\vec{H}_0 + \vec{H}_{ech}) \quad (II-4)$$

où $\vec{H}_{ech}$ est le champ d'échange provenant des interactions d'échange indirectes du type R.K.K.Y. entre les spins des ions de terre rare. Dans l'approximation du champ moléculaire, il s'exprime en fonction de l'intégrale d'échange $J(0)$, comme suit :

$$\vec{H}_{ech} = 2 \frac{(g_J - 1)^2}{g_J^2 \mu_B^2} J(0) \langle \vec{\mu} \rangle = n \langle \vec{\mu} \rangle \quad (II-5)$$

La susceptibilité χ mesurée dans ce cas est reliée à celle χ_{cc} sans interactions d'échange par :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{cc}} - n \quad (\text{II-6})$$

L'effet de l'échange sur la susceptibilité, se traduit sur la courbe $\chi_{cc}^{-1}(T)$ par son déplacement vers le haut pour un échange antiferromagnétique, et vers le bas dans le cas de l'échange ferromagnétique. On en déduit alors le coefficient d'échange à partir de l'expression : $\theta_p = n.C.$

A la température d'ordre d'un ferromagnétique, $\chi(T_c)$ diverge, le coefficient du champ moléculaire est alors : $n = 1/\chi_{cc}(T_c)$.

Pour un composé où la terre rare présente un comportement anormal la susceptibilité est généralement très modifiée, en particulier à basse température. Par suite de fortes interactions Kondo négatives avec la bande de conduction, la susceptibilité est réduite, et peut présenter un maximum vers des températures voisines de T_K . Si ces interactions l'emportent sur celles d'échange (R.K.K.Y.), le composé devient non magnétique, sa susceptibilité tend alors vers une constante lorsque la température baisse. Ce comportement du type liquide de Fermi correspond à basse température, à un modèle de Pauli pour la susceptibilité. Plusieurs modèles de calcul de la susceptibilité Kondo ont été proposés, mais ils sont généralement incomplets ; soit qu'ils ne tiennent pas compte du champ cristallin, soit qu'ils ne sont valables que pour un cas particulier, (tel que $S = 1/2$). Nous présenterons quelques exemples dans les paragraphes correspondants.

I-2 - Résultats et interprétation

La susceptibilité, $\chi(T)$ renseigne donc sur la valence de l'ion à partir du moment à haute température, sur l'amplitude du champ cristallin et la nature du fondamental, ainsi que sur les interactions d'échange à partir de θ_p et T_N (ou T_c). Nous avons, par conséquent effectué des mesures de susceptibilité sur chaque composé $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, entre 1,5 et 300 K. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure II-1, où nous avons porté l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

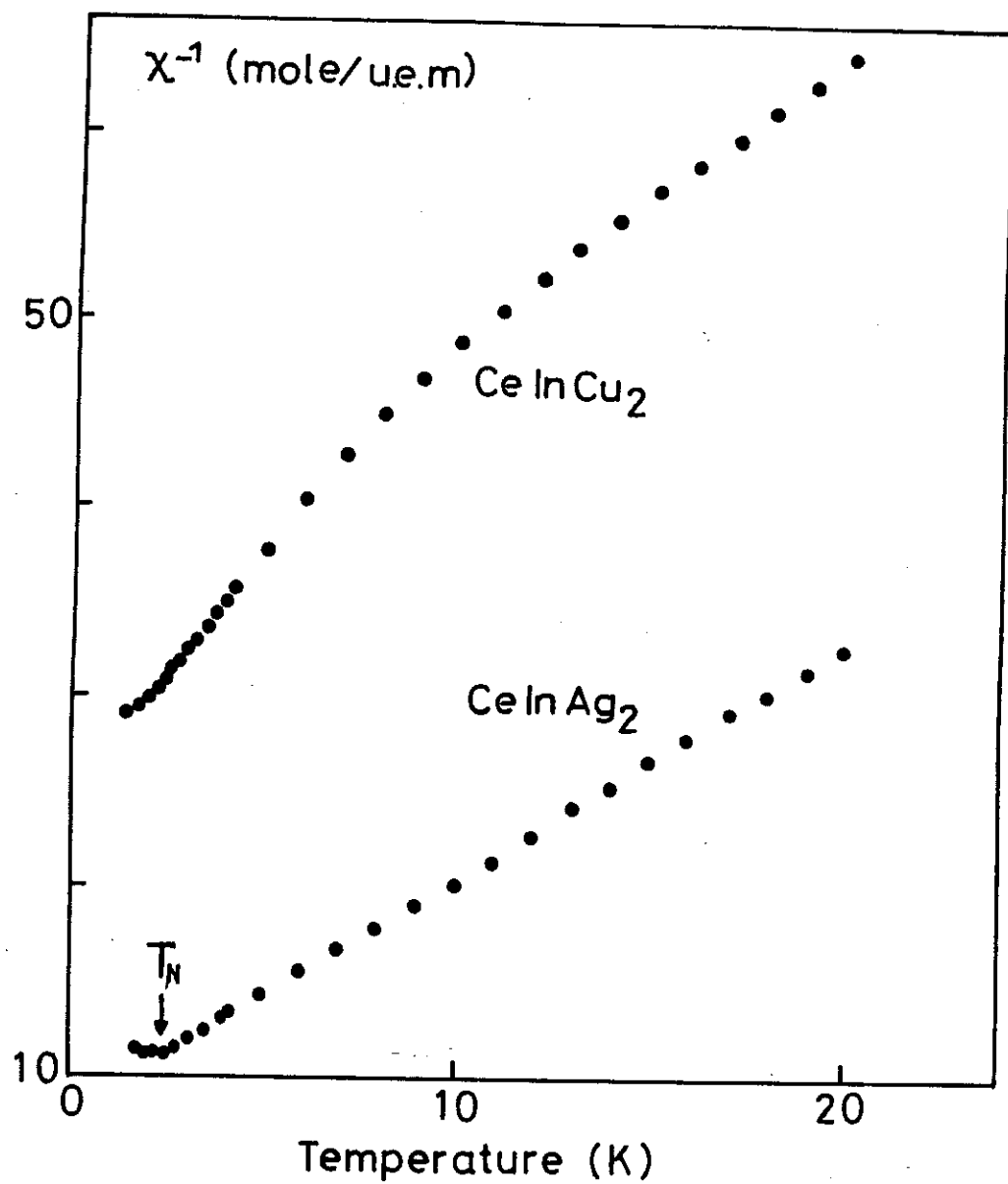


Figure II-1 : Variation en fonction de la température de l'inverse des susceptibilités mesurées dans CeInAg_2 et CeInCu_2 , au-dessous de 20 K.

CeInAg₂

Ce composé, étudié précédemment [GAL. 80], s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 2,7$ K ; sa susceptibilité présente une loi de Curie-Weiss presque jusqu'à T_N . L'extrapolation de la droite décrivant $\chi^{-1}(T)$ à haute température, donne une température de Curie paramagnétique $\theta_p = -9$ K ; la constante de Curie obtenue à partir de la pente est très proche de celle de l'ion libre ($\mu_{eff} = 2,54 \mu_B$). Le champ cristallin dans ce composé obtenu par diffusion inélastique de neutrons est de l'ordre de 18 K, avec le doublet Γ_7 fondamental. Plusieurs autres mesures (résistivité, ...) ont permis de classer CeInAg₂ comme composé Kondo antiferromagnétique à faible couplage.

CeInCu₂

Ce composé est analogue au précédent par le nombre d'électrons périphériques, mais présente un volume de maille plus réduit. La contribution au paramagnétisme de Pauli de la matrice devrait par conséquent être voisine dans les deux composés.

A haute température, sa susceptibilité qui suit correctement une loi de Curie-Weiss, donne une température de Curie paramagnétique θ_p de -30 K. Elle est nettement plus importante que celle de CeInAg₂ (-9 K). D'autre part, le moment effectif déduit à ces températures, est égal à $2,60 \mu_B$, plus grand que celui de l'ion libre ($2,54 \mu_B$). A plus basse température, $\chi^{-1}(T)$ présente une courbure négative (Fig. II-1), provenant très certainement des effets du champ cristallin, puis continue à décroître lorsque la température baisse, sans qu'un effet d'ordre magnétique n'apparaisse, jusqu'à 1,5 K, limite inférieure de nos mesures.

Sur les mesures effectuées à Strasbourg (Fig. II-2) aucun ordre magnétique n'est observé dans ce composé jusqu'à 0,5 K. Au dessous de 1,5 K, la susceptibilité se sature et tend vers une constante ($\chi(0) = 0,036$ uem/mole), lorsque la température tend vers 0 K. L'absence d'ordre magnétique au dessus de 1,2 K est également confirmée par des mesures de diffraction neutronique, où le diagramme de diffraction obtenu à 1,2 K est identique à ceux obtenus à 10 et 20 K (Fig. II-3) ; aucune raie n'augmente en intensité, et il n'apparaît aucune raie supplémentaire, la limite de détection étant de l'ordre de $0,25 \mu_B$.

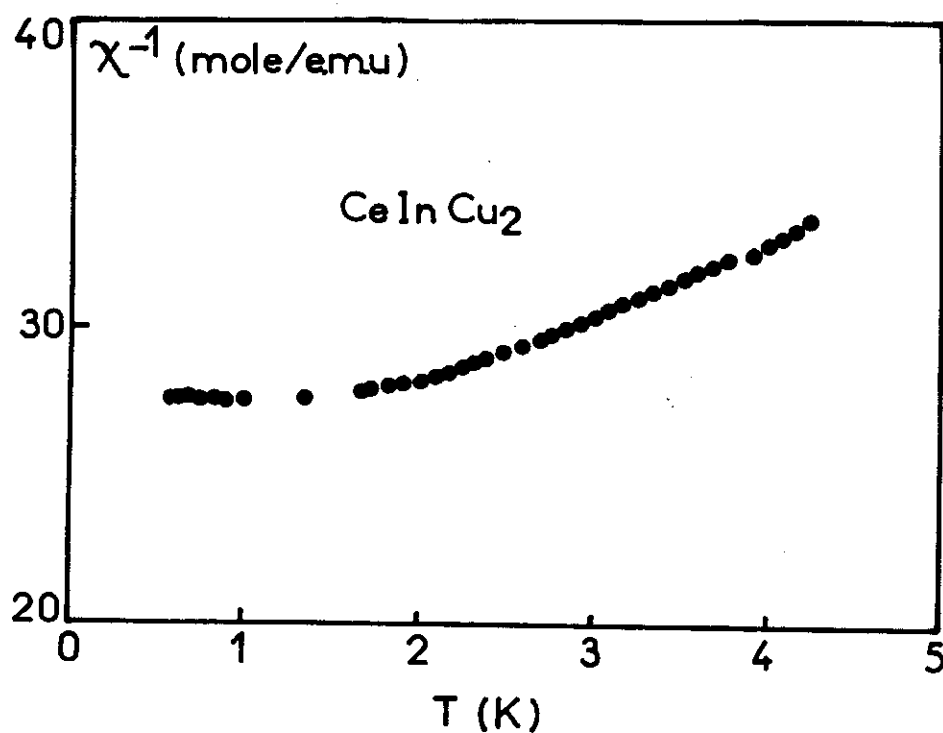


Figure II-2 : Inverse de la susceptibilité de CeInCu_2 mesurée à très basse température jusqu'à 0,56 K.

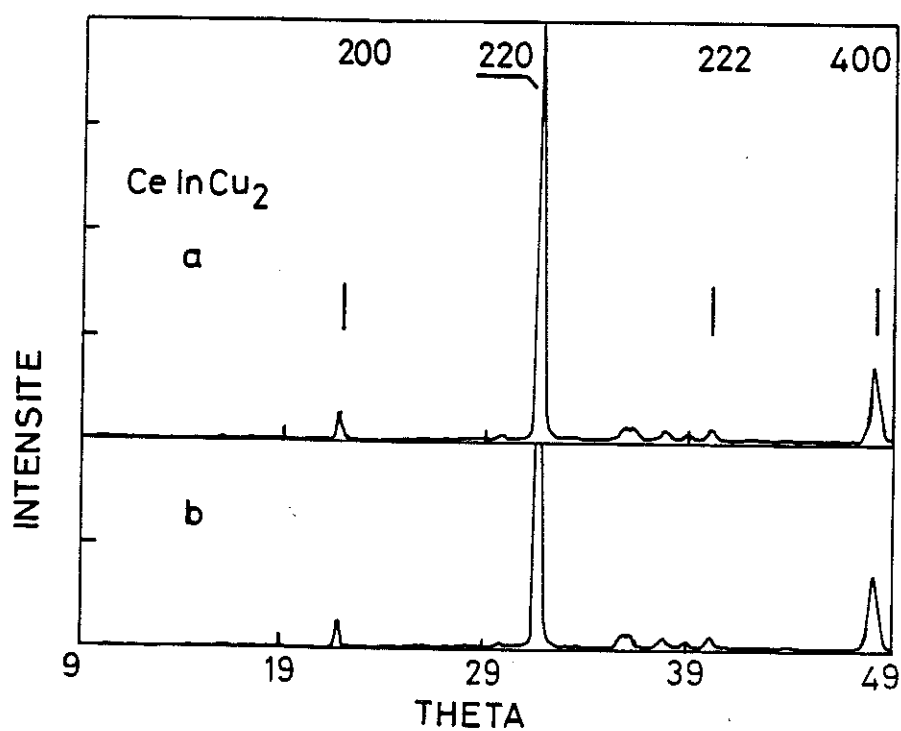
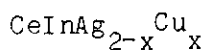


Figure II-3 : Diagramme de diffraction de neutrons dans CeInCu_2 enregistrés à $T = 10 \text{ K}$ (a) et $T = 1,2 \text{ K}$ (b).

Finalement, des mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures jusqu'à 50 mK (collaboration avec P. Haen). Elles indiquent un maximum très large de la susceptibilité alternative vers 0,9 K, qui ne peut pas cependant être interprété comme un ordre à longue portée (voir plus loin). Par comparaison avec le composé CeInAg_2 , ordonné à 2,7 K, l'absence de l'ordre magnétique jusqu'à très basse température dans CeInCu_2 suggère alors l'existence d'un état Kondo dense non magnétique.

Les mesures analogues de susceptibilité effectuées entre 1,5 et 300 K sur un même monocristal de CeInCu_2 , réorienté dans les trois directions principales du cube montrent qu'aux erreurs expérimentales près, les susceptibilités sont identiques entre elles, comme attendu pour une symétrie cubique, et très proches de celle obtenue sur le polycristal (Fig. II-4). Une très légère différence, entre le polycristal et le monocristal à basse température, peut être attribuée éventuellement à un léger défaut de stoechiométrie. Nous verrons plus loin (paragraphe II-5), les mesures d'aimantation en champ intense.



Les mesures de susceptibilité ont été effectuées sur ces composés pseudo-ternaires, essentiellement les plus riches en cuivre. Comme dans les deux premiers composés la susceptibilité de toutes ces solutions solides suit correctement une loi de Curie-Weiss à haute température, où $\chi^{-1}(T)$ est parfaitement linéaire (figure II-4). Elle est de plus en plus réduite lorsque la concentration en Cu augmente, les températures paramagnétiques θ_p de Curie déduites de ces courbes étant également de plus en plus négatives. Les valeurs de θ_p sont très élevées en fin de série, et d'un ordre de grandeur supérieur à T_N ; θ_p n'est donc pas liée aux interactions d'échange classiques. La contribution du champ cristallin à θ_p n'est pas négligeable, mais la comparaison avec la courbe théorique (voir chapitre II-4), montre que la principale contribution à θ_p provient de l'effet Kondo. Le moment effectif reste pratiquement constant et très proche de celui de l'ion libre, sauf au voisinage de CeInCu_2 , où il vaut $2,60 \mu_B$. Compte tenu de la précision de nos mesures, cette déviation est significative. Elle peut être attribuée aux fluctuations de valence qui peuvent se produire dans ce composé.

A plus basse température, il apparaît sur chaque courbe $\chi^{-1}(T)$, une courbure négative, caractéristique des effets du champ cristallin. Pour CeInAg_2 (où $\Delta_c = 18 \text{ K}$) et CeInAgCu , le moment effectif à basse température est très proche de celui de l'ion libre, et ne donne aucune information sur la nature du fondamental. Dans les composés plus riches en cuivre ($x > 1$), les effets du champ cristallin sur la susceptibilité commencent à apparaître, et la courbe $\chi^{-1}(T)$ continue à se courber lorsque la température tend vers 0 K. Il est difficile de trouver une partie linéaire de la courbe, mais la détermination de la constante de Curie limite -ou du moment effectif limite- peut être faite en traçant $\chi T(T)$. La valeur trouvée pour CeInCu_2 , de 1,75 à 1,8 μ_B , est intermédiaire entre celles du niveau Γ_7 ($\mu_{\text{eff}} = 1,27 \mu_B$) et Γ_8 ($\mu_{\text{eff}} = 2,0 \mu_B$). La mesure de la chaleur spécifique (chapitre V) montrera que le fondamental est un doublet. Un ordre antiferromagnétique signalé par un minimum sur les courbes $\chi^{-1}(T)$, est présent dans tous les composés, jusqu'à $x = 1,95$. CeInCu_2 semble ne pas s'ordonner, comme nous l'avons vu. Les températures d'ordre T_N sont données dans le tableau II-1.

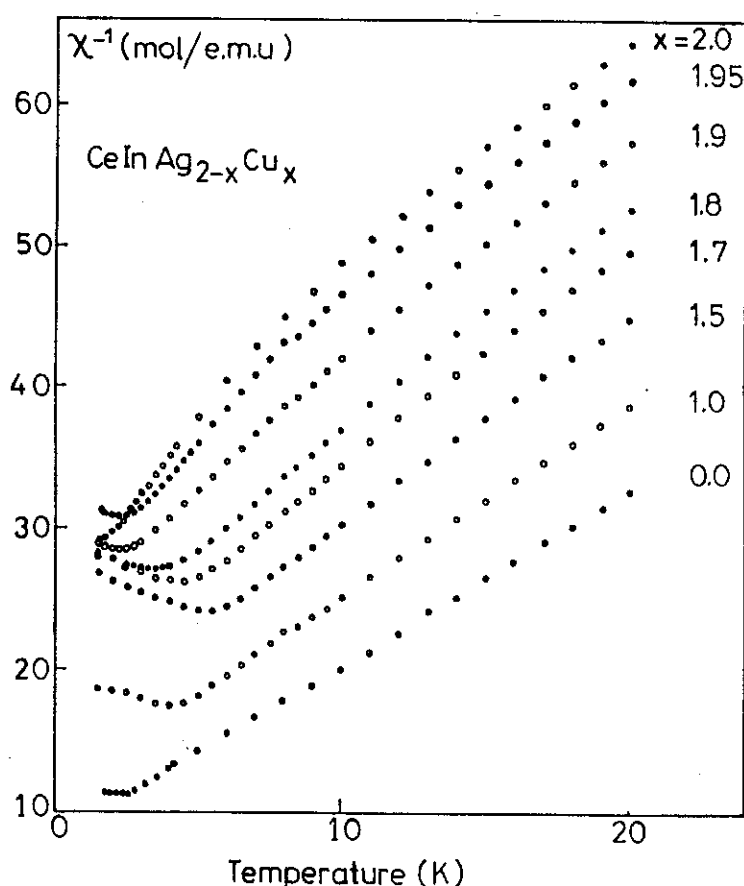


Figure II-4 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

TABLEAU II-1 : Propriétés de quelques solutions solides $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

μ_{eff} (H.T.) et μ_{eff} (B.T.) sont les moments effectifs à haute et basse température respectivement ; M est l'aimantation à 1,5 K sous 76 kOe (voir texte).

x	θ_p (K)	T_N (K)	μ_{eff} (H.T.) (μ_B)	μ_{eff} (B.T.) (μ_B)	M (1,5 K, 76 Koe) (μ_B)
2,0	- 30	/	2,60	1,80	0,383
1,9	- 26	2,2	2,56	2,05	0,431
1,8	- 25	3,5	2,535	2,15	0,505
1,7	- 22	4,0	2,535	2,19	0,552
1,5	- 18,5	5,5	2,53	2,30	0,576
1,0	- 12,5	4,0	2,535	2,42	0,769
0	- 9,0	2,7	2,54	2,53	1,050

II - DIAGRAMME DE PHASES MAGNETIQUE DES SYSTEMES KONDO

En résumant cette étude, nous avons rassemblé les résultats sur un diagramme de phases magnétique, présenté sur la figure II-5. Il représente la variation en fonction de la concentration x en Cu, de la température d'ordre T_N , et de la température de Curie paramagnétique θ_p . De 2,7 K dans CeInAg_2 , la température d'ordre T_N augmente avec x au début de la série, passe par un maximum de 5,5 K à $x = 1,5$ ($\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$), puis chute rapidement pour atteindre 2,0 K dans $\text{CeInAg}_{0,05}\text{Cu}_{1,95}$. La température paramagnétique de Curie (θ_p), devient de plus en plus négative lorsque la concentration x en cuivre augmente ; elle passe de - 9 K dans CeInAg_2 , à - 30 K dans CeInCu_2 . Nous avons vu que les contributions à θ_p dues aux interactions et au champ cristallin étaient faibles. Il reste donc la contribution due au couplage local Kondo T_K ($\theta_p \approx 2 T_K$ d'après certains auteurs). Un tel comportement a été observé également dans d'autres systèmes, comme $\text{CeNi}_{1-x}\text{Pt}_x$ [GIG 84], et $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ [LAH 86,87] que nous présenterons dans la deuxième partie.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire ces diagrammes magnétiques. Le premier qui en a rendu compte est dû à Doniach [DON 77], et a été amélioré en suite par Lavagna et al [LAV 83]. Il décrit la variation de la température d'ordre et de la température de Kondo en fonction du paramètre $|I|/D$ où I est le paramètre d'échange Kondo, et D est la demi-largeur de la bande de conduction (Fig. II-6). Ces diagrammes sont l'image directe de la compétition entre les interactions d'échange indirectes responsables de l'ordre magnétique, et les interactions négatives locales du type Kondo qui au contraire favorisent un état non magnétique.

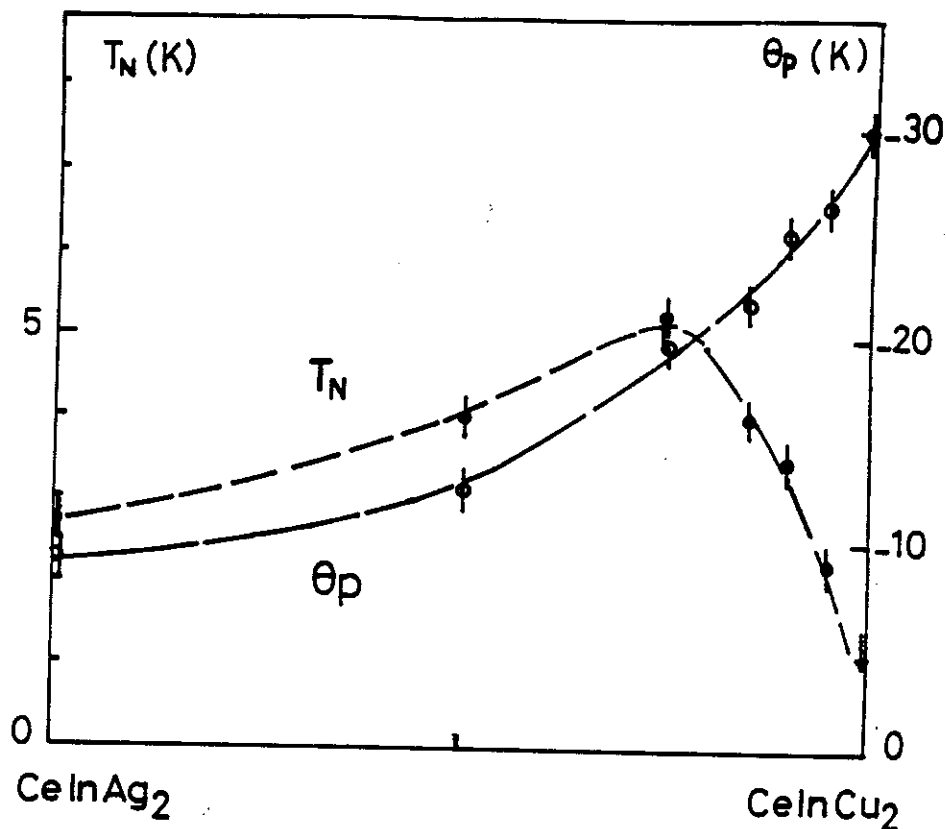


Figure II-5 : Diagramme de phases magnétique. Variation de la température de Néel T_N et de la température de Curie paramagnétique θ_p en fonction de la concentration x en cuivre dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

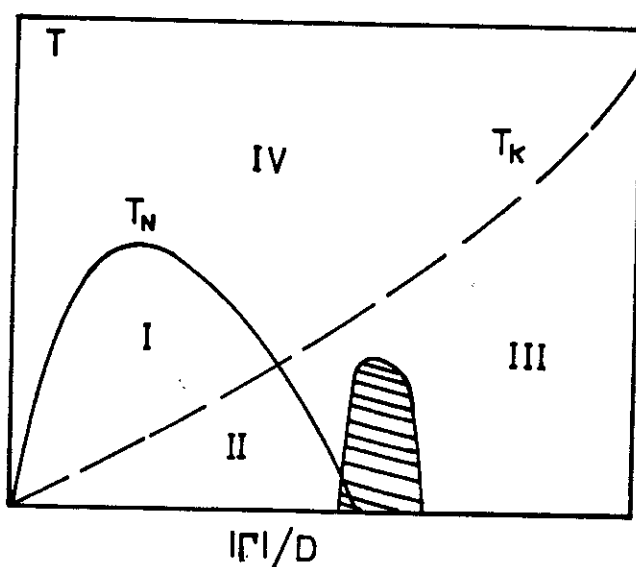


Figure II-6 : Diagramme de phase théorique du réseau Kondo d'après Lavagna et al. (I) : système normal, (II) : état Kondo mixte, (III) : état Kondo pur et (IV) phase paramagnétique. La zone hachurée représente la zone d'instabilité magnétique.

Sous l'effet d'une pression hydrostatique ou chimique, le paramètre d'hybridation $\Gamma_n(E_F)$ augmente par suite du déplacement du niveau 4f vers le niveau de Fermi ; ceci conduit à l'augmentation de ces deux interactions en même temps. Dans un composé métallique de terre rare à faible couplage Kondo, (soumis à une faible pression), les interactions d'échange R.K.K.Y. l'emportent sur les interactions Kondo. Le composé reste magnétique, et sa température d'ordre augmente avec la pression (T_K augmente aussi). Le régime est dit "Kondo mixte". A partir d'une valeur critique de la pression -donc de $\Gamma_n(E_F)$ -, les interactions négatives du type Kondo deviennent prépondérantes. Ces modèles prévoient alors une décroissance de la température d'ordre, due à la réduction du moment magnétique par suite de son écrantage par les électrons de conduction. La température de Kondo T_K augmente alors plus rapidement. Ce composé atteint un régime dit "Kondo pur" lorsqu'il n'y a pas d'ordre magnétique. Lorsque la pression continue à augmenter au delà de la valeur critique, le niveau 4f se trouve très proche du niveau de Fermi ; le composé entre dans un régime de "valence intermédiaire" non magnétique, lorsque l'écart entre ces deux niveaux est de l'ordre de l'énergie d'hybridation.

Ce modèle décrit donc parfaitement le comportement observé dans nos composés où la pression d'origine chimique est due à la substitution progressive de l'Ag par le Cu, qui a le même nombre d'électrons externes, mais un rayon atomique plus faible. Nous pouvons conclure alors que tous nos composés $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, sont du type Kondo magnétique sauf CeInCu_2 qui semble rester non magnétique jusqu'à très basse température et qui peut même être à la limite du régime des fluctuations de valence.

III - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE : ETUDE DU CHAMP CRISTALLIN

III-1 - Rappels du principe

Dans son principe la spectroscopie neutronique est analogue à la spectroscopie Raman pour la lumière. Dans le cas des neutrons, porteurs d'un moment de spin, nous avons à distinguer l'interaction avec le noyau (diffusion cohérente de Bragg, phonons,...) de l'interaction magnétique du type dipolaire avec les électrons périphériques. Les transitions magnétiques se font par conséquent entre niveaux d'énergie des électrons. Les neutrons thermiques dont l'énergie est de l'ordre de quelques centaines de Kelvins, sont capables d'induire des transitions entre les niveaux du champ cristallin qui sont séparés de quelques dizaines de Kelvins dans les terres rares. L'analyse de l'énergie des neutrons diffusés permet alors de remonter à la position de ces niveaux par rapport au fondamental, ainsi qu'à leur composition dans certains cas.

Nous avons effectué une telle étude sur le spectromètre à temps de vol IN4 de l'I.L.L. situé sur la source de neutrons thermiques, en utilisant les deux énergies incidentes, $E_1 = 12,6$ meV et $E_2 = 50,4$ meV. Un cryostat à circulation d'hélium permet de descendre jusqu'à environ 4 K.

Les données en temps de vol corrigées des différents bruits de la manipulation (cryostat, porte-échantillon, neutrons rapides) par des mesures séparées sur le porte-échantillon vide ou rempli de cadmium, sont converties pour donner la section efficace différentielle en fonction de l'énergie, c'est à dire la probabilité qu'un neutron d'énergie incidente E_i émerge de la cible avec une énergie finale E_f dans l'angle solide $d\Omega$. Elle est donnée par l'expression suivante [MAR 71] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{K_f}{K_i} \sum_i P_{\alpha_i} P_{\sigma_i} \sum_f |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + \Delta E) \quad (\text{II-7})$$

avec $|K_i, \sigma_i, \alpha_i\rangle = |i\rangle$ l'état initial du système (cible + neutron), et $|f\rangle$ son état final.

$\Delta E = E_{\alpha_i} - E_{\alpha_f}$ est la différence d'énergie entre l'état initial et final de la cible.

P_{α_i} et P_{σ_i} sont les probabilités relatives aux états initiaux de la cible et du spin du neutron.

Le potentiel d'interaction magnétique entre les neutrons et les électrons non appariés de la cible s'écrit en fonction des opérateurs de spin comme suit [BIR 71] :

$$V = \gamma \mu_N 2\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{Q}_\perp \quad (\text{II-8})$$

où $\vec{Q}_\perp$ est la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion, d'un opérateur $\vec{Q}$, qui, dans le cas des terres rares, s'exprime en fonction du vecteur moment cinétique $\vec{J}$ dans l'approximation du dipôle comme suit :

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} F(q) \sum_R e^{i\vec{q}\vec{R}} \vec{J}_R \quad (\text{II-9})$$

$F(q)$ est le facteur de forme de la terre rare.

Finalement, pour un composé de terre rare dans l'état paramagnétique où les interactions entre ions sont négligeables, la section efficace différentielle pour la diffusion inélastique de neutrons s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left[\frac{\gamma_e^2 g_J}{2m_e c^2} f(q) \right]^2 \frac{K_f}{K_i} \sum_{i,f} P_i |\langle \Gamma_f | J_{\perp} | \Gamma_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (\text{II-10})$$

où $\langle \Gamma_f | J_{\perp} | \Gamma_i \rangle$ est l'élément de matrice de la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{q}$ du moment cinétique, pris entre deux états propres $|\Gamma\rangle$ de l'Hamiltonien du champ cristallin.

Sur un spectre de diffusion inélastique de neutrons, il apparaît un pic élastique central ($\hbar\omega = 0$) provenant des différents processus de diffusion élastique tels que la diffusion nucléaire, la diffusion paramagnétique incohérente, et la diffraction de Bragg à certains angles. A basse température où seul le niveau fondamental est occupé, il apparaît en excitation ($\Delta E_{\text{cible}} > 0$) des raies inélastiques, dont certaines proviennent des excitations de phonons, et d'autres qui sont le centre de cette étude, sont d'origine magnétique dues aux transitions entre les niveaux du champ cristallin. Les positions de ces dernières sur le spectre sont la mesure directe de l'écart entre le fondamental et les niveaux excités respectivement ; leurs intensités sont fonction de la composition de ces niveaux. A plus haute température lorsque les niveaux supérieurs sont peuplés, il apparaît alors le processus inverse de désexcitation, qui se traduit sur le spectre par l'apparition de nouvelles raies symétriques des premières. En fonction de l'angle de diffusion il est souvent possible de séparer la contribution des phonons et celle du champ cristallin, puisque l'intensité des raies des phonons augmente avec l'angle de diffusion alors que celle de la diffusion magnétique baisse comme le carré du facteur de forme.

III-2 - Analyse et discussion

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été effectuées sur les deux composés extrêmes de la série, CeInAg_2 et CeInCu_2 . Dans une symétrie cubique comme celle qui caractérise nos composés, la théorie des groupes prévoit que sous l'effet du champ cristallin, le niveau $J = 5/2$ du Ce^{3+} , 6 fois dégénéré, sera séparé en deux niveaux, un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8 . Il ne devrait apparaître par conséquent sur le spectre de neutrons, qu'une seule raie inélastique d'origine magnétique.

CeInAg_2

Effectivement, les mesures effectuées par Galera et al [GAL 84] sur ce composé montrent qu'en plus du pic élastique central, une seule raie inélastique est présente à 1,5 meV sur le spectre à $T = 5$ K de la figure (II-7). A plus haute température l'intensité de cette raie est réduite, indiquant alors son origine magnétique.

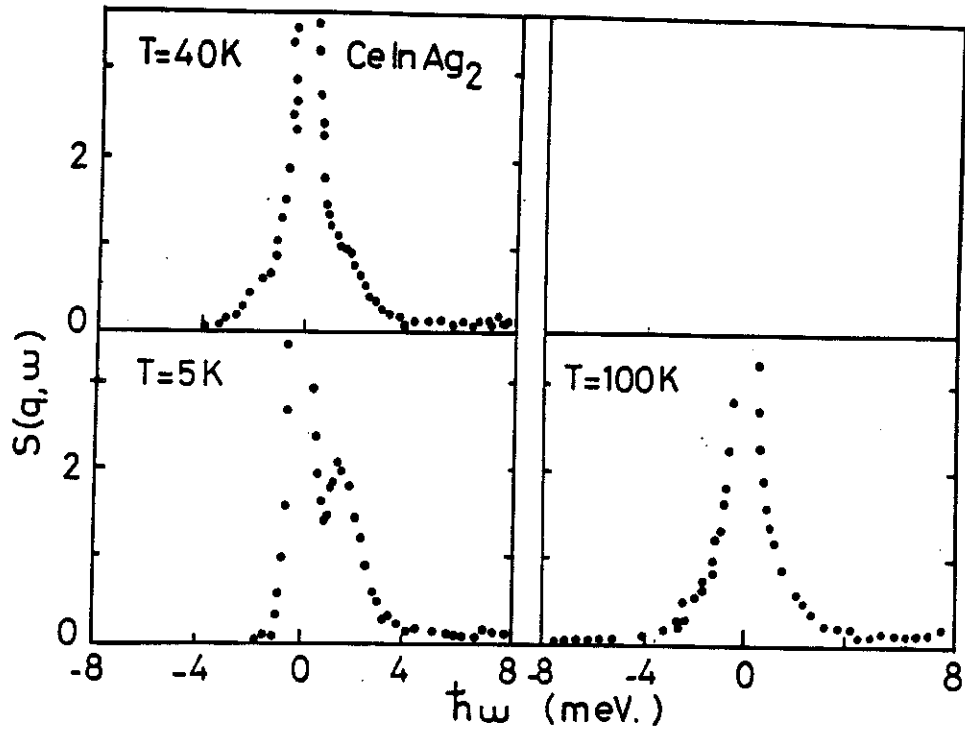


Figure II-7 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans CeInAg_2 à $T = 5$, 40 et 100 K.

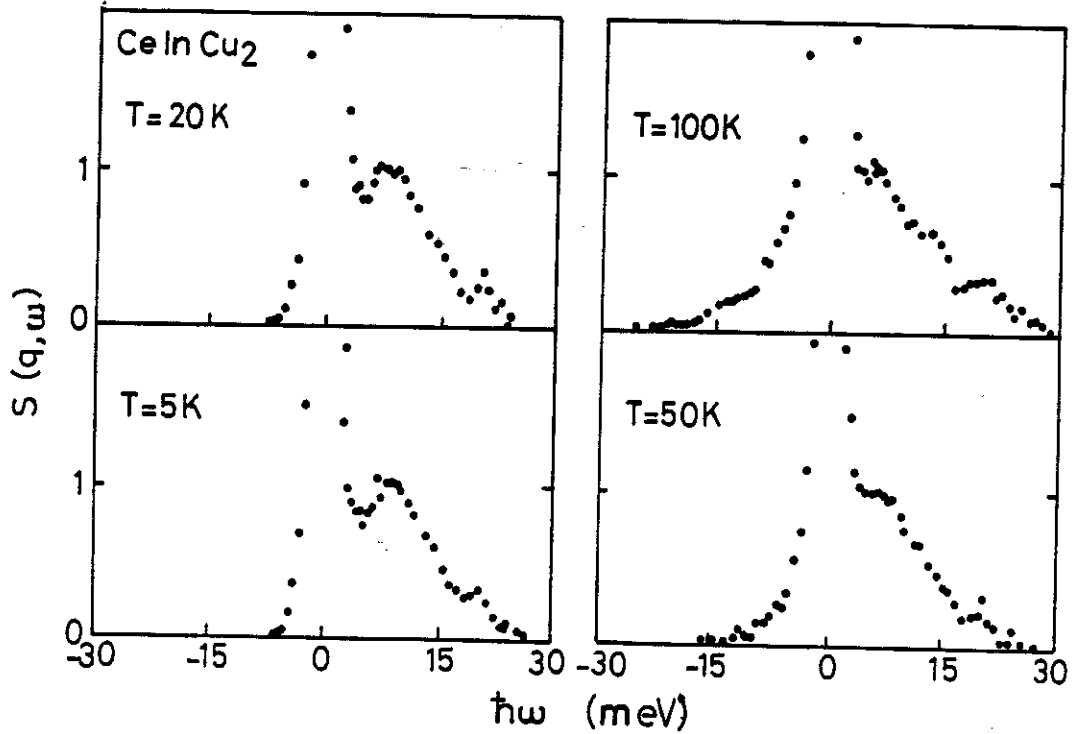


Figure II-8 : Spectres des excitations magnétiques obtenus dans CeInCu_2 à différentes températures.

Elle provient de la transition entre Γ_7 et Γ_8 qui se trouvent donc séparés de 18 K. A partir d'une certaine température, cette raie est complètement noyée dans le pic central très élargi par les effets de relaxation. Les mesures de diffraction neutronique effectuées sur ce composé ont permis d'identifier le doublet Γ_7 comme fondamental. L'étude de la chaleur spécifique en apportera une autre preuve.

CeInCu₂

Sur le spectre que nous avons obtenu pour ce composé, avec $E_{\text{incidente}} = 50$ meV, à $T = 5$ K et à faible angle de diffusion (figure II-8), n'est présente comme précédemment qu'une seule raie inélastique située à 8,6 meV du pic central élastique. Les spectres à plus haute température montrent que l'intensité de cette raie reste plus ou moins constante. Elle diminue par contre lorsque l'angle de diffusion augmente ; ceci permet d'identifier l'origine magnétique de cette raie provenant de la transition entre les niveaux du champ cristallin (Γ_7 et Γ_8) qui sont donc à 98 K l'un de l'autre. Une raie quasi-élastique est également présente (voir chapitre IV).

Aux températures supérieures à 50 K (Fig. II-8), le spectre présente une structure plus large. La raie inélastique qui s'est légèrement déplacée est presque confondue avec le pic central. Ce comportement déjà observé dans CeInAg₂ est également signalé dans d'autres systèmes, par exemple CeZn [PIE 81]. Il est dû à la fois à la valeur relativement faible du champ cristallin et aux effets de relaxation entre la bande 4f et la bande de conduction, qui sont particulièrement importants dans ce composé où l'hybridation est très grande. Ces effets se traduisent sur le spectre par l'élargissement de la raie centrale quasi-élastique, en même temps que celle de la raie inélastique [LOP 86] et [BEC 77] (voir chapitre IV). Ces effets expliquent aussi le fait qu'on n'observe pas la raie inélastique en désexcitation à haute température, ou du moins est-elle indiscernable du pic élastique.

Le champ cristallin $\Delta_c = 98$ K dans CeInCu₂ est donc d'un ordre plus de 5 fois plus grand que celui dans le composé isoélectronique CeInAg₂ ($\Delta_c = 18$ K). Cet effet est très certainement lié à l'augmentation de l'hybridation $f_n(E_F)$, qui devient très importante dans CeInCu₂, comme nous l'avons vu. Le terme $A_4 \langle r^4 \rangle$ de l'Hamiltonien du champ cristallin qui tient compte de l'environnement de la terre rare (charges "ponctuelles" voisines, et électrons de conduction) [SCH 79] doit être plus grand dans ce composé du fait du renforcement du couplage entre la bande de conduction et l'électron 4f du cerium. On s'attend en effet à ce que la partie anisotrope du couplage, c'est à dire le champ cristallin, et la partie isotrope, c'est à dire la constante d'échange I , augmentent parallèlement avec l'hybridation. La contribution due à la contraction du volume est vraisemblablement très faible, puisque le terme

$A_4 \langle r^4 \rangle$ varierait comme $1/a^5$ où a , la distance entre l'ion de terre rare et la charge ponctuelle voisine, ne change que de 5 % entre les deux composés. Nous ne pouvons pas aller plus loin dans cette analyse car nous ne disposons pas de données suffisantes, telles que les mesures sur les composés de terres rares normales voisines (Nd, Pr)InCu₂, qui auraient permis la comparaison avec le terme $A_4 \langle r^4 \rangle$ "normal", et de déterminer ainsi la contribution de l'hybridation. Notons que dans la série RIn₃ et RPb₃ [LET 76], le champ cristallin est également plus élevé pour les composés de cérium.

IV - AJUSTEMENT THEORIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE

Connaissant le champ cristallin dans CeInCu₂ ($\Delta_c = 98$ K), nous avons alors cherché à reproduire le comportement thermique de sa susceptibilité, à l'aide de certains modèles théoriques.

Modèle ionique

Le plus simple connu est le modèle ionique qui tient compte du champ cristallin ainsi que l'échange. L'Hamiltonien correspondant, dans la symétrie cubique qui caractérise le composé CeInCu₂, pour un axe de quantification d'ordre 4, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{c.c} + \mathcal{H}_{\text{échange}} + \mathcal{H}_{\text{zeemann}}$$

$$\mathcal{H} = \frac{W \cdot x}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) - n g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} + \frac{1}{2} n g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle^2 - g_J \mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{J}$$

(II-11)

Le terme de champ cristallin est écrit dans la notation de Lea et al [LEA 62] où $W > 0$, et x vaut +1 ou -1 pour un fondamental Γ_7 ou Γ_8 respectivement. Le coefficient $F_4 = 60$ est donné dans les tables établies par les mêmes auteurs. Le terme d'échange est obtenu dans l'approximation du champ moléculaire.

Un calcul de perturbation au premier ordre sur les états propres de cet Hamiltonien, conduit à l'expression suivante de la susceptibilité :

$$\chi(T) = \frac{\chi_{cc}(T)}{1 - n \chi_{cc}(T)} \quad (II-12)$$

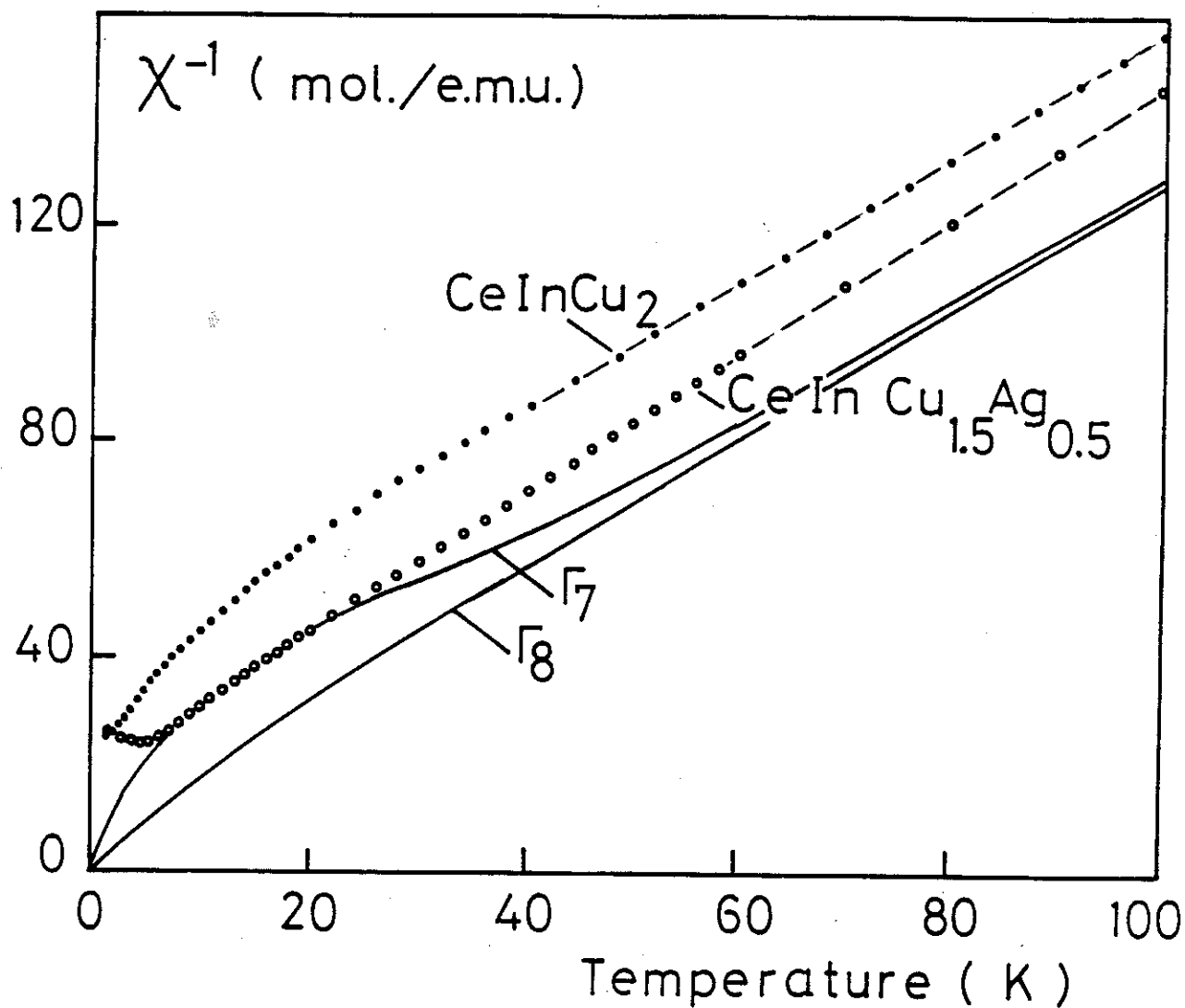


Figure II-9 : Comparaison des susceptibilités mesurées dans CeInCu_2 , $\text{CeInCu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}$, avec celles calculées à l'aide du modèle ionique (trait continu) pour les deux cas, Γ_7 et Γ_8 comme niveau fondamental avec $\Delta c = 98$ K (l'échange est négligé).

où χ_{cc} est la susceptibilité de Van Vleck due au champ cristallin, dont l'expression est donnée par l'équation (II-3), et n est le coefficient d'échange.

La susceptibilité est isotrope à cause de la symétrie cubique de ce composé, ce qui permet de remplacer l'opérateur $\vec{J} \cdot \vec{H} / H$ de l'équation (II-3) par J_z . Sur la figure II-9 nous avons représenté en trait continu la variation en fonction de la température, de l'inverse de la susceptibilité ainsi calculée pour le fondamental Γ_7 et celle pour le fondamental Γ_8 , avec $\Delta_c = 98$ K. Nous négligeons d'abord l'échange : l'incorporation d'un faible échange antiferromagnétique de l'ordre de 2 K déplacerait $1/\chi$ vers le haut d'environ 4 u.e.m./mole. Notons que cette valeur est une surestimation déduite des températures de Néel des solutions solides voisines.

Il est bien clair à partir de cette figure, que ce modèle simple de champ cristallin et d'échange est loin d'être celui qui permet de décrire le comportement expérimental de la susceptibilité de CeInCu_2 . Néanmoins, ce modèle semble indiquer, d'après le sens de la courbure, que le fondamental dans ce composé est le doublet Γ_7 , ce qui est en bon accord avec ce qu'on obtient à partir de la chaleur spécifique (voir chapitre V).

Les températures paramagnétiques de Curie à haute et basse température, déduites de la courbe théorique, sont bien plus faibles que celles obtenues expérimentalement. Ceci indique alors l'existence dans ce composé en plus du champ cristallin et de l'échange des interactions du type Kondo. Ces interactions antiferromagnétiques entre le spin des électrons de conduction et le moment $4f$, sont donc à l'origine de la réduction du moment magnétique du Ce qui se traduit d'une part par la disparition de l'ordre magnétique et d'autre part par la réduction de la susceptibilité. Une analyse couramment employée attribue le décalage observé entre les courbes théorique et expérimentale, à l'énergie caractéristique des interactions Kondo, la température de Kondo T_K . Celle-ci serait alors de 6 K à basse température où seul le fondamental est occupé et de 23 K à haute température où la dégénérescence est égale à 6. Cette différence entre T_K haute et basse température est conforme aux prédictions théoriques [SCH 84] [OKI 86]. La valeur de 6 K obtenue à basse température est conforme à différentes autres déterminations, telles que la chaleur spécifique et la largeur des excitations magnétiques, comme nous le verrons plus loin.

Modèles Kondo

Un traitement plus complet des données expérimentales nécessite donc l'adoption d'un hamiltonien du type Kondo tenant compte du champ cristallin. Il existe peu

de modèles qui permettent de prévoir la variation thermique complète de la susceptibilité et encore, ces modèles ne décrivent que le comportement de l'impureté isolée. La plupart des modèles exacts [YOS 64] ne font pas appel au champ cristallin. Le premier modèle à décrire la susceptibilité Kondo en présence du champ cristallin est celui de Lethuillier-Lacroix [LET 76]. Ce calcul (développement haute température) est valable dans le cas d'un couplage faible à des températures très grandes devant T_K . Pour les valeurs de $\Gamma_n(E_F)$ rencontrées dans CeInCu_2 , la convergence de ce développement n'est pas assurée.

Des théories plus récentes de Okiji et al [OKI 86] et Schlottmann [SCH 84] permettent de décrire la susceptibilité à $T = 0 \text{ K}$ (méthode de type Bethe-Ansatz). Ces méthodes ne permettent pas un calcul numérique simple. Par contre la méthode de Hanzawa et al [HAN 86] basée sur la méthode d'approche en perturbation de Yosida-Yoshimori, [YOS 73] permet un calcul simple à $T = 0 \text{ K}$ pour toutes les configurations du champ cristallin et du champ appliqué.

L'Hamiltonien utilisé s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{bande}} + \mathcal{H}_{\text{mélange}} \quad (\text{II-13})$$

où $\mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_Z = \mathcal{H}_0$ est l'Hamiltonien 4f non perturbé qui décrit le champ cristallin et l'effet Zeemann.

et $\mathcal{H}_{\text{bande}} + \mathcal{H}_{\text{mélange}} = \mathcal{H}'$ est l'hamiltonien de perturbation basé sur le modèle de Coqblin-Schrieffer [COQ 69] ; il décrit les interactions d'échange Kondo

$\Gamma_{MM'} = - \frac{|V_{kf}|^2}{2} \left(\frac{1}{E_M^0} + \frac{1}{E_{M'}^0} \right)$, où V_{kf} est le potentiel d'hybridation entre les électrons 4f et ceux de la bande de conduction.

En partant des états propres $|M\rangle$ de $\mathcal{H}_0$ d'énergie E_M^0 , on définit une énergie de liaison $\tilde{E}$ de l'état 4f perturbé, par l'équation :

$$\sum_M \text{Log} \left(\frac{E_M^0 - \tilde{E}}{-\tilde{E}_{(2J+1)}} \right) = 0$$

où $\tilde{E}_{(2J+1)} = D_0 \exp \left[- \frac{1}{(2J+1) \Gamma_n(E_F)} \right]$ est la température de Kondo à haute température pour une dégénérescence $N = 6$.

Par effet Kondo, le niveau fondamental est un singulet séparé du niveau supérieur par T_K , température de Kondo du fondamental donné par l'expression :

$$T_K = E_0 - \tilde{E} = D_0 \exp \left(- \frac{1}{N_0 \ln(E_F)} \right) \quad (II-14)$$

La fonction d'onde de ce singulet fondamental est une combinaison des niveaux $|M\rangle$ de $\mathcal{H}_0$ (si $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{cc}$, ces niveaux $|M\rangle$ sont Γ_7 et Γ_8). Le poids de l'état $|M\rangle$ dans le fondamental est donnée par :

$$A_M = \frac{1}{E_M^0 - \tilde{E}} / \sum_{M'} \frac{1}{E_{M'}^0 - \tilde{E}} \quad (II-15)$$

Sous champ appliqué, et à température nulle, ce calcul conduit à l'expression suivante de l'aimantation :

$$M(H) = g_J \mu_B \sum_M A_M \langle M | \mathcal{J} | M \rangle \quad (II-16)$$

où $\mathcal{J} = \left(\frac{\vec{J} \cdot \vec{H}}{H} \right)$, est la projection de l'opérateur $\vec{J}$ sur la direction de $\vec{H}$. Lorsque le champ tend vers 0, on obtient la susceptibilité initiale $(M(H) / H)$ qui s'exprime par :

$$\chi(T=0) = (g_J \mu_B)^2 \sum_M \left(\frac{1}{E_M^0 - \tilde{E}} \right) \sum_{M' M''} |\langle M' | \mathcal{J} | M'' \rangle|^2 A_{M'} A_{M''} \quad (II-17)$$

Dans CeInCu_2 , où la susceptibilité initiale $\chi(0)$ est égale à 36×10^{-3} u.e.m./mole, et le champ cristallin est de l'ordre de 98 K, ce calcul conduit à une température de Kondo pour le doublet fondamental de l'ordre de 6 K.

V - AIMANTATION ET ANISOTROPIE DANS LE SYSTEME $\text{CeIn}(\text{Ag-Cu})_2$

V-1 - Mesures d'aimantation

Des mesures d'aimantation ont été effectuées sur chaque composé à plusieurs températures dans des champs magnétiques allant jusqu'à 76 kOe. Sur les isothermes correspondant à 1,5 K, représentées sur la figure (II-10), aucune tendance nette à la saturation n'est observée. Le moment magnétique obtenu à 76 kOe et 1,5 K pour chaque composé est porté dans le tableau II-1. Il est d'autant plus réduit que la concentration en cuivre augmente ; ceci est la conséquence logique de la baisse de susceptibilité suivant l'accroissement de la température de Kondo.

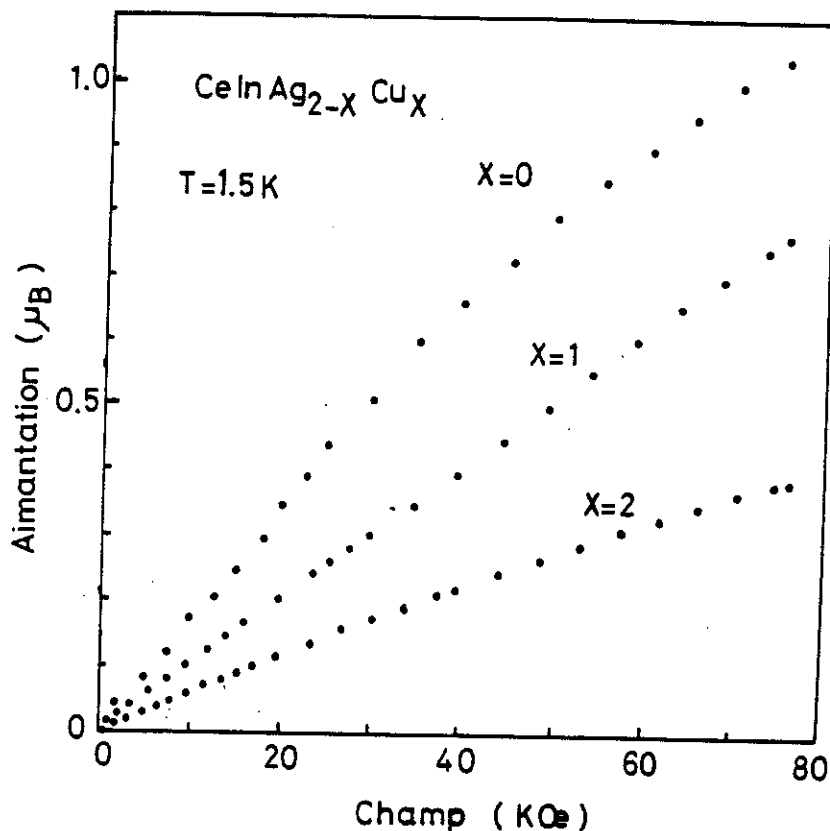


Figure II-10 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 1,5 K dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

Une étude de l'anisotropie dans ce système a été faite à partir des mesures d'aimantation sur un monocristal du composé stoechiométrique CeInCu_2 . L'échantillon, taillé en forme de sphère, a été testé et orienté aux rayons X par la méthode de diffraction de Laue. Aucune présence de cristallite parasite n'a été détectée sur les clichés indiquant ainsi le caractère monocristallin de l'échantillon. Les mesures d'aimantation dans les trois directions principales de la symétrie cubique, sont faites à plusieurs températures, dans des champs allant jusqu'à 150 kOe (S.N.C.I.). Les courbes $M(H)$ obtenues (fig. II-11) montrent que la saturation du moment est encore loin d'être atteinte, même dans ces champs intenses. Le moment maximum observé à 1,25 K et 150 kOe dans les différentes directions du champ, n'est que de $0,6 \mu_B$, plus faible que celui du fondamental Γ_7 ($\mu_{\Gamma_7} = 0,714 \mu_B$). Les isothermes à 1,25 K et 4,2 K dans les deux directions représentées sur la figure (II-11), se recouvrent parfaitement dans tout le domaine du champ utilisé. L'anisotropie que nous obtenons entre les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 1,25 K et 150 kOe est de l'ordre de :

$$\frac{M_{\langle 111 \rangle} - M_{\langle 100 \rangle}}{M_{\langle 111 \rangle}} = 0,15 \%$$

soit de l'ordre des incertitudes expérimentales.

Parmi tous les composés de cérium du type Kondo, le composé CeInCu_2 est l'un des seuls à présenter une anisotropie aussi faible.

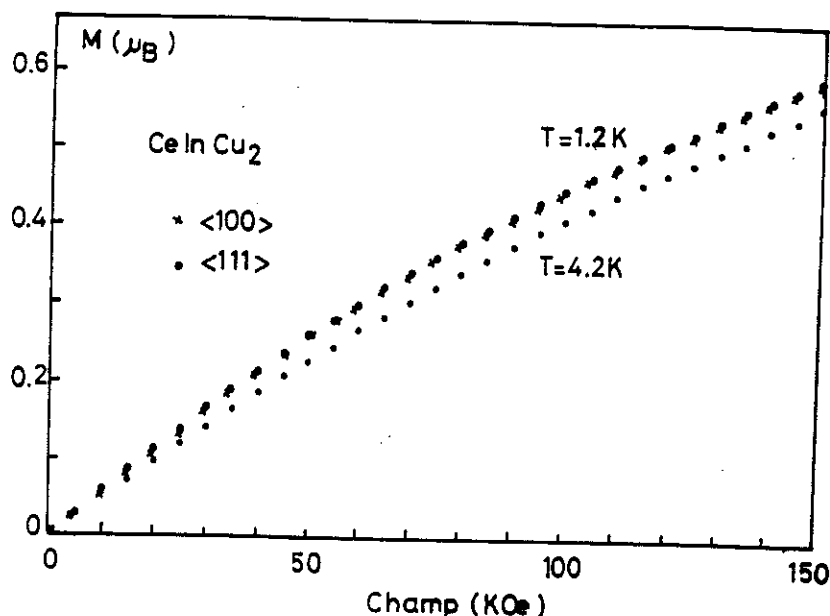


Figure II-11 : Isothermes à 4,2 K et 1,2 K dans la direction $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ mesurées sur un monocristal de CeInCu_2 jusqu'à 150 kOe

V-2 - Ajustement théorique

A l'aide de certains modèles théoriques qui calculent la variation de l'aimantation avec le champ, nous allons essayer de reproduire nos courbes expérimentales. Commençons par le modèle simplifié de champ cristallin en négligeant d'abord les interactions R.K.K.Y. La courbe théorique $M(H)$ calculée pour le r_7 fondamental et $\Delta = 98$ K donne une aimantation (susceptibilité) très supérieure à l'observation, ce qui est logique puisque nous mesurons une température de Curie négative à basse température (-6 K). Toute tentative pour ajuster la susceptibilité initiale en incorporant un terme d'interaction négatif se traduit par un ordre antiferromagnétique contraire à l'observation ; il s'impose donc d'utiliser des modèles plus adaptés à ce système, dans lesquels les interactions Kondo sont prises en compte.

Parmi les nombreuses tentatives, nous avons retenu deux modèles qui décrivent assez correctement nos résultats. Le premier relativement incomplet est dû à Schotte et al [SCH 75] ; il tient compte des effets des interactions Kondo, mais omet totalement le champ cristallin. De plus ce calcul est effectué pour une température nulle. Il n'est par conséquent, valable que pour décrire les propriétés du doublet

fondamental isolé, au voisinage de $T = 0$ K. L'expression qu'ils proposent dans cette approximation pour décrire l'aimantation d'un composé Kondo avec un doublet fondamental ($S = 1/2$) est :

$$M_{T \rightarrow 0} = M_{\text{sat}} \frac{2}{\pi} \arctg \left(\frac{g \mu_B H}{\Delta} \right) \quad (\text{II-18})$$

où $M_{\text{sat}} = g \mu_B S$ est le moment à saturation du fondamental.

$\Delta = k T_K$ où T_K est la température de Kondo.

Dans CeInCu_2 , le doublet (Γ_7) fondamental est à 98 K au dessous du quadruplet Γ_8 , ce qui peut justifier l'application de l'expression précédente.

Le meilleur accord avec l'expérience de l'aimantation ainsi calculée, est obtenu pour T_K égale à 6,0 K pour l'échantillon polycristallin, et 8,4 K pour le monocristal (figure II-12). Ces valeurs de T_K qui concordent correctement entre elles, sont en très bon accord avec celles obtenues précédemment à partir de la susceptibilité. La différence observée entre l'aimantation du polycristal et celle du monocristal peut provenir d'une éventuelle légère différence de stoechiométrie. Notons que l'échantillon polycristallin est le même que celui utilisé pour les mesures de chaleur spécifique. Enfin, nous obtenons après affinement de ce calcul, un moment à saturation de $1,04 \mu_B$, intermédiaire entre le moment du Γ_7 ($0,714 \mu_B$) et celui du Γ_8 ($1,57 \mu_B$), du fait du mélange des fonctions d'onde des deux niveaux séparés de seulement 98 K.

Le deuxième modèle théorique élaboré pour les systèmes Kondo, que nous avons utilisé est celui proposé par Hanzawa et al. Ce calcul a été décrit dans le paragraphe précédent (IV) ; l'aimantation à 0 K est donnée par l'équation :

$$M(H)_{T=0} = g_J \mu_B \sum_M A_M \langle M | J_Z | M \rangle \quad (\text{II-19})$$

où A_M est un facteur qui donne le poids de la contribution de l'état $|M\rangle$ du champ cristallin dans le singulet fondamental. Il est fonction de T_K (température de Kondo), et de l'écart Δ_c du champ cristallin. J_Z est la composante de l'opérateur du moment angulaire pour un électron f.

Nous avons appliqué ce calcul pour décrire l'isotherme de CeInCu_2 monocristallin, dont la température est la plus basse (1,2 K). La courbe correspondante calculée dans la direction $\langle 100 \rangle$ avec une température de Kondo T_K de 6,3 K, pour le Γ_7 fondamental dans un champ cristallin de 98 K, est représentée sur la figure (II-13) en trait continu ; elle décrit correctement la courbe expérimentale jusqu'à vers

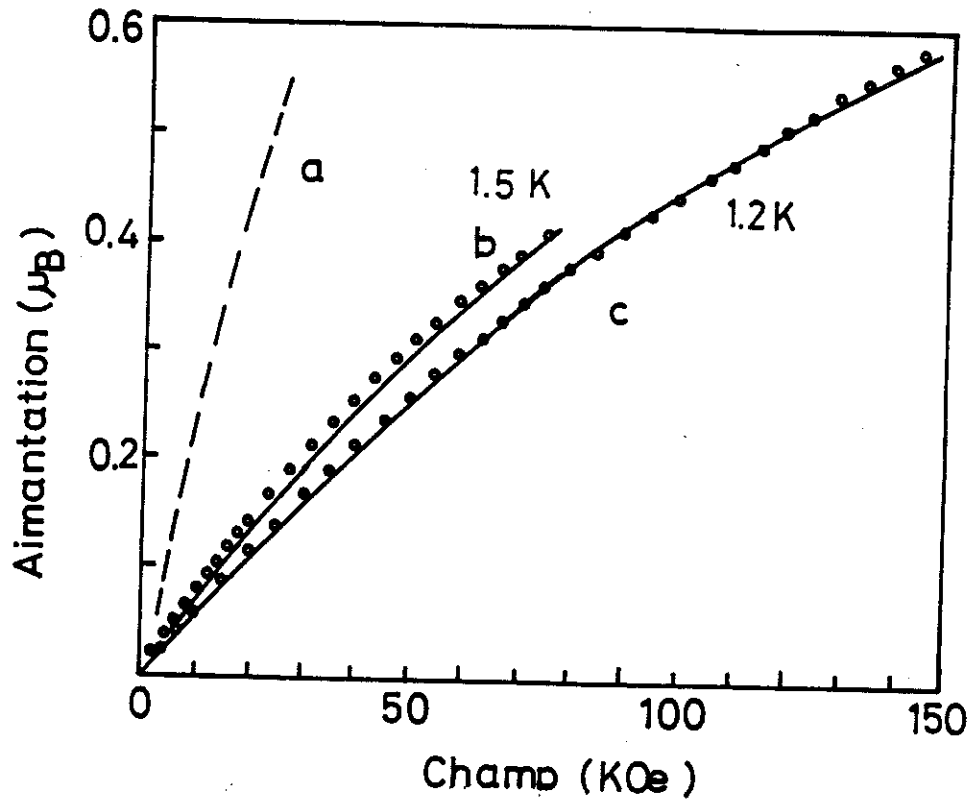


Figure II-12 : Ajustement théorique des isothermes mesurées dans CeInCu_2 à l'aide du modèle ionique (a) et du modèle de Schotte (b) pour le polycristal et (c) pour le monocristal.

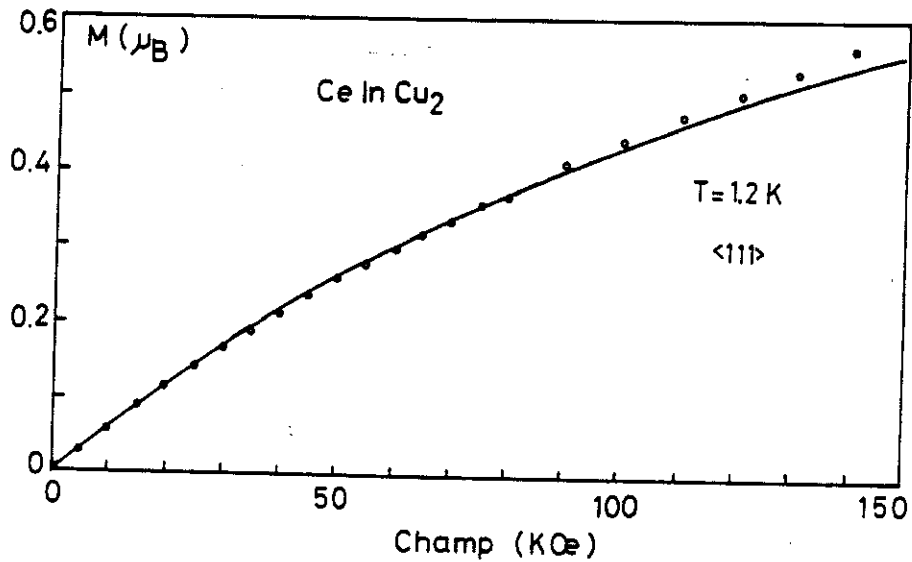


Figure II-13 : Ajustement théorique de l'aimantation mesurée dans le monocristal de CeInCu_2 à 1,2 K dans la direction $\langle 111 \rangle$, à l'aide du modèle théorique de Hanzawa et al. Le champ cristallin utilisé dans le calcul est de 98 K et la température de Kondo $T_K = 6,3$ K.

100 kOe, puis se décale légèrement, et tend vers un moment à saturation plus faible que celui que laisse prévoir les points expérimentaux. Ce comportement peut être attribué à une diminution de la température de Kondo T_K sous l'effet du champ assez fort. L'anisotropie calculée dans ce modèle est en bon accord avec la faible valeur observée expérimentalement ; le moment théorique sous 80 kOe et à 0 K est de $0,395 \mu_B$ suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ et $0,383 \mu_B$ suivant l'axe $\langle 100 \rangle$.

En conclusion, nous avons réussi à rendre compte plus ou moins correctement, de nos résultats expérimentaux de susceptibilité et d'aimantation, et ceci à partir de différents modèles théoriques. Malgré les approximations quelques peu grossières, en particulier l'assimilation de la température de l'isotherme à 1,2 K à la température nulle, ces "Fits" ont permis de confirmer la valeur de l'ordre de 6 K pour T_K obtenue précédemment à partir de la susceptibilité.

VI - COMPARAISON AVEC D'AUTRES SYSTEMES KONDO ANISOTROPES : (Y, Ce)Zn

Nous avons vu le comportement de CeInCu_2 , qui ayant un fondamental Γ_7 , présente un comportement isotrope. A titre de comparaison, nous avons étudié un système Kondo dilué présentant un fondamental Γ_8 (Y, Ce)Zn. Ces systèmes ont généralement un comportement complexe car le niveau fondamental présente une dégénérescence orbitale, les niveaux ayant des moments quadrupolaires non nuls. Par exemple l'ordre magnétique dans CeB_6 est particulièrement complexe [ERK 87].

VI-1 - Rappels des propriétés de CeZn et les composés dilués $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Zn}$

Le composé CeZn, largement étudié par Pierre et al [PIE 81] et [GAL 85], cristallise dans la structure cubique du type CsCl. Sa susceptibilité présente une transition du premier ordre indiquant un ordre antiferromagnétique à $T_N = 29,5$ K. Le champ cristallin est de l'ordre de 65 K avec le Γ_8 fondamental, comme le suggère le fort moment effectif à basse température ($2,20 \mu_B$), ainsi que l'entropie calculée à T_N qui est de l'ordre de : $S(T_N) \sim R \ln(4)$. Par le comportement de sa résistivité qui varie comme le logarithme de la température, à haute température, le composé a été classé comme Kondo magnétique avec une température de Kondo T_K , déduite de la largeur résiduelle du quasi-élastique, de l'ordre de 10 K. Cet effet explique également la déviation du moment effectif observé à haute température.

L'étude de l'anisotropie sur ce composé n'a pas été très précise à cause de sa haute température d'ordre T_N . Pour séparer les propriétés à un ion telles que l'anisotropie des fonctions d'onde du fondamental, de celles qui proviennent de l'anisotropie d'échange entre les ions magnétiques, il est nécessaire de procéder par dilution de l'ion de cérium par un autre ion non magnétique tel que La ou Y.

L'étude sur des polycristaux de $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Zn}$, faite par les mêmes auteurs montre que la structure cristallographique reste cubique pour les différentes concentrations préparées, $x = 0,2, 0,1$ et $0,05$ [PIE 85]. Par diffusion inélastique de neutrons, le champ cristallin a été trouvé de l'ordre de 75 K dans $\text{Y}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Zn}$, du même ordre de grandeur que dans CeZn [LAH 86]. Il ne change donc pratiquement pas dans la série, ce qui nous permettra de prendre la même valeur pour nos calculs dans les autres concentrations. La résistivité magnétique, dans $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Zn}$ et $\text{Ce}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{Zn}$, comme dans CeZn, présente une décroissance logarithmique en fonction de la température, indiquant un effet Kondo dans ces composés. Un minimum de résistivité à basse température a été observé dans le composé avec $x = 0,05$.

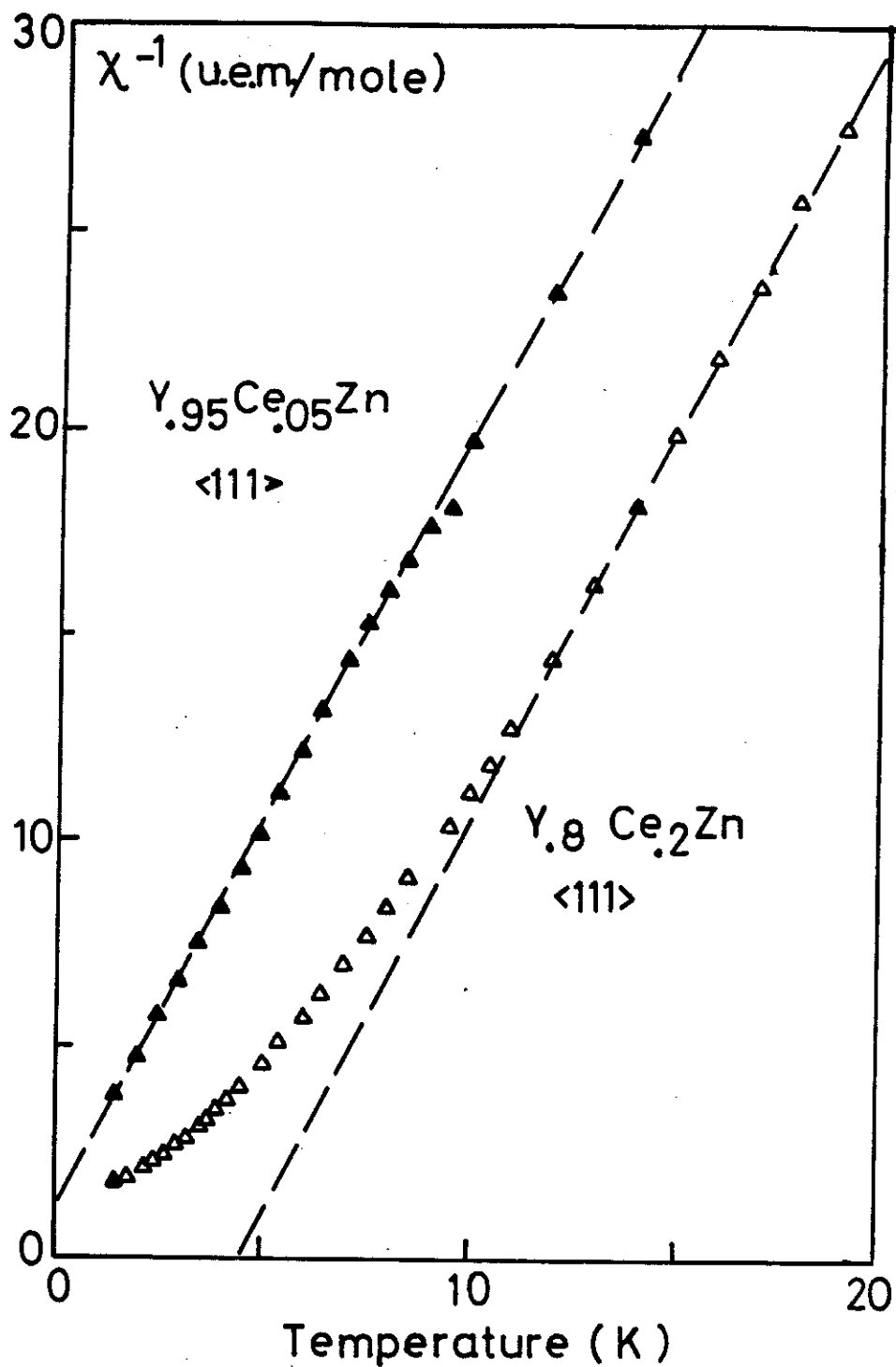


Figure II-14 : Inverse de la susceptibilité à basse température mesurée dans la direction $\langle 111 \rangle$ sur des monocristaux de $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Zn}$; ($x = 0,05$ et $0,2$). Les droites en trait discontinu représentent l'extrapolation de la partie linéaire à basse température.

Enfin, l'évidence de l'existence de l'effet Kondo dans ce système est obtenue par la variation de la raie quasi-élastique qui présente une largeur finie lorsque la température tend vers 0 K. Celle-ci est la mesure directe de la température de Kondo T_K , qui est de l'ordre de 12 K dans $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Zn}$. Cette valeur de T_K légèrement supérieure à celle de CeZn est nettement plus grande que celle (6 K) obtenue dans $\text{Ce}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Zn}$ [LAH 86]. Ceci est dû à l'effet de la pression qui s'exerce sur le cérium lors du remplacement par l'yttrium.

VI-2 - Susceptibilités et anisotropie dans $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Zn}$

Nous avons réussi par la méthode de Bridgmann à fabriquer des monocristaux de ces composés pseudo-binaires, pour deux concentrations en cérium $x = 0,2$ et $x = 0,05$. Les propriétés magnétiques de ces composés ont été étudiées par des mesures de susceptibilité à des températures entre 1,5 et 300 K, et de l'aimantation à différentes températures dans des champs allant jusqu'à 76 kOe.

VI-2-1 - Mesures de susceptibilité

Les susceptibilités, corrigées de chacun de ces deux composés, obtenues par soustraction de celle de la matrice (YZn), présentent à haute température un comportement de Curie-Weiss. Cependant, devant l'incertitude de la contribution exacte de la matrice, la détermination du moment effectif et de la température de Curie paramagnétique est incertaine.

A basse température, où la contribution relative de la matrice est très faible, la susceptibilité de chaque composé est, comme attendu pour un système cubique, la même dans les trois directions principales du cube. Vers 50 K, il apparaît dans les deux cas ($x = 0,2$ et $x = 0,05$) une déviation à la loi de Curie-Weiss provenant des effets du champ cristallin qui est de l'ordre de 65 K dans $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Zn}$. La partie linéaire en température de $\chi^{-1}(T)$ (figure II-14), au-dessous de 20 K donne une même constante de Curie (0,53 u.e.m.) pour les 2 composés. Le moment effectif correspondant est $2,06 \mu_B$. Celui-ci, très proche de celui du Γ_8 ($2,0 \mu_B$), indique donc que le fondamental dans $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Zn}$ est le quadruplet Γ_8 .

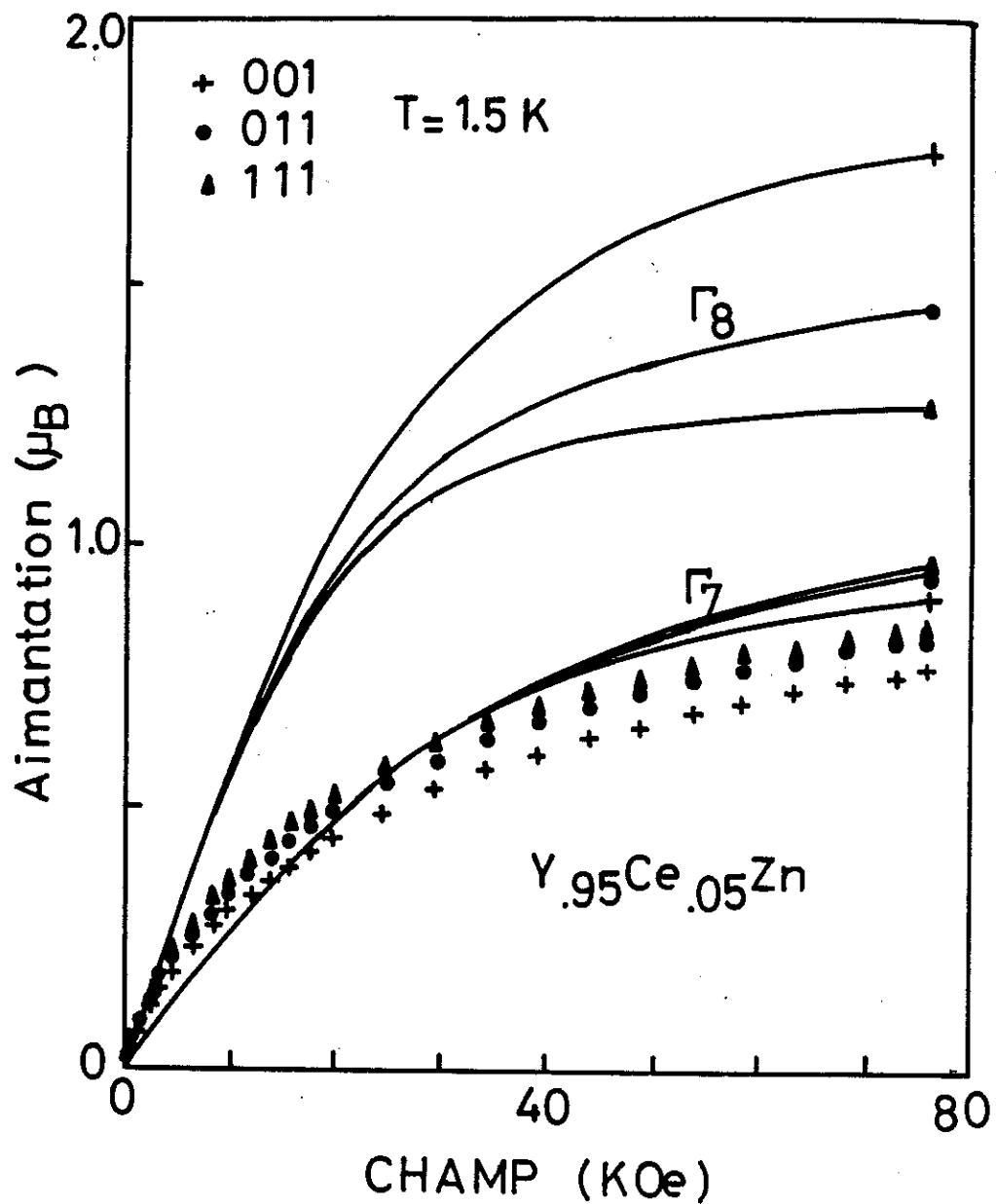


Figure II-15 : Isotherme à 1,5 K mesurée dans les trois directions principales du cube sur un monocristal de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Zn$. Les courbes en traits continus représentent l'aimantation calculée à 1,5 K dans les différentes directions à l'aide du modèle ionique, pour le niveau fondamental Γ_7 et Γ_8 ($\Delta c = 65$ K et $n = 8,7$ u.e.m.).

La température de Curie paramagnétique θ_p , obtenue à basse température dans $Y_{0,95}Ce_{0,05}Zn$, n'est que de -1 K, indiquant un faible échange entre les ions magnétiques par suite de la très grande dilution. Celle-ci devient plus importante dans le composé moins dilué $Y_{0,8}Ce_{0,2}Zn$, où θ_p est égal à $+4$. Malgré cette valeur positive de θ_p , qui traduit des interactions ferromagnétiques entre les moments du cérium, la susceptibilité présente un aplatissement progressif au-dessous de 10 K, et aucun ordre magnétique n'apparaît jusqu'à $1,5$ K. Dans cette zone de température, les mesures cycliques effectuées, ne montrent aucune hystérésis, ni anisotropie, contrairement au comportement d'un verre de spin classique. Ce comportement peut-être cependant attribué à des interactions entre des "agrégats" ferromagnétiques qui peuvent exister dans ce composé.

VI-2-2 - Aimantation et anisotropie

L'aimantation a également été mesurée sur ces monocristaux ($x = 0,05$ et $x = 0,2$) dans les trois directions cristallographiques. Les courbes correspondantes à $1,5$ K, représentées sur la figure II-15, sont très similaires dans les deux composés, sauf à faible champ où les effets d'échange, plus importants dans le composé le plus concentré en Ce entraînent une aimantation plus forte. A ces faibles champs, la susceptibilité initiale (M/H), donnée par la pente de $M(H)$ est isotrope, conformément aux prédictions théoriques. Lorsque le champ augmente, les courbes d'aimantation dans les trois directions, se séparent ; il apparaît alors une faible anisotropie sur l'aimantation, qui favorise l'axe $\langle 111 \rangle$. A plus fort champ, une tendance à la saturation est observée sur les isothermes à $1,5$ K ; le moment atteint, suivant l'axe de plus forte aimantation $\langle 111 \rangle$ à 76 kOe, est de $0,83 \mu_B$, très proche donc de celui du Γ_7 .

Sur les mêmes figures précédentes sont représentées en trait plein les courbes théoriques calculées dans un modèle de champ cristallin et d'échange à la température $1,5$ K ; les paramètres utilisés sont ceux obtenus expérimentalement ; $\Delta_C = 65$ K pour le champ cristallin et $n = 8,7$ u.e.m. pour le coefficient de champ d'échange déduit de la susceptibilité initiale.

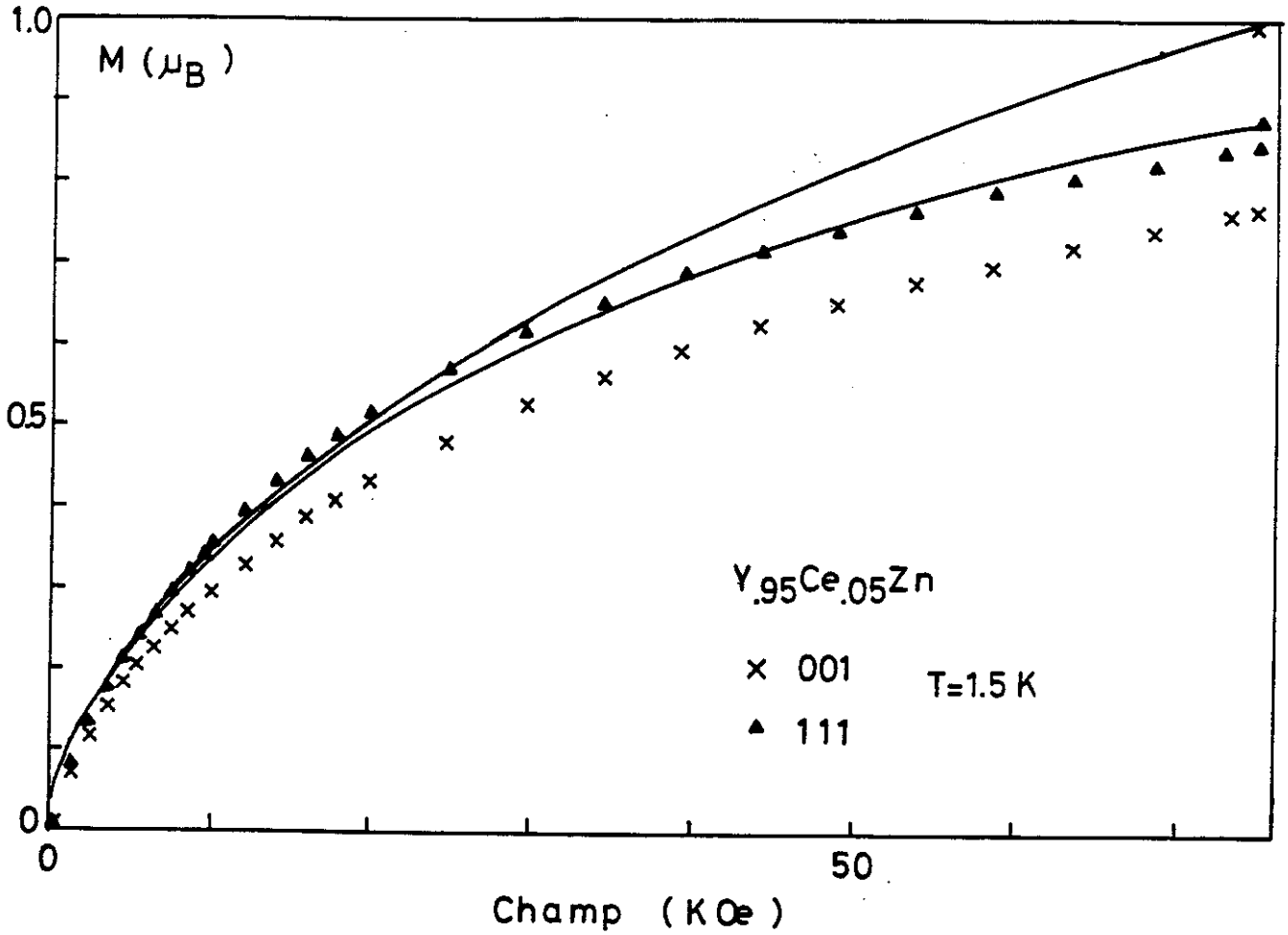


Figure II-16 : Ajustement théorique de l'aimantation à 1,5 K de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Zn$ à l'aide du modèle de Hanzawa et al. Le calcul est effectué au voisinage de $T = 0$ K avec $\Delta c = 65$ K, $n = 0,6$ u.e.m. et $T_K = 2,4$ K pour le niveau fondamental Γ_8 , dans les deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (courbe continue).

Le comportement de l'aimantation mesurée semble mieux décrit en champ fort par la courbe avec le Γ_7 fondamental, d'une part, par l'ordre de grandeur de l'aimantation et d'autre part par le signe et l'ordre de grandeur de l'anisotropie, alors que le signe de l'anisotropie serait opposé dans le cas du Γ_8 fondamental (figure II-15). A bas champ par contre, les points expérimentaux sont mieux décrits si le fondamental est le quadruplet Γ_8 , en accord avec les mesures de susceptibilité.

Comme dans CeInCu_2 , le modèle simple de champ cristallin est encore une fois insuffisant pour reproduire le comportement magnétique de nos composés. Nous avons alors appliqué le modèle de Hanzawa introduit dans le paragraphe précédent. Les courbes correspondantes suivant les axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont représentées (traits continus) sur la figure II-16, où les calculs ont été effectués à une température voisine de 0 K, pour un Γ_8 fondamental, avec un faible échange dipolaire ($n \approx 0,6$ u.e.m.), et une température de Kondo de 2,4 K. Cette courbe permet une description plus satisfaisante de l'expérience, en particulier la nette réduction de l'aimantation par rapport au calcul précédent. Ce modèle est par contre beaucoup moins satisfaisant quant au signe de l'anisotropie. L'aimantation calculée suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ est supérieure à celle calculée suivant l'axe $\langle 111 \rangle$, ce qui est contraire à l'expérience.

En résumé de cette étude, il n'est donc pas facile à ce stade de trancher si le fondamental dans ce composé est le niveau Γ_7 ou Γ_8 . Il est donc nécessaire de disposer d'autres mesures expérimentales. En l'absence de mesures de chaleur spécifique, susceptibles de fournir la dégénérescence du fondamental, nous avons mesuré la parastriction, qui peut révéler l'existence d'une dégénérescence orbitale du niveau fondamental.

VI-3 - Parastriction

La parastriction est la déformation d'un solide paramagnétique soumis à un champ magnétique. Elle est une conséquence des interactions magnétoélastiques entre le réseau et les ions magnétiques pourvus d'un moment quadrupolaire électrique. Dans le domaine d'ordre magnétique, l'action du champ d'échange et des interactions entre les quadrupoles donnent naissance à la magnétostriction.

L'Hamiltonien total qui permet de décrire de tels comportements est alors l'Hamiltonien de champ cristallin et d'échange utilisé précédemment, auquel il faut ajouter les termes qui tiennent compte des effets quadrupolaires. Il s'écrit [SCH 79] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ME} + \mathcal{H}_E \quad (\text{II-20})$$

où $\mathcal{H}_{cc}$, $\mathcal{H}_z$ et $\mathcal{H}_D$ sont les termes de champ cristallin, de Zeemann et d'échange, et $\mathcal{H}_Q$, $\mathcal{H}_{ME}$ sont respectivement les Hamiltoniens des interactions quadrupolaires et magnétoélastiques. Ils s'expriment en fonction des opérateurs de Stevens d'ordre 2, (O_2^m), et des coefficients K_1 et K_2 , et B_1 et B_2 respectivement.

$\mathcal{H}_E$ est l'Hamiltonien élastique qui s'exprime en fonction des constantes élastiques C_{ij} et de la déformation ϵ .

Ces derniers termes de l'Hamiltonien total peuvent être regroupés pour former, dans l'approximation du champ moléculaire, l'Hamiltonien quadrupolaire total ($\mathcal{H}_{QT}$) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{QT} = & - G_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) \\ & - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

avec :

$$G_1 = \frac{B_1^2}{C_{11}^0 - C_{12}^0} + K_1 \quad \text{et} \quad G_2 = \frac{B_2^0}{4C_{44}} + K_2 \quad (\text{II-22})$$

Dans le cas où le champ est appliqué suivant l'axe $\langle 100 \rangle$, seul l'opérateur O_2^0 intervient dans l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{QT} = - G_1 \langle O_2^0 \rangle O_2^0 \quad (\text{II-23})$$

Par un calcul de perturbation au deuxième ordre sur les états du champ cristallin, cet Hamiltonien conduit à une susceptibilité quadrupolaire totale, dont la variation thermique est en $1/T^2$ [SCH 79] :

$$\chi_Q^{(2)} = \frac{\chi_2^{(2)}}{((1 - n\chi_0)^2(1 - G_1\chi_2))} \quad (\text{II-24})$$

où χ_0 est la susceptibilité du premier ordre bien connue (sans interaction).

$\chi_2^{(2)}$ est la susceptibilité quadrupolaire sous champ, en l'absence d'interaction d'échange dipolaire, associée à l'opérateur O_2^0 ,

χ_2 est la susceptibilité de déformation tétragonale ayant la même forme que χ_0 , sauf que les éléments de matrice sont ceux de l'opérateur O_2^0 au lieu de ceux de J_z , et G_1 est le paramètre d'échange quadrupolaire analogue au paramètre dipolaire n .

La méthode de parastriction que nous avons utilisée consiste à mesurer dans le domaine paramagnétique la déformation d'un échantillon monocristallin, sous l'action d'un champ magnétique appliqué $\vec{H}$. Celle-ci est notée : $\lambda_{//} = \frac{\Delta l}{l}$ lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$ et $\lambda_{\perp}$ lorsqu'il lui est perpendiculaire.

Morin et al [MOR 77] montrent que cette déformation tétragonale de l'échantillon est reliée à sa susceptibilité quadrupolaire par l'expression suivante :

$$\frac{H^2}{\lambda_{//} - \lambda_{\perp}} = \frac{2}{3} \frac{C_{11} - C_{12}}{B_1} (\chi_Q^{(2)})^{-1} \quad (\text{II-25})$$

Des renseignements sur les coefficients B_1 et G_1 sont déduits de la variation thermique de $\frac{H}{\sqrt{\lambda_{//} - \lambda_{\perp}}}$, à partir respectivement, de la pente à haute température, et de la température "paraquadrupolaire" $\theta_Q^* = G_1 \cdot C_Q$.

Une telle étude a été effectuée sur un monocristal de $Y_{0,8}Ce_{0,2}Zn$ sphérique de diamètre 4,8 mm, dans un dilatomètre à capacité, sous champ de 10 kOe, pour des températures entre 4,2 et 40 K [TRE 75]. La proportionnalité de λ à H^2 a été vérifiée à chaque température, pour des champs magnétiques entre 6 et 10 kOe. Les résultats expérimentaux de la variation thermique de $\frac{H}{\sqrt{\lambda_{//} - \lambda_{\perp}}}$ sont représentés sur la figure II-17. La très légère déviation à la linéarité provient des effets du champ cristallin ; elle est présente également sur les courbes théoriques de $|\chi_Q^{(2)}|^{-1/2}$ qui sont portées sur la même figure (II-17). Le meilleur accord de ce calcul avec l'expérience est obtenu avec la courbe (d) correspondant au quadruplet Γ_8 fondamental.

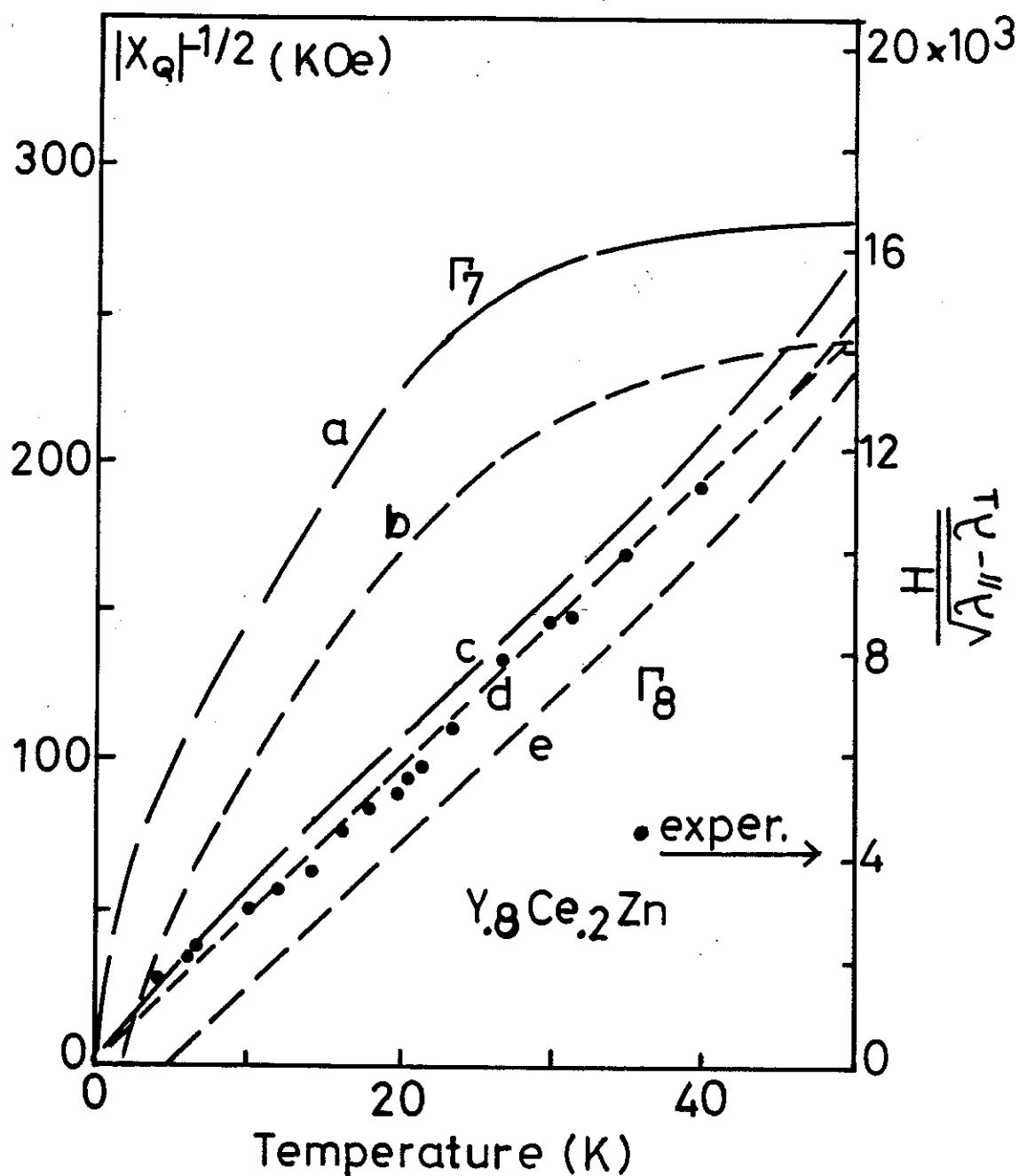


Figure II-17 : Mesures de parastriction $H/\sqrt{\lambda_{||} - \lambda_{\perp}}$ (échelle de gauche) dans $Y_{0.8}Ce_{0.2}Zn$. Les courbes théoriques qui représentent $1/\sqrt{|X_Q|}$ (échelle de droite) sont calculées respectivement à partir de (a) : Γ_7 niveau fondamental et $n = 0$; (b) : Γ_7 et $n = 8,7$ u.e.m. ; (c) : Γ_8 niveau fondamental et $n = 0$; (d) : Γ_8 et $n = 2,3$ u.e.m. ; (e) : Γ_8 et $n = 8,7$ u.e.m. La valeur de G_1 est prise égale à 0 pour toutes les courbes théoriques.

Nous déduisons de cet ajustement un coefficient d'échange dipolaire de 2,3 u.e.m. Celui de l'échange quadrupolaire G_1 a été pris égal à 0, puisque $\theta_Q^* = G_1 \cdot C_Q = 0$. Enfin, à partir de la pente, ce calcul donne la valeur $1,3 \cdot 10^{-3}$ pour $B_1/(C_{11} - C_{12})$. Ce rapport a été également calculé à partir des mesures de la magnétostriction ϵ_3 de CeZn dans le domaine d'ordre [PIE 81] : $\epsilon_3 = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{c}{a} - 1 \right) = \sqrt{\frac{2}{3}} (1,7 \cdot 10^{-2})$, et de l'expression $\epsilon_3 = B_1/(C_{11} - C_{12}) \cdot \langle O_2^0 \rangle$, où $\langle O_2^0 \rangle$ est la valeur moyenne de l'opérateur O_2^0 entre les états du champ cristallin (de l'ordre de 8,5 à basse température). On obtient : $B_1/(C_{11} - C_{12}) = 1,63 \cdot 10^{-3}$.

Cette valeur est donc en très bon accord avec celle déduite de la courbe (d) avec un Γ_8 fondamental. Par contre, elle est 5 fois plus faible que celle que l'on obtiendrait dans le cas du Γ_7 fondamental. A partir de là, et en particulier de la variation de $1/|X_Q^{(2)}|^{1/2}$ calculée pour le doublet Γ_7 , il est bien clair que le niveau fondamental présente une dégénérescence orbitale, donc que c'est un quadruplet.

En conclusion, nous avons pu identifier la nature du fondamental comme étant un quadruplet et cela à partir de différentes mesures. Un "ajustement" théorique à l'aide du modèle de Hanzawa [HAN 86] arrive à rendre compte plus ou moins correctement de la réduction de l'aimantation, mais il est incapable de reproduire l'anisotropie. Ceci est certainement dû au fait que, dans leur modèle, Hanzawa et al considèrent une bande de conduction isotrope en négligeant toute anisotropie d'interaction entre le moment $4f$ et la bande, contrairement à ce qui se passe pour l'Hamiltonien de Coqblin-Schrieffer.

Cependant, la méthode de Hanzawa montre bien, comme les méthodes de Schlottmann [SCH 84] ou d'Okiji et al [OKI 86] que le niveau fondamental n'est plus un niveau Γ_8 pur ou Γ_7 pur. La composition du fondamental est un mélange de fonctions d'onde de Γ_8 et Γ_7 dépendant du rapport T_K/Δ_C , où Δ_C est l'écart d'énergie entre les niveaux Γ_8 et Γ_7 . Dans le cas de nos composés, où T_K est de l'ordre d'une dizaine de Kelvins et Δ_C est de 70 K, ce rapport T_K/Δ_C est alors assez important.

CHAPITRE III

PROPRIETES DE TRANSPORT - RESISTIVITE

I - RAPPELS THEORIQUES

Dans un réseau métallique, la diffusion des électrons de conduction par les spins des ions magnétiques dans le domaine paramagnétique, contribue à augmenter la résistivité électrique. Le terme correspondant (résistivité magnétique) a été calculé par de Gennes [GEN 58] en utilisant l'Hamiltonien d'échange $\mathcal{H} = - \Gamma \vec{S} \cdot \vec{s}$. Il obtient pour un composé de terre rare l'expression suivante de la résistivité, indépendante de la température dans le domaine paramagnétique :

$$\rho_m^0 = \left(\frac{3\pi N m}{4\hbar e^2 E_F} \right) \Gamma^2 (g-1)^2 J(J+1) \quad (\text{III-1})$$

où Γ est la constante de couplage du moment $4f$ avec le spin des électrons de conduction, g étant le facteur de Landé.

En présence du champ cristallin, le niveau J précédent $(2J+1)$ fois dégénéré, se trouve séparé en plusieurs niveaux $|i\rangle$ d'énergie E_i . La population de ces niveaux du champ cristallin qui dépend de la température est donnée par la statistique de Boltzmann :

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_j \exp(-E_j/kT)}$$

La résistivité d'un tel composé est une fonction de la température, calculée par Rao et Wallace [RAO 70] pour un composé de terre rare normale. Elle s'écrit :

$$\rho_m(T) = \frac{3\pi m V}{2\hbar e^2 E_F} \Gamma^2 (g-1)^2 \sum_{i,i'} \sum_{m_s, m'_s} \frac{2}{1 + e^{-E_{ii'}/kT}} P_i |\langle m'_s, i' | \vec{S} \cdot \vec{j} | m_s, i \rangle|^2 \quad (\text{III-2})$$

où m_s et m'_s sont les spins des électrons de conduction dans les états initial et final.

Lorsque la température devient plus grande que l'écart total entre les niveaux du champ cristallin, cette résistivité devient constante et tend vers ρ_m^0 de l'expression précédente (III-1).

A basse température, dans le domaine d'ordre magnétique, les électrons de conduction sont moins diffusés, à cause des corrélations entre les ions magnétiques $\rho = \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle - \langle \bar{S} \rangle^2$; ceci est signalé par la rupture brusque de la pente de la résistivité, qui chute rapidement à la température d'ordre T_0 .

Cependant, dans certains composés, en particulier de cérium et d'ytterbium, il se produit un comportement inhabituel de la résistivité, qui ne peut pas être décrit simplement par le modèle précédent. Il provient des effets importants de l'hybridation due à la proximité du niveau 4f et celui de Fermi dans ces composés.

Le premier modèle qui en rend compte (dans les systèmes 3d) est dû à Kondo [KON 64]. En tenant compte du processus de renversement des spins des électrons de conduction lors de leur diffusion par les moments localisés, il obtient une expression de la résistivité magnétique qui décroît comme le logarithme de la température, lorsque la constante de couplage Γ est négative. La résistivité globale présente alors un minimum à une certaine température.

Appliquée au cas des terres rares légères, en particulier le cérium, cette condition pose quelques ambiguïtés. Le coefficient $(g-1)$ dans ces composés étant négatif, impose à Γ alors d'être positive, pour qu'apparaissent les effets précédents sur la résistivité. Ce résultat se trouve alors en contradiction avec ce que prévoit le mécanisme de diffusion résonante où la forte hybridation s-f responsable de l'effet Kondo conduit à une constante de couplage Γ plutôt négative. Cette difficulté a été résolue par Schrieffer et Wolf [SCH 66], qui ont utilisé l'Hamiltonien d'Anderson dans la limite d'un faible échange, et ont montré ainsi que le couplage entre la bande et les moments 4f localisés est effectivement antiparallèle (Γ négative). Ceci a permis, par la suite, à Cornut et Coqblin [COR 72] de calculer la résistivité magnétique des composés dilués de cérium qui présentent l'effet Kondo, en présence du champ cristallin. Elle a pour expression :

$$\rho_m(T) = A \left[v^2 + \Gamma^2 \frac{\lambda_i^2 - 1}{\lambda_i (2J+1)} + 2\Gamma^3 n(E_F) \frac{\lambda_i^2 - 1}{(2J+1)} \ln \frac{kT}{D_c} \right] \quad (\text{III-3})$$

$$A = \frac{3\pi m^2 v_o c}{e^3 h^3 k_F}$$

où $n(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, D_c est une énergie de "coupure" (équivalente à la largeur de la bande de conduction).

Cette expression n'est valable que pour des températures $kT \ll \Delta_c$, la dégénérescence λ_i est alors celle du fondamental, et pour des températures $kT \gg \Delta_c$ la dégénérescence devient $2J+1$. Dans les ajustements du chapitre III, nous calculerons $\lambda(T)$ à partir de la fonction de partition de l'Hamiltonien de champ cristallin ; ce qui est une première approximation.

La résistivité totale mesurée sur un échantillon comporte, en plus du terme de résistivité magnétique précédent, les contributions suivantes :

- la résistivité ρ_{ph} , due à la diffusion des électrons de conduction par les phonons. Elle est fonction croissante de la température, et peut être déterminée par les mesures sur le composé analogue non magnétique pourvu que surface de Fermi et spectre de phonons soient identiques.
- un terme ρ_r de résistivité résiduelle qui provient de la diffusion des électrons de conduction par les défauts cristallographiques qui peuvent exister dans un réseau. Ce terme constant est estimé par extrapolation de la courbe à $T = 0$ K.

II- Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité sont effectuées par une méthode à 4 fils, en courant alternatif, à des températures allant de 1,5 à 300 K.

a - Solution solide $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$

En plus des mesures sur les composés de cérium, nous avons également mesuré les composés analogues non magnétiques de lanthane $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Ceux-ci sont supposés donner la contribution des phonons à la résistivité totale des composés de cérium. Nous avons représenté sur la figure III-1 les courbes de variation des résistivités en fonction de la température des composés $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ pour différentes valeurs de x . Elles croissent toutes régulièrement avec la température et tendent vers des valeurs finies ρ_r lorsque celle-ci tend vers 0 K. La résiduelle ρ_r obtenue par extrapolation à $T = 0$ K, augmente avec x et passe par un maximum vers $x = 1,8$ (figure III-2). Ce comportement classique est dû au désordre chimique

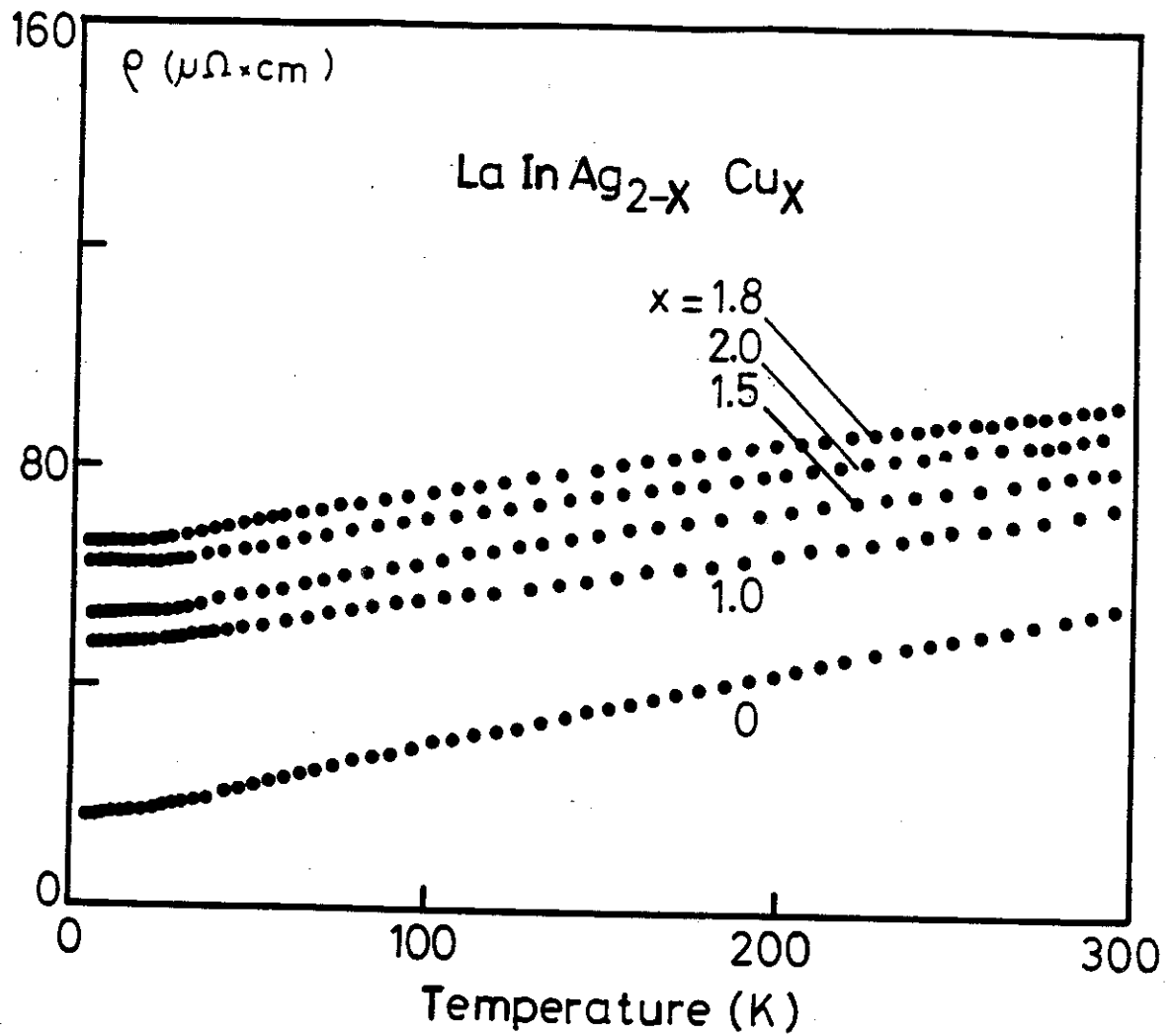


Figure III-1 : Variation thermique de la résistivité mesurée dans quelques composés de lanthane : $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

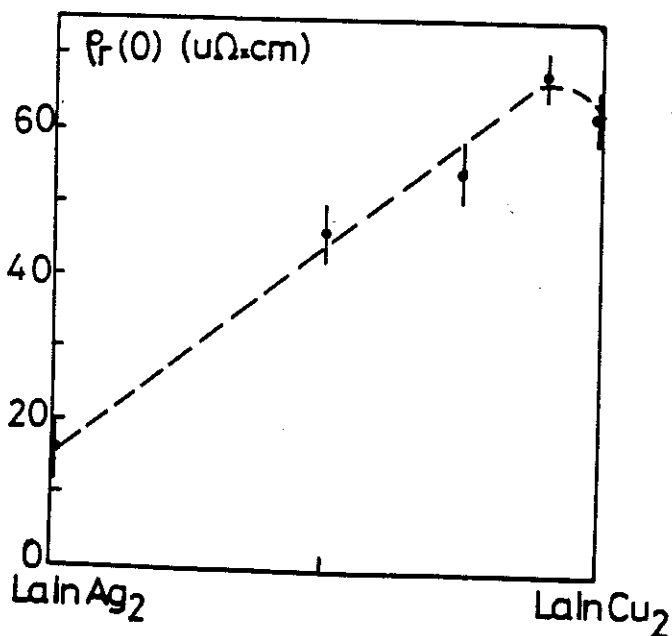


Figure III-2 : Comportement de la résistivité résiduelle $\rho_r(0)$ en fonction de la teneur en cuivre dans le système $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

dans les composés intermédiaires lorsque l'argent est remplacé par le cuivre. Dans le composé stoechiométrique LaInCu_2 où ce désordre disparaît, la résiduelle est plus faible. La grande similitude et la faible variation avec x de ces résistivités dans toute la gamme de températures nous permettent dans certains cas d'obtenir par interpolation celles qui manquent dans la série.

b - CeInAg_2

La résistivité des composés de cérium a d'abord été mesurée pour CeInAg_2 . Celle-ci présente un comportement normal ; elle décroît régulièrement par abaissement de la température jusque vers 20 K où la pente de variation devient plus forte sous l'effet du champ cristallin ($\Delta_c = 18$ K). A très basse température une chute plus rapide de la résistivité se produit vers 2,7 K indiquant un état d'ordre magnétique. Cette valeur de T_N est conforme à celle donnée par la susceptibilité.

La résistivité magnétique de ce composé obtenue après soustraction de celle de LaInAg_2 présente le comportement typique de l'effet Kondo ; elle décroît comme le logarithme de la température, lorsque celle-ci augmente au-dessus de 15 K (voir figure III-5).

c - CeInCu_2

Nous avons ensuite effectué de la même façon la mesure de résistivité sur le composé CeInCu_2 . La variation thermique diffère de celle de CeInAg_2 . D'abord, elle présente un minimum à haute température vers 265 K, indication typique de l'existence d'un effet Kondo (figure III-3). La première observation d'un tel minimum dans un composé défini a été faite dans CeAl_2 [BUS 73], considéré comme un prototype des composés Kondo. Lorsque la température décroît, la résistivité augmente et passe ensuite par un maximum vers 20 K, puis chute rapidement au-dessous de cette température. Ce comportement est essentiellement celui que présentent les résistivités de CeCu_6 [OTT 85] et CeAl_3 [PER 73], avec les mêmes ordres de grandeur pour ρ_{max} et $T(\rho_{\text{max}})$. Par analogie avec ces composés, la résistivité de CeInCu_2 montre qu'il est un composé Kondo dense à fort couplage, confirmant ainsi les résultats des mesures magnétiques. La résistivité magnétique (figure III-6), obtenue après soustraction de la contribution des phonons assimilée à la résistivité de LaInCu_2 décroît comme le logarithme de la température au-dessus de 20 K (figure III-7). La pente logarithmique proportionnelle au coefficient d'hybridation $\Gamma^3_n(E_F)$ [COR 72] est plus forte que celle dans CeInAg_2 .

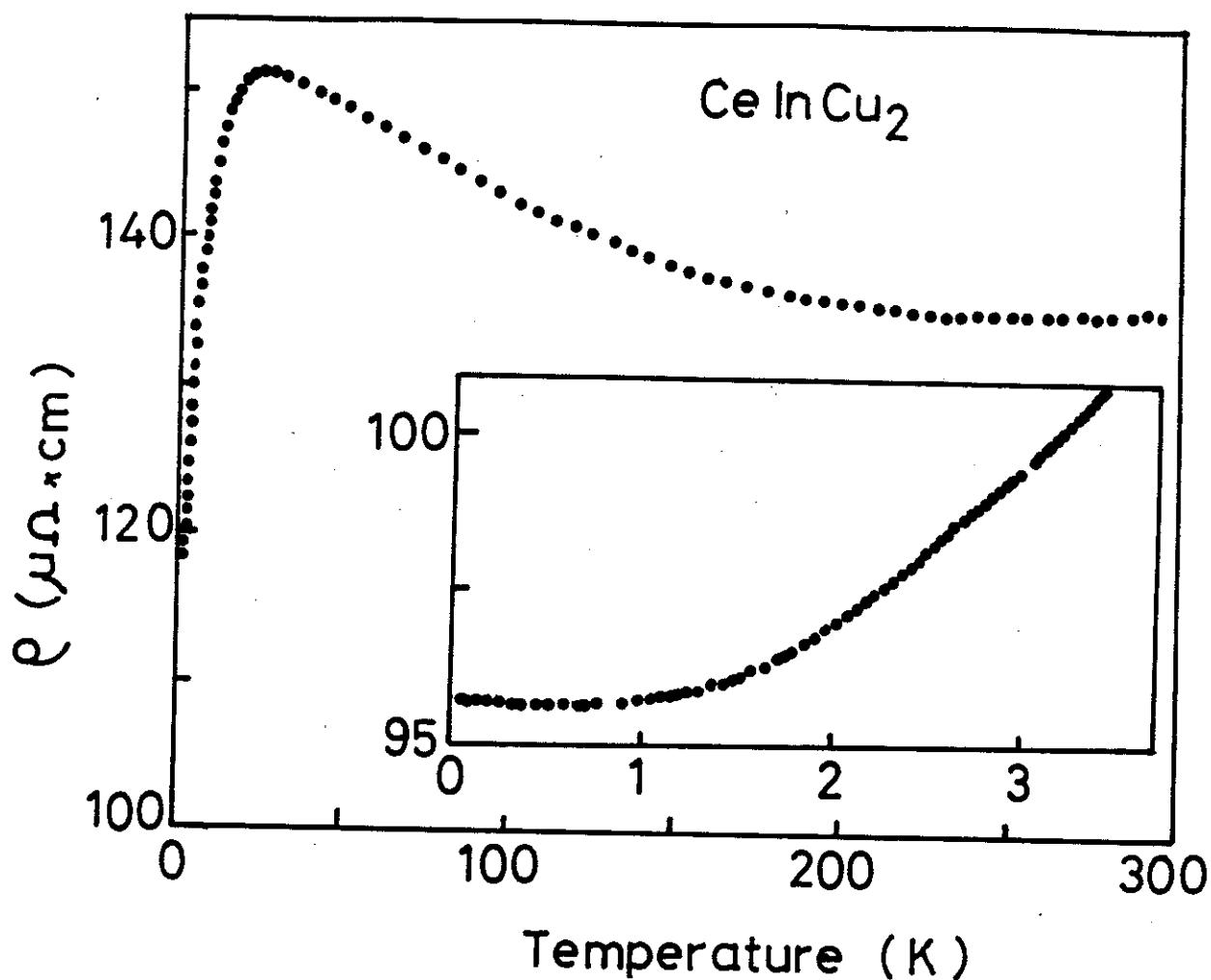


Figure III-3 : Résistivité totale mesurée dans CeInCu_2 entre 1,5 et 300 K. En encart est représentée la résistivité mesurée à très basse température jusqu'à 0,05 K, sur un deuxième échantillon plus homogène de CeInCu_2 ; la résiduelle est donc plus faible.

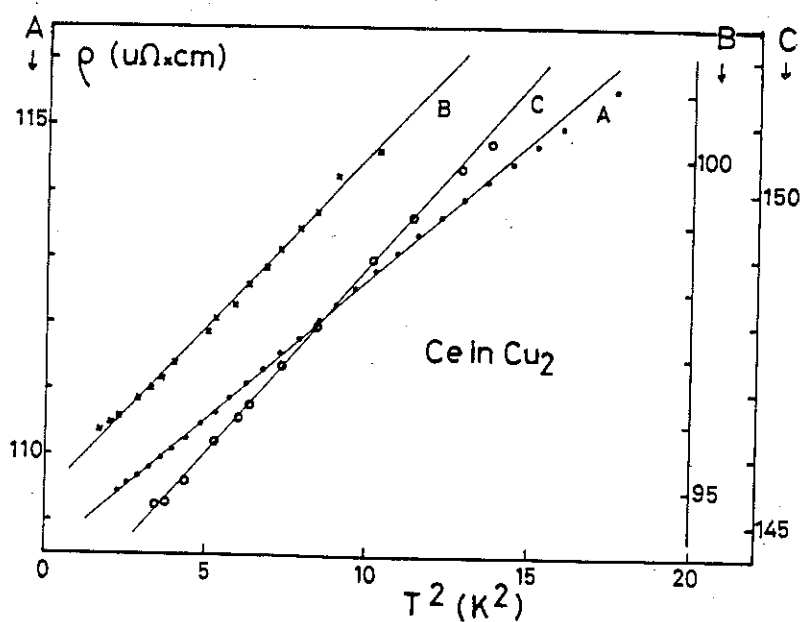


Figure III-4 : Variation en fonction de T^2 de la résistivité totale mesurée à basse température dans trois échantillons différents A, B et C (voir tableau III-1) de CeInCu_2 .

Comportement à basse température

Au-dessous de $T(\rho_{\max})$, la résistivité continue à décroître uniformément avec la température ; aucun changement brusque de la pente de variation, signature d'un ordre magnétique, n'est observé jusqu'à 1,5 K. Des mesures de résistivité à très basses températures jusqu'à 50 mK, dans un cryostat à dilution, ont été effectuées en collaboration avec P. Haen et F. Lapierre du C.R.T.B.T. La variation de celle-ci avec la température représentée sur la figure III-3 ne montre aucun effet d'ordre magnétique. Ceci est donc en bon accord avec la susceptibilité mesurée jusqu'à 0,56 K. Au-dessous de 0,5 K, la résistivité semble augmenter, du fait probablement d'impuretés résiduelles.

L'analogie de notre composé CeInCu_2 , avec ceux cités plus haut, par la variation de $\rho(T)$ d'une part et l'absence d'ordre magnétique ou de transition supraconductrice d'autre part, laisse prévoir comme dans ceux-ci, une variation quadratique de la résistivité à basse température, traduisant un régime de liquide de Fermi. Effectivement comme le montre la figure III-4, où est portée la variation de ρ en fonction de T^2 pour les différents échantillons mesurés, les points expérimentaux de chaque courbe suivent bien la droite $\rho_0 + AT^2$ entre 1,5 K et 3,5 K, avec des pentes A sensiblement égales (tableau III-1). Ces valeurs de A sont, par contre, beaucoup plus faibles que celles mesurées dans CeCu_6 et CeAl_3 , où la loi précédente n'est vérifiée qu'à des températures au-dessous de 0,1 K et 0,3 K respectivement. Dans notre cas, la remontée de la résistivité au-dessous de 0,5 K empêche de vérifier si la même loi en T^2 se poursuit à plus basse température.

La résistivité résiduelle $\rho_r(0)$, obtenue par extrapolation à $T = 0$ K, de l'ordre de 110 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (tableau III-1) pour l'échantillon A est réduite à 95 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'échantillon B ; ceci provient du fait que cet échantillon est plus homogène. Il est taillé dans le même lingot du tirage par Bridgmann d'où a été extrait le monocristal. Cependant, cette résiduelle reste très élevée dans CeInCu_2 comparée à celles observées dans CeCu_6 : $\rho_r(0) = 0,73 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [OTT 85] et dans CeAl_3 $\rho_r(0) = 0,77 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [AND 75] ; elle est par contre du même ordre de grandeur que celle mesurée dans UBe_{13} avant sa transition à l'état supraconducteur ($T_c = 0,9$ K) [WIL 87]. L'origine d'une telle valeur de $\rho_r(0)$ n'est pas encore expliquée.

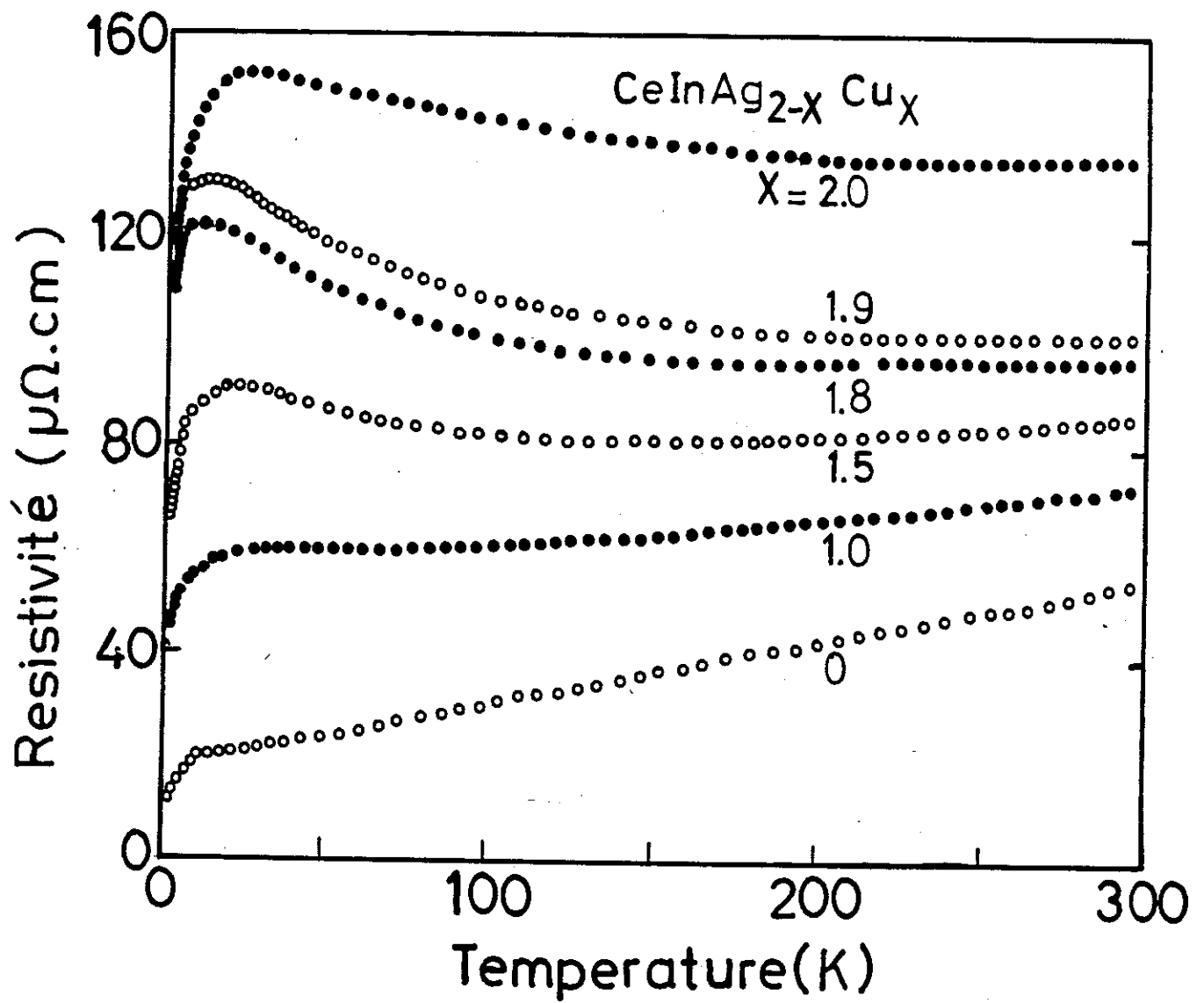


Figure III-5 : Résistivité totale mesurée entre 1,5 et 300 K dans quelques composés du système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

TABLEAU III-1 : Paramètres de la loi $\rho(T) = \rho_r(0) + AT^2$ de la résistivité de CeInCu_2 à pression nulle et à basse température sur différents échantillons.

Echantillon	$\rho_r(0)$ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	A ($\mu\Omega.\text{cm}/\text{K}^2$)	Références
A	108,5	0,42	Nos mesures (= monocristal)
B	95,0	0,52	Mesures au C.R.T.B.T. (= monocristal)
C	143,5	0,57	Mesures sous pression (polycristal)

d - Solutions solides : $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$

Les comportements des deux composés limites sont assez différents. Pour suivre l'évolution des propriétés entre ces deux composés, nous avons mesuré les résistivités dans les composés intermédiaires $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

Les courbes correspondantes pour quelques valeurs de x sont représentées sur la figure III-5. Elles montrent une augmentation régulière de la résistivité avec la concentration x en cuivre, due en grande partie à la résiduelle qui devient de plus en plus grande à cause du désordre cristallographique qu'entraîne la substitution. Cette résiduelle baisse finalement dans le composé stoechiométrique CeInCu_2 . Lorsque la température baisse à partir de l'ambiante, la résistivité décroît et il apparaît sur chaque courbe un minimum, signature typique de l'effet Kondo. La température à laquelle apparaît le minimum de résistivité augmente avec x ; elle passe de 60 K dans CeInAgCu à 260 K dans CeInCu_2 (tableau III-2). La résistivité magnétique des composés de cérium est obtenue par soustraction de la résistivité des composés analogues de lanthane (figure III-6). Cependant, compte tenu de la difficulté d'estimer la résiduelle, aucune correction de ce terme n'a été faite ; ce qui explique les valeurs négatives de $\rho_m(T)$ dans certains cas.

Au-dessus du maximum, les résistivités magnétiques $\rho_m(T)$ décroissent comme le logarithme de la température. A partir des courbes représentées sur la figure III-7, nous avons déduit la pente $\Delta\rho_m/\Delta\ln(T)$ (tableau III-2) ; sa variation en fonction de x est portée sur la figure III-8. Elle augmente avec la concentration en cuivre jusqu'à $x = 1,9$ puis reste constante jusqu'à CeInCu_2 .

Lorsqu'on abaisse la température, la résistivité magnétique dans chaque composé augmente, passe par un maximum et décroît ensuite rapidement à basse température. Sur toutes ces courbes, on observe dans ce domaine de basse température un changement brusque de la variation de la résistivité, correspondant à la température de Néel. Les températures d'ordre ainsi déduites (tableau III-2) sont en bon accord avec celles obtenues à partir des mesures de susceptibilité. Nous avons défini la résistivité de désordre de spin par $\rho_m(T) - \rho_m(0)$ qui est proportionnelle au terme $r^2 n(E_F) \mu^2$ [GEN 58], où r est la constante de couplage de la bande de conduction avec les électrons $4f$, $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi et μ est le moment du niveau fondamental. La variation de celle-ci dans la série est représentée sur la figure III-9. Elle se comporte pratiquement comme T_N . Au début de la série, elle augmente avec x à cause du terme d'hybridation $r n(E_F)$; ensuite la chute au-dessus de $x = 1,5$ est liée à la réduction rapide du moment magnétique dans l'état ordonné.

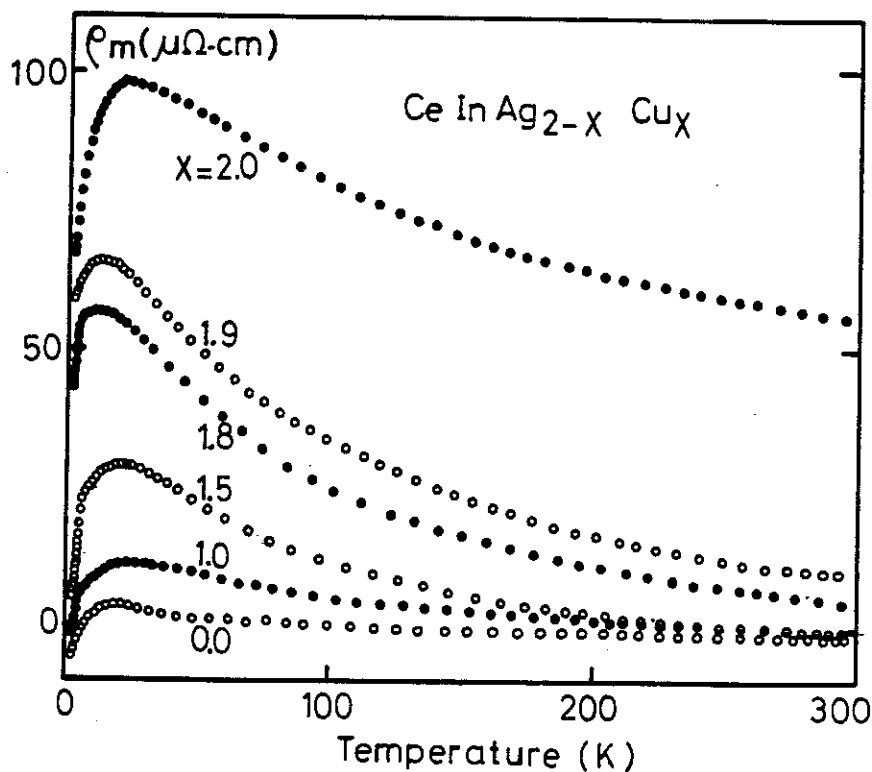


Figure III-6 : Résistivité magnétique obtenue dans quelques composés de cérium de la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

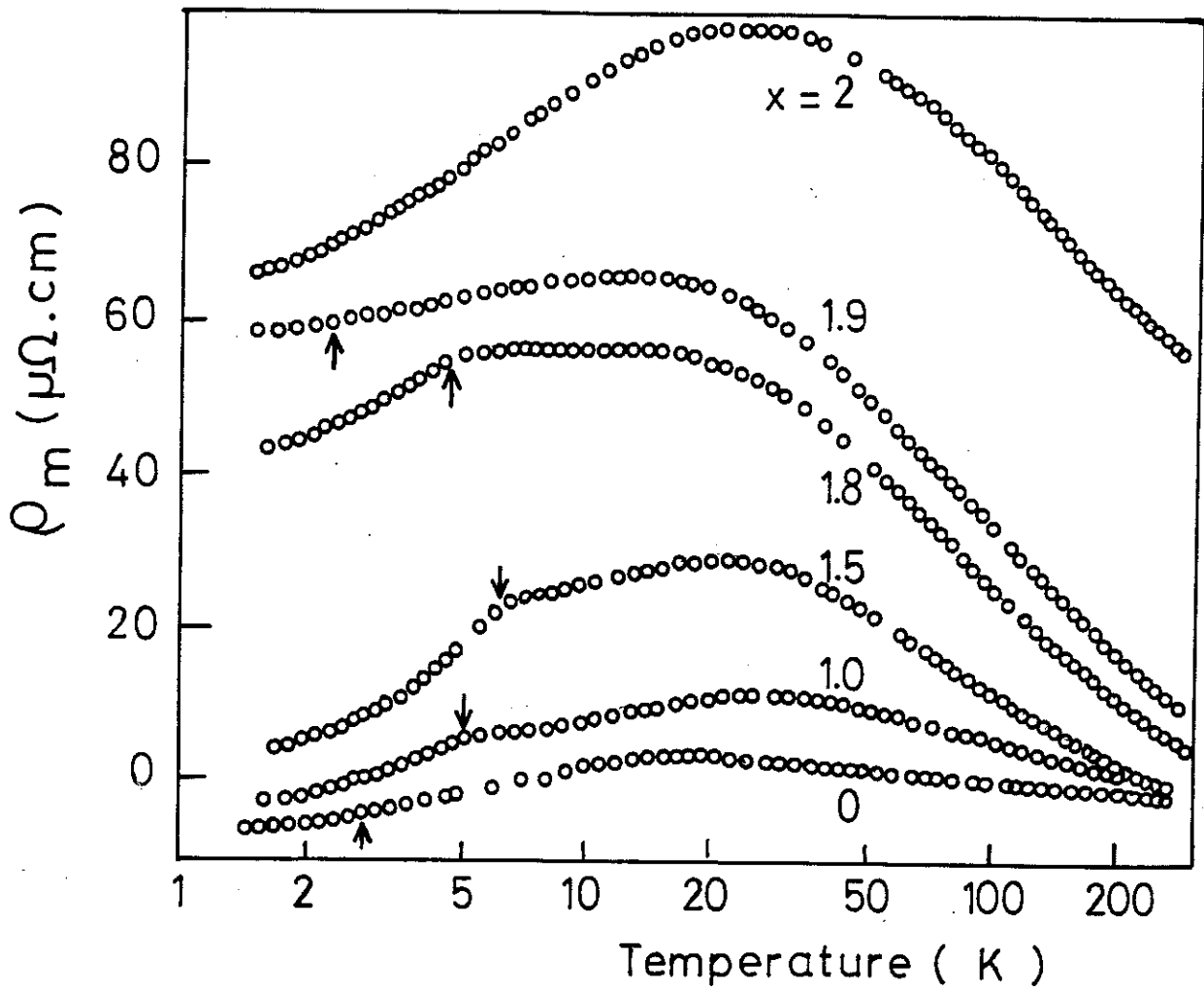


Figure III-7 : Variation en fonction du logarithme de la température de la résistivité magnétique dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Les petites flèches indiquent la température d'ordre de chaque composé.

TABLEAU III-2 : Propriétés des solutions solides $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ déduites des mesures de résistivité (* voir texte).

x	$T(\rho_{\min})$ (K)	$T(\rho_{\max})$ (K)	T_N (K)	$\rho_m(0)$ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	$\rho_m(T_N) - \rho(0)$ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	$\Delta\rho_m / \Delta \ln(T)$ ($\mu\Omega.\text{cm}$)
2,0	260	20	-	64,0		-52,7
1,95	255	15	~ 2,0	53,0	4,0	-54,6
1,9	250	13	~ 2,22	55,0	4,5	-53,2
1,8	240	12	~ 3,5	36,0	14,5	-48,8
1,7	195	17	~ 4,2	8,0	15,5	-40,6
1,5	150	22	~ 5,7	0*	20,3	-31,7
1,0	60	26	~ 4,4	< 0*	9,6	-13,0
0	-	14	~ 2,9	< 0*	5,0	- 4,2

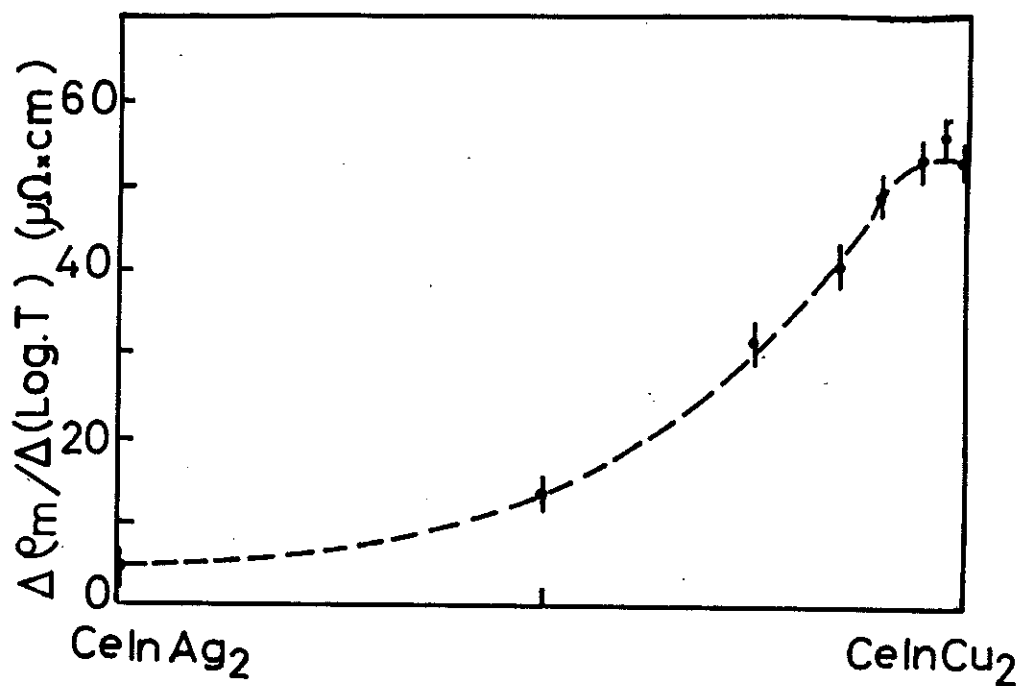


Figure III-8 : Evolution de la pente logarithmique de la résistivité magnétique ($\Delta \rho_m / \Delta \log T$) en fonction de la concentration x en cuivre dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

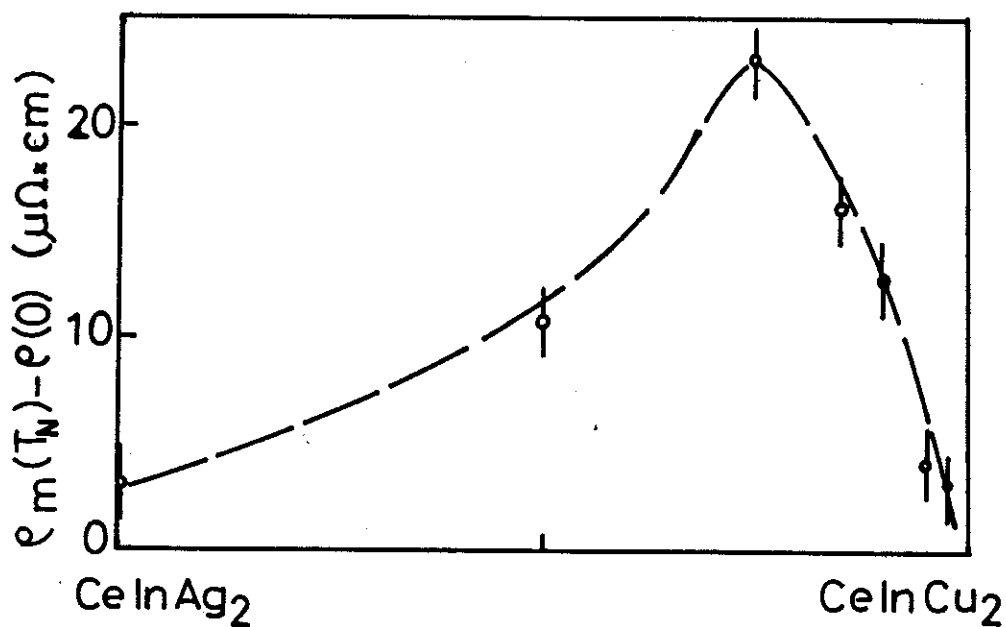
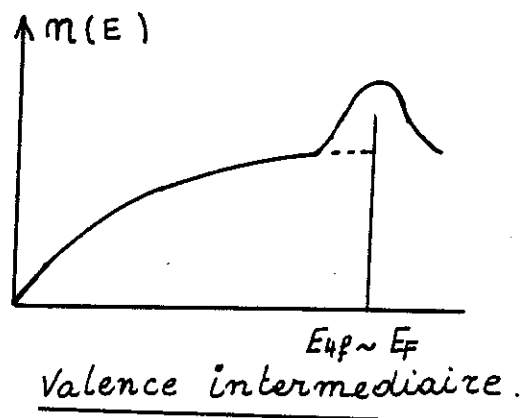
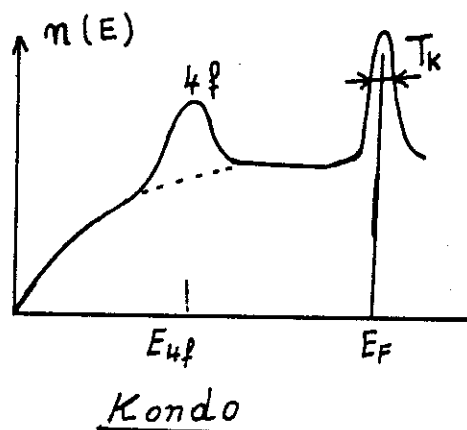


Figure III-9 : Comportement en fonction de la concentration en cuivre dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, de la résistivité magnétique définie par $\rho_m(T_N) - \rho(0)$.

III - INTERPRETATION - VARIATION DE L'HYBRIDATION DANS LA SERIE

III-1 - Comportement à haute température

La pente $\Delta\rho_m/\Delta \ln(T)$ de la résistivité magnétique d'un composé Kondo est proportionnelle au terme d'hybridation $\Gamma^3 n(E_F)$, selon Cornut et Coqblin (Eq. III-3). Nous interprétons l'augmentation de la pente comme un renforcement de l'hybridation par effet de pression chimique. Le remplacement de l'argent par le cuivre, de rayon ionique plus faible, comprime le réseau et conduit alors au déplacement du niveau 4f vers le niveau de Fermi E_F ; le couplage Γ entre les électrons 4f et la bande de conduction est alors plus fort. Lorsque la concentration en cuivre est plus importante, les deux niveaux sont encore plus proches, et la densité d'états au niveau de Fermi devient plus grande ; ce qui explique l'augmentation rapide de la pente ($\Gamma^3 n(E_F)$) (figure III-8). La valeur constante de celle-ci au voisinage de CeInCu_2 peut traduire le fait que le renforcement du couplage Γ est compensé par un aplatissement de la résonance au niveau de Fermi. Le régime de fluctuation de valence prévu théoriquement sous l'effet de fortes pressions commence à être atteint dans CeInCu_2 .



En faveur également de cette hypothèse, la disparition du magnétisme dans ce composé ainsi que son volume, légèrement plus faible qu'attendu pour un cérium trivalent.

III-2 - Maximum de résistivité

Sur la figure III-10, nous avons représenté la variation de $T(\rho_{\max})$ (température où la résistivité est maximale) avec la concentration x en cuivre. Celle-ci, 14 K dans CeInAg_2 , augmente d'abord avec x , passe par un maximum vers $x = 1$, décroît ensuite pour atteindre des valeurs minimales vers $x = 1,8$ et augmente enfin rapidement jusqu'à 20 K pour $x = 2$. Ce comportement complexe tranche avec l'évolution régulière de l'amplitude de la résistivité magnétique, et montre que plusieurs facteurs sont en jeu pour fixer le maximum de résistivité.

- a - pour des impuretés indépendantes, le champ cristallin conduit (Cornut-Coqblin) à un maximum de résistivité pour $T \sim \Delta_c/2$ à $\Delta_c/3$, la réduction de la dégénérescence à basse température entraînant une réduction du nombre de canaux de diffusion. Si l'augmentation du champ cristallin est régulière de CeInAg_2 ($\Delta_c = -18$ K) à CeInCu_2 ($\Delta_c = 98$ K), ce mécanisme devrait induire une augmentation régulière de $T(\rho_{\max})$.
- b - dans un réseau Kondo parfaitement périodique, le maximum correspond à un point de changement de régime entre le régime d'impureté Kondo à haute température où chaque site évolue indépendamment et le régime de réseau Kondo à basse température où la périodicité des électrons 4f conduit à la cohérence entre les différents sites.

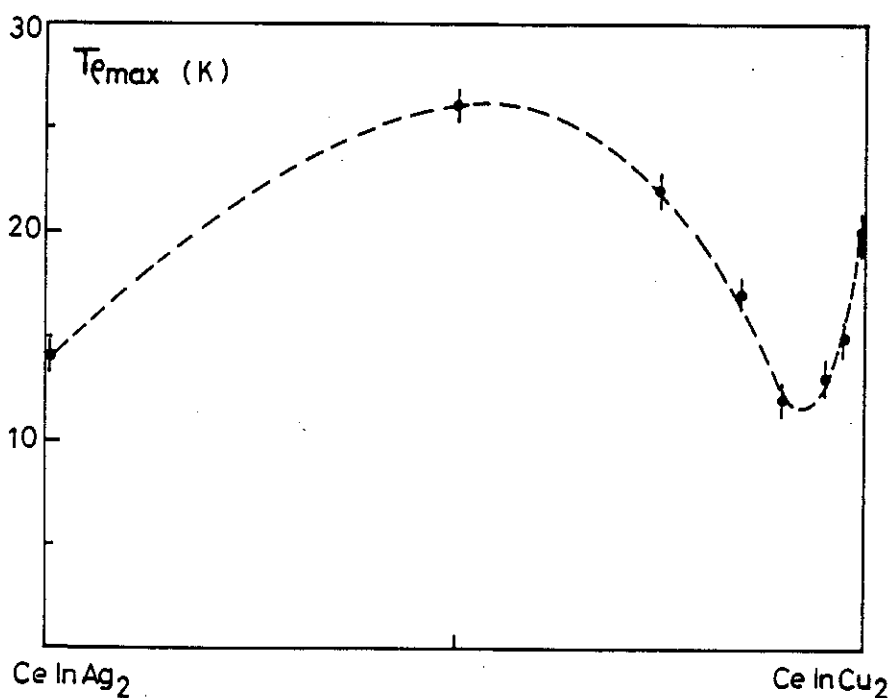


Figure III-10 : Comportement de la température où la résistivité magnétique est maximale $T_{\rho_{\max}}$, en fonction de la teneur en cuivre.

Lavagna et al [LAV 82] prévoient que $T(\rho_{\max})$ doit être proportionnelle à T_K , pour un nombre donné ($n \neq 1$) d'électrons de conduction. Une interprétation quelque peu différente [SCH 86] prévoit une évolution à basse température vers un état "verre de spin Kondo", sous l'influence des interactions indirectes R.K.K.Y. entre sites. Cette interprétation est étayée par les études expérimentales sur les composés substitués $(La, Ce)B_6$ où l'on réduit progressivement les interactions [SAT 85].

- c - Le rôle du désordre cristallographique peut être illustré par la substitution d'un peu d'Ag dans $CeInCu_2$: la résistivité résiduelle dans ce composé devient plus grande, entraînant un abaissement de la résistivité maximale $T(\rho_{\max})$.

En résumé, la forme de la courbe de résistivité dépend du champ cristallin, de l'hybridation, des interactions intersites, de la cohérence et/ou du désordre de substitution. La variation du maximum de résistivité est donc, pour des solutions substituées, un résultat très composite et difficile à interpréter.

III-3 - Variation de l'hybridation

Pour une étude plus quantitative nous avons tenté de reproduire les courbes de résistivité expérimentales à l'aide du modèle de Cornut et Coqblin [COR 72]. L'expression de la résistivité correspondante est donnée par l'équation (III-3). Soulignons de nouveau que ce modèle est un modèle à une impureté Kondo. En tout état de cause, il ne pourra que décrire la zone de température bien supérieure à la température de Kondo T_K (soit $T \gg 6$ K pour $CeInCu_2$). Nous avons alors réalisé un ajustement sur la partie haute température de la courbe de résistivité (à partir du maximum) de $CeInCu_2$. Quatre paramètres sont à ajuster Δ_c , $A\Gamma^2$, $A\Gamma^3 n(E_F)$ et D_c (énergie de coupure). La pente $\Delta\rho_m / \Delta \ln(T)$ permet de fixer $A\Gamma^3 n(E_F)$, la température $T(\rho_{\max})$ doit, dans ce modèle être de l'ordre de $\Delta_c/2$ ou $\Delta_c/3$, mais les deux paramètres $A\Gamma^2$ et D_c sont interdépendants.

Le meilleur accord est obtenu pour le doublet r_7 fondamental (figure III-11) lorsque le paramètre d'hybridation $\Gamma n(E_F)$ est égal à -0,12, $A\Gamma^2 = 15 \mu\Omega.cm$ et une énergie de coupure D_c de 350 K. Ces valeurs semblent correctes puisque la température de Kondo du doublet déduite de l'expression $T_K = D \exp \left[\frac{-1}{N\Gamma n(E_F)} \right]$ (en assimilant l'énergie de coupure D_c à la largeur de la bande D) vaut 5,4 K, en bon accord avec celles obtenues précédemment.

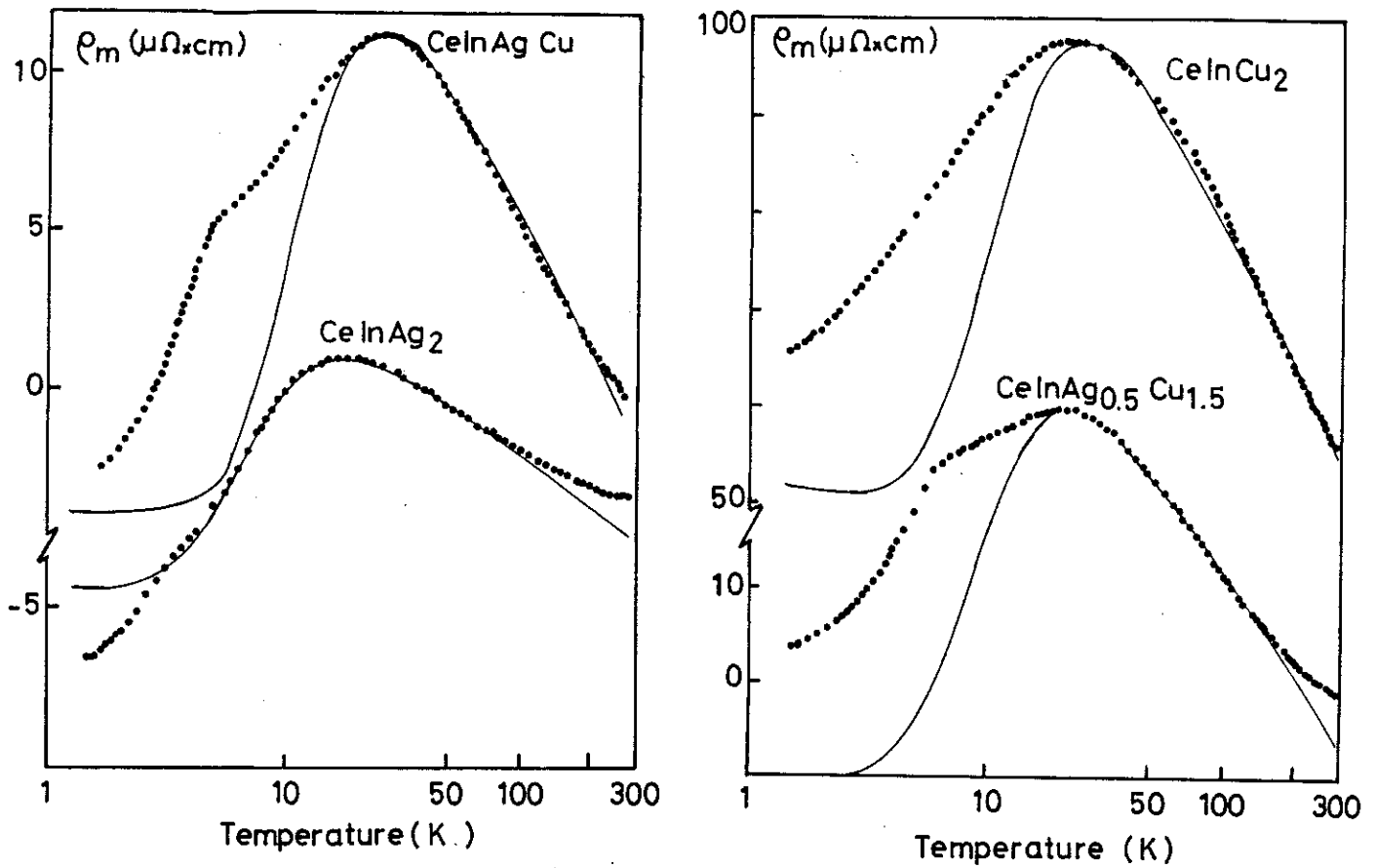


Figure III-11 : Ajustement théorique de la résistivité magnétique de quelques composés du système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ pour $x = 0, 1, 1,5$ et 2 . Les courbes en trait continu représentent les résistivités calculées dans le modèle de Cornut-Coqblin, pour le niveau fondamental Γ_7 et les paramètres respectifs du tableau III-3.

TABEAU III-3 : Paramètres du "fit" des résistivités magnétiques dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

	$\Gamma n(E_F)$	$A\Gamma^2$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Δ_c (K)	T_K (K)
CeInCu_2	- 0,120	15,0	21,0	5,40
$\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$	- 0,110	12,5	17,4	3,70
CeInAgCu	- 0,085	6,5	21,0	0,97
CeInAg_2	- 0,060	3,4	13,0	0,08

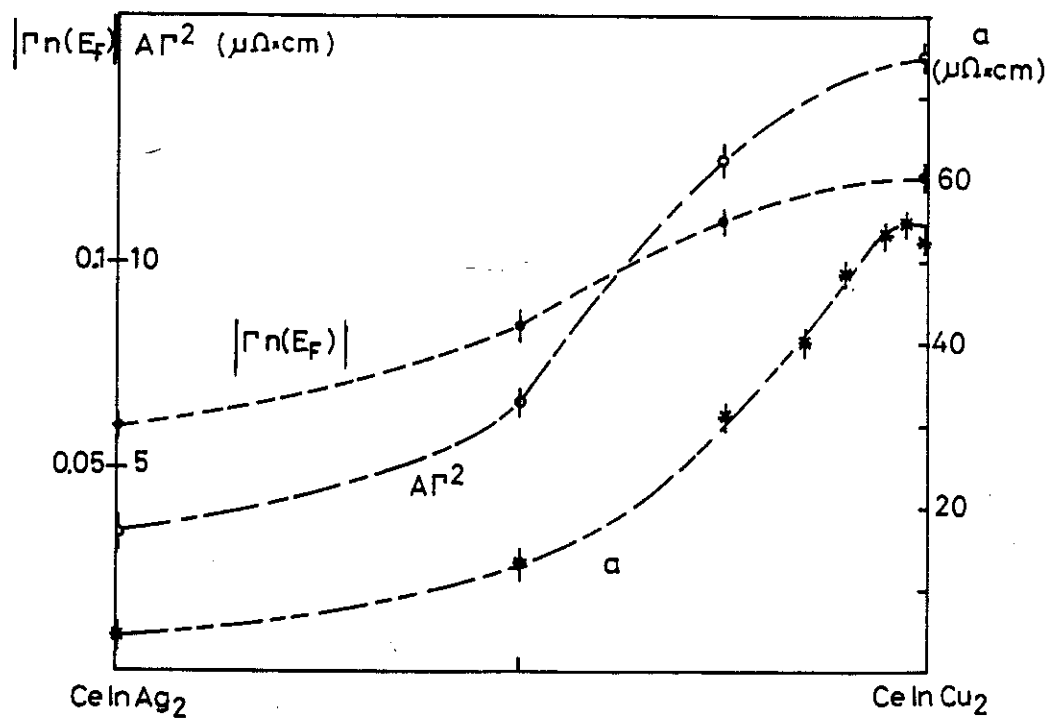


Figure III-12 : Comparaison de l'évolution en fonction de la concentration x du paramètre d'hybridation $\Gamma n(E_F)$ et de $A\Gamma^2$ déduits de l'ajustement théorique de la résistivité à l'aide du modèle de Cornut-Coqblin, avec celle de la pente logarithmique $a = \Delta\rho_m / \Delta\log(T)$ expérimentale.

Cependant, la valeur du champ cristallin a dû être modifiée pour permettre la description du maximum et la portion basse température ne peut pas être reproduite du fait du modèle à une impureté et de la valeur élevée de la résistivité résiduelle. Ce "fit" semble montrer (voir paragraphe III-2 précédent) que le maximum de résistivité n'a pas une relation simple avec le "splitting" du champ cristallin. Ce même calcul a été étendu aux autres composés de la série. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure III-11, et les paramètres correspondants sont donnés dans le tableau III-3.

Les faibles valeurs de T_K dans CeInAg_2 et CeInAgCu sont dues certainement à des largeurs de bande plus grandes que l'énergie de coupure D_c (350 K) estimée ici, et plus grandes en tous cas que la bande très étroite correspondant aux fermions lourds dans CeInCu_2 . La variation des paramètres $\Gamma_n(E_F)$ et $A\Gamma^2$ avec x , représentée sur la figure III-12, sont très similaires à la variation de la pente logarithmique ($\propto A\Gamma^3 n(E_F)$) de la résistivité magnétique dans la série ; ce qui confirme notre interprétation précédente de la décroissance de la résistivité à haute température.

En conclusion, nous avons donc confirmé par une étude plus quantitative les résultats des mesures magnétiques ; à savoir le renforcement de l'hybridation entre les électrons 4f et ceux de la bande de conduction sous l'effet de la pression chimique. Cette étude a montré également que le composé CeInCu_2 présente encore une fois un comportement particulier - la pente logarithmique constante au voisinage de celui-ci - qui peut indiquer un début de régime de fluctuation de valence.

CHAPITRE IV

RELAXATION ET LARGEUR DE RAIE QUASIELASTIQUE DANS CeInCu_2

Un système excité tend à se mettre en équilibre thermique avec le milieu environnant. La relaxation, ou dissipation de l'énergie dans un système magnétique se fait suivant plusieurs processus, spin-réseau, spin-spin ou (et) spin-électrons de conduction. Dans notre cas où le système est métallique la relaxation est due essentiellement au couplage entre les spins des électrons localisés et ceux des électrons de conduction. Parmi les techniques qui permettent une telle étude, la résonance paramagnétique électronique R.P.E. et la résonance nucléaire donnent par la mesure de la largeur de raie, une valeur du temps de relaxation. Cependant dans les systèmes à valence instable, le temps de relaxation est trop bref pour permettre une mesure par ces méthodes. Pour ces systèmes, la méthode la plus adaptée est la spectroscopie neutronique. Sur le spectre de diffusion de neutrons, la relaxation des excitations magnétiques se traduit par l'élargissement de la raie quasi-élastique pour les transitions à l'intérieur du fondamental, et de celle des raies inélastiques pour les transitions vers les niveaux excités.

I - MESURES DE DIFFUSION

Ces mesures de diffusion quasiélastique de neutrons ont été effectuées sur CeInCu_2 à l'aide du spectromètre à temps de Vol IN6 de l'I.L.L. Pour l'énergie incidente de 2,5 meV utilisée, la résolution de l'appareil est de 0,17 meV. Les données en temps de vol sont, comme nous l'avons vu précédemment, séparées du bruit de fond puis converties en énergie. Les résultats définitifs sont représentés sur la figure (IV-1), où sont reportés les différents spectres obtenus à différentes températures pour un angle de diffusion moyen de $18,8^\circ$.

La fonction de diffusion $S(q, \omega)$ s'exprime dans le domaine paramagnétique, pour un composé polycristallin isotrope et en présence du champ cristallin, par [HOL 82] :

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right]^2 f^2(q) \frac{\frac{\hbar\omega}{(-\frac{\hbar\omega}{KT})}}{1-e} \left[\sum_m \chi_C^m F_{mm}(q, \omega) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \chi_{VV}^{nm} (1-e^{-\beta\Delta_{nm}}) F_{nm}(q, \omega-\Delta) \right] \quad (IV-1-a)$$

χ_C^m et χ_{VV}^{nm} sont les susceptibilités de Curie et de Van Vleck respectivement. Ici nous mesurons la seule raie quasiélastique. La fonction de réponse spectrale $F_{mm}(q, \omega)$ des excitations quasiélastiques ($\Delta = 0$), dans ce calcul, est assimilée à une Lorentzienne de largeur γ :

$$F(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (IV-1-b)$$

Les courbes en trait continu représentent l'ajustement théorique. Notons les grandes largeurs de raie sur les spectres à partir de 150 K, par rapport à la fenêtre du spectromètre, ce qui conduit à des erreurs assez importantes dans l'estimation de leurs valeurs. A basse température où la raie est nettement moins large, nous estimons l'erreur sur γ_{qe} à environ $\pm 0,1$ meV.

II - ANALYSE DES RESULTATS

Le comportement en fonction de la température de la largeur γ des raies quasi-élastique et inélastique, pour un ion de terre rare soumis à un champ cristallin, a été étudié par Becker et al [BEC 77], en utilisant un Hamiltonien classique d'échange s-f, $\mathcal{H} = - (g-1) \vec{I} \cdot \vec{J}$. Appliqué au cas du cérium dans une symétrie cubique, ce modèle donne à basse température ($T < \Delta_C$), pour la raie quasi-élastique, une variation linéaire avec la température du type Korringa :

$$\gamma_{qe} = 4\pi [n(E_F) \Gamma_{ech} (g-1)]^2 g_\alpha^2 T \quad (IV-2-a)$$

Pour la raie inélastique centrée à $\hbar\omega = \Delta$, l'expression est :

$$\gamma_{in} = 4\pi [n(E_F) \Gamma_{ech} (g-1)]^2 \left[\frac{35}{9} T + \frac{15}{9} \Delta \frac{1 + 2e^{(-\Delta/T)}}{1 + e^{(-\Delta/T)}} \right] \quad (IV-2-b)$$

$n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et Γ_{ech} est la constante de couplage entre le moment magnétique $4f$ et le spin des électrons de conduction ; g est le facteur de Landé. Le facteur spectroscopique g_α est relatif au niveau fondamental du champ cristallin ; il vaut 5/3 et 4,21 pour Γ_7 et Γ_8 respectivement.

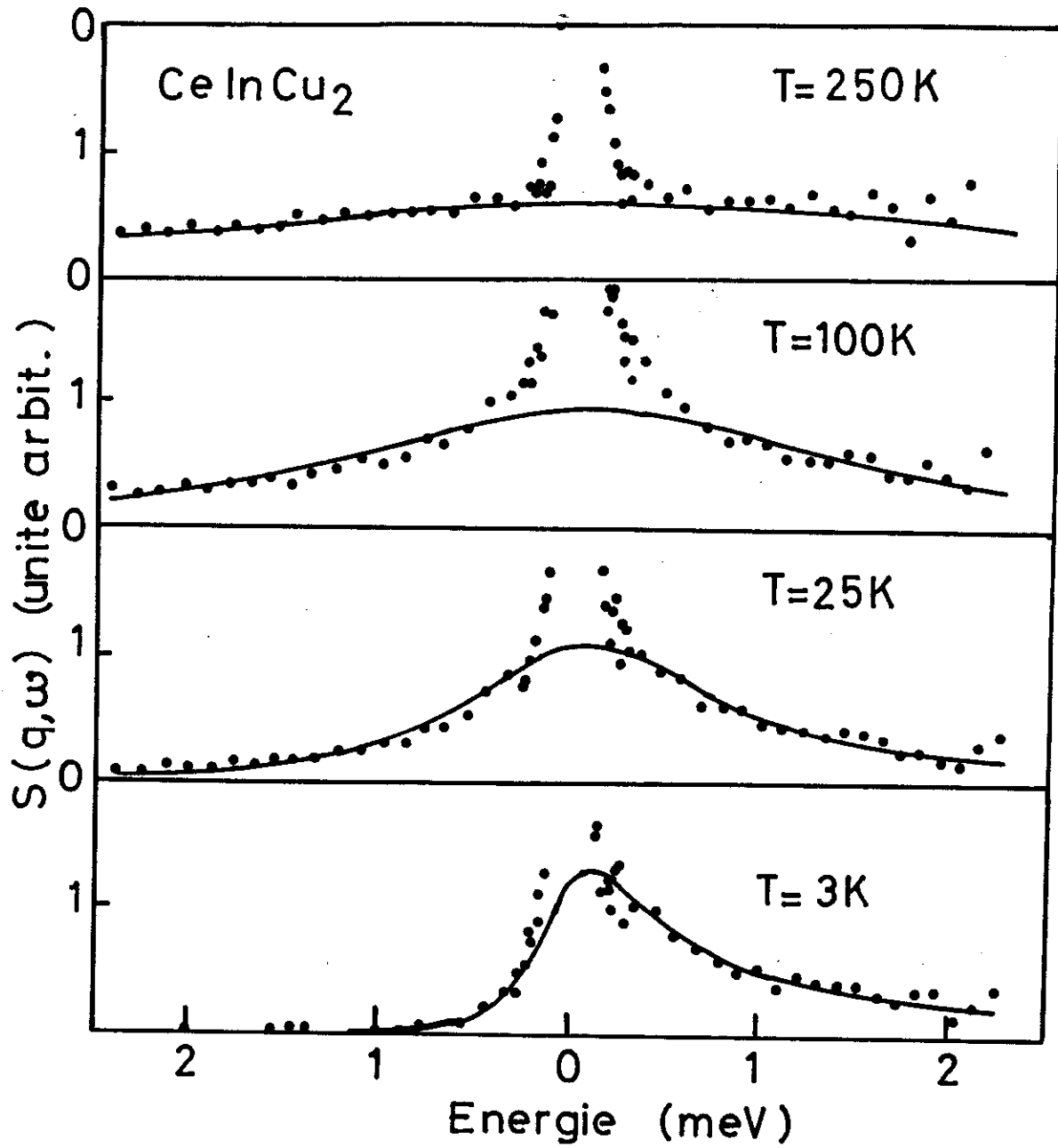


Figure IV-1 : Evolution en fonction de la température de la fonction de diffusion $S(q, \omega)$ pour CeInCu_2 à 18° . Les courbes en trait continu représentent $S(q, \omega)$ calculée en assimilant la fonction spectrale à une lorentzienne de largeur γ centrée à 0 meV.

A des températures bien supérieures à l'écart entre les niveaux du champ cristallin - en fait, aux températures pour lesquelles les largeurs de raies sont supérieures à Δ_c - ce modèle prévoit une seule raie quasiélastique dont l'élargissement avec la température est également une loi de Korringa :

$$\gamma_{qe} = 4 \pi [n(E_F) \Gamma_{ech} (g-1)]^2 T \quad (IV-3)$$

Le champ cristallin que nous avons obtenu dans $CeInCu_2$, est de l'ordre de 98 K avec comme fondamental le doublet Γ_7 (voir chaleur spécifique). Pour satisfaire la condition de basse température ($T \ll \Delta_c$), qu'impose ce modèle, nous ne tiendrons compte que des points expérimentaux au dessous de 50 K. Sur la figure (IV-2), ceux-ci sont bien décrits par une loi de Korringa, comme le prévoit le modèle théorique. Nous déduisons à partir de la pente de cette droite et de l'expression IV-2-a, un coefficient d'hybridation $|\Gamma_{ech} n(E_F)|$ de l'ordre de 0,50. Cette valeur est anormalement grande par rapport à celles obtenues dans des systèmes analogues, tels que $CeCu_2Si_2$ ($\approx 0,037$) et CeB_6 ($\approx 0,028$) [MAE 85] ; de plus ce coefficient est 4 fois plus grand que celui déduit de la pente logarithmique de la résistivité.

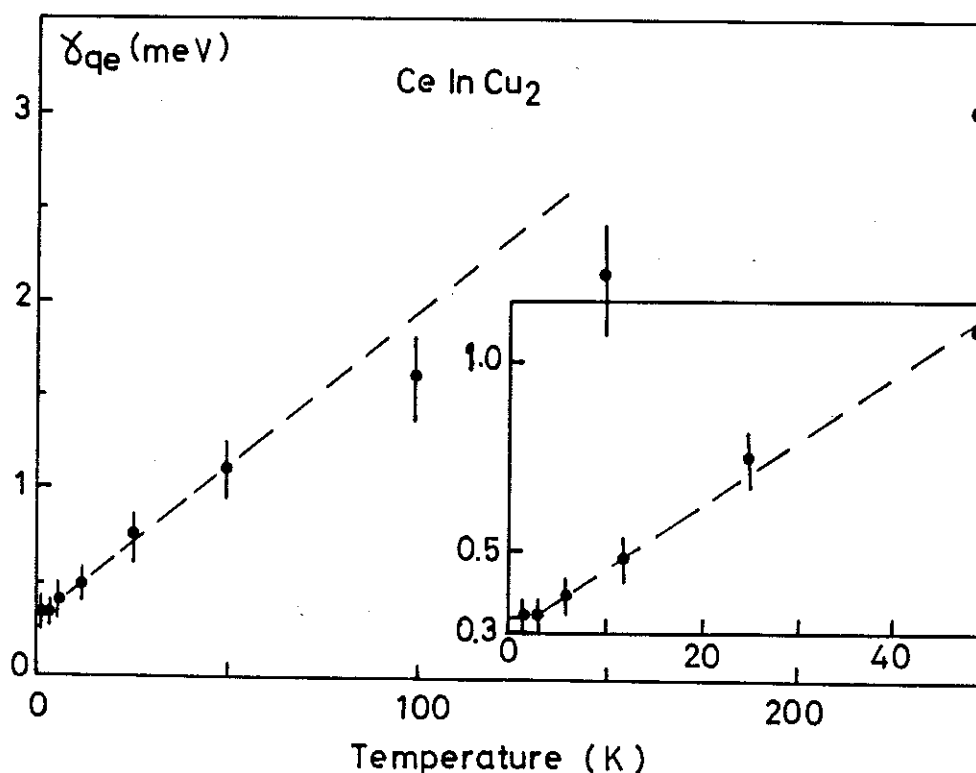


Figure IV-2 : Variation de la largeur de raie quasiélastique γ_{qe} dans $CeInCu_2$ en fonction de la température. La droite en trait discontinu a la même pente que celle de la partie basse température (en encart).

Ce résultat n'est en fait pas surprenant, car dans ce modèle, Becker et al [BEC 77] utilisent un Hamiltonien d'échange classique valable seulement pour les terres rares normales. Pour les composés de cérium, où les interactions du type Kondo sont importantes, Lopes et al [LOP 86] ont calculé récemment les largeurs de raies en fonction de la température. Dans ce modèle l'intégrale d'échange est décrite par l'Hamiltonien de Coqblin-Schrieffer [COQ 69]. En tenant compte du champ cristallin dans une symétrie cubique, ce calcul conduit également à une loi de Korringa pour l'élargissement de la raie quasi-élastique. L'expression de celle-ci pour des températures suffisamment inférieures à l'écart entre les niveaux du champ cristallin s'écrit :

$$\text{ - pour le } \Gamma_7 \text{ fondamental : } \gamma_{qe} = 4 \pi [\Gamma_{77} n(E_F)]^2 T \quad (\text{IV-4-a})$$

$$\text{ - pour le } \Gamma_8 \text{ fondamental : } \gamma_{qe} = 8 \pi [\Gamma_{88} n(E_F)]^2 T \quad (\text{IV-4-b})$$

L'approximation que toutes les intégrales d'échange de Coqblin-Schrieffer

$\Gamma_{ii'} = - \frac{|V_{kf}|^2}{2} \left(\frac{1}{E_i} + \frac{1}{E_{i'}} \right)$ sont égales, est justifiée dans notre cas, puisque l'écart entre les niveaux du champ cristallin ($E_i - E_{i'} = \Delta = 8,4 \text{ meV}$) est très faible devant l'écart ($E_i = E_F - E_{4f}$), entre ces niveaux et celui de Fermi, qui est de l'ordre de 2 eV pour le cérium γ [PAR 82].

En se plaçant dans les conditions de basses températures comme précédemment nous déduisons de l'expression $\gamma_{qe}(\Gamma_7) = 4 \pi [\Gamma n(E_F)]^2 T$, une valeur de 0,118 pour le coefficient d'hybridation $|\Gamma n(E_F)|$, qui est en parfait accord avec celle que donne la résistivité (0,12).

A très basse température, au dessous de 3 K, la largeur de la raie quasi-élastique devient constante et tend vers une valeur finie de 0,35 meV (fig IV-2). Ce comportement est également présent dans CeCu_6 , CeAl_3 et CeCu_2Si_2 [WAL 86], [MUR 80], [HOR 81]. Dans ces composés typiques des systèmes Kondo non magnétiques, cette largeur résiduelle γ_0 est attribuée aux fluctuations Kondo qui existent même à température nulle. Elle est reliée directement à la température de Kondo. D'après certains auteurs [WAL 86], $KT_K = \frac{\pi}{2N} \gamma_0$, ce qui donne pour le cas de CeInCu_2 une valeur de $T_K = 3,2 \text{ K}$, en accord avec celles obtenues précédemment ($\approx 6 \text{ K}$). Notons que CeInCu_2 reste non magnétique jusqu'à 0,05 K, ce qui laisse prévoir une contribution négligeable de la relaxation spin-spin à cette largeur résiduelle.

A plus haute température, $T \gg \Delta_c$, les transitions à l'intérieur du niveau excité supérieur, contribuent à l'élargissement de la raie quasiélastique. Le modèle de Lopes et Coqblin prévoit également une variation avec la température, du type Korringa :

$$\gamma_{qe}(\Gamma_7) = 4 \pi [n(E_F)]^2 (|\Gamma_{77}|^2 + 2 |\Gamma_{88}|^2) T \quad (IV-5)$$

qui devient dans l'approximation précédente ($\Gamma_{77} = \Gamma_{88} = \Gamma_{78} = \Gamma$)

$$\gamma_{qe} = 12 \pi [n(E_F) \Gamma]^2 T \quad (IV-6)$$

Cette zone de température n'est malheureusement pas exploitable dans notre cas, car nous ne disposons que de deux points à 150 et 250 K, qui en plus sont affectés de barres d'erreurs assez importantes à cause de la largeur qui devient énorme (fig. IV-1). Toutefois, il semble que la pente de γ_{qe} baisse à haute température au lieu d'augmenter comme prévu dans ce modèle. En effet à ces températures, les largeurs de raies γ_{qe} et γ_{in} deviennent non négligeables par rapport à Δ_c , c'est à dire qu'il y a recouvrement entre les spectres quasiélastiques et les raies inélastiques. Becker et al [BEC 77] ont étudié ce cas et ont montré que les raies inélastiques finissent par se fondre dans le spectre quasiélastique à haute température. Un tel processus commence à se manifester dans $CeInCu_2$ vers 100 K (voir spectres sur la figure II-3 du chapitre II).

Certains systèmes expérimentaux du type fermions lourds présentent une variation non linéaire de la largeur de raie quasiélastique. Par exemple des lois en $\sqrt{T}$ ont été décrites pour $CeAl_3$ [MUR 80], $CeCu_6$ [WAL 86] et $CeCu_2Si_2$ [MAE 85] (fig. IV-3). Nous ne connaissons actuellement aucun support théorique justifiant une loi en $\sqrt{T}$ dans les fermions lourds. Toutefois Maekawa et al. [MAE 85] en reprenant la théorie de Becker et al. en présence du champ cristallin, ont montré que la chute de la pente de Korringa observée dans $CeCu_6$ et $CeCu_2Si_2$ s'expliquait simplement par la présence de niveaux excités à basse énergie.

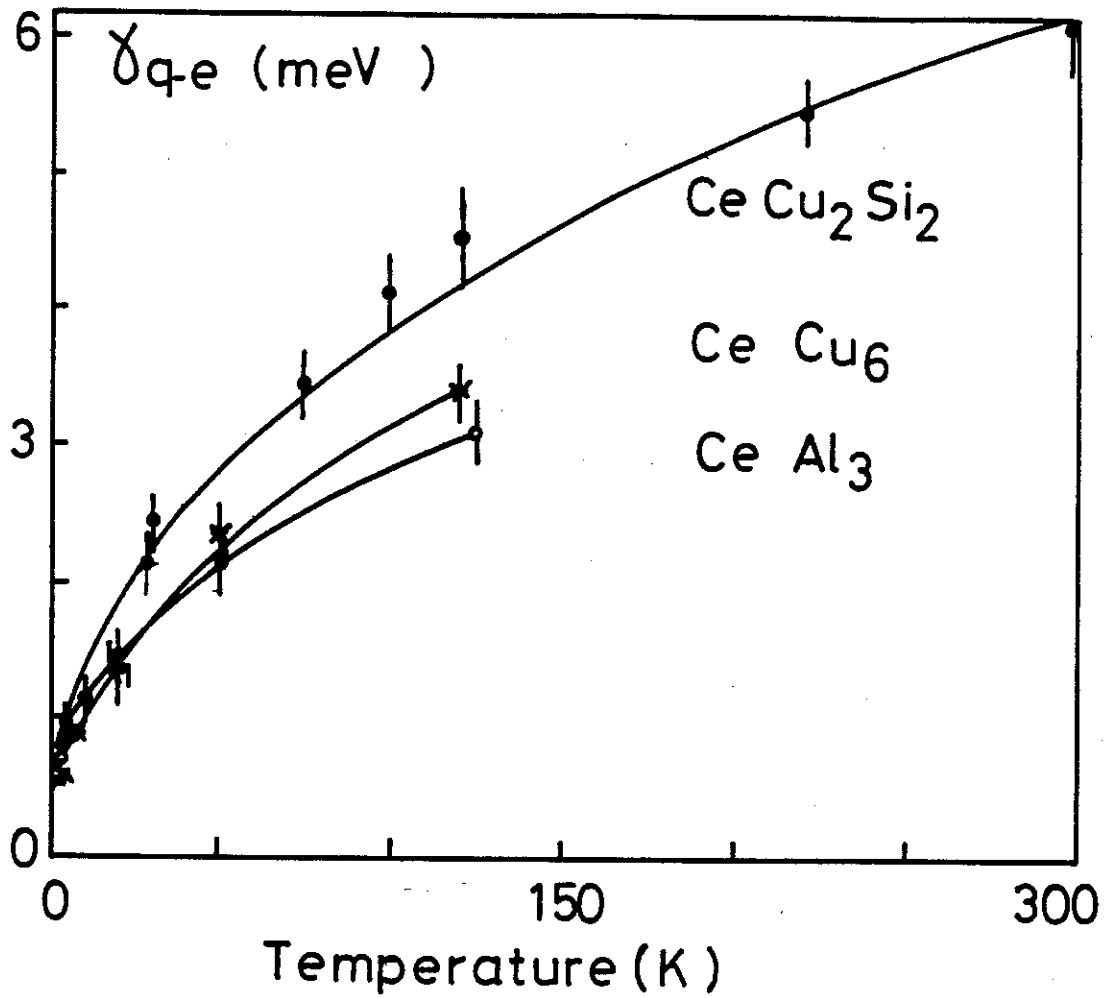


Figure IV-3 : Evolution en fonction de la température de la largeur de raie quasi-élastique dans CeCu_2Si_2 [HOR 81], CeCu_6 [WAL 86] et CeAl_3 [MUR 80]. L'ajustement théorique par une loi en $T^{1/2}$ est représenté en trait continu.

CH A P I T R E V

CHALEUR SPECIFIQUE DES COMPOSES CeInCu_2 et CeInAg_2

L'observation de contributions électroniques gigantesques à la chaleur spécifique dans certains composés de cérium (CeAl_3 , CeCu_6 , CeCu_2Si_2) et d'uranium (UPt_3 , UBe_{13} , ...) montre l'existence à basse température d'une densité d'états très élevée associée à des masses effectives également très élevées, ce qui justifie le terme de "fermions lourds" appliqué à ces systèmes. L'ordre de grandeur de la chaleur spécifique électronique peut atteindre 100 à 1000 fois les valeurs rencontrées dans les métaux simples.

Dans un composé métallique magnétique, la chaleur spécifique mesurée à pression constante comporte plusieurs contributions :

$$C_p = C_{\text{él}} + C_{\text{ph}} + C_{\text{c.c}} + C_M \quad (\text{V-1})$$

$C_{\text{él}}$ est la chaleur spécifique électronique qui mesure la contribution des électrons de conduction. Elle est fonction linéaire de la température : $C_{\text{él}} = \gamma T$, où le coefficient γ a pour expression : $\gamma = \frac{2\pi}{3} k_B^2 N n(E_F)$.

C_{ph} est la chaleur spécifique due aux phonons. A basse température, elle a pour expression dans l'approximation de Debye :

$$C_{\text{ph}} = \beta T^3 = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

où θ_D est la température de Debye, et N le nombre d'atomes dans l'échantillon mesuré. Cette contribution du réseau est dominante à haute température.

C_{cc} est le terme de champ cristallin qui provient du peuplement des niveaux de celui-ci. Son expression pour un ion 4f est :

$$C_{cc} = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[\sum_i E_i^2 P_i - \left(\sum_i E_i P_i \right)^2 \right] \quad (V-3)$$

P_i étant la population du niveau i d'énergie E_i .

Cette contribution est à l'origine de l'anomalie "Schottky" qui apparaît sur la chaleur spécifique magnétique obtenue après soustraction de la contribution des phonons. La position de cette anomalie permet généralement d'avoir une estimation de l'écart entre les niveaux du champ cristallin.

C_M est la contribution d'origine magnétique provenant du niveau fondamental. Dans les composés qui s'ordonnent magnétiquement, il apparaît sur la chaleur spécifique totale, un pic (anomalie λ) à la température d'ordre (transition du 2e ordre) ou une discontinuité accompagnée d'une chaleur latente (transition du 1er ordre). Dans les composés Kondo ou à valence intermédiaire qui ne s'ordonnent pas, l'entropie du niveau fondamental dégénéré N fois doit se trouver résorbée par formation d'un singulet fondamental au dessous de la température de Kondo T_K (ou de la température de fluctuation de spin T_{sf}). Il apparaît vers $T = T_K/2$ une anomalie de la chaleur spécifique. Dans le cas de fluctuations de spin, la chaleur spécifique peut comporter un terme en $T^3 \ln T$, comme par exemple dans UPT_3 [VIS 87]. Dans ces systèmes toutes les fonctions d'onde s, p, d et f contribuent à la densité d'état, donc à γ .

I - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE DANS $CeInCu_2$

I-1 - Analyses et discussions

Les mesures de chaleur spécifique sur les composés stoechiométriques $CeInCu_2$ et $LaInCu_2$ ont été effectuées au Laboratoire L.M.S.E.S. à Strasbourg, pour des températures allant de 1,5 à 40 K. Sur la figure V-1 nous avons représenté la variation de celles-ci jusqu'à 14 K. La chaleur spécifique de $LaInCu_2$ se comporte normalement avec la température et on en déduit un coefficient γ de 4,6 mJ/mole K^2 . Sur la chaleur spécifique de $CeInCu_2$, on n'observe aucune discontinuité au dessus de 1,5 K ; elle présente plutôt un large maximum $C_{max} = 2,0$ J/mole K, vers 2,3 K, qui n'est certainement pas dû à un ordre magnétique, car aucune anomalie n'est observée à cette température sur toutes les résistivités et les susceptibilités mesurées dans plusieurs échantillons. D'autre part, si un ordre magnétique à longue distance existe dans $CeInCu_2$, il devrait apparaître au dessous de 2 K, comme le suggère le diagramme de phases magnétiques. Ce maximum de chaleur spécifique, observé également dans les

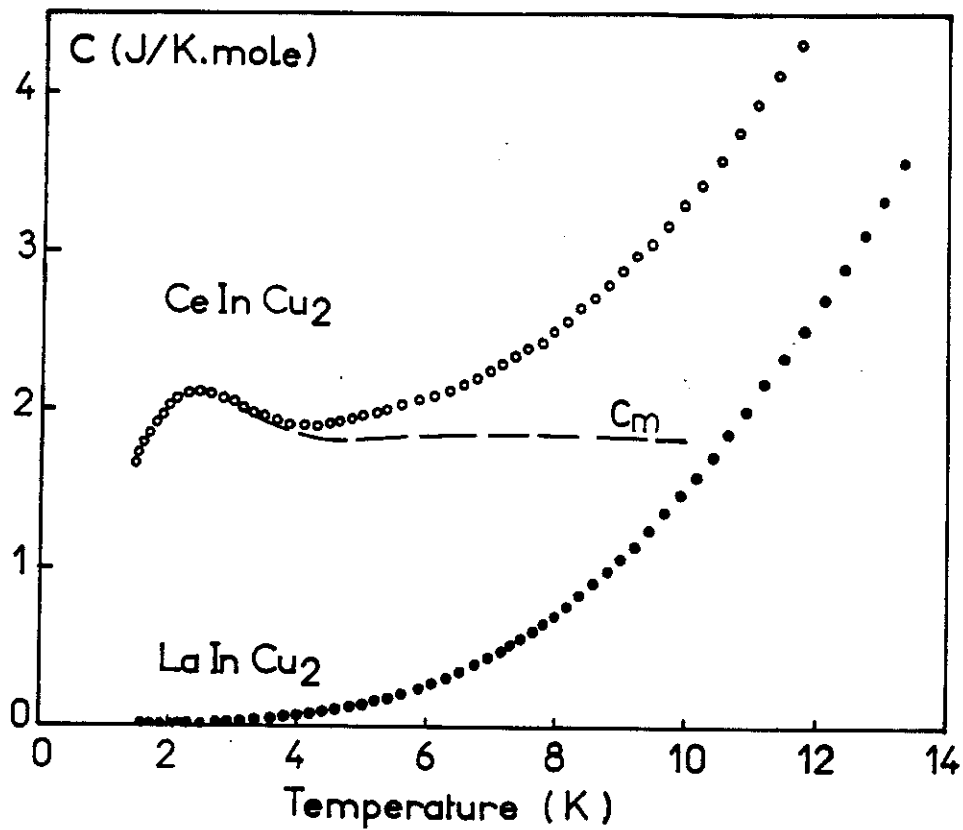


Figure V-1 : Chaleur spécifique totale mesurée dans CeInCu_2 et LaInCu_2 jusqu'à 14 K. La différence C_m représente la chaleur spécifique magnétique dans le composé de cérium.

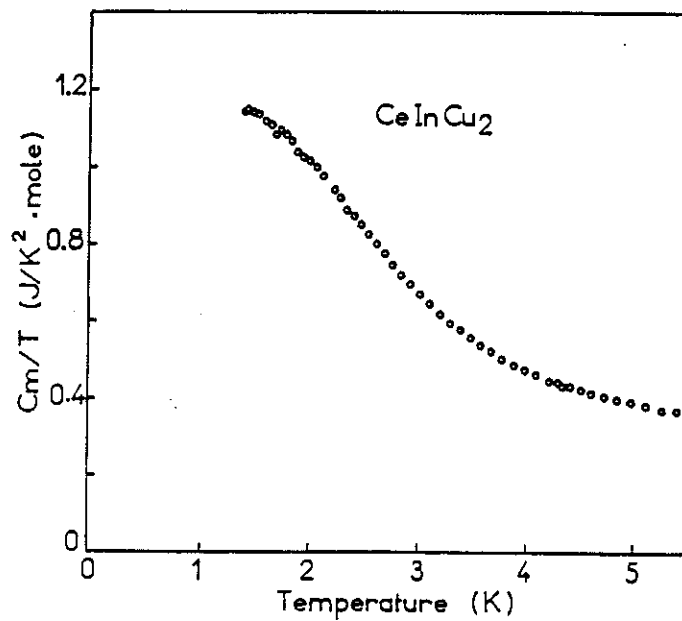


Figure V-2 : Variation en fonction de la température du rapport de la chaleur spécifique magnétique sur la température C_m/T dans CeInCu_2 . La valeur de γ_{el} à 1,5 K est égale à 1,2 $\text{J/K}^2.\text{mole}$.

systèmes Kondo denses typiques, CeAl_3 [FLO 82] et CeRu_2Si_2 [BES 85], provient vraisemblablement de la formation d'un singulet Kondo fondamental au dessous de la température de Kondo ($T_K \approx 6\text{K}$), comme prévu théoriquement [DES 85]. Cet effet se manifeste sur la susceptibilité par l'absence de l'ordre magnétique jusqu'à très basse température.

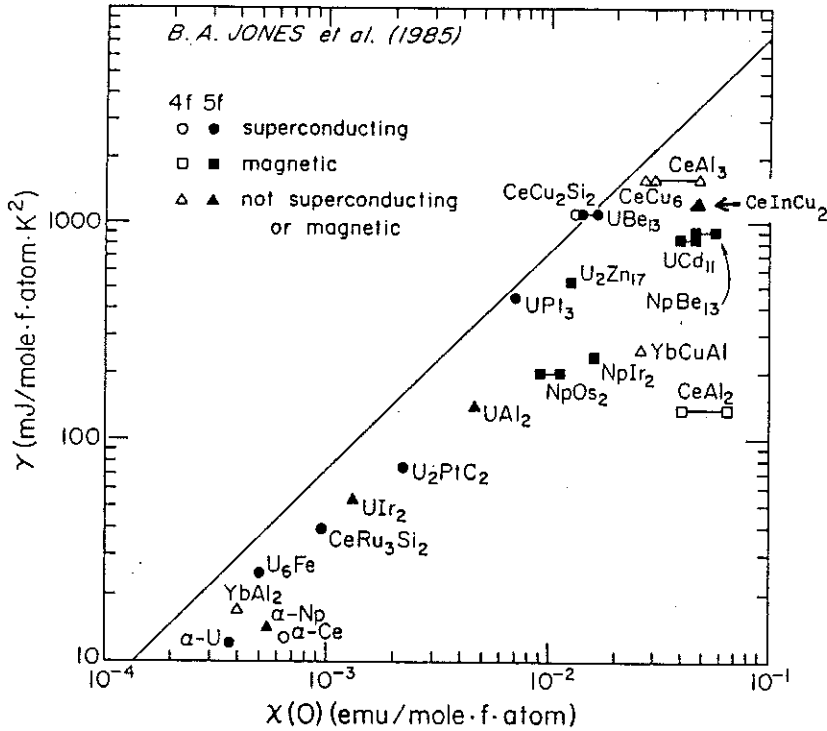


Figure V-3 : Coefficient de la chaleur spécifique en fonction de la susceptibilité à 0 K dans quelques systèmes fermions lourds d'après Jones et al (1985). Nous avons inclus le composé CeInCu_2 , non magnétique ni supraconducteur. La droite représente le système d'un gaz de Fermi libre sans interaction.

Au dessus de 4 K, la chaleur spécifique de CeInCu_2 croît rapidement lorsque la température augmente en raison de la contribution des phonons. Cette dernière est assimilée à la chaleur spécifique mesurée sur le composé non magnétique LaInCu_2 . Par différence, nous obtenons la chaleur spécifique magnétique $C_m = \gamma T + C_{cc}$ dans CeInCu_2 à partir de laquelle nous avons calculé l'entropie $S = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT$. Celle-ci, dans les composés de terres rares est liée à la dégénérescence N des niveaux occupés à la température considérée par la relation : $S = R \ln(N)$, où R est la constante des gaz parfaits. Dans CeInCu_2 , l'entropie n'atteint la valeur $R \ln(2)$ qu'à la température de 12 K (fig. V-5), permettant ainsi de conclure que le niveau fondamental est un doublet. Nous avons calculé ensuite, $\frac{C_m}{T} = \gamma + \frac{C_{cc}}{T}$, dont la variation avec la température est représentée sur la figure V-2. L'extrapolation de la courbe, vers $T = 0\text{ K}$ permet de déterminer la valeur limite du coefficient γ_{el} de la chaleur spécifique électronique. Celui-ci, à 1,5 K atteint la valeur de $1,2\text{ J/mole K}^2$, qui est énormément élevée par rapport à celles des terres rares normales (de l'ordre de 10 mJ/mole K^2). Elle est du

même ordre que celle des composés Kondo CeCu_6 ($1,6 \text{ J/mole K}^2$), CeAl_3 ($1,53 \text{ J/mole K}^2$) et CeCu_2Si_2 ($1,0 \text{ J/mole K}^2$) qui sont les systèmes de fermions les plus lourds connus actuellement. Cette valeur $\gamma_{\text{él}} = 1,2 \text{ J/mole K}^2$, permet alors de classer CeInCu_2 comme le troisième composé de cérium dans la hiérarchie des "fermions lourds" (fig.IV-3) et le premier ayant la structure cubique. La température de Kondo déduite de cette valeur de $\gamma_{\text{él}}$ est de l'ordre de $7,3 \text{ K}$, en utilisant la relation $\gamma_{\text{él}} = \frac{\pi k_B (N-1)}{3 T_K}$ [DES 85].

I-2 - Rapport de Wilson

La variation du coefficient $\gamma(0)$ de la chaleur spécifique dans le système des fermions lourds est corrélée à la variation de la susceptibilité $\chi(0)$, à travers le rapport de Wilson, comme suit :

$$R = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi(0)}{\mu_{\text{eff}}^2 \gamma_{\text{él}}(0)} \quad (\text{V-4})$$

La valeur théorique de ce rapport est liée à la dégénérescence N du niveau fondamental par la relation $R = \frac{N}{N-1}$ [REA 86].

Dans notre composé CeInCu_2 , à partir de la variation de la susceptibilité à très basse température (chapitre II), nous avons déduit un moment effectif de $1,8 \mu_B$ et une valeur à $T = 0 \text{ K}$ de la susceptibilité $\chi(0) = 36 \times 10^{-3} \text{ uem/mole}$. Avec la valeur $1,2 \text{ J/mole K}^2$ à $1,5 \text{ K}$ du coefficient $\gamma_{\text{él}}$, nous obtenons un rapport de Wilson, $R = 1,9$, en très bon accord avec celui prévu théoriquement ($R = 2$) pour un doublet fondamental. Il est également du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans CeAl_3 et CeCu_6 [WAL 86].

I-3 - Ajustement théorique

Peu de modèles théoriques sont connus qui permettent de calculer la chaleur spécifique dans un système Kondo. Le modèle exact basé sur l'Hamiltonien de Coqblin-Schrieffer, que propose Rajan [RAJ 83] ne considère pas le champ cristallin ; il n'est valable que pour les deux cas extrêmes où le champ cristallin est soit très grand ($J = \frac{1}{2}$), soit très petit ($J = \frac{5}{2}$). Un autre modèle relativement plus complet, dû à Desgranges et al [DES 85], où toutes les configurations du champ cristallin sont considérées, ne donne pas malheureusement une forme analytique de la chaleur spécifique. De plus, tous ces modèles correspondent au cas d'impuretés diluées et non au cas d'un réseau Kondo. Devant cette difficulté, nous avons procédé par une méthode simplifiée basée sur le modèle de résonance [SCH 75], qui est souvent utilisée car elle donne une forme analytique.

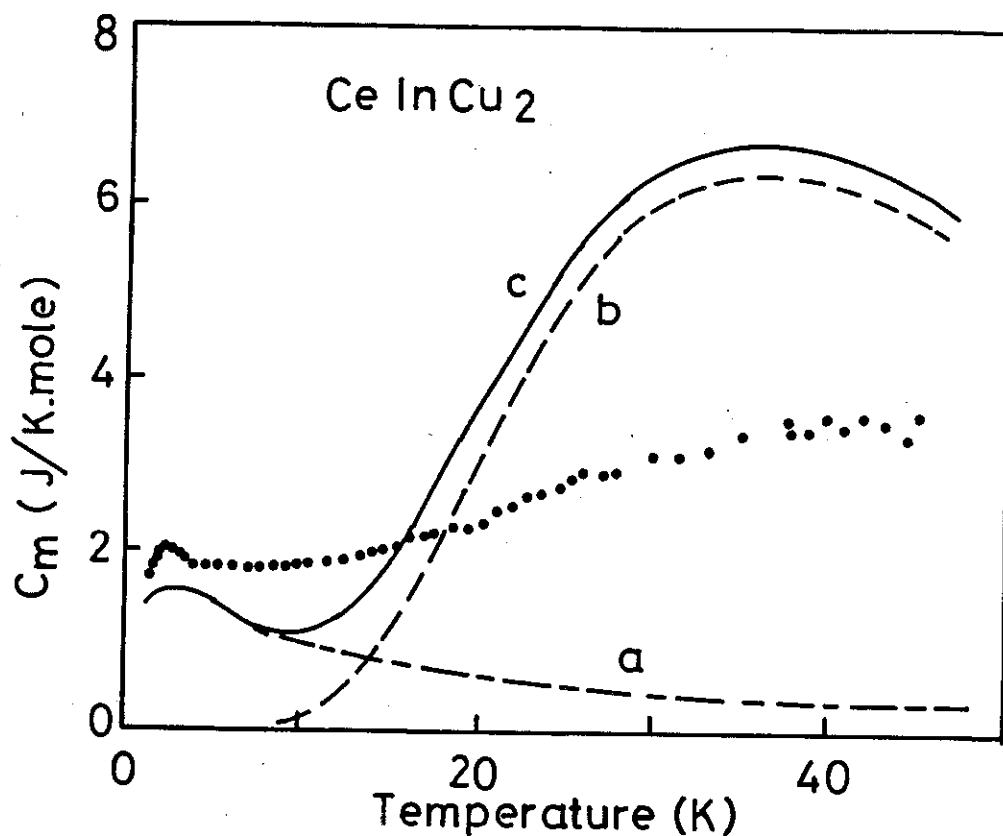


Figure V-4 : Ajustement théorique de la chaleur spécifique magnétique de CeInCu_2 à l'aide du modèle de Schotte et al. à basse température (courbe (a)) et du modèle ionique à haute température (courbe (b)). La combinaison de ces deux courbes est représentée par la courbe (c) en trait continu.

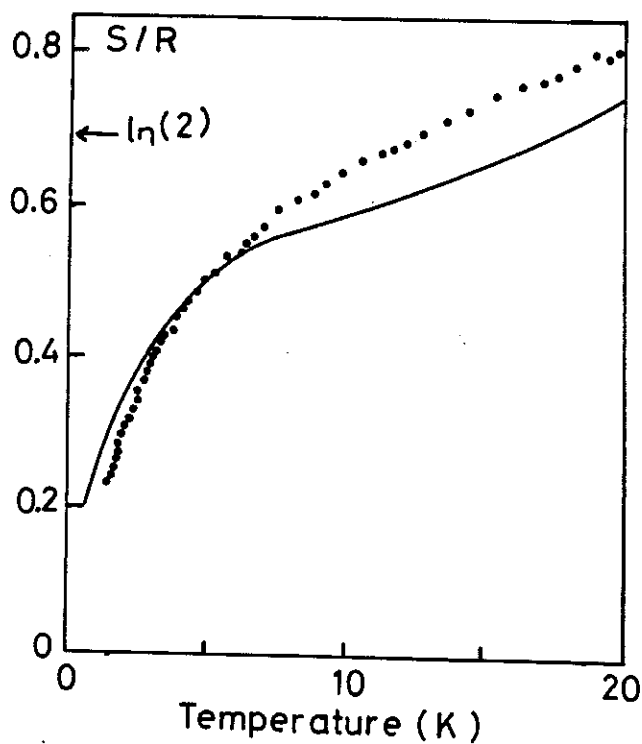


Figure V-5 : Variation de l'entropie en fonction de la température dans CeInCu_2 . La valeur $R \ln 2$ est atteinte à 12 K. La courbe en trait continu représente l'entropie calculée.

A basse température, à cause du grand écart (98 K) entre les niveaux du champ cristallin, nous supposons que le doublet fondamental est isolé. Par conséquent nous appliquons le calcul théorique de Schotte [SCH 75] pour un spin effectif $S = 1/2$. L'expression de la chaleur spécifique correspondante, pour un champ magnétique nul est :

$$C = k_B \frac{T_K}{\pi k_B T} \left[1 - \frac{T_K}{2\pi k_B T} \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi k_B T} \right) \right] \quad (V-5)$$

où $\psi'(x)$ est la dérivée de la fonction "digamma", donnée par l'expression $\psi'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+x)^2}$; T_K étant la température de Kondo. Les valeurs numériques ainsi obtenues diffèrent très peu de celles obtenues dans le modèle de Rajan.

Pour la partie haute température, le calcul est effectué à l'aide du modèle simple du champ cristallin :

$$C_{cc} = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[\sum_i E_i^2 P_i - \sum_i (E_i P_i)^2 \right] \quad (V-6)$$

La valeur de l'écart Δ_0 entre les niveaux, utilisée dans le calcul est celle déterminée par diffusion inélastique de neutron ($\Delta_0 = 98$ K). Les courbes théoriques ainsi calculées pour les deux anomalies sont représentées sur la figure V-4 en trait discontinu. L'addition des deux contributions est tracée en ligne continue.

A partir de l'ajustement de T_{max} - température où la chaleur spécifique est maximale - à basse température, nous déduisons une température de Kondo de l'ordre de 5,3 K, en très bon accord, d'une part avec celles que nous avons obtenues par ailleurs, d'autre part avec celle 5,1 K que fournit l'expression $T_K \approx 2,22 \times T_{max}$, [STE 84]. Un très bon accord également est obtenu entre l'entropie calculée et celle mesurée, en particulier à basse température (fig. V-5). A T_{max} on obtient théoriquement une entropie de $0,5 \ln(2)$ très proche de celle expérimentale $0,43 \ln(2)$. L'accord est par contre moins bon quant à C_{max} . La valeur ainsi calculée $C_{max} = 1,5$ J/mole K n'est que les 3/4 de celle obtenue expérimentalement (2,0 J/mole K). Le même phénomène est observé ($C_{max} = 2,2$) dans $CeRu_2Si_2$ [BES 87]. La forme plus pointue de l'anomalie observée par rapport aux calculs théoriques dans ces modèles à une impureté, peut s'expliquer par les effets coopératifs de réseau.

A haute température on montre bien que la contribution du champ cristallin calculée à partir de la position de l'anomalie "Schottky" théorique coïncide avec le maximum expérimental observé vers 30 K. La chaleur spécifique magnétique correspondante est par contre nettement plus réduite que celle prévue par ce calcul. Elle peut être

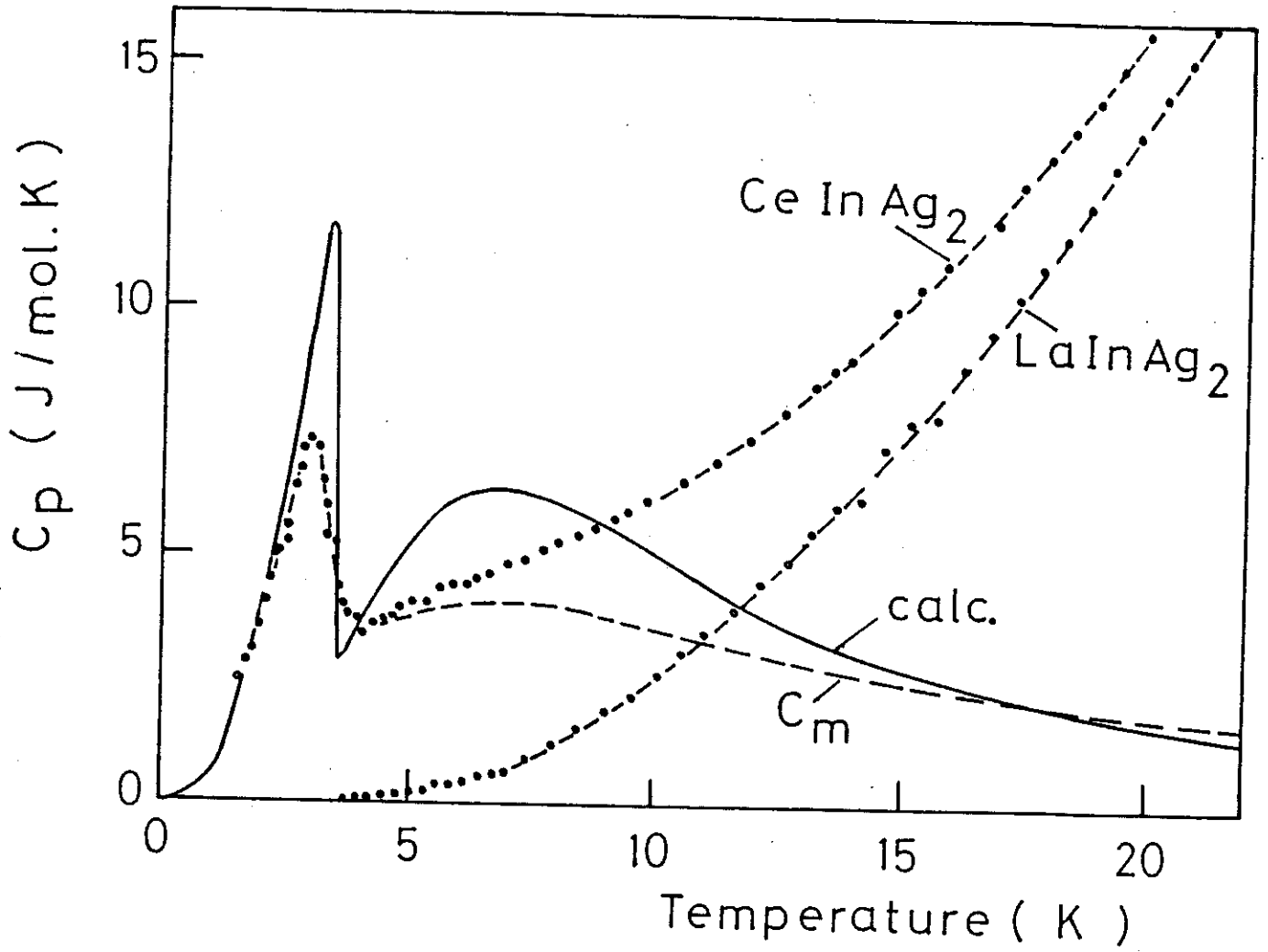


Figure V-6 : Chaleur spécifique mesurée dans $CeInAg_2$ et $LaInAg_2$. La contribution magnétique C_m est représentée en trait discontinu. La courbe en trait continu représente l'ajustement théorique à l'aide du modèle ionique.

due à une estimation incorrecte de la contribution des phonons à cause d'une éventuelle variation de la température de Debye dans LaInCu_2 . D'autre part la structure très élargie de l'anomalie "Schottky" de la courbe expérimentale peut provenir de la contribution à la chaleur spécifique du niveau excité à des températures plus basses que ne le prévoit le calcul. Le fondamental n'est en fait pas isolé comme nous l'avons supposé dans ce calcul, mais il faudrait tenir compte de l'élargissement des niveaux avec la température à cause des fluctuations (voir quasiélastique), et de leur dispersion (réseau).

II - MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DANS CeInAg_2

Des mesures de la chaleur spécifique ont également été effectuées sur le composé CeInAg_2 ainsi que son analogue non magnétique LaInAg_2 . La contribution magnétique obtenue par soustraction de ces deux chaleurs spécifiques, présente à basse température une anomalie du "type λ " (fig. V-6), traduisant la destruction de l'ordre magnétique au dessus de 3 K. Cette température d'ordre est en bon accord avec les mesures de susceptibilité ($T_N = 2,7$ K). A haute température, on observe l'apparition sur la courbe de C_m , de l'anomalie Schottky due au champ cristallin.

L'ajustement théorique à l'aide d'un modèle ionique qui comprend le champ cristallin ($\Delta_c = 18$ K) et les interactions d'échange ($T_N = 3$ K), reproduit assez correctement le comportement général de $C_m(T)$. La chaleur spécifique magnétique expérimentale est, par contre, seulement les 2/3 de celle calculée. L'entropie obtenue expérimentalement, n'atteint la valeur $R \ln(2)$ que vers 4,5 K, indiquant ainsi un doublet fondamental dans CeInAg_2 . La valeur de la température de Kondo peut être estimée à environ 2 K.

CHAPITRE VI

MESURES DE RESISTIVITE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté une étude sur les effets de la "pression chimique" sur le cérium dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. L'interaction locale Kondo, faible au début de la série, augmente avec la pression chimique pour être forte dans CeInCu_2 . Les mêmes effets sont observés dans d'autres systèmes anormaux de terres rares par application de la pression hydrostatique ; l'exemple typique est le cérium métal qui subit une transition de l'état γ magnétique vers l'état α non magnétique. La pression agit également sur les interactions intersites, d'une part sur les températures d'ordre magnétiques (exemple : CeAl_2), d'autre part sur l'établissement de la cohérence dans les systèmes qui ne s'ordonnent pas magnétiquement [WIL 87].

Dans le but de prolonger vers les plus fortes compressions (ou hybridation) le diagramme de phase établi pour $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, nous avons effectué des mesures de résistivité sous pression hydrostatique sur le composé limite stoechiométrique CeInCu_2 . Pour étudier les effets de la pression sur un système qui s'ordonne, nous avons également mesuré le composé pseudo-ternaire $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$. La pression hydrostatique est appliquée à l'échantillon, placé à l'intérieur d'une capsule de téflon, par un mélange d'alcool isoamyle et de pentane (liquide à température ambiante, gelé à basse température). La valeur de la pression est obtenue par référence à la transition supraconductrice d'un échantillon de plomb, placé en série avec l'échantillon à mesurer. Les mesures de résistivité sont effectuées par la méthode à 4 fils entre 1,5 et 300 K pour différentes valeurs de la pression jusqu'à 16 kbar.

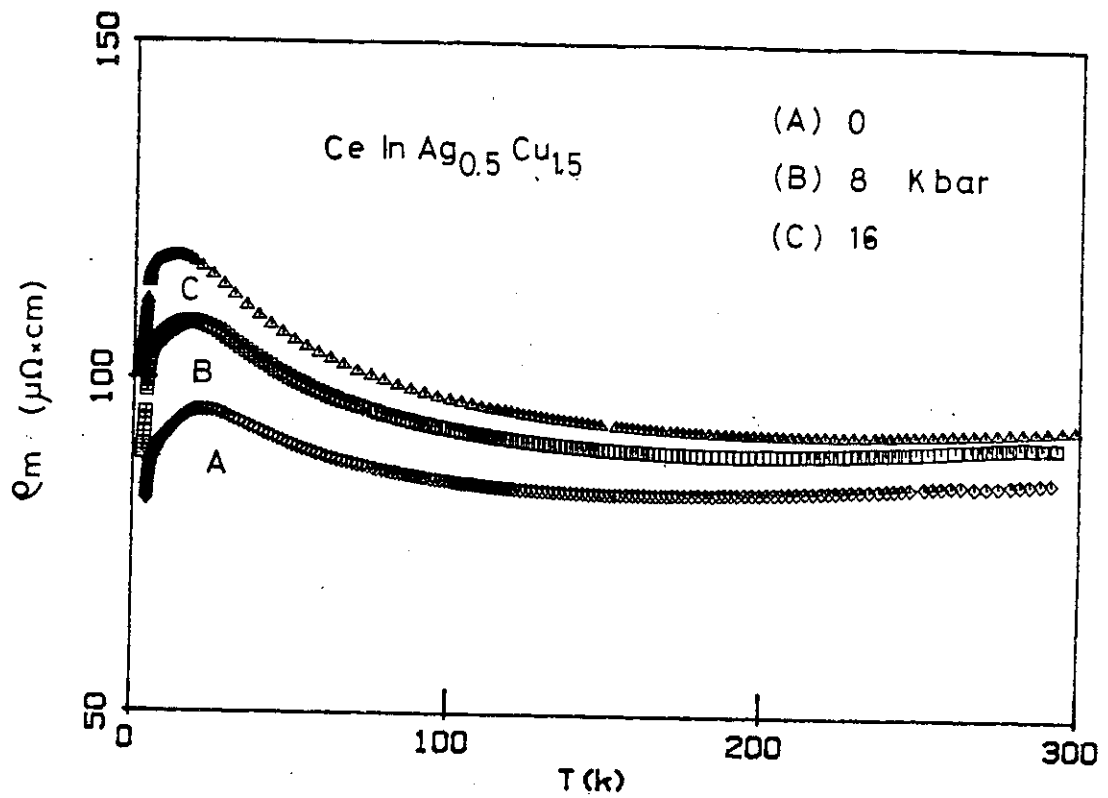


Figure VI-1 : Résistivité mesurée en fonction de la température à différentes pressions dans $\text{CeInAg}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}$.

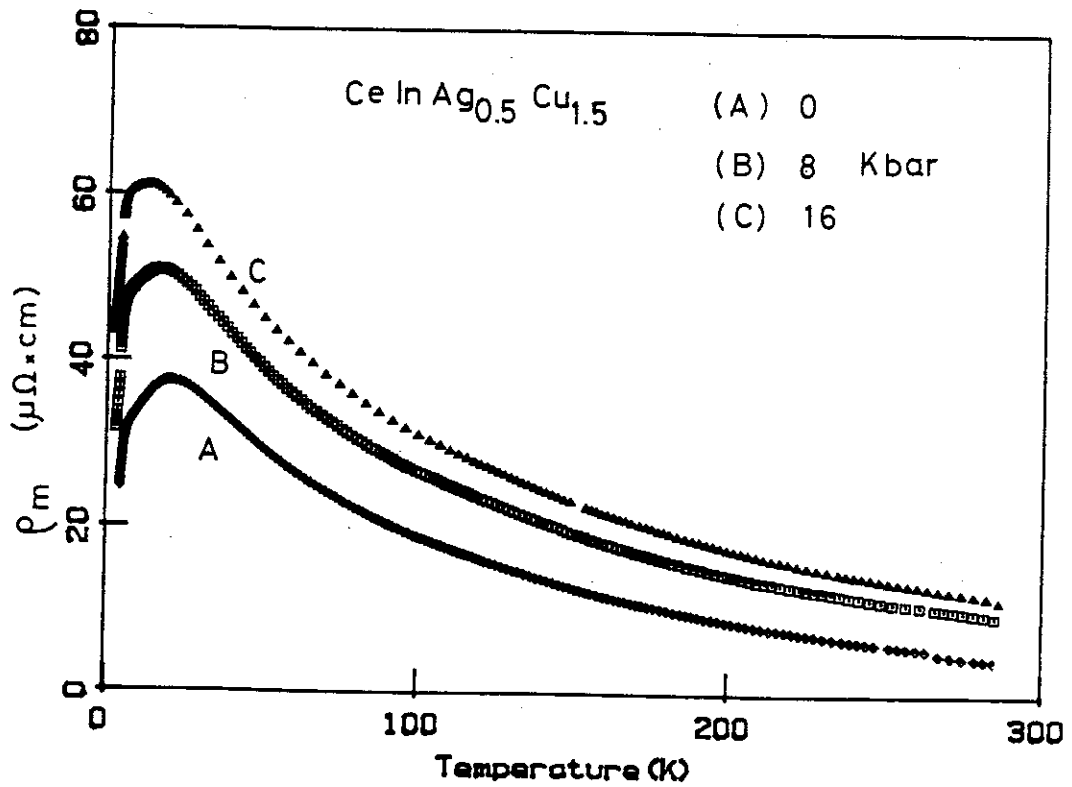


Figure VI-2 : Comportement de la résistivité magnétique dans $\text{CeInAg}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}$ en fonction de la température et de la pression.

I - MESURES SUR $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$

Sur la résistivité mesurée à pression nulle, on retrouve bien l'allure générale avec en particulier le minimum vers 150 K. Lorsque la pression augmente, ce minimum apparaît à des températures de plus en plus hautes (figure VI-1). Pour obtenir la contribution magnétique, nous avons soustrait de ces résistivités à différentes pressions, la résistivité mesurée précédemment dans $\text{LaInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$ à la pression normale, en supposant que celle-ci ne se modifie pas avec la pression. Les mesures précédentes dans la série $\text{LaInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ montrent effectivement que la variation thermique de la résistivité est peu altérée lorsque "la pression chimique" change et que seule la résiduelle se modifie.

Tout d'abord, l'amplitude de la résistivité magnétique augmente d'un facteur 1,5 environ entre $P = 0$ kbar et $P = 16$ kbar (figure VI-2). La décroissance logarithmique observée à haute température subsiste sous pression (figure VI-3), avec une pente de plus en plus forte (tableau VI-1), ce qui montre directement l'augmentation du couplage Kondo avec la pression. La résistivité résiduelle augmente elle aussi, ce qui veut dire que les impuretés diffusent de plus en plus les électrons de conduction.

La température d'ordre estimée à partir des courbes de $\rho_m(T)$ à différentes pressions est de l'ordre de 6,3 K à $P = 0$ kbar, légèrement supérieure à la détermination (5 K) donnée par la susceptibilité ; elle décroît à 5,7 K lorsque la pression augmente à 16 kbar. Cette variation de T_N avec la pression hydrostatique est donc dans le même sens que celle observée sous l'effet de la pression chimique. Un comportement équivalent est également observé dans le système UCu_5 , où T_N augmente sous pression de la même manière que lorsque le cuivre est remplacé par l'argent : UCu_4Ag [THO 86].

La température correspondant au maximum de résistivité baisse de 21 K ($P = 0$ bar) à 15 K ($P = 16$ kbar) (tableau I-1), ce qui est encore dans le même sens que l'effet de la pression chimique. Ce comportement, comme nous l'avons vu, provient du fait que le maximum de résistivité est un effet composite de différentes contributions (décroissance Kondo à haute température, champ cristallin, cohérence, interactions R.K.K.Y.). Il n'est donc pas évident de prévoir simplement le sens de variation dès que plusieurs échelles d'énergie sont en jeu.

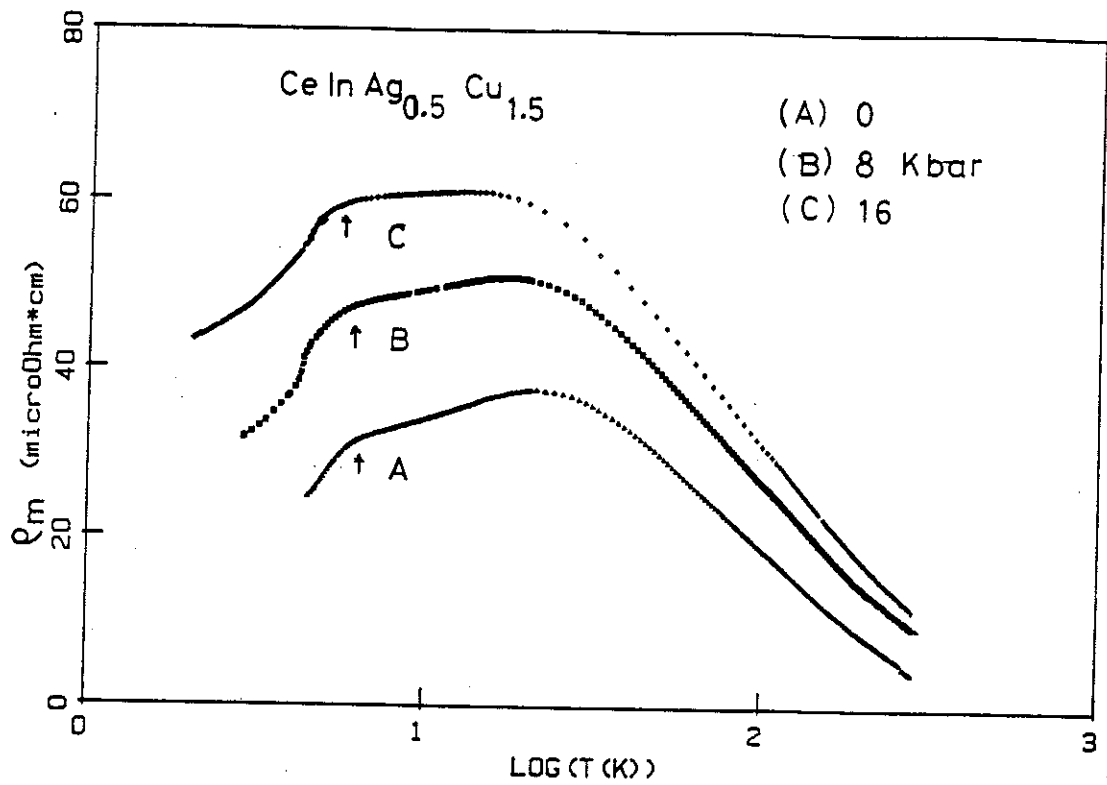


Figure VI-3 : Résistivité magnétique en fonction du logarithme de la température à différentes pressions entre 0 et 16 kbar. Les flèches indiquent la température de Néel.

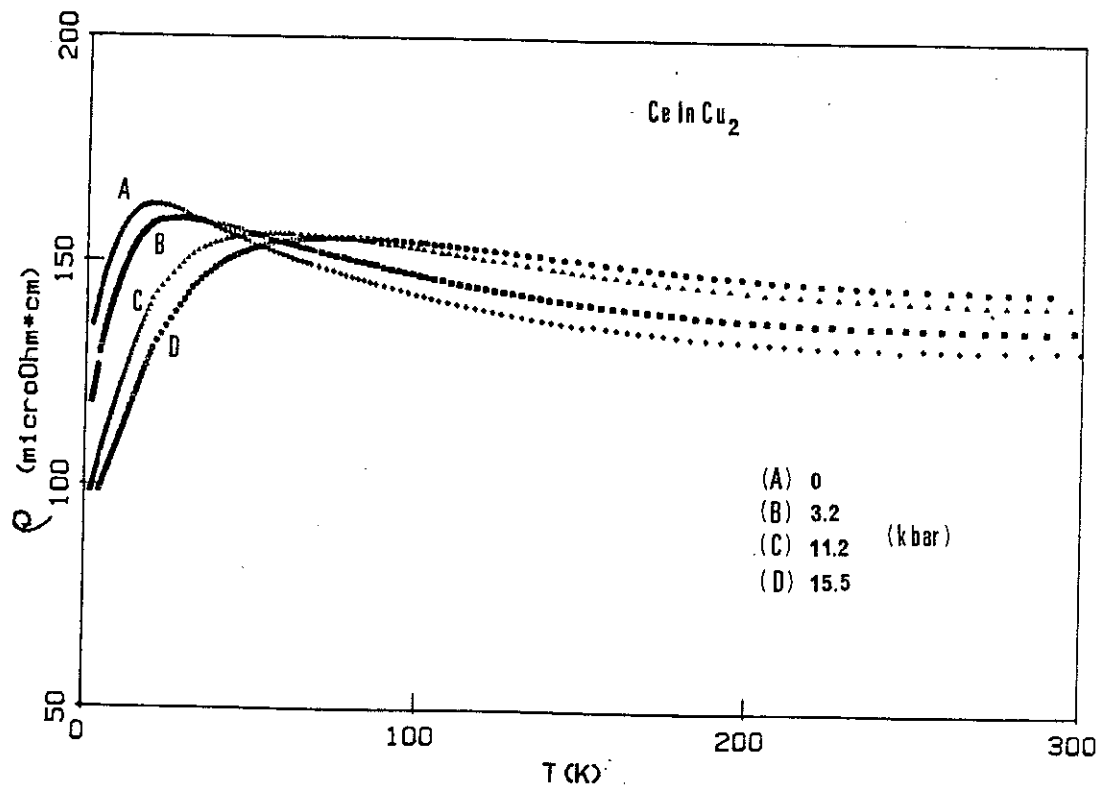


Figure VI-4 : Résistivité électrique mesurée dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15,5 kbar.

II - MESURES SUR CeInCu_2

La variation de la résistivité de CeInCu_2 en fonction de la pression est représentée sur la figure VI-4. Les courbes se déplacent globalement vers les hautes températures sous l'effet de la pression. En particulier, le minimum observé vers 260 K à pression normale se déplace et disparaît au-dessus de 300 K sous 11 kbar ; le maximum situé à 23 K à pression normale se trouve déplacé à 80 K sous 15,5 kbar. Ce comportement est très similaire à celui observé dans presque tous les systèmes de fermions lourds analogues, tels que CeCu_6 , CeAl_3 , UBe_{13} [THO 87]. Sur la figure VI-5 nous avons représenté la résistivité magnétique à différentes pressions obtenue après soustraction de celle mesurée dans LaInCu_2 à pression normale. Nous avons supposé, par analogie avec l'effet de la pression chimique, que la variation thermique de la résistivité de LaInCu_2 n'est pas modifiée sous l'effet de la pression.

La décroissance logarithmique de la résistivité magnétique (ρ_m) à haute température n'est pas modifiée par la pression, en particulier la pente est sensiblement la même (figure VI-6). Le décalage presque uniforme des courbes (en fonction du logarithme de la température) suggère fortement une loi d'états correspondants - ou loi d'échelle - en fonction de la pression, du moins à haute température. Toutefois une telle loi n'est pas suivie à basse température :

- 1 - La résistivité résiduelle chute rapidement en fonction de la pression. Ce comportement, opposé à celui de $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$, est presque général dans les systèmes de fermions lourds ; il est observé dans CeCu_6 ainsi que UBe_{13} avant sa transition supraconductrice. Il peut être expliqué par le fait que les effets de la pression dans ces composés non magnétiques augmentent T_K et la largeur de bande 4f, diminuent la masse effective et réduisent donc la diffusion des électrons par les impuretés, en particulier les ions Ce^{3+} qui peuvent subsister dans le composé.
- 2 - La résistivité maximum décroît également en fonction de la pression. Ces deux phénomènes entraînent un déplacement de T_{max} en fonction de la pression, plus rapide que le déplacement de la courbe haute température. Le coefficient de Grüneisen déduit de la variation du T_{max} (paragraphe suivant) sera donc supérieur à celui que l'on peut déduire à partir du comportement à haute température.

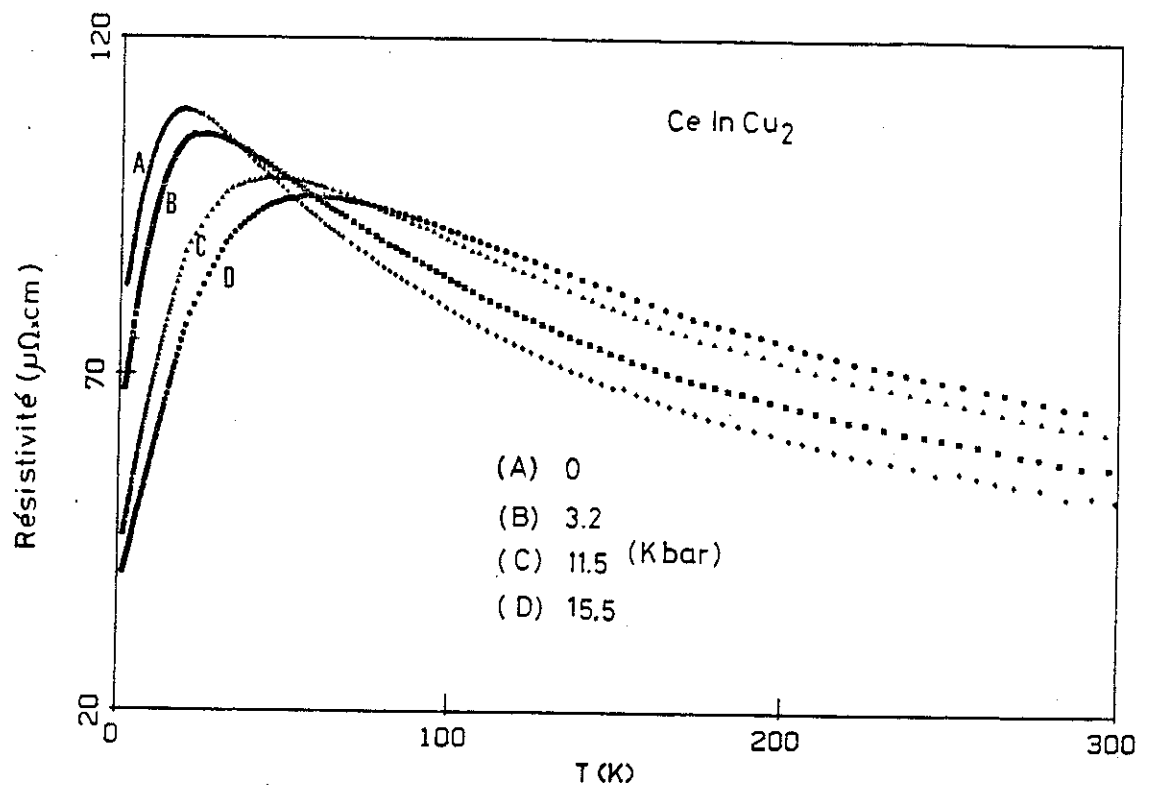


Figure VI-5 : Contribution magnétique à la résistivité de CeInCu_2 en fonction de la température et de la pression.

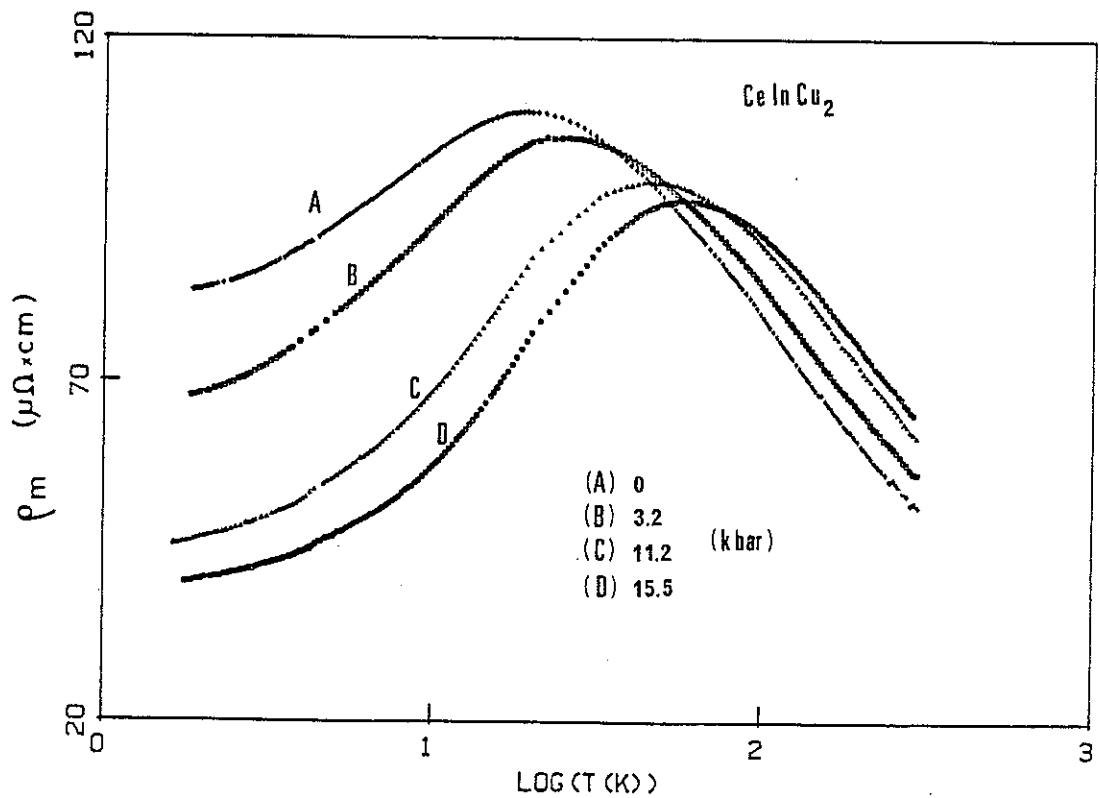


Figure VI-6 : La variation logarithmique de la résistivité magnétique dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15,5 kbar.

Nous avons vu qu'à très basse température (de 1,5 à 3 K) la résistivité magnétique de CeInCu_2 suivait une loi en T^2 . Cette variation $\rho = \rho_0 + AT^2$ est également suivie sous pression, comme le montre la figure VI-7. Le terme A semble augmenter d'abord, puis décroître avec la pression (figure VI-8). Dans les composés de fermions lourds CeCu_6 et CeAl_3 , la loi en T^2 est également suivie mais dans un domaine de températures plus basses $T < 0,1$ K et $T < 0,3$ K respectivement, et avec des coefficients A bien supérieurs à celui trouvé dans CeInCu_2 . Il faut noter que l'augmentation initiale de A pourrait être due à la baisse de la résistivité résiduelle.

III - INTERPRETATION

a - Amplitude de la résistivité

Les résultats précédents montrent une forte différence de comportement sous pression entre la phase non magnétique CeInCu_2 et la phase magnétique $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$; les comportements étant cohérents avec ceux observés par effet de pression chimique dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

Dans le système magnétique $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$, l'amplitude de la résistivité magnétique augmente ainsi que la pente à haute température. Cette diffusion accrue des électrons de conduction traduit une augmentation de l'hybridation entre la bande 4f et la bande de conduction, Γ et $\Gamma_n(E_F)$ augmentant sous pression.

Par contre dans le composé non magnétique CeInCu_2 la pente haute température ne se modifie pas sous pression, la courbe se décale vers les hautes températures. Dans ce cas, l'échelle d'énergie significative, qui est la température de Kondo, augmente sous pression. L'augmentation de la largeur de la résonance 4f se traduit par une réduction de la densité d'état $n(E_F)$ au niveau de Fermi lorsque le niveau 4f s'approche du niveau de Fermi. La résistivité doit ensuite décroître lorsque la densité d'états et la masse effective des porteurs baissent, et finalement l'hybridation croissante avec la bande commence à induire des fluctuations de valence.

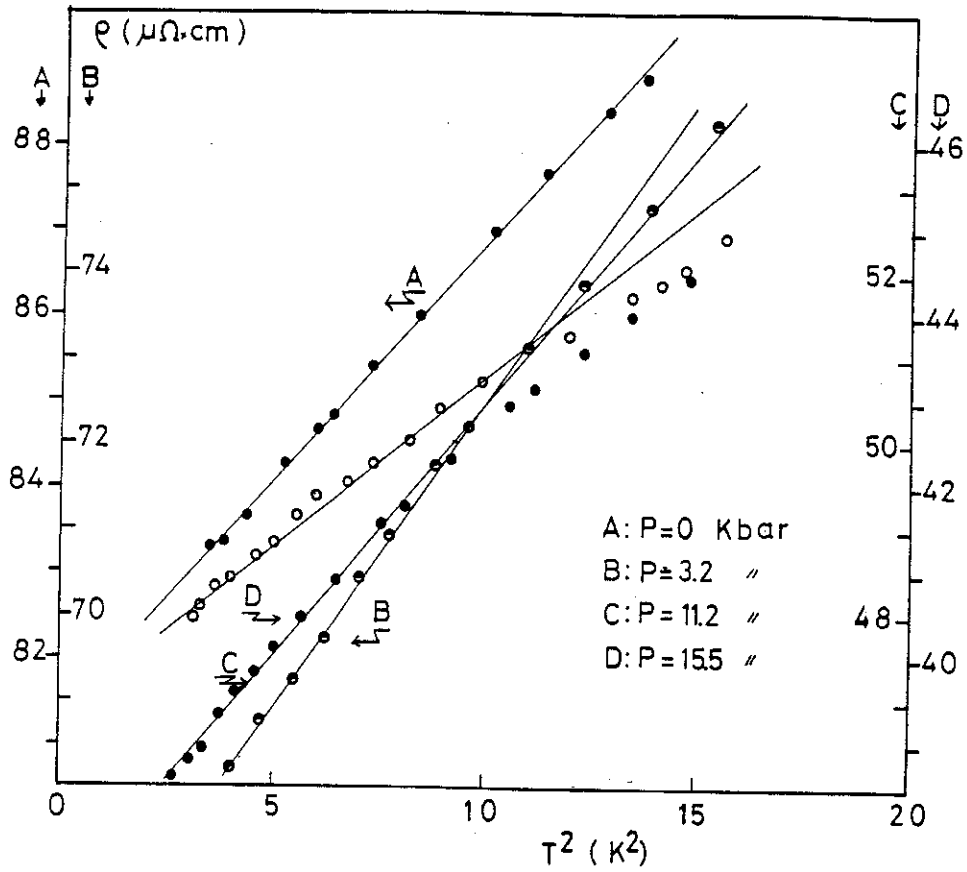


Figure VI-7 : Variation en fonction du carré de la température entre 1,5 et 3 K de la résistivité mesurée dans CeInCu_2 à différentes pressions.

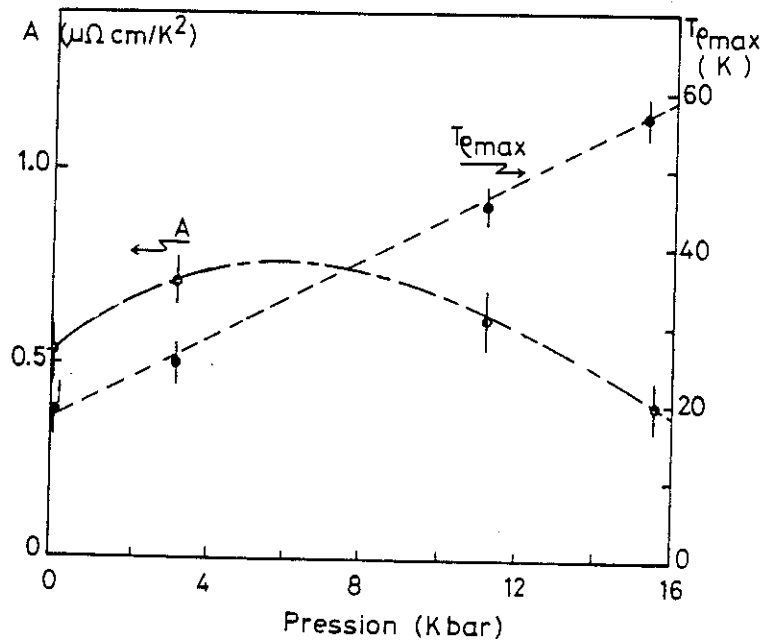


Figure VI-8 : Variation en fonction de la pression jusqu'à 15,5 kbar de $T_{\rho_{\text{max}}}$ (●) et du coefficient A (○) de la loi : $\rho = \rho_0 + AT^2$ de la résistivité de CeInCu_2 .

Nos observations montrent bien une valeur maximum de la résistivité pour CeInCu_2 vers $P = 0$ kbar, c'est-à-dire correspondant à un maximum de densité d'états.

b - Loi d'échelle pour CeInCu_2 sous pression ; coefficient de Grüneisen

Malgré certaines restrictions sur le comportement de la résistivité résiduelle, la résistivité magnétique de CeInCu_2 suit une loi d'échelle pour $T > T_{\text{max}}$. Ceci montre que les paramètres du système sont fonction d'une variation réduite de la température. L'échelle d'énergie correspondante dans le cas présent est la température de Kondo.

La variation relative de l'échelle d'énergie - ou de T_K - en fonction de la variation relative de volume définit la constante de Grüneisen :

$$\Omega = - \frac{\partial \ln T^*}{\partial \ln V}$$

Dans les systèmes Kondo (comme nous l'avons vu), la température caractéristique T_K (Kondo) est grossièrement représentée par la température de Curie paramagnétique θ_p . La température correspondant au maximum de résistivité T_{max} , comme nous l'avons souligné, dépend probablement de plusieurs paramètres. La loi d'états correspondants semble montrer qu'ici T_{max} est sensiblement proportionnel à T_K .

Dans le cas de CeInCu_2 , en plus des mesures de résistivité sous pression, nous disposons également de mesures de compressibilité entre 0 et 15 kbar à la température ambiante [NAJ 87], qui donnent la valeur moyenne du coefficient de compressibilité $K \approx 1/650 \text{ kbar}^{-1}$. En supposant que celui-ci varie peu avec la température, on obtient à partir de la variation de T_{max} avec la pression (figure VI-8) le coefficient de Grüneisen électronique suivant :

$$\Omega = - \frac{\Delta \ln (T_{\text{max}})}{\Delta \ln (V)} = \frac{\Delta \ln (T_{\text{max}})}{K \cdot \Delta P} = 70.$$

Par contre, à partir du déplacement de la zone haute température (zone de variation logarithmique) on déduirait : $\Omega = 26$. Ce coefficient peut être calculé par ailleurs, à partir de la relation thermodynamique : $\Omega = (3\alpha V_M)/C.K.$

où C et V_M sont la chaleur spécifique et le volume molaire (Å^3) respectivement. La contribution électronique à la dilatation α_e est obtenue à partir de la diffraction neutronique entre 1,2 et 50 K (chapitre I) et s'écrit : $\alpha_e = 1,384 \cdot 10^{-6} \cdot T$.

Pour un calcul exact de Ω , il est nécessaire d'exprimer tous les paramètres dans la même gamme de températures. Malheureusement nous ne disposons actuellement que de la valeur à la température ambiante du coefficient de compressibilité. Nous supposons comme précédemment qu'il varie peu avec la température. Le coefficient électronique γ_e de la chaleur spécifique par contre varie rapidement à basse température comme nous l'avons vu (chapitre V). A partir de sa valeur maximale, $\gamma_e = 1,2 \text{ J/mole.K}^2$ atteinte à 1,4 K, et du volume molaire à la même température $V = N^p \times (6,767)^3$ (chapitre I) ; nous calculons une valeur minimale du coefficient de Grüneisen électronique de l'ordre de 42. Cette valeur est donc relativement en bon accord avec la précédente, et d'un ordre de grandeur similaire à celles obtenues dans d'autres systèmes de fermions lourds [THO 87].

IV - COMPARAISON AUX EFFETS DE LA PRESSION "CHIMIQUE"

Un autre coefficient de Grüneisen relatif à la température caractéristique T_K dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ peut être calculé à partir de la variation de la température de Curie paramagnétique et du volume de la maille, comme suit :

$$\Omega_{\theta_p} = - \frac{\partial \ln \theta_p}{\partial \ln V}$$

Celui-ci est trouvé de l'ordre de 6 au voisinage de CeInAg_2 et de 14 au voisinage de CeInCu_2 . Ces valeurs, très faibles par rapport aux précédentes, peuvent traduire le fait que les effets de la contraction de maille dans ce système sont moins importants que ceux dus à la pression hydrostatique : la variation du volume de la maille s'explique d'abord par la réduction du rayon métallique du cuivre par rapport à celui de l'argent. Une fraction seulement de la réduction du volume correspond à une pression appliquée au cérium.

TABLEAU VI-1 : Paramètres déduits des mesures de résistivité sous pression hydrostatique dans les composés CeInCu_2 (partie en haut) et $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$ (partie en bas).

P (kbar)	$T_{\rho_{\max}}$ (K)	$T_{\rho_{\min}}$ (K)	$\Delta\rho_m/\Delta \ln(T)$ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	T_N (K)
0	18,9	~ 260	- 64,1	-
3,2	24,8	~ 280	- 59,7	-
11,2	45,2	-	- 60,9	-
15,5	56,9	-	- 60,3	-
0	21,3	~ 160	- 35,3	6,3
8	18,4	~ 195	- 41,4	6,0
16	15,7	~ 220	- 46,3	5,7

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Dans cette première partie, nous avons présenté une étude sur le comportement du cérium dans le système cubique $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, sous l'effet d'une pression chimique croissante. Les mesures magnétiques ont permis de mettre en évidence la compétition dans ce système de l'effet Kondo (augmentation de $|\Theta_p|$ et réduction du moment magnétique avec la pression) avec les interactions d'échange classique du type R.K.K.Y. (présence d'un ordre magnétique dans tous les composés sauf CeInCu_2). Les résultats de ces mesures se résument sur un diagramme de phases magnétiques qui vérifie correctement l'hypothèse d'une hybridation (représentée par le produit $|\Gamma_n(E_F)|$) entre la bande 4f et la bande de conduction augmentant avec la pression. Ceci est démontré d'une façon plus quantitative, à partir de l'augmentation de la pente logarithmique des résistivités magnétiques. L'hybridation semble atteindre la valeur maximale au voisinage du composé non magnétique CeInCu_2 . Le prolongement du diagramme de phases a été obtenu à partir de mesures de résistivité sous pression hydrostatique. La pente logarithmique reste constante jusqu'à 15,5 kbar. Un coefficient de Grüneisen relatif à $T_{p_{\max}}$ déduit de ces dernières mesures est de l'ordre de 70, du même ordre que ceux obtenus dans les systèmes analogues CeCu_6 ou CeAl_3 .

La diffusion quasi-élastique de neutrons dans CeInCu_2 montre un élargissement de la raie quasi-élastique, linéaire en fonction de la température (loi de Korringa), contrairement à la loi en $T^{1/2}$ observée dans CeAl_3 et CeCu_6 . Le coefficient d'hybridation $|\Gamma_n(E_F)|$ de 0,12 déduit dans le modèle de Lopes et Coqblin s'accorde parfaitement avec celui que donne la résistivité.

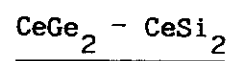
Le champ cristallin dans CeInCu_2 obtenu par diffusion inélastique de neutrons est de l'ordre de 98 K. Le niveau fondamental est le doublet Γ_7 , comme le montrent les mesures de chaleur spécifique. Celles-ci fournissent la valeur de $1,2 \text{ J/mole.K}^2$ pour le coefficient électronique γ_{el} de la chaleur spécifique dans CeInCu_2 , ce qui permet de classer ce composé parmi les systèmes de fermions les plus denses, après CeCu_6 et CeAl_3 . Le rapport de Wilson expérimental (1,9) est très proche du rapport théorique pour un doublet fondamental : $R = N/N-1 = 2$ (N est la dégénérescence).

Enfin, tout au long de cette étude nous avons essayé d'interpréter nos résultats expérimentaux à l'aide de quelques modèles théoriques. Les températures de Kondo ainsi déduites dans CeInCu_2 sont très concordantes entre elles.

	$\chi(0)$	M(H)	ρ_m	$T_{C_{\max}}$	c/T	γ_{qe}
T_K (K)	6	6,3	5,4	5,3	7,3	3,2

PARTIE B

PASSAGE MAGNETIQUE-NON MAGNETIQUE DANS LE SYSTEME



C H A P I T R E I

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

I - HISTORIQUE

Parmi les composés intermétalliques du cérium les plus étudiés, le composé CeSi_2 a fait l'objet de nombreuses études par différents auteurs. La plupart des études cristallographiques de ce composé montrent qu'il cristallise dans la structure quadratique du type ThSi_2 appartenant au groupe d'espace $I4_1/\text{amd}$ [MEY 68], [YAS 82]. Dijkman [DIJ 82] confirme cette structure et signale que le volume de CeSi_2 est inférieur de 2 % à celui prévu par interpolation entre LaSi_2 et PrSi_2 . La même structure quadratique est préservée dans les composés légèrement déficitaires en silicium [YAS 82].

Les résultats sont, par contre, très controversés à propos de l'existence d'une phase pure du composé stoechiométrique CeGe_2 . Haschke (1966), ensuite Meyer et Eshdat (1968) lui donnent la structure orthorhombique du type GdSi_2 dans le groupe d'espace Imma . Plus récemment, Yashima et al [YAS 82] confirment cette structure, mais indiquent l'existence d'une surstructure à longue période dans CeGe_2 et LaGe_2 , qu'ils ne détectent pas dans CeSi_2 . Une déficience en germanium, CeGe_{2-x} , entraîne une modification de la structure cristalline. Elle devient quadratique du type ThSi_2 dans la phase voisine Ce_3Ge_5 à fusion congruente [HAS 66].

Pour les composés pseudo-binaires $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$, plusieurs études s'accordent sur l'existence d'une solution solide continue entre CeGe_2 (orthorhombique) et CeSi_2 (quadratique) avec une diminution régulière du volume [MEY 68][ROG 84].

La différence du volume de la maille entre CeGe_2 est certainement à l'origine de la différence du comportement magnétique du cérium dans ces deux composés. Dans le but de suivre l'évolution de ce comportement, nous avons synthétisé des polycristaux des composés pseudo-binaires $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. Un monocristal de CeSi_{2-x} a également été obtenu (la stoechiométrie exacte est donnée plus loin).

II - ELABORATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons polycristallins de toute la série ont été fabriqués de la même manière, par fusion dans un four à induction sous atmosphère d'argon, comme décrit précédemment. Ils sont caractérisés par une très haute température de fusion, de l'ordre de 1600°C.

Un échantillon monocristallin de CeSi_{2-x} a été obtenu par la méthode de Czochralski. Les éléments de départ dans les proportions stoechiométriques sont placés dans un creuset en cuivre refroidi, partagé en secteurs et entouré par une spire haute fréquence. Sous atmosphère d'argon, on augmente la puissance HF jusqu'à la fusion, puis on trempe une tige de tungstène (W) dans le bain ainsi formé. Par rotation et translation simultanées on tire progressivement un lingot cylindrique qui peut contenir des monocristaux de taille appréciable.

Les tentatives sur le composé congruent Ce_3Ge_5 ont par contre échoué à cause de l'instabilité du bain fondu et mouillage excessif de la pointe de tungstène.

III - CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

Chaque échantillon obtenu est systématiquement caractérisé aux rayons X, par la méthode de poudre de Debye-Scherrer ($\lambda_{\text{Cr}} = 2,2909 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille déterminés sont ensuite affinés par une méthode de moindres carrés.

Nos résultats sont en bon accord avec toutes les déterminations citées plus haut. Les raies observées dans CeSi_2 s'indexent bien dans la structure quadratique du type ThSi_2 . Les composés intermédiaires $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$, les plus riches en silicium, présentent également cette structure jusqu'à $x = 1,2$. Au-dessous de cette concentration, il apparaît sur les clichés de rayons X de ces composés un dédoublement de certaines raies ((103), (200), (312)) qui est d'autant plus grand que le composé est plus riche en Ge. L'indexation des raies de ces composés se fait correctement dans la structure orthorhombique du type GdSi_2 (groupe d'espace Imma). Les paramètres de la maille cristallographique obtenus sont portés dans le tableau I-1. Leur variation en fonction de la concentration x en silicium (figure I-1), et en particulier la décroissance linéaire du volume entre CeGe_2 et CeSi_2 , comme indiqué dans la littérature [MEY 68] montrent que la déformation de la structure se fait progressivement. Notons la faiblesse de la distorsion (2 %), ce qui conduira dans certains cas à assimiler la structure de CeGe_2 à celle d'un quadratique, lors des mesures de diffusion inélastique de neutrons par exemple.

Dans le cas du composé avec le germanium, le composé à fusion congruente est Ce_3Ge_5 , que nous avons synthétisé. Notre étude cristallographique sur ce composé, en accord avec les études précédentes [MEY 68] et [HAS 66], montre que, contrairement à CeGe_2 , il présente une structure quadratique du type ThSi_2 (tableau I-1).

L'étude précédente confirme donc la bonne pureté de nos composés. Seuls les lingots riches en germanium montrent la présence de précipités de germanium pur, identifié sur les diagrammes de rayons X et de neutrons. Son influence devrait être faible sur les propriétés magnétiques, mais peut être plus importante sur les mesures de transport (voir chapitre III). A cet égard, le composé Ce_3Ge_5 présente une résistivité résiduelle plus faible que celle de CeGe_2 . De plus, ces échantillons préparés par simple fusion en creuset froid présentent des microfissures qui ont une influence désastreuse sur la résistivité.

La variation du volume de la maille cristallographique avec la concentration x en silicium dans la série $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ (figure I-1) ne montre aucune déviation par rapport à la loi de Vegard, comme on pourrait l'attendre au voisinage de CeSi_2 . Ceci n'exclut pas un état de valence intermédiaire du cérium dans ce composé comme le suggèrent en particulier les mesures magnétiques. Nous avons alors cherché à déterminer l'anomalie de volume en comparant les volumes de CeSi_2 et CeGe_2 avec ceux des terres rares voisines. Les déterminations de mailles sont souvent discordantes. En écartant celles qui divergent le plus de l'ensemble des résultats, nous avons tracé sur la figure I-2 les paramètres et les volumes correspondants en fonction du rayon ionique R^{3+} de la terre rare.

TABEAU I-1 : Structures et paramètres du réseau cristallin dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ et Ce_3Ge_5 .

Composés	Structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)
CeSi_2	ThSi_2	4,190 (5)		13,88 (2)
$\text{CeSi}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}$	"	4,194 (5)		13,86 (2)
$\text{CeSi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}$	"	4,210 (5)		13,85 (2)
$\text{CeSi}_{1,5}\text{Ge}_{0,5}$	"	4,210 (5)		13,86 (2)
$\text{CeSi}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$	"	4,212 (5)		13,85 (2)
$\text{CeSi}_{1,2}\text{Ge}_{0,8}$	"	4,229 (5)		13,86 (2)
CeSiGe	GdSi_2	4,245 (5)	4,230 (3)	13,87 (2)
$\text{CeSi}_{0,6}\text{Ge}_{1,4}$	"	4,284 (5)	4,236 (3)	13,93 (2)
$\text{CeSi}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}$	"	4,305 (5)	4,247 (3)	13,99 (2)
CeGe_2	"	4,340 (5)	4,248 (2)	14,05 (2)
Ce_3Ge_5	ThSi_2	4,255 (8)		14,08 (5)

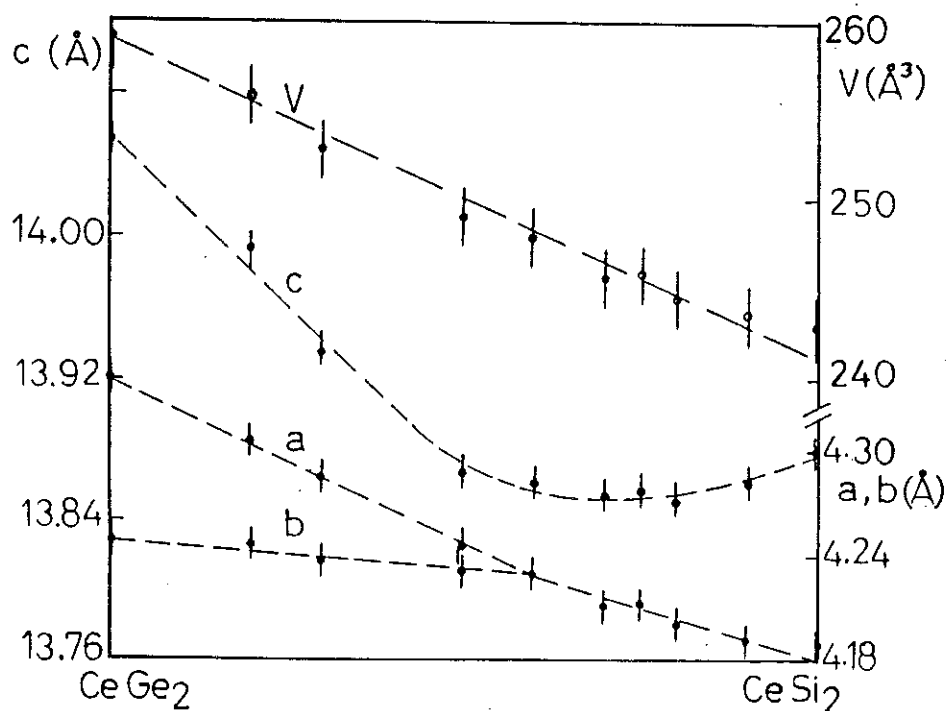


Figure I-1 : Variation des paramètres de maille et du volume, et transformation de la structure cristallographique en fonction de la concentration x dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$.

TABLEAU I-2 : Paramètres de maille des composés RGe_2 et RSi_2 .

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Références
$LaGe_2$	4,410	4,300	14,19	Nos mesures
$CeGe_2$	4,340	4,248	14,05	" "
$PrGe_2$	4,255		13,94	Iandelli 79
$NdGe_2$	4,240		13,89	"
$SmGe_2$	4,175		13,81	"
$LaSi_2$	4,310		13,84	Dijkman 82
$CeSi_2$	4,190		13,88	Nos mesures
$PrSi_2$	4,184		13,73	" "
$NdSi_2$	4,155	4,125	13,67	Iandelli 79
$SmSi_2$	4,080		13,51	"

Le volume de $CeGe_2$ s'intercale correctement sur la droite d'interpolation entre les autres terres rares, indiquant donc un état trivalent du cérium dans ce composé. Une anomalie est présente par contre dans les RSi_2 , où le volume de $CeSi_2$ est réduit d'environ 0,5 à 1 % par rapport à la valeur attendue par interpolation. Cependant, les anomalies sont particulièrement marquées sur les paramètres a et c. Le paramètre a est inférieur de $\sim -0,7\%$ à la valeur prévue par interpolation alors que c est plus grand de $\sim +0,8\%$. Les mesures de dilatation effectuées par Dijkman [DIJ 82] montrent que le rapport c/a devient plus grand à basse température puisque le paramètre a baisse continuellement par réduction de température pendant que c

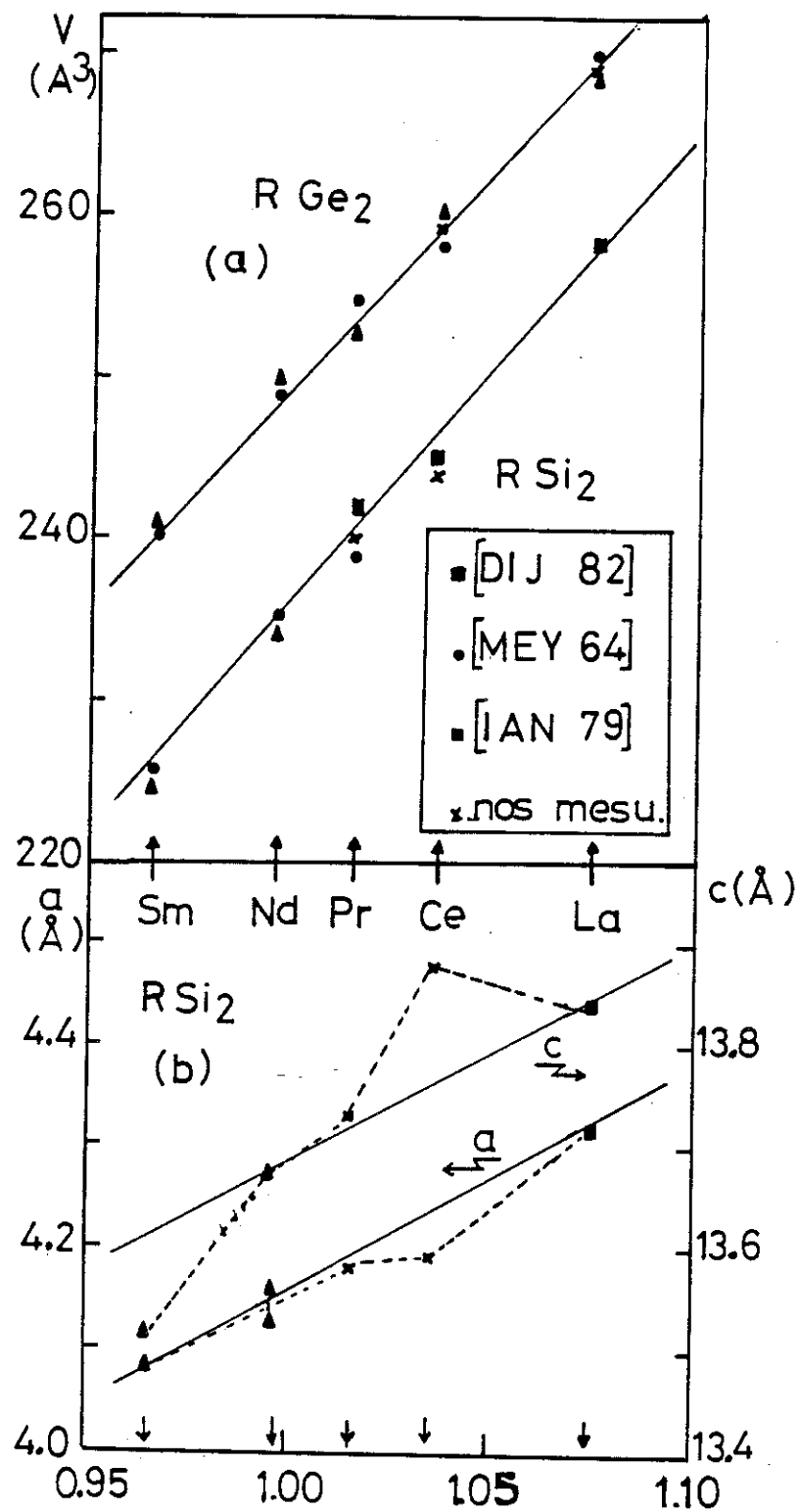
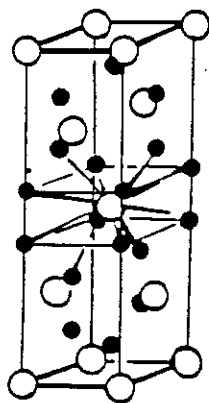


Figure I-2 : Evolution en fonction du rayon ionique de la terre rare R , du volume de la maille des composés RGe_2 et RSi_2 (a), et des paramètres de maille dans les composés RSi_2 (b).



- Ce
- Ge, Si

augmente. Une variation semblable est observée pour PrSi_2 . Cette déformation anisotrope dans ces composés à symétrie axiale peut être due aux liaisons covalentes dirigées, dans la maille cristalline.

A partir de cette étude, l'état de valence intermédiaire du cérium dans CeSi_2 ne semble donc pas en cause.

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE

I-1 - Rappel des études antécédentes

Les propriétés magnétiques du composé CeSi_2 ont été longuement étudiées ces dernières années par différents auteurs. Nous avons apporté notre première contribution à ces études par des mesures de résonance paramagnétique électronique [LAH 85]. Les mesures magnétiques effectuées par Dijkman [DIJ 82] montrent que CeSi_2 reste non magnétique jusqu'à très basse température, indiquant un comportement anormal du cérium dans ce composé. D'autres mesures indiquent la présence d'un état de valence intermédiaire du cérium. Yashima et al [YAS 82] ont étudié le comportement des composés CeSi_{2-x} déficitaires en silicium. Ils montrent que pour $x > 0,2$ il apparaît un ordre ferromagnétique dans ces composés.

Le germanium, qui possède le même nombre d'électrons externes mais un volume ionique plus grand que le silicium, confère au composé CeGe_2 des propriétés différentes. L'étude effectuée par le même groupe de Yashima et al [YAS 82] montre que le composé CeGe_2 s'ordonne ferromagnétiquement à 7 K, et présente un comportement normal avec un coefficient électronique de la chaleur spécifique de $10 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$. De plus ces mêmes auteurs [MOR 85], dans leur étude sur les composés dilués dans le lanthane $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ge}_2$, montrent l'existence de faibles interactions Kondo dans CeGe_2 , et estiment la température de Kondo T_K à environ 2,6 K.

Pour mieux comprendre cette différence de comportement du cérium, entre les deux composés isoélectroniques, nous avons effectué une étude sur les composés intermédiaires obtenus par remplacement progressif du silicium (Si) par le germanium (Ge).

I-2 - Résultats et discussion

L'appareillage décrit précédemment dans le chapitre A-II a été utilisé pour mesurer la susceptibilité magnétique des composés $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$, pour des températures allant de 1,5 à 300 K.

CeGe_2

La susceptibilité mesurée dans CeGe_2 présente à haute température un comportement du type Curie-Weiss. Le moment effectif déduit à ces températures est de $2,53 \mu_B$. Cette valeur, égale à celle de l'ion libre Ce^{3+} , traduit donc un comportement normal trivalent du cérium. La température de Curie paramagnétique θ_p , de l'ordre de 3 K, obtenue dans ce domaine de température, indique un faible échange ferromagnétique entre les ions magnétiques. A basse température la courbe $\chi^{-1}(T)$ (figure II-1) s'incurve, la susceptibilité diverge à 7 K. Le composé s'ordonne donc ferromagnétiquement au-dessous de cette température, en bon accord avec Mori et al [MOR 85].

CeSi_2

La susceptibilité de CeSi_2 est très réduite par rapport à celle de CeGe_2 ; elle ne présente un comportement du type Curie-Weiss qu'à très haute température ($T > 200$ K). La valeur de $2,87 \mu_B$ du moment effectif que nous obtenons dans cet intervalle de température est en bon accord avec les données de la littérature ; elle est par contre nettement supérieure à celle de l'ion libre ($2,535 \mu_B$), ce qui constitue une première indication du comportement anormal du cérium dans ce composé. D'autre part, la température de Curie paramagnétique θ_p négative a une valeur anormalement grande (-286 K) comparée à celles obtenues dans les composés analogues de terres rares voisines normales, PrSi_2 et NdSi_2 , de l'ordre de $+10$ K et -12 K respectivement. Celle-ci n'est que partiellement due à l'effet du champ cristallin, très grand dans ce composé, de l'ordre de 520 K [GAL 87]. Le champ cristallin se manifeste sur la courbe de $\chi^{-1}(T)$ (figure II-1) par la très large courbure observée au-dessous de 200 K. A plus basse température, comme indiqué dans la littérature, on n'observe aucun ordre magnétique.

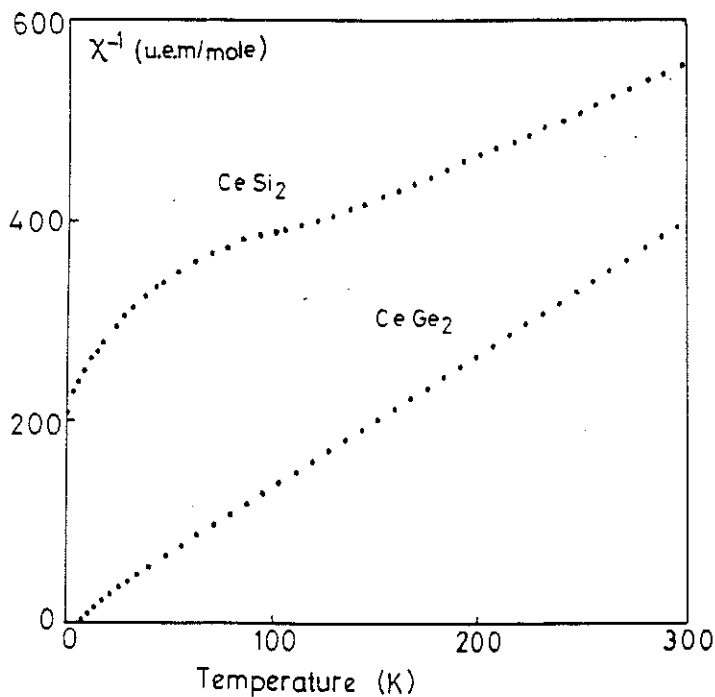


Figure II-1 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans CeSi_2 et CeGe_2 .

Tous les comportements de ce composé, en bon accord avec la littérature, laissent prévoir un état anormal du cérium, dû à un effet Kondo ou à une valence intermédiaire. Cependant, à basse température, la présence d'impuretés de Ce^{3+} donne une contribution en $1/T$ qu'il convient de soustraire pour obtenir la susceptibilité intrinsèque du composé.

Nous avons effectué également des mesures de susceptibilité sur un monocristal de CeSi_{2-x} , dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de la maille quadratique. Celle-ci est très anisotrope comme le montre la figure II-2. A basse température on observe un comportement analogue à celui obtenu dans $\text{CeSi}_{1,86}$ [SAT 84] ; la susceptibilité est la plus forte perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, et varie beaucoup plus rapidement avec la température que celle parallèle à l'axe $\vec{c}$. A plus haute température ($T > 100$ K) l'anisotropie de susceptibilité est très faible. La mesure de susceptibilité selon l'axe $\vec{a}$ a été effectuée sur un échantillon de masse très faible (rupture du monocristal précédemment étudié selon $\vec{c}$), ce qui explique la dispersion des points expérimentaux en particulier à haute température. Nous ne considérerons par conséquent, pour nos calculs, que la variation à basse température pour les deux directions et seulement la susceptibilité suivant $\vec{c}$ à haute température.

Le monocristal étudié n'avait pas la stoechiométrie CeSi_2 . L'identification de la composition exacte est obtenue par comparaison aux susceptibilités mesurées sur des polycristaux à différentes concentrations par Yashima et al [YAS 82].

D'une part, la susceptibilité de poudre à 0 Kelvin, calculée à partir de $\chi(0) = 2/3 \chi_a(0) + 1/3 \chi_c(0)$ est égale à $7,2 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole, en très bon accord avec les mesures sur poudre (obtenue en broyant un fragment du même lingot), soit $\chi(0) = 7,53 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole, très proche de celle obtenue dans $\text{CeSi}_{1,9}$ ($7,0 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole). D'autre part, la température de Curie paramagnétique obtenue à haute température dans la direction parallèle à l'axe $\vec{c}$ a une valeur ($\theta_p = -145$ K) plus négative que celle ($\theta_p = -101$ K) correspondant à $\text{CeSi}_{1,86}$. Les mesures sur la poudre donnent $\theta_p = -155$ K, valeur bien supérieure à celle de CeSi_2 (-286 K). A partir de là, nous pouvons situer la composition de notre composé très près de $\text{CeSi}_{1,9}$.

Enfin, le composé reste non magnétique jusqu'à la limite de mesures (1,5 K). Les susceptibilités dans les deux directions présentent un comportement de liquide de Fermi entre 1,5 et 15 K. Celles-ci sont représentées sur la figure I-3 où les points expérimentaux sont bien décrits par une loi en T^2 : $\chi(T) = \chi(0)(1 + AT^2)$. Les coefficients A et $\chi(0)$ obtenus dans $\text{CeSi}_{1,9}$ sont comparés à ceux que Sato et al [SAT 84] obtiennent dans le monocristal $\text{CeSi}_{1,86}$ (tableau I-1). La température de Kondo est calculée à partir du coefficient A d'après la relation $A = \pi^2/3T_K^2$ [SCH 75].

TABEAU I-1 : Quelques propriétés de monocristaux et poudres des composés CeSi_x pour $x = 1,86$ (Sato et al) et $x = 1,9$ (nos mesures).

	x	θ_p (K)	$\chi(0) \cdot 10^{-3}$ (u.e.m.)	$A \cdot 10^{-4}$ (K ⁻²)	T_K (K)
axe $\vec{a}$	1,86	-137	10,40	- 8,07	63,8
	1,9		8,40	- 5,79	75,3
axe $\vec{c}$	1,86	-101	5,78	- 4,50	85,5
	1,9	-145	4,82	- 1,67	140,3
poudre (calculée)	1,86		8,86	- 7,10	68,0
	1,9		7,20	- 3,77	93,4
poudre (mesurée)	1,86				
	1,9	-155	7,57	- 7,34	67,0

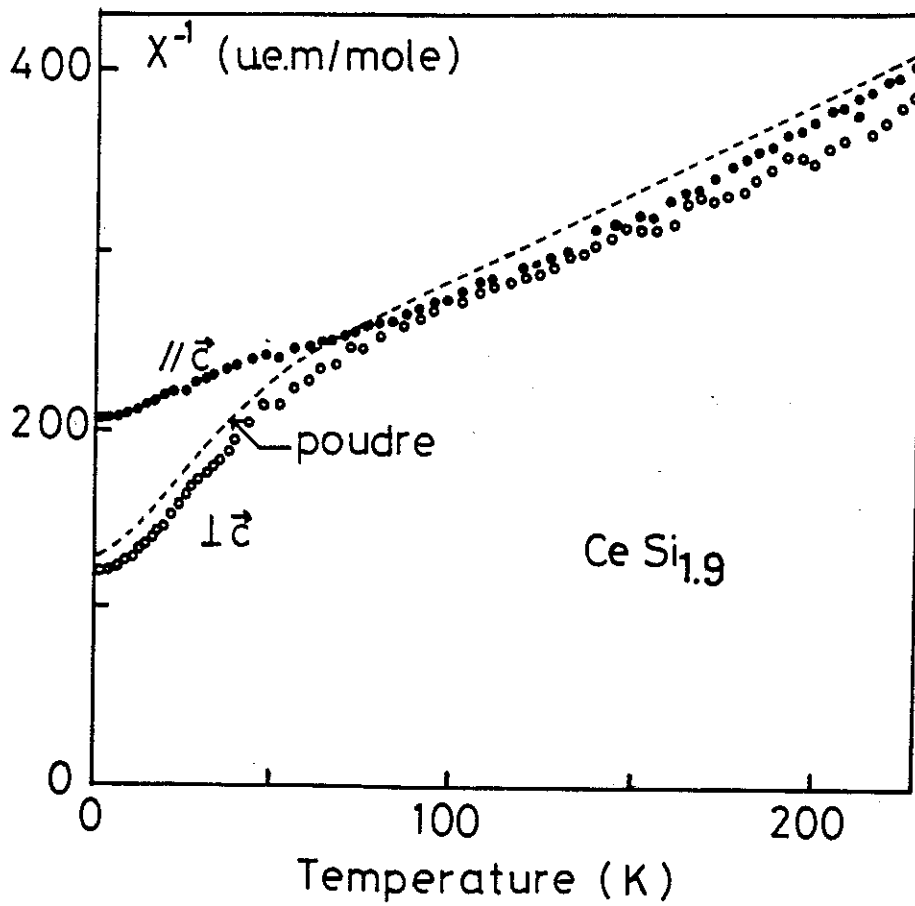


Figure II-2 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ du monocristal $\text{CeSi}_{1,9}$. La courbe en trait discontinu correspond à celle mesurée sur la poudre.

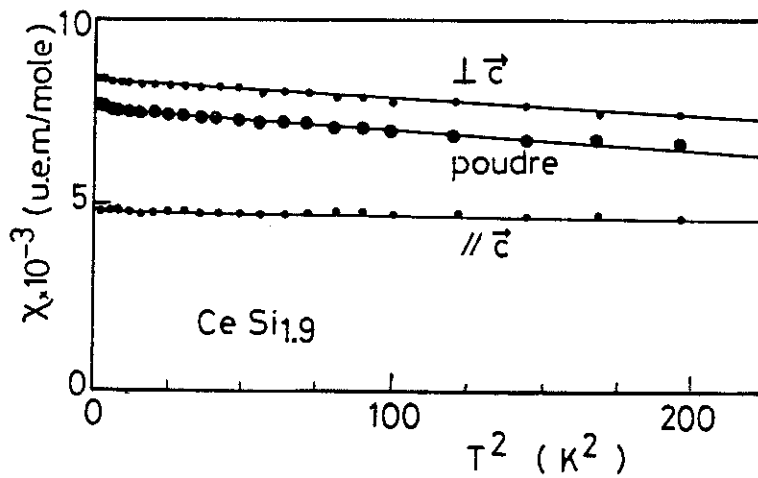


Figure II-3 : Variation en fonction du carré de la température de susceptibilité mesurée sur le monocristal et la poudre de $\text{CeSi}_{1,9}$.

Solutions solides $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons mesuré les susceptibilités des composés intermédiaires polycristallins $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ pour différentes concentrations. A titre de comparaison, nous avons étudié également Ce_3Ge_5 très proche de CeGe_2 .

La première caractéristique visible sur les courbes (figure II-4) est la réduction progressive de la susceptibilité lorsque la concentration en silicium augmente. Elle est due partiellement à l'augmentation de T_K et partiellement à l'effet du très grand champ cristallin, comme nous l'avons vu dans CeSi_2 . Celui-ci est à l'origine de l'apparition de la courbure que l'on observe sur les courbes de $\chi^{-1}(T)$ de ces composés. Le déplacement de cette courbure vers les basses températures lorsque la concentration en germanium augmente est l'indication d'un champ cristallin plus faible. La loi de Curie-Weiss est alors suivie dans des intervalles de température plus grands.

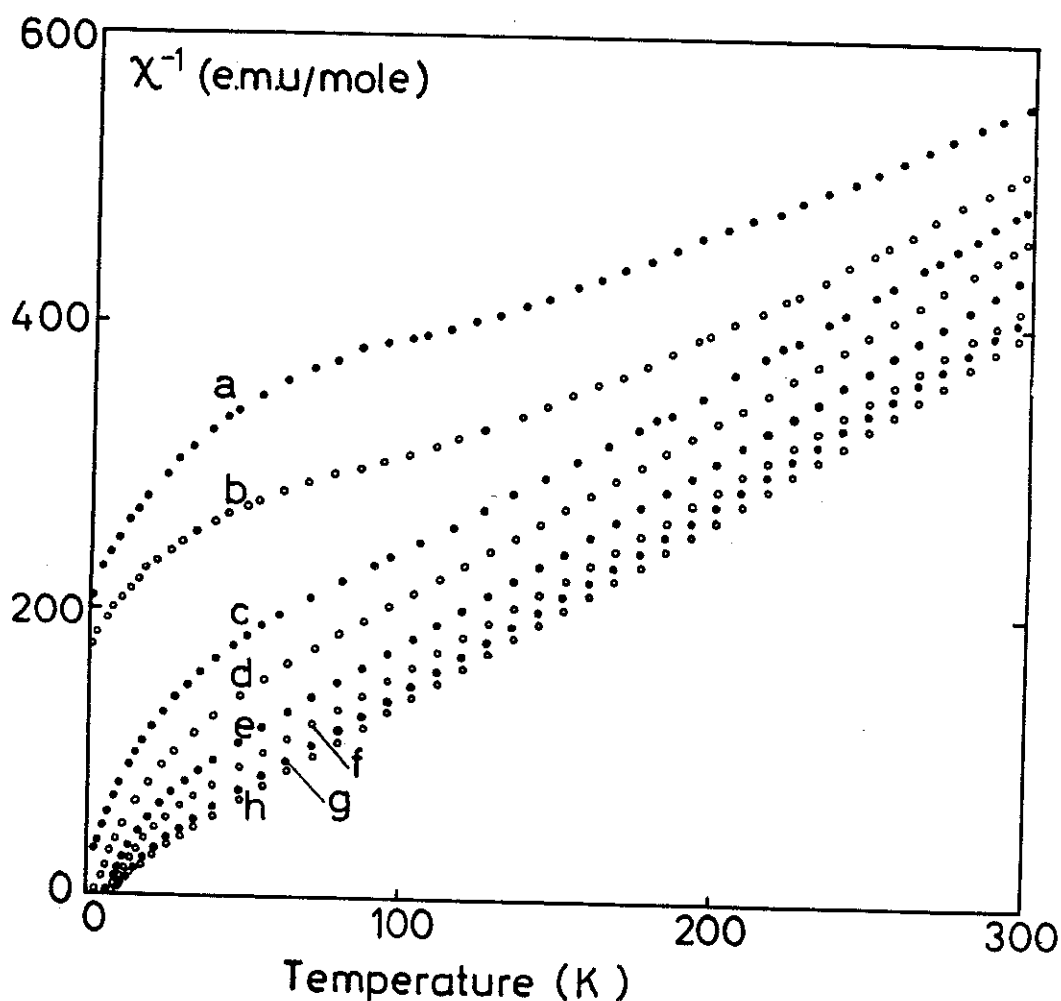


Figure II-4 : Dépendance en température de l'inverse des susceptibilités mesurées sur des polycristaux du système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. (a) : $x = 2$; (b) : $x = 1,8$; (c) : $x = 1,6$; (d) : $x = 1,4$; (e) : $x = 1,2$; (f) : $x = 1,0$; (g) : $x = 0,8$; (h) : $x = 0$.

Le moment effectif déduit de la pente de la variation linéaire de $\chi^{-1}(T)$ à haute température est presque constant au début de la série ($x \leq 1.8$) ayant une valeur très proche de celle de l'ion libre. Il devient par contre plus grand que celui de Ce^{3+} dans les deux derniers composés riches en silicium ($x \geq 1.8$). Cet écart ne peut pas être dû simplement aux erreurs d'expérience, compte tenu de la précision de nos mesures. Il est plutôt lié à l'accroissement de dégénérescence lors de l'apparition de fluctuations de valence.

La température de Curie paramagnétique obtenue dans les mêmes conditions est faible et positive (3 K) dans $CeGe_2$, s'annule dans $CeGe_{1,6}Si_{0,4}$ et prend ensuite des valeurs de plus en plus négatives lorsque la concentration en silicium augmente. Cette variation de θ_p avec x est dans une très large mesure imputable à l'augmentation de T_K . Le même comportement a été observé dans les systèmes $CeIn(Ag-Cu)_2$, présenté dans la première partie, et $Ce(Ni-Pt)$ [GIG 84].

A basse température, dans les composés riches en germanium ($x > 1,5$), il apparaît un ordre ferromagnétique, signalé par la divergence de la susceptibilité à la température de Curie T_C . Celle-ci, de l'ordre de 7 K dans $CeGe_2$, augmente avec x , passe par un maximum (9,5 K) dans $CeGeSi$, puis chute au-dessous de 1,5 K pour $x = 1,5$. Au-dessus de cette concentration en silicium, la susceptibilité de ces composés reste finie jusqu'à très basse température, indiquant un état non magnétique au-dessus de 1,5 K (tableau II-2). La susceptibilité initiale $\chi(0)$, estimée par extrapolation à $T = 0$ K, diminue lorsque x croît.

II - AIMANTATION ET ANISOTROPIE DANS LE SYSTEME $Ce(Ge,Si)_2$

La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée dans tous les composés $CeGe_{2-x}Si_x$ polycristallins à différentes températures, jusqu'à 76 kOe.

Une aimantation spontanée apparaît à basse température dans chaque composé $CeGe_{2-x}Si_x$, où x est inférieur à 1,5. En champ fort, l'aimantation à basse température présente une tendance à la saturation, en particulier dans les composés riches en germanium. La valeur de M sous 76 kOe et à 1,5 K, de l'ordre de $0,9 \mu_B$ dans $CeGe_2$, est réduite lorsque la concentration en silicium augmente. En règle générale, il est possible de déduire l'aimantation spontanée (M_{sp}) en portant M^2 en fonction de H_i/M ,

(H_i = champ interne). Celle-ci passe de $0,7 \mu_B$ dans $CeGe_2$ à seulement $0,13 \mu_B$ dans $CeGe_{0,6}Si_{1,4}$ (tableau II-2). Au-dessus de $x = 1,4$, on ne peut plus définir d'aimantation spontanée ; ces composés sont non magnétiques.

TABLEAU II-2 : Propriétés magnétiques de quelques composés du système $CeGe_{2-x}Si_x$, ainsi que du composé Ce_3Ge_5 .

x	T_c (K)	θ_p (K)	μ_{eff} (H.T) (μ_B)	M(1,5 K, 76 kOe) (μ_B)	M_{sp} (1,5 K) (μ_B)
2	-	- 286	2,87	0,064	
1,8	-	- 153	2,66	-	
1,6	-	- 86	2,52	0,226	
1,5	-	- 74	2,56	0,287	
1,4	4,3	- 60	2,50	0,387	0,127
1,2	8,1	- 34	2,46	0,526	0,187
1,0	9,5	- 16	2,44	0,608	0,292
0,6	9,4	- 6	2,42	0,825	0,358
0,4	9,3	0	2,42	0,927	0,401
0	7,0	+ 3	2,53	1,013	0,697
Ce_3Ge_5	7,2	2	- 2,40	1,052	0,700

En champ faible, les isothermes à basse température sont caractérisées par la présence d'un point d'inflexion qui traduit une anisotropie magnétocristalline (figure II-5). Pour une certaine valeur du champ, l'aimantation qui présentait une tendance à la saturation augmente plus rapidement, indiquant un changement de direction des moments magnétiques. Ce comportement, présent dans les composés $CeGe_{2-x}Si_x$ les plus riches en germanium, disparaît dans les autres où la concentration en silicium x devient supérieure à 1. La valeur de $x = 1$ est justement celle à laquelle la structure cristalline change du système orthorhombique dans $CeSi_xGe_{2-x}$ pour $x < 1$, au système quadratique dans les autres composés ($x > 1$).

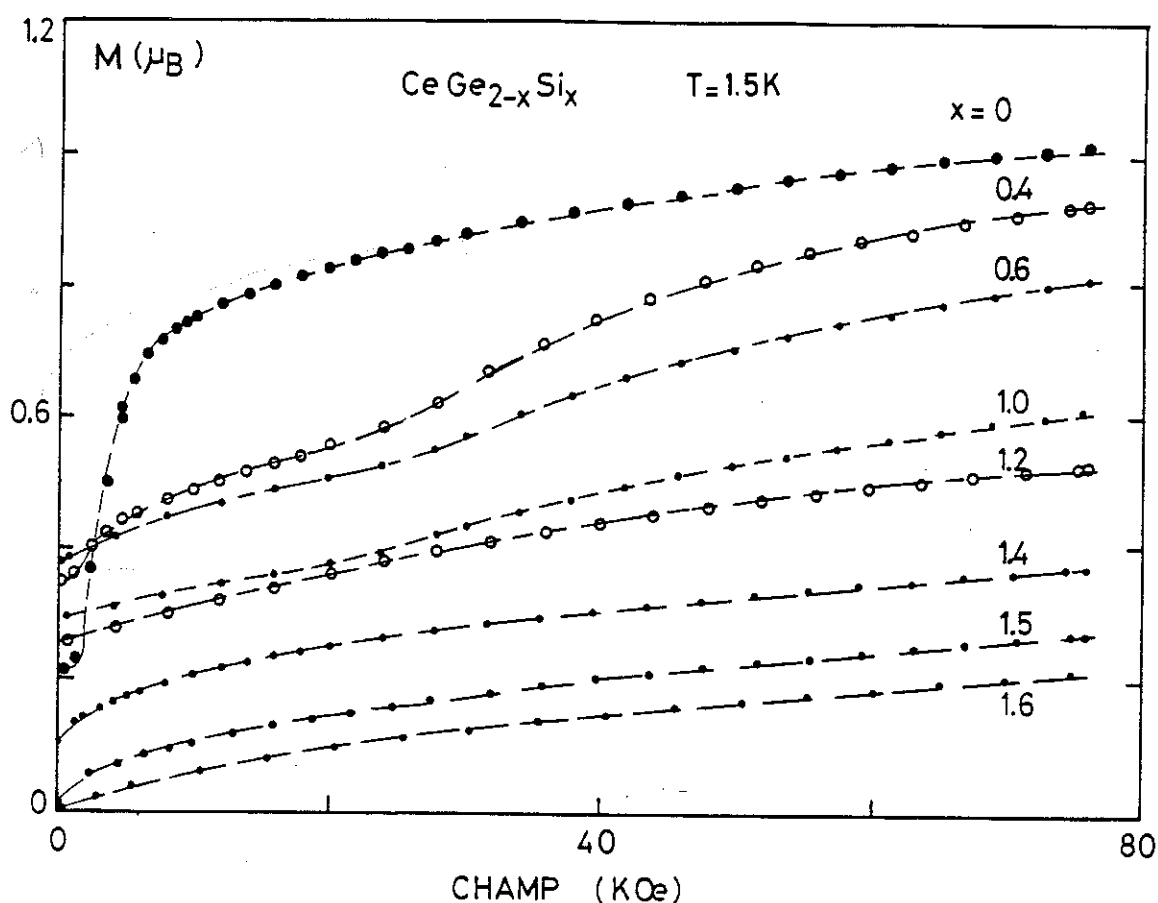


Figure II-5 : Comportement en fonction du champ de l'aimantation à 1,5 K mesurée sur des polycristaux dans le système $CeGe_{2-x}Si_x$. Les courbes en trait discontinu sont tracées pour guider les yeux.

Par ailleurs, les mesures de diffraction neutronique effectuées sur $CeGe_2$ dans les domaines ordonné et paramagnétique montrent que le moment magnétique s'ordonne ferromagnétiquement selon l'axe $\vec{b}$ (absence de contribution magnétique à la réflexion (020), et par exemple, contribution magnétique aux réflexions (200), (105), ...). Il n'a pas été possible cependant de déterminer la valeur du moment magnétique à cause de la texture de la poudre.

A partir de là, nous pouvons attribuer le comportement anisotrope de l'aimantation à l'anisotropie magnétocristalline. Dans les composés riches en germanium, la structure est orthorhombique ; les termes O_2^2 et O_4^2 du champ cristallin donnent une anisotropie supplémentaire dans le plan (a,b). De plus l'aimantation est plus importante. Ceci entraîne une anisotropie plus élevée. Dans un champ magnétique $\vec{H}_0$ appliqué, les moments initialement ordonnés selon $\vec{b}$ ($T < T_C$) tendent à s'aligner dans la direction du champ en subissant des rotations. Ceci explique l'apparition du point d'inflexion et l'augmentation progressive ensuite de l'aimantation avec le champ. Dans les composés plutôt riches en silicium ($x > 1$), l'absence d'inflexion sur les courbes isothermes est due, d'une part à l'aimantation plus réduite, d'où un champ d'échange plus faible, et d'autre part, à une anisotropie réduite dans le plan de base comme attendu pour une symétrie quadratique.

Une étude plus complète de l'anisotropie demanderait d'opérer sur des monocristaux. Malheureusement dans notre cas, malgré les nombreuses tentatives par différentes méthodes telles que la fusion de zone et la méthode de Czochralski, il n'a pas été possible d'obtenir un échantillon parfaitement monocristallin aussi bien dans le composé stoechiométrique $CeGe_2$ que dans les pseudo-binaires.

En l'absence d'un monocristal parfait, nous avons effectué des mesures d'aimantation sur un "quasi-monocristal" de Ce_3Ge_5 . Dans un lingot d'un tirage au four de Czochralski, nous avons taillé une tranche perpendiculaire à la direction de croissance et poli les faces. Des monocristaux de petite taille ($\sim 1,5$ mm) sont visibles, et nous avons cherché à isoler l'un d'eux. Le composé s'est avéré très difficile à décaper, par conséquent il n'a pas été possible de l'orienter aux rayons X. Nous avons alors cherché à déterminer uniquement un ordre de grandeur de l'aimantation spontanée suivant l'axe de facile aimantation. Pour cela, l'échantillon (en forme de sphère) a été laissé libre de tourner dans le porte-échantillon sous un champ appliqué fort. Nous avons mesuré ainsi une aimantation spontanée de $1,2 \mu_B$ à 1,5 K, plus forte que celle ($0,7 \mu_B$) mesurée sur le polycristal, et très proche de celle ($1,4 \mu_B$) à 2 K (dans le plan de base) calculée à l'aide des paramètres de champ cristallin, déterminés dans la suite par diffusion neutronique.

III - DIAGRAMME DE PHASES MAGNETIQUE

Le comportement magnétique du système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ avec la concentration, obtenu à l'issue de cette étude, est résumé sur le diagramme de phases de la figure II-6. Celle-ci représente la variation de la température d'ordre T_C , et la température de Curie paramagnétique θ_p en fonction de la concentration x en silicium.

Ce comportement, très analogue à celui que présentent les systèmes $\text{Ce}(\text{Ni}, \text{Pt})$ et $\text{CeIn}(\text{Ag}, \text{Cu})_2$ que nous avons présenté dans la première partie, est également conforme au modèle théorique de Doniach [DON 77]. Celui-ci prévoit, que par suite du renforcement de l'hybridation $\text{fn}(E_F)$ entre les électrons localisés et ceux de la bande de conduction, un système Kondo localisé, où le niveau $4f$ est loin au-dessous du niveau de Fermi E_F , évolue vers un état de valence intermédiaire sous l'effet d'une pression (figure II-7).

Dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$, la pression qui s'exerce sur le cérium est d'origine chimique due à la compression du réseau lorsque le germanium est remplacé par le silicium de rayon ionique plus petit.

Le cérium dans CeGe_2 est dans un état normal trivalent, comme l'indiquent d'une part le moment effectif de $2,53 \mu_B$ à haute température, très voisin de celui de Ce^{3+} , et d'autre part, l'ordre magnétique à 7 K traduisant des interactions d'échange dominantes par rapport aux faibles interactions Kondo, également présentes ($T_K = 2,6 \text{ K}$) d'après Mori et al [MOR 85]. L'effet de la pression chimique au début de la série renforce simultanément ces deux interactions. Sur le diagramme de phases, ceci est traduit par la remontée de T_C pour les interactions d'échange (R.K.K.Y.) et l'accroissement en module de θ_p qui est généralement considérée comme proportionnelle à T_K , pour les interactions Kondo. La réduction de l'aimantation spontanée (tableau II-2) est également la signature d'un effet Kondo croissant avec x . Ces composés sont donc dans un état Kondo mixte.

La valeur critique du paramètre d'hybridation $\text{fn}(E_F)$ au-dessus de laquelle les interactions Kondo deviennent prépondérantes est obtenue vers la concentration $x = 1$ en silicium. Les interactions intrasites négatives qui tendent à réduire le moment magnétique $4f$, affaiblissent ainsi les interactions d'échange entre les ions magnétiques. La chute de la température d'ordre T_C observée au-dessus de $x = 1$ met en évidence cet effet.

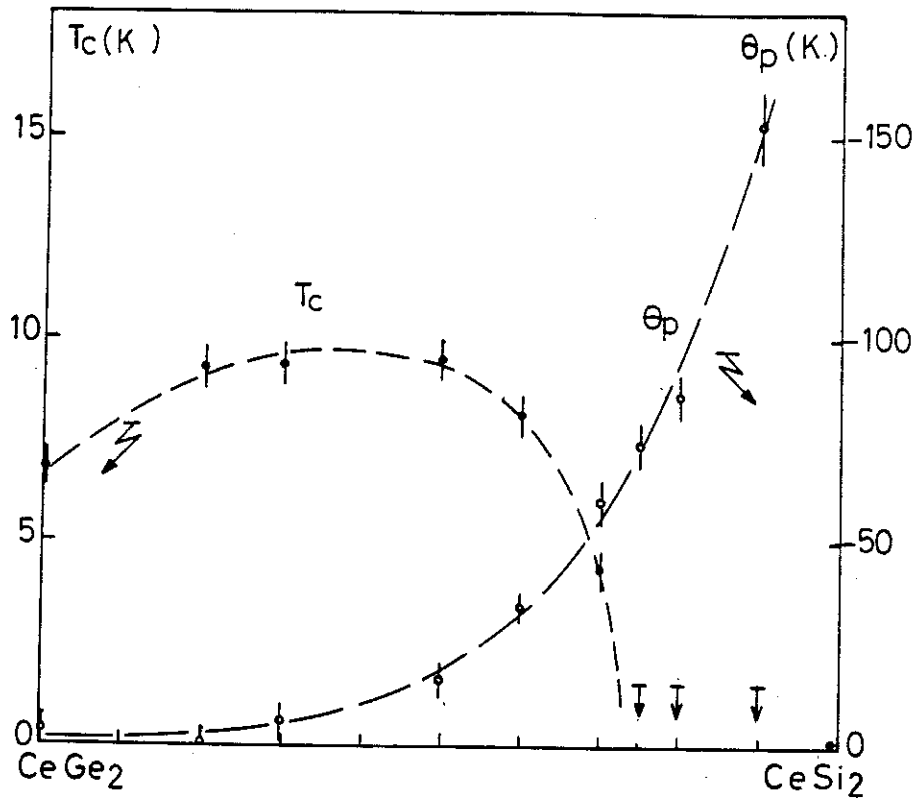


Figure II-6 : Diagramme de phase magnétique expérimental. Comportement de la température d'ordre T_c et de θ_p en fonction de la concentration x en silicium dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$.

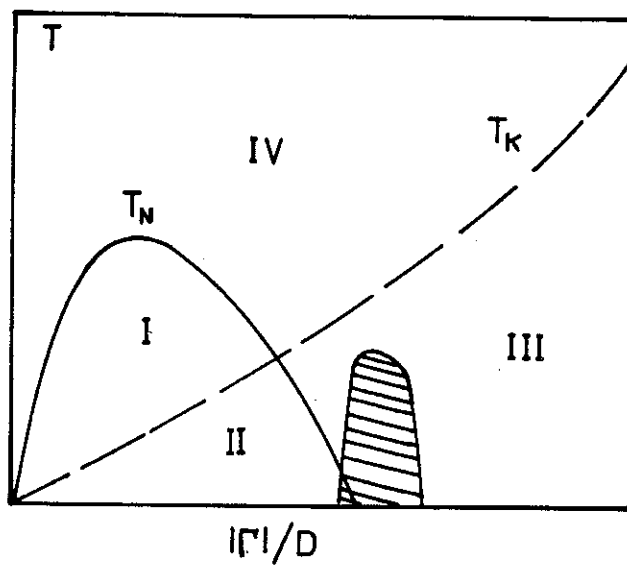


Figure II-7 : Diagramme de phase magnétique théorique pour un réseau Kondo, d'après Lavagna et al.

A la fin de la série, au-dessus de $x = 1,5$, $- \theta_p$ (ou T_K) augmente toujours mais plus rapidement, alors que l'ordre magnétique est totalement absent. Ce comportement est caractéristique d'un régime Kondo pur.

L'état de valence intermédiaire prévu par ce modèle pour des pressions assez importantes est celui qui caractérise le composé pur CeSi_2 . En premier lieu, le volume de la maille cristallographique (chapitre I), plus faible que celui prévu pour un ion Ce^{3+} - déduit par extrapolation entre les composés analogues voisins (figure I-2) - constitue un argument en faveur de l'état de valence intermédiaire du cérium dans ce composé. La disparition de l'ordre magnétique depuis $x = 1,5$ dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ et à partir de $x = 1,8$ dans le système CeSi_x , indique qu'une très forte hybridation existe pour le cérium dans CeSi_2 . Elle est à l'origine du moment effectif de $2,87 \mu_B$, nettement supérieur à celui de l'ion libre trivalent ($2,53 \mu_B$) à haute température, et du comportement de liquide de Fermi de la susceptibilité à basse température. Celui-ci est présent aussi bien dans le composé monocristallin $\text{CeSi}_{1,9}$ que dans CeSi_2 . Pour ce dernier, la température de fluctuation de spin T_{sf} estimée à partir de différentes mesures (chaleur spécifique et susceptibilité) varie entre 70 et 130 K [YAS 82], en bon accord avec celle de 107 K déterminée à partir de la variation de la raie quasiélastique (chapitre III).

IV - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE. ETUDE DU CHAMP CRISTALLIN DANS LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$

IV-1 - Mesures et analyse des résultats

L'étude du champ cristallin dans la série $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ a été effectuée par diffusion inélastique de neutrons sur le spectromètre IN4 de l'I.L.L., décrit précédemment. L'énergie incidente utilisée est de 50 meV. En plus des composés de cette série, pour les concentrations $x = 0, 1$ et $1,5$, nous avons mesuré, à titre de comparaison le composé $\text{CeSi}_{1,85}$. Il se situe, comme $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ à la limite de la transition magnétique-non magnétique qui se produit dans le système CeSi_x [YAS 82].

Pour une symétrie cristallographique non cubique, comme celle qui caractérise ces composés, il est prévu par la théorie des groupes, que sous l'effet du champ cristallin, le niveau $J = 5/2$, 6 fois dégénéré, du cérium éclate en trois doublets de Kramers. Sur le spectre de neutrons, il devrait apparaître par conséquent, au plus, trois raies inélastiques d'origine magnétique correspondant aux différentes transitions entre ces doublets. La contribution des excitations des phonons, à soustraire

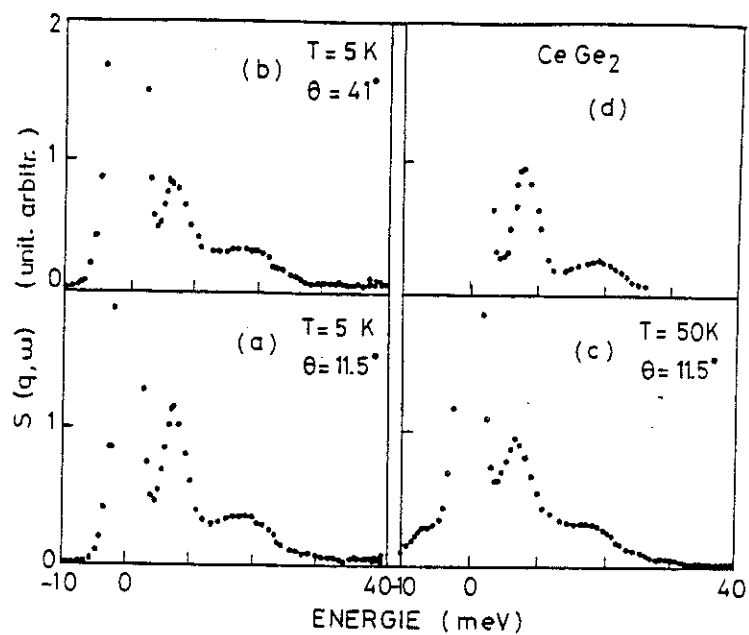


Figure II-8 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons à différentes températures et différents angles de diffusion, obtenus dans le composé CeGe_2 . La courbe (d) représente le spectre différence entre petit et grand angle (voir texte).

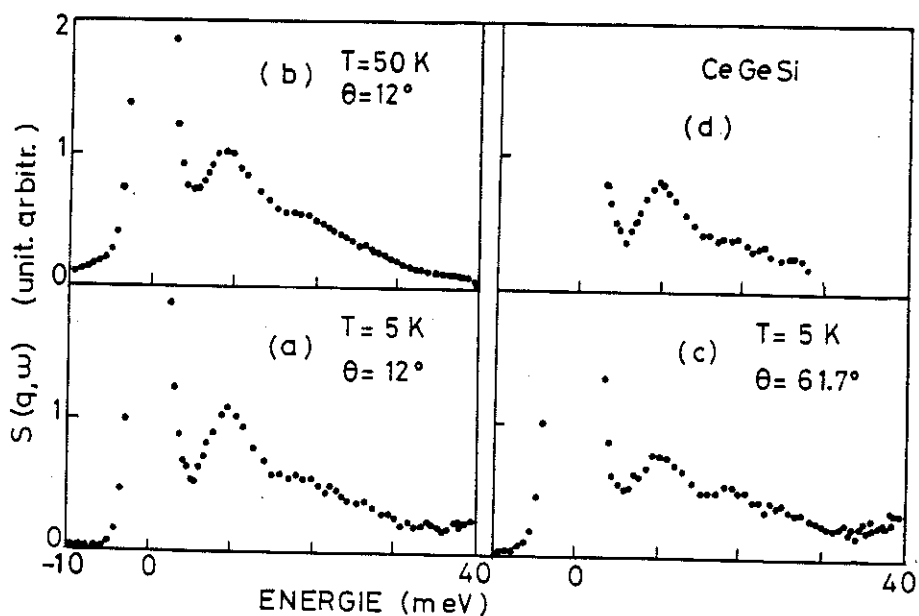


Figure II-9 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans CeGeSi obtenus à $T = 5$ et 50 K pour différents angles de diffusion. Le spectre différence entre petit angle ($\theta = 11^\circ$) est 30 % de celui à grand angle ($\theta = 61^\circ$) est représenté dans l'encart (d).

des spectres expérimentaux, est généralement obtenue à partir de mesures sur les composés analogues non magnétiques de lanthane ou d'yttrium par exemple. A défaut de telles mesures, il est souvent possible d'identifier l'origine d'une raie à partir de la variation de son intensité. Celle-ci augmente avec l'angle de diffusion pour une raie correspondant aux phonons, alors que celle due à une transition magnétique baisse comme le carré du facteur de forme.

CeGe₂

Sur le spectre de CeGe₂ obtenu aux petits angles de diffusion et à basse température, il apparaît, en plus du pic élastique central, une première raie inélastique de forte intensité située vers 6,7 meV. Elle baisse considérablement en intensité lorsque l'angle de diffusion ou la température augmente (figure II-8), ce qui est typique d'une raie d'origine magnétique. Une deuxième raie, moins intense et plus large est également visible sur ce spectre, vers 18 meV. Son intensité varie peu en fonction de l'angle de diffusion ; par contre elle baisse légèrement à haute température (60 K). Ces variations contraires à celles d'une raie provenant entièrement des excitations des phonons, montrent qu'il existe probablement une contribution magnétique à cette large raie. L'énergie de ces deux excitations représente donc une mesure directe de l'écart entre le fondamental et les deux niveaux excités, soit environ 78 K et 208 K respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles estimées par Mori et al [MOR 85] (60 et 200 K) à partir de mesures de la chaleur spécifique.

Pour s'assurer davantage de l'origine de ces raies, il serait utile d'effectuer des mesures analogues sur le composé non magnétique LaGe₂ qui n'ont pas été faites à ce jour.

La dépendance de la section efficace en fonction du vecteur de diffusion q , conduit à une méthode approchée pour séparer la contribution magnétique : les spectres obtenus à grands angles de diffusion contiennent uniquement la diffusion des phonons. Si l'on suppose que la forme du spectre dépend uniquement de ω (son intensité étant fonction de q), il est possible de déduire la forme du spectre de phonons à bas q , donc de séparer celui-ci. Un tel procédé repose sur beaucoup d'approximations plus ou moins valides (intégration nécessaire sur une zone de q plus grande que la zone de Brillouin, échantillon parfaitement polycristallin limitant les orientations préférentielles, etc...). De manière empirique, nous avons soustrait au spectre bas angles ($\theta_{\text{moy}} = 11^\circ$), 30 % de l'intensité du spectre mesuré aux grands angles ($\theta_{\text{moy}} = 67^\circ$). Ce processus confirme bien l'existence d'une raie magnétique vers 18 meV (figure II-8). Notons l'apparition sur le spectre à 60 K d'un épaulement sur le pic central symétrique de la première raie inélastique. Il correspond à la désexcitation du premier doublet vers le fondamental.

CeGeSi

Sur la figure II-9, nous avons représenté les spectres de diffusion inélastique de neutrons obtenus dans le composé CeGeSi qui s'ordonne à $T_c = 10$ K. Dans leur aspect général, ces spectres sont semblables à ceux de CeGe₂ ; nous observons également une première raie nette à 10 meV, et une structure très large à plus haute énergie. De la même manière, l'intensité de la première raie diminue à grands angles, ainsi qu'à haute température, indiquant son origine magnétique. Remarquons l'élargissement de cette raie par rapport à la raie équivalente dans CeGe₂, ce qui est dû aux effets de relaxation qui deviennent importants dans ce composé (chapitre III). La deuxième raie de champ cristallin devrait également s'élargir pour ces mêmes raisons, et devient alors difficile à séparer de la contribution de phonons. L'intensité de la deuxième raie observée ne change pas lorsque la température ou l'angle de diffusion augmente. Ce comportement d'une part, et l'analogie avec CeGe₂ d'autre part, indiquent qu'il existe, là encore, une contribution magnétique. Les transitions entre les niveaux du champ cristallin sont donc à l'origine de ces "raies". Nous déduisons à partir de la position en énergie de celles-ci, que le premier doublet excité est à 110 K et le deuxième est probablement vers 220 K au-dessus du fondamental.

CeGe_{0,5}Si_{1,5}

Ce composé qui ne s'ordonne pas jusqu'à 1,5 K (limite de nos mesures) a la particularité d'être à la limite du passage vers l'état non magnétique qui caractérise les composés riches en silicium.

Les spectres de neutrons correspondants, obtenus dans les mêmes conditions de mesure que précédemment, sont présentés sur la figure II-10. Contrairement aux deux premiers composés, on n'observe plus les deux raies inélastiques distinctes, mais plutôt une structure très large. De tels spectres ont été également observés dans d'autres systèmes considérés comme des exemples typiques des composés à valence intermédiaire tels que CePd₃, CeSn₃ [HOL 82] et CeSi₂ [GAL 87]. Cet élargissement anormal pour des raies inélastiques de champ cristallin est déjà ressenti sur CeGeSi et attribué aux effets de relaxation entre les électrons localisés et la bande de conduction. Ces effets deviennent de plus en plus importants aussi bien dans le fondamental (quasi-élastique) que dans les niveaux excités (inélastique), par suite de l'augmentation de l'hybridation $| \text{In}(E_F) |$ (voir chapitre III) dans les composés les plus riches en silicium, comme le montre le diagramme de phase magnétique (chapitre II). Ce comportement a été prévu théoriquement par le modèle de Lopes et Coqblin [LOP 86]. Peut également contribuer à cet élargissement des raies le désordre statistique local entre Ge et Si qui modifie le champ cristallin local.

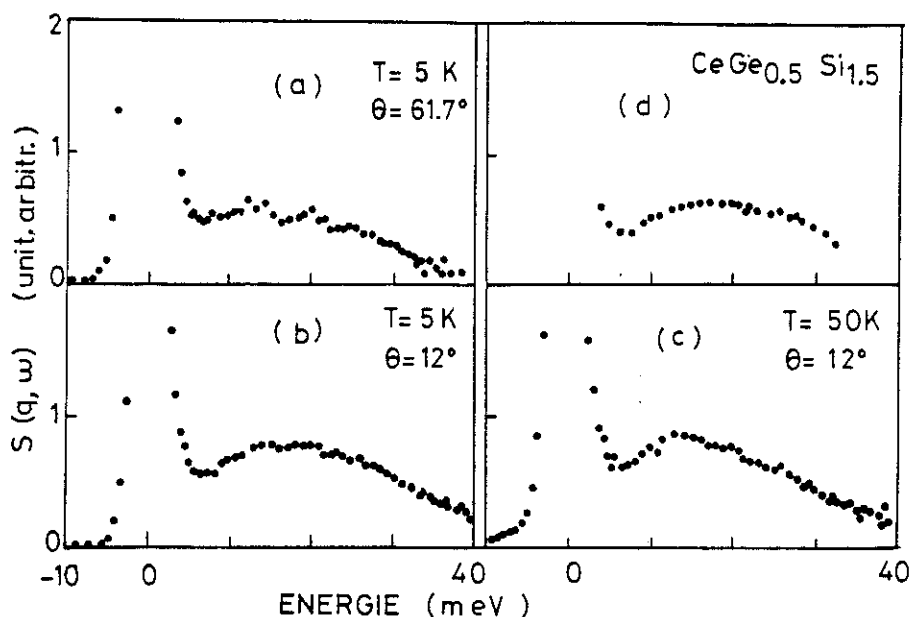


Figure II-10 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans le composé $\text{CeGe}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$ obtenus pour les températures 5 et 50 K dans des angles de diffusion moyens de 12° et $61,7^\circ$. (d) représente le spectre différence (voir texte).

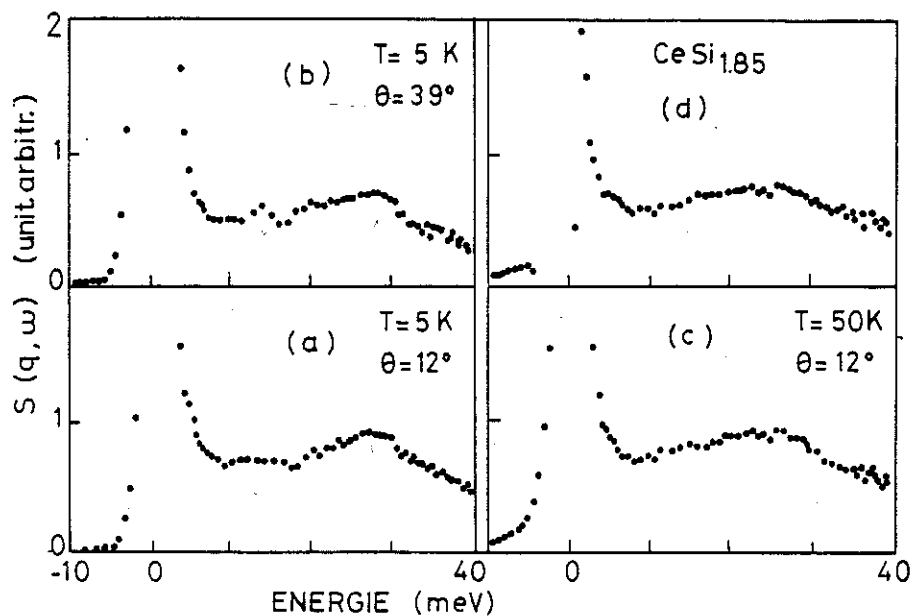


Figure II-11 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons obtenus dans le composé $\text{CeSi}_{1.85}$ à différentes températures et différents angles de diffusion. Dans l'encart (d), est représenté, le "spectre différence" entre le spectre (a) et 30 % de celui dont $\theta = 61,7^\circ$.

Il n'est donc pas facile, à partir de tels spectres, d'extraire un signal magnétique précis. Nous nous contenterons par conséquent d'une simple analyse qualitative.

Sur les spectres à grands angles de diffusion, l'intensité de cette très large "raie" a globalement baissé, en particulier à grandes énergies. A haute température par contre, elle a augmenté dans la zone de basse énergie au-dessous de 18 meV. Ces variations, qui indiquent la présence de phonons à faible énergie, montrent également l'existence d'une contribution magnétique à plus grandes énergies. En soustrayant une fraction ($\sim 30\%$) du spectre à grands angles de celui à bas angles (voir CeGe_2), nous obtenons le spectre représenté sur la figure II-10. Il montre effectivement un signal magnétique très large à des énergies plus élevées que précédemment. Ceci ne donne malheureusement aucune valeur précise du champ cristallin, mais semble indiquer que l'écart entre les niveaux du champ cristallin est plus grand que dans les deux premiers composés. Ceci serait alors conforme aux prédictions déduites des mesures de susceptibilité, la courbure de $\chi^{-1}(T)$ due au champ cristallin se déplaçant vers des températures de plus en plus hautes lorsque la concentration en silicium augmente.

CeSi_{1,85}

Du fait de ses propriétés magnétiques [YAS 82], l'étude du champ cristallin dans ce composé présente un intérêt double. D'une part, elle devrait permettre la comparaison avec $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ (comme celui-ci, il reste non magnétique jusqu'à très basse température, et se situe également à la limite de la transition magnétique-non magnétique) ; d'autre part, elle permet de suivre la variation du champ cristallin dans le système CeSi_x , par comparaison avec celui de CeSi_2 .

Les spectres de diffusion inélastiques de neutrons sur $\text{CeSi}_{1,85}$ obtenus dans les mêmes conditions que précédemment, sont très semblables à ceux de $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$. Ils ne présentent qu'une seule raie inélastique très étendue en énergie, indiquant des effets de relaxation très importants également. A basse énergie, il apparaît une sorte de bosse dont l'intensité augmente avec la température, provenant donc des excitations de phonons. Par contre la comparaison des spectres à bas angles et grands angles montre l'existence d'un signal magnétique à plus haute énergie.

De la même manière que précédemment, nous avons calculé un spectre différence entre petits et grands angles (avec le même coefficient de correction de 30 %). Nous obtenons ainsi un spectre magnétique très étalé centré sur 28 meV.

IV-2 - Composition des niveaux de champ cristallin

Connaissant l'écart entre les niveaux du champ cristallin dans les quelques composés de la série que nous venons de voir, nous avons alors cherché à déterminer la composition de chacun de ces niveaux. Celle-ci est généralement donnée par l'intensité des raies inélastiques après un traitement correct des spectres. Dans notre cas, où la soustraction de la contribution des phonons n'est qu'approximative, nous nous sommes aidés de l'anisotropie de la susceptibilité. Les mesures de diffraction neutronique sur CeGe_2 ont montré que le moment magnétique s'ordonne dans le plan de base, ce qui permet à défaut des mesures sur monocristal, de prévoir une susceptibilité perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, plus forte que celle parallèle à $\vec{c}$. D'autre part, l'existence d'une intensité quasi-élastique, comme nous le verrons, impose un doublet fondamental qui permet des transitions à l'intérieur de ce doublet.

Pour nos calculs, nous avons assimilé la structure cristallographique de CeGe_2 à un quadratique en raison de la très faible déformation de l'ordre de 2 %. Dans cette approximation, l'Hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$\mathcal{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (\text{II-1})$$

où O_l^m sont les opérateurs de Stevens, dont les expressions en fonction des opérateurs moment cinétique : J_z , J^+ , J^- sont données par Hutchings [HUT 64], et B_l^m sont les coefficients à déterminer.

a - Spectres inélastiques

L'amplitude de diffusion, obtenue après conversion en énergie de la section efficace de diffusion, s'exprime dans le domaine paramagnétique pour un composé polycristallin et en présence du champ cristallin, par [HOL 82] :

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right]^2 f^2(q) \frac{\hbar \omega}{1 - e^{(-\hbar \omega / kT)}} \quad (\text{II-2})$$

$$\sum_m \chi_c^m F_{mm}(q, \omega) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \chi_{vv}^{nm} (1 - e^{-\beta \Delta_{nm}}) F_{nm}(q, \omega - \Delta_{nm})$$

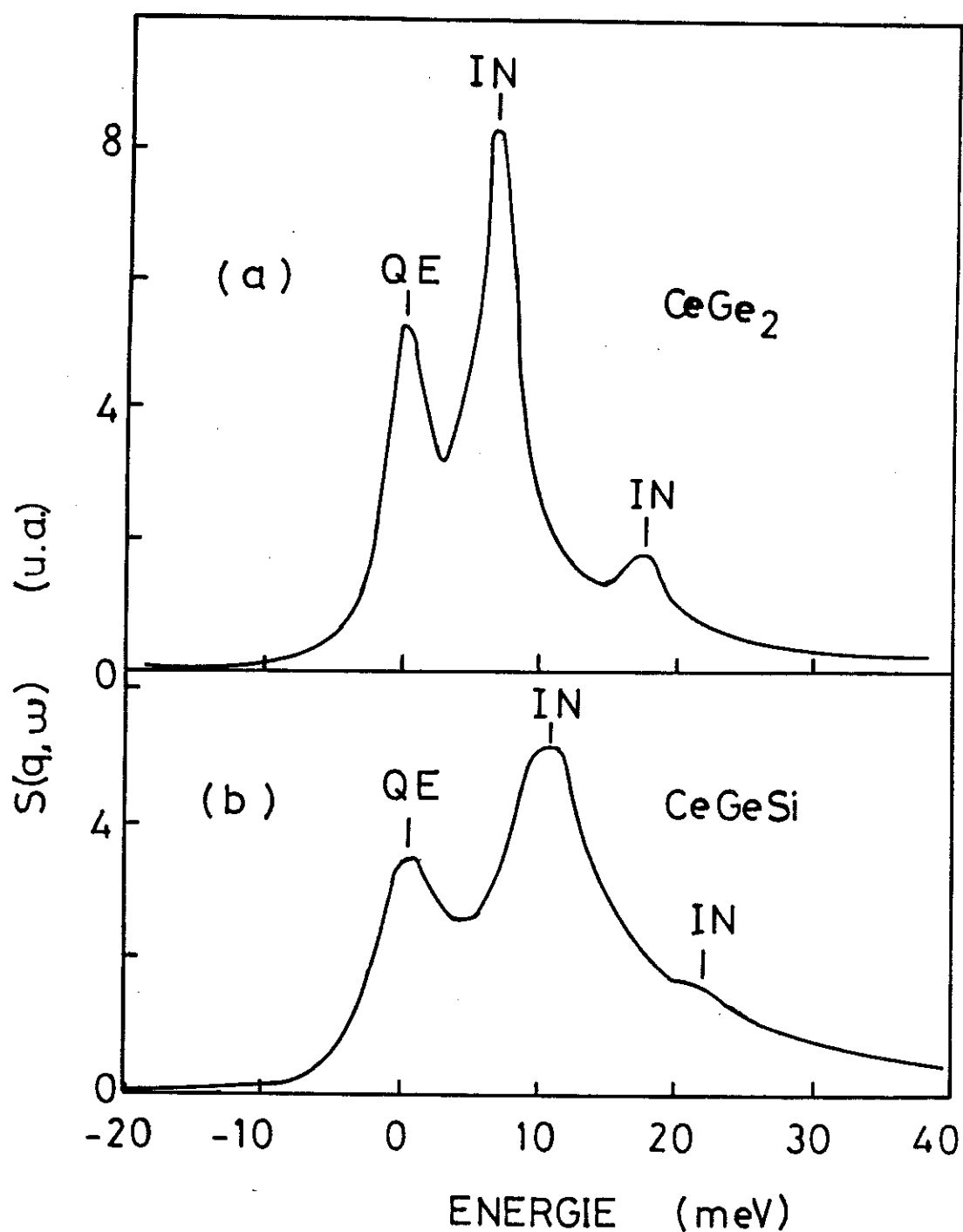


Figure II-12 : Spectres théoriques des excitations magnétiques calculés à partir de l'expression de la fonction de diffusion $S(q, \omega)$ (eq. II-2) pour les composés CeGe_2 (a) et CeGeSi (b). Les fonctions spectrales sont assimilées à des lorentziennes centrées à 0 meV et $\hbar\omega = \Delta$ pour la raie quasi-élastique et les raies inélastiques respectivement ($T = 4,2 \text{ K}$).

où χ_c et χ_{vv} sont les susceptibilités de Curie et de van Vleck respectivement. $F(q, \omega)$ est la fonction de réponse spectrale centrée à $\omega = 0$ pour la raie quasi-élastique et à $\omega = \Delta$ pour les raies inélastiques.

La fonction spectrale est, ici assimilée à une Lorentzienne de largeur γ :

$$F_{nm}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \Delta_{nm})^2} \quad (\text{II-}$$

Le meilleur accord est obtenu lorsque le fondamental est le doublet $|\pm 1/2\rangle$ pur et les deux excités supérieurs sont des mélanges de $|\pm 5/2\rangle$ et $|\pm 3/2\rangle$. Comme le montre la figure II-12-a, le spectre de diffusion inélastique théorique ainsi calculé est très similaire à celui obtenu expérimentalement dans CeGe_2 , en particulier pour le rapport des intensités des deux raies inélastiques. Par ailleurs, à l'aide de ces mêmes paramètres, le signe attendu pour l'anisotropie de la susceptibilité est également correct. Nous déduisons les coefficients de l'Hamiltonien du champ cristallin suivant : $B_2^0 = 10,5 \text{ K}$; $B_4^0 = -0,078 \text{ K}$ et $B_4^4 = -1,2 \text{ K}$. Le schéma des niveaux est donné dans le tableau II-3.

La similitude du composé CeGeSi avec le composé précédent, tant du point de vue du spectre inélastique, que du comportement de la susceptibilité, laisse prévoir un résultat proche de celui obtenu dans CeGe_2 . Remarquons que dans ce cas, l'approximation concernant la structure quadratique est encore plus légitime puisque la déformation n'est plus que de 0,3 %.

A l'aide d'un étagement analogue des niveaux du champ cristallin, nous obtenons un spectre théorique de neutrons (figure II-12-b) qui reproduit correctement le comportement expérimental. Les coefficients de l'Hamiltonien du champ cristallin, ainsi que les schémas des niveaux correspondants sont rassemblés dans le tableau II-3 pour les deux composés.

b - Susceptibilité

Nous avons ensuite tenté de reproduire la variation thermique de la susceptibilité dans ces deux composés à l'aide d'un modèle qui tient compte des effets du champ cristallin et du champ d'échange. L'expression de l'inverse de la susceptibilité correspondante est $1/\chi(T) = 1/\chi_{cc}(T) - n$, où $\chi_{cc}(T)$ est donnée par l'équation (II-6) du chapitre A-II. La valeur de χ_{cc} à la température d'ordre T_c donne le coefficient d'échange $n = 1/\chi_{cc}(T_c)$. Il est de l'ordre de 14 u.e.m. dans CeGe_2 et de 17 u.e.m. dans CeGeSi .

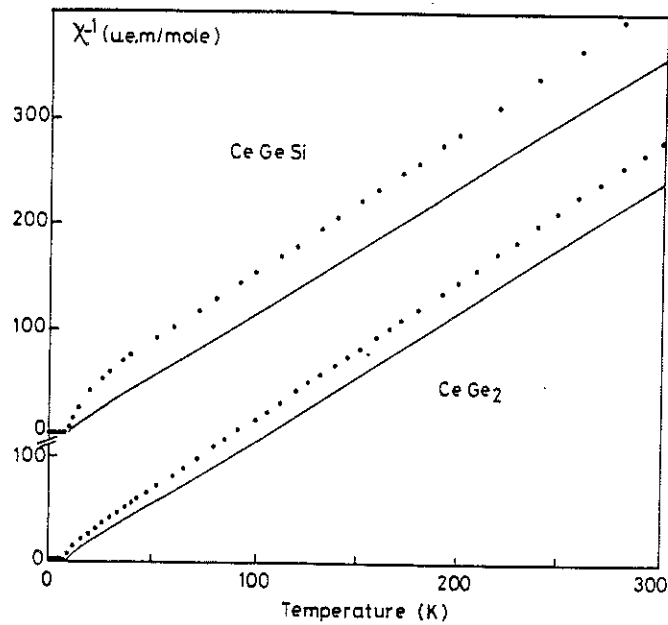


Figure II-13 : Ajustement théorique (courbe en trait continu) à l'aide du modèle ionique de la susceptibilité magnétique des composés CeGe_2 et CeGeSi . Le calcul est effectué avec les coefficients d'échange $n = 14$ et 17 u.e.m. respectivement et les paramètres du champ cristallin du tableau II-3.

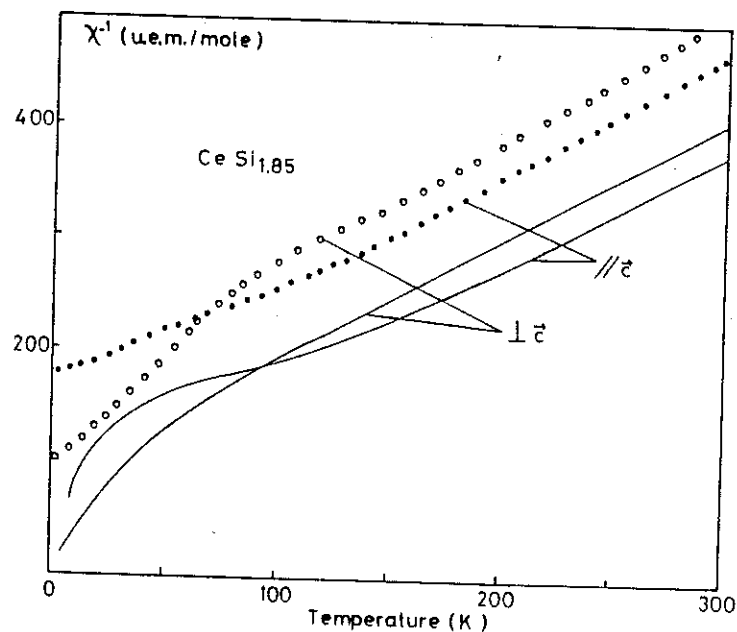


Figure II-14 : Ajustement théorique de la susceptibilité dans les deux directions ($// \vec{c}$ et $\perp \vec{c}$) du monocristal $\text{CeSi}_{1,85}$. La courbe en trait continu est calculée dans le modèle ionique avec les paramètres du champ cristallin du tableau II-3 pour un coefficient d'échange nul.

Les courbes théoriques $\chi^{-1}(T)$, ainsi calculées, en utilisant les mêmes paramètres du champ cristallin déduits précédemment, sont représentées (en trait continu) sur la figure (II-13). Elles reproduisent assez correctement l'allure générale des variations des courbes expérimentales. Le décalage que l'on observe entre l'expérience et le calcul, également présent dans CeInCu_2 , indique une réduction de la susceptibilité mesurée, attribuée à l'effet Kondo. Celui-ci, comme le montre le diagramme de phase, est d'autant plus important que la concentration en germanium est plus faible, ce qui explique alors le décalage plus grand dans CeGeSi que dans CeGe_2 . Les températures de Curie paramagnétiques expérimentales de ces deux composés contiennent donc une contribution provenant de la température de Kondo T_K .

Le même calcul a été appliqué au composé $\text{CeSi}_{1,85}$, à partir des résultats de neutrons et des mesures de susceptibilité sur monocristal, dans les deux directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ du quadratique effectuées par Sato et al [SAT 84]. Dans l'ajustement nous nous sommes basés sur les trois conditions principales :

- l'écart entre les deux premiers niveaux du champ cristallin est de 325 ± 30 K, avec en plus un niveau fondamental qui permet des transitions quasi-élastiques (voir chapitre III).
- un changement du signe de l'anisotropie entre l'axe $\vec{c}$ et le plan de base s'opère vers 70 K,
- l'amplitude de l'anisotropie de la susceptibilité à la température ambiante, $\chi_a^{-1} - \chi_c^{-1} \approx 25$ u.e.m./mole fournit le terme B_2^0 . A basse température, la susceptibilité ne peut être représentée correctement à cause de l'effet Kondo.

Un bon accord avec l'expérience est obtenu à l'aide des paramètres de champ cristallin suivants : $B_2^0 = (-3,5 \pm 1)$ K, $B_4^0 = (0,9 \pm 0,2)$ K et $B_4^4 = (5,5 \pm 1)$ K avec un doublet issu de $|\pm 3/2\rangle$ et $|\mp 5/2\rangle$ comme fondamental. La susceptibilité ainsi calculée est représentée sur la figure II-14. (Nous n'avons pas tenu compte de l'échange puisque ce composé est non magnétique). L'allure de la courbe expérimentale est correctement reproduite. Cependant la susceptibilité expérimentale est plus réduite que celle calculée, du fait que ce calcul ne tient pas compte de l'effet Kondo. Le décalage en température entre ces courbes est généralement attribué à la température caractéristique T_K qui est donc de l'ordre de 30 K. Cette valeur haute température se compare parfaitement avec celles estimée par ailleurs (chapitre III).

TABEAU II-3 : Paramètres et schémas des niveaux estimés du champ cristallin dans CeGe_2 , CeGeSi et $\text{CeSi}_{1,85}$ (d'après les spectres de diffusion neutronique et la susceptibilité).

	B_2^0 (K)	B_4^0 (K)	B_4^4 (K)	Schéma des niveaux	Δc (K) Théor.	Δc (K) Expér.
CeGe_2	10,5	-0,078	- 1,2	$ 2\rangle = 0,96 \pm 5/2 \rangle + 0,26 \mp 3/2 \rangle$ $ 1\rangle = 0,96 \pm 3/2 \rangle + 0,26 \mp 5/2 \rangle$ $ 0\rangle = \pm 1/2 \rangle$	202,5 77,5	208 78
CeGeSi	13,0	-0,150	- 1,1	$ 2\rangle = 0,97 \pm 5/2 \rangle + 0,22 \mp 3/2 \rangle$ $ 1\rangle = 0,97 \pm 3/2 \rangle + 0,22 \mp 5/2 \rangle$ $ 0\rangle = \pm 1/2 \rangle$	249,8 127,8	242 126
$\text{CeSi}_{1,85}$	-3,5	0,94	5,5	$ 2\rangle = \pm 1/2 \rangle$ $ 1\rangle = 0,87 \pm 5/2 \rangle + 0,48 \mp 3/2 \rangle$ $ 0\rangle = 0,87 \pm 3/2 \rangle + 0,48 \mp 5/2 \rangle$	385 347	325

Une importante variation des coefficients B_1^m est observée entre les composés du système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ et le composé $\text{CeSi}_{1,85}$. Le coefficient d'ordre 0 (B_2^0) est nettement plus réduit dans $\text{CeSi}_{1,85}$. Ce terme, dans les composés de terres rares non cubiques, dépend essentiellement du rapport entre les paramètres de maille cristallographique c/a [TOU 74]. Il est d'autant plus grand que le rapport c/a est faible. Dans CeGe_2 (et CeGeSi) ce rapport est de l'ordre de 4,24 (et 4,20), plus faible que celui dans $\text{CeSi}_{1,85}$: $c/a \approx 4,3$.

Les termes d'ordre 4 contiennent essentiellement la contribution au potentiel cristallin provenant des électrons de conduction de caractère d qui sont prépondérants au voisinage du niveau de Fermi. Dans les composés riches en silicium, le niveau 4f n'étant pas très loin du niveau de Fermi, l'hybridation est très forte. Ceci peut alors expliquer les valeurs plus grandes des termes d'ordre 4 dans $\text{CeSi}_{1,85}$.

Malgré l'imprécision des déterminations expérimentales et l'estimation très grossière des paramètres du champ cristallin qui en résulte, nos mesures montrent que l'hybridation a un effet très important tant sur l'amplitude du champ cristallin que sur la constitution des états propres.

CHAPITRE III

RELAXATION DE SPIN ET PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$

I - RELAXATION DE SPIN DANS LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$

Dans les systèmes métalliques, la relaxation des excitations magnétiques s'effectue essentiellement par l'intermédiaire des électrons de conduction. Elle constitue donc un bon moyen d'étude du couplage entre les électrons localisés et la bande de conduction, en particulier pour les composés Kondo. Une telle étude a été effectuée sur le système $\text{Ce}(\text{Ge}, \text{Si})_2$ par diffusion quasi-élastique de neutrons à l'aide du spectromètre IN4 décrit précédemment. La résolution de cet appareil pour l'énergie incidente utilisée (12 meV) est de 0,6 meV, largeur totale à mi-hauteur. En plus des composés de la série $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$, nous avons également mesuré le composé $\text{CeSi}_{1,85}$ déficient en silicium. Dans CeGe_2 par contre, les mesures n'ont pas pu être exploitées à cause de la faible largeur de sa raie quasi-élastique, comparable à la résolution du spectromètre.

I-1 - Evolution avec la température de la largeur de raies quasi-élastiques

Variation thermique et pente de Korringa

Sur les figures III-1,2 et 3, sont représentés les spectres expérimentaux, obtenus dans les composés CeSiGe , $\text{CeSi}_{1,5}\text{Ge}_{0,5}$ et $\text{CeSi}_{1,85}$ à différentes températures. Les courbes en traits continus, représentent l'ajustement théorique de ces raies quasi-élastiques, à partir de l'expression (II-2) de la fonction de diffusion $S(q, \omega)$ donnée précédemment. La fonction de réponse spectrale des excitations quasi-élastiques est assimilée à une Lorentzienne de largeur γ . L'ajustement est effectué dans la gamme d'énergie entre -8 et 8 meV (ou entre -6 et 5 meV dans certains cas pour éviter la contribution de la raie inélastique).

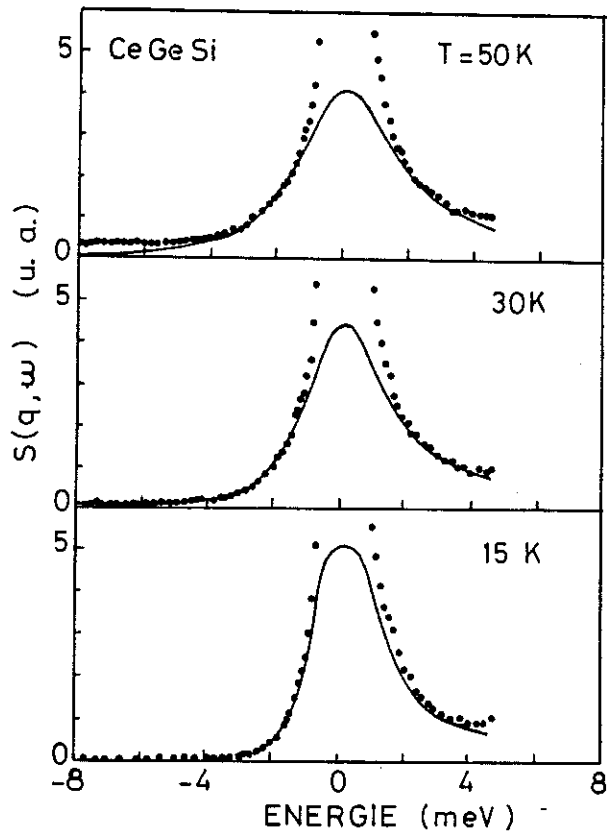


Figure III-1 :

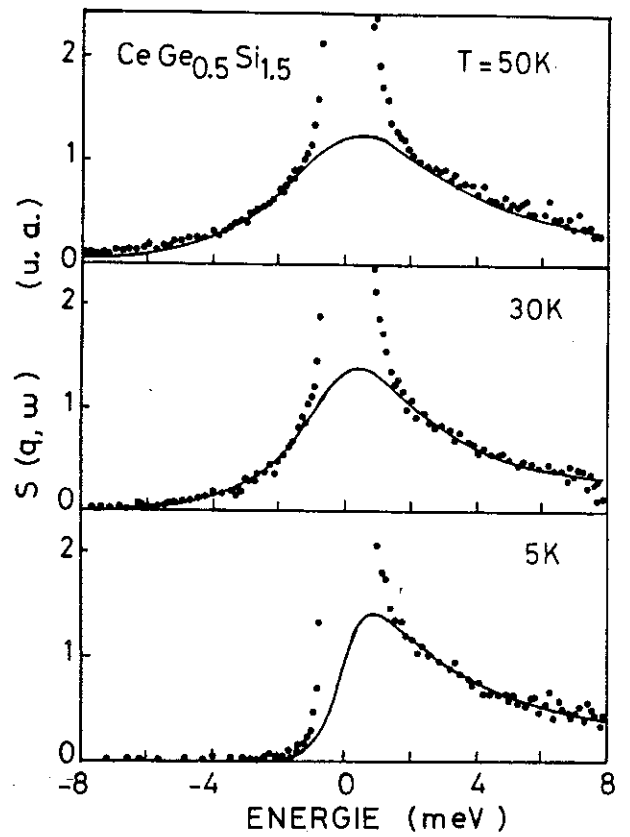


Figure III-2 :

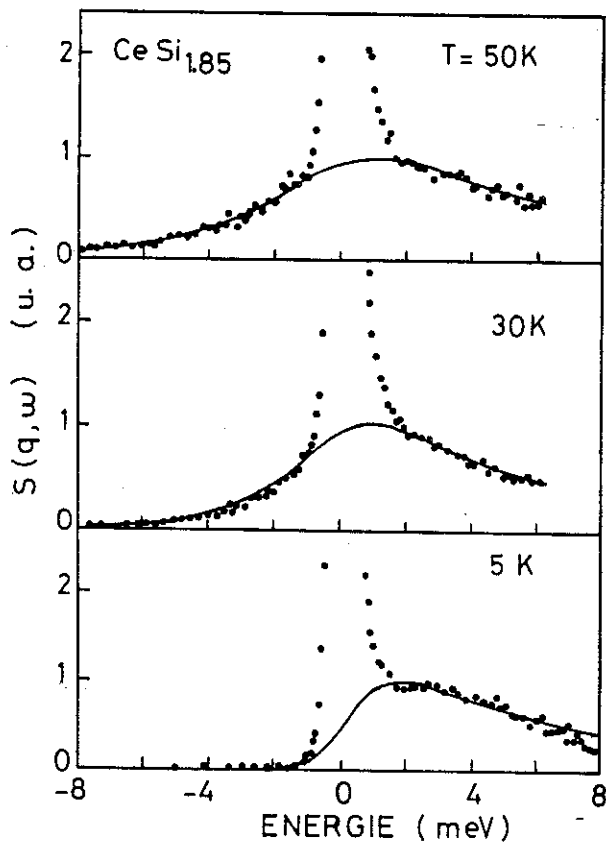


Figure III-3 :

Figure III-1,2,3 : Evolution en fonction de la température de la section efficace de diffusion $S(q, \omega)$ aux petits angles ($\theta = 12^\circ$) dans les composés CeGeSi , $\text{CeGe}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$ et $\text{CeSi}_{1.85}$. Les courbes en trait continu représentent la fonction de diffusion calculée en assimilant la fonction spectrale à une lorentzienne de largeur γ centrée à 0 meV.

Les largeurs des raies quasi-élastiques ainsi déterminées dans chaque composé sont représentées en fonction de la température sur la figure III-4. Il est également porté sur la même figure, la variation de γ_{qe} dans $CeSi_2$ mesurée par Galera et al [GAL 87]. Nous observons un élargissement linéaire en température de la raie quasi-élastique, aussi bien dans $CeGeSi$ qui s'ordonne ferromagnétiquement à 10 K, dans les deux composés $CeGe_{0,5}Si_{0,5}$ et $CeSi_{1,85}$ situés juste à la transition magnétique-non magnétique, que dans le composé $CeSi_2$ à valence intermédiaire. On ne trouve pas la variation en $T^{1/2}$ observée dans certains systèmes du type fermions lourds comme par exemple $CeAl_3$ [MUR 80] et $CeCu_6$ [WAL 86]. Nos courbes sont mieux décrites par une loi de Korringa. L'expression de celle-ci dans le cas d'un composé de terres rares normales a été calculée par Becker et al [BEC 77]. Plus récemment, Lopez et al [LOP 86] ont adapté ce calcul au cas d'un composé de cérium Kondo, en utilisant l'Hamiltonien d'échange de Coqblin-Schrieffer. Ils obtiennent, en présence d'un champ cristallin de symétrie cubique les expressions suivantes de la raie quasi-élastique en fonction de la température (pour $T \ll \Delta c$) :

- pour le Γ_7 fondamental : $\gamma_{qe} = 4\pi [n(E_F) \Gamma_{77}]^2 T.$

- pour le Γ_8 fondamental : $\gamma_{qe} = 8\pi [n(E_F) \Gamma_{88}]^2 T.$

où Γ_{77} et Γ_{88} sont les constantes de couplage avec la bande des niveaux Γ_7 et Γ_8 respectivement.

Nos mesures sont effectuées jusqu'à des températures de 50 K, bien inférieures donc aux écarts entre les niveaux du champ cristallin, qui sont de l'ordre de 120 K et 240 K dans $CeGeSi$ et encore plus grands dans les autres composés. La condition de basse température est donc satisfaite ; par contre nos composés ont une symétrie uniaxe et non cubique comme utilisée dans le calcul. Cependant, pour un doublet fondamental, la loi de Korringa doit encore pouvoir s'écrire :

$$\gamma_{qe} = 4\pi [n(E_F) \Gamma]^2 T.$$

A partir de la figure II-4, on peut voir que la pente des droites $\gamma(T)$ augmente régulièrement avec x ; de 0,32 dans $CeGeSi$, elle passe à 0,62 dans $CeSi_2$. Celle-ci d'après les équations précédentes est proportionnelle au carré du coefficient d'hybridation $|n(E_F)|^2$ entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction. Ce comportement est donc en bon accord avec les résultats des mesures magnétiques rassemblés dans le diagramme de phase magnétique du chapitre II.

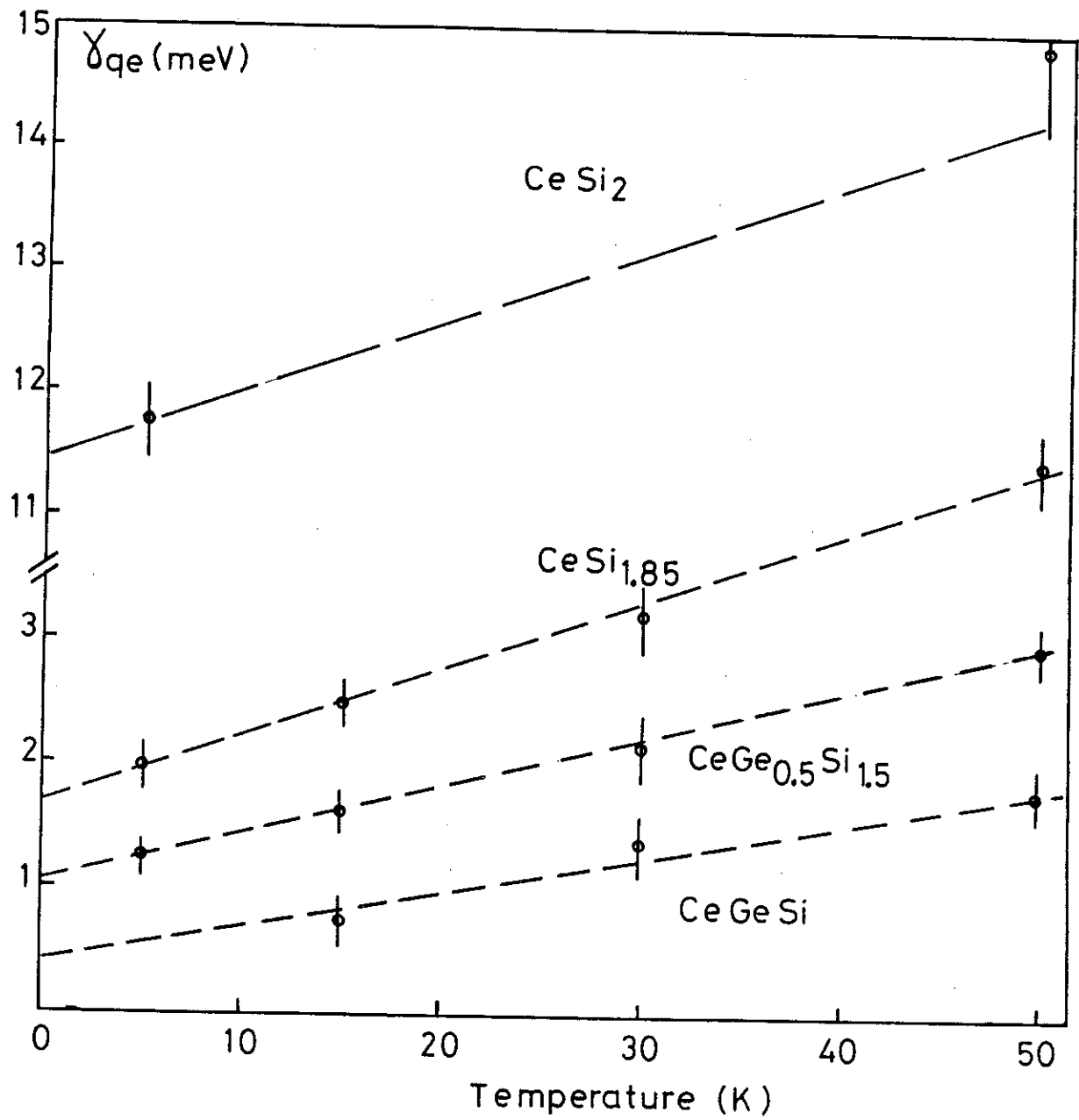


Figure III-4 : Variation en fonction de la température de largeur γ de la raie quasi-élastique dans les composés CeGeSi , $\text{CeGe}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$, $\text{CeSi}_{1.85}$ et CeSi_2 .

Dans notre système $\text{Ce}(\text{Ge},\text{Si})_2$, la compression du réseau lorsque la concentration x en silicium augmente est à l'origine de ce comportement. Dans le composé CeGeSi , les interactions d'échange indirectes (R.K.K.Y.) sont encore très fortes puisqu'il possède la température d'ordre la plus élevée ($T_C = 10 \text{ K}$). Les interactions de type Kondo ont également augmenté par rapport à CeGe_2 , dont la largeur de la raie quasi-élastique très faible n'a pas pu être mesurée. Ces interactions sont de plus en plus importantes avec l'accroissement de la teneur en Si comme l'indique la disparition du "magnétisme" d'une part et l'augmentation de la pente des droites $\gamma(T)$ d'autre part (tableau III-1). Une variation similaire de la pente de Korringa a été observée dans CeAg sous l'effet de la pression hydrostatique [FRI 83].

Composé $\text{CeSi}_{1,85}$

L'étude du composé $\text{CeSi}_{1,85}$ fournit un résultat très important. En effet, la largeur de sa raie quasi-élastique augmente en fonction de la température avec la même pente que dans CeSi_2 . Le paramètre d'hybridation $| \text{In}(E_F) |$ n'augmente donc plus avec la concentration x en silicium dans ce système. Ceci laisse prévoir alors, que le renforcement du couplage Γ entre les électrons $4f$ et ceux de la bande de conduction est compensé par une réduction de la densité d'état $n(E_F)$ au niveau de Fermi. Un tel comportement est prévu théoriquement lorsque le niveau $4f$ se trouve très proche du niveau de Fermi [COQ 82]. Le système tend alors vers un état de valence intermédiaire. A partir de là, nous déduisons que le composé limite CeSi_2 présente, encore une fois, les caractéristiques d'une valence non entière du cérium, ce qui est en bon accord avec toutes les indications précédentes. Dans le composé pseudo-binaire $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$, la pente $(\frac{\Delta \gamma(T)}{\Delta T})$ était encore inférieure à la valeur maximum. Pour une étude plus complète, il serait intéressant d'effectuer des mesures analogues dans les composés plus riches en silicium.

I-2 - Largeur résiduelle à basse température

La largeur de raie dans chaque composé tend vers une valeur finie γ_0 à température nulle. Cette largeur résiduelle est présente dans tous les composés Kondo de cérium, aussi bien ceux qui s'ordonnent magnétiquement, tels que CeMg et CeAl_2 ou ceux qui ne sont pas magnétiques comme CeCu_6 , CeAl_3 . Dans tous ces composés, elle est de l'ordre de $0,5 \text{ meV}$. Elle provient des fluctuations de spin Kondo qui subsistent même à température nulle, et permet donc une mesure directe de la température de Kondo

$KT_K = \frac{\pi}{2N} \gamma_0$ [WAL 86]. La relaxation entre les spins des ions de cérium peut également contribuer à cette résiduelle, par l'intermédiaire de l'échange indirect (R.K.K.Y.), en particulier dans les composés magnétiques, comme observé dans le système $Ce_xR_{1-x}Mg_3$, où $R = La, Y$ [GAL 85]. Dans notre cas, cette dernière contribution semble négligeable puisque la largeur résiduelle devient de plus en plus grande lorsque le système tend vers un état non magnétique ; elle passe de 0,4 meV dans CeGeSi qui s'ordonne à 10 K à la valeur de 1,0 meV dans $CeGe_{0,5}Si_{1,5}$ qui n'est pas magnétique. Dans $CeSi_2$ et $CeSi_{1,85}$ les valeurs que nous obtenons de γ_0 , de l'ordre de 11,7 meV et 1,64 meV respectivement donnent des températures de Kondo du même ordre de grandeur que celles obtenues par Yashima et al [YAS 82] à partir de plusieurs autres mesures (tableau III-2). Cette augmentation de T_K (ou γ_0) avec la concentration en silicium est également la signature d'une hybridation de plus en plus forte dans la série.

En conclusion, à partir de cette étude, nous avons obtenu un argument en plus en faveur d'un état de valence intermédiaire dans $CeSi_2$. Cette étude a permis aussi de mettre en évidence, d'une façon plus quantitative les effets de la pression chimique dans le système $Ce(Ge, Si)_2$.

TABLEAU III-1 : Pente de Korringa et largeur résiduelle pour la raie quasi-élastique dans les systèmes $CeGe_{2-x}Si_x$ et $CeSi_{1,85}$.

composés	$\frac{\Delta\gamma(T)}{\Delta T}$	$ \ln(E_F) $	γ_0 (meV)	T_K (K)
CeGeSi	0,32	0,159	0,4	3,6
$CeGe_{0,5}Si_{1,5}$	0,47	0,193	1,0	9,0
$CeSi_{1,85}$	0,63	0,225	1,64	15,0
$CeSi_2^*$	0,62	0,223	11,75	107,0

* d'après Galera et al.

TABLEAU III-2 : Comparaison entre les températures de Kondo données par Yashima et al $T_K(1)$, $T_K(2)$, $T_K(3)$ et nos résultats $T_K(4)$.

	$CeSi_2$	$CeSi_{1,9}$	$CeSi_{1,85}$	Origine
$T_K(1)$	132	91	59	chaleur spécifique (γ_{el})
$T_K(2)$	69	41	7	susceptibilité ($\chi(0)$)
$T_K(3)$	89	77	35	susceptibilité ($\chi(T^2)$)
$T_K(4)$	107		15	quasi-élastique (γ_{qe})

II- PROPRIETES DE TRANSPORT. MESURES DE RESISTIVITE DANS $CeGe_{2-x}Si_x$

Mesures et discussions

Les mesures de résistivité sur les composés de ce système ont été très limitées, à cause d'une part de l'aspect très fissuré de ces échantillons et de leur fragilité. D'autre part, comme nous l'avons mentionné dans l'étude cristallographique, les composés riches en germanium, non congruents, montrent aux rayons X la présence d'une phase parasite de germanium pur. Les effets de tous ces défauts qui ne gênent pas les mesures magnétiques sont par contre à l'origine de résistivités résiduelles élevées, empêchant ainsi d'effectuer des mesures correctes sur les lingots fondus en creuset froid. La qualité des échantillons a été bien améliorée par la méthode de fusion de zone. Ils deviennent moins cassants et surtout moins fissurés. Les échantillons ainsi traités ont pu être mesurés en résistivité. La variation de celle-ci entre 1,5 et 300 K dans les composés de cérium et celui de lanthane $LaGe_2$, est présentée sur la figure III-5. Comme nous le remarquons, les résiduelles, même améliorées, restent grandes en particulier dans le composé pseudo-binaire $CeGe_{1,6}Si_{0,4}$. Dans celui-ci, en plus des défauts communs cités plus haut, s'ajoute à ρ_0 la contribution due au désordre cristallographique entre le silicium et le germanium.

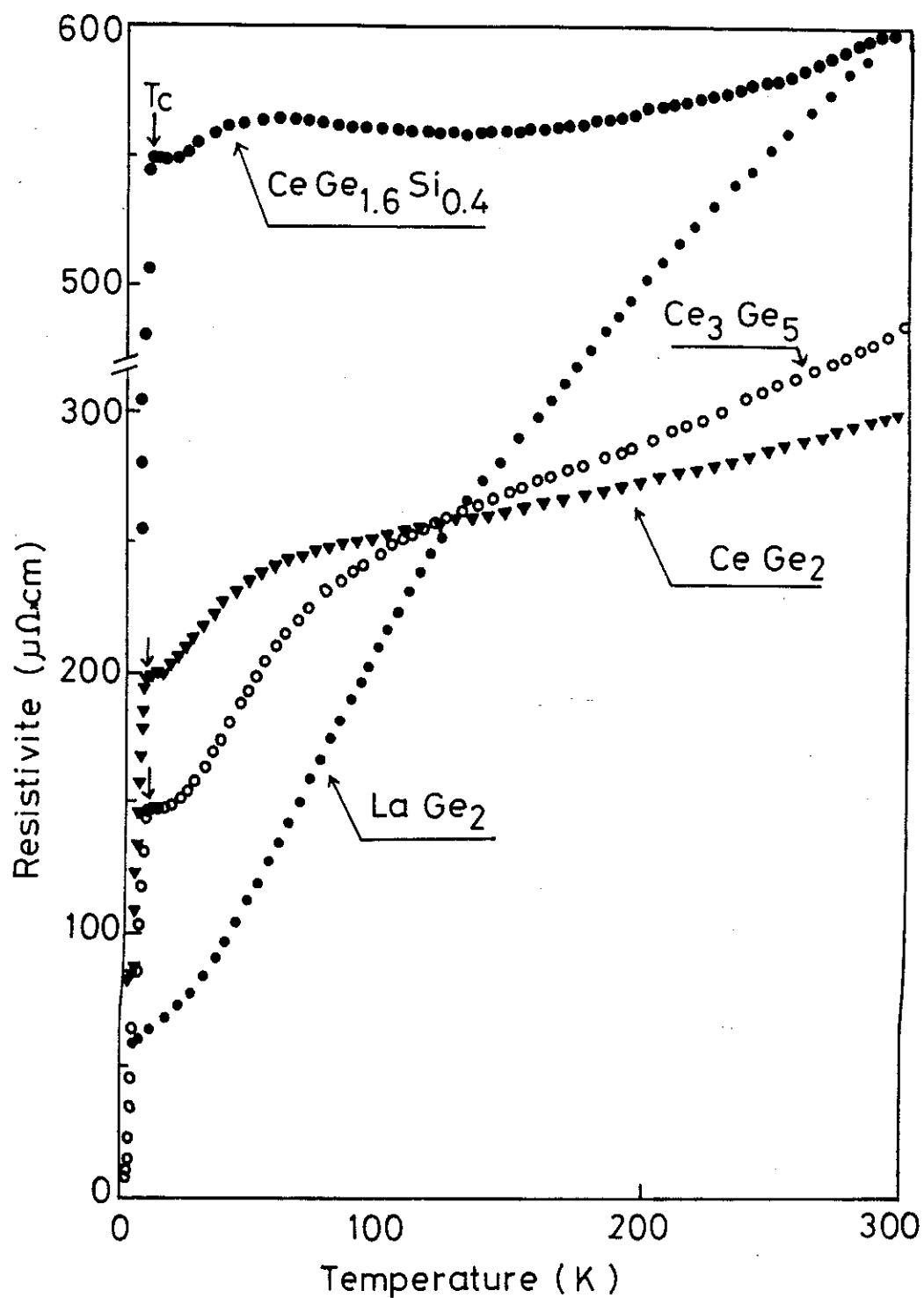


Figure III-5 : Résistivités totales mesurées entre 1,5 et 300 K dans les composés de cérium Ce_3Ge_5 , CeGe_2 et $\text{CeGe}_{1,6}\text{Si}_{0,4}$ et celui de lanthane LaGe_2 . T_c est la température d'ordre magnétique.

CeGe₂

La variation des résistivités avec la température dans CeGe₂ et LaGe₂ est très similaire à celle obtenue par Mori et al [MOR 85]. Au-dessus de 200 K, la résistivité du composé avec le lanthane devient plus grande que celle avec le cérium. Ce comportement peut provenir d'une éventuelle différence entre les surfaces de Fermi des deux composés. LaGe₂ aurait une surface de Fermi libre plus réduite que CeGe₂ donnant une pente plus élevée de la résistivité de phonons. Il est donc impossible, à partir de là d'extraire la résistivité magnétique de CeGe₂ et par conséquent ces résultats expérimentaux ne peuvent pas être exploités quantitativement.

Néanmoins, nous pouvons voir à très basse température une chute brusque vers 7 K sur la résistivité de CeGe₂, signature de la transition ferromagnétique. La température d'ordre $T_0 = 7$ K est en très bon accord avec celle que donne la susceptibilité. Lorsque la température augmente, la résistivité, constante au début, croît ensuite rapidement jusque vers 70 K puis continue à augmenter mais plus lentement ; ce comportement est typique de l'effet du champ cristallin [RAO 72]. L'effet du peuplement des niveaux excités apparaît généralement vers des températures de l'ordre de $\Delta_c/3$, ceci permet d'estimer l'amplitude du champ cristallin dans CeGe₂ à environ 200 K, valeur en bon accord avec celle (208 K) que nous avons obtenue par diffusion inélastique de neutrons (chapitre II).

La très faible variation de la résistivité avec la température, au-dessus de 100 K, est l'évidence d'une importante contribution magnétique du type Kondo dans cette région.

Comparaison avec Ce₃Ge₅

A titre de comparaison, la résistivité a été également mesurée dans le composé Ce₃Ge₅. Celle-ci, comme le montre la figure III-5, est très similaire à celle de CeGe₂, en particulier à basse température. Elle indique ainsi un champ cristallin semblable dans les deux composés. A haute température par contre, la résistivité de Ce₃Ge₅ augmente rapidement avec la température, et devient plus grande. Ce comportement est encore très probablement lié à des surfaces de Fermi différentes dans les deux composés.

L'état magnétique ordonné de ce composé au-dessous de 7 K est confirmé par la décroissance très rapide de la résistivité. Elle tend ensuite vers une résiduelle très faible par rapport à celle de CeGe_2 . La déficience en germanium dans Ce_3Ge_5 est certainement à l'origine de la réduction de sa résistivité résiduelle. Notons que la résistivité magnétique $\rho(T_c)$ est de l'ordre de $198 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (CeGe_2) et $147 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Ce_3Ge_5).

$\text{CeGe}_{1,6}\text{Si}_{0,4}$

Dans le composé pseudo-binaire $\text{CeGe}_{1,6}\text{Si}_{0,4}$, la contribution de la résistivité magnétique est plus importante que dans CeGe_2 ; en effet $\rho(T_N) - \rho(1,5 \text{ K})$ atteint $240 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, mais sa résistivité totale n'augmente que de $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ entre 10 et 300 K. Celle-ci vers 130 K présente un minimum typique de l'effet Kondo. Un deuxième minimum est également présent à basse température, vers 10 K, traduisant un effet Kondo sur le doublet fondamental. L'augmentation rapide de la résistivité au-dessus de 10 K, liée comme précédemment au peuplement des niveaux du champ cristallin, indique que l'écart total entre les trois doublets est sensiblement du même ordre de grandeur que dans CeGe_2 . Enfin, là encore, la température d'ordre $T_c = 8 \text{ K}$ est en bon accord avec les données de la susceptibilité.

En résumé, cette étude a permis, malgré les difficultés expérimentales de confirmer les résultats des mesures de la diffusion inélastique des neutrons sur CeGe_2 , à savoir une amplitude du "splitting" du champ cristallin de l'ordre de 200 K. D'autre part, cette étude semble montrer une augmentation de l'effet Kondo avec la concentration en silicium.

CHAPITRE IV

RESONANCE ELECTRONIQUE DU GADOLINIUM DANS CeSi_2 , LaSi_2 ET GdSi_2

I - INTRODUCTION

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les composés Kondo ou à valence intermédiaire étaient caractérisés par une densité d'états au niveau de Fermi très élevée. L'étude des largeurs de raies de diffusion neutronique nous a permis, dans CeInCu_2 et les solutions solides CeGeSi et $\text{CeGeO}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$, de mesurer le terme $\Gamma n(E_F)$, Γ étant l'interaction entre l'électron 4f et la bande de conduction, et $n(E_F)$ la densité d'états totale de la bande.

Il est possible, par résonance électronique de spin, d'accéder de la même manière, au terme de couplage avec la densité locale. Toutefois, une telle mesure n'est pas possible sur le site du cérium, car le temps de relaxation est trop bref devant la période de l'onde radio-fréquence. Par contre la résonance d'un ion S tel le gadolinium placé en impureté dans un réseau Kondo ou valence intermédiaire peut être observée. De telles études ont été effectuées sur Gd CePd_3 , Gd CeBe_{13} , ... [HEI 82]. Dans ce cas on mesure le produit $\Gamma_{\text{Gd}} n_{\text{Gd}}(E_F)$, Γ_{Gd} étant la constante de couplage de l'ion gadolinium avec la bande et $n_{\text{Gd}}(E_F)$ la densité d'états locale de la bande au site du gadolinium (qui comprend la densité s, p et d mais pas la densité 4f, présente au site équivalent de cérium).

Dans Le composé Gd CePd_3 , Gambke et al. [GAM 78] ont mesuré la variation thermique de la largeur de raie de résonance. A basse température ($T < 100$ K), il observe une pente de Korringa $b = \partial(\Delta H)/\partial T$ nettement plus faible que celle mesurée dans Gd LaPd_3 . A température supérieure à 100 K, la pente observée pour Gd CePd_3 augmente et atteint la valeur observée dans Gd LaPd_3 . Les auteurs interprètent ces observations en supposant que l'hybridation Ce 4f-bande de conduction crée un gap d'hybridation au

niveau de Fermi à basse température (état cohérent), ce qui abaisse la densité s, p, d dans le composé. Une telle interprétation est en accord avec les modèles théoriques des composés à valence intermédiaire [LAC 79, HUB 84].

Nous avons entrepris une telle expérience en utilisant la résonance électronique de Gd dans CeSi_2 , LaSi_2 et GdSi_2 .

II - ASPECT THEORIQUE

II-1 - Cas de l'ion dilué

Supposons d'abord un ion paramagnétique de type S, par exemple Gd^{3+} , très dilué dans un réseau métallique, et supposons que les électrons de conduction réagissent instantanément au champ radio-fréquence et se mettent rapidement en équilibre avec le réseau, du point de vue de leur distribution en énergie (processus isotherme). Les équations du mouvement [BAR 81], montrent que la raie de résonance est déplacée, ce qui correspond à un changement du facteur spectroscopique g par rapport à la valeur mesurée dans un système isolant diamagnétique ($g = 1,992$), tel que :

$$\Delta g = g - g_0 = \Gamma \cdot n(E_F)$$

Si la matrice contient d'autres espèces d'ions paramagnétiques (cérium dans notre cas), on peut s'attendre à un autre déplacement de la raie de résonance dû à la susceptibilité du type Curie-Weiss de la matrice paramagnétique ;

$$\text{paramagnétisme de Pauli} \quad : \quad \Delta g = \Gamma \cdot n(E_F) \quad (\text{IV-1})$$

$$\text{paramagnétisme de Curie-Weiss} : \Delta g' = \chi(\text{Ce}) \cdot J(\text{Ce-Gd})$$

où $\chi(\text{Ce})$ est la susceptibilité du cérium.

On peut donc espérer déduire l'interaction $J(\text{Ce-Gd})$ en traçant g en fonction de χ . Ce type d'analyse a été fait dans les systèmes Gd PrAs, Gd PrBi.

De plus, la raie doit s'élargir du fait de la relaxation. Cet élargissement (ΔH) varie linéairement avec la température (relaxation de Korringa) [BAR 81] :

$$\Delta H \sim \frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{h} [\Gamma \cdot n(E_F)]^2 k T \quad (\text{IV-2})$$

où T_1 est le temps de relaxation spins locaux-électrons de conduction.

Ces deux phénomènes doivent nous permettre d'accéder à la densité électronique locale au site du gadolinium.

II-2 - Effet d'embouteillage (Bottleneck)

Si maintenant la concentration du gadolinium est assez importante, il se peut que les électrons de conduction ne relaxent pas assez vite vers le réseau pour atteindre l'équilibre thermodynamique, le couplage aux électrons 4f étant trop important. Il se produit alors l'effet d'embouteillage.

Pour le gadolinium où le "g" ionique (1,992) il est très voisin du g des électrons de conduction, les équations complètes du mouvement [BAR 81] montrent que l'élargissement de Korringa et le déplacement Δg sont réduits par rapport au cas dilué :

$$\Delta g = \left[\frac{\delta e-1}{\delta e-1 + \delta e-i} \right]^2 \Delta g^\infty ; \quad \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \left[\frac{\delta e-1}{\delta e-1 + \delta e-i} \right] \frac{\partial(\Delta H_-)}{\partial T} \quad (\text{IV-3})$$

où Δg^∞ , ΔH^∞ sont les valeurs correspondant à la dilution infinie.

$\delta e-i$ (taux de relaxation spin localisé-électrons de conduction) étant proportionnel à la concentration en Gd, on a la possibilité, par dilution, de mesurer $\delta e-1$, taux de relaxation des électrons de conduction vers le réseau.

Des expériences sur les systèmes Gd CeBe_{13} , Gd LaBe_{13} et Gd CePd_3 ont montré que le phénomène d'embouteillage disparaît beaucoup plus rapidement avec le cérium, ce qui est attribué à l'état de valence intermédiaire de celui-ci.

III - MESURES ET DISCUSSION

Les mesures de R.P.E. ont été effectuées au dessus de 4 K en utilisant un spectromètre Bruker ER 100 D. Les spectres ont été analysés en supposant une forme de raie du type "Dyson", raie asymétrique résultant de l'absorption et de la dispersion dans la cavité résonante.

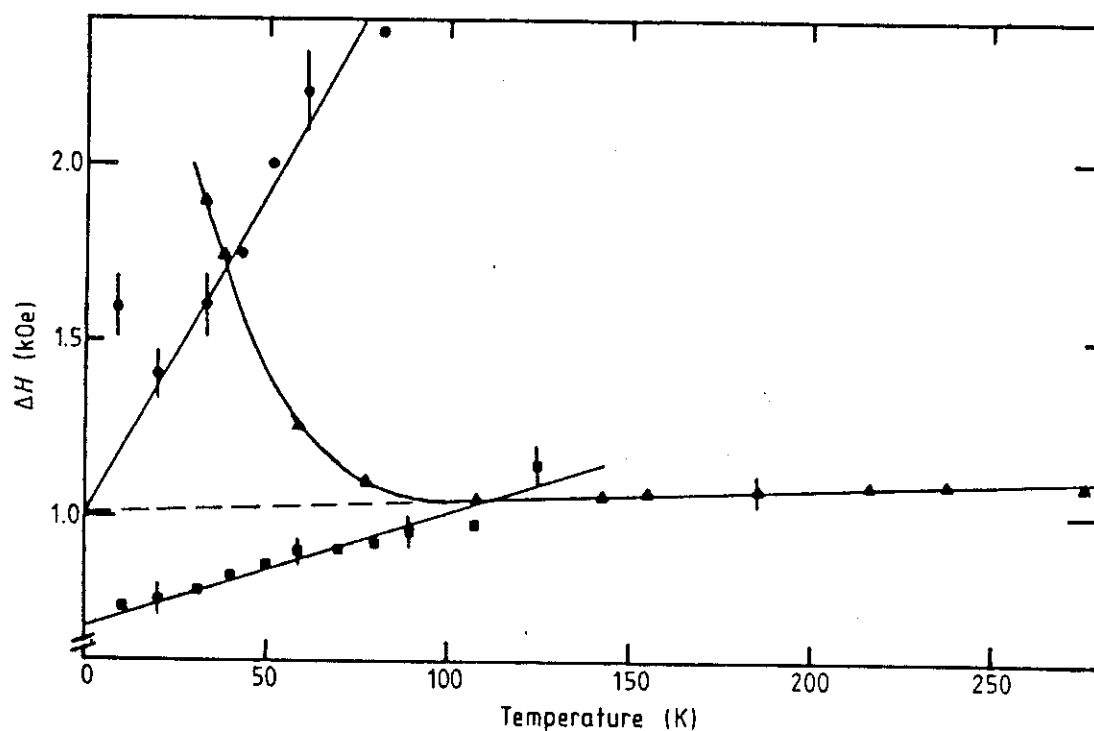


Figure IV-1 : Largeurs de raies de résonance dans GdSi_2 et les solutions $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$,
 ● : $x = 0,05$; ■ : $x = 0,1$ et ▲ : $x = 1$.

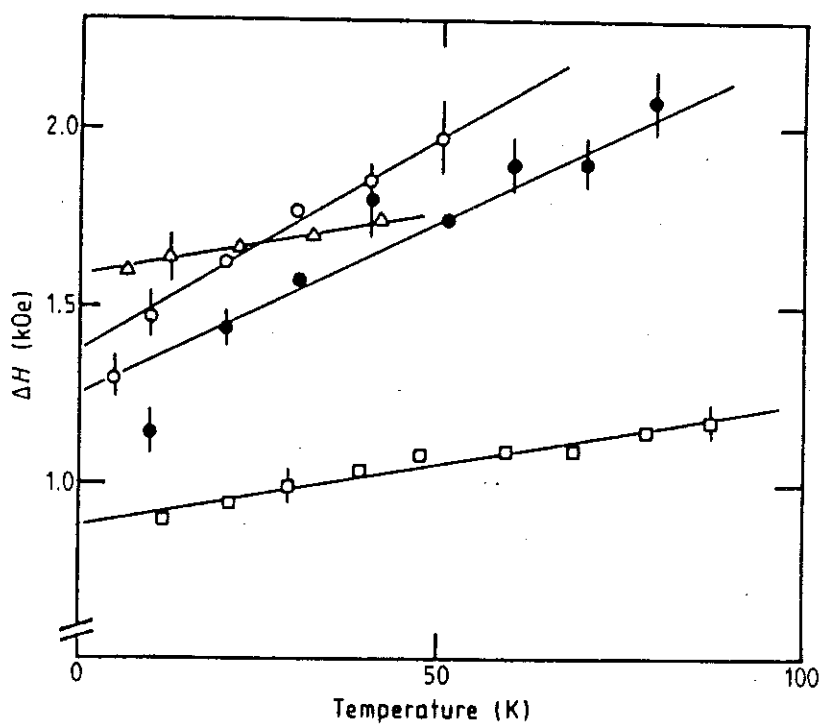


Figure IV-2 : Largeurs de raies de résonance dans les solutions solides $\text{GdGe}_x\text{Si}_{1-x}$;
 Δ : $x = 0,025$; □ : $x = 0,05$; ○ : $x = 0,1$ et ● : $x = 0,2$.

a) - GdSi₂

Le composé pur GdSi₂ s'ordonne magnétiquement à 27 K [SEK 66]. Les mesures de résonance montrent, d'une part, une très faible variation de la largeur de raie ΔH en fonction de la température entre 100 et 300 K, d'autre part, que la valeur de g est pratiquement constante ($g = 2,01 \pm 0,01$), très proche de la limite ionique $g = 1,992$ (figure IV-1).

Au dessous de 80 K, la largeur de raie augmente rapidement lorsque la température s'approche du point de Curie, en raison de la relaxation spin-spin. Les faibles valeurs de la pente de Korringa $b = \partial (\Delta H) / \partial T$ et le déplacement de g pour $T > 100$ K sont reliés aux effets d'embouteillage très importants (tableau IV-1).

b) - Gd_xLa_{1-x}Si₂

Nous avons étudié les solutions solides pour différentes concentrations de gadolinium. Malheureusement, le signal de résonance est très faible, de plus les largeurs résiduelles à basse température sont assez élevées et ne décroissent pas suffisamment avec la concentration. Il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs précises de ΔH et de g pour $x < 0,05$. Deux raisons peuvent être à l'origine de ce comportement : l'éventuelle persistance de fortes interactions R.K.K.Y. malgré la dilution, ou surtout les effets d'un fort champ cristallin uniaxe. Le présent système est donc moins favorable pour des études de résonance que certains autres tels que Gd CePd₃ [GAM 78].

Nous observons une augmentation rapide de la pente de Korringa b et de Δg lorsque la concentration en gadolinium diminue entre 0,1 et 0,05 (figure IV-1, tableau IV-1). Ceci correspond à l'ouverture de l'embouteillage. Nous pensons que les valeurs correspondant à des dilutions plus grandes devraient être encore supérieures à celles mesurées pour $x = 0,05$. La valeur de Δg reste sensiblement constante en fonction de la température pour les dilutions étudiées.

c) - Gd_xCe_{1-x}Si₂

On doit s'attendre dans ce système à une suppression de l'effet d'embouteillage plus rapide que précédemment, à cause de l'hybridation avec les électrons du cérium, permettant aux électrons de conduction d'atteindre l'équilibre thermique avec le réseau. Ceci doit se traduire par une augmentation plus rapide de b et de Δg lorsque la concentration en gadolinium diminue. En fait, comme le montre la figure IV-2, la pente de Korringa et g n'augmentent que faiblement entre $x = 0,1$ et $x = 0,2$.

TABEAU IV-1 : Résultats des mesures de R.P.E. dans GdSi_2 , LaSi_2 et CeSi_2 . ΔH_0 est la largeur résiduelle extrapolée à 0 K. Les valeurs de la pente de Korringa $b = \partial(\Delta H) / \partial T$ et de g sont les valeurs moyennes entre 4 et 40 K.

	x	ΔH_0 (Oe)	b (Oe K ⁻¹)	g
GdSi_2		1010	$0,35 \pm 0,1$	$2,01 \pm 0,01$
$\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$	0,1	720	$2,8 \pm 0,5$	$2,00 \pm 0,01$
	0,05	950	18 ± 3	$2,07 \pm 0,01$
$\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Si}_2$	0,2	1270	10 ± 1	$2,06 \pm 0,02$
	0,1	1380	12 ± 1	$2,10 \pm 0,02$
	0,05	870	$3,8 \pm 0,4$	$2,03 \pm 0,02$
	0,025	1500	$3,8 \pm 0,6$	$2,14 \pm 0,06$

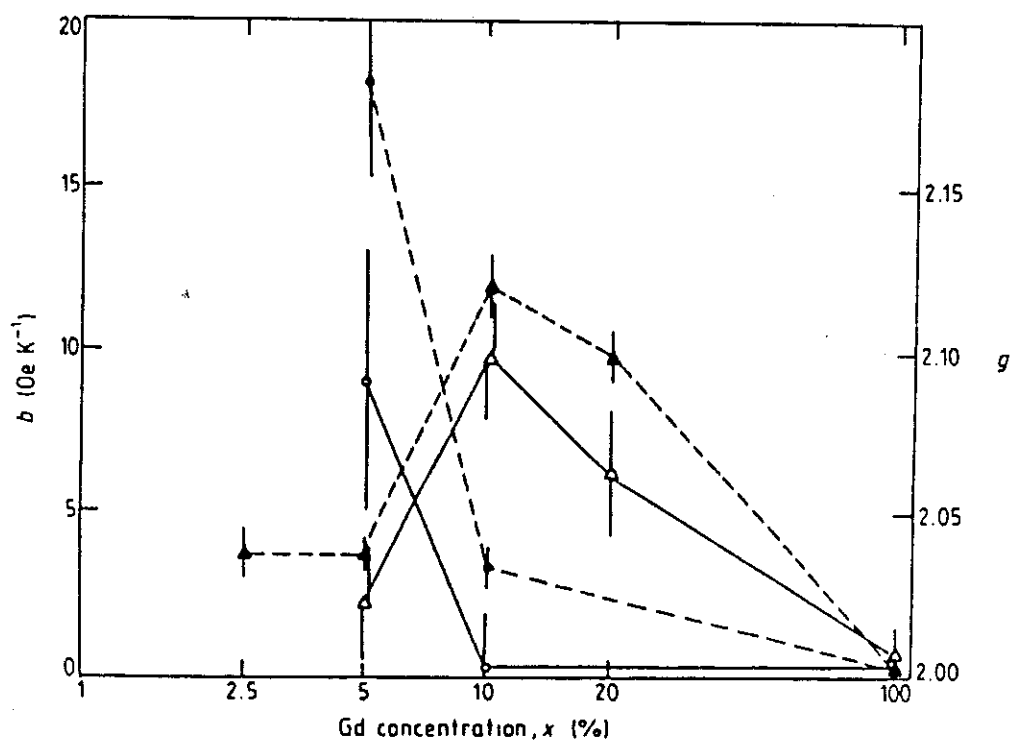


Figure IV-3 : Pente de Korringa $b = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}$ (symboles pleins) et valeur de g (symboles vides) en fonction de la concentration en gadolinium.
 ●, ○ : $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ et ▲, △ : $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Si}_2$.

La valeur de la pente et de Δg décroît même pour les plus faibles concentrations en gadolinium ($x = 0,05$ et $x = 0,025$), où b est de l'ordre de 4 Oe/K.

Généralement, il y a une bonne corrélation entre les variations de Δg et celles de la pente en fonction de la concentration x , ce qui indique que ces variations sont associées, d'une part, aux effets d'embouteillage, d'autre part, dans les composés dilués, à la densité d'états locale sur le site de gadolinium (équations IV-1 et 2).

Les valeurs de Δg sont moins précises que celles déduites pour la pente b , en raison des grandes largeurs résiduelles. Toutefois la valeur de g dans $Gd_xCe_{1-x}Si_2$ semble augmenter en fonction de la température, contrairement à ce qui se produit dans le système avec le lanthane. Ce comportement peut être associé à la variation thermique de la susceptibilité, comme observé dans les systèmes PrX et TmX [SUG 75]. Finalement, les valeurs de Δg et b dans les solutions très diluées de Gd sont nettement plus faibles dans les composés de cérium que dans ceux de lanthane (figure IV-3).

DISCUSSION

Dans cette étude, nous avons observé que l'effet d'embouteillage est détruit rapidement dans le système avec le cérium. Un tel comportement est semblable à celui observé dans d'autres systèmes où l'état 4f du cérium est instable, par exemple $Gd CePd_3$ et $Gd CeBe_{13}$. Dans notre cas, l'effet important et inhabituel est la décroissance de la pente de Korringa et de l'écart Δg du facteur spectroscopique pour les faibles concentrations de gadolinium dans le système $Gd_xCe_{1-x}Si_2$, qui est contraire aux effets d'embouteillage.

Les valeurs de Δg et de b sont plus faibles dans les composés à base de cérium que dans ceux à base de lanthane. Ces observations indiquent donc une plus faible densité d'états locale au site de gadolinium dans $CeSi_2$, d'où l'on peut conclure que la densité d'états au niveau de Fermi du type s, p, et d est plus faible dans $CeSi_2$ que dans $LaSi_2$. Il est donc possible que, comme dans le cas de $CePd_3$, l'hybridation entre couches 4f et bande crée une sorte de "gap d'hybridation" au voisinage du niveau de Fermi.

Cependant la comparaison des pentes limites obtenues dans $Gd CeSi_2$ ($b = 3,8$ Oe/K) et dans $Gd CePd_3$ ($b = 0,4$ Oe/K) indique que la diminution de la densité au niveau de Fermi est beaucoup plus faible dans le cas de $CeSi_2$.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

L'étude présentée dans cette deuxième partie a permis de vérifier les hypothèses théoriques concernant les effets de la pression sur un système Kondo. Le cérium dans un état ferromagnétique (CeGe_2) trivalent passe à un régime de liquide de Fermi à valence intermédiaire (CeSi_2) sous l'effet de la pression chimique. La température d'ordre dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ croît lorsque x augmente puis chute à 0, alors que la température de Curie paramagnétique reliée à la température de Kondo devient de plus en plus négative.

Une démonstration supplémentaire du renforcement de l'hybridation lorsque la pression chimique augmente a été obtenue par diffusion quasi-élastique de neutrons sur quelques composés du système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. La pente de la variation thermique de la largeur de raie quasi-élastique augmente avec x , puis devient constante au voisinage de CeSi_2 ; celle-ci dans le modèle de Lopes et al est proportionnelle au coefficient d'hybridation $|\text{Im}(E_F)|^2$. La largeur de la raie résiduelle provenant essentiellement de la relaxation entre les spins $4f$ et ceux des électrons de conduction augmente également avec la pression chimique. Elle indique donc une température de Kondo de plus en plus grande lorsque x augmente. Cette étude confirme l'état de valence intermédiaire du cérium dans CeSi_2 .

Par diffusion inélastique de neutrons, nous avons déterminé l'énergie des états excités du champ cristallin dans CeGe_2 , qui se situent à 77 K et 208 K. L'amplitude du champ cristallin augmente progressivement par substitution du silicium. Les raies des excitations magnétiques inélastiques ne sont plus distinctes sur les

spectres de $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ et CeSi_2 . Elles présentent plutôt une structure très élargie, similaire à celle observée dans les composés à valence intermédiaire typiques, comme CePd_3 et CeSn_3 . On observe une modification d'un système localisé classique vers un système à forte hybridation entre la bande 4f et celle de conduction.

Finalement, les mesures de RPE du Gd dilué dans CeSi_2 semblent montrer une densité locale au site de Gd plus faible dans CeSi_2 , qui pourrait s'expliquer par la présence d'un gap d'hybridation.

CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Le travail présenté dans cette thèse a porté essentiellement sur l'évolution du réseau Kondo en fonction de l'hybridation dans des solutions solides substituées. Deux exemples de tels systèmes ont été étudiés : le système cubique du type phase d'Heusler $\text{CeIn}(\text{Ag}, \text{Cu})_2$ et le système $\text{Ce}(\text{Ge}, \text{Si})_2$.

A la différence du système $\text{Ce}(\text{In}, \text{Sn})_3$, il s'agit de solutions solides iso-électroniques, où l'hybridation 4f bande de conduction se trouve modifiée par un effet de pression chimique. L'étude cristallographique a mis en évidence une variation du volume du réseau, et même la présence d'une faible anomalie négative de volume pour CeInCu_2 .

Les comportements de la température d'ordre et de la température de Curie paramagnétique (reliée à T_K), dans les deux systèmes sont en complet accord avec les diagrammes de phases théoriques du réseau Kondo en fonction de l'hybridation (Doniach, et Lavagna et al).

La diffusion inélastique de neutrons a permis de mesurer l'écart entre les niveaux du champ cristallin. Dans les deux systèmes cet écart augmente avec la pression chimique. L'analyse a été relativement difficile dans le système $\text{Ce}(\text{Ge}, \text{Si})_2$ à cause de la symétrie plus basse et du caractère de valence intermédiaire du cérium au voisinage de CeSi_2 . A partir des susceptibilités de monocristaux CeSi_{2-x} , nous avons discuté l'étagement et la composition de ces niveaux.

Dans les composés $\text{Ce}(\text{Ge},\text{Si})_2$, la résistivité est assez difficile d'une part à mesurer à cause des microfissures et la présence de précipités de germanium, et d'autre part à analyser à cause de la différence de la contribution de phonons dans les composés de lanthane. Par contre, une évolution très remarquable de la résistivité magnétique a été suivie dans le système $\text{CeIn}(\text{Ag},\text{Cu})_2$. La pente logarithmique présente dans tous les composés augmente par substitution progressive de cuivre. L'analyse à l'aide du modèle de Cornut-Coqblin donne un terme de couplage $\Gamma_n(E_F)$ variant de -0,06 dans CeInAg_2 à -0,12 dans CeInCu_2 .

L'évolution a pu être poursuivie dans le composé CeInCu_2 par application d'une pression hydrostatique. Le minimum et le maximum de résistivité sont très fortement déplacés vers les hautes températures. De la variation de la température $T(\rho_{\text{max}})$, on peut déduire un coefficient de Grüneisen voisin de 70, tandis que la relation thermodynamique entre chaleur spécifique, dilatation et compressibilité donne environ 40.

La chaleur spécifique de CeInCu_2 montre un maximum de type Kondo à 2,3 K. Le coefficient électronique atteint $1,2 \text{ J/mole.K}^2$ à 1,3 K. De ces valeurs, on déduit que CeInCu_2 est un système de fermions très lourds, avec une température de Kondo entre 5,5 et 7 K. Le rapport de Wilson expérimental (1,9) est en très bon accord avec celui attendu pour un doublet fondamental (2).

La relaxation de spin dans ces composés a été étudiée à l'aide de la largeur de raie quasi-élastique de diffusion de neutrons. Dans tous les cas, on observe une variation linéaire (Korringa) de la largeur de raie en fonction de la température. Le coefficient de couplage $\Gamma_n(E_F)$ déduit pour CeInCu_2 dans le modèle de Lopes et Coqblin s'accorde parfaitement avec les données de la résistivité. L'augmentation avec la pression chimique de ce coefficient et de la température de Kondo a été ainsi confirmée dans le système $\text{Ce}(\text{Ge},\text{Si})_2$.

Finalement, des mesures de résonance paramagnétique électronique de gadolinium dilué dans CeSi_2 et LaSi_2 semblent montrer que la densité locale au site de Gd est plus faible dans le cas de CeSi_2 , ce qui pourrait être relié à l'existence possible d'un gap d'hybridation.

Nous avons seulement commencé à aborder le problème de la cohérence par des mesures de résistivité jusqu'à très basse température et l'étude du changement entre le régime de cohérence et le régime d'impuretés isolées dans les solutions (La,Ce)InCu₂. Une telle étude reste à poursuivre.

REFERENCES

- [AND 75] K. ANDRES, J.E. GRAEBUER et H.R. OTT
Phys. Rev. Lett., B35 (1975) 26
- [BAR 81] S.E. BARNES
Adv. in Phys., 30 (1981) 801.
- [BEC 77] K.W. BECKER, P. FULDE et J. KELLER
Z. Phys. B - Cond. Matt., 28 (1977) 9.
- [BES 85] M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, P. LEHMANN, A. MEYER
Sol. Stat. Commun., 55 (1985) 779.
- [BES 85] M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, A. MEYER, J. SERENI, E. SIAUD, R. LAHIOUEL et
J. PIERRE
Physica B, 130 (1985) 240.
- [BES 86] M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, M.F. RAVET, A. MEYER, R. LAHIOUEL, J. PIERRE,
E. SIAUD, G. NIEVA et J. SERENI
J. Less Comm. Metals, 120 (1986) 323.
- [BES 87] M.J. BESNUS, P. LEHMANN et A. MEYER
J. Magn. magn. Mat., 63-64 (1987) 323.
- [BUS 76] K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 44 (1976) 301.

- [COR 72] B. CORNUT et B. COQBLIN
Phys. Rev., B5 (1972) 4541.
- [COQ 69] B. COQBLIN et J.R. SCHRIEFFER
Phys. Rev., 185 (1969) 847.
- [COQ 82] B. COQBLIN
"Magnetism of Metals and Alloys", Ed. M. Cyrot, North-Holland (1982).
- [DES 85] H.U. DESGRANGES et J.W. RASUL
Phys. Rev., B32, 9 (1985) 6100.
- [DIJ 82] K.H. DIJKMAN
These, Université d'Amsterdam (Pays-Bas) (1982).
- [DON 77] S. DONIACH
Physica, 91B (1977) 231.
- [ERK 87] W.A.C. ERKELENS, L.P. REGNAULT, P. BURLET, J. ROSSAT-MIGNOD, S. KUNII et
T. KASUYA
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 61.
- [[FEL 85] I. FELNER
Sol. Stat. Commun., 56, 4 (1985) 315.
- [FLO 82] J. FLOUQUET, J.C. LASJAUNIAS, J. PEYRAD et M. RIBAUT
J. Appl. Phys., 53 (1982) 2127.
- [FRI 83] B. FRICK, M. LOEWENHAUPT, D. DEBRAY et W. JUST
Z. Phys. B. - Cond. Matt., 52 (1983) 223.
- [GAL 82] R.M. GALERA
Thèse de 3e Cycle, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1982).
- [GAL 82] R.M. GALERA, J. PIERRE et J. PANNETIER
J. Phys. F, 12 (1982) 993.
- [GAL 84] R.M. GALERA, J. PIERRE, E. SIAUD et A.P. MURANI
J. Less Comm. Metals, 97 (1984) 151.

- [GAL 85] R.M. GALERA
Thèse de Doctorat d'Etat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
(1985).
- [GAL 85] R.M. GALERA, A.P. MURANI et J. PIERRE
J. Physique (Paris), 46 (1985) 303.
- [GAL 87] R.M. GALERA, A.P. MURANI et J. PIERRE
Soumis à J. Phys. F (1987).
- [GAM 78] T. GAMBKE, B. ELSCHNER et L.L. HIRST
Phys. Rev. Lett., 40 (1978) 1290.
- [GEN 58] P.G. DE GENNES
C.R. Acad. Sc. Paris, 247 (1958) 1836.
- [GIG 84] D. GIGNOUX et J.C. GOMEZ-SAL
Phys. Rev., B30 (1984) 3967.
- [HAN 86] K. HANZAWA, K. YAMADA et K. YOSIDA
J. Phys. Soc. Japan, V55, 2 (1986) 641.
- [HAS 66] H. HASHKE, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY
Monatsh. Chem., 97 (1966) 1452.
- [HEI 77] G. HEINRICH et A. MEYER
Sol. Stat. Commun., 24 (1977) 1.
- [HEI 82] G. HEINRICH, J.P. KAPPLER et A. MEYER
J. Appl. Phys., 53 (1982) 2155.
- [HOL 82] E. HOLLAND-MORITZ, D. WOHLLEBEN et M. LOEWENHAUPT
Phys. Rev., B25 (1982) 7482.
- [HOR 81] S. HORN, F. STEGLICH, M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ
Physica B, 107 (1981) 103.

- [HUB 84] D.L. HUBER
J. Appl. Phys., 55 (1984) 1928.
- [HUT 64] M.T. HUTCHINGS
Sol. Stat. Phys., 16 (1964) 227.
- [IAN 79] A. IANDELLI et A. POLENZONA
Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, Ed. K.A. Gschneidner, Jr.
et L. Eyring, North-Holland Publishing (1979).
- [KON 64] J. KONDO
Prog. Theor. Phys., 32 (1964) 37.
- [LAC 79] C. LACROIX et M. CYROT
Phys. Rev., B20 (1979) 1969.
- [LAH 85] R. LAHIOUEL et J. PIERRE
J. Phys. F, 15 (1985) 2397.
- [LAH 86] R. LAHIOUEL, R.M. GALERA, A.P. MURANI, J. PIERRE et E. SIAUD
Z. Phys. B. - Cond. Matt., 62 (1986) 457.
- [LAH 86] R. LAHIOUEL, R.M. GALERA, J. PIERRE et E. SIAUD
Sol. Stat. Commun., 58 (1986) 815.
- [LAH 87] R. LAHIOUEL, R.M. GALERA, J. PIERRE, E. SIAUD et A.P. MURANI
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 98.
- [LAH 87] R. LAHIOUEL, J. PIERRE, E. SIAUD et A.P. MURANI
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 104.
- [LAH 87] R. LAHIOUEL, J. PIERRE, E. SIAUD, R.M. GALERA, M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER
et A.P. MURANI
Z. Phys. B. - Cond. Matt., 67 (1987).
- [LAV 82] M. LAVAGNA, C. LACROIX et M. CYROT
J. Phys. F, 12 (1982) 745.

- [LAV 83] M. LAVAGNA, C. LACROIX et M. CYROT
J. Phys. F, 13 (1983) 1007.
- [LEA 62] R.K. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF
J. Phys. Chem., 23 (1962) 1381.
- [LET 76] P. LETHUILLIER
Thèse de Doctorat d'Etat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
(1976).
- [LOP 86] L.C. LOPES et B. COQBLIN
Phys. Rev., B33 (1986) 1804.
- [MAE 85] S. MAEKAWA, S. KASHIBA, S. TAKAHASHI et M. TACHIKI
J. Magn. Magn. Mat., 52 (1985) 149.
- [MAR 71] W. MARSHALL et S.W. LOVESEY
Theory of thermal neutron scattering, Oxford University Press (1971).
- [MAT 76] B.T. MATTHIAS, E. CORENZWIT, H. HARZ, M.B. MAPLE et R.N. SHELTON
J. Less Comm. Metals, 46 (1976) 339.
- [MAY 68] I. MAYER et Y. ESHDAT
Inorg. Chem., 9 (1968) 1904.
- [MOR 77] P. MORIN, J. ROUCHY et E. du TREMOLET de LACHEISSERIE
Phys. Rev., B16 (1977) 3182.
- [MOR 85] H. MORI, H. YASHIMA et N. SATO
J. Low Temp. Phys., 58, 5 et 6 (1985) 513.
- [MUR 80] A.P. MURANI, K. KNORR, K.H.J. BUSCHOW, A. BENOIT et J. FLOUQUET
Sol. Stat. Commun., 36 (1980) 523.
- [NAJ 87] A. NAJIB, J. BEILLE, R. LAHIOUEL et J. PIERRE
Soumis à J. Phys. F.

- [OES 77] H. OESTERREICHER et F.T. PARKER
Phys. Rev., B16 (1977) 5009.
- [OKI 86] A. OKIJI et N. KAWAKAMI
J. Magn. Magn. Mat., 54-57 (1986) 327.
- [OTT 85] H.R. OTT, H. RUDIGIER, Z. FISK, J.O. WILLIS et G.R. STEWART
Sol. Stat. Commun., 53, 3 (1985) 235.
- [PAR 82] R.D. PARKS, N. MARTENSON et B. REIHL
Valence instabilities, Ed. P. Wachter et H. Boppart, North-Holland,
Amsterdam (1982) 239.
- [PER 73] A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT, D. JEROME et B. COQBLIN
Sol. Stat. Commun., 12, 12 (1973) 1289.
- [PIE 81] J. PIERRE, A.P. MURANI et R.M. GALERA
J. Phys. F, 11 (1981) 679.
- [PIE 85] J. PIERRE, R.M. GALERA et E. SIAUD
J. Physique (Paris), 46 (1985) 621.
- [RAJ 83] V.T. RAJAN
Phys. Rev. Lett., 51, 4 (1983) 308.
- [RAO 70] V.U.S. RAO et W.E. WALLACE
Phys. Rev., B2 (1970) 4613.
- [REA 86] N. READ et D.M. NEWNS
J. Phys. C, 16 (1986) 3273.
- [ROG 84] P. ROGL
"Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth Metals", Ed. K.A.
Gschneidner, Jr. et L. Eyring, North-Holland, 7 (1984) 1.
- [SAT 84] N. SATO, H. MORI, H. YASHIMA et T. SATOH
Sol. Stat. Commun., 51, 3 (1984) 139.

- [SAT 85] N. SATO, A. SUMIYAMA, S. KUNII, H. NAGANO et T. KASUYA
J. Phys. Soc. Japan, 54, 5 (1985) 1923.
- [SCH 66] J.R. SCHRIEFFER et P.A. WOLF
Phys. Rev., 149 (1966) 491.
- [SCH 75] K.D. SCHOTTE et U. SCHOTTE
Phys. Lett., A55, 1 (1975) 38.
- [SCH 79] D. SCHMITT
Thèse de Doctorat d'Etat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble
(1979).
- [SCH 84] P. SCHLOTTMANN
Z. Phys. B, 33, 3 (1984) 1667.
- [SCH 86] J. S. SCHILLING
Phys. Rev., B33, 3 (1986) 1667.
- [SEK 66] K. SEKIZAWA et K. YASUKOCHI
J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966) 274.
- [STE 84] F. STEGLICH, C.D. BREDL, W. LIEKE, U. RANCSCHWALBE et G. SPARN
Physica, B126 (1984) 82.
- [SUG 75] K. SUGAWARA, C.Y. HUANG et B.R. COOPER
Phys. Rev., B11 (1975) 4455.
- [THO 86] J.D. THOMPSON, Z. FISK et H.R. OTT
J. Magn. Magn. Mat., 54-57 (1986) 393.
- [THO 87] J.D. THOMPSON
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 358.
- [TOU 74] P. TOUBORG et J. HOG
Phys. Rev. Lett., 33 (1974) 775.
- [TRE 75] E. du TREMOLET de LACHEISSERIE
Rev. Phys. Appl., 10 (1975) 169.

- [UMA 85] A.M. UMARJI, S.K. MALIK et G.K. SHENOY
Sol. Stat. Commun., 53, 11 (1985) 1029.
- [VIS 87] A. DE VISSER, A. MENOVSKY et J.J.M. FRANSE
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 365.
- [WAL 86] U. WALTER, U. WOHLLEBEN et Z. FISK
Z. Phys. B. - Cond. Matt., 62 (1986) 325.
- [WIL 87] J.O. WILLIS, J.D. THOMPSON, J.L. SMITH et Z. FISK
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 461.
- [YAS 82] H. YASHIMA, T. SATOH, H. MORI, D. WATANABE et T. OHTSUKA
Sol. Stat. Commun., 41, 1 (1982) 1.
- H. YASHIMA et T. SATOH
Sol. Stat. Commun., 41, 10 (1982) 723.
- H. YASHIMA, H. MORI, T. SATOH et K. KOHN
Sol. Stat. Commun., 43, 1 (1982) 193.
- H. YASHIMA, N. SATO, H. MORI et T. SATOH
Sol. Stat. Commun., 43, 2 (1982) 595.
- [YOS 64] K. YOSIDA et A. OKIJI
Prog. Theor. Phys., 34 (1964) 505.
- [YOS 73] K. YOSIDA et A. YOSHIMORI
"Magnétisme", Ed. Rado et Suhl, Academic Press, New York, 5 (1973) 253.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PARTIE A : SYSTEME $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$</u>	
<u>CHAPITRE I : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE</u>	5
I - HISTORIQUE	5
II - ELABORATION DES ALLIAGES	7
III - CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE	7
<u>CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	15
I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE	15
I-1 - Rappels théoriques	15
I-2 - Résultats et interprétation	17
II - DIAGRAMMES DE PHASES MAGNETIQUE DES SYSTEMES KONDO	23
III - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE	25
III-1 - Rappels du principe	25
III-2 - Analyse et discussion	27
IV - AJUSTEMENT THEORIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE	30
V - AIMANTATION ET ANISOTROPIE DANS LE SYSTEME $\text{CeIn}(\text{Ag}, \text{Cu})_2$	34
V-1 - Mesures d'aimantation	34
V-2 - Ajustement théorique	36

VI - COMPARAISON AVEC D'AUTRES SYSTEMES KONDO ANISOTROPES : (Y, Ce)Zn	40
VI-1 - Rappels des propriétés de CeZn et les composés dilués $Y_{1-x}Ce_xZn$	40
VI-2 - Susceptibilité et anisotropie dans $Y_{1-x}Ce_xZn$	42
VI-3 - Parastriction	46
 CHAPITRE III : PROPRIETES DE TRANSPORT - RESISTIVITE	 51
 I - RAPPELS THEORIQUES	 51
II - MESURES DE RESISTIVITE	53
III - INTERPRETATION. VARIATION DE L'HYBRIDATION DANS LA SERIE	64
III-1 - Comportement à haute température	64
III-2 - Maximum de résistivité	65
III-3 - Variation de l'hybridation	66
 CHAPITRE IV : RELAXATION ET LARGEUR DE RAIE QUASI-ELASTIQUE DANS $CeInCu_2$	 71
 I - MESURES DE DIFFUSION	 71
II - ANALYSE DES RESULTATS	73
 CHAPITRE V : CHALEUR SPECIFIQUE DES COMPOSES $CeInCu_2$ ET $CeInAg_2$	 79
 I - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE DANS $CeInCu_2$	 80
I-1 - Analyse et discussion	80
I-2 - Rapport de Wilson	83
I-3 - Ajustement théorique	83
II - MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DANS $CeInAg_2$	87

CHAPITRE VI : MESURES DE RESISTIVITE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUES	89
I - MESURES SUR $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$	91
II - MESURES SUR CeInCu_2	93
III - INTERPRETATION	95
a - Amplitude de la résistivité	95
b - Loi d'échelle pour CeInCu_2 sous pression : coefficient de Grüneisen	97
IV - COMPARAISON AUX EFFETS DE LA PRESSION CHIMIQUE	98
CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	100

PARTIE B : SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$

CHAPITRE I : PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES	103
I - HISTORIQUE	103
II - ELABORATION DES ECHANTILLONS	104
III - CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE	104
CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES	111
I - MESURES DE SUSCEPTIBILITE	111
I-1 - Rappel des études précédentes	111
I-2 - Résultats et discussion	112
II - AIMANTATION ET ANISOTROPIE DANS LE SYSTEME $\text{Ce}(\text{Ge}, \text{Si})_2$	117
III - DIAGRAMME DE PHASES MAGNETIQUE	121
IV - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE. ETUDE DU CHAMP CRISTALLIN DANS LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$	123
IV-1 - Mesures et analyse des résultats	123
IV-2 - Composition des niveaux de champ cristallin	129

CHAPITRE III : RELAXATION DE SPIN ET PROPRIETES DE TRANSPORT DANS

LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ 137

I - RELAXATION DE SPIN DANS LE SYSTEME $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ 137

I-1 - Evolution avec la température de la largeur de raie quasi-élastique 137

I-2 - Largeur résiduelle à basse température 141

II - PROPRIETES DE TRANSPORT - MESURES DE RESISTIVITE DANS $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$ 145

CHAPITRE IV : RESONANCE ELECTRONIQUE DU GADOLINIUM DANS CeSi_2 , LaSi_2 ET GdSi_2 147

I - INTRODUCTION 147

II - ASPECT THEORIQUE 148

III - MESURES ET DISCUSSION 150

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE 155

CONCLUSION GENERALE 157

REFERENCES 161

LEGENDE DES FIGURES

PARTIE A

- Figure I-1 : 6
- Figure I-2 : Diagrammes de diffraction de neutrons dans CeInCu_2 enregistrés à 10 K (a) et à 1,2 K (b). 10
- Figure I-3 : Dilatation thermique du paramètre de maille de CeInCu_2 . La courbe (en trait discontinu) est calculée à partir de l'équation $V - V_0 = AT + BT^3$. 10
- Figure I-4 : Variation en fonction de la concentration x en cuivre du paramètre de maille dans les systèmes $\text{RInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ pour R = La, Ce. 11
- Figure I-5 : Variation du paramètre de maille en fonction du rayon ionique de la terre rare R et comparaison entre les différents systèmes RInM_2 pour M = Ag, Au et Cu. Présence d'une anomalie dans CeInCu_2 (x : nos mesures, ● : Felner et al). 12
- Figure II-1 : Variation en fonction de la température de l'inverse des susceptibilités mesurées dans CeInAg_2 et CeInCu_2 , au-dessous de 20 K. 18
- Figure II-2 : Inverse de la susceptibilité de CeInCu_2 mesurée à très basse température jusqu'à 0,56 K. 20
- Figure II-3 : Diagramme de diffraction de neutrons dans CeInCu_2 enregistrés à T = 10 K (a) et T = 1,2 K (b). 20
- Figure II-4 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ 22

- Figure II-5 : Diagramme de phases magnétique. Variation de la température de Néel T_N et de la température de Curie paramagnétique θ_p en fonction de la concentration x en cuivre dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. 24
- Figure II-6 : Diagramme de phase théorique du réseau Kondo d'après Lavagna et al. (I) : système normal, (ii) : état Kondo mixte, (III) : état Kondo pur et (IV) phase paramagnétique. La zone hachurée représente la zone d'instabilité magnétique. 24
- Figure II-7 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans CeInAg_2 à $T = 5, 40$ et 100 K. 28
- Figure II-8 : Spectres des excitations magnétiques obtenus dans CeInCu_2 à différentes températures. 28
- Figure II-9 : Comparaison des susceptibilités mesurées dans CeInCu_2 et $\text{CeInCu}_{1,5}\text{Ag}_{0,5}$, avec celles calculées à l'aide du modèle ionique (trait continu) pour les deux cas, Γ_7 et Γ_8 comme niveau fondamental avec $\Delta_c = 98$ K (l'échange est négligé). 31
- Figure II-10 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à $1,5$ K dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. 35
- Figure II-11 : Isothermes à $4,2$ K et $1,2$ K dans la direction $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ mesurées sur un monocristal de CeInCu_2 jusqu'à 150 kOe. 36
- Figure II-12 : Ajustement théorique des isothermes mesurées dans CeInCu_2 à l'aide du modèle ionique (a) et du modèle de Schotte (b) pour le polycristal et (c) pour le monocristal. 38
- Figure II-13 : Ajustement théorique de l'aimantation mesurée dans le monocristal de CeInCu_2 à $1,2$ K dans la direction $\langle 111 \rangle$, à l'aide du modèle théorique de Hanzawa et al. Le champ cristallin utilisé dans le calcul est de 98 K et la température de Kondo $T_K = 6,3$ K. 38

Figure II-14 : Inverse de la susceptibilité à basse température mesurée dans la direction $\langle 111 \rangle$ sur des monocristaux de $Y_{1-x}Ce_xZn$; ($x = 0,05$ et $0,2$). Les droites en trait discontinu représentent l'extrapolation de la partie linéaire à basse température. 40

Figure II-15 : Isotherme à $1,5$ K mesurée dans les trois directions principales du cube sur un monocristal de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Zn$. Les courbes en traits continus représentent l'aimantation calculée à $1,5$ K dans les différentes directions à l'aide du modèle ionique, pour le niveau fondamental Γ_7 et Γ_8 ($\Delta c = 65$ K et $n = 8,7$ u.e.m.). 43

Figure II-16 : Ajustement théorique de l'aimantation à $1,5$ K de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Zn$ à l'aide du modèle de Hanzawa et al. Le calcul est effectué au voisinage de $T = 0$ K avec $\Delta c = 65$ K, $n = 0,6$ u.e.m. et $T_K = 2,4$ K pour le niveau fondamental Γ_8 , dans les deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (courbe continue). 45

Figure II-17 : Mesures de parastriction $H/\sqrt{\lambda_{//} - \lambda_{\perp}}$ (échelle de gauche) dans $Y_{0,8}Ce_{0,2}Zn$. Les courbes théoriques qui représentent $1/\sqrt{|X_Q|}$ (échelle de droite) sont calculées respectivement à partir de (a) : Γ_7 niveau fondamental et $n = 0$; (b) : Γ_7 et $n = 8,7$ u.e.m. ; (c) : Γ_8 niveau fondamental et $n = 0$; (d) : Γ_8 et $n = 2,3$ u.e.m. ; (e) : Γ_8 et $n = 8,7$ u.e.m. La valeur de G_1 est prise égale à 0 pour toutes les courbes théoriques. 49

Figure III-1 : Variation thermique de la résistivité mesurée dans quelques composés de lanthane : $LaInAg_{2-x}Cu_x$. 54

Figure III-2 : Comportement de la résistivité résiduelle $\rho_r(0)$ en fonction de la teneur en cuivre dans le système $LaInAg_{2-x}Cu_x$. 54

- Figure III-3 : Résistivité totale mesurée dans CeInCu_2 entre 1,5 et 300 K. En encart est représentée la résistivité mesurée à très basse température jusqu'à 0,05 K, sur un deuxième échantillon plus homogène de CeInCu_2 ; la résiduelle est donc plus faible. 56
- Figure III-4 : Variation en fonction de T^2 de la résistivité totale mesurée à basse température dans trois échantillons différents A, B et C (voir tableau III-1) de CeInCu_2 . 56
- Figure III-5 : Résistivité totale mesurée entre 1,5 et 300 K dans quelques composés du système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. 58
- Figure III-6 : Résistivité magnétique obtenue dans quelques composés de cérium de la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. 60
- Figure III-7 : Variation en fonction du logarithme de la température de la résistivité magnétique dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Les petites flèches indiquent la température d'ordre de chaque composé. 61
- Figure III-8 : Evolution de la pente logarithmique de la résistivité magnétique ($\Delta\rho_m/\Delta \log T$) en fonction de la concentration x en cuivre dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. 63
- Figure III-9 : Comportement en fonction de la concentration en cuivre dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$, de la résistivité magnétique définie par $\rho_m(T_N) - \rho(0)$. 63
- Figure III-10 : Comportement de la température où la résistivité magnétique est maximale $T_{p_{\max}}$, en fonction de la teneur en cuivre. 65
- Figure III-11 : Ajustement théorique de la résistivité magnétique de quelques composés du système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ pour $x = 0,1, 1,5$ et 2. Les courbes en trait continu représentent les résistivités calculées dans le modèle de Cornut-Coqblin, pour le niveau fondamental Γ_7 et les paramètres respectifs du tableau III-3. 67

Figure III-12 : Comparaison de l'évolution en fonction de la concentration x du paramètre d'hybridation $\Gamma n(E_F)$ et de Ar^2 déduits de l'ajustement théorique de la résistivité à l'aide du modèle de Cornut-Coqblin, avec celle de la pente logarithmique $a = \Delta\rho_m / \Delta \log(T)$ expérimentale. 68

Figure IV-1 : Evolution en fonction de la température de la fonction de diffusion $S(q, \omega)$ pour $CeInCu_2$ à 18° . Les courbes en trait continu représentent $S(q, \omega)$ calculée en assimilant la fonction spectrale à une lorentzienne de largeur γ centrée à 0 meV. 73

Figure IV-2 : Variation de la largeur de raie quasiélastique γ_{qe} dans $CeInCu_2$ en fonction de la température. La droite en trait discontinu a la même pente que celle de la partie basse température (en encart). 74

Figure IV-3 : Evolution en fonction de la température de la largeur de raie quasiélastique dans $CeCu_2Si_2$ [HOR 81], $CeCu_6$ [WAL 86] et $CeAl_3$ [MUR 80]. L'ajustement théorique par une loi en $T^{1/2}$ est représenté en trait continu. 77

Figure V-1 : Chaleur spécifique totale mesurée dans $CeInCu_2$ et $LaInCu_2$ jusqu'à 14 K. La différence C_m représente la chaleur spécifique magnétique dans le composé de cérium. 81

Figure V-2 : Variation en fonction de la température du rapport de la chaleur spécifique magnétique sur la température C_m/T dans $CeInCu_2$. La valeur de γ_{el} à 1,5 K est égale à $1,2 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mole}$. 81

Figure V-3 : Coefficient de la chaleur spécifique en fonction de la susceptibilité à 0 K dans quelques systèmes fermions lourds d'après Jones et al (1985). Nous avons inclus le composé $CeInCu_2$, non magnétique ni supraconducteur. La droite représente le système d'un gaz de Fermi libre sans interaction. 82

- Figure V-4 : Ajustement théorique de la chaleur spécifique magnétique de CeInCu_2 à l'aide du modèle de Schotte et al. à basse température (courbe (a)) et du modèle ionique à haute température (courbe (b)). La combinaison de ces deux courbes est représentée par la courbe (c) en trait continu. 84
- Figure V-5 : Variation de l'entropie en fonction de la température dans CeInCu_2 . La valeur $R \ln 2$ est atteinte à 12 K. La courbe en trait continu représente l'entropie calculée. 84
- Figure V-6 : Chaleur spécifique mesurée dans CeInAg_2 et LaInAg_2 . La contribution magnétique C_m est représenté en trait discontinu. La courbe en trait continu représente l'ajustement théorique à l'aide du modèle ionique. 86
- Figure VI-1 : Résistivité mesurée en fonction de la température à différentes pressions dans $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$. 90
- Figure VI-2 : Comportement de la résistivité magnétique dans $\text{CeInAg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}$ en fonction de la température et de la pression. 90
- Figure VI-3 : Résistivité magnétique en fonction du logarithme de la température à différentes pressions entre 0 et 16 kbar. Les flèches indiquent la température de Néel. 92
- Figure VI-4 : Résistivité électrique mesurée dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15,5 kbar. 92
- Figure VI-5 : Contribution magnétique à la résistivité de CeInCu_2 en fonction de la température et de la pression. 94
- Figure VI-6 : La variation logarithmique de la résistivité magnétique dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15,5 kbar. 94
- Figure VI-7 : Variation en fonction du carré de la température entre 1,5 et 3 K de la résistivité mesurée dans CeInCu_2 à différentes pressions. 96
- Figure VI-8 : Variation en fonction de la pression jusqu'à 15,5 kbar de $T_{p_{\max}}$ (●) et du coefficient A (○) de la loi : $\rho = \rho_0 + AT^2$ de la résistivité dans CeInCu_2 . 96

PARTIE B

- Figure I-1 : Variation des paramètres de maille et du volume, et transformation de la structure cristallographique en fonction de la concentration x dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. 106
- Figure I-2 : Evolution en fonction du rayon ionique de la terre rare R , du volume de la maille des composés RGe_2 et RSi_2 (a), et des paramètres de maille dans les composés RSi_2 (b). 108
- Figure II-1 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans CeSi_2 et CeGe_2 . 113
- Figure II-2 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ du monocristal $\text{CeSi}_{1,9}$. La courbe en trait discontinu correspond à celle mesurée sur la poudre. 115
- Figure II-3 : Variation en fonction du carré de la température de susceptibilité mesurée sur le monocristal et la poudre de $\text{CeSi}_{1,9}$. 115
- Figure II-4 : Dépendance en température de l'inverse des susceptibilités mesurées sur des polycristaux du système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. (a) : $x = 2$; (b) : $x = 1,8$; (c) : $x = 1,6$; (d) : $x = 1,4$; (e) : $x = 1,2$; (f) : $x = 1,0$; (g) : $x = 0,8$; (h) : $x = 0$. 116
- Figure II-5 : Comportement en fonction du champ de l'aimantation à 1,5 K mesurée sur des polycristaux dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. Les courbes en trait discontinu sont tracées pour guider les yeux. 119
- Figure II-6 : Diagramme de phase magnétique expérimental. Comportement de la température d'ordre T_c et de θ_p en fonction de la concentration x en silicium dans le système $\text{CeGe}_{2-x}\text{Si}_x$. 122
- Figure II-7 : Diagramme de phase magnétique théorique pour un réseau Kondo, d'après Lavagna et al. 122
- Figure II-8 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons à différentes températures et différents angles de diffusion, obtenus dans le composé CeGe_2 . La courbe (d) représente le spectre différence entre petit et grand angle (voir texte). 129

Figure II-9 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans CeGeSi obtenus à $T = 5$ et 50 K pour différents angles de diffusion. Le spectre différence entre petit angle ($\theta = 11^\circ$) est 30 % de celui à grand angle ($\theta = 61^\circ$) est représenté dans l'encart (d).

124

Figure II-10 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons dans le composé $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ obtenus pour les températures 5 et 50 K dans des angles de diffusion moyens de 12° et $61,7^\circ$. (d) représente le spectre différence (voir texte).

127

Figure II-11 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons obtenus dans le composé $\text{CeSi}_{1,85}$ à différentes températures et différents angles de diffusion. Dans l'encart (d), est représenté, le "spectre différence" entre le spectre (a) et 30 % de celui dont $\theta = 61,7^\circ$.

127

Figure II-12 : Spectres théoriques des excitations magnétiques calculés à partir de l'expression de la fonction de diffusion $S(q, \omega)$ (eq. II-2) pour les composés CeGe_2 (a) et CeGeSi (b). Les fonctions spectrales sont assimilées à des lorentziennes centrées à 0 meV et $\hbar\omega = \Delta$ pour la raie quasi-élastique et les raies inélastiques respectivement ($T = 4,2$ K).

130

Figure II-13 : Ajustement théorique (courbe en trait continu) à l'aide du modèle ionique de la susceptibilité magnétique des composés CeGe_2 et CeGeSi . Le calcul est effectué avec les coefficients d'échange $n = 14$ et 17 u.e.m. respectivement et les paramètres du champ cristallin du tableau II-3.

132

Figure II-14 : Ajustement théorique de la susceptibilité dans les deux directions ($\parallel \vec{c}$ et $\perp \vec{c}$) du monocristal $\text{CeSi}_{1,86}$. La courbe en trait continu est calculée dans le modèle ionique avec les paramètres du champ cristallin du tableau II-3 pour un coefficient d'échange nul.

132

Figure III-1,2,3 : Evolution en fonction de la température de la section efficace de diffusion $S(q, \omega)$ aux petits angles ($\theta = 12^\circ$) dans les composés CeGeSi , $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ et $\text{CeSi}_{1,85}$. Les courbes en trait continu représentent la fonction de diffusion calculée en assimilant la fonction spectrale à une lorentzienne de largeur γ centrée à 0 meV. 138

Figure III-4 : Variation en fonction de la température de largeur γ de la raie quasi-élastique dans les composés CeGeSi , $\text{CeGe}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$, $\text{CeSi}_{1,85}$ et CeSi_2 . 140

Figure III-5 : Resistivités totales mesurées entre 1,5 et 300 K dans les composés de cérium Ce_3Ge_5 , CeGe_2 et $\text{CeGe}_{1,6}\text{Si}_{0,4}$ et celui de lanthane LaGe_2 . T_c est la température d'ordre magnétique. 144

Figure IV-1 : Largeurs de raies de résonance dans GdSi_2 et les solutions $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$, $\bullet$: $x = 0,05$; $\blacksquare$: $x = 0,1$ et $\blacktriangle$: $x = 1$. 151

Figure IV-2 : Largeurs de raies de résonance dans les solutions solides $\text{Gd}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_2$; Δ : $x = 0,025$; $\square$: $x = 0,05$; $\circ$: $x = 0,1$ et $\bullet$: $x = 0,2$. 151

Figure IV-3 : Pente de Korringa $b = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}$ (symboles pleins) et valeur de g (symboles vides) en fonction de la concentration en gadolinium. $\bullet, \circ$: $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ et $\blacktriangle, \Delta$: $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Si}_2$. 152

Résumé

Ce travail étudie l'évolution magnétique du réseau Kondo de cérium en fonction de l'hybridation dans les solutions solides : $\text{CeIn}(\text{Ag},\text{Cu})_2$ et $\text{Ce}(\text{Ge},\text{Si})_2$.

On observe dans les deux systèmes le passage d'un régime Kondo mixte (ordonné magnétiquement) à un régime Kondo pur (non magnétique) ou à un régime de valence intermédiaire sous l'effet de la pression chimique ; le diagramme de phases magnétique observé est en parfait accord avec les modèles théoriques.

L'amplitude de la résistivité magnétique et sa décroissance à haute température permettent de déterminer le coefficient de couplage entre électrons $4f$ et bande de conduction $J_n(E_F)$ qui augmente avec l'hybridation jusqu'à l'apparition de fluctuations de valence. L'analyse des spectres de diffusion inélastique de neutrons permet également une évaluation de ce terme.

Le composé CeInCu_2 est caractérisé comme une phase à fermions lourds, où le terme électronique de la chaleur spécifique atteint $1,2 \text{ J/mole.K}^2$. La température de Kondo obtenue par différentes mesures est de l'ordre de 6 K. Des mesures de résistivité sous pression, de dilatation et de compressibilité, on peut déduire que le coefficient de Grüneisen électronique relatif à ce composé est compris entre 40 et 70.

Mots clés

Cérium, pression chimique, réseau Kondo, diagramme de phases magnétique, hybridation, valence intermédiaire, fermions lourds, diffusion de neutrons.