

THESE
présentée par
Abdelkrim NAJIB

pour obtenir le titre de
DOCTEUR
de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
de GRENOBLE

Sujet

Etude de quelques composés
de cérium du type
Fermions lourds:

Corrélations, cohérence,
diagrammes de phases
sous pression

soutenue le 27 juin 1988 devant la Commission d'Examen:

M.CYROT

Président

J.BEILLE
B.COQBLIN
P.HAEN
A.MEYER
J.PIERRE

Examineurs

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

Monsieur le professeur M. Cyrot, Directeur du Laboratoire Louis Néel, 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 B. Coqblin, P. Haen et A. Meyer, Directeurs de recherches au C.N.R.S., en acceptant de participer au jury de cette thèse. Je les en remercie chaleureusement.

Monsieur J. Beille a dirigé ce travail dans un climat très amical. Je lui suis très reconnaissant de son encadrement permanent et de toutes ces connaissances qu'il a su me transmettre durant toute la formation.

Une partie importante de ce travail a été dirigée avec la collaboration appréciée et sympathique de J. Pierre, Directeur de recherche au C.N.R.S.. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont beaucoup apporté, j'ai été particulièrement sensible à l'intérêt qu'il m'a montré tout au long de ce travail me guidant de ses fructueux conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie chaleureusement B. Barbara, Directeur de recherche au C.N.R.S., d'avoir assuré la direction d'une partie de ce travail de thèse et de m'avoir fait profiter de son expérience.

R.M. Gal era a montré beaucoup d'intérêt pour ce travail. Qu'elle reçoive tous mes remerciements.

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

J'ai beaucoup profité de l'intérêt porté par Madame M.J. Besnus aux résultats de mes expériences, je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Je remercie Madame F. Cyrot pour de fructueuses discussions.

Je remercie Monsieur G. Fourcudot pour les expériences qu'il a réalisées au L. E. R. E. S sur nos échantillons.

Au cours de ce travail une partie des mesures a été effectuée en collaboration avec P. Haen et F. Lapierre (C.R.T.B.T.), A.P. Murani (I.L.L.) et D. Jaccard (Université de Genève). Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur A. Draperi pour l'étude des nouvelles chambres de pression que j'ai utilisées. Monsieur S. Pelosi m'a apporté une aide technique très efficace, qu'il en soit remercié. J'ai également bénéficié du concours technique de B. Georges, J.C. Genna et R. Raphael.

Gislaine Menêroud et Bernadette Serafini ont assuré avec soin et efficacité la dactylographie de cette thèse, ainsi que Madame Trévison qui s'est occupée de la reprographie. Je les remercie vivement.

Que tous les membres du Laboratoire Louis Néel qui m'ont apporté leur soutien professionnel et amical sachent combien j'ai apprécié de travailler avec eux.

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

Les éléments des terres rares sont caractérisés par leur couche profonde 4f, bien localisée, dont le remplissage progressif est responsable du magnétisme.

Le couplage spin-orbite étant important par rapport à l'intensité du potentiel cristallin, le magnétisme des terres rares est caractérisé par le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. La séparation entre multiplets associés aux différentes valeurs de J est en général supérieure à environ 2000K. Habituellement on ne prend en compte que le multiplet fondamental, dont la dégénérescence, égale à $2J+1$, est partiellement levée par le champ cristallin.

Contrairement aux éléments de transition 3d, l'interaction d'échange directe, associée au recouvrement des orbitales atomiques est négligeable. L'échange entre atomes de terre rare est indirect ; il s'effectue par l'intermédiaire des électrons de conduction. Alors que le magnétisme de la plupart des composés est bien décrit par un modèle ionique, il existe un certain nombre de terres rares (et leurs composés) dont les propriétés ne peuvent pas s'expliquer de cette façon en raison de la proximité du niveau 4f avec le niveau de Fermi. Parmi ces composés anormaux, on peut identifier schématiquement deux types de systèmes : les composés Kondo et les composés à valence intermédiaire.

COMPOSES KONDO

La proximité du niveau $4f E_{4f}$ par rapport au niveau de Fermi E_F favorise l'hybridation des électrons $4f$ avec les électrons de conduction, et crée une résonance de largeur Δ_F en énergie. Cette hybridation se traduit par un écrantage partiel du moment local par les électrons de conduction (effet Kondo), qui peut être représenté par une interaction effective négative entre les spins du moment localisé et de l'électron de conduction (hamiltonien de Schrieffer-Wolf). Ces composés sont caractérisés par la coexistence des propriétés liées à l'effet Kondo et celles résultant des interactions R.K.K.Y. entre atomes de terre rare conduisant éventuellement à un ordre magnétique aux basses températures. On distingue deux régimes aux basses et hautes températures séparés par une température caractéristique notée T_K .

A haute température, le comportement observé est typique d'une impureté Kondo :

- La résistivité peut présenter un minimum en fonction de la température, associé à une décroissance en $\log T$ des termes magnétiques obtenus en retranchant la contribution de type phonons de la matrice.
- La susceptibilité suit, à haute température, une loi de Curie-Weiss, avec une constante de Curie-Weiss θ négative.
- Le coefficient de chaleur spécifique est anormalement élevé. (densité d'états très grande au niveau de Fermi).
- Les effets de champ cristallin sont souvent importants.

A basse température, des effets des interactions R.K.K.Y. viennent se superposer au comportement Kondo habituel. On distingue les composés qui s'ordonnent magnétiquement (avec un moment magnétique éventuellement réduit) de ceux où l'effet Kondo l'emporte et rend impossible tout ordre magnétique.

Les réseaux Kondo et de façon plus générale, tous les composés de terre rare anormaux sont très sensibles aux effets de volume dus, soit à l'application d'une pression extérieure (pression hydrostatique), soit à des effets d'alliages (pression chimique).

COMPOSES A VALENCE INTERMEDIAIRE

Typiquement dans ces composés, les énergies associées aux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ sont du même ordre de grandeur. Le système fluctue entre les deux configurations avec un temps caractéristique de la mesure τ_{vf} à comparer au temps caractéristique de la mesure τ_{mes} : suivant le type de mesure effectuée, le résultat sera le reflet d'une configuration moyenne, ou des deux configurations juxtaposées. [MIG 80]. Parmi les expériences au temps de mesure bref, qui permettent de caractériser ces composés, on trouve notamment les expériences de photoémission X.P.S. Les spectres XPS montrent fréquemment deux groupes de raies associées à chacune des configurations et dont le rapport des intensités donne une estimation de la valence. On observe expérimentalement qu'il n'y a pas de frontière bien définie entre les deux groupes de composés (Kondo et valence intermédiaire), les fluctuations de spin et de valence coexistant dans la zone de transition entre les deux régimes.

Une des mesures expérimentales les plus caractéristiques est celle du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique. Sa valeur anormalement élevée peut être interprétée par la présence d'électrons ou de quasi-particules au niveau de Fermi dotés d'une grande masse effective : $m^*/m \sim 10-100$ pour le cas des valences intermédiaires, $m^*/m \sim 1000$ dans le cas pour les composés Kondo. D'où le nom de "Fermions Lourds" qui s'applique à la plupart de ces systèmes. [STE 84], [CZY 86].

Dans ces deux types de composés, la pression, le champ magnétique et la température jouent un rôle très particulier par rapport aux composés normaux de terres rares.

L'étude des propriétés sous pression présente un grand intérêt en physique du solide, car elle permet de relier les propriétés électroniques des solides aux distances interatomiques.

Les propriétés magnétiques et de transport des systèmes Kondo et/ou à valence intermédiaire sont en général très sensibles à l'application d'une pression hydrostatique ; en effet celle-ci tend à augmenter l'hybridation entre états localisés et délocalisés ($4f-5d6s$) et par conséquent à accroître la température caractéristique du système (T_K pour une impureté ou pour un réseau Kondo, T_F pour un réseau de valence intermédiaire) qui dans une image un peu simple correspond à la séparation entre le fondamental non magnétique et les états excités magnétiques.

La pression ne produit pas les mêmes effets sur les différentes énergies caractéristiques ; l'étude des propriétés de transport sous pression doit permettre de séparer les différentes contributions.

Pour les systèmes Kondo magnétiques, la pression induit l'évolution d'un état Kondo mixte (ordonné magnétiquement) vers un état Kondo pur de moment nul ou même vers un état de valence intermédiaire.

La pression peut induire des transitions discontinues de type $\gamma \rightarrow \alpha$, correspondant à une diminution de résistivité (Ce, CeNi, $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}$) et qui peuvent s'expliquer par différents modèles tels que celui de Lavagna, Lacroix et Cyrot [LAV 82] basé sur une augmentation de T_K sous pression ou le modèle de promotion de Coqblin et Blandin [COQ 68].

A partir de la variation thermique de la résistivité sous pression on peut déterminer directement un certain nombre de paramètres physiques ou de relations entre ces paramètres. En particulier :

- 1 - Dans le domaine de cohérence, la variation thermique de la résistivité suit une loi quadratique :

$$\rho = \rho_0 + AT^2$$

Le coefficient A étant proportionnel à T_K^{-2} .

- 2 - A haute température la résistivité magnétique des composés Kondo présente généralement une variation proportionnelle à $\text{Log} T$.

$$\rho_m = \rho_1 - \rho_2 \text{Log}(T).$$

On peut obtenir la variation de $Jn(E_F)$ sous pression à partir de ρ_2 qui, d'après le modèle de Cornut et Coqblin est proportionnel à $\lambda J^3 n(E_F)$ où λ est la dégénérescence du niveau de champ cristallin, J est l'intégrale d'échange Kondo et $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi.

- 3 - La résistivité présente généralement un maximum pour une température T_{max} qui est reliée à l'énergie caractéristique prépondérante, i.e. T_K ou Δ , à la séparation des niveaux de champ cristallin, mais aussi aux corrélations entre sites dans un réseau.

- 4 - Dans les systèmes Kondo magnétiques la résistivité à la température d'ordre, $\rho(T_N)$ est reliée à $\lambda J^2 n(E_F)$.
- 5 - De façon générale on peut étudier les relations, pouvant exister, entre les différents paramètres physiques obtenus à partir des propriétés de transport sous pression tels que la résistivité résiduelle ρ_0 , le coefficient du terme en T^2 , la température de Kondo, T_K , le terme de chaleur spécifique électronique γ , etc...

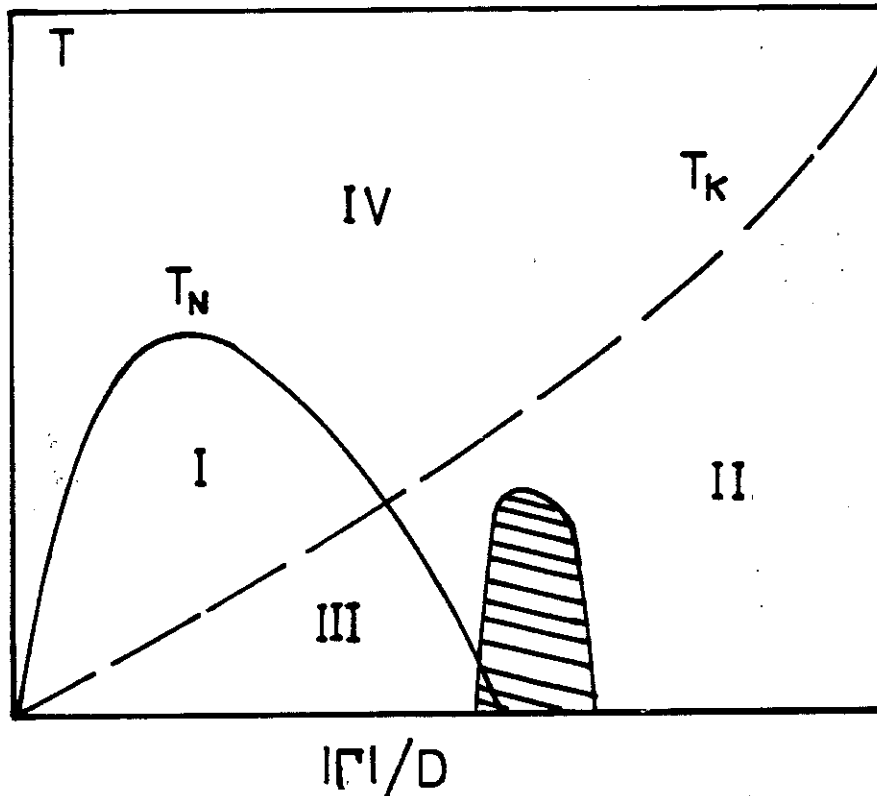


Diagramme de phase du réseau Kondo.

phase I : système magnétique

phase II : système Kondo pur

phase III : phase mixte, magnétisme et effet Kondo coexistent, le moment magnétique peut être éventuellement réduit

phase IV : phase paramagnétique. La zone hachurée représente la région d'instabilité magnétique.

Nous allons présenter dans la suite un ensemble d'études que nous avons réalisées sur des systèmes Kondo et / ou à valences intermédiaires.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à une étude détaillée du système CeInCu_2 et de ses dérivés $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$, ainsi qu'à l'effet des impuretés, par substitution du cuivre avec des atomes tels que Ni, Pd, Ag, Zn. Cet effet de substitution a été poursuivi sur un autre composé Kondo : CeCu_6 avec d'autres impuretés comme Al, Ga, Ag et Au.

Par ailleurs nous avons étudié les diagrammes de phases sous pression dans les composés ordonnés CeMg et CeAl_2 et le composé non ordonné CeCu_6 .

Dans le chapitre I nous présenterons les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre II nous présenterons des études de diffusion de neutrons inélastiques que nous avons réalisées sur CeInCu_2 et PrInCu_2 . Ces études nous permettent d'étudier les excitations inélastiques des composés liées au champ cristallin, ainsi que la diffusion quasiélastique caractéristique de l'effet Kondo dans CeInCu_2 .

Dans le chapitre III nous présenterons un ensemble de mesures physiques sur le composé CeInCu_2 pur, sur les solutions diluées $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{InCu}_2$ avec $\text{M} = \text{Y}, \text{La}$ ainsi que sur des composés de substitution $\text{CeInCu}_{2-x}\text{M}_x$, où $\text{M} = \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Pd}$.

Ces mesures portent essentiellement sur les propriétés de transport électrique et les propriétés magnétiques. Les résultats de mesures de chaleur spécifique effectuées à Strasbourg sur nos échantillons sont également présentés. L'ensemble de ces mesures nous permettra de mettre en évidence le développement de corrélations antiferromagnétiques dans CeInCu_2 et de préciser les mécanismes liés à l'effet Kondo.

Dans le chapitre IV nous étudierons l'effet des impuretés non magnétiques dans un autre système Kondo ; CeCu_6 , nous nous sommes posés la question de savoir s'il y a un effet de masse et de charge de l'impureté dans les Fermions Lourds.

Dans le chapitre V nous présentons une étude de diffraction de neutrons qui permet de préciser la dilatation thermique de CeInCu_2 à basse température.

En utilisant le coefficient de compressibilité, mesuré à la température ambiante par une méthode de jauges de contraintes, nous calculons un coefficient de Grüneisen $\Omega_G = d \log T_K / d \log V \approx 40$ qui est du même ordre de grandeur que celui trouvé pour les autres systèmes à Fermions Lourds.

Dans le chapitre VI enfin nous évoquons les diagrammes sous pression des composés Kondo CeMg , CeAl_2 et CeCu_6 , et nous donnerons une interprétation globale sur la base d'un modèle simple.

C H A P I T R E I

METHODES EXPERIMENTALES

I- 1 - ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Nous avons fabriqué, au cours de notre travail des composés intermétalliques polycristallins et monocristallins. Pour cela, nous avons utilisé deux types d'appareillages, disponibles au laboratoire Louis Néel que nous décrivons ci-après.

I- 2 - ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

Les échantillons polycristallins ont été préparés dans un four à induction selon la méthode dite de creuset froid (figure I-1). Les différents éléments de l'alliage sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre divisé en secteurs selon les génératrices, et refroidi par circulation d'eau. Le creuset est entouré par des spires tubulaires en cuivre également refroidies à l'eau et alimentées par un générateur haute fréquence. Les différents constituants, mis dans le creuset, sont donc soumis à un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. La forme des secteurs du creuset est telle que le gradient de champ crée, dans l'alliage en fusion, des forces électromagnétiques qui contrebalancent partiellement l'effet de la pesanteur et qui assurent un brassage énergique des métaux fondus. Cette méthode permet, d'une part, une bonne homogénéisation du composé, et d'autre part, élimine presque complètement le contact avec le creuset, minimisant ainsi toute contamination. L'alliage en fusion est alors trempé brutalement par coupure de l'alimentation du générateur haute fréquence, ou refroidi lentement. La plupart des échantillons ainsi préparés ont été recuits dans un four à ultra-vide afin

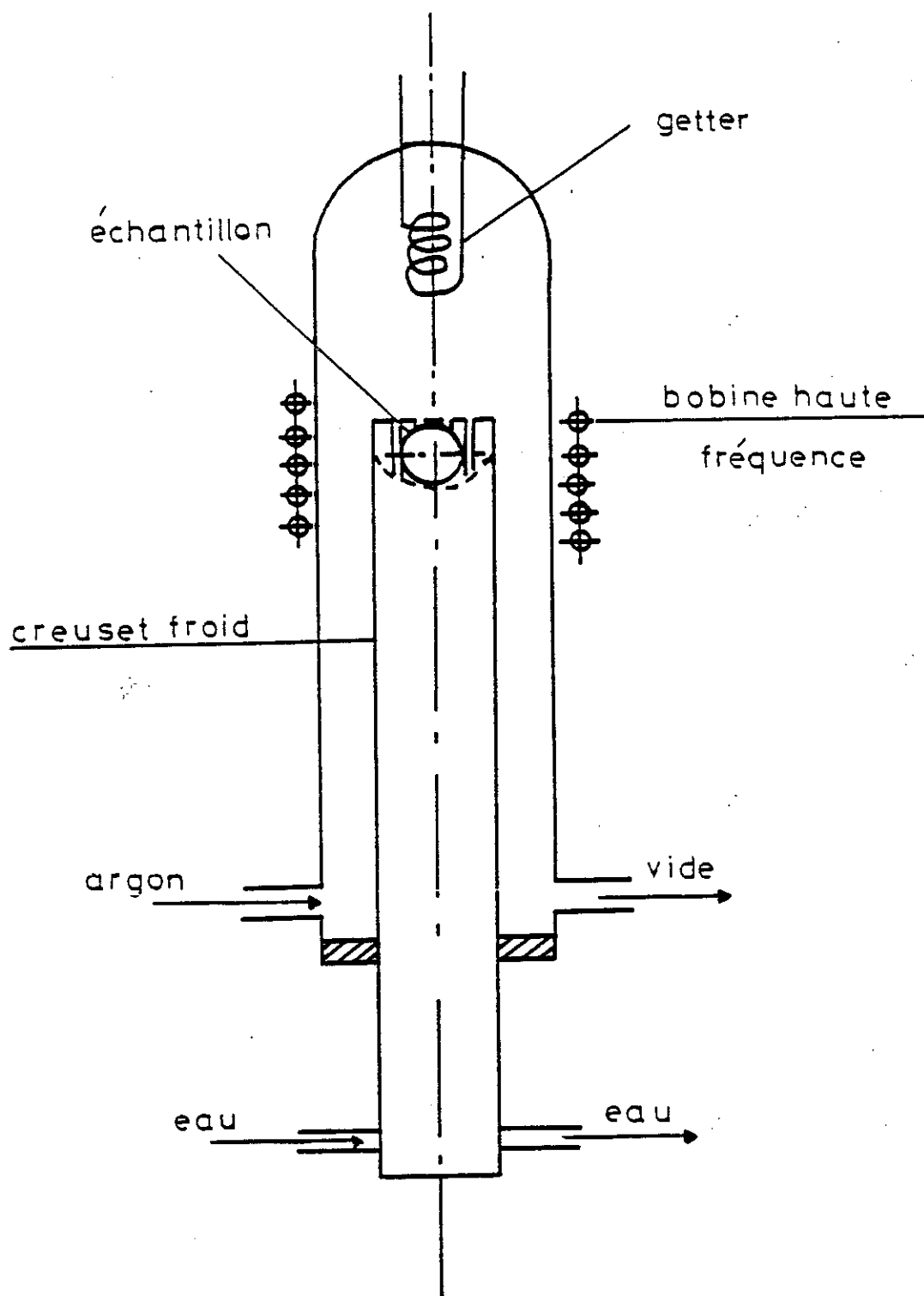


Figure I-1 : schema de principe du four à induction

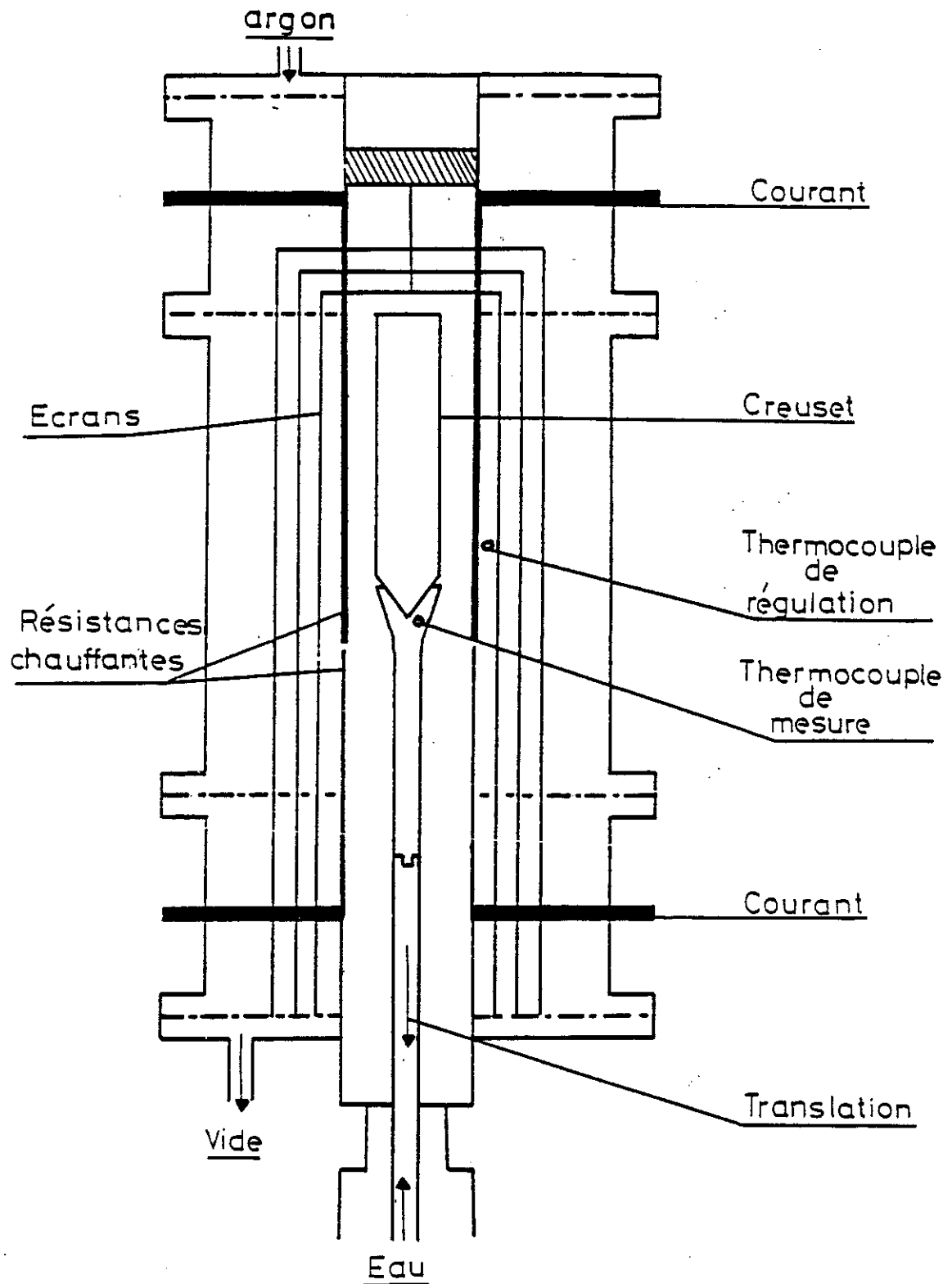


Figure I-2 : Schéma de principe de croissance en creuset : méthode de Bridgman.

d'éliminer d'éventuelles phases parasites, et d'avoir un bon état d'ordre cristallin. Les composés que nous avons préparés présentent tous une fusion congruente ; ils sont donc susceptibles d'être synthétisés sous forme monocristalline par la méthode de Bridgman.

I- 3 - ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS : METHODE DE BRIDGMAN

Dans cette méthode, la croissance du cristal s'effectue depuis la phase liquide par refroidissement dans un gradient de température. Le dispositif expérimental (figure I.2) du laboratoire comprend un four vertical constitué de résistances chauffantes en platine, permettant d'élever la température de l'alliage jusqu'à la fusion. Le gradient thermique est créé par une chaufferette en molybdène située au dessus du creuset contenant l'alliage. Le creuset se déplace de haut en bas, de la zone chaude vers la zone froide, l'interface solide-liquide progresse alors de bas en haut à l'intérieur du creuset. Afin d'éviter initialement la formation d'un trop grand nombre de cristallites, une forme conique est imposé à la base des creusets utilisés. Si la vitesse de refroidissement est assez faible, le germe de départ occupe progressivement tout le volume

I- 4 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

La structure cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X. La méthode expérimentale est celle des poudres de Debye-Scherrer (raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du chrome). Des mesures ultérieures de diffraction de neutrons ont apporté des précisions sur la structure cristallographique.

La méthode de Laue nous a permis d'orienter nos cristaux et de tester leur mosaïque. Dans cette méthode, le cristal est placé sur le chemin d'un faisceau polychromatique de rayons X. Sur un film plan, on recueille les taches de diffraction qui mettent en évidence la symétrie du monocristal et permettent de l'orienter. La largeur des taches permet d'évaluer la mosaïque des monocristaux.

I- 5 - DESCRIPTION DES APPAREILLAGES ET PRINCIPES DE MESURE

I- 6 - MESURES D'AIMANTATION

Les mesures d'aimantation ont été effectuées au laboratoire, par la méthode d'extraction axiale, dans des champs magnétiques produits par une bobine supraconductrice atteignant 80 Koe.

Le principe de mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement, sous champ magnétique, de l'échantillon le long de l'axe de deux bobines montées en opposition. Le champ appliqué est colinéaire à l'axe de la paire de bobines. La tension induite dans les deux bobines est intégrée à l'aide d'un voltmètre numérique intégrateur. La mesure est alors directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

La gamme de températures accessible dans cette expérience se situe entre 1.5 et 300 K. Pour la variation en température, les échantillons sont placés dans un cryostat à circulation d'hélium.

I- 7 - MESURES DE RESISTIVITE

La résistivité de nos échantillons a été étudiée entre 1.5 et 300 K par la méthode des quatre fils. L'échantillon de forme parallélépipédique, est parcouru par un courant alternatif de fréquence 80 Hz et le signal est détecté par un amplificateur à détection synchrone.

I- 8 - MESURES DE RESISTIVITE A TRES BASSE TEMPERATURE ET MAGNETORESISTANCE

(0.3 K - 10 K)

Les mesures ont été faites au L.E.P.E.S., à Grenoble, dans des champs jusqu'à 80 koe fournis par une bobine supraconductrice. Un second cryostat à He^3 permet d'obtenir des températures de 0.3 à 10 K. (figure I-3)

L'enceinte porte échantillon est remplie d' He^3 , pompé en circuit par un bloc de charbon actif. Les contacts thermiques avec une boîte à 1.2 K (He^4 pompé) permet un pré-refroidissement de l' He^3 . Entre 300 mK et 2 K, la température est imposée par la puissance de pompage du charbon actif. Ce pompage est régulé par le contrôle de la température du charbon. Une résistance chauffante est installée sur le porte-échantillon pour atteindre 10K, et une sonde de carbone permet la mesure de la température. Cette sonde, peu sensible au champ magnétique, est étalonnée avec une précision de 5mK.

Nous avons travaillé en stabilisant chaque palier de température ou de champ magnétique. Les contacts électriques sur l'échantillon sont réalisés par des fils de cuivre collés avec une laque à l'argent.

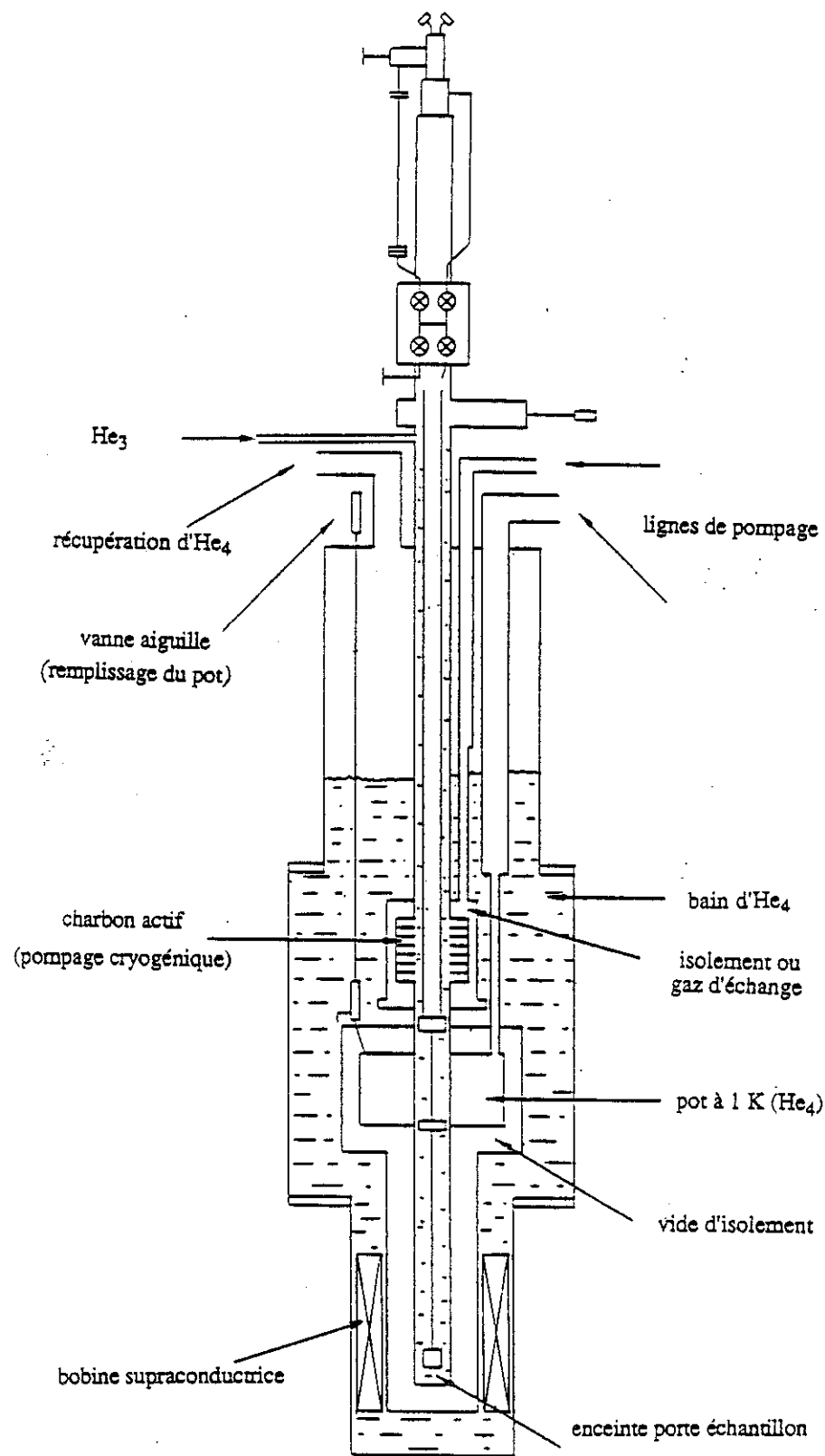


Figure I-3 : Schéma de principe du cryostat à hélium 3.

I- 9 - MESURES DE RESISTANCE ELECTRIQUE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE ET QUASIHYDROSTATIQUE

I-9- 1 - Pression hydrostatique ($P \leq 20$ kbar)

a - Description de la cellule

On utilise un système piston-cylindre. Le cylindre et le piston inférieur fixe sont en bronze au béryllium. Le piston supérieur mobile est en carbure de tungstène (WC). Le piston inférieur est percé d'un trou central de $\varnothing = 0.6$ mm permettant le passage de 8 fils en cuivre émaillé de $\varnothing = 0.1$ mm. L'étanchéité est réalisée par une colle epoxy à haute résistance mécanique (Scotch-weld E.C. 1838 B/A). La partie supérieure du piston comprend une lèvre qui joue le rôle de joint anti-extrusion. Ce piston s'emboîte dans une capsule en téflon contenant le liquide d'application de la pression. Le mélange généralement utilisé est constitué par de l'alcool isoamyle et du pentane n (50% - 50%). Entre le piston mobile et la capsule téflon il y a un joint anti-extrusion en bronze au béryllium.

Le diamètre des pistons est de 5 mm, le volume disponible dans la capsule est un cylindre de diamètre 4 mm et de longueur 8 mm.

L'ensemble piston-cylindre est placé dans un corps schématisé sur la figure I-4 et qui permet le maintien de la force préalablement exercée par une presse. Dans la cellule un équipement élastique (repère 4, figure I-4) permet de compenser les dilatations thermiques différentielles et d'avoir une faible variation de pression sous l'effet de la température. Des enroulements de mesure primaire et secondaire sont placés dans le corps autour du cylindre et permettent de mesurer la susceptibilité en courant alternatif du cylindre et de l'échantillon (on peut ainsi détecter des transitions magnétiques) (repère 6, figure I-4)

b - Mesure de la pression

Deux méthodes sont utilisées :

1°) Transition supraconductrice du plomb :

On peut connaître la pression appliquée à basse température en mesurant le déplacement de la transition supraconductrice du plomb sous l'effet de la pression. ($T_c = 7.199\text{K}$ à $P=0$ et $\frac{dT_c}{dP} = - 0.037\text{K/Kbar}$) [Eil 81]. Cette transition est détectée par mesure de susceptibilité alternative.

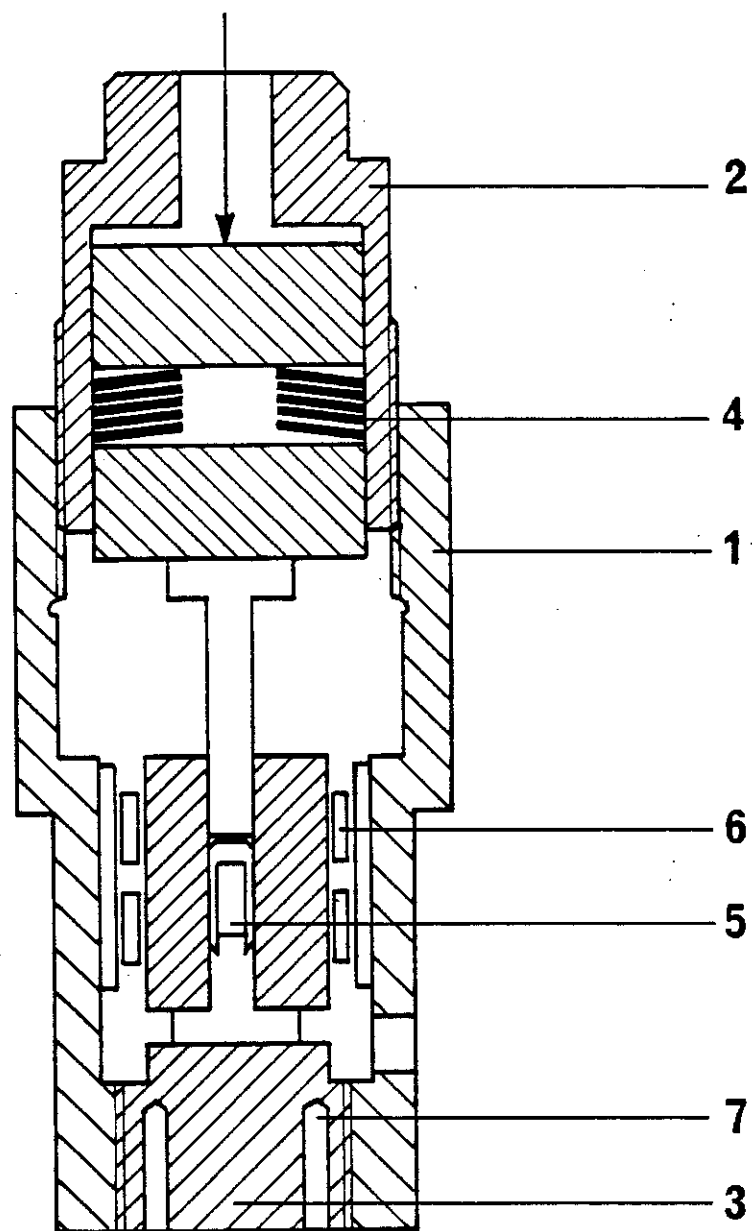


Figure I-4 : Cellule 20 Kbar

1 : corps - 2 : écrou de blocage - 3 : écrou support - 4 : ensemble de rondelles Belleville - pièces de poussée - 5 : échantillon - 6 : bobines de mesure - 7 : thermomètre.

2°) Resistivité de InSb :

Nous avons utilisé le semi-conducteur InSb dopé dont la résistance, pratiquement indépendante de la température, varie d'un facteur 2 environ sous 20 kbar [KON 77]. Ces manomètres provenant du laboratoire UNIPRESS de Varsovie ont été étalonnés en fonction de la transition du plomb au dessus de 10 kbar où la précision est suffisante. On estime la chute de la pression entre l'ambiante et 4.2 K à environ 1 kbar.

I-9- 2 - Pression quasihydrostatique

a - Description de la cellule

La cellule est schématisée figure I-5. Elle est du type à enclumes Bridgman. Les enclumes sont en carbure de tungstène de diamètre $\varnothing = 12$ mm fretté dans une couronne en bronze au béryllium de diamètre extérieur $\varnothing = 28$ mm. Le frettage est de type cône sur cône. Le nez de l'enclume a un diamètre $\varnothing = 3$ mm.

La cellule de la pression est réalisée par un anneau en pyrophyllite ($\varnothing$ int. = 1.9 mm, $\varnothing$ ext. = 3 mm, épaisseur = 0.3 mm) dans lequel sont placés deux disques en stéatite ($\varnothing = 1.9$ mm, épaisseur = 0.12 mm). L'échantillon a ici la forme d'un parallélépipède de petites dimensions (longueur 1.5 mm, $e = 0.05$ mm, largeur = 0.2 mm). L'échantillon est placé en contact électrique avec un petit barreau de plomb de même dimension (manomètre) entre les deux disques de stéatite. Les contacts électriques sur l'échantillon et le manomètre sont réalisés par des fils en platine de 50μ qui sont amenés à travers l'anneau en pyrophyllite. Les contacts sont obtenus sous pression. 6 contacts suffisent pour mesurer par une méthode 4 fils, la résistance de l'échantillon et du manomètre. L'ensemble des deux enclumes est aligné dans le cylindre du corps de la cellule. Celle-ci comprend comme pour la cellule de 20 kbar, un écrou de blocage et des rondelles élastiques. Les thermomètres (sonde de carbone et sonde de platine) sont placés dans des logements du corps de la cellule le plus près possible de l'échantillon. Pour les deux cellules, lorsqu'il s'agit de mesures en champ nul, la variation thermique est obtenue par déplacement automatique très lent de la cellule depuis le col du cryostat jusque dans le bain d'hélium. La gamme de température dont nous avons disposé, dans ces expériences s'étend de 300 K à 1.5 K.

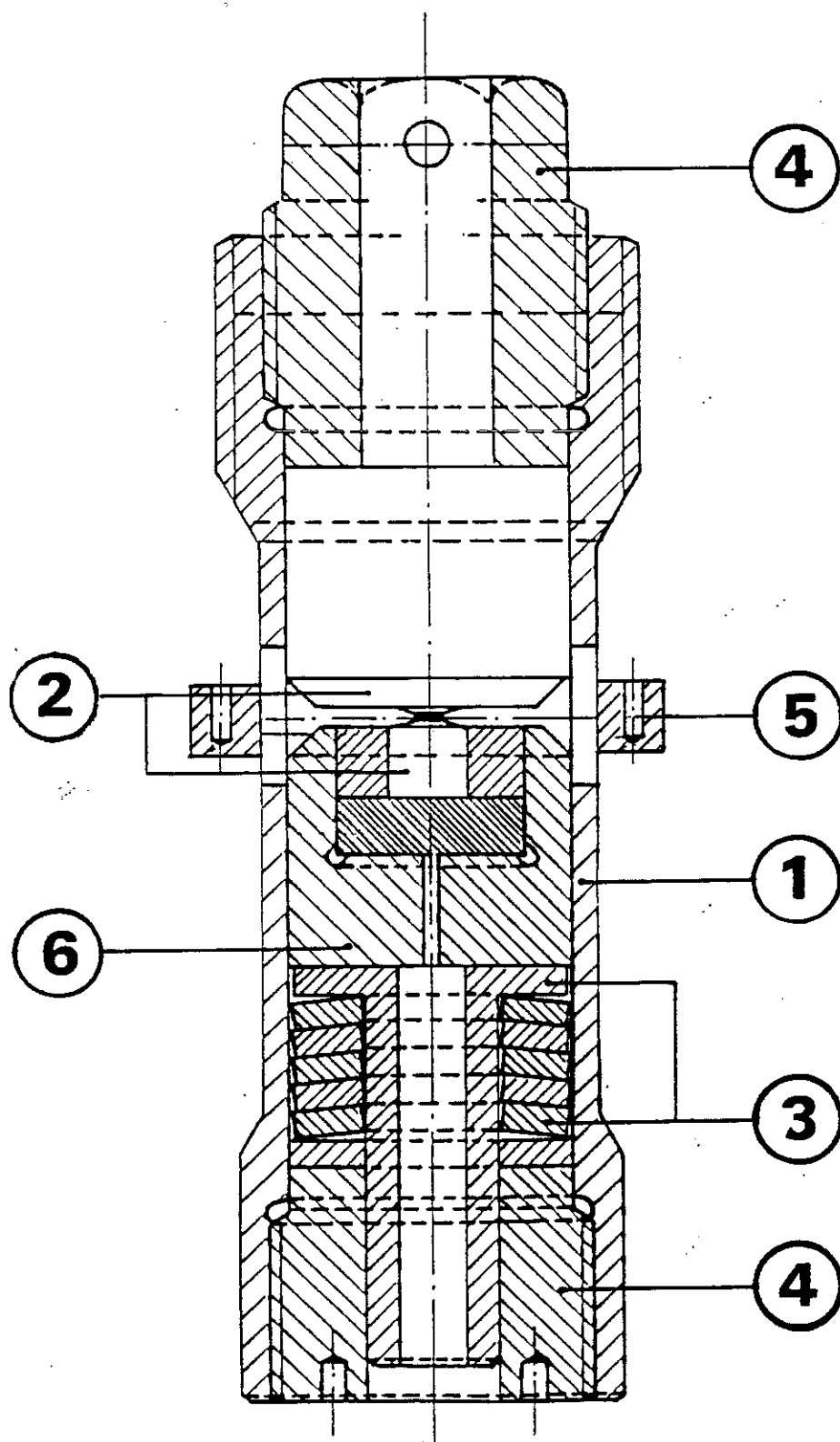


Figure I-5 : Cellule 200 Kbar

1 : corps - 2 : enclumes - 3 : équipement élastique - 4 : vis de blocage
 - 5 : logement du thermomètre - 6 : porte enclumes.

I- 10 - MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE

Les mesures de chaleur spécifiques ont été réalisées au laboratoire L.M.S.E.S. à Strasbourg. L'appareillage est basé sur la méthode de calorimétrie adiabatique [WES 68]. L'échantillon est entouré d'un fil résistif. On mesure la chaleur apportée transmise par l'enroulement chauffant lors de courtes impulsions thermiques ainsi que l'élévation de la température, d'où l'on déduit la chaleur spécifique de l'ensemble échantillon-porte-échantillon $C_T = \Delta Q / \Delta T$.

I- 11 - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN4 de l'Institut Laue-Langevin. Nous avons utilisé ce spectromètre pour étudier le champ cristallin dans les composés CeInCu_2 , $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ et PrInCu_2 ainsi que la diffusion quasi élastique de CeInCu_2 , dont la largeur en énergie nous donnera le temps de relaxation.

Le spectromètre IN4 utilise un faisceau de neutrons thermiques rendu monochromatique par un système de cristaux tournants. Plusieurs énergies peuvent être sélectionnées. La vitesse des neutrons diffusés est déterminée par la mesure du temps de vol des neutrons entre l'échantillon et le détecteur. La perte ou le gain d'énergie des neutrons correspond à l'énergie des excitations induites dans la cible lors de la diffusion. La calibration des détecteurs et la résolution de l'appareil sont obtenues en mesurant la diffusion par un échantillon de vanadium (diffusion nucléaire incohérente). Après correction du bruit de fond, les données sont converties sous la forme de la section efficace en fonction de l'énergie.

C H A P I T R E I I

PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT, CHAMP CRISTALLIN

DANS CeInCu_2 . COMPARAISON AVEC PrInCu_2 .

II - 1 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le composé CeInCu_2 a une structure de type Heusler, dont le prototype est le composé MnAlCu_2 . Il appartient à la famille de formule générale YXM_2 où Y est un métal de transition 3d, (Mn, Co, Ni, ...), M est un métal de transition de fin de série 3d ou 4d (Cu, Au, Pd ...) et X est un métal s ou p, la structure est cubique à faces centrées dérivée du cubique centre CsCl. La maille cristallographique est doublée par rapport à celle de CsCl car un site cubique est occupé alternativement par X et Y. Les règles de sélection et les valeurs des facteurs de structure sont données dans le tableau ci-dessous

Facteurs de structure des réflexions de Bragg pour une phase d'Heusler.

	$F(k, k, l)$
h, k, l pairs, $h+k+l = 4p$.	$4N (f_a + f_b + f_c + f_d)$
h, k, l pairs, $h+k+l = 4p+2$	$4N (f_a + f_b - f_c - f_d)$
h, k, l impairs	$4N (f_a - f_b)$

N est le nombre total de mailles dans le cristal, l'amplitude de diffusion de l'atome sur le site (i) est représentée par f_i .

Des raies caractéristiques d'une structure cubique corps centré, apparaissent sur tous les clichés de rayons X des alliages préparés. L'ensemble des raies observées caractérise une phase d'Heusler, avec un paramètre de maille $2a=6.784\text{\AA}$ dont la structure est représentée figure II-1.

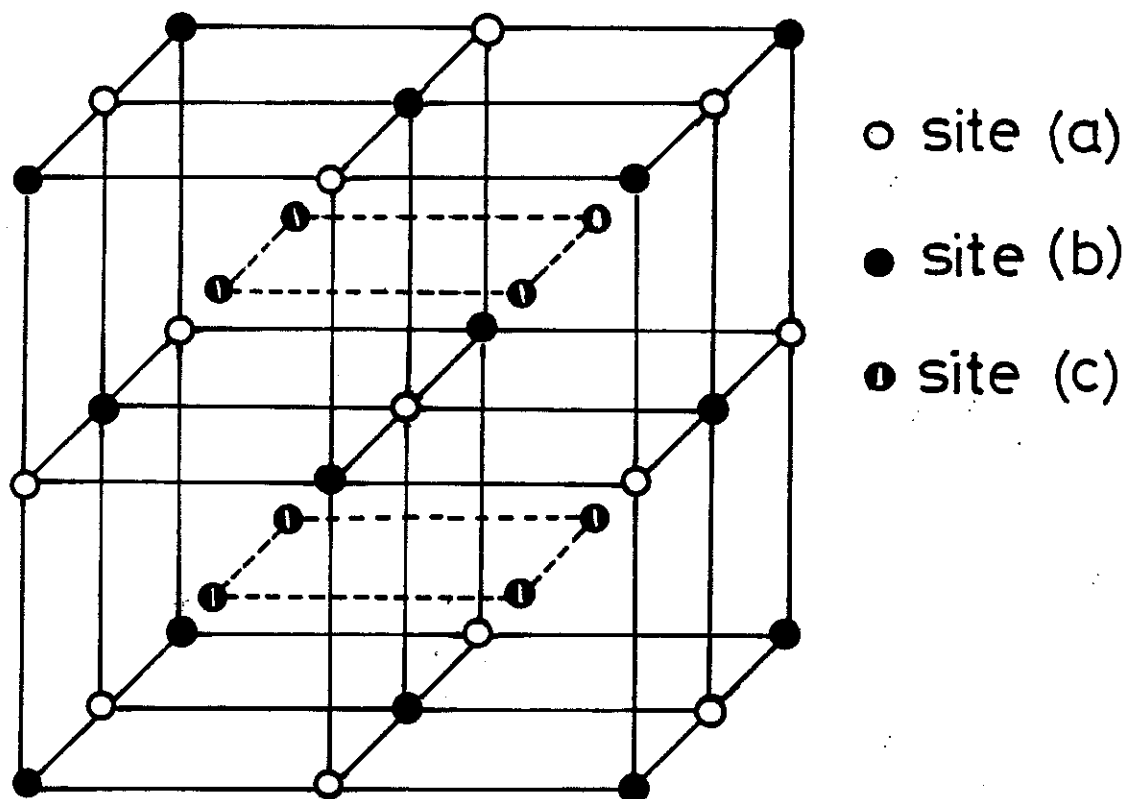


Figure II-1 : Structure cristallographique d'un composé Heusler de formule générale $Y X M_2$ où X occupe le site (a), Y le site équivalent (b) ; le site (c) est occupé par les atomes M.

La diffraction de neutrons à différentes températures a permis de mettre en évidence les raies de surstructure de ce composé, bien que les amplitudes de diffusion des différents éléments tant aux rayons X qu'aux neutrons soient très proches. Les intensités de toutes les raies observées sont en bon accord avec le calcul des facteurs de structure pour une phase d'Heusler. (de structure $L2_1$ et de groupe d'espace $Fm3m$).

II - 2 - RAPPELS DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE CeInCu_2

La résistivité électrique de CeInCu_2 [LAH 87] présente un minimum vers 265K typique de l'effet Kondo, comme c'est le cas pour CeAl_3 . A plus basse température la résistivité passe par un maximum vers 20K puis décroît rapidement au dessous (figure II-2). Ce comportement est analogue à celui de CeCu_6 [OTT 85] et CeAl_3 [PER 73].

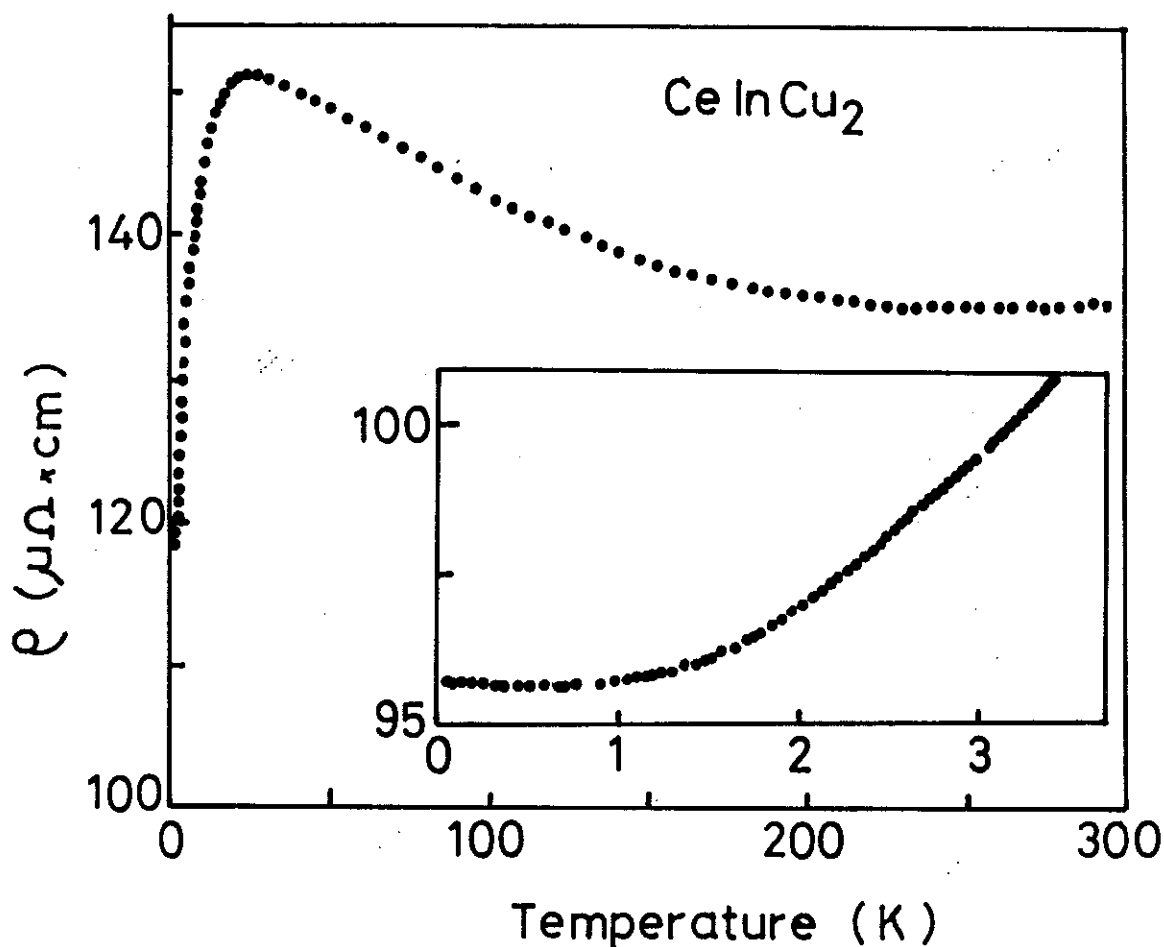


Figure II-2 : variation thermique de la résistivité de CeInCu_2 . Encart : résistivité mesurée à très basse température jusqu'à 50mK, sur un deuxième échantillon plus "pur" de CeInCu_2 (résiduelle plus faible).

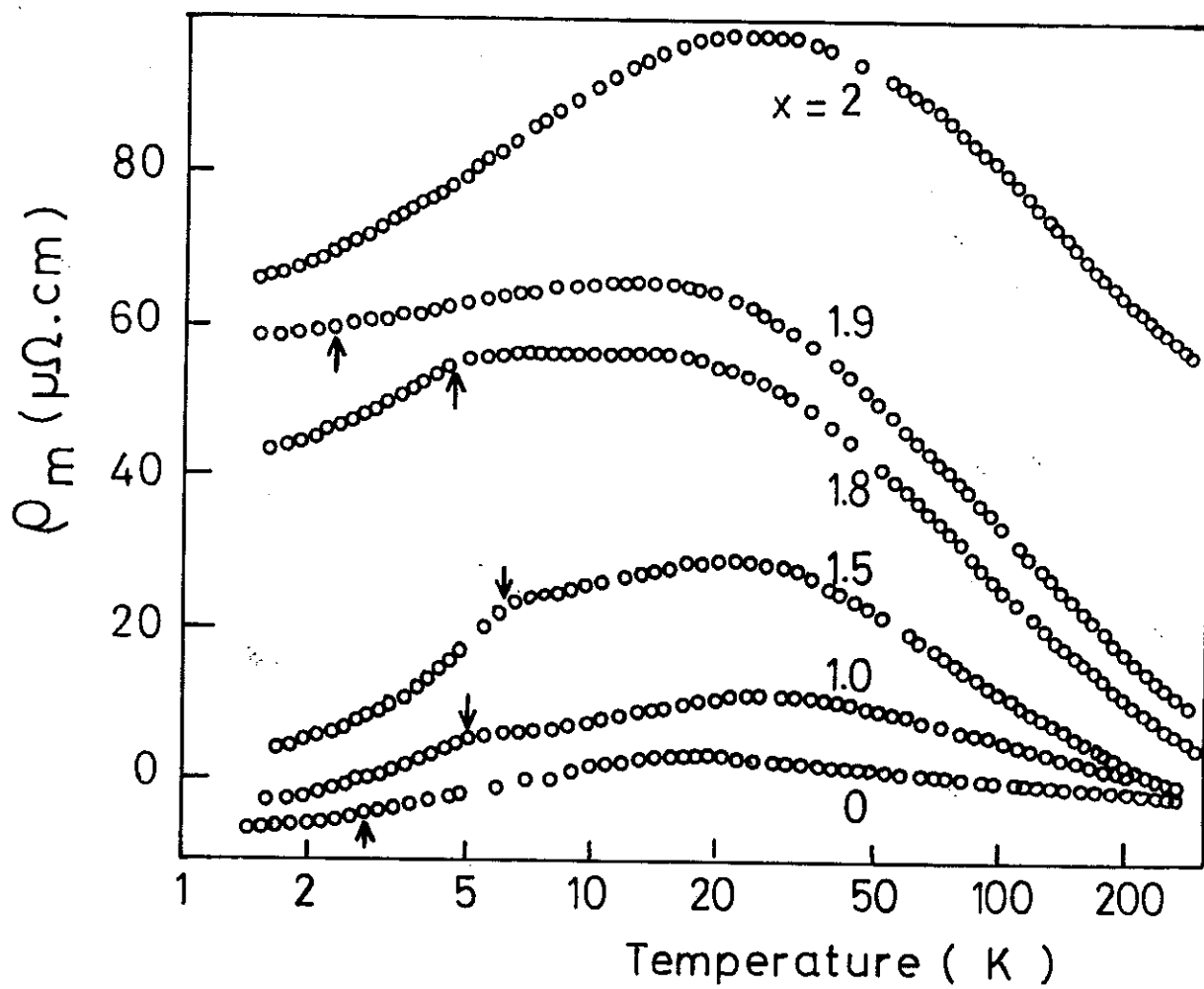


Figure II-3 : Variation en fonction du logarithme de la température de la résistivité magnétique dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$. Les petites flèches indiquent la température d'ordre de chaque composé. (d'après Lahiouel et al.).

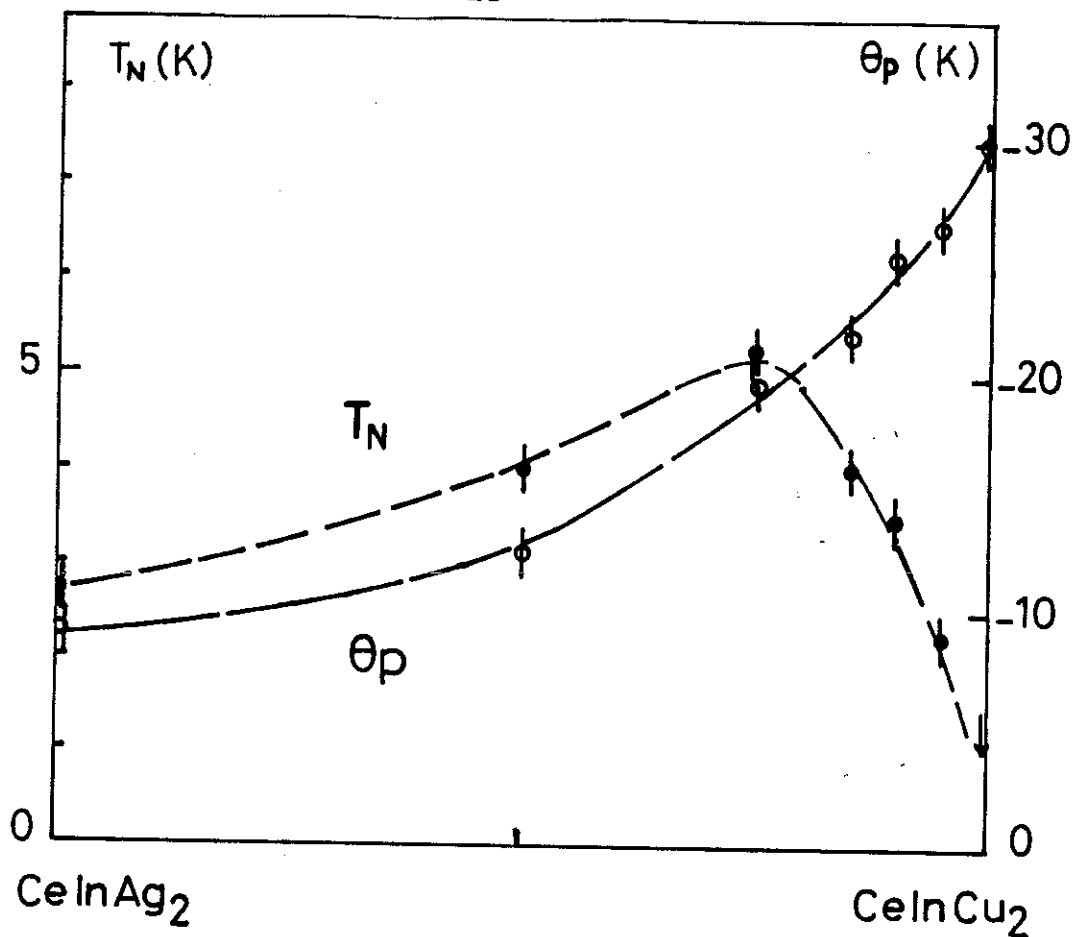


Figure II-4 : Diagramme de phases magnétique. Variation de la température de Néel T_N et de la température de Curie paramagnétique θ_p en fonction de la concentration x en cuivre dans le système $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

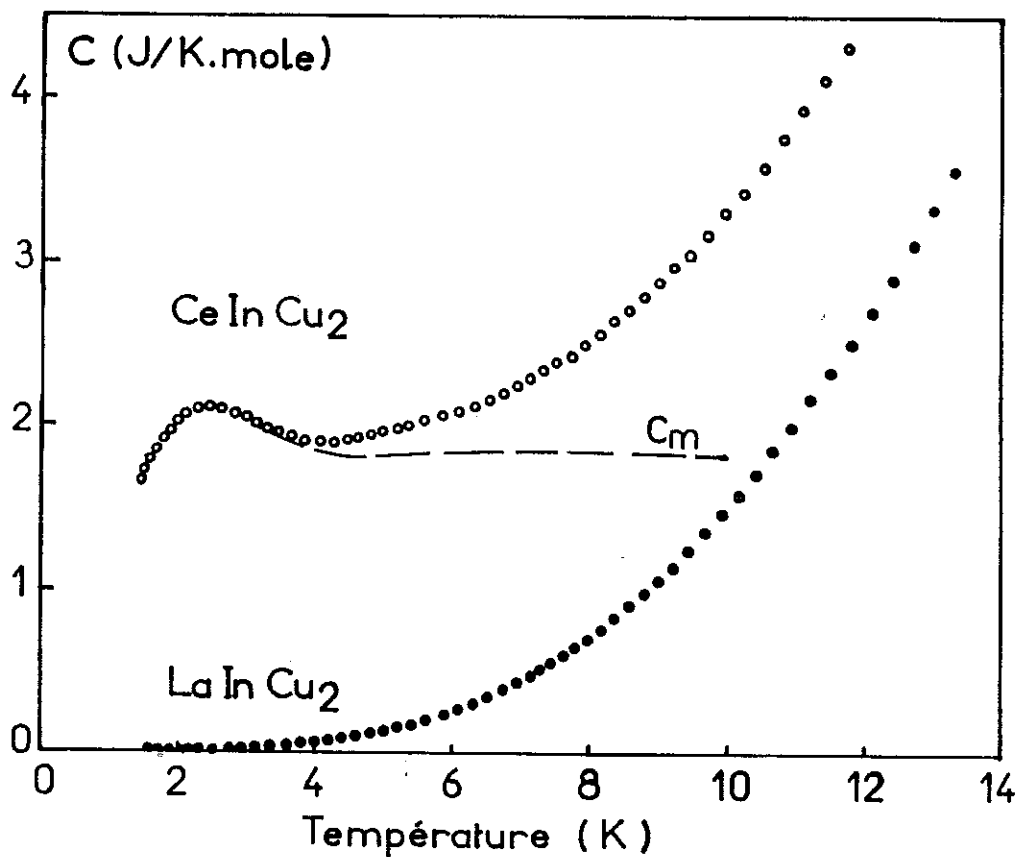


Figure II-5 : Chaleur spécifique totale mesurée dans CeInCu_2 et LaInCu_2 jusqu'à 14K. La différence C_m représente la chaleur spécifique magnétique dans le composé de cérium. (Mesures M.J. Besnus).

La présence d'un maximum à basse température dans un composé Kondo peut être attribué soit au champ cristallin soit à l'apparition de la cohérence dans le réseau. L'étude de l'alliage dilué $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ (diffusion de neutrons et propriétés de transport) permettra par la suite d'attribuer ce maximum à la cohérence. (Chapitre III).

La résistivité magnétique de CeInCu_2 obtenue en retranchant celle de LaInCu_2 présente à haute température un comportement linéaire en fonction du logarithme de la température (Figure II-8).

Dans le but de comprendre les propriétés de CeInCu_2 R. Lahiouel a synthétisé et étudié les solutions solides des alliages pseudo-ternaires $\text{CeInCu}_{2-x}\text{Ag}_x$; le composé CeInAg_2 s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N \approx 2.9\text{K}$. Dans les solutions solides il y a compétition entre les interactions d'échange R.K.K.Y. et l'effet Kondo. L'ordre magnétique semble disparaître pour $x < 0.05$. (figures II-3, II-4).

La chaleur spécifique de CeInCu_2 a été mesurée à Strasbourg par M.J. Besnus. Aucune transition de type λ n'est observée, par contre un maximum de C_p est observé à 2.3K (figure II-5).

Le coefficient de chaleur spécifique électronique $\gamma = C/T$ ($T \rightarrow 0$) s'extrapole à une valeur de $1.2 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (Chapitre III). Ceci permet de classer CeInCu_2 comme Fermion Lourd. [BES 85].

II - 3 - PROPRIETES DE TRANSPORT AUX BASSES TEMPERATURES

a) - Résistivité et magnétorésistance

Nous avons effectué des mesures de résistivité à très basse température jusqu'à 300mK dans un cryostat à He^3 au laboratoire L.E.P.E.S.. Ce type d'expériences a été poursuivi à plus basse température en collaboration avec P. Haen au laboratoire C.R.T.B.T. jusqu'à 56mK . (figure II-2).

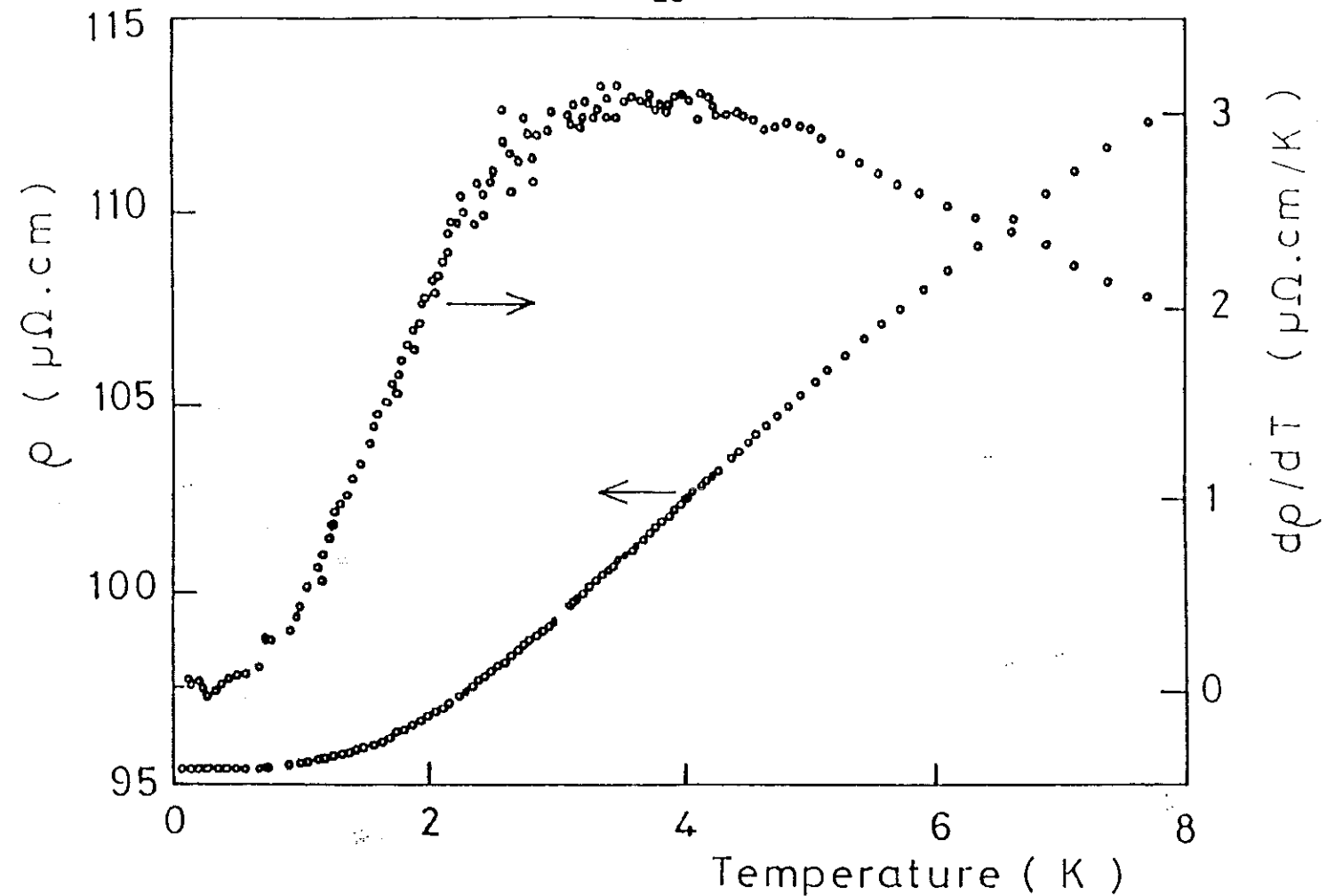


Figure II-6 : Variation thermique de la résistivité et de sa dérivée pour le composé CeInCu_2 .

Nous n'avons pas observé de discontinuité dans la variation thermique de la résistivité qui pourrait correspondre à l'établissement d'un ordre magnétique. Une loi en T^2 est observée entre 1 et 2.5K avec un coefficient A_1 comparable aux coefficients déterminés entre 1.5 et 2.5K pour les échantillons contenant un excès de cuivre.

Il faut remarquer que la variation thermique de $\frac{dR}{dT}$ présente une légère anomalie dans le voisinage de 1K qui pourrait être relié au maximum de χ . Nous remarquons qu'il y a des similitudes dans la variation de $\frac{dR}{dT}$ et de la chaleur spécifique (figure II-6).

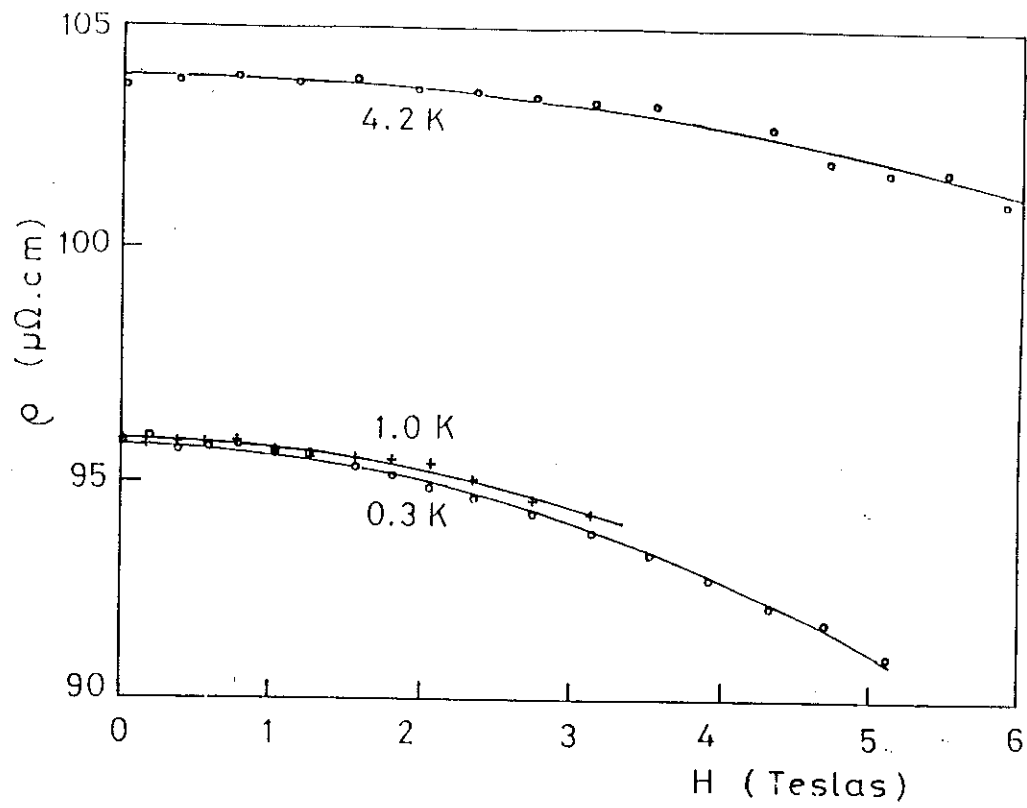


Figure II-7 : Variation de la résistivité avec le champ magnétique à très basse température d'un monocristal de CeInCu_2 , ($T = 4.2\text{K}$, 1K et 300mK).

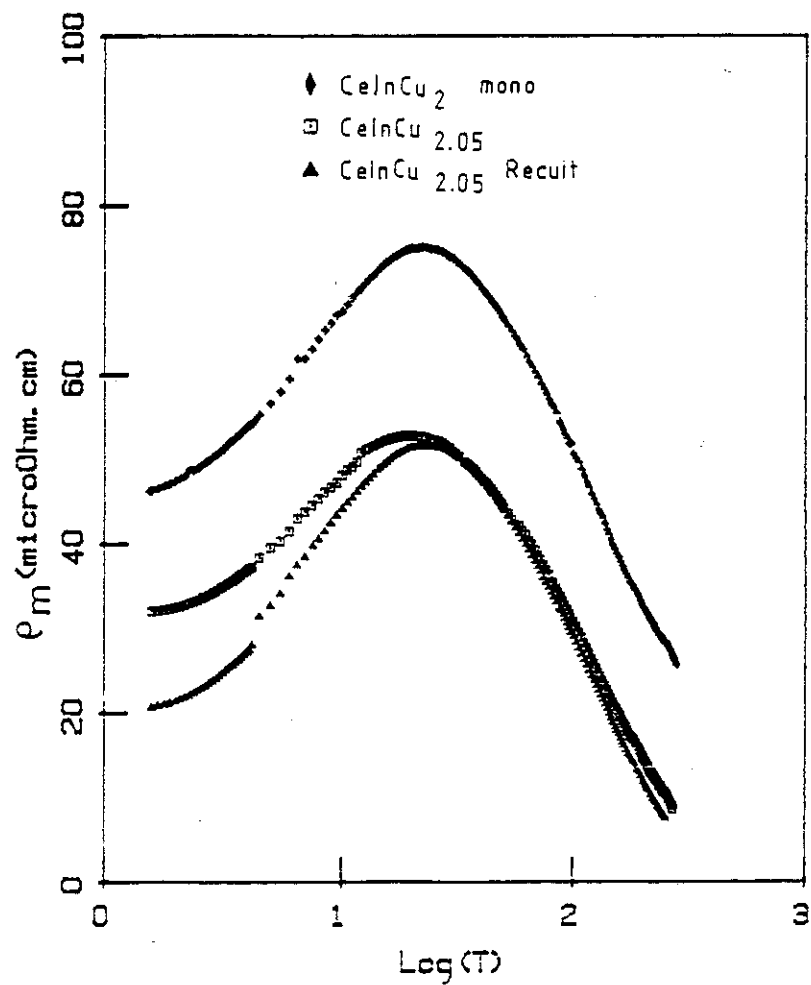


Figure II-8 : Variation de la résistivité magnétique en fonction de $\log T$ pour CeInCu_2 monocristallin comparée à $\text{CeInCu}_{2.05}$ non recuit et recuit.

En fait les deux types de grandeurs, étant reliées au désordre - soit à l'entropie - donnent souvent des variations thermiques semblables.

La magnétorésistance transverse de CeInCu_2 a été mesurée sur un monocristal. Le courant est dirigé selon $\langle 110 \rangle$ (figure II-7) la magnétorésistance est négative et varie comme H^2 avec une faible amplitude. Elle augmente par abaissement de température entre 4.2K et 1K puis semble se saturer à 500mK, sans changement de signe jusqu'à 300mK. Au contraire, dans le cas de CeCu_6 , CeAl_3 et CeCu_2Si_2 ; la magnétorésistance est négative pour $T > 0.5$ K, présente un maximum (en valeur absolue) qui serait relié à T_K et à plus basse température devient positive, le changement de signe pourrait être relié à T_{coh} (température de cohérence). S'il y a changement de signe de la magnétorésistance dans CeInCu_2 , ce devrait donc être en dessous de 300mK.

b) - Résistivité résiduelle de CeInCu_2

La résistivité résiduelle de tous nos échantillons même monocristallins, est élevée (comprise entre 95 et 110 $\mu\Omega$ cm en accord avec d'autres travaux [ONU 87]) Elle est très élevée comparée à celle obtenue pour CeCu_6 monocristallin et CeAl_3 (de l'ordre de 1 $\mu\Omega$ cm) [OTT 85] et [AND 75] mais de même ordre de grandeur que celle de UBe_{13} (cubique comme CeInCu_2) avant sa transition supraconductrice [WIL 87].

Dans l'hypothèse où la valeur élevée de la résistivité résiduelle proviendrait de la présence d'ions magnétiques mal placés, celle-ci pourrait être modifiée par un changement de la composition. Pour vérifier cette hypothèse nous avons synthétisé un échantillon $\text{CeInCu}_{2.05}$ avec un excès de cuivre.

Nous présentons (figure II-8) la variation de la résistivité magnétique en fonction de $\log T$ pour CeInCu_2 monocristallin comparée à celle de $\text{CeInCu}_{2.05}$ non recuit et recuit.

Tableau II-1 : Propriétés déduites des mesures de résistivité électrique.

Système	$\rho_o(o)$ $\mu.\Omega.cm$	$\rho_m(o)$ $\mu.\Omega.cm$	$T_{max}(K)$	$\rho(T_{max})$ $\mu.\Omega.cm$	$\rho(T_{max}) - \rho_o(o)$ $\mu.\Omega.cm$
CeInCu ₂ Polycristallin	≈ 110	80	20	138	≈ 28
CeInCu ₂ mono(axe2)	95	45.2	22	128.51	33.5
CeInCu _{2.05}	84	32	23	106.15	22.15
CeInCu _{2.05} Recuit	73	21.2	25	105.21	32.21

Nous constatons que les valeurs de ρ_o ainsi que de ρ_m sont réduites dans le système plus riche en cuivre et encore plus réduites dans l'échantillon recuit.

Par ailleurs Onuki et al ont étudié des composés hors stoechiométrie en cérium (excès ou défaut) Ce_xInCu_2 correspondant à $x = 0.94, 0.97, 1.03$ et 1.06 .

Pour les échantillons déficitaires la résistivité résiduelle est la même que celle du monocristal. La résiduelle décroît avec un excès de cérium et atteint $75 \mu.\Omega.cm$ pour $x = 1.06$, valeur très proche de celle de $CeInCu_{2.05}$ recuit ($73 \mu.\Omega.cm$). Parallèlement le maximum de résistivité se déplace vers les hautes températures ($38K$ pour $x = 1.06$).

L'excès ou le défaut de cérium peut affecter les substitutions entre le site de cérium et le site de l'indium beaucoup plus qu'un excès ou un défaut de cuivre en raison de la proximité des rayons atomiques du cérium et de l'indium. Cependant, nous ne savons pas comment s'opèrent réellement les substitutions dans ce composé.

Il faut remarquer par ailleurs que quelle que soit la façon dont on s'écarte de la stoechiométrie exacte la résiduelle diminue et $T_{\max}(\rho_{\max})$ augmente. Ceci est un argument pour dire que la valeur élevée de la résiduelle a en partie un caractère intrinsèque pour ce composé, et n'est pas seulement liée aux défauts.

En fait, les composés à Fermions Lourds CeCu_6 , CeAl_3 , présentent un caractère très fortement anisotrope, alors que CeInCu_2 (cubique comme UBe_{13}), a une anisotropie négligeable. Dans ces conditions, il peut exister des fluctuations transverses, à la différence du cas des composés anisotropes, qui conduisent à une résiduelle élevée.

II - 4 - ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

a) - CeInCu_2

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 CeInCu_2 , qui complètent celles effectuées par Lahiouel. A haute température, la susceptibilité suit correctement une loi de Curie-Weiss, ce qui donne une température de Curie paramagnétique θ_p de -30K. Le moment effectif déduit à ces températures est proche de celui de l'ion libre ($2.54 \mu_B$). A plus basse température $\chi^{-1}(T)$ présente une courbure négative (figure II-9) provenant des effets de champ cristallin. Aucun effet d'ordre magnétique n'apparaît, jusqu'à 1.5K. L'inverse de la susceptibilité $\chi^{-1}(T)$ a été calculée dans un modèle de champ cristallin localisé ; l'accord entre l'expérience et le calcul n'est que qualitatif [LAH 87]. La constante d'échange à prendre en compte est voisine de -27 u.e.m., si l'on écrit :

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

b) - CeInCu_{2.05} recuit

L'évolution des propriétés magnétiques dans CeInCu_{2.05} (recuit à 700°C pendant 10 heures dans un four à ultravide) a été étudiée à partir de mesures de susceptibilité entre 1.5 et 300K et de mesures d'aimantation dans des champs jusqu'à 80 Koe, à T = 1.5 et 4.2 K. La figure II-10 représente les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité entre 1.5 et 30K pour le composé CeInCu_{2.05} recuit comparé à CeInCu₂. Ces mesures ont été refaites entre 1.5 et 5K avec un pas de température de 0.1K. (figure II-11). Les courbes d'aimantation de ces deux alliages mesurées à 1.5K sont présentées dans la figure II-12.

c) - Discussion

D'après ces mesures magnétiques on constate que l'aimantation de CeInCu_{2.05} recuit est réduite par rapport à celle de CeInCu₂ et elle est pratiquement linéaire avec le champ, alors que celle relative à CeInCu₂ présente une courbure marquée. Dans la zone de température de mesures la susceptibilité de CeInCu_{2.05} recuit est plus petite que celle de CeInCu₂ et elle présente un maximum pour T ≈ 1.9K.

L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer :

- soit par une augmentation de T_K sous l'effet d'un excès de cuivre ce qui aurait pour effet de réduire la susceptibilité résiduelle χ_0 ($\chi_0 \propto \frac{1}{T_K}$). On verra par la suite (effet de pression hydrostatique) que le système CeInCu₂ est proche d'un régime valence intermédiaire et que donc T_K est susceptible d'augmenter rapidement sous l'effet de modifications apportées à l'alliage (pression chimique).
- Soit par l'apparition d'un ordre magnétique ou des corrélations antiferromagnétiques qui s'établissent dans ce système. Il est donc nécessaire de poursuivre ces mesures en réalisant des mesures de diffraction de neutrons pour détecter un tel ordre éventuellement. Or l'effet d'un excès de cuivre suivi d'un recuit peut améliorer l'ordre cristallographique et la longueur de corrélations magnétiques ce qui favorise l'apparition de l'ordre magnétique. Les mesures de résistivité semblent montrer en effet qu'il y a moins de défauts dans l'alliage CeInCu_{2.05} recuit (figure II-8).

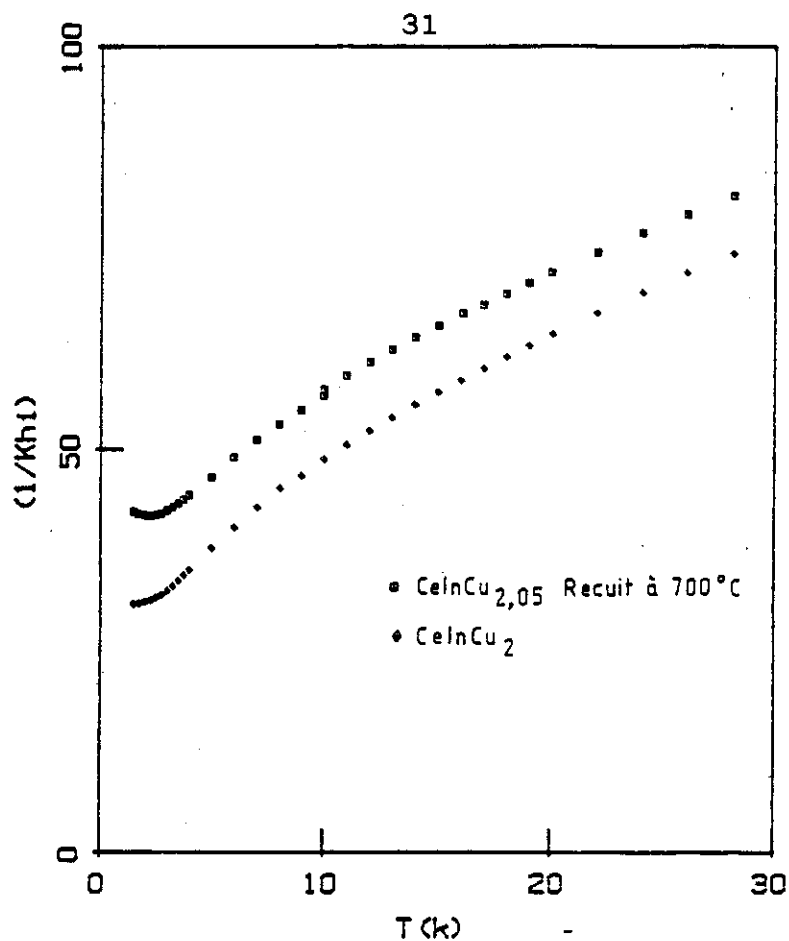


Figure II-10 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé plus riche en cuivre $\text{CeInCu}_{2.05}$ (recuit) comparée à celle de CeInCu_2 .

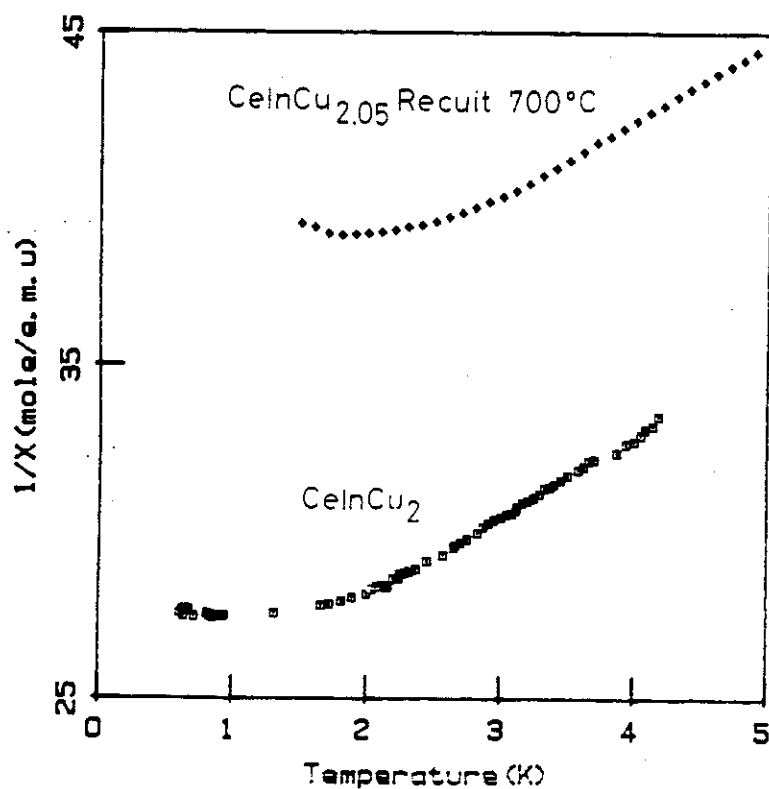


Figure II-11 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique entre 1.5K et 5K pour $\text{CeInCu}_{2.05}$ et de CeInCu_2 jusqu'à 0.56K (d'après Kappler).

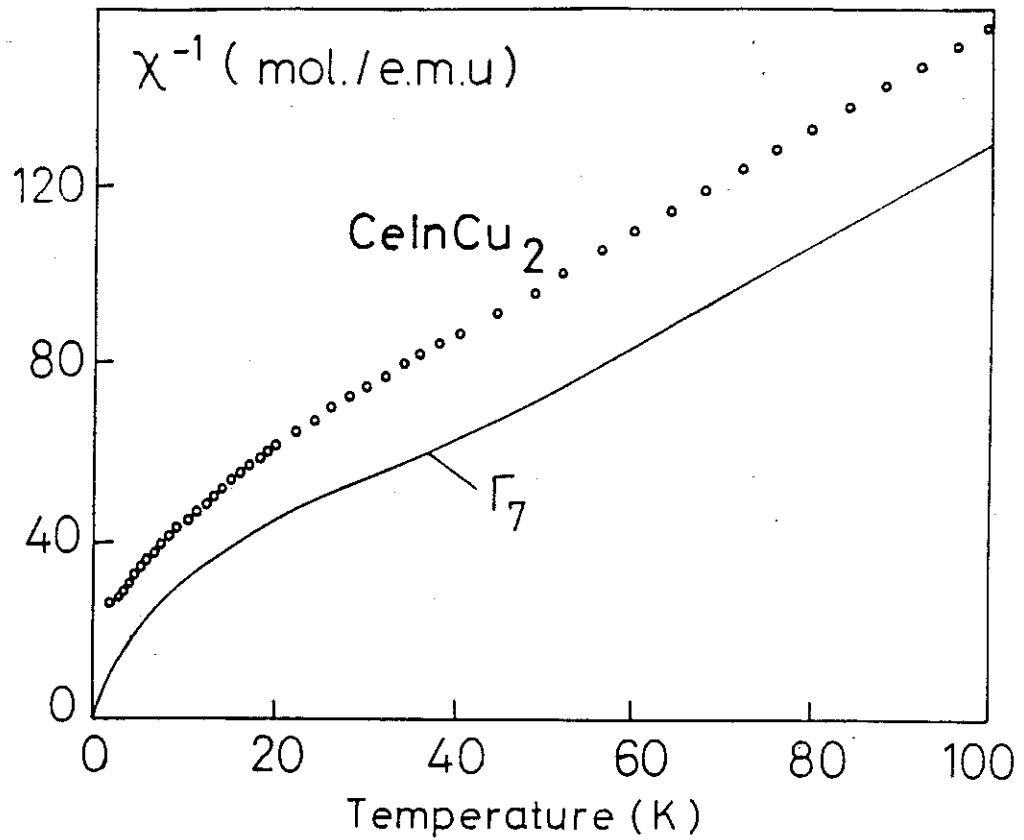


Figure II-9 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé CeInCu_2 . La courbe continue est calculée à l'aide du modèle ionique. ($\Delta = 90\text{K}$, Γ_7 est le niveau fondamental).

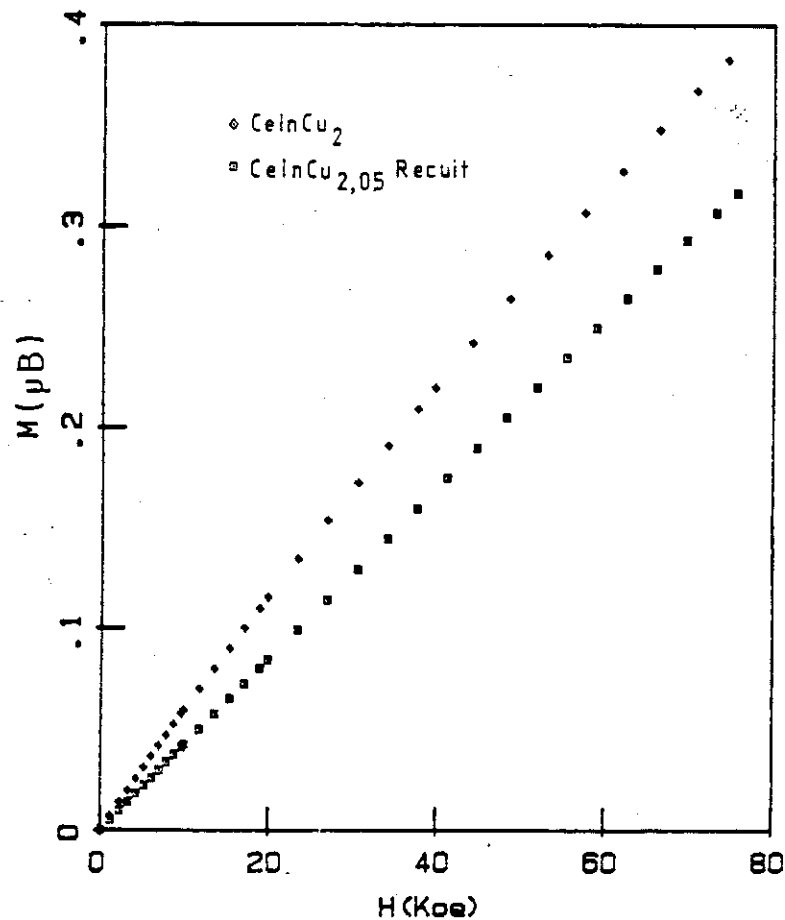
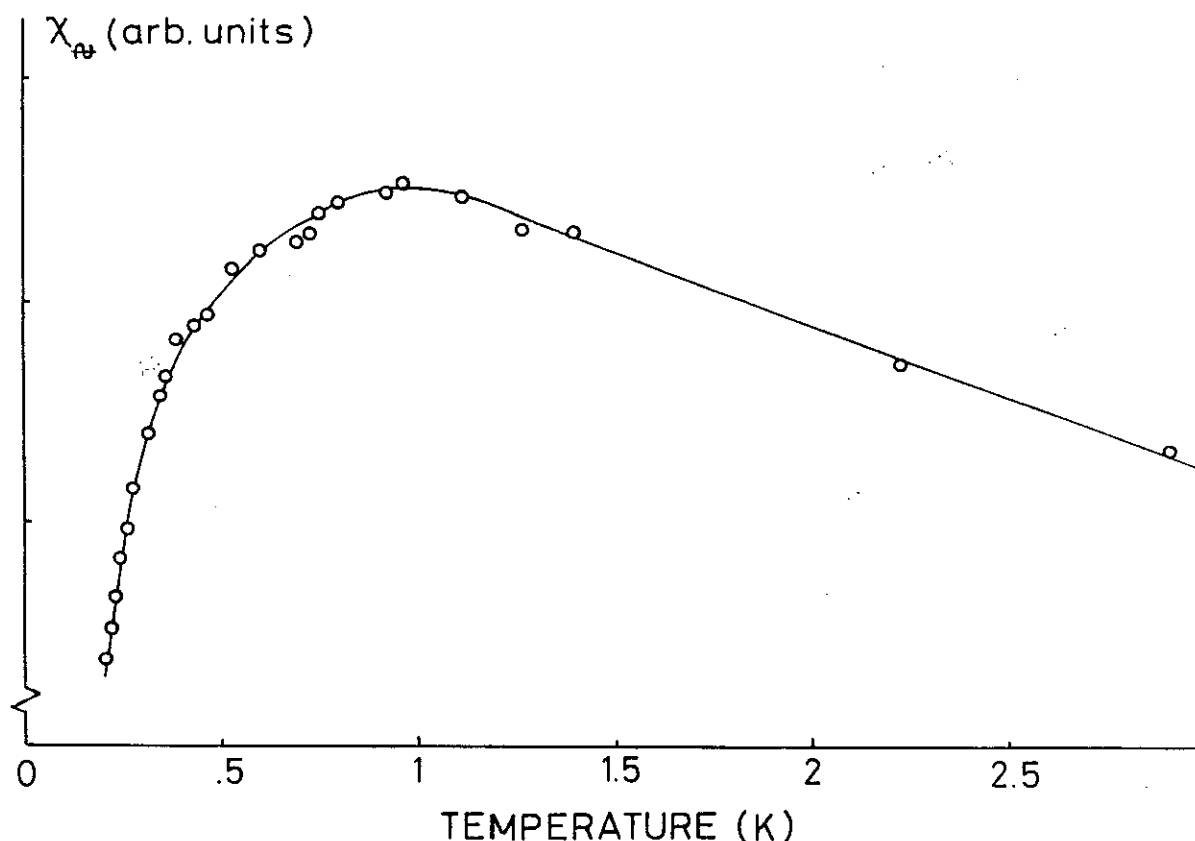


Figure II-12 : Variation isotherme ($T=1.5\text{K}$) de l'aimantation du composé $\text{CeInCu}_{2.05}$ recuit comparée à celle de CeInCu_2 .

d) - Susceptibilité alternative

Des mesures de susceptibilité alternative à la fréquence $\nu = 30$ Hz ont été réalisées à très basse température jusqu'à 50mK au C.R.T.B.T.. Elles indiquent la présence d'un large maximum vers 0.9K (figure II-13) qui peut difficilement être interprété comme dû à l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée, par comparaison au système CeInAg_2 qui s'ordonne à 2.7K. En effet, la chaleur spécifique ne présente aucune anomalie vers 1K, seul $\frac{C}{T}$ a un maximum à cette température [ONU 87]. Un maximum de susceptibilité a été observé également dans CeAl_3 vers 0.6K.



En conclusion CeInCu_2 ne s'ordonne pas du moins jusqu'à 1K, par contre on remarque un changement de régime vers cette température sur les courbes $\frac{C}{T}$, $\frac{dR}{dT}$ et χ alternative.

Actuellement on peut se poser la question suivante : quel est l'état final de CeInCu_2 à basse température ?

II - 5 - COMPARAISON AVEC UN COMPOSE ISOMORPHE NORMAL : PrInCu_2

a) - Expériences de résistivité

La résistivité du composé PrInCu_2 , de paramètre cristallographique $2a = 6.758 \text{ \AA}$ à la température ambiante, a été mesurée afin de comparer son comportement thermique avec celui de CeInCu_2 (figure II-14). La résistivité résiduelle de PrInCu_2 est beaucoup plus faible que celle de CeInCu_2 , elle s'extrapole pour $T \rightarrow 0$ à $\rho_0 = 34.5 \mu\Omega\text{cm}$.

Toutefois la variation de la résistivité $\frac{d\rho}{dT}$ est proche quoique inférieure à celle de LaInCu_2 (effet de température de Debye et du paramètre de maille pour le praséodyme) [GAL 84]. Ceci a pour conséquence de mettre en doute la validité de l'exactitude de la soustraction de la résistivité de LaInCu_2 assimilée à la contribution de phonons dans PrInCu_2 . Notons que, dans le cas de CeInCu_2 , l'erreur commise est très faible par rapport à la contribution magnétique.

b) - Susceptibilité expérimentale et théorique

L'inverse de la susceptibilité magnétique de PrInCu_2 est représentée figure II-15. Elle présente un comportement de Curie-Weiss (état paramagnétique) à haute température, mais on remarque une courbure vers le haut au dessous de 60K. Cet effet est caractéristique d'un effet de champ cristallin avec un niveau fondamental non magnétique, la susceptibilité ne divergeant pas lorsque $T \rightarrow 0$, mais tendant vers une valeur finie. Au dessous de 10K, $1/\chi$ présente une courbure vers le bas, que l'on attribue à des impuretés restant magnétiques (ions Pr^{3+} mal placés ou oxydés), qui donnent une contribution en $\alpha C/T$, où α est la concentration d'impuretés.

L'expression générale de la susceptibilité d'un ion terre rare en présence de champ cristallin comprend une contribution de type Curie et une contribution de type Van Vleck.

$$\chi = N g^2 \mu_B^2 \sum_i P_i \left[\frac{\langle i | J_Z | i \rangle^2}{KT} + 2 \sum_{j \neq i} \frac{\langle j | J_Z | i \rangle^2}{E_j - E_i} \right] \quad (\text{II-2})$$

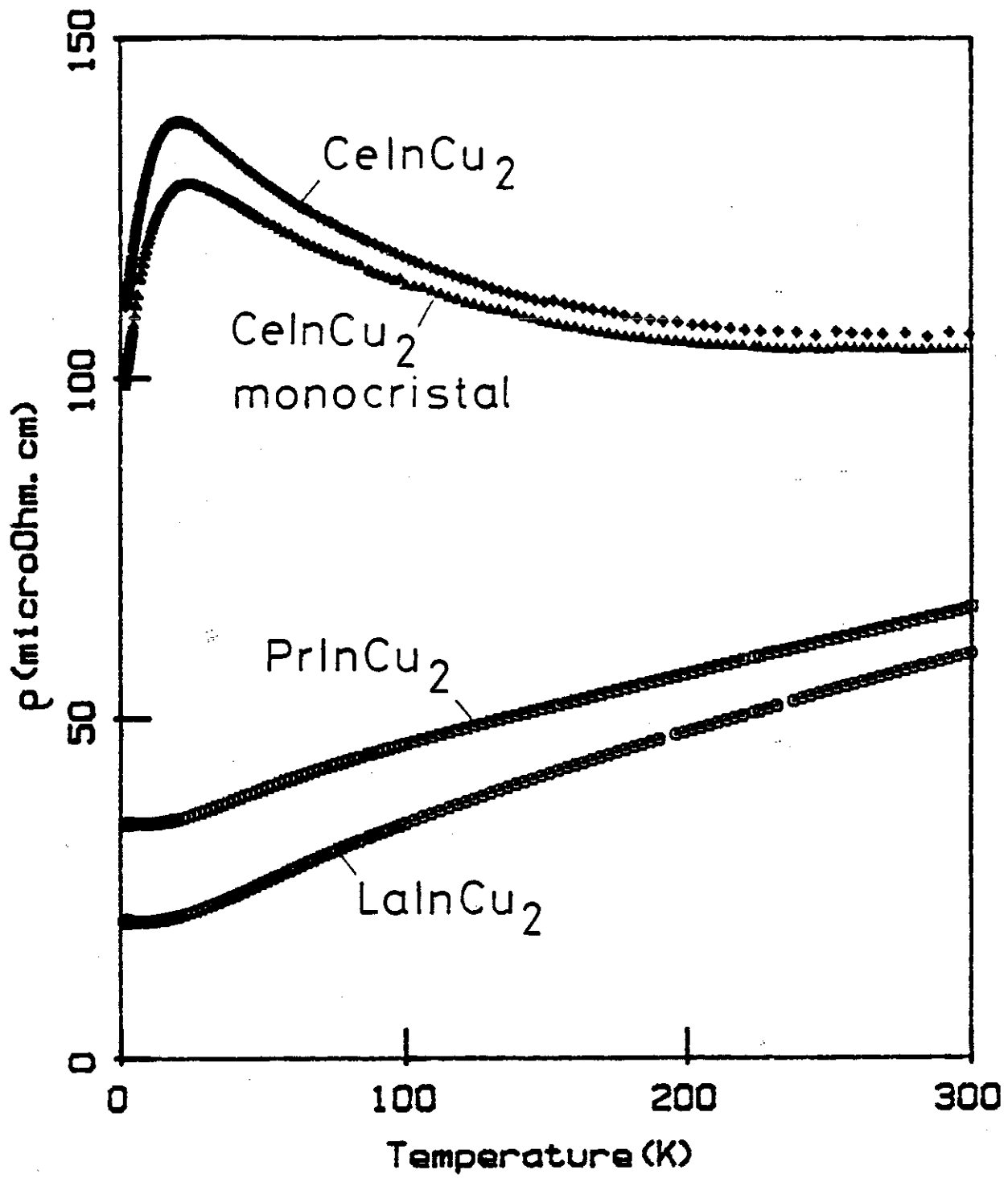


Figure II-14 : Variation thermique de la résistivité électrique du composé PrInCu_2 comparée à celle de CeInCu_2 polycristal, CeInCu_2 monocristal et LaInCu_2 .

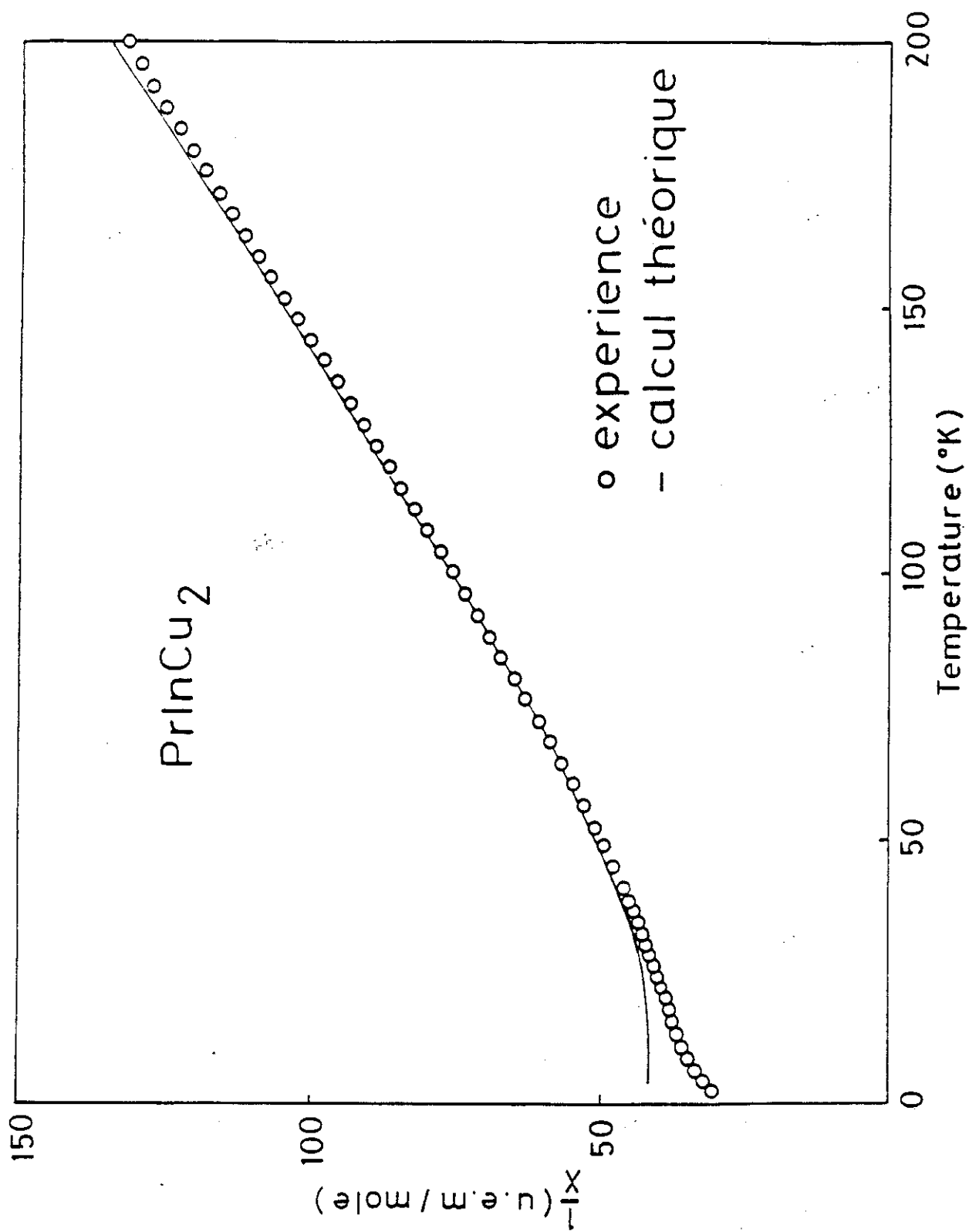


Figure II-15 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du système PrInCu₂ ainsi que celle calculée à l'aide du modèle de champ cristallin avec échange (voir texte).

Dans le cas d'un fondamental $|f\rangle$ non magnétique, la susceptibilité au zéro absolu s'exprime par :

$$\chi(0) = \sum_i N g^2 \mu_B^2 \times 2 \frac{\langle i | J_Z | f \rangle^2}{\Delta_{if}}, \quad (\text{II-3})$$

où les états i et f correspondent respectivement aux états excités et au fondamental.

Nous verrons plus loin (Chapitre suivant) que la diffusion inélastique de neutrons nous permet de connaître le schéma de niveaux de champ cristallin. Dans le cas présent, le niveau fondamental est le doublet non magnétique Γ_3 , les niveaux excités étant Γ_4 , Γ_5 et Γ_1 aux énergies de 100, 170 et 240 K respectivement. Ceci nous permet de calculer la susceptibilité théorique de champ cristallin $\chi_{cc}(T)$. Sous l'effet d'un coefficient de champ moléculaire n la susceptibilité s'exprime par $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{cc}} - n$, où n est la constante de champ moléculaire. L'accord entre l'expérience et le calcul (courbe continue sur la figure II-15) est obtenu pour $n = -6.7$ u.e.m.

Le critère d'apparition de l'ordre pour un système à fondamental non magnétique s'écrit : $n\chi_{cc}(0) > 1$. Il n'est pas vérifié dans le cas présent, où $\chi_{cc}(0)$ vaut 36 u.e.m. ; n est inférieur à la valeur critique.

II - 6 - ETUDE PAR DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS DU CHAMP CRISTALLIN DANS

LES COMPOSES : CeInCu_2 , $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ ET PrInCu_2

a) - Rappels

Spectroscopie neutronique

Le principe de la spectroscopie neutronique est d'induire des transitions dipolaires magnétiques entre les niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le moment des électrons $4f$ et le spin des neutrons. L'énergie perdue ou gagnée par les neutrons correspond à l'énergie de la transition.

Lorsque la diffusion des neutrons s'effectue avec un transfert d'énergie entre le neutron et la cible, la conservation de l'impulsion et de l'énergie du système implique les relations suivantes :

$$\vec{K}_i - \vec{K}_f = \vec{Q} \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} K_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} K_f^2 = \hbar\omega \quad (\text{II-5})$$

$\vec{K}_i$ et $\vec{K}_f$ sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé. $\vec{Q}$ est le vecteur de diffusion et $\hbar\omega$ l'énergie des transitions permises entre les différents niveaux issus du multiplet J.

Lors d'une expérience de diffusion on mesure la section efficace différentielle, $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$. Elle est donnée ci-dessous [MAR 71].

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \frac{K_f}{K_i} \sum_i P_{\alpha i} P_{\sigma i} \sum_f \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\alpha i} - E_{\sigma f}) \quad (\text{II-6})$$

Dans cette expression :

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

$E_{\alpha i} - E_{\sigma f}$ est la différence d'énergie entre l'état initial et final de la cible.

Le potentiel d'interaction magnétique entre le neutron et les électrons non appariés s'écrit sous la forme [MAR 71, SQU 78]

$$V = \gamma \mu_N^2 \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{Q}_\perp \quad (\text{II-7})$$

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 :

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} F(q) \sum_R e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}} \vec{J}_R \quad (\text{II-8})$$

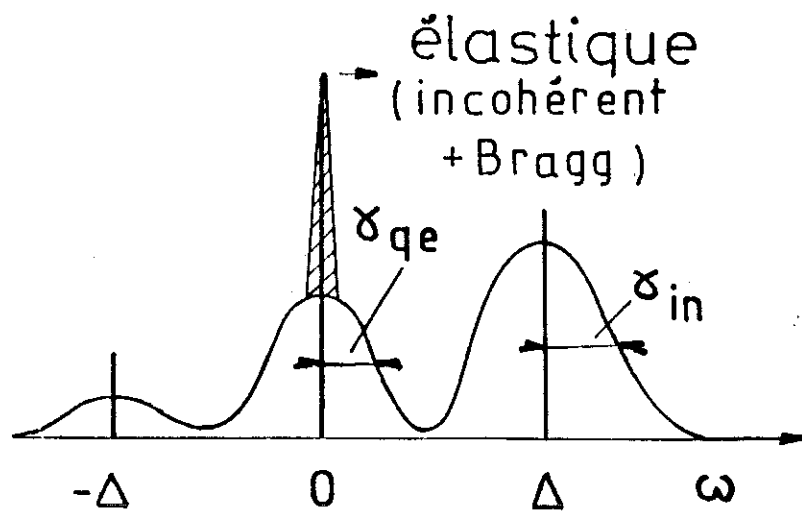
$F(q)$ est le facteur de forme de la terre rare.

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

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left[\frac{\gamma_e^2 g_J}{2m_{ec}^2} f(q) \right]^2 \frac{K_f}{K_i} \sum_{i,f} P_i |\langle \Gamma_f | J_{\perp} | \Gamma_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (II-9)$$

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 de champ cristallin.

Sur les spectres en énergie, les différents phénomènes élastiques, tels que la diffusion nucléaire incohérente, la diffusion paramagnétique incohérente et à certains angles la diffraction de Bragg sont à l'origine du pic centré sur l'énergie nulle. L'élargissement à base de ce pic pour certains composés provient de transitions à l'intérieur d'un même niveau de champ cristallin (pic quasi-élastique).



La nature d'un pic de diffusion (phonons ou inélastique magnétique) est déterminée en suivant la variation de l'intensité du pic en fonction de l'angle du détecteur. En effet, l'intensité des phonons est une fonction croissante de l'angle de diffusion, tandis que celle des pics magnétiques est décroissante. Celle ci décroît comme le carré du facteur de forme magnétique.

b) - Champ cristallin

Rappels

Le champ cristallin, dans les terres rares, lève la dégénérescence des multiplets provenant du couplage spin-orbite. On peut obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des niveaux issus du multiplet fondamental en diagonalisant l'hamiltonien de champ cristallin. En utilisant le théorème de Wigner-Eckart, celui-ci s'écrit, pour une terre rare placée dans un site de symétrie cubique [HUT 64]

$$H_c = B_4 O_4(J, J_z) + B_6 O_6(J, J_z) \quad (\text{II-10})$$

où O_4 et O_6 sont des opérateurs fonctions des composantes du moment cinétique. Il y a donc deux paramètres de champ cristallin qui s'écrivent :

$$B_1 = A_1 \langle r^1 \rangle \theta_1 \quad (\text{II-11})$$

les coefficients θ_1 ont été calculés par Stevens [STE 52] par application directe du théorème de Wigner-Eckart ; $\langle r^1 \rangle$ est la valeur moyenne de la 1^{ème} puissance du rayon de la couche 4f. Généralement, on déterminera le coefficient $A_1 \langle r^1 \rangle$. Lea et al [LEA 62] ont paramétrisé cet Hamiltonien de la forme suivante :

$$H_2 = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right] \quad (\text{II-12})$$

F_4 et F_6 sont des facteurs communs à tous les éléments de matrice d'ordre 4 et 6, W est un facteur d'échelle et x varie entre -1 et +1.

c) - Etude de CeInCu_2 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_2$

Nous avons étudié CeInCu_2 et $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_2$ par diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre à temps de vol IN4 à l'institut Laue-Langevin.

Pour un ion cérium placé dans un site à symétrie cubique comme celle qui caractérise nos composés, le champ électrique cristallin décompose le multiplet fondamental $J = \frac{5}{2}$ du Ce^{3+} (6 fois dégénéré) en un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8 . Il n'y a qu'un seul paramètre de champ cristallin à déterminer puisque la théorie des groupes permet de montrer que θ_6 est nul pour le cérium. Ce paramètre est proportionnel à $\Delta = E_{\text{quadruplet}} - E_{\text{doublet}} = 6W$. Par conséquent il ne devrait apparaître sur le spectre de neutrons, qu'une seule raie inélastique d'origine magnétique.

Le faisceau de neutrons thermiques est rendu monochromatique par un système de deux cristaux tournants. Ce système permet de sélectionner l'une ou l'autre des deux énergies, $E_1 = 17$ meV, $E_2 = 68$ meV, pour les neutrons incidents, nos mesures ont été faites avec une meilleure résolution et une meilleure statistique que les mesures antérieures [LAH 87].

Les spectres représentés sur la figure II-16 sont obtenus pour CeInCu_2 aux températures $T = 5\text{K}$, 50K et 100K pour une énergie incidente de 17 meV.

A $T = 5\text{K}$ on observe la présence d'une seule raie inélastique située à 8.3 meV du pic élastique central. L'intensité de cette raie reste plus ou moins constante quand la température croît. Par contre elle diminue lorsque l'angle de diffusion augmente ; ceci permet d'identifier l'origine magnétique de cette raie. Elle provient de la transition entre les niveaux de champ cristallin Γ_7 et Γ_8 qui se trouvent donc séparés de 90K.

Pour $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_2$ nous avons trouvé la raie d'origine magnétique correspondant à l'excitation $\Gamma_7 - \Gamma_8$ à la même énergie ($\Delta = 90\text{K}$) que pour CeInCu_2 . L'énergie de champ cristallin n'a donc pas été modifiée par la substitution du cérium par 50% d'Yttrium. Ceci montre que la disparition du maximum de résistivité dans les alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ pour $x > 75\%$ n'est pas dû à un effet de champ cristallin mais plutôt à la disparition de la cohérence.

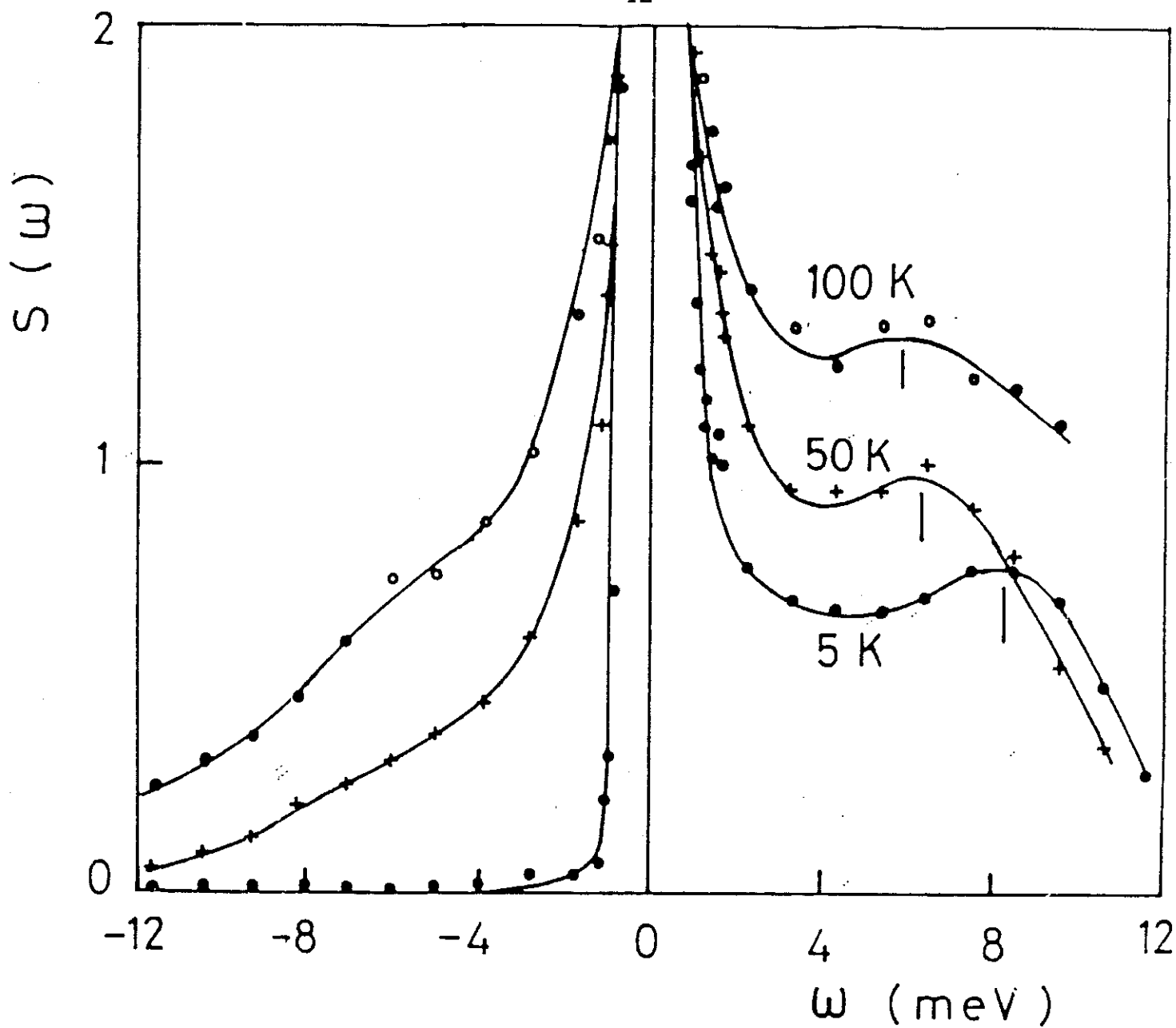


Figure II-16 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons obtenus pour le composé CeInCu_2 à différentes températures.

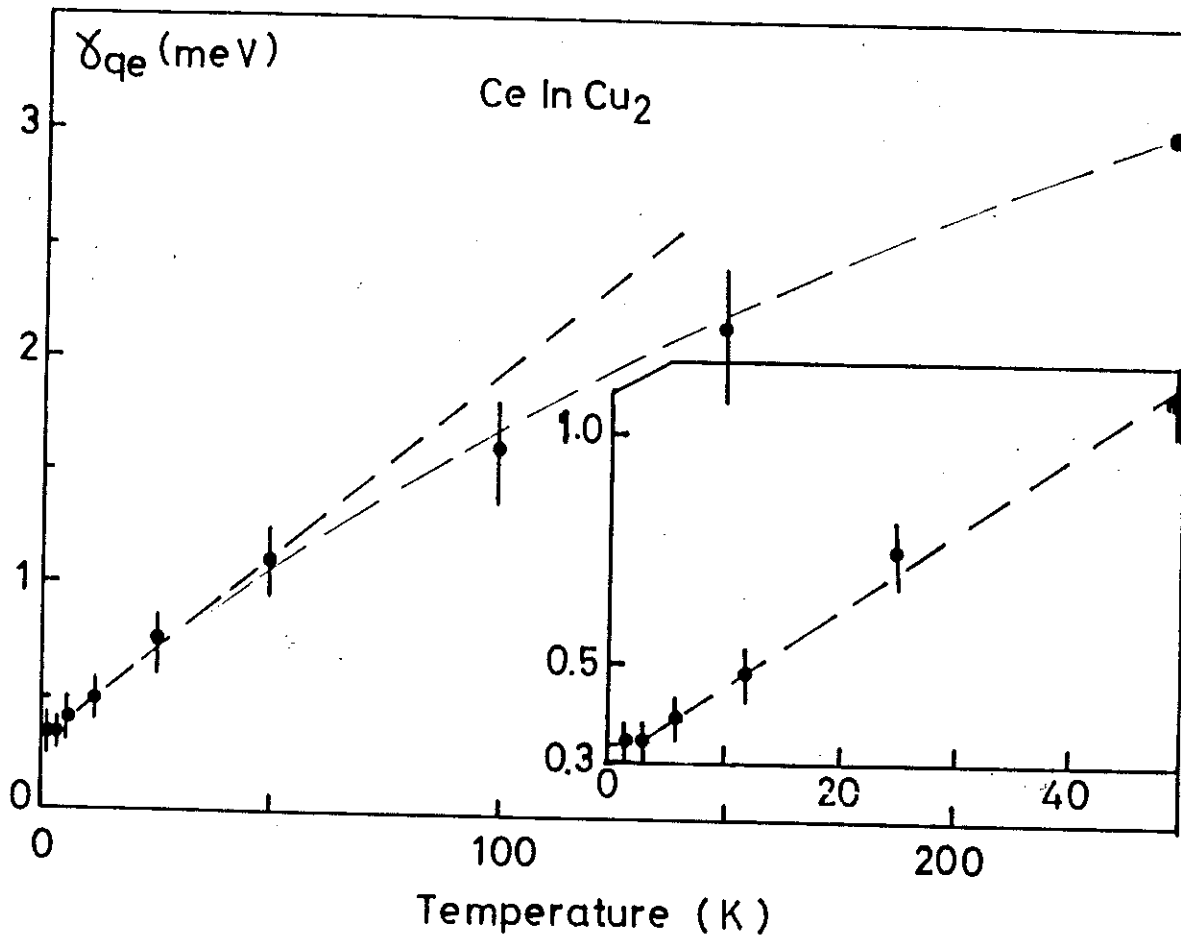


Figure II-17 : Variation de la largeur de raie quasiélastique γ_{qe} dans CeInCu₂ en fonction de la température. La droite en trait discontinu a la même pente que celle de la partie basse température (en encart).

d) - Relaxation et largeur de raie quasiélastique

La largeur en énergie des raies d'excitations magnétiques est une mesure du temps de relaxation du système ($\Delta E \times \Delta t = \hbar$). Dans le cas de la raie centrale quasiélastique, on peut obtenir le temps de fluctuation.

La largeur quasiélastique dans CeInCu_2 a été mesurée sur le spectromètre IN6 de l'I.L.L.. L'énergie des neutrons incidents est de 3.5 meV, avec une résolution instrumentale de 0.17 meV [LAH 87]. La variation de la largeur de raie entre 3 et 250K est représentée sur la figure II-17.

Dans le cas des systèmes métalliques, la relaxation s'effectue essentiellement par couplage avec les électrons de conduction. Pour un ion terre rare normal ce couplage est traité à l'aide de l'hamiltonien classique d'échange s-f, donné par :

$$H = - (g-1) \vec{\Gamma} \cdot \vec{S} \cdot \vec{J} \quad (\text{II-13})$$

Becker, Fulde et Keller ont étudié la largeur de raie des excitations de champ cristallin dans les composés métalliques de terres rares [BEC 77], dans le cas où la relaxation provient uniquement du couplage avec les électrons de conduction.

Appliqué au cas de cérium dans une symétrie cubique, ce modèle donne pour $T < \Delta_c$

$$\gamma_{qe} = 4\pi [n(E_F) \Gamma_{ech} (g-1)]^2 g_\alpha T + \gamma_0 \quad (\text{II-14})$$

où Γ_{ech} est la constante de couplage entre le moment magnétique 4f et le spin des électrons de conduction et $g_\alpha = \frac{5}{3}$ pour Γ_7 et 4.21 pour Γ_8 .

$\gamma_0 = \gamma_{qe}$ résiduelle (quand $T \rightarrow 0$).

γ_{qe} est linéaire à basse température mais courbée à plus haute température (recouvrement avec l'excitation inélastique).

γ_0 provient des fluctuations Kondo (assimilée à $K_B T_K$) et des interactions spin-spin.

On peut donc déduire des mesures une valeur résiduelle $\gamma_0 = 0.3$ meV, soit une limite supérieure de 4K pour T_K . La pente constante de $\gamma(T)$ à basse température fournit une valeur du terme de couplage $|\Gamma \cdot n(E_F)| = 0.12$ comparable à celui déduit des résistivités.

e) - Etude de PrInCu_2

On sait que dans le praséodyme (placé dans un site de symétrie cubique) le champ électrique cristallin décompose le multiplet fondamental $J = 4$ en 4 niveaux : un singulet non magnétique Γ_1 , un doublet non magnétique Γ_3 et deux triplets Γ_4 et Γ_5 .

Pour étudier les excitations de champ cristallin dans PrInCu_2 et pour comparer au cas de CeInCu_2 , nous avons réalisé des expériences de diffusion de neutrons dans les mêmes conditions que pour les composés de cérium.

Nous représentons le spectre obtenu à la température de 5K figure III-18.

Dans ce cas le pic central n'est pas élargi par la présence d'excitation quasi-élastique. On observe deux raies centrées à -8.3 meV et -14.4 meV respectivement qui correspondent à des excitations de champ cristallin.

D'après la forme de la courbe de l'inverse de susceptibilité (figure II-15) on a pu montrer que le composé ne s'ordonne pas. La susceptibilité tendant vers une valeur finie à basse température, le fondamental est non magnétique c'est donc un doublet Γ_3 , puisque nous observons 2 transitions issues de ce niveau.

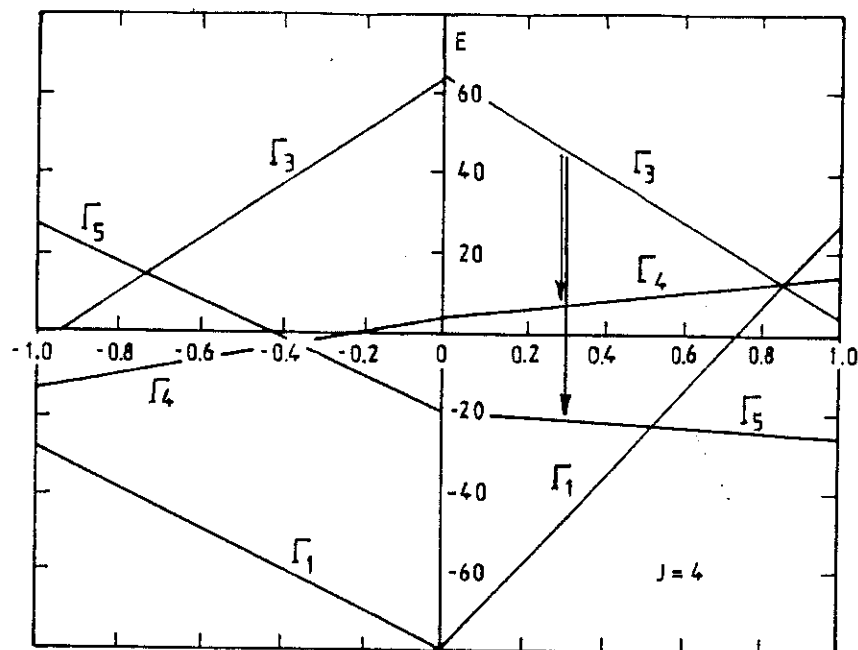
D'après les règles de sélection et le rapport d'intensité, les deux raies observées correspondent aux excitations $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ et $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$. Le rapport des énergies permet de fixer le coefficient x de Lea et Wolf à 0.28, le facteur d'échelle étant $W = -2.48$ K. Le spectre théorique correspondant est tracé (courbe continue) sur la figure II -18.

D'après la relation :

$$B_4 - A_4 \langle r^4 \rangle \beta = \frac{Wx}{F_4} \quad (\text{II-15})$$

et

$$B_6 - A_6 \langle r^6 \rangle \gamma = \frac{W(1-x)}{F_6} \quad (\text{II-16})$$



Etagement des niveaux de champ cristallin de l'ion Pr^{3+} placé dans un site de symétrie cubique en fonction du paramètre de champ cristallin x pour $W = 1\text{K}$ (d'après la référence Lea 62).

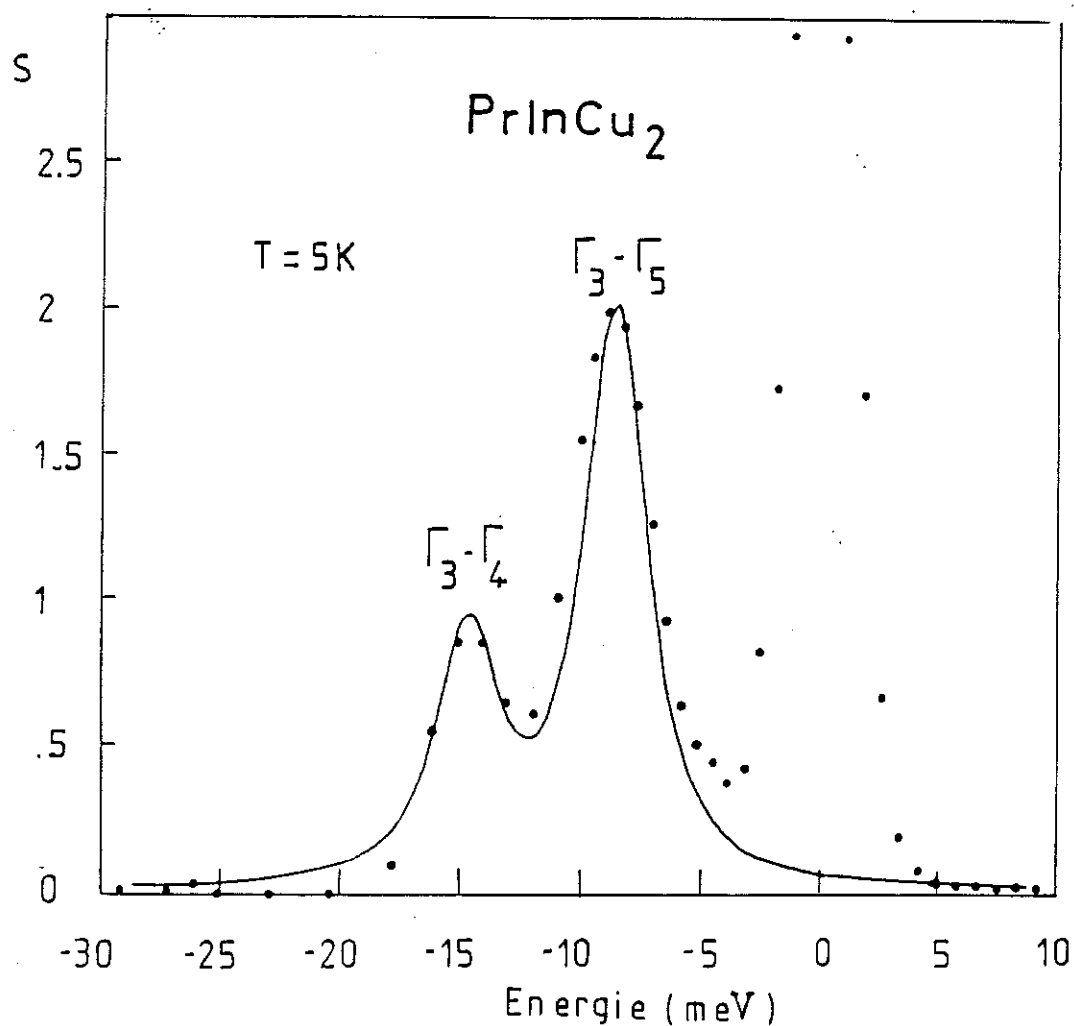


Figure II-18 : Spectre de diffusion inélastique de neutrons obtenu pour le composé PrInCu_2 à $T = 5\text{K}$. La courbe continue est le fit avec les paramètres $W = -2.48\text{K}$, $x = 0.28$.

avec $F_4 = 60$, $F_6 = 1260$

$$\beta = -7.3462 \cdot 10^{-4} \text{ et } \gamma = 60.994 \cdot 10^{-6}$$

Pour Pr^{3+} [LEA 62]

on obtient les paramètres de champ cristallin :

$$A_4 \langle r^4 \rangle = 15.75 \text{ K}$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle = -23.23 \text{ K}$$

On peut comparer le terme d'ordre 4 à celui obtenu pour CeInCu_2 .

$$F_4 = 60$$

$$\Delta c = 6W = 90 \text{ K et } \beta = 63.492 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{d'où l'on obtient } A_4 \langle r^4 \rangle = 39.37 \text{ K}$$

Le terme d'ordre 4 est donc nettement plus élevé dans le cas du cérium

f) - Discussion sur les paramètres de champ cristallin

On peut distinguer, de manière générale plusieurs contributions possibles aux paramètres dans des composés intermétalliques de terres rares [RAY 74], la contribution :

- des "charges ponctuelles" entourant l'ion terre rare
- des électrons de conduction situés autour de la terre rare
- des effets de recouvrement et de covalence avec les ions voisins.

En fait la variation des paramètres de champ cristallin dans nos alliages ne peut pas s'expliquer dans un modèle de charges ponctuelles, nos échantillons étant métalliques il faut tenir compte des électrons de conduction. Ces derniers contribuent au champ cristallin de deux façons : par interaction coulombienne directe et par interaction coulombienne d'échange électron 4f - bande de conduction [SCH 79]. Ces deux termes s'expriment comme suit :

- un terme de Coulomb classique

$$E_c = \iint |\psi_{4f}(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_\mu(r_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{II-17})$$

où ψ_μ est la fonction d'onde d'un électron de conduction de caractère orbital ($\mu = s, p, d$ ou f).

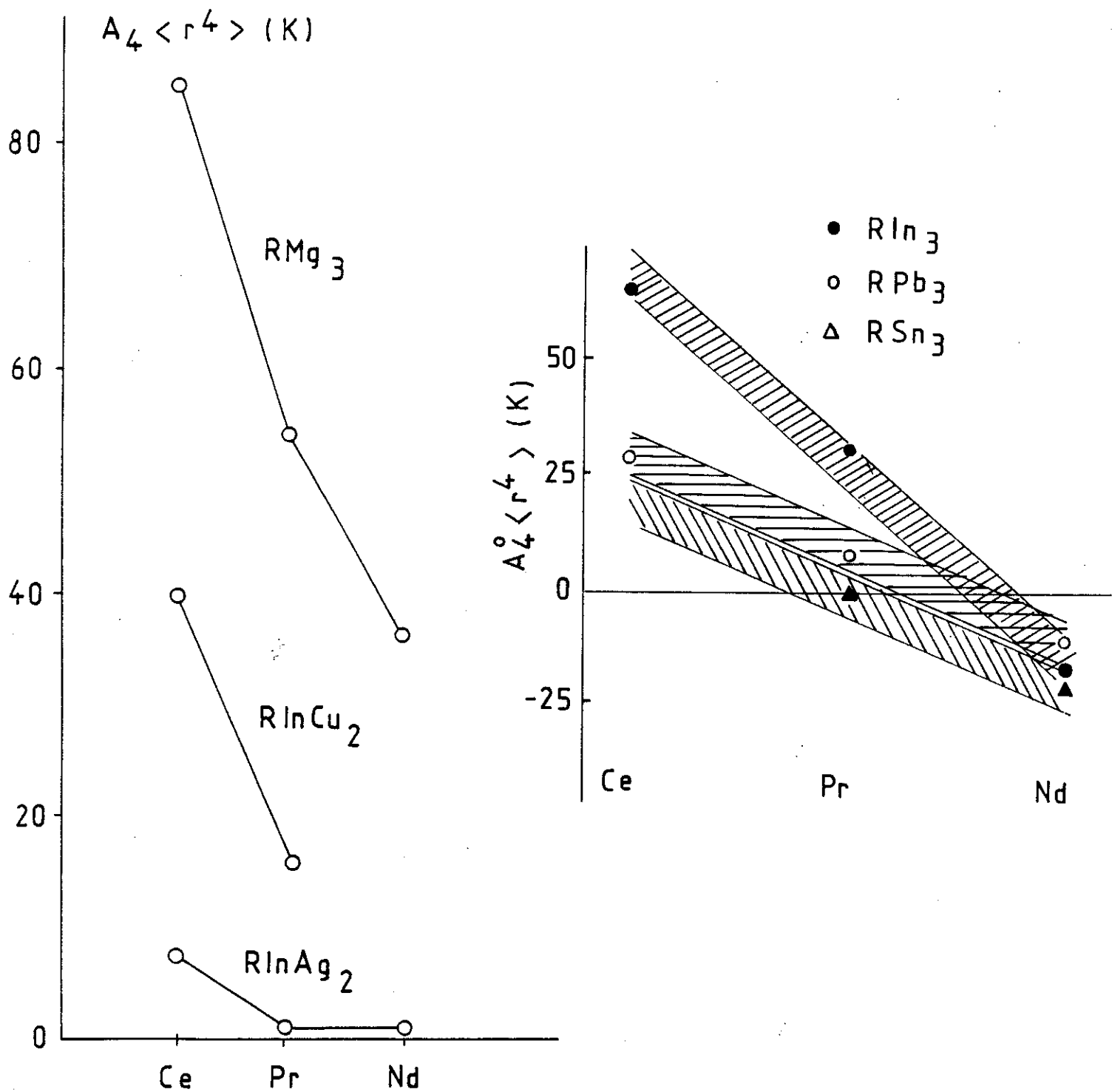


Figure II-19 : Evolution des paramètres de champ cristallin $A_4\langle r^4 \rangle$ en fonction de la terre rare dans différentes séries.

RIn_3 , RPb_3 , RSn_3 d'après P. Lethuillier,

RMg_3 , $RInAg_2$ d'après R.M. Galera.

- et un terme d'échange

$$E_{\text{ech}} = \iint \psi_{4f}^*(r_1) \psi_{\mu}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{4f}(r_2) \psi_{\mu}(r_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{II-18})$$

Il est à noter que ces deux contributions sont souvent trouvées de signe opposé par le calcul.

Nous présentons figure II-19 l'évolution des paramètres de champ cristallin $A_4 \langle r^4 \rangle$ dans différentes séries. Dans les composés RMg_3 , RInCu_2 et RInAg_2 ces paramètres sont toujours positifs. Dans les composés de cérium le terme $A_4 \langle r^4 \rangle$ est plus élevé, surtout pour CeMg_3 , que dans le reste de la série.

Par contre dans la série RX_3 (avec $X = \text{In}_3$, Pb_3 et Sn_3) ce terme change de signe et il reste toujours négatif avec le néodyme [LET 76].

La valeur anormale du terme $A_4 \langle r^4 \rangle$ pour le cérium peut être attribuée aux effets d'hybridation (ou mélange de fonctions d'onde) qui viennent modifier les termes coulombiens décrits plus haut.

De la même façon que l'interaction d'échange isotrope est modifiée par l'hybridation, donnant :

$\Gamma = \Gamma_{\text{électrost.normal}} + \Gamma_{\text{hybridation}}$,

on peut s'attendre à ce que les termes anisotropes de couplage entre électrons 4f et la bande -y compris ceux de champ cristallin - se trouvent modifiés. Nous pouvons par exemple comparer CeInCu_2 et CeInAg_2 :

Pour CeInAg_2 : $\Delta_c = 18\text{K}$ et $J_n(E_F) = -0.06$

Pour CeInCu_2 : $\Delta_c = 90\text{K}$ et $J_n(E_F) = -0.12$

g) - Conclusion : Absence d'ordre magnétique dans CeInCu_2 et PrInCu_2 .

PrInCu_2 est un composé de terre rare normale où le champ cristallin donne un fondamental non magnétique. La susceptibilité au zéro absolu comporte une contribution de Van Vleck χ_0 .

Le coefficient de champ moléculaire n vaut 6.7 u.e.m., il est plus faible que la valeur $\chi_0^{-1} = 36$ u.e.m. correspondant au champ cristallin. Le composé ne s'ordonne donc pas.

Par contre les propriétés physiques observées pour CeInCu_2 sont celles d'un composé Kondo qui ne s'ordonne pas. Ceci est le cas des composés Kondo pour lesquels l'interaction d'échange est petite devant T_K : ($J^2 n(E_F) < T_K$). Les expériences qui sont décrites dans le chapitre suivant mettront en évidence la présence de corrélations antiferromagnétiques dans ce composé (insuffisantes cependant pour induire l'ordre magnétique).

L'étude de la susceptibilité du composé nous a permis de définir un coefficient n à partir de χ^{-1} à haute température (correspondant à $\theta_p = -30\text{K}$) ce coefficient $n = -27$ u.e.m. est quatre fois celui trouvé pour PrInCu_2 . En fait dans ce cas la réduction de susceptibilité est principalement due aux interactions locales de Kondo et secondairement aux interactions antiferromagnétiques, comme nous le verrons.

C H A P I T R E I I I

MISE EN EVIDENCE DE CORRELATIONS

ANTIFERROMAGNETIQUES DANS Ce In Cu_2

III - 1 - ETUDE DE COMPOSES DILUES $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ ET $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$

L'effet de la dilution du cérium par des éléments non magnétiques dans des composés à Fermions Lourds a été largement utilisé pour comprendre leurs propriétés physiques.

a - Lorsque la structure cristallographique est conservée on peut considérer que la modification du paramètre cristallin crée une pression chimique locale positive ou négative. Il est possible de confronter les effets de la dilution aux effets d'une pression extérieure. En particulier on attend des effets importants sur l'interaction effective d'échange $J_n(E_F)$ et donc sur T_K .

b - Les interactions d'échange intersite de type R. K. K. Y sont diminuées par dilution, ce qui influe sur la compétition entre magnétisme et effet Kondo, et sur les corrélations intersites à basse température pouvant conduire à la cohérence. Pour réaliser cette étude nous avons préparé des séries d'alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$, la variation du paramètre cristallin mesuré à la température ambiante pour les deux séries est donnée sur les figures III-1 et III-2. En général, dans une famille de composés isostructuraux de terre rare, la variation du rayon

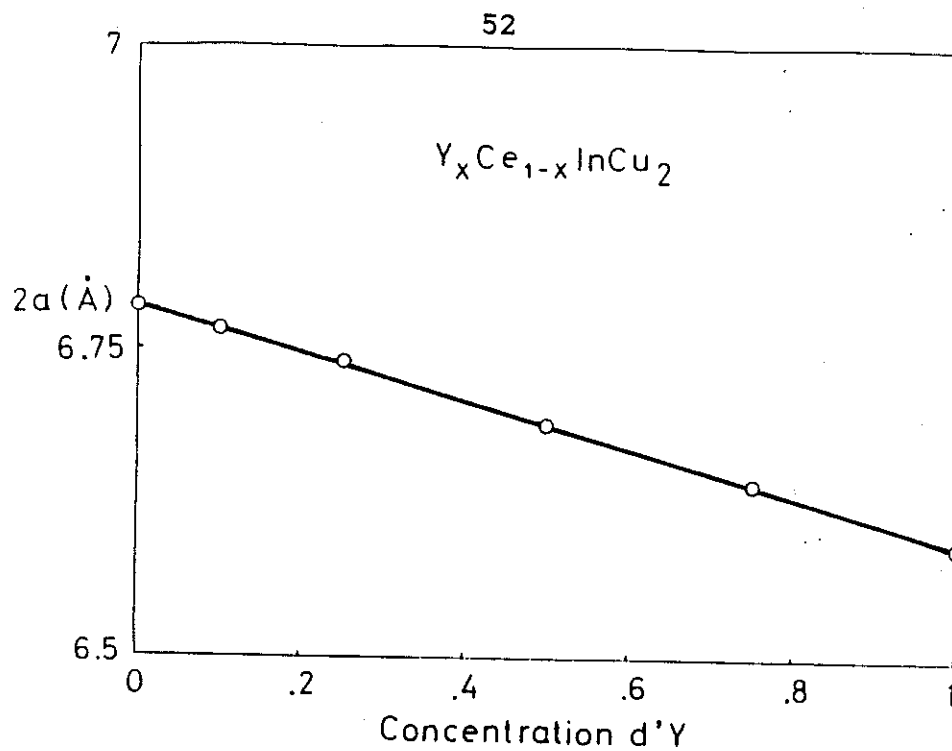


Figure III-1 : Evolution du paramètre de maille cristallographique en fonction de la teneur en Yttrium dans les solutions solides $Y_xCe_{1-x}InCu_2$.

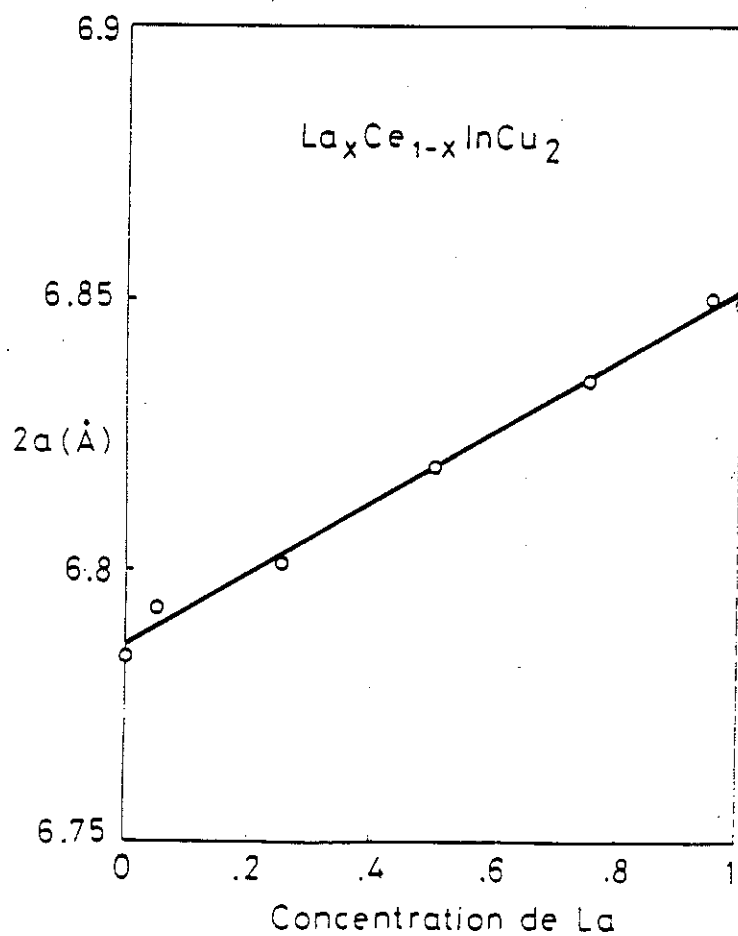


Figure III-2 : Evolution du paramètre de maille cristallographique en fonction de la teneur en lanthane dans les solutions solides $La_xCe_{1-x}InCu_2$.

ionique r^{3+} de la terre rare est continue et approximativement linéaire si toutes les terres rares sont dans le même état de valence ; une anomalie dans cette représentation correspond à une valence différente, par exemple à une valence intermédiaire.

Dans la première série le paramètre de la maille cristallographique croît linéairement avec la concentration en cérium alors que dans la deuxième série il décroît linéairement. Aucun écart à la loi de Vegard n'a été observé dans ces deux systèmes ce qui permet de prévoir des changements continus des propriétés électroniques.

La variation de volume de la maille $\frac{\Delta V}{V_0}$ est de l'ordre de 9% entre LaInCu_2 et YInCu_2 (V_0 = volume de LaInCu_2). A titre de comparaison, la variation du volume est de l'ordre de 16% pour $\text{Ce}\gamma$ - $\text{Ce}\alpha$.

III - 2 - MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LA GAMME DE TEMPERATURE 1,5 - 300 K

III-2- 1 - Rappels théoriques

Dans un alliage métallique à base de terre rare la résistivité électrique a pour expression dans le domaine paramagnétique

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_m \quad (\text{III-1})$$

où ρ_0 est la résistivité résiduelle provenant des défauts de la structure cristallographique ou des impuretés de l'alliage. Les phénomènes peuvent être considérés comme indépendants dans la limite des faibles résistivités.

ρ_{ph} est la résistivité due à la diffusion des électrons par les phonons, c'est une fonction croissante de la température, dont la variation est linéaire au dessus de la température de Debye, ρ_m est la résistivité d'origine magnétique qui correspond, dans les systèmes paramagnétiques, à une résistivité de désordre de spins due à la diffusion des électrons par les moments paramagnétiques.

Dans le cas d'une terre rare normale en particulier lorsqu'il n'y a pas de mélange entre la fonction d'onde 4f et celle des électrons de conduction, ρ_m est indépendante de la température dans le domaine paramagnétique et a pour expression :

$$\rho_m = \rho_m^0 = A\Gamma^2 (g-1)^2 J(J+1). \quad (\text{III-2})$$

avec

$$A = \frac{3\pi N m}{4\hbar e^2 E_F}$$

N est le nombre de diffuseurs par unité de volume, m la masse effective des électrons de conduction, E_F l'énergie au niveau de Fermi et Γ la constante de couplage 4f - électrons de conduction.

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 :

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/KT)}{\sum_j \exp(-E_j/KT)} \quad (\text{III-3})$$

Rao et Wallace ont calculé l'expression de ρ_m dans ce cas (Rao 70) :

$$\rho_m(T) = \frac{3\pi Vm}{2\hbar e^2 E_F} \Gamma^2 (g-1)^2 \sum_{i,i'} \sum_{m_s, m_s'} \frac{2}{1+e^{-E_{ii'}/KT}} P_i | \langle m_s', i | \vec{s} \cdot \vec{j} | m_s, i \rangle |^2 \quad (\text{III-4})$$

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

Dans l'état ordonné la résistivité magnétique décroît rapidement lorsque la température décroît. Ce qui entraîne une rupture brusque de la pente de la résistivité. Il est possible alors de déterminer la résistivité magnétique à la température d'ordre :

$$\rho_m(T \text{ ordre}) = \rho(T \text{ ordre}) - \rho_{ph}(T \text{ ordre}) - \rho_0 \quad (\text{III-5})$$

Dans le domaine d'ordre, la résistivité fait intervenir la fonction de corrélation des spins. Pour un corps ferromagnétique.

$$\rho(T) = \rho(T_c) [1 - \langle S_i \cdot S_j \rangle_T] \approx \rho(T_c) (1 - AM^2) \quad (\text{Friedel 1958}) \quad (\text{III-6})$$

Pour réaliser cette étude nous avons préparé des séries d'alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$. La résistivité de nos alliages est mesurée par une méthode quatre fils.

L'échantillon, de forme parallélépipédique, est parcouru par un courant alternatif et le signal est détecté par un amplificateur à détection synchrone (Les incertitudes de mesures sont liées principalement aux imperfections de la géométrie de l'échantillon.

III-2 - 2 - Analyse et discussions :

Les résultats bruts de mesures sont donnés figures III-3 et III-4. Les valeurs de la résistivité résiduelle pour les différentes concentrations sont données aux tableaux I et II ci-dessous :

Tableaux III-1 et III-2 : Evolution de la résistivité résiduelle de $(\text{Ce}_x\text{M}_{1-x})\text{InCu}_2$
(M = Y ou La)

$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)
1	110 (a)
	98.8 (b)
	95.5 (c)
.9	85
.75	87
.5	78
.25	64
0	15

$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	
1	95.5	
0.95	120	
0.75	91	
50	90	
25	79	
5	73	
0	53	échantillon non recuit
0	20.15	échantillon recuit

- (a) polycristal (Lahiouel)
(b) monocristal
(c) polycristal (nos mesures)

Cette résistivité résiduelle provient d'une part des impuretés de l'alliage ou des défauts de la structure cristallographique telles les dislocations ou interversions de site, d'autre part de la différence de la diffusion potentielle entre Y et Ce ou La et Ce. Experimentalement la résistivité résiduelle augmente avec la concentration en cérium. Dans le composé pur (CeInCu_2) la résistivité résiduelle est très élevée.

Bien que nous ayons mesuré différents échantillons dont des monocristaux il n'a pas été possible de l'abaisser au dessous de $95 \mu\Omega.cm$. On peut se demander si en plus du désordre de substitution, un autre mécanisme intrinsèque ne contribue pas à cette résistivité.

La résistivité magnétique de ces composés dilués est obtenue après soustraction de la contribution des phonons assimilée à la résistivité de $\gamma/n.Cu_2$ dans la série $Ce Y_{1-x} InCu_2$ ou à celle de $La InCu_2$ dans la série $Ce La_x InCu_2$ (figure III-5 et III-6).

Ces courbes ont été normalisées par rapport à la concentration en Ce. Elles ont été aussi décalées de manière à avoir même valeur à l'ambiante. Ceci nous permet de comparer la partie de spin dépendant de la température en corrigeant la valeur de la résistivité résiduelle et la valeur du terme de diffusion due à la différence de charge (indépendant de T). On a essayé d'ajuster la partie haute température par une loi linéaire en $\log T$:

$\rho_m/x = A_0 - A_1 \log T$. Les valeurs de ces paramètres sont données dans les deux tableaux III-3 et III-4 ci-dessous :

Tableau III-3 et III-4 : Evolution des paramètres A_0 et A_1 déduits de la pente haute température de la résistivité magnétique.

$Ce Y_{1-x} InCu_2$	A_0/Ce ($\mu\Omega.cm$)	A_1/Ce
1	142.23	41.85
0.9	149.1	42.7
0.75	170	46.2
0.50	178	49.9
0.25	221	54
$x \rightarrow 0$	-	58.20

$Ce La_x InCu_2$	A_0/ce ($\mu\Omega.cm$)	A_1/ce
1	140	60
0.95	187.9	61.80
0.75	136.72	58.80
0.5	158.9	62.3
0.25	137	58.6
$x \rightarrow 0$	-	60.12

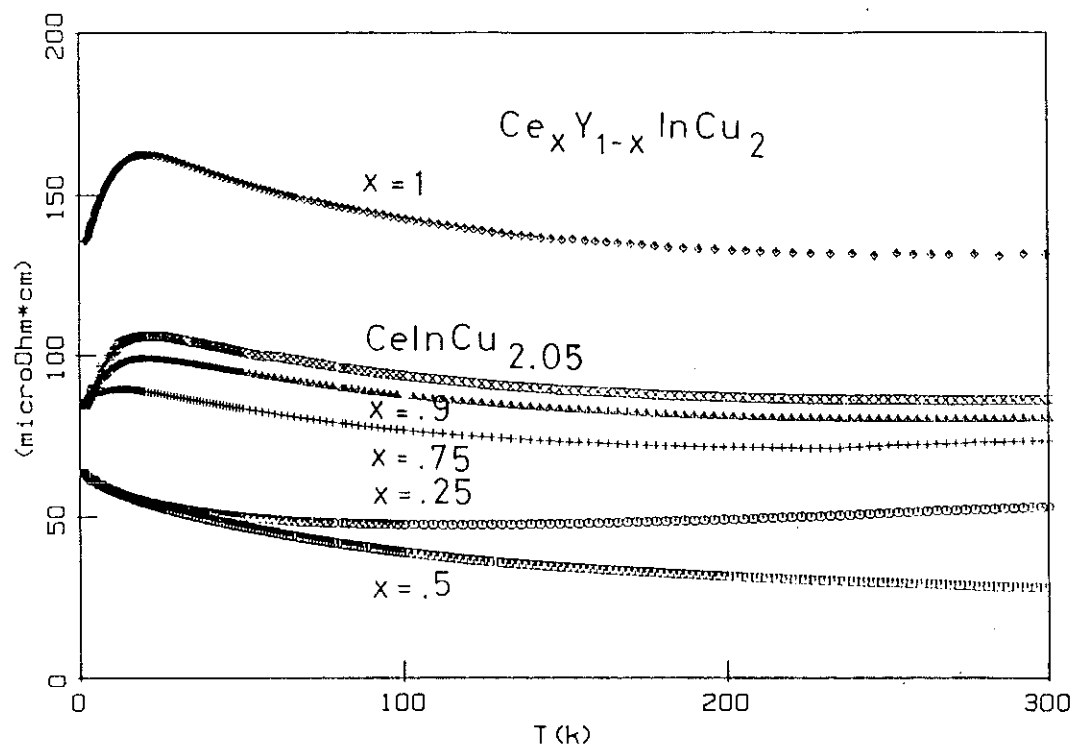


Figure III-3 : Variation thermique de la résistivité des composés de la série $\text{Ce}_x \text{Y}_{1-x} \text{InCu}_2$
 (a) $x = 1$; (b) $x = 0.9$; (c) $x = 0.75$; (d) $x = 0.5$; (e) $x = 0.25$.

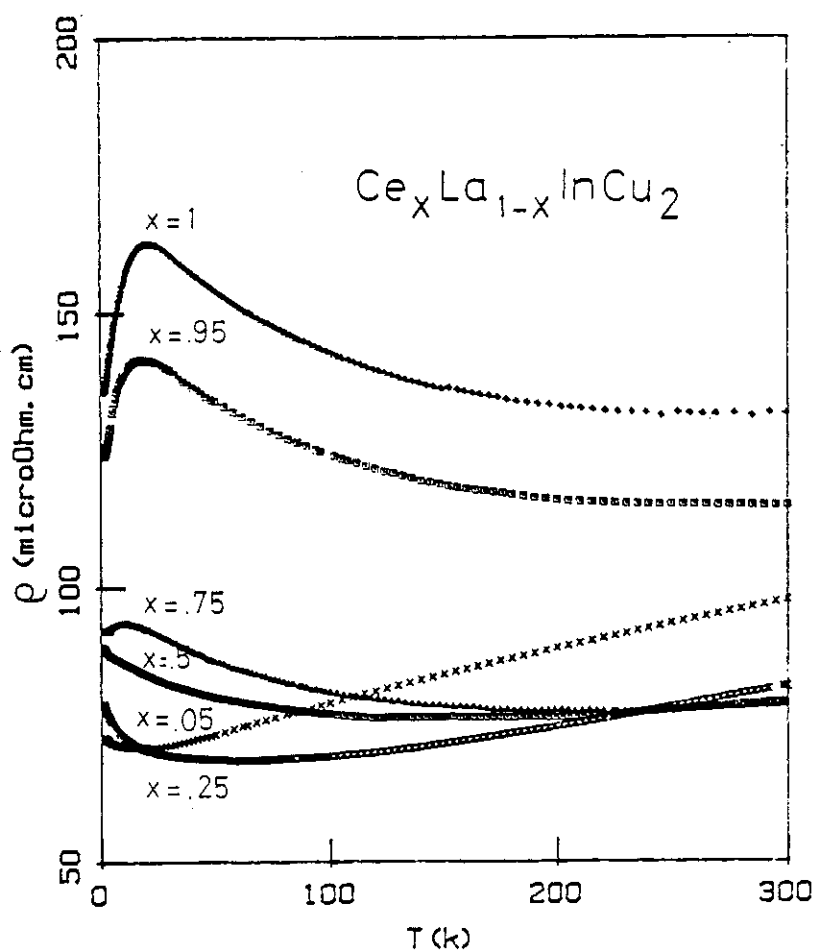


Figure III-4 : Variation thermique de la résistivité des composés de la série $\text{Ce}_x \text{La}_{1-x} \text{InCu}_2$.
 (a) $x = 1$; (b) $x = 0.95$; (c) $x = 0.75$; (d) $x = 0.5$; (e) $x = 0.25$.

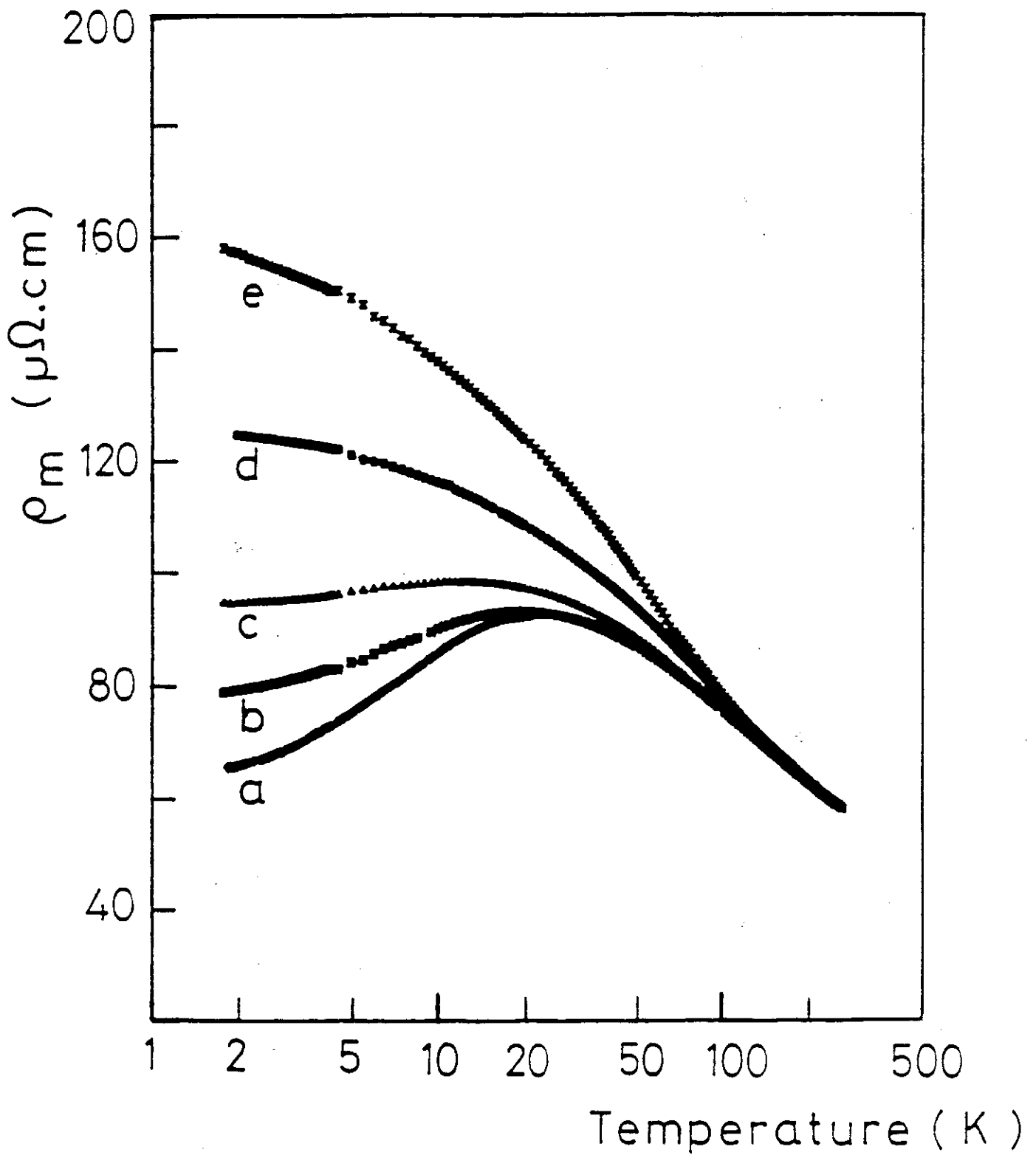


Figure III-5 : Variation thermique de la résistivité magnétique

$\rho_m = (\rho_{\text{CeY}_{1-x}\text{InCu}_2} - \rho_{\text{YInCu}_2})$ pour plusieurs concentrations d'Yttrium.

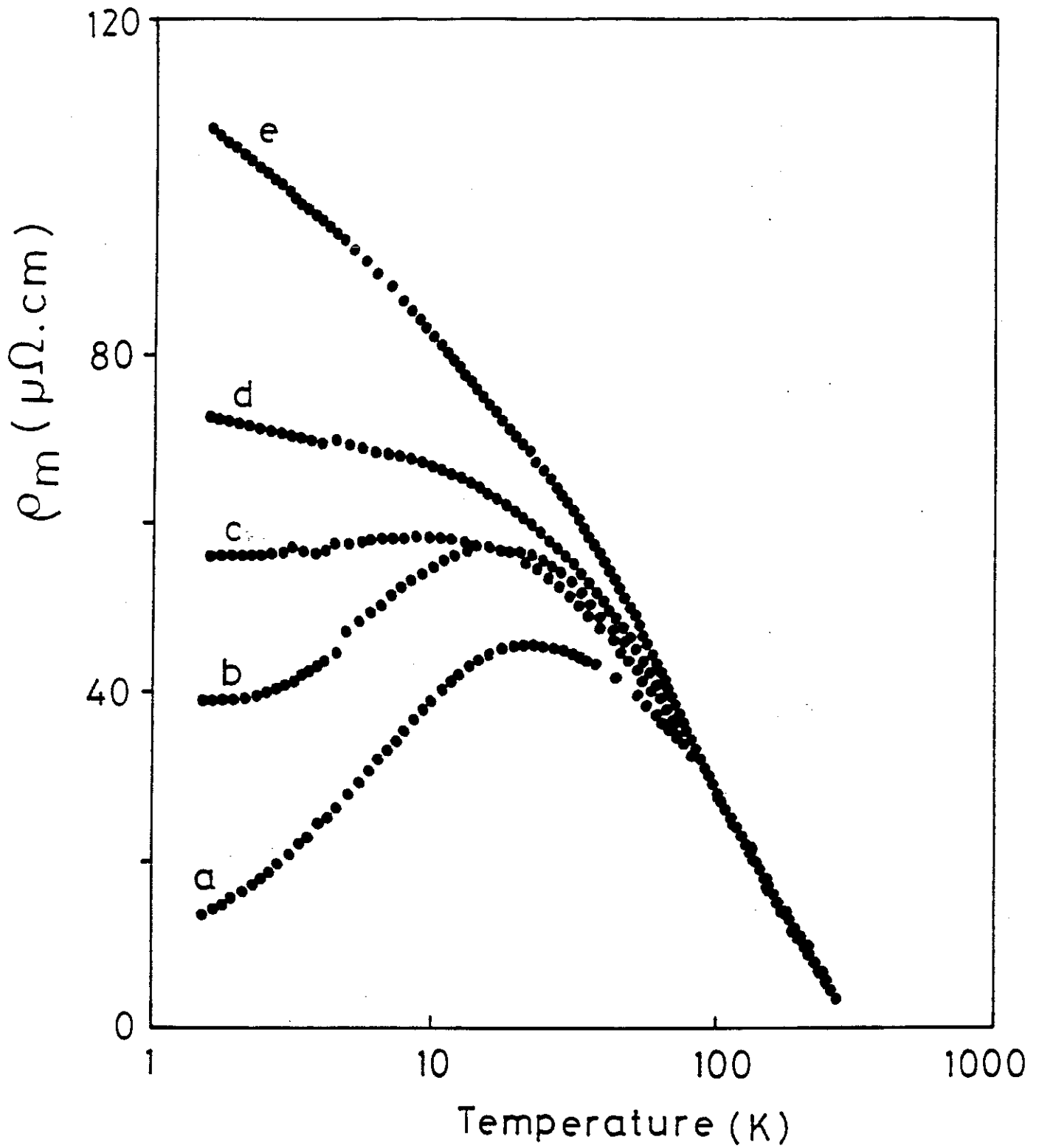


Figure III-6 : Variation thermique de la résistivité magnétique

$\rho_m = (\rho_{\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2} - \rho_{\text{LaInCu}_2})$ pour plusieurs concentrations de lanthane.

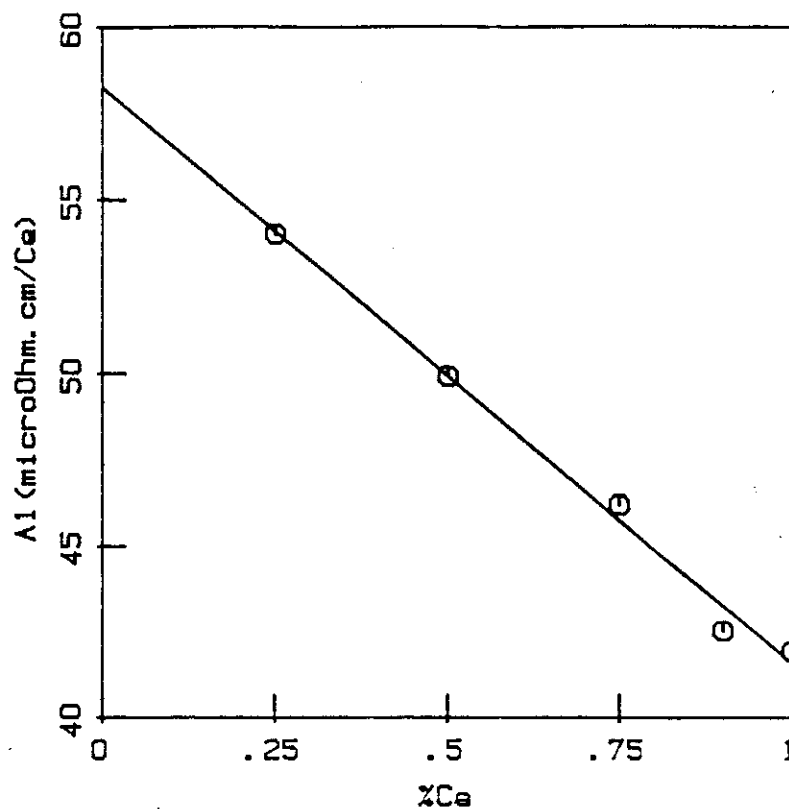


Figure III-7 : Evolution en fonction de la concentration de la pente logarithmique par atome de cérium $A_1 = \Delta\rho_m / \Delta \ln T$ des alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$.

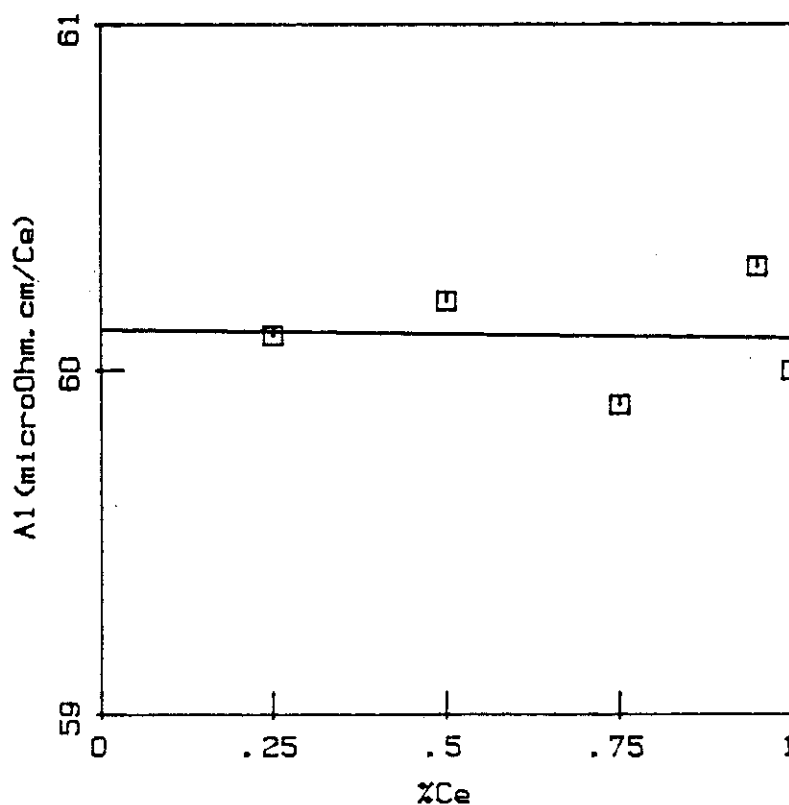


Figure III-8 : Evolution en fonction de la concentration de la pente logarithmique par atome de cérium $A_1 = \Delta\rho_m / \Delta \ln T$ des alliages $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$.

La pente $\Delta\rho_m/\Delta \ln(T)$ est presque constante pour les échantillons dilués avec le lanthane : elle augmente avec la dilution par l'Yttrium ; (figure III-7 et III-8).

Ceci provient d'une part du changement de la température de Debye (phonons), d'autre part de la variation de la température de Kondo du cérium dilué par l'Yttrium. En effet :

- 1 - YInCu_2 a une pente de la résistivité à haute température plus faible que celle de LaInCu_2 . Ceci est corrélé à la variation de la température de Debye ($\theta_D = 212 \text{ K}$ pour LaInCu_2 et 280 K pour YInCu_2) (voir résultats de chaleur spécifique).
- 2 - L'yttrium a un rayon ionique plus petit produisant une compression d'où une augmentation de T_K , alors que le lanthane n'a que très peu d'effets sur T_K .

Les composés les plus dilués présentent le comportement classique des impuretés Kondo diluées, à savoir une résistivité qui croît constamment quand la température décroît et qui se sature à basse température. Par contre les composés plus concentrés présentent une résistivité qui passe par un maximum et qui chute à une valeur d'autant plus basse que la concentration en cérium augmente.

On a essayé de tracer à des températures fixes le rapport ρ_m/x ; ce rapport varie linéairement avec la concentration dans la limite de la précision expérimentale (figure III-9). La même loi linéaire peut être vérifiée sur une autre série d'alliages du type $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ étudiée par Onuki [ONU 85] et Sumiyama [SUM 86] (figure III-10).

L'extrapolation pour la concentration $x=0$ de ρ_m/x en fonction de x (x étant la concentration de cérium) nous permet d'estimer la valeur de résistivité correspondant à la dilution infinie (ρ_∞), et d'écrire $\rho_m(x) = x \cdot \rho_\infty [1-ax]$ (III.7) où ρ_∞ correspond à la limite $\frac{\rho_m(x)}{x}$ quand $x \rightarrow 0$.

Pour tenter d'expliquer cette réduction de résistivité entre le système dilué et le concentré, nous avons fait le rapport de la résistivité magnétique du composé concentré sur celle du composé le plus dilué (figure III-11 a, b).

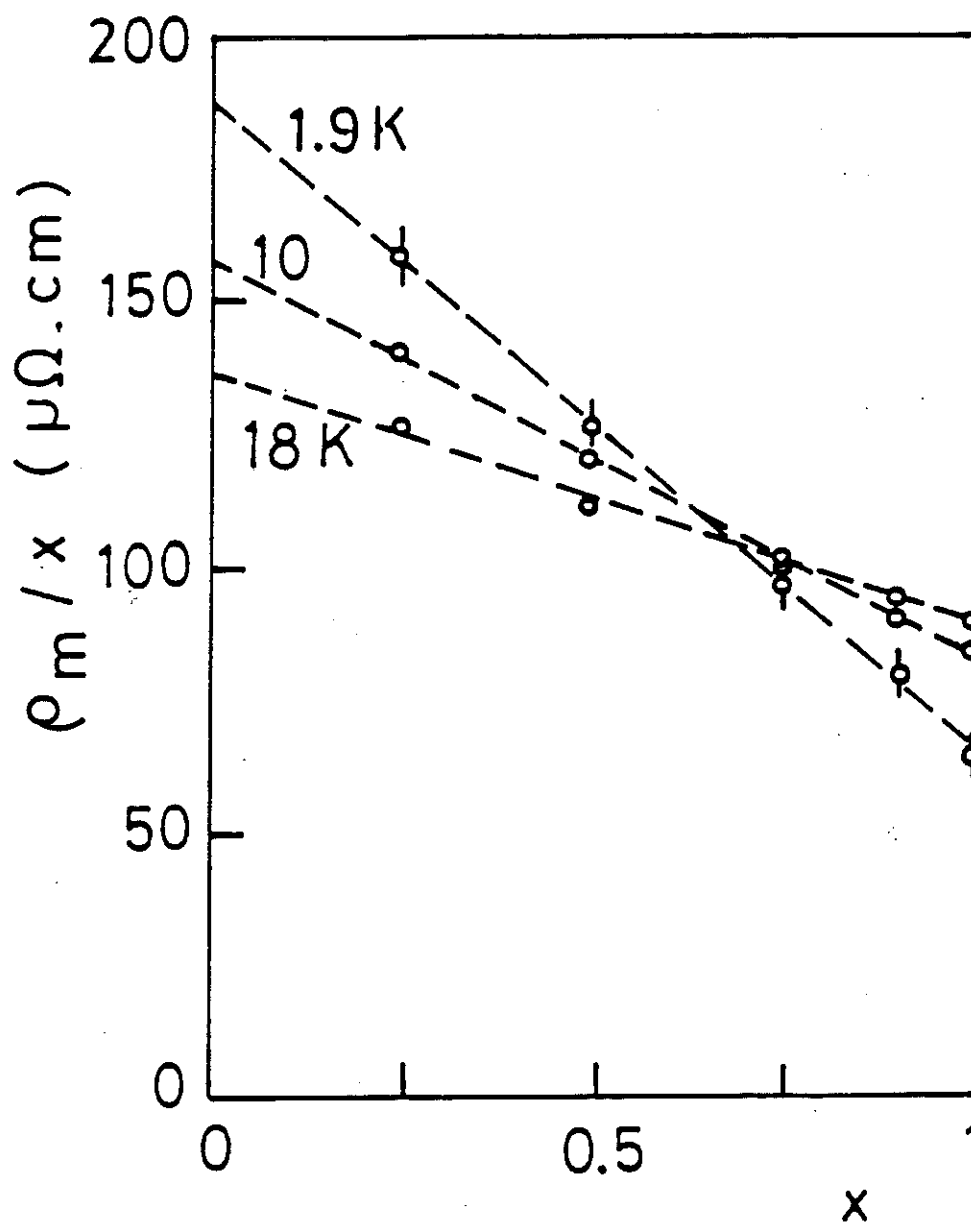


Figure III-9 : Variation en fonction de la concentration de la résistivité magnétique par atome de cérium des alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ pour plusieurs températures.

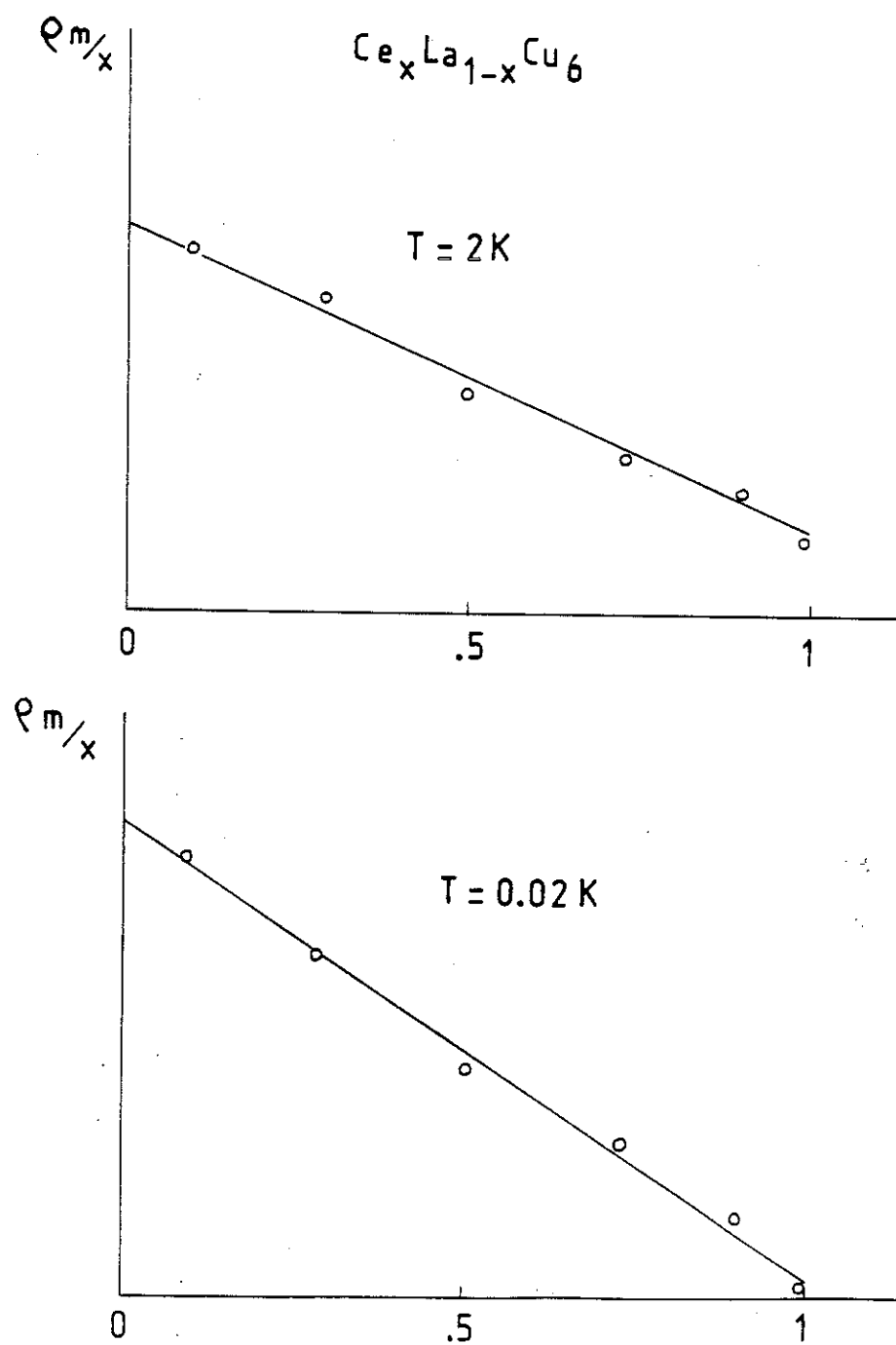


Figure III-10 : Variation en fonction de la concentration de la résistivité magnétique par atome de cérium des alliages $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ pour plusieurs températures (déduite des courbes de Onuki et al) [ONU 85].

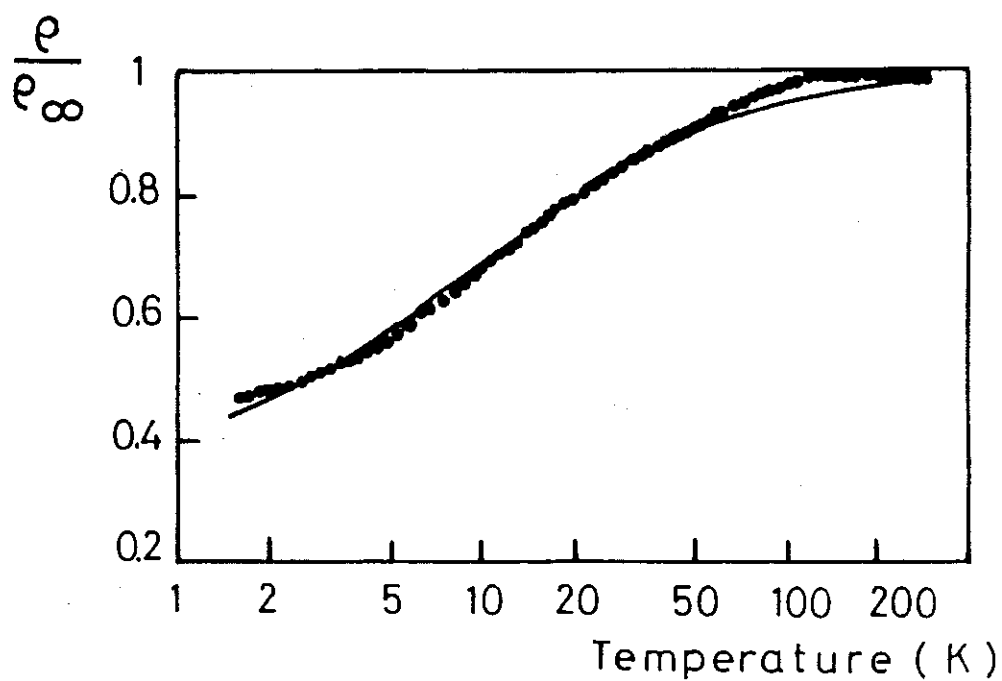
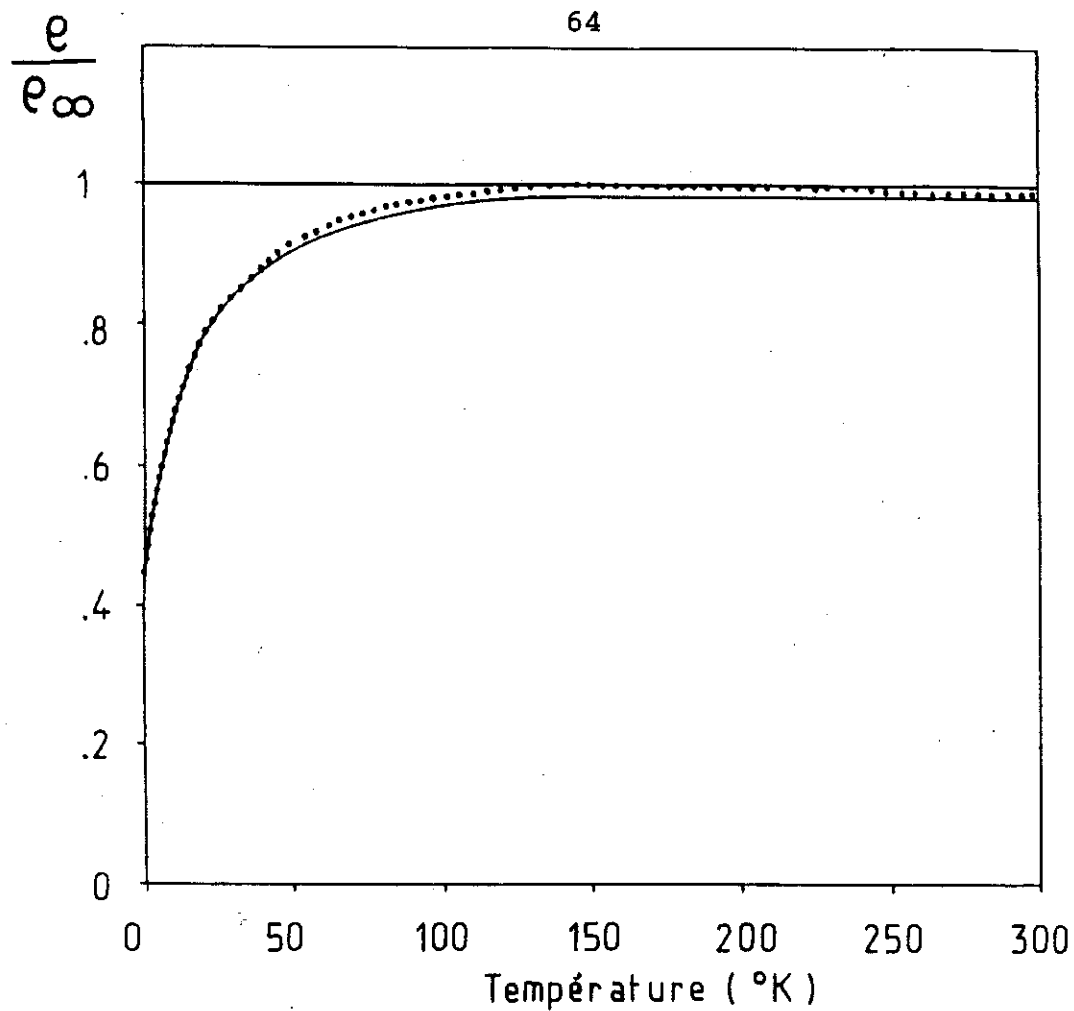


Figure III-11 a, b : Variation thermique du rapport des résistivités du composé pur CeInCu_2 et du composé $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{InCu}_2$.
 Trait plein : ajustement par une loi de type : $A/T-\theta$.

On remarque qu'aux plus hautes températures et au delà de 100 K ce rapport est presque constant et égal à l'unité. Ce rapport s'ajuste d'une façon satisfaisante avec une loi du type $\rho = \rho^\infty \times [1 - x f(T)]$ (III-8) avec $f(T) = \frac{1}{T + \theta}$, où $\theta = -9K$ pour $CeInCu_2$ ($x = 1$). Cette fonction "f" peut donc être interprétée comme une fonction de corrélation à deux sites $\langle \delta_i \delta_j \rangle_T$, ce terme $\langle \delta_i \delta_j \rangle_T$ est dû aux corrélations (interatomiques) de paires, dont l'origine provient des interactions Ruderman-Kittel, auxquelles s'opposent les fluctuations thermiques et les fluctuations Kondo. Notons que la valeur trouvée $\theta = -9 K$ coïncide avec la valeur de la température de Curie-Weiss de $CeInCu_2$ extrapolée dans la zone basse température.

III - 3 - RAPPELS THEORIQUES SUR LES ALLIAGES KONDO DILUES

III-3 - 1 - L'effet à une impureté

Dans le modèle s-d l'interaction des électrons de conduction de la matrice avec les impuretés est décrite par l'hamiltonien

$$\hat{H} = V - 2 J \vec{s} \vec{S} \quad (III-9)$$

où V est le terme potentiel et J le terme d'échange, $\vec{s}$ et $\vec{S}$ respectivement les spins des électrons de conduction et de l'impureté. Cette interaction est responsable de la diffusion des électrons de conduction par les moments localisés, ce qui donne pour la résistivité calculée au 1er ordre de Born [YOS 57] et pour $l=0$.

$$R = \frac{2x}{K_F p} [2\pi^2 V^2 \rho^2 + 2\pi^2 J^2 S(S+1)] \quad (III-10)$$

(en unités atomiques $e = \hbar = m = 1$) où x est la concentration d'impuretés, p le nombre d'électrons de conduction par atome, K_F et ρ respectivement le vecteur d'onde et la densité d'états (par direction de spin) au niveau de Fermi. Les approximations d'ordre supérieur font apparaître une variation thermique $R(T)$, en $\ln(T)$ pour l'ordre le plus bas [KON 64]. Une approximation plus élaborée a été introduite par Abrikosov [ABR 65]. Il a montré qu'il faut remplacer le facteur $J\rho$ qui intervient dans (III-10) par $Jeff(T)\rho$, qui, dans la mesure où $Jeff$ reste petit, est tel que :

$$Jeff(T)\rho = \frac{1}{2 \ln \frac{T_K}{T}}, \quad (III-11)$$

$$\text{avec } T_K = D \exp \left(- \frac{1}{2J\rho} \right) \quad (III-12)$$

En 1970 Anderson [AND 70] a pu obtenir le même résultat par des considérations de "scaling". La résistivité obtenue par ce moyen diverge à T_K comme d'ailleurs la susceptibilité. Une autre façon d'éliminer la divergence de la résistivité tout en s'accommodant de celle de Jeff (T), est d'introduire $\text{Jeff}(T)\rho$ non pas dans (III-10), mais dans une expression qui reste finie quel que soit J. C'est le cas de la loi de Hamann [HAM 67]. L'équation de Hamann, modifiée par Fischer [FIS 69] pour tenir compte du terme de différence de charge, s'écrit pour $T = D$:

$$\rho/x = R(T = D) = R_0 \left\{ 1 - \cos 2\delta_V [1 + 4\pi^2 J^2 \rho^2 S(S+1)]^{-1/2} \right\} \quad (\text{III-13})$$

qui est bien identique à (III-10) quand J est petit, mais qui reste finie quelque soit J. Si on reporte (III-11) dans cette expression, on retrouve le résultat de Hamann à toutes températures :

$$R(T) = R_0 \left[1 + \cos 2\delta_V \frac{\ln T/T_K}{\sqrt{\pi^2 S(S+1) + \ln^2 T/T_K}} \right] \quad (\text{III-14})$$

on a essayé d'ajuster par cette loi les composés les plus dilués en yttrium et en lanthane (voir figure III-12 a, b)

Ce modèle de Hamann marche d'une façon très satisfaisante pour le composé $\text{Ce}_{.25}\text{Y}_{.75}\text{InCu}_2$ et dans tout l'intervalle de température. Toutefois pour le composé fortement dilué en lanthane on observe une déviation à basse température vers 40K, entre la courbe expérimentale et la courbe calculée par la loi de Hamann. Cette déviation est due au champ cristallin comme nous verrons plus loin.

Tableau III-5 : paramètres obtenus par l'ajustement à la loi de Hamann.

Alliage	A ($\mu\Omega\text{cm}/\text{Ce}$)	B ($\mu\Omega\text{cm}/\text{Ce}$)	$T_K(\text{K})$
$\text{Ce}_{.25}\text{Y}_{.75}\text{InCu}_2$	166	97	50.5
$\text{Ce}_{.25}\text{La}_{.75}\text{InCu}_2$	130.5	155	114.3

- 1 - On trouve des *valeurs* très différentes de ce qu'on attend par ailleurs pour T_K , particulièrement pour la solution solide $\text{Ce}_{.25}\text{La}_{.75}\text{InCu}_2$ où on estime T_K^{HT} à environ 25 K.

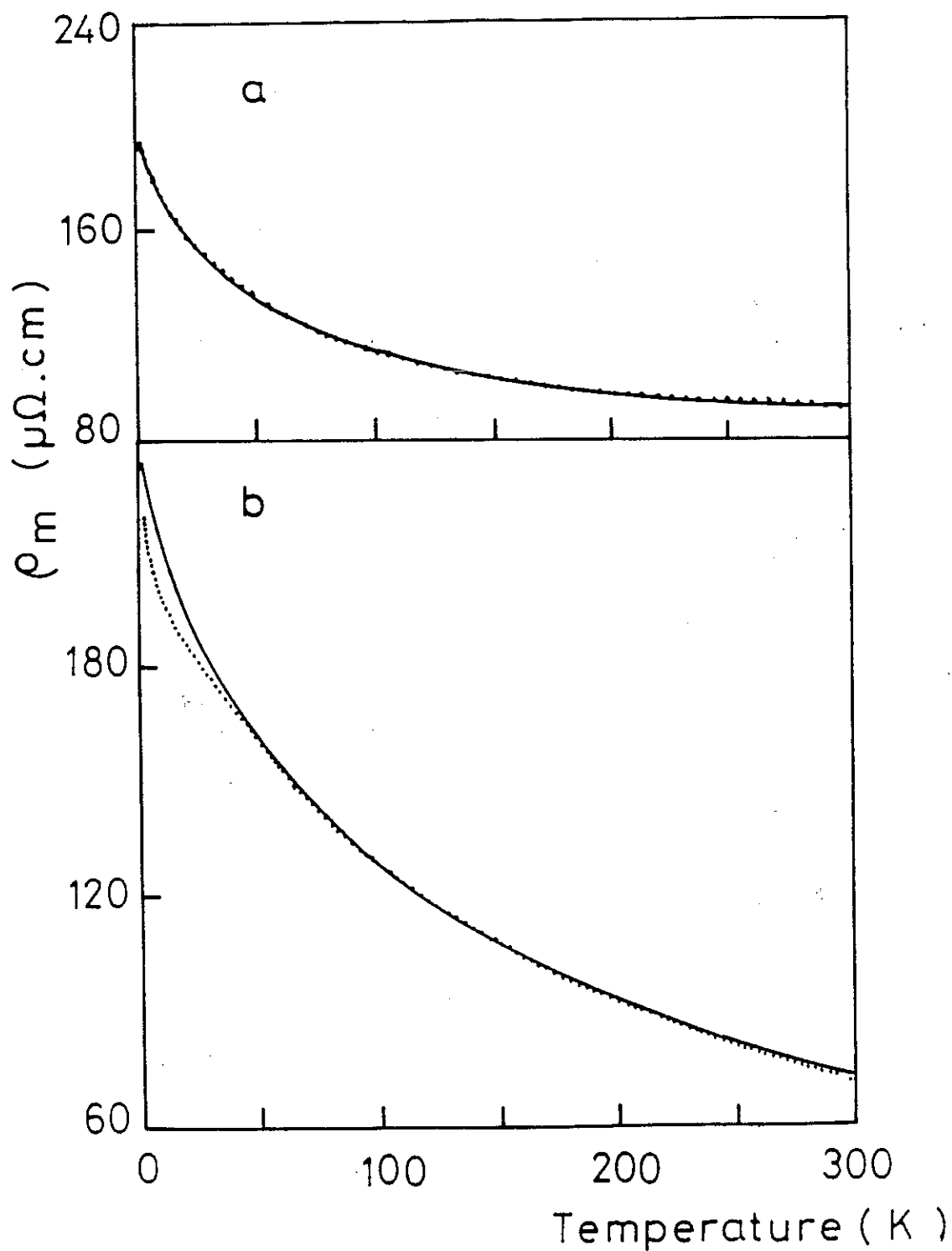


Figure III-12 a, b : Variation thermique de la résistivité magnétique par atome de cérium de $\text{Ce M}_x \text{InCu}_2$.
 (a) $M = \text{Y}$, (b) $M = \text{La}$.

Trait plein : ajustement par la loi de Hamann-Fischer.

2 - La valeur de spin utilisée dans le fit est $1/2$ au lieu de $5/2$ pour la dégénérescence 6 à haute température. Ces valeurs n'ont pas de signification physique évidente, le même type de problème a été rencontré pour les alliages de métaux 3d [LAB 77].

Nos résultats ressemblent beaucoup à ceux qui ont été obtenus dans les années 70 sur des alliages Kondo dilués. Laborde et al. ont mesuré la résistivité d'alliages Kondo dilués à des concentrations très faibles variant entre 10 et 250 ppm de Mn dans le Cu, ou de Fe dans Au. (figure III-13).

Dans la limite de $T \gg T_K$, la loi de Hamann permet une excellente interprétation des résultats pour les alliages les plus dilués.

Dans le cas des métaux 3d un terme d'interaction à deux sites décrit correctement les résultats jusqu'à une concentration de l'ordre de 250 ppm. Par contre pour des concentrations supérieures, il est nécessaire de faire intervenir des interactions à plusieurs sites.

Dans notre cas la présence d'un terme à une impureté et des interactions à deux sites permet d'interpréter les propriétés jusqu'à une concentration de 100%. Ceci montre que le rapport entre les interactions intersites et la température de Kondo est relativement beaucoup plus faible dans le cas des composés de cérium.

Nous devons maintenant expliquer plus en détail l'allure des courbes de résistivité. Dans le formalisme de Cornut Coqblin [COR 72] la résistivité magnétique des composés dilués de cérium qui présentent l'effet Kondo, en présence du champ cristallin a pour expression :

$$\rho_m(T) = A \left[v^2 + \Gamma^2 \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_1 (2J+1)} + 2\Gamma^3 n(E_F) \frac{\lambda_1^2 - 1}{(2J+1)} \ln \frac{KT}{D_c} \right] \quad (\text{III-15})$$

$$A = \frac{3\pi m^2 V_0 C}{e^3 h^3 K_F}$$

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 dans les deux domaines de température $KT \ll \Delta_c$, où la dégénérescence λ_1 est alors celle du fondamental, et $KT \gg \Delta_c$ où la dégénérescence devient $(2J+1)$. Toutefois si l'on essaye de reproduire les courbes de résistivité expérimentales à l'aide du modèle de Cornut-Coqblin donné par l'équation précédente et en ajustant les paramètres Δ_c , A , $\Gamma^3 n(E_F)$ ainsi que D_c (énergie de coupure), le meilleur accord obtenu pour un Γ_7 fondamental correspond à $T_K = \text{Dexp} \left[- \frac{1}{N \Gamma n(E_F)} \right] = 5.4 \text{ K.}$

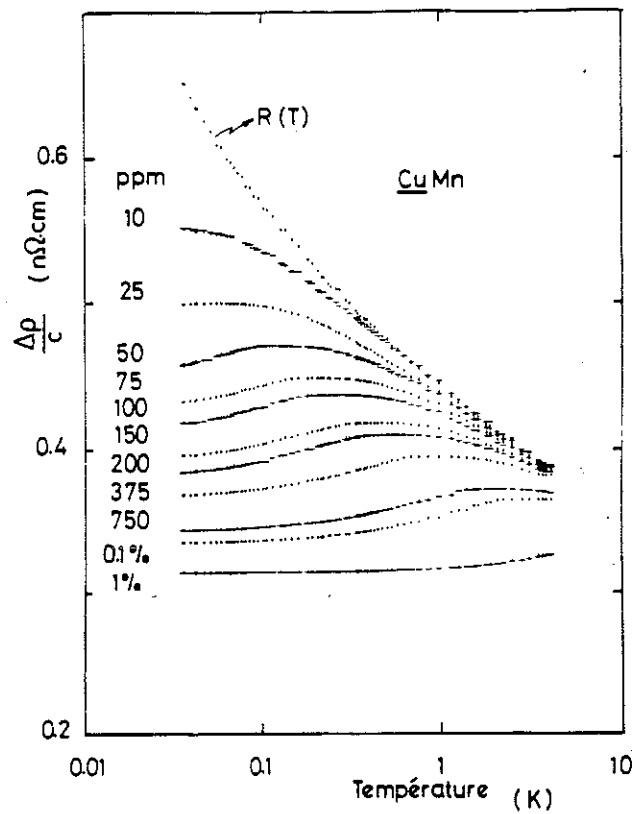


Figure III-13 : Variation de $\Delta\rho/C = (\rho - \rho_0)/C$ (voir texte) des alliages CuMn en fonction du logarithme de la température [LAB 77].

La résistivité obtenue par extrapolation pour $C = 0$ est aussi représentée sur la courbe.

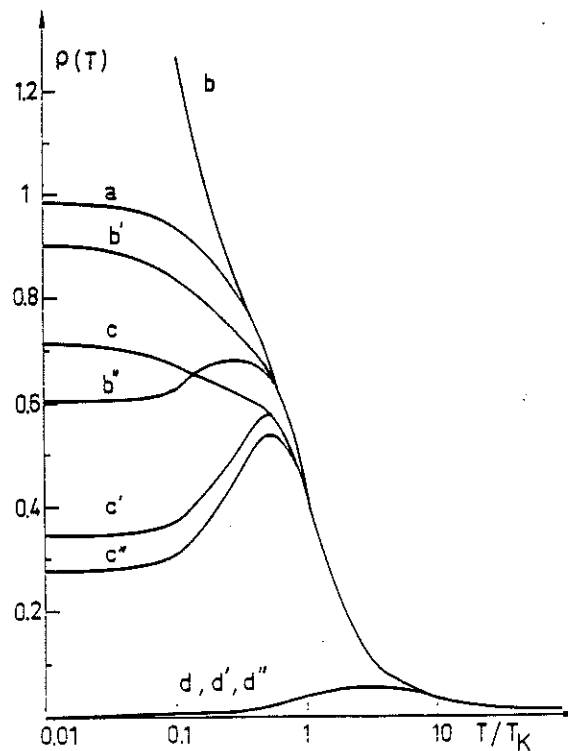


Figure III-14 : Calcul théorique de la résistivité d'un système Kondo en présence de champ cristallin [GUE 87]

(a) $\Delta_{cc} = 0$; (b) $\Delta_{cc} = T_K/2$; (c) $\Delta_{cc} = T_K$; (d) $\Delta_{cc} = 10T_K$.

La courbe (a) ($\Delta_{cc} = 0$) correspond essentiellement au modèle de Hamann. (voir texte).

Les courbes b', b'', c', c'', ... correspondent à différents choix des paramètres de bande.

ce qui est en bon accord avec les autres déterminations. Il faut donc signaler au passage que le modèle de Cornut-Coqblin est un modèle à une impureté, qui n'a, par conséquent pas pris en compte les effets de réseau qui conduisent toujours à une diminution de la résistivité à basse température. Cette décroissance est le signe de l'établissement soit d'un ordre magnétique comme dans CeAl_2 ou CeCu_2 soit d'une cohérence dynamique comme dans CeCu_2Si_2 ou CeCu_6 .

A haute température la diffusion Kondo s'effectue sur le multiplet $J = \frac{5}{2}$ de dégénérescence égale à 6, tandis qu'à basse température elle s'effectue sur le fondamental de champ cristallin de dégénérescence égale à 2. Le passage du premier régime (haute température) au second (basse température) est responsable de l'existence d'un maximum de résistivité. La température à laquelle apparaît ce maximum est représentative de la différence d'énergie Δ entre le niveau fondamental de champ cristallin et les niveaux excités. Notons que le développement de Cornut et Coqblin n'est valable que si $T \gg T_K$. En fait pour l'appliquer au dessous de $T = \Delta c$ il est nécessaire que T_K^{HT} soit très inférieure à Δc . Cependant Guessous et Matho [GUE 87] ont calculé la matrice $T_{KK'}$, de diffusion électronique dans le régime $T \gg T_K^{\text{BT}}$, en poussant plus loin les calculs de perturbation de Cornut-Coqblin, jusqu'au quatrième ordre. La théorie demeure encore valable pour T_K^{HT} voisin de Δc , contrairement à celle de Cornut-Coqblin.

Différents cas de figure sont prévus selon les valeurs $\frac{\Delta c}{T_K^{\text{HT}}}$. Pour les faibles valeurs de ce rapport le maximum de résistivité correspondant à $\frac{\Delta c}{2}$ ou à $\frac{\Delta c}{3}$ disparaît, et la courbe montre seulement une réduction de la résistivité à basse température par rapport à la dégénérescence totale (représentée par la loi de Hamann) (figure III-14). Cette théorie permet d'expliquer qualitativement nos résultats.

Cette déviation à la loi de Hamann est observée pour $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$ en dessous de 40 K, ce qui correspond à la moitié de l'écart du champ cristallin qui est de 90 K. Dans le cas de $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$, l'augmentation de T_K rend très faible l'influence du champ cristallin.

Nous avons donc vu que le maximum de résistivité dans CeInCu_2 ne s'expliquait pas par l'influence du champ cristallin, il est donc dû aux corrélations intersites, selon l'interprétation donnée plus haut.

III - 4 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE.

III-4 - 1 - Rappels

Dans un composé métallique non magnétique, la chaleur spécifique est la somme de deux contributions, l'une d'origine électronique, l'autre due aux phonons (en négligeant d'éventuelles contributions d'origine nucléaire). Dans les composés magnétiques la contribution à la chaleur spécifique due à la destruction de l'ordre magnétique est à l'origine de l'anomalie λ observée à la température d'ordre.

Enfin, lorsque l'ion magnétique est soumis à un champ cristallin il faut tenir compte d'un terme supplémentaire (anomalie de Schottky) provenant du peuplement des niveaux de champ cristallin.

$$C_p = C_{el} + C_{ph} + C_{cc} + C_M \quad (III-16)$$

a) C_{el} est la chaleur spécifique électronique qui mesure la contribution des électrons de conduction. Elle est fonction linéaire de la température : $C_{el} = \gamma T$, où le coefficient γ a pour expression : $\gamma = \frac{2\pi}{3} K_B^2 N n(E_F)$. ($\gamma \propto N(E_F)$, densité d'états au niveau de Fermi).

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

$$C_{ph} = BT^3 = \frac{12\pi^4}{5} N K_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (III-17)$$

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, où elle tend vers la limite de Dulong et Petit.

c) La contribution du champ cristallin a pour expression dans le domaine paramagnétique :

$$C_{cc} = \frac{K_B}{(K_B T)^2} \left[\sum_i E_i^2 p_i - \left(\sum_i E_i p_i \right)^2 \right] \quad (III-18)$$

E_i est l'énergie propre du niveau de champ cristallin i et p_i sa population.

Cette contribution, qui donne lieu par exemple aux "anomalies Schottky", peut être calculée à partir des paramètres de champ cristallin.

d) La contribution magnétique ($C_m(T)$) due, dans le cas des terres rares, aux électrons 4f et aux électrons hybridés 4f-s est donc le terme le plus intéressant puisqu'il donne directement accès aux propriétés fondamentales du composé étudié. Notons que dans le cas où il y a hybridation la distinction entre la contribution "électronique" et contribution "magnétique" perd son sens.

Nous distinguons entre la contribution magnétique qui provient de la dégénérescence du niveau fondamental et la contribution Schottky, qui provient du splitting par le champ électrique. 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 2^{ème} ordre) ou une discontinuité accompagnée d'une chaleur latente (transition du 1^{er} 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 singlet fondamental au dessous de la température de Kondo T_K (ou de fluctuation de spin T_{SF}). Il apparaît vers $T \sim T_K/2$ 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].

III-4 - 2 - Mesures :

Les mesures de chaleur spécifique sur nos alliages dilués $Ce_{.5}Y_{.5}InCu_2$, $Ce_{.5}La_{.5}InCu_2$, ont été effectuées au laboratoire L.M.S.E.S. à Strasbourg par Mme M.J. Besnus jusqu'à 1,4 K. Le même type de mesure a été effectué également sur $Y_{.5}La_{.5}InCu_2$ et $YInCu_2$ en vue de tenir compte de la contribution du réseau. La chaleur spécifique de $CeInCu_2$ ainsi que celle $LaInCu_2$ (pour tenir compte des phonons) avait été mesurée précédemment [LAH 87] dans les mêmes conditions.

La chaleur spécifique de $CeInCu_2$ ne présente aucune discontinuité au dessus de 1,4 K, ce qui montre l'absence d'une transition magnétique ou cristallographique. Par contre on observe un maximum aux alentours de 2,3 K avec une valeur $C_{max} = 2J/mole\ K$. Ce maximum a été attribué à la formation d'un singlet fondamental en dessous de T_K . L'entropie magnétique $S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT$ est liée à la dégénérescence N des niveaux occupés. La chaleur expérimentale de S_m atteint $R \ln(2)$ seulement vers $T = 12\ K$, ce qui permet de conclure que le niveau fondamental de champ cristallin est un doublet.

Le rapport de Wilson exprime, en unités réduites, le rapport entre la susceptibilité et le coefficient électronique de chaleur spécifique :

$$R = \frac{\pi^2 K_B^2 \chi(0)}{\mu_{\text{eff}}^2 \gamma_{\text{él}}(0)} \quad (\text{III-19})$$

Dans le cas de Ce In Cu_2 , ce rapport atteint la valeur 1.9 à basse température, valeur très proche de la valeur théorique pour les liquides de Fermi, qui s'exprime en fonction de N par $R = \frac{N}{N-1}$ [REA 86] et vaut théoriquement 2 dans le cas présent. Notons que des valeurs proches de 2 ont également été obtenues pour CeAl_3 et CeCu_6 [WAL 86].

Toutes ces mesures permettent de conclure que le niveau fondamental est un doublet.

Onuki et al [ONU 87] et Takagi et al [TAK 88] ont mis en évidence dans des mesures de chaleur spécifique récentes deux maxima dans les courbes de $\frac{C}{T}$ en fonction de T . Le maximum à la plus haute température est observé vers 0,8 K et le maximum basse température vers 0,17 K. Le pic à 0,8 K observé en chaleur spécifique correspond à un maximum en susceptibilité alternative. Il semble associé à l'établissement de l'état cohérent. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter le second maximum :

- légère modification dans la densité d'états de la bande, associée à une densité d'états très tourmentée
- Transition supraconductrice comme dans CeCu_2Si_2 . Cette hypothèse est exclue par nos mesures de résistivité.
- Mise en ordre finale sous la forme d'un ordre magnétique avec de très faibles moments.

Nous présentons figure III-15 les résultats bruts de la variation thermique de la chaleur spécifique de CeInCu_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{InCu}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{InCu}_2$ ainsi que LaInCu_2 .

Pour $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{InCu}_2$ la chaleur spécifique suit une loi de type $\gamma T + \beta T^3$ jusqu'à 4 K, à partir de laquelle on déduit un coefficient de chaleur spécifique $\gamma = 3,85 \text{ mJ/mole K}^2$ et une température de Debye θ_D de 270 K (comparée à $\gamma = 3 \text{ mJ/mole K}^2$ et $\theta_D = 280 \text{ K}$ pour YInCu_2 et $\gamma = 4,3 \text{ mJ/mole K}^2$ et $\theta_D = 212 \text{ K}$ pour LaInCu_2). Contrairement à ce qu'on observe sur la courbe de CeInCu_2 les alliages dilués ne présentent pas de maximum à basse température ce qui peut être un indice de la disparition des corrélations magnétiques par l'effet de la dilution.

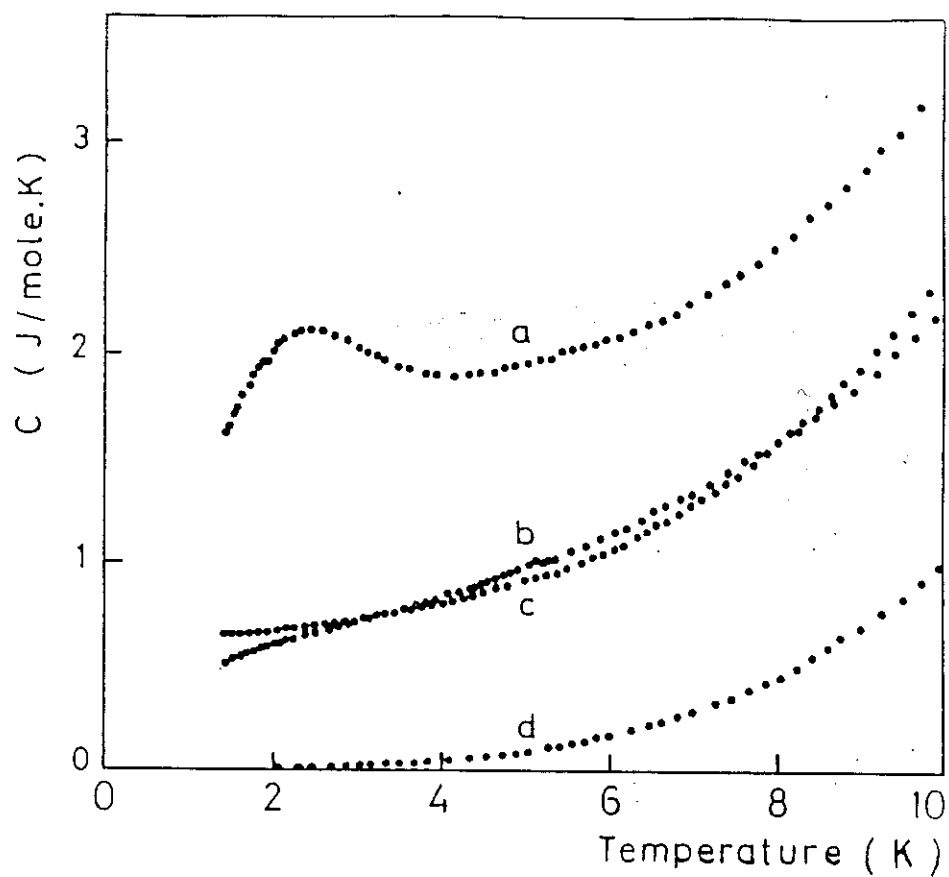


Figure III-15 : Variation thermique de la chaleur spécifique

(a) : CeInCu_2 ; (b) : $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$; (c) : $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$;
 (d) : YInCu_2 (mesures M.J. Besnus).

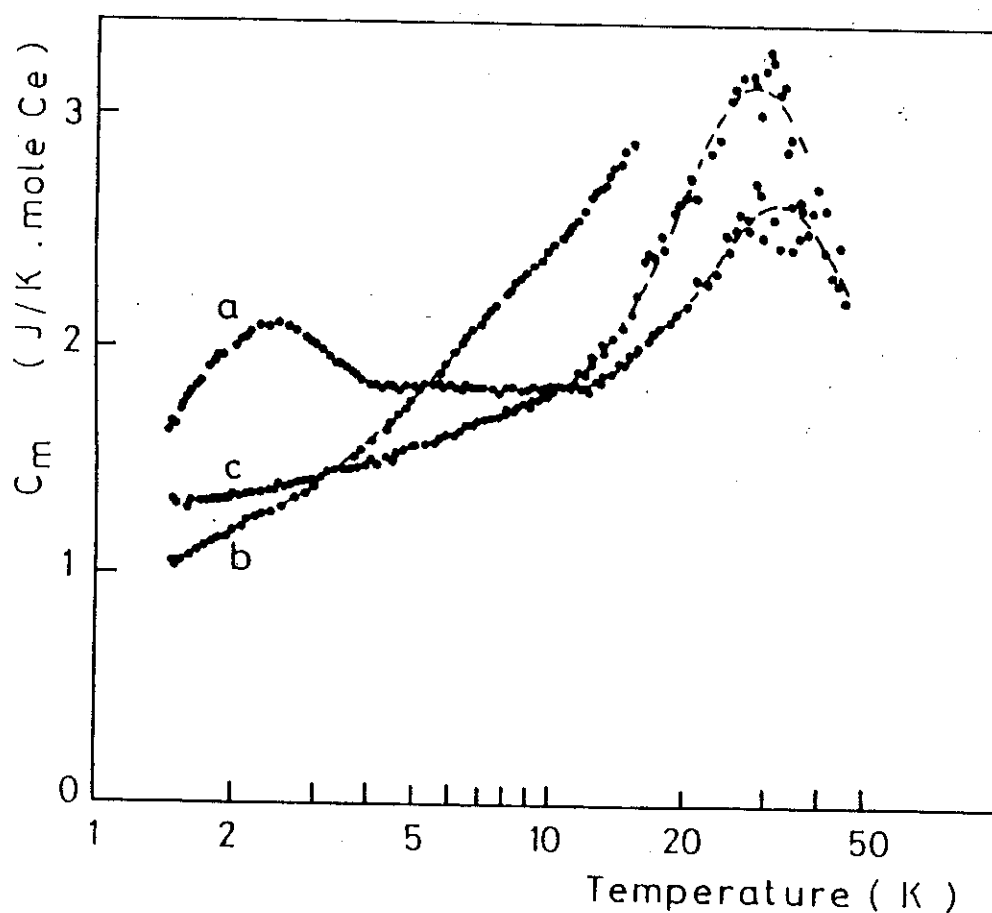


Figure III-16 : Variation thermique de la chaleur spécifique magnétique par atome de cérium

(a) : CeInCu_2 ; (b) : $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$; (c) : $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$.

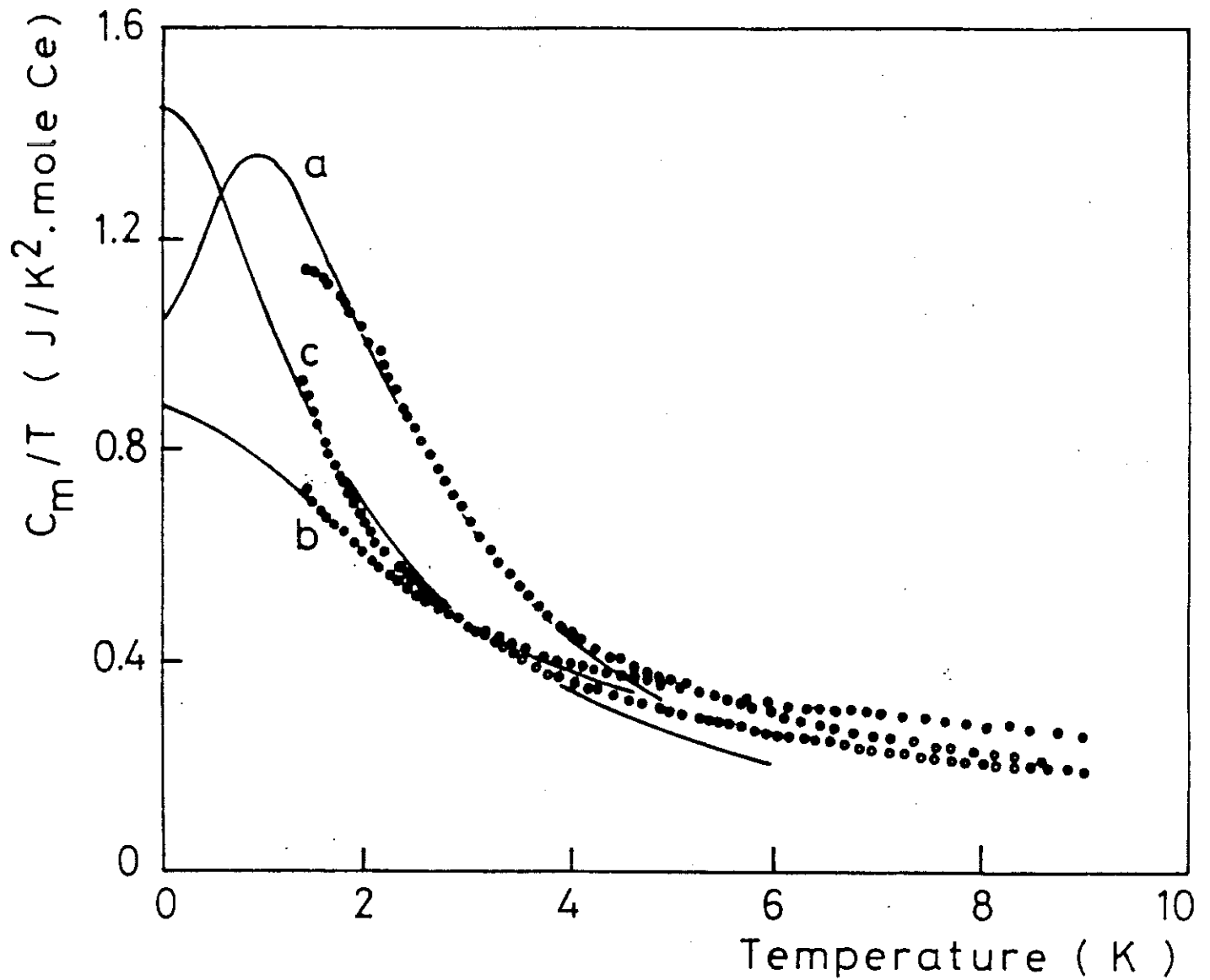


Figure III-17 : Variation en fonction de la température de la chaleur spécifique magnétique par atome de cérium

(a) : CeInCu_2 ; (b) : $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$; (c) : $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$

Trait plein : ajustement par le modèle de Schotte et Schotte en incorporant une énergie d'interaction $E_M = 4\text{K}$ dans le cas de CeInCu_2 . (voir texte).

La contribution magnétique C_m (provenant du niveau fondamental Γ_7) à la chaleur spécifique est obtenue pour CeInCu_2 et les alliages dilués par le lanthane en retranchant la chaleur spécifique de LaInCu_2 , et pour les alliages dilués par l'yttrium en retranchant celle de $\text{Y}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$ (figure III-16). Les courbes présentent le comportement caractéristique de composés Kondo en présence de champ cristallin : C_m pour $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ croît continuellement avec la température alors que pour CeInCu_2 et $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$ elle présente un large plateau de 4 à 12 K pour le premier et de 1.4 à 3 K pour le second. Dans les trois cas le rapport $\frac{C}{T}$ est une fonction décroissante de la température (figure III-20) dans notre domaine expérimental.

A 1.4 K $\frac{C}{T}$ atteint 0.93 J/mole K² pour $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$ et 0.73 J/mole K² pour $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$. Ces valeurs sont plus petites que celle de CeInCu_2 (1.2 J/mole K²) ce qui doit être relié à une valeur plus grande de la température de Kondo, le maximum de C_m pour CeInCu_2 à 2,3 K peut ainsi être attribué à des corrélations magnétiques.

On peut rendre compte des corrélations magnétiques en introduisant dans le modèle de niveau résonant une énergie magnétique additionnelle E_M [BRE 78] en négligeant les effets du champ cristallin. La chaleur spécifique calculée avec $T_K = 3\text{K}$ et $E_M = 4\text{K}$ est représentée par la ligne continue à la figure III-20.

$\frac{C}{T}$ montre dans ce cas un maximum dans le voisinage de 1 K comme il a été observé par Onuki et al. On peut noter que E_M est proche de l'énergie déduite de la différence de température de Curie paramagnétique entre alliages concentrés et dilués.

Dans les alliages dilués on peut négliger en première approximation les corrélations magnétiques. Le comportement observé peut être comparé à la courbe théorique obtenue dans un modèle Kondo de spin $\frac{1}{2}$ avec T_K de 6 K et 10 K pour les composés $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ respectivement. Figure III-17 (courbes continues). Un bon accord est obtenu dans tous les cas pour $T < 5\text{K}$.

Les déviations à hautes températures sont probablement dues au fait qu'on ne prend pas en compte les effets de champ cristallin. Pour CeInCu_2 en effet, Δ est de l'ordre de 90 K et $\frac{\Delta}{T_K}$ n'est pas négligeable. On attend une anomalie Schottky dans le voisinage de 30 K ; ce qui est en effet observé pour CeInCu_2 et $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{InCu}_2$. Ce maximum est cependant moins prononcé que de ce qu'on attend pour des niveaux de champ cristallin bien localisés.

On doit donc faire appel à des modèles plus élaborés pour expliquer la variation thermique dans toute la gamme de température tels ceux de Okiji et Kawakami [OKI 86] et Desgranges et Rasul [DES 85], qui s'appliquent au cas où T_K n'est pas négligeable par rapport à Δ .

III - 5 - MESURES MAGNETIQUES

III-5-1 - a - Rappels théoriques

Les modèles capables de décrire les propriétés magnétiques des composés Kondo doivent tenir compte à la fois du champ cristallin, des interactions R.K.K.Y. et des interactions Kondo.

Nous avons utilisé deux modèles simples. Le premier est dû à Schotte et Schotte [Sch 75]. Il ne tient pas compte du champ cristallin il est basé sur l'existence d'un niveau résonant de largeur $\Delta = KT_K$ situé au niveau de Fermi.

Pour un niveau de dégénérescence $(2S + 1)$, l'aimantation s'exprime par :

$$M(H, T) = g\mu_B \operatorname{Im} \left\{ \frac{2S + 1}{\pi} \psi \left(1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi KT} (2S + 1) \right) - \frac{1}{\pi} \psi \left(1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi KT} \right) \right\} \quad (\text{III-20})$$

où ψ est la fonction digamma.

A $T = 0$ K, l'aimantation se réduit dans ce modèle (pour un spin $S = 1/2$)

à :

$$M_{T \rightarrow 0} = M_{\text{sat}} \frac{2}{\pi} \operatorname{Arctg} \left(\frac{g\mu_B H}{T_K} \right) \quad (\text{III-21})$$

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

Grosso modo, la susceptibilité s'exprime par :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_K},$$

où θ_K est proportionnel à T_K .

Le second modèle est celui de Hanzawa et al. Ce modèle, basé sur une méthode de perturbations, permet de calculer la composition du niveau fondamental et les propriétés à $T = 0$ K.

L'aimantation spontanée est donnée par :

$$M(H)_{T=0} = g_J \mu_B \sum_M A_M \langle M | J_z | M \rangle \quad (\text{III-22})$$

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 Δc de champ cristallin. J_z est la projection selon l'axe z de l'opérateur moment angulaire pour un électron f .

III-5-1 - b - Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétiques sur les deux séries d'alliages $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ préparés dans des conditions similaires, jusqu'à 1,5 K.

Les susceptibilités magnétiques ont un comportement de Curie-Weiss à haute température (50K - 300K), les températures de Curie paramagnétiques extrapolées de la zone haute température à partir de l'inverse de la susceptibilité sont comprises entre -30 et -37K pour les deux séries.

En comparant à la courbe théorique pour du cérium trivalent et un champ cristallin de 90K, on observe un décalage $\Delta T \approx 25\text{K}$ que nous assimilons à la température de Kondo haute température T_K^{HT} .

Les courbes d'aimantation isothermes obtenues à basse température sur les différents alliages sont représentés sur les deux figures III-18 ,III-19 et III - 20. L'aimantation par ion cérium à 1,5K décroît de l'alliage le plus dilué vers CeInCu_2 . Toutes ces courbes ont une forte courbure négative. L'aimantation de CeInCu_2 a été initialement ajustée par le modèle de Schotte et Schotte en prenant comme valeur à saturation celle du fondamental Γ_7 ($0.714 \mu_B$). Le meilleur accord entre l'aimantation calculée et l'expérience était obtenu pour un T_K égal à 6K. Un modèle de Hanzawa [HAN 86] donne un bon ajustement avec la même valeur de T_K .

Nous avons fait des ajustements des courbes d'aimantation des deux séries d'alliages dilués dans le cadre du même modèle (figure III-21 et III-22). Les courbes de $\text{Ce}_{.25}\text{Y}_{.75}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_{.25}\text{La}_{.75}\text{InCu}_2$ ont pu être ajustées avec un écart $\Gamma_7 - \Gamma_8$ égal à 90K et une température de Kondo de 2.8K.

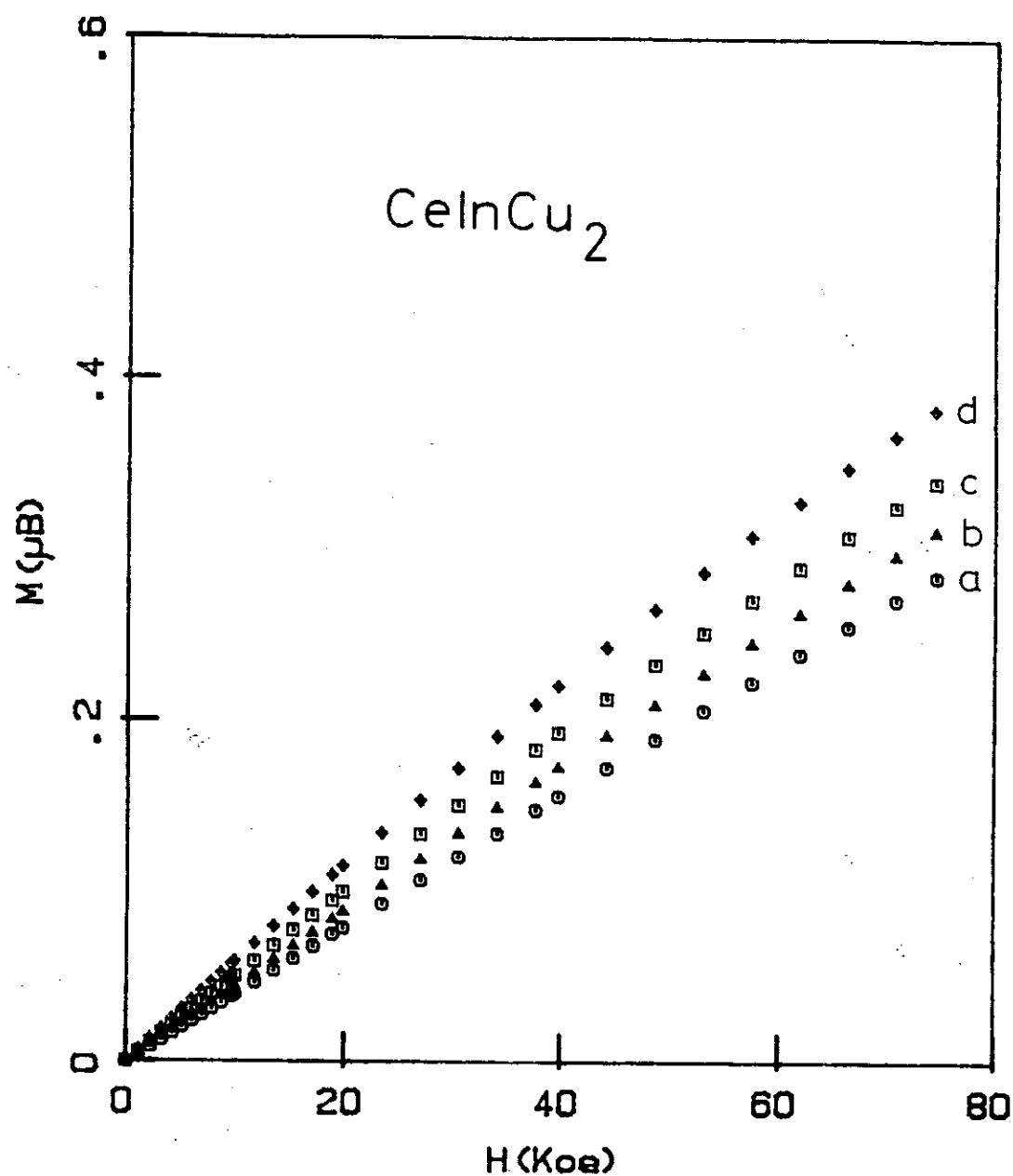


Figure III-18 : Variation en fonction du champ de l'aimantation de CeInCu_2 pour différentes isothermes.

(a) : $T = 8\text{K}$; (b) : $T = 6\text{K}$; (c) : $T = 4.2\text{K}$; (d) : $T = 1.5\text{K}$.

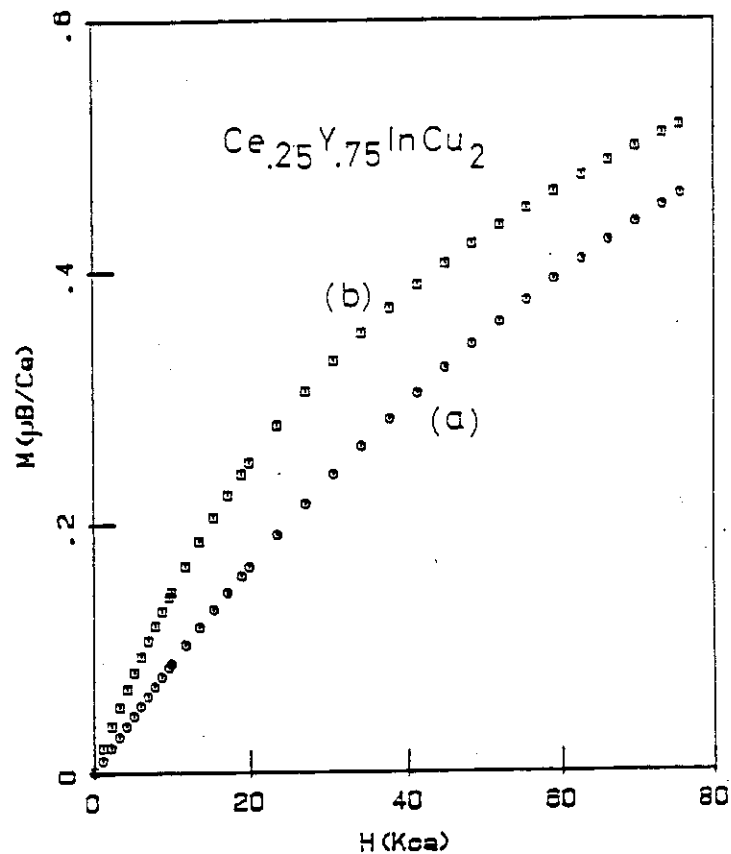
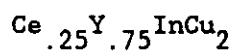


Figure III-19 : Variation de l'aimantation en fonction du champ de l'alliage



(b) : $T = 1.5\text{K}$; (a) : $T = 4.2\text{K}$.

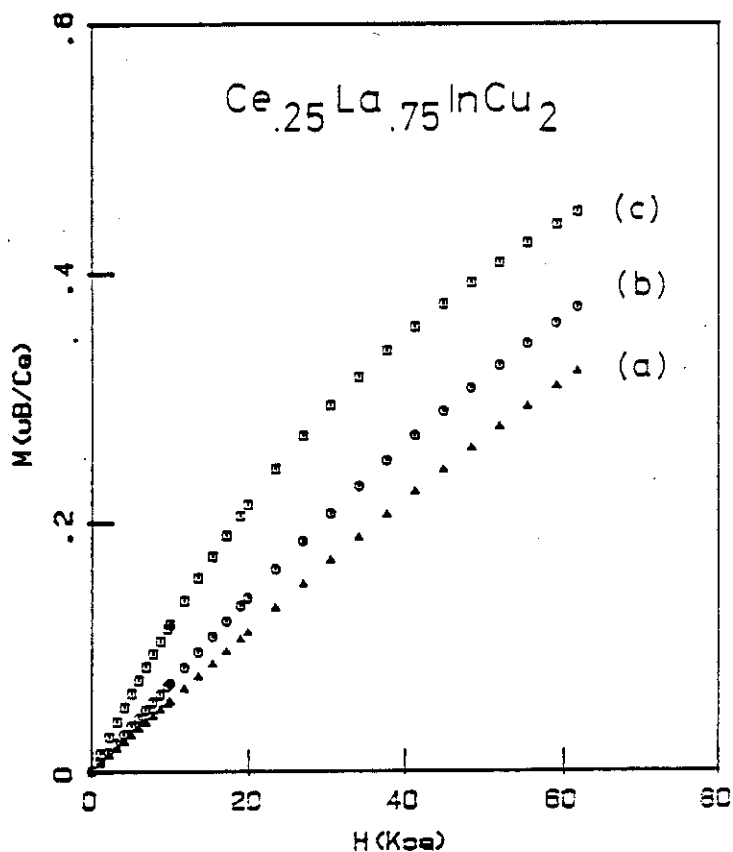
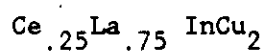


Figure III-20 : Variation de l'aimantation en fonction du champ de l'alliage



(a) : $T = 6\text{K}$; (b) : $T = 4.2\text{K}$; (c) : $T = 1.5\text{K}$.

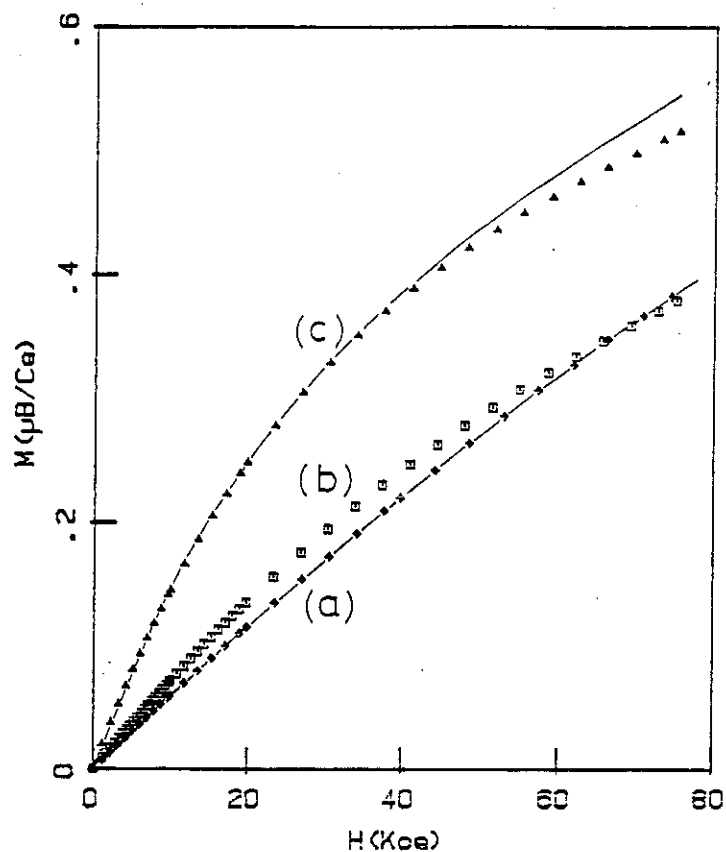


Figure III-21 : Aimantation à 1.5K des solutions solides $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$
 Trait plein : calcul théorique (voir texte)
 (a) : $x = 1$; (b) : $x = .75$; (c) : $x = .25$.

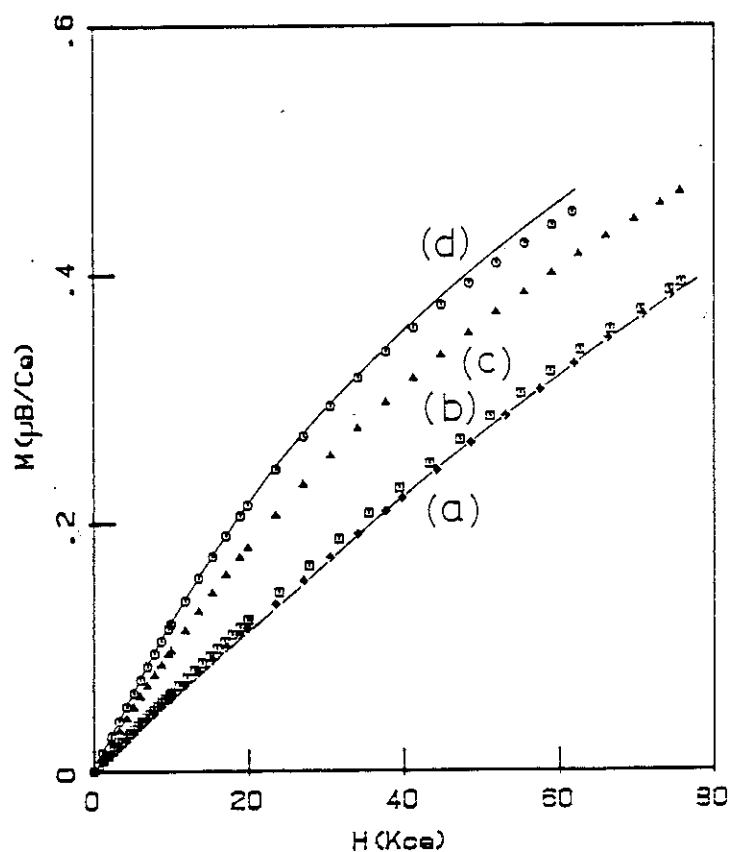


Figure III-22 : Aimantation à 1.5K des solutions solides $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$
 Trait plein : calcul théorique (voir texte)
 (a) : $x = 1$; (b) : $x = 0.95$; (c) : $x = 0.5$; (d) : $x = 0.25$.

Si on attribue la différence entre l'alliage dilué et le composé concentré à la présence de corrélations antiferromagnétiques on peut décrire l'aimantation de CeInCu_2 dans un modèle de Hanzawa en prenant en compte un champ moléculaire de coefficient $\lambda = -72 \text{ Koe}/\mu\text{B}$.

$$M = F_{\text{Hanzawa}} (H + \lambda M)$$

Nous présentons figures III-23 et III-24 les courbes mettant en relation l'inverse de la susceptibilité par atome de cérium en fonction de la température pour les deux séries. Celles correspondant à des alliages de plus en plus dilués se translatent vers des valeurs inférieures par rapport à celle de CeInCu_2 .

Tableau III-6 : Résultats des mesures magnétiques sur les solutions solides

$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$.

% Ce	$\theta_P^{\text{BT}} (\text{K})$	$\theta_P^{\text{HT}} (\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{BT}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{HT}} (\mu\text{B})$	$M(1.5\text{K}, 76\text{Koe}) (\mu\text{B})$
25	-2.5	-32	1.581	2.570	.510
50	-4.7	-33	1.57	2.580	.468
75	-6.3	-34.75	1.61	2.615	.380
100	-9.0	-30	1.8	2.60	.383

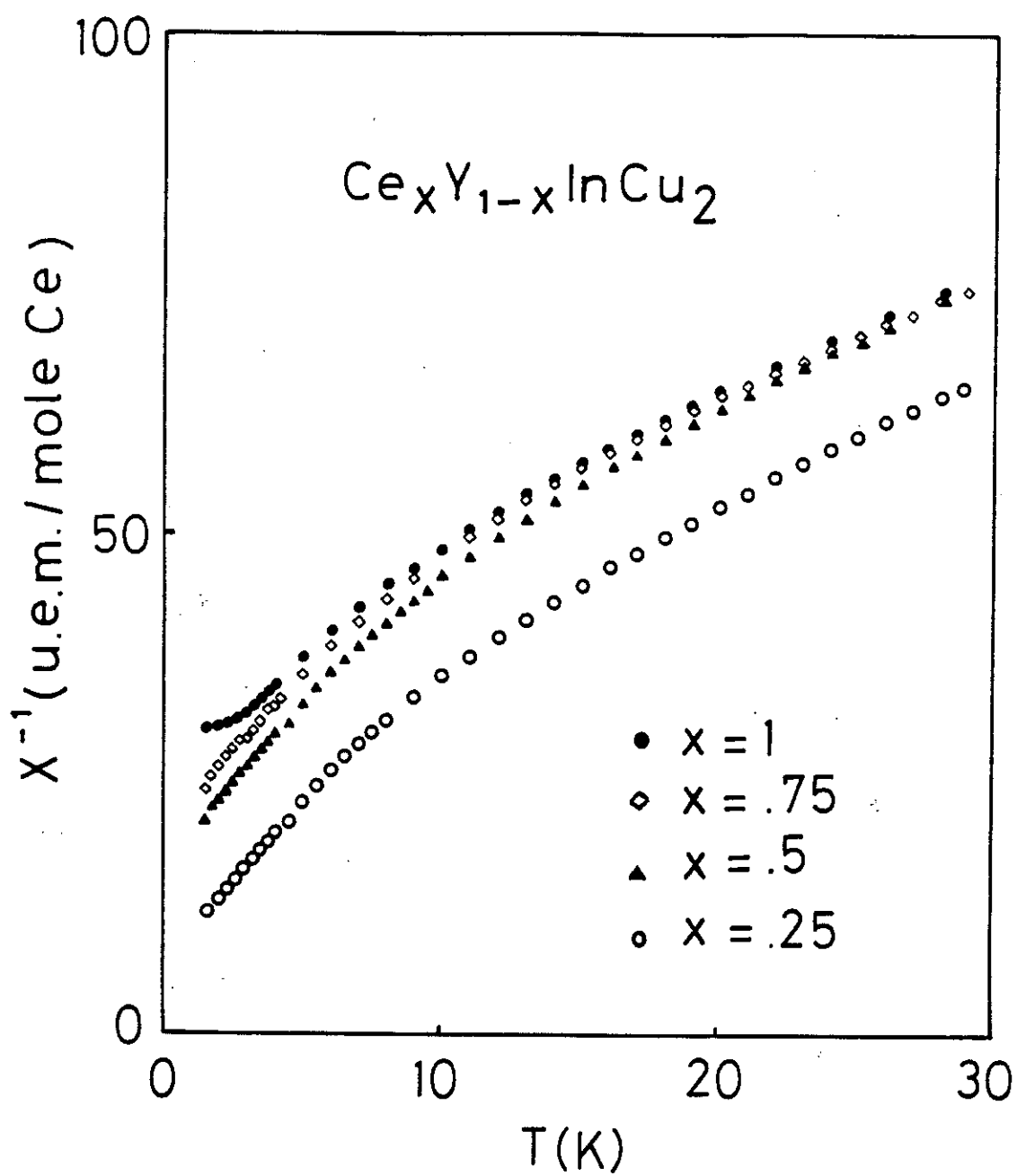


Figure III-23 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité par atome de cérium mesurée dans le système $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$.

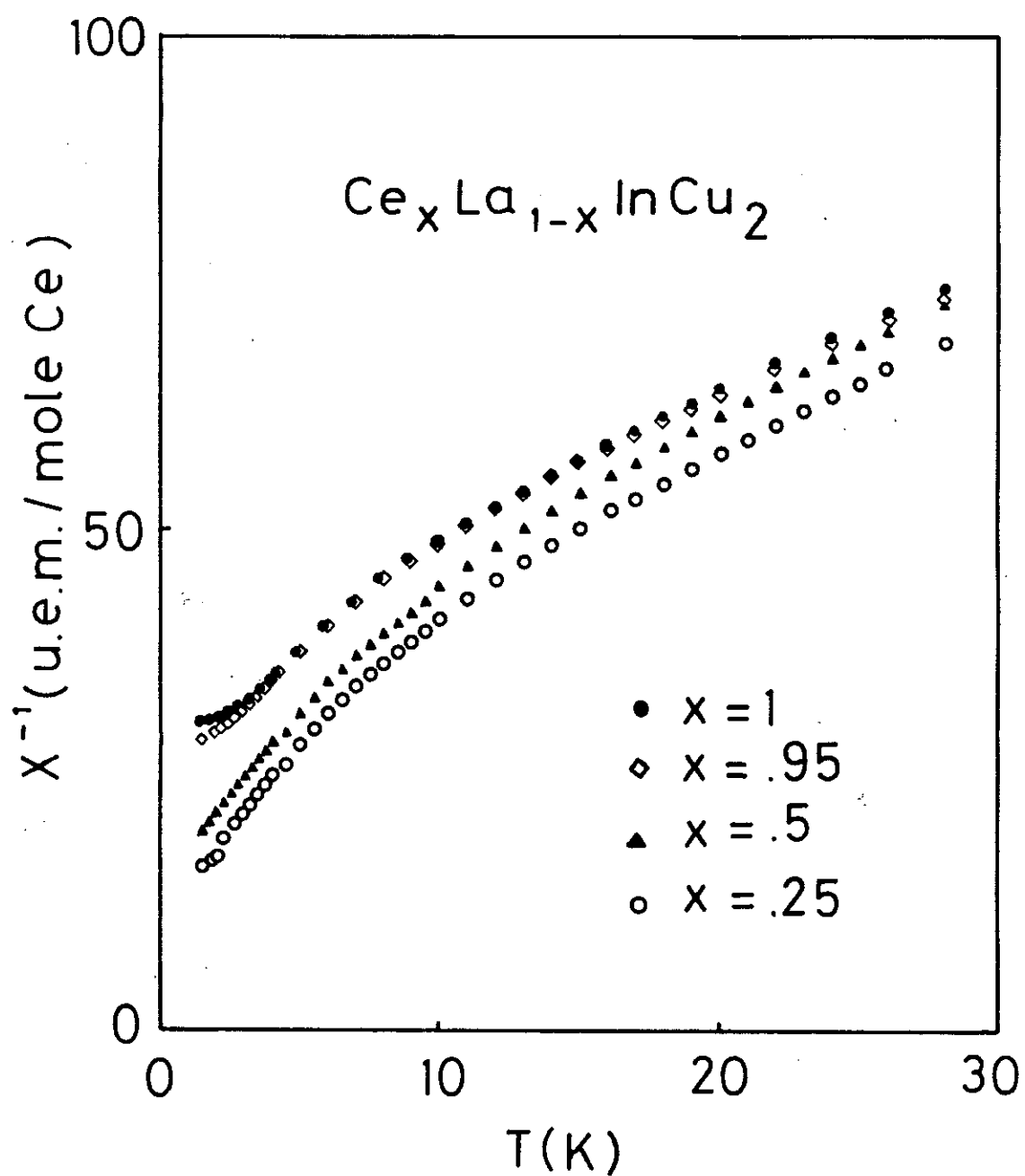
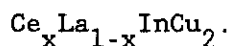


Figure III-24 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité par atome de cérium mesurée dans le système $\text{Ce}_x \text{La}_{1-x} \text{InCu}_2$.

Tableau III-7 : Résultats des mesures magnétiques sur les solutions solides



% Ce	$\theta_P^{\text{BT}} (\text{K})$	$\theta_P^{\text{HT}} (\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{BT}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{HT}} (\mu\text{B})$	M(1.5K, 76Koe)
25	-3	-36	1.435	2.707	.506
50	-4.5	-32.5	1.504	2.500	.465
95	-8	-37	1.66	2.64	.3930
100	-9	-30	1.80	2.60	.383

On constate que les susceptibilités par mole de cérium vérifient :

$$\chi \text{ CeInCu}_2 < \chi \text{ Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$$

$$\chi \text{ CeInCu}_2 < \chi \text{ Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$$

Ceci montre l'apparition d'un champ d'échange négatif pour les alliages concentrés. D'après la relation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - \lambda$$

où χ_0 est la susceptibilité sans interaction. La constante du champ d'échange λ qui apparaît dans la comparaison de CeInCu_2 par rapport à $\text{Ce}_{.25}\text{La}_{.75}\text{InCu}_2$ est de - 72 kOe/ μ_B (14 u.e.m.) du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les mesures d'aimantation. Une analyse semblable fournit la même valeur à partir des solutions solides Y-Ce.

De la même façon, les valeurs des températures de Curie paramagnétiques définies dans la zone basse température se modifient avec la concentration depuis les valeurs relatives aux alliages les plus dilués (de l'ordre de - 2.5 à -3K, voir tableaux III-6 et III-7) vers la valeur de - 9K relative à CeInCu_2 .

$\frac{\chi_{\text{conc}}}{\chi_{\text{dil}}}$

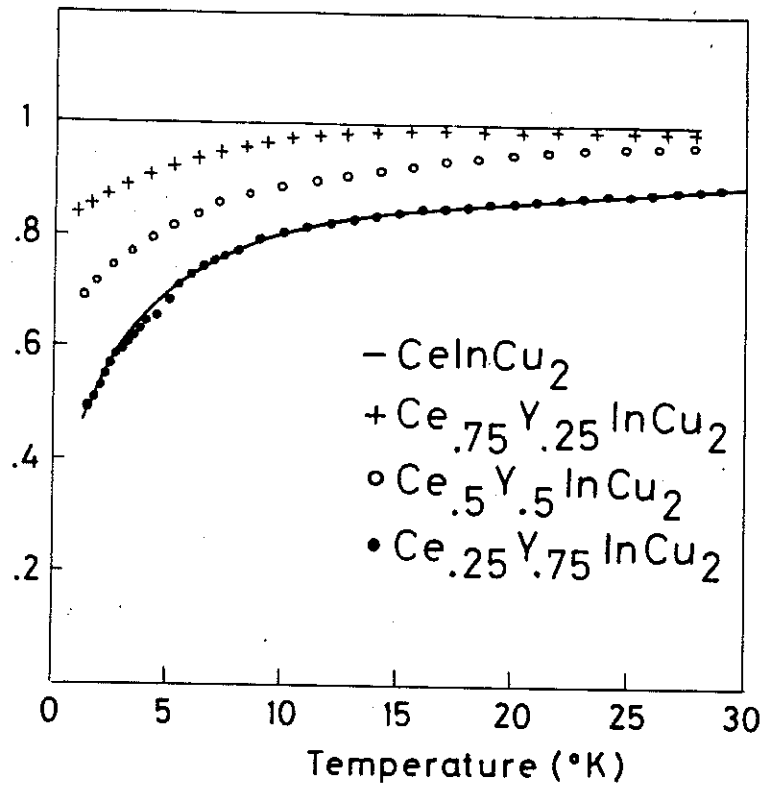


Figure III-25 : Variation thermique du rapport de susceptibilité par atome de cérium $\chi \text{ CeInCu}_2 / \chi \text{ Ce}_x \text{Y}_{1-x} \text{InCu}_2$
 (-) : $x = 1$; (+) : $x = .75$; (o) : $x = .5$; (•) : $x = .25$
 Trait plein : ajustement par une loi de type $\chi = \chi_0 [1 - \frac{b}{T-\theta}]$

$\frac{\chi_{\text{conc}}}{\chi_{\text{dil}}}$

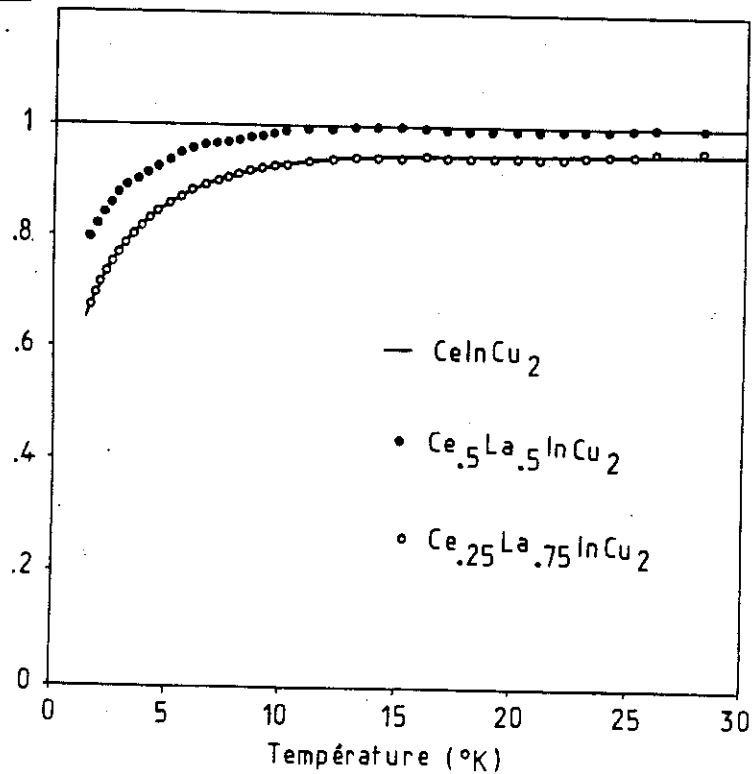


Figure III-26 : Variation thermique du rapport de susceptibilité par atome de cérium $\chi \text{ CeInCu}_2 / \chi \text{ Ce}_x \text{La}_{1-x} \text{InCu}_2$
 (-) : $x = 1$; (•) : $x = .5$; (o) : $x = .25$
 Trait plein : ajustement par une loi de type $\chi : \chi_0 [1 - \frac{b}{T-\theta}]$.

Nous avons reporté le rapport de la susceptibilité de l'alliage concentré sur celles des alliages dilués en fonction de la température dans la région des basses températures (figure III-25 et III-26), ces courbes s'écartent de la valeur 1. (comme pour les mesures électriques ce rapport s'ajuste par une loi du type $\chi = \chi_0 [1 - \frac{b}{T-\theta}]$ où θ est compris entre 0 et -2. Le comportement thermique à basse température de χ concentré/ χ dilué ainsi que le déplacement de θ_p suggèrent donc fortement l'existence de corrélations antiferromagnétiques dans ce système.

Plusieurs auteurs ont donné une expression de la susceptibilité pour le réseau Kondo en particulier Lacroix et al [LAC 87].

$$\chi = \chi_0 [1 - J^2 \chi_0 / 16D] \quad (\text{III-23})$$

où χ_0 est la susceptibilité sans corrélations, J est l'interaction effective, D est la largeur de bande.

Le facteur de renforcement traduit dans ce modèle la compétition entre les interactions R.K.K.Y. et l'effet Kondo. Dans le cas de CeInCu_2 ce facteur est important et on est près de l'ordre antiferromagnétique.

III - 6 MESURES DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Dans les composés de terres rares anormales présentant une résonance Kondo au niveau de Fermi, le pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) est une grandeur physique relevante car il reflète les propriétés électroniques au niveau de Fermi. Dans un simple modèle à deux bandes le P.T.E. dépend essentiellement de la dérivée de la densité d'états au niveau de Fermi :

$$S(T) = - \frac{\pi^2 K_B T}{3|e|} \left[\frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right]_{E_F} \quad (\text{III-24})$$

Des mesures du P.T.E. $S(T)$ sur nos alliages $\text{Ce}_{x1-x}\text{InCu}_2$ ont été effectuées à Genève par D. Jaccard et A. Amato. La variation du P.T.E. est présentée sur figure III-27.

Le P.T.E. est positif dans toute la zone de température étudiée pour tous les alliages. Il présente un extrémum à une température T_{ext} comprise entre 25.4 et 29.2 K qui correspond à des valeurs géantes par rapport à celle d' YInCu_2 , et comparable à celles trouvées dans les Fermions Lourds conventionnels tels CeAl_3 ...

Tableau III.8 : Propriétés des alliages $\text{Ce}_{x1-x}\text{InCu}_2$ déduites des expériences de pouvoir thermoélectrique (à Genève)

x	T_{ext} (K)	S_{max} ($\mu\text{V/K}$)	A_1 ($\mu\Omega \text{ cm/Ce}$)
1	26.6	41.9	42
0.75	29.2	49.11	47
0.5	27.6	42.4	50
0.25	25.4	39	54

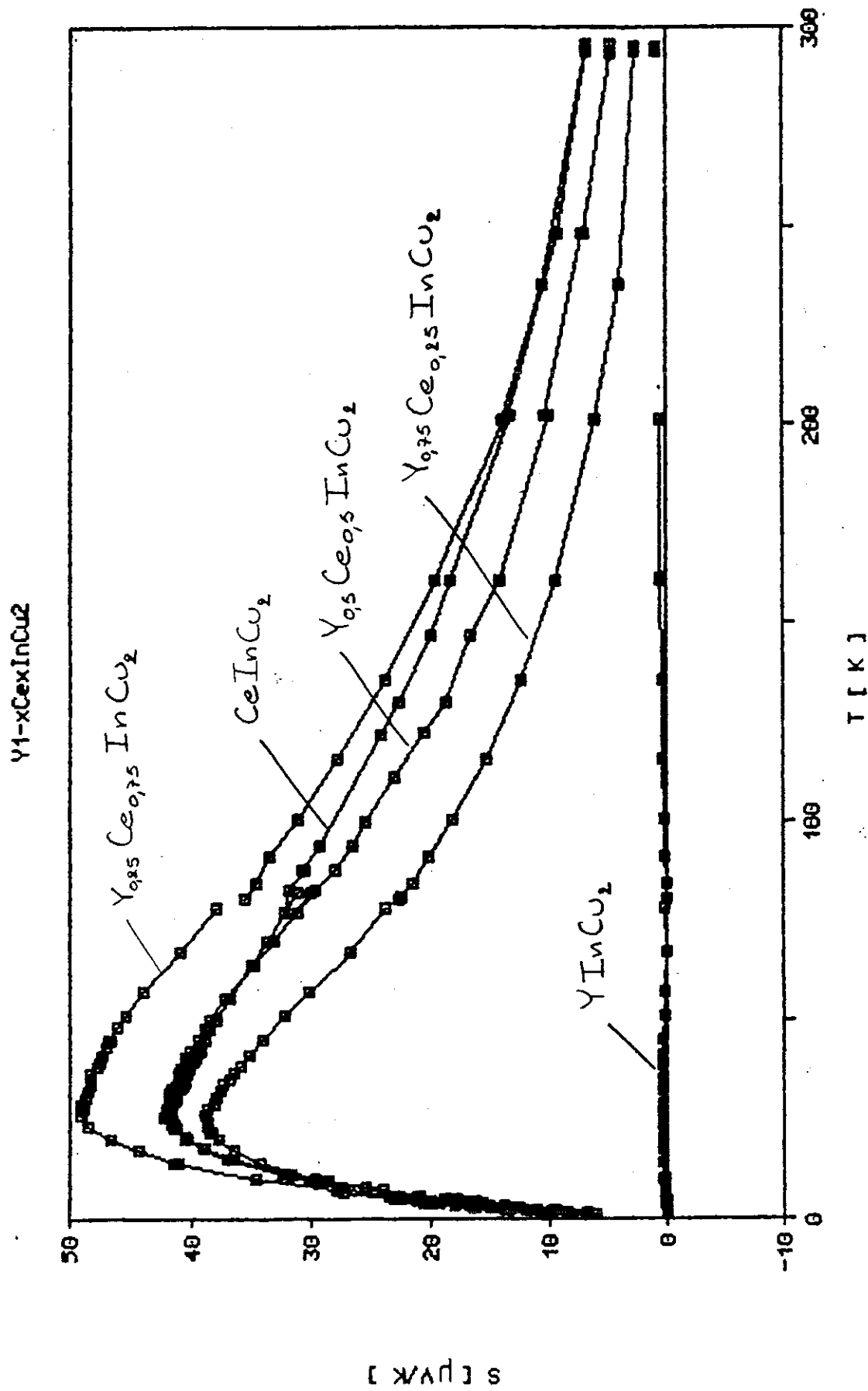


Figure III-27 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ (Mesures Jaccard et al).

On note que l'amplitude de l'anomalie de S varie peu lorsque la concentration en cérium varie de 1 à 0.25. Il s'agit d'un effet de saturation en fonction de la concentration, qui est également observé par exemple pour les alliages AuFe utilisés dans les thermocouples.

Cette situation expérimentale est par ailleurs observée pour les alliages $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ où l'on observe que le P.T.E. varie peu jusqu'à 10% d'Yttrium alors que le comportement de la résistivité électrique est fortement modifié (disparition de la décroissance de la résistivité à basse température). Ceci suggère que le P.T.E. des composés à valence intermédiaire reflète un phénomène à un site directement lié à la résonance au niveau de Fermi de chaque site terre rare, à la différence de la résistivité, très sensible aux corrélations entre sites. Par contre sur des mesures effectuées sur des alliages $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$ on observe une forte augmentation du P.T.E. liée à la forte augmentation de la résistivité magnétique lorsqu'on passe de $x = 0$ à $x = 1$. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'hybridation dans cette série de CeInAg_2 vers CeInCu_2 .

Nous avons projeté de faire des mesures de P.T.E. sur des alliages peu concentrés en cérium pour mettre en évidence une relation de proportionnalité avec la concentration aux faibles concentrations.

Les valeurs géantes du P.T.E. sont prévues par les modèles théoriques. Par exemple dans le modèle de Lavagna et al [LAV 83]. Le P.T.E. se déduit de l'expression de la conductivité par la relation :

$$S(T) = \frac{1}{eT} \frac{\int \left(-\frac{df}{d\omega}\right) (\omega - E_F) \sigma(\omega) d\omega}{\int \left(-\frac{df}{d\omega}\right) \sigma(\omega) d\omega} \quad (\text{III-25})$$

où e est la charge négative de l'électron.

A basse température et pour $n < 1$, on peut écrire

$$S(T) = S(0) \frac{1 + \left(\frac{T}{T_2}\right)^2}{1 + \left(\frac{T}{T_1}\right)^2} \quad (\text{III-26})$$

avec
$$S(0) = \frac{2\pi^2 K}{3 |e|} \frac{T/T_K}{[\frac{3\pi}{4} (1-n)]^{2/3}}$$

$$T_1 = 0.367 T_K (1-n)^{1/3} \text{ et } T_2 = 0.269 T_K.$$

n étant proche de 1 dans ce modèle, le P.T.E. prend des valeurs géantes aux basses températures et présente un minimum à une température légèrement supérieure au maximum de la résistivité (T_1).

$$T_1 = 0.367 T_K (n-1)^{1/3} \quad (\text{III-27})$$

A partir de ce modèle on pourrait déduire du signe du pouvoir thermoélectrique que les porteurs sont des trous (dans la limite du modèle simplifié de Lavagna).

L'application d'un tel modèle dans le cas présent est sujet à caution (bandes d de Ce et de Cu).

A faible concentration d'Yttrium on peut supposer que la structure de bande n'est pas trop modifiée et l'on obtient une augmentation de T_{ext} , en accord avec le fait que T_K doit augmenter sous l'effet de la pression chimique.

III - 7. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LES SYSTEMES DERIVES DE CeInCu_2 PAR SUBSTITUTION SUR LES SITES DE CUIVRE

Ces substitutions ont été faites pour étudier la variation de la densité d'états au niveau de Fermi de la bande de conduction (les éléments choisis ont un électron en plus ou moins par rapport au cuivre) et l'influence de la variation effective.

Nous avons étudié les paramètres de maille par rayons X pour les alliages $\text{CeInCu}_{2-x}\text{M}_x$ avec $\text{M} = \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Pd}$ et $x = 5\%$ et 10% (tableau III-9). D'après les valeurs de paramètre de la maille on peut avoir une idée de la pression chimique induite par l'effet de substitution. Celle-ci est négative pour les alliages substitués.

a - Mesures électriques

Sur la figure III-28 nous avons reporté la variation en fonction du logarithme de la température de la résistivité magnétique pour CeInCu_2 et $\text{CeInCu}_{1.95}\text{M}_{0.05}$ obtenue en retranchant la résistivité de LaInCu_2 . (Nous supposons que le terme de phonons varie beaucoup moins vite que la contribution magnétique lors de la substitution).

Les caractéristiques de la résistivité magnétique T_{max} , en (T_{max}) , $\rho_m(0)$ et ΔI sont reportées dans le tableau III-10

La température correspondant au maximum de la résistivité est du même ordre de grandeur ou plus grande pour $\text{CeInCu}_{1.15}\text{Ni}_{0.05}$ et $\text{CeInCu}_{1.95}\text{Pd}_{0.05}$ que celle de CeInCu_2 , et nettement plus petite pour les autres. Cela signifie que l'argent et le zinc défavorisent l'apparition d'un état cohérent à basse température, alors qu'elle se maintient avec le nickel ou palladium avec une augmentation probable de T_K . Il faut remarquer qu'une augmentation plus forte de la substitution: (par ex. $\text{CeInCu}_{1.9}\text{Pd}_{0.1}$) est cependant fatale pour la cohérence (diffusion par les défauts). (figure III-29).

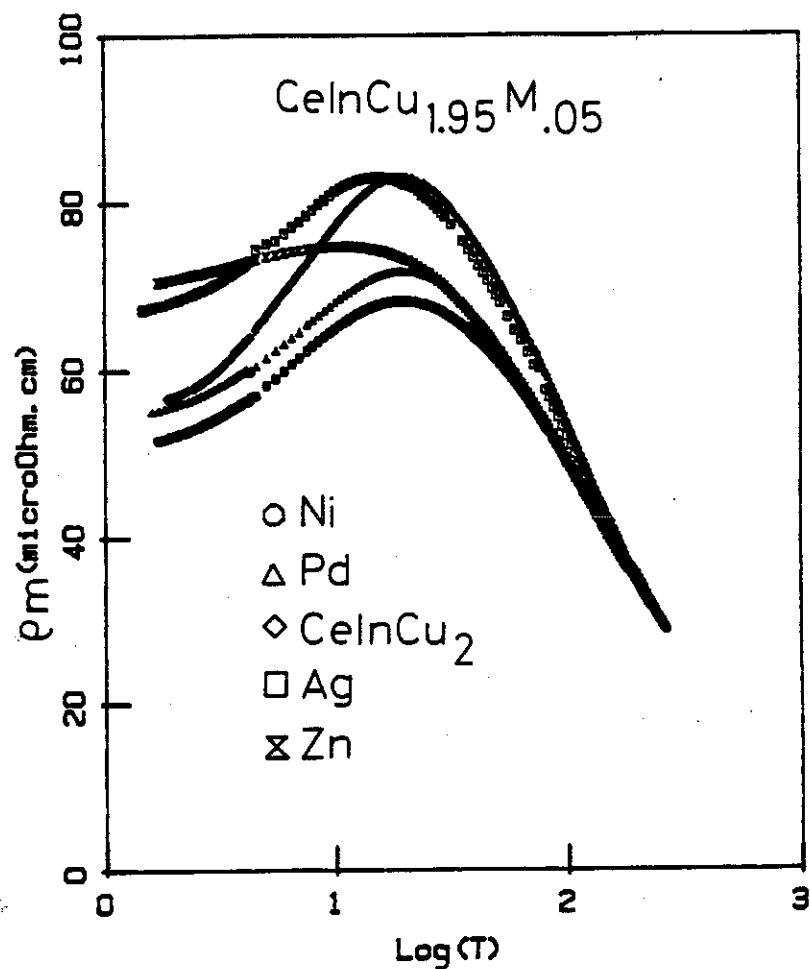


Figure III-28 : Variation de la résistivité magnétique

$$\rho_m = (\rho_{\text{CeInCu}_{1.95}\text{M}_{.05}} - \rho_{\text{LaInCu}_2})$$

en fonction de $\log T$ pour le composé pur CeInCu_2 et les composés substitués.

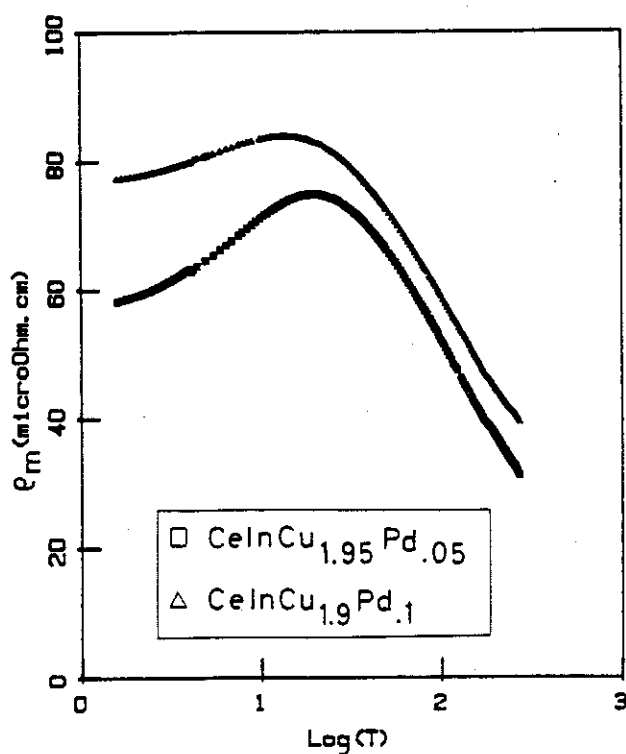


Figure III-29 : Evolution de la résistivité magnétique en fonction de $\log T$ pour $\text{CeInCu}_{2-x}\text{M}_x$, $M = \text{Pd}$ et $x = .05$ et $.1$.

Tableau III-10 : Paramètres de résistivité des solutions solides ($A_1 = \Delta\rho_m/\Delta\ln T$)

Système	$T_{\max}$ K	$\rho_m (T_{\max})$ $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_m (0)$ $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	A_1 $\mu \Omega \cdot \text{cm}$
CeInCu ₂	20	97.58	64	60.00
CeInCu _{1.95} Ag _{.05}	15.5	84.93	67	56.9
CeInCu _{1.95} Zn _{.05}	11	48	43.76	48.63
CeInCu _{1.95} Ni _{.05}	22	68.11	51.6	47.98
CeInCu _{1.95} Pd _{.05}	20.5	74.86	58.24	49.3
CeInCu _{1.9} Pd _{.1}	13	83.92	77.2	48.6

Sur la figure III-30 nous avons tracé la pente logarithmique de la résistivité magnétique (qui doit être proportionnelle à $J^3 n(E_F)$ dans la théorie de Cornut Coqblin) en fonction du remplissage électronique pour le composé pur et les alliages substitués à 5%. Cette courbe présente un maximum pour CeInCu₂ et le composé substitué par l'argent. Le composé pur CeInCu₂ coïncide donc avec le maximum de densité d'états. Cependant notons que le désordre contribue à élargir la bande, et donc à diminuer la densité d'états [FRI 58].

Pour le composé avec le zinc, l'effet de remplissage s'ajoute à l'effet de volume de la maille sur l'hybridation. L'électron "s" délocalisé du zinc ($\Delta z = +1$) a un pouvoir diffuseur très important et défavorise fortement la cohérence.

Pour le composé avec l'argent (isoélectronique), la pression chimique est négative, le T_K est réduit ce qui favorise l'ordre magnétique, mais la cohérence est peu réduite ($\Delta z = 0$).

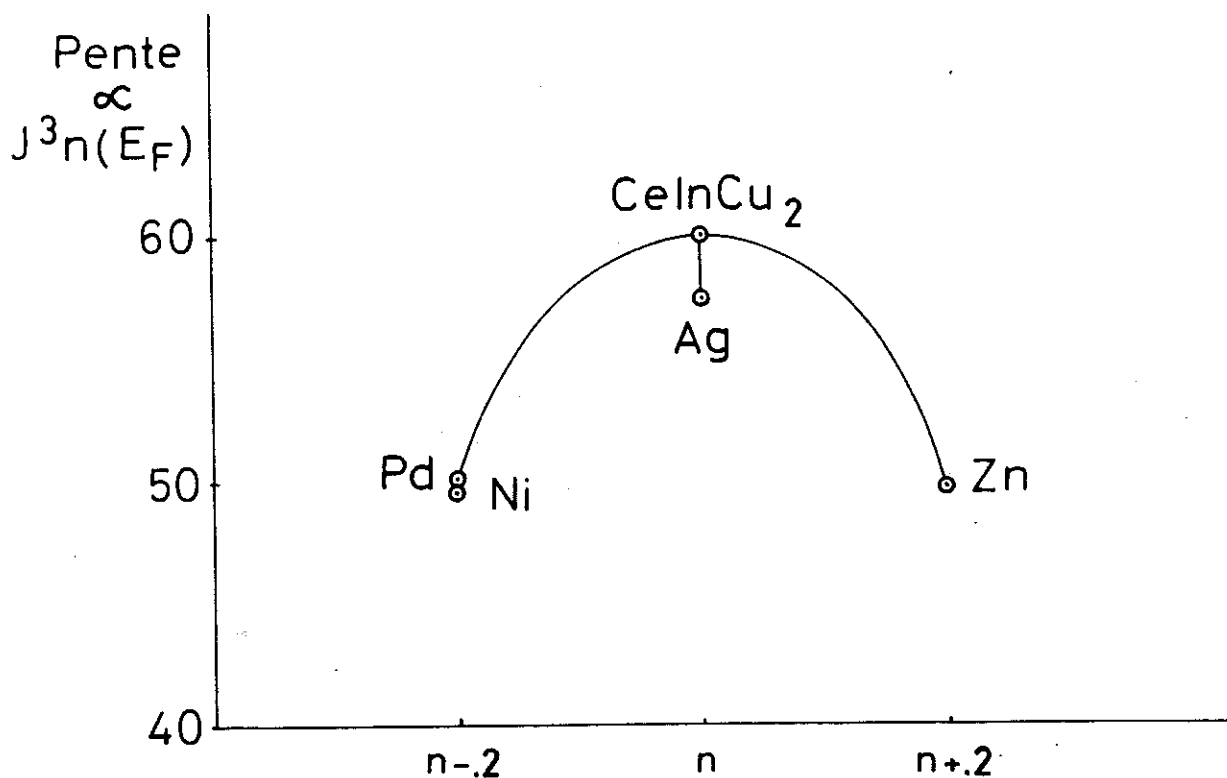


Figure III-30 : Evolution de la pente $\Delta\rho_m/\Delta\ln T$ ($\propto J^3 n(E_F)$) en fonction du remplissage électronique pour le composé pur CeInCu_2 et les composés substitués.

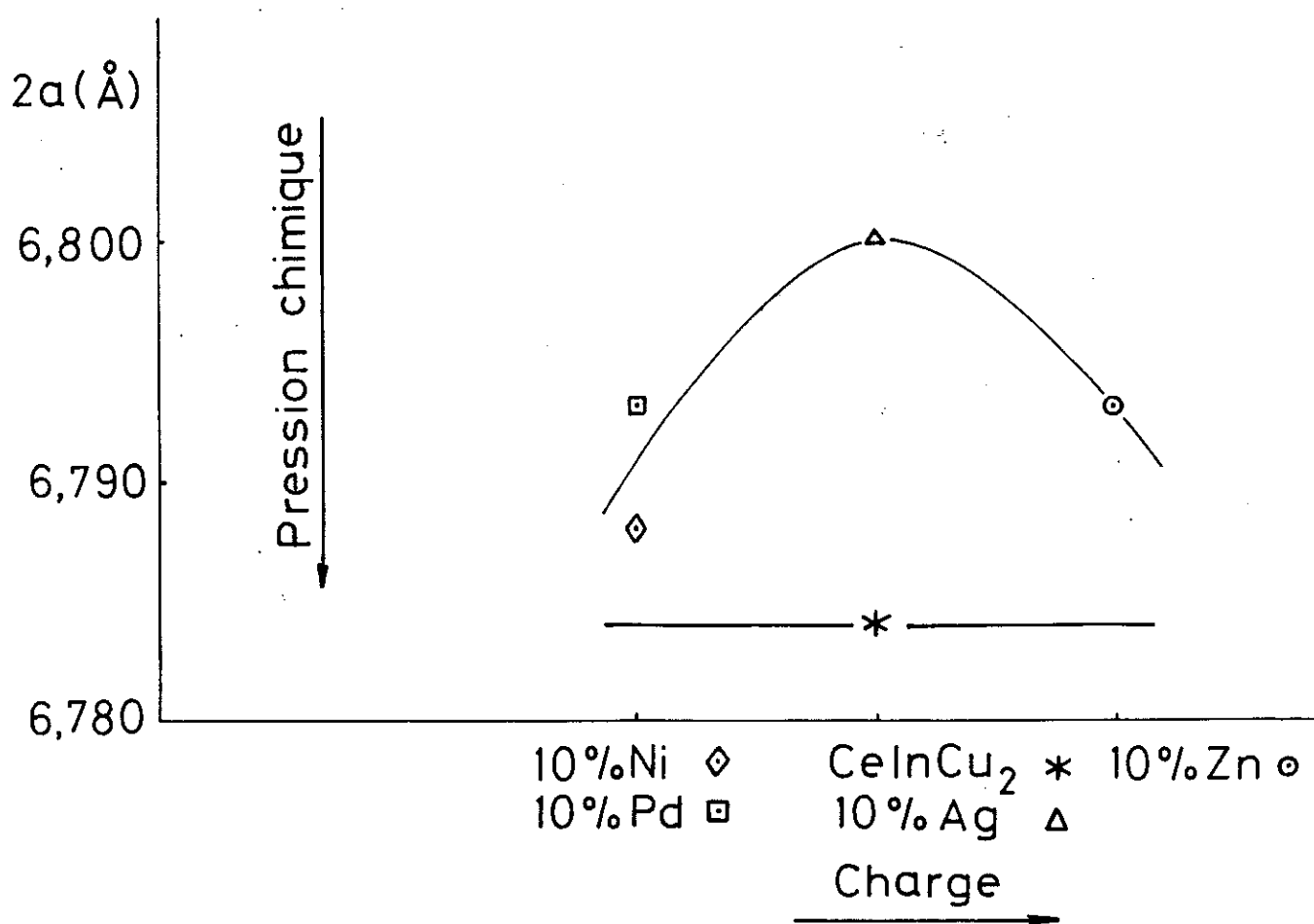


Figure III-31 : Modification du paramètre de la maille cristallographique sous l'effet de la substitution du cuivre dans le système CeInCu_2 .

Par contre pour les composés avec le nickel et le palladium l'effet de volume est plus grand. Cependant la densité d'états doit diminuer et peut l'emporter pour donner un $J^3 n(E_F)$ plus petit. Pour ces deux alliages le T_K et le T_{max} augmentent proportionnellement. En règle générale le cérium présente des effets de valence intermédiaire lorsqu'il est allié à Pd ou Ni (par exemple CeNi, CePd₃). Dans ces derniers composés la perturbation du potentiel provenant du nickel et du palladium a un caractère plus localisé (ressentie via l'hybridation s-d), ce qui conduit à une diffusion moins importante, et réduit moins la cohérence du réseau de Ce.

b - Mesures magnétiques

Nous présentons les courbes d'aimantation $M(H)$ et de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les différents alliages (figure III-32, III-33).

En première approximation les courbes de susceptibilités se déduisent les unes des autres par translation. Nous avons estimé le θ_p basse température à partir des tangentes à la courbe $\chi^{-1}(T)$ pour 10K.

$CeInCu_{2-x}M_x$	Zn (5%)	Ag (5%)	$CeInCu_2$	Ni (5%)	Pd (5%)
$\theta_p^{BT}(K)$	-4	-5.2	-5.4	-7	-9.9
$\theta_p^{HT}(K)$	-29.5	-28.5	-30	-37	-36

Les θ_p^{BT} en valeur absolue décroissent dans la série $CeInCu_{2-x}M_x$ dans l'ordre $M = Pd, Ni, Ag, Zn$; $CeInCu_2$ s'intercale entre le nickel et l'argent. Nous estimons que le T_K est proportionnel à θ_p^{BT} .

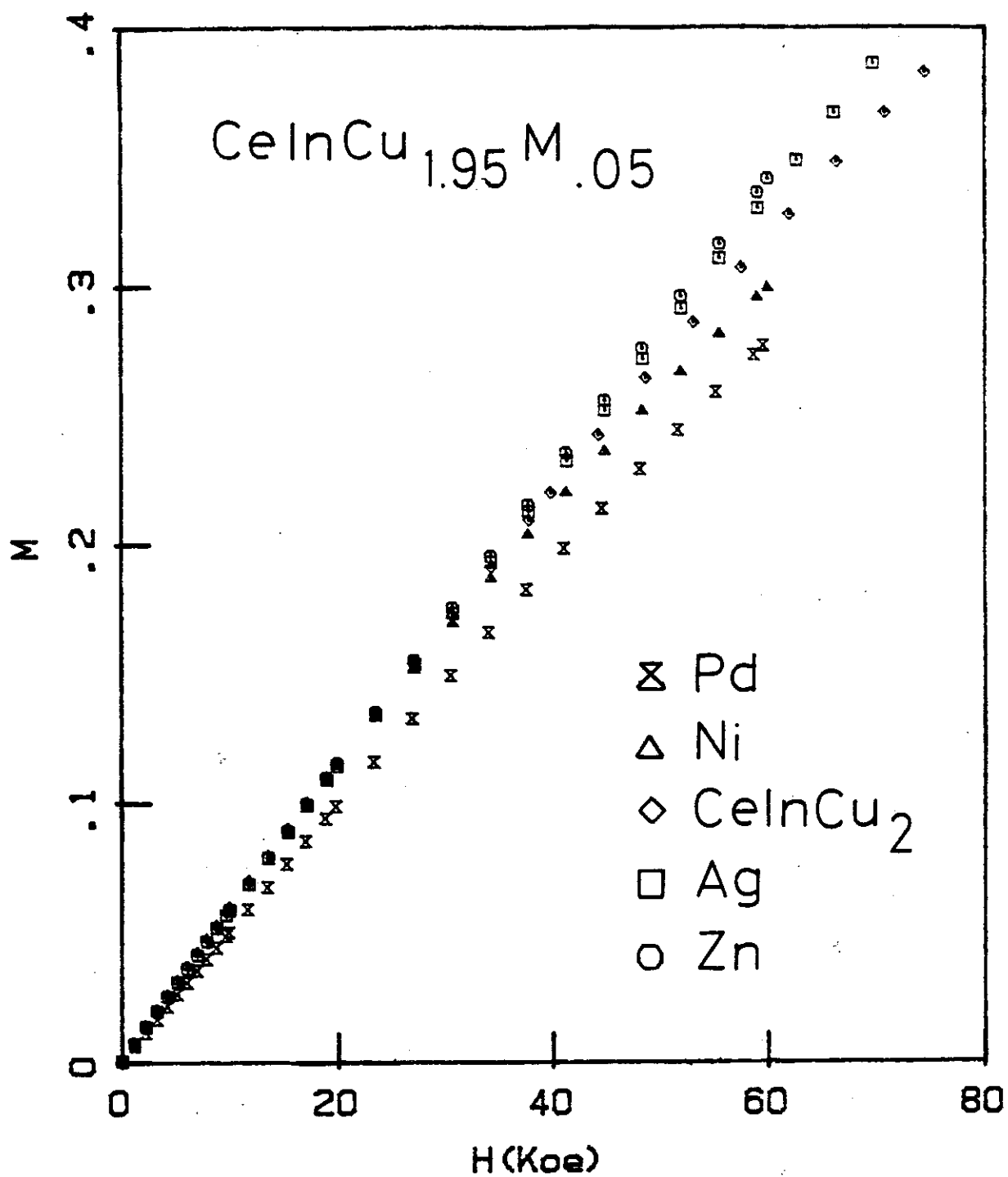


Figure III-32 : Variation de l'aimantation en fonction du champ dans le composé pur et les composés substitués.

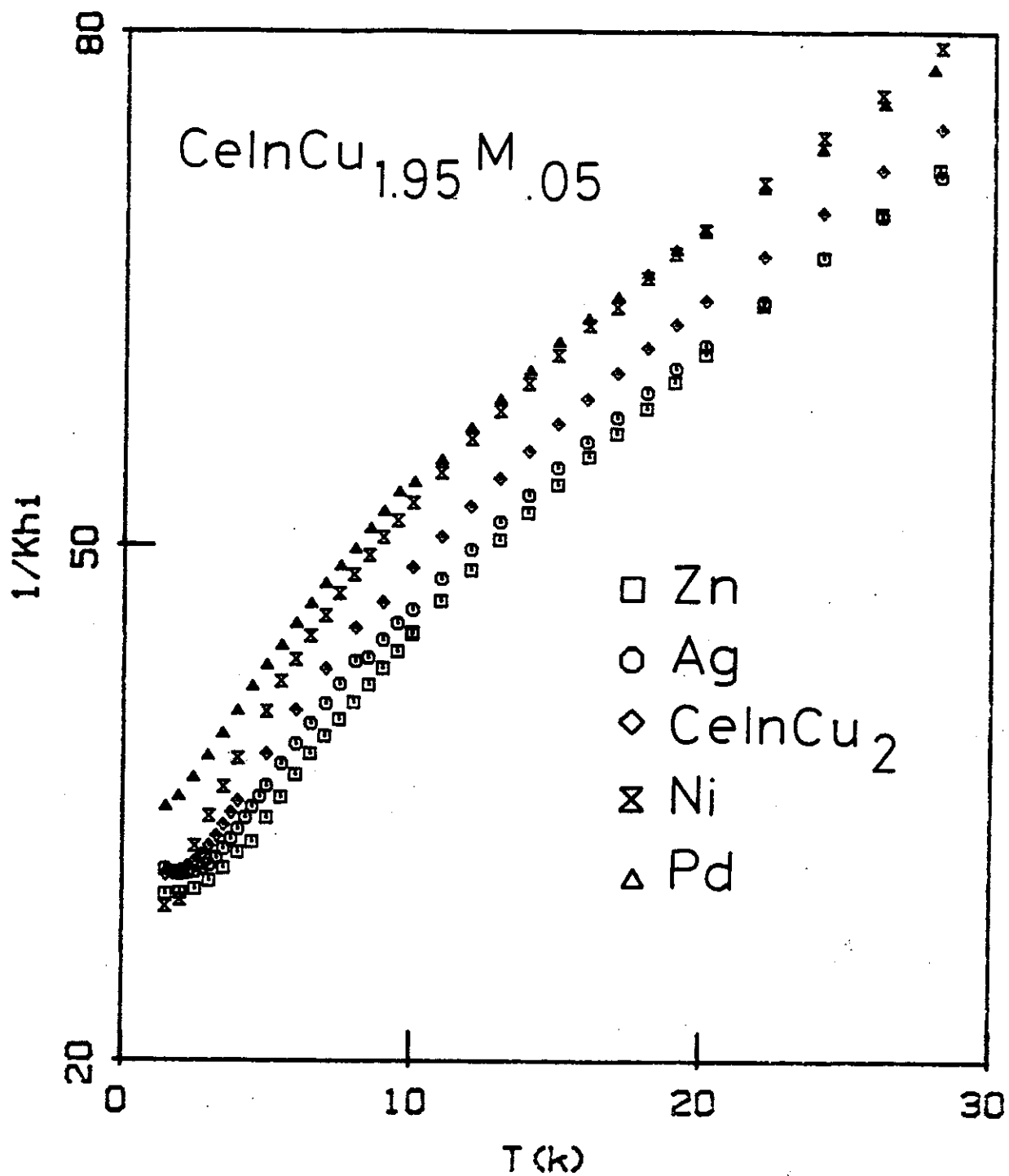
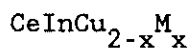


Figure III-33 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique dans le composé pur et les composés substitués.

L'ordre relatif des T_K déduit des θ_p est en accord avec ce que nous avons discuté précédemment à partir des mesures électriques, à savoir une augmentation de T_K avec Ni et Pd, correspondant à un déplacement vers l'état de valence intermédiaire. Par contre l'addition de Zn retourne vers l'état magnétique.

En conclusion l'étude d'alliages où les sites de cuivre sont substitués par des atomes de remplissage électronique différent nous a permis d'étudier l'effet de la charge et l'effet de volume sur l'hybridation.

Tableau III-9 : Paramètres cristallins dans le système $\text{CeInCu}_{2-x}\text{M}_x$ à $T = 300\text{K}$



Mx	2a (Å)
Ag.05	6.795
Ag.1	6.800
Zn.05	6.786
Zn.1	6.793
Ni.05	6.787
Ni.1	6.788
Pd.05	6.793
Pd.1	6.793

$$2a (\text{CeInCu}_2) = 6.784 \text{ Å}$$

CHAPITRE IV

EFFETS DE SUBSTITUTIONS DANS QUELQUES FERMIONS LOURDS.

RAPPELS : COMPOSE CeCu_6

CeCu_6 cristallise dans une structure orthorhombique [CRO 60] (figure IV-1)

La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss à haute température avec un moment effectif proche de celui de l'ion libre Ce^{3+} et une température de Curie paramagnétique négative [COL 74]. Des mesures magnétiques sur échantillons monocristallins [ONU 85, ZEM 85] montrent une très forte anisotropie (figure IV-2). La susceptibilité a pu être ajustée dans un modèle de champ cristallin comportant un doublet fondamental et deux doublets excités.

La résistivité électrique présente les caractéristiques d'un composé Kondo. La résistivité magnétique obtenue en retranchant celle de LaCu_6 présente une variation logarithmique à haute température.

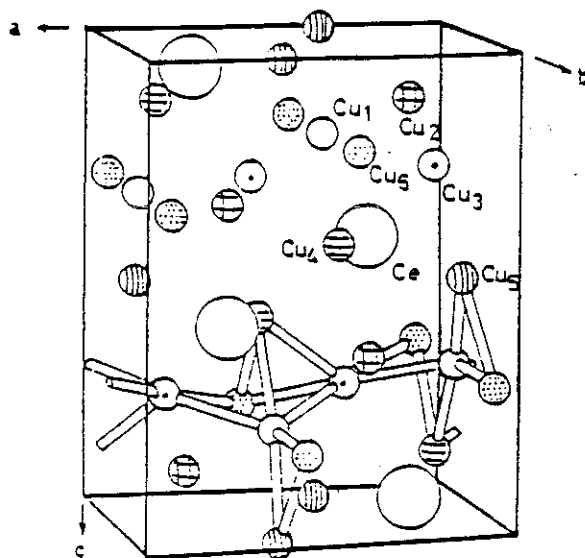


Figure IV-1 : Structure cristallographique de CeCu_6

La résistivité présente un maximum au voisinage de 10K suivi d'une forte décroissance à plus basse température. Les propriétés de transport sont très sensibles aux défauts. 10% d'aluminium suffisent à supprimer le maximum de résistivité. Ceci montre que le maximum observé est principalement relié à un changement de régime Kondo haute température $\rightarrow$ liquide de Fermi plutôt qu'à un effet de champ cristallin. [ZEM 85].

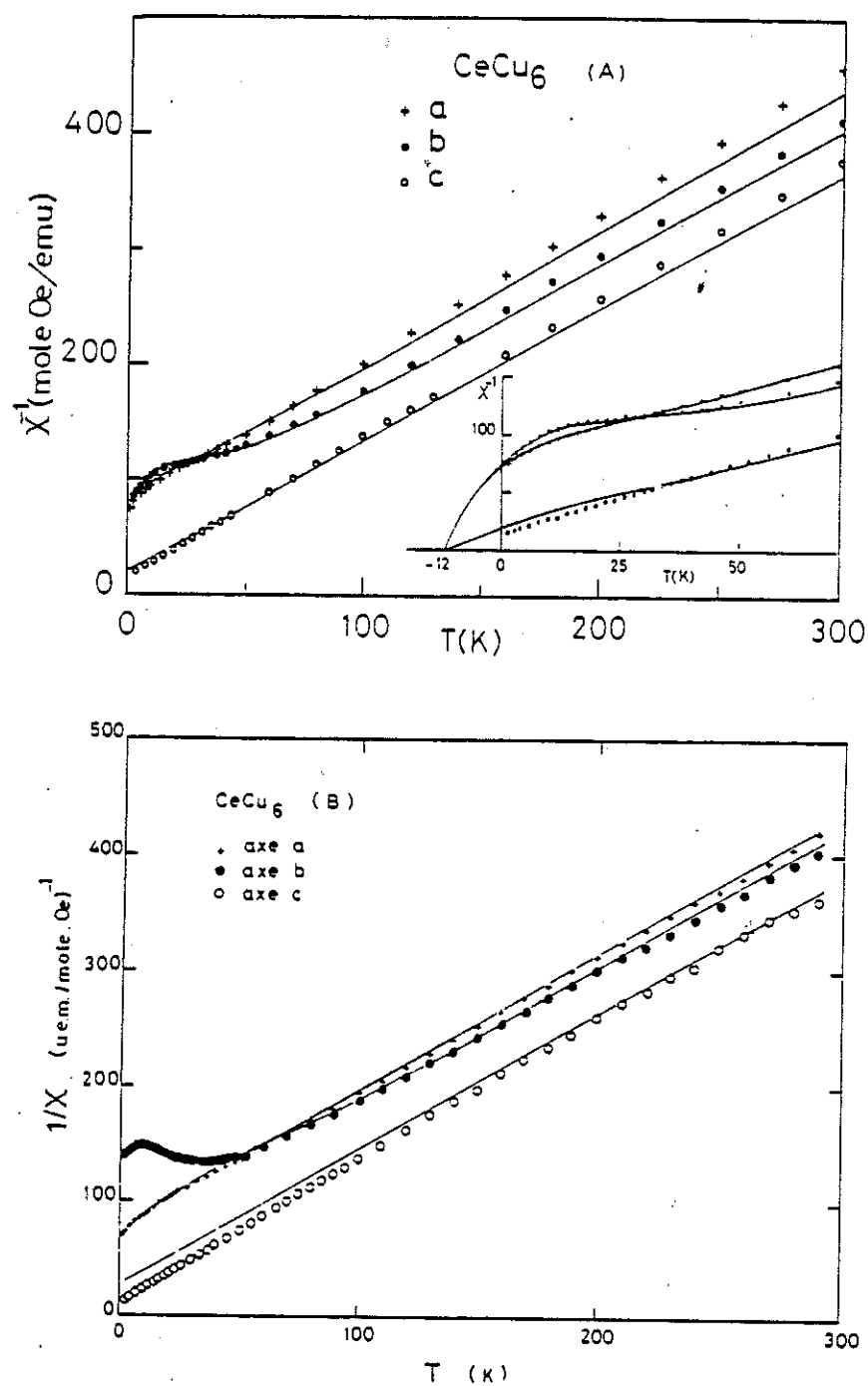


Figure IV-2 : Susceptibilité magnétique mesurée (+, ., 0) et calculée (-) (dans un modèle de champ cristallin + fluctuation de spins pour deux monocristaux de CeCu_6).

Les mesures de chaleur spécifique sont caractérisées par la présence d'un terme électronique γ de l'ordre 1450 mJ/mole K^2 , ce qui le classe parmi les Fermions les plus lourds.

Afin de comprendre les phénomènes qui accompagnent l'établissement de la cohérence et spécialement l'influence de la nature des impuretés, nous avons étudié systématiquement l'effet de substitutions du cuivre par des atomes aussi différents que possible les uns des autres (différences de valence, d'ionicté, de masse etc...). Nous avons constaté que le paramètre masse est pertinent car il donne lieu à une modification continue de la résistivité.

L'importance des effets des impuretés non magnétiques dans les Fermions Lourds a été mis en évidence sur CeCu_6 à l'aide de deux types de substitution : le site de cérium substitué par du Lanthane [SUM 86] ou le site de cuivre substitué par l'aluminium [ZEM 86]. Ces deux types de substitution se sont avérés assez différents. Quelques pour-cent d'aluminium suffisent à détruire les effets de cohérence et à ramener le système au cas d'une assemblée de sites Kondo isolés. Il n'en est pas de même lorsque le site substitué est celui de cérium bien que dans ce cas le réseau de cérium soit perturbé.

Nous avons pour notre part poursuivi l'étude des substitutions du site de cuivre dans CeCu_6 en utilisant des impuretés de valences et de masses différentes. Nous avons représenté (figure IV-3) la variation thermique de la résistivité totale pour $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ag}_x$ ainsi que la contribution magnétique à la résistivité

$$\rho(\text{CeCu}_{6-x}\text{M}_x) - \rho(\text{LaCu}_{6-x}\text{M}_x)$$

où $M = \text{Al, Au, Ga}$. (figure IV-4, IV-5, IV-6)

On observe que la diminution de la température T_{max} , pour laquelle la résistivité est maximum, dépend de la nature des impuretés. Comme cela avait été observé avec le Lanthane et l'aluminium. La variation $T_{\text{max}}(x)$ est linéaire (figure IV-7) tout au moins dans les faibles concentrations. Il est intéressant de remarquer que deux substitutions de même valence telle que aluminium et gallium produisent des effets sensiblement différents, ce qui semble indiquer que les modifications locales de densité d'états ne jouent pas ici de rôle essentiel. Par contre la pente $p = \frac{dT_{\text{max}}}{dx}$ varie continûment avec la masse atomique des impuretés en substitution du cuivre (figure IV-8).

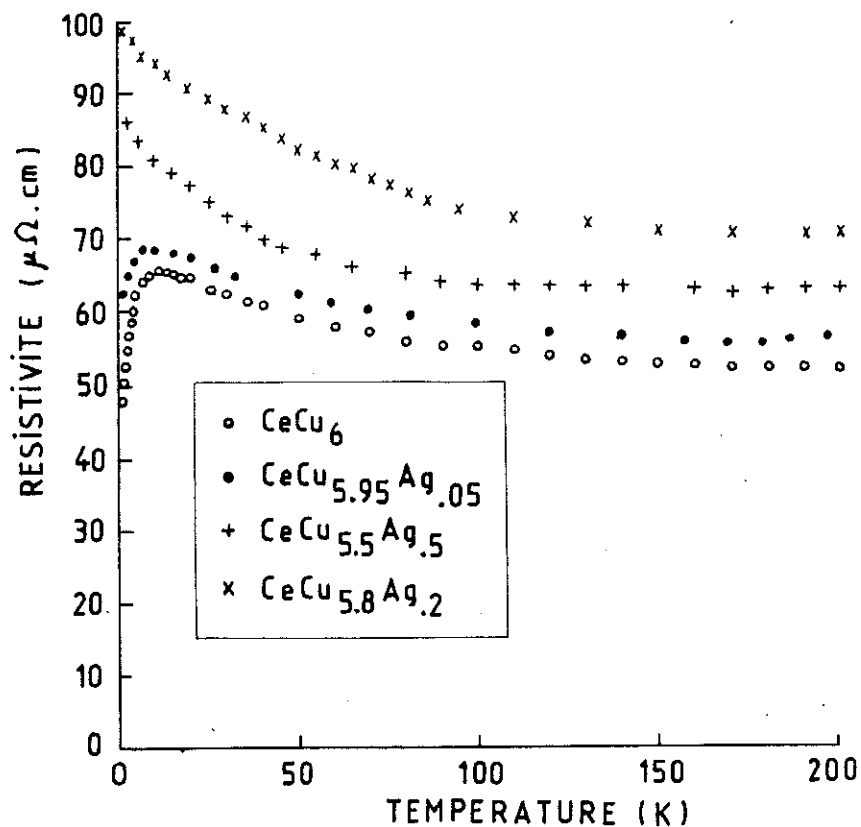


Figure IV-3 : Variation de la résistivité électrique totale en fonction de la température pour plusieurs concentrations en argent.

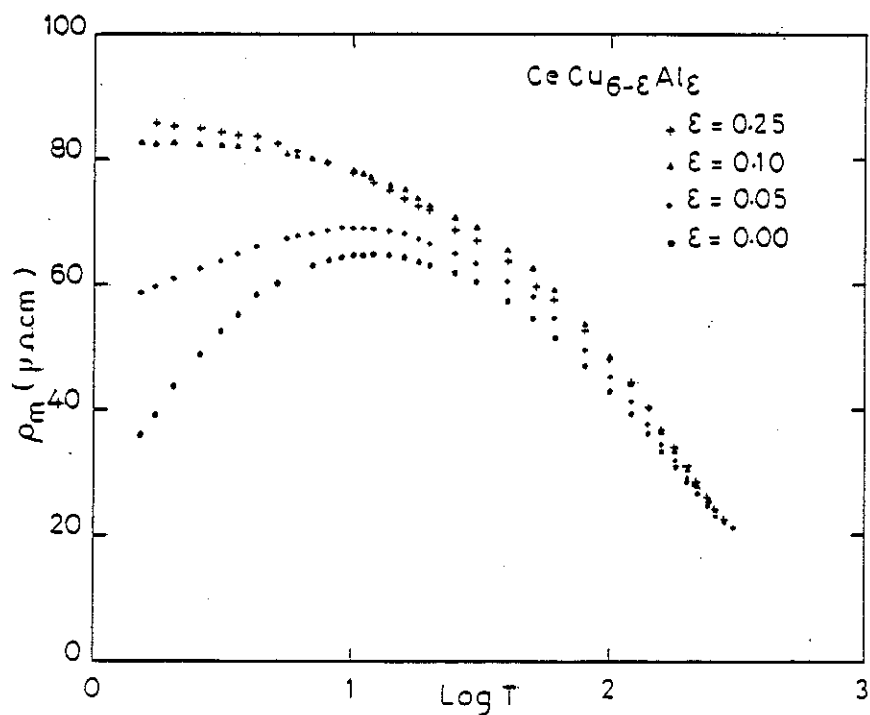


Figure IV-4 : Variation de la résistivité magnétique

$\rho_m = (\rho_{\text{CeCu}_{6-x}\text{Al}_x} - \rho_{\text{LaCu}_{6-x}\text{Al}_x})$ en fonction de $\log T$ pour plusieurs concentrations en Aluminium.

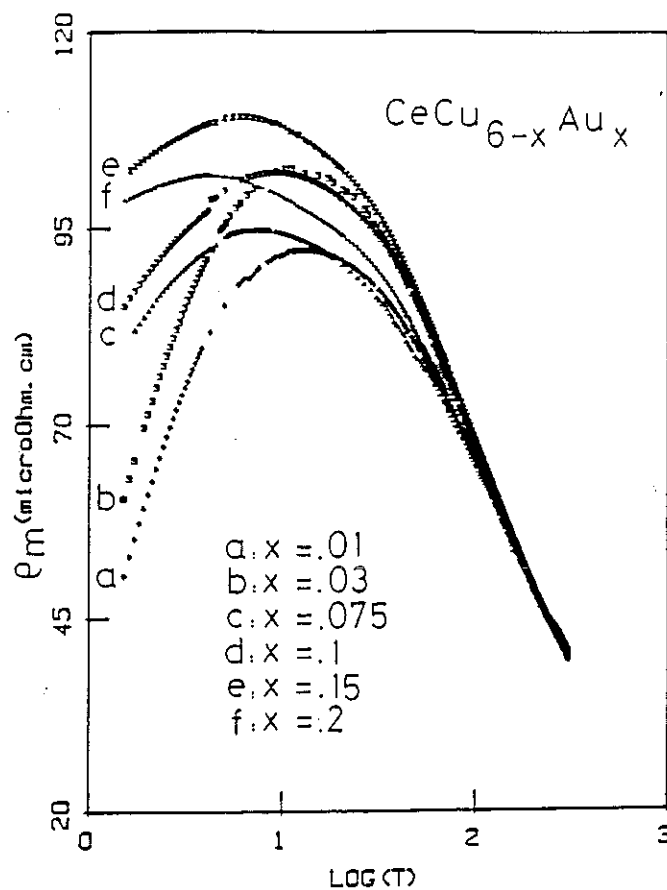


Figure IV-5 : Variation de la résistivité magnétique

$\rho_m = (\rho_{\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x} - \rho_{\text{LaCu}_{6-x}\text{Au}_x})$ en fonction de $\log T$ pour plusieurs concentrations en or.

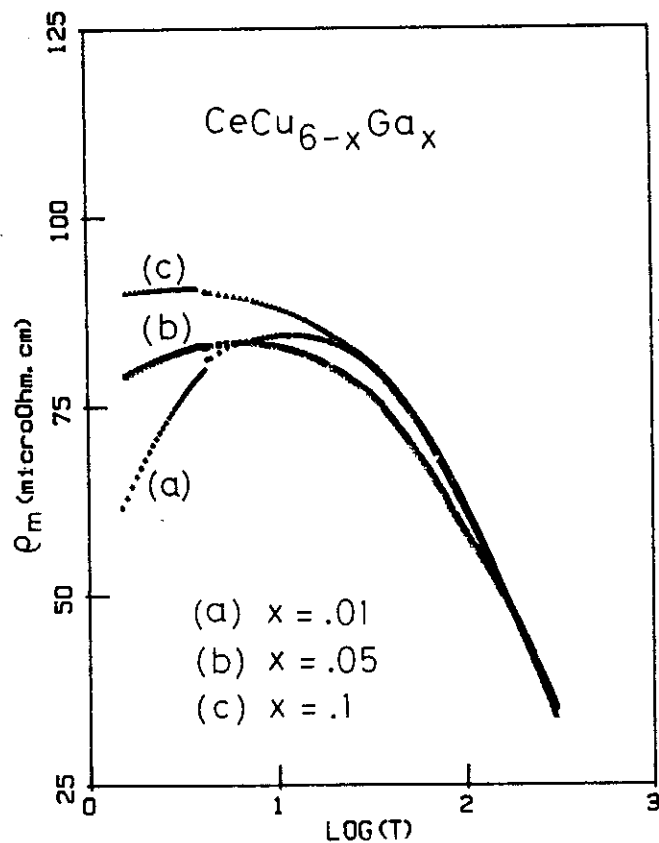


Figure IV-6 : Variation de la résistivité magnétique

$\rho_m = (\rho_{\text{CeCu}_{6-x}\text{Ga}_x} - \rho_{\text{LaCu}_{6-x}\text{Ga}_x})$ en fonction de $\log T$ pour plusieurs concentrations en gallium.

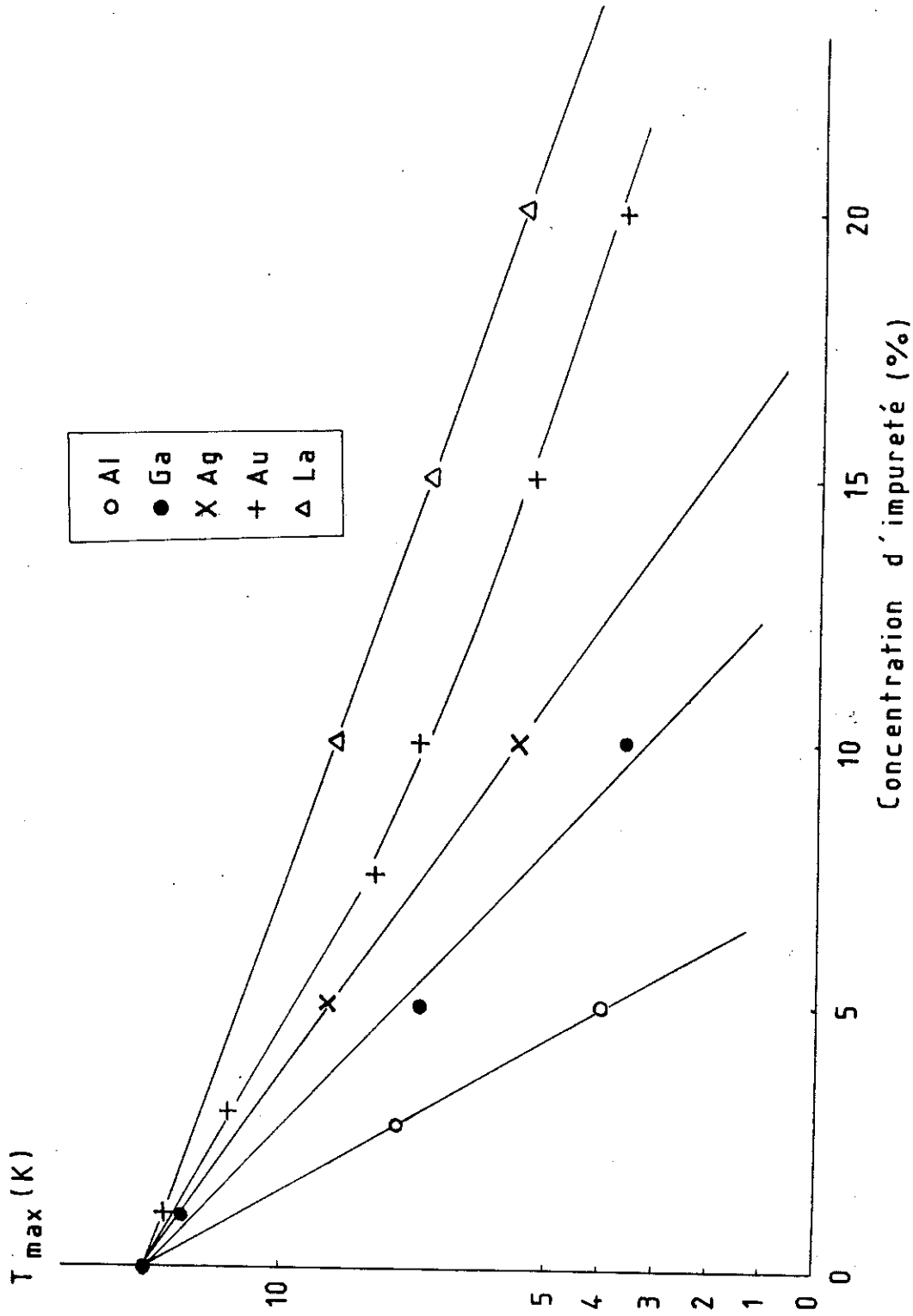


Figure IV-7 : Variation de la température $T_{\max}$ (correspondant au maximum de la résistivité) en fonction du pourcentage de l'impureté non magnétique dans $\text{CeCu}_{6-x}\text{M}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Zn}$ et Pd .

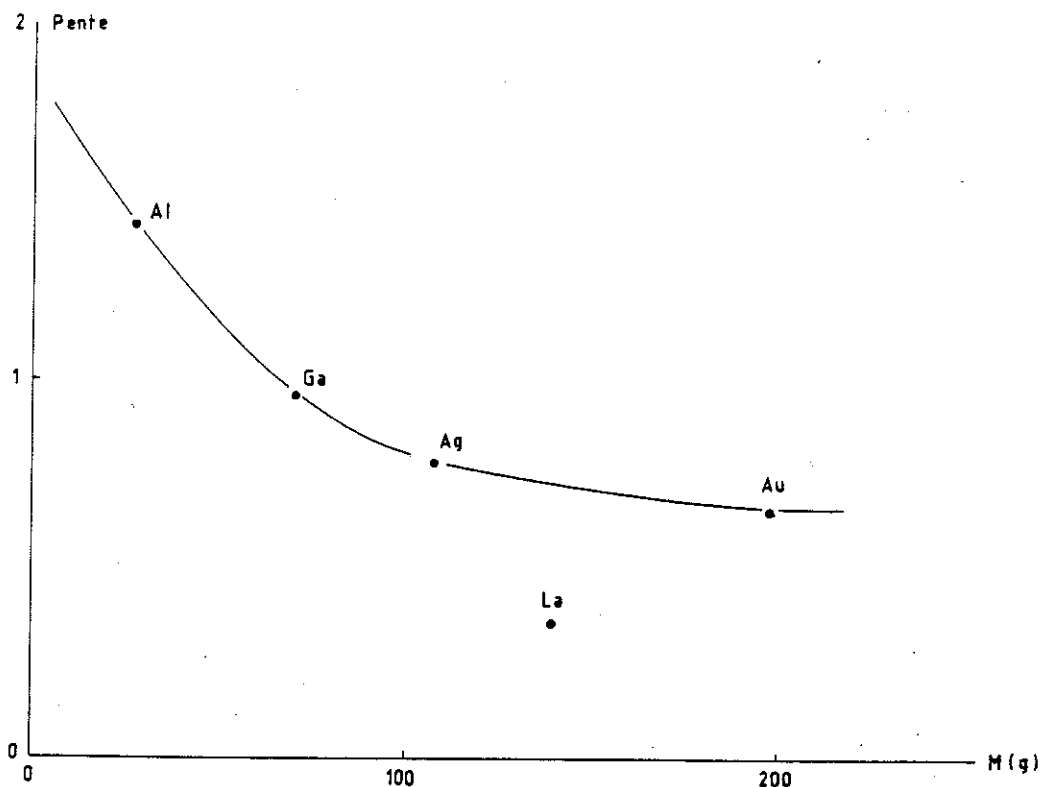


Figure IV-8 : Variation de la pente $p = \frac{dT_{\max}}{dx}$ en fonction de la masse de l'impureté.

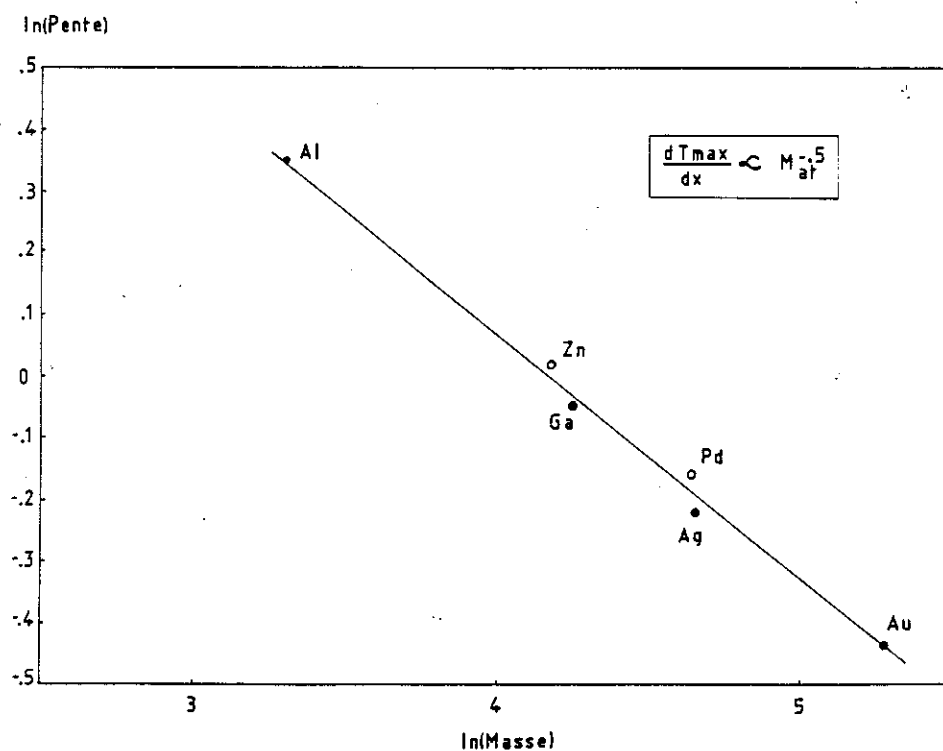


Figure IV-9 : Tracé ln-ln de la pente $p = \frac{dT_{\max}}{dx}$ en fonction de la masse de l'impureté.

Cette forme de type hyperbolique suggère un tracé en $\ln\text{-}\ln$ représenté figure IV-9. La linéarité obtenue est particulièrement intéressante. D'autres mesures analogues sur des échantillons avec d'autres impuretés sont en cours afin de vérifier ce résultat qui suggère la loi suivante :

$$\frac{dT_{\max}}{dx} = AM^{-\alpha} \quad (\text{IV-1})$$

où A est un coefficient constant avec $\alpha \approx 0.5 \pm 0.1$, $A \approx 5 \text{ (Kg}^\alpha\text{)}$.

Afin de tenter de confirmer ce résultat à l'aide de mesures existantes nous avons porté sur la même figure les variations de $\frac{dT_{\max}}{dx}$ obtenues dans un autre système CeInCu_2 où le cuivre est substitué par le palladium ou le zinc. Aux barres d'erreurs près ces deux points se situent sur la droite précédente.

Toujours dans le même ordre d'idées il est intéressant de voir que lorsqu'on substitue le site de cérium par de lanthane ou de l'yttrium dans CeCu_6 ou dans CeInCu_2 , cette loi n'est pas suivie. Ceci confirme la différence entre les substitutions au niveau du site magnétique et non magnétique, comme cela avait été indiqué pour CeCu_6 avec aluminium ou lanthane.

Les alliages obtenus à partir de substitutions du cuivre dans CeInCu_2 par du Nickel ou de l'argent n'obéissent pas, elles non plus, à cette loi. Ce désaccord est vraisemblablement lié au rôle prépondérant des interactions antiferromagnétiques dans ces deux composés. En effet les alliages substitués par l'argent s'ordonnent antiferromagnétiquement (chap. V) tandis que ceux substitués au Nickel ont une température $T_{\max}$ qui croît avec le taux de substitution (x). Parmi les différents mécanismes de diffusion des électrons ceux liés à l'existence d'un ordre antiferromagnétique stable ou seulement local semblent être dominants dans ces deux composés.

En ce qui concerne les autres systèmes, ceux qui obéissent à une loi en $M^{-0.5}$ (figure IV-9), nous suggérons que le mécanisme prépondérant pourrait être lié soit au couplage spin-orbite des électrons de conduction avec les atomes d'impuretés, soit à l'interaction électron-phonon. Cette dernière donnerait lieu à un effet plus ou moins comparable à l'effet isotopique des supraconducteurs. De tels effets n'ont encore jamais été mis en évidence expérimentalement sur les Fermions Lourds.

Si cette loi résultait du premier de ces mécanismes, alors elle indiquerait que $\frac{dT_{\max}}{dx}$ serait une fonction décroissante du couplage spin-orbite. Par contre si elle résultait du second mécanisme, alors la décroissance de la température $T_{\max}$ serait proportionnelle à la fréquence moyenne des modes de vibration de phonons associées aux substitutions du cuivre ($\omega \propto \sqrt{M}$).

Il faut noter que les effets de diminution de $T_{\max}$ qui sont observés, résultent de la substitution de seulement une petite fraction des atomes de cuivre, contrairement à ce qui se passe dans l'effet isotopique. Une étude plus détaillée, aussi bien expérimentale que théorique est nécessaire afin de mieux comprendre d'effet de masse observé. Il va de soi que l'observation d'un tel effet ne sera possible que dans la mesure où d'autres effets, plus classiques, ne seront pas prépondérants (par exemple lorsque les corrélations magnétiques deviennent importantes).

Enfin mentionnons une autre hypothèse qui peut expliquer les résultats : La perturbation apportée au réseau est d'autant plus élevée que la différence de charge ΔZ entre le cuivre et l'impureté substituée est plus grande : $\frac{dT_{\max}}{dx}$ est plus élevé pour l'aluminium et le gallium ($\Delta Z = 2$) que pour l'or et l'argent ($\Delta Z = 0$). Dans ce dernier cas, l'écrantage de la perturbation est réalisé beaucoup plus localement, du fait que les fonctions d'ondes "s" de la bande de conduction se raccordent aisément (Friedel 1958). Dans le cas des alliages binaires, de tels alliages donnent des résistivités beaucoup plus faibles que celles pour lesquelles ΔZ est $\neq 0$.

La différence de comportement entre les impuretés d'aluminium est de gallium s'explique aussi naturellement car le gallium appartient à la même période du tableau périodique que le cuivre, apportant donc une moindre perturbation (raccord des fonctions d'onde 4s-4p) que dans le cas de l'aluminium (raccord de F.O. 4s à 3s - 3p).

Dans CeCu_6 les interactions antiferromagnétiques sont relativement faibles comme on peut le voir à partir de l'évaluation de la température de Néel en l'absence d'effet Kondo :

$T_N^\circ = \lambda m_0^2 = 4K$ où λ représente la constante d'interaction antiferromagnétique et $m_0 = \frac{1}{2} g\mu_B$ le moment magnétique d'où $\lambda = 4K/\mu_B^2$ [ZEM 85, ZEM 86].

Ces valeurs suggèrent que $\text{CeCu}_{6-x}\text{M}_x$ ne peut s'ordonner antiferromagnétiquement qu'à très basse température.

Des mesures de magnétorésistance ont été effectuées à très basse température. Les figures IV-11 et IV-12 montrent pour $\text{Ce}_{5.99}\text{Ga}_{0.01}$ ainsi que $\text{Ce}_{5.95}\text{Ga}_{0.05}$ que la variation de la résistivité avec le champ magnétique est négative, ne change pas de signe jusqu'à 300 mK et semble se saturer à cette température. La magnétoresistance semble se saturer en fonction du champ pour $\text{CeCu}_{5.99}\text{Ga}_{0.01}$, comme dans CeCu_6 pur. Par contre elle semble avoir une loi standard en H^2 dans $\text{CeCu}_{5.95}\text{Ga}_{0.05}$, où toute cohérence semble avoir disparu.

Des mesures de susceptibilité effectuées sur les échantillons de $\text{CeCu}_{6-x}\text{M}_x$ montrent que dans tous les cas la susceptibilité à basse température croît en présence d'impuretés, ce qui provient d'une diminution de la température de Kondo lorsque le cuivre est substitué. Cette diminution correspond en fait à la diminution de T_{max} (puisque T_K est proportionnel à T_{max}) (figure IV-13, IV-14, IV-15).

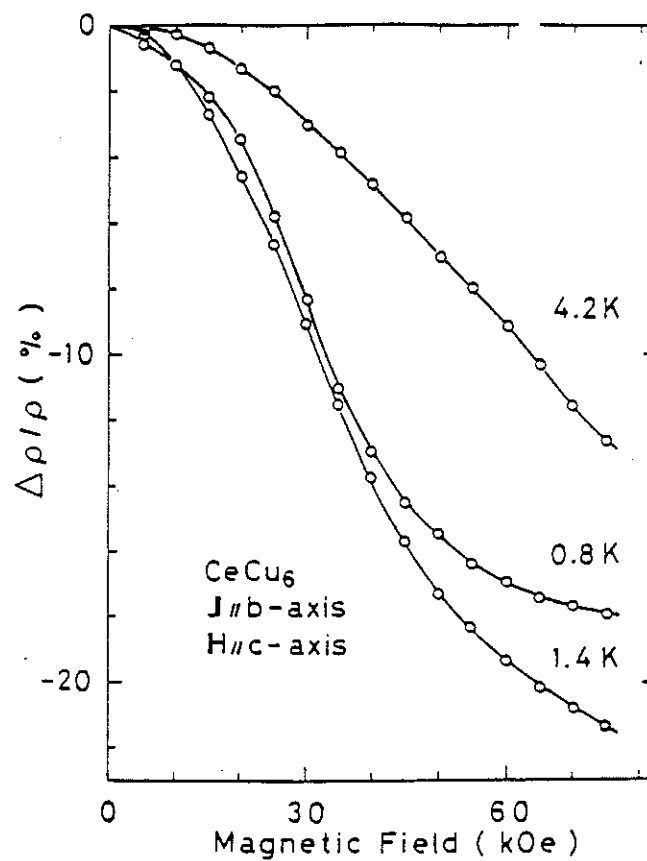


Figure IV-10 : Magnétorésistance transverse de CeCu_6 .

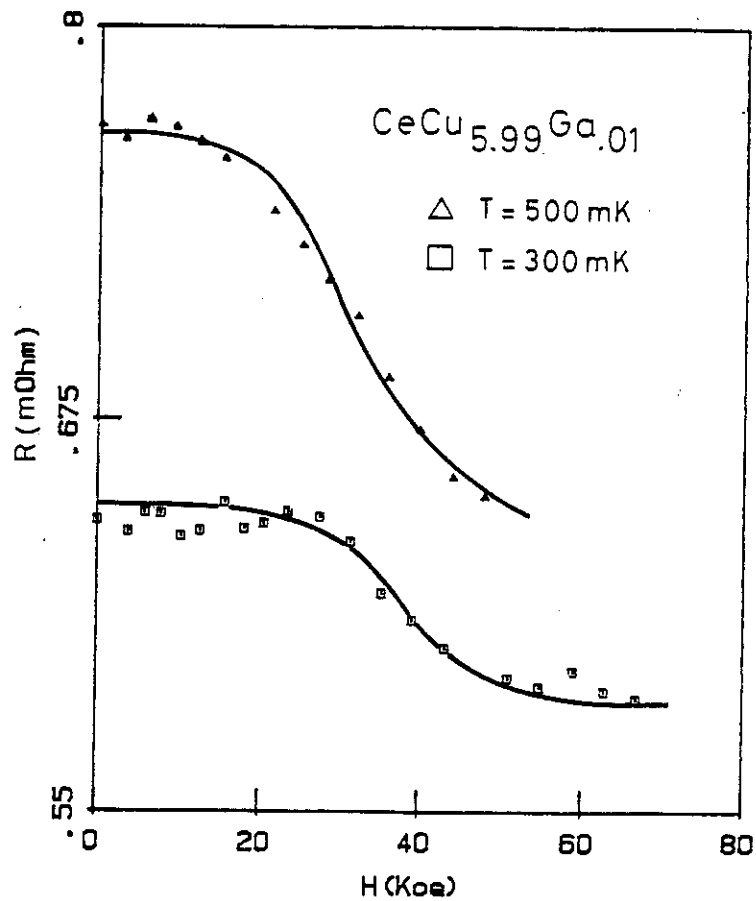


Figure IV-11 : Evolution sous champ de la résistance pour $\text{CeCu}_{5.99}\text{Ga}_{0.01}$.

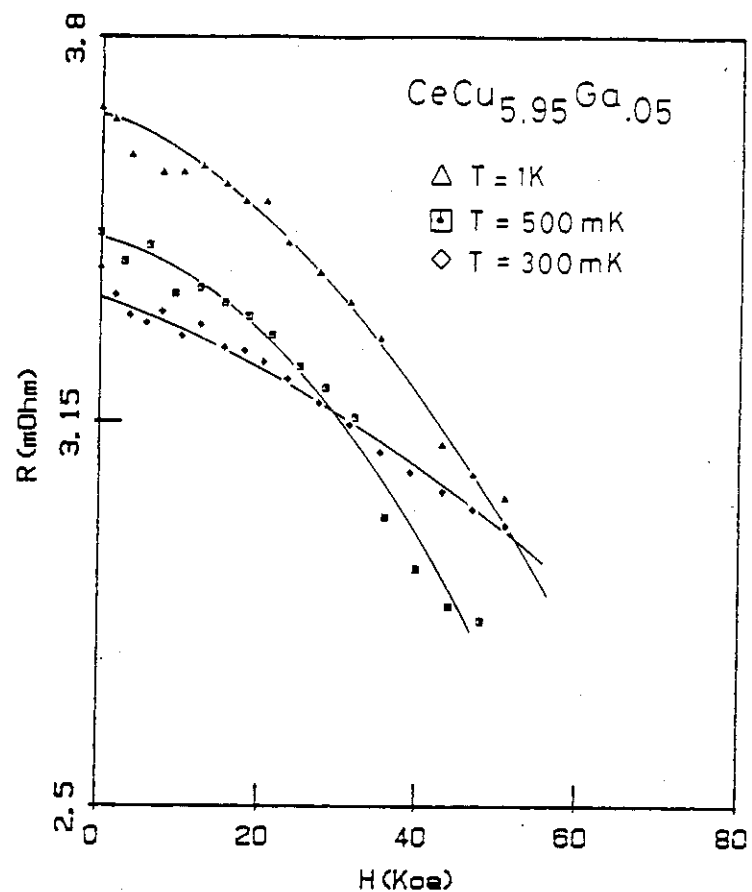


Figure IV-12 : Evolution sous champ de la résistance pour $\text{CeCu}_{5.95}\text{Ga}_{.05}$.

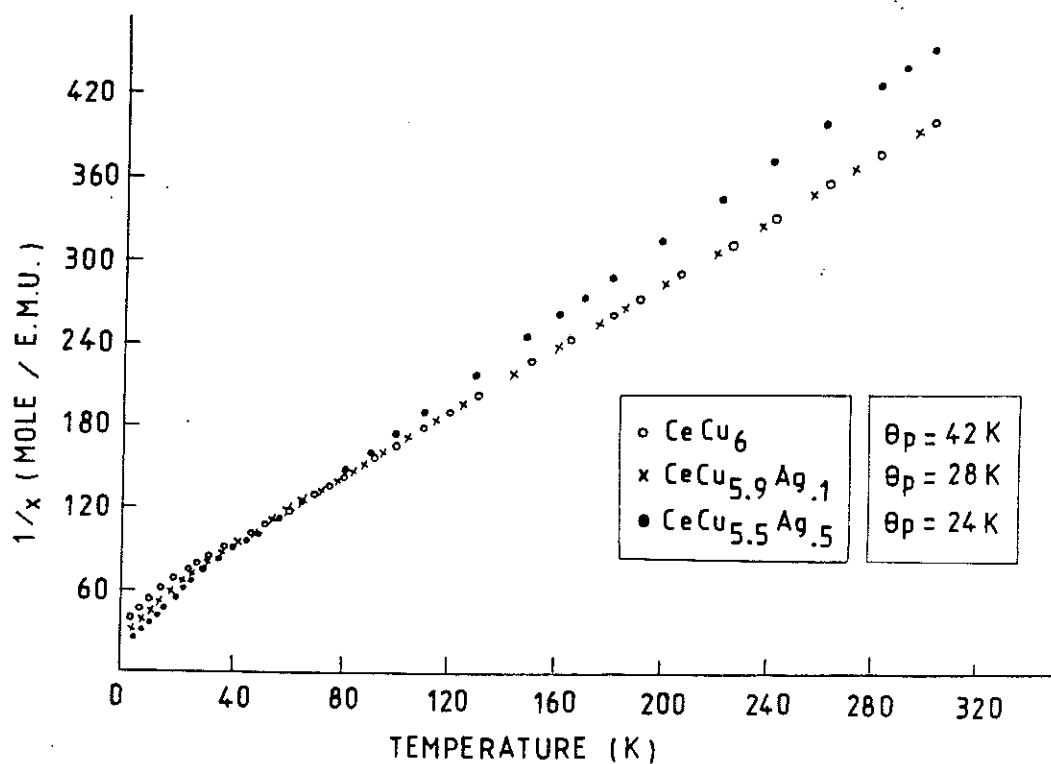


Figure IV-13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans le système $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ag}_x$.

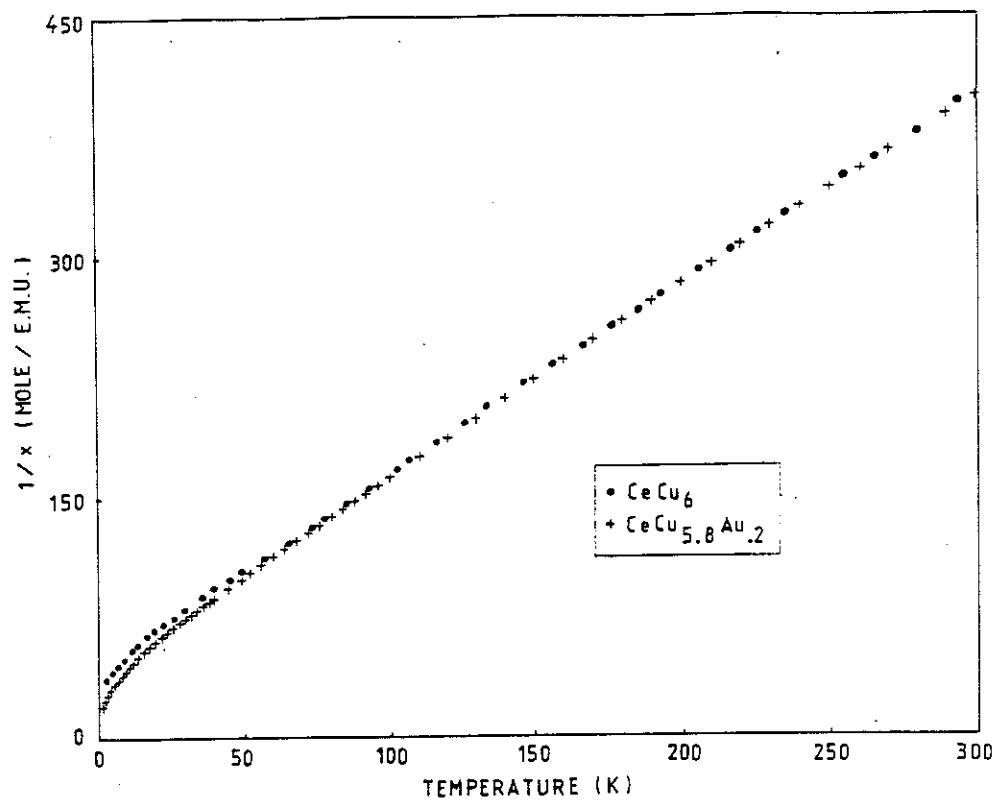


Figure IV-14 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans le système $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$.

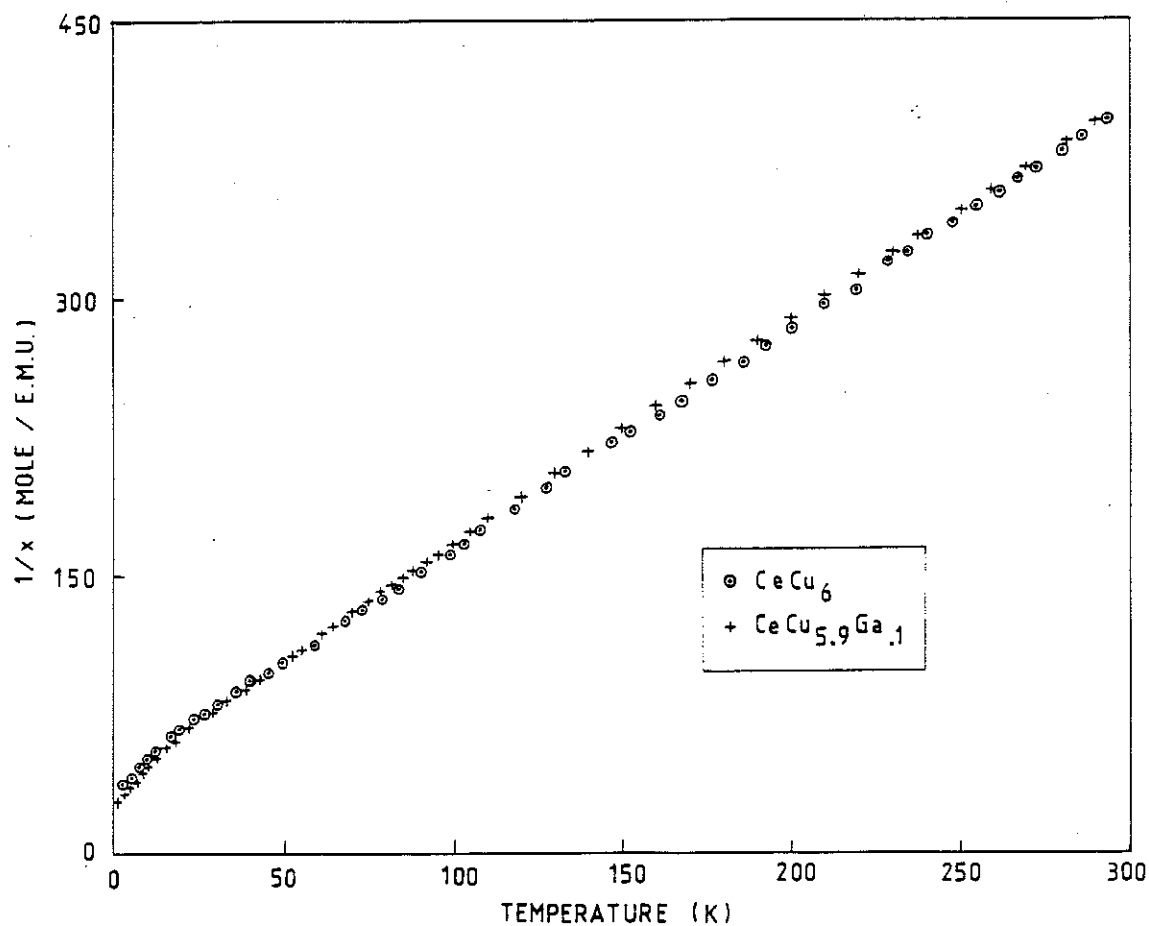


Figure IV-15 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée dans le système $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ga}_x$.

CHAPITRE V

EXPERIENCES DE TRANSPORT SOUS PRESSION :

UN OUTIL CLE POUR L'ETUDE DES SYSTEMES

KONDO OU A VALENCE INTERMEDIAIRE

V-1 - PROPRIETES DE CeInCu_2 SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Il est bien connu que les effets de la pression sont très importants sur les composés de type Kondo ou valence intermédiaire. En particulier la pression entraîne une augmentation rapide de T_K et elle favorise également la cohérence et entraîne une augmentation de T_{coh} .

Afin d'étudier l'effet de la pression sur les différentes échelles d'énergie intervenant dans CeInCu_2 nous avons entrepris des mesures de résistivités sous pression hydrostatique.

a - Résistivité sous pression

Les mesures ont été effectuées sur CeInCu_2 polycristallin jusqu'à 15.5 kbar. La pression est appliquée à l'échantillon placé à l'intérieur d'une capsule en teflon par l'intermédiaire d'un mélange alcool isoamyle-pentane n. Le critère de choix est que ce liquide ne se solidifie pas dans la zone de pression expérimentale.

Cette technique nécessite l'emploi d'un manomètre pour connaître la pression à basse température. Comme indiqué dans le 1er chapitre, la valeur de la pression est obtenue par référence à la transition supraconductrice d'un échantillon de plomb, placé dans la capsule. Les mesures de résistivité sont effectuées par une méthode à 4 fils. La variation thermique est obtenue par déplacement automatique très lent de la cellule depuis le col de cryostat jusque dans le bain d'Hélium.

La gamme de température dont nous avons disposé, dans cette expérience, s'étend de 300 K à 1.5 K pour les différentes valeurs de la pression.

L'évolution de la résistivité électrique de CeInCu_2 en fonction de la pression est représentée sur la figure V-1.

Le minimum observé vers 260 K à pression normale disparaît au dessus de 300 K sous 11 kbar. La température correspondant au maximum de résistivité croît de 23 K à 80 K quand la pression passe de 0 à 15.5 kbar.

Ce comportement est très similaire à celui observé dans les systèmes de Fermions Lourds analogues, tels que CeCu_6 , CeAl_3 et UBe_{13} . Afin d'obtenir la résistivité magnétique de CeInCu_2 nous avons soustrait la résistivité de LaInCu_2 .

Nous avons supposé que :

- 1) La résistivité de LaInCu_2 représente la contribution des phonons dans CeInCu_2
- 2) Cette résistivité ne varie pas ou varie très peu avec la pression.

La première hypothèse est certainement grossière du fait que la valeur du paramètre de maille de CeInCu_2 est légèrement anormale, ce qui peut être lié à des anomalies observées dans le spectre de phonons.

La résistivité magnétique ainsi obtenue est donnée figure V-2, en fonction du logarithme de la température. Les principaux effets sont les suivants :

- La pente haute température ($\Delta\rho_m/\Delta\ln T$) reste à peu près constante sous pression (pas de variation significative). Le décalage presque uniforme des courbes (en fonction du logarithme de la température) suggère fortement l'existence d'une loi d'états correspondants - ou loi d'échelle - en fonction de la pression du moins à haute température. Toute fois une telle loi n'est pas vérifiée à basse température.

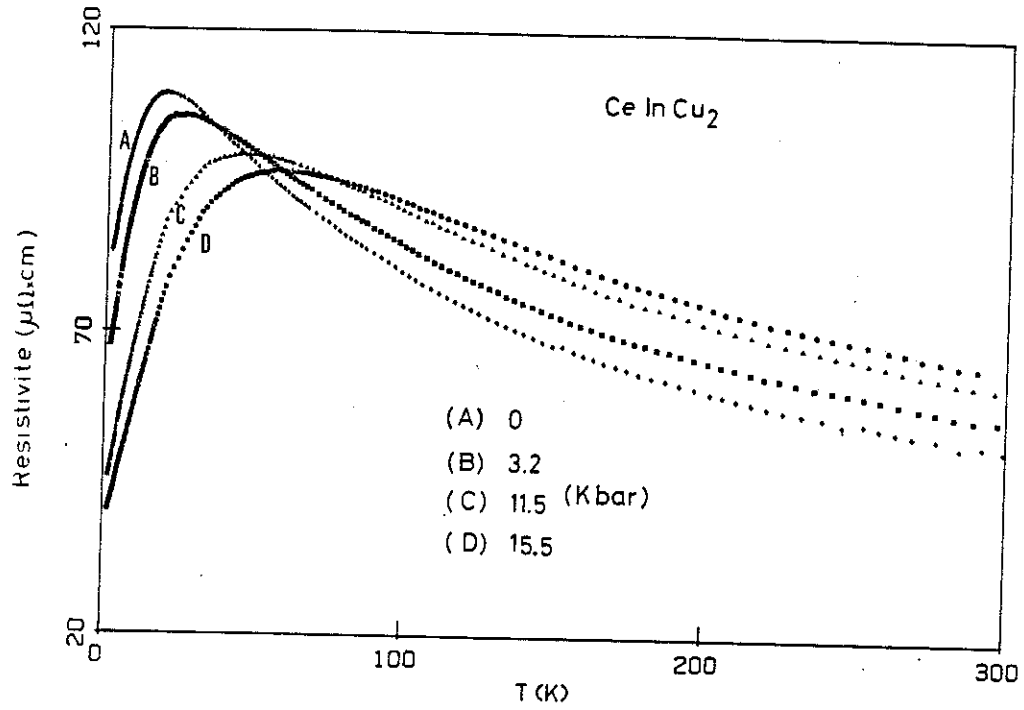


Figure V-1 : Résistivité électrique mesurée dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15.5 kbar.

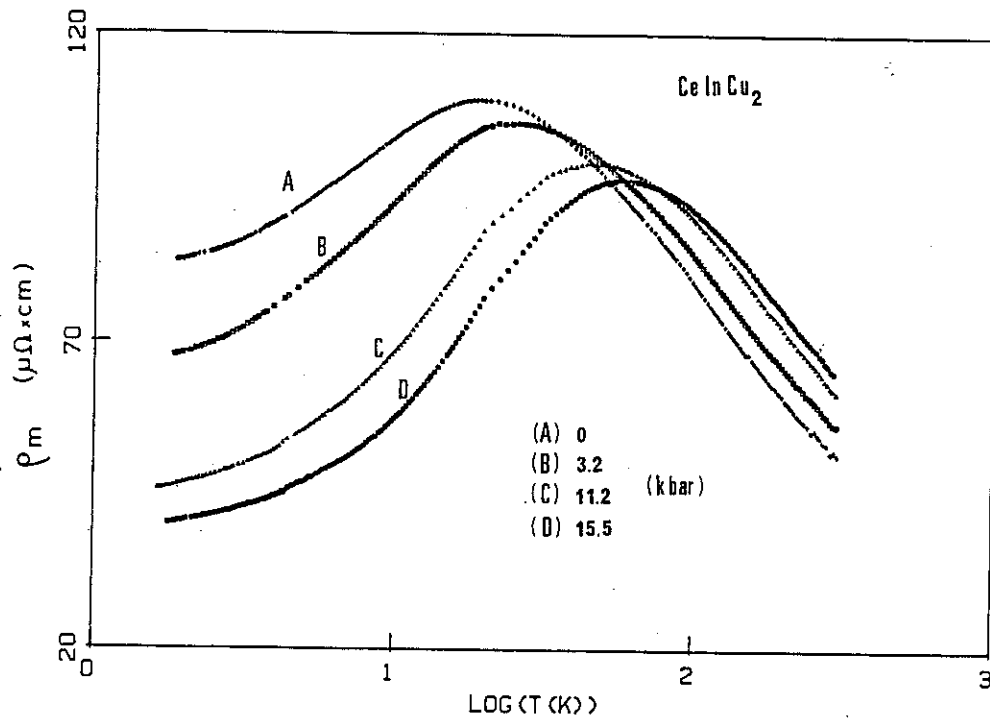


Figure V-2 : Variation logarithmique de la résistivité magnétique dans CeInCu_2 sous pression entre 0 et 15.5 Kbar.

- La température $T_{\max}$ correspondant au maximum de résistivité magnétique augmente de 19.6 à 56K quand la pression varie de 1 bar jusqu'à 15.5 kbar, cette variation est presque linéaire (de l'ordre de 2.36 k/kbar).

$$\frac{\partial T_{\max}}{\partial P} = 2.36 \text{ k/kbar (figure V-4)}$$

- La résistivité résiduelle décroît rapidement sous pression. Ce comportement, opposé à celui de $\text{CeInAg}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}$, est presque général dans les systèmes de Fermions Lourds ; il a été déjà observé dans CeCu_6 ainsi que dans UBe_{13} avant sa transition supraconductrice [WIL 87].

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les effets de la pression dans les composés non magnétiques augmentent T_K et la largeur de bande 4f, diminuent la masse effective et réduisent donc la diffusion des électrons par des impuretés, en particulier les ions Ce^{3+} qui peuvent subsister dans ce composé.

Pour le système à valence intermédiaire CePd_3 [BEI 85, LAW 85] et le système Fermion Lourd CeCu_6 [THO 87], les expériences de résistivité sous pression ont montré que la résistivité réduite $\rho/\rho_{\max}$ est une fonction invariante de la température réduite $T/T_{\max}$, du moins dans la zone haute température (au dessus du régime cohérent). Ceci suggère que le comportement est régi par une seule loi d'échelle d'énergie (température de Kondo T_K). Pour le cas présent la décroissance observée de $\rho_{\max}$ peut être partiellement due à la décroissance de la résistivité résiduelle.

Si on essaie d'ajuster le régime haute température ($T > T_{\max}$) pour différentes pressions en tenant compte de la variation de la résistivité due aux impuretés, la chute de la résistivité à basse température devient plus rapide, ceci doit être relié au fait que les interactions intersite ou la cohérence deviennent plus importantes sous pression.

La résistivité de CeInCu_2 sous pression (figure V-3) met en évidence, à $T > 1.4\text{K}$, un terme quadratique en température,

$$\rho(T) = \rho(0) + AT^2 \quad (\text{V-1})$$

ce qui est général pour les liquides de Fermi. On peut réécrire cette loi :

$\rho(T) = \rho(0) [1 + (\frac{T}{T_{sf}})^2]$, où T_{sf} représente la température de fluctuation de spin (ou la température de Kondo T_K).

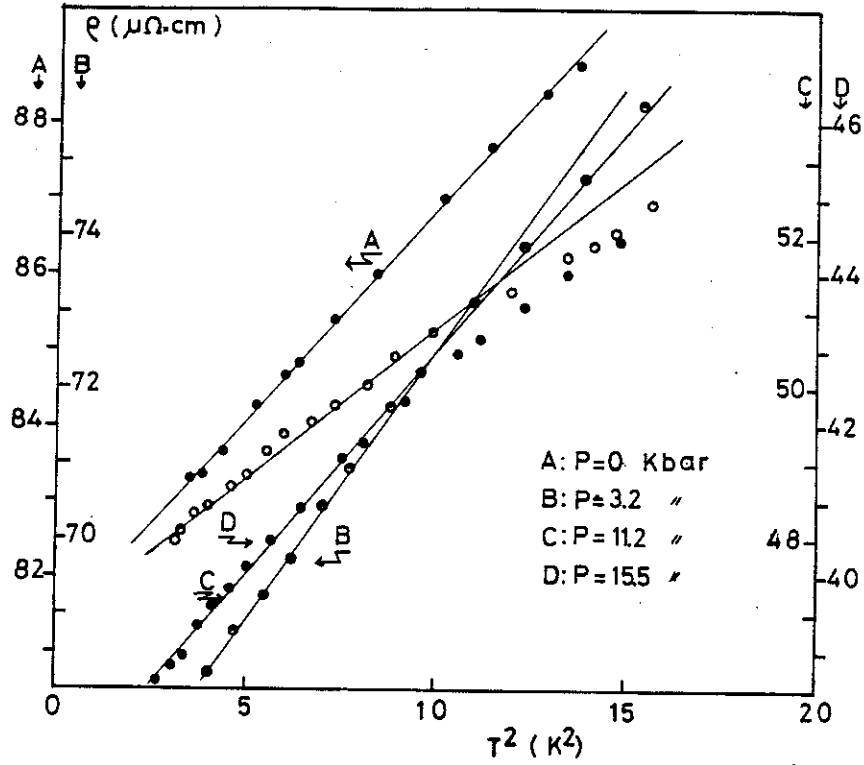


Figure V-3 : Variation en fonction du carré de la température entre 1.5 et 3K de la résistivité mesurée dans CeInCu_2 à différentes pressions.

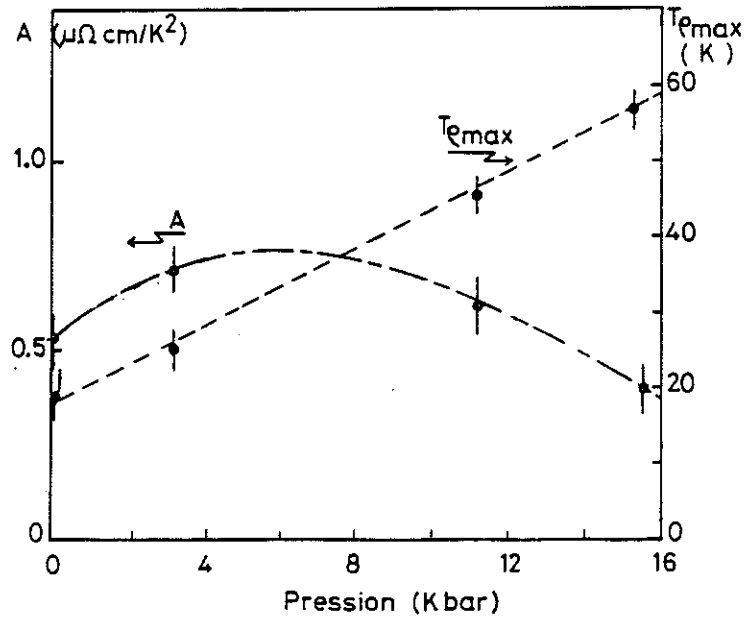


Figure V-4 : Variation en fonction de la pression jusqu'à 15.5 Kbar de $T_{\rho_{\text{max}}}$ (●) et du coefficient $A(o)$ de la loi : $\rho = \rho_0 + AT^2$ de la résistivité de CeInCu_2 .

La relation (V-1) reste vérifiée jusqu'à environ 3K pour toutes les pressions étudiées.

A pression nulle nous obtenons pour cet échantillon une valeur $A = 0.57 \pm 0.05 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ en accord qualitatif avec d'autres mesures déjà faites sur d'autres échantillons polycristallins ou monocristallins, quoiqu'inférieure à celle mesurée à très basse température (Chap. II) sur un échantillon présentant une résistivité résiduelle plus faible.

A basse pression A commence initialement à augmenter ($A=0.72 \pm 0.07 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$, pour $P = 3.2$ kbar) et décroît à plus hautes pressions (figure V-3), ce qui implique une augmentation globale de la température de fluctuation $A \propto T_{SF}^{-2}$ [KAI 70].

Dans les composés du type Fermions Lourds CeCu_6 et CeAl_3 la loi en T^2 est également suivie mais dans un domaine de température plus étroit $T < 0.2$ K et $T < 0.3$ K respectivement et avec des coefficients A bien supérieurs à celui trouvé dans CeInCu_2 .

Sous pression, le coefficient A présente un maximum dans la gamme de mesure mais décroît globalement entre la pression normale et 15.5 kbar. Ce comportement non linéaire peut être dû au fait que la densité d'état ou la masse effective des électrons passe par un maximum en fonction de la pression. Cependant l'augmentation initiale du coefficient A peut être une conséquence de la forte décroissance initiale de la résistivité résiduelle. De plus, nous avons vu que le régime en T^2 n'était observé qu'entre 1K et 2.5K. L'évolution différente à plus basse température semble liée à l'apparition de la cohérence. Il serait donc intéressant de mesurer la susceptibilité de CeInCu_2 sous pression pour obtenir une autre détermination de T_K sous l'effet de la pression. J. Voiron a effectué une telle mesure jusqu'à 7.5 kbar et obtenu une variation $d\ln\chi/dp = -30 \text{Mbar}^{-1}$ impliquant une augmentation de T_K .

b - Mesure de compressibilité

Nous avons mesuré la compressibilité de CeInCu_2 jusqu'à 15 kbar à la température ambiante en même temps que celle d'un échantillon de référence d'aluminium à l'aide de jauges de contraintes. Deux jauges de contraintes sont

collées sur les deux échantillons CeInCu_2 et Aluminium, et sont comparées à une troisième jauge de compensation placée à la même température que les échantillons et à la pression normale.

La variation relative de la résistance de jauge est proportionnelle à la variation relative de la longueur.

$$\frac{\partial R}{R} = G \frac{\partial l}{l} \quad (\text{V-2})$$

L'imprécision sur G donnée par le constructeur est de l'ordre de 1%. La compressibilité est donné par

$$-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{3}{l} \frac{dl}{dP} \quad (\text{V-3})$$

La décroissance de la compressibilité de l'aluminium est en bon accord avec les valeurs de la littérature. [AIP 72]. Ce résultat prouve que le système est bien calibré. La compressibilité initiale de CeInCu_2 ($C_B = 7.4$ kbar) est légèrement plus petite que celle de l'aluminium ($C_B = 6.89$ kbar). Elle augmente au dessus de 7 kbar où elle devient supérieure à celle de l'aluminium puis décroît au delà de 12 kbar (figure V-5).

Ce comportement est peut être réminiscent de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium pur au dessus du point critique du diagramme de phase [LAV'83].

Il faudrait faire d'autres expériences de compressibilité à basse température pour confirmer cette hypothèse. Cependant la variation continue de la résistivité en fonction de la température, semble exclure l'existence d'une transition du premier ordre au moins sous faible pression.

Cependant des mesures de diffraction X (M. Rossignol, J. Laurent) semblent bien montrer l'existence d'une telle transition à pression élevée.

V-2 - MESURES DE DILATATION THERMIQUE DE CEINCu_2 ENTRE 1.2 ET 50 K.

Nous avons effectué des mesures de diffraction neutronique sur CeInCu_2 sur le diffractomètre D1B à l'Institut Laue Langevin. Les spectres de diffraction de poudre ont été obtenus à différentes températures 1.2, 10, 20, 30, 40 et 50 K.

Nous avons utilisé un porte échantillon de forme tubulaire cylindrique afin de limiter les effets de l'absorption (figure V-6).

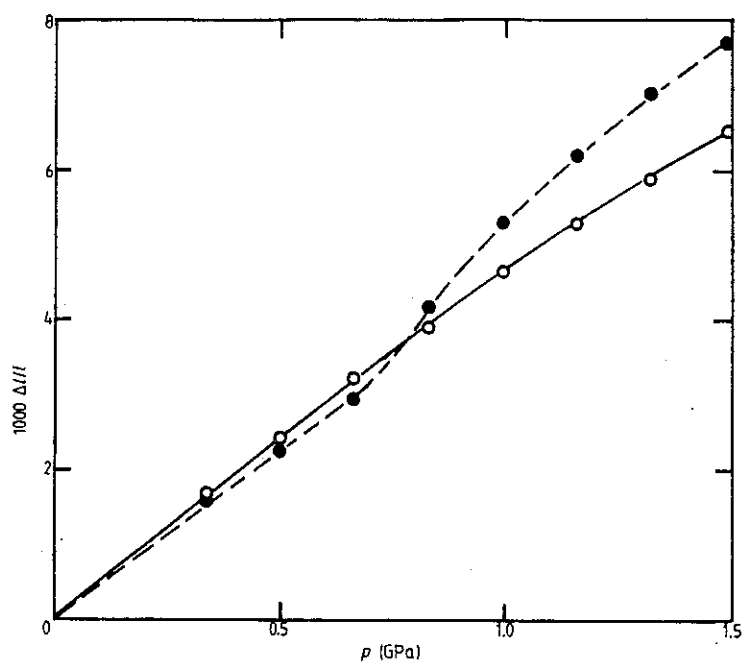


Figure V-5 : Compressibilité linéaire de CeInCu_2 (●) comparée à celle de l'aluminium (○) à $T = 300\text{K}$.

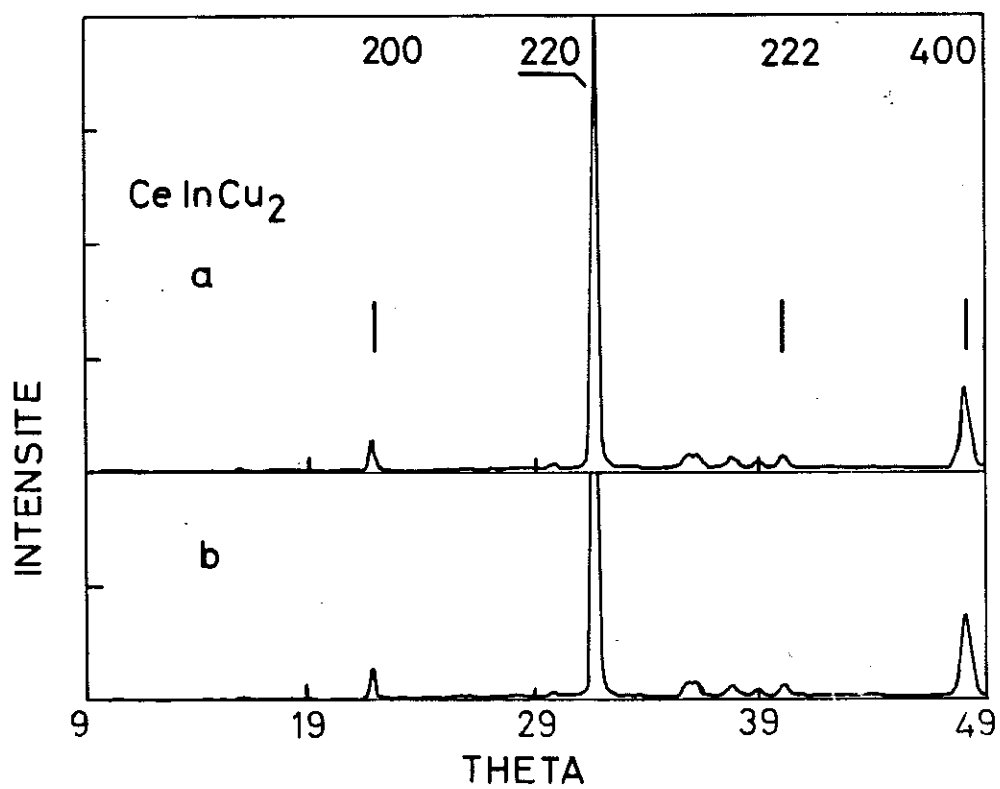


Figure V-6 : Diagrammes de diffraction de neutrons dans CeInCu_2 enregistrés à $T = 10\text{K}$ (a) et $T = 1.2\text{K}$ (b).

Tous les spectres de diffraction sont en bon accord avec la diffusion nucléaire attendue pour une structure de type CsCl. Par exemple l'intensité des raies de la structure de type CsCl : (200), (222) est en bon accord avec le fait que le Cu occupe le site de Cs et (Ce+In) celui du Cl.

A cause de la valeur très faible du facteur de structure pour des réflexions impaires (de l'ordre de 1/100 de celle de la raie principale (220)) nous ne pouvons pas déterminer s'il existe ou non un ordre entre le Ce et l'In sur le site du Cl.

Cependant il a déjà été établi l'existence d'un ordre analogue dans CeInAg₂. L'argent étant isoélectronique du cuivre on peut supposer en accord avec Felner [FEL 85], que CeInCu₂ présente la même structure cristallographique que CeInAg₂. Un ordre analogue a été également observé sur NdInAg₂.

La différence entre le spectre à 1.2K et 10K ne révèle aucune raie magnétique à basse température. Ainsi aucun ordre magnétique n'est mis en évidence jusqu'à 1.2K, la limite de détection d'un moment étant de l'ordre de 0.2 μ B.

D'autre part ces mesures de diffraction de neutrons à très basse température ont permis de vérifier que la structure de CeInCu₂ reste cubique comme CeInAg₂ jusqu'à 1.2K contrairement au cas de CeInAu₂ qui devient quadratique vers 210 K. [BES 85, 86].

Par ailleurs ces mesures de neutrons ont permis de déterminer la dilatation thermique de ce composé. Le paramètre de la maille a été affiné à partir des réflexions (200), (220), (222) et (400). La variation thermique du paramètre "a" de la maille cristallographique est représenté sur la figure V - 7.

Le paramètre suit la loi :

$$a = a_0 (1 + AT^2 + BT^4)$$

A partir des coefficients A et B nous avons pu déduire la contribution due aux électrons " α_e " ainsi que celle due aux phonons " α_{ph} ", dans la variation thermique du coefficient de dilatation.

Dans la gamme de température allant de 1.2 K à 50 K $\alpha = \alpha_e + \alpha_{ph} = 1.384 \times 10^{-6} T + 9.28 \times 10^{-10} T^3$.

Tableau V-1 : Paramètre de la maille cristalline en fonction de la température pour CeInCu_2 .

T (K)	a (Å)
1.2	6.7673
10	6.7674
20	6.7677
30	6.7681
40	6.7690
50	6.7705
293	6.784

V - 3 - DISCUSSION

a - Paramètre de Grüneisen pour CeInCu_2

La température $T_{\max}$ correspondant au maximum de résistivité est un effet qui résulte de plusieurs contributions. Elle dépend de la température de Kondo T_K (régime des impuretés indépendantes), de l'écart entre les niveaux de champ cristallin et des interactions intersites. L'amplitude du champ cristallin comme les interactions étant fonctions de la pression, le paramètre de Grüneisen déduit de la variation de $T_{\max}$

$$\Omega(T_{\max}) = \partial \ln(T_{\max}) / K \partial P = 78 \quad (\text{V-4})$$

n'est probablement pas une bonne mesure de la variation de la température de Kondo du système.

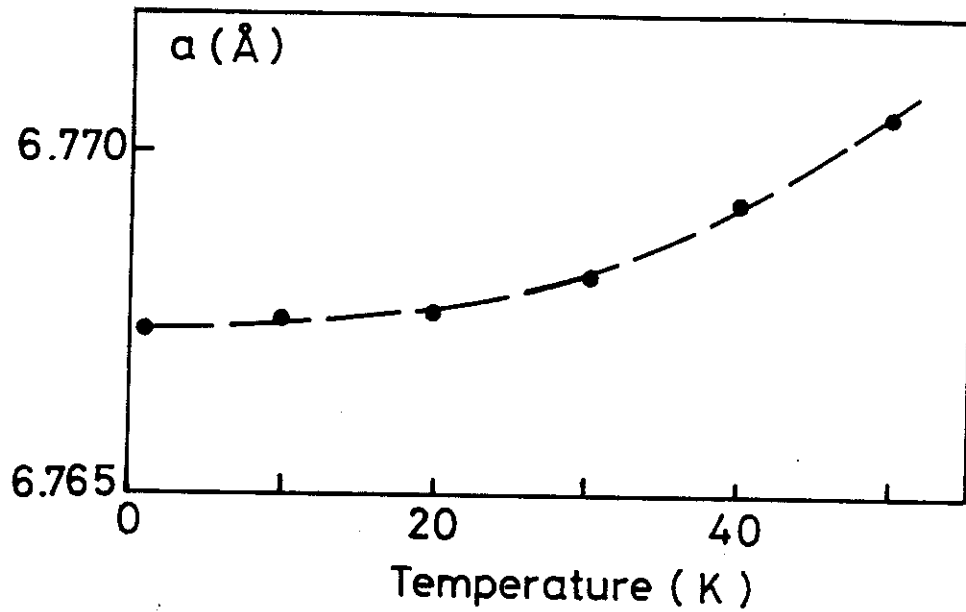


Figure V-7 : Dilatation thermique du paramètre de maille de CeInCu_2 . La courbe (en trait discontinu) est calculée à partir de l'équation $a - a_0 = AT + BT^3$.

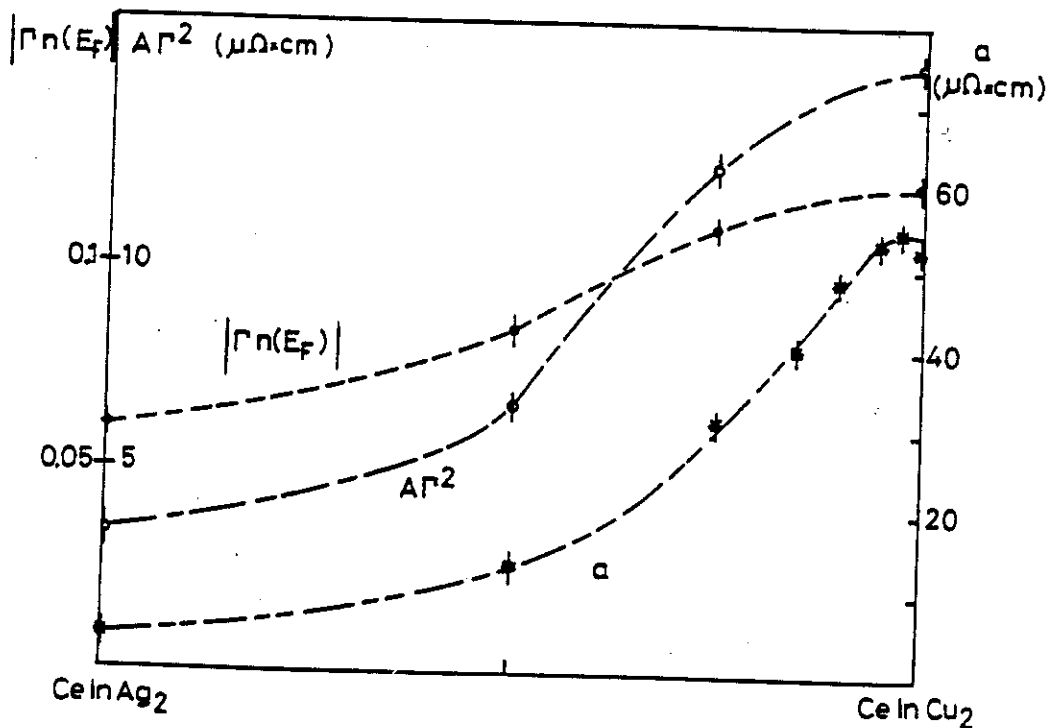


Figure V-8 : Comparaison de l'évolution en fonction de la concentration x du paramètre d'hybridation $\Gamma_n(E_F)$ et de $A\Gamma^2$ déduits de l'ajustement théorique de la résistivité à l'aide du modèle de Cornut-Coqblin, avec celle de la pente logarithmique $a = \Delta\rho_m / \Delta\log(T)$ expérimentale. (d'après Lahiouel 87).

Une meilleure estimation de ce paramètre est obtenue à partir du déplacement sous l'effet de la pression de la partie haute température de la résistivité magnétique. L'échelle d'énergie intervenant dans ce cas est la température de Kondo. T_K^{HT} . Nous obtenons :

$$\Omega = \partial \ln (T_K) / K \partial P = 26 \quad (V-5)$$

Par ailleurs une autre expression pour le paramètre de Grüneisen peut être obtenue par la relation thermodynamique entre le coefficient linéaire de dilatation thermique, celui de la chaleur spécifique et la compressibilité.

$$\Omega = (3\alpha V_M) / C.K. \quad (V-6)$$

où C et V_M sont la chaleur spécifique et le volume molaire ($N a^3$) respectivement. La contribution électronique à la dilatation α_e est obtenue à partir de la diffraction neutronique entre 1.2 et 50 K. ($\alpha_e = 1.38 \times 10^{-6}$).

On suppose pour le calcul que la compressibilité à basse température est du même ordre de grandeur qu'à la température ambiante, par contre le coefficient électronique γ de la chaleur spécifique varie rapidement à basse température et atteint sa valeur maximale de 1.2 J mole K^2 à 1.4 K, ce qui donne une valeur à très basse température de 42.

Les deux valeurs ainsi obtenues pour le paramètre de Grüneisen Ω sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans d'autres Fermions Lourds [Jaccard et Flouquet 85, Thomson 87].

T = 4.2 K	
dlogx/dP	dlogx/dlogV
Mbar ⁻¹	
-30	22

Variation de la susceptibilité de CeInCu_2 sous pression (J. Voiron).

b - Comparaison avec les effets de la pression chimique

Il est intéressant de comparer ces effets de la pression hydrostatique avec ceux de la pression chimique sur le cérium dans les composés pseudo-ternaires $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$.

Il a été observé que la pente haute température de la résistivité magnétique en fonction de $\ln(T)$, proportionnelle à $J^3 n(E_F)$ dans la théorie de Cornut-Coqblin augmente d'abord avec la concentration en Cu. Elle plafonne au dessus d'une concentration ~ 1.9 , lorsque le paramètre de la maille cristalline ainsi que les propriétés magnétiques révèlent l'apparition de fluctuations de valence. Nous avons trouvé une pente constante sous pression hydrostatique. Ceci suggère une compensation entre l'augmentation de J et la diminution de l'amplitude de la résonance Kondo au niveau de Fermi due à l'élargissement de cette dernière, qui semble confirmer l'évolution vers un régime de fluctuation de valence. D'après les résultats de résistivité et de diffusion inélastique de neutrons le facteur de couplage avec la bande-produit $J \cdot n(E_F)$ peut être évalué à -0.06 pour CeInAg_2 et -0.12 dans CeInCu_2 .

D'après la variation de la température de Curie paramagnétique en fonction de la concentration en cuivre, et de la variation du volume molaire, on peut calculer un autre coefficient de Grüneisen dans la série $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$:

$$\Omega_{\theta p} = - \frac{\partial \ln \theta p}{\partial \ln V} \quad (V-7)$$

La valeur trouvée est de 6 au voisinage de CeInAg_2 et de 14 vers CeInCu_2 . Ces valeurs sont très faibles par rapport aux précédentes déterminées à partir de mesures de pression hydrostatique. On peut remarquer que dans le cas de la pression chimique, la réduction du volume de la maille est due principalement à la réduction du rayon atomique de Cu par rapport à celui de l'Ag ; il est donc difficile d'apprécier la pression chimique réellement exercée sur le Cérium.

c - Conclusion

La pression hydrostatique produit donc des effets importants sur CeInCu_2 . La détermination du paramètre de Grüneisen n'est pas simple, car différentes échelles d'énergie jouent un rôle important dans ce système.

La région de haute température permet d'obtenir un paramètre de Grüneisen de l'ordre de 26. Une valeur supérieure, de l'ordre de 40, a été déterminée en utilisant une relation thermodynamique à basse température. Pour l'analyse des valeurs de $T_{\max}$, il y a plusieurs effets qui interviennent, ce qui rend difficile la comparaison exacte.

Des effets non linéaires apparaissent dans la compressibilité à la température ambiante ce qui peut être lié aux détails de la densité d'états au voisinage de E_F , ou qui peut indiquer les prémices d'une transformation du type $\gamma - \alpha$.

C H A P I T R E V I

ETUDE SOUS TRES HAUTES PRESSIONS DE CeMg

VI-I - INTRODUCTION

Le composé CeMg cristallise dans un réseau cubique du type CsCl, il s'ordonne antiferromagnétiquement avec une température T_N de l'ordre de 20 K [KAN 1969] le moment d'un sous réseau à 4 K est de $1.85\mu_B$ et correspond à un fondamental quadruplet Γ_8 (PIE 1980). Le doublet excité Γ_7 se situe à 190 K au dessus. La plupart des propriétés de CeMg s'interprètent bien dans un modèle de terre rare normale, cependant certaines particularités peuvent laisser penser à l'existence d'interactions de type Kondo entre les électrons 4f du cérium et la bande de conduction. L'aimantation de CeMg a été mesurée sous pression hydrostatique afin de suivre l'évolution de la température d'ordre [GAL 83]. D'après ces mesures on observe un déplacement de la transition magnétique vers les basses température quand la pression appliquée croît ($d\ln T_N/d\ln V = -B$ ($d\ln T_N/dP = 3.8$)). La résistivité magnétique obtenue en retranchant la résistivité de LaMg présente à haute température une décroissance logarithmique qui peut être analysée dans le formalisme de Cornut-Coqblin (COR 72). Cette analyse conduit à $\Gamma_n(E_F) \approx -0.05$. [GAL 85]. Par contre il est à noter qu'on observe pas de minimum pour la résistivité totale de CeMg.

Par ailleurs à partir de la largeur résiduelle de la raie quasi-élastique obtenue par diffusion des neutrons (relaxation des excitations magnétiques) on peut définir une température de Kondo $T_K^0 = 5.5$ K. [GAL 85].

L'évolution avec la dilution des propriétés magnétiques dans les composés de terres rares anormales a été beaucoup étudiée [PEN 77, MAA 71, MAL 82, SAT 81, BEN 78, BRE 78]. Dans ces composés magnétiques la dilution permet d'observer la compétition entre les interactions d'échange de type R.K.K.Y. responsables de l'ordre magnétique et les interactions Kondo. De plus, des effets de "pression chimique" peuvent être obtenus en fonction de l'élément allié. Les effets de la dilution dans les systèmes (Ce - Y) Mg et (Ce - La) Mg ont déjà été étudiés [GAL 85]. Ces composés cristallisent également dans la structure cubique CsCl. Des minima de résistivité, caractéristiques de l'effet Kondo, sont observés dans les composés à base d'Yttrium. L'aimantation à basse température est réduite, ce qui explique clairement un renforcement des interactions Kondo.

D'après les mesures de neutrons pour le composé $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Mg}$ la largeur de raie Γ_0 est très peu réduite par rapport à celle du composé concentré CeMg. Cette faible réduction laisse penser à une contribution peu importante de la relaxation spin-spin à la largeur résiduelle à température nulle dans CeMg. Or Γ_0 augmente fortement dans $\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Mg}$; cette augmentation est en bon accord avec une augmentation de T_K . La compression de la maille cristallographique joue dans ce système un rôle identique à celui de la pression externe.

Sur les figures VI-1, VI-2 on a reporté les résistivités magnétiques des solutions solides $\text{Y}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}$, et $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}$ comparées à celle de CeMg. On note que la pente (négative) a une plus grande amplitude pour les solutions diluées que pour CeMg. Ceci est analogue au cas des solutions (Ce, X)InCu₂ (Chp. III) et peut s'interpréter comme l'influence des corrélations intersites dans le composé concentré. Pour les deux composés dilués ici, la résistivité redescend au dessous de 10 K, indiquant des interactions de type verre de spin. Une autre évidence des corrélations AF bien au dessus de T_N a été apportée par la diffusion élastique des neutrons (Galera thèse 83), (figure VI-3, VI-4).

VI-2 - PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Afin d'étudier la compétition entre le couplage Kondo et l'ordre magnétique nous avons étudié les propriétés de CeMg sous très hautes pressions (120 kbar).

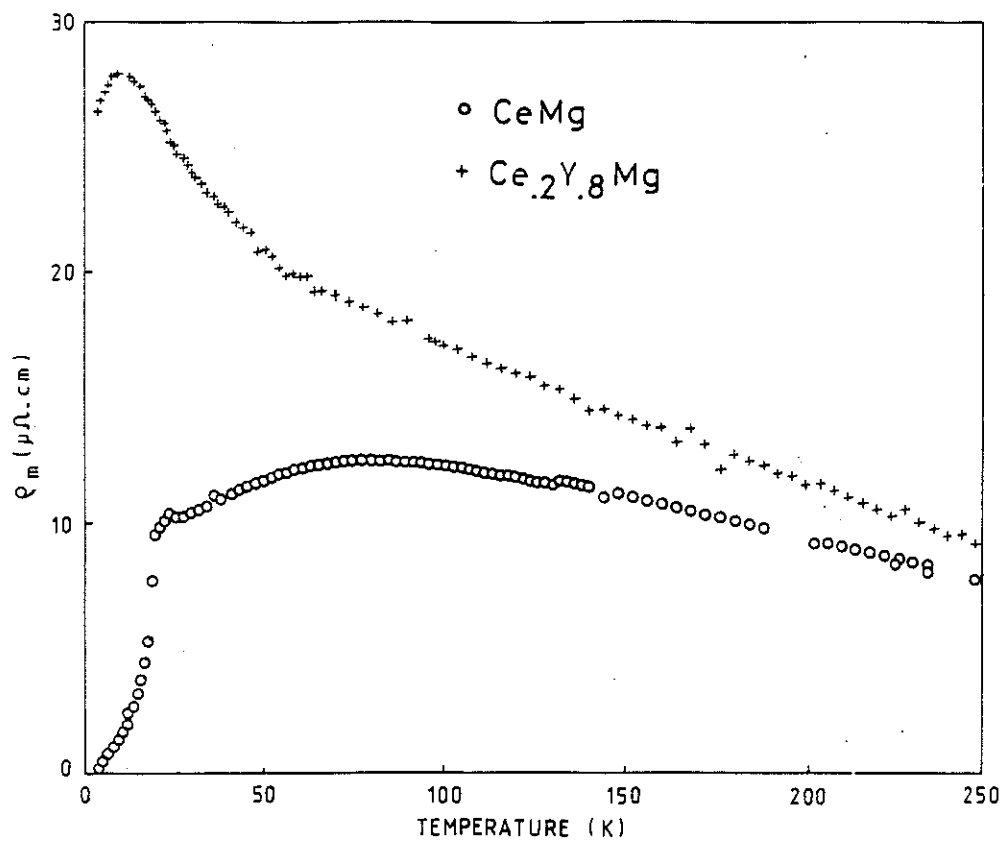


Figure VI-1 : Variation thermique de la résistivité magnétique de CeMg et Ce₂Y₈Mg.

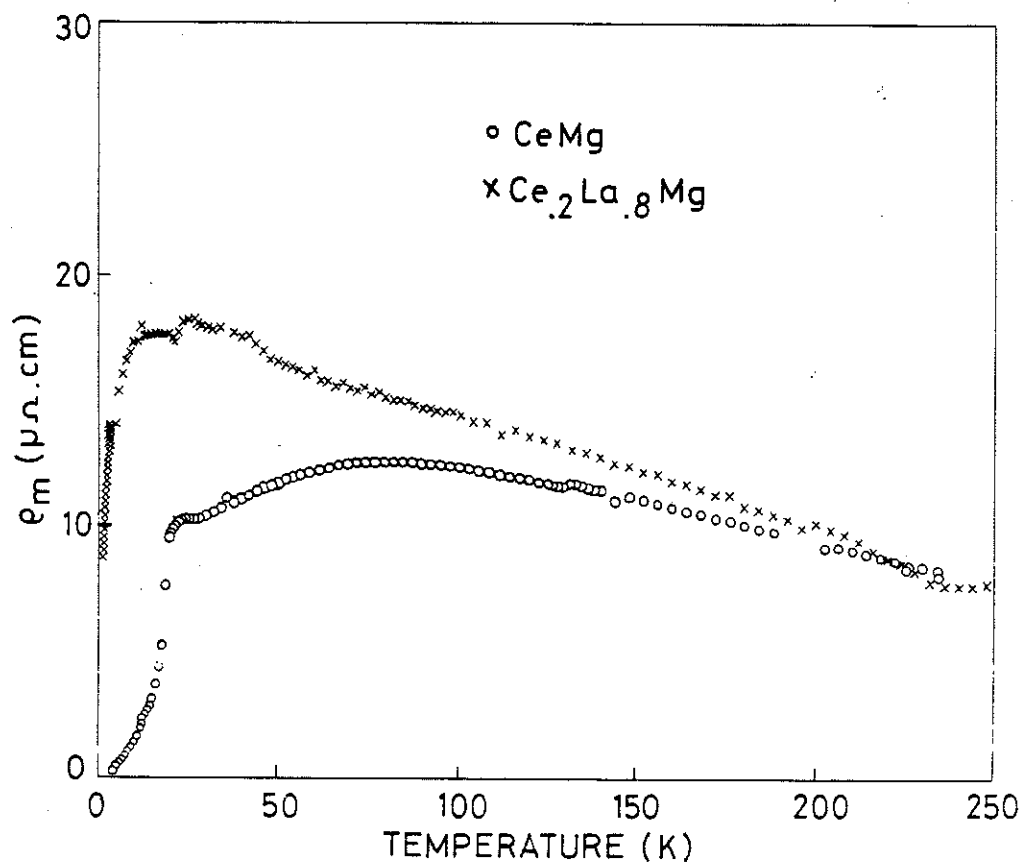


Figure VI-2 : Variation thermique de la résistivité magnétique de CeMg et de Ce₂La₈Mg.

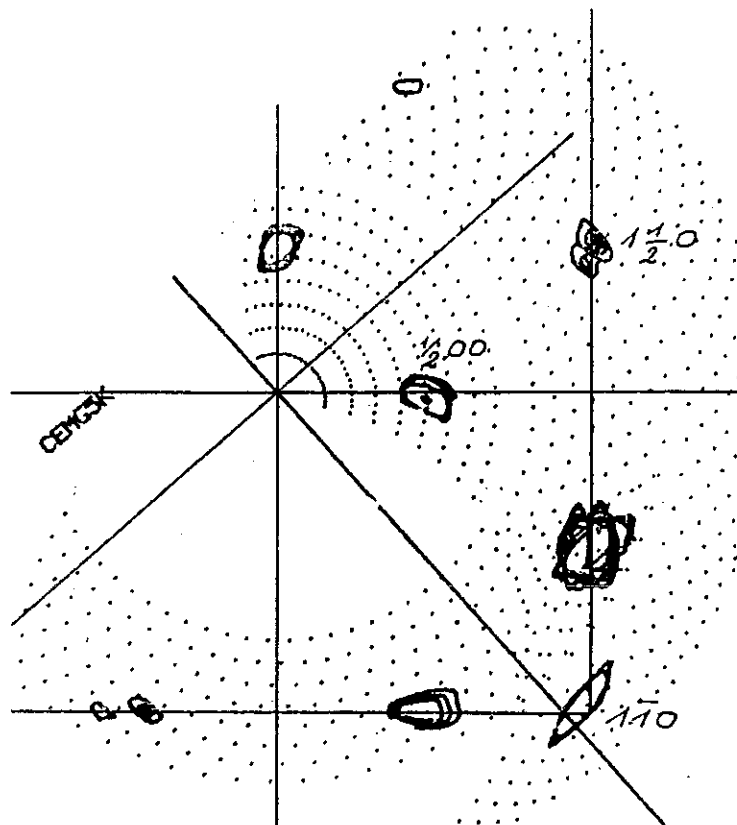


Figure VI-3 : Réflexions magnétiques dans le plan [001] du composé CeMg à 5K. Les points correspondent aux vecteurs q expérimentaux, les courbes sont des courbes d'intensité .

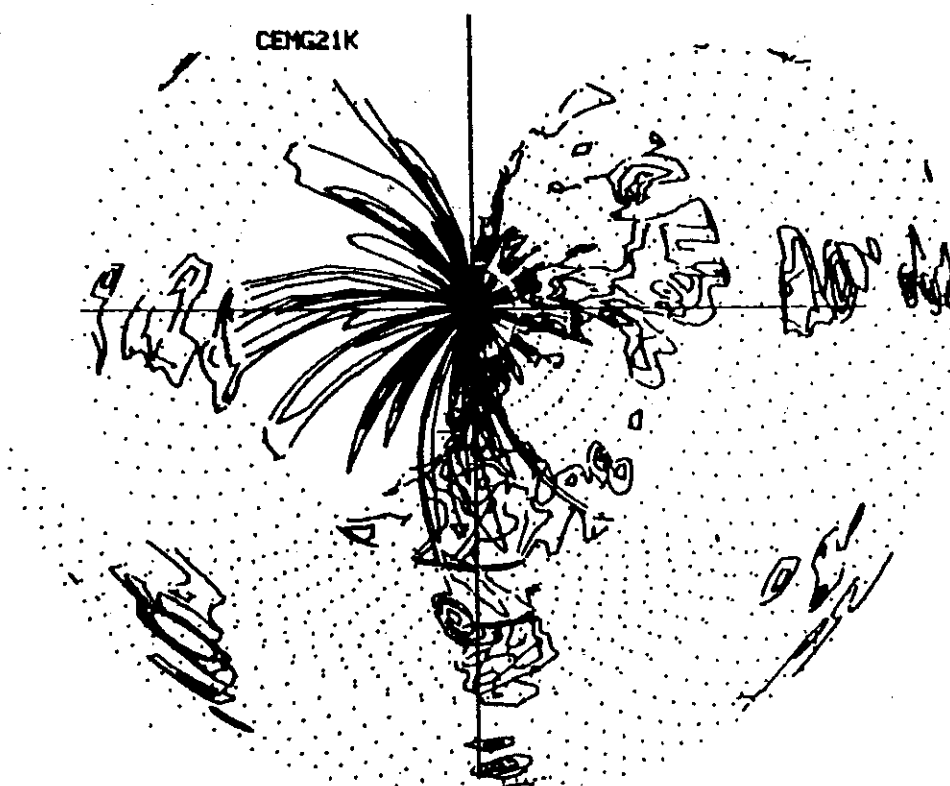


Figure VI-4 : Corrélations magnétiques à 21K. Ces corrélations ont une symétrie différentes de l'ordre magnétique établi au dessous de 19K, ce qui est attribué à la présence simultanée de corrélations entre moments quadrupolaires. (Corrélations parallèles aux axes quaternaires). Les arcs de cercles à partir du centre sont des artefacts du tracé.

Nous présentons figure VI-5 la résistivité d'un petit barreau de CeMg polycristallin (dimensions : $2.5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$) en fonction de la température entre 1.5 et 300 K sous pression hydrostatique jusqu'à 17.5 kbar. A basse température il apparaît une décroissance rapide de la résistivité en dessous de T_N . La résistivité magnétique obtenue en soustrayant celle de LaMg est portée à la figure VI-6 en fonction de $\ln T$. Nous observons une décroissance en $\ln T$ à haute température entre $\approx 150\text{K}$ et 300K .

La pente logarithmique $A_1 = - d\rho_m/d \ln T$ augmente rapidement avec la pression (Tableau VI-1). A 17.5 kbar la variation de A_1 sous pression est de l'ordre de $5.8 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$. La température de Néel T_N décroît rapidement sous pression (figure VI-7), nous avons porté la détermination du point d'inflexion de la courbe. Les extrémités du trait vertical correspondent au début et à la fin de la transition.

Nous avons trouvé $d \ln T_N / dP \approx - 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ en bon accord avec la valeur trouvée par Kurisu et al., dans un travail postérieur au nôtre.

VI-3 - PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION QUASIHYDROSTATIQUE

Nous avons mesuré la résistance électrique d'un petit barreau de CeMg polycristallin (de dimensions $1.6 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$) dans une cellule haute pression de 150 kbar développée au laboratoire. L'échantillon est placé entre deux disques de stéatite dans un anneau en pyrophyllite faisant joint de pression. Les contacts électriques sont réalisés par des fils de platine de $50 \mu\text{m}$ de diamètre pressés sur l'échantillon.

L'échantillon est en série avec un petit barreau de plomb de mêmes dimensions dont la mesure de T_c fournit la pression comme décrit au chapitre I.

Nous donnons figure VI-8 la résistance en fonction de la température pour plusieurs isobares entre 28.5 et 105 kbar. Pour les faibles pressions, on observe une résiduelle importante. Ceci est un phénomène général pour les mesures sous pressions quasihydrostatiques. Il est dû aux brisures de l'échantillon, aux effets de compactage de la cellule, à l'évolution de la qualité des contacts électriques. A basse température, on observe une décroissance rapide de la résistance en dessous de T_N . L'amplitude de la transition diminue sous pression. Il n'y a plus de transition visible au dessus de 91 kbar.

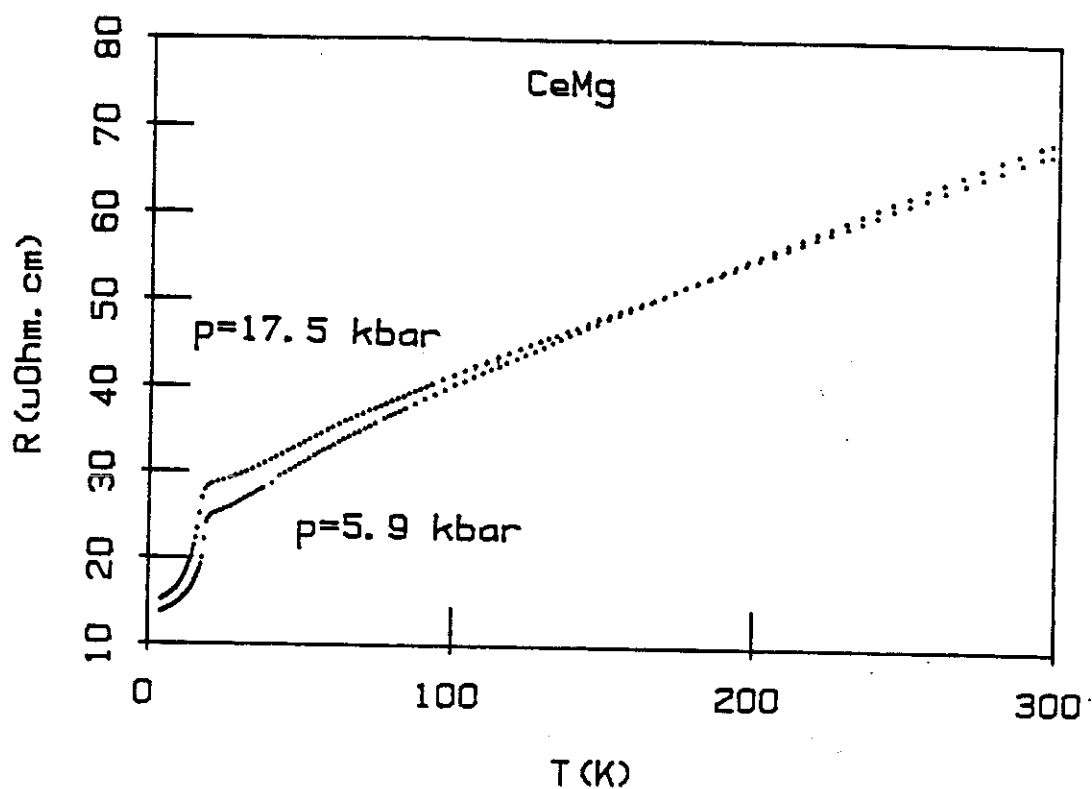


Figure VI-5 : Résistivité électrique de CeMg sous des pressions hydrostatiques de 5.9 et 17.5 kbar

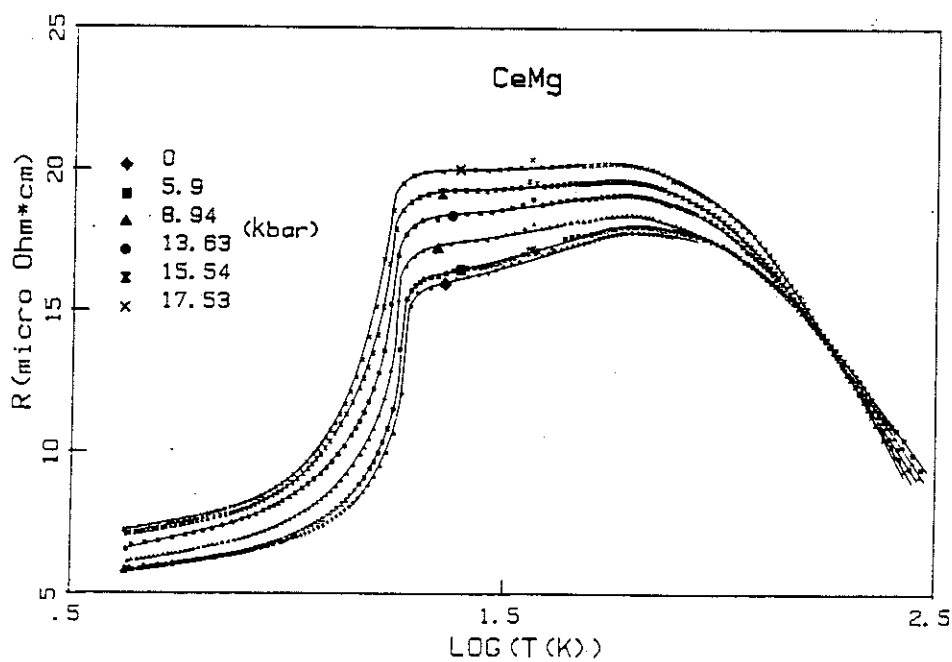


Figure VI-6 : Résistivité magnétique de CeMg sous pression hydrostatique en fonction du logarithme de la température.

Sous pression quasi-hydrostatique la transition magnétique est beaucoup plus étalée (figure VI-7). Ceci est peut être dû à la distorsion quadratique qui apparaît dans le domaine d'ordre et aux effets de gradients de pression. La détermination de la transition par le point d'inflexion est en assez bon accord avec la détermination correspondante sous pression hydrostatique.

Sur la figure VI-9 nous avons porté la résistivité magnétique en retenant celle de LaMg. Nous avons supposé que cette dernière varie peu sous haute pression. Nous observons à haute température une variation linéaire en $\ln T$. Le paramètre $A_1 = -d\rho_m/d \ln T$ sous pression est donné dans le tableau VI-1

Tableau VI-1

P kbar	T_N (K)	A_1 (P) $\mu.\Omega.cm$	T_K (K)
0*	18.16	18.9	5.8
5.9	17.6	19.7	6.2
8.9	17.2	20.6	6.5
13.6	16.7	22.5	7.4
15.5	16.2	24	8
17.5	15.7	25.5	8.7
28.5	16.4	35.7	15.1
70	11.3	91.4	38.1
91.5	-	90	47.9
105	-	101	52.06

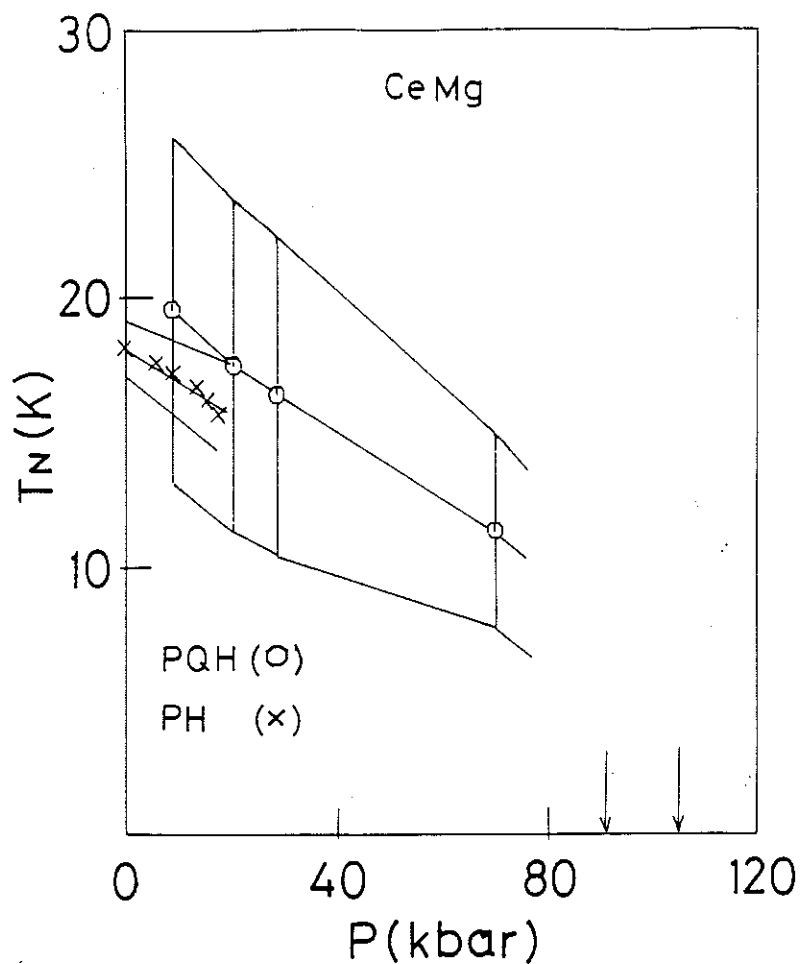


Figure VI-7 : Variation de la température d'ordre T_N de CeMg en fonction de la pression hydrostatique et quasi-hydrostatique.

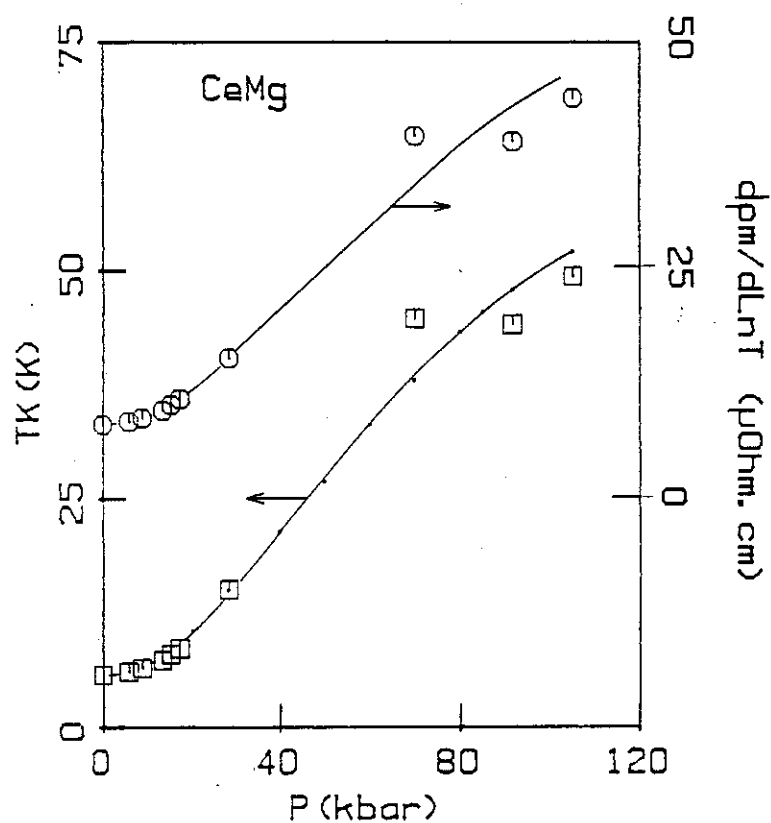


Figure VI-10 : Variation de la température de Kondo T_K et de la pente logarithmique de la résistivité magnétique $d\rho_m/d\ln T$ de CeMg en fonction de la pression.

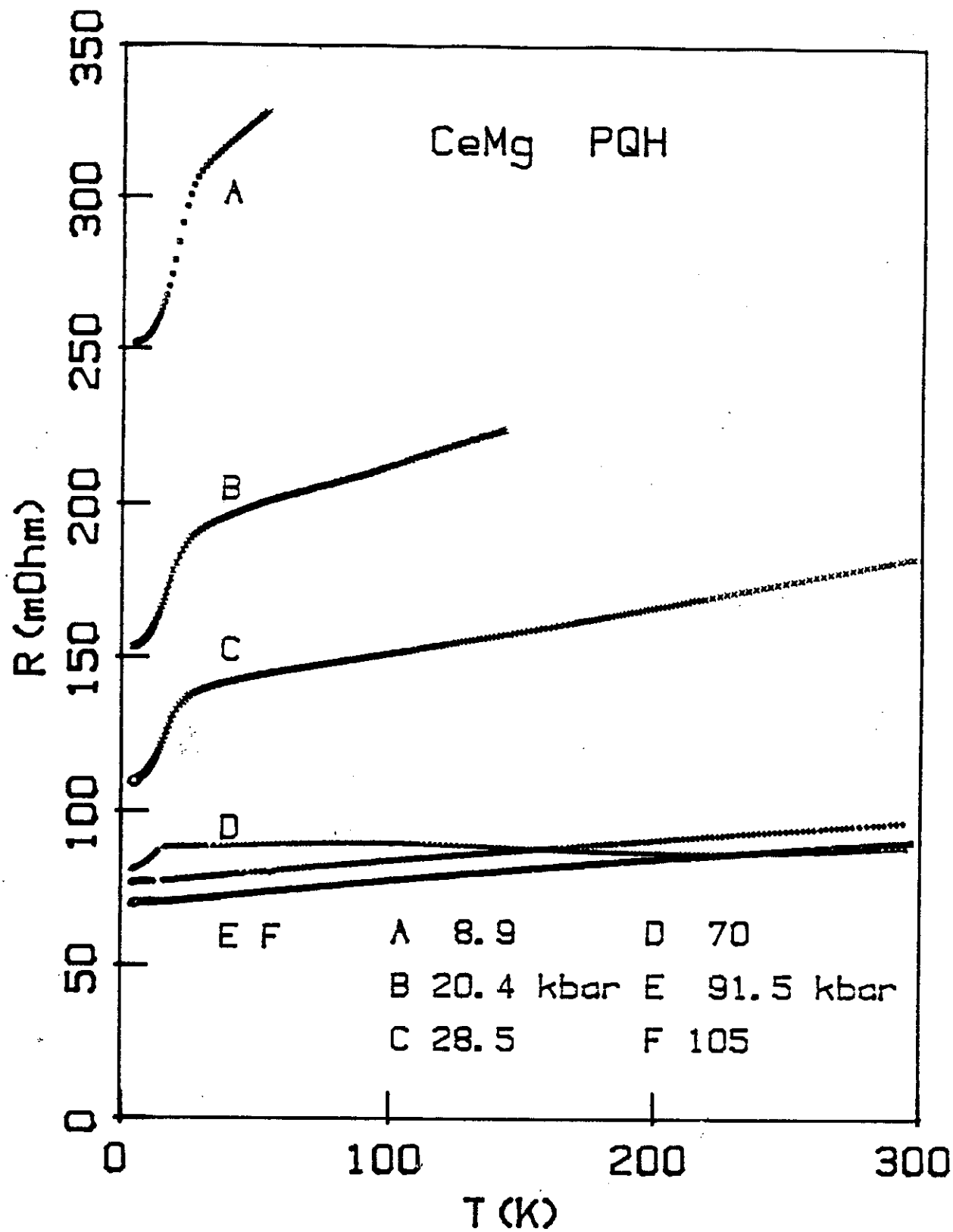


Figure VI-8 : Résistance électrique de CeMg sous pression quasihydrostatique jusqu'à 105 kbar en fonction de la température.

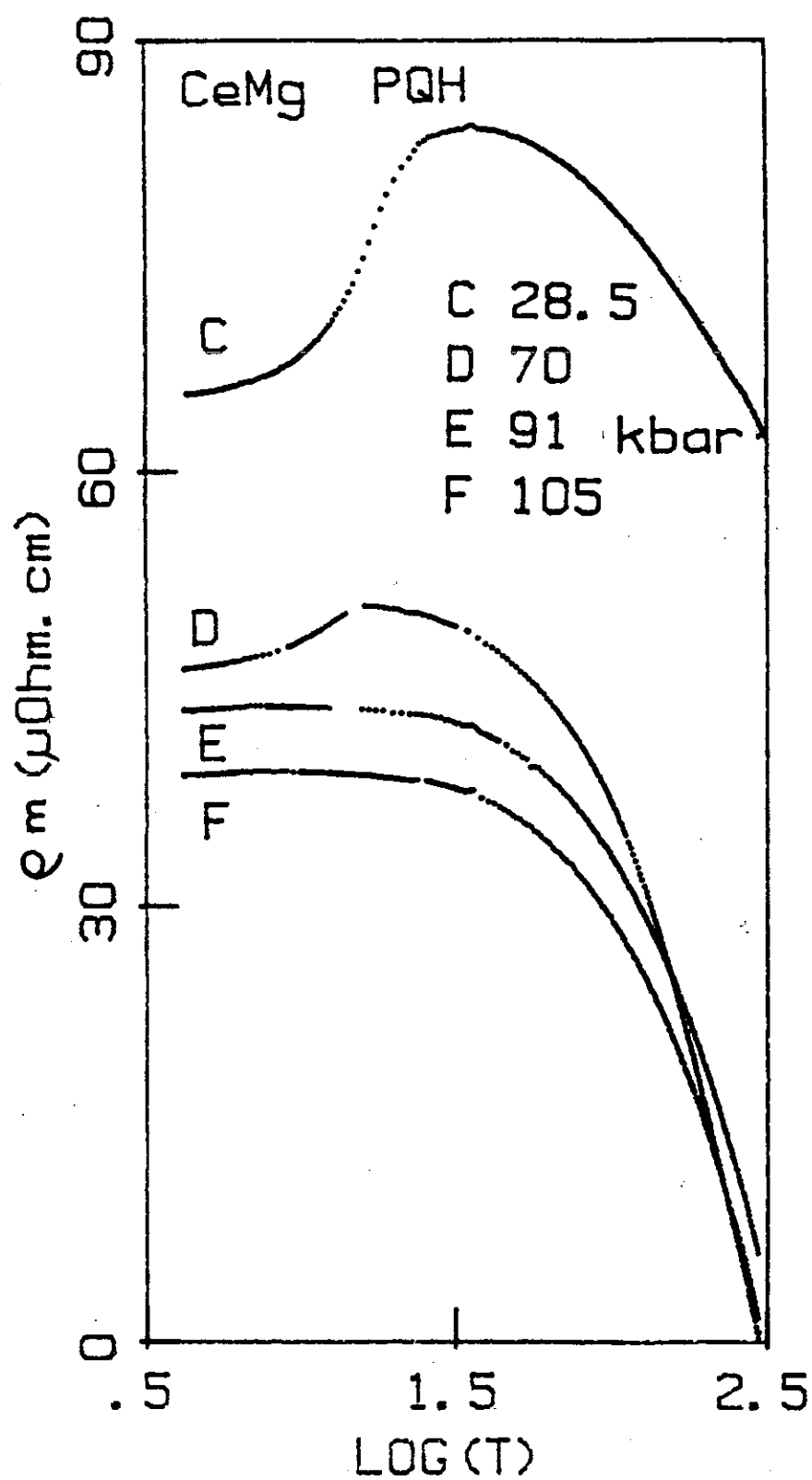


Figure VI-9 : Résistivité magnétique de CeMg sous pression quasihydrostatique en fonction du logarithme de la température.

A basse température et sous haute pression on observe une saturation de ρ_m alors que pour le composé Kondo ordonné CeAl_2 sous haute pression on observe une décroissance de ρ_m , caractéristique d'un régime de type liquide de Fermi. Dans CeMg le régime Kondo basse température sous haute pression reste incohérent.

Notons qu'il existe dans les composés homologues TR-Cu , TR-Cd et CeZn des transformations cristallographiques dont la température de transition augmente sous pression. Ces transformations martensitiques induisent des défauts de périodicité qui pourraient être à l'origine du régime incohérent.

VI-4 - TEMPERATURE DE KONDO DE CeMg A PRESSION NULLE

Hanzawa et al. [HAN 85] ont donné l'expression de la température de Kondo dans le régime haute température (T_K^{HT}) et basse température (T_K^{BT}).

$$T_K^{\text{HT}} = D \exp(-1/(2J+1)Jn(E_F)) \quad \text{avec } (2J+1) = 6 \quad (\text{VI-1})$$

$$T_K^{\text{BT}} = D(D/\Delta c)\alpha_0 \exp(-1/\alpha_0 Jn(E_F)) \quad (\text{VI-2})$$

α_0 = dégénérescence du niveau fondamental.

α_1 = dégénérescence du niveau excité.

Application au cas de CeMg (fondamental Γ_8)

$$T_K^{\text{BT}} = D (D/\Delta c)^{+1/2} \exp(-1/4 Jn(E_F))$$

$$T_K^{\text{HT}} = D \exp(-1/6 Jn(E_F))$$

Les mesures de neutrons ont permis de déterminer l'écart Δc entre les niveaux de champ cristallin $\Gamma_8 - \Gamma_7$, ainsi que $Jn(E_F)$ et T_K^{BT} par la mesure de la largeur de la raie de diffusion quasiélastique :

$$- \Delta c = 190 \text{ K}$$

$$- Jn(E_F) = -0.045 \text{ (en accord avec la résistivité)}$$

$$- T_K^{\text{BT}} = 5.5 \text{ K}$$

$$\text{d'où } T_K^{\text{HT}} = 17.1 \text{ K et } D = 695 \text{ K.},$$

valeurs que l'on peut rapprocher des valeurs $\theta_P^{\text{HT}} \approx -10 \text{ K}$ et $\theta_P^{\text{BT}} \approx -3 \text{ K}$ mesurées pour la température de Curie-Weiss dans le domaine basse température ($T \ll \Delta$) et haute température.

VI-5 - ANALYSE DES PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION

a - Calcul de T_K .

Dans le modèle de Cornut-Coqblin, la pente logarithmique est proportionnelle à $J^3 n(E_F)$. Par ailleurs nous avons vu que la température caractéristique des fluctuations Kondo, T_K , s'exprime théoriquement en fonction de la largeur de bande D et de l'interaction effective J à l'aide de la relation :

$$T_K = D \exp (-2D/NJ) \quad (\text{VI-3})$$

N = dégénérescence

En supposant que $n(E_F)$ varie peu sous pression, comparativement à l'interaction effective J :

$$J^3 n(E_F) \text{ ce qui donne } J \approx \sqrt[3]{A_1(P)} \quad (\text{VI-4})$$

On considère donc que T_K est donné avec une bonne approximation par :

$$T_K = D \exp (-\alpha/\sqrt[3]{A_1(P)}) \quad (\text{VI-5})$$

A partir des valeurs connues à $P = 0$ on trouve

$$D \approx 860 \text{ K et } \alpha \approx 10.$$

Les valeurs de T_K calculées par la formule (VI-5) sont portées dans le tableau VI-1 et représentées sur la figure VI-10. T_K atteint environ 50 K vers $P = 105$ kbar. Nous avons observé un bon accord dans les environs de 20 kbar entre les valeurs de T_K calculées sous pression hydrostatique et celles calculées sous pression quasihydrostatique.

b - Etude de la compétition entre les fluctuations d'origine Kondo et l'ordre magnétique

Nous utilisons le modèle de Schotte et Schotte (SCH 75), qui est basé sur l'existence d'un niveau résonant de largeur $\Delta = kT_K$ situé au niveau de Fermi. Ce modèle est analogue au modèle s-d, généralisé à un spin arbitraire en présence d'un champ magnétique. Ce modèle peut se généraliser à un corps magnétiquement ordonné en introduisant un champ d'échange (ZEM 86). Lorsque l'aimantation est petite, le modèle permet d'obtenir des équations self-consistantes pour exprimer T_N et l'aimantation d'un sous-réseau mo. on obtient :

$$T_N = 2\lambda (m_0/\pi)^2 \psi'(x_0) \quad (\text{VI-6})$$

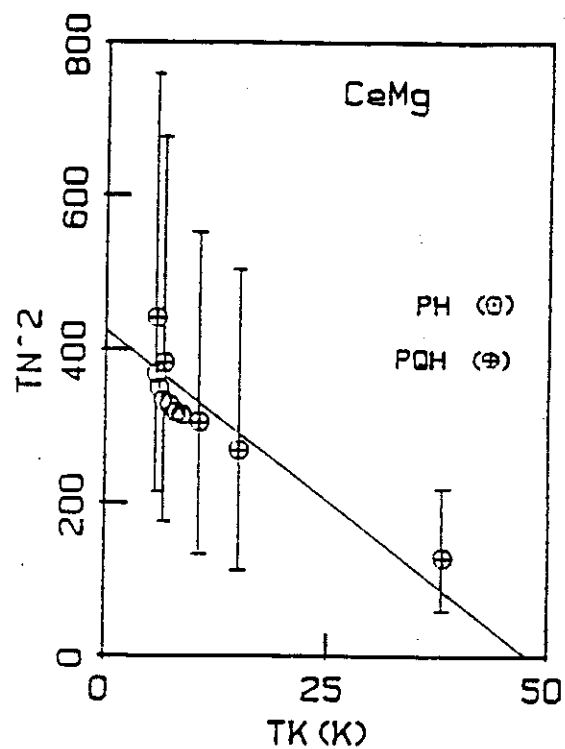


Figure VI-11 : Variation du carré de la température d'ordre T_N de CeMg en fonction de la température de Kondo calculée T_K .

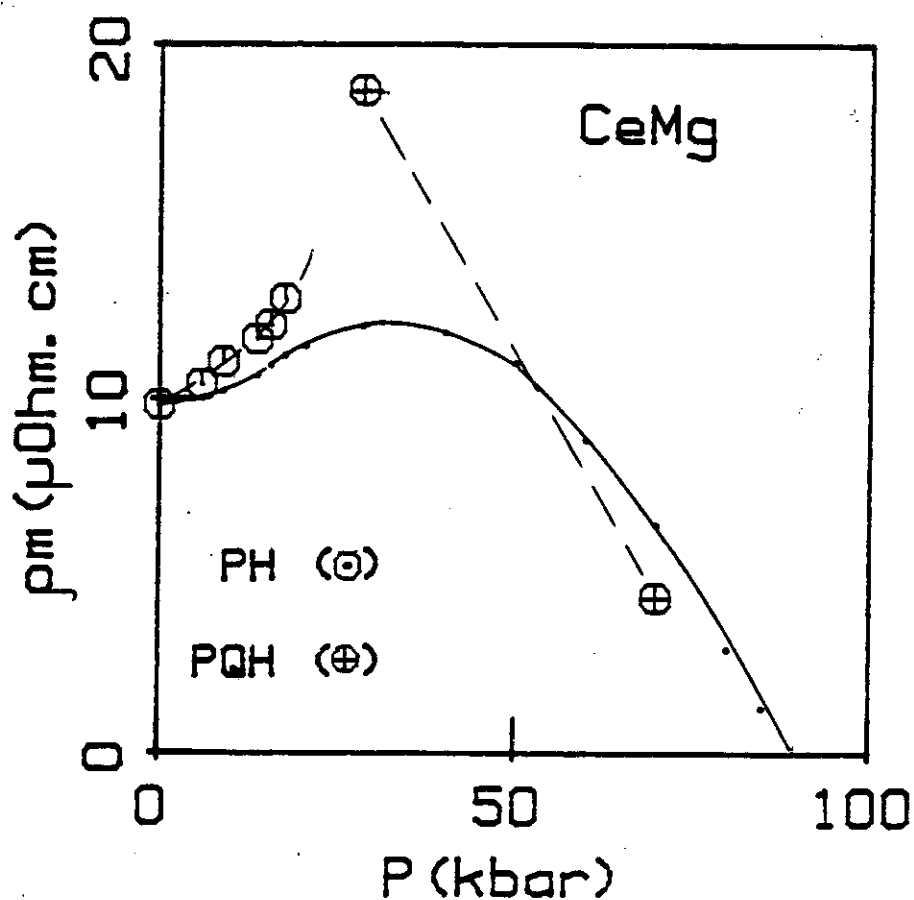


Figure VI-12 : Variation sous pression de l'amplitude de la résistivité magnétique $\rho_m(T_N) - \rho_m(0)$ pour CeMg. Points expérimentaux ($\odot$ et $\oplus$) courbe calculée en trait plein.

où $x_0 = 1/2 + \Delta/2 \Pi kT_N$, λ est coefficient de champ moléculaire. En l'absence d'effet Kondo $T_N^0 = \lambda m_0^2$. L'équation self-consistante (V-6) s'écrit :

$$T_N = T_N^0 2/\Pi^2 \psi' (1/2 + T_K/2 \Pi T_N). \quad (\text{VI-7})$$

Dans l'équation (VI-7) T_N s'annule pour $T_K/T_N^0 = 4/\Pi$

Dans le voisinage de $T_K/T_N^0 = 4/\pi$ l'équation (VI-7) donne pour T_N le comportement :

$$T_N \approx T_N^0 \sqrt{1 - T_K/T_K^c} \quad (\text{VI-8})$$

où $T_K^c = 4T_N^0/\pi$. est la valeur de la température de Kondo pour laquelle l'ordre magnétique disparaît.

Sur la figure VI-11 nous avons porté les points représentant $T_N^2 (P)$ en fonction de $T_K (P)$. Ces points sont à peu près correctement alignés sur une droite qui coupe l'axe des T_K pour :

$$T_K^c \approx 47.5K, \text{ ce qui correspond à une pression critique}$$

$$P_c \approx 90 \text{ kbar}$$

Nous avons donc pris la relation (VI-8) pour décrire T_N dans toute la gamme de pression. L'ajustement donne $T_N^0 = 20.6 \text{ K}$ et $T_K^c/T_N^0 \approx 2.3$ alors que le modèle de Schotte et Schotte prévoit $T_K^c/T_N^0 = 4/\pi \approx 1.3$

Dans le même modèle l'aimantation m d'un sous réseau peut être obtenue à partir de l'équation self-consistante suivante que l'on peut résoudre numériquement:

$$m/m_0 = 2/\pi \cdot \text{Arctg} (\pi/2 T_K^c/T_K m/m_0) \quad (\text{VI-9})$$

connaissant $T_K (P)$ on peut calculer $m (P)$.

D'autre part d'après De Gennes (GEN 1958), la résistivité de désordre de spin $\Delta\rho_m$ peut s'exprimer par : $\Delta\rho_m = \rho_m (T_N) - \rho_m (0) \propto J^2 n(E_F)m^2$.

En supposant que $n(E_F)$ varie lentement comparativement à J :

$$(Jn(E_F))^2 = (\sqrt[3]{A_1/\alpha})^2. \quad (\text{VI-10})$$

La courbe calculée pour $\Delta\rho_m$ avec un seul paramètre multiplicatif ajustable est tracée sur la figure VI-12. La courbe commence à augmenter, passe par un minimum pour $P \approx 30$ kbar puis décroît. L'accord avec l'expérience est relativement bon compte tenu du fait que les points expérimentaux proviennent de deux expériences différentes et que la valeur absolue de la résiduelle sous pression hydrostatique est assez mal connue. On constate que la pente de $\Delta\rho_m$ calculée dans la zone de disparition du magnétisme est de l'ordre de grandeur de la pente expérimentale.

VI-6 - COMPARAISON DE CeMg AVEC CeAl₂ SOUS PRESSION

Le composé CeAl₂ a la structure du type phase de Laves cubique. Comme CeMg il s'ordonne antiferromagnétiquement. Sa température d'ordre est $T_N \approx 3.8$ K. La structure ordonnée est caractérisée par une modulation des moments du cérium attribuée à la compétition entre les fluctuations Kondo et les Interactions R.K.K.Y. Sous pression et à basse température cette structure antiferromagnétique modulée coexiste avec une structure anti-ferromagnétique de type II (BAR 1986-1987). Le fondamental est un doublet Γ_7 séparé de 100 K environ du quadruplet Γ_8 .

L'étude des propriétés de transport sous très haute pression a été déjà réalisée (BAR 1986-1987). La température caractéristique des fluctuations Kondo, T_K a pu être calculée par une expression semblable à (VI-5) en tenant compte toutefois dans ce cas là d'un décalage sur la pente logarithmique :

$$T_K = D \exp(-\alpha/\sqrt[3]{A_1 - \beta}) \quad (\text{VI-11})$$

Dans toute la gamme de pression ($P \leq 52$ kbar), T_K a pu être calculée, il a été trouvé que T_K est du même ordre de grandeur que T_F (température de fluctuation de spin) déduit des lois en T^2 du régime liquide de Fermi. (T_F a pu être déterminé jusqu'à 66.5 kbar).

Dans le régime liquide de Fermi, T_F est déterminée par la loi :

$$(\rho_m(P) - \rho_m^0(P))/\rho_m(P) = (T/T_F)^2 \quad (\text{VI-12})$$

Comme pour CeMg nous avons tracé $T_N^2(P)$ en fonction des valeurs de $T_K(P)$ calculées par (VI-11) (ZEM 1986) sur la figure VI-13.

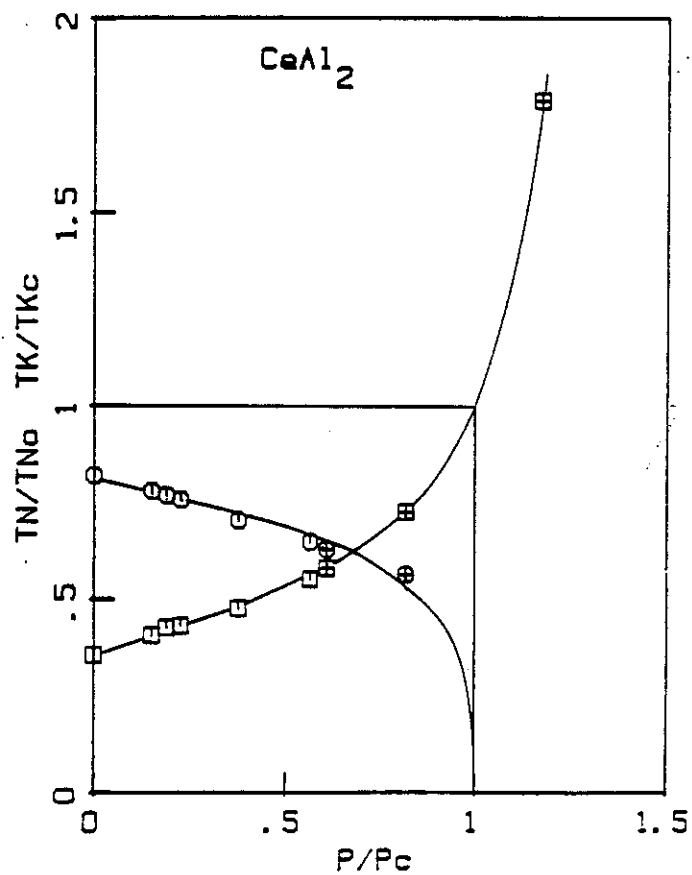
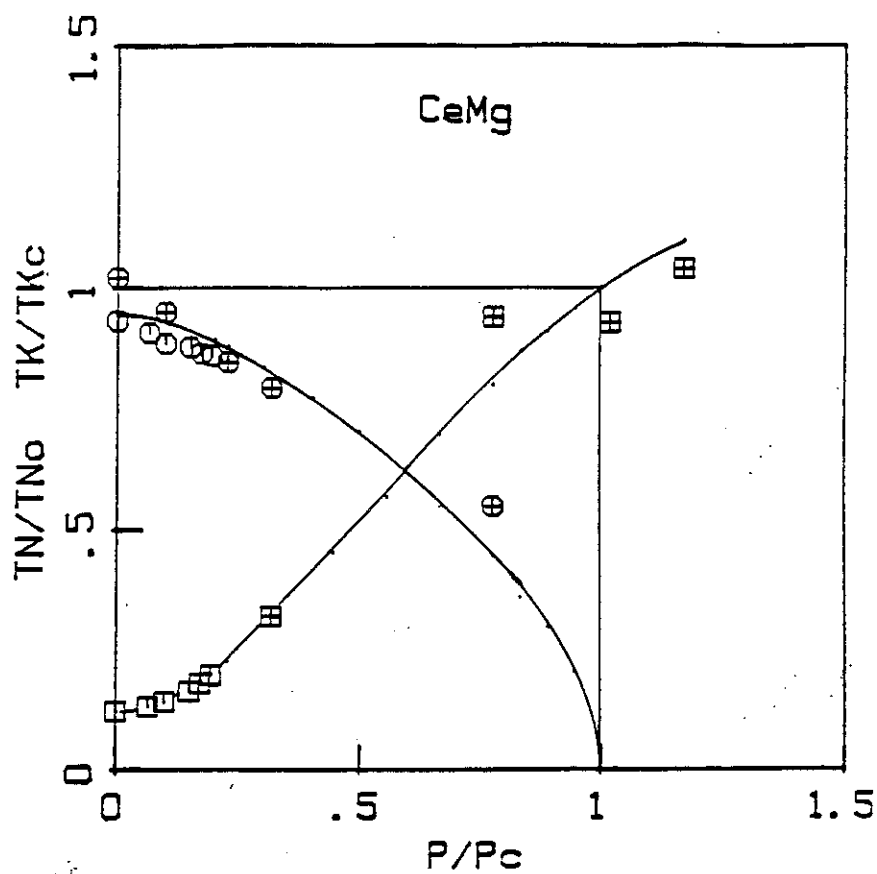


Figure VI-14 : Variation de la température de Néel réduite T_N/T_N^0 et de la température de Kondo réduite (T_K/T_K^c) en fonction de la pression réduite (P/P_c) pour les deux composés CeMg et CeAl_2 .

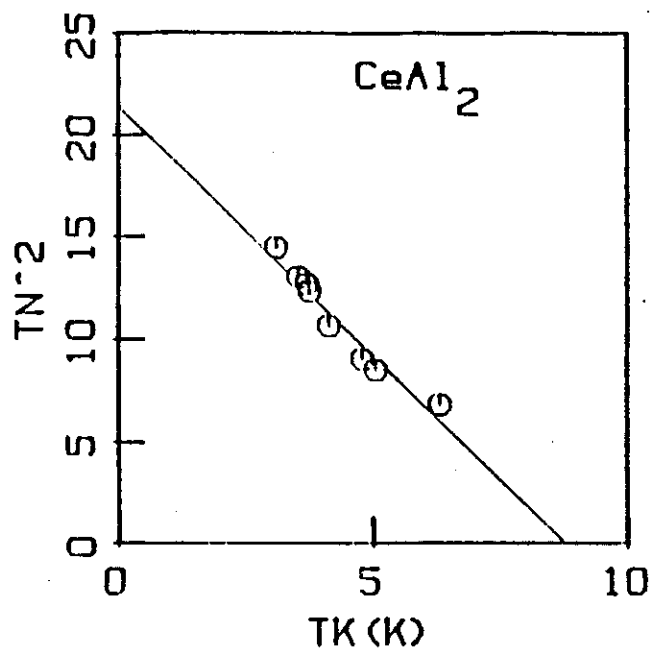


Figure VI-13 : Variation du carré de la température d'ordre T_N de CeAl_2 en fonction de la température de Kondo calculée T_K .

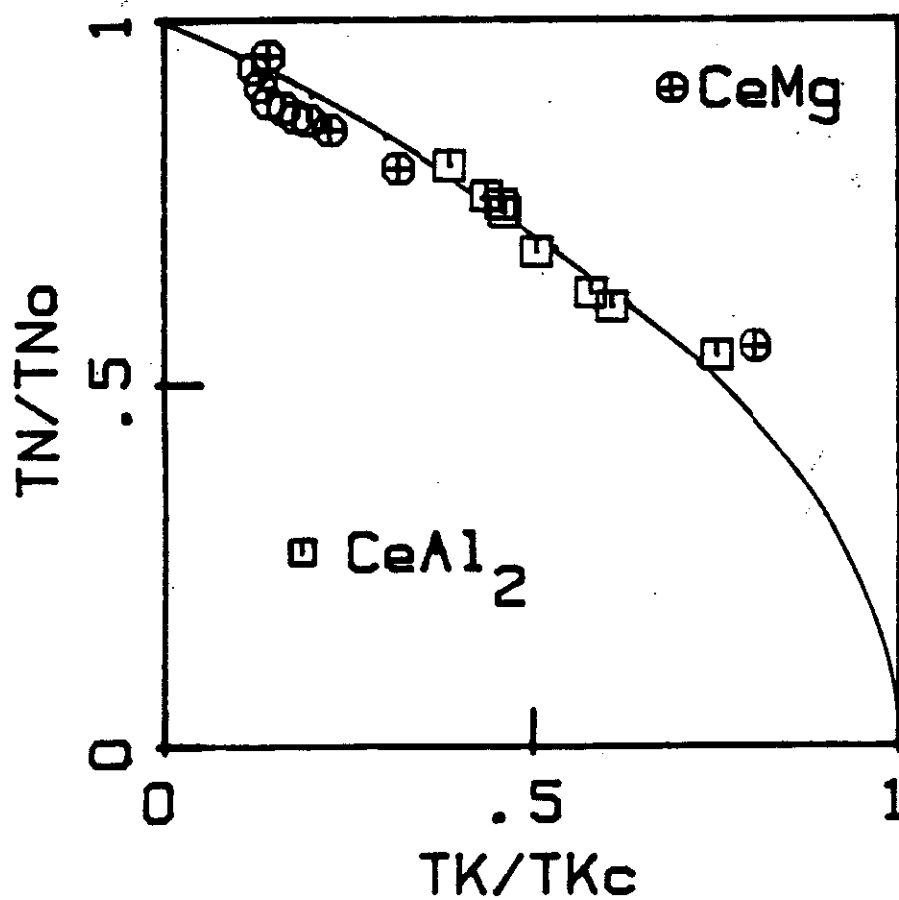


Figure VI-15 : Variation de la température de Néel réduite (T_N/T_N^0) en fonction de la température de Kondo réduite (T_K/T_K^c) pour les deux composés CeMg et CeAl_2 ainsi que la courbe $\sqrt{1 - \frac{T_K}{T_K^c}}$ en trait plein.

Comme pour CeMg, ces points sont assez bien alignés sur une ligne droite qui coupe l'axe des T_K pour :

$$T_K^c \approx 8.7K$$

correspondant à une pression critique :

$$P_c \approx 26 \text{ kbar.}$$

L'ajustement donne $T_N^0 = 4.6 \text{ K}$ correspondant à $T_K^c/T_N^0 \approx 2$.

Sur la figure VI-14 nous avons tracé en fonction de la pression réduite P/P_c les valeurs réduites T_N/T_N^0 et T_K/T_K^c pour les deux composés CeMg et CeAl₂.

Cette figure illustre la compétition entre les fluctuations Kondo et l'ordre magnétique. La forme différente des courbes de T_N/T_N^0 en fonction de P/P_c pour les deux composés, montre que la pression n'est pas le bon paramètre pour exprimer une loi universelle pour la variation de T_N .

Sur la figure VI-15 nous avons porté les points expérimentaux représentant la température de Néel réduite T_N/T_N^0 en fonction de la température de Kondo réduite T_K/T_K^c pour les deux composés. Par ailleurs nous avons tracé sur la même figure la fonction $\sqrt{1-X}$ de l'équation (VI-8). Nous constatons que les points représentant les deux composés sont correctement décrits par cette fonction. Nous obtenons là une loi universelle pour exprimer la variation de T_N pour ces deux systèmes Kondo magnétiques.

VI-7 - INTERACTION EFFECTIVE KONDO J EN FONCTION DU VOLUME

Nous nous sommes proposés de comparer les lois de variation avec le volume de $\lambda J_n(E_F)$ pour plusieurs composés Fermions Lourds magnétiques (CeAl_2 et CeMg) et non magnétiques (CeCu_6). Nous avons entrepris en collaboration avec S. Zemirli et B. Barbara une étude de propriété de transport de CeCu_6 monocristallin, jusqu'à 122 kbar.

CeCu_6 est orthorhombique et devient monoclinique en dessous d'une température de transition $T_c \approx 210$ K (ASA 1985). Il n'a pas été détecté d'ordre magnétique jusqu'à 18mK (SUM 1985) ni de supraconductivité jusqu'à 40 mK (STE 1984).

Il a été mis en évidence un comportement de type liquide de Fermi à très basse température ($T < 100$ mK) (OTT 1985, AMA 1985). Parallèlement un maximum de chaleur spécifique a été observé vers 300 mK qui a été associé à l'apparition de la cohérence (FUJ 1985). Le coefficient de chaleur spécifique γ à basse température est de l'ordre de 1450 mJ/mole K^2 .

On observe des effets d'anisotropie importants sur les courbes d'aimantation et de susceptibilité, ainsi que dans les propriétés de transport.

A partir des ajustements des courbes de susceptibilités sur monocristal un schéma de champ cristallin a été proposé par Zemirli et al (ZEM 85) comprenant un doublet fondamental et deux doublets excités respectivement à 100 K et ≈ 250 K.

Onuki et al (ONU 1984) ont mesuré une magnétoresistance négative avec un minimum dans le voisinage de 1K à partir duquel on peut prévoir une température de Kondo $T_K \approx 2$ K.

Sumiyama et al (SUM 1985) ont mis en évidence sur des monocristaux des lois en T^2 en dessous de 100mK à partir des quelles ils ont défini une température de fluctuation $T_F \approx 1.95$ K. Donc comme pour CeAl_2 sous haute pression il semble que pour CeCu_6 la température de Kondo T_K est du même ordre de grandeur que la température de fluctuation T_F caractéristique de domaine liquide de Fermi. (loi en T^2). Pour une étude quantitative nous avons pris la valeur $T_K \approx 2$ K pour $P=0$. Il faut noter cependant que des valeurs un peu supérieures ont été déduites pour T_K à partir de la largeur résiduelle de la raie quasi-élastique en diffusion inélastique des neutrons ($T_K \approx 5.5$ K) (WAL 1986), ainsi que d'après les mesures de chaleurs spécifique ($T_K \approx 6$ K) (STE 1984).

VI-8 - CeCu_6 : PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION QUASIHYDROSTATIQUE

JUSQU'A 130 KBAR

Les mesures de résistance électrique sous hautes pressions ont été effectuées sur le même appareillage que nous avons déjà utilisé pour CeAl_2 , CeMg . L'échantillon CeCu_6 est un barreau monocristallin de $0.05 \times 1.5 \text{ mm}^3$ taillé avec l'axe $\vec{a}$ (de paramètre $8.112 \text{ \AA}$) orienté dans le sens de la longueur du barreau, soit du courant électrique.

L'évolution sous pression de la résistivité électrique de CeCu_6 est représentée sur la figure VI-16. La contribution magnétique à la résistivité est portée sur la figure VI-17. Comme pour CeAl_2 , la résistivité présente un maximum. Dans le cas de CeCu_6 , ce maximum se décale toujours vers les hautes températures lorsque la pression augmente.

Le composé CeCu_6 se comporte donc comme CeAl_2 à haute pression (soit dans sa phase non magnétiquement ordonnée). Ce résultat n'est pas étonnant puisque CeCu_6 ne s'ordonne pas tout au moins au-dessus de 18 mK, les valeurs de T_K peuvent être calculées à partir de la pente haute température de la résistivité magnétique par la relation :

$$T_K = 8.10^7 \exp(-\alpha/\sqrt{A_1}) \quad (\text{VI-13})$$

où A_1 est la pente logarithmique

$$(\alpha \approx 46, A_1 \text{ en } \mu \Omega \text{ cm}).$$

Dans toute la gamme de pression où T_K a pu être calculée ($P \leq 42 \text{ kbar}$) nous avons trouvé que T_K est du même ordre de grandeur que T_F , qui, a pu être déterminée jusqu'à 108 kbar.

Il va donc nous être possible de comparer les effets du volume sur T_K pour les trois composés CeMg , CeAl_2 et CeCu_6 . L'interaction effective d'échange $\lambda \text{Jn}(E_F)$ varie rapidement avec le volume. Les théoriciens ont évoqué deux types de lois : une loi puissance du type :

$$\lambda \text{Jn}(E_F) = (\lambda \text{Jn}(E_F))_0 \cdot (V/V_0)^P \quad (\text{VI-14})$$

(ALL 1982) ou une loi exponentielle :

$$\lambda \text{Jn}(E_F) = (\lambda \text{Jn}(E_F))_0 \exp(-q_1(V-V_0)/V_0) \quad (\text{VI-15})$$

(LAV 1982)

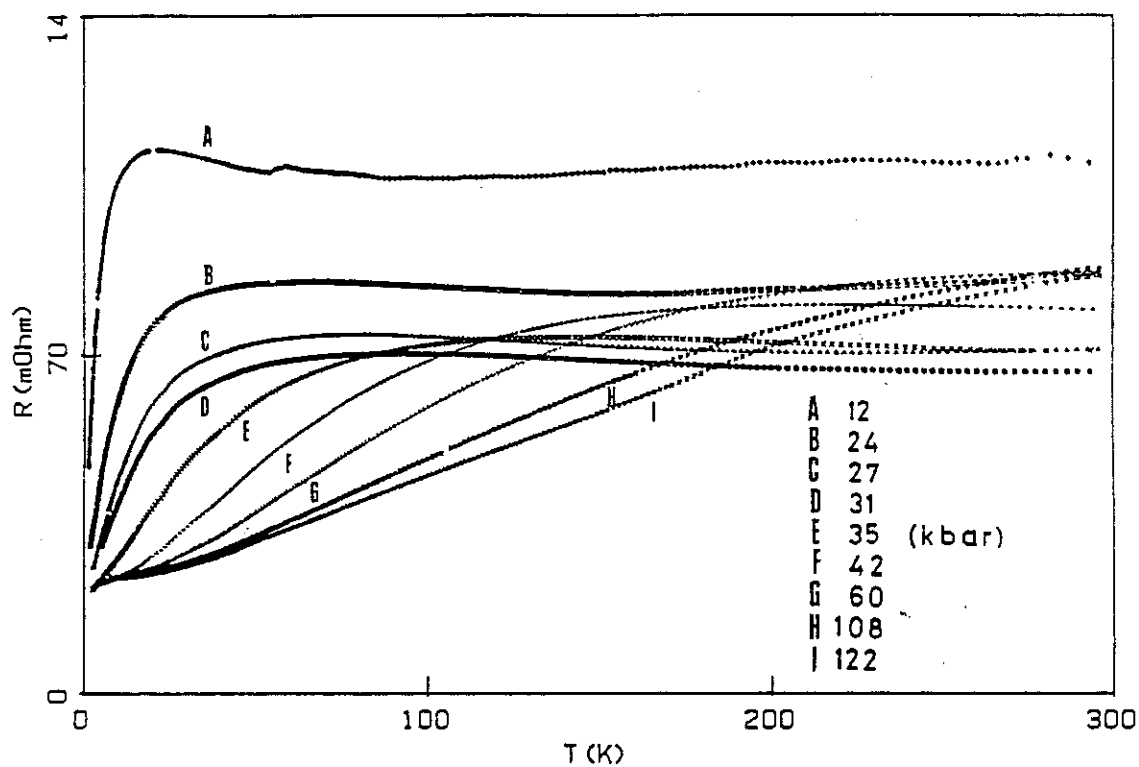


Figure VI-16 : Résistance électrique de CeCu_6 monocristallin sous pression quasihydrostatique jusqu'à 122kbar

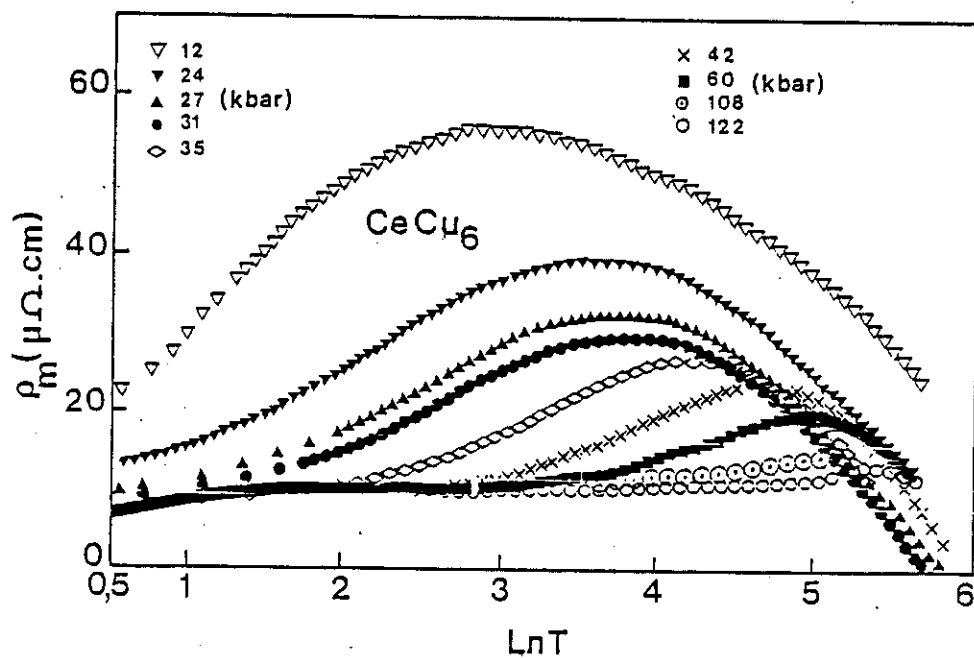


Figure VI-17 : Résistivité magnétique de CeCu_6 monocristallin sous pression quasihydrostatique.

En supposant une équation d'état du type

$$\Delta p = -B_c \Delta \omega + B'_c \Delta \omega^3 \quad (\text{VI-16})$$

On trouve en négligeant le terme de compressibilité non linéaire.

$$\lambda J_n(E_F) = (\lambda J_n(E_F))_0 \exp (q_1 P/B_c) \quad (\text{VI-17})$$

Dans la formule (VI-16) $\Delta \omega = (V-V_0)/V_0$ est la variation relative de volume, B_c et B'_c sont respectivement les modules de compressibilité linéaire et non linéaire.

Sur la figure VI-18 nous avons porté $\ln (\lambda J_n(E_F))$ en fonction de la pression pour CeCu_6 , CeAl_2 et CeMg . On peut considérer que les points expérimentaux sont alignés sur une certaine gamme de pression. A partir de la pente de ces tracés on a pu déduire les valeurs du paramètre q_1 (Tableau VI-2). q_1 varie peu d'un composé à l'autre ; il reste voisin de 3.

Sur la figure VI-19 nous avons porté $\ln(T_K)$ et $\ln(T_F)$ en fonction de $\exp (-P/P_0)$ où $P_0 = B_c/q_1$. Les points sont également alignés dans la gamme des pressions intermédiaires. Les déviations à basse pression sont attribuées au fait que l'imprécision sur $\ln(T_K)$ quand T_K est faible est importante. A haute pression on observe des déviations toujours dans le même sens que nous attribuons à la présence de terme anharmonique dans l'équation d'état (VI-16). Nous avons pu déterminer B'_0 pour les trois composés qui reste du même ordre de grandeur quand il est exprimé en fonction de B_0 (Tableau VI.2)

	q_1	B_c kbar	B'_c kbar
CeAl_2	3.5	690	$\approx 200 B_0$
CeCu_6	3.4	500	$\approx 160 B_0$
CeMg	2-2.9	380	130-190 B_0

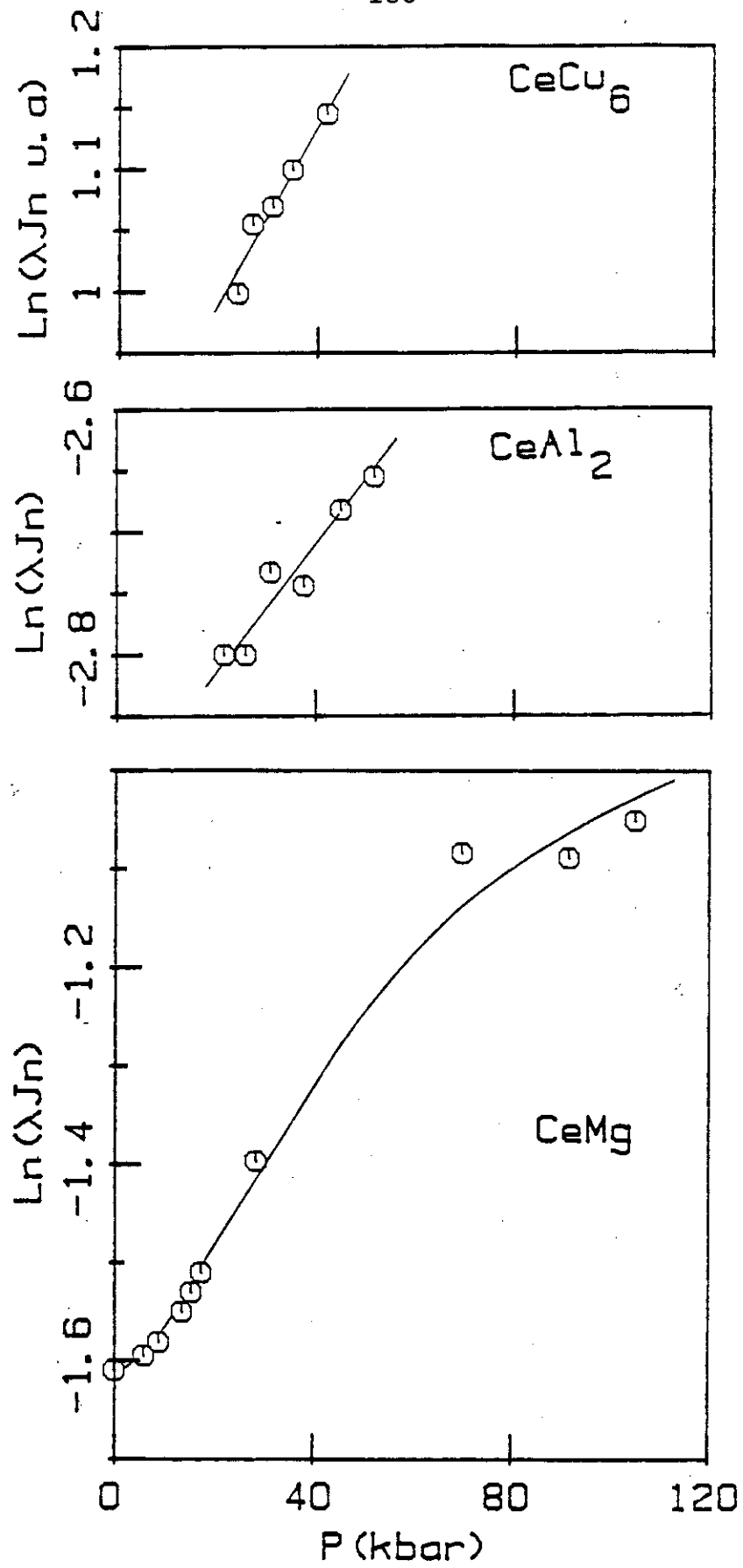


Figure VI-18 : Variation de logarithme de l'interaction effective $\lambda J_n(E_F)$ en fonction de la pression pour CeCu₆, CeAl₂ et CeMg.

$\lambda J_n(E_F)$ en

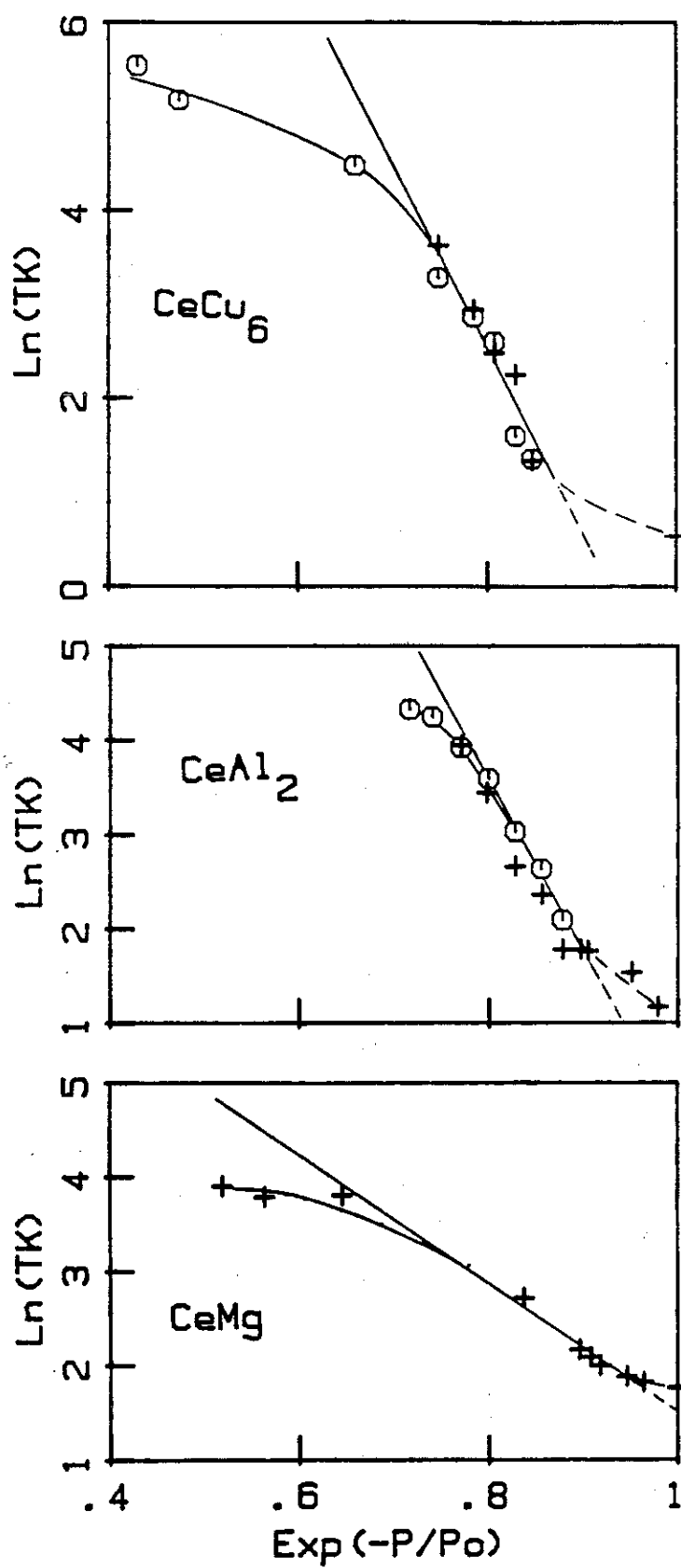


Figure VI-19 : Variation du logarithme de $T_K(+)$ et du logarithme de $T_F(\odot)$ en fonction d'exponentielle de $(-P/P_o)$ (voir texte).

VI-9 - CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre que les propriétés de transport sous très haute pression de CeAl_2 et CeMg présentaient des similitudes. En particulier les propriétés magnétiques sont bien décrites dans le modèle de Schotte et Schotte. Nous avons montré que la température de Néel réduite T_N/T_N^0 pouvait s'exprimer par une fonction commune de la température de Kondo réduite T_K/T_K^C .

Pour les trois composés CeAl_2 , CeMg et CeCu_6 nous avons trouvé sous haute pression un comportement en $\ln T$ et nous avons calculé la température de Kondo sous pression en fonction de la pente logarithmique. Pour CeAl_2 et CeCu_6 sous haute pression la température de fluctuation du régime liquide de Fermi T_F est de l'ordre de grandeur de T_K . Pour CeInCu_2 les mesures n'ont été effectuées qu'à basse pression ($P < 17 \text{ kbar}$) et nous avons pu obtenir seulement la variation linéaire initiale de T_K (coefficient de Grüneisen).

Pour les trois composés nous avons montré qu'une loi exponentielle pour l'interaction effective $(\lambda \text{Jn}(E_F))(P) \propto \exp q_1 (P/B_0)$ est justifiée avec un coefficient $q_1 \approx 3$. Des déviations apparaissent à haute pression que nous avons attribuées à la présence d'un terme anharmonique dans l'équation d'état. La différence essentielle réside dans le régime Kondo basse température et haute pression de CeMg qui reste incohérent. Ce comportement est probablement dû à l'effet de déformations structurales par rapport à la phase cubique de départ.

C O N C L U S I O N

Ce travail a porté sur les propriétés de réseaux de cérium Kondo ou de type Fermions Lourds. Nous avons été amenés à préciser les propriétés de l'état fondamental du composé CeInCu_2 , les problèmes de corrélations intersite ou de cohérence dans le réseau et l'influence des impuretés dans les deux systèmes CeInCu_2 et CeCu_6 .

Les études des propriétés de transport sous pression nous ont permis de suivre l'évolution en fonction de la pression des paramètres essentiels T_K , $J_n(E_F)$, T_N et de tracer des diagrammes de phases pour les composés CeMg , CeCu_6 et CeAl_2 .

I - ETAT FONDAMENTAL DE CeInCu_2 .

Des mesures de résistivité, de magnétorésistance et de susceptibilité alternative ont été réalisées à très basse température afin de préciser l'état fondamental du composé CeInCu_2 . Nous n'avons pas observé de discontinuité dans la variation thermique de la résistivité qui pourrait correspondre à l'établissement d'un ordre magnétique, bien que l'on observe un maximum dans les mesures de la chaleur spécifique à 2.3K. Il faut remarquer que la variation thermique de $\frac{dR}{dT}$ présente une anomalie vers 1K qui correspond au maximum de susceptibilité et au maximum de C/T . Ceci peut traduire un changement de régime au voisinage de cette température.

A ce stade de l'étude, l'état fondamental à basse température reste encore mal compris, mais les propriétés sont liées à des corrélations intersites.

II - CORRELATIONS ET COHERENCE DANS CeInCu_2

Nous avons été amenés à distinguer deux domaines :

- 1 - Un domaine de cohérence limité par une loi quadratique de ρ : $\rho = \rho_0 + AT^2$ et le maximum du coefficient de chaleur spécifique électronique $\gamma = C/T$ (ici observé à 1K).
- 2 - Un domaine où se font sentir les corrélations intersites dans le réseau, la transition vers le régime haute température d'impuretés indépendantes étant graduel.

De ces résultats, il ressort que la résistivité est le paramètre le plus sensible aux corrélations, qui s'expriment au premier ordre.

L'étude des solutions solides $(\text{Ce}, \text{M}) \text{InCu}_2$ avec $\text{M} = \text{Y}$ et La nous a permis de décomposer la résistivité en un terme à un ion et un terme d'interaction de paires :

$$\rho = \rho^\infty C [1 - \alpha C \langle \delta i \delta j \rangle_T], \text{ où}$$

$\langle \delta i \delta j \rangle_T$ est une fonction de corrélations qui suit une loi de Curie-Weiss, dont l'origine provient des interactions Ruderman-Kittel, auxquelles s'opposent les fluctuations thermiques et les fluctuations Kondo. Cette situation est tout à fait analogue à celle rencontrée auparavant dans les verres de spin Kondo de métaux 3d (CuMn , AuFe). Dans le cas présent le rapport des interactions intersites à la valeur du couplage local Kondo est beaucoup plus faible, ce qui permet de décrire les propriétés par des interactions de paires jusqu'à une concentration de 100%.

Les mesures magnétiques entreprises sur nos échantillons vont dans le même sens et permettent d'établir l'existence de corrélations antiferromagnétiques : la susceptibilité, l'aimantation ainsi que la chaleur spécifique peuvent être décrites pour CeInCu_2 avec une température de Kondo de l'ordre de 3K et une énergie d'interaction E_M de 4K. Les températures de Kondo T_K^{HT} et T_K^{BT} (haute et basse température), le champ cristallin et le terme $J.n(E_F)$ sont obtenus de façon cohérente à partir de différentes méthodes : diffusion inélastique de neutrons, résistivité électrique, chaleur spécifique et propriétés magnétiques.

Le paramètre de champ cristallin $A_4\langle r^4 \rangle$ est anormalement élevé par rapport à celui de PrInCu_2 , ce que nous avons relié au terme d'hybridation.

III - INFLUENCE DES IMPURETES SUR LA COHERENCE DANS LES SYSTEMES CeInCu_2 et CeCu_6

La substitution sur le site de cérium par Y et La a une influence plus faible que celle sur le site du métal allié Cu.

Dans le composé CeInCu_2 le cuivre est substitué par des impuretés non magnétiques telles que : Zn, Ag, Ni et Pd. Pour ce qui concerne le composé CeCu_6 le cuivre est substitué par : Al, Ga, Ag et Au.

Dans le cas de CeInCu_2 , la substitution permet de décrire l'évolution de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et de montrer qu'elle est maximale pour ce composé.

En ce qui concerne CeCu_6 nous avons observé une évolution continue en fonction de la masse de l'élément allié, néanmoins le paramètre essentiel semble être un effet de charge et de taille de l'impureté.

IV - EFFET DE LA PRESSION APPLIQUEE

Dans le cas de CeInCu_2 des mesures de propriétés de transport sous pression hydrostatique jusqu'à 16Kbar, de compressibilité et de dilatation thermique nous ont permis de suivre l'évolution de T_K en fonction de la pression et de déduire un coefficient de Gruneisen voisin de 40.

Par contre dans le cas des réseaux Kondo ordonnés CeMg et CeAl_2 nous avons pu tracer un diagramme de phases conduisant à la disparition de l'ordre magnétique sous pression, et de décrire celui-ci par une relation liant la température de Néel réduite à la température de Kondo réduite

$$\frac{T_N}{T_N^0} = f \left(\frac{T_K}{T_K^c} \right)$$

où T_N^0 correspond aux interactions magnétiques en l'absence d'effet Kondo et T_K^c est la température de Kondo critique correspondant à la disparition du magnétisme. Pour les trois composés CeMg , CeAl_2 et CeCu_6 la variation de l'interaction Kondo effective avec le volume a été discutée.

L'évolution de la température de Kondo sous pression pour les deux composés CeCu_6 et CeAl_2 a permis enfin de montrer l'évolution continue du régime Kondo vers le régime de valence intermédiaire.

Des études de rayons X sous pression semblent montrer une transition de type $\gamma - \alpha$ dans CeInCu_2 . Il reste à poursuivre des expériences pour décrire les propriétés de la phase haute pression.

REFERENCES

- [STE 52] : K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., A65, 209 (1952)
- [YOS 57] : K. YOSIDA
Phys. Rev. (1957) 107,396.
- [FRI 58] : J. FRIEDEL
Nuovo Cimento, 2 (1958°, 287.
- [GEN 58] : P.G. De GENNES
C.R. Acad. Sc. paris, 247 (1958) 1836.
- [CRO 60] : DON T. CROMER, ALLEN C. LARSON and R.B. ROOF
Jr. Acta Cryst., 13(1960) 913.
- [LEA 62] : K.R. LEA, M.J.M. LEASK and W.P. WOLF
J. Phys. Chem. Sol., 23 (1962) 1381
- [KON 64] : J. KONDO
Prog. Theoret. Phys. 32,37
- [HUT 64] : M.T. HUTCHINGS
Sol. Stat. Phys., 16 (1964) 227 Academic Press London.

- [ABR 65] : A.A. ABRIKOSOV
Physics 2 (1965), 5.
- [HAM 67] : D.R. HAMANN
Phys. Rev., 158 (1967), 570.
- [COQ 68] : B. COQBLIN, A. BLANDIN
Adv. in Phys. 17., (1968) 281
- [WES 68] : E.F. WESTRUM, G.T. FURUKAWA and J.P. CULLOUGH
Dans "Expérimental Thermodynamics". 1 (1968) 133-213.
- [FIS 69] : K. FISCHER
Z. Physik, 225 (1969), 444.
- [KAN 69] : J. KANEMATSU, G.T. ALFIERI and E. BANKS
J. Phys. Soc. Japan, 26 (1969) 244.
- [AND 70] : P.W. ANDERSON
J. Phys. C3 (1970), 2346.
- [KAI 70] : A.B. KAISER and S. DONIACH
Inter. J. Mag. 1(1970), 11.
- [RAO 70] : V.U.S. RAO and W.E. WALLACE
Phys. Rev., B2 (1970), 4613.
- [MAA 71] : M.H. VAN MAAREN, K.H.J. BUSCHOW and H.J. VAN DAAL
Solid. Stat. Comm., 9 (1971) 1981.
- [MAR 71] : W. MARSHALL and S.W. LOVESEY
Theory of thermal neutron scattering, Oxford University Press (1971).
- [AIP 72] : AIP. HANDBOOK (1972) ed D.E. GRAY, 3rd ed n
New York : Mc Graw-Hill.

- [COR 72] : B. CORNUT and B. COQBLIN
Phys. Rev., B25 (1972) 4541.
- [PER 73] : A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT, D. JEROME and
B. COQBLIN
Sol. Stat. Commun., 12,12 (1973) 1289.
- [COL 74] : M. COLDEA and IULIU POP.
Phil. Mag., (1974) 881.
- [RAY 74] : D.K. RAY
Conférence de Montréal (1974)
- [AND 75] : K. ANDRES, J.E. GRAEBUER and H.R. OTT
Phys. Rev. Lett., B35 (1975) 26.
- [SCH 75] : K.D. SCHOTTE and U. SCHOTTE
Phys. Lett., 55A, 1 (1975) 38.
- [LET 76] : P. LETHUILLIER
Thèse d'état, Université Scientifique et médicale de Grenoble (1976)
- [BEC 77] : K.W. BECKER, P. FULDE and J. KELLER
Z. Phys., B28 (1977) 9.
- [KON 77] : M. KONCZYKOWSKI, K. BAJ, E. SZAFARKIEWICZ, L. KONCZEROICZ and S. POROWSKI
Conf. On High. Pressure and Low Temperature Physics (plenum press.
New-York London), (1977).
- [LAB 77] : O. LABORDE
Thèse d'état, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1977).
- [PEN 77] : O. PENA, R. TOURNIER, A. BENOIT and J. FLOUQUET
Solid Stat. Comm., Vol 21 (1977) 971.
- [BEN 78] : A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBEAULT and M. CHAPPELLIN
Solid. Stat. Comm., 26 (1978) 319.

- [BRE 78] : C.D. BREDL, F. STEGLICH and K.D. SCHOTTE
Z. Phys., B29 (1978) 327.
- [SQU 78] : G.L. SQUIRES
Introduction to the Theory of Thermal neutron Scattering, Cambridge University Press (1978).
- [SCH 79] : D. SCHMITT
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1979).
- [MIG 80] : J.M. MIGNOT
Thèse d'état, Grenoble (1980).
- [PIE 80] : J. PIERRE and A.P. MURANI
Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electrons Systems, Ed. J.E. Crow, R.P. Guertin and T.W. Mihalisin, New-York Plenum (1980) 607.
- [SAT 81] : N. SATO, T. KOMATSUBARA, S. KUNII, T. SUZUKI and T. KASUYA
Valence Fluctuations in Solids, Ed. L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple, North-Holland Amsterdam (1981) 259.
- [ALL 82] : J.W. ALLEN and R.M. MARTIN
Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 106.
- [LAV 82] : M. LAVAGNA, C. LACROIX and M. CYROT
Phys. Lett., 89A., (1982), 723.
- [LAV 82] : M. LAVAGNA, C. LACROIX and M. CYROT
Phys. Lett., 90A, (1982), 106.
- [MAL 82] : S.K. MALIK, R. VIJAYARAGHAVAN, E.B. BOLTICH, R.S. GRAIG, W.E. WALLACE and S.K. DHAR
Solid Stat. Com., Vol 43 (1982), 243.
- [GAL 83] : R.M. GALERA, J. PIERRE, J. VOIRON and G. DAMPNE
Solid State Commun, 46 n°1 (1983) 45-46.

- [LAV 83] : M. LAVAGNA, C. LACROIX, and M. CYROT
J. Phys. F : Met. Phys. (1983), 13, 1007
- [GAL 84] : R.M. GALERA, J. PIERRE and E. SIAUD
Journal of the Less-Common metals , 97 (1984), 151-161.
- [ONU 84] : Y. ONUKI, Y. SHIMIZU and T. KOMATSUBARA
J. Phys. Soc. Japan., 53 n°4 (1984), 1210-1213.
- [STE 84] : G.R. STEWART
Rev. Mod. Phys. 56 (1984) 755.
- [STE 84] : G.R. STEWART, Z. FISK and M.S. WIRE
Phys. Rev., B30 (1984), 482.
- [AMA 85] : A. AMATO, D. JACCARD, E. WALKER and J. FLOUQUET
Sol. Stat. Commun., 55 (1985), 1131.
- [ASA 85] : H. ASAMO, M. UMINO, Y. HATAOKO, U. SHIMIZU, Y. ONUKI, T. KOMATSUBARA and F. IZUMI
J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985), 3358.
- [BEI 85] : J. BEILLE, B. CHEAITO, A. DRAPERI, R.M. GALERA and J. PIERRE
Solid State Commun. (1985), 55,179.
- [BES 85] : M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, A. MEYER, J. SERENI, E. SIAUD, R. LAHIOUEL and J. PIERRE
Physica B, 130 (1985), 240.
- [BES 85] : M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, P. LEHMANN, A. MEYER
Sol. Stat. Commun., 55 (1985), 779.
- [DES 85] : H.U. DESGRANGES and J.W. RASUL
Phys. Rev., B32 (1985), 6100.
- [FEL 85] : I. FELNER
Sol. Stat. Commun., 56,4 (1985), 315.

- [FUJ 85] : T. FUJITA, K. SATOH, Y. ONUTA and T. KOMATSUBARA
J. Magn. Magn. Mat., 47-48 (1985), 66.
- [GAL 85] : R.M. GALERA
Thèse d'état, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1985).
- [HAN 85] : K. HANZAWA, K. YAMADA and K. YOSIDA
J. Magn. Magn. Mat., 47-48 (1985), 357.
- [JAC 85] : D. JACCARD and J. FLOUQUET
J. Magn. Magn. Mat., (1985) 47-48, 45.
- [LAW 85] : J.M. LAWRENCE, J.D. THOMPSON and Y.Y. CHEN
Phys. Rev. Lett (1985), 54,2 537.
- [ONU 85] : Y. ONUKI, U. SHIMIZU and T. KOMATSUBARA
J.Phys. Soc. Japan, 54 (1985) 304.
- [ONU 85] : Y. ONUKI, Y. SHIMIZU, M. NISHIHARA, Y. MACHII and T. KOMATSUBARA
J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985) 1964.
- [OTT 85] : H.R. OTT, H. RUDIGIER, Z. FISK, J.O. WILLIS and G.R. STEWART
Sol. Stat. Commun. 53,3 (1985), 235.
- [SUM 85] : A. SUMIYAMA, Y. ODA, H. NAGANO, Y. ONUKI and T. KOMATSUBARA
J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985) 877.
- [ZEM 85] : S. ZEMIRLI and B. BARBARA
Solid State Comm. 56 n°4, (1985), 385-389.
- [BAR 86] : B. BARBARA, J. BEILLE, B. CHEAITO, J.M. LAURENT, M.F. ROSSIGNOL,
A. WAIN TAL and S. ZEMIRLI
Phys. lett., 113A (1986), 381.
- [BES 86] : M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, M.F. RAVET, A. MEYER, R. LAHIOUEL, J. PIERRE,
E. SIAUD, G. NIEVA and J. SERENI
J. Less Comm. Metals, 120 (1986), 323.

- [CZY 86] : G. CZYCHOLL
Phys. Rev., 143 (1986) 277.
- [OKI 86] : A. OKIJI and N. KAWAKAMI
J. Magn. Magn. Mat., 54-57 (1986) 327.
- [REA 86] : N. READ and D.M. NEWNS
J. Phys. C, 16 (1986), 3273.
- [SUM 86] : A. SUMIYAMA, Y. ODA, H. NAGONO, Y. ONUKI, K. SHIBUTANI and T. KOMATSUBARA
J. Phys. Soc. Japan, 55 (1986), 1294.
- [WAL 86] : U. WALTER, D. WOHLLEBEN and Z. FISK
Z. Phys. B. condensed Matter 62, (1986), 325-330
- [ZEM 86] : S. ZEMIRLI
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1986).
- [BAR 87] : B. BARBARA, J. BEILLE, B. CHEIATO, J.M. LAURANT, M.F. ROSSIGNOL,
A. WAIN TAL and S. ZEMIRLI
J. Phys., 48 (1987), 635-640.
- [GUE 87] : A. GUESSOUS
Thèse d'état, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1987).
- [LAH 87] : R. LAHIOUEL
Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1987).
- [ONU 87] : Y. ONUKI, T. YAMAZAKI, A. KOBORI, T. ONI, T. KOMATSUBARA, S. TAKAYANGI,
H. KATO, and N. WADA
J. Phys. Soc. Japan., 56 n°12 (1987), 4251-4254.
- [THO 87] : J.D. THOMPSON
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 358.
- [VIS 87] : A. DE VISSER, A. MENOVSKY and J.J.M. FRANSE
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987), 365.

[WIL 87] : J.O. WILLIS, J.D. THOMPSON, J.L. SMITH and Z. FISK
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987), 461.

[TAK 88] : S. TAKAGI, T. SUYAKIMURA, N. SATO, T. SATOH and T. KASUYA
Submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION

CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES

- I - 1 - ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS
- I - 2 - ECHANTILLONS POYCRISTALLINS
- I - 3 - ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS : METHODE DE BRIDGMAN
- I - 4 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS
- I - 5 - DESCRIPTION DES APPAREILLAGES ET PRINCIPES DE MESURE
- I - 6 - MESURES D'AIMANTATION
- I - 7 - MESURES DE RESISTIVITE
- I - 8 - MESURES DE RESISTIVITE A TRES BASSE TEMPERATURE ET MAGNETORESISTANCE
(0.3K - 10K).
- I - 9 - MESURES DE RESISTANCE ELECTRIQUE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE ET
QUASIHYDROSTATIQUE
- I - 10 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE
- I - 11 - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

CHAPITRE II : PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT, CHAMP CRISTALLIN, DANS CeInCu_2 , COMPARAISON AVEC PrInCu_2

- II - 1 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES
- II - 2 - RAPPELS DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE CeInCu_2
- II - 3 - PROPRIETES DE TRANSPORT AUX BASSES TEMPERATURES

- II - 4 - ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES : RESULTATS ET INTERPRETATIONS
- II - 5 - COMPARAISON AVEC UN COMPOSE ISOMORPHE NORMAL : PrInCu_2
- II - 6 - ETUDE PAR DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS DU CHAMP CRISTALLIN DANS
LES COMPOSES : CeInCu_2 , $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{InCu}_2$ et PrInCu_2

CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE DE CORRELATIONS ANTIFERROMAGNETIQUES DANS

CeInCu_2

- III - 1 - ETUDES DE COMPOSES DILUES $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{InCu}_2$ et $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{InCu}_2$
- III - 2 - MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LA GAMME DE TEMPERATURE
1.5 - 300K
- III-2 - 1 - Rappels théoriques
- III-2 - 2 - Analyse et discussions
- III - 3 - RAPPELS THEORIQUES SUR LES ALLIAGES KONDO DILUES
- III-3 - 1 - L'effet à une impureté
- III - 4 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE
- III-4 - 1 - Rappels
- III-4 - 2 - Mesures
- III - 5 - MESURES MAGNETIQUES
- III-5-1 - a - Rappels théoriques
- III-5-1 - b - Résultats expérimentaux
- III - 6 - MESURE DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE
- III - 7 - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LES SYSTEMES DERIVES DE
 CeInCu_2 PAR SUBSTITUTION SUR LES SITES DE CUIVRE

CHAPITRE IV : EFFETS DE SUBSTITUTIONS DANS QUELQUES FERMIONS LOURDS

CHAPITRE V : EXPERIENCES DE TRANSPORT SOUS PRESSION : UN OUTIL CLE POUR L'ETUDE DES SYSTEMES KONDO OU A VALENCE INTERMEDIAIRE

- V - 1 - PROPRIETES DE CeInCu_2 SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE
- V - 2 - MESURES DE DILATATION THERMIQUE DE CeInCu_2 ENTRE 1.2 ET 50K
- V - 3 - DISCUSSION

CHAPITRE VI : ETUDE SOUS TRES HAUTE PRESSION DE CeMg

- VI - 1 - INTRODUCTION
- VI - 2 - PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE
- VI - 3 - PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION QUASIHYDROSTATIQUE
- VI - 4 - TEMPERATURE DE KONDO DE CeMg A PRESSION NULLE
- VI - 5 - ANALYSE DES PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION
- VI - 6 - COMPARAISON DE CeMg AVEC CeAl₂ SOUS PRESSION
- VI - 7 - INTERACTION EFFECTIVE KONDO J EN FONCTION DU VOLUME
- VI - 8 - CeCu₆ : PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS PRESSION QUASIHYDROSTATIQUE
JUSQU'A 130 KBAR
- VI - 9 - CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

R E S U M E

Ce travail porte sur les composés de cérium du type Kondo ou Fermions Lourds : CeInCu_2 , CeMg et CeCu_6 , l'étude des problèmes de corrélations et de cohérence dans le réseau ainsi que l'étude des diagrammes de phases sous pression.

Les études de susceptibilité magnétique, résistivité électrique et chaleur spécifique sur les solutions solides $(\text{Ce-Y}) \text{InCu}_2$ et $(\text{Ce-La}) \text{InCu}_2$ mettent en évidence des corrélations antiferromagnétiques dans le composé non ordonné CeInCu_2 .

La substitution du cérium ou du métal allié permettent de préciser l'influence des impuretés sur la cohérence du réseau.

Les propriétés de transport sous pression hydrostatique pour CeInCu_2 fournissent un coefficient de Grüneisen de 40. Les diagrammes de phases de CeCu_6 , CeAl_2 et CeMg sont étudiés sous pression quasihydrostatique jusqu'à 130 Kbar.

MOTS CLES

Réseau Kondo

Fermions Lourds

Composés de cérium

Corrélations

Cohérence

Effets de pression

Diagrammes de phases

