

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

ROSE-MARIE GALERA

SUJET

PROPRIETES DU CERIUM DANS LE SYSTEME Ce-Mg
REPOSE MAGNETIQUE A HAUTE ENERGIE
DANS CePd_3 ET CERIUM- α

Soutenu le 5 Novembre 1985 devant la commission d'Examen

M. CYROT

Président

D. BLOCH

J. FLOUQUET

G. KRILL

J. PIERRE

Examineurs

Je remercie Monsieur M. CYROT pour l'honneur qu'il me fait en présidant cette thèse.

Messieurs D. Bloch, J. Flouquet et G. Krill ont accepté de participer à ce jury, je les en remercie très sincèrement.

Jacques Pierre a dirigé ce travail, je lui suis très reconnaissante de l'aide qu'il m'a toujours apportée et aussi de la grande liberté qu'il m'a laissée.

Tout au long de cette étude, effectuée dans le cadre du Laboratoire Louis Néel, j'ai été amenée à travailler en étroite collaboration avec de nombreux chercheurs et techniciens du Laboratoire mais aussi de l'I.L.L. J'ai beaucoup apprécié leur disponibilité et leur compétence.

L'élaboration et la caractérisation des échantillons ont été réalisées en collaboration avec Etienne Siau et l'équipe de cristallogénèse. Je les remercie très sincèrement.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe des pressions du Laboratoire ainsi que Christian Vettier avec lesquels nous avons établi des collaborations très fructueuses.

C'est avec plaisir que je remercie Mireille Lavagna et Claudine Lacroix pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je garde une reconnaissance toute particulière à Amir Murani et Dominique Givord auprès desquels j'ai beaucoup appris, dans un climat de profonde sympathie. J'ai aussi eu le grand plaisir de travailler avec Jacques Bouillot que je remercie très chaleureusement.

Je remercie très amicalement Gislaine Menéroud, qui a assuré avec beaucoup de soin et d'efficacité la frappe de cette thèse, et Yvette Ranc. Je leur suis très reconnaissante du soutien qu'elles m'ont apporté aux moments où le moral était bas.

Je remercie également Madame Trévisson qui a réalisé l'édition de ce Mémoire.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades du Laboratoire qui à divers titres m'ont aidée dans mon travail.

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

L'étude des systèmes anormaux de terres rares a connu depuis ces dix dernières années un essor considérable tant du point de vue théorique qu'expérimental. De nombreux articles de revue [VAR 1976, HEW 1979, LAW 1981, BRA 1984] et plusieurs conférences [Rochester 1977, Santa Barbara 1981, Zürich 1982, Cologne 1984] montrent le grand intérêt que suscite actuellement ce domaine de recherche.

Contrairement aux systèmes de métaux 3d, le magnétisme des composés de terres rares a un caractère fortement localisé. La couche électronique 4f, responsable du magnétisme, se situe généralement loin au-dessous du niveau de Fermi et la valence de la terre rare est entière. Les propriétés magnétiques sont bien décrites dans un modèle ionique et les interactions entre les électrons 4f et la bande de conduction sont traitées par un Hamiltonien d'échange classique s-f. Il existe cependant un certain nombre de composés de terres rares où l'instabilité de la couche 4f conduit à des propriétés qui ne peuvent pas être expliquées par un modèle classique. Ce comportement anormal est rencontré en particulier dans les composés à base de cérium, samarium, europium, thulium ou d'ytterbium, le cas le plus connu étant certainement celui du cérium métal pur. Bien que la distinction ne soit pas toujours aisée, ces systèmes anormaux de terres rares sont classés habituellement en deux familles : systèmes Kondo et systèmes à valence intermédiaire.

Dans les systèmes Kondo, la valence de la terre rare est entière, généralement égale à 3. Il semble bien établi actuellement que le niveau 4f se situe vers 1 - 2 eV au-dessous du niveau de Fermi. L'hybridation, plus forte entre la couche 4f et la bande de conduction conduit à un couplage antiferromagnétique entre les électrons 4f et les électrons de conduction. Les propriétés spécifiques des systèmes Kondo sont attribuées à l'écrantage du moment 4f de la terre rare par le spin des électrons de conduction. Ces composés sont caractérisés par la coexistence et la compétition entre l'interaction Kondo, qui tend à la formation d'un fondamental non magnétique, et les interactions indirectes R.K.K.Y., qui peuvent conduire à un ordre magnétique. Un exemple typique est le composé $CeAl_2$ qui s'ordonne à 3,8 K.

Par contre dans les composés à valence intermédiaire les paramètres de la maille cristallographique et les susceptibilités correspondent à une configuration intermédiaire entre $4f^n$ et $4f^{n-1}$ pour la terre rare. Les énergies des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ étant du même ordre de grandeur, le système fluctue entre ces deux états. Excepté le cas de TmSe où les deux configurations Tm^{3+} et Tm^{2+} sont magnétiques, on n'observe pas d'ordre magnétique à basse température dans les composés à valence intermédiaire.

La partie essentielle du travail expérimental présenté dans cette thèse a été obtenue par diffusion de neutrons. Dans le premier chapitre nous présentons brièvement les propriétés de la diffusion magnétique des neutrons, ainsi que les différentes techniques employées.

Le composé CeMg présente certaines propriétés caractéristiques des systèmes Kondo, en particulier on observe une décroissance logarithmique de la résistivité magnétique. Nous avons poursuivi l'étude de CeMg dans le but de mieux définir le rôle des différents types d'interactions : interactions locales $4f$ -bande de conduction ou interactions indirectes $4f$. Nous avons observé l'effet de la pression externe par des mesures d'aimantation sous pression, mais aussi l'effet de la pression "chimique" dans les composés dilués par du lanthane ou de l'yttrium. Le facteur de forme magnétique a été mesuré par diffusion de neutrons polarisés et analyse de polarisation. La technique utilisée permet en particulier de déterminer la fonction de corrélation spontanée du système. Mais surtout nous avons déterminé la dispersion des excitations de champ cristallin dans le domaine antiferromagnétique. Toute cette étude fait l'objet du chapitre II.

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, l'analyse de la réponse spectrale permet d'avoir accès à la relaxation des excitations. Au chapitre III nous présentons une étude de la relaxation des excitations quasi-élastiques de champ cristallin dans les composés Kondo à faible couplage CeMg et CeMg₃. Nous essayons de déterminer l'origine de la relaxation en nous appuyant sur les résultats obtenus dans les composés dilués avec du lanthane ou de l'yttrium.

Enfin, la dernière partie de cette thèse est consacrée à l'étude de composés beaucoup plus anormaux : CePd₃ qui est considéré comme un exemple typique de système à valence intermédiaire et le cérium pur dans sa phase α . Nous avons mesuré par diffusion inélastique de neutrons la réponse magnétique à haute énergie dans ces deux systèmes.

C H A P I T R E I

DIFFUSION MAGNETIQUE DES NEUTRONS THERMIQUES

Une grande partie du travail expérimental présenté dans ce mémoire a été obtenu par diffusion de neutrons thermiques. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour l'étude de la matière puisque dans un processus de diffusion le neutron interagit d'une part avec les noyaux d'autre part avec les moments magnétiques. Le premier mécanisme, d'origine purement nucléaire, permet d'avoir accès aux structures des cristaux et aux modes de vibration des noyaux (diffusion par les phonons). Le deuxième mécanisme, dû à l'interaction entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des noyaux ou des électrons non appariés, donne lieu à la diffusion magnétique. Enfin l'énergie des neutrons thermiques étant de l'ordre de grandeur des excitations dans la matière (en particulier des excitations magnétiques) il est possible d'induire des transitions et de déterminer les spectres en énergie [MAR 1971, SQU 1978]. Dans ce premier chapitre, nous présentons très brièvement les propriétés de la diffusion magnétique des neutrons thermiques : nous nous intéresserons tout particulièrement à la diffusion de systèmes à base de terres rares dans le domaine paramagnétique.

I-1 - SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE MAGNETIQUE

Lors d'une expérience de diffusion on mesure la section efficace différentielle, $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$, c'est-à-dire la probabilité qu'un neutron d'énergie incidente E , émerge de la cible avec une énergie finale E' dans l'angle solide $\partial \Omega$ ($\hbar \omega = E - E'$). La diffusion magnétique des neutrons thermiques peut être traitée dans l'approximation de Born [MAR 1971] car les potentiels d'interaction sont faibles. La section efficace différentielle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \sigma} p_{\lambda} p_{\sigma} \sum_{\lambda', \sigma'} | \langle k', \sigma', \lambda' | V | k, \sigma, \lambda \rangle |^2 \delta(\hbar \omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (I-1)$$

p_{λ} est la probabilité d'occupation de l'état initial de la cible $| \lambda \rangle$, p_{λ} est donné par la statistique de Boltzmann. k représente le vecteur d'onde du neutron incident et $| \sigma \rangle$ son état de spin. La probabilité que le neutron soit dans l'état de spin initial $| \sigma \rangle$ est donnée par P_{σ} . La fonction δ exprime la conservation de l'énergie totale lors de la diffusion. L'énergie $\hbar \omega$ gagnée ou perdue par le système correspond à l'énergie perdue ou gagnée par le neutron. V est le potentiel d'interaction entre le neutron et la cible. Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons unique-

ment aux interactions magnétiques entre le neutron et les électrons non appariés. Le potentiel d'interaction entre le neutron et les électrons non appariés s'écrit sous la forme [MAR 1971, SQU 1978] :

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

γ est le rapport gyromagnétique du neutron, $\gamma = -1,91$. μ_N est le magnéton nucléaire et μ_B le magnéton de Bohr. Enfin, $\vec{\sigma}$ représente l'opérateur de spin du neutron. Ses composantes sont les matrices de Pauli.

\vec{Q}_\perp est un opérateur défini par

$$\vec{Q}_\perp = \sum_i e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \left\{ \vec{q} \wedge (\vec{s}_i \wedge \vec{q}) - \frac{1}{\hbar} \vec{q} \wedge \vec{p}_i \right\} / |\vec{q}|^2 \quad (\text{I-3})$$

où la somme \sum_i s'effectue sur tous les électrons non appariés, $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ est le vecteur de diffusion.

\vec{Q}_\perp étant perpendiculaire au vecteur de diffusion, il est possible de déterminer un opérateur \vec{Q} tel que

$$\vec{Q}_\perp = \vec{q} \wedge (\vec{Q} \wedge \vec{q}) / |\vec{q}|^2 \quad (\text{I-4})$$

Pour les ions où le moment cinétique orbital est nul ou bloqué par le champ cristallin (cas de certains métaux de transition), \vec{Q} peut s'exprimer en fonction du moment cinétique de spin \vec{S} qui caractérise l'état fondamental de l'ion

$$\vec{Q} = F(q) \sum_R e^{i\vec{q}\vec{R}} \vec{S}_R \quad (\text{I-5})$$

En général, le moment cinétique n'est pas nul, le couplage spin-orbite compose ensemble \vec{L} et \vec{S} et l'état fondamental est caractérisé par le moment cinétique total \vec{J} donné par les règles de Hund (cas des terres rares). Dans l'approximation du dipole, c'est-à-dire lorsque $1/|\vec{q}|$ est beaucoup plus grand que le rayon atomique moyen des électrons non appariés [MAR 1971], \vec{Q} s'écrit en fonction de \vec{J}

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} F(q) \sum_R e^{i\vec{q}\vec{R}} \vec{J}_R \quad (\text{I-6})$$

$F(q)$ est le facteur de forme de l'ion ou de l'atome, il est donné par la transformée de Fourier de la densité de spin sur l'ion considéré. Par définition :

$$F(q = 0) = 1$$

En conséquence dans un processus de diffusion magnétique, seule la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion intervient. Cette propriété est très intéressante puisqu'elle permet en particulier la détermination de l'orientation des moments dans les études de structures magnétiques. Elle rend aussi possible la sélection du signal magnétique d'origine purement électronique lors des expériences de diffusion de neutrons polarisés (la diffusion des neutrons polarisés sera abordée au paragraphe I-5).

I-2 - RELATION ENTRE LA SECTION EFFICACE ET LA SUSCEPTIBILITE GENERALISEE

Considérons maintenant un faisceau de neutrons non polarisés. En tenant compte de l'expression du potentiel donné dans le paragraphe I-1 et en remplaçant la fonction delta par sa représentation intégrale, la section efficace différentielle magnétique se réécrit sous la forme (I-7) [MAR 1971, SQU 1978].

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle J_q^\alpha(0) J_{-q}^\beta(t) \rangle \quad (I-7)$$

$\alpha, \beta = x, y, z.$

$\sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta)$ exprime le fait que le neutron n'est sensible qu'à la composante de spin perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} . $\kappa_\alpha, \kappa_\beta$ sont les composantes du vecteur unitaire $\vec{q}/|\vec{q}|$. $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$ est directement reliée à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatio-temporelle $\langle J_q^\alpha(0) J_{-q}^\beta(t) \rangle$ du système de spins.

$$\langle J_q^\alpha(0) J_{-q}^\beta(t) \rangle = \sum_\lambda p_\lambda \langle \lambda | J_q^\alpha(0), J_{-q}^\beta(t) | \lambda \rangle$$

Le système ne pouvant céder plus d'énergie qu'il n'en possède, les processus de désexcitation ont une probabilité plus faible que les processus d'excitation. Cette propriété est exprimée par l'équation I-8 qui découle directement de l'expression I-7 de la section efficace [MAR 1971]

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{(-q, -\omega)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{(q, \omega)} \quad (I-8)$$

En particulier, à suffisamment basse température pour que $\hbar\omega/kT \gg 1$, seules les excitations du système pourront être observées. Les propriétés de la fonction de corrélation et l'équation I-8 permettent de relier la section efficace différentielle à la susceptibilité généralisée $G_q^{\alpha\beta}(\omega)$ [MAR 1971] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega / kT}} \sum_{\alpha \beta} (\delta_{\alpha \beta} - \kappa_{\alpha} \kappa_{\beta}) \operatorname{Im} G_q^{\alpha \beta}(\omega) \quad (\text{I-9})$$

La partie imaginaire de la susceptibilité dynamique s'exprime aussi en fonction de $G_q^{\alpha \beta}(\omega = 0)$ et de la fonction de réponse spectrale $F_q^{\alpha \beta}(\omega)$ [MAR 1971] dans le formalisme de la réponse linéaire.

$$\operatorname{Im} G_q^{\alpha \beta}(\omega) = \hbar \omega G_q^{\alpha \beta}(\omega = 0) F_q^{\alpha \beta}(\omega) \quad (\text{I-10})$$

Pour un système ergodique, c'est-à-dire tel que

$$\langle J_q^{\alpha}(0) J_{-q}^{\beta}(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle J_q^{\alpha} \rangle \langle J_{-q}^{\beta} \rangle$$

$G_q^{\alpha \beta}(\omega = 0)$ est identique à la susceptibilité isotherme $G_q^{\alpha \beta}$.

La fonction de réponse spectrale est reliée à la relaxation du système

$$F_q^{\alpha \beta}(\omega) = \frac{R_q^{\alpha \beta}(\omega)}{R_q^{\alpha \beta}(t=0)}$$

par définition $F_q^{\alpha \beta}(\omega)$ est une fonction normée

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_q^{\alpha \beta}(\omega) = 1$$

La forme de $F_q^{\alpha \beta}(\omega)$ peut être obtenue par la connaissance de ses moments. La largeur de $F_q^{\alpha \beta}(\omega)$, définie par le moment d'ordre 2, est une donnée importante puisqu'elle est directement reliée au temps de relaxation des excitations. Le plus souvent la fonction spectrale $F_q^{\alpha \beta}(\omega)$ peut être assimilée à une lorentzienne.

Nous avons vu dans ce paragraphe que la section efficace différentielle est directement reliée à la susceptibilité généralisée $G_q^{\alpha \beta}(\omega)$. La connaissance de cette grandeur permet d'avoir accès à l'ensemble des propriétés dynamiques du système de spins. De ce fait la diffusion de neutrons est un moyen d'investigation très puissant.

I-3 - IONS TERRES RARES EN PRESENCE DE CHAMP CRISTALLIN

Dans la série des lanthanides, ce sont les électrons 4f qui sont responsables du magnétisme. La couche 4f ayant un faible rayon atomique, les électrons sont soumis à un fort couplage spin-orbite. Le niveau fondamental des ions terres rares est caractérisé par l'opérateur moment cinétique total, J, donné par les règles de Hund.

Considérons un ion terre rare isolé ; dans l'état paramagnétique, le niveau fondamental \vec{J} est totalement dégénéré et la diffusion est élastique. De plus les spins n'ayant pas de direction privilégiée

$$\sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_{\alpha} \kappa_{\beta}) \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | J_{\alpha} J_{\beta} | \lambda \rangle = \frac{2}{3} \sum_{\alpha} \langle J_{\alpha}^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle J^2 \rangle$$

et

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \frac{2}{3} \langle J^2 \rangle = 2 k T \chi_{\text{Curie}} \quad (\text{I-11})$$

la section efficace est proportionnelle au produit de la susceptibilité par la température.

En général dans un solide l'ion terre rare est soumis à l'effet du champ cristallin qui lève partiellement la dégénérescence du multiplet fondamental J. La théorie des groupes donne la forme générale de l'Hamiltonien de champ cristallin ainsi que la composition des niveaux. Les transitions permises entre niveaux de champ cristallin peuvent être observées par diffusion de neutrons si l'énergie incidente est comparable à la dispersion totale en énergie des niveaux. Pour un système cubique dans l'état paramagnétique, si les interactions entre ions sont négligeables, la section efficace différentielle s'écrit [BIR 1972]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \sum_{nn'} p_n \sum_{vv'} |\langle \Gamma_{n',v'} | J_{\perp} | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) \quad (\text{I-12})$$

$|\Gamma_{nv}\rangle$ représente les fonctions d'onde des niveaux de champ cristallin qui se transforment selon la représentation Γ_n (notation de Bethe), v distingue la fonction d'onde dégénérée à l'intérieur de cette représentation. En symétrie cubique

$$\sum_{vv'} |\langle \Gamma_{n',v'} | J_x | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 = \sum_{vv'} |\langle \Gamma_{n',v'} | J_y | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 = \sum_{vv'} |\langle \Gamma_{n',v'} | J_z | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 \quad (\text{I-13})$$

$$\text{d'où } |\langle \Gamma_{n',v'} | J_{\perp} | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 = 2 |\langle \Gamma_{n',v'} | J_z | \Gamma_{n,v} \rangle|^2$$

conduisant à l'expression (I-14) pour la section efficace différentielle.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 2 \sum_{nn'} p_n \sum_{vv'} |\langle \Gamma_{n',v'} | J_z | \Gamma_{n,v} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) \quad (\text{I-14})$$

En utilisant les relations du paragraphe I-2, l'expression I-14 se réécrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{Y e^2}{m_e C^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / kT}} 2 G_q^{ZZ}(\omega=0) F_q^{\alpha\beta}(\omega) \quad (I-15)$$

En l'absence d'interactions entre ions, $G_q^{ZZ}(\omega)$ peut être assimilé à la susceptibilité dynamique à un ion, $g^{ZZ}(\omega)$ [BUY 1975]

$$g^{ZZ}(\omega) = \sum_{mn} (p_m - p_n) \frac{|\langle n | J_z | m \rangle|^2}{\hbar \omega - E_n - E_m} \quad (I-16)$$

$|m\rangle$, $|n\rangle$ sont les états propres de l'Hamiltonien de champ cristallin ($|m\rangle \equiv |\Gamma_{n,v}\rangle$), E_m et E_n sont les énergies propres associées à ces états. La probabilité d'occupation de l'état $|m\rangle$, p_m est donnée par la statistique de Boltzmann

$$p_m = \left[e^{-E_m/kT} \right] / Z$$

En utilisant l'expression approchée de $g^{ZZ}(\omega)$ dans la limite $\omega \rightarrow 0$, la section efficace différentielle d'un ion terre rare soumis au champ cristallin peut s'exprimer sous la forme [HOL 1982]

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = & \left(\frac{Y e^2}{m_e C^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2 \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / kT}} \frac{2^r}{(g\mu_B)^2} \left[\sum_m \chi_C^m F_q^{mm}(\omega=0) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \chi_{VV}^{mn} (1 - e^{-(E_n - E_m)/kT}) F_q^{mn}(\omega) \right] \quad (I-17) \end{aligned}$$

Dans cette expression χ_C^m est la susceptibilité de type Curie du niveau de champ cristallin $|m\rangle$.

$$\chi_C^m = \frac{(g\mu_B)^2}{kT} p_m |\langle m | J_z | m \rangle|^2$$

et χ_{VV}^{mn} la susceptibilité de type Van Vleck donnée par :

$$\chi_{VV}^{mn} = 2(g\mu_B)^2 p_m \frac{|\langle n | J_z | m \rangle|^2}{E_n - E_m}$$

I-4 - RELAXATION DES EXCITATION DE CHAMP CRISTALLIN

La haute résolution des spectromètres actuels permet de déterminer avec une bonne précision la largeur de raie des excitations. Nous avons vu au paragraphe I-2 qu'en particulier pour les excitations magnétiques la largeur est directement reliée au temps de relaxation du système. De nombreuses études de la relaxation ont été effectuées par diffusion de neutrons dans différents systèmes magnétiques (LOE 1975, LOE 1976, HOL 1977, MUR 1978, LOE 1979, STE 1979, MUR 1980, MUR 1981]. Nous présentons au chapitre III une étude sur la relaxation des excitations de champ cristallin dans des composés à base de cérium et de néodyme.

Dans un solide, la dissipation de l'énergie s'effectue par l'intermédiaire du milieu environnant : couplage avec les phonons, avec les électrons de conduction et couplage indirect entre les spins. Dans le cas des systèmes métalliques qui nous intéressent plus particulièrement, le couplage avec les phonons est généralement négligeable et 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 $\mathcal{H} = -(g-1) \int \vec{s} \cdot \vec{J}$. Si l'ion terre rare n'est pas soumis au champ cristallin la diffusion est élastique ou plutôt quasi-élastique et la largeur de raie, Γ , suit une loi de Korringa [BEC 1977]

$$\Gamma/2 = 4\pi [n(E_F) \int_{ex} (g-1)]^2 kT \quad (I-18)$$

$n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et \int_{ex} est l'intégrale d'échange entre le spin de la terre rare et le spin des électrons de conduction. Dans le cas où le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet fondamental, le problème se complique avec l'apparition de raies inélastiques. Becker et al [BEC 1977] ont présenté un formalisme général pour décrire la relaxation des transitions de champ cristallin dans les systèmes métalliques de terres rares.

Dans le cas d'ions cérium dont le fondamental de champ cristallin est le doublet Γ_7 , Becker et al discernent deux régimes en température :

- pour les températures bien supérieures à la séparation en énergie Δ des deux niveaux Γ_7 et Γ_8 de champ cristallin, ils prévoient la disparition de la transition inélastique $\Gamma_7 - \Gamma_8$. Il ne subsiste alors qu'un pic quasiélastique dont la relaxation suit une loi de Korringa tout à fait identique à celle observée en l'absence de champ cristallin (formule I-18).

- Dans le régime des basses températures $T \ll \Delta$

La fonction spectrale comporte deux pics bien distincts centrés en $\hbar\omega = 0$ et $\hbar\omega = \Delta$. Le premier pic correspond aux transitions quasiélastiques à l'intérieur du Γ_7 et sa largeur est donnée par l'expression suivante :

$$(\Gamma/2)_{qe} = 4\pi [n(E_F) \mathfrak{J}_{ex}(g-1)]^2 \frac{25}{9} T \quad (I-19)$$

On retrouve une loi de Korringa, $\frac{25}{9}$ est le carré du "facteur spectroscopique relatif", g_s du Γ_7 ($g_s = 2 \mu \Gamma_7$). La même loi est obtenue pour un quadruplet fondamental Γ_8 , l'expression du "facteur spectroscopique relatif" est dans ce cas plus complexe.

Le second pic centré à $\hbar\omega = \Delta$ correspond à la transition inélastique. Sa largeur est la somme de deux termes.

$$(\Gamma/2)_{in} = 4\pi [n(E_F) \mathfrak{J}_{ex}(g-1)]^2 \left[\frac{35}{9} T + \frac{15}{9} \Delta \frac{1+2e^{(-\Delta/T)}}{1+e^{(-\Delta/T)}} \right] \quad (I-20)$$

Le premier terme de type Korringa est dû aux processus de relaxation s'effectuant par transition élastique à l'intérieur des multiplets Γ_7 et Γ_8 . Le second terme, qui conduit à une largeur finie à $T = 0$, traduit les processus de relaxation par désexcitation sur un autre niveau de champ cristallin.

I-5 - DIFFUSION DE NEUTRONS POLARISES

Nous présentons dans le chapitre IV une étude sur des composés de cérium anormaux. Dans ces composés où le magnétisme est faible il est difficile de discerner sans ambiguïté le signal purement magnétique des autres sources de diffusion. Nous verrons dans ce paragraphe comment la technique des neutrons polarisés avec analyse de polarisation simplifie ce problème. En utilisant les expressions I-1, I-3 et I-6, la section efficace différentielle magnétique d'origine électronique s'écrit [MOO 1963] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = M_e \sum_{\lambda \lambda'} p_\lambda \sum_{\sigma \sigma'} p_\sigma |\langle \lambda' | U^{\sigma' \sigma} | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (I-21)$$

où

$$M_e = \left(\frac{Ye^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \left\{ \frac{1}{2} g F(q) \right\}^2$$

et

$$U^{\sigma' \sigma} = \langle \sigma' | \vec{\sigma} \cdot (\vec{J}_{-q})_{\perp} | \sigma \rangle$$

P_σ donne la probabilité de polarisation du faisceau de neutrons incidents.

$$P_\sigma = \langle \sigma | \rho | \sigma \rangle = \langle \sigma | \frac{1}{2} (I + \vec{P} \cdot \vec{\sigma}) | \sigma \rangle \quad (\text{I-22})$$

\vec{P} est la polarisation du faisceau de neutrons défini par $\vec{P} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{P}_i$

où \vec{P}_i est l'état de polarisation de chaque neutron.

$|\vec{P}| = 0$ pour un faisceau de neutrons non polarisés,

$|\vec{P}| = 1$ pour un faisceau complètement polarisé.

La somme sur les états de spins $\sum_{\sigma\sigma'}$ donne quatre termes ; U^{++} , U^{--} pour lesquels le neutron garde sa polarisation initiale après la diffusion et U^{+-} , U^{-+} où le spin voit sa polarisation inversée après la diffusion.

$$\begin{aligned} U^{++} &= (J_{-q}^z)_\perp & U^{-+} &= (J_{-q}^x)_\perp - i(J_{-q}^y)_\perp \\ U^{--} &= - (J_{-q}^z)_\perp & U^{+-} &= (J_{-q}^x)_\perp + i(J_{-q}^y)_\perp \end{aligned} \quad (\text{I-23})$$

Cas d'un paramagnétique parfait

Les expressions des sections efficaces avec ou sans "spin flip" sont données par Moon et al [MOO 1963]. Pour un faisceau de neutrons incidents entièrement polarisés selon la direction \vec{P} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma^{++}}{\partial \Omega} &= \frac{\partial \sigma^{--}}{\partial \Omega} = M_e^- \frac{1}{3} \langle J^2 \rangle [1 - (\vec{P} \cdot \vec{k})^2] \\ \frac{\partial \sigma^{+-}}{\partial \Omega} &= \frac{\partial \sigma^{-+}}{\partial \Omega} = M_e^- \frac{1}{3} \langle J^2 \rangle [1 + (\vec{P} \cdot \vec{k})^2] \end{aligned} \quad (\text{I-24})$$

où \vec{k} représente le vecteur unitaire $\vec{q}/|\vec{q}|$.

L'expression de la section efficace totale est identique à celle obtenue pour des neutrons non polarisés (expression I-11). Cependant alors que la polarisation du faisceau diffusé, \vec{P}' , est toujours nulle pour des neutrons non polarisés, ici \vec{P}' dépend de l'angle entre la polarisation initiale \vec{P} et le vecteur de diffusion \vec{q} [MOO 1963]

$$P' = - (\vec{P}_0 \cdot \vec{k})^2 P_0 \quad (I-25)$$

Dans une expérience de diffusion de neutrons on mesure en général la section efficace totale à laquelle contribuent aussi la diffusion nucléaire incohérente, la diffusion des phonons et la diffusion des spins nucléaires. Il est souvent difficile de séparer la diffusion magnétique électronique des autres sources de diffusion. Parmi ces différentes sources de diffusion, seules la diffusion magnétique électronique et la diffusion des spins nucléaires peuvent introduire des processus avec retournement de spin (ou "spin flip") du neutron. Le problème de la séparation se simplifie considérablement s'il est possible de sélectionner uniquement les processus de diffusion avec "spin flip". L'analyse de la polarisation des neutrons diffusés permet de réaliser cette sélection.

Considérons les deux cas simples généralement adoptés dans les expériences de neutrons polarisés avec analyse de polarisation.

a - la polarisation du faisceau incident \vec{P} et le vecteur de diffusion \vec{q} sont parallèles.

L'axe de quantification \vec{z} étant choisi suivant la direction commune à \vec{P} et \vec{q} , l'état de spin des neutrons incidents est (+). Le potentiel d'interaction neutrons-électrons non appariés se réduit à l'expression suivante :

$$V_e = \sigma_x J_{-q}^x + \sigma_y J_{-q}^y$$

Dans ce cas

$$U_e^{++} = U_e^{--} = U_e^{+-} = 0 \text{ et } U_e^{-+} = J_{-q}^x - i J_{-q}^y$$

Le processus de diffusion est entièrement "spin flip".

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_e^{-+ \vec{P} // \vec{q}} = M_e \sum_{\lambda \lambda'} P_\lambda | \langle \lambda' | J_{-q}^x - i J_{-q}^y | \lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (I-26)$$

Contrairement au cas de la diffusion magnétique électronique, la diffusion des neutrons par les spins nucléaires est indépendante de la direction de \vec{q} par rapport au moment de spin nucléaire I. Le potentiel d'interaction avec le spin nucléaire s'écrit

$$V_{sn} = \sigma_x I_x + \sigma_y I_y + \sigma_z I_z$$

$$U_{sn}^{--} = U_{sn}^{+-} = 0$$

$$U_{sn}^{++} = I_z$$

$$U_{sn}^{-+} = I_x - iI_y$$

La diffusion des spins nucléaires peut être considérée comme élastique si l'énergie du système est indépendante de l'orientation des spins. Cette hypothèse est vérifiée dans la plupart des systèmes cristallins [MOO 1963]

$$\frac{\partial \sigma_{sn}^{++}}{\partial \Omega} = \frac{\partial \sigma_{sn}^{--}}{\partial \Omega} = \frac{1}{3} B \langle I^2 \rangle \quad (I-27)$$

$$\frac{\partial \sigma_{sn}^{-+}}{\partial \Omega} = \frac{\partial \sigma_{sn}^{+-}}{\partial \Omega} = \frac{2}{3} B \langle I^2 \rangle$$

Les valeurs de $\frac{\partial \sigma_{sn}^{++}}{\partial \Omega}$ et $\frac{\partial \sigma_{sn}^{-+}}{\partial \Omega}$ sont indépendantes de l'orientation relative de \vec{P} et \vec{q} .

La diffusion nucléaire incohérente et la diffusion des phonons sont des processus sans "spin flip". En conséquence si l'analyseur ne sélectionne que les neutrons diffusés dans l'état (-), seules les sections efficaces de diffusion magnétique électronique et de diffusion de spin nucléaire seront mesurées.

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{-}^{\vec{P} // \vec{q}} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{e}^{\vec{P} // \vec{q}} + \frac{2}{3} B \langle I^2 \rangle \quad (8-28)$$

b - \vec{P} et \vec{q} sont perpendiculaires

L'axe de quantification est choisi suivant la direction de \vec{P} , l'état de spin des neutrons incidents est (+). Il est toujours possible de définir l'axe x tel que $\vec{u}_x = \vec{q}$. Dans ce cas :

$$V_{-e} = \sigma_y J_{-q}^y + \sigma_z J_{-q}^z$$

$$U_{-e}^{--} = U_{-e}^{+-} = 0$$

$$U_{-e}^{++} = J_{-q}^z$$

$$U_{-e}^{-+} = -i J_{-q}^y$$

La diffusion comporte une partie avec "spin flip".

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{e}^{\vec{P} \perp \vec{q}} = M_{-e} \sum_{\lambda \lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | -i J_{-q}^y | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (I-29)$$

et une partie sans "spin flip"

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_e^{++ \vec{P} \perp \vec{q}} = M_e \sum_{\lambda \lambda'} p_\lambda |\langle \lambda' | J_{-q}^z | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (\text{I-30})$$

La section efficace mesurée dans ce cas est

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)^{-+ \vec{P} \perp \vec{q}} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_e^{-+ \vec{P} \perp \vec{q}} + \frac{2}{3} B \langle I^2 \rangle \quad (\text{I-31})$$

Le signal obtenu par différence entre ces deux mesures est d'origine purement magnétique électronique. Pour un ion non soumis au champ cristallin et dans l'état paramagnétique, ce signal est proportionnel au moment effectif de l'ion.

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)^{-+ \vec{P} // \vec{q}} - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)^{-+ \vec{P} \perp \vec{q}} = M_e \frac{1}{3} \langle J^2 \rangle \quad (\text{I-32})$$

I-6 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Une partie importante des résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire a été obtenue par diffusion inélastique de neutrons. Les mesures ont été effectuées sur différents spectromètres de l'Institut Laue-Langevin.

Spectromètres à temps de vol : IN4, IN5

Sur ce type de spectromètres, la vitesse des neutrons diffusés est déterminée par la mesure du temps de vol des neutrons entre la cible 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. Les spectres sont mesurés à des angles de diffusion θ constants.

Le spectromètre IN4 est situé sur la source de neutrons thermiques. Un système de cristaux tournants (cuivre, graphite) permet de sélectionner trois énergies pour les neutrons incidents : 12,6 meV, 50,4 meV ou 115 meV, les résolutions en énergie (largeur totale à mi-hauteur du pic élastique central) respectives sont 0,6 meV, 1,4 meV et 7,5 meV.

Le spectromètre IN5 situé sur le guide de neutrons (source froide) est plus adapté pour les mesures à faible transfert d'énergie et faible transfert de moment (mesures quasiélastiques). La sélection de la longueur d'onde incidente est obtenue ici par un système de "choppers". L'énergie incidente utilisée lors de nos mesures est de 3,5 meV avec une résolution en énergie de 0,17 meV.

Pour ces deux appareils une couronne de détecteurs à He^3 permet de couvrir un large espace angulaire (de l'ordre de $4^\circ < 2\theta < 90^\circ$ sur IN4) (figure I-1).

Spectromètres 3 axes : IN2, D5

Ce type d'appareil permet la mesure des courbes de dispersion $\omega = f(q)$. Un cristal analyseur sélectionne l'énergie des neutrons diffusés pour une valeur particulière du vecteur de diffusion, \vec{q} , déterminée par les positions relatives de la cible, de l'analyseur et du détecteur.

- Le spectromètre IN2 situé sur la source de neutrons thermiques permet de mesurer des transferts d'énergie $\hbar\omega \leq 20$ meV. Le faisceau de neutrons incidents est monochromaté par des réflexions de Bragg successives sur deux monocristaux identiques (Cu (220) ou graphite (002)). Les réflexions d'ordre supérieur sont supprimées par un filtre en graphite pyrolytique.

- D5 est un spectromètre 3 axes à neutrons polarisés avec analyse de polarisation. Les neutrons incidents sont monochromatés et polarisés par réflexion sur un monocristal d'Heusler de MnCu_2Al . L'analyse en énergie et l'analyse de la polarisation des neutrons diffusés sont obtenues à l'aide d'un cristal du même matériau. Le polariseur et l'analyseur peuvent être considérés comme ayant une réflectivité nulle pour les neutrons dans l'état de spin (-). Un "flipper" placé avant l'échantillon permet de renverser la polarisation du faisceau.
 - * Lorsque le "flipper" ne fonctionne pas, la polarisation des neutrons incidents est (+). L'analyseur ne sélectionne que les neutrons de spin (+), et seule la section efficace des processus sans retournement de spin (++) est mesurée.
 - * Inversement, lorsqu'il fonctionne, la polarisation des neutrons incidents est (-), dans ce cas c'est la section efficace des processus avec retournement de spin (-+) qui est mesurée.

Au niveau de l'échantillon un système de bobines de Helmholtz joue le rôle de guide de neutrons et permet d'orienter la polarisation soit parallèlement soit perpendiculairement au vecteur de diffusion (figure I-2). Le champ magnétique créé par les bobines est très faible, de l'ordre de 100 Oe. Situé sur la source chaude, D5 permet la mesure de grands transferts d'énergie. $\hbar\omega_{\text{max}} \approx 200$ meV pour l'énergie incidente maximum obtenue par le monochromateur MnCu_2Al .

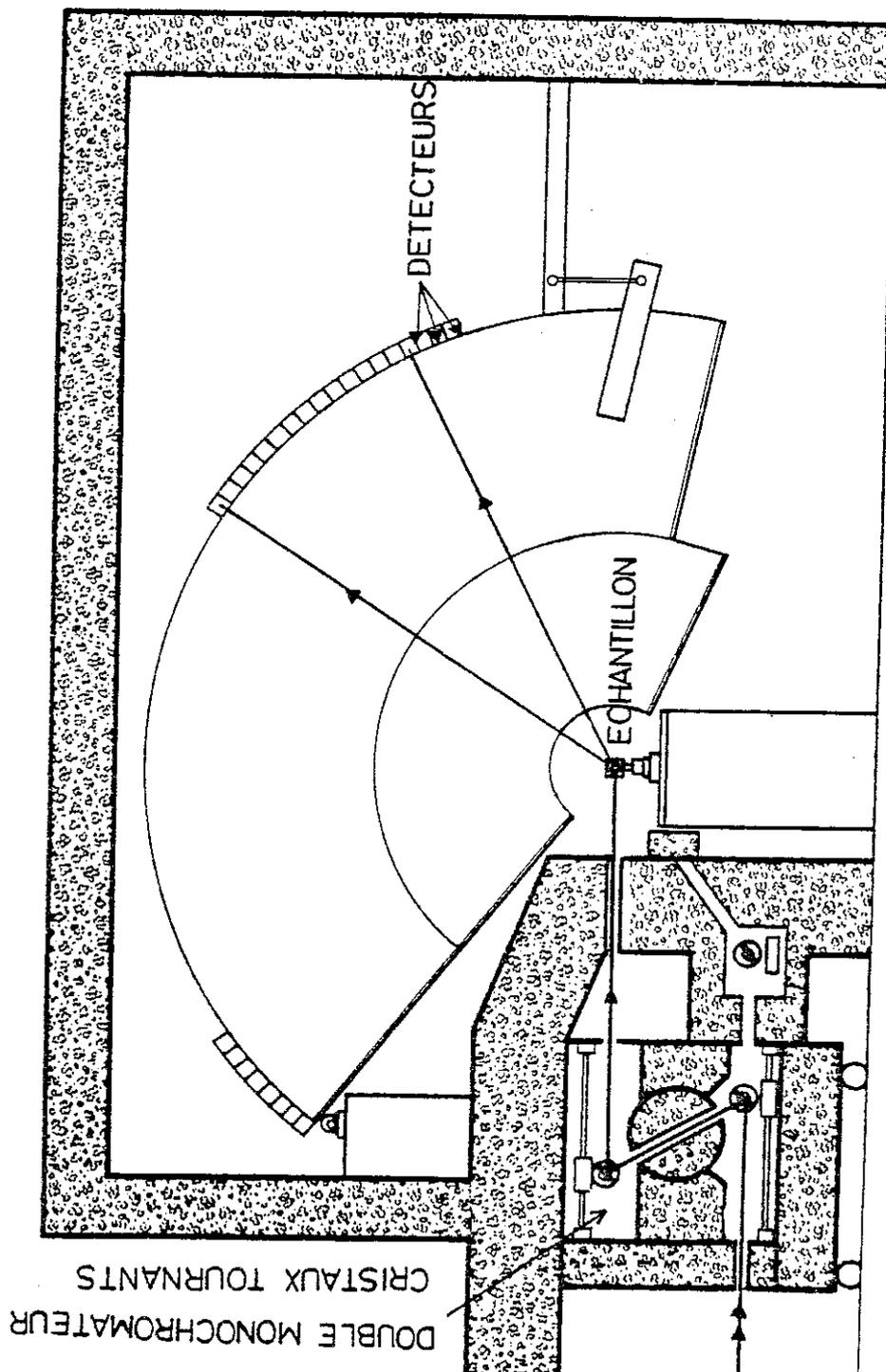


Figure I-1 : Spectromètre à temps de vol IN4.

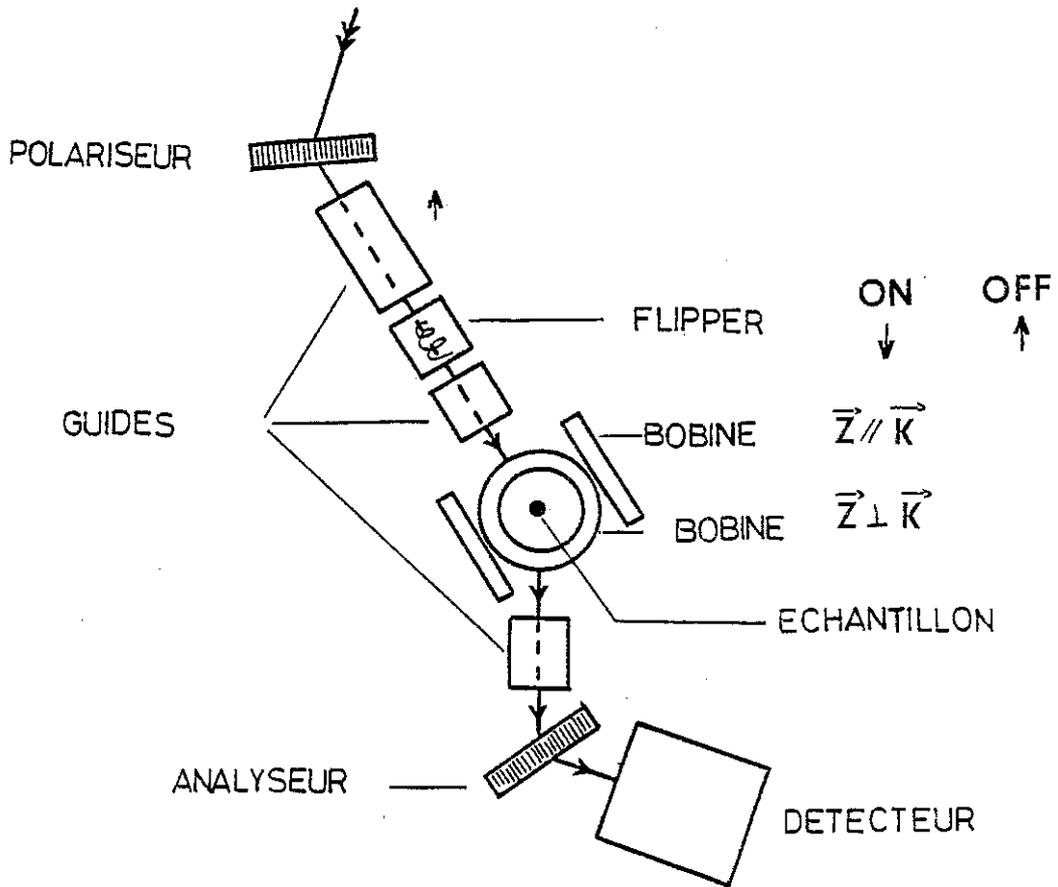


Figure I-2 : Spectromètre 3 axes, D5, avec neutrons polarisés et analyse de polarisation.

C H A P I T R E I I

PROPRIETES DU CERIUM DANS LE COMPOSE BINAIRE CeMg

II-1 - ETUDES ANTERIEURES

Le composé métallique CeMg cristallise dans la phase cubique de type CsCl [TAY 1971]. La valeur de son paramètre de maille cristallographique déterminée à 300 K, $a = 3,908 \text{ \AA}$ indique un état trivalent pour l'ion cérium. CeMg s'ordonne antiferromagnétiquement vers 20 K [KAN 1969]. La transition magnétique est du premier ordre, comme l'indiquent les mesures de la chaleur spécifique [PIE 1980], et s'accompagne d'une forte déformation quadratique [SCH 1978]. La distorsion est liée aux effets magnéto-élastiques. La structure magnétique a été déterminée par Schmitt et al [SCH 1978] : le vecteur de propagation de la structure est $\vec{\tau} = (0, 0, 1/2)$ en unités du réseau réciproque. La direction des moments magnétiques est parallèle à l'axe \vec{c} de la structure quadratique. La valeur du moment magnétique à 4,2 K est $\mu = 1,85 \pm 0,1 \mu_B$, et correspond à un fondamental de champ cristallin Γ_8 ($\mu(\Gamma_8) = 1,57 \mu_B$, $\mu(\Gamma_7) = 0,714 \mu_B$). Dans le domaine d'ordre le quadruplet Γ_8 est décomposé par le champ d'échange, ceci explique la valeur, plus forte, du moment magnétique déterminée à 4,2 K. Au-dessus de 20 K, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss. Le moment effectif déduit à haute température, $\mu_{\text{eff}} = 2,49 \pm 0,02 \mu_B$ est légèrement inférieur à celui de l'ion libre, $\mu_{\text{Ce}^{3+}} = 2,54 \mu_B$. Le schéma de champ cristallin a été établi par Pierre et al [PIE 1980]. Le fondamental est le quadruplet Γ_8 (en accord avec la valeur du moment à 4,2 K), le doublet excité Γ_7 se situant 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. En particulier, la résistivité magnétique obtenue par soustraction de la résistivité de LaMg décroît en $\ln T$ à haute température (figure II-1). Cette décroissance a été analysée à l'aide du formalisme de Cornut et al. [COR 1972, NIC 1972] et conduit à une valeur de $J_n(E_F) = -0,05$ [PIE 1981]. J est la constante d'échange Kondo définie par :

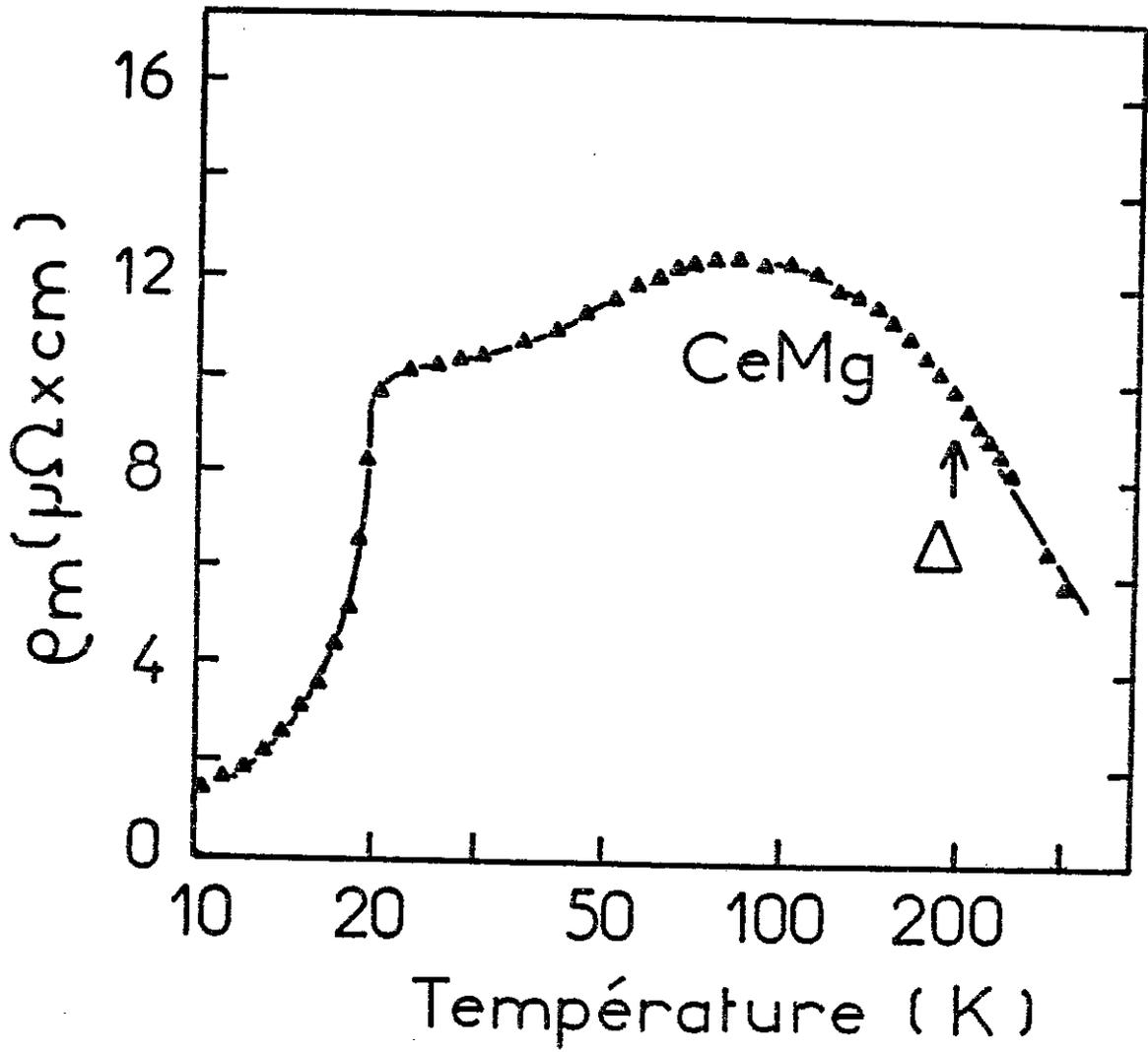


Figure II-1 : Résistivité magnétique de CeMg, obtenue par soustraction de la résistivité de LaMg. Les températures sont portées sur une échelle logarithmique. La courbe en trait continu est tracée pour guider les yeux.

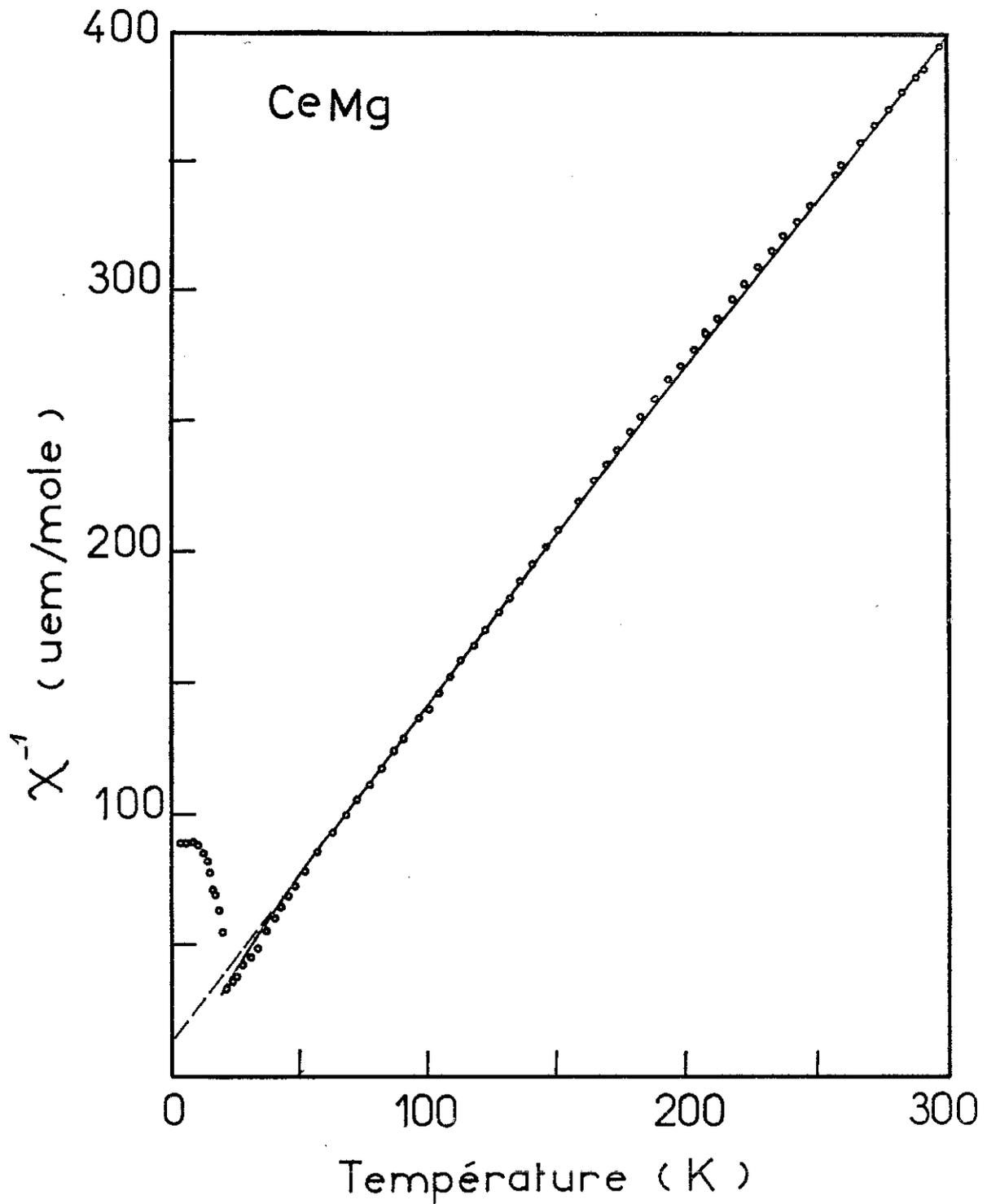


Figure II-2 : Inverse de la susceptibilité magnétique de CeMg. La courbe en trait continu représente le résultat du calcul de χ^{-1} dans un modèle de champ cristallin en présence d'échange Kondo : Γ_8 fondamental, $\Delta = 190$ K, $J_n(E_F) = -0.06$.

$$J = - \frac{|V_{kf}|^2}{|E_F - E_{4f}|}$$

où V_{kf} est le potentiel d'hybridation entre les électrons 4f et la bande de conduction, E_F et E_{4f} sont respectivement l'énergie au niveau de Fermi et l'énergie du niveau 4f. Un bon accord, entre la susceptibilité expérimentale et la susceptibilité calculée avec les paramètres de champ cristallin, est obtenu en introduisant un terme d'interaction Kondo $J_n(E_F) = -0.06$ (figure II-2) [LAC 1977, PIE 1980]. Cependant la détermination de la résistivité magnétique est peu précise (la résistivité de LaMg ne représente pas exactement la résistivité de phonons de CeMg), d'autre part aucun minimum n'est observé sur la résistivité totale, contrairement au composé Kondo typique CeAl₂.

A ce stade de l'étude il n'était pas possible de conclure de façon certaine à l'existence d'interactions Kondo dans CeMg. Nous avons poursuivi cette étude afin de mieux comprendre les propriétés du cérium dans ce composé. Nous avons observé les effets de la pression externe ou interne dans les systèmes dilués. La pression joue un rôle important pour les composés de terres rares anormales puisqu'elle tend à renforcer l'hybridation entre les électrons 4f et la bande de conduction [JAY 1965, BAR 1977]. Enfin la dispersion des excitations de champ cristallin dans le domaine d'ordre a été mesurée sur des monocristaux. La dispersion permet d'avoir accès aux interactions d'échange entre les moments magnétiques.

II-2 - CONSTANTES ELASTIQUES

La vitesse du son déduite des courbes de dispersion des phonons nous a permis de calculer les constantes élastiques dans CeMg.

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre trois-axes IN2 pour des neutrons incidents d'énergie, $E_i = 14,7$ meV ($\lambda_i = 2,36$ Å). La résolution mesurée sur un échantillon de vanadium est de 0,8 meV, correspondant à une fréquence de 0,2 THz. L'échantillon de CeMg étudié est un monocristal dont le volume est de 2,5 cm³. Les spectres ont été mesurés à 110 K autour des noeuds du réseau réciproque cubique (2, 0, 0) dans un plan de diffusion quaternaire et (1, 1, 0) dans un plan binaire. Des mesures à 30 K montrent que les spectres de phonons ne se modifient pas de manière appréciable entre 30 K et 110 K. Les courbes de dispersion sont reportées sur la figure II-3. Les différents modes acoustiques ont pu être déterminés près des centres de zone. La limitation en énergie de l'appareil n'a pas permis de mesurer la dispersion jusqu'aux bords de zone, suivant les principales directions de symétrie. Seule

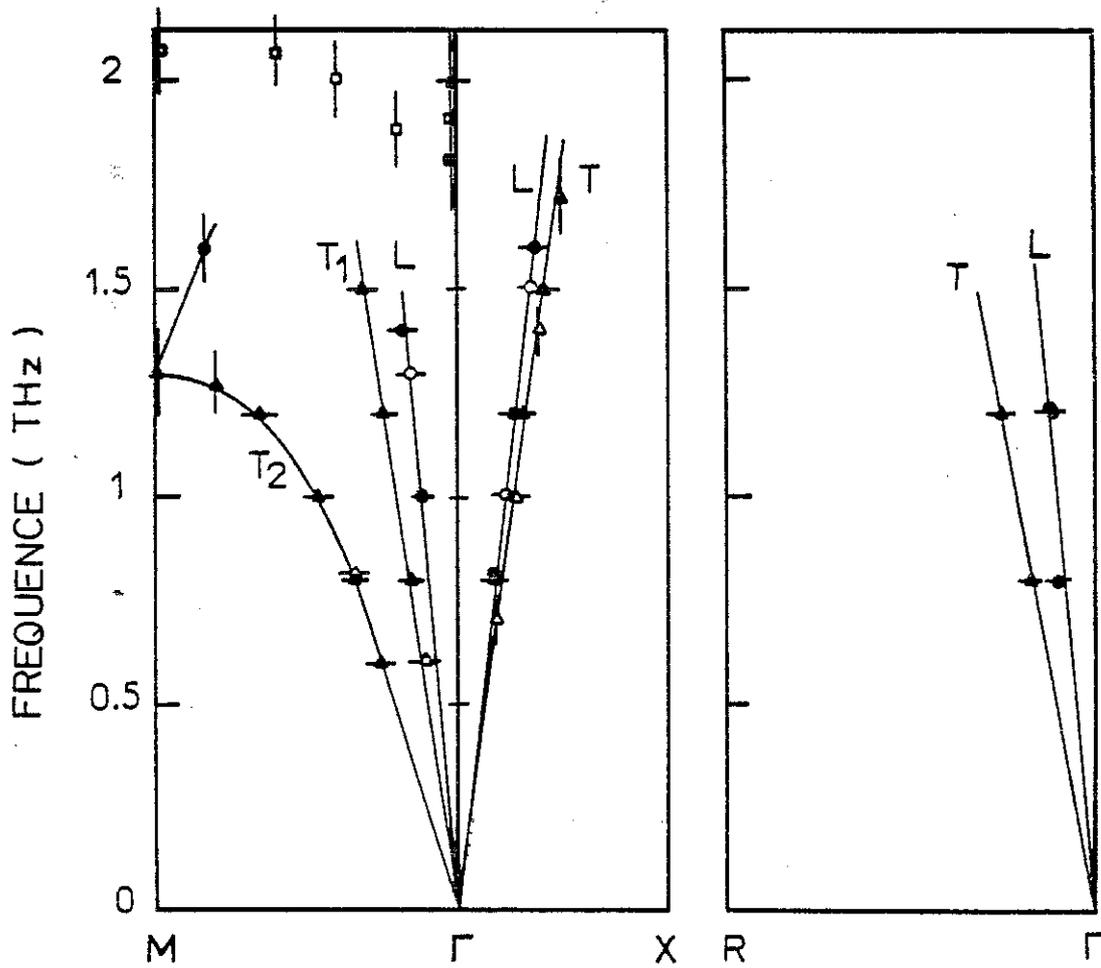


Figure II-3 : Dispersion des phonons acoustiques dans CeMg à 110 K (cercles pleins) et à 30 K (cercles clairs).

la dispersion complète du mode acoustique transverse T_2 , le long de la direction binaire Γ -M a pu être obtenue. Les valeurs des constantes élastiques déterminées à 110 K sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Constantes élastiques à 110 K.

	(erg/cm ³)
C_{11}	$(4,85 \pm 0,2) \times 10^{11}$
C_{44}	$(3,5 \pm 0,2) \times 10^{11}$
C_{12}	$(3,25 \pm 0,25) \times 10^{11}$
$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$	$(3,8 \pm 0,23) \times 10^{11}$

Les constantes élastiques nous ont permis de calculer l'énergie élastique associée à la distorsion quadratique, $E_{el} = \frac{1}{2} \epsilon^2 (C_{11} - C_{12})$. A 5 K, elle est de l'ordre de $1,0 \cdot 10^7$ erg/cm³ (la valeur mesurée pour la distorsion ϵ est donnée au paragraphe 6), à 19 K, près de la transition, elle ne vaut plus que $0,3 \cdot 10^7$ erg/cm³. Le module de compressibilité, $B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$ a été calculé, sa valeur est donnée dans le tableau II-1.

II-3 - EFFET DE LA PRESSION APPLIQUEE

L'aimantation d'un polycristal de CeMg a été mesurée sous pression hydrostatique afin d'observer l'évolution de la température de Néel. L'application d'une pression hydrostatique sur un polycristal permet d'éliminer l'influence directe des contraintes uniaxes.

La pression hydrostatique est obtenue par l'intermédiaire d'hélium gazeux comprimé. Cette méthode limite la valeur maximum de la pression à 6 kbar. A température constante, l'aimantation reste linéaire avec le champ, jusqu'à des champs de 30 kOe, dans toute la gamme des pressions appliquées. L'aimantation a été ensuite mesurée dans la gamme de température 16 K - 21 K, sous un champ de 10 kOe. Quatre pressions ont été appliquées : 0,55, 2,4 et 6 kbar. Chaque mesure a été effectuée en augmentant puis en diminuant la température afin d'observer les effets d'hystérésis à la transition.

Les résultats expérimentaux (figure II-4) montrent un déplacement de la transition magnétique vers les basses températures lorsque la pression appliquée augmente. L'hystérésis observée à la transition est négligeable. La température de Néel a été déterminée au point d'inflexion de la courbe d'aimantation. A pression ambiante sa valeur est $T_N = 19,5$ K. T_N décroît linéairement lorsque la pression augmente (figure II-5), sa variation relative $d \ln T_N/dP$ est comparée dans le tableau II-2 à celle d'autres composés de cérium. La variation relative de T_N avec le volume a été calculée avec la valeur du module de compressibilité B donnée au paragraphe II-1 :

$$d \ln T_N/d \ln V = - B(d \ln T_N/dP) = 3,8.$$

Tableau II-2 : $d \ln T_N/dP$ dans différents composés de cérium.

	CeMg	CeAl ₂	CeIn ₃	CeZn
$d \ln T_N/dP$ (kbar ⁻¹)	$-1 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-2}$ [BAR 1977]	$-7 \cdot 10^{-3}$ [PEY 1980]	$-6 \cdot 10^{-3}$ [GAL 1983]
		$-1,38 \cdot 10^{-2}$ [BAR 1979]		

Dans les systèmes métalliques de terres rares la compression du réseau tend à renforcer l'interaction locale entre les électrons 4f et la bande de conduction. Dans le cas d'un couplage normal ceci conduit généralement à une augmentation de l'échange indirect de type R.K.K.Y. entre les spins 4f se traduisant par une augmentation de la température d'ordre [JAA 1974, EIL 1981]. Au contraire dans le cas des systèmes Kondo il y a compétition entre le couplage local 4f-bande de conduction et l'échange indirect entre spins 4f. Le couplage Kondo antiferromagnétique tend à la formation d'un singulet fondamental non magnétique et s'oppose à l'échange indirect de type R.K.K.Y. qui favorise l'ordre magnétique. Le diagramme de phase théorique a été étudié par Doniach [DON 1977] dans le cas des systèmes à une dimension et plus récemment par Lavagna pour le réseau Kondo [LAV 1983]. La figure II-6 illustre la compétition entre les deux types d'interactions en fonction de la pression. la compression du système renforce le paramètre $|J|/D$, où J est la constante d'échange Kondo et D la demi-largeur de la bande de conduction. Au-dessus d'une valeur critique de $|J|/D$, l'interaction Kondo devient prépondérante et les modèles prévoient une décroissance de

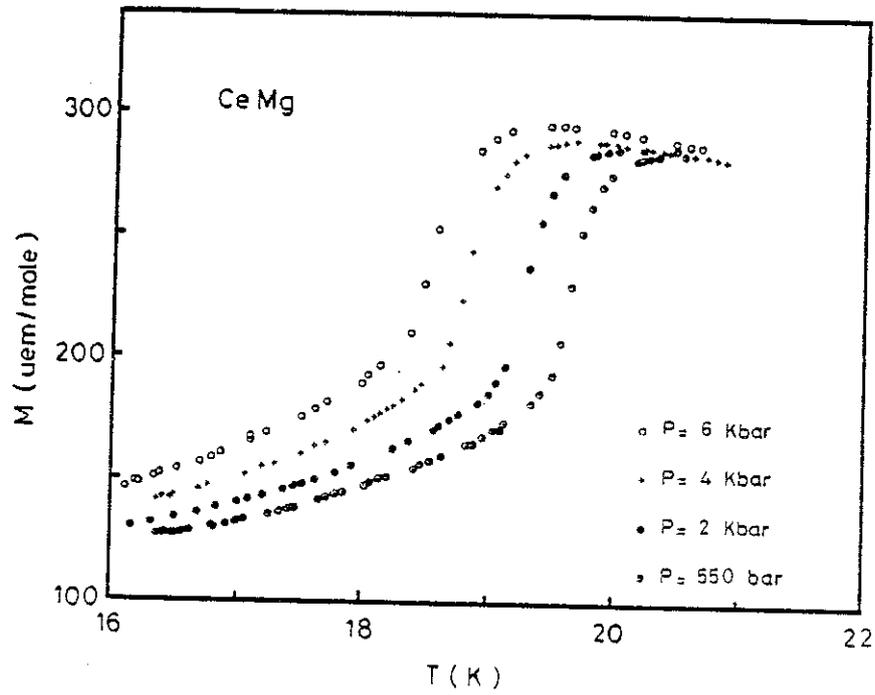


Figure II-4 : Evolution de l'aimantation de CeMg au voisinage de la transition magnétique en fonction de la pression appliquée.

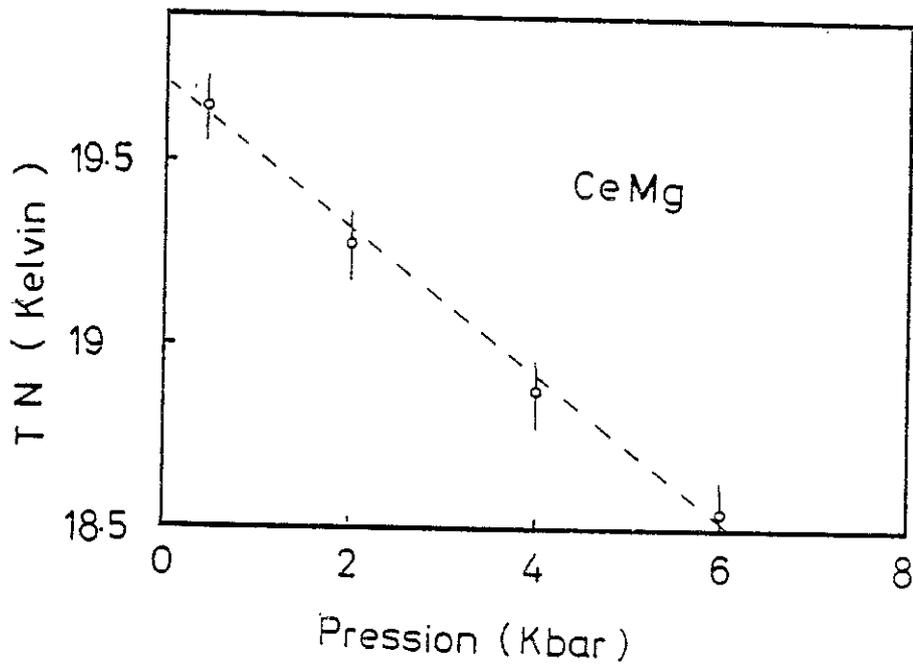


Figure II-5 : Variation de la température de Néel avec la pression dans CeMg.

la température d'ordre avec la pression. Ceci est bien vérifié par les résultats expérimentaux obtenus pour les composés de cérium CeAl_2 [BAR 1977, BAR 1979], CeIn_3 [PEY 1980] et CeAg [EIL 1981].

La forte décroissance de la température de Néel avec la pression dans CeMg est en bon accord avec l'ensemble de ces résultats. En particulier la variation relative de T_N avec la pression, $d \ln T_N / dp$ dans CeMg est du même ordre de grandeur que celle observée dans CeAl_2 et CeIn_3 (tableau II-2). Cependant il peut sembler difficile de comparer directement CeMg à ces deux composés. En effet la dégénérescence du fondamental de champ cristallin est différente : dans CeAl_2 et CeIn_3 le fondamental est un doublet Γ_7 alors que dans CeMg le fondamental est le quadruplet Γ_8 . D'autre part le couplage Kondo est plus faible dans CeMg que dans CeAl_2 ou CeIn_3 . La valeur de $J_n(E_F)$ déduite de la résistivité magnétique dans CeMg est $J_n(E_F) = -0,05$ alors que $J_n(E_F) = -0,3$ [ROS 1980] et $-0,14$ [LET 1976] dans respectivement CeAl_2 et CeIn_3 (il est toutefois vraisemblable que la valeur de $J_n(E_F)$ déduite pour CeAl_2 est surestimée). Il semblerait plus juste de comparer CeMg à CeAg qui a la même structure de type CsCl [SCH 1978]. Dans CeAg la température ferromagnétique T_C , augmente d'abord avec la pression. La décroissance de T_C liée au renforcement des interactions Kondo n'est observée qu'au-dessus de 7,5 kbar [EIL 1981]. La décroissance de T_N dès les basses pressions dans CeMg semble indiquer un couplage Kondo plus fort que dans CeAg . Ceci serait en accord avec la décroissance de la résistivité magnétique qui est plus prononcée à pression ambiante dans CeMg (figure II-1) que dans CeAg [EIL 1981]. Par contre il y a désaccord avec la forte réduction du moment magnétique de CeAg dans le domaine d'ordre : $\mu_{\text{CeAg}}(1,8 \text{ K}) = 0,8 \pm 0,15 \mu_B$ et $\mu_{\text{CeMg}}(4,2 \text{ K}) = 1,85 \pm 0,1 \mu_B$ [SCH 1978]. Cependant, l'origine de cette réduction est encore mal comprise. Certains auteurs l'attribuent à un fort couplage Kondo [TAK 1981], d'autres à un dédoublement du fondamental Γ_8 , lié à la transformation structurale vers 15 K [EIL 1981]. Jusqu'à présent nous n'avons pas encore envisagé le rôle des interactions d'échange quadrupolaires qui deviennent plus importantes lorsque le fondamental est un quadruplet. Dans le cas de CeMg , où l'échange dipolaire domine, il est probable que l'effet de la pression sur l'échange quadrupolaire et sa conséquence sur la variation de T_N sont secondaires.

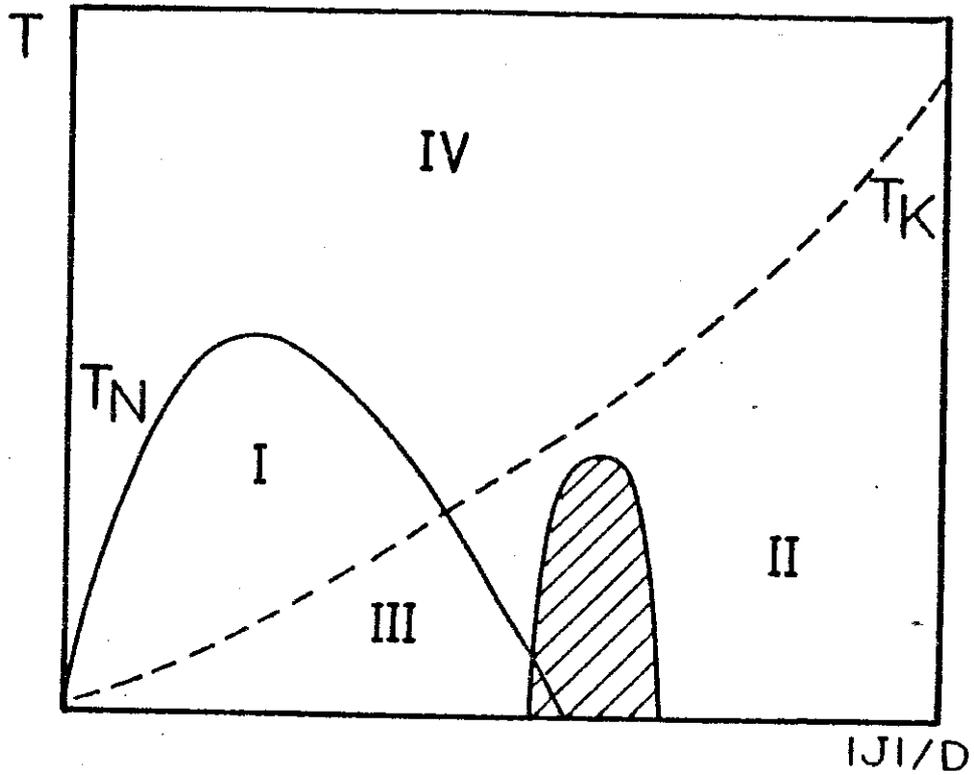


Figure II-6 : Diagramme de phase du réseau Kondo.

phase I : système magnétique sans effet Kondo

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.

II-4 - ETUDE DES COMPOSES PSEUDO-BINAIRES AVEC LE LANTHANE ET L'YTTRIUM,
EFFET DE LA "PRESSION CHIMIQUE"

L'évolution avec la dilution des propriétés magnétiques dans les composés de terres rares anormales a été souvent étudiée [PEN 1977, MAA 1971, MAL 1982, SAT 1981, BEN 1978, BRE 1978]. Dans les composés Kondo magnétiques en particulier, 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.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques et électriques des composés pseudo-binaires $Ce_{.2}La_{.8}Mg$, $Ce_{.2}Y_{.8}Mg$ et $Ce_{.1}Y_{.9}Mg$. Ces composés cristallisent dans la structure cubique CsCl. Les paramètres de maille ont été obtenus par diffraction des rayons X (radiation $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du chrome) sur poudres. Leurs valeurs sont reportées dans le tableau II-3. Aucune déviation significative à la loi de Vegard n'est observée. Les paramètres des composés d'yttrium étant plus faibles que dans le composé pur CeMg, un effet de pression interne est attendu sur les sites de cérium dans les premiers composés.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur des polycristaux à l'aide d'une bobine supraconductrice. Le champ maximum délivré par la bobine est de 75 kOe. Pour tous les composés l'aimantation varie linéairement avec le champ, jusqu'à des champs de l'ordre de 10 kOe. A basse température, l'aimantation des composés avec l'yttrium reste inférieure à celle de $Ce_{.2}La_{.8}Mg$ dans la gamme de champ 20 - 75 kOe. Sur la figure II-8 nous avons reporté l'aimantation mesurée à 1,5 K dans les trois composés. La susceptibilité magnétique a été mesurée entre 1,5 et 300 K pour des champs inférieurs à 10 kOe. La susceptibilité des ions cérium est obtenue en retranchant la susceptibilité des matrices non magnétiques, LaMg et YMg. Pour tous les composés elle suit une loi de Curie-Weiss entre 50 K et 300 K. Les déviations à cette loi en dessous de 50 K sont dues aux effets du champ cristallin. Les moments effectifs déterminés à haute température indiquent un état trivalent du cérium (tableau II-3), leurs déviations par rapport à la valeur de l'ion libre ($2,54 \mu_B$) ne sont pas significatives du fait de l'importance des corrections de matrice. La susceptibilité expérimentale est en bon accord avec la susceptibilité de champ cristallin calculée à l'aide des paramètres de CeMg (Γ_8 fondamental, $\Delta = 190$ K)

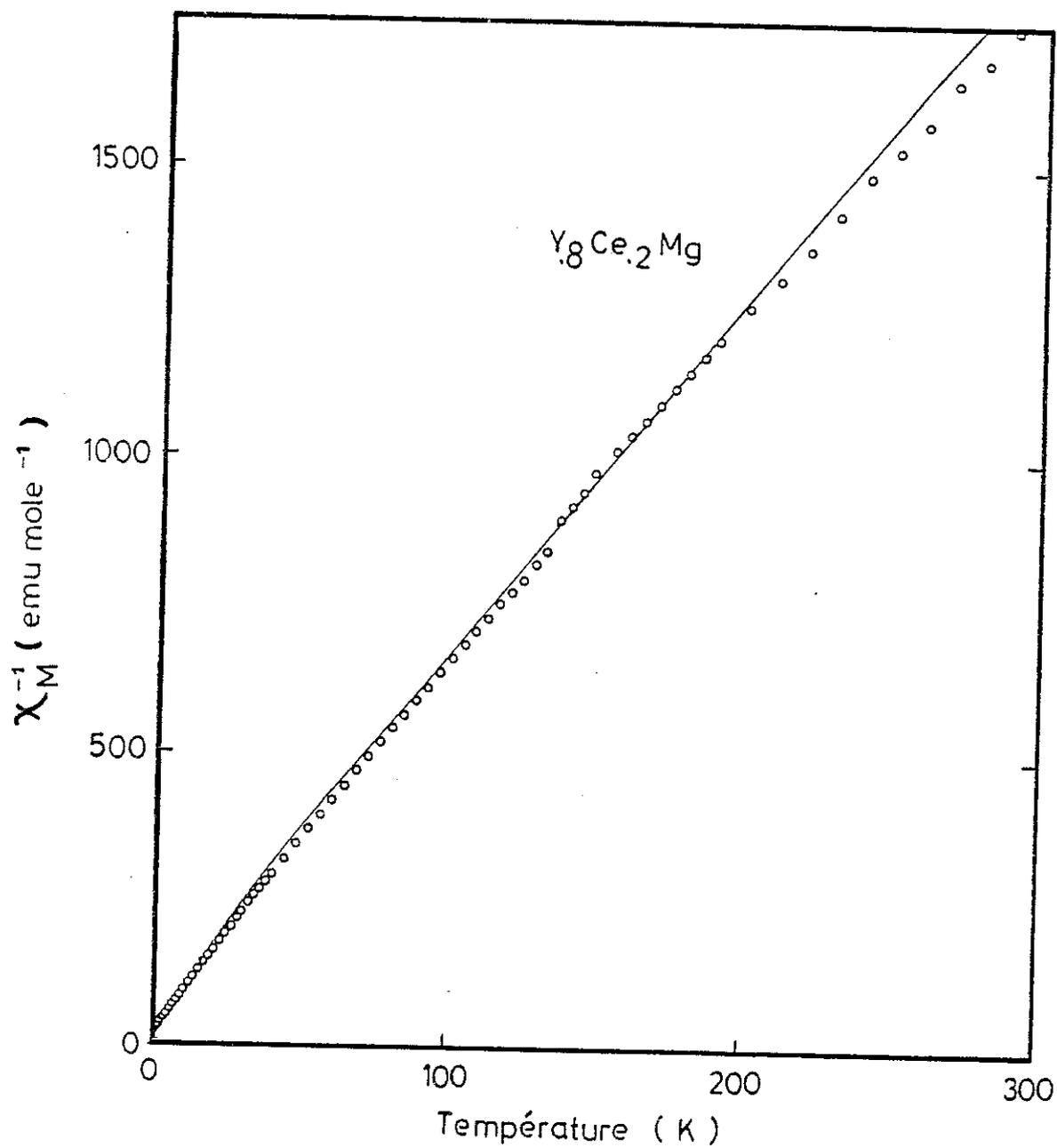


Figure II-7 : Inverse de la susceptibilité magnétique de $Ce_{.2}Y_{.8}Mg$ corrigée de la contribution de la matrice YMg . La ligne en trait continu représente le calcul dans un modèle de champ cristallin (Γ_8 fondamental, $\Delta = 190$ K).

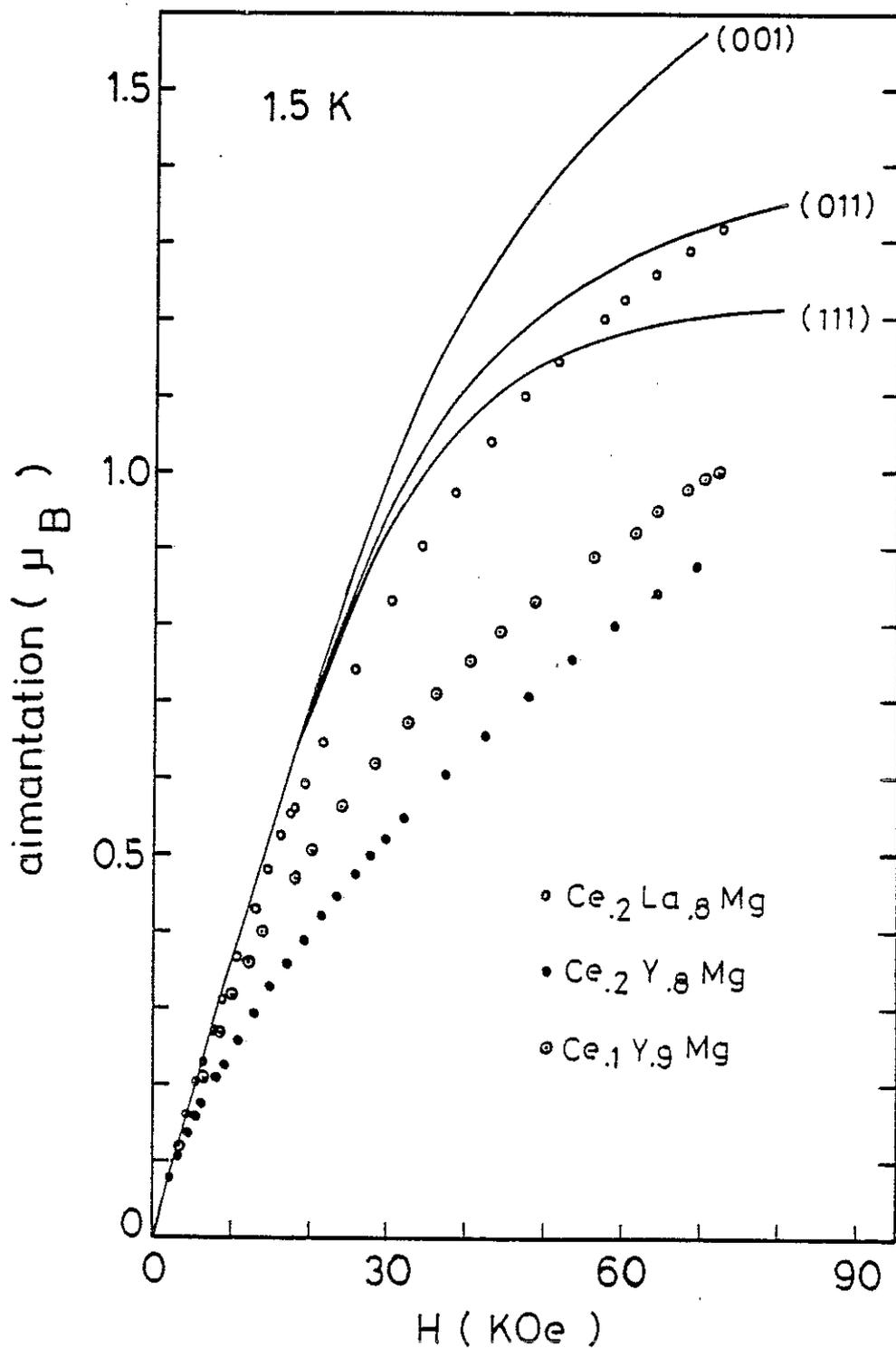


Figure II-8 : Courbes d'aimantation mesurées à 1,5 K pour $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$, $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{.1}\text{Y}_{.9}\text{Mg}$. Les courbes en traits continus représentent l'aimantation calculée dans le modèle de champ cristallin pour des champs appliqués suivant respectivement les axes d'ordre 4, 2 et 3 du cube.

(figure II-7). Par contre l'aimantation à 1,5 K des composés à base d'yttrium, mesurée entre 20 et 75 kOe, reste toujours inférieure à l'aimantation calculée avec les mêmes paramètres (figure II-8). Aucun ordre magnétique n'est observé jusqu'à 1,5 K.

Tableau II-3 : Valeurs des paramètres de maille, des moments effectifs et des températures de Curie θ_p .

	a (300 K) (Å)	$\mu_{\text{eff HT}}$ (μ_B)	θ_p (K)
YMg	$3,79 \pm 0,005$	-	
LaMg	$3,96 \pm 0,005$	-	
CeMg	$3,90 \pm 0,005$	$2,49 \pm 0,02^*$	-10
Ce _{.1} Y _{.9} Mg	$3,80 \pm 0,005$	$2,40 \pm 0,1$	- 3 ± 3
Ce _{.2} Y _{.8} Mg	$3,81 \pm 0,005$	$2,63 \pm 0,1$	-15 ± 2
Ce _{.2} La _{.8} Mg	$3,95 \pm 0,005$	$2,55 \pm 0,1$	- 8 ± 2

* [PIE 1980]

La résistivité électrique des composés a été mesurée par une méthode 4 fils en courant alternatif entre 1,7 K et 300 K. La précision relative de la mesure est de l'ordre de 10^{-3} . Les courbes sont reportées sur la figure II-9. Au-dessus de 50 K la résistivité augmente linéairement avec la température dans les trois composés, la pente étant plus forte pour le composé de lanthane. Au-dessous de 50 K, des minima de résistivité, caractéristiques de l'effet Kondo, sont observés dans les composés à base d'yttrium. Le brusque changement de pente de la résistivité dans Ce_{.2}La_{.8}Mg et Ce_{.2}Y_{.8}Mg en dessous de 10 K pourrait être attribué à des effets d'ordre. Cependant, aucune anomalie n'est observée sur les courbes de susceptibilité jusqu'à 1,5 K.

L'étude des composés pseudo-binaires Ce_{.2}La_{.8}Mg, Ce_{.2}Y_{.8}Mg et Ce_{.2}Y_{.9}Mg nous a permis de mettre en évidence l'effet de la pression interne. L'aimantation réduite à basse température ainsi que les minima de la résistivité électrique observés dans les composés à base d'yttrium indiquent très clairement un renforcement des interactions Kondo. La compression de la maille cristallographique joue dans ce cas un rôle identique à celui de la pression externe dans CeMg.

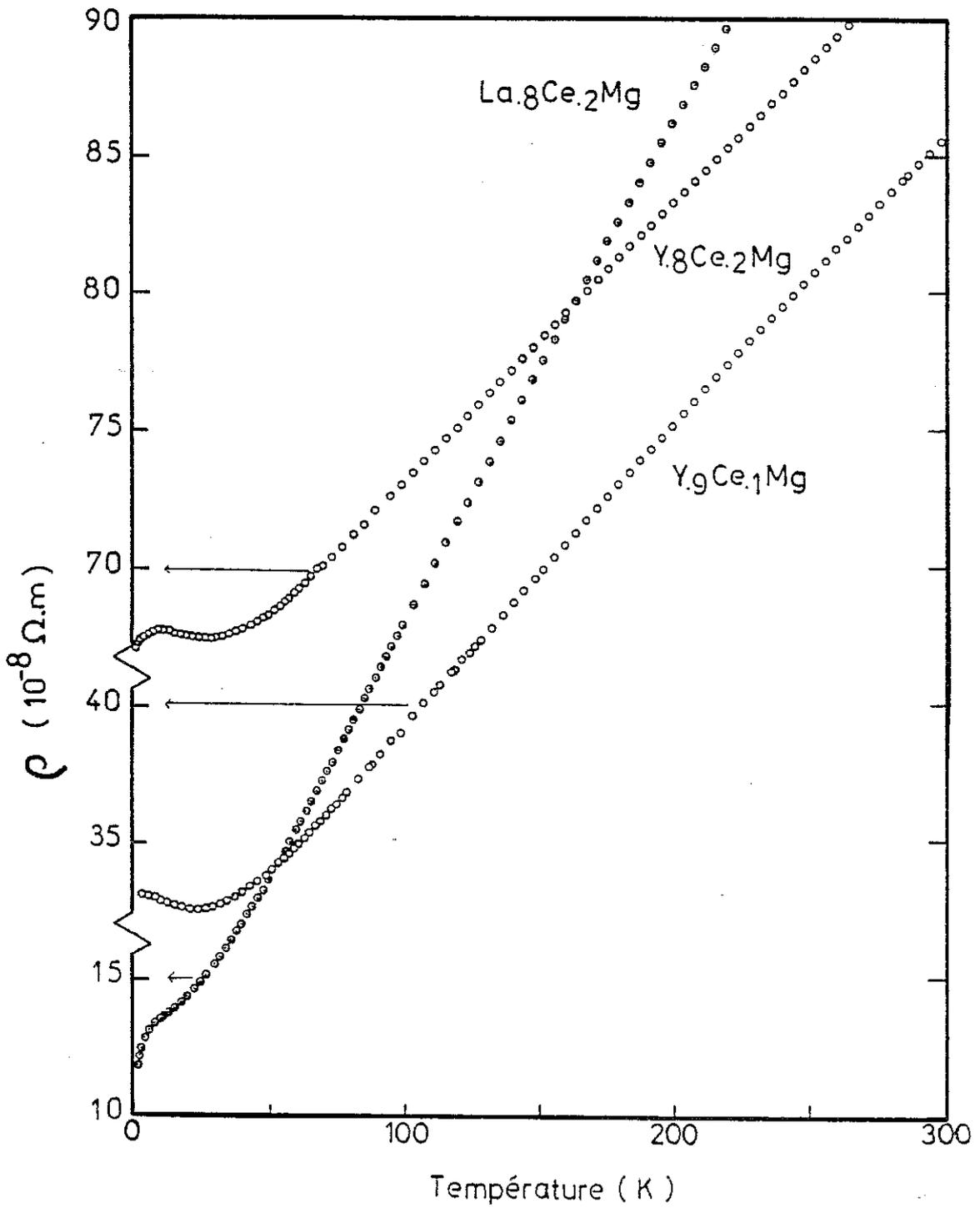


Figure II-9 : Résistivité électrique des composés $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Mg}$, $\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Mg}$.

II-5 - DIFFUSION ELASTIQUE DANS LE DOMAINE PARAMAGNETIQUE. FACTEUR DE FORME DE CeMg

La diffusion élastique dans le domaine paramagnétique de CeMg a été étudiée sur un polycristal par une technique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation sur le spectromètre D5. L'énergie des neutrons incidents est de 116 meV ($\lambda_1 = 0,84 \text{ \AA}$) avec une résolution en énergie de 20 meV pour $h\omega = 0$. L'échantillon ($\phi = 30 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$, $m = 60 \text{ g}$) a été placé dans un réfrigérateur Displex et les mesures ont été obtenues à 30 K et 300 K pour des valeurs du vecteur de diffusion $|\vec{q}|$ comprises entre $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ et 2 \AA^{-1} . La présence de gros cristallites dans l'échantillon n'a pas permis la normalisation par rapport aux raies de Bragg du signal magnétique. Les comptages ont été effectués pour une direction de la polarisation \vec{P} parallèle puis perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q} . La méthode utilisée sur le spectromètre D5 a été décrite plus en détail au chapitre I.

Le signal magnétique obtenu par la différence entre les comptages ($\vec{P} // \vec{q}$ et $\vec{P} \perp \vec{q}$) correspond aux transitions à l'intérieur des niveaux de champ cristallin, Γ_8 ou Γ_7 . Son expression est donnée par :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}\right)_{\vec{P} // \vec{q}} - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}\right)_{\vec{P} \perp \vec{q}} = (\pm) \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right)^2 \left\{\frac{1}{2} g F(q)\right\}^2 \frac{1}{3} \langle J_q \cdot J_{-q} \rangle \quad (\text{II-1})$$

Le signe + est obtenu lorsque le "flipper" fonctionne.

Pour un composé de cérium dans l'état paramagnétique $\langle J_q \cdot J_{-q} \rangle$ s'exprime en fonction des éléments de matrice de J_z à l'intérieur des représentations Γ_8 et Γ_7 .

$$\langle J_q \cdot J_{-q} \rangle = P_{\Gamma_8} |\langle \Gamma_8 | J_z | \Gamma_8 \rangle|^2 + P_{\Gamma_7} |\langle \Gamma_7 | J_z | \Gamma_7 \rangle|^2$$

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure II-10. A $q = 0$ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$) le rapport entre les signaux mesurés à 30 et 300 K est en très bon accord avec le rapport des moments effectifs

$$\mu_{\text{eff}}^2(\Gamma_8) = |\langle \Gamma_8 | J_z | \Gamma_8 \rangle|^2 \text{ et } \mu_{\text{eff}}^2(\Gamma_7) = |\langle \Gamma_7 | J_z | \Gamma_7 \rangle|^2$$

calculés à l'aide des paramètres de champ cristallin. Pour ce calcul nous avons tenu compte de la population relative des niveaux, p_{Γ_8} et p_{Γ_7} , aux deux températures considérées. L'évolution du signal en fonction de $\sin\theta/\lambda$ correspond bien à celle d'un facteur de forme $4f$ pour l'ion cérium. Sur la courbe à 30 K, on observe une dispersion des points expérimentaux à faible $\sin\theta/\lambda$, par contre aucune contribution des électrons 5d n'est mise en évidence, contrairement aux mesures du facteur de forme induit dans CeAl_2 [BOU 1982].

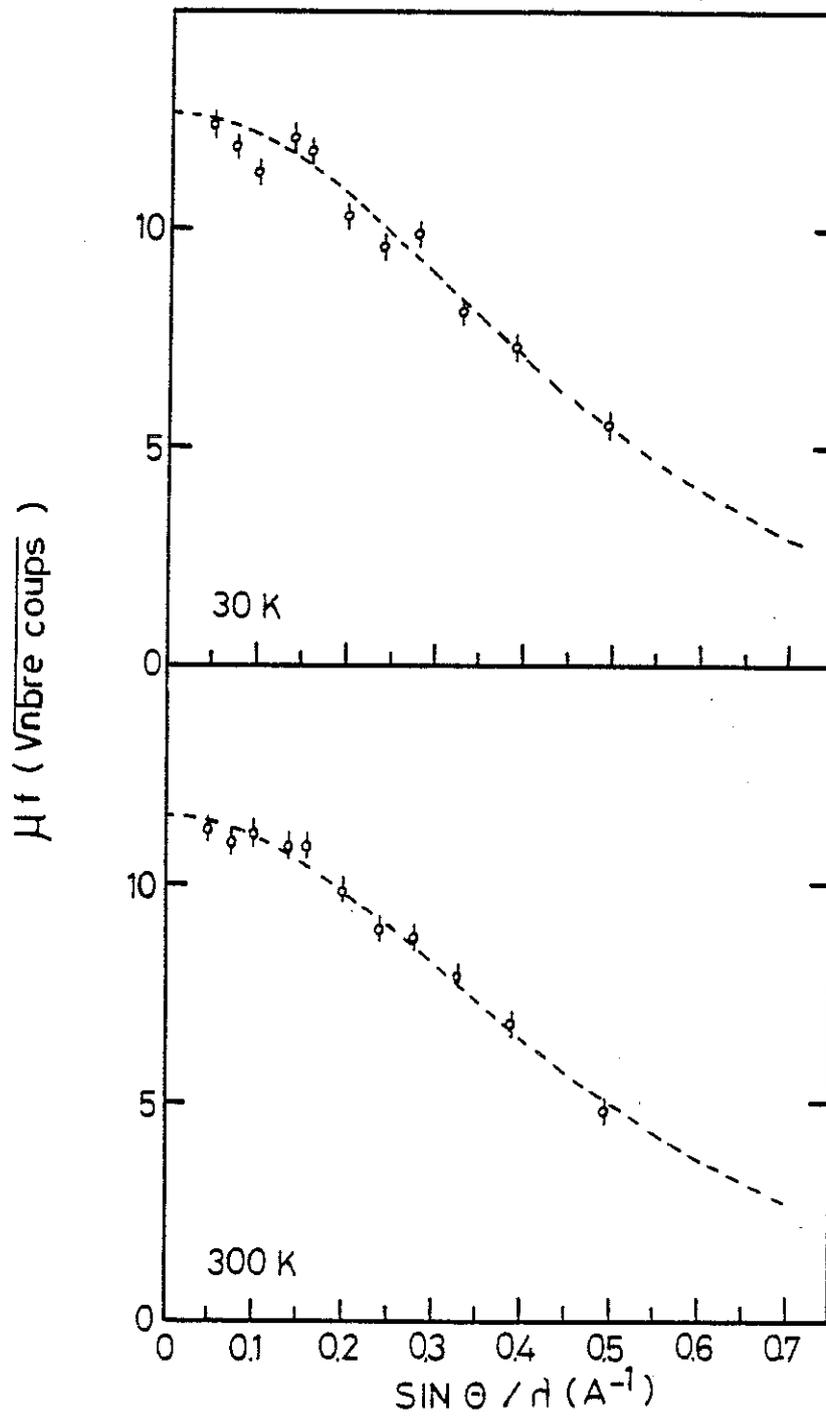


Figure II-10 : Diffusion magnétique élastique de CeMg mesurée dans le domaine para-magnétique à 30 K et 300 K. La courbe en pointillés représente le calcul du facteur de forme d'un ion cérium trivalent d'après les expressions de Blume et al [BLU 1962].

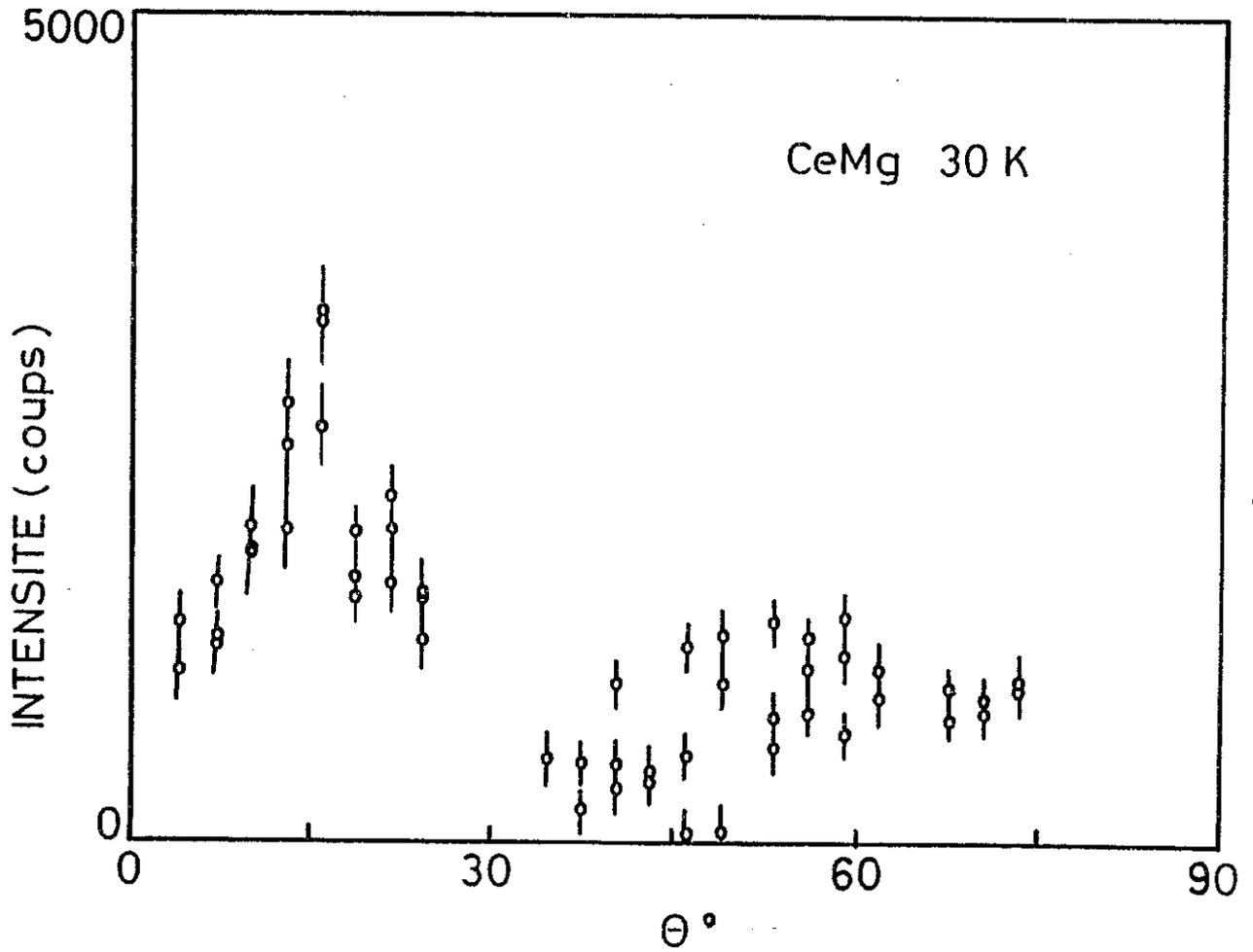


Figure II-11 : Corrélations magnétiques observées à 30 K sur un monocristal de CeMg. Les mesures ont été effectuées autour du noeud du réseau réciproque $(0, 0, 1/2)$.

Des mesures obtenues sur un monocristal à l'aide du spectromètre D7 par une méthode analogue (neutrons polarisés avec analyse de polarisation) mettent en évidence la subsistence de corrélations antiferromagnétiques à 30 K. Sur la figure II-11 nous avons reporté le signal magnétique observé au voisinage du noeud du réseau réciproque $(0, 0, 1/2)$ à 30 K. La longueur de corrélation déterminée simplement par la largeur du pic observé vers $\sin\theta/\lambda = 0,05$ est de l'ordre de 4,5 Å. Cette valeur indique que les interactions entre premiers voisins du réseau de cérium sont encore importantes à cette température. L'existence de corrélations à des températures supérieures à T_N a déjà été observée pour des composés antiferromagnétiques en particulier dans MnO où la transition magnétique est aussi du premier ordre.

II-6 - DISPERSION DES EXCITATIONS DE CHAMP CRISTALLIN DANS LE DOMAINE D'ORDRE

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre 3 axes IN2. La configuration adoptée est identique à celle utilisée pour la diffusion des neutrons (paragraphe II-1) : $E_i = 14,7$ meV avec une résolution de 0,83 meV.

Deux monocristaux de CeMg (volume = 2,5 et 1,5 cm³), obtenus par fusion des métaux purs à 99,99 %, dans un four Bridgman, ont été étudiés. La mosaïque dans les cristaux est de l'ordre de 0,5°.

a - Diffusion élastique

Dans CeMg, la transition antiferromagnétique s'accompagne d'une forte distorsion tétragonale liée aux effets magnéto-élastiques : $c > a$. L'axe \vec{c} est colinéaire à la direction du vecteur de propagation de la structure magnétique, $\vec{\tau}$. Les moments sont alignés parallèlement ou antiparallèlement selon l'axe \vec{c} .

Des mesures de diffusion élastique dans un plan quaternaire ont permis de suivre l'évolution avec la température de la déformation tétragonale. Les diagrammes ont été mesurés entre 5 K et 19 K autour des noeuds du réseau réciproque de la structure cubique $(2, 0, 0)$ et $(0, 2, 0)$. La première réflexion de Bragg, $(1, 0, 0)$, affectée par la déformation a une intensité beaucoup trop faible pour que la déformation puisse être mesurée. La réflexion unique observée dans le domaine paramagnétique au noeud $(2, 0, 0)$ est dédoublée dans le domaine d'ordre (figure II-12). La raie de plus faible intensité centrée au point $(1,982, 0, 0)$ correspond à un allongement du paramètre de maille suivant l'axe Ox. Seul le domaine défini par

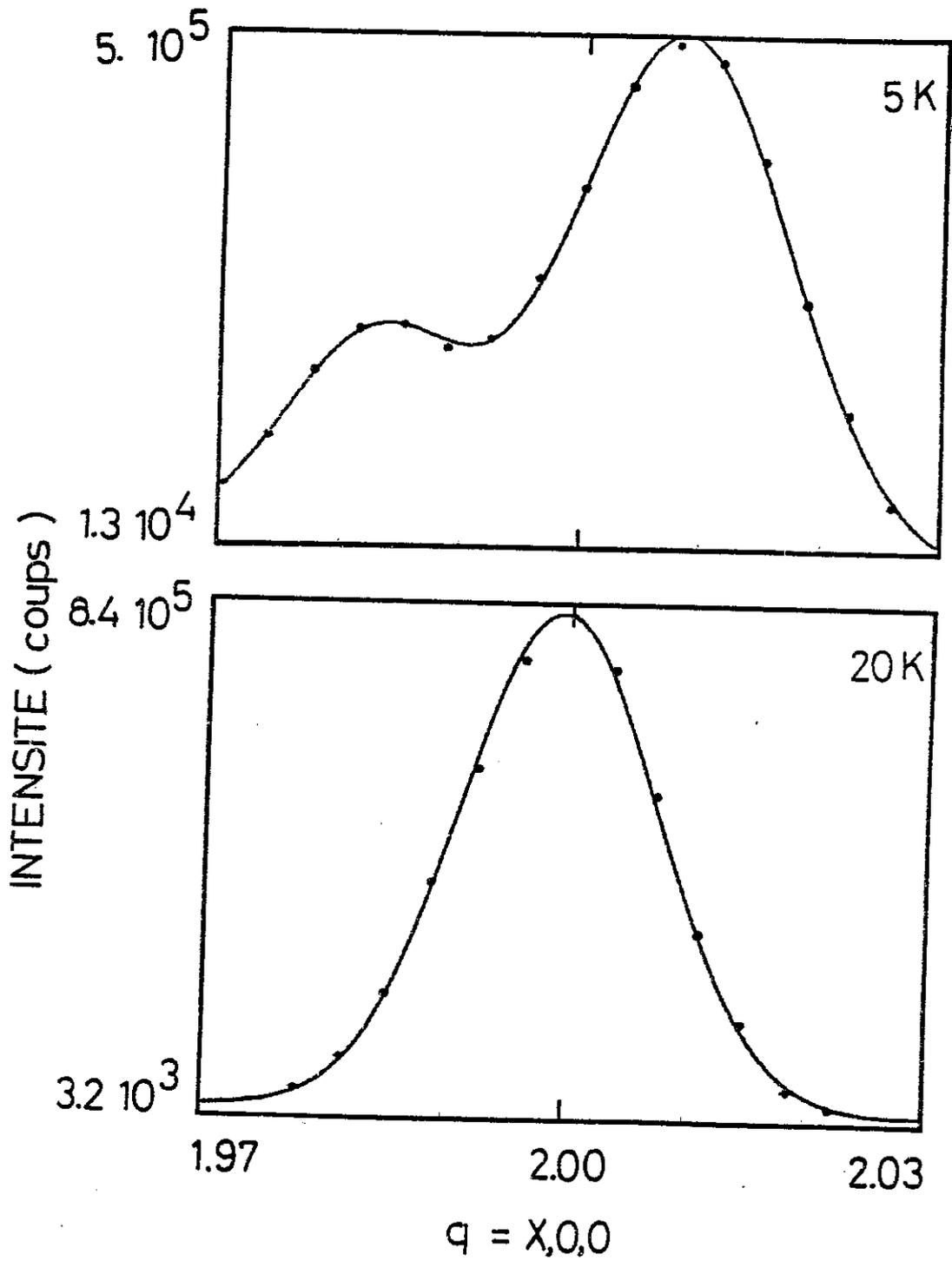


Figure II-12 : Distorsion de la réflexion nucléaire (2, 0, 0) dans le domaine d'ordre. Les lignes en trait continu représentent les résultats de l'analyse du profil de raie par une méthode de moindres carrés.

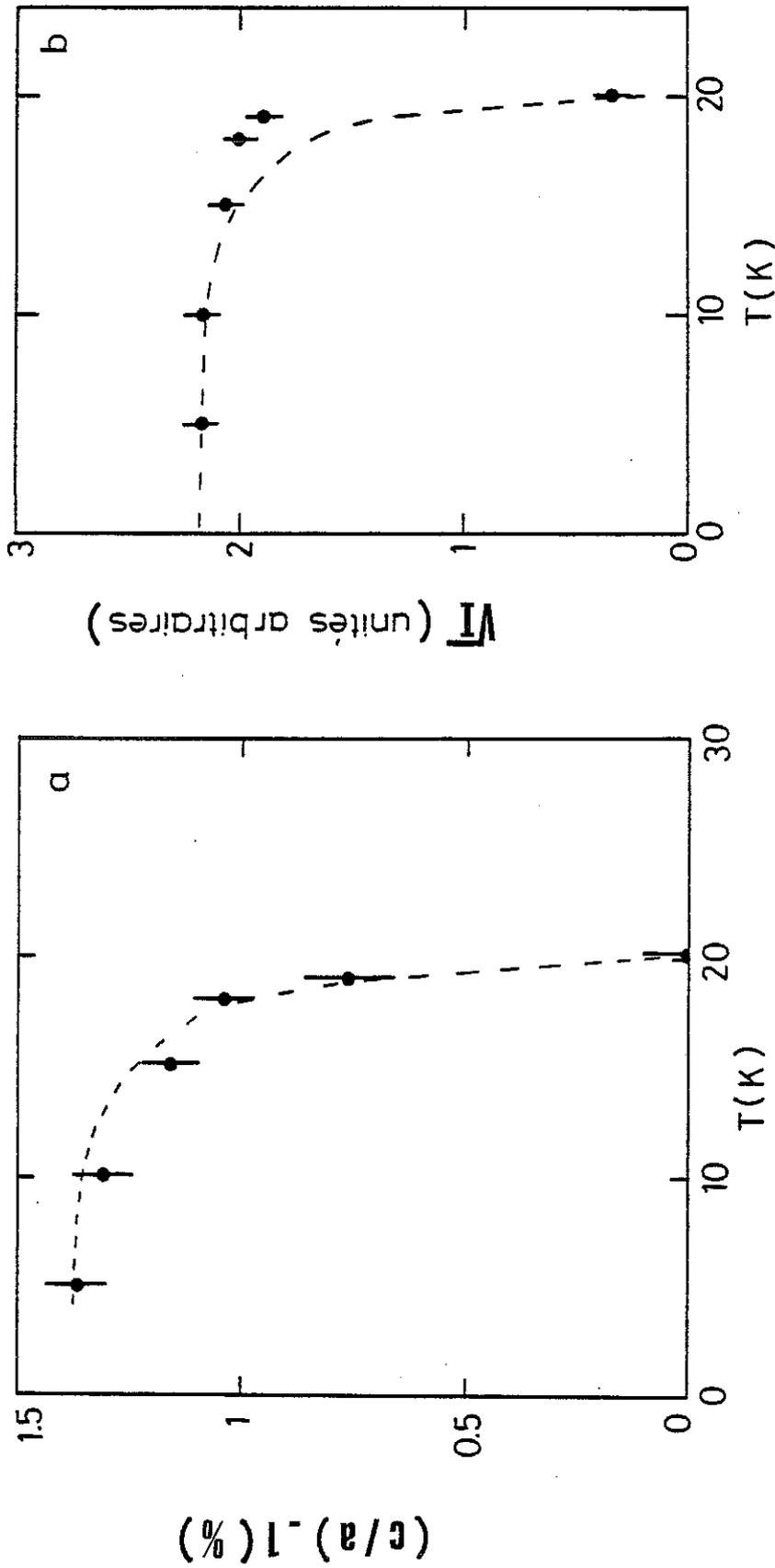


Figure II-13 : a - Evolution avec la température de la distorsion tétragonale, $c/a - 1$, dans le domaine d'ordre. La courbe en pointillés représente le calcul de la valeur moyenne de l'opérateur O_2^0 , $\langle O_2^0 \rangle = \epsilon$. $\langle O_2^0 \rangle$ est normée sur la valeur de la distorsion ϵ à 5 K.)
b - Evolution avec la température de l'intensité de la réflexion magnétique $(1/2, 1, 1)$. La courbe en pointillés représente la variation calculée de $\langle J_z \rangle$. $\langle J_z \rangle$ est normée sur l'intensité diffusée à 5 K.)

$\vec{\tau}_x = (1/2, 0, 0)$ peut contribuer à cette réflexion, alors que les domaines $\vec{\tau}_y = (0, 1/2, 0)$ et $\vec{\tau}_z = (0, 0, 1/2)$ sont à l'origine de la raie plus intense centrée au point $(2.008, 0, 0)$. Le même phénomène est observé autour du noeud $(0, 2, 0)$, dans ce cas, seul le domaine $\vec{\tau}_y$ contribue à la réflexion la moins intense. A 5 K, les intensités relatives des raies observées aux deux noeuds du réseau réciproque $(2, 0, 0)$ et $(0, 2, 0)$ montrent que les trois domaines magnétiques ($\vec{\tau}_x = (1/2, 0, 0)$, $\vec{\tau}_y = (0, 1/2, 0)$ et $\vec{\tau}_z = (0, 0, 1/2)$) sont également distribués dans le cristal. La distorsion tétragonale, $\epsilon_3 = \sqrt{2/3} (c/a - 1)$, vaut $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ à 5 K, sa brusque décroissance entre 19 K et 20 K est en accord avec la transition magnétique du premier ordre (figure II-13).

L'évolution avec la température de la raie magnétique $(1/2, 1, 1)$ a aussi été observée (figure II-13). Cette réflexion est associée uniquement au domaine $\vec{\tau}_x$.

b - Diffusion inélastique

Des mesures de diffusion inélastique, réalisées précédemment par Pierre et al [PIE 1980] dans le but d'étudier le champ cristallin, montrent l'apparition à 6 K d'une excitation magnétique centrée à 4,4 meV (figure II-14). Dans le domaine d'ordre le quadruplet fondamental de champ cristallin Γ_8 est dédoublé par les interactions d'échange entre les moments magnétiques. L'excitation observée à basse énergie correspond alors à une transition permise à l'intérieur du Γ_8 . On peut remarquer sur la figure II-14 que l'excitation centrée à 16,4 meV et correspondant à la transition $\Gamma_8 - \Gamma_7$ est très peu déplacée dans le domaine d'ordre.

Nous avons effectué de nouvelles mesures sur les deux monocristaux de CeMg afin d'étudier la dispersion de l'excitation observée à 4,4 meV. Les spectres ont été obtenus à 5 K, le long des principales directions de symétrie de la zone de Brillouin cristallographique centrée sur le noeud du réseau réciproque $(1, 0, 0)$. La figure II-15 représente la zone de Brillouin cristallographique et la zone de Brillouin magnétique associées au domaine $\vec{\tau}_z = (0, 0, 1/2)$ ainsi que les directions de symétrie étudiées. Les figures II-16 à II-18 représentent les spectres obtenus pour les différents points de symétrie de la zone de Brillouin nucléaire. En assimilant la fonction spectrale des excitations à une gaussienne, nous avons déterminé la position et la largeur de ces excitations par une méthode d'analyse du profil de raie. La précision de cette détermination est en réalité limitée par la faible statistique des mesures (la diffusion magnétique inélastique est très faible). L'incertitude sur l'énergie est estimée à $\pm 0,4$ meV ($= \pm 0,1$ THz). La largeur des excitations, de l'ordre de 1,03 meV ($= 0,25$ THz), est toujours supérieure à la résolution en énergie de l'instrument.

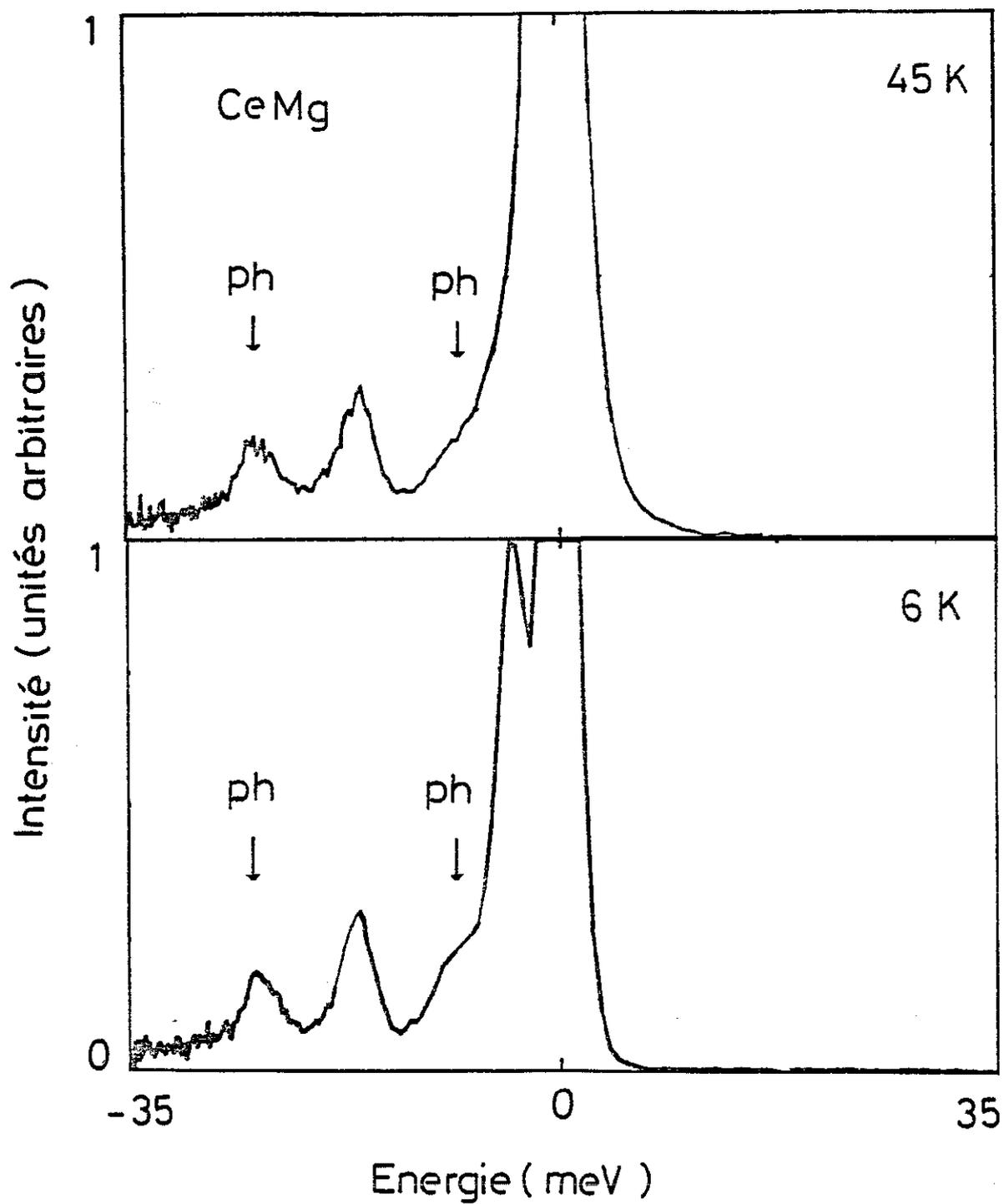


Figure II-14 : Spectres des excitations magnétiques dans CeMg à 45 K (domaine paramagnétique) et à 6 K (domaine antiferromagnétique). Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre IN4 avec une énergie incidente de 50,4 meV.

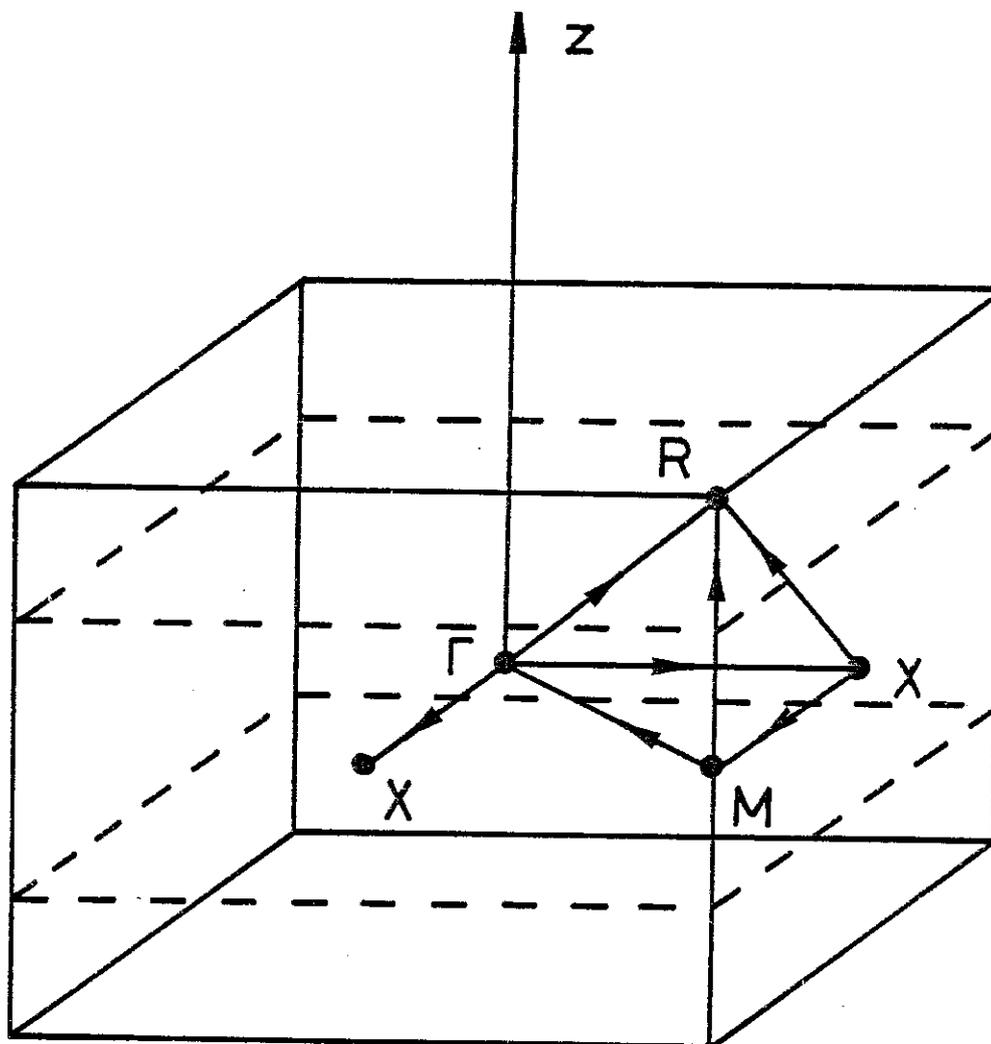


Figure II-15 : Zone de Brillouin nucléaire dans le domaine d'ordre (trait plein) et zone de Brillouin magnétique associée au domaine $\vec{\tau}_z$. Les lignes fléchées représentent les directions le long desquelles la dispersion a été mesurée.

Les spectres, obtenus aux noeuds du réseau réciproque $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ et $(1, 1, 0)$, montrent l'existence d'une excitation unique centrée à 4,3 meV ($\approx 1,04$ THz) au centre de zone Γ , en accord avec les mesures sur le polycristal.

Mesures dans le plan de diffusion quaternaire

Dans ce plan de diffusion, des spectres ont été obtenus suivant les trois directions de symétrie Γ -M, M-X et Γ -X, cette dernière direction ayant été étudiée avec plus de précision.

Direction Γ -X

Les mesures ont été faites selon les deux directions perpendiculaires définies par les vecteurs de diffusion : $q = (x, 0, 0)$ et $q = (1, x, 0)$. Deux excitations sont observées mais nous n'avons pu suivre avec précision que la dispersion de la plus intense selon chacune de ces directions. Pour des vecteurs de diffusion $q = (x, 0, 0)$ l'excitation principale est relativement peu dispersive alors que pour $q = (1, x, 0)$ l'excitation la plus intense est fortement dispersée au delà du point $(1, .25, 0)$.

Direction Γ -M

Les excitations ont été étudiées le long des directions définies par les vecteurs de diffusion $q = (x, 1-x, 0)$ et $q = (x, x, 0)$. On observe ici une transition intense, une autre de plus basse énergie peut être discernée au delà des points $(.25, .25, 0)$ ou $(.25, .75, 0)$.

Direction X-M

Les mesures ont été faites le long d'une seule direction définie par $q = (.5, x, 0)$. Les spectres révèlent très clairement au moins deux excitations d'intensité différente. Des essais d'affinement des spectres par une méthode de moindres carrés permettent de définir une troisième excitation plus faible et à plus basse énergie. Toutefois, la faible statistique des mesures ne permet d'accorder qu'une confiance toute relative au calcul quant à la position exacte de cette troisième raie.

Mesures dans le plan de diffusion binaire

Direction Γ -R

Les spectres, obtenus selon la direction définie par les vecteurs de diffusion $q = (x, 1-x, 1-x)$, montrent l'existence d'une seule branche d'excitation.

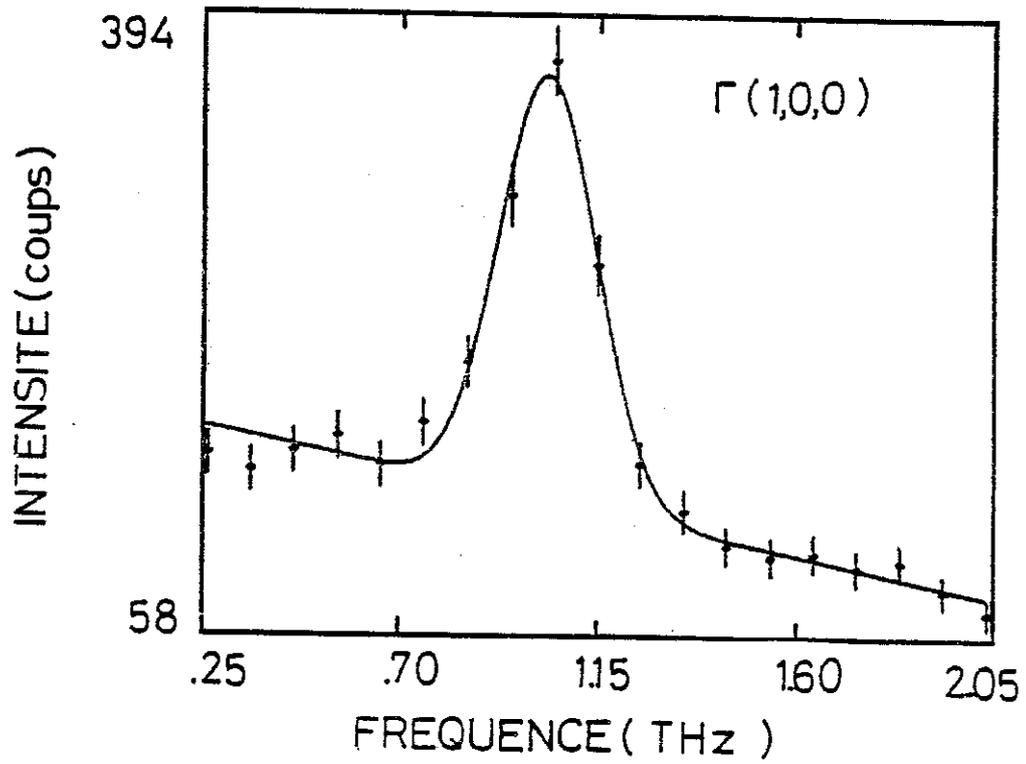


Figure II-16 : Excitation magnétique observée au noeud (1, 0, 0) de la zone de Brillouin nucléaire. L'affinement du profil de raie par une méthode de moindres carrés (trait continu) donne la position de l'excitation à 1,04 THz (= 4,3 meV).

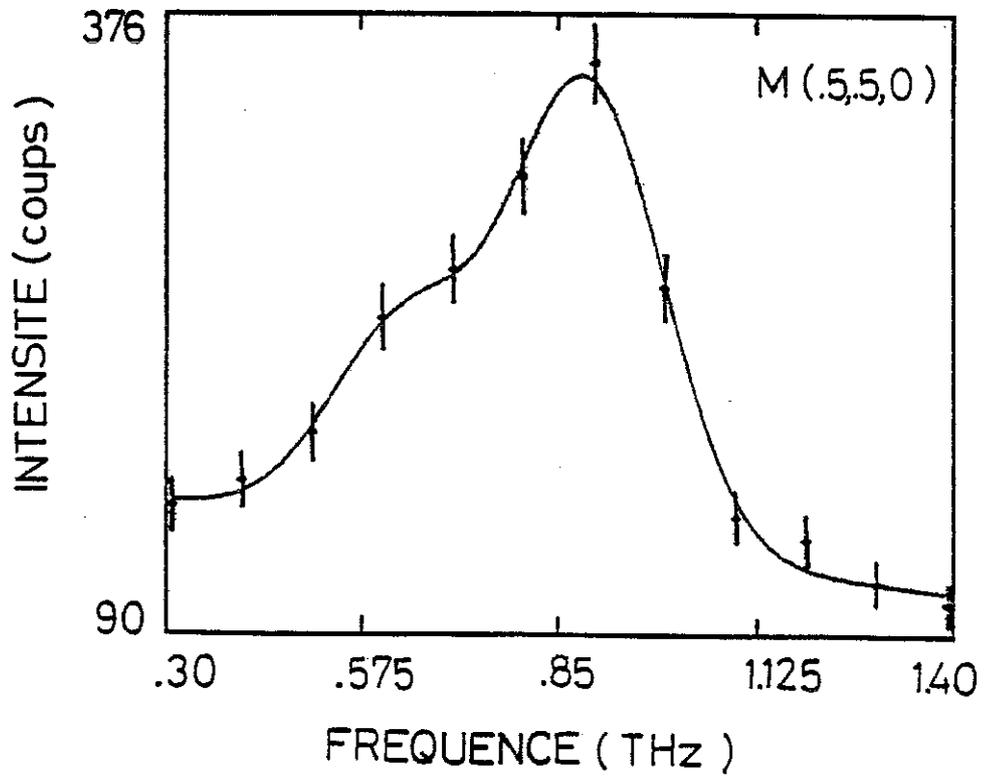


Figure II-17 : Deux excitations magnétiques, centrées à 0,65 THz (2,69 meV) et à 0,89 THz (3,68 meV), sont observées au point M (.5, .5, 0).

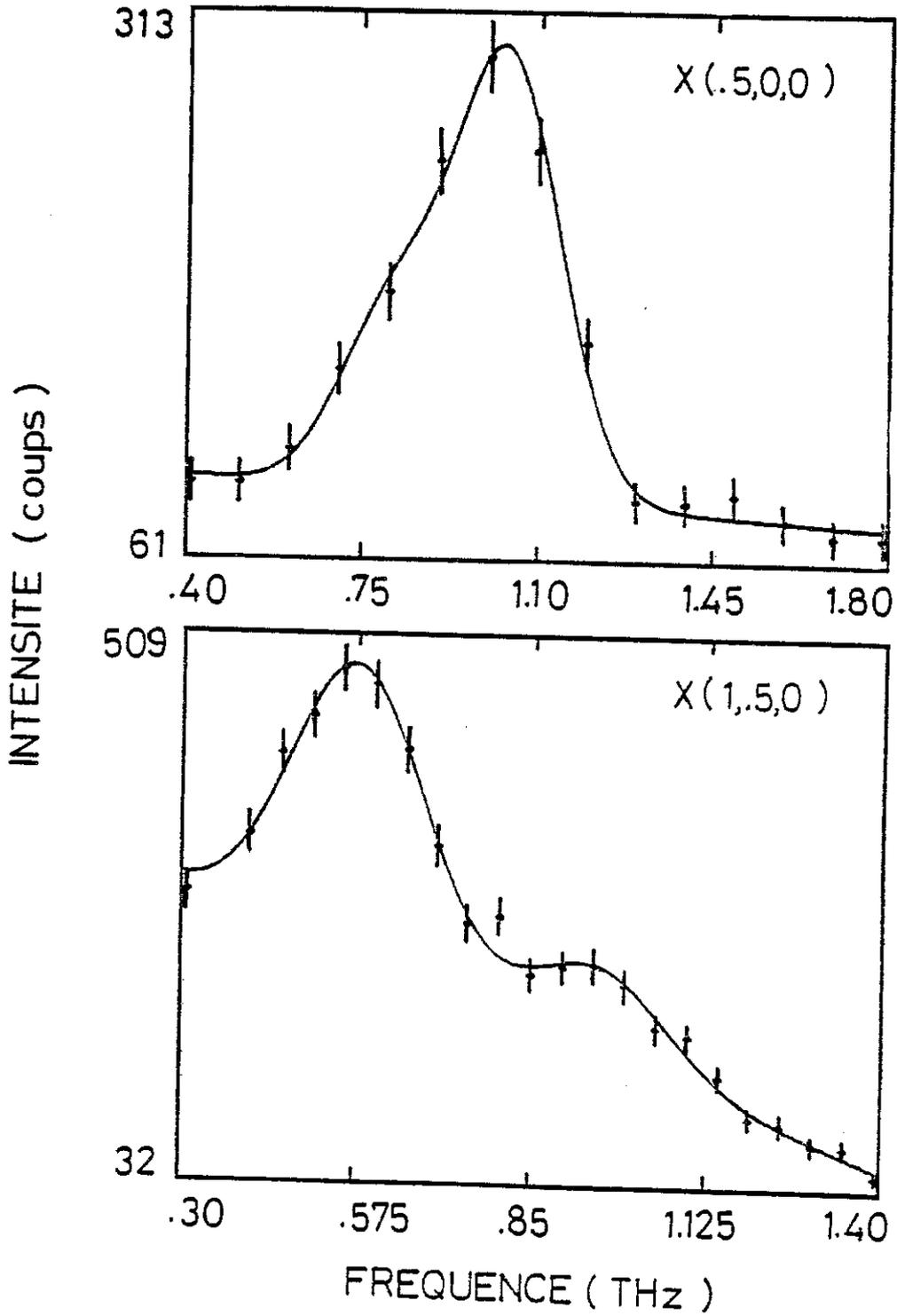


Figure II-18 : Excitations magnétiques observées au points $(.5, 0, 0)$ et $(1, .5, 0)$ de la zone de Brillouin nucléaire. En $(.5, 0, 0)$ l'analyse du profil de raie (trait continu) détermine deux excitations à 0,82 THz et 1,05 THz (respectivement 3,39 meV et 4,34 meV). Au point $(1, .5, 0)$ elles sont centrées à 0,58 THz et 0,97 THz (2,4 meV et 4,01 meV).

Directions R-M et R-X

Selon ces directions, deux branches de dispersion sont espérées, cependant les mesures selon R-X pour $q = (.5, x, x)$ et selon R-M pour $q = (.5, .5, x)$ ne permettent de discerner qu'une seule excitation.

Les courbes de dispersion suivant les différentes directions sont reportées sur la figure II-19.

c - Recherche de l'Hamiltonien

La section efficace différentielle est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique généralisée $G^{\alpha\beta}(q, \omega)$ (chapitre I). $G^{\alpha\beta}(q, \omega)$ satisfait à l'équation du mouvement II-2

$$\omega G^{\alpha\beta}(q, \omega) = \langle [J_q^\alpha, J_{-q}^\beta] \rangle + G([J_q^\alpha, \mathcal{H}], J_{-q}^\beta, \omega) \quad (II-2)$$

où \mathcal{H} est l'Hamiltonien du système. Les poles de $G^{\alpha\beta}(q, \omega)$ correspondent aux excitations magnétiques du système. Le formalisme de la susceptibilité généralisée est bien adapté pour les composés de terres rares dans lesquels les effets de champ cristallin sont forts. La susceptibilité généralisée, traitée dans l'approximation des phases aléatoires peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité dynamique à un ion $g^{\alpha\beta}(\omega)$ [BUY 1975]. Pour des interactions isotropes, $G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ s'écrit sous la forme suivante dans un système antiferromagnétique [MOR 1984] :

$$\begin{aligned} G_A^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = & g_A^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} J(\vec{q}) g_A^{\alpha z} (G_A^{z\beta} + G_B^{z\beta}) - \frac{1}{2} J(\vec{q} + \vec{\tau}) G_A^{\alpha z} (G_A^{z\beta} - G_B^{z\beta}) \\ & - \frac{1}{4} J(\vec{q}) [g_A^{\alpha+} (G_A^{-\beta} + G_B^{-\beta}) + g_A^{\alpha-} (G_A^{+\beta} + G_B^{+\beta})] \\ & - \frac{1}{4} J(\vec{q} + \vec{\tau}) [g_A^{\alpha+} (G_A^{-\beta} - G_B^{-\beta}) + g_A^{\alpha-} (G_A^{+\beta} - G_B^{+\beta})] \end{aligned} \quad (II-3)$$

Les indices A et B correspondent aux deux sous-réseaux d'un antiferromagnétique.

$g_A^{\alpha\beta}(\omega)$ est la susceptibilité dynamique à un ion :

$$g_A^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{J_{\alpha mn}(A) J_{\beta nm}(A) (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (II-4)$$

où $J_{\alpha mn} = \langle m(A) | J_\alpha | n(A) \rangle$ et $|m(A)\rangle$ et $|n(A)\rangle$ sont des états propres de l'Hamiltonien à un ion. Dans un composé de symétrie tétragonale, les seules susceptibilités à un ion non nulles sont :

$$g_A^{zz}(\omega) = g_B^{zz}(\omega), \quad g_A^{\pm\mp}(\omega) = g_B^{\mp\pm}(\omega) \quad (II-5)$$

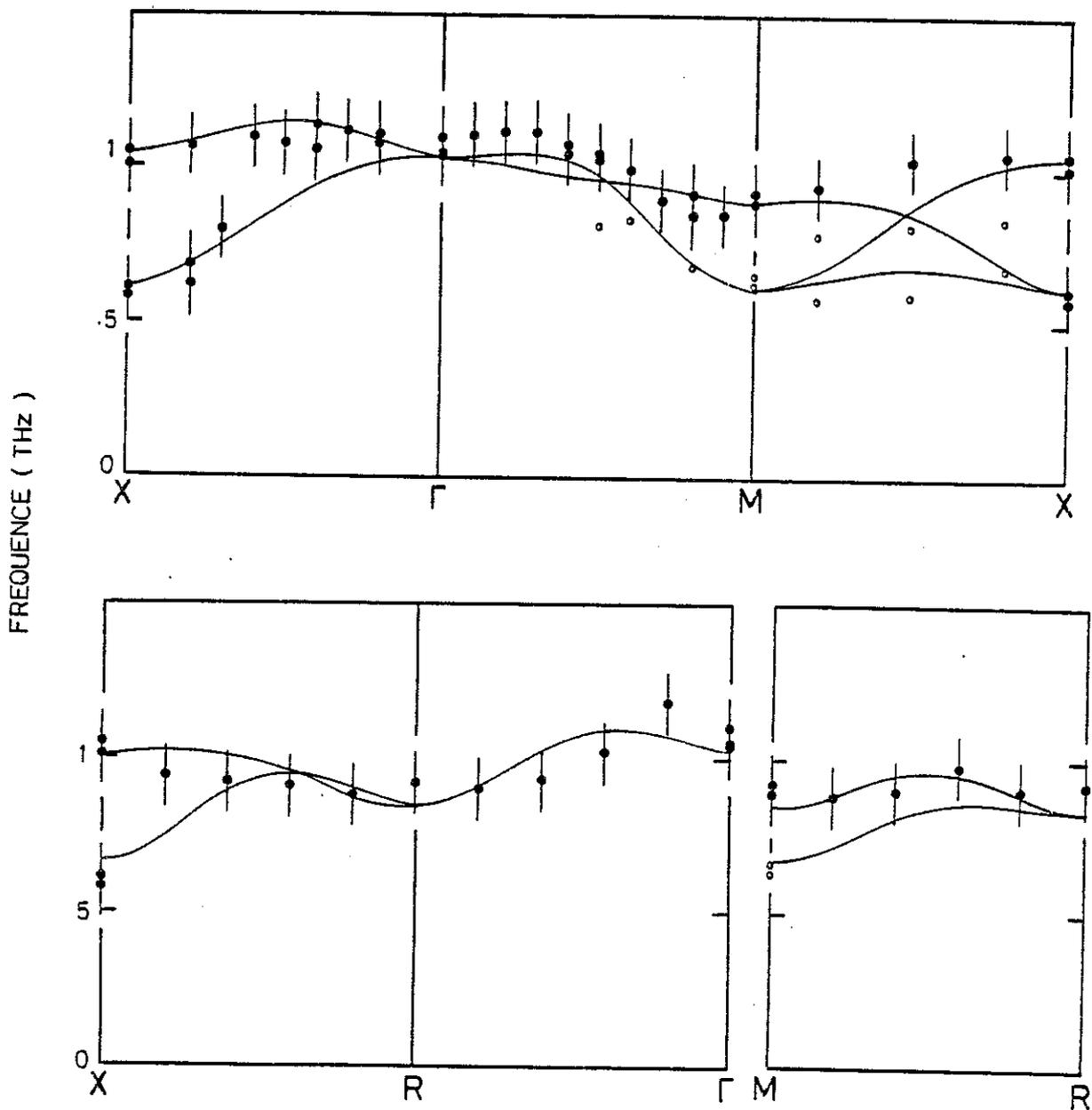


Figure II-19 : Courbes de dispersion des excitations magnétiques transverses à $T = 5 \text{ K}$ dans CeMg. Les cercles pleins donnent la position des branches les plus intenses et réciproquement les cercles clairs celle des excitations de plus faible intensité. Les traits verticaux indiquent la largeur des excitations (largeur totale à mi-hauteur). Les courbes en trait continu représentent la dispersion calculée à partir des paramètres donnés dans le tableau II-4.

Les excitations magnétiques peuvent se découpler en un mode longitudinal

$$G_A^{ZZ}(\vec{q}, \omega) = G_B^{ZZ}(\vec{q}, \omega) = \frac{g_A^{ZZ}}{1 + g_A^{ZZ} J(\vec{q})} \quad (\text{II-6})$$

et deux modes transverses

$$G_A^{\pm\mp}(\vec{q}, \omega) = G_B^{\pm\mp}(\vec{q}, \omega) = \frac{g_A^{\pm\mp} [1 + \frac{1}{2} g_B^{\pm\mp} J(\vec{q} + \vec{\tau})]}{D(\vec{q}, \omega)} \quad (\text{II-7})$$

avec

$$D(\vec{q}, \omega) = [1 + \frac{1}{4}(J(\vec{q}) + J(\vec{q} + \vec{\tau})) g_A^{+-}] \cdot [1 + \frac{1}{4}(J(\vec{q}) + J(\vec{q} + \vec{\tau})) g_B^{+-}] - \frac{1}{16} (J(\vec{q}) - J(\vec{q} + \vec{\tau}))^2 g_A^{+-} g_B^{+-} \quad (\text{II-8})$$

Les poles de la susceptibilité transverse $G_A^{\pm\mp}(\vec{q}, \omega)$ sont obtenus pour $D(\vec{q}, \omega) = 0$. Contrairement au mode longitudinal, pour le mode transverse, les excitations à \vec{q} et $\vec{q} + \vec{\tau}$ sont couplées et ont la même énergie, $\omega(\vec{q}) = \omega(\vec{q} + \vec{\tau})$ donnée par la relation $D(\vec{q}, \omega) = D(\vec{q} + \vec{\tau}, \omega) = 0$. Il est nécessaire dans une première étape que nous définissions l'expression de l'Hamiltonien à un ion de CeMg.

En l'absence de champ magnétique appliqué l'Hamiltonien total du système a pour expression

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ME} + \mathcal{H}_E \quad (\text{II-9})$$

\mathcal{H}_{cc} est l'Hamiltonien de champ cristallin, pour un ion cérium en symétrie cubique, il s'écrit dans le système des axes quaternaires :

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{W}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) \quad (\text{II-10})$$

\mathcal{H}_D est l'Hamiltonien d'échange dipolaire

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j) \quad (\text{II-11})$$

Dans CeMg les moments magnétiques sont alignés le long d'un axe quaternaire, que nous choisissons comme axe z. L'approximation du champ moléculaire permet de traiter l'Hamiltonien dipolaire comme un Hamiltonien à un ion, son expression est alors :

$$\mathcal{H}_D = - J(\vec{\tau}) \vec{J}_z(i) \langle \vec{J}_z(j) \rangle = - \frac{3\theta_N^*}{J(J+1)} \vec{J}_z(i) \langle \vec{J}_z(j) \rangle \quad (\text{II-12})$$

$\vec{\tau}$ est le vecteur de propagation de la structure magnétique. $\langle \rangle$ est la moyenne thermique de l'opérateur sur les niveaux de champ cristallin. Dans le cas d'un antiferromagnétique on considère deux sous-réseaux A et B tels que

$$\langle J_{zA} \rangle = - \langle J_{zB} \rangle$$

L'Hamiltonien quadrupolaire, \mathcal{H}_Q , est traité aussi dans l'approximation de champ moléculaire [SIV1975]

$$\mathcal{H}_Q = - K_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^0 \rangle O_2^2) - K_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \quad (\text{II-13})$$

Pour des raisons de symétrie l'Hamiltonien quadrupolaire peut se réduire au terme

$$\mathcal{H}_Q = - K_1 \langle O_2^0 \rangle O_2^0 \quad (\text{II-14})$$

Enfin, pour une déformation tétragonale, les Hamiltoniens magnéto-élastiques, \mathcal{H}_{ME} , et élastique, \mathcal{H}_E , s'écrivent sous la forme :

$$\mathcal{H}_{ME} = - B_1 \epsilon O_2^0 \quad (\text{II-15})$$

où ϵ est relié à la composante ϵ_{zz} du tenseur des déformations.

$$\epsilon = \sqrt{2/3} \epsilon_{zz} = \sqrt{2/3} (c/a - 1) \quad (\text{II-16})$$

$$\mathcal{H}_E = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \epsilon^2 \quad (\text{II-17})$$

L'énergie élastique associée à la déformation tétragonale varie avec la température entre $-1,0 \cdot 10^7$ erg/cm³ à 5 K et $0,34 \cdot 10^7$ erg/cm³ à 19 K. Par contre l'Hamiltonien élastique n'apporte aucune modification dans la composition des états propres de l'Hamiltonien total, et il peut être omis dans la diagonalisation de ce dernier. La minimisation de l'énergie libre par rapport à la déformation conduit à la relation d'équilibre [SCH 1979] :

$$\varepsilon = \frac{B_1}{C_{11} - C_{12}} \langle 0_2^0 \rangle \quad (\text{II-18})$$

L'expression obtenue alors pour \mathcal{H}_{ME} est isomorphe de celle de l'Hamiltonien quadrupolaire traité dans l'approximation du champ moléculaire.

L'Hamiltonien total à un ion peut donc s'écrire

$$\mathcal{H} = \frac{W}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) - \frac{3\Theta_N^*}{J(J+1)} \langle J_z \rangle J_z - G_1 \langle O_2^0 \rangle O_2^0 \quad (\text{II-19})$$

avec

$$G_1 = \frac{B_1^2}{C_{11} - C_{12}} + K_1$$

Les valeurs propres ω_n et les états propres $|n(i)\rangle$ sont obtenus en diagonalisant l'Hamiltonien à un ion par une méthode auto-cohérente. Les états propres dépendent du sous-réseau considéré

$$\langle J, M_J | n(B) \rangle = \langle J, -M_J | n(A) \rangle$$

Les seuls paramètres du calcul sont les coefficients d'échange dipolaire, Θ_N^* , d'échange quadrupolaire, G_1 , et le paramètre de champ cristallin, W .

Nous avons supposé que le paramètre de champ cristallin, W , n'était pas modifié malgré la déformation. La valeur de W déterminée dans le domaine paramagnétique est $W = -31,7$ K. Θ_N^* ne représente pas exactement la température de Néel, $T_N = 19,5$ K, mais doit être du même ordre de grandeur. De même le coefficient d'échange quadrupolaire G_1 dans le domaine d'ordre devrait être assez peu différent de la valeur $G_1 = 0,23$ K déduite de mesures de parastriction dans le domaine paramagnétique. La valeur de B_1 déduite des mêmes mesures est $B_1 = 13,6 \cdot 10^7$ erg/cm³ = 58,3 K. Notons que cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par l'expression II-18 à l'aide de la valeur calculée de $\langle O_2^0 \rangle$: $\langle O_2^0 \rangle = 9$. Il en résulte que la contribution principale à G_1 est celle du paramètre d'échange quadrupolaire K_1 , puisque le terme $B_1^2/(C_{11} - C_{12})$ est de l'ordre de 0,05 K. Les valeurs des paramètres, ayant le bon ordre de grandeur pour décrire la variation avec la température du moment magnétique, $\mu = \langle J_z \rangle$ et de la distorsion ε , $\varepsilon = \langle O_2^0 \rangle$, sont $\Theta_N^* = 23$ K et $G_1 = 0,19$ K. Les valeurs calculées de $\langle J_z \rangle$ et $\langle O_2^0 \rangle$ sont reportées sur la figure II-13. La figure II-20 représente le schéma des états propres de l'Hamiltonien à un ion pour $T = 5$ K, ainsi que les transitions permises entre l'état fondamental (le seul peuplé à cette température) et les différents états excités. Les énergies des transitions de J_z et de J_- entre le fondamental et le Γ_7 sont respectivement de 258,2 K = 22,2 meV et

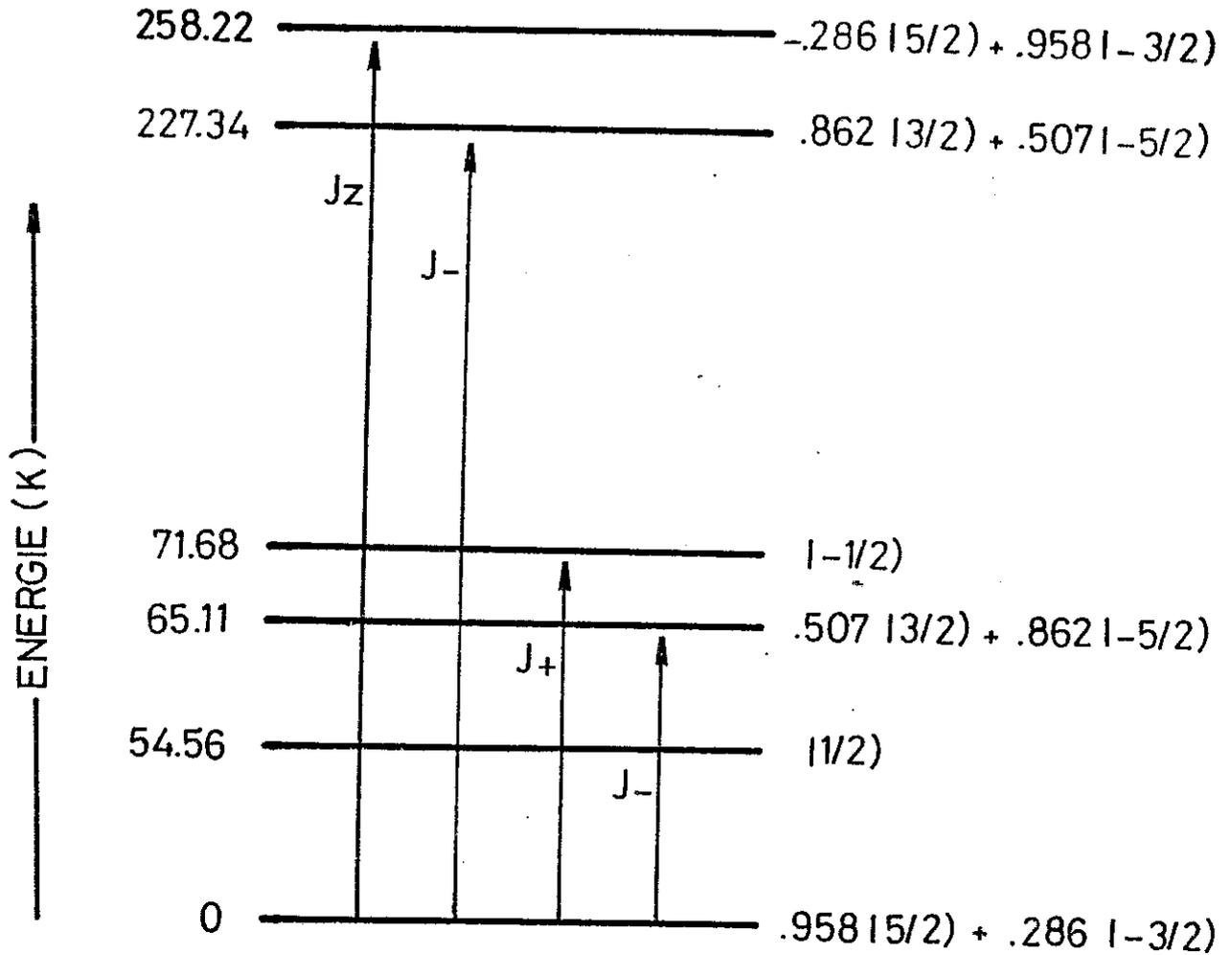


Figure II-20 : Etagement des niveaux de champ cristallin, obtenu pour les valeurs des paramètres : $W = -31,7$ K, $\theta_N^* = 23$ K et $G_1 = 0,19$ K.

227,3 K = 19,6 meV. Ces valeurs ne sont pas en accord avec les observations expérimentales. En effet sur les spectres présentés sur la figure II-14 une seule transition est observée à une énergie de 191 K = 16,5 meV. Deux transitions de J_+ et de J_- sont permises à l'intérieur du Γ_8 . Ces transitions très proches en énergie, ont des éléments de matrices très différents $|\langle J_{-02} \rangle|^2 = 2,68$ et $|\langle J_{+03} \rangle|^2 = 0,66$. L'observation d'une seule excitation sur les spectres obtenus au centre de zone Γ pourrait se comprendre puisque la séparation en énergie de ces deux excitations est inférieure à la résolution du spectromètre IN2. Cependant l'énergie calculée pour ces transitions est supérieure à l'énergie observée expérimentalement ($\hbar\omega_{J_-}$ calculée = 65,11 K, $\hbar\omega$ observée = 50 K. Les résultats obtenus avec d'autres valeurs des paramètres ne sont pas plus satisfaisants.

Le schéma de niveaux de l'Hamiltonien, dans le domaine d'ordre n'ayant pas pu être déterminé précisément, il est difficile de donner une expression exacte de la susceptibilité dynamique transverse $g^{+-}(\omega)$. Une expression approchée de la susceptibilité dynamique à un ion peut cependant être obtenue si nous supposons que, pour chaque branche d'excitation, un seul terme est prépondérant. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas de CeMg puisque, d'une part les deux branches correspondant aux transitions de J_- ont des énergies très différentes, d'autre part l'élément de matrice de la transition de J_+ est très faible. Dans ce cas la susceptibilité transverse se réduit à l'expression suivante, pour $\hbar\omega = \Delta$, Δ étant la différence d'énergie entre le fondamental, $|0\rangle$, et l'état excité, $|2\rangle$

$$g_A^{+-}(\omega) = -\frac{A^2}{\omega + \Delta} \quad \text{et} \quad g_B^{+-}(\omega) = \frac{A^2}{\omega - \Delta} \quad (\text{II-20})$$

A est l'élément de matrice de l'opérateur J_- entre ces deux niveaux.

L'équation $D(\vec{q}, \omega) = 0$ qui détermine les pôles de la susceptibilité généralisée $G^{+-}(\vec{q}, \omega)$ conduit à la relation de dispersion suivante pour les branches d'excitation transverses :

$$[\hbar\omega(q)]^2 = [\Delta - \frac{1}{2} A^2 J(\vec{q})] [\Delta - \frac{1}{2} A^2 J(\vec{q}+\vec{\tau})] \quad (\text{II-21})$$

La dispersion de la branche d'excitation observée à 4,3 meV a été calculée à partir de cette expression. Les valeurs des paramètres Δ et $A^2 J(i)$ sont ajustées par une méthode de moindres carrés. $J(i)$ représente l'interaction d'échange isotrope d'un spin avec son i-ième voisin. Le meilleur accord est obtenu pour les valeurs des paramètres Δ et $A^2 J(i)$ donnés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de la dispersion de l'excitation transverse.

	(K)	deviations standard
Δ	45,4	0,4
$A^2 J_1$	- 1,29	0,25
$A^2 J_2$	- 1,91	0,2
$A^2 J_3$	- 0,4	0,3
$A^2 J_4$	+ 0,97	0,15

Les valeurs de J_1 et J_3 sont fortement corrélées dans le calcul.

La transformée de Fourier $J(\vec{q})$ calculée à partir de ces valeurs atteint sa valeur maximum pour $\vec{q} = \vec{\tau} = (0, 0, \frac{1}{2})$ en accord avec la structure magnétique, $A^2 J(\vec{\tau}) = 14,0$ K. Le carré de l'élément de matrice, A^2 , étant de l'ordre de 2,7, la valeur du paramètre d'échange bilinéaire θ_N^* , déterminée par l'expression $\theta_N^* = \frac{1}{3} J(J+1)J(\vec{\tau})$, est $\theta_N^* = 15,12$ K. Cette valeur est inférieure à celle utilisée pour le calcul de l'Hamiltonien, $\theta_N^* = 23$ K. Toutefois en tenant compte des différentes approximations utilisées, nous obtenons un assez bon accord.

Dans cette étude nous n'avons pas pu déterminer de façon exacte le schéma de niveaux de CeMg dans le domaine d'ordre. La difficulté de décrire l'Hamiltonien à un ion pourrait, dans ce cas, s'expliquer par une forte modification des paramètres de champ cristallin, liée à la distorsion. Ce phénomène a déjà été observé sur un autre composé CsCl, TmZn [SCH 1979]. Dans TmZn, la distorsion de la maille au point d'ordre conduit à une réduction de 19 % du paramètre de champs cristallin d'ordre 4 et à une modification des paramètres θ^* et G_1 . Néanmoins la dispersion de la branche d'excitation, observée à 4,3 meV, est assez bien décrite dans un modèle d'interactions isotropes, en se limitant aux interactions avec les quatre plus proches voisins.

C H A P I T R E I I I

DYNAMIQUE DE SPIN DANS LES SYSTEMES METALLIQUES TR-Mg AVEC TR = Ce, Nd

Au chapitre I, nous avons vu que la diffusion des neutrons thermiques permet d'avoir accès à la relaxation des excitations magnétiques. Dans les systèmes métalliques à base de terres rares, la relaxation de ces excitations est due principalement au couplage entre les spins des électrons 4f localisés et les électrons de la bande de conduction. Ce mécanisme conduit à une relaxation de type Korringa pour les excitations quasiélastiques de champ cristallin dans les systèmes de terres rares normales [BEC 1977]. Dans le cas particulier des composés de terres rares anormales, systèmes Kondo ou à valence intermédiaire, les interactions entre les électrons 4f et la bande de conduction sont fortement modifiées. On s'attend à une relaxation de type différent pour ces systèmes. La diffusion quasiélastique a été étudiée dans les systèmes d'impuretés Kondo Cu[Fe], Au[Fe] et Cu[Mn]. La largeur de raie quasiélastique présente une variation en $T^{1/2}$ avec la température [HEE 1969] : $\Gamma/2 = T^{1/2} = 1/\tau_{sf}$ où τ_{sf} est le temps de fluctuation de spin Kondo.

Plus récemment de nombreuses mesures par diffusion de neutrons ont été effectuées dans les systèmes Kondo concentrés à base de cérium, dans le but d'étudier la dynamique de spin. Dans les systèmes Kondo purs, CeAl₃ et CeCu₂Si₂ ainsi que dans les composés Kondo mixtes CeAl₂ et CeB₆ les excitations de champ cristallin ont pu être observées [HOR 1981-a, HOR 1981-b, ZIR 1984, ALE 1976] et la dépendance avec la température de la raie quasiélastique a été mesurée. Dans tous ces composés la largeur de raie quasiélastique varie en $T^{1/2}$ à haute température et tend vers une valeur finie à $T = 0$ K [MUR 1980, LOE 1979, HOR 1981-b] : $\Gamma/2 = \Gamma_0/2 + a T^{1/2}$ (figure III-1). La largeur résiduelle, $\Gamma_0/2$, qui caractérise la fluctuation de spin Kondo à température nulle, est reliée directement à la température Kondo T_K : [SAL 1976, GOT 1974] $T_K = \Gamma_0/2$. Dans les systèmes à valence intermédiaire, les excitations de champ cristallin ne sont généralement pas observées. Les mesures ne révèlent que l'existence d'une large diffusion quasiélastique, pratiquement indépendante de la température. Dans les composés typiques CePd₃, CeSn₃ et CeBe₁₃, $\Gamma/2$ est de l'ordre de 10 - 20 meV [HOL 1977, LOE 1979, HOL 1982].

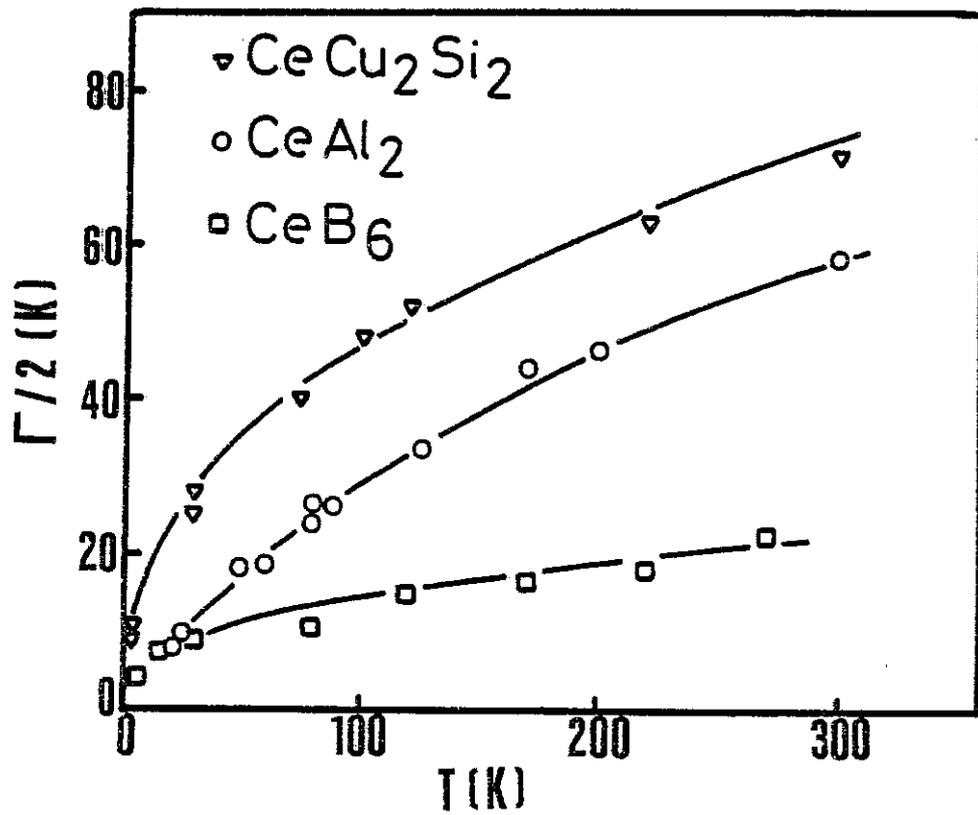


Figure III-1 - Dépendance en température de la largeur de raie quasiélastique pour CeB_6 , CeAl_2 et CeCu_2Si_2 . Les courbes en trait continu représentent les "fits" par une loi en $T^{1/2}$ des points expérimentaux [HOR 1981].

La relaxation des excitations quasiélastiques de champ cristallin a été étudiée dans CeMg [PIE 1980] et CeMg_3 [GAL 1982]. Nous avons poursuivi ces mesures dans les composés pseudobinaires $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$, $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$, $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$, $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$ ainsi que dans les composés de néodyme NdMg_3 et $\text{Nd}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$. Cette étude nous a permis de comparer l'évolution de la relaxation en fonction de la concentration et de la nature de l'ion terre rare. Nous avons en particulier essayé de déterminer l'origine de la largeur résiduelle à température nulle dans ces systèmes.

III-1 - METHODE EXPERIMENTALE

Les mesures de la diffusion quasiélastique dans le domaine paramagnétique ont été effectuées sur les spectromètres à temps de vol IN4 et IN5. Sur le spectromètre IN4 l'énergie sélectionnée pour les neutrons incidents est de 12,6 meV avec une résolution en énergie de 0,6 meV (largeur totale à mi-hauteur du pic élastique centrée à $\hbar\omega = 0$). Une énergie incidente plus faible, $E_i = 3,5$ meV a été utilisée sur le spectromètre IN5. Pour cette énergie la résolution est de 0,17 meV. Les spectres en temps de vol ont été obtenus à angle de diffusion θ constant. L'espace angulaire couvert par les détecteurs est de l'ordre de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Les spectres sont corrigés de l'absorption de l'échantillon et du signal du bruit de fond. Ce signal peut se décomposer en deux contributions. La première, dépendant de la transmission de l'échantillon, est due aux diffusions parasites du faisceau émergeant (diffusion dans l'air résiduel, dans les parois du cryostat et des détecteurs,...). La deuxième contribution indépendante de l'échantillon est mesurée directement en remplaçant l'échantillon par une plaque de cadmium qui absorbe les neutrons. Le signal du bruit de fond S_{BF} est donnée par la relation :

$$S_{BF} = S_{Cd} + t(S_{vide} - S_{Cd})$$

t est la transmission mesurée de l'échantillon. Les spectres sont ensuite normalisés par rapport à l'efficacité des détecteurs. Celle-ci est déterminée pour chaque angle de diffusion à l'aide des spectres d'un échantillon de vanadium standard. Les spectres en temps de vol sont finalement convertis en énergie pour donner la fonction de diffusion $S(\theta, \omega) = (K'/K) \partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$ à angle de diffusion θ constant.

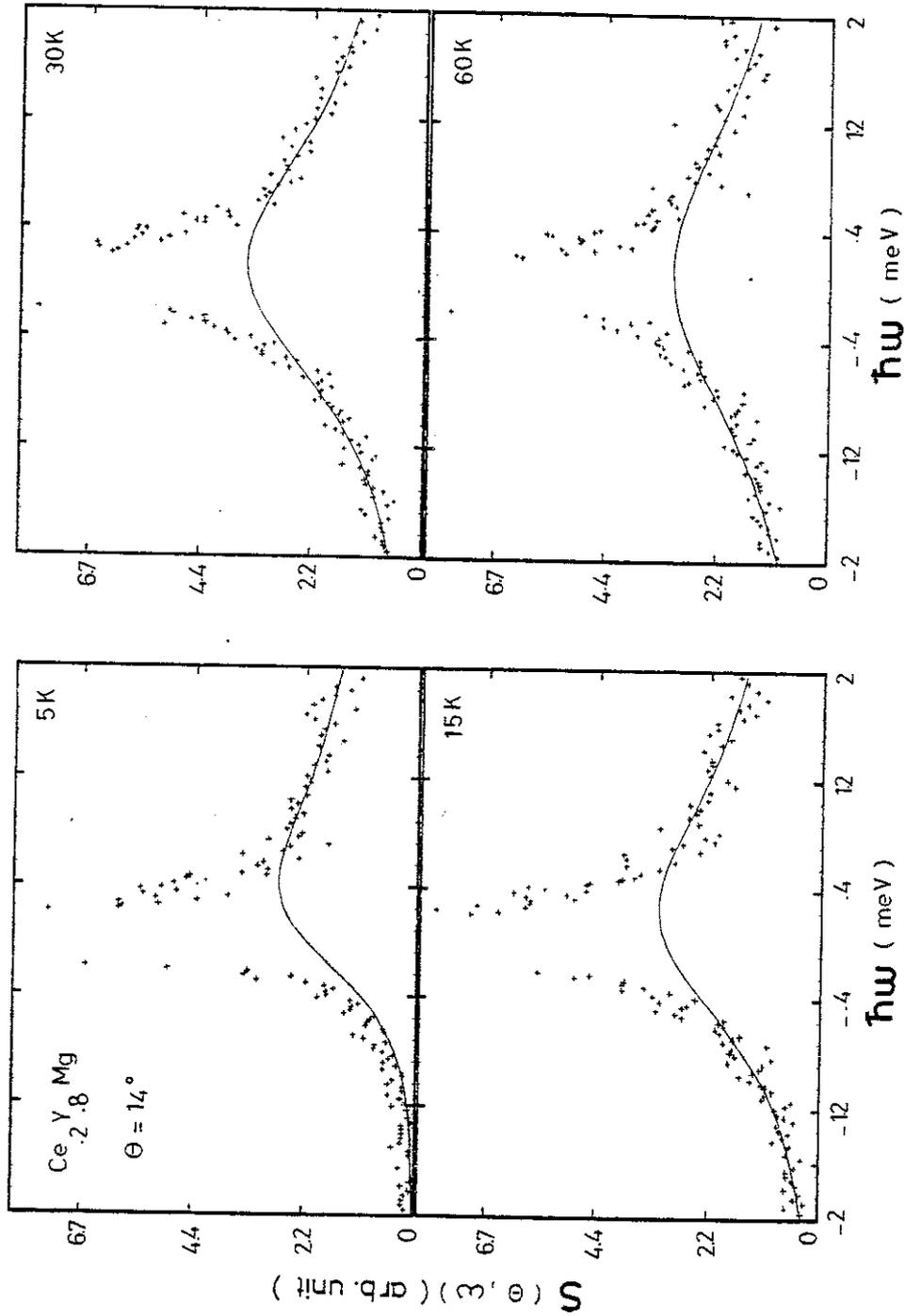


Figure III-2 : Evolution avec la température de la fonction de diffusion $S(\theta, \omega)$ pour $\text{Ce}_{2.8}\text{Y}_{1.8}\text{Mg}$ à $\theta = 14^\circ$ dans la gamme d'énergie $-2 \text{ meV} \leq \hbar\omega \leq 2 \text{ meV}$. Les courbes en trait continu représentent $S(\theta, \omega)$ calculée en assimilant la fonction spectrale à une lorentzienne centrée à 0 meV.

En présence de champ cristallin, la fonction de diffusion $S(\theta, \omega)$ d'un composé polycristallin et isotrope dans l'état paramagnétique peut s'exprimer sous la forme :

$$S(\theta, \omega) = \left(\frac{Ye^2}{m_e c^2}\right)^2 \left\{\frac{1}{2} g F(q)\right\}^2 \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \left[a_0 F_q^0(\omega) + \sum_{\alpha=1}^n a_\alpha F_q^\alpha(\omega \pm \omega_\alpha) \right] \quad (\text{III-1})$$

a_0 , a_α représentent respectivement les susceptibilités de type Curie et de type Van Vleck introduites au chapitre I. $F_q^0(\omega)$ est la fonction de réponse spectrale des excitations quasiélastiques et $F_q^\alpha(\omega \pm \omega_\alpha)$ celle des excitations inélastiques. La fonction spectrale des excitations quasiélastiques est assimilée à une Lorentzienne de largeur Γq

$$F_q^0(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma q/2}{(\Gamma q/2)^2 + \omega^2} \quad (\text{III-2})$$

La valeur de Γq est obtenue par l'analyse du profil de raie des spectres expérimentaux. La figure III-2 illustre l'évolution avec la température des spectres de $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$ pour $\theta = 14^\circ$. Les lignes en traits continus représentent la fonction de diffusion $S(\theta, \omega)$ calculée pour $\hbar\omega$ compris entre -2 et 2 meV. Dans cette gamme d'énergie, les spectres des composés non magnétiques de lanthane ou d'yttrium montrent que la contribution des phonons à la section efficace totale est négligeable. Enfin les excitations inélastiques de champ cristallin sont suffisamment loin en énergie pour ne pas perturber les mesures : $\Delta = 16$ meV dans CeMg [PIE 1980], 17 meV dans CeMg_3 et 10,6 meV dans NdMg_3 [GAL 1981].

III-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur la figure III-3 nous avons reporté l'évolution avec la température de la largeur de raie quasiélastique, $\Gamma/2$, dans les composés $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$. Elle est comparée à celle mesurée précédemment dans CeMg . Pour ces trois composés, $\Gamma/2$ varie linéairement avec la température, avec une pente sensiblement égale, compte tenu des barres d'erreurs expérimentales. La largeur de raie tend asymptotiquement vers une valeur résiduelle à température nulle. $\Gamma_0/2$ est de l'ordre de 0,6 meV, 0,5 meV et 1,1 meV dans respectivement CeMg , $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$.

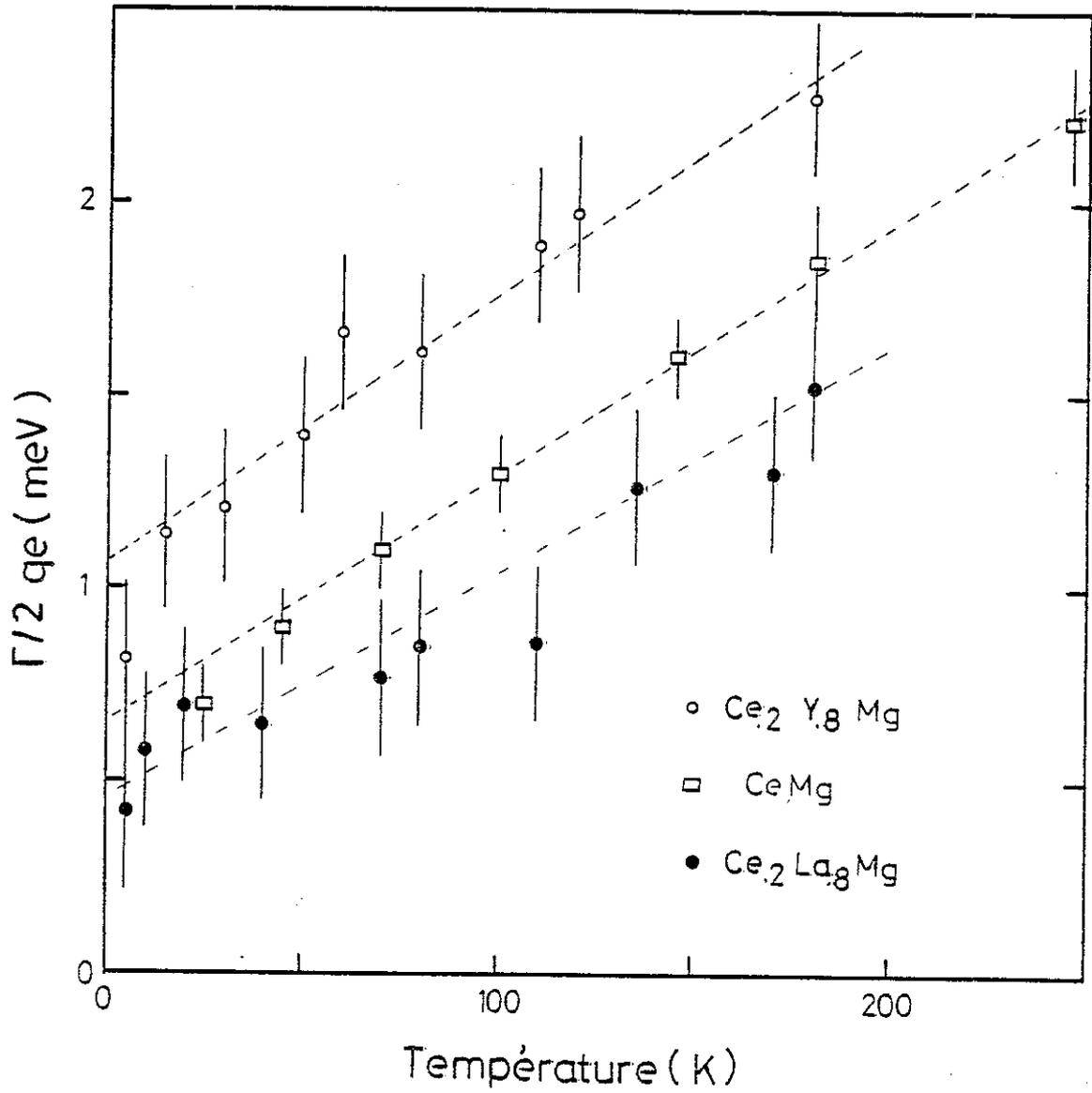


Figure III-3 : Variation de la largeur de raie quasiélastique en fonction de la température dans CeMg , $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$. Les lignes pointillées sont tracées pour guider les yeux.

La figure III-4 montre la variation de la largeur de raie quasiélastique des composés CeMg_3 , $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$ et $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$, dans le domaine des basses températures. $\Gamma/2$ tend aussi vers une valeur résiduelle à température nulle. $\Gamma_0/2$ est plus faible dans les composés pseudobinaires, $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$ et $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$: $\Gamma_0/2 \approx 0,3$ meV et $0,2$ meV dans respectivement $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$ et $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$ alors que $\Gamma_0/2 \approx 0,5$ meV dans CeMg_3 .

Dans NdMg_3 la diffusion quasiélastique a été mesurée entre 10 et 250 K. La largeur de raie varie linéairement avec la température (figure III-5). De même que pour les composés de cérium $\Gamma/2$ tend asymptotiquement vers une valeur résiduelle lorsque $T \rightarrow 0$ K. $\Gamma_0/2$ est de l'ordre de $0,8$ meV. Cette valeur est plus forte que celle déterminée dans $\text{Nd}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$ où $\Gamma_0/2 \approx 0,5$ meV.

III-3 - ANALYSE DE L'EVOLUTION AVEC LA TEMPERATURE DE LA LARGEUR QUASIELASTIQUE

Le composé CeMg_3 présente certaines caractéristiques des systèmes Kondo : valeur réduite du moment magnétique dans le domaine d'ordre ($T_N = 3,5$ K) et décroissance en $\ln T$ de la résistivité magnétique à haute température [PIE 1981, GAL 1982]. La diffusion quasiélastique a été mesurée dans ce composé jusqu'à 800 K. Entre 100 et 800 K, la largeur de la raie quasiélastique suit une loi de Korringa (figure III-6). En dessous de 100 K la courbe change de pente et tend vers une valeur $\Gamma_0/2 \approx 0,5$ meV à température nulle. L'analyse à l'aide du formalisme de Becker et al [BEC 1977], de la variation de la largeur quasiélastique dans CeMg conduit à une valeur de $|n(E_F) J_{\text{ex}}| \approx 0,3$. Dans ce formalisme J_{ex} est l'intégrale d'échange classique s-f entre les spins des électrons 4f et les électrons de conduction : $\mathcal{H} = -(g-1) J_{\text{ex}} \vec{S} \cdot \vec{J}$. La valeur de $|n(E_F) J_{\text{ex}}|$ est beaucoup trop forte pour un composé où le couplage Kondo reste faible. De plus, elle n'est pas en accord avec la valeur $n(E_F) J \approx -0,04$ déduite de la résistivité magnétique à l'aide du modèle de Cornut et Coqblin [PIE 1981]. Nous avons réanalysé la relaxation des excitations quasiélastiques en utilisant les récents résultats de Lopes [LOP 1985] pour les systèmes de cérium Kondo en présence de champ cristallin. Les expressions analytiques pour la largeur de raie sont très similaires à celles obtenues par Becker et al. En particulier Lopes prévoit aussi une relaxation de type Korringa pour les excitations quasiélastiques. La différence intervient dans la définition de l'interaction d'échange 4f-bande de conduction. Dans le modèle Kondo, l'intégrale d'échange de l'Hamiltonien Coqblin-Schrieffer est définie par

$$J_{MM'} = - \frac{|V_{kf}|^2}{2} \left(\frac{1}{E_M} + \frac{1}{E_{M'}} \right) \quad (\text{III-3})$$

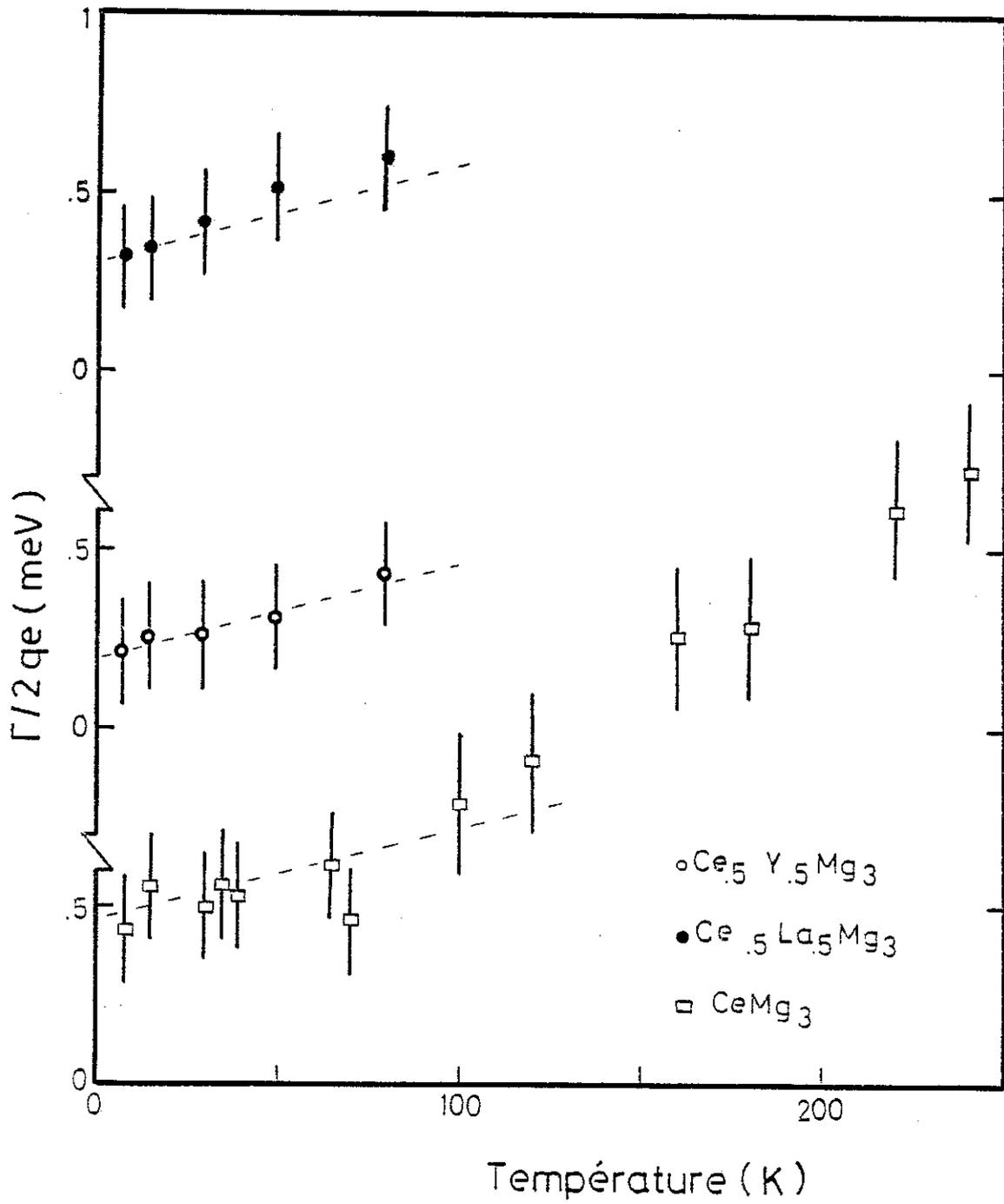


Figure III-4 : Evolution à basse température de la largeur quasiélastique dans CeMg_3 et les composés pseudobinaires $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$ et $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$.

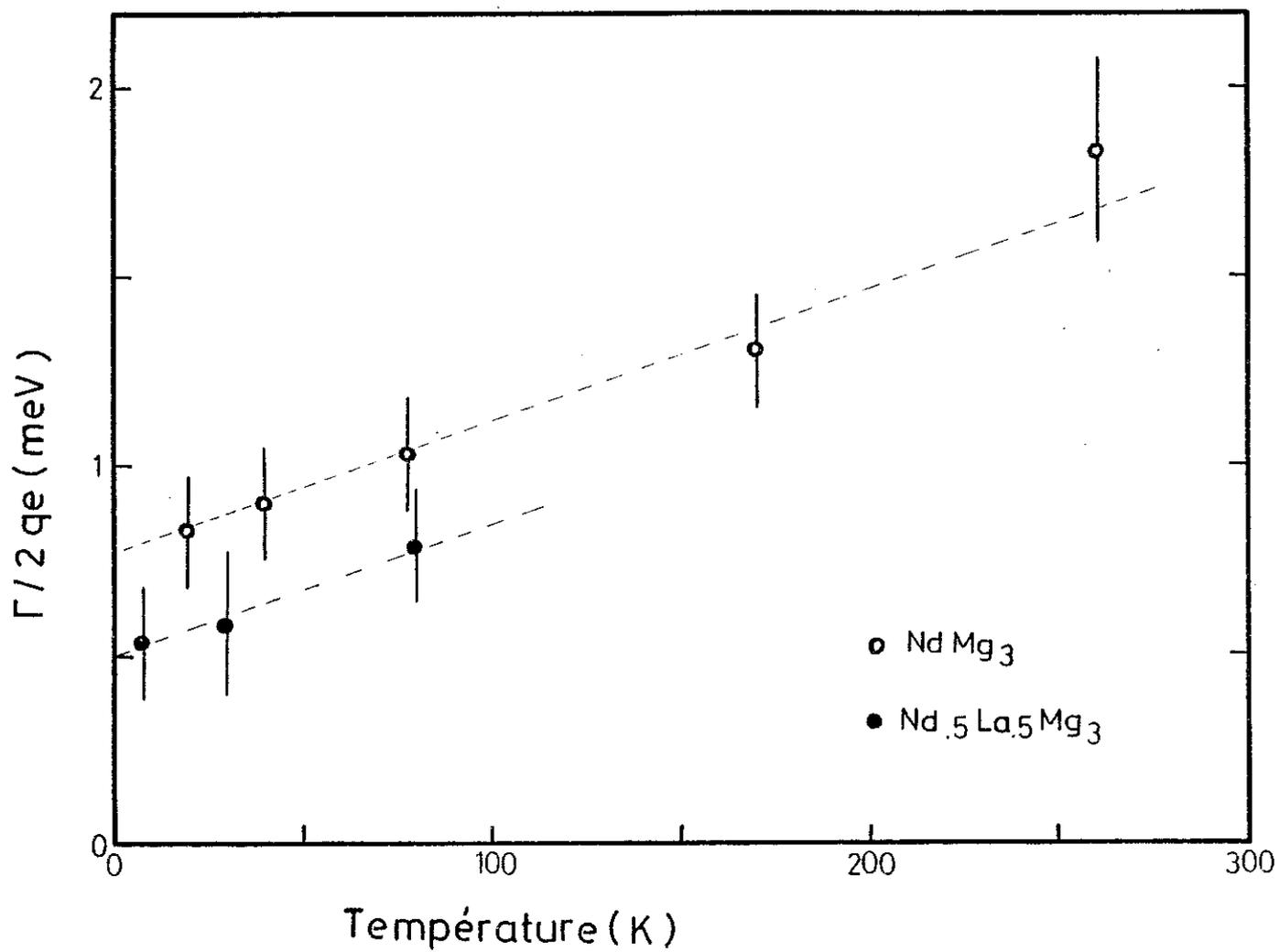


Figure III-5 : Variation avec la température de la largeur de raie quasiélastique dans les composés de néodyme. Les lignes en traits pointillés sont tracées pour guider les yeux.

Dans cette expression, V_{kf} est le potentiel d'hybridation entre les électrons 4f et la bande de conduction, et E_M la différence d'énergie entre le niveau M de champ cristallin et le niveau de Fermi : lorsque la température est bien inférieure à la différence d'énergie, Δ , entre les niveaux Γ_7 et Γ_8 de champ cristallin, seules les transitions à l'intérieur du fondamental contribuent à la diffusion quasiélastique. L'expression de la largeur de raie quasiélastique est donnée par les formules suivantes :

a - pour un fondamental Γ_8

$$\Gamma/2 = 8\pi [n(E_F) J_{88}]^2 T \quad (\text{III-4})$$

b - pour un fondamental Γ_7

$$\Gamma/2 = 4\pi [n(E_F) J_{77}]^2 T \quad (\text{III-5})$$

A haute température, $T \gg \Delta$, le niveau excité est partiellement peuplé, et il faut tenir compte aussi des transitions quasiélastiques à l'intérieur de celui-ci. L'expression de la largeur de raie devient alors

$$\Gamma/2(\Gamma_8) = 4\pi [n(E_F)]^2 (2J_{88}^2 + J_{78}^2) T \quad (\text{III-6})$$

$$\Gamma/2(\Gamma_7) = 4\pi [n(E_F)]^2 (J_{77}^2 + 2 J_{78}^2) T$$

Si nous supposons tous les J_{MM} égaux, la valeur de $|n(E_F)J|$ déduite de la pente à haute température ($T > 300$ K) pour CeMg_3 est $|n(E_F)J| \approx 0,046$. Cette approximation est justifiée par la faible valeur de Δ ($\Delta = 17$ meV) par rapport à la différence d'énergie entre le niveau 4f et le niveau de Fermi, $E_F - E_{4f} \approx 2$ eV dans les systèmes de cérium γ [PAR 1982]. Le calcul effectué par Lopes donne un bon accord avec la courbe expérimentale pour $n(E_F)J = -0,041$ [LOP 1985] (figure III-6). Ces deux valeurs sont cette fois en bon accord avec celle déduite de la résistivité magnétique.

Pour CeMg , la contribution à la largeur quasiélastique du doublet excité Γ_7 peut être négligée à basse température ($\Delta = 190$ K). La valeur de $|n(E_F) J_{88}|$ déduite de la pente expérimentale à l'aide de l'expression III-4 est 0,054, valeur peu différente de celle déduite de la résistivité magnétique, $n(E_F)J \approx 0,05$ [PIE 1981].

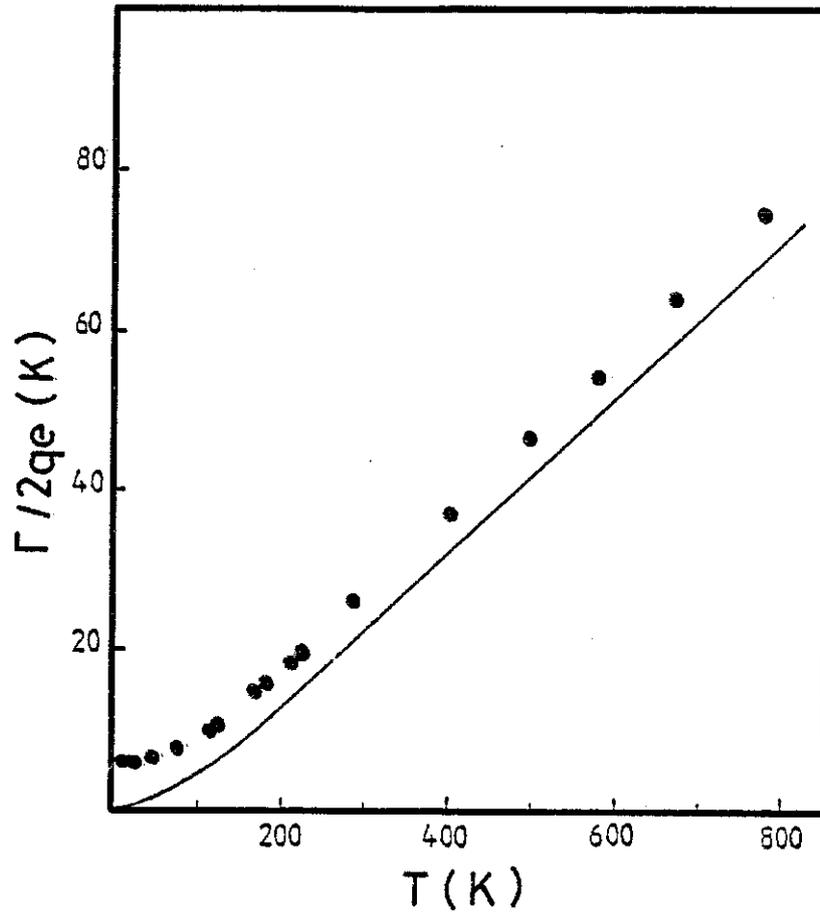


Figure III-6 : Variation à haute température de la largeur de raie quasiélastique dans CeMg_3 , comparée à la courbe théorique (trait plein) calculée pour $n(E_F) J_{77} = -0,041$ [LOP 1985].

Dans $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$, la largeur résiduelle Γ_0 est peu réduite par rapport à celle du composé concentré CeMg . Cette faible réduction laisse prévoir une contribution peu importante de la relaxation spin-spin à la largeur résiduelle à température nulle dans CeMg . De plus Γ_0 augmente fortement dans $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$. Nous avons vu au chapitre II que dans ce composé la pression chimique due à la dilution par l'yttrium renforce le couplage Kondo. L'augmentation de la largeur résiduelle, très similaire à celle observée dans CeAg sous pression ($P = 23$ kbar) [FRI 1983], est en accord avec une augmentation de la température Kondo T_K . Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Steglich et Loewenhaupt dans les composés $\text{Ce}_{.4}\text{La}_{.6}\text{Al}_2$, CeAl_2 et $\text{Ce}_{.4}\text{Y}_{.6}\text{Al}_2$ [STE 1977]. Ils semblent indiquer qu'à basse température la contribution principale à la largeur résiduelle dans CeMg est due au couplage local entre l'électron 4f du cérium et la bande de conduction.

Les composés pseudobinaires $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$ cristallisent dans la même structure cubique du type Fe_3Al que CeMg_3 : $a(\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3) = 7,47 \pm 0,02$ Å, $a(\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3) = 7,38 \pm 0,02$ Å et $a(\text{CeMg}_3) = 7,444 \pm 0,015$ Å. L'effet de pression chimique attendu dans le composé à base d'yttrium n'est pas observé puisque Γ_0 décroît dans $\text{Ce}_{.5}\text{Y}_{.5}\text{Mg}_3$ comme dans $\text{Ce}_{.5}\text{La}_{.5}\text{Mg}_3$. Les atomes de terre rare étant très éloignés dans ce type de structure il est probable que les effets de la pression chimique sont moins importants que dans le cas d'une structure CsCl . L'effet essentiel de la dilution par le lanthane ou l'yttrium est la diminution des interactions indirectes spin-spin. La réduction plus importante de la largeur résiduelle Γ_0 dans les systèmes $\text{Ce}-(\text{La},\text{Y})\text{Mg}_3$ (alors que la dilution est plus faible que dans les systèmes $\text{Ce}-(\text{La},\text{Y})\text{Mg}$) indique que la relaxation à basse température dans CeMg_3 est due en grande partie aux interactions indirectes entre spins 4f. Ce résultat est néanmoins surprenant. En effet la température d'ordre dans CeMg_3 ($T_N = 3,5$ K) est bien plus basse que celle de CeMg ($T_N = 19,5$ K). D'autre part, le couplage Kondo dans ces deux composés est du même ordre de grandeur ($|n(E_F)J| = 0,04 - 0,05$). La différence de comportement entre CeMg et CeMg_3 pourrait être liée à la dégénérescence plus forte du fondamental Γ_8 dans CeMg .

En conclusion nous observons une relaxation de type Korringa pour ces deux composés de cérium à faible couplage Kondo. Ceci semble s'opposer aux lois en $T^{1/2}$ proposées pour $CeCu_2Si_2$, $CeAl_2$, $CeAl_3$ ou CeB_6 . Toutefois, bien que Horn et al aient déterminé une loi en $T^{1/2}$ pour la variation de la largeur quasiélastique dans CeB_6 , nous pouvons remarquer qu'une loi linéaire en température est aussi satisfaisante. Des mesures plus récentes, de R.M.N. sur CeB_6 [TAK 1983] révèlent une relaxation de type Korringa pour les moments du cérium. Notons que la variation avec la température de la largeur quasiélastique dans $CeMg$ est aussi du même ordre de grandeur que celle observée dans CeB_6 (figure III-1).

III-4 - LARGEUR RESIDUELLE A BASSE TEMPERATURE

L'origine de la largeur résiduelle de la raie quasiélastique à température nulle dans $CeMg$ et $CeMg_3$ a été attribuée dans une première approche au couplage Kondo entre l'électron 4f du cérium et la bande de conduction. Cependant les résultats obtenus sur le composé $NdMg_3$, où le néodyme a les propriétés classiques d'une terre rare normale [GAL 1981], indiquent clairement que des mécanismes, autres que l'effet Kondo, peuvent être à l'origine d'un élargissement à température nulle des excitations magnétiques. Un tel élargissement est prévu, en particulier, pour la résonance des spins électroniques dans les systèmes métalliques ayant un comportement de type Curie-Weiss [BAR 1981]. Dans ces systèmes le taux de relaxation est défini par $1/\tau_{eff} = (1 - \theta/T)1/\tau$, où $1/\tau$ est le taux de relaxation d'un spin isolé et θ la température de Curie-Weiss qui rend compte des interactions indirectes entre les spins. Dans ce cas, la raie de résonance a une largeur finie à $T = 0$ K, $\Gamma_0 = -[n(E_F)J]^2\theta$. $NdMg_3$ n'étant pas un système Kondo, la largeur résiduelle à température nulle est liée à l'existence d'une relaxation indirecte spin-spin par l'intermédiaire des interactions de type R.K.K.Y. Dans ce cas, la dilution par un élément non magnétique tel que le lanthane ou l'yttrium devrait conduire à une réduction de la largeur de raie quasiélastique. Ceci est bien vérifié pour les composés de néodyme où la largeur résiduelle décroît de 0,8 meV dans $NdMg_3$ à 0,5 meV dans $Nd_{0.5}La_{0.5}Mg_3$. Dans $CeMg$ les interactions indirectes sont encore importantes dans le domaine paramagnétique puisque des corrélations antiferromagnétiques subsistent encore au-dessus de T_N . De même dans $CeMg_3$ comme dans $NdMg_3$, on observe une queue à l'anomalie λ au-dessus de la température de Néel. La valeur $R \ln 2$ de l'entropie des doublets fondamentaux, Γ_7 et Γ_6 dans respectivement $CeMg_3$ et $NdMg_3$, n'est pas encore atteinte à T_N ($T_N(CeMg_3) = 3,5$ K, $T_N(NdMg_3) = 6,2$ K) [GAL 1982]. Ceci indique vraisemblablement l'existence d'un ordre à courte distance dans ces deux composés au-dessus de T_N . Nous ne pouvons donc pas exclure a priori une forte contribution de la relaxation spin-spin à la largeur résiduelle Γ_0 dans les deux composés de cérium.

C H A P I T R E I V

ETUDE DU COMPOSE A VALENCE INTERMEDIAIRE CePd₃ ET DU CERIU- α

IV-1 - PROPRIETES DU CERIU METAL ET DE CePd₃

Dans les chapitres II et III nous avons présenté des composés de cérium pour lesquels le couplage Kondo modifie peu les propriétés magnétiques. Nous abordons ici une étude de deux systèmes où l'instabilité de la couche 4f conduit à des propriétés très anormales.

Les propriétés anormales du cérium pur, en particulier la transition $\gamma - \alpha$, sont maintenant bien établies [COQ 1980]. Cette transition, du premier ordre, entre deux phases cubiques faces centrées s'accompagne d'une forte réduction du rayon atomique [FRA 1969]. Alors que la susceptibilité magnétique du cérium γ suit une loi de Curie-Weiss avec un moment effectif proche de celui de l'ion trivalent, dans la phase α , la susceptibilité est caractéristique d'un paramagnétisme de Pauli renforcé (figure IV-1). De nombreux autres résultats expérimentaux (pouvoir thermoélectrique, constantes élastiques) semblent établir que la transition $\gamma - \alpha$ s'accompagne d'un changement de valence du cérium. Cette transition a été expliquée en particulier par Coqblin et Blandin à l'aide du modèle dit de promotion [COQ 1968]. Dans ce modèle ils considèrent que la pression déplace le niveau 4f du cérium vers le niveau de Fermi et conduit à une promotion des électrons 4f dans la bande de conduction. Le cérium passe d'un état de valence 3 dans la phase γ à 3,7 dans la phase α . Cependant des données récentes, telles que les mesures de photo-émission [GUN 1983, WUI 1983] suggèrent que l'occupation du niveau 4f est peu modifiée à la transition. La limite estimée actuellement pour la valence du cérium- α est de l'ordre de 3,2 [WOH 1984]. De nouvelles interprétations théoriques ont été proposées, en particulier celle du réseau Kondo compressible [ALL 1982, LAV 1983] où le cérium- α est considéré comme une phase Kondo pure avec une température de Kondo $T_K \geq 1000$ K.

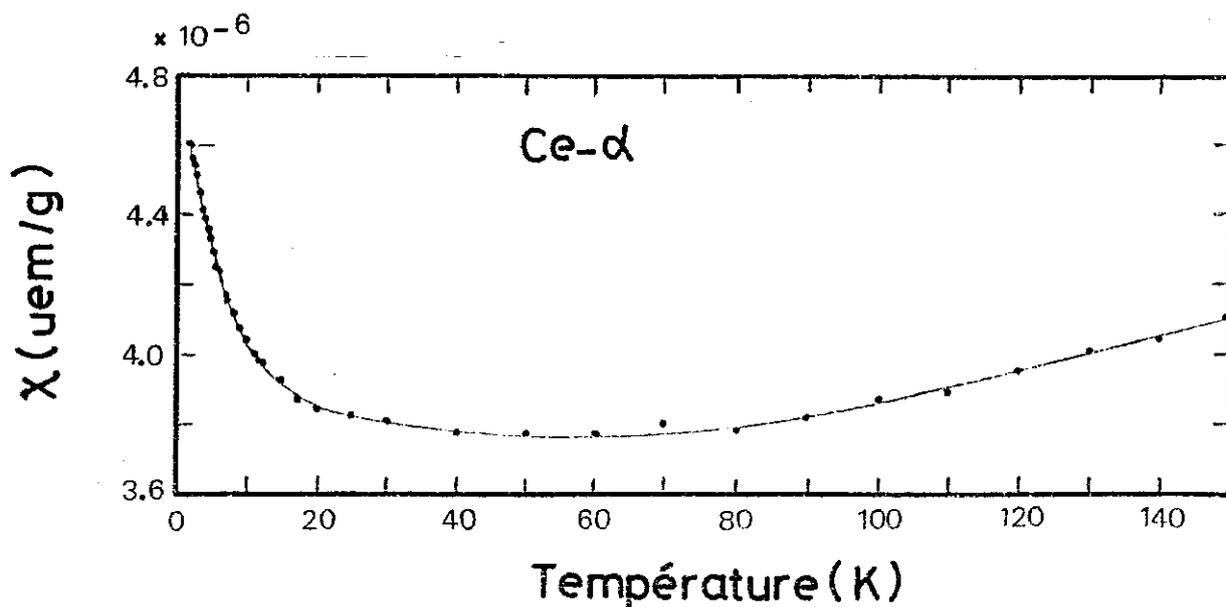


Figure IV-1 : Susceptibilité magnétique du cérium- α [KOS 1975].

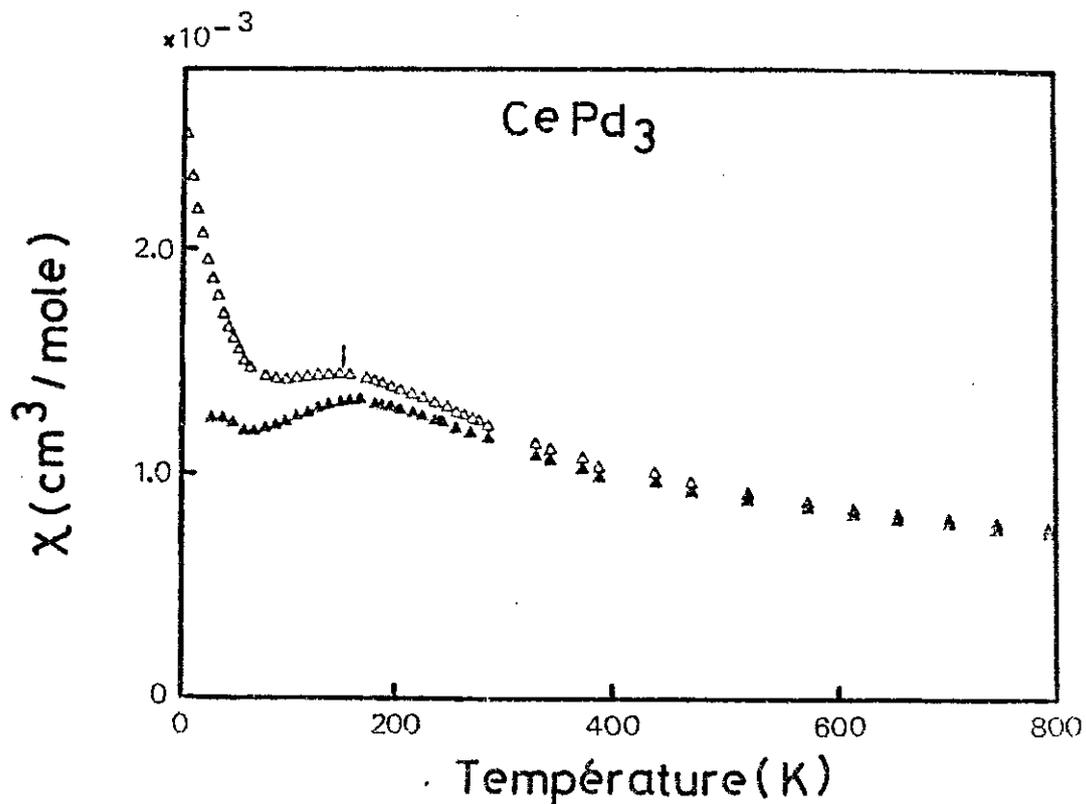


Figure IV-2 : Susceptibilité magnétique de CePd_3 . Les symboles clairs représentent la susceptibilité mesurée et les symboles pleins la susceptibilité corrigée des impuretés [BES 1982].

CePd₃ est considéré avec CeSn₃ et CeBe₁₃ comme un cas typique de système à valence intermédiaire. Une des propriétés caractéristiques de ces systèmes est la valeur du paramètre de maille, intermédiaire entre celles des configurations 4fⁿ et 4fⁿ⁻¹ de la terre rare. La valence a souvent été déduite de la valeur du paramètre de maille, à 300 K, elle est ainsi estimée à 3,5 dans CePd₃. Cette valeur tendrait à augmenter lorsque la température décroît, atteignant 3,7 à 10 K [KAP 1982]. Toutefois il semble que ce type de détermination de la valence conduise à une valeur surestimée pour celle-ci. Actuellement la valence du cérium dans CePd₃ est estimée à 3,23 [WOH 1984]. De nombreuses mesures dynamiques (photoémission, absorption X, effet Mössbauer sur les systèmes d'euporium) suggèrent que ces systèmes fluctuent entre les configurations 4fⁿ et 4fⁿ⁻¹ avec des temps caractéristiques, τ_{FV} , de l'ordre de 10⁻¹² à 10⁻¹³ s. Dans les systèmes métalliques tels que CePd₃, les propriétés à basse température peuvent être décrites dans des modèles de paramagnons ou de liquide de Fermi [BEA 1980, NEW 1981]. Dans CePd₃, la variation en T² de la résistivité électrique au-dessous de 10 K [THO 1982] et la valeur du rapport, χ_0/γ , entre la susceptibilité magnétique à T = 0 K et le coefficient électronique de la chaleur spécifique [BES 1985] sont en bon accord avec un modèle de liquide de Fermi. Enfin, la susceptibilité magnétique de ces systèmes présente un large maximum qui semble correspondre à un changement de régime; elle passe d'un comportement, type liquide de Fermi pour T < T_{max} à un comportement de type Curie-Weiss au-dessus de T_{max} avec un moment effectif proche de celui de l'ion trivalent [LAW 1981]. Dans CePd₃ ce maximum est observé vers 130 K (figure IV-2). De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour décrire les propriétés des systèmes à valence intermédiaire et, en particulier, le changement de régime de la susceptibilité magnétique [SAL 1975, NEW 1981, RAM 1982]. Cependant ces modèles se limitent le plus souvent au cas d'une impureté isolée.

IV-2 - ETUDE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DANS CePd₃ ET CERIUM- α

Les propriétés de la diffusion magnétique des neutrons ont été largement exploitées pour l'étude des composés anormaux de cérium. La diffusion élastique apporte des informations sur la localisation moyenne des électrons 4f. En particulier la précision des mesures de neutrons polarisés a permis l'étude du facteur de forme magnétique dans CePd₃, CeSn₃ et dans les systèmes Ce_xTh_{1-x} présentant la même transition $\gamma - \alpha$ que le cérium pur [STA 1979, STA 1982, MOO 1979]. Dans tous ces systèmes la variation du signal magnétique est bien décrite par le facteur de forme de l'ion cérium trivalent. A basse température, la déviation par rapport au facteur de forme 4f, qui apparaît à bas q, est attribuée à une contribution des électrons 5d du cérium.

D'autre part, la mesure des spectres inélastiques permet la détermination des excitations magnétiques ou des temps de relaxation. Dans les composés CePd_3 , CeSn_3 et CeBe_{13} aucune excitation de champ cristallin n'a été mise en évidence. Au-dessus de 100 K, les mesures de Holland-Moritz et al. [HOL 1982] révèlent uniquement une large réponse quasi-élastique pratiquement indépendante de la température (la demi-largeur à mi-hauteur du signal est de l'ordre de 20 à 30 meV). Des résultats tout à fait semblables avaient été obtenus dans la phase γ du cérium pur et de $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}$ (RAI 1977, SHA 1977]. Par contre dans la phase α aucun signal magnétique significatif n'avait été observé. Des mesures plus récentes de Murani sur CeSn_3 [MUR 1983] montrent qu'à basse température il apparaît une excitation magnétique vers 40 meV. Ces résultats laissent supposer qu'il est possible d'observer une réponse magnétique inélastique dans les composés à valence intermédiaire à condition d'effectuer les mesures à suffisamment basse température et pour des transferts d'énergie assez élevés.

Nous présentons ici une étude de la diffusion inélastique des neutrons dans le composé CePd_3 et dans la phase α du cérium pur.

Dans les composés anormaux de cérium, où le magnétisme est faible, il est souvent difficile de déterminer le signal purement magnétique sur les spectres de diffusion. Pour la plupart de ces composés les spectres à basse énergie ($\hbar\omega \leq 20$ meV) sont dominés par la diffusion des phonons. C'est pourquoi les mesures ont été effectuées par diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation. Cette technique permet en effet d'isoler sans ambiguïté le signal magnétique de toutes les autres sources de diffusion et en particulier des phonons (Chapitre I). Toujours en raison du faible signal magnétique des systèmes étudiés nous avons été amenés à préparer une grande masse d'échantillon afin d'obtenir une meilleure statistique et des temps de comptage raisonnables.

IV-2-A - Préparation et caractérisation des échantillons

a - CePd_3

Les échantillons polycristallins de CePd_3 ont été préparés par fusion des métaux purs (Johnson Matthey à 99,99 %) dans un four à induction. L'alliage a été ensuite coulé dans une lingotière de forme parallélépipédique (19 x 19 x 47 mm³). Deux lingots ont été obtenus, ayant chacun un poids de 130 g.

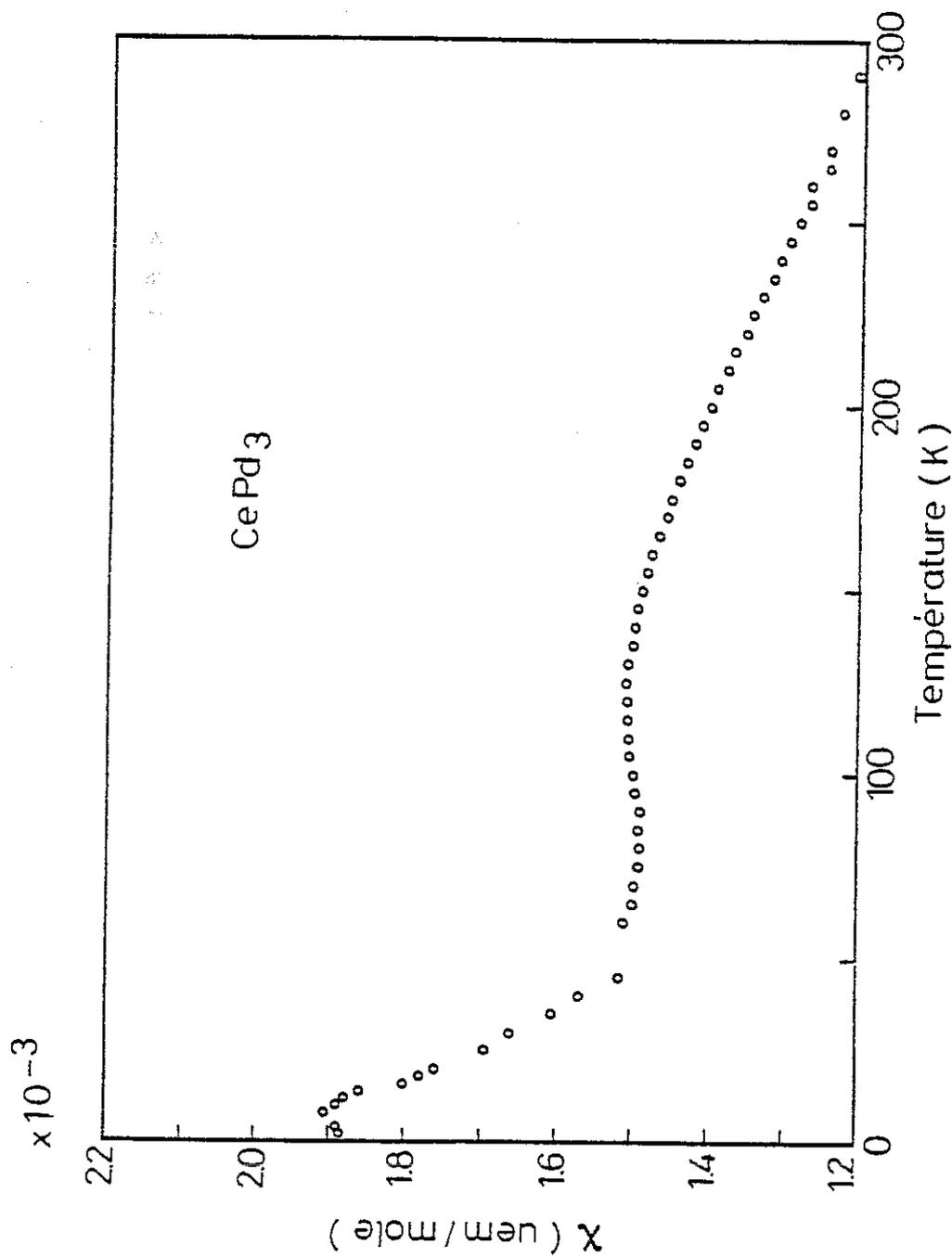


Figure IV-3 : Susceptibilité magnétique mesurée sur nos échantillons de CePd_3 .

La structure cristallographique a été vérifiée par une méthode de Debye-Scherrer en utilisant les radiations K_{α_1} et K_{α_2} du chrome. Aucune raie parasite n'est observée sur les clichés de rayons X et le paramètre de la maille cubique $AuCu_3$, $a = 4,128 \text{ \AA}$, est en bon accord avec les valeurs déterminées antérieurement [KAP 1982, RAM 1982-b]. La susceptibilité magnétique et la résistivité électrique ont ensuite été mesurées sur des échantillons découpés dans les lingots.

Dans $CePd_3$ les propriétés de la résistivité électrique sont très sensibles à la présence d'impuretés et/ou aux écarts à la stoechiométrie [SCO 1979, SCH 1981, BES 1983]. La résistivité électrique des échantillons a été mesurée par une méthode 4 fils en courant alternatif, avec une précision relative de l'ordre de 10^{-3} . La courbe obtenue à pression ambiante entre 1,7 et 300 K est en très bon accord avec les mesures antérieures. La valeur peu élevée de la résistivité résiduelle à 0 K ($\rho_0 = 40 \mu\Omega\text{cm}$) montre que dans notre composé les contributions dues au désordre ou aux impuretés sont peu importantes (figure IV-8) (au paragraphe IV-3 nous présenterons une étude sous pression hydrostatique de la résistivité).

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'une bobine supraconductrice sur un échantillon ayant une masse de 2,02 g. Entre 1,5 et 45 K la susceptibilité magnétique a été déduite de la pente en champs forts de l'aimantation. Le champ maximum délivré par la bobine est de 75 kOe. Entre 50 et 300 K, la susceptibilité a été mesurée sous un champ de 40 kOe. Le maximum de susceptibilité est observé vers 130 K, en accord avec les mesures antérieures [BES 1982, THO 1982]. Au-dessous de 40 K, la susceptibilité augmente et tend vers une valeur de $1,9 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole à température nulle (figure IV-3). Les résultats à basse température sont tout à fait semblables à ceux déjà obtenus par Thompson et al. sur un monocristal par la même technique [THO 1982]. La remontée à basse température de la susceptibilité est généralement attribuée aux impuretés magnétiques. Pour $CePd_3$ Kappler et al. ont déterminé la valeur de la susceptibilité à température nulle, $\chi_0 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole [KAP 1982], en rendant compte de l'effet des impuretés par une loi de Curie. D'autres auteurs considèrent cependant que cette remontée est un effet intrinsèque qui pourrait être lié à l'apparition, à basse température, d'une contribution des électrons 5d du cérium au facteur de forme induit [THO 1982, STA 1982].

b - Cérium- α

Les échantillons polycristallins de cérium- α ont été élaborés par la méthode proposée par Gschneidner et al. [GSC 1962] ou Nicolas-Francillon et al. [NIC 1973]. La transition $\gamma - \alpha$ est obtenue par application d'une pression hydrostatique à température ambiante. Le cérium γ (Johnson Matthey 99,99 %) est coulé sous forme de cylindres de 9 mm de diamètre et 55 mm de long. La pression hydrostatique est appliquée par

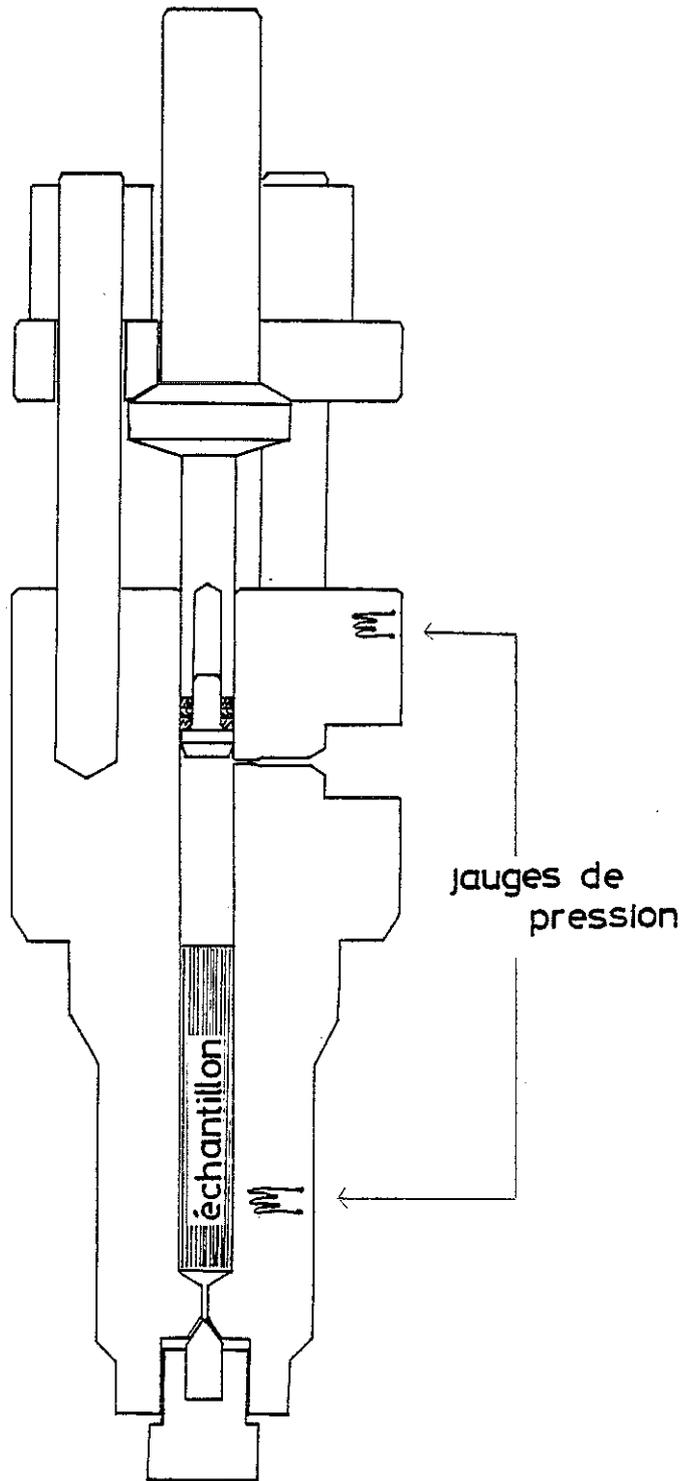


Figure IV-4 : Schéma de cellule de pression utilisée pour l'élaboration du cérium- α .

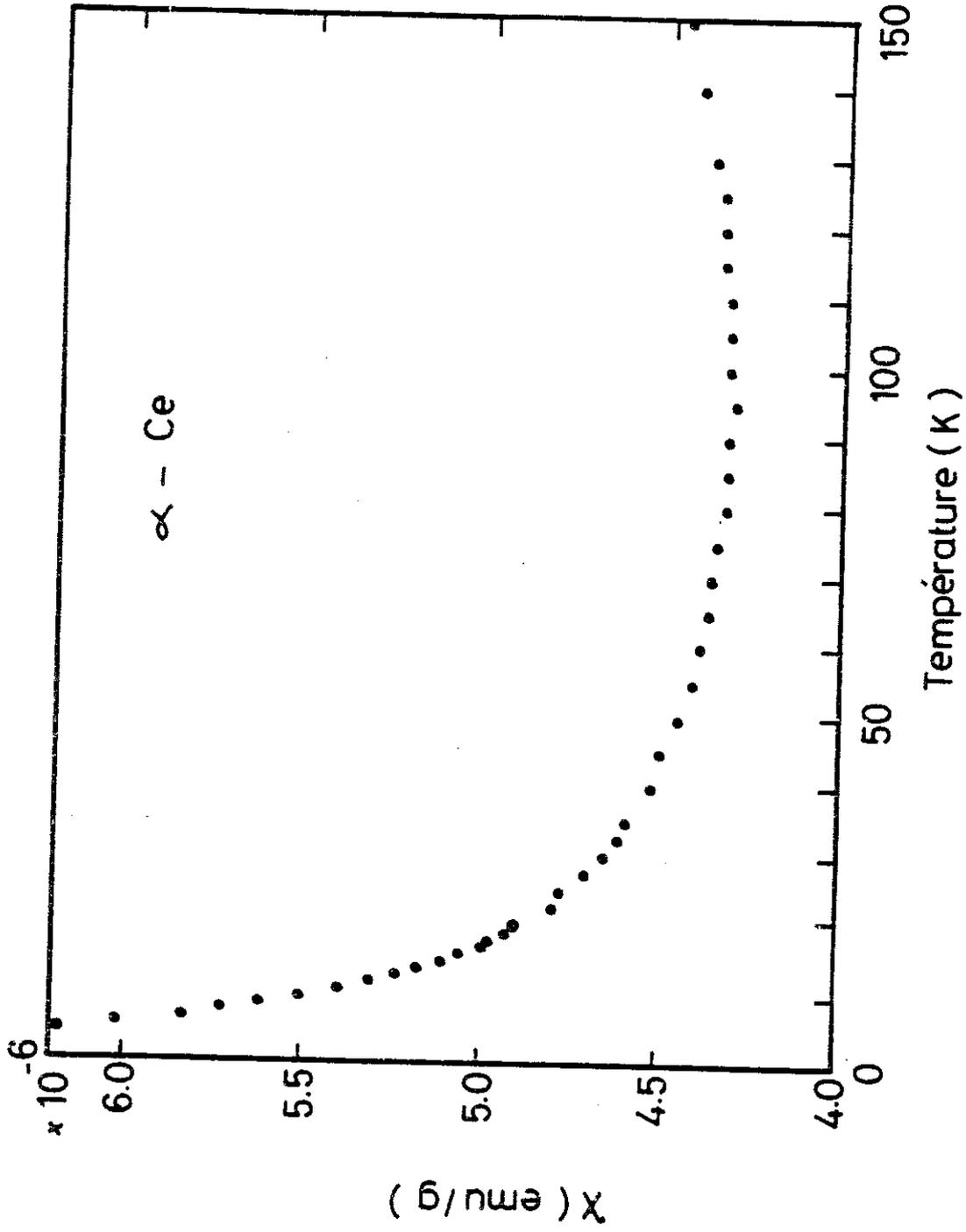


Figure IV-5 : Susceptibilité magnétique mesurée sur nos échantillons de cérium- α .

l'intermédiaire d'azote dans une cellule spécialement conçue pour des échantillons de cette taille (figure IV-4). L'azote est comprimé jusqu'à 3,5 kbar. Au-dessus de cette valeur la pression est appliquée par l'intermédiaire du piston jusqu'à 12 kbar (la pression est maintenue à cette valeur en fixant le piston). La cellule est ensuite refroidie lentement dans un bain d'azote jusqu'à 77 K. A cette température la pression est relâchée. L'échantillon, extrait de la cellule, est conservé dans l'azote liquide pour éviter toute retransformation du cérium dans les phases γ ou β . 12 cylindres de cérium- α ont été ainsi élaborés.

La structure cristalline des échantillons a été testée par diffraction de neutrons à 77 K. Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre D1B de l'I.L.L. avec une longueur d'onde incidente de 2,534 Å. Sur les spectres, outre les raies de l'aluminium dues au porte-échantillon, les raies principales correspondent à celles de la structure cubique faces centrées du cérium- α ($a(77\text{ K}) = 4,84\text{ Å}$). Deux raies de très faible intensité et correspondant aux réflexions (200) et (220) du cérium- γ sont aussi observées. L'intensité de ces raies nous a permis de fixer une limite au pourcentage de cérium γ encore présent. Il reste inférieur à 2 %. Enfin aucune trace de la phase β n'est détectée.

La susceptibilité magnétique a été mesurée sur un échantillon de 4,5 g découpé dans un des cylindres de cérium- α . L'aimantation a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice qui délivre un champ maximum de 40 KOe. La susceptibilité magnétique a été déduite de la pente de l'aimantation en champs forts. La variation thermique de la susceptibilité (figure IV-5) est en assez bon accord au-dessus de 80 K avec celle mesurée précédemment par Koskimaki et al. [KOS 1975] (figure IV-1). A plus basse température, la remontée de la susceptibilité est plus prononcée sur nos mesures. Nous attribuons cette remontée à une présence plus importante d'impuretés magnétiques dans notre échantillon. Néanmoins, le taux d'impuretés reste faible puisque la remontée de susceptibilité à basse température peut être attribuée à seulement 0,25 % d'impuretés de Ce^{3+} paramagnétiques.

IV-2-B - Résultats expérimentaux

a - Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre D5 de l'Institut Laue-Langevin. Situé sur la source chaude ce spectromètre offre la possibilité de mesurer de grands transferts d'énergie. En effet, l'énergie maximum pouvant être sélectionnée par le monochromateur de Cu_2MnAl est de 370 meV. Le dispositif expérimental du spectromètre D5 a déjà été décrit au chapitre I. Afin de garder une efficacité constante pour l'analyseur, les mesures ont été effectuées à énergie finale constante, $E_{\text{finale}} = 116\text{ meV}$.

La faible intensité du signal magnétique nous a conduit à utiliser un faisceau de neutrons peu collimaté. La divergence du faisceau dans les guides est de 60', 80', 80' et 60' entre le monochromateur et le détecteur. Cette divergence limite de façon importante la résolution de l'appareil. Pour un vecteur de diffusion \vec{q} de 6 \AA^{-1} la résolution en énergie est de 20 meV (demi-largeur à mi-hauteur) pour un transfert d'énergie nul. Pour les plus grands transferts d'énergie, la résolution n'a pas pu être mesurée directement, elle a été calculée à partir de la géométrie du spectromètre. Pour un transfert d'énergie de 200 meV la résolution calculée est de 75 meV. Il est probable cependant que la résolution effective du spectromètre est meilleure. En effet les spectres de CePd_3 , mesurés sur le spectromètre à temps de vol IN4 avec une résolution de 7,5 meV, présentent des largeurs de raies comparables.

Enfin, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans un processus de diffusion (fermeture du triangle) limitent la valeur minimale du vecteur de diffusion \vec{q} pour un transfert donné d'énergie. Dans nos conditions expérimentales, la valeur minimum de \vec{q} pour le transfert d'énergie maximum ($\hbar\omega = 250 \text{ meV}$) est de l'ordre de 6 \AA^{-1} .

Une première série de mesures élastiques ont été effectuées sur les deux systèmes afin de permettre la normalisation du signal magnétique à partir de l'intensité des réflexions de Bragg nucléaires. Ce procédé a déjà été décrit par Ziebeck et al. [ZIE 1980]. La normalisation a été obtenue à partir des réflexions (2, 0, 0) et (1, 1, 1) pour CePd_3 et cérium- α respectivement.

b - Résultats sur CePd_3

La diffusion magnétique a été mesurée à 280 K et 5,5 K dans CePd_3 . Les mesures ont été poursuivies jusqu'à des transferts d'énergie de 120 meV.

A 280 K, le spectre inélastique a été mesuré pour un vecteur de diffusion $q = 3,90 \text{ \AA}^{-1}$. La dépendance en q du signal a été mesurée par diffusion élastique en utilisant une longueur d'onde de 0,5 Å pour les neutrons incidents. La résolution du spectromètre D5 dans cette configuration est de l'ordre de grandeur de la largeur du signal. La variation du signal magnétique avec q correspond à celle du facteur de forme $4f$ de l'ion Ce^{3+} . Le signal inélastique corrigé du facteur de forme $4f$ est reporté sur la figure IV-6-a. On observe une large diffusion quasiélastique. Sa largeur, de l'ordre de 30 meV, (demi-largeur à mi-hauteur) est en bon accord avec les mesures précédentes de Holland-Moritz et al. [HOL 1982].

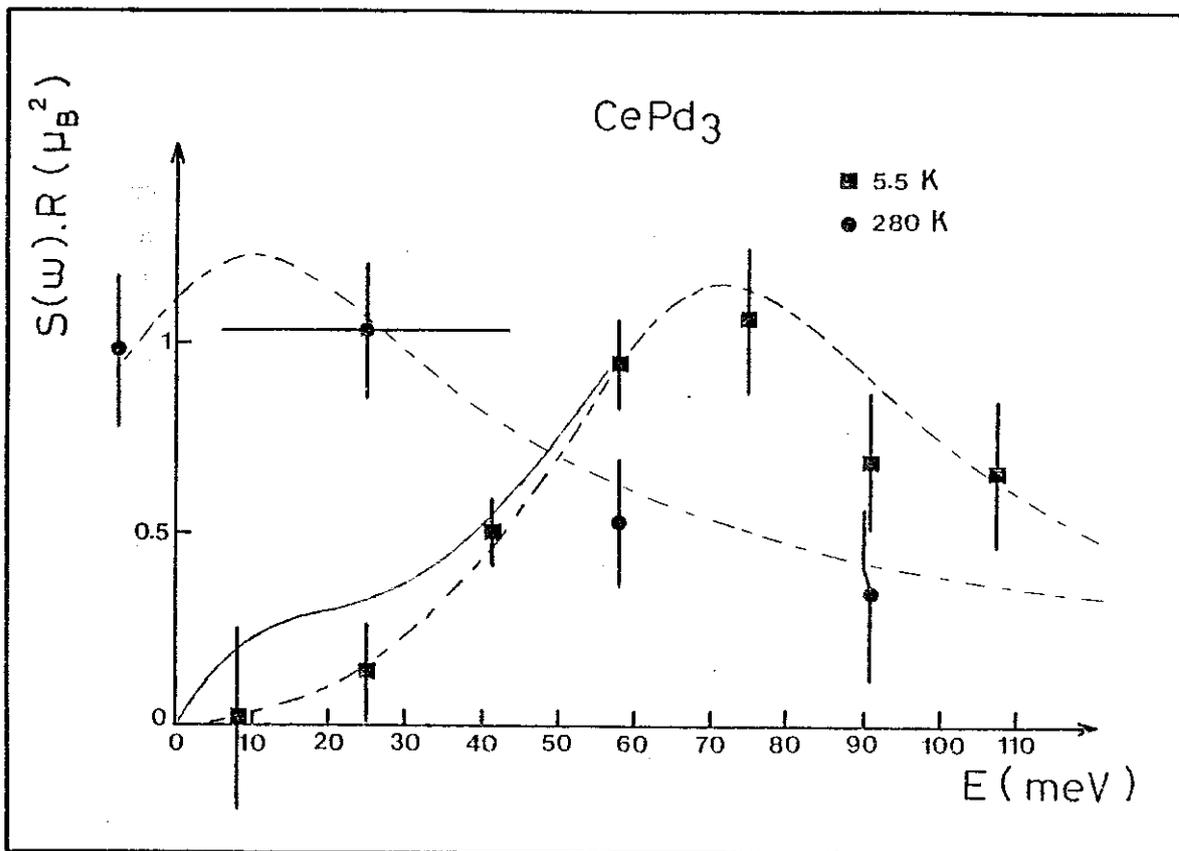


Figure IV-6-a : Réponse magnétique non déconvoluée de la résolution de l'appareil, dans $CePd_3$ à 280 et 5,5 K. La forme du signal est reproduite par des lorentziennes (courbes en pointillés) dont la demi-largeur à mi-hauteur est 30 meV. A 5,5 K le calcul a aussi été effectué en tenant compte d'une contribution quasiélastique (courbe en trait continu).

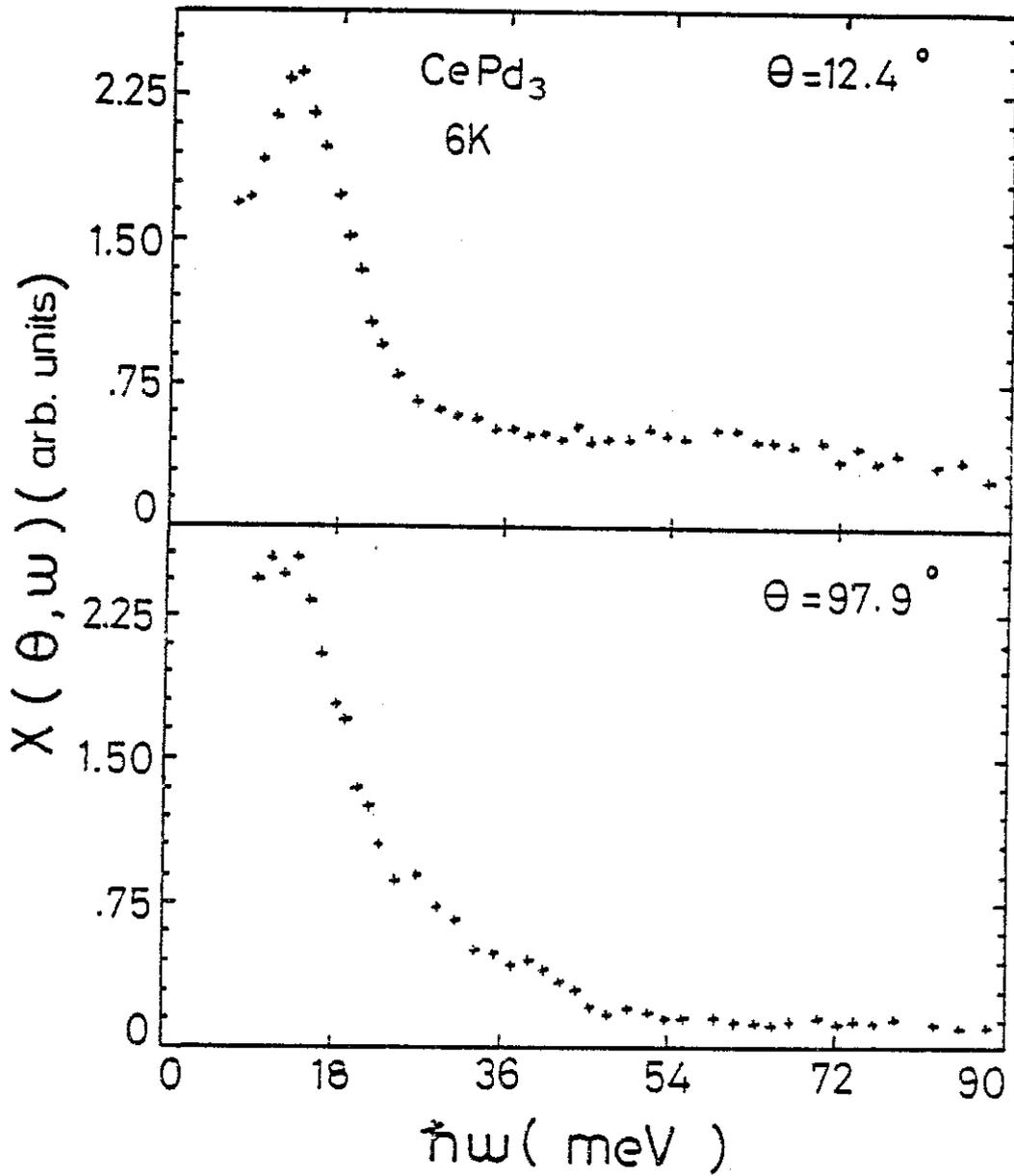


Figure IV-6-b : Reponse spectrale de CePd_3 , mesurée sur le spectromètre IN4:
A 6 K, pour $\theta = 12.4^\circ$, on observe la diffusion magnétique et la diffusion des phonons, alors qu'aux grands angles ($\theta = 97.9^\circ$) seule la diffusion de phonons subsiste.

A 5,5 K, les mesures ont été effectuées pour trois valeurs différentes des vecteurs de diffusion : 1,82, 3,44 et 3,90 \AA^{-1} . Les données corrigées du facteur de forme $4f$ sont aussi présentées sur la figure IV-6-a. A cette température la forme du signal est considérablement modifiée. Alors que la diffusion quasiélastique devient faible (à la limite de la détection), il apparaît une excitation inélastique bien définie. La forme du signal inélastique est bien reproduite par une lorentzienne centrée à 60 meV, ayant une largeur de 30 meV (demi-largeur à mi-hauteur).

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus précédemment sur le spectromètre à temps de vol IN4 (figure IV-6-b). Dans ce cas les mesures avaient été effectuées avec des neutrons non polarisés d'énergie incidente 115 meV. A cette énergie la résolution de l'appareil est de 7,5 meV. La diffusion des phonons a été mesurée sur le composé isomorphe LaPd_3 , elle est importante à basse énergie jusqu'à 20 meV. Le signal magnétique déterminé à 6 K après correction de la diffusion des phonons est en très bon accord avec celui observé sur le spectromètre D5. Les mesures effectuées à 100 et 200 K montrent que, lorsque la température augmente, l'intensité du signal inélastique décroît fortement. Cette décroissance de l'intensité s'accompagne d'un déplacement du signal magnétique vers les basses énergies. A 200 K, on n'observe plus que la large distribution quasiélastique. Cette variation avec la température du spectre de CePd_3 est semblable à celle observée par Murani [MUR1983] sur CeSn_3 .

c - Résultats sur cérium- α

Toutes les mesures ont été effectuées à 8 K pour des valeurs du vecteur de diffusion comprises entre 2,9 et 6,15 \AA^{-1} . En accord avec les mesures de Rainford et al. [RAI1977] et Shapiro et al. [SHA1977], l'intensité du signal mesuré jusqu'à 150 meV est comparable aux barres d'erreur. Par contre au-dessus de 200 meV on observe une augmentation du signal. Nous notons ici que cette augmentation est détectée de la même façon dans les processus avec et sans "spin flip". Ce signal n'a pu être mesuré que jusqu'à 250 meV, qui est le transfert d'énergie maximum obtenu sur D5, mais il est probable que celui-ci s'étend beaucoup plus loin en énergie. Sur la figure IV-7 nous avons reporté l'ensemble des données corrigées de la dépendance en q du facteur de forme $4f$ de l'ion cérium. Toutefois, aucune preuve expérimentale d'une telle dépendance n'a été obtenue puisque dans la gamme d'énergie 200 - 250 meV, les mesures n'ont pu être effectuées que pour une seule valeur de q ($q = 6,15 \text{\AA}^{-1}$). Cette hypothèse serait cependant en accord avec les mesures de Moon et al. [MOO 1979] du facteur de forme magnétique induit dans $\text{Ce}_{0,736}\text{Th}_{0,264}$. Dans la phase α , le signal est fortement réduit, mais sa variation à grand q reste conforme à celle du facteur de forme $4f$. Malgré la mauvaise résolution de l'appareil qui limite considérablement la précision de nos mesures, la réponse magnétique de cérium- α apparaît essentiellement inélasti-

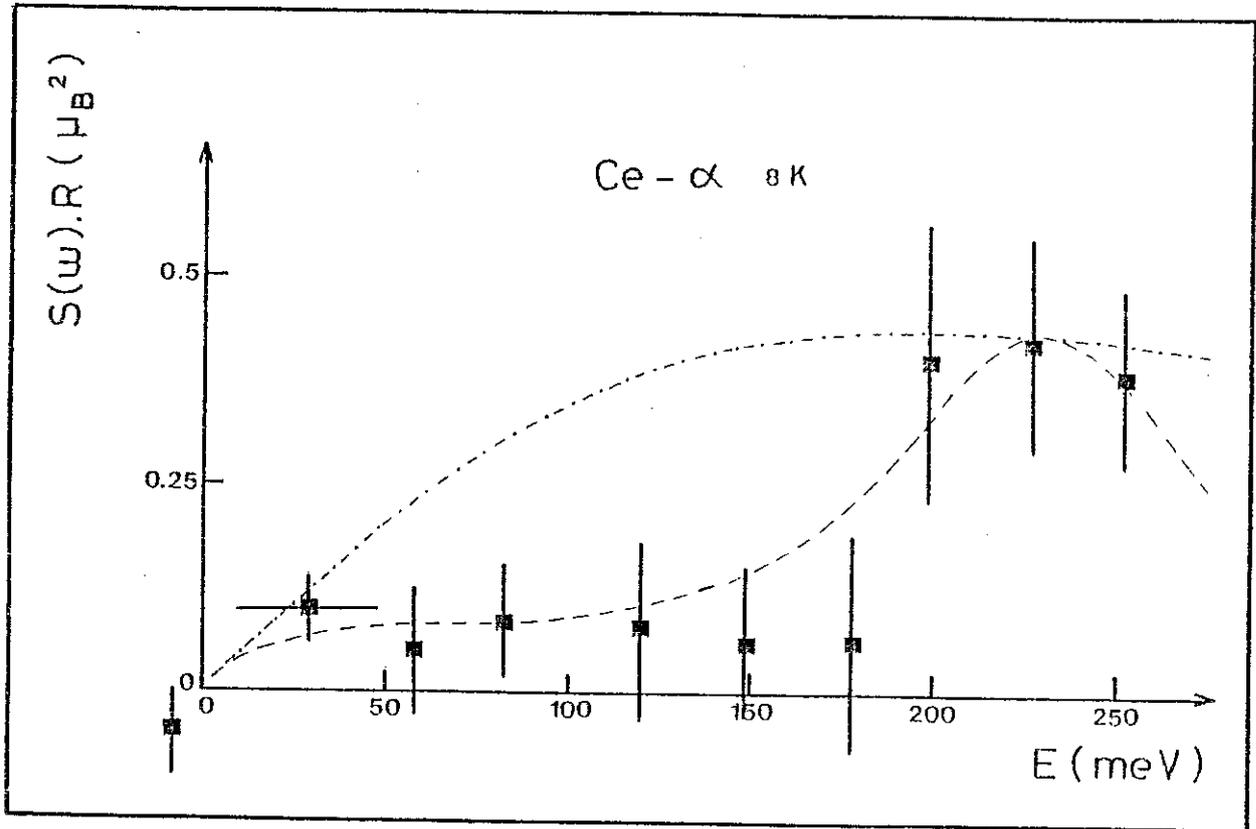


Figure IV-7 : Réponse magnétique, non déconvoluée de la résolution de l'appareil, dans $Ce-\alpha$ à 8 K. La courbe en pointillés représente la forme théorique d'une réponse quasiélastique de largeur 230 meV (demi-largeur à mi-hauteur). La courbe en traits discontinus reproduit l'allure d'un spectre composé d'une excitation centrée à 230 meV et d'une contribution quasiélastique, ayant toutes deux une largeur de 50 meV (demi-largeur à mi-hauteur des lorentziennes).

que. Cependant en raison de la taille des barres d'erreur statistique nous ne pouvons exclure l'existence d'une faible diffusion quasiélastique.

d - Origine de l'excitation magnétique dans CePd₃ et cérium- α

Une première interprétation des résultats sur CePd₃ pourrait être l'existence d'une excitation de champ cristallin. Dans le composé CeB₆ en particulier la transition $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ a été observée à 46 meV [ZIR 1984]. L'effet du champ cristallin serait alors anormalement fort dans CePd₃ puisque dans les composés isomorphes de terres rares légères PrPd₃ et NdPd₃ les excitations de champ cristallin sont toutes observées au-dessous de 20 meV [FUR 1976]. La disparition de l'excitation inélastique dans le spectre quasiélastique prévue par Becker et al. [BEC 1977] ne peut pas non plus expliquer l'évolution thermique du spectre de CePd₃. En effet, dans ce modèle celle-ci n'est observée que pour des températures supérieures ou de l'ordre du "splitting" de champ cristallin. Enfin il est clair que les fonctions d'onde de champ cristallin sont fortement perturbées puisqu'en symétrie cubique, le champ cristallin ne peut pas stabiliser un fondamental non magnétique pour l'ion cérium.

Pour cérium- α il semble raisonnable d'exclure l'existence d'une excitation de champ cristallin vers 230 meV. Par contre nous pouvons remarquer que cette valeur est proche de la différence d'énergie entre les multiplets $J = 5/2$ et $J = 7/2$ du cérium.

L'évolution avec la température du signal magnétique dans CePd₃ correspond mieux qualitativement à l'évolution de la susceptibilité dynamique calculée pour les systèmes à valence intermédiaire [SCH 1982, SCH 1984, KOJ 1984]. La plupart des auteurs prévoit l'apparition à basse température d'un pic inélastique, alors qu'à haute température la susceptibilité dynamique a une structure essentiellement quasiélastique. La structure inélastique a été attribuée soit à une excitation de charge locale entre les deux niveaux hybridés dans le cas d'une impureté [SCH 1984] soit à une excitation à travers un gap d'hybridation si le problème est traité en terme de réseau [HUB 1984].

Nous avons essayé d'interpréter nos résultats à l'aide du modèle de Ramakrishnan et Sur [RAM 1982] pour une impureté à valence intermédiaire. Leurs calculs prévoient deux niveaux d'énergie pour l'impureté 4f : un niveau dégénéré magnétique (E_f) et un niveau singulet non magnétique (E_0). Lorsque les deux configurations 4fⁿ

et $4f^{n-1}$ ont la même énergie, l'hybridation avec les électrons de conduction stabilise le singulet non magnétique dans l'état fondamental. Le niveau magnétique se trouve alors à une énergie $E_f - E_0$ au-dessus du fondamental.

En nous aidant des expressions IV-1 et IV-2, données pour la susceptibilité magnétique à 0 K, χ_0 , et pour le coefficient électronique de la chaleur spécifique, γ , nous avons calculé les valeurs de χ_0 et γ à partir des énergies caractéristiques mesurées dans $CePd_3$ et cérium- α .

$$\chi_0 = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3(E_f - E_0)} n_v \quad (IV-1)$$

et

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B}{3(E_f - E_0)} n_v \quad (IV-2)$$

Dans ces expressions n_v représente la probabilité d'occupation de la configuration $4f^n$. Pour une configuration $4f^1$ du cérium $n_v = 1$, réciproquement $n_v = 0$ pour une configuration $4f^0$.

Pour $CePd_3$, les valeurs de χ_0 et γ obtenues avec $E_f - E_0 = 700 \text{ K} = 60 \text{ meV}$ et $n_v = 1$ sont $\chi_0 = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m./mole}$ et $\gamma = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}^2 \cdot \text{mole}$. Ces résultats donnent un accord assez remarquable avec les valeurs expérimentales, $\chi_0 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m./mole}$ [KAP 1982] et $\gamma = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}^2 \cdot \text{mole}$ [HUT 1972].

De même pour cérium- α les valeurs calculées avec $n_v = 1$ et $E_f - E_0 = 2500 \text{ K} = 220 \text{ meV}$, $\chi_0 = 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m./mole}$ et $\gamma = 10,9 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$, se comparent bien aux valeurs expérimentales, $\chi_0 = 0,51 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m./mole}$ [KOS 1975] et $\gamma = 12,8 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$ [PAN 1975].

Dans tous nos calculs nous avons pris $n_v = 1$, ce qui correspond à un état de valence 3 du cérium. Notons cependant que les résultats seraient peu modifiés avec une valeur de n_v légèrement inférieure à 1. Ceci est assez conforme avec les estimations récentes qui donnent une valeur de 3,25 pour la valence du cérium dans $CePd_3$ et cérium- α [WOH 1984].

Nos mesures ont permis de mettre en évidence l'existence d'une diffusion inélastique à basse température dans $CePd_3$ et cérium- α . Bien que l'origine de cette excitation ne soit pas bien éclaircie nous obtenons un accord assez remarquable entre les valeurs expérimentales de χ_0 et γ et les valeurs calculées dans un modèle d'impureté valence intermédiaire à partir des énergies caractéristiques mesurées. Dans

cérium- α , cette énergie est de l'ordre de grandeur prévu pour le "splitting" Kondo ($T_K \geq 1000$ K) dans le modèle du réseau Kondo compressible [LAV 1983] ou pour la température de fluctuation de valence ($T_{FV} = 2300$ K) dans le modèle de Wohleben [WOH 1984]. Nos résultats ne permettent pas de trancher entre l'une ou l'autre de ces interprétations. Toutefois, il semblerait plus juste de relier la température de fluctuation à la largeur des excitations. Nous pouvons remarquer que bien que cette largeur soit importante, de l'ordre de 30 meV et 50 meV dans $CePd_3$ et cérium- α respectivement, elle reste toujours inférieure à la valeur de l'énergie caractéristique. On observe de plus une grande similitude dans la variation thermique du spectre magnétique de $CePd_3$ et $CeSn_3$. La modification du spectre avec la température semble cohérente avec le changement de régime de la susceptibilité magnétique. Il serait par ailleurs intéressant de voir si ce comportement de la diffusion magnétique est observé dans d'autres composés à valence intermédiaire.

IV-3 - RESISTIVITE ELECTRIQUE DE $CePd_3$ SOUS PRESSION

Les propriétés des systèmes anormaux de terres rares sont souvent très sensibles aux effets de la pression. Celle-ci peut en particulier induire des transitions de phases telles que la transition "noir-doré" dans SmS ou la transition $\gamma - \alpha$ dans le cérium pur. Pour les composés à base de cérium, à l'inverse des composés d'ytterbium, la pression tend à renforcer l'instabilité de la couche 4f. Nous présentons dans ce dernier paragraphe une étude de la résistivité électrique de $CePd_3$ sous pression.

La résistivité de $CePd_3$ a été mesurée sur un échantillon massif ($2,2 \times 0,5 \times 0,5$ mm³) par une méthode 4 fils en courant alternatif. L'échantillon a été coupé dans un des lingots élaborés pour les mesures de diffusion de neutrons. La pression appliquée est hydrostatique. Elle est transmise à l'échantillon, placé à l'intérieur d'une capsule de téflon, par un mélange liquide (50:50 d'alcool isoamyl et pentane). La cellule de haute pression, réalisée en cuivre béryllium, est autonome (du type "clamp"). Les mesures ont été effectuées entre 1,5 et 300 K, à différentes pressions comprises entre 0 et 20 kbar. La valeur de la pression est déduite par référence avec la transition supraconductrice du plomb. A 20 kbar l'incertitude sur la pression est ± 500 bar.

On retrouve à pression ambiante la forme très particulière de la résistivité électrique de $CePd_3$ (figure IV-8). Elle augmente rapidement jusqu'à 100 K, passe par un maximum vers 130 K et décroît ensuite plus lentement jusqu'à 300 K. Les valeurs de la résistivité résiduelle, ρ_0 , de la résistivité au maximum, ρ_{max} , et de la résistivité à 300 K, ρ_{300} , sont respectivement 36 $\mu\Omega.cm$, 174 $\mu\Omega.cm$ et 136 $\mu\Omega.cm$.

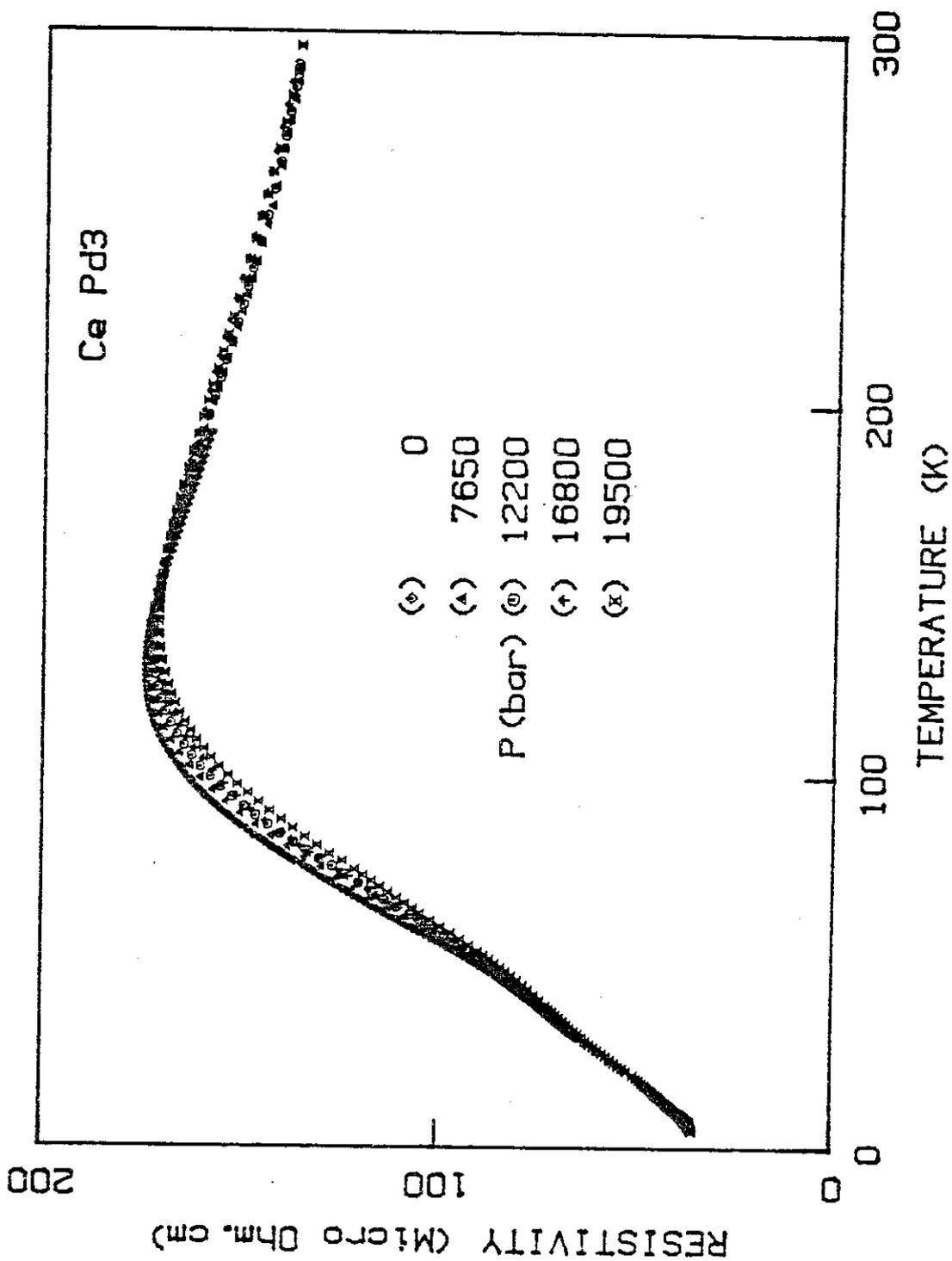


Figure IV-8 : Résistivité électrique de $CePd_3$ mesurée sous pression hydrostatique entre 0 et 20 kbar.

Sous pression la forme de la courbe n'est pas modifiée et les valeurs de la résistivité résiduelle et de la résistivité à 300 K varient peu avec la pression jusqu'à 20 K. Lorsque la pression augmente on observe un déplacement vers les hautes températures du maximum de résistivité ainsi qu'une décroissance faible mais significative de la valeur de la résistivité au maximum (figure IV-9). Ce résultat a déjà été observé expérimentalement par Mignot et al. [MIG 1981] jusqu'à des pressions de 229 kbar. cependant ces mesures ayant été effectuées sur des poudres, la valeur absolue de la résistivité n'a pas pu être déterminée. De plus, il est souvent difficile dans ce type de mesures de séparer les effets intrinsèques des effets parasites dus par exemple au compactage de la poudre.

Nous avons pu déterminer la variation avec la pression de la température du maximum, T_{\max} . T_{\max} augmente linéairement avec la pression jusqu'à 20 kbar alors que la valeur de la résistivité au maximum décroît linéairement (figure IV-10) :

$$dT_{\max}/dp = 0,65 \pm 0,2 \text{ K.kbar et}$$

$$dr/dp = -1,45 \pm 0,15 \text{ kbar}^{-1}, \text{ où } r \text{ est défini par :}$$

$$r = (\rho_{\max} - \rho_0)/(\rho_{300} - \rho_0).$$

Une extrapolation linéaire donnerait $T_{\max} = 300 \text{ K}$ pour une pression de 260 kbar et $r = 1$ à 240 kbar. Ceci est en accord avec la disparition du maximum de résistivité observé vers 200 kbar par Mignot et al. [MIG 1981]. A l'aide de la valeur du module de compressibilité, $B = 10,25 \cdot 10^5 \text{ bar}$, déterminée par Takke et al. [TAK 1981-b] nous avons déduit la variation relative de T_{\max} et de r avec le volume :

$$\partial \ln T_{\max} / \partial \ln V = 5,2 \text{ et } \partial \ln r / \partial \ln V = 1,1.$$

L'anomalie de la résistivité électrique dans CePd_3 apparaît vers la même température que le maximum de susceptibilité, et il est vraisemblable que ces deux maxima sont reliés au même phénomène physique. La température du maximum de susceptibilité, qui correspond à un effet de "cross-over" entre un régime liquide de Fermi et un régime de type Curie-Weiss, est souvent assimilée à la température de fluctuation de valence. Dans leur modèle, Ramakrishnan et Sur relie le maximum de susceptibilité à la dépopulation du niveau magnétique, qui tend à réduire la contribution de type Curie exponentiellement, lorsque la température décroît, de telle sorte que $T_{\max} = 1/2 |E_0 - E_f|$. Dans ce cas le déplacement progressif du maximum de résistivité vers les hautes températures indique que la pression tend à stabiliser l'état non magnétique du cérium dans CePd_3 .

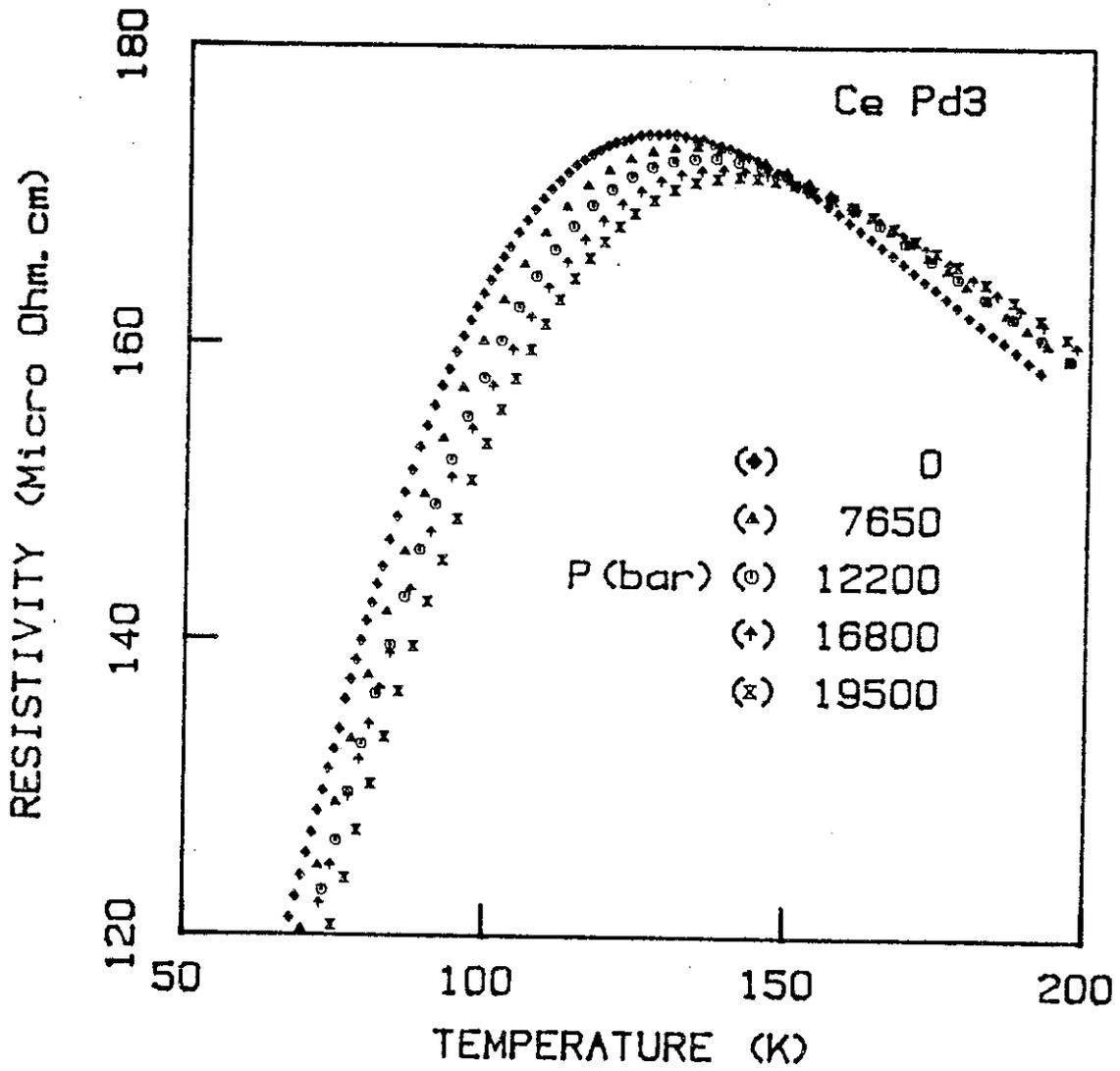


Figure IV-9 : Variation thermique de la résistivité de CePd₃ au voisinage de T_{max}.

Dans CePd_3 , Takke et al. [TAK 1981] ont déterminé, à partir de la dilatation thermique et de la chaleur spécifique, la valeur du coefficient de Grüneisen à basse température. Le coefficient de Grüneisen est défini par :

$$\Omega_g = - \partial \ln T_F / \partial \ln V = - (1/T_F) \partial T_F / \partial \epsilon_V, \text{ où } T_F \text{ est la température de fluctuation.}$$

pour $T \ll T_{\text{max}}$, $\Omega_g = 10$. Si nous supposons que la température du maximum de résistivité T_{max} évolue dans le même sens avec la pression que l'énergie caractéristique ou la température de fluctuation, nos mesures devraient permettre une détermination directe du coefficient de Grüneisen. Ceci est bien vérifié d'après la valeur de $\partial \ln T_{\text{max}} / \partial \ln V$ qui est de l'ordre de grandeur de celle calculée par Takke et al. La différence de valeur est sans doute liée à la décroissance du coefficient de Grüneisen lorsque la température augmente. Dans CeSn_3 en particulier, $\Omega_g = 10$ à basse température alors que sa valeur n'est plus que 5 vers $T = T_{\text{max}}$.

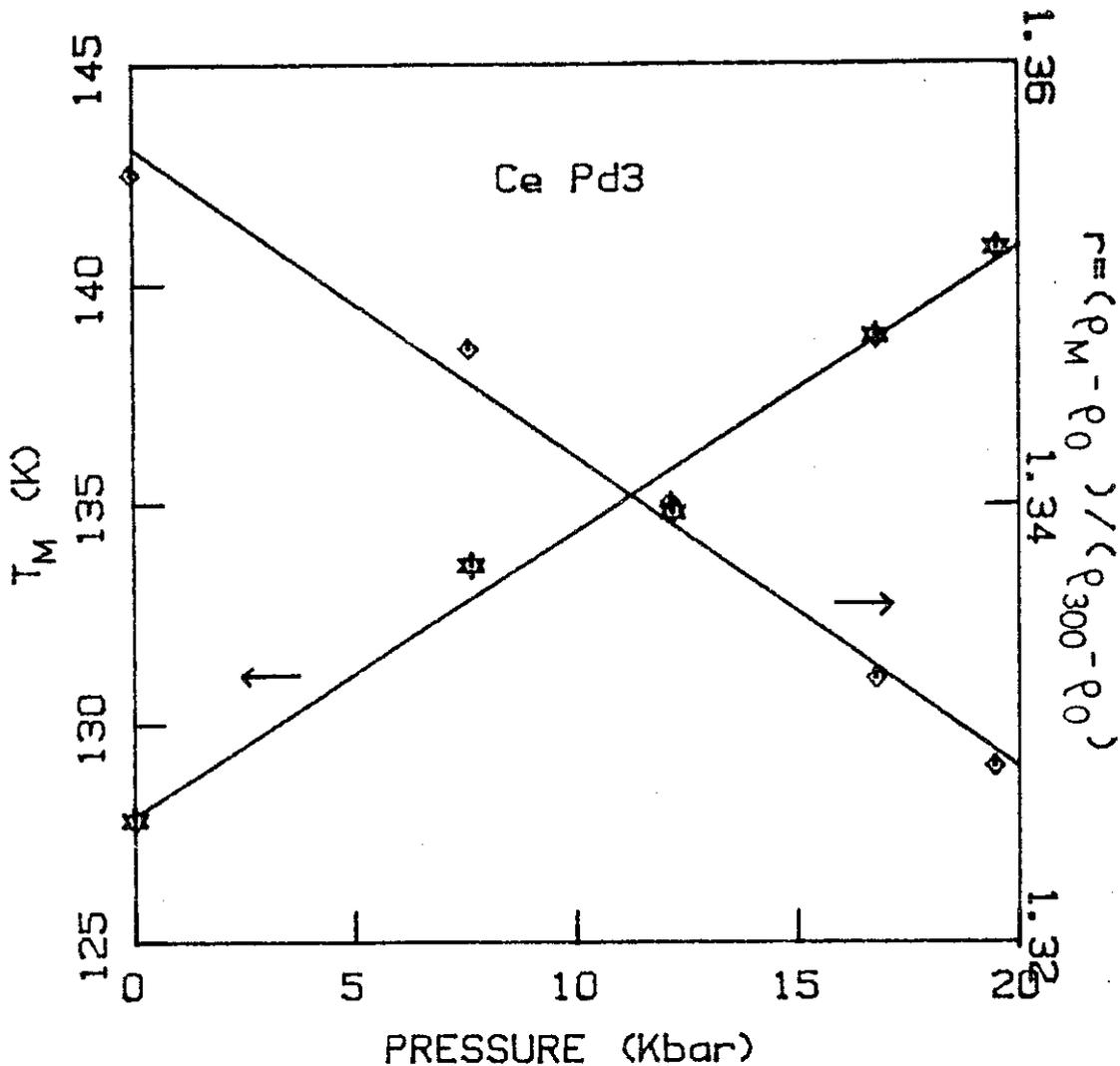


Figure IV-10 : Dépendance avec la pression de T_{max} et du rapport

$$r = (\rho_{\text{max}} - \rho_0) / (\rho_{300} - \rho_0) \text{ dans } \text{CePd}_3.$$

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié dans ce mémoire, d'une part des composés métalliques de cérium ayant un comportement du type cérium- γ , c'est le cas des systèmes Ce-Mg, d'autre part des systèmes plus anormaux tels que CePd₃ et le cérium dans la phase α .

Les composés Ce-Mg sont des systèmes du type cérium- γ avec un faible couplage Kondo. Dans ces systèmes, la caractérisation du couplage Kondo est souvent difficile du fait de la compétition avec les interactions magnétiques entre ions cérium. Dans CeMg, la décroissance de la température de Néel avec la pression met clairement en évidence l'existence d'un couplage Kondo entre les ions cérium et la bande de conduction. L'apparition de minima de résistivité dans Ce_{.2}Y_{.8}Mg et Ce_{.1}Y_{.9}Mg ainsi que l'augmentation de la largeur quasiélastique à $T = 0$ K dans Ce_{.2}Y_{.8}Mg indiquent que ce couplage est renforcé par la pression chimique exercée par l'yttrium. Le coefficient de Grüneisen $\partial \ln T_N / \partial \ln V$ a pu être déterminé par les mesures sous pressions et les mesures des constantes élastiques. Sa valeur, -3,8, est inférieure à celles obtenues entre 20 et 30 kbar pour CeIn₃, CeAl₂ ou CeAg. Nous pouvons cependant remarquer que la pression hydrostatique est limitée ici à 6 kbar et qu'expérimentalement l'instabilité du cérium est fortement accrue à haute pression dans ces trois composés. La diffusion élastique dans le domaine paramagnétique est en très bon accord avec un facteur de forme $4f$ pour l'ion cérium. Des mesures sur un monocristal mettent en évidence l'existence de corrélations antiferromagnétiques au-dessus de T_N . Ce phénomène reste inexpliqué puisque dans CeMg, l'ordre des quadrupoles qui s'établit à la transition magnétique induit une transition du premier ordre. Dans le domaine d'ordre nous avons observé des excitations magnétiques bien définies et leur dispersion a pu être suivie dans toute la zone de Brillouin. Nous n'avons pas pu établir de façon exacte le schéma de champ cristallin dans le domaine d'ordre. Cette difficulté est sans doute liée à une modification des paramètres, en particulier ceux de champ cristallin, provoquée par la distorsion de la maille à la transition magnétique. Néanmoins la dispersion des excitations peut être décrite par un modèle d'interactions isotropes jusqu'aux quatrièmes voisins.

L'analyse des spectres de diffusion quasiélastique nous a permis d'étudier la relaxation des spins dans le système Ce-Mg. Contrairement aux composés CeCu_2Si_2 et CeAl_2 où la relaxation varie en $T^{1/2}$, la relaxation suit ici une loi de type Korringa. La pente de Korringa observée dans CeMg est voisine de celle mesurée dans CeB_6 . A l'aide du modèle proposé par Lopes nous avons déterminé le coefficient de couplage $J_n(E_F)$ dans CeMg et CeMg_3 . Les valeurs sont en bon accord avec celles déduites de la résistivité magnétique. Dans CeMg et CeMg_3 , la largeur de la raie quasiélastique tend vers une valeur finie à $T = 0 \text{ K}$ ($\Gamma_{qe}/2 = 0,5 \text{ meV}$). Dans les composés Kondo, cette largeur résiduelle est souvent assimilée à kT_K . L'évolution de la largeur résiduelle dans les composés dilués $\text{Ce}_{.2}\text{La}_{.8}\text{Mg}$ et $\text{Ce}_{.2}\text{Y}_{.8}\text{Mg}$, laisse supposer que dans CeMg cette largeur résiduelle est effectivement reliée au couplage Kondo.

La réponse à haute énergie dans CePd_3 et dans Ce- α a été mesurée par diffusion inélastique de neutrons. La technique utilisée, diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation, permet d'isoler sans ambiguïté le signal magnétique de toutes les autres sources de diffusion. Dans Ce- α le signal reste faible jusqu'à 200 meV, au delà, nous observons une augmentation significative pouvant correspondre à une excitation inélastique centrée vers 230 meV. Dans CePd_3 , le spectre se modifie considérablement entre 300 K et 5 K. A 300 K, nous observons une large réponse quasiélastique (la largeur est de l'ordre de 15 meV) en accord avec les mesures antérieures. Par contre à 5 K, le signal quasiélastique est fortement réduit alors qu'une excitation inélastique est observée vers 65 meV. A partir de l'énergie caractéristique mesurée expérimentalement il est possible de calculer à l'aide des modèles théoriques, la susceptibilité et le coefficient de chaleur spécifique à température nulle. Pour CePd_3 et Ce- α les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La modification du spectre avec la température semble cohérente avec le changement de régime (passage d'un comportement de type liquide de Fermi à un comportement Curie-Weiss) de la susceptibilité magnétique dans CePd_3 au-dessus de 150 K.

Enfin, les mesures sous pression de la résistivité électrique de CePd_3 ont permis de définir avec précision le déplacement vers les hautes températures du maximum de résistivité, $\partial T_{\text{max}}/\partial p = 0,65 \text{ K/kbar}$.

REFERENCES

- ALE 1976 P.A. ALEKKEEV, I.P. SADIKOV, I.A. MARKOVA, E.M. SAVITSKII, V.F. TEREKHOVA
et O.D. CHRISTIAKOV,
Sov. Phys. Solid State, 18 (1976) 1466.
- ALL 1982 J.W. ALLEN et R. MARTIN,
Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1106.
- BAR 1977 B. BARBARA, H. BARTHOLIN, D. FLORENCE, M.F. ROSSIGNOL et E. WALKER,
Physica, 86-88 B (1977) 177.
- BAR 1979 B. BARBARA, M. CYROT, C. LACROIX et M.F. ROSSIGNOL,
J. Phys., 40, C 5 (1979) 340.
- BAR 1981 S.F. BARNES,
Adv. in Phys., Vol. 30, 6 (1981) 801.
- BEA 1980 M.T. BEAL-MONOD et J.M. LAURENCE,
Phys. Rev. B 21 (1980) 5400.
- BEC 1977 K.W. BECKER, P. FULDE et J. KELLER,
Z. Phys., B 28 (1977) 9.
- BEN 1978 A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBEAULT et M. CHAPPELLIN,
Solid. Stat. Comm. Vol. 26 (1978) 319.
- BES 1982 M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER, G. KRILL, M.F. RAVET, N. HAMDACUI et A. MEYER
Valence Instabilities, Ed. P. Wachter et H. Boppart, North Holland
Amsterdam (1982) 165.
- BES 1983 M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER et A. MEYER,
J. Phys. F : Met. Phys. 13 (1983) 597.

- BES 1985 M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER et A. MEYER,
Physica 130 B (1985) 127.
- BIR 1972 R.J. BIRGENEAU,
J. Phys. Chem. Solids, 33 (1972) 59.
- BLU 1962 M. BLUME, A.J. FREEMAN et R.E. WATSON,
J. of Chemical Physics, 37, 6 (1962) 1245.
- BOU 1982 J.X. BOUCHERLE,
Valence Instabilities, Ed. P. Wachter et H. Boppart, North Holland
Amsterdam (1982) 481.
- BRA 1984 N.B. BRANDT et V.V. MOSHCHALOV,
Advances in Physics, 33, 5 (1984) 373.
- BRE 1978 C.D. BREDL, F. STEGLICH et K.D. SCHOTTE,
Z. Phys., B 29 (1978) 327.
- BUY 1975 W.J.L. BUYERS, T.M. HOLDEN et A. PERREAULT,
Phys. Rev. B 11,1 (1975) 266.
- COQ 1968 B. COQBLIN et A. BLANDIN,
Adv. in Phys., 17 (1968) 281.
- COQ 1980 B. COQBLIN,
Ecole d'Hiver des Houches, Magnétisme des Métaux et Alliages (1980)
- COR 1972 B. CORNUT et B. COQBLIN,
Phys. Rev., B 25 (1972) 4541.
- DON 1977 S. DONIACH,
Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena,
Ed. R.D. Parks, New York Plenum (1977) 169.
- EIL 1981 A. EILING et J.S. SCHILLING,
Phys. Rev. Lett., 46 (1981) 364.

- FRA 1969 E. FRANCESCHI et G.L. OLCESE,
Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 1299.
- FRI 1983 D. FRICK, M. LOEWENHAUPT, D. DEBRAY et M. JUST,
Z. Phys., B 52 (1983) 223.
- FUR 1976 A. FURRER et H.G. PURWINS,
J. Phys. C : Solid State Phys. 9 (1976) 1491.
- GAL 1981 R.M. GALERA, A.P. MURANI et J. PIERRE,
J. Magn. Magn. Mat., 23 (1981) 317.
- GAL 1982 R.M. GALERA,
Thèse de 3ème Cycle, Université de Grenoble (1982).
- GAL 1983 R.M. GALERA, J. PIERRE et J. VOIRON,
Solid Stat. Comm., Vol. 46 (1983) 45.
- GOT 1974 W. GOTZE et P. SCHLOTTMANN,
J. Low temp. Phys., 16 (1974) 37.
- GSC 1962 K.A. GSCHNEIDNER, R.O. ELLIOT et R.R. Mc DONALD,
J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 555.
- GUN 1983 O. GUNNARSON et K. SCHONHAMMER,
Phys. Rev., B 28 (1983) 4315.
- HEE 1969 A.J. HEEGER,
Solid Stat. Phys., Ed. F. Seitz, D. Turnbull et
H. Ehrenresch, New York Academic Press, 23 (1969) 283.
- HEW 1979 A.C. HEWSON,
J. Magn. Magn. Mater., 12 (1979) 83.
- HOL 1977 E. HOLLAND-MORITZ, M. LOEWENHAUPT, W. SCHMATZ et D.K. WOHLLEBEN,
Phys. Rev. Lett., 38 (1977) 983.

- HOL 1982 E. HOLLAND-MORITZ, D. WOHLLEBEN et M. LOEWENHAUPT,
Phys. Rev., B 25 (1982) 7482.
- HOR 1981-a S. HORN, F. STEGLICH, M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ,
Physica, 107 B (1981) 103.
- HOR 1981-b S. HORN, E. HOLLAND-MORITZ, M. LOEWENHAUPT, F. STEGLICH, H. SCHEUER,
A. BENOIT et J. FLOUQUET,
Phys. Rev., B 23 (1981) 3171.
- HUB 1984 D.L. HUBER,
J. Appl. Phys., 55-6 (1984) 1928.
- HUT 1972 R.D. HUTCHENS, V.U.S. RAO, J.E. GREEDAN et R.S. CRAIG,
J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 451.
- JAA 1974 S. JAAKKOLA,
Phys. Lett., 50 A (1974) 35.
- JAY 1965 A. JAYARAMAN,
Phys. Rev., A 137 (1965) 179.
- KAN 1969 J. KANEMATSU, G.T. ALFIERI et E. BANKS,
J. Phys. Soc. Japan, 26 (1969) 244.
- KAP 1982 J.P. KAPPLER, G. KRILL, M.J. BESNUS, M.F. RAVET, N. HAMD AOUI
et A. MEYER,
J. Appl. Phys., 53 (1982) 2152.
- KOJ 1984 H. KOJIMA, Y. KURAMOTO et M. TACHIKI,
Z. Phys. B - Condensed Matter, 54 (1984) 293.
- KOS 1975 D.C. KOSKIMAKI et K.A. GSCHNEIDNER Jr.,
Phys. Rev., B 11 (1975) 4463.
- LAC 1977 C. LACROIX et P. LETHUILLIER,
Phys. Rev., B 15 (1977) 3522.

- LAV 1983 M.LAVAGNA,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1983).
- LAW 1981 J.M. LAWRENCE, P.S. RISEBOROUGH et R.D. PARKS,
Reports on Progress in Physics, 44 (1981) 1.
- LET 1976 P. LETHUILLIER,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1976).
- LOE 1975 M. LOEWENHAUPT et W. JUST,
Phys. Lett., 53 A (1975) 305.
- LOE 1976 M. LOEWENHAUPT, H. SCHEUER et W. SCHMATZ,
Proc. Conf. Neutron Scattering, Gatlinburg (1976) 856.
- LOE 1979 M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ,
J. Magn. Magn. Mater., 14 (1979) 227.
- LOP 1985 L.C. LOPES,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud (Orsay) (1985).
- MAA 1971 M.H. VAN MAAREN, K.H.J. BUSCHOW et H.J. VAN DAAL,
Solid. Stat. Comm., Vol. 9 (1971) 1981.
- MAL 1982 S.K. MALIK, R. VIJAYARAGHAVAN, E.B. BOLTICH, R.S. GRAIG, W.E. WALLACE et
S.K. DHAR,
Solid Stat. Com., Vol. 43 (1982) 243.
- MAR 1971 W. MARSHALL et S.W. LOVESEY,
Theory of Thermal Neutron Scattering, Oxford University Press (1971).
- MIG 1981 J.M. MIGNOT et J. WITTIG,
Physics of Solid under High Pressure, Ed. J.S. Schilling et R.N. Shelton
North Holland Amsterdam (1981) 311.
- MOO 1963 R.M. MOON, T. RISTE et W.C. KOEHLER,
Phys. Rev., 181 (1963) 920.

- MOO 1979 R.M. MOON et W.C. KOEHLER,
J. Appl. Phys., 50-3 (1979) 2089.
- MOR 1984 P. MORIN, D. SCHMITT et C. VETTER,
J. Magn. Magn. Mater., 40 (1984) 287.
- MUR 1978 A.P. MURANI,
Phys. Lett., 41 (1978) 1406.
- MUR 1980 A.P. MURANI, K. KNORR, K.H.J. BUSCHOW, A. BENOIT et J. FLOUQUET,
Solid Stat. Comm., Vol. 36 (1980) 523.
- MUR 1981 A.P. MURANI,
J. Magn. Magn. Mater., 25 (1981) 68.
- MUR 1983 A.P. MURANI,
J. Phys., C 33 (1983) 6359.
Phys. Rev., B 28 (1983) 2308.
- NEW 1981 D.M. NEWNS et A.C. HEWSON,
Valence Fluctuations in Solids, Ed. L.M. Falicov, W. Hanke et M.B.
Maple, North Holland Amsterdam (1981) 27.
- NIC 1972 M. NICOLAS-FRANCILLON, A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV,
B. CORNUT, D. JEROME et B. COQBLIN,
Solid Stat. Comm., Vol. 11 (1972) 845.
- NIC1973 M. NICOLAS-FRANCILLON et D. JEROME,
Solid Stat. Comm., 12 (1973) 523.
- PAN 1970 N.T. PANOUSIS et K.A. GSCHNEIDNER,
Solid Stat. Comm., 8 (1970) 1779.
- PAR 1982 R.D. PARKS, N. MARTENSSON et B. REIHL,
Valence Instabilities, Ed. P. Wachter et H. Boppart, North Holland
Amsterdam (1982) 239.

- PEN 1977 O. PENA, R. TOURNIER, A. BENOIT et J. FLOUQUET,
Solid Stat. Comm., Vol. 21 (1977) 971.
- PEY 1980 J. PEYRARD,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1980).
- PIE 1980 J. PIERRE et 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.
- PIE 1981 J. PIERRE, A.P. MURANI et R.M. GALERA,
J.Phys. F: Metal Phys., 11 (1981) 679.
- RAI 1977 B.D. RAINFORD, B. BURAS et B. LEBECH,
Physica 86-88 B (1977) 41.
- RAM 1982 T.V. RAMAKRISHNAN et K. SUR,
Phys. Rev., B 26, 4 (1982) 1798.
- RAM 1982-b D. RAMBABU, S.K. DHAR, S.K. MALIK et R. VIJAYRAGHAVAN,
Phys. Lett., 87 A (1982) 294.
- ROS 1980 J.M. ROSSIGNOL,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1980).
- SAL 1975 B.C. SALES et D.K. WOHLLEBEN,
Phys. Rev. Lett., 35, 18 (1975) 1240.
- SAL 1976 M. SALOMAA,
Z. Phys., B 25 (1976) 49.
- SAT 1981 N. SATO, T. KOMATSUBARA, S. KUNII, T. SUZUKI et T. KASUYA,
Valence Fluctuations in Solids, Ed. L.M. Falicov, W. Hanke et M.B. Maple,
North-Holland Amsterdam (1981) 259.
- SCH 1978 D. SCHMITT, P. MORIN et J. PIERRE,
J. Magn. Magn. Mater., 8 (1978) 249.

- SCH 1979 D. SCHMITT,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1979).
- SCH 1981 H. SCHNEIDER et D. WOHLLEBEN,
Z. Phys., B 44 (1981) 193.
- SCH 1982 P. SCHLOTTMANN,
Valence Instabilities, Ed. P. Wachter et H. Boppart, North Holland
Amsterdam (1982) 471.
Phys. Rev., B 25 (1982) 2371.
- SCH 1984 P. SCHLOTTMANN,
Phys. Rev., B 29 (1984) 630.
- SCO 1979 P. SCOBORIA, J.E. CROW et T. MIHALISIN,
J. Appl. Phys., 50-3 (1979) 1895.
- SHA 1977 S.M. SHAPIRO, J.D. AXE, R.J. BIRGENEAU, J.M. LAWRENCE et R.D. PARKS,
Phys. Rev., B 16 (1977) 2225.
- SIV 1975 J. SIVARDIERE,
J. Magn. Magn. Mater., 1 (1975) 23.
- SQU 1978 G.L. SQUIRES,
Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, Cambridge
University Press (1978).
- STA 1979 C. STASSIS, C.K. LOONG, B.N. HARMON et S.H. LIU,
J. Appl. Phys., 50-11 (1979) 7567.
- STA 1982 C. STASSIS, C.K. LOONG, J. ZARESTKY et O.D. Mc. MASTERS,
J. Appl. Phys., 53-11 (1982) 7890.
- STE 1977 F. STEGLICH et M. LOEWENHAUPT,
Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, Ed. R.D. Parks,
Plenum Press New York (1977) 467.

- STE 1979 F. STEGLICH, G.D. BREDL, M. LOEWENHAUPT et D.K. SCHOTTE,
J. Phys., Colloq. 40, C5 (1979) 301.
- TAK 1981 R. TAKKE, N. DOLEZAL, W. ASSMUS et B. LUTHI,
J. Magn. Magn. Mater., 23 (1981) 247.
- TAK 1981-b R. TAKKE, M. NIKSCH, W. ASSMUS et B. LUTHI,
Z. Phys. B - Condensed Matter, 44 (1981) 33.
- TAK 1983 M. TAKIGAWA, H. YASUOKA, T. TANAKA, Y. ISHIZAWA, M. KASAYA et T. KASUYA,
J. Magn. Magn. Mater., 31-34 (1983) 391.
- TAY 1971 K.N.R. TAYLOR,
Advances in Phys., 20 (1971) 551.
- THO 1982 R.J. THOMPSON, S.T. SEKULA, C.K. LONG et C. STASSIS,
J. Appl. Phys., 53 - 11 (1982) 7893.
- VAR 1976 C.M. VARMA,
Reviews of Modern Physics, 48, 2 (1976) 219.
- WOH 1984 D. WOHLLEBEN et J. ROHLER,
J. Appl. Phys., 55 (1984) 1904.
- WUI 1983 E. WUILLOUD, H.R. MOSER, W.D. SCHNEIDER et Y. BAER,
Phys. Rev., B 28 (1983) 7354.
- ZIE 1980 K.R.A. ZIEBECK et P.J. BROWN,
J. Phys. F : Metal Phys., 10 (1980) 2015.
- ZIR 1984 E. ZIRNGIEBL, B. HILLEBRANDES, S. BLUMENRODER, G. GUNTHERODT,
M. LOEWENHAUPT, J.M. CARPENTER, K. WINZER et Z. FISK,
Phys. Rev., B 30 (1984) 4052.

Cologne 1984 - J. Magn. Magn. Mater., 47 et 48 (1984).

Rochester 1977 - Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena,
Ed. R.D. Parks, New York Plenum (1977).

Santa Barbara 1981 - Valence Fluctuations in Solids,
Ed. L.M. Falicov, W. Hanke et M.B. Maple, North Holland Amsterdam (1981).

Zurich 1982 - Valence Instabilities,
Ed. P. Wachter et H. Boppert, North Holland Amsterdam, (1982).

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - DIFFUSION MAGNETIQUE DES NEUTRONS THERMIQUES.	3
I-1 - Section efficace différentielle magnétique.	3
I-2 - Relation entre la section efficace et la susceptibilité généralisée.	5
I-3 - Ions terres rares en présence de champ cristallin.	6
I-4 - Relaxation des excitations de champ cristallin.	9
I-5 - Diffusion de neutrons polarisés.	10
I-6 - Techniques expérimentales utilisées.	14
<u>CHAPITRE II</u> - PROPRIETES DU CERIUM DANS LE COMPOSE BINAIRE CeMg.	19
II-1 - Etudes antérieures.	19
II-2 - Constantes élastiques.	22
II-3 - Effet de la pression appliquée.	24
II-4 - Etude des composés pseudo-binaires avec le lanthane et l'yttrium, effet de la "pression chimique".	29
II-5 - Diffusion élastique dans le domaine paramagnétique. Facteur de forme de CeMg.	34
II-6 - Dispersion des excitations de champ cristallin dans le domaine d'ordre.	37
a - Diffusion élastique.	37
b - Diffusion inélastique.	40
c - Recherche de l'hamiltonien.	47
<u>CHAPITRE III</u> - DYNAMIQUE DE SPIN DANS LES SYSTEMES METALLIQUES TR-Mg avec TR = Ce, Nd.	55
III-1 - Méthode expérimentale.	57
III-2 - Résultats expérimentaux.	59
III-3 - Analyse de l'évolution avec la température de la largeur quasi-élastique.	61
III-4 - Largeur résiduelle à basse température.	66

<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE DU COMPOSE A VALENCE INTERMEDIAIRE CePd ₃ ET DU CERIUUM- α .	69
IV-1 - Propriétés du cérium métal et de CePd ₃ .	69
IV-2 - Etude de la diffusion inélastique dans CePd ₃ et cérium- α .	71
IV-2-A- Préparation et caractérisation des échantillons.	72
a - CePd ₃ .	72
b - cérium- α .	74
IV-2-B- Résultats expérimentaux.	77
a - Conditions expérimentales.	77
b - Résultats sur CePd ₃ .	78
c - Résultats sur cérium- α .	81
d - Origine de l'excitation magnétique dans CePd ₃ et cérium- α .	83
IV-3 - Résistivité électrique de CePd ₃ sous pression.	85
<u>CONCLUSION</u>	91
<u>REFERENCES</u>	93

Résumé

L'étude des propriétés magnétiques de CeMg a été poursuivie. CeMg présente les caractéristiques d'un système Kondo à faible couplage (décroissance de T_N avec la pression, effet de la pression chimique). Néanmoins, la dispersion des excitations magnétiques, mesurée par diffusion inélastique de neutrons, est bien décrite à l'aide d'un échange classique isotrope jusqu'aux 4^e voisins.

L'analyse des spectres de diffusion quasi-élastique de neutrons permet de déterminer une loi de type Korringa pour la relaxation dans les composés à faible couplage Kondo CeMg, Ce_{0.2}Y_{0.8}Mg et CeMg₃. La valeur du couplage $J_n(E_F)$ ainsi déterminée est en bon accord avec celle déduite de la résistivité magnétique.

La réponse magnétique à haute énergie dans le composé à valence intermédiaire CePd₃ et dans la phase α du cérium est mesurée par diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation. CePd₃ et α -Ce présentent des propriétés similaires. Pour α -Ce en particulier, il reste difficile de faire la distinction entre un état de valence intermédiaire et une phase Kondo pure à grand T_K .

Mots-clefs

Réseau Kondo - Valences intermédiaires - Diffusion neutronique -
Susceptibilité généralisée - Facteur de forme - Pression -
Dispersion de magnons - Relaxation paramagnétique -
Cérium : Ce-Mg, CePd₃, α -Cérium.

