

Docteur : do autor

€ 30.000

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

Docteur d'Etat ès Sciences Physiques

par

Paulo PUREUR

Sujet de la thèse

"ALLIAGES MAGNÉTIQUES DILUÉS YTTRIUM-TERRE RARE ET SCANDIUM-TERRE RARE"

Soutenue le 28 juin 1984 devant la Commission d'Examen :

MM. LEMAIRE R. *Président*

CAMPBELL I.A.

DURAND J.

FERT A.

MONOD P.

RENARD J.P. *Rapporteur*

FT 75.30.H

FT75.
P985A

12088

FIS
1996/128660-0
1985/10/22
2348

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca
Reg. n° 12.088 Obra n° 2348
Porto Alegre 22.10.75

FT 75.
P985a

à Regina

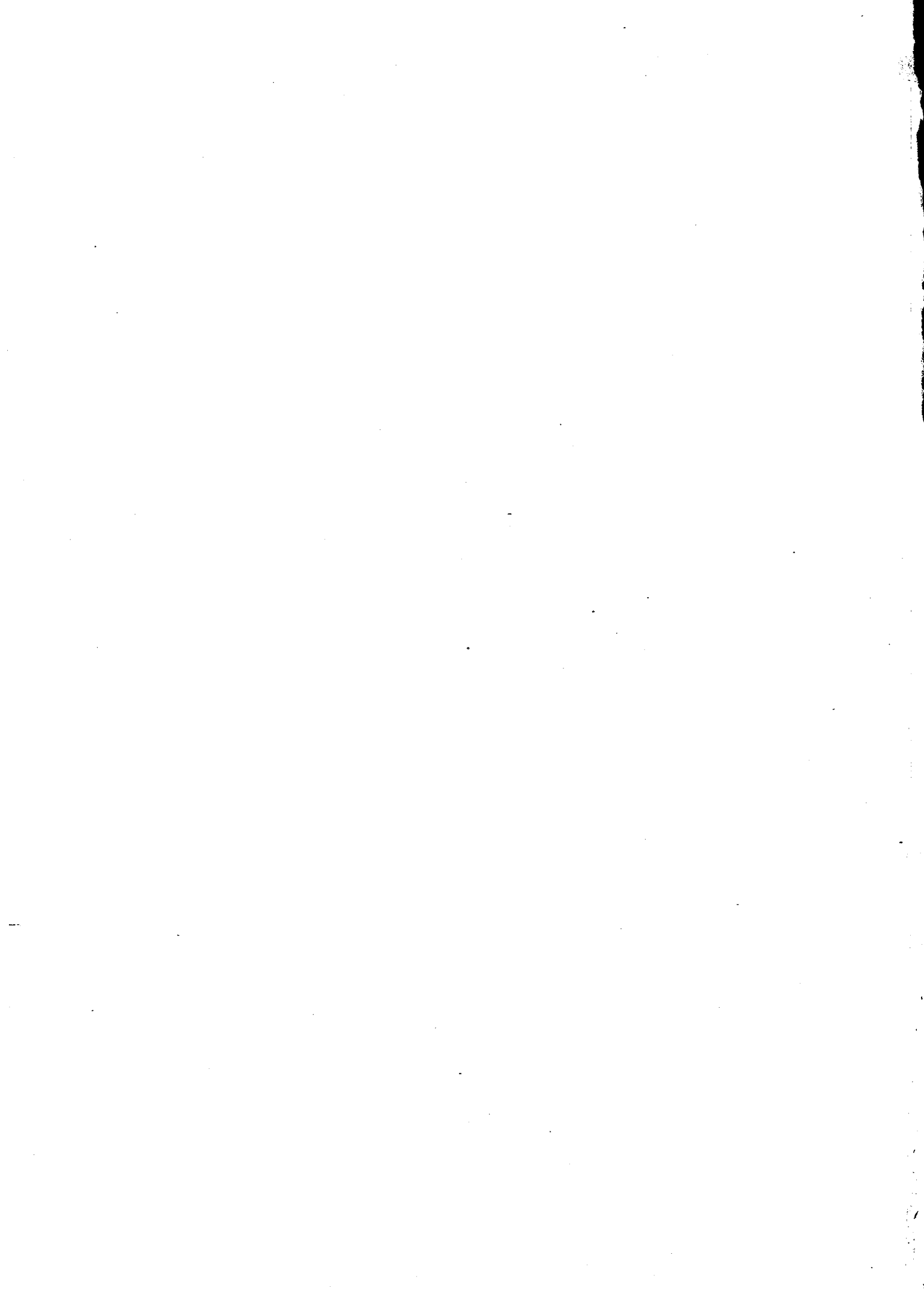
REMERCIEMENTS

Je remercie en tout premier lieu Monsieur Albert FERT qui m'a accueilli très amicalement dès mon arrivée en France, m'a proposé ce travail et m'a guidé au cours de sa réalisation. Les excellentes conditions de travail qu'il m'a offertes et la disponibilité de sa compétence scientifique ont été fondamentales pour mener à bien cette recherche.

Que ce remerciement personnel soit aussi l'expression de ma gratitude envers tous ceux qui, dans le Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay et ailleurs, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi au Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Brésil qui m'a accordé une bourse d'études, grâce à laquelle j'ai pu concrétiser ce projet.

Je suis aussi reconnaissant à l'Instituto de Física - UFRGS de Porto Alegre, Brésil, qui m'a toujours soutenu -moralelement et matériellement - avant et pendant la réalisation de ce travail.



A B S T R A C T

This thesis studies the magnetoelastic, transport and magnetic properties of single crystals of yttrium and scandium doped with rare earth magnetic impurities. From our measurements of magnetostriction on dilute alloys we derive the magnetoelastic coefficients of the interaction between isolated ions and lattice strains. Our magnetoresistance measurements give the exchange and quadrupole coefficients of the interaction of isolated ions with the conduction electrons. The aim of our magnetic measurements is mainly to study the spin glass properties at low temperatures. The yttrium-rare earth and scandium-rare earth dilute alloys are interesting systems to probe the typical properties predicted by mean field theory for spin glasses with uniaxial crystal field.

PLAN DE LA THESE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES ALLIAGES YTTRIUM-TERRE RARE ET SCANDIUM-TERRE RARE

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Effets à 1 ion (impuretés isolées)

CHAPITRE III : PROPRIETES MAGNETOELASTIQUES

1. Introduction
2. Le couplage magnétoélastique
3. La magnétostriction
4. L'expansion thermique
5. Conclusions sur les propriétés magnétoélastiques

CHAPITRE IV : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRIQUE

1. Introduction
2. La conduction électrique dans un cristal hexagonal
3. Magnéto-résistance
4. La résistivité électrique
5. Résistivité quadripolaire dans PrAl_2
6. Conclusions sur les propriétés de transport

Effets d'interaction entre impuretés

CHAPITRE V : PROPRIETES VERRE DE SPIN

1. Introduction
2. Les verres de spin avec anisotropie uniaxiale
3. Les verres de spin de terre rare
4. Les résultats expérimentaux
5. Les alliages ternaires ScErDy et YErDy
6. Les alliages ScGd
7. Les alliages YGd
8. Résumé sur les propriétés magnétiques

CONCLUSIONS

APPENDICE : Résistivité quadripolaire dans PrAl_2

REFERENCES

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

Les alliages dilués du type yttrium-terre rare et scandium-terre rare constituent des systèmes magnétiques originaux et intéressants dont les propriétés sont fortement influencées par l'existence d'un champ cristallin de symétrie hcp. Ce sont d'abord des systèmes privilégiés pour l'étude des propriétés d'ions isolés dans un champ cristallin quasiment uniaxial. La compréhension des propriétés liées à ce type de champ cristallin est d'autant plus intéressante que les métaux de terre rare présentent aussi la structure hcp, l'intérêt des alliages dilués en terre rare étant bien-sûr de permettre l'étude des effets de champ cristallin sans être gêné par les effets d'interaction. Par ailleurs, les alliages yttrium-terre rare et scandium-terre rare sont non seulement intéressants pour l'étude d'effets à un ion, mais aussi pour l'étude d'effets d'interaction. Nous verrons que l'interférence des propriétés d'interaction magnétique et des effets de champ cristallin donne un type de verre de spin original qui, selon la grandeur et le signe du champ cristallin, passe d'un comportement verre de spin Ising à verre de spin Heisenberg puis à verre de spin XY. En particulier, nous avons cherché à voir si nos alliages présentaient les propriétés originales pour divers modèles récents de champ moyen pour des verres de spin avec anisotropie uniaxiale.

Bénéficiant du fait que les propriétés du champ cristallin ont été étudiées en détail dans les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare, nous avons donc choisi ces systèmes pour effectuer une étude expérimentale systématique de leurs propriétés magnétoélastiques, de transport et magnétiques. Avec des mesures magnétoélastiques et de transport nous nous intéressons surtout aux

propriétés à un ion (effets d'impuretés isolées) et par des mesures magnétiques nous étudions les propriétés liées aux interactions entre ions de terre rare (propriétés de type verre de spin). Une telle étude ne saurait être détaillée et concluante si nous ne disposions d'échantillons monocristallins. Ainsi, nous avons été amenés à préparer, par une technique de recristallisation, un certain nombre de monocristaux d'yttrium ou de scandium contenant des impuretés de Gd, Tb, Dy et Er à différentes concentrations.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre I, nous rappelons les propriétés du champ cristallin des alliages du type Y-terre rare et Sc-terre rare. Dans le chapitre II, nous présentons les détails de la fabrication des échantillons monocristallins et des diverses techniques expérimentales employées : la magnétostriction, l'expansion thermique, la magnétorésistance, la résistivité électrique, la susceptibilité magnétique et l'aimantation. Ensuite, nous présentons les propriétés magnétoélastiques (chapitre III) et les propriétés de transport (chapitre IV) des alliages Y-terre rare sous le grand titre : Effets à un ion (impuretés isolées). Finalement, dans le chapitre V, nous présentons l'étude des propriétés d'interaction entre impuretés dans les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare.

La division de l'étude en propriétés à un ion et propriétés d'interaction est d'un caractère général mais pas strict. En effet, nous verrons apparaître à plusieurs reprises des effets d'interaction dans les expériences de magnétoélasticité et, principalement, dans les expériences de transport. Réciproquement, le rôle des effets à un ion est fondamental pour la compréhension des effets d'interaction magnétique.

CHAPITRE I

LES ALLIAGES YTTRIUM - TERRE RARE ET SCANDIUM - TERRE RARE

1. PROPRIETES A 1 ION

1.1. Introduction

1.2. Le champ électrique cristallin sur un ion 4f

1.3. Le champ cristallin pour un réseau hexagonal compact

1.4. Tb, Dy, Er et Gd dilués dans Yttrium ou scandium

1.4.a. Dégénérescence des états propres et symétrie des fonctions propres

1.4.b. Détermination des coefficients de champ cristallin

2. LES INTERACTIONS MAGNETIQUES ENTRE LES IONS DE TERRES RARES



1. PROPRIETES A 1 ION

1.1. Introduction

Les propriétés des alliages Y - Terre rare ou Sc - Terre rare, dans la phase paramagnétique, reflètent fortement les anisotropies des ions de terres rares dissous substitutionnellement dans la matrice (effets à 1 ion).

Les ions terre-rare sont caractérisés par leur couche électronique 4f partiellement remplie et qui est bien localisée. La figure 1 montre la densité de charge radiale calculée par Freeman et Watson ⁽¹⁾ pour les électrons 4f, 5s, 5p et 6s du Gd^{+} . Il est clair que les électrons 4f restent bien à l'intérieur de l'ion.

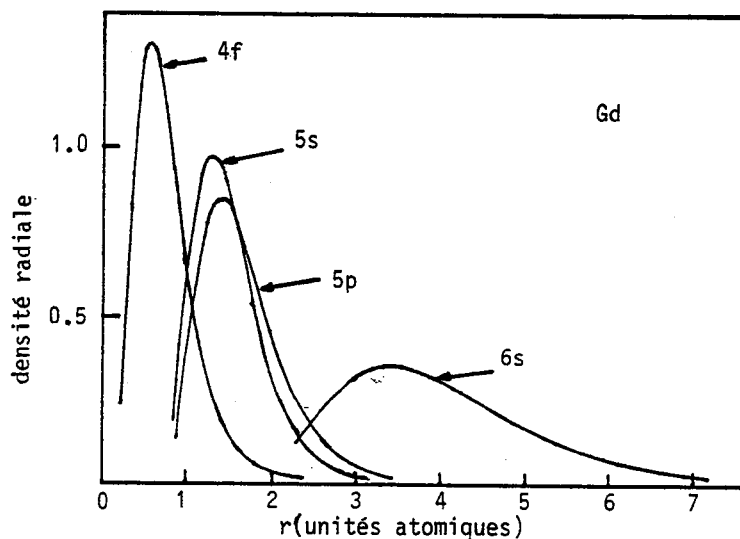


Figure 1 : Densité de charge radiale pour les électrons de l'ion Gd^{+} , calculée par Freeman et Watson

Dilués dans une matrice métallique, les ions des terres rares normales gardent la localisation de leurs électrons 4f. A cause de la forte interaction coulombienne intra-atomique, la couche 4f est donc bien décrite par des états collec-

tifs, obtenus par l'application des règles de Hund et du couplage Russell-Saunders. En général, comme le couplage spin-orbite est relativement fort, seulement le multiplet fondamental est peuplé à la température ambiante.

Du point de vue expérimental, le moment magnétique est la propriété la plus accessible des niveaux 4f. Cependant, la distribution de charge électrique de ces niveaux, fort écartée de la sphéricité, engendre également des propriétés intéressantes. La non-sphéricité de la densité de charge 4f, qui est liée axialement au moment magnétique, peut être affectée par des gradients de champ électrique ou par un champ magnétique. Dans les alliages dilués, cela donne lieu aux effets de champ cristallin dans la susceptibilité magnétique et dans l'aimantation ⁽²⁾. Cette non-sphéricité est aussi responsable des effets anisotropes dans l'expansion thermique ⁽³⁾, dans la magnétostriction ⁽⁴⁾, dans les propriétés de transport ^(5,6,7) dans la largeur de Raie EPR ⁽⁷⁾ et d'autres phénomènes.

Les propriétés de champ cristallin peuvent être mises en évidence dans les alliages dilués en évitant la complication des effets d'interaction. En plus, les alliages à base de scandium, yttrium ou lutecium ont l'avantage particulier de présenter la même structure hcp que les métaux de terres rares, avec des tailles atomiques très voisines. Aussi les structures électroniques des bandes de conduction sont très semblables. L'étude de ces alliages est donc un moyen privilégié de séparer les effets à 1 ion des effets d'interaction dans les propriétés des métaux de terre rare.

1.2. Le champ électrique cristallin sur un ion 4f

Pour les ions terres rares dans un solide, l'interaction de champ cristallin est faible par rapport à l'interaction spin-orbite parce que les électrons 4f se trouvent électriquement écrantés par les couches extérieures

5s, 5p et par les électrons de conduction. Cet effet réduit considérablement le potentiel électrostatique extérieur à l'ion qui est ressenti par la couche incomplète 4f. Dans ce cas, un traitement perturbatif peut être utilisé et les fonctions d'onde perturbées de l'ion dans le réseau cristallin peuvent être développées comme des combinaisons linéaires des fonctions propres de l'ion libre.

La contribution du champ électrique cristallin à l'Hamiltonien de l'ion 4f est donc supposée comme une interaction du type :

$$H_{CF} = \int \psi^*(\vec{R}) V_{CF} \psi(\vec{R}) d^3R \quad (1)$$

où V_{CF} est une énergie potentielle électrostatique et les opérateurs $\psi(\vec{R})$ sont donnés par :

$$\psi(\vec{R}) = \sum_{\alpha, J, J_Z} \psi_{4f}(\vec{R}) b_{\alpha, J, J_Z}$$

$$\psi^*(\vec{R}) = \sum_{\alpha', J', J'_Z} \psi_{4f}(\vec{R}) b_{\alpha', J', J'_Z}^*$$

$\psi_{4f}(\vec{R})$ est la fonction d'onde des électrons 4f dans l'état collectif $|\alpha, LSJJ_Z\rangle$, α étant pour la partie radiale, et les b, b^* sont les opérateurs création, annihilation pour des états d'un ion définis dans cette base. Ces états constituent une base propre et complète pour le problème et on réécrit l'équation (1) comme :

$$H_{CF} = \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\substack{J, J' \\ J_Z, J'_Z}} b_{\alpha', J', J'_Z}^* b_{\alpha, J, J_Z} \langle \alpha', J', J'_Z | V_{CF} | \alpha, J, J_Z \rangle$$

Cependant, comme H_{CF} est une interaction faible par rapport au couplage spin-orbite, il est suffisant de considérer seulement le multiplet fondamental de l'ion terre-rare. Ainsi, l'Hamiltonien de champ cristallin se simplifie comme :

$$H_{CF} = \sum_{J_Z, J'_Z} b_{\alpha, J, J'_Z}^* b_{\alpha, J, J'_Z} \langle \alpha J J'_Z | V_{CF} | \alpha J J_Z \rangle \quad (2)$$

Le potentiel cristallin est une énergie purement coulombienne, c'est-à-dire :

$$V_{CF} = \sum_{j=1}^p \int \frac{e\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{R}_j|} d^3R$$

où $\rho(\vec{R})$ est la densité de la distribution de charge qui entoure l'ion et p est le nombre d'électrons qui appartiennent à l'ion (En fait, si est seulement concerné le splitting du multiplet fondamental par le champ cristallin, il suffit de compter les n électrons de la couche 4f). Si la charge génératrice du potentiel est complètement en dehors de l'ion, V_{CF} peut être développée en harmoniques sphériques, comme :

$$V_{CF} = 4\pi e \sum_{j=1}^n \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{2\ell+1} A_{\ell, m} R_j^{\ell} Y_{\ell, m}(\Omega_{\vec{R}_j}), \quad (3)$$

avec
$$A_{\ell, m} = \int Y_{\ell, m}^*(\Omega_{\vec{R}}) \frac{\rho(\vec{R})}{R^{\ell+1}} d^3R \quad \text{et } R > R_j$$

Les coefficients $A_{\ell, m}$ sont indépendants des coordonnées électroniques et reflètent la symétrie de la distribution de charge autour de l'ion terre-rare.

Le potentiel V_{CF} doit être réel pour représenter un effet physiquement observable. Il est alors pratique de remplacer dans l'équation (3) les harmoniques sphériques par les harmoniques tesseral, définis comme :

$$Z_{\ell, m}^C = \frac{1}{2} (Y_{\ell, m} + Y_{\ell, m}^*)$$

$$Z_{\ell, m}^S = \frac{i}{2} (Y_{\ell, m} - Y_{\ell, m}^*)$$

et qui sont complètement réels. Si on utilise les propriétés des harmoniques sphé-

riques et la définition des $A_{\ell,m}$, on peut réarranger les termes dans la sommation sur m et obtenir, à partir de l'équation (3), les éléments de matrice de V_{CF} , écrits comme :

$$\begin{aligned} \langle \alpha J J'_Z | V_{CF} | \alpha J J_Z \rangle &= 4\pi e \sum_{j=1}^n \sum_{\ell} \frac{1}{2\ell + 1} \\ &\cdot \sum_{m>0}^{\ell} \left[(A_{\ell,m}^* + A_{\ell,m}) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_m\right) \langle \alpha J J'_Z | R_j^{\ell} Z_{\ell,m}^C(\Omega_{\vec{R}_j}) | \alpha J J_Z \rangle \right. \\ &\quad \left. + i (A_{\ell,m}^* - A_{\ell,m}) \langle \alpha J J'_Z | R_j^{\ell} Z_{\ell,m}^S(\Omega_{\vec{R}_j}) | \alpha J J_Z \rangle \right] \end{aligned} \quad (4)$$

où tous les coefficients et éléments de matrice sont réels. L'avantage de cette expression est que ses éléments de matrice peuvent être directement reliés aux éléments de matrice des opérateurs équivalents de Stevens, $O_{\ell,m}(J)$, et ainsi calculés (8). Cette méthode de calcul qui trouve sa justification dans le théorème de Wigner-Eckhart, est décrite, par exemple, par Hutchings (9). La substitution, dans la formule (4) se fait de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \sum_j \langle \alpha J J'_Z | R_j^{\ell} Z_{\ell,m}^C(\Omega_{\vec{R}_j}) | \alpha J J_Z \rangle &\rightarrow C_{\ell,m} \alpha_{\ell}(J) \langle R^{\ell} \rangle \langle J J'_Z | O_{\ell,m} | J J_Z \rangle \\ \sum_j \langle \alpha J J'_Z | R_j^{\ell} Z_{\ell,m}^S(\Omega_{\vec{R}_j}) | \alpha J J_Z \rangle &\rightarrow C_{\ell,m} \alpha_{\ell}(J) \langle R^{\ell} \rangle \langle J J'_Z | O_{\ell,m}^S | J J_Z \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Dans ces expressions, $C_{\ell,m}$ est un facteur numérique (le même qui existe devant les harmoniques sphériques) et les $\alpha_{\ell}(J)$ sont les facteurs de Stevens (8,9).

Pour simplifier la notation, on introduit les coefficients de champ cristallin, donnés par :

$$\begin{aligned} B_{\ell,m} &= \frac{4\pi e}{2\ell + 1} C_{\ell,m} \alpha_{\ell}(J) \langle R^{\ell} \rangle (A_{\ell,m}^* + A_{\ell,m}) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_m\right) \\ B_{\ell,m}^S &= \frac{4\pi e}{2\ell + 1} C_{\ell,m} \alpha_{\ell}(J) \langle R^{\ell} \rangle \left[i (A_{\ell,m}^* - A_{\ell,m}) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Avec ces définitions, les opérateurs de Stevens et l'équation (4), l'expression (2) pour l'Hamiltonien de champ cristallin peut être écrite comme :

$$H_{CF} = \sum_{\ell, m} \left[B_{\ell, m} O_{\ell, m}(\vec{J}) + B_{\ell, m}^S O_{\ell, m}^S(\vec{J}) \right] \quad (7)$$

La symétrie de la distribution de charge des électrons 4f, qui est reflétée par les éléments de matrice des opérateurs de Stevens, et la symétrie du réseau cristallin, qui joue sur les coefficients $B_{\ell, m}$ réduisent de manière drastique le nombre de termes à considérer dans l'expression (7). Avec l'utilisation des propriétés des harmoniques sphériques qui décrivent la distribution angulaire des électrons 4f de moment angulaire 3, il est facile de démontrer que les éléments de matrice dans l'équation (4) sont nuls pour $\ell > 6$ et pour des valeurs impaires de ℓ . Cela signifie que les électrons de la couche 4f ne peuvent pas posséder des moments de multipole électrique d'ordre supérieur à 6. De même sont interdits des multipôles d'ordre impair, comme le dipôle ($\ell = 1$) par exemple. Il est évident que ces restrictions limitent sévèrement le nombre de termes non-nuls dans l'expression (7), et cela sans faire aucune considération sur la symétrie du site de l'ion terre rare.

La table 1 montre quelques opérateurs de Stevens, définis selon Hutchings ⁽⁹⁾, employés dans la suite de ce travail.

NOTATION STANDARD	EQUIVALENT OPERATIONNEL DE STEVENS
O_{20}	$3J_z^2 - J(J+1)$
O_{22}	$\frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2]$
O_{40}	$\frac{1}{4} [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$
O_{60}	$231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^2 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$
O_{66}	$\frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6]$

TABLE 1 : Opérateurs de Stevens pertinents pour la symétrie hexagonale.

1.3. Le champ cristallin pour un réseau hexagonal compact

La symétrie de H_{CF} doit être compatible avec chacun des éléments de symétrie contenus dans le groupe ponctuel qui caractérise la structure cristalline considérée. C'est le potentiel V_{CF} qui reflète cette symétrie à travers ses moments $A_{\ell,m}$ et, en conséquence, les coefficients de champ cristallin (6) y seront sensibles. Comme les transformations du groupe ponctuel ne changent pas la longueur du vecteur position \vec{R} , il suffit de considérer leur action sur la partie angulaire des $B_{\ell,m}$,

$$B_{\ell,m} \rightarrow Y_{\ell,m}(\Omega) + Y_{\ell,m}^*(\Omega) = 2 C_{\ell,m} P_{\ell,m}(\cos \theta) \cos(m\phi)$$

$$B_{\ell,m}^S \rightarrow i \left[Y_{\ell,m}(\Omega) - Y_{\ell,m}^*(\Omega) \right] = 2 C_{\ell,m} P_{\ell,m}(\cos \theta) \sin(m\phi)$$
(8)

Le groupe ponctuel cristallographique qui décrit la symétrie de la structure hexagonale compacte est D_{3h} (notation de Schönflies) ou $\bar{6}_h, 2$ dans la notation internationale(*).

Les éléments de symétrie appartenant au groupe D_{3h} sont :

$$E, 2C_3, \sigma_h, 2S_3, 3C_2', 3\sigma_v$$

et leurs inverses. Dans la notation standard ⁽¹⁰⁾, E est l'identité, C_3 est une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe principal de symétrie, σ_h est une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe, S_3 représente une rotation C_3 et une

* Le groupe ponctuel du groupe spatial pour la structure hcp est $D_{6h} \left(\frac{6}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m} \right)$. En l'absence de champ magnétique, interne ou externe, les représentations irréductibles de ce groupe peuvent décrire la symétrie des niveaux du champ cristallin hcp.

réflexion simultanée dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation ($S_3 = C_3 \sigma_h$), C_2' est une rotation de $2\pi/2$ autour d'un axe perpendiculaire à l'axe principal et σ_v est une réflexion dans un plan qui contient l'axe principal de symétrie (Figure 2)

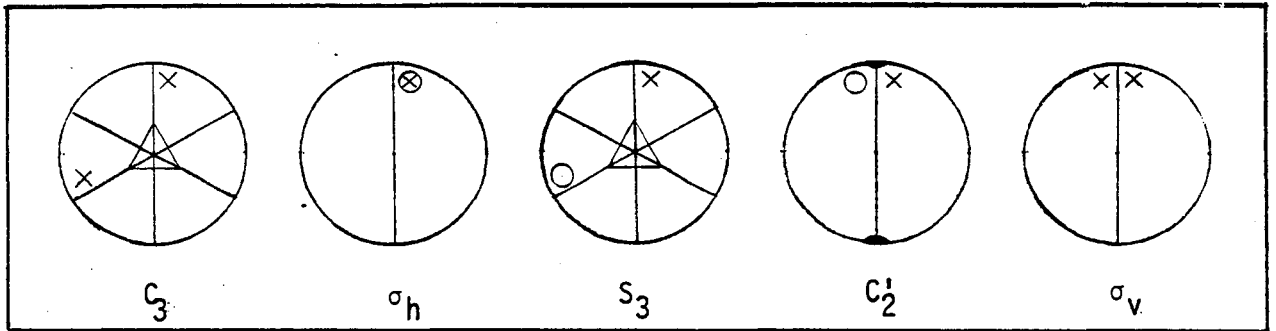


Figure 2 : Stéréogrammes pour les éléments de symétrie du groupe ponctuel D_{3h}

Pour obtenir les coefficients de champ cristallin pertinents pour la symétrie D_{3h} , on applique successivement les opérations du groupe aux fonctions angulaires (8), qui doivent rester invariantes. L'opération σ_v change les coordonnées angulaires (θ, ϕ) en $(\theta, -\phi)$. Cette opération ne permet pas l'existence des $B_{\ell, m}^S$. D'autre part, l'opération C_3 permet seulement les valeurs $m = 0, 3, 6$ et l'opération σ_h , qui change les coordonnées angulaires en $(\pi - \theta, \phi)$ implique dans la condition de non-variabilité suivante :

$$\ell + m = 2j \quad (j = 0, 1, 2, \dots)$$

Pour $m = 0$, les valeurs de ℓ permises sont 0, 2, 4, 6 ; pour $m = 3$, les valeurs possibles de ℓ seraient impaires, ce qui est cependant interdit par la symétrie de la charge $4f$; pour $m = 6$, il est possible d'avoir $\ell = 6$. Les opérations S_3 et C_2' n'introduisent pas de conditions supplémentaires.

Finalement donc, l'expression du Hamiltonien de champ cristallin pour un réseau hexagonal compact peut être écrite comme :

$$H_{CF} = B_{20} O_{20}(\vec{J}) + B_{40} O_{40}(\vec{J}) + B_{60} O_{60}(\vec{J}) + B_{66} O_{66}(\vec{J}) \quad (9)$$

Le terme $B_{00}O_{00}$ étant une constante peut être ignoré si seulement le "splitting" du multiplet fondamental est concerné.

Si le théorème de Wigner-Eckhart est appliqué aux éléments de matrice dans l'équation (4) :

$$\langle \alpha J J'_Z | R^{\ell} Z_{\ell, m} | \alpha J J_Z \rangle = (-1)^{J-J'_Z} \begin{pmatrix} J & \ell & J \\ -J'_Z & m & J_Z \end{pmatrix} \langle \alpha J || R^{\ell} Z_{\ell} || \alpha J \rangle$$

Il devient clair que les termes axiaux $B_{\ell,0} O_{\ell,0}$ donnent lieu au "splitting" des niveaux aux différents J_Z , tandis que le terme $B_{66} O_{66}$ mélange des états pour lesquels $J_Z - J'_Z = 6$.

1.4. Tb, Dy, Er et Gd dilués dans Yttrium ou Scandium

1.4.a. Dégénérescence des états propres et symétrie des fonctions propres

L'Hamiltonien d'un ion libre est invariant sous les opérations du groupe sphérique R_3 . Toutefois, si l'ion est placé dans un champ cristallin, la symétrie sphérique de l'ion libre est réduite pour la symétrie de l'environnement. En conséquence, l'Hamiltonien perturbé aura la symétrie du groupe ponctuel du site de l'ion et sera invariant pour les opérations de ce groupe. La dégénérescence des niveaux de l'ion libre est levée et le nombre, dégénérescence et symétrie des nouveaux états peuvent être caractérisés par les représentations irréductibles du groupe ponctuel du site de l'ion.

En effet, les représentations irréductibles du groupe ponctuel sont fréquemment utilisées comme des bons nombres quantiques pour décrire les niveaux

de champ cristallin, puisque les J_z cessent d'en être du fait des mélanges produits par les termes non-axiaux.

L'ion libre Tb^{3+} avec un numéro pair d'électrons 4f possède un état fondamental 7F_6 . Placé dans un réseau de symétrie D_{3h} , la dégénérescence de son multiplet fondamental doit être levée en 9 niveaux distincts, décrits par les représentations irréductibles suivantes (10) :

$$2 \ ^1\Gamma_1 + \ ^1\Gamma_2 + \ ^1\Gamma_3 + \ ^1\Gamma_4 + 2 \ ^2\Gamma_5 + 2 \ ^2\Gamma_6$$

c'est-à-dire par symétrie cinq des états résultants sont non-dégénérés et quatre sont doublement dégénérés. Les singulets $^1\Gamma_1$ et $^1\Gamma_2$ sont des combinaisons linéaires des états d'ion libre $|J_z = 0\rangle$, $|J_z = +6\rangle$, $|J_z = -6\rangle$ et les singulets $^1\Gamma_3$ et $^1\Gamma_4$ résultent de $|J_z = +3\rangle$, $|J_z = -3\rangle$. Les doublets $^2\Gamma_5$ et $^2\Gamma_6$ sont des combinaisons linéaires de $|J_z = \pm 1\rangle$, $|J_z = \mp 5\rangle$ et $|J_z = \pm 2\rangle$, $|J_z = \mp 4\rangle$, respectivement.

Les ions Dy^{3+} et Er^{3+} , possédant un numéro impair d'électrons f, sont décrits par les multiplets fondamentaux $^6H_{15/2}$ et $^4I_{15/2}$, respectivement. Dans une symétrie D_{3h} leurs états de champ cristallin sont des doublets de Kramers, décrits par les représentations irréductibles suivantes :

$$3 \ ^2\Gamma_7 + 2 \ ^2\Gamma_8 + 3 \ ^2\Gamma_9$$

Les états Γ_7 sont des combinaisons linéaires de $|J_z = \pm \frac{13}{2}\rangle$, $|J_z = \pm \frac{1}{2}\rangle$, $|J_z = \mp \frac{11}{2}\rangle$. Les états Γ_9 résultent de $|J_z = \pm \frac{15}{2}\rangle$, $|J_z = \pm \frac{3}{2}\rangle$, $|J_z = \mp \frac{9}{2}\rangle$ et les doublets Γ_8 de $|J_z = \pm \frac{5}{2}\rangle$, $|J_z = \mp \frac{7}{2}\rangle$ (11).

D'autre part, l'ion Gd^{3+} possède un état fondamental 8S . Sa distribution de charge 4f est totalement sphérique, avec tous les moments de multipole égaux à zéro. Ainsi, dans cette description, il ne doit pas exister des effets de champ cristallin sur cet ion.

1.4.b. Détermination des coefficients de champ cristallin

Les méthodes de la théorie de groupes permettent d'obtenir certaines informations sur les états propres de l'Hamiltonien de champ cristallin, mais pour en avoir les descriptions complètes, il faut diagonaliser la matrice des $(2J + 1)^2$ éléments de H_{CF} dans la base $|J, J_z\rangle$. Cela passe évidemment par la détermination des coefficients de champ cristallin, $B_{\ell,m}$. Ces coefficients peuvent être obtenus expérimentalement ou à partir de modèles théoriques dont le plus connu est le très académique modèle de charges ponctuelles (9). Souvent les prédictions théoriques ne coïncident pas avec la détermination expérimentale, surtout pour des alliages métalliques où la distribution des charges dépend beaucoup d'effets d'écran par les électrons de conduction.

La détermination expérimentale des coefficients de champ cristallin des alliages dilués des métaux de terres rares lourdes dans l'Yttrium et le Scandium, a été faite principalement par des mesures magnétiques, mais aussi par la diffraction de neutrons.

Le moment magnétique d'un système à plusieurs niveaux peut être calculé à partir de l'énergie libre :

$$F = k_B T \ln \left[\text{tr} e^{-\frac{IH}{k_B T}} \right]$$

avec l'Hamiltonien IH donné par :

$$H = H_{CF} + g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (11)$$

L'application d'un champ magnétique donne le terme Zeeman. Le moment magnétique dans une direction α du cristal est alors donné par :

$$m_\alpha = - \frac{\partial F}{\partial H_\alpha} = g_J \mu_B \frac{\sum_j \langle j | J_\alpha | j \rangle e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$

où E_j et $|j\rangle$ sont les énergies propres et fonctions propres de l'Hamiltonien (11). Les mesures d'aimantation peuvent donc être utilisées pour la détermination des $B_{l,m}$ qui sont considérés comme des paramètres ajustables aux résultats expérimentaux.

La susceptibilité initiale :

$$\chi_\alpha = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial H_\alpha^2} \right|_{H \rightarrow 0}$$

est aussi fort dépendante des effets de champ cristallin. Comme illustration, la déviation de la loi de Curie pour la susceptibilité à bas champ de l'YER est montrée dans la figure 3.

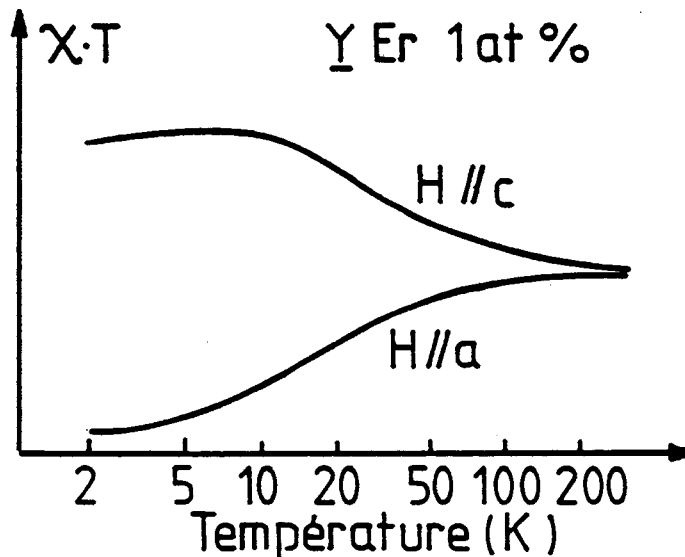


Figure 3 : Dépendance en température de la susceptibilité de l'YER (12).

ALLIAGE	B ₂₀ (K)	B ₄₀ (10 ⁻³ K)	B ₆₀ (10 ⁻⁵ K)	B ₆₆ (10 ⁻⁴ K)
<u>Y</u> Tb	0.80	0.65	- 1.1	1.0
<u>Y</u> Dy 1)	0.33	- 2.8	3.8	- 3.6
2)	0.73	- 0.45	1.3	- 1.1
<u>Y</u> Er	- 0.29	0.6	2.4	- 2.8
<u>Y</u> Gd	- 7.2 10 ⁻³			
<u>Sc</u> Tb	0.31	- 8.3	7.9	- 7.6
<u>Sc</u> Dy	0.19	- 0.86	2.0	- 2.1
<u>Sc</u> Er	- 0.07	0.36	3.6	- 2.6
<u>Sc</u> Gd	- 1.5 10 ⁻²			

TABLE 2 : Coefficients de champ cristallin utilisés dans la suite de ce travail et qui sont représentatifs (dans l'indétermination expérimentale) des diverses valeurs rapportées (2,12,14,15,17,18). Pour YDy, un ensemble différent de coefficients a été proposé (15,16). Les déviations expérimentales des divers coefficients peuvent atteindre 20 % de la valeur rapportée, sauf exceptions.

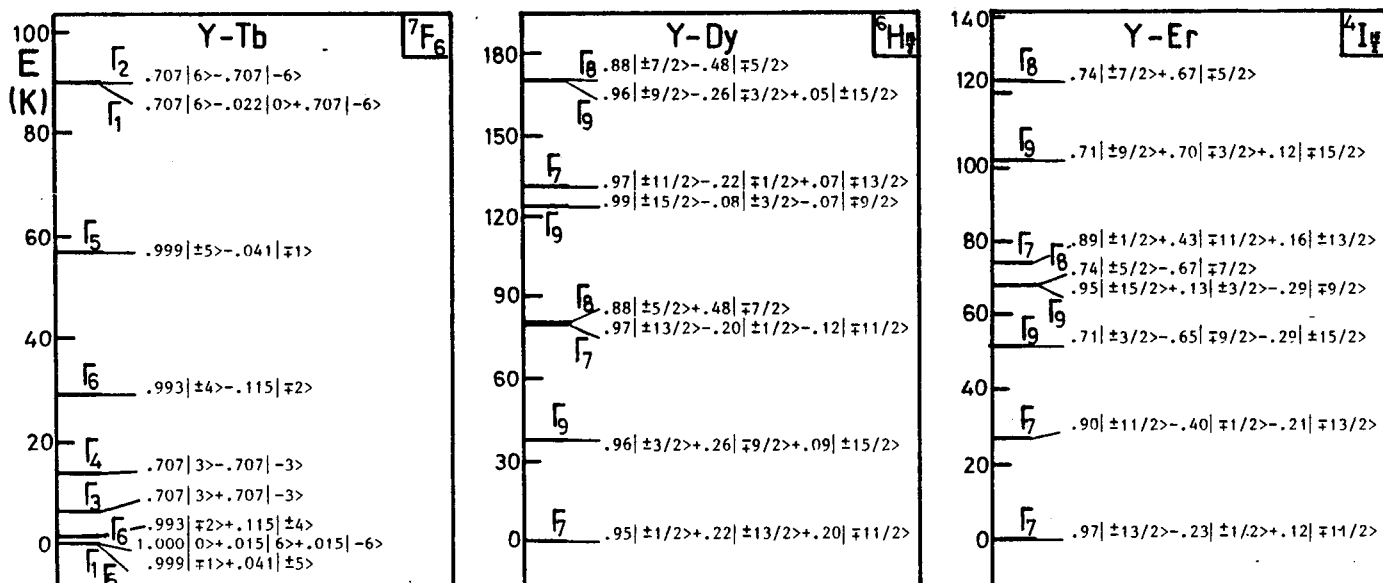


Figure 4 : Diagrammes des niveaux d'énergie et fonctions d'onde pour le champ cristallin D_{3h} des alliages YTb et YEr d'après la référence (17) et YDy, d'après la référence (12).

P. Touborg et collaborateurs en diverses publications (2, 13, 14, 15) ont rapporté des mesures de la susceptibilité paramagnétique initiale, de l'aimantation à fort champ et de l'anisotropie de la susceptibilité dans le plan hexagonal en divers alliages dilués de Y, Sc et Lu avec des terres rares. Ces mesures aboutissent à une détermination cohérente des coefficients de champ cristallin, des énergies propres, dont les valeurs pour Tb, Dy et Er dans Yttrium et Scandium sont montrées dans la table 2 et la figure 4.

La diffraction de neutrons mesure directement l'intervalle d'énergie entre différents niveaux du champ cristallin. Cette méthode a été aussi utilisée par Touborg et al (16,17) et elle confirme et améliore les résultats obtenus avec les méthodes magnétiques, sauf pour $\underline{\text{YDy}}$ où il est proposé un ensemble complètement différent de coefficients pour rendre compte des observations (16). Les alliages $\underline{\text{YEr}}$, $\underline{\text{YDy}}$ et $\underline{\text{ScEr}}$ ont été aussi étudiés par Keller (12) et Keller et Dixon (18) par des mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température. Les coefficients de champ cristallin déterminés par ces auteurs sont en accord avec ceux de Touborg.

Il est clair, à partir de la table 1, que les coefficients $B_{\lambda,m}$ varient correctement avec le signe des facteurs de Stevens (9), mais la comparaison de ces valeurs avec les prédictions du modèle de charges ponctuelles (2,19) n'est pas convaincante. Pour B_{20} , les valeurs calculées sont en accord avec l'expérience dans $\underline{\text{YEr}}$ et $\underline{\text{YTb}}$ mais sont deux fois plus fortes dans $\underline{\text{YDy}}$. Pour B_{40} , le modèle prévoit le signe opposé à celui observé expérimentalement. Pour B_{60} et B_{66} , les valeurs prévues sont du même signe mais très faibles par rapport à l'expérience, surtout pour $\underline{\text{YDy}}$. Par contre, le rapport théorique - $\frac{B_{66}}{B_{60}} = \frac{77}{8}$ est à peu près observé dans tous les cas.

Dans la description approximative faite précédemment, l'alliage YGd ne devrait pas montrer des effets anisotropes de champ cristallin. En réalité, des mesures de résonance électronique ESR ⁽¹⁹⁾ dans ce système révèlent l'existence d'un petit champ cristallin axial, dont le coefficient est :

$$B_{20} = - 7.22 \cdot 10^{-3} \text{ K}$$

Cette très faible valeur de B_{20} donne un "splitting" total de 0.26 K, seulement.

2. LES INTERACTIONS MAGNETIQUES ENTRE LES IONS DE TERRES RARES

Les propriétés magnétiques des alliages des métaux de terre rare avec l'Yttrium suscitent un grand intérêt depuis longtemps. Par une étude de diffraction de neutrons, Child et collaborateurs ⁽²⁰⁾ ont montré que les alliages concentrés de Tb, Dy, Ho, Er et Tm possèdent des structures antiferromagnétiques modulées qui rappellent celles observées dans les métaux purs. Ils ont encore vérifié que les températures de Néel suivent une loi universelle en $A(x\xi_J)^{2/3}$ où A est une constante unique et $x\xi_J$ est la variable d'échange effective pour les éléments 4f, c'est-à-dire :

$$x\xi_J = \frac{x}{3} (g_J - 1)^2 J(J + 1)$$

Dans cette formule, x est la concentration des ions terres rares et $(g_J - 1)^2$ est le coefficient de de Gennes ⁽²¹⁾.

Thoburn et al ⁽²²⁾ ont étudié les alliages concentrés de Y-Gd par des mesures magnétiques. Dans la limite riche en Gd, les alliages s'ordonnent ferromagnétiquement, tandis que pour $x < 60$ at %, c'est l'ordre antiferromagnétique qui est observé. Toutefois, les températures de Curie-Weiss s'accordent bien à

la loi universelle en $(x\xi_J)^{2/3}$.

Plus récemment, Sarkissian et Coles ⁽²³⁾ ont étudié certains systèmes Y-terre rare et Sc-terre rare dans la région des faibles concentrations. Par des mesures magnétiques et de transport, ils ont caractérisé un comportement du type verre de spin dans la limite diluée. Ils ont également montré que l'augmentation de la concentration provoque une transition vers une phase antiferromagnétique.

D'autre part, Pelzl et al ⁽²⁴⁾ ont observé des déviations significatives à la loi en $(x\xi_J)^{2/3}$ dans la région $x\xi_J < 1$, pour Tb, Dy, Ho et Er dilués dans l'Yttrium. Ils ont aussi suggéré que, dans cette limite, ces alliages s'ordonnent dans une phase verre de spin.

Le comportement magnétique des alliages scandium-terre rare est en partie analogue à celui des Y-terre rare. Pour les fortes concentrations, la structure est du type antiferromagnétique modulé ^(23,25), tandis que vers la limite riche en Sc, les alliages présentent un état verre de spin ^(23,26). Une différence qualitative essentielle est cependant le fait que la matrice Sc favorise beaucoup moins l'ordre à longue portée que l'Y. En effet, Sarkissian et Coles ⁽²³⁾ ont montré que la transition de la phase verre de spin vers la phase antiferromagnétique se passe à des concentrations de l'ordre de 20 at % de terre rare dans le Sc. Cela est à comparer aux concentrations critiques d'environ 5 at % pour les alliages à base de Y.

Tout dernièrement, il y a eu un regain d'intérêt par les verres de spin de terres rares et il a été effectivement démontré que les systèmes Y-terre rare et Sc-terre rare, dans les limites appropriées de concentration, montrent bien les propriétés d'irréversibilité caractéristiques de cet état ^(27,28,29). De plus, l'effet de l'anisotropie locale de champ cristallin sur les moments magnétiques

4f enrichit considérablement les propriétés magnétiques de ces systèmes (29).

Dans le chapitre V de ce mémoire, nous revenons sur ce sujet en présentant une étude systématique des propriétés d'interaction magnétique des alliages Y-terre rare et Sc-terre rare sur un certain nombre d'échantillons monocristallins.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1.1. L'yttrium et le scandium

1.2. Les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare

1.3. Préparation des monocristaux

1.3.a. La méthode de recristallisation

1.3.b. L'installation pour l'obtention des monocristaux

1.3.c. Orientation et découpage des divers échantillons

2. EXPANSION THERMIQUE ET MAGNETOSTRICTION

2.1. Le dilatomètre

2.2. Electronique

2.3. Champ magnétique et cryogénie

2.3.a. Magnétostriction

2.3.b. L'expansion thermique

3. MAGNETORESISTANCE

3.1. Méthode

3.2. Champ magnétique et cryogénie

4. RESISTIVITE ELECTRIQUE

5. MESURES MAGNETIQUES

5.1. Susceptibilité alternative

5.2. Méthode d.c.

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1.1. L'yttrium et le scandium

Les métaux Y et Sc appartiennent à la première colonne des métaux de transition et leurs propriétés physiques et chimiques sont, en général, très proches des lanthanides, surtout des éléments de la deuxième moitié de la série. En particulier, la structure cristalline hexagonale compacte (figure 5) est celle que présentent les terres rares lourdes, avec des différences très petites dans les paramètres de réseau et tailles atomiques. La valence $3+$ est aussi une caractéristique commune avec les terres rares, ainsi que la structure des bandes de conduction, $3d^1 4s^2$ pour le Sc, $4d^1 5s^2$ pour l'Y et $5d^1 6s^2$ pour les terres rares. La surface de Fermi de l'Yttrium présente des similitudes marquantes avec celles des terres rares lourdes (30,31) et, dans une moindre mesure, avec celle du Sc (32).

Des points de vue métallurgique et mécanique, ces métaux ont aussi des caractéristiques semblables. L'yttrium et le scandium, comme la plupart des terres rares lourdes, présentent une transformation cristallographique hcp \rightarrow bcc à des températures un peu en dessous de la température de fusion.

Exposés à l'air en température ambiante, ces métaux s'oxydent légèrement en surface mais à des températures plus élevées, ils montrent une grande affinité pour l'oxygène, l'hydrogène et d'autres gaz. Ils sont mous et peuvent être facilement laminés.

La table 3 montre quelques propriétés des yttrium, scandium et des terres rares Gd, Tb, Dy, Er.

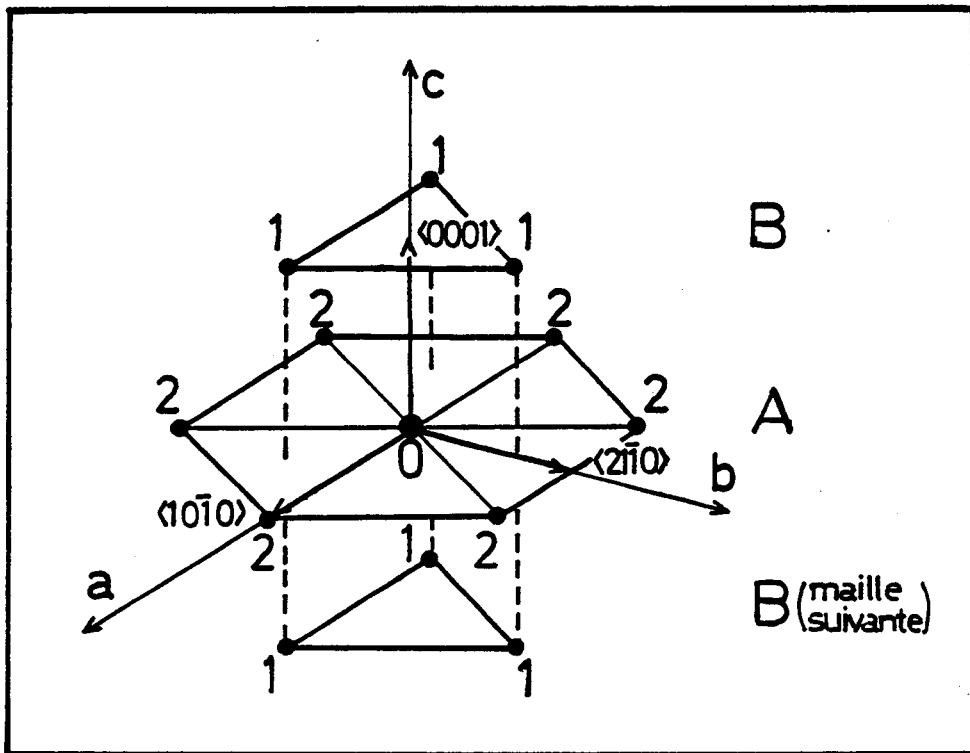


Figure 5 : Réseau hcp ; les sites 1 et 2 sont respectivement les premiers et deuxièmes voisins dans le cas de l'yttrium et du scandium

Metal	Z	Paramètres de maille hcp (Å)	Poids atomique	T Fusion (°C)	T Transf. hcp → bcc (°C)
Scandium	21	$a = 3.3080$ $c = 5.2653$ $\frac{c}{a} = 1.59$	44.956	1539	1335
Yttrium	39	$a = 3.6457$ $c = 5.7305$ $\frac{c}{a} = 1.57$	88.905	1523	1479
Gadolinium	64	$a = 3.6336$ $c = 5.7810$ $\frac{c}{a} = 1.59$	157.25	1311	1260
Terbium	65	$a = 3.6055$ $c = 5.6966$ $\frac{c}{a} = 1.58$	158.924	1360	1287
Dysprosium	66	$a = 3.5915$ $c = 5.6501$ $\frac{c}{a} = 1.57$	162.50	1409	1384
Erbium	68	$a = 3.5592$ $c = 5.5850$ $\frac{c}{a} = 1.57$	167.26	1552	-

TABLE 3 : Propriétés des terres rares ; les données sont obtenues de Beaudry et Gschneidner ⁽³³⁾.

1.2. Les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare

Comme l'yttrium, le scandium et les métaux terres-rares ont des propriétés physico-chimiques similaires, la formation des solutions solides entre ces métaux ne présente pas des obstacles importants. En fait, pour des alliages dilués, on peut espérer avoir des dilutions parfaitement homogènes. Pourtant, dans quelques cas d'alliages Y-terre rare, la formation de quelques amas d'atomes est possible.

Les alliages préparés (*) et utilisés dans ce travail sont YGd 1 at %, YGd 2 at %, YGd 3 at %, YTb 1 at %, YTb 2 at %, YDy 1 at %, YDy 3 at %, YEr 2 at %, Y(Er 2.2 at % + Dy 2 at %), ScEr 8 at %, ScEr 10 at %, ScGd 15 at %, et Sc(Er 12 at % + Dy 3 at %).

Les métaux, au départ, présentaient des origines et puretés nominales suivantes :

- Yttrium (Research Chemicals, 99.9 % et Rare Earth Products, 99.99 %)
- Scandium (Ames Lab. USA, 99.99 % et Rare Earth Products, 99.99 %)
- Terres rares (Research Chemicals, 99.9 %).

Dans le cas de l'yttrium 3N, la contamination par des impuretés gazeuses est la plus élevée.

(*) Un monocristal de YDy 3 at % nous a été gentiment cédé par P. Touborg ; l'alliage ScGd 15 at % a été fait par R. Wendler, ainsi qu'un monocristal de ScEr 10 at %

Puisque tous ces métaux sont fortement réactifs chimiquement, il n'a pas été possible l'emploi des acides métallurgiques et le nettoyage de ses surfaces avant (et éventuellement après) la fusion a toujours été faite par polissage fin.

La fusion des divers mélanges, avec des masses d'environ 10 grammes, a été faite dans le creuset à lévitation d'un four à inductance, sous atmosphère d'argon ultra-pur. Le schéma de l'installation est montré dans la figure 6.

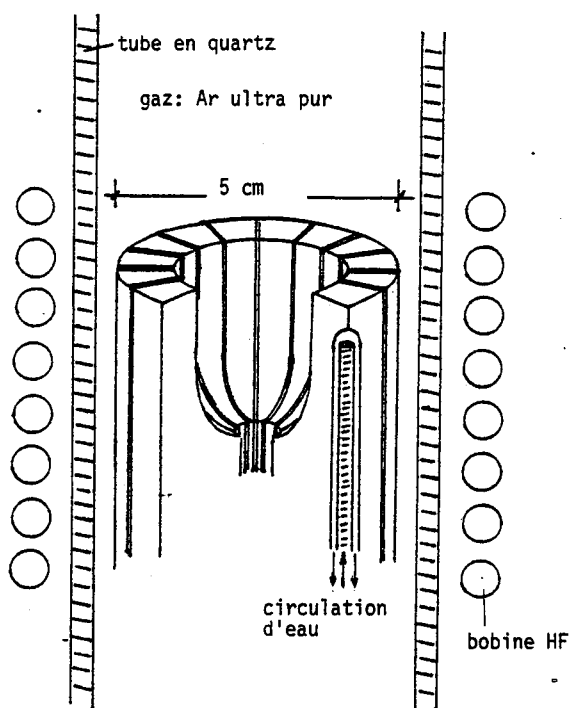


Figure 6 : Partie supérieure du creuset refroidi utilisé pour la fusion à induction. Le creuset est en cuivre et revêtu en or. Il est divisé en 16 segments dont chacun est refroidi à l'eau. La forme du creuset est telle que le gradient de champ magnétique produit des forces sur les courants induits dans l'alliage en fusion qui la font léviter.

Chaque échantillon a été refondu 4 fois ou plus pour assurer l'homogénéité de l'alliage ⁽³⁴⁾. Les refroidissements ont été effectués

rapidement en coupant le champ HF, le métal liquide chutant alors sur le creuset froid. La forme géométrique des alliages ainsi fabriqués était celle d'un bouton d'environ 2 cm de diamètre et 0.8 cm d'épaisseur maximale.

Avec cette méthode la contamination de l'alliage est minimale et la perte de masse a toujours été inférieure à 0.02 %, sauf pour l'YEr 2 at % où elle a été de 0.09 %. Cela assure l'égalité pratique de la concentration des alliages fondus avec la concentration nominale de départ.

1.3. Préparation des monocristaux

1.3.a. La méthode de recristallisation

La technique la plus utilisée pour préparer des monocristaux de Y, Sc et de leurs alliages avec des terres rares est la méthode dite de recristallisation ou de strain-annealing^(34,35). Avec cette méthode la croissance des grains se fait lorsque l'échantillon polycristallin, dans lequel ont été créés des contraintes internes, est recuit à une température élevée pendant une période de temps prolongée. La grande mobilité des atomes, associée à l'interaction avec la forte densité de phonons présents à haute température, les font parvenir à un arrangement libre de tensions et moins énergétique. Cet arrangement entraîne la formation de petites régions relaxées. Ces noyaux libres de contraintes peuvent continuer à grossir en taille aux dépens du voisinage par la migration des dislocations.

Après l'élimination complète des dislocations, un deuxième mécanisme de croissance des cristaux persiste. Certains grains augmentent aux dépens des autres essentiellement pour minimiser l'énergie de surface totale des cristaux. Ce processus, qui exige des déplacements plus importants des atomes

est mieux activé dans l'yttrium et le scandium par un recuit fait à la proximité de la température de transformation cristallographique hcp → bcc.

1.3.b. L'installation pour l'obtention des monocristaux

Dans nos alliages, la création des contraintes internes en vue du "strain annealing" a été réalisée par le refroidissement brusque à partir de l'état liquide. Dans un premier montage, copie de Mc Ewen et Touborg ⁽³⁴⁾, un bouton de YTb 2 at % ainsi trempé était suspendu à l'intérieur d'un tube de tantale ouvert, qui servait à dissiper la puissance HF et à produire un léger gradient de température à travers l'échantillon. Le tout était placé sous atmosphère d'argon ultra-pur à une température de 1380°C durant 24 heures environ. Les températures de recuit ont été lues à l'aide d'un pyromètre optique, avec une précision de ± 15°C.

Les autres monocristaux, cependant, ont été obtenus avec un montage plus simple. Notre méthode consistait simplement en suspendre, avec un fil de tungstène, l'alliage à l'intérieur du creuset froid de la figure 6, en prenant soin d'éviter un contact entre l'échantillon et le creuset.

Dans cette deuxième méthode le recuit a aussi été fait en atmosphère d'argon ultra-pur, pendant 24 heures, en températures de 1380°C pour les alliages à base de Y et de 1300°C pour les alliages à base de Sc.

Avec ce procédé, nous avons été capables de produire des monocristaux pour les alliages d'yttrium avec des tailles minimales de 0.8 x 0.8 x 0.5 cm.

Nous avons constaté qu'après 24 heures de recuit, en général

aucune croissance additionnelle ne se produisait. Dans ces cas, si les grains restaient encore petits pour nos mesures, on recommençait le procédé en refondant l'alliage. Un des facteurs importants qui limite la taille finale des monocristaux obtenus par la méthode de recristallisation est la pureté des métaux au départ. Dans nos expériences, il a été beaucoup plus facile d'obtenir de gros cristaux avec l'yttrium 4N qu'avec l'yttrium moins pur, 3N. Par contre, les impuretés terre rare dissoutes dans l'yttrium ne semblaient pas empêcher le grossissement des grains. Cela n'est pas certain pour les alliages Sc-terre rare où la grande quantité de terre-rare mélangée bloque probablement la croissance des grains. Malgré la pureté du scandium initial, nos monocristaux ont été petits (de l'ordre de $0.5 \times 0.4 \times 0.4$ cm). Nous avons aussi observé que l'apport de contrainte interne par écrouissage de l'échantillon n'était pas utile pour améliorer la croissance des cristaux.

1.3.c. Orientation et découpage des divers échantillons

L'orientation des axes cristallins d'un monocristal de bonne taille, repéré dans le bouton de l'alliage recuit, a été faite par la méthode de Laue par réflexion en arrière (36). Dans cette méthode, l'échantillon

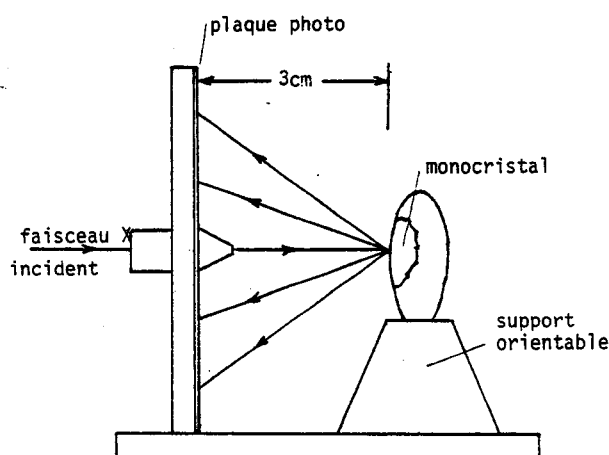


Figure 7 : Schéma de la méthode de Laue par réflexion en arrière.

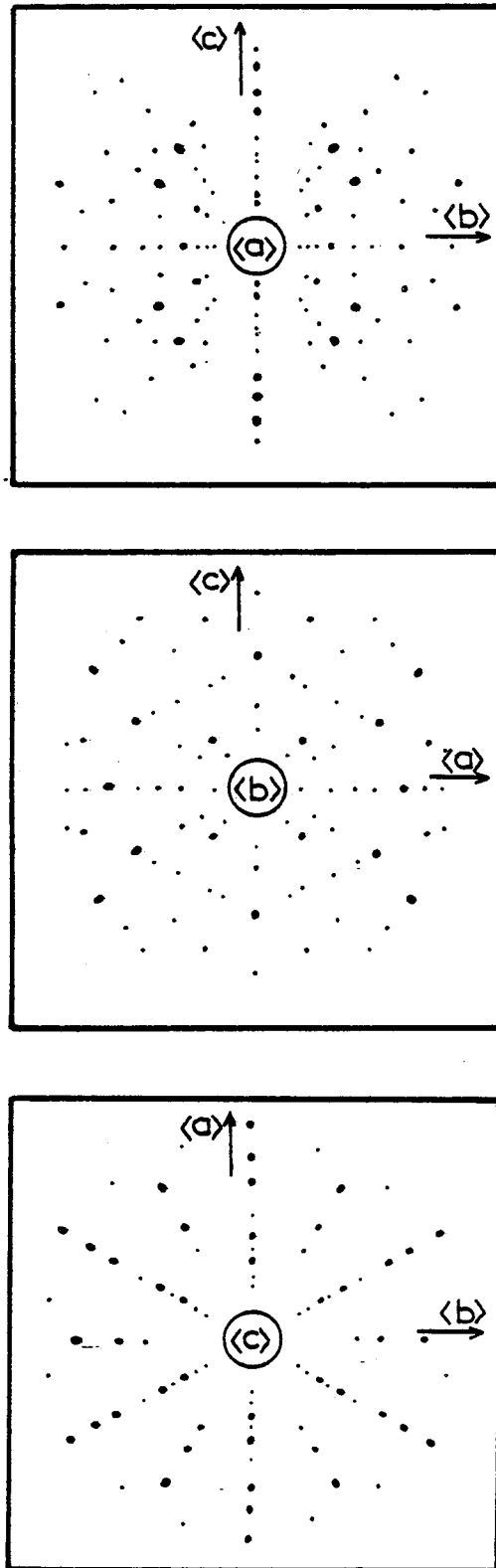


Figure 8 : Diagrammes de Laue pour les orientations cristallines $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 2,0,\bar{1},0 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ du réseau hcp.

est placé sur un goniomètre permettant une orientation variable par rapport à un faisceau de rayons X polychromatiques. La réflexion du rayonnement se fait sur un film plan placé 3 cm devant le cristal, comme le montre la figure 7. Les diagrammes produits par les taches de diffraction permettent l'orientation du monocristal suivant certains axes cristallographiques. Sur la figure 8, sont reproduits les diagrammes de Laue pour les orientations selon les axes a, b et c de la maille hexagonale compacte.

Une fois le monocristal orienté selon ses axes principaux de symétrie, nous avons découpé les divers échantillons par électroérosion. Les échantillons pour les mesures de dilatation et magnétostriction ont été découpés dans une forme de parallélépipède (figure 9.a), avec les faces perpendiculaires aux axes principaux de symétrie. La dimension moyenne de ces échantillons est de 3 mm. Ces mêmes échantillons ont servi pour des mesures de susceptibilité magnétique. En tout, 17 échantillons de ce type ont été confectionnés.

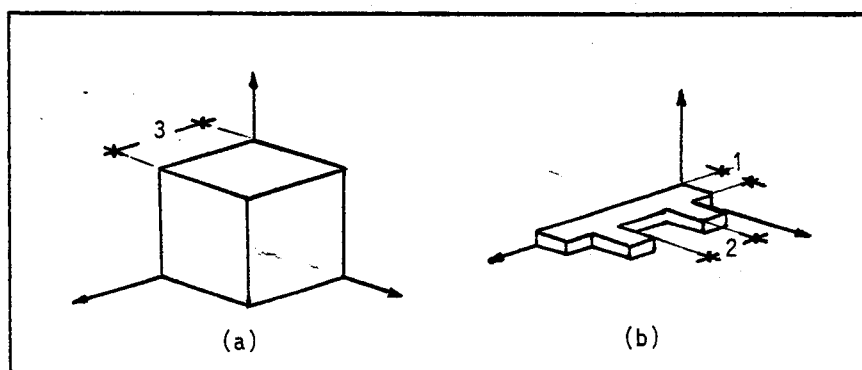


Figure 9 : Forme des échantillons monocristallins pour la dilatation, magnétostriction et susceptibilité magnétique (a) et pour la résistivité et magnéto-résistance (b). L'épaisseur des échantillons de résistivité est en moyenne de 0.3 mm.

Les échantillons pour la résistivité et magnéto-résistance ont été découpés dans la forme de la figure 9.b, avec les directions cristallines

selon les axes de l'échantillon. Seize échantillons de résistivité ont été fabriqués.

L'écart entre la forme géométrique et les axes cristallographiques du monocristal, pour tous les échantillons, est typiquement de 1°.

2. EXPANSION THERMIQUE ET MAGNETOSTRICTION

2.1. Le dilatomètre

Les mesures d'expansion thermique et de magnétostriction ont été effectuées avec un dilatomètre à capacité, utilisé antérieurement par G. Creuzet (Thèse, Orsay 1982). Ce dilatomètre a été construit en géométrie normale ⁽³⁷⁾, totalement en cuivre.

La figure 10 montre le schéma de principe du dilatomètre (a) et le détail du dispositif porte-échantillon (b), qui a été conçu pour les mesures de ce travail.

Notre dilatomètre utilise la configuration d'un condensateur plan. Si la distance entre les plaques est beaucoup plus petite que la surface A du condensateur, la capacité est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{g}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et g est la séparation des plaques. Si la longueur, l, de l'échantillon varie de δl , la variation correspondante de capacité est :

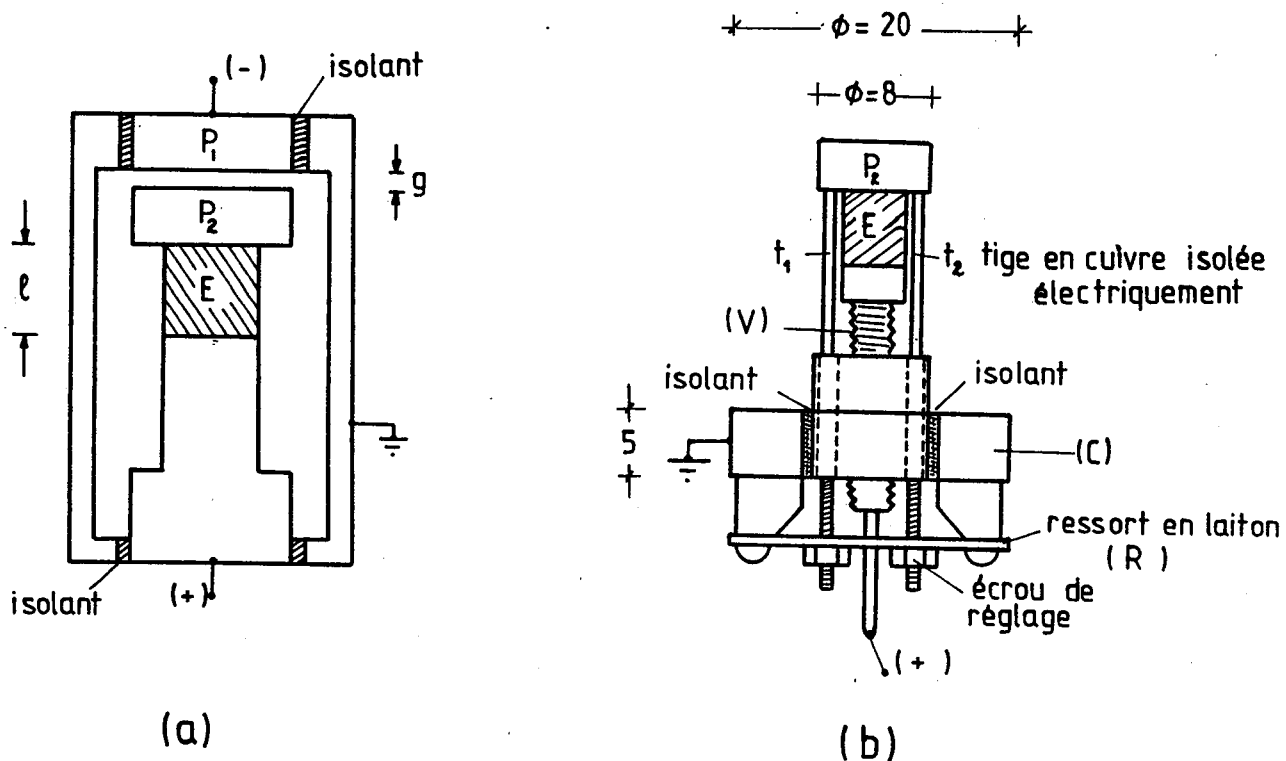


Figure 10 : (a) Schéma de principe du dilatomètre à géométrie variable ; E est l'échantillon et P_1 , P_2 sont les plaques du condensateur plan. Toutes les pièces sont en cuivre.

(b) Dispositif à ressort porte-échantillon ; les tiges t_1 et t_2 qui contiennent la plaque mobile P_2 contre l'échantillon par action du ressort R, sont isolées électriquement et ne touchent pas le chapeau C pour éviter des frictions mécaniques. La vis en cuivre V, permet l'adaptation d'échantillons avec des longueurs différentes. Pour réaliser un montage parfait, les faces de l'échantillon doivent être rigoureusement parallèles.

$$\delta C = - \frac{\epsilon_0 A}{g^2} \delta l$$

d'où on obtient la variation relative de la longueur de l'échantillon :

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\epsilon_0 A}{l} \frac{\delta C}{C^2} \quad (12)$$

Les plaques du condensateur ont une surface circulaire de 8 mm de diamètre. Pour une distance inter-plaques typique de 0.15 mm, on obtient sous vide une capacité $C \simeq 3\text{pF}$, qui peut être mesurée avec une sensibilité de 10^{-7} pF. Pour un échantillon de longueur $l = 4$ mm cela donne une sensibilité relative de l'ordre de 10^{-8} pour $\frac{\delta l}{l}$. Dans la pratique, les instabilités de l'électronique de mesure et notamment les difficultés à bien stabiliser la température, font souvent que la sensibilité relative descend à 10^{-7} .

Le dilatomètre capacitif à géométrie normale compare les expansions de l'échantillon et de la cellule en cuivre. Il est alors idéal pour les mesures de magnétostriction où le champ est varié pendant que la température reste constante. Cependant, ce dispositif peut être utilisé pour mesurer l'expansion thermique, à condition de le calibrer avec des échantillons de dilatation connue et de prendre en compte deux effets correctifs. La première correction est due à la dilatation des surfaces des plaques, ce qui entraîne une augmentation fictive de la dilatation mesurée. La deuxième correction est due à la dilatation de la cellule non compensée dans l'intervalle de séparation entre plaques, ce qui provoque une diminution de l'effet mesuré.

L'expansion thermique réelle est alors donnée par :

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{(\delta l)}{l}_{\text{m}} + \lambda \left(1 - \frac{2\epsilon_0 A}{lC} + \frac{g}{l} \right) + \frac{(\delta l)}{l}_{\text{cell}} \quad (13)$$

Dans cette expression $(\frac{\delta l}{l})_m$ est la dilatation mesurée à l'aide de la formule (12), λ est la dilatation du cuivre, les deuxième et troisièmes termes entre parenthèses correspondent respectivement aux corrections pour la dilatation des plaques et pour la dilatation non-compensée de la séparation inter-plaques. Le dernier terme, $(\frac{\delta l}{l})_{cell}$, est un effet intrinsèque à la cellule et qui doit être déterminé par calibration. Cet "effet cellule" est nul pour des températures plus basses que 20 K mais commence à exister au-dessus, comme il a été établi par des mesures sur des échantillons étalons d'aluminium et de cuivre très purs.

Pour effectuer des mesures à basses températures, l'ensemble du dispositif est placé sous vide de 10^{-5} torr ou meilleur, afin d'éviter les variations thermiques de la constante diélectrique d'un gaz d'échange. La température du dilatomètre est lue avec une résistance carbon-glass de très faible magnétorésistance encastrée dans le corps de la cellule. En plus, la cellule dispose d'une résistance de chauffe qui permet d'atteindre sans difficulté des températures de l'ordre de 100 K.

2.2. Électronique

La figure 11 montre le schéma de principe de la chaîne électronique de mesure. Les plaques P_1 , P_2 du dilatomètre sont reliées par des cables coaxiaux à l'entrée signal d'un pont de capacité General Radio 1620-A. Le pont fournit un signal proportionnel à la différence entre la capacité mesurée et une capacité étalon, ajustable sur le pont et lue directement avec une précision de 10^{-5} ; ce signal de sortie du pont est mesuré par un amplificateur à détection synchrone.

Pour les mesures d'expansion thermique, la capacité à chaque

température est directement mesurée et la variation δC est la différence par rapport à la capacité à température nulle.

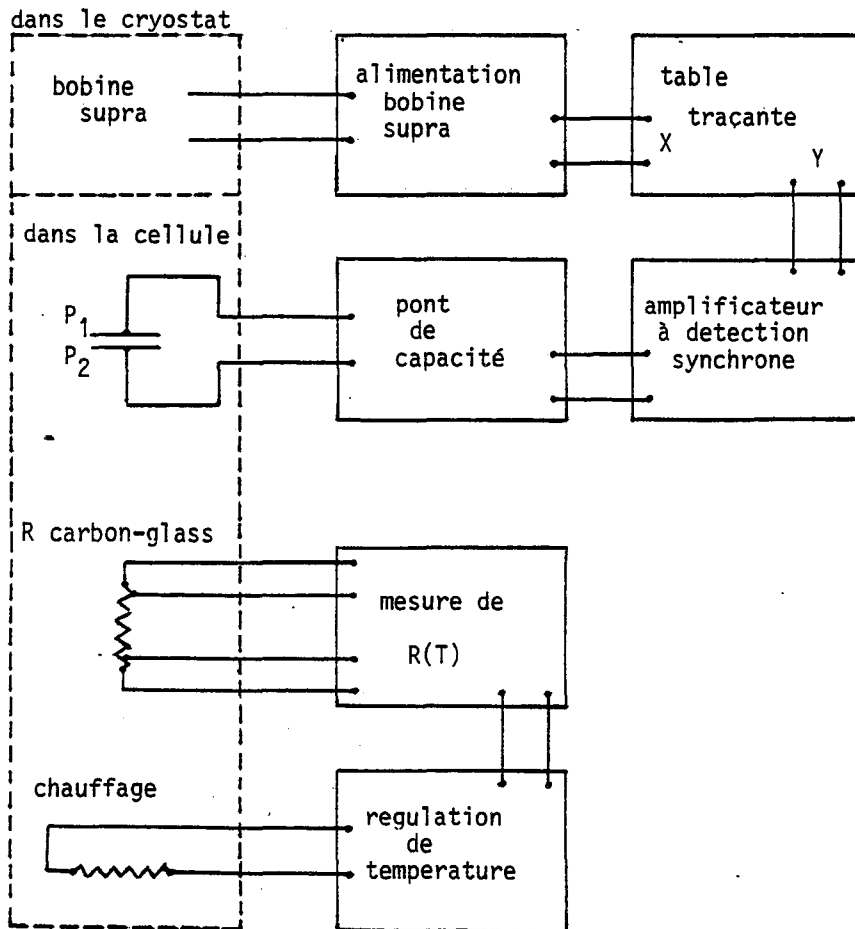


Figure 11 : Schéma de principe de la chaîne de mesure de magnétostriction ; pour la dilatation, la table traçante et le champ sont supprimés.

Les mesures de magnétostriction sont faites à température constante en faisant varier le champ magnétique. La sortie de la détection synchrone est alors envoyée sur une table traçante qui l'enregistre en Y, tandis qu'un signal proportionnel au champ magnétique est enregistré sur X. Cette méthode nécessite une stabilisation très précise de la température pendant la période de temps de variation du champ, ce qui est assuré par une régulation électronique.

2.3. Champ magnétique et cryogénie

2.3.a. Magnétostriction

Pour un monocristal donné, les mesures de magnétostriction ont été effectuées, pour chacune des trois orientations cristallines principales, avec le champ magnétique appliqué soit parallèlement à la direction de mesure, soit perpendiculairement selon les deux autres orientations. C'est-à-dire que pour un échantillon donné, 9 enregistrements de la magnétostriction en fonction du champ magnétique ont été faits pour chaque valeur de température. Cela a pu être réalisé avec l'utilisation de deux cryostats. Les expériences avec le champ parallèle à la direction de la déformation mesurée ont été faites dans un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice pouvant produire un champ maximum de 70 kG. Ensuite, sans modifier le montage de l'échantillon sur la canne de mesure, la magnétostriction avec champ perpendiculaire à la direction de mesure a été faite dans un second cryostat possédant une bobine supraconductrice en géométrie de Helmholtz, produisant un champ horizontal jusqu'à 43 kG. Par rotation de la canne de mesure, il était possible de faire tourner le champ dans le plan perpendiculaire à la direction de la déformation mesurée.

La figure 12 montre un schéma de principe commun aux deux cryostats. La canne de mesure est placée dans un anti-cryostat qui est rempli indépendamment en hélium. Ainsi, en pompant dans l'anti-cryostat, il est possible d'atteindre une température minimale de 1.2 K. Les mesures de magnétostriction ont été alors effectuées à plusieurs températures entre 1.2 K et 25 K.

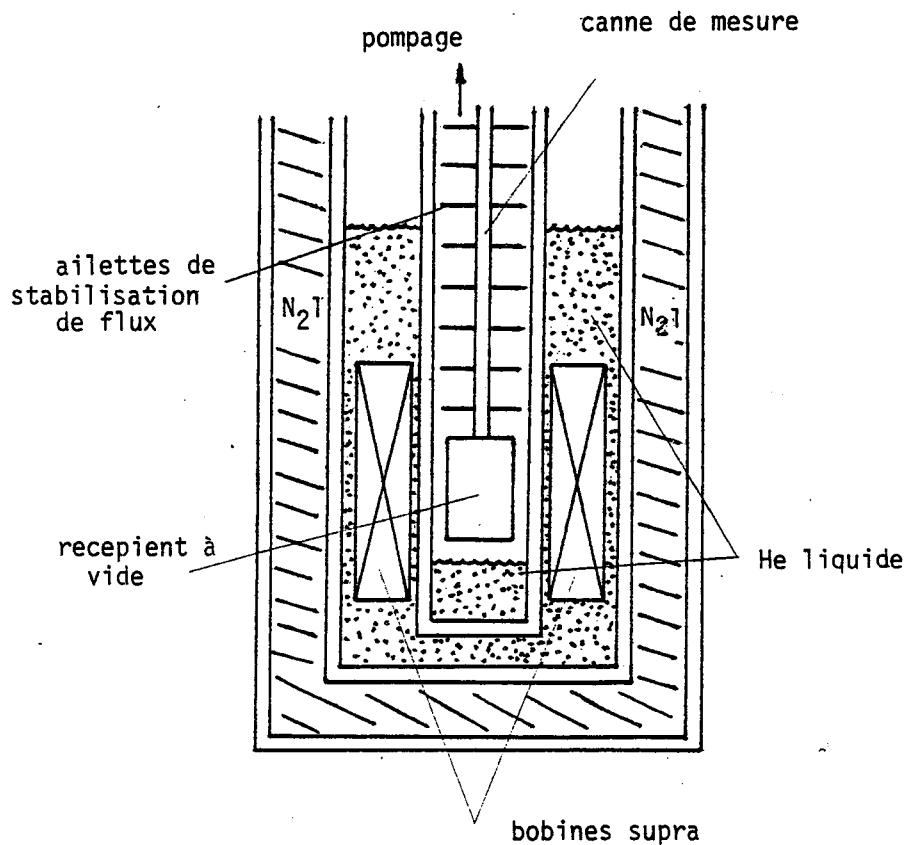


Figure 12 : Schéma de principe des cryostats ; selon le cryostat, la bobine supra produit un champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe vertical ; la canne de mesure possède un réceptier à vide où est placé le dilatomètre, et des ailettes de stabilisation pour le flux du gaz d'He froid.

2.3.b. L'expansion thermique

Pour chaque échantillon, des mesures de dilatation ont été réalisées parallèlement à la direction $\langle c \rangle$ et parallèlement au plan de base hexagonal, avec la même cryogénie employée pour les expériences de magnétostriction. La dilatation a été mesurée entre 1.2 K et 30 K.

3. MAGNETORESISTANCE

3.1. Méthode

Les mesures de magnéto-résistance dans ce travail ont été effectuées avec une méthode alternative, utilisant une démodulation synchrone, originalement développée par Friederich et Fert (Friederich, Thèse Orsay 1976). Le schéma

simplifié de la chaîne de mesure est montré dans la figure 13. Le signal alternatif de tension V_S de l'échantillon E est amplifié par le transformateur bas bruit T_S et ensuite est détecté sur l'entrée A d'un amplificateur lock-in PAR 124. Le même courant qui alimente l'échantillon traverse la résistance R_C , de 0.01Ω , et donne un signal de compensation qui, après être atténué par le transformateur T_C et le potentiomètre P est envoyé dans l'entrée B de la détection synchrone. La démodulation dans

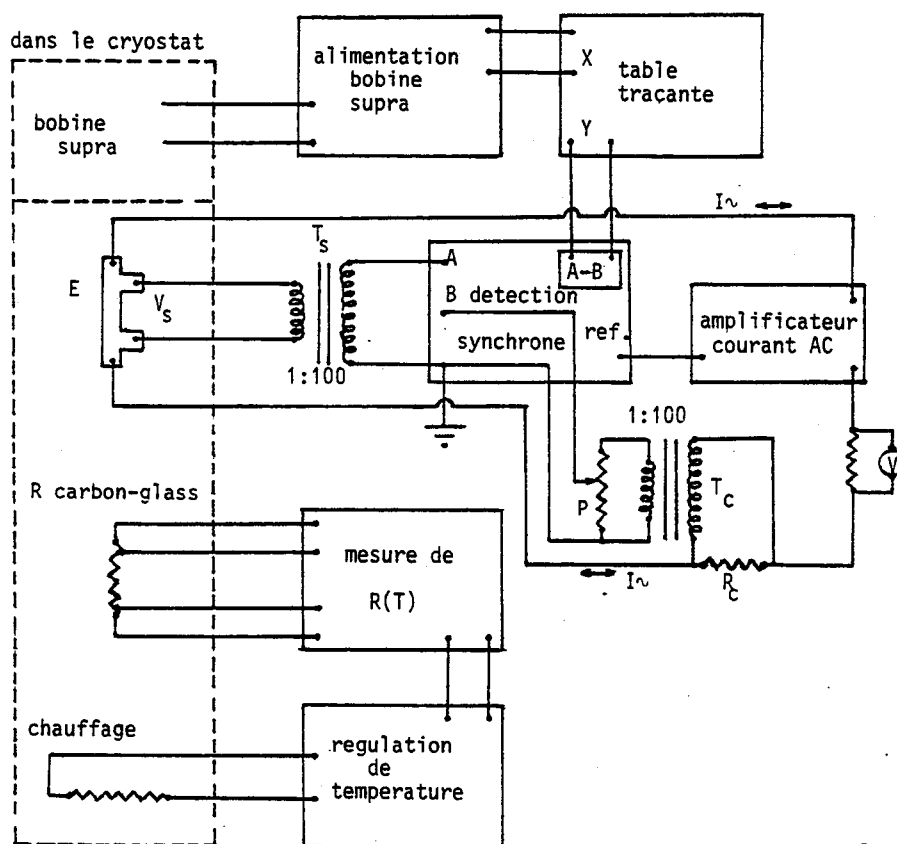


Figure 13 : Chaîne de mesure de la magnétorésistance par une méthode AC.

Le mode A-B du PAR 124 est alors utilisée en technique de nul. Les variations du signal de la tension V_S de l'échantillon par l'application d'un champ magnétique sont enregistrées sur l'entrée Y d'une table traçante, dont l'entrée X enregistre

un signal proportionnel au champ magnétique. Ainsi, pour diverses valeurs de température, la magnétorésistance est mesurée en fonction du champ magnétique.

Pour nos échantillons, qui ont des résistivités résiduelles de l'ordre de $10^{-5} \Omega\text{cm}$, cette méthode permet de discerner des variations de résistivité plus petites que $10^{-9} \Omega\text{cm}$ pour un courant de 30 mA.

La lecture et stabilisation de température du porte échantillon est faite, comme dans l'expérience de magnétostriction, avec un thermomètre carbon-glass et une résistance de chauffage couplée à l'électronique appropriée.

3.2. Champ magnétique et cryogénie

La magnétorésistance a été mesurée selon les axes $\langle a \rangle$ ou $\langle b \rangle$ du plan de base hexagonal des échantillons yttrium-terre rare, avec des champs magnétiques dans le plan de base, parallèles ou perpendiculaires à la direction du courant.

Pour un courant selon $a(b)$, la magnétorésistance parallèle est définie pour un champ magnétique appliqué selon l'axe $a(b)$ et la magnétorésistance perpendiculaire est définie pour un champ selon l'axe $b(a)$.

Les mesures ont été réalisées, pour les deux orientations de champ, à plusieurs températures entre 1.2 K et 20 K dans le cryostat équipé d'une bobine supraconductrice de 70 kG, qui a été décrit dans la section 2.3.b. Comme ce cryostat produit un champ parallèle à l'axe de la canne de mesure, celle-ci possède un système mécanique, commandé de l'extérieur, qui permet l'orientation variable de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. La canne de magnétorésistance est décrite en détail par G. Creuzet (Thèse 3ème cycle, Orsay 1979).

4. RESISTIVITE ELECTRIQUE

Les mesures de résistivité électrique, à champ magnétique nul, ont été effectuées avec une méthode standard à 4 fils, en courant continu. La lecture de tension était faite avec un pont potentiométrique Tinsley et un nanovoltmètre Keithley 148, utilisé comme détecteur de zéro. Le courant de mesure était de l'ordre de 100 mA. Pour éviter des effets thermoélectriques, les fils de mesure de tension ne présentaient pas des soudures et le sens du courant était inversé systématiquement à chaque point de mesure.

Les petites dimensions des échantillons monocristallins (voir Figure 9 b), conjuguées avec l'intensité et la stabilité du courant employé constituaient les principales sources de l'imprécision expérimentale. La précision relative de la résistivité mesurée est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$, tandis que la précision absolue de la mesure, essentiellement limitée par le facteur géométrique de l'échantillon, est de $\pm 3 \%$. Cette précision absolue est tout de même bien meilleure que celle de la méthode alternative, décrite auparavant.

Le cryostat employé pour les mesures de résistivité est constitué d'un anticryostat, où est placée la canne de mesure, et d'un réservoir d'hélium liquide. Les deux parties sont reliées par un capillaire fin dont l'ouverture variable est commandée de l'extérieur. Ce système cryogénique, décrit en détail par Asomoza (Thèse, Orsay 1980), nous a permis la mesure rapide de la résistivité entre 1.2 K et 30 K. La température a été lue avec une résistance de Germanium calibrée dont la précision est de l'ordre de 0.05 K dans tout l'intervalle de température concerné. La régulation de la température a été pilotée par une sonde indépendante et un montage semblable à ceux décrits pour les expériences de magnétostriction et magnéto-résistance.

5. MESURES MAGNETIQUES

5.1. Susceptibilité alternative

La technique A.C. de mesure de la susceptibilité magnétique se ramène à la détection de la variation de l'inductance mutuelle de deux solénoïdes, coaxiaux et bobinés dans le sens inverse, quand on introduit l'échantillon dans l'enroulement intérieur (secondaire). Le montage expérimental a été réalisé et décrit en détail par F. Hippert (Thèse, Orsay 1983). Dans son montage, l'enroulement extérieur (primaire) est parcouru par un courant i de fréquence ω et la variation de tension aux bornes du secondaire, qui est due à la modification du flux magnétique par l'échantillon, est donnée par :

$$|V| = \left| \frac{d\phi}{dt} \right| = \Delta M \omega i ,$$

où ΔM est la variation de la mutuelle. $|V|$ est mesurée directement avec une détection synchrone. ΔM est proportionnelle à la susceptibilité magnétique et la calibration de l'appareil permet des mesures de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ emu, avec une précision de quelques pourcents.

Nos expériences ont été réalisées avec des courants primaires $i \lesssim 5$ mA et avec des fréquences < 100 Hz. Dans ces conditions le champ alternatif n'excède pas quelques Gauss. Nous avons ainsi mesuré les susceptibilités des échantillons \underline{Y}_{Tb} 1 at %, \underline{Y}_{Dy} 1 at %, \underline{Y}_{Er} 2 at %, \underline{Y}_{Gd} 1 at % et $\underline{Y}(Er + Dy)$, dans l'intervalle de températures entre 1.2 K et 4.2 K. Le champ alternatif a été successivement appliqué en directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c.

5.2. Méthode d.c.

Des mesures d'aimantation à différents champs et températures ont été réalisées avec des magnétomètres du type Foner. Les mesures ont été faites soit à Orsay, soit à Berlin pendant notre séjour dans le laboratoire du Dr. K. Baberschke. Les expériences à Berlin ont été effectuées avec un magnétomètre commercial, fabriqué par PAR. La sensibilité de l'équipement est de l'ordre de 10^{-5} emu et le champ magnétique, créé par une bobine supraconductrice, peut atteindre 80 kG et est mesuré avec une précision meilleure que 1 G, à bas champ.

Le deuxième appareil employé a été conçu par le Dr. S. Senoussi et réalisé dans les ateliers du Laboratoire de Physique des Solides. Il utilise la technique d'échantillon vibrant dans un champ parallèle à la direction de vibration et à l'intérieur de bobines captrices coaxiales au champ. Ces bobines sont plongées dans un bain d'hélium liquide dont la température est de 1.5 K pendant les mesures. L'échantillon et la tige vibrante qui le porte sont placés dans un récipient à double paroi qui peut être rempli de gaz d'échange ou isolé thermiquement du bain froid. Cette caractéristique confère au montage une très grande souplesse pour travailler en cycles rapides de température, entre 1.5 K et 300 K, avec une faible consommation en hélium liquide. La tige vibrante est constituée d'un tube creux en quartz, de 4 mm de diamètre. Les avantages de ce matériel sont la faiblesse de la conduction thermique et du coefficient de dilatation. Ceci évite les recentrages de l'échantillon au cours des mesures.

La sensibilité de cet appareil est meilleure que 10^{-5} emu et la fréquence de vibration est de 22 Hz. Les mesures se font à l'aide d'une détection synchrone. Le champ magnétique appliqué peut varier d'une manière continue de 0 à 30 kG et est mesuré avec une précision de ± 5 G.

Nous avons fait des mesures d'aimantation sur plusieurs échantillons monocristallins et polycristallins Y-terre rare et Sc-terre rare (voir chapitre V). Pour les échantillons monocristallins, des champs parallèles et perpendiculaires à l'axe c ont été appliqués. Les mesures ont été effectuées à plusieurs valeurs de champ entre 5 et 15000 G et en températures variant entre 1.2 K et 25 K. La susceptibilité d.c. est déduite du rapport M/H et sa précision absolue est essentiellement limitée par la précision de lecture du champ magnétique.

Alliages magnétiques dilués Y-terre rare

EFFETS A 1 ION (IMPURETES ISOLEES)

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES MAGNETOELASTIQUES

1. INTRODUCTION

2. LE COUPLAGE MAGNETOELASTIQUE

2.1. L'Hamiltonien magnétoélastique

2.2. L'énergie élastique

3. LA MAGNETOSTRICTION

3.1. L'expression phénoménologique pour l'énergie libre

3.2. Les déformations d'équilibre

3.3. Les expressions pour la magnétostriction

3.3.a. Les formules de deuxième ordre

3.3.b. Le cas particulier d'un système découplé

3.3.c. Les constantes magnétostrictives classiques

3.4. Les coefficients magnétoélastiques dans le modèle des charges ponctuelles

3.5. Corrections aux formules de deuxième ordre pour la magnétostriction

3.5.a. Multiples d'ordre supérieur au deuxième

3.5.b. Interactions magnétiques entre ions terre rare

3.5.c. Les approximations dans le calcul de l'énergie libre

3.6. Les résultats expérimentaux ; présentation et analyse théorique

3.6.a. Calculs numériques

3.6.b. L'alliage YDy 1 at %

3.6.c. L'alliage YEr 2 at %

3.6.d. Les alliages YTb 1 at % et YTb 2 at %

3.6.e. L'alliage YGd 1 at % ; le cas d'un ion S

3.7 Les coefficients magnétoélastiques

3.7.a. Détermination expérimentale

3.7.b. Discussion

3.8. Les constantes magnétostrictives

4. L'EXPANSION THERMIQUE

4.1. Introduction

4.2. L'expansion thermique anisotrope de l'yttrium

4.2.a. L'analyse des résultats

4.2.b. Discussion des résultats

4.3. L'expansion thermique des alliages Y-terre rare

4.3.a. Rappel sur le problème

4.3.b. Les résultats expérimentaux et discussion

5. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES MAGNETOELASTIQUES

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés magnétoélastiques d'alliages yttrium-terre rare. Il s'agit d'études sur des alliages suffisamment dilués pour que l'on observe des effets à un ion (effets d'impuretés) dans la gamme de température considérée. Dans le paragraphe 2, après avoir introduit l'Hamiltonien magnétoélastique, nous montrons comment nous avons étendu au cas de nos alliages l'Hamiltonien de Callen et Callen pour des moments classiques dans la structure hcp. Ensuite, dans les premières sections du paragraphe 3, nous déduisons les formules de magnétostriction à partir de l'expression de l'énergie libre. Dans la section 3.6, nous présentons les résultats expérimentaux et leur analyse à partir de nos formules pour la magnétostriction. A partir des ajustements théoriques nous trouvons les coefficients magnétoélastiques qui sont discutés dans le cadre du modèle ionique et des effets des électrons de conduction. Dans la section 3.8, les constantes magnétostrictives de nos alliages sont aussi comparées aux résultats obtenus dans les métaux terres rares. Ceci permet d'établir le rôle respectif des effets à un ion et à deux ions dans les systèmes de terres rares concentrés. Dans le paragraphe 4, nous présentons et discutons les résultats de dilatation thermique.

2. LE COUPLAGE MAGNETOELASTIQUE

2.1. L'Hamiltonien magnétoélastique

L'application d'un champ magnétique à un cristal s'accompagne en général d'une réduction du groupe ponctuel qui décrit sa symétrie cristalline

à champ nul et d'une déformation compatible avec la nouvelle symétrie. Cette réduction de symétrie est normalement accompagnée par un terme d'énergie, dite magnétoélastique, qui permet de décrire la déformation macroscopique du cristal sous champ magnétique.

Dans les alliages dilués des terres rares, il est généralement admis que la contribution largement dominante au couplage magnétoélastique passe par l'orientation des orbitales 4f des ions terres rares par le champ magnétique (4, 38,39,40). Dans cette approche, l'énergie magnétoélastique peut être considérée comme la variation de l'énergie de champ cristallin associée à la déformation du cristal (41). L'expression pour cette interaction, ainsi que sa conséquence macroscopique -la magnétostriction- doivent s'accorder aux propriétés de symétrie du groupe ponctuel qui caractérise le cristal.

Pour un cristal de structure hcp, Callen et Callen (42) ont proposé une expression de l'Hamiltonien magnétoélastique dans le cas limite de moments entièrement développés. Nous pouvons ici reprendre son analyse et la généraliser au cas de nos alliages hexagonaux où, à cause du champ cristallin, les moments magnétiques ne sont pas entièrement développés à basse température. Comme Callen et Callen, nous considérons d'abord seulement les contributions de plus bas ordre, linéaires en déformation et d'ordre zéro ou quadratique dans les opérateurs de spin. Les termes du couplage magnétoélastique d'un ion sont alors obtenus en formant le produit scalaire, invariant par rapport aux opérations du groupe ponctuel, des fonctions élastiques et d'opérateurs de spin -les opérateurs de Stevens- qui appartiennent à la même représentation.

Les combinaisons linéaires des six déformations cartésiennes qui se transforment en accord avec les représentations irréductibles du groupe ponctuel et qui sont isomorphes aux opérateurs de spin d'un ion de deuxième

ordre sont les suivantes (42) :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) &= \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \\
 \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) &= \varepsilon_{zz} - \frac{1}{3} \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) \\
 \varepsilon(\Gamma_{\gamma}) &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \\
 \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz} \text{ et } \varepsilon_{xz}
 \end{aligned} \tag{14}$$

où $\Gamma_{\alpha,1}$ et $\Gamma_{\alpha,2}$ sont les représentations irréductibles unidimensionnelles complètement symétriques Γ_1 et Γ_2 des groupes hexagonaux dans la notation de Koster et al (10) et Γ_{γ} correspond à la représentation bidimensionnelle Γ_4 dans la même notation. Clairement, $\varepsilon(\Gamma_{\alpha,1})$ et $\varepsilon(\Gamma_{\alpha,2})$ sont des déformations qui conservent la symétrie hexagonale, tandis que $\varepsilon(\Gamma_{\gamma})$ correspond à une déformation orthorhombique dans le plan de base.

Dans nos expériences, nous nous restreignons aux mesures des déformations orthogonales du réseau hexagonal. Cela permet de simplifier l'analyse théorique en ignorant les cisaillements représentés par ε_{xy} , ε_{yz} et ε_{xz} . Ainsi, les termes de l'interaction magnétoélastique par ion terre-rare, jusqu'au deuxième ordre dans les opérateurs de Stevens sont :

$$\begin{aligned}
 H_{me} &= - V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) O_{20}(\vec{J}) - V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) O_{20}(\vec{J}) \\
 &\quad - V_2(\Gamma_{\gamma}) \varepsilon(\Gamma_{\gamma}) O_{22}(\vec{J}),
 \end{aligned} \tag{15}$$

où les coefficients phénoménologiques $V_2(\Gamma)$ peuvent être considérés comme des dérivées des coefficients de champ cristallin par rapport aux déformations (43), c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
 V_2(\Gamma_{\alpha,1}) &= - \partial B_{20} / \partial \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) \\
 V_2(\Gamma_{\alpha,2}) &= - \partial B_{20} / \partial \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) \\
 V_2(\Gamma_{\gamma}) &= - \partial B_{22} / \partial \varepsilon(\Gamma_{\gamma})
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

avec $B_{22}[\varepsilon(\Gamma_{\gamma}) = 0] \equiv 0$. On remarque que le terme proportionnel à $O_{22}(\vec{J})$ n'existe pas originellement dans l'expression du champ cristallin, équation (9), mais apparaît seulement en conséquence d'une déformation orthorhombique dans le plan de base, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à ce plan. Pour des champs magnétiques parallèles à l'axe c , la symétrie hexagonale n'est pas brisée et le troisième terme de l'expression (15) est nécessairement nul ($O_{22}(\vec{J}) = 0$)

Il est clair que l'expression (15) pour l'Hamiltonien magnétoélastique d'un ion n'est pas complète puisqu'elle ne prend pas en compte les effets des termes d'ordre plus élevés du champ cristallin. On peut estimer, toutefois, que ces corrections sont petites dans le cas des alliages yttrium-terre rare si l'on considère les ordres de grandeur des divers termes du champ cristallin. Cependant, certains travaux ^(3,4) montrent que dans certains cas, les effets des multipôles d'ordre plus élevé que le quadrupole peuvent ne pas être négligeables. Dans nos alliages hexagonaux, les premières de ces corrections sont les termes magnétoélastiques proportionnels à $O_{40}(\vec{J})$, c'est-à-dire :

$$- V_4(\Gamma_{\alpha,1}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) O_{40}(\vec{J}) - V_4(\Gamma_{\alpha,2}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) O_{40}(\vec{J})
 \tag{17}$$

En plus, dans nos alliages aux températures les plus basses, où des effets d'interaction magnétique deviennent généralement importants (voir chapitre V) il faut admettre la possibilité de couplage magnétoélastique à deux ions ⁽⁴²⁾. Ce couplage respecte des conditions de symétrie totalement analogues à celles de l'interaction à un ion, mais avec des opérateurs de spin à deux ions.

Les termes de l'Hamiltonien magnétoélastique à deux ions, dans les ordres les plus bas sont (41,42) :

$$\begin{aligned}
 H_{me}^{II}(i,j) = & - [D_{11}^{(i,j)}(\Gamma_{\alpha,1}) \epsilon(\Gamma_{\alpha,1}) + D_{21}^{(i,j)}(\Gamma_{\alpha,2}) \epsilon(\Gamma_{\alpha,2})] \vec{J}^{(i)} \cdot \vec{J}^{(j)} \\
 & - D_{12}^{(i,j)}(\Gamma_{\alpha,1}) \epsilon(\Gamma_{\alpha,1}) [3J_z^{(i)} \cdot J_z^{(j)} - \vec{J}^{(i)} \cdot \vec{J}^{(j)}] \\
 & - D_{22}^{(i,j)}(\Gamma_{\alpha,2}) \epsilon(\Gamma_{\alpha,2}) [3J_z^{(i)} \cdot J_z^{(j)} - \vec{J}^{(i)} \cdot \vec{J}^{(j)}]
 \end{aligned} \quad (18)$$

où i et j désignent les deux ions considérés. Cette interaction dépend de la distance entre les ions et apparaît par une modification de l'interaction d'échange.

2.2. L'énergie élastique

L'énergie élastique d'un cristal, associée aux six composantes homogènes de la déformation est -dans l'approximation harmonique- une simple généralisation de la loi de Hooke,

$$H_e = \frac{1}{2} \sum_{p,q} C_{pq} \epsilon_p \epsilon_q$$

où p, q dénotent les six double indices cartésiens en accord avec la numérotation habituelle (44) :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 6 & 4 & 5 \\ xx & yy & zz & xy & yz & xz \end{pmatrix}$$

et les C_{pq} sont les constantes élastiques. L'expression de l'énergie élastique dépend de la symétrie du cristal et peut être aussi obtenue avec les méthodes de la théorie des groupes (45). Pour les réseaux hexagonaux, le tenseur des

constantes élastiques est (44) :

$$\begin{array}{cccccc}
 C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & C_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & C_{44} & 0 \\
 & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})
 \end{array} \quad (19)$$

et l'expression complète pour l'énergie élastique est (42) :

$$\begin{aligned}
 H_e = & \frac{1}{2} C_{11}^{\alpha} [\varepsilon(\Gamma_{\alpha,1})]^2 + C_{12}^{\alpha} \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2}) + \frac{1}{2} C_{22}^{\alpha} [\varepsilon(\Gamma_{\alpha,2})]^2 \\
 & + \frac{1}{2} C^{\gamma} [\varepsilon(\Gamma_{\gamma})]^2 + \frac{1}{2} C^{\gamma} \varepsilon_{xy}^2 + \frac{1}{2} C^E \varepsilon_{yz}^2 + \frac{1}{2} C^E \varepsilon_{xy}^2
 \end{aligned} \quad (20)$$

où les constantes élastiques symétriques sont données par :

$$\begin{aligned}
 C_{11}^{\alpha} &= \frac{1}{9} [2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}] \\
 C_{12}^{\alpha} &= \frac{1}{3} [-C_{11} - C_{12} + C_{13} + C_{33}] \\
 C_{22}^{\alpha} &= \frac{1}{2} C_{11} + \frac{1}{2} C_{12} - 2C_{13} + C_{33} \\
 C^{\gamma} &= 2 [C_{11} - C_{12}] \\
 C^E &= 4 C_{44}
 \end{aligned} \quad (21)$$

3. LA MAGNETOSTRICTION

3.1. L'expression phénoménologique pour l'énergie libre

Les déformations d'équilibre pour un alliage magnétique soumis à un champ magnétique peuvent être obtenues par minimisation de l'énergie libre.

Nous considérons, dans le cas de nos alliages Y-terre rare, que les contributions additives pour l'énergie libre totale sont d'une part le terme élastique du réseau, H_e , donné par l'équation (20) et d'autre part, les énergies des ions de terre rare. C'est-à-dire, nous écrivons :

$$F = H_e + F_{tr}$$

L'énergie élastique du réseau est essentiellement un terme classique du fait que l'on ne considère que les modes de déformation statiques. F_{tr} est l'énergie libre par unité de volume des N_i ions terre rare dilués dans l'yttrium, considérés comme un ensemble statistique de systèmes identiques. Puisque le terme H_e est classique, il est possible de le considérer comme une sommation de termes à un site. Alors, nous pouvons écrire la contribution d'un ion terre rare à l'énergie libre par l'expression suivante :

$$F_{ion} = H_e^{ion} - k_B T \ln \left[\text{tr} e^{-\frac{H}{k_B T}} \right] \quad (22)$$

où H_e^{ion} est la contribution d'un site à l'énergie élastique et où l'Hamiltonien total de l'ion terre rare est écrit comme :

$$H = H_{CF} + H_Z + H_{me} \quad (23)$$

où H_Z est le terme de Zeeman :

$$H_Z = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \equiv H_{010}(\vec{J}) \quad (24)$$

Il est clair que les interactions dominantes en H sont le champ cristallin et l'énergie Zeeman. Ainsi, il est possible d'obtenir les énergies d'un ion par la diagonalisation des deux premiers termes dans l'expression (23) et en

considérant le terme magnétoélastique comme une perturbation. Donc, si l'on approxime l'interaction magnétoélastique par l'expression (15), l'énergie de l'état Γ d'un ion est donnée, jusqu'au premier ordre de perturbation, par :

$$E_{\Gamma}(\varepsilon) = E_{\Gamma}^{(0)} - [V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,1}) + V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \varepsilon(\Gamma_{\alpha,2})] \langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | 0_{20}(\vec{J}) | \psi_{\Gamma}^{(0)} \rangle - V_2(\Gamma_{\gamma}) \varepsilon(\Gamma_{\gamma}) \langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | 0_{22}(\vec{J}) | \psi_{\Gamma}^{(0)} \rangle \quad (25)$$

où les $E_{\Gamma}^{(0)}$ et $\psi_{\Gamma}^{(0)}$ sont les énergies et vecteurs propres de l'Hamiltonien non-perturbé. Dans cette représentation, l'expression pour l'énergie libre d'un ion (22) peut être écrite comme :

$$F_{\text{ion}} = H_{\text{e}}^{\text{ion}} - k_B T \ln \left[\sum_{\Gamma} e^{-\frac{E_{\Gamma}(\varepsilon)}{k_B T}} \right] \quad (26)$$

3.2. Les déformations d'équilibre

Les déformations locales d'équilibre, $\bar{\varepsilon}_i(\Gamma)$, à une température et champ magnétique donnés, sont déterminées par la différentiation de l'énergie libre (26) par rapport aux déformations symétriques (14). Pour les modes orthogonaux, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_i(\Gamma_{\alpha,1}) &= \left[\frac{C_{22}^{\alpha} V_2(\Gamma_{\alpha,1}) - C_{12}^{\alpha} V_2(\Gamma_{\alpha,2})}{C_{11}^{\alpha} C_{22}^{\alpha} - (C_{12}^{\alpha})^2} \right] 0_{20}(\vec{H}, T) \\ \bar{\varepsilon}_i(\Gamma_{\alpha,2}) &= \left[\frac{C_{11}^{\alpha} V_2(\Gamma_{\alpha,2}) - C_{12}^{\alpha} V_2(\Gamma_{\alpha,1})}{C_{11}^{\alpha} C_{22}^{\alpha} - (C_{12}^{\alpha})^2} \right] 0_{20}(\vec{H}, T) \\ \bar{\varepsilon}_i(\Gamma_{\gamma}) &= \left[\frac{V_2(\Gamma_{\gamma})}{C^{\gamma}} \right] 0_{22}(\vec{H}, T) \end{aligned} \quad (27.a)$$

Dans l'approximation usuelle, les moyennes thermodynamiques des opérateurs de Stevens,

$$O_{ij}(\vec{H}, T) = \sum_{\Gamma} \langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | O_{ij}(\vec{J}) | \psi_{\Gamma}^{(0)} \rangle e^{-\frac{E_{\Gamma}}{k_B T}} / \sum_{\Gamma} e^{-\frac{E_{\Gamma}}{k_B T}} \quad (27.b)$$

sont faites avec les populations des états non-perturbés.

Le passage aux déformations macroscopiques est un point délicat. Suivant Creuzet et Campbell ⁽⁴⁾, nous faisons l'hypothèse que les effets de chaque site sont additifs. Dans cette hypothèse, la déformation macroscopique est donnée par la distorsion locale multipliée par la concentration des impuretés actives. La validité de cette approximation est généralement confirmée par les résultats expérimentaux ^(4,39).

3.3. Les expressions pour la magnétostriction

3.3.a. Les formules de deuxième ordre

Les composantes orthogonales de la magnétostriction macroscopique sont obtenues à partir des relations (14) entre les déformations cartésiennes et les déformations symétriques. Si nous choisissons un système de référence avec les axes x, y, z respectivement parallèles aux axes a, b, c du réseau hexagonal (voir la figure 5) et où, par convenance, l'axe c est privilégié comme axe de quantification pour l'énergie libre, nous dérivons les formules suivantes :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_a = x \left[V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(\perp)} - V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(\perp)} \right] \delta O_{20}(\vec{H}, T) + x \left[V_2(\Gamma_{\gamma}) \Delta_{\gamma} \right] \delta O_{22}(\vec{H}, T) \quad (28.a)$$

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_b = x \left[V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(\perp)} - V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(\perp)} \right] \delta O_{20}(\vec{H}, T) - x \left[V_2(\Gamma_{\gamma}) \Delta_{\gamma} \right] \delta O_{22}(\vec{H}, T) \quad (28.b)$$

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_c = x \left[V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(\parallel)} + V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(\parallel)} \right] \delta O_{20}(\vec{H}, T) \quad (28.c)$$

où x est la concentration d'ions magnétiques. Puisque nos mesures de magnéto-

striction sont effectuées à température constante, les variations des fonctions de Stevens dans ces formules doivent être comprises comme :

$$\delta 0_{ij}(\vec{H}, T) = 0_{ij}(\vec{H}, T) - 0_{ij}(0, T) \quad (29)$$

D'autre part, les paramètres élastiques Δ sont donnés par :

$$\begin{aligned} \Delta_1^{(\perp)} &= \frac{2C_{22}^\alpha + 3C_{12}^\alpha}{6 [C_{11}^\alpha C_{22}^\alpha - (C_{12}^\alpha)^2]} & \Delta_2^{(\perp)} &= \frac{3C_{11}^\alpha + 2C_{12}^\alpha}{6 [C_{11}^\alpha C_{22}^\alpha - (C_{12}^\alpha)^2]} \\ \Delta_1^{(\parallel)} &= \frac{C_{22}^\alpha - 3C_{12}^\alpha}{3 [C_{11}^\alpha C_{22}^\alpha - (C_{12}^\alpha)^2]} & \Delta_2^{(\parallel)} &= \frac{3C_{11}^\alpha - C_{12}^\alpha}{3 [C_{11}^\alpha C_{22}^\alpha - (C_{12}^\alpha)^2]} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\Delta_\gamma = 1/C^\gamma$$

Il est clair que les coefficients magnétoélastiques sont alors expérimentalement accessibles par des mesures de magnétostriction selon les trois axes principaux de l'hexagone.

Le terme magnétostrictif proportionnel à $\delta 0_{20}$ se compose d'un effet de volume et d'un effet de forme qui conservent, tous les deux, la symétrie hexagonale. Dans le cas général, où la constante élastique C_{12}^α couple les déformations isotrope et tetragonale, la magnétostriction de volume dépend des coefficients $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$ et $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$. Un effet de forme pur apparaît seulement dans le plan de base et est proportionnel à $\delta 0_{22}$.

3.3.b. Le cas particulier d'un système découplé

Pour un réseau hexagonal où la constante élastique C_{12}^α serait nulle, les déformations isotrope et tetragonale sont découplées c'est-à-dire, le produit croisé de ces déformations dans l'expression (20) pour l'énergie élastique est nul.

Dans ce cas, la magnétostriction de volume, pour chaque orientation de champ magnétique, est donnée simplement par :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta V}{V}\right) &= \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_a + \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_b + \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_c \\ &= x \frac{V_2(\Gamma_{\alpha,1})}{C_{22}^{\alpha}} \delta O_{20}(\vec{H}, T) \end{aligned} \quad (31)$$

ce que permet la détermination directe du coefficient $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$. Egalement, le coefficient magnétoélastique tétragonal peut être obtenu de la combinaison de déformations suivantes :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_a + \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_b - 2\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_c = x \frac{V_2(\Gamma_{\alpha,2})}{C_{22}^{\alpha}} \delta O_{20}(\vec{H}, T),$$

pour une orientation donnée du champ magnétique.

D'autre part, le coefficient magnétoélastique de forme $V_2(\Gamma_{\gamma})$ peut être calculé, même dans le cas général, par l'égalité :

$$\left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_a - \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_b = 2x\lambda^{\gamma} \delta O_{22}(\vec{H}, T) \quad (32)$$

3.3.c. Les constantes magnétostrictives classiques

L'expression du deuxième ordre pour la magnétostriction d'un corps ferromagnétique hexagonal ⁽⁴⁶⁾ peut être écrite, dans le cas où seules les déformations selon les axes de symétrie a, b et c sont d'intérêt, comme :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \ell}{\ell} &= \left[\Lambda_1^{\alpha,0} + \Lambda_1^{\alpha,2} Q_z + \frac{\Lambda^{\gamma,2}}{2} (Q_x - Q_y) \right] \beta_a^2 \\ &+ \left[\Lambda_1^{\alpha,0} + \Lambda_1^{\alpha,2} Q_z - \frac{\Lambda^{\gamma,2}}{2} (Q_x - Q_y) \right] \beta_b^2 + \left[\Lambda_2^{\alpha,0} + \Lambda_2^{\alpha,2} Q_z \right] \beta_c^2 \end{aligned} \quad (33)$$

où $Q_v = (\alpha_v^2 - 1/3)$.

Les $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ sont les cosinus directeurs de l'aimantation et $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ ceux de la direction de mesure. Les paramètres Λ sont les constantes magnétostrictives classiques, qui sont déterminées expérimentalement. Cette formule cependant a été calculée pour des spins classiques. Dans le cas de nos alliages dilués où les moments des ions terres rares sont à la fois développés et orientés par le champ magnétique, l'application de cette formule n'est pas strictement correcte. Toutefois, une correspondance approximative avec les formules (28) devient possible si nous supposons que les quantités Q_v dans l'expression (33) sont remplacées par :

$$Q_v = \left\langle \frac{J_v^2}{J(J+1)} - \frac{1}{3} \right\rangle = \frac{1}{3J(J+1)} O_{20}^v(\vec{H}, T) \quad (34)$$

La comparaison entre les formules (28) et (33), pour un alliage dilué, permet alors de relier les constantes magnétostrictives classiques aux coefficients magnétoélastiques, définis précédemment, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \Lambda_1^{\alpha,1} &= -3 J(J+1) \left[V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(1)} - V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(1)} \right] \\ \Lambda_2^{\alpha,2} &= 3 J(J+1) \left[V_2(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(11)} + V_2(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(11)} \right] \\ \Lambda^{\gamma,2} &= 2 J(J+1) \left[V_2(\Gamma_\gamma) \Delta_\gamma \right] \end{aligned} \quad (35)$$

La magnétostriction des terres rares a été analysée à l'aide de l'expression classique (33), en fonction des constantes $\lambda_1^{\alpha,2}, \Lambda_2^{\alpha,2}, \Lambda^{\gamma,2}$. L'expression (35) nous permet donc d'obtenir les constantes magnétostrictives correspondantes à nos coefficients magnétoélastiques quantiques $V_2(\Gamma_{\alpha,1}), V_2(\Gamma_{\alpha,2}), V_2(\Gamma_\gamma)$ et de les comparer aux valeurs déterminées dans les terres rares pures.

3.4. Les coefficients magnétoélastiques dans le modèle des charges ponctuelles

La contribution électrostatique des ions du réseau hexagonal aux coefficients magnétoélastiques peut être calculée à partir des expressions phénoménologiques (16) et des expressions pour les coefficients de champ cristallin dans le modèle électrostatique de charges ponctuelles.

Nous obtenons ainsi les contributions ioniques,

$$\begin{aligned}
 V_2^{\text{CP}}(\Gamma_{\alpha,1}) &= -\frac{e}{4} \alpha_2(J) \langle R^2 \rangle \sum_i \frac{q_i}{R_i^3} \left(3 \frac{z_i^2}{R_i^2} - 1 \right) \\
 V_2^{\text{CP}}(\Gamma_{\alpha,2}) &= \frac{3e}{4} \alpha_2(J) \langle R^2 \rangle \sum_i \frac{q_i}{R_i^3} \left[\left(\frac{3z_i^2}{R_i^2} - 1 \right) \left(1 - \frac{5}{2} \frac{z_i^2}{R_i^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{z_i^2}{R_i^2} \right] \\
 V_2^{\text{CP}}(\Gamma_{\gamma}) &= \frac{3e}{2} \alpha_2(J) \langle R^2 \rangle \sum_i \frac{q_i}{R_i^3} \left(\frac{x_i^2}{R_i^2} - \frac{y_i^2}{R_i^2} \right) \left[1 - \frac{5}{2} \left(\frac{x_i^2}{R_i^2} - \frac{y_i^2}{R_i^2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{36}$$

où les symboles gardent la même signification que dans le chapitre I, c'est-à-dire $\alpha_2(J)$ est le facteur de Stevens d'ordre deux, $\langle R^2 \rangle$ est une intégrale radiale de la fonction d'onde 4f et e est la charge électronique. Dans les sommations sur les sites, qui se font seulement pour les voisins les plus proches de l'ion terre rare, R_i est la distance du site considéré au site de l'impureté (origine) et q_i est la charge effective que porte ce site.

3.5. Corrections aux formules de deuxième ordre pour la magnétostriction

3.5.a. Multiples d'ordre supérieur au deuxième

Les formules (28) pour la magnétostriction ne prennent pas en compte les effets des multipôles d'ordre quatre ou six de la distribution de charge 4f. Normalement, la correction introduite par ces termes doit être petite et

difficile à mettre en évidence. Nos résultats expérimentaux et nos calculs nous suggèrent cependant qu'une correction du multipole d'ordre quatre intervient pour la déformation parallèle à la direction c . Avec un terme magnétoélastique tel qu'il est donné par l'équation (17), nous attendons la contribution suivante pour la magnétostriction parallèle à c :

$$\times \left[V_4(\Gamma_{\alpha,1}) \Delta_1^{(||)} + V_4(\Gamma_{\alpha,2}) \Delta_2^{(||)} \right] \delta O_{40}(\vec{H}, T) \quad (37)$$

où, par analogie aux équations (16), nous définissons :

$$V_4(\Gamma_{\alpha,1}) = \partial B_{40} / \partial \epsilon(\Gamma_{\alpha,1}) \text{ et } V_4(\Gamma_{\alpha,2}) = \partial B_{40} / \partial \epsilon(\Gamma_{\alpha,2}) \quad (38)$$

Comme dans l'analyse faite dans la section précédente, dans le cadre du modèle électrostatique, nous trouvons :

$$\begin{aligned} V_4^{CP}(\Gamma_{\alpha,1}) &= - \frac{5e}{64} \alpha_4(J) \langle R^4 \rangle \sum_i \frac{q_i}{R_i^5} \left(1 - 10 \frac{z_i^2}{R_i^2} + \frac{35}{3} \frac{z_i^4}{R_i^4} \right) \\ V_4^{CP}(\Gamma_{\alpha,2}) &= \frac{5e}{128} \alpha_4(J) \langle R^4 \rangle \sum_i \frac{q_i}{R_i^5} \left(3 - 75 \frac{z_i^2}{R_i^2} + 205 \frac{z_i^4}{R_i^4} - 189 \frac{z_i^6}{R_i^6} \right) \end{aligned} \quad (39)$$

Ces formules montrent alors que dans l'approximation du modèle électrostatique, les coefficients magnétoélastiques du 4ème ordre sont beaucoup plus petits que ceux du 2ème ordre. Il n'est pourtant pas évident que le terme magnétoélastique du quatrième ordre (37) puisse être toujours négligeable.

3.5.b. Interactions magnétiques entre ions terre rare

Les alliages yttrium-terre rare, aux concentrations étudiées, possèdent une phase verre-de-spin à basse température (voir chapitre V). Le couplage indirect d'échange entre ions magnétiques devient alors important

et peut donner lieu à deux sortes d'effet sur la magnétostriction.

Premièrement, dans la phase verre-de-spin de nos échantillons, le champ moléculaire sur une impureté donnée à une direction partiellement aléatoire par rapport aux axes cristallins. Ceci favorise l'abaissement de la symétrie du site de la terre-rare et, par conséquent, modifie le schéma de champ cristallin. Par exemple, il peut se produire un splitting des doublets magnétiques à champ extérieur nul, favorisant un état fondamental singulet. Cet effet doit rendre la magnétostriction peu dépendante de la température dans la phase verre-de spin.

Deuxièmement, l'interaction magnétique donne lieu à des effets magnétoélastiques à deux ions. Dans l'expression (18), le terme de plus bas ordre est proportionnel à $\sum_{i,j} \vec{J}^{(i)} \cdot \vec{J}^{(j)}$. Dans un verre de spin au-dessous de la température de gel et à bas champ, on pourrait supposer que de tels effets soient observables dans la magnétostriction.

Néanmoins, nos expériences sont plutôt faites sous champ magnétiques forts par rapport aux champs internes. Dans ces conditions, les détails spécifiques à l'état verre-de-spin peuvent disparaître. Creuzet et Campbell ⁽⁴⁷⁾ ont mesuré la magnétostriction à forts champs des verres de spin classiques CuMn, AgMn et AuFe et ils ont mis en évidence un terme proportionnel au carré de la concentration de l'ion magnétique. Cependant, l'ordre de grandeur de ce terme est beaucoup trop faible pour qu'il soit discerné face à l'effet d'un ion, associé au champ cristallin, observé dans nos alliages de terres rares.

3.5.c. Les approximations dans le calcul de l'énergie libre

Un des points les plus délicats de la théorie présentée dans les sections précédentes est le traitement de l'énergie libre ⁽²²⁾, dont la minimi-

sation par rapport aux déformations symétriques conduit aux formules pour la magnétostriction. Par hypothèse, dans le modèle proposé, les aspects dynamiques de l'interaction magnétoélastique sont complètement ignorés. D'une part, cela implique la non-considération des interactions champ cristallin-phonon. Ces interactions sont pourtant importantes dans les problèmes semblables d'ordre quadripolaire des composés de terres-rares ⁽⁴⁸⁾ et de l'effet Jahn-Teller ⁽⁴⁹⁾ et d'un point de vue rigoureux, ne peuvent jamais être complètement négligées ^(50,51). D'autre part, la dynamique peut aussi jouer un rôle dans les calculs de l'énergie libre (22) et des moyennes des opérateurs de Stevens (27.b). La question pertinente concerne la relaxation du réseau cristallin soumis à l'interaction avec la distribution multipolaire des charges 4f de l'impureté. Deux situations extrêmes peuvent être facilement envisagées. D'abord, il est possible de proposer un modèle de relaxation lente du réseau, où les déformations d'équilibre ne suivent pas les fluctuations dans le temps d'occupation des niveaux de l'Hamiltonien (23). En d'autres termes, cette hypothèse revient à considérer que les déformations suivent la valeur moyenne de la distribution de charge 4f, pour une température et un champ magnétique donnés.

Au contraire, nous pouvons aussi considérer que le réseau cristallin relaxe plus rapidement que la fluctuation entre les différents niveaux d'énergie. Dans ce cas, pour chaque configuration instantanée (état) β de l'ion correspondrait une déformation ε_β du réseau et un terme d'énergie magnétoélastique correspondant :

$$E_{me}^{(\beta)} \propto \varepsilon_\beta \langle \beta | O_{ij} | \beta \rangle$$

Dans cette approximation, l'énergie libre (22) est minimisable pour chaque ε_β et la déformation d'équilibre est donnée par une moyenne sur les diverses configurations.

Si nous nous limitons au premier ordre de perturbation, comme en (25), il est clair que, dans les deux approches, les déformations d'équilibre résultantes sont proportionnelles aux moyennes thermodynamiques des opérateurs de Stevens, comme dans les formules (27.a). C'est donc notable qu'à cet ordre, les déformations calculées ne dépendent pas de la façon dont relaxe le réseau par rapport aux fluctuations de la configuration de charge $4f$. Cependant, si dans l'énergie d'un ion nous considérons des termes additionnels non linéaires dans les déformations (par exemple, la perturbation en deuxième ordre), les deux procédures pour effectuer les moyennes aboutissent à des résultats différents.

Récemment, Nieuwenhuys et Davidov ^(40,52) ont proposé une méthode pour calculer l'énergie libre et les déformations d'équilibre qui a bien reproduit la magnétostriction de forme de certains cristaux cubiques avec des impuretés magnétiques de terres rares. Dans leur approche, l'Hamiltonien d'un ion inclut l'énergie élastique et s'écrit :

$$H_{\text{ion}} = H_{\text{CF}} + H_{\text{Z}} + H_{\text{e}}^{\text{ion}} + H_{\text{me}} \quad (40)$$

où, comme dans l'expression (23), H_{CF} est le champ cristallin, H_{Z} est le terme de Zeeman, H_{me} est l'énergie magnétoélastique linéaire dans la distortion ϵ et $H_{\text{e}}^{\text{ion}}$ est l'énergie élastique locale (par ion) quadratique en ϵ . La déformation microscopique peut être alors calculée à partir de l'énergie libre :

$$F(\epsilon) = k_{\text{B}}T \ln \sum_i \exp(-E_i/k_{\text{B}}T) \quad (41)$$

où les E_i sont les valeurs propres de l'Hamiltonien d'un ion, calculés par diagonalisation de l'Hamiltonien (40) pour une valeur donnée de ϵ . La connaissance d'un ensemble $\{E_i(\epsilon)\}$ permet de calculer l'énergie libre comme une fonction de ϵ , pour chaque valeur de température et champ magnétique. Le minimum de l'énergie

libre conduit alors à la déformation plus probable $\langle \epsilon \rangle$. Il doit être noté que la déformation d'équilibre ainsi calculée est de caractère local. Cependant, les auteurs l'utilisent pour interpréter, avec succès leurs résultats de magnétostriction.

3.6. Les résultats expérimentaux ; présentation et analyse théorique

3.6.a. Calculs numériques

Pour comparer les résultats expérimentaux aux expressions (28) de la magnétostriction, nous devons calculer les moyennes thermiques des opérateurs de Stevens, $O_{ij}(H,T)$, selon la formule (27.b). Ceci a été réalisé numériquement sur micro-ordinateur, à l'aide d'un programme général pour l'ensemble des terres rares en symétrie hexagonale. Ce programme a été mis au point par G. Creuzet. Les paramètres d'entrée sont les coefficients de champ cristallin, donnés par Touborg (14,17) et montrés dans la table 3, le facteur de Landé g_j , les facteurs de Stevens, le champ magnétique et la température. Le programme calcule les éléments de matrice et diagonalise l'Hamiltonien non perturbé $H_{CF} + H_Z$, puis calcule les valeurs des différents O_{ij} sur chaque état propre et enfin, calcule les moyennes thermiques. Une extension de ce programme permet aussi de calculer les moyennes thermiques d'un terme correctif, du deuxième ordre en perturbation, de l'énergie magnétoélastique.

3.6.b. L'alliage \underline{YDy} 1 at %

Les figures 14.a., 15.a. et 16.a. montrent la magnétostriction mesurée à plusieurs températures, selon les axes principaux du réseau hexagonal. Des champs magnétiques allant jusqu'à 65 kG ont été appliqués parallèlement ou perpendiculairement à la direction de mesure. Dans la partie b des mêmes figures, il est montré le meilleur ajustement correspondant aux formules :

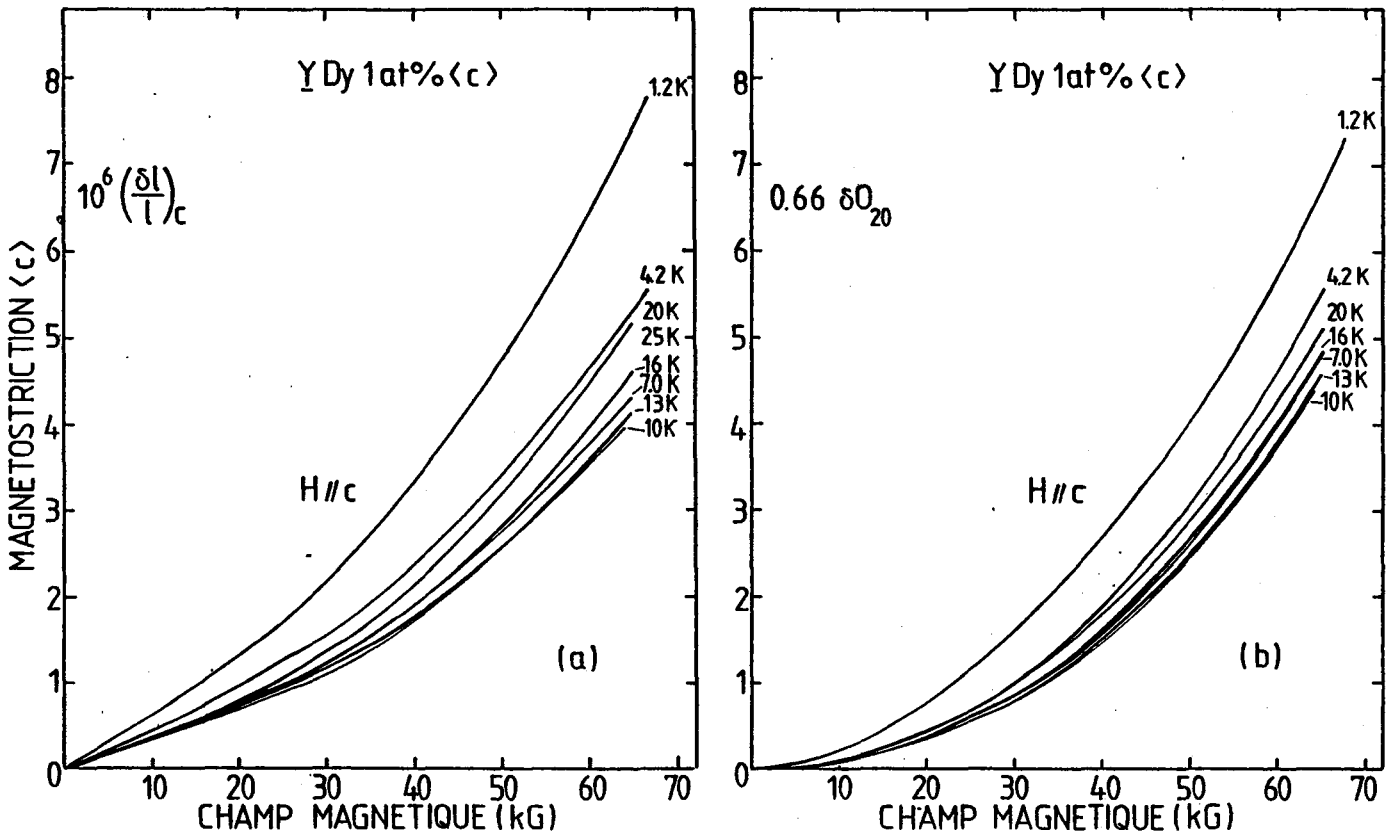


Figure 14 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YDy 1 at % selon l'axe c pour des champs parallèles à cet axe.

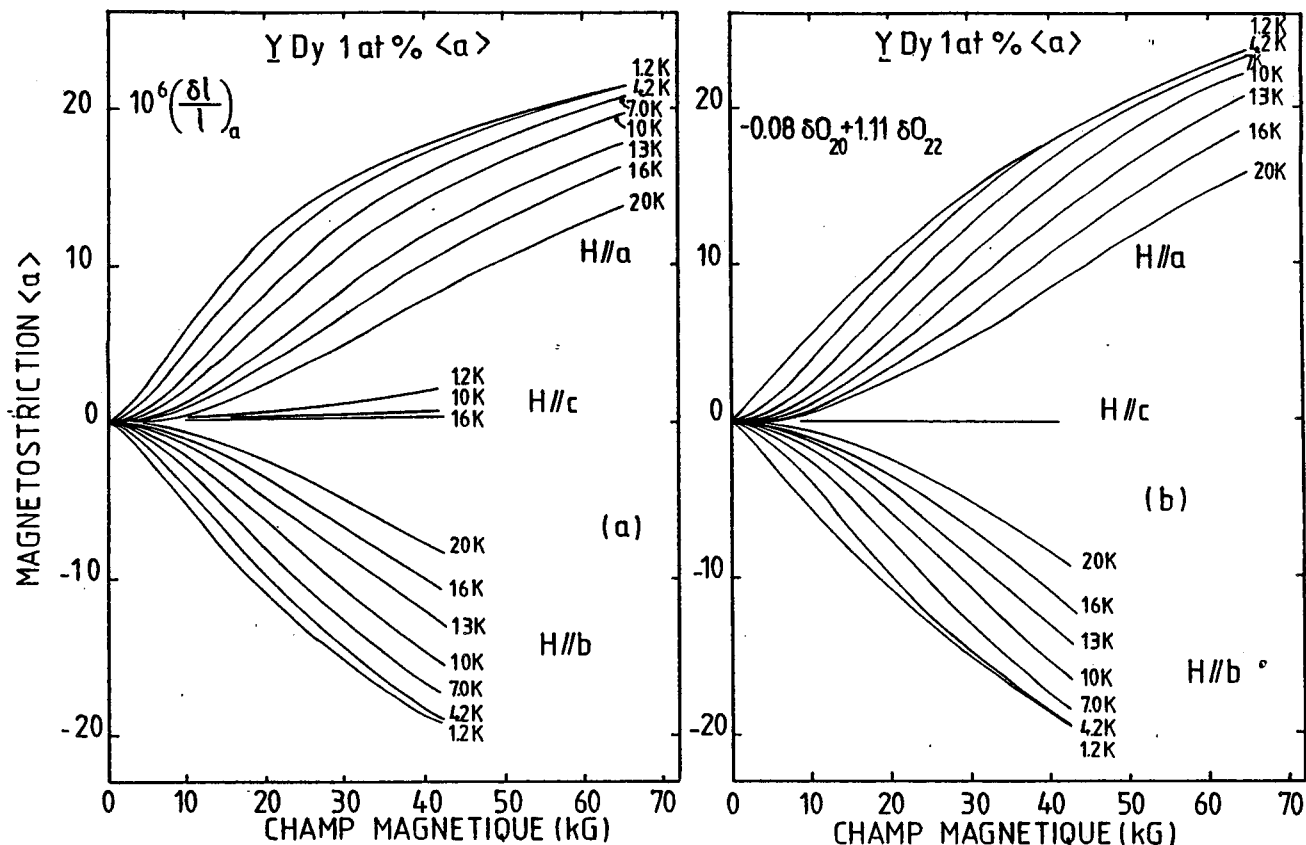


Figure 15 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YDy 1 at % selon l'axe a pour des champs appliqués parallèlement aux axes a, b et c.

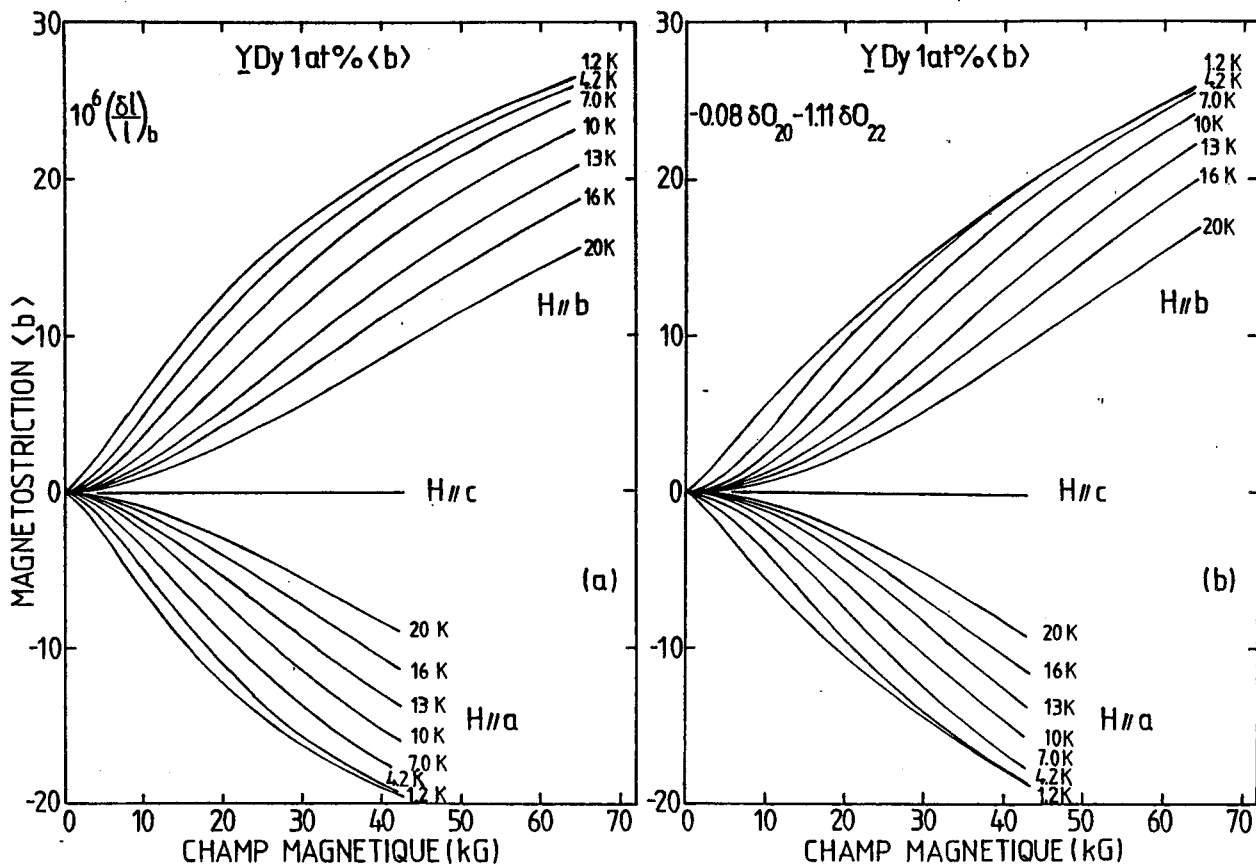


Figure 16 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YDy 1 at % selon l'axe b pour des champs appliqués parallèlement aux axes a, b et c.

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_c = x \lambda_{//} \delta O_{20} \quad (42a)$$

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\substack{a \\ b}} = x \lambda_{\perp} \delta O_{20} \pm x \lambda_{\gamma} \delta O_{22} \quad (42b)$$

qui sont identifiables aux formules (28). Les constantes λ sont traitées comme des paramètres ajustables.

L'accord recherché est satisfaisant pour les constantes $\lambda_{//} = 0.66 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\perp} = -0.08 \cdot 10^{-4}$ et $\lambda_{\gamma} = 1.11 \cdot 10^{-4}$. La reproduction de la dépendance en température -assez compliquée- de la magnétostriction parallèle à l'axe c est remarquable, comme montre la figure 14.b.

Notons au passage que les calculs des opérateurs de Stevens, faits avec le deuxième ensemble des coefficients de champ cristallin proposé pour cet ion (voir table 2, chapitre I), ne reproduisent absolument pas nos résultats de magnétostriction.

3.6.c. L'alliage $\underline{Y}Er$ 2 at %

Les résultats expérimentaux pour la magnétostriction de cet alliage sont montrés dans les figures 17.a, 18.a, 19.a, 20.a et 21.a. Comme dans les sections précédentes, les parties b de ces figures correspondent à des calculs utilisant les formules (42).

Il y a généralement un assez bon accord entre le calcul et l'expérience. Pour la magnétostriction parallèle à l'axe c on peut observer dans les figures 17.c et 18.c que la prise en compte d'un petit terme d'ordre quatre,

$$x \lambda_{//}^{(4)} \delta O_{40} \quad (43)$$

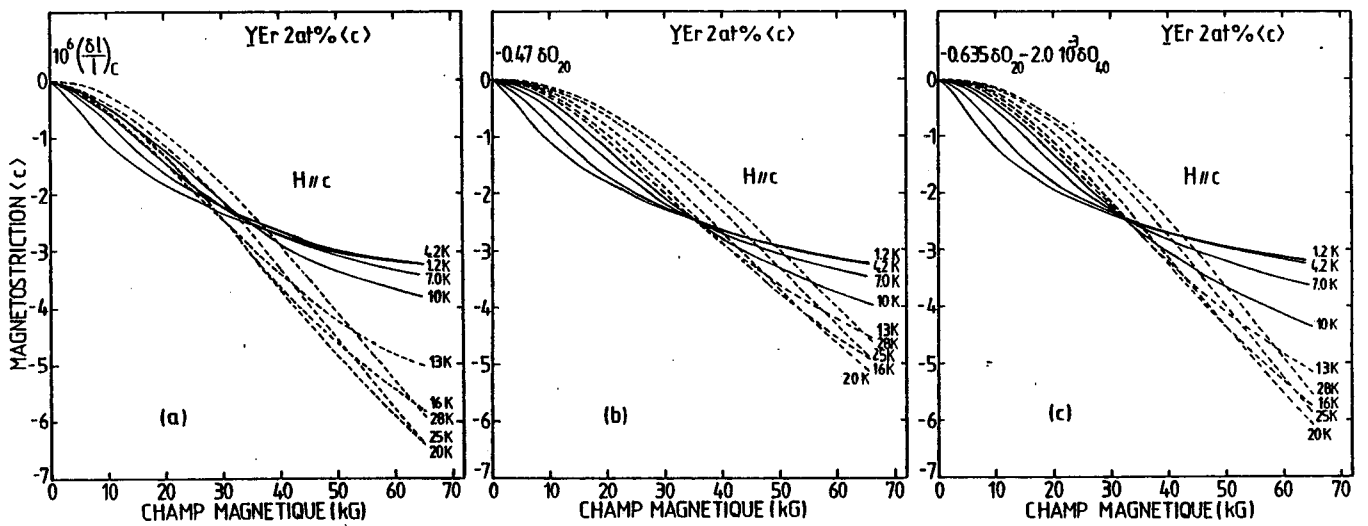


Figure 17 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b et c) de l'YEr 2 at % selon l'axe c avec le champ parallèle à cet axe. Dans la partie (b) le calcul est fait avec la formule (42.a) qui contient seulement un terme du deuxième ordre dans les opérateurs de Stevens. Dans la partie (c), le calcul prend aussi en compte un terme d'ordre 4 dans les opérateurs de Stevens.

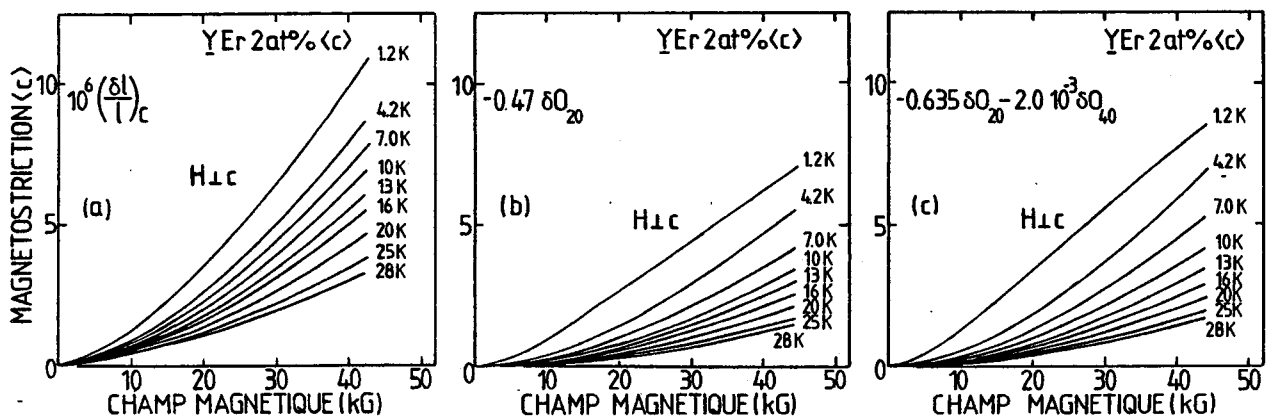


Figure 18 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b et c) de l'YEr 2 at % selon l'axe c avec le champ parallèle au plan de base. La magnétostriction c est la même pour toutes les orientations de champ parallèles au plan de base. Comme dans la figure précédente, le calcul en (c) prend en compte un terme d'ordre 4 dans les opérateurs de Stevens.

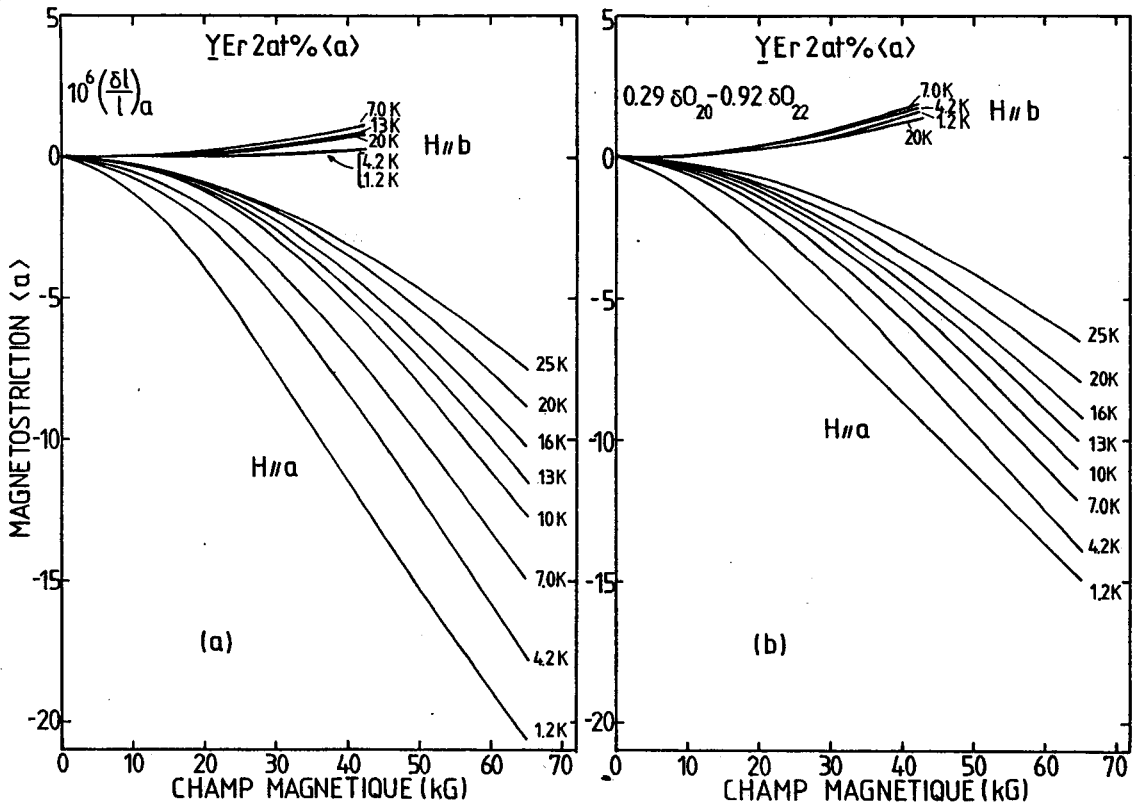


Figure 19 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YEr 2 at % selon l'axe a pour des champs appliqués parallèlement aux axes a et b.

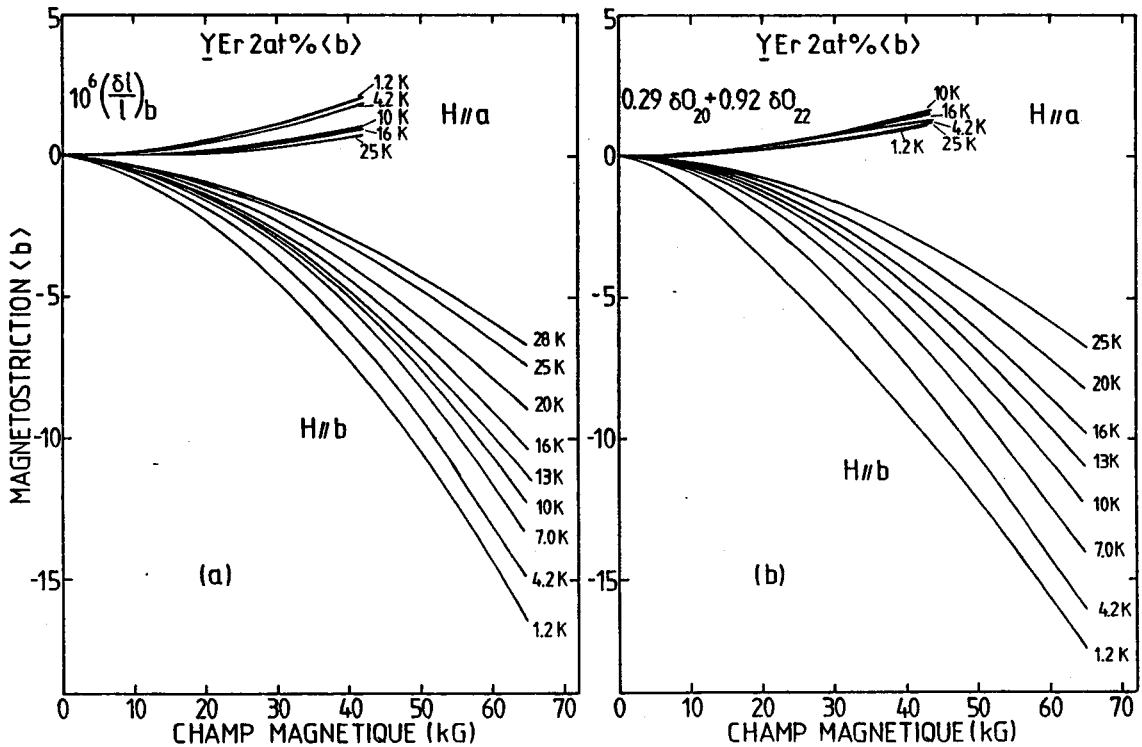


Figure 20 : Magnétostricition mesurée (a) et calculée (b) de l'YEr 2 at % selon l'axe b pour des champs appliqués parallèlement aux axes a et b.

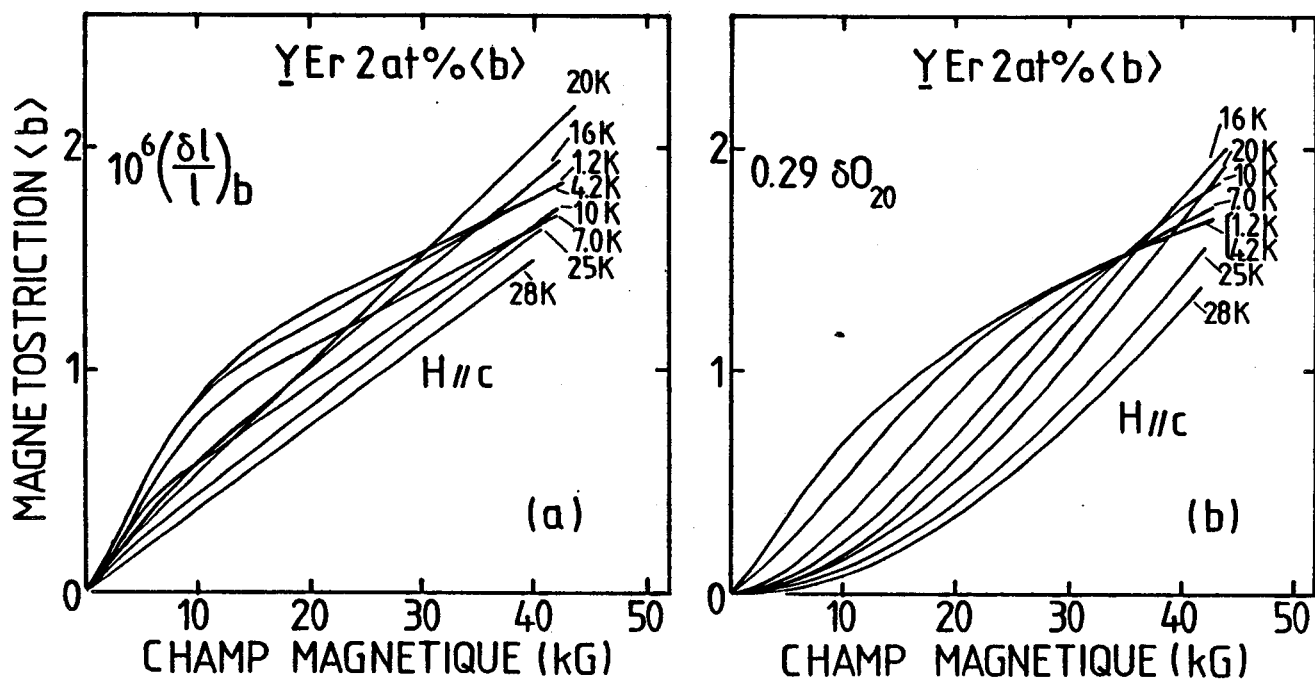


Figure 21 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YEr 2 at % selon l'axe b avec le champ parallèle à l'axe c. La magnétostriction selon l'axe a, pour la même orientation de champ, montre un comportement analogue.

correspondant à l'expression (37), introduit une amélioration quantitative de l'accord. Un désaccord quantitatif existe en basses températures pour la magnétostriction $\langle a \rangle$ avec le champ parallèle à cet axe. Malgré cela, il est clair que subsiste une ressemblance qualitative entre les courbes calculées et expérimentales. Les ajustements conduisent à des constantes $\lambda_{//} = -\frac{0.635}{2} 10^{-4}$; $\lambda_{\perp} = \frac{0.29}{2} 10^{-4}$; $\lambda_{\gamma} = -\frac{0.92}{2} 10^{-4}$; $\lambda_{//}^{(4)} = -\frac{2.0}{2} 10^{-7}$.

L'inversion du signe des constantes λ par rapport au cas du Dy est une conséquence du changement de signe du facteur de Stevens $\alpha_2(J)$ entre le Dy et l'Er. D'après la discussion de la section 2.4, il est clair que les coefficients magnétoélastiques sont proportionnels à $\alpha_2(J)$.

3.6.d. Les alliages YTb 1 at % et YTb 2 at %

La magnétostriction pour les alliages YTb, à la différence des YDy et YEr montre des variations en champ et température qui ne s'accordent pas très bien aux calculs faits avec les expressions (42 a et b).

Premièrement, nous discutons les résultats de magnétostriction parallèle à l'axe c, montrés dans la figure 22.a. L'ajustement simple avec l'expression (42.a), fait dans la figure 22.b peut être considérablement amélioré par l'introduction d'un terme d'ordre 4 (43) (voir la figure 22.c). La variation en température surtout est mieux reproduite, y compris pour des champs perpendiculaires à la direction de déformation. D'autre part, la constante $\lambda_{//}^{(2)} = 1.15 10^{-4}$, donnée par le deuxième ajustement est plus raisonnable par rapport aux valeurs obtenues pour les alliages YEr et YDy que la valeur $\lambda_{//}^{(2)} = 4.6 10^{-4}$, tirée du fit avec équation simple (42.a). Cette dernière ne pourrait être expliquée par la seule variation du facteur de Stevens le long de la série des terres-rares lourdes.

Il est clair cependant, que, pour $T = 1.2$ K, la courbe calculée montre une anomalie en forme de bosse beaucoup plus accentuée que celle à peine suggérée de

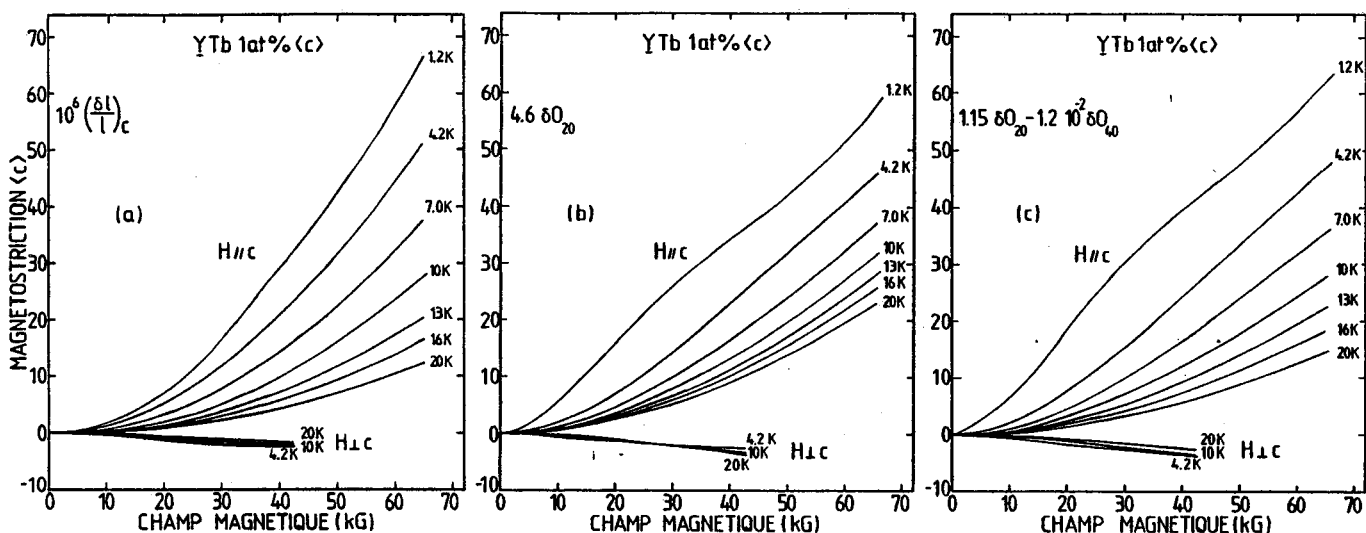


Figure 22 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b et c) de l'YTb 1 at % selon l'axe c avec des champs parallèle à l'axe c et parallèle au plan de base. La magnétostriction c est isotrope pour des champs parallèles au plan de base. Dans la partie (b) le calcul considère seulement un terme du deuxième ordre dans les opérateurs de Stevens, tandis que dans la partie (c), le calcul prend aussi en compte un terme d'ordre 4 dans les opérateurs de Stevens.

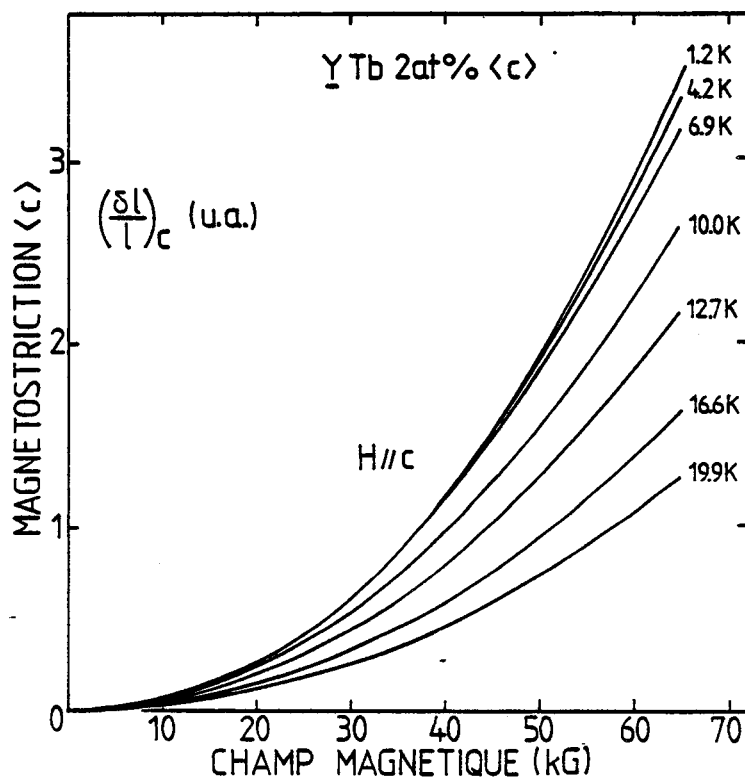


Figure 23 : Magnétostriction expérimentale de l'YTb 2 at % selon l'axe c et avec le champ parallèle à cet axe. La magnétostriction est donnée en unités arbitraires.

courbe expérimentale. La raison de ce désaccord est sans doute l'existence d'interactions magnétiques. En effet, l'alliage YTb 1 at % présente une phase verre de spin avec une température de gel $T_g = 3.2$ K. On peut noter que des mesures semblables effectuées dans l'alliage YTb 2 at % ($T_g = 9$ K) montrent des déviations encore plus nettes par rapport au calcul (voir la figure 23). Dans ce cas, la magnétostriction varie très faiblement avec T , pour des températures inférieures à T_g . Ce comportement tend à confirmer l'hypothèse d'interactions figeant le système au-dessous de T_g .

Les mesures de magnétostriction dans le plan de base pour YTb 1 at % sont montrées dans les figures 24.a et 25.a. Dans les parties b de ces figures, il est montré, en traits pleins, le meilleur fit des résultats expérimentaux avec les formules de premier ordre (42.b). L'accord est bon pour les hautes températures, mais devient de plus en plus mauvais à mesure que l'on descend en température. En particulier, on remarque que les courbes calculées à 1.2 K et 4.2 K atteignent la saturation beaucoup plus vite que ne donne l'expérience. Les effets d'interaction doivent contribuer à l'écart entre le calcul et l'expérience à basse température. Néanmoins, il faut remarquer que le schéma de champ cristallin de l' YTb est fort compliqué, avec plusieurs niveaux excités se plaçant dans un intervalle de quelques degrés seulement en dessus du fondamental. Cela pourrait impliquer que des termes d'ordre plus élevé dans la perturbation magnétoélastique deviennent importants, en particulier le terme de deuxième ordre, inversement proportionnel aux différences d'énergie des états propres.

En effet, le calcul de la magnétostriction $\langle 001 \rangle$ de l' AgTb , dont le schéma de champ cristallin montre la même caractéristique ⁽³⁸⁾, s'accorde assez bien avec l'expérience dans l'approche de Nieuwenhuys et al ⁽⁴⁰⁾, lequel prend implicitement en compte tous les ordres de perturbation. Par contre, le calcul fait avec une formule de premier ordre ⁽³⁸⁾ donne les mêmes effets de saturation

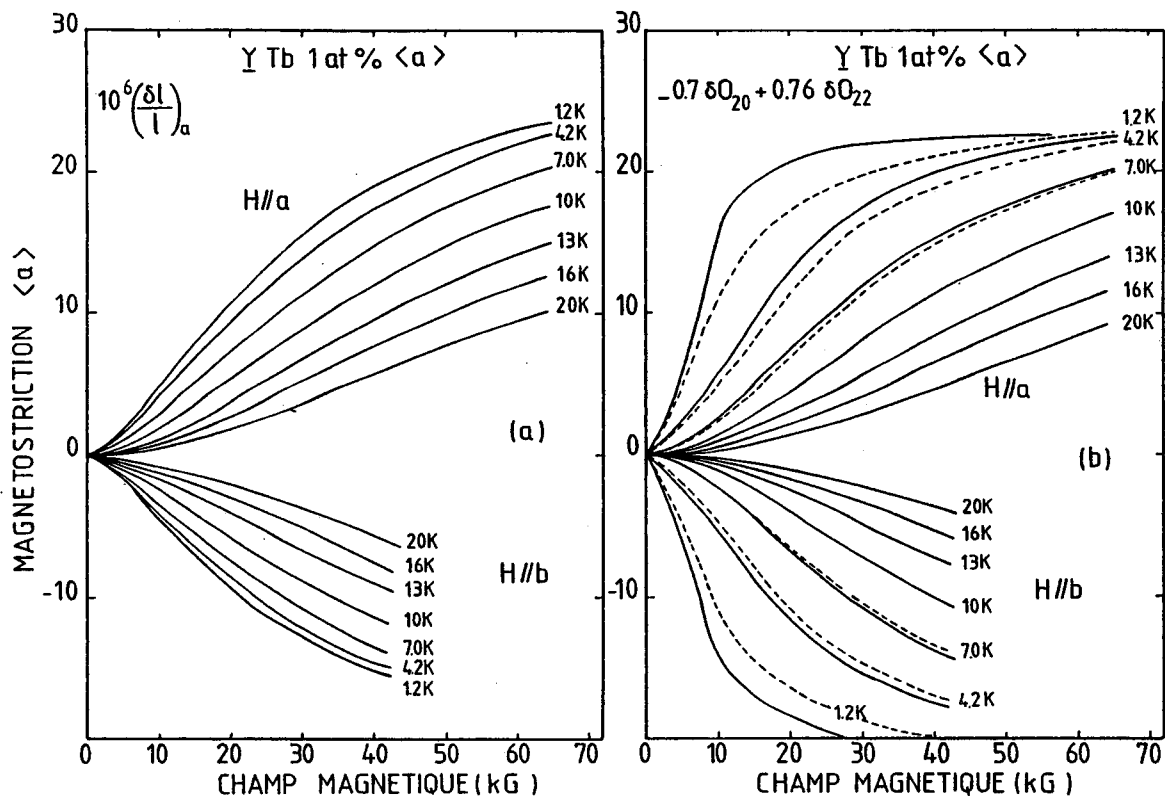


Figure 24 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YTb 1 at % selon l'axe a pour des champs appliqués parallèlement à l'axe a et à l'axe b. Dans la partie (b) les tirets correspondent à un calcul qui prend en compte la perturbation en deuxième ordre (voir texte).

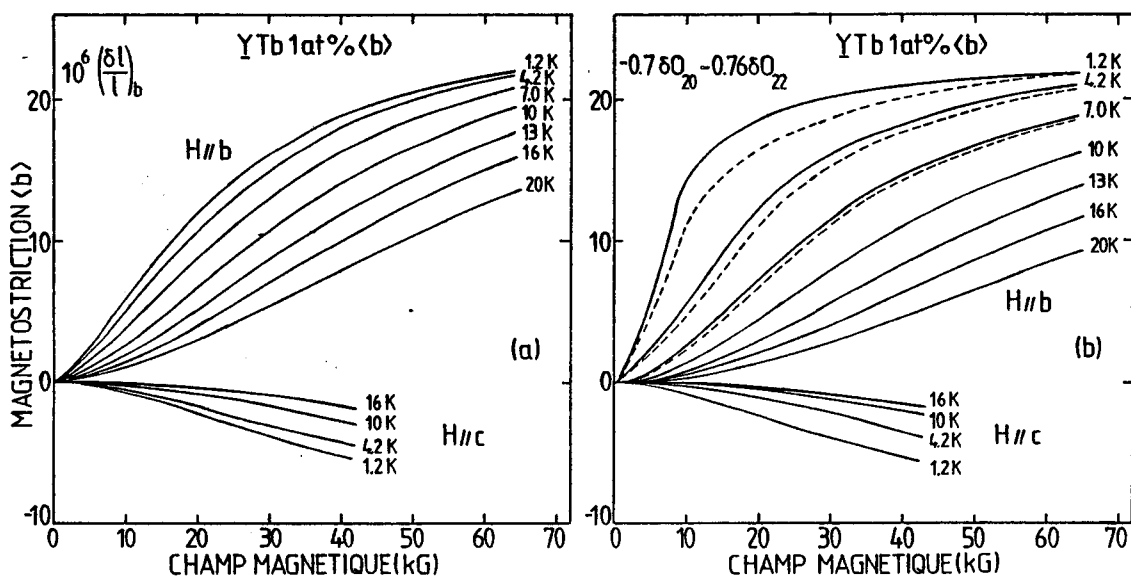


Figure 25 : Magnétostriction mesurée (a) et calculée (b) de l'YTb 1 at % selon l'axe b pour des champs parallèles à l'axe b et à l'axe c. Comme dans la figure précédente, les lignes en tirets correspondent à un calcul qui prend en compte la perturbation en deuxième ordre.

rapide à basses températures, similaires à ceux des figures 24.b et 25.b.

Ces faits nous suggèrent donc l'extension de nos calculs au deuxième ordre en perturbation du terme magnétoélastique, pour essayer une meilleure interprétation des mesures dans l'YTb. Dans l'expression (25) pour l'énergie de l'état Γ d'un ion, il faut alors ajouter des termes quadratiques en déformation de la forme :

$$\varepsilon(\mu, \nu) \varepsilon(\lambda, \phi) V_{\mu\nu} V_{\lambda\phi} \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} \frac{\langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | 0_{\nu\mu} | \psi_{\Gamma'}^{(0)} \rangle \langle \psi_{\Gamma'}^{(0)} | 0_{\lambda\phi} | \psi_{\Gamma}^{(0)} \rangle}{E_{\Gamma}^{(0)} - E_{\Gamma'}^{(0)}} \quad (44)$$

Ensuite, à partir de la minimisation standard de l'énergie libre (26), il est possible de dériver des nouvelles expressions pour les distortions. En particulier, pour le mode de déformation dans le plan de base $\varepsilon(\Gamma_{\gamma})$, on trouve l'expression :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_S(\Gamma_{\gamma}) \cong & V_2(\Gamma_{\gamma}) \{ C^{\gamma} - 2 [V_2(\Gamma_{\gamma})]^2 \langle \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} \frac{|\langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | 0_{22} | \psi_{\Gamma'}^{(0)} \rangle|^2}{E_{\Gamma}^{(0)} - E_{\Gamma'}^{(0)}} \rangle_T \}^{-1} \\ & \times \{ 0_{22}(\vec{H}, T) + \frac{C_{22}^{\alpha} |V_2(\Gamma_{\alpha,1})|^2 + C_{11} |V_2(\Gamma_{\alpha,2})|^2}{C_{11}^{\alpha} C_{22}^{\alpha}} \\ & 0_{20}(\vec{H}, T) \langle \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} \frac{\langle \psi_{\Gamma}^{(0)} | 0_{20} | \psi_{\Gamma'}^{(0)} \rangle \langle \psi_{\Gamma'}^{(0)} | 0_{22} | \psi_{\Gamma}^{(0)} \rangle}{E_{\Gamma}^{(0)} - E_{\Gamma'}^{(0)}} \rangle_T \} \end{aligned} \quad (45)$$

où les symboles $\langle \dots \rangle_T$ indiquent une moyenne thermique. La considération de la perturbation en deuxième ordre se traduit donc, approximativement, par une renormalisation de la constante élastique associée au mode en question et, dans ce cas, par un couplage des modes $\varepsilon(\Gamma_{\alpha})$ et $\varepsilon(\Gamma_{\gamma})$, ce qui donne le terme additif en $0_{22}(\vec{H}, T)$ dans la deuxième parenthèse. L'existence de ce couplage n'est pas sans conséquences puisqu'elle implique une distorsion microscopique, $\varepsilon(\Gamma_{\gamma})$, non nulle à $H = 0$. Nous indiquons qu'une approche en deuxième ordre dans l'interaction magnétoélastique, comportant des termes croisés dans les distorsions a été utilisée pour interpréter la variation des constantes élastiques isothermes dans les antimonures de terre rare (53). Dans notre cas, des calculs explicites

ont montré que le terme croisé est trop petit pour être discerné dans nos résultats expérimentaux, la contribution principale de la perturbation en deuxième ordre étant la modification de la constante élastique. Ces calculs ont aussi révélé que les corrections au mode $\epsilon(\Gamma_Y)$ sont relativement importantes à basses températures et bas champs. La magnétostriction modifiée est représentée en lignes brisées dans les figures 24.b et 25.b. D'autre part, les corrections calculées aux déformations $\epsilon(\Gamma_{\alpha,1})$ et $\epsilon(\Gamma_{\alpha,2})$, associées à l'opérateur $O_{20}(\vec{J})$, sont petites et négligeables en pratique.

En conclusion, on vérifie que les corrections en deuxième ordre, tout en donnant des modifications dans la bonne direction, ne sont pas suffisantes pour bien interpréter la magnétostriction dans le plan de base pour l'YTb, à basse température. Il est possible, toutefois, que la différence qui reste entre le calcul à un ion et la magnétostriction observée expérimentalement soit l'effet des interactions à deux ions. Cela est suggéré en partie par le fait qu'à des températures élevées l'expérience est raisonnablement reproduite par le calcul à un ion et d'autre part, par des mesures dans l'alliage plus concentré YTb 2 at %.

Dans les figures 26 et 27, sont montrées les magnétostrictions dans le plan de base de l'alliage YTb 2 at %. Ces expériences nous apportent deux enseignements intéressants. Premièrement, à haut champ pour $T < 10$ K et à tous champs pour $T > 10$ K, les résultats sont en accord avec ceux de YTb 1 at % (au facteur 2 près, qui traduit le facteur concentration). Deuxièmement, on voit clairement dans les figures l'effet des interactions magnétiques (effet à deux ions) à bas champ et pour $T = 1.2$ K, 4.2 K et 6.9 K. Cet effet a le signe opposé de l'effet à un ion. Pour $T = 1.2$ K et 4.2 K, il renverse même le signe de la magnétostriction totale pour $H < 10$ kG.

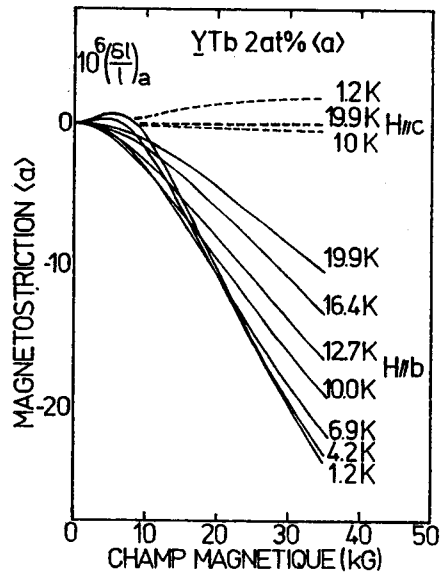
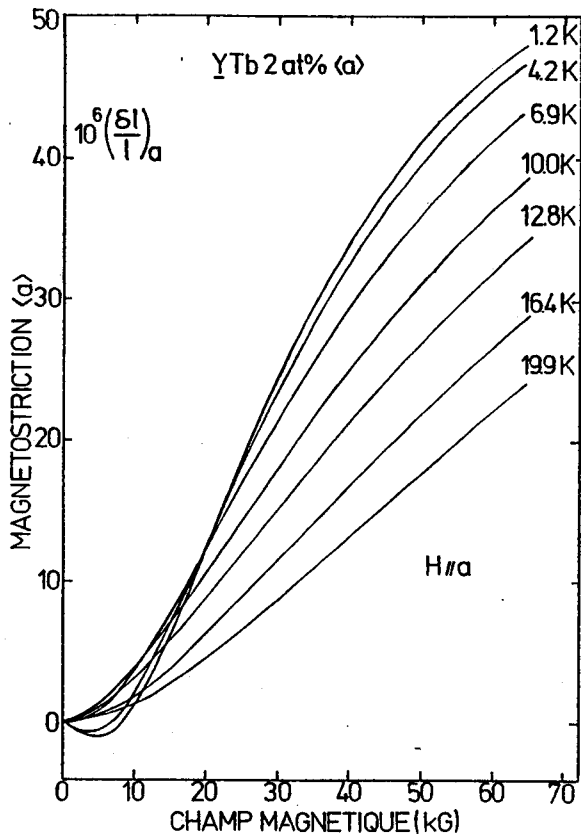


Figure 26 : Magnétostriction expérimentale de l'YTb 2 at % selon l'axe a pour des champs parallèles aux axes a, b et c.

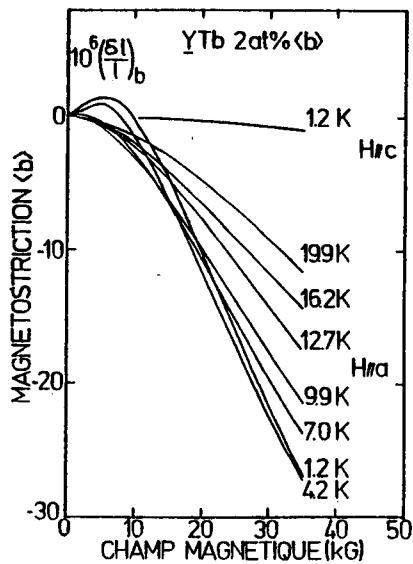
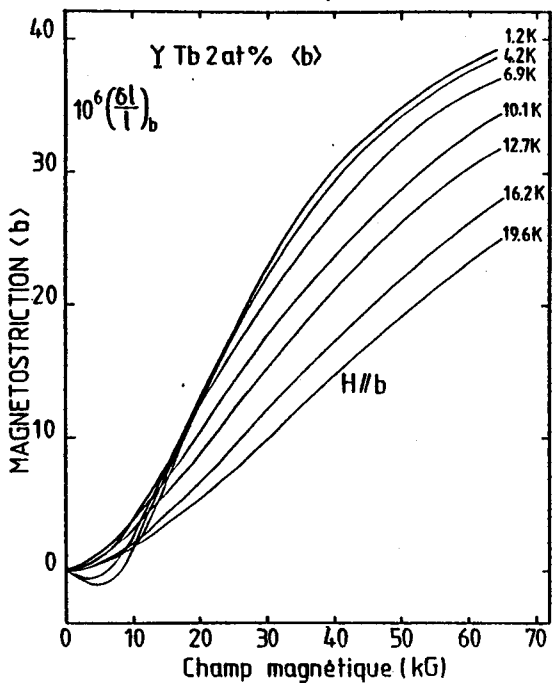


Figure 27 : Magnétostriction expérimentale de l'YTb 2 at % selon l'axe b pour des champs parallèles aux axes a, b et c.

3.6.e. L'alliage $\underline{\text{YGd}}$ 1 at % ; le cas d'un ion S

Le niveau 4f du Gd a un état fondamental ^8S . Donc, sa distribution de charge est sphériquement symétrique et l'ion doit être insensible aux effets de champ cristallin. En fait, cela n'est pas rigoureusement vrai. Pour Gd dans Y, des études de EPR ⁽¹⁹⁾ ont indiqué la présence d'un petit champ cristallin, dont le "splitting" total serait 0.26 K, probablement dû à des faibles mélanges par l'interaction spin-orbite des états excités dans le fondamental. Cependant, étant donné la faiblesse de ce champ cristallin, on peut s'attendre à des effets de magnétostriction (d'origine 4f) petits, sinon négligeables, pour l' $\underline{\text{YGd}}$ dilué, dans le domaine de température étudié ($T > 1.2$ K).

Les figures 28 et 29 montrent des mesures de magnétostriction dans l'alliage $\underline{\text{YGd}}$ 1 at %. Les effets sont relativement petits par rapport aux observations dans les alliages précédents. Néanmoins, il s'agit des effets véritables, puisque la magnétostriction de l'yttrium pur est difficilement détectable.

Dans le plan de base, les déformations sont deux ordres de grandeur plus faibles que celles enregistrées pour les alliages non-S. Pourtant, selon l'axe c l'effet est petit, mais non totalement négligeable.

Il est très difficile de discerner l'origine réelle de cette magnétostriction. Nous mentionnons les faits suivants : (i) à 2.1 K, l' $\underline{\text{YGd}}$ 1 at % s'ordonne antiferromagnétiquement avec des interactions à longue portée, et (ii) l'ion Gd polarise fortement la matrice Y dans la phase paramagnétique jusqu'à des températures très supérieures à la température d'ordre (voir chapitre V). Or, la magnétostriction de cet alliage est approximativement proportionnelle à H^2 et est très loin de la saturation, même pour des champs de 70 kG. De plus elle ne varie pas fortement avec la température. Ainsi son comportement serait comparable à celui d'un paramagnétique de bande comme l' YCo_2 ⁽³⁸⁾ ou le Pd et certains de ces

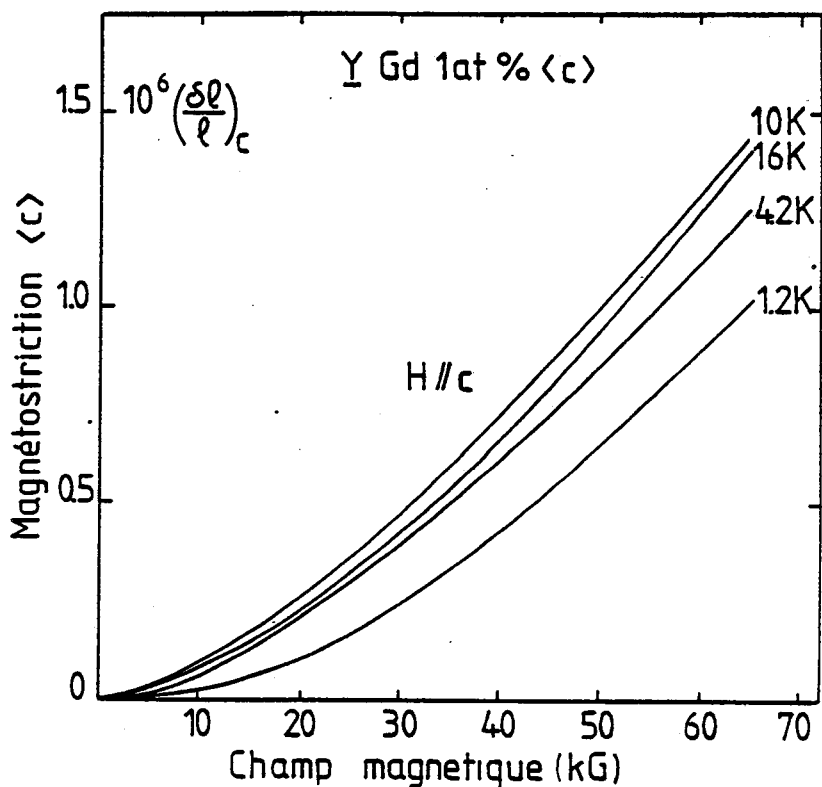


Figure 28 : Magnétostriction mesurée de l'YGd 1 at % selon l'axe c avec le champ parallèle à cet axe.

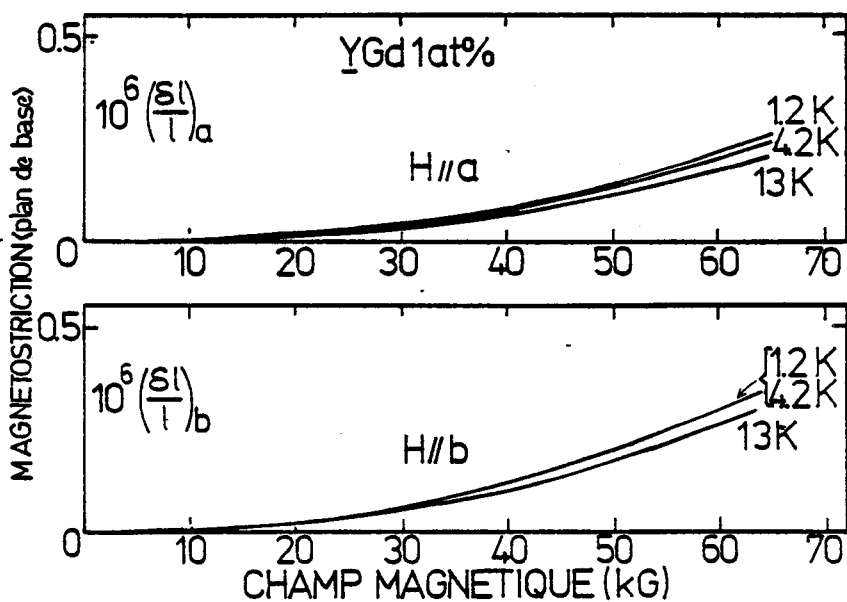


Figure 29 : Magnétostriction dans le plan de base de l'YGd 1 at %.

alliages ⁽⁵⁴⁾, mais avec une dépendance en T partiellement inversée (en basses températures) pour la déformation parallèle à l'axe c, en raison des effets à deux ions.

En tout état de cause, la conclusion qui nous semble importante est que la très faible magnétostriction de l'YGd 1 at % fournit un bon argument en faveur de notre interprétation des effets importants des alliages non-S, attribués à la distribution de charge non-sphérique des électrons 4f.

3.7. Les coefficients magnétoélastiques

3.7.a. Détermination expérimentale

Dans la table 4 sont regroupées les diverses constantes λ déterminées par l'ajustement des résultats expérimentaux aux formules (42 a et b). Les erreurs expérimentales sont aussi indiquées quand elles dépassent 20 %. Cette valeur correspond à l'incertitude typique sur les paramètres du champ cristallin. C'est la constante λ_{\perp} qui est déterminée avec la plus grande barre d'erreur. Cela est dû à la faiblesse relative de l'effet des déformations de volume et tétragonale par rapport à l'effet de la déformation orthorhombique, $\epsilon(\Gamma_Y)$, dans la magnétostriction parallèle au plan de base.

		$10^4 \lambda_{\perp}$	$10^4 \lambda_{//}$	$10^4 \lambda_Y$	$10^4 \lambda_{//}^{(4)}$
<u>YDy</u>		$- 0.08 \pm 0.2$	0.66	1.11	
<u>YEr</u>	fit I	$0.15 \begin{matrix} + 0.05 \\ - 0.15 \end{matrix}$	- 0.24	- 0.46	
	fit II	$0.15 \begin{matrix} + 0.05 \\ - 0.15 \end{matrix}$	- 0.31	- 0.46	- 0.0010
<u>YTb</u>	fit I	- 0.7	4.6	0.76	
	fit II	$- 0.7 \begin{matrix} + 0.7 \\ - 0.3 \end{matrix}$	1.15	0.81 ^(*)	- 0.012

Table 4. Constantes déterminées de l'interprétation des résultats de magnétostriction avec les formules (42 et 43).

(*) Calculé à partir de $V_2(\Gamma_Y) = 21$ K

A partir des constantes λ et des constantes élastiques de l'yttrium métallique, données par Smith et Gjevre ⁽⁵⁵⁾, nous pouvons calculer à l'aide des formules (28) les coefficients magnétoélastiques $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$, $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ et $V_2(\Gamma_{\gamma})$. L'utilisation des constantes élastiques de l'Y pur est évidemment une approximation. Pourtant, nous ne pouvons pas faire autrement parce que les constantes élastiques des alliages concernés n'ont pas été mesurées. Pour les constantes macroscopiques, nous pouvons espérer que les déviations aux valeurs pour le métal pur soient petites, puisque les alliages sont bien dilués. Il faut cependant noter que les modifications des constantes élastiques dues aux interactions de champ cristallin peuvent ne pas être négligeables, comme il a été constaté pour les antimonures de terre rare ^(53,56).

Dans la table 5 apparaissent les valeurs expérimentales des coefficients magnétoélastiques, calculés à partir de l'identification des constantes λ aux coefficients des formules (28).

		YEr	YDy	YTb	
				fit I	fit II
$V_2(\Gamma_{\alpha,1})$	exp	-1.1 ±1	5.4 ±2	28.6	3.5 ⁺⁷ ₋₆
	CP(12)	-0.17	0.46	0.76	
	CP(6)	-7.5	20	34	
$V_2(\Gamma_{\alpha,2})$	exp	-5.4 ±1.5	10.4	79.7	23.1 ±8
	CP(12)	-28	77	128	
	CP(6)	-6.3	17.2	28	
$V_2(\Gamma_{\gamma})$	exp	-11.9	28.8	19.7	21
	CP(12)	-51	139	230	
	CP(6)	-7.3	19.9	33	

Table 5. Coefficients magnétoélastiques ; toutes les valeurs sont en K/at. Sont portées les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec le modèle de charges ponctuelles. CP(12) correspond à un calcul fait avec les 12 premiers voisins ; CP(6) prend en compte les 6 premiers voisins. Le deuxième fit pour YTb correspond à l'inclusion d'un terme d'ordre 4 (formule (43)). Des détails sont donnés dans le texte.

La grande incertitude de la constante λ_{\perp} se refléchet dans la détermination du coefficient $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$. Dans ce cas, pour trancher sur sa valeur moyenne, nous avons aussi utilisé la formule (31) pour la magnétostriction de volume.

Dans la même table 5 sont aussi montrés des coefficients magnétoélastiques calculés dans le modèle des charges ponctuelles, ce qui est discuté dans la section suivante.

3.7.b. Discussion

Nous pouvons vérifier, dans la table 5, que les coefficients magnétoélastiques expérimentaux suivent raisonnablement bien la variation du facteur de Stevens $\alpha_2(J)$ le long de la série 4f. Dans la figure 30, où sont portés les rapports $V_2(\Gamma)/\alpha_2(J)$, cette constatation devient plus claire. Les points correspondants aux divers alliages ne s'écartent pas beaucoup d'une droite horizontale, sauf la notable exception du rapport $V_2(\Gamma_{\gamma})/\alpha_2(J)$ de l'YTb. Cette quantité est

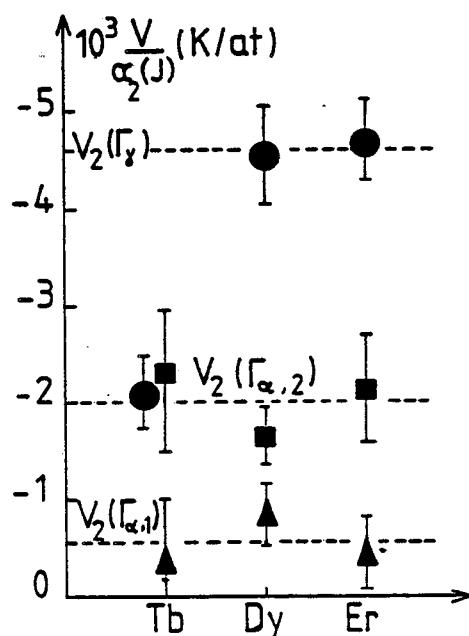


Figure 30 : Coefficients magnétoélastiques expérimentaux normalisés par le facteur de Stevens.

environ deux fois plus petite qu'elle ne devrait l'être pour s'aligner aux résultats des $\underline{Y}Dy$ et $\underline{Y}Er$. Nous n'avons pas d'explication pour ce comportement particulier, mais nous notons que c'est le calcul de la déformation $\epsilon(\Gamma_Y)$, associé à $V_2(\Gamma_Y)$, qui n'est pas en bon accord avec l'expérience dans le cas de l' $\underline{Y}Tb$.

Il est généralement admis ^(38,43) que le déplacement des charges ioniques du métal hôte dans l'environnement immédiat de la terre rare donnent une première contribution importante aux coefficients magnétoélastiques. Ces effets ioniques, décrits par le modèle de charges ponctuelles, sont calculables par les formules (36). Pour obtenir ces contributions, nous utilisons pour la fonction d'onde radiale $\langle R^2 \rangle$ les valeurs Hartree-Fock non relativistes calculées par Freeman et Watson ⁽¹⁾ et nous supposons une valence + 3. Pour les sommations sur les sites, nous considérons d'abord les 12 voisins les plus proches de la terre rare (ce qui est suffisant pour définir la symétrie hcp). Les résultats sont portés dans la table 5 sous la dénomination CP(12). Il est tout de suite apparent que le signe des contributions CP est cohérent avec les mesures ; ce que peut indiquer la prépondérance de ce mécanisme. Cependant, les comparaisons quantitatives ne sont pas bonnes. Pour $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$, les calculs donnent des valeurs entre 5 et 10 fois plus petites que l'expérience tandis que pour $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ et $V_2(\Gamma_Y)$, les contributions des charges ponctuelles sont entre 5 et 10 fois plus fortes que l'expérience. Ces désaccords indiquent clairement qu'une contribution des électrons de conduction intervient aussi. Ces électrons, qui ont un fort caractère d, peuvent écranter de façon très anisotrope les charges ioniques et, par exemple, écranter différemment les 6 premiers voisins et les 6 seconds voisins. Nous avons donc calculé les contributions des seuls 6 premiers voisins, c'est-à-dire ceux qui se trouvent dans des plans adjacents à celui de l'impureté (voir figure 5 du chapitre II). Les résultats de ce calcul sont portés sous la dénomination CP(6) dans la table 5. L'accord devient remarquable pour $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ et $V_2(\Gamma_Y)$. Pour $V_2(\Gamma_{\alpha,1})$ il y a une variation dans la direction correcte, mais les nouvelles valeurs deviennent très grandes par rapport aux mesures.

Ce résultat peut être compris à l'aide des considérations sur la structure électronique de l'yttrium. La surface de Fermi de l'yttrium, calculée par Loucks ⁽³¹⁾ est montrée dans la figure 31. Cette surface présente les mêmes caractéristiques essentielles que les surfaces de Fermi des métaux terres rares lourdes ⁽³⁰⁾. Elle se trouve dans les troisième et quatrième zones de Brillouin et consiste en un volume unique, formé par un tronc parallèle à l'axe de symétrie hexagonale, qui est largement créé par des bandes à caractère s-p et par des bras dans le plan AHL, qui sont associés aux bandes étroites à fort caractère d.

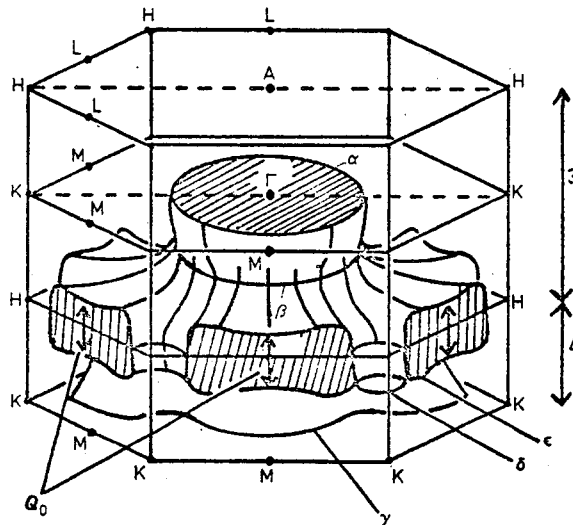


Figure 31 : Surface de Fermi de l'yttrium ⁽³¹⁾

Ainsi, nous pouvons admettre que des électrons presque libres font un écrantage peu efficace des charges des 6 premiers voisins, placés sur des positions peu éloignées de l'axe c en plans adjacents à celui de l'impureté (voir figure 5). Par contre, les électrons d, dont la distribution est concentrée sur le plan de base, écrangent très efficacement les 6 charges en position de deuxième voisins situés aux sommets de l'hexagone de base.

Le coefficient magnétoélastique $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ peut être comparé avec celui que l'on peut déduire des résultats de Touborg ⁽¹⁵⁾ sur les paramètres de champ cristallin d'ions de terre rare dilués dans des matrices non-magnétiques. Touborg

a pu établir la variation du paramètre $B_{20}/\alpha_2(J)$ en fonction du rapport c/a du métal hôte. Ce résultat, montré dans la figure 32 nous permet une estimation du coefficient magnétoélastique $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ à travers la relation :

$$\frac{\partial B_{20}}{\partial \epsilon(\Gamma_{\alpha,2})} = \frac{3}{2} \frac{c}{a} \frac{\partial B_{20}}{\partial (c/a)}$$

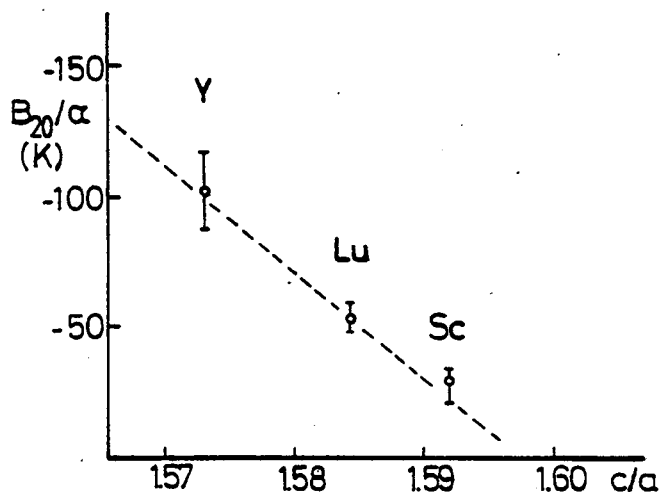


Figure 32 : Paramètre de champ cristallin B_{20}/α porté en fonction du rapport c/a du métal hôte (15)

Dans la table 6 sont portées les valeurs de $V_2(\Gamma_{\alpha,2})$ pour les diverses terres rares, obtenues par cette méthode. Ces valeurs reproduisent qualitativement

	<u>Y</u> Er	<u>Y</u> Dy	<u>Y</u> Tb
$V_2(\Gamma_{\alpha,2})$	- 28	70	111

Table 6 : Coefficients magnétoélastiques déduits de la figure 32 ; toutes les valeurs sont en K/at

l'expérience, donnant le signe correct et le bon rapport entre les coefficients pour les différentes terres rares. Les désaccords peuvent venir du fait que la déduction de $\partial B_{20}/\partial (c/a)$ à partir de la figure 32 implique dans la comparaison des résultats

pour des métaux dont la structure de bandes n'est pas exactement la même. En particulier, le scandium a une surface de Fermi assez différente de celle de l'yttrium (32,57).

Dans la section précédente, au cours des ajustements théoriques de la magnétostriction parallèle à l'axe c , il a été vu que l'introduction d'un terme d'ordre quatre produisant des améliorations dans les fits pour \underline{YEr} et \underline{YTb} . Avec les formules (37,38 et 39) nous pouvons estimer la valeur du coefficient $\lambda_{//}^{(4)}$ dans le modèle de charges ponctuelles. Les résultats de ce calcul sont montrés dans la table 7 où on remarque le très bon accord avec l'expérience, en signe comme en grandeur.

		<u>YEr</u>	<u>YTb</u>
$10^7 \lambda_{//}^{(4)}$	exp	- 1.0	- 12
	CP(12)	- 2.6	- 9

Table 7 : Valeurs expérimentales et calculées dans le modèle de charges ponctuelles de la constante de magnétostriction $\lambda_{//}^{(4)}$; les unités sont K/at

Il devient ainsi apparent que les ajustements que nous avons appelés fit II dans les cas des \underline{YEr} et \underline{YTb} sont les plus plausibles pour l'interprétation de la magnétostriction.

3.8. Les constantes magnétostrictives

L'intérêt des mesures de magnétostriction dans des systèmes de terres rares dilués n'est pas seulement d'apporter des informations directes sur les mécanismes de couplages magnétoélastiques d'un ion et ainsi fournir des éléments sur les interactions ion-réseau cristallin. Aussi, ces données sont-elles intéres-

santes pour établir le rôle respectif des effets à un ion et à deux ions dans les systèmes de terres rares concentrés. Il est bien connu que les métaux de terre rare présentent une très grande magnétostriction, dans leurs états magnétiquement ordonnés à basse température aussi bien que dans leurs phases paramagnétiques (58). Cet effet, connu comme magnétostriction géante, est de trois ordres de grandeur plus important que celui des métaux ferromagnétiques 3d.

Il n'est pas encore complètement clair combien cette magnétostriction géante est due à l'anisotropie des interactions de paire ou aux effets à un ion.

Nos résultats sont particulièrement intéressants pour aborder cette question, puisque nous avons dilué des ions terres rares dans une matrice non-magnétique, mais qui possède des ressemblances remarquables avec les métaux 4f lourds, surtout au niveau de la structure cristallographique et de la structure électronique de bandes.

Les constantes magnétoélastiques couramment référées dans la littérature peuvent être obtenues de nos mesures à partir des formules (35), où nous avons proprement tenu compte du facteur concentration. C'est à travers ces constantes classiques que nos résultats sur des alliages peuvent être comparés facilement à ceux des métaux purs correspondants.

La table 8 permet de comparer les constantes magnétoélastiques $\Lambda_1^{\alpha,2}$, $\Lambda_2^{\alpha,2}$ et $\Lambda^{\gamma,2}$ de nos alliages et des terres rares pures. Les comparaisons montrent de manière inéquivoque que l'on obtient bien l'ordre de grandeur de la magnétostriction géante des métaux purs en extrapolant à la concentration 100 % les effets à un ion mesurés dans nos alliages dilués. D'autre part, il est aussi clair qu'il y a des déviations quantitatives systématiques et que les effets à deux ions doivent aussi avoir des intensités comparables aux effets à un ion.

Il apparait même que, dans certains cas, les effets à deux ions doivent être dominants à basse température.

	<u>Y Er</u>	Er métal	<u>Y Dy</u>	Dy métal	<u>Y Tb</u>	Tb métal
$10^3 \Lambda_1^{\alpha,2}$	-2.9 ^{+2.9} -0.9	- 0.9	1.5 ^{+2.3} -2.3	6	8.8 ^{+3.8} -8.8	2.4 - 2.6 ^(c)
$10^3 \Lambda_2^{\alpha,2}$	-5.9	- 12.6	12.6	- 21.9	14.5	- 12.9 9.0 ^(c)
$10^3 \Lambda_1^{\gamma,2}$	-5.9	- 5.1 ^(c)	14.2	9.4	6.8 ^(d)	8.7

Table 8 : Constantes magnétostrictives

- pour les alliages YEr et YTb, sont portées les valeurs correspondant au fit II
- pour les métaux, il est rapporté $\Lambda_1^{\alpha,2} - 3\Lambda_1^{\alpha,0}$ et $\Lambda_2^{\alpha,2} - 3\Lambda_2^{\alpha,0}$, mesurés à 4.2 K, selon table donnée par J.J. Rhyne⁽⁵⁸⁾.
- pour Er et Tb, sont aussi montrées les valeurs extrapolées à 0 K à partir de la région paramagnétique, avec la théorie d'ion unique, conforme⁽⁵⁸⁾.
- Valeur calculée avec $V_2(\Gamma_Y) = 21$ K
- Quand l'incertitude n'est pas indiquée, elle est inférieure à 20 %

4. L'EXPANSION THERMIQUE

4.1. Introduction

Comme dans la magnétostriction, les propriétés de champ cristallin produisent également des effets dans l'expansion thermique des alliages 4f. Ces effets sont en correspondance avec les anomalies du type Schottky observées dans la chaleur spécifique de ces systèmes.

Cependant, plusieurs mécanismes peuvent intervenir dans l'expansion thermique à basse température des métaux contenant des impuretés⁽⁵⁹⁾. Il est

alors moins facile d'isoler les effets de champ cristallin pour nos alliages yttrium-terre rare qu'il ne l'était pour la magnétostriction. Pour cette raison, dans l'analyse de nos résultats d'expansion thermique, nous retiendrons les valeurs des divers paramètres magnétoélastiques dérivées à partir des expériences de magnétostriction.

Pour obtenir l'effet des impuretés dans l'expansion thermique de nos alliages, nous avons procédé à des mesures soignées de la dilatation de l'yttrium pur monocristallin. Nous présentons ces résultats avec quelques détails puisque à notre connaissance, l'expansion thermique de l'yttrium métallique n'a jamais été mesurée.

4.2. L'expansion thermique anisotrope de l'yttrium

Le groupe de symétrie ponctuelle d'un cristal ne peut pas être modifié par un effet de la température seule, s'il n'existe pas de transition de phase. Ainsi, le tenseur expansion thermique d'un cristal hexagonal possède seulement deux éléments distincts, les composantes perpendiculaires à l'axe principal de rotation étant égales. Alors, on dénote la dilatation parallèle à l'axe c comme $(\delta l/l)_{//}$ et la dilatation dans le plan de base comme $(\delta l/l)_{\perp}$. Les coefficients linéaires respectifs sont définis comme :

$$\alpha_{//} = \frac{\partial \epsilon_{zz}}{\partial T} = \frac{\partial \ln c}{\partial T}$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{\partial \epsilon_{xx}}{\partial T} = \frac{\partial \epsilon_{yy}}{\partial T} = \frac{\partial \ln a}{\partial T}$$

Il est aussi possible d'écrire les composantes de la dilatation comme un terme de volume $(\delta V/V)$ avec un coefficient $\alpha_V = \partial \epsilon(\Gamma_{\alpha,1})/\partial T$ et un terme $(\delta l/l)_{c/a}$, qui mesure le changement du rapport c/a , avec un coefficient $\alpha_{c/a} = \partial \epsilon(\Gamma_{\alpha,2})/\partial T$.

Pour des solides isotropes ou cubiques, on peut établir une relation entre le coefficient d'expansion volumique et l'énergie libre thermodynamique (59) :

$$\begin{aligned}\alpha_V &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \chi_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\end{aligned}$$

où P est la pression, S l'entropie et χ_T la compressibilité isotherme. Si l'entropie reste constante, il est donc courant de définir la fonction thermodynamique de Grüneisen, qui est étroitement liée à l'expansion thermique, par la combinaison sans dimension suivante :

$$\frac{\alpha_V V}{\chi_T C_V} = - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \equiv \gamma(T, V) \quad (46)$$

où C_V est la chaleur spécifique à volume constant. D'autres expressions pour $\gamma(T, V)$ peuvent être obtenues par des transformations thermodynamiques. Ainsi,

$$\gamma(T, V) = \frac{\alpha_V V}{\chi_S C_P} \quad (47)$$

où χ_S est la compressibilité adiabatique et C_P est la chaleur spécifique à pression constante.

La plupart des théories d'expansion thermique s'intéressent à la fonction de Grüneisen plutôt qu'au coefficient linéaire puisque cette fonction est plus facilement calculable à partir des fonctions thermodynamiques.

Les formules (46) et (47) peuvent être facilement généralisées au cas d'un solide anisotrope. Par exemple, l'extension de la formule (47) est faite à partir de la définition de la compressibilité adiabatique généralisée (59) :

$$\chi_p^S = - \left(\frac{\partial \epsilon_p}{\partial P} \right)_S = \sum_{q=1}^3 s_{p,q}^S$$

où les compliances adiabatiques $s_{p,q}$ sont reliées aux constantes élastiques C_{pq} par la propriété de réciprocity :

$$\sum_q C_{pq} s_{qr} = \delta_{pr}$$

Avec l'utilisation des propriétés de symétrie d'un cristal axial, on obtient alors les fonctions de Grüneisen suivantes (60) :

$$\begin{aligned} \gamma_{//} &= \frac{V}{C_p} \left[C_{33}^S \alpha_{//} + 2 C_{13}^S \alpha_{\perp} \right] \\ \gamma_{\perp} &= \frac{V}{C_p} \left[C_{13}^S \alpha_{//} + (C_{11}^S + C_{12}^S) \alpha_{\perp} \right] \end{aligned} \quad (48)$$

Puisque l'entropie peut être écrite comme une somme de contributions séparées, les fonctions de Grüneisen et l'expansion thermique, ainsi que la chaleur spécifique, peuvent aussi être séparées en contributions additives. Dans un métal de transition non magnétique, il est supposé qu'en première approximation, le réseau ionique et les électrons de bande contribuent indépendamment à la dilatation. La contribution du réseau provient des termes non-harmoniques de l'énergie potentielle vibrationnelle, fonction des positions ioniques (61). La contribution des électrons de conduction vient du fait que leur entropie dépend du volume et du rapport c/a , soit :

$$S^{(e)} = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) T \quad (T \ll \frac{E_F}{k_B}) \quad (49)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états par unité d'énergie et par spin au niveau de Fermi.

De même, on peut définir des fonctions de Grüneisen des phonons et électronique. En particulier, pour un gas d'électrons libres, la fonction de Grüneisen est constante et égale à 2/3 parce que, pour des électrons libres,

$$N(E_F) \propto V^{2/3}.$$

4.2.a. L'analyse des résultats

Pour des températures suffisamment basses ($T \ll \theta_D$), les composantes de l'expansion thermique et leurs coefficients peuvent être analysés en termes des polynômes simples comme (59,62,63) :

$$\text{et} \quad \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_v = a_v T^2 + b_v T^4 \quad (50.a)$$

$$\alpha_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right)_v = 2 a_v T + 4 b_v T^3 \quad (50.b)$$

$$v = \begin{pmatrix} // \\ \perp \end{pmatrix}$$

Cette analyse considère que les coefficients de l'expansion, comme dans la chaleur spécifique, représentent un terme électronique, linéaire en T et un terme de Debye, proportionnel à T^3 .

La figure 33 montre l'expansion thermique anisotrope de l'yttrium entre 1.2 K et 32 K. Ces résultats sont analysés selon l'expression (50.a) et les 4 constantes a_v , b_v sont obtenues par des plots $(1/T^2)(\delta \ell / \ell)_v$ versus T^2 , comme le montre la figure 34. Les constantes ainsi déterminées permettent alors l'établissement des formules (50.b) suivantes, pour les coefficients de l'expansion, en unités de K^{-1} :

$$\alpha_{//} = 1.88 \cdot 10^{-8} T + 13.43 \cdot 10^{-11} T^3$$

$$\alpha_{\perp} = -0.14 \cdot 10^{-8} T + 7.04 \cdot 10^{-11} T^3$$

qui sont valables jusqu'à 20 K ($\approx \theta_D/13$) environ. Avec les polynômes ci-dessus et la chaleur spécifique de l'yttrium donnée par Cetas et al (64) (et plus récemment par Wells et al (65)), nous pouvons calculer les fonctions de Grüneisen électronique et de phonons dans la limite de très basses températures. La cons-

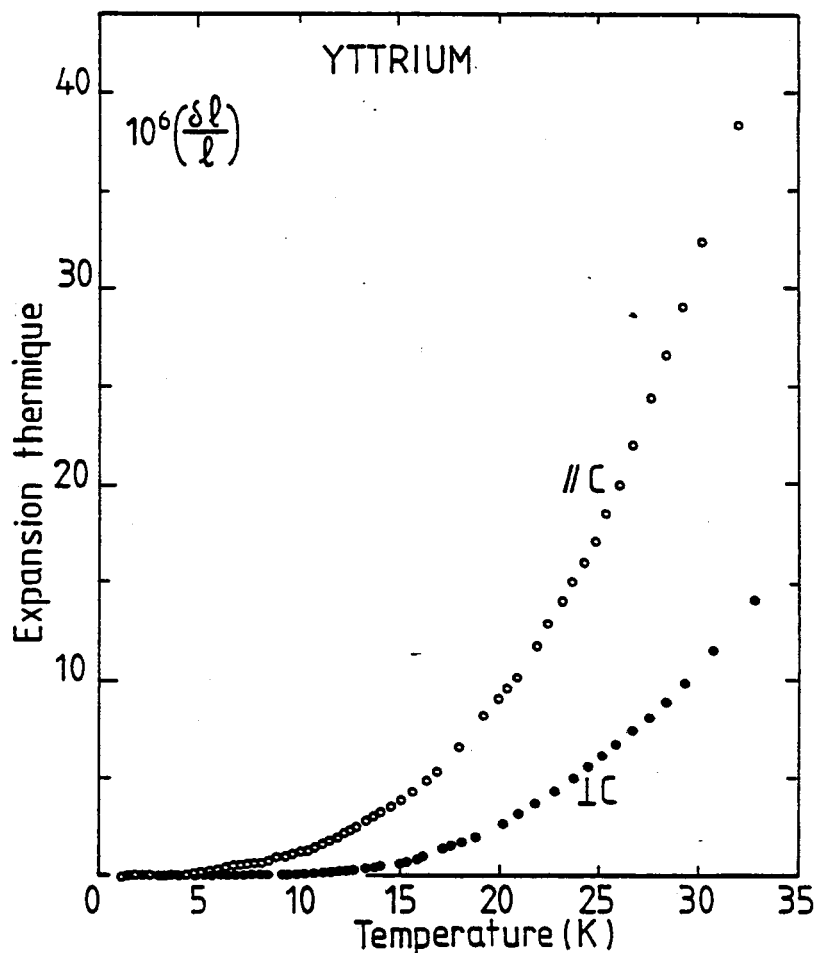


Figure 33 : Expansion thermique anisotrope de l'yttrium monocristallin.

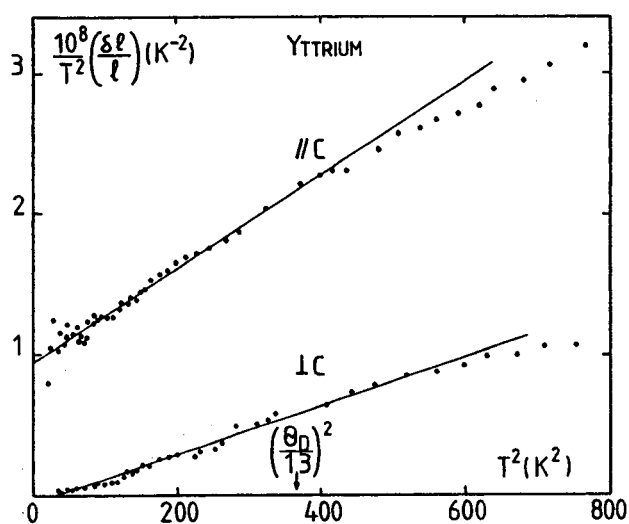


Figure 34 : Détermination des coefficients des termes électroniques et de phonon à l'expansion thermique de l'yttrium monocristallin dans le domaine des basses températures. Les intersections à l'axe vertical donnent les coefficients du terme électronique anisotrope. Les coefficients du terme de phonon sont donnés par la pente des lignes droites (voir discussion dans le texte).

tante pour la chaleur spécifique électronique étant donnée par :

$$\Gamma_{sh} = 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol K}^2$$

pour le volume de notre échantillon, correspondant à $1.77 \cdot 10^{-3}$ mol de Y, nous obtenons d'après les formules (48), les fonctions de Grüneisen électroniques à basse température :

$$\gamma_{//}^e = 3.45 \text{ et } \gamma_{\perp}^e = 0.51$$

Avec la valeur $\theta_D(0) = 248 \text{ K}$ (65), nous calculons les limites à 0 K des fonctions de Grüneisen du réseau. Nous obtenons :

$$\gamma_{//}^{ph}(0) = 2.05 \text{ et } \gamma_{\perp}^{ph}(0) = 1.49$$

Dans ces calculs nous avons utilisé les constantes élastiques données par Smith et Gjevre (55). L'imprécision de ces divers paramètres est difficile sinon impossible à évaluer, puisque des données de plusieurs auteurs sont à considérer et les différences dans la pureté des métaux utilisés peuvent introduire des anomalies significatives dans toutes les quantités concernées dans les calculs. Par exemple, il est connu (66) qu'une faible quantité d'oxygène dissoute dans l'argent change fortement son coefficient d'expansion en basses températures.

4.2.b. Discussion des résultats

La fonction de Grüneisen électronique dépend de la structure de bandes des électrons de conduction et reflète en quelque sorte son anisotropie spatiale. Il est clair que la théorie d'électrons libres ne peut donner aucune explication

pour l'expansion thermique électronique de l'yttrium, puisque cette théorie prévoit $\gamma_{//}^e = \gamma_{\perp}^e = 2/3$. En effet, les estimations de la structure de bandes et de la surface de Fermi pour l'yttrium ^(31,57), évoquées dans la discussion de la section 3.7.b., montrent des aspects très compliqués et fort éloignés du caractère classique électron libre.

Pour comparaison, dans la table 9 nous présentons des valeurs pour $\gamma_{//}^e$ et γ_{\perp}^e de quelques métaux hcp :

METAL	c/a	$\gamma_{//}^e$	γ_{\perp}^e	ref
Mg	1.62	1.3	1.45	(67)
Zn	1.86	4.5	0.6	(67)
Pr	1.61	1.4	- 4	(68)
Y	1.57	3.45	0.51	ce travail

Table 9 : Fonctions de Grüneisen électroniques à basses températures pour les métaux hcp.

La dilatation due aux phonons à basse température, c'est-à-dire dans la limite des effets non harmoniques faibles, est en général interprétée dans l'approximation quasi-harmonique. Cette approximation suppose les fréquences des modes normaux de vibration dépendantes du volume et -pour un solide axial- du rapport c/a. Les contributions de chaque mode normal de fréquence ω_i aux fonctions de Grüneisen sont de la forme (59) :

$$\gamma_{//}^i = - \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln c} \right)_a \quad ; \quad \gamma_{\perp}^i = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln a} \right)_c$$

et la fonction de Grüneisen des phonons totale est du type :

$$\gamma_v^{\text{ph}} = \frac{\sum_i \gamma_v^i C_i}{\sum_i C_i} \quad v = \left(\begin{array}{c} // \\ \perp \end{array} \right)$$

où C_i est la contribution du mode i à la chaleur spécifique. La fonction de Grüneisen des phonons peut en principe être calculée avec des modèles spécifiques pour les constantes de force et pour les vibrations du réseau (59).

La table 10 présente des valeurs de $\gamma_{//}^{\text{ph}}(0)$ et $\gamma_{\perp}^{\text{ph}}(0)$ pour des métaux hcp :

METAL	c/a	$\gamma_{//}^{\text{ph}}(0)$	$\gamma_{\perp}^{\text{ph}}(0)$	ref
Mg	1.62	1.3	1.6	(67)
Zn	1.86	1.4	2.3	(67)
Cd	1.89	2.2	2.2	(67)
Ti	1.59	0.8	1.15	(69)
Zr	1.59	0.8	0.1	(69)
Y	1.57	2.05	1.49	ce travail

Table 10 : Fonctions de Grüneisen des phonons dans la limite $T = 0$ pour des métaux hcp.

Plusieurs des paramètres présentés dans les tables 9 et 10 ont été déterminés avec une grande incertitude. Malgré cela, ils suggèrent que l'anisotropie entre $\gamma_{//}$ et γ_{\perp} augmente à mesure que le rapport c/a s'écarte de la valeur "idéale".

4.3. L'expansion thermique des alliages Y-terre rare

4.3.b. Rappel sur le problème

L'expansion thermique des alliages dilués est un phénomène peu étudié soit du point de vue expérimental ou théorique. Il est souvent constaté que la dilution des impuretés dans un métal modifie de façon significative l'expansion thermique de ce dernier, surtout à basse température. Le seul fait d'introduire dans le réseau cristallin un ion en substitution, avec une masse différente, peut provoquer des modes de vibration localisés. Il est clair que cela a des conséquences sur les termes non harmoniques du potentiel du réseau, lesquels sont directement responsables de l'expansion thermique. Des modèles simples ^(70,71) montrent que la seule différence de masse peut entraîner des effets positifs ou négatifs dans les coefficients d'expansion, dépendant de la variation relative de la non-harmonicité.

D'autre part, le problème des impuretés ayant un moment magnétique n'a été abordé que partiellement. Dans des systèmes de terres rares, des effets de champ cristallin ont été observés. Lüthi et Ott ⁽⁷²⁾ ont mis en évidence l'action du champ cristallin dans l'expansion thermique des composés intermétalliques de terres rares à symétrie cubique et hexagonale. En particulier, dans le cas des systèmes hexagonaux PrNi_5 et Pr métal, le couplage magnétoélastique d'un ion, entre les déformations homogènes et l'opérateur quadripolaire des ions 4f, décrit remarquablement bien le comportement des coefficients linéaires de l'expansion anisotrope, en basses températures.

Aussi, de Jong et collaborateurs ^(3,73) ont mesuré des effets d'impureté dans la dilatation en basses températures des alliages dilués Mg-terre rare, qui ont structure hcp. Dans leur interprétation, ils ont supposé que l'effet d'impureté est uniquement dû au champ cristallin et ainsi ils ont été amenés à considérer des

termes jusqu'à l'ordre six dans l'interaction magnétoélastique.

Dans l'expansion thermique, comme pour la magnétostriction, les effets de champ cristallin sont généralement traités en considérant que les seules interactions magnétoélastiques d'importance sont celles que couplent les déformations homogènes du réseau aux opérateurs de champ cristallin. Il faut cependant noter que les multipôles électriques peuvent aussi interagir avec les phonons. Des calculs théoriques sur l'interaction spin-réseau dans des systèmes de terres-rares (50,51) montrent que le couplage du champ cristallin avec les vibrations du réseau peut être aussi important que celui avec les distortions statiques pures. Ainsi, dans l'expansion thermique, il ne serait pas surprenant que des effets dûs à l'interaction champ cristallin - phonons aient un rôle important, surtout pour des intervalles de température où une considérable population de phonons est excitée.

4.3.b. Les résultats expérimentaux et discussion

Dans la discussion des résultats pour les alliages nous préférons présenter les expansions thermiques intégrées à la place des coefficients linéaires respectifs. Cela nous permet de faire la comparaison directe de nos mesures aux formules (28) ou (42), avec l'utilisation des paramètres magnétoélastiques dérivées à partir des expériences de magnétostriction. Les modifications dont nous devons tenir compte dans ces formules sont évidemment la nullité de la fonction $O_{22}(H,T)$ à champ zéro et les variations des fonctions de Stevens, qui, dans ce cas, doivent être comprises comme :

$$\delta O_{20}(T, H=0) = O_{20}(T, 0) - O_{20}(0, 0)$$

La figure 35 montre l'expansion thermique de l'alliage YGd 1 at % pour laquelle des effets de champ cristallin ne sont pas attendus. Effectivement,

nous observons des faibles dilatations négatives pour les deux orientations, parallèle et perpendiculaire à l'axe c. Il y a donc des effets de volume et de forme, avec la dominance du premier, qui peuvent être la conséquence de la modification de la non harmonicité du potentiel du réseau, introduite par les impuretés de Gd.

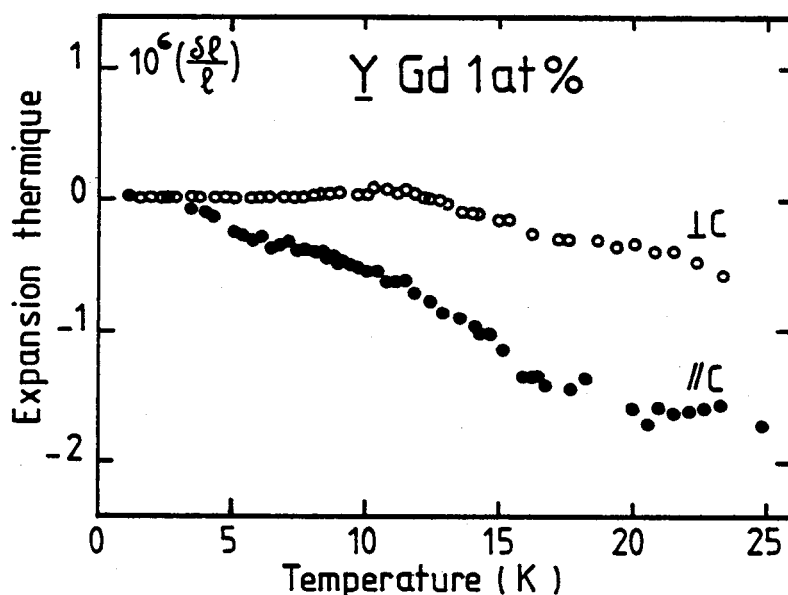


Figure 35 : Expansion thermique pour l'alliage $\underline{Y}\text{Gd}$ 1 at %. L'expansion thermique de l'yttrium pur a été retirée.

Dans la figure 36, il est porté l'expansion thermique de l'alliage $\underline{Y}\text{Dy}$ 1 at %. Les courbes sont calculées par l'équation (42), dans le cas $H = 0$ et avec les constantes magnétoélastiques de la table 4. Les aspects qualitatifs de l'expérience sont assez bien reproduits par le calcul. Puisque l'effet de champ cristallin est faible dans ce cas, le désaccord quantitatif pour la dilatation parallèle à l'axe c n'est pas surprenant.

L'expansion thermique mesurée de l' $\underline{Y}\text{Er}$ 2 at % est montrée dans la figure 37. Les traits pleins correspondent aux estimations théoriques faites avec les constantes magnétoélastiques déterminées du fit II de la table 4. Il est donc

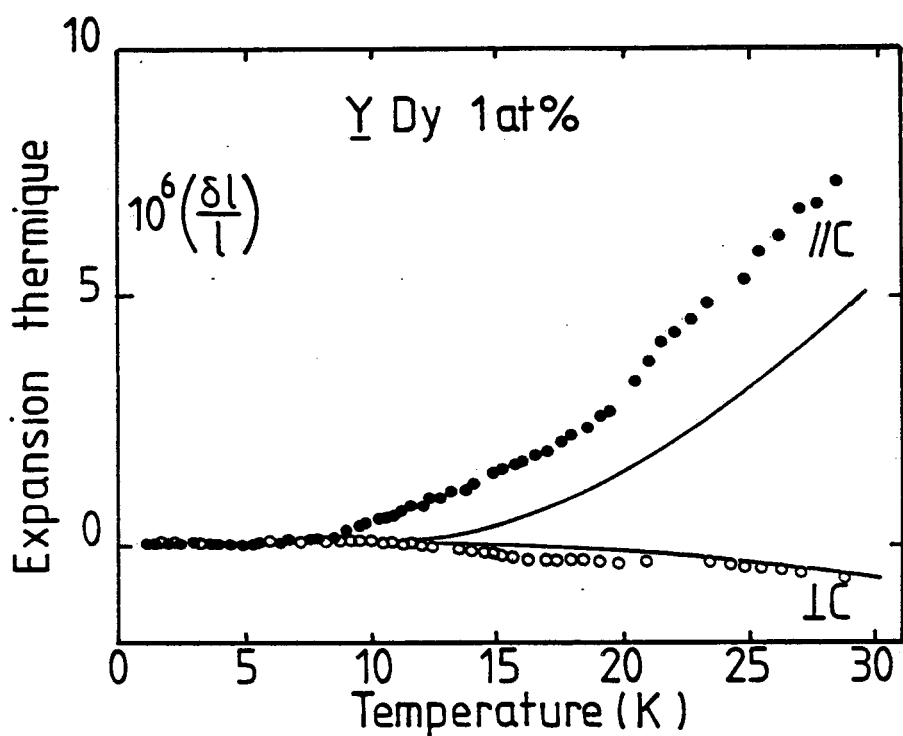


Figure 36 : Contribution des impuretés à l'expansion thermique anisotrope de l' $\underline{\text{Y}}\text{Dy}$ 1 at %. Les lignes continues correspondent à des calculs faits avec les paramètres déterminés des mesures de magnétostriction.

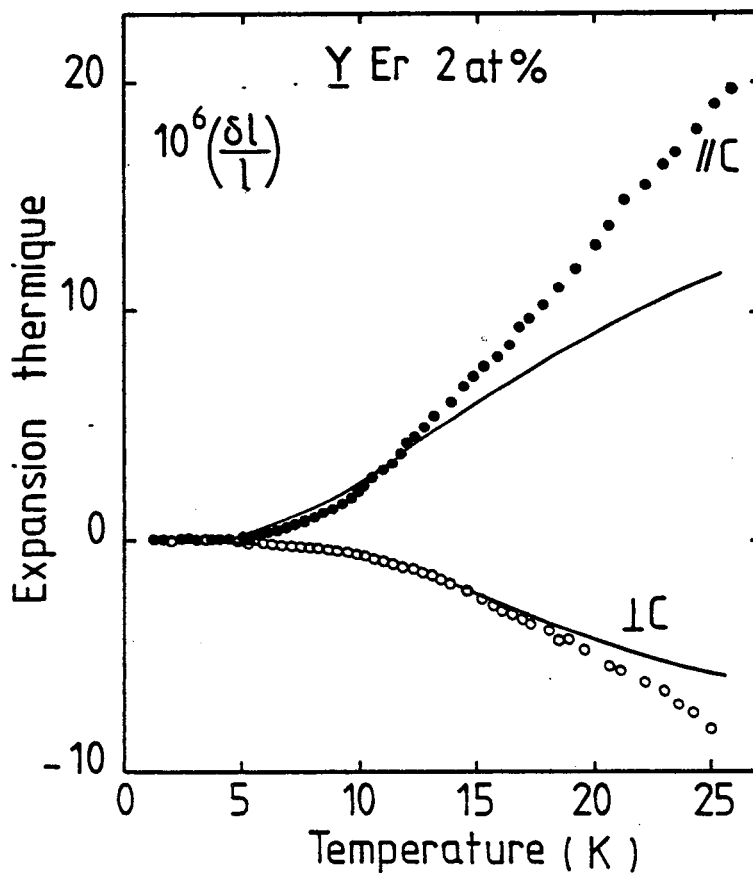


Figure 37 : Contribution des impuretés à l'expansion thermique anisotrope de l' $\underline{\text{Y}}\text{Er}$ 2 at %. Les lignes continues correspondent à des calculs faits avec les paramètres déterminés des mesures de magnétostriction.

considéré un petit terme d'ordre quatre en ce cas. Dans les basses températures l'accord est bon, mais le calcul prévoit un effet de saturation pour les températures plus élevées qui n'est pas observé expérimentalement jusqu'à 25 K.

Finalement les figures 38 a et b montrent l'expansion thermique des alliages Y Tb 1 at \% et Y Tb 2 at \% . La ressemblance entre les deux expériences est notable et le facteur 2 de la différence de concentration est bien respecté. Néanmoins, on constate que la déformation parallèle à l'axe c pour l' Y Tb 2 at \% est constante jusqu'à 9 K environ, ce qui n'est pas le cas pour l' Y Tb 1 at \% . Du fait que l' Y Tb 2 at \% est un verre de spin avec $T_g = 8.5 \text{ K}$, il est tentant d'attribuer cette différence entre les deux dilatations aux effets d'interactions magnétiques. Néanmoins, il est difficile de comprendre l'allure de l'expansion thermique de ces alliages dans le schéma théorique utilisé jusqu'ici. Le calcul fait avec les formules de premier ordre et les paramètres magnétoélastiques dérivés des expériences de magnétostriction prévoit une dilatation beaucoup plus forte que celle réellement observée. De plus les variations en température des valeurs espérées des opérateurs de Stevens $O_{20}(J)$ et $O_{40}(J)$ ne reproduisent pas la forme de la courbe d'expansion thermique.

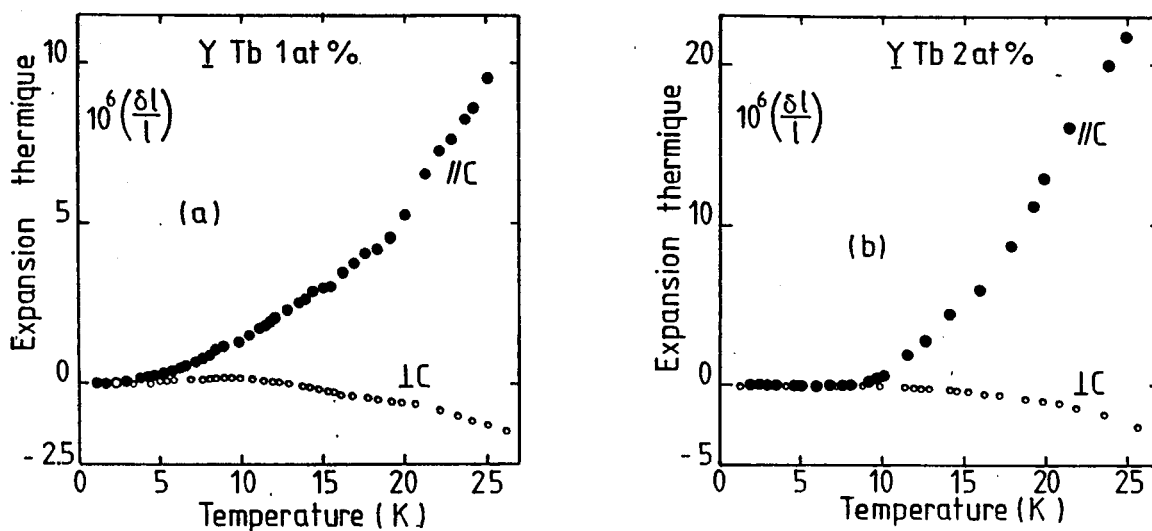


Figure 38 : Expansion thermique des alliages Y Tb 1 at \% (a) et Y Tb 2 at \% (b).

L'expansion thermique de l'yttrium pur a été retirée.

5. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES MAGNETOELASTIQUES

Dans ce chapitre, des résultats expérimentaux de magnétostriction et d'expansion thermique des alliages dilués d'Y - terre rare ont été interprétés à l'aide d'expressions théoriques que nous avons obtenues par la minimisation d'une énergie libre comprenant des contributions de champ cristallin, d'interaction magnétoélastique, d'énergie élastique et d'énergie Zeeman.

L'analyse des résultats de magnétostriction a donné les coefficients magnétoélastiques, que nous discutons dans le cadre d'un modèle de charges ponctuelles et avec la prise en compte des effets des électrons de conduction. Ces coefficients magnétoélastiques nous ont permis de prévoir approximativement les contributions des termes magnétoélastiques à un ion à la magnétostriction géante des métaux de terre rare. Nous avons trouvé que ces termes ont l'ordre de grandeur de la magnétostriction des terres rares, mais que des termes à deux ions y jouent également un rôle important et sont parfois prépondérants à basse température.

Pour effectuer l'analyse des résultats d'expansion thermique, nous avons mesuré -pour la première fois- la dilatation anisotrope de l'yttrium pur - à basse température. Dans les alliages, l'effet d'impureté dans l'expansion thermique est généralement en bon accord avec la magnétostriction.

CHAPITRE IV

PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRIQUE

1. INTRODUCTION

2. LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS UN CRISTAL HEXAGONAL

2.1. Sans champ magnétique

2.2. Avec champ magnétique

2.3. Les mesures présentées dans la thèse

3. MAGNETORESISTANCE

3.1. Identification de la magnétorésistance dûe aux moments $4f$

3.2. L'anisotropie de magnétorésistance

3.3. L'interaction $k-f$

3.3.a. Les diffusions coulombiennes isotrope et quadripolaire

3.4. Les probabilités de diffusion et la résistivité

3.4.a. La résistivité quadripolaire

3.4.b. La magnétorésistance d'échange

3.5. Les résultats expérimentaux

3.5.a. La magnétorésistance anisotrope

3.5.b. La magnétorésistance isotrope

3.6. Discussion des résultats

3.6.a. La magnétorésistance anisotrope

3.6.b. La magnétorésistance isotrope d'échange

3.7. Les alliages YGd

4. LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

4.1. Les résultats expérimentaux dans YTb, YDy et YEr

4.2. Le cas de l'alliage YGd 2 at %

5. RESISTIVITE QUADRUPOLAIRE DANS PrAl₂

6. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés de transport d'alliages monocristallins yttrium - terre rare. Les expériences de magnétorésistance et de résistivité fournissent des informations complémentaires aux propriétés magnétoélastiques.

Nous avons mesuré les parties anisotrope et isotrope de la magnétorésistance dans le plan de base hexagonal. Ce type d'étude a été surtout réalisé auparavant sur des alliages métaux nobles - terres rares. Ces systèmes correspondent à la situation d'électrons libres diffusés par des impuretés 4f. Notre étude sur des échantillons Y - terre rare correspond à la situation d'une bande de conduction à fort caractère d, analogue à celle des métaux de terre rare. Un élément d'intérêt est donc la comparaison entre ces deux types de systèmes.

Nous avons interprété nos résultats d'anisotropie de magnétorésistance avec le modèle développé par Fert et collaborateurs ⁽⁶⁾ qui étudient la diffusion par l'interaction entre électrons de conduction et le quadripole électrique d'impuretés 4f. Dans notre cas, la partie anisotrope de la magnétorésistance (dans le plan de base) est relativement petite par rapport à la magnétorésistance totale et les comparaisons théorie - expérience restent à un niveau semi-quantitatif. La partie isotrope de la magnétorésistance est principalement due à la diffusion de spin dont la dépendance en champ et température reflètent les effets de champ cristallin.

Dans la partie initiale du chapitre, nous résumons les aspects les

plus importants du modèle de Fert et al⁽⁶⁾, puis nous passons à la présentation et discussion des résultats de magnétorésistance. Ensuite, nous présentons quelques résultats de résistivité électrique d'impureté. Un résultat intéressant est celui de l'YGd 2 at % qui montre des caractéristiques de résistivité associées à l'ordre à longue portée. Dans la partie finale du chapitre et dans l'appendice, nous présentons et discussion des mesures de résistivité et magnétorésistance sur le composé intermétallique PrAl₂, qui ont été les premières à mettre en évidence une résistivité de désordre thermique des quadripoles 4f.

2. LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS UN CRISTAL HEXAGONAL

2.1. Sans champ magnétique

Dans un conducteur cristallin anisotrope qui obéit à la loi d'Ohm, les composantes du champ électrique sont reliées aux composantes du courant par la relation :

$$E_i = \sum_k \rho_{ik} J_k, \quad (51)$$

où les ρ_{ik} sont les éléments du tenseur résistivité électrique.

Généralement, les propriétés de symétrie cristalline réduisent le nombre d'éléments ρ_{ik} non-nuls. Selon le principe de Neumann⁽⁷⁴⁾, le tenseur de résistivité électrique est invariant par rapport aux opérations de symétrie du groupe ponctuel. Ainsi, dans le cas du groupe D_{3h} , caractéristique de la structure hcp, la présence de la réflexion σ_h et des rotations C_2' et C_3 réduisent le tenseur résistivité à la forme diagonale.

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_a & 0 & 0 \\ 0 & \rho_a & 0 \\ 0 & 0 & \rho_c \end{bmatrix} \quad (52)$$

où les deux éléments distincts ρ_a et ρ_c symbolisent respectivement les résistivités dans le plan de base et selon l'axe principal de symétrie.

2.2. Avec champ magnétique

L'application d'un champ magnétique extérieur provoque toujours une réduction de la symétrie du groupe ponctuel original. La symétrie d'un champ magnétique est $C_{\infty h}$ et l'axe de symétrie est la direction du champ. Le groupe du système perturbé contient alors tous les opérateurs qui sont à la fois membres du groupe original et du groupe du champ extérieur. En général, cela dépend de l'orientation de H par rapport aux axes de symétrie du cristal étudié.

Dans un cristal hexagonal, les situations normalement étudiées correspondent aux applications du champ selon les axes a, b et c. Pour un champ magnétique parallèle à l'axe c, le groupe original D_{3h} est réduit au groupe C_{3h} (10), mais les composantes diagonales du tenseur résistivité dans le plan de base, ρ_{xx} et ρ_{yy} , seront encore égales. Si le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de base, la réduction de symétrie est beaucoup plus importante.

Avec le champ parallèle à l'axe a (H_x), le groupe D_{3h} est réduit au groupe C_s , tandis que avec le champ parallèle à l'axe b (H_y), D_{3h} est réduit à C_2 ; ceci est indiqué dans la figure 39.

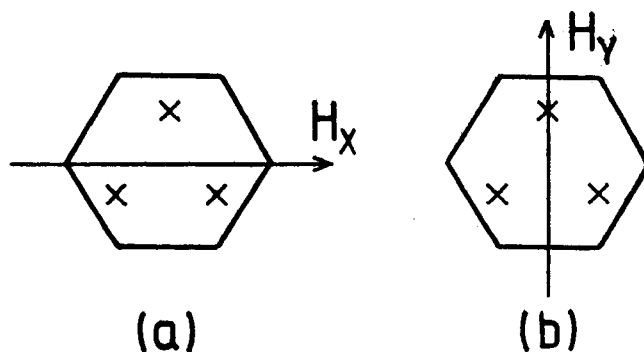


Figure 39 : Réduction de la symétrie D_{3h}
 par le champ magnétique ;
 (a) C_s pour $H//a$ et (b) C_2
 pour $H//b$.

Dans le cas d'un champ magnétique appliqué parallèlement au plan de base, les composantes ρ_{xx} et ρ_{yy} ne seront donc plus égales.

2.3. Les mesures présentées dans la thèse

Dans ce travail, nous mesurons les résistivités électriques à champ nul $\rho_a(0)$ et $\rho_c(0)$ pour divers alliages yttrium - terre rare. D'autre part, des mesures de résistivité sous champ magnétique sont faites pour des échantillons orientés de façon que le courant et le champ soient parallèles aux axes a ou b du plan de base. C'est à dire, nous allons nous intéresser à :

$$\rho_{xx}(H_\alpha) \equiv \rho_a(H_\alpha) \quad (\alpha = x, y)$$

et

$$\rho_{yy}(H_\alpha) \equiv \rho_b(H_\alpha)$$

Nous définissons les composantes de la magnétorésistance comme :

$$\Delta\rho_\beta(H_\alpha) = \rho_\beta(H_\alpha) - \rho_\beta(0) \quad (\beta = a, b)$$

et elles sont, en conséquence, des fonctions paires du champ magnétique. Nous

définissons aussi les anisotropies de magnétorésistance pour les orientations cristallines a et b de nos alliages de la façon suivante :

$$\Delta\{\rho(//) - \rho(\perp)\}_a = \rho_a(H_x) - \rho_a(H_y) \quad (53.a)$$

$$\text{et } \Delta\{\rho(//) - \rho(\perp)\}_b = \rho_b(H_y) - \rho_b(H_x) \quad (53.b)$$

où les symboles (//) et (\perp) servent à indiquer l'orientation relative du courant électrique et du champ magnétique.

3. MAGNETORESISTANCE

3.1. Identification de la magnétorésistance d'origine 4f

Nous commençons par la présentation et la discussion des résultats de magnétorésistance parce que ils mettent en jeu essentiellement des effets à un ion ressemblant aux effets magnétoélastiques présentés dans le chapitre précédent. Nous serons surtout intéressés à la contribution des diffusions quadripolaires par les terres rares aux anisotropies de magnétorésistance définies par les équations (53 a et b). Cependant, dans nos alliages, la magnétorésistance normale (61) n'est pas négligeable. Elle est donnée par :

$$\rho_0 K^{(\alpha)} (H/\rho_0),$$

où ρ_0 est la résistivité résiduelle et K est la fonction de Koehler, qui dépend de l'orientation relative $\alpha(// \text{ ou } \perp)$ entre le courant et le champ magnétique.

Pour extraire ces contributions normales de nos résultats bruts de magnétorésistance, nous avons effectué à des mesures jusqu'à des températures

suffisamment hautes (environ 20 K), pour que l'effet magnétique des impuretés soit très réduit. Dans la région de hautes températures, la magnétorésistance de spin varie comme T^{-2} . Donc, pour une valeur de H donnée, la magnétorésistance normale, qui est indépendante de T, peut être obtenue par la limite $T \rightarrow \infty$ d'un plot $\Delta\rho_{\text{total}}$ versus T^{-2} . Cette procédure est illustrée dans le cas de l'YEr 2 at %, dont la magnétorésistance totale, mesurée à plusieurs températures et pour les deux orientations du champ, est montrée dans les figures 40 a et b.

La magnétorésistance due aux diffusions par les moments magnétiques des ions terres rares est alors :

$$\Delta\rho_m^{(\alpha)} = \Delta\rho_{\text{total}}^{(\alpha)} - \Delta\rho_{\text{normal}}^{(\alpha)}$$

où $\alpha = (//)$ ou (\perp) . Pour l'YEr , $\Delta\rho_m^{(\alpha)}$ est montré dans la figure 41 qui permet aussi de visualiser l'anisotropie de résistivité qui va nous intéresser par la suite. Nous avons utilisé cette procédure pour déterminer les magnétorésistances normales et les contributions magnétiques des alliages YEr 2 at %, YTb 1 at % et YGd 1 at %. Pour l'alliage YDy 1 at %, nous avons pris la magnétorésistance mesurée à 20 K comme la partie normale à retrancher.

3.2. L'anisotropie de magnétorésistance

Il a été largement prouvé l'intérêt des expériences de magnétorésistance pour l'étude de l'anisotropie des interactions entre les électrons de conduction et les moments magnétiques 4f des systèmes métalliques terres rares^{75,76}). Fert, Levy et leurs collaborateurs^(6,77) ont amplement démontré que l'interaction coulombienne des électrons de conduction avec le moment de quadripole électrique de la distribution de charge 4f est le mécanisme dominant dans l'anisotropie des effets de magnéto-transport dans des alliages dilués de terres rares. De l'analyse

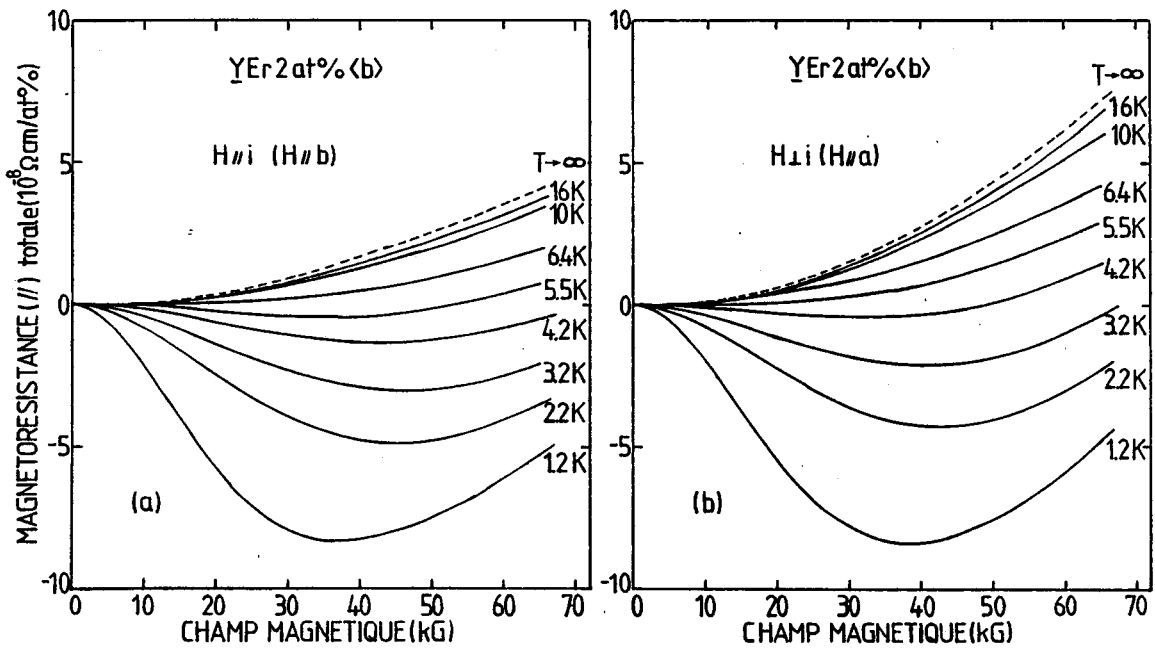


Figure 40 : Magnétorésistance totale dans le plan de base de l'YEr 2 at % pour des champs perpendiculaire au courant (a) et parallèle au courant (b). Les lignes en tirets montrent la magnétorésistance normale obtenue par extrapolation.

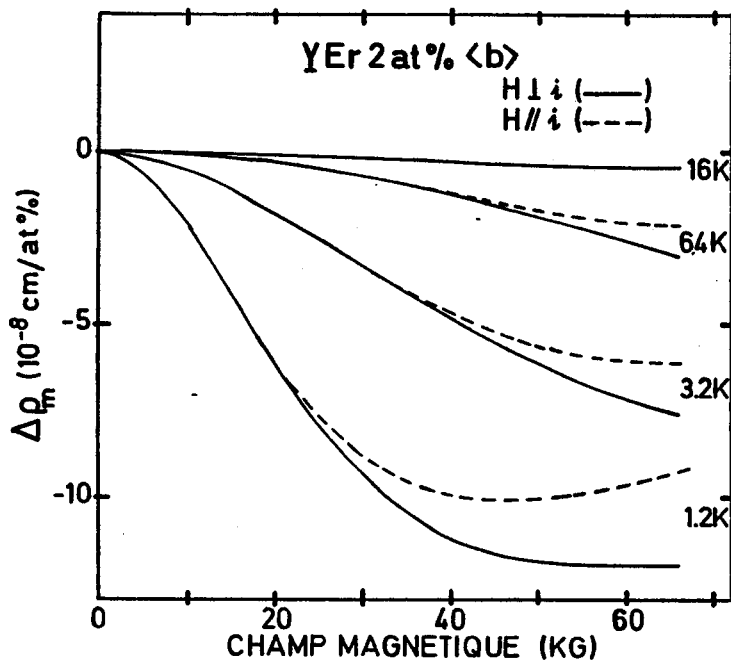


Figure 41 : Différence entre la magnétorésistance totale à une température donnée et la magnétorésistance normale pour les orientations transverse et parallèle du champ dans l'alliage YEr 2 at %. La différence entre les lignes en tirets et continues est l'anisotropie de magnétorésistance.

de leurs résultats, il ressort que l'interaction quadripolaire est de même ordre de grandeur que l'interaction d'échange entre spins. D'autre part, Sablik et al⁽⁷⁸⁾ ont récemment montré que la diffusion quadripolaire est aussi un effet prépondérant dans la résistivité de désordre magnétique du composé intermétallique PrAl_2 .

Les observations d'anisotropie de magnéto-résistance ont surtout été faites jusqu'à présent sur des alliages de métal noble - terre rare. Des échantillons polycristallins⁽⁶⁾ et monocristallins^(79,80) ont été étudiés. Ces systèmes correspondent à la situation idéale d'un gaz d'électrons libres diffusés par des impuretés 4f. Notre étude, sur des échantillons monocristallins yttrium-terre rare, correspond à une situation plus représentative des métaux de terre rare, puisque la bande de conduction de l'yttrium ressemble beaucoup à celle des 4f de la deuxième série⁽³¹⁾. Une situation proche de la notre a été étudiée par Asomoza et al⁽⁸¹⁾ dans des alliages polycristallins Gd-terre rare.

3.3. L'interaction k-f

Plusieurs aspects de l'interaction des électrons de conduction et les moments localisés 4f sont traités par Kondo⁽⁸²⁾, Hirst⁽⁸³⁾, Levy⁽⁷⁶⁾ ou Lacueva et al⁽⁷⁾. Nous discutons brièvement ici une version simplifiée qui est facilement adaptable à l'interprétation phénoménologique de nos mesures de transport.

L'interaction k-f est approximativement considérée comme la somme d'une interaction directe de charge et d'une interaction d'échange :

$$H_{kf} = H_{\text{coul}} + H_{\text{ech}}$$

Les Hamiltoniens d'interaction peuvent être généralement écrits comme :

$$H_I = \int \Psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r \quad (54)$$

où $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle (électrique ou d'échange) de l'ion 4f ; les opérateurs Ψ des électrons de conduction sont définis comme :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \sigma} \psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}) b_{\vec{k}\sigma} \\ \Psi^*(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}', \sigma'} \psi_{\vec{k}'\sigma'}^*(\vec{r}) b_{\vec{k}'\sigma'}^* \end{aligned} \quad (55)$$

Fert et al⁽⁶⁾ écrivent les fonctions d'onde des électrons de conduction par un développement en harmoniques sphériques,

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{l_1, m_1} f_{l_1}(\vec{k}, \vec{r}) Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_{\vec{k}}) Y_{l_1 m_1}(\Omega_{\vec{r}}) \\ \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) &= \sum_{l_2, m_2} f_{l_2}^*(\vec{k}', \vec{r}) Y_{l_2 m_2}(\Omega_{\vec{k}'}) Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_{\vec{r}'}) \end{aligned} \quad (56)$$

Si on considère que les fonctions d'onde des électrons de conduction sont des ondes planes, les fonctions f sont données par :

$$f_l(k, r) = 4\pi i^l j_l(kr)$$

où $j_l(kr)$ est une fonction de Bessel sphérique.

Dans le cas général des électrons se propageant dans un cristal anisotrope, les fonctions $f_l(\vec{k}, \vec{r})$ sont aussi anisotropes et réfléchissent les propriétés de la symétrie cristalline dans les espaces réel et réciproque.

Néanmoins, dans la discussion présente, on se limite à considérer l'approximation $f_l = f_l(|\vec{k}|, |\vec{r}|)$.

Pour l'interaction de charge, il est utile d'écrire le potentiel $V(\vec{r})$ en développement des multipôles électriques,

$$V_{\text{coul}}(\vec{r}) = 4\pi \sum_{\lambda, \mu} g_{\lambda}(r) Y_{\lambda\mu}(\Omega_{\vec{r}}) Q_{\lambda\mu}, \quad (57)$$

où $g_{\lambda}(r) = r^{-(\lambda+1)}/(2\lambda+1)$

si la dépendance radiale du potentiel est strictement coulombienne.

Les $Q_{\lambda\mu}$ sont les opérateurs moment de multipôle électrique qui sont définis dans l'espace propre de l'ion. Il est clair que les opérateurs tensoriels $Q_{\lambda\mu}$ sont équivalents aux opérateurs de Stevens introduits à propos du champ cristallin.

D'après l'équation (54) et avec l'emploi des équations (55) (56) et (57), on trouve l'expression suivante pour l'Hamiltonien de l'interaction coulombienne :

$$H_{\text{coul}} = \frac{4\pi}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} \sum_{\lambda, \mu} \sum_{l_1, m_1} \sum_{l_2, m_2} Q_{\lambda\mu} F_{(l_1, l_2)}^{(\lambda)}(k', k) (-1)^{m_2} \left[\frac{(2\lambda+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \lambda & l_1 & l_2 \\ \mu & m_1 & -m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l_1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

$$\left[Y_{l_2 m_2}(\Omega_{\vec{k}'}), Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_{\vec{k}}), b_{\vec{k}', \sigma}^*, b_{\vec{k}, \sigma} \right]$$

où $F(k, k')$ est l'intégrale radiale,

$$F_{(l_1, l_2)}^{(\lambda)}(k, k') = \int f_{l_2}^*(k', r) f_{l_1}(k, r) g_{\lambda}(r) r^2 dr,$$

et les symboles de Wigner ⁽⁸⁴⁾ proviennent de l'intégration des trois harmoniques sphériques qui décrivent la variation angulaire dans l'espace réel des fonctions

d'onde, équations (56), et du potentiel, équation (57).

Dans le deuxième terme de l'interaction kf on considère seulement l'échange isotrope classique. Dans le multiplet fondamental de la configuration $4f$, il est courant de limiter l'interaction d'échange au terme de spin,

$$V_{\text{ech}} = - (g_J - 1) \Gamma(r) \vec{\sigma} \cdot \vec{J} \quad (59)$$

où $(g_J - 1)$ est le facteur de de Gennes ⁽²¹⁾, $\Gamma(r)$ est l'intégral d'échange, $\vec{\sigma}$ est le spin de l'électron de conduction et \vec{J} est le moment angulaire total de l'ion terre-rare. Par la substitution de l'équation (59) dans l'expression générale (54) et par une procédure analogue à celle utilisée lors de la dérivation de la partie coulombienne, Fert et al ⁽⁶⁾ obtiennent l'expression :

$$H_{\text{ech}} = - \frac{2\pi (g_J - 1)}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{l, m} \Gamma_l(k, k') Y_{l, m}(\Omega_{\vec{k}'}) Y_{l, m}^*(\Omega_{\vec{k}}) \quad (60)$$

$$\left[(b_{\vec{k}_+}^* b_{\vec{k}_+} - b_{\vec{k}_-} b_{\vec{k}_-}) J_z + b_{\vec{k}_-}^* b_{\vec{k}_-} J_+ + b_{\vec{k}_+}^* b_{\vec{k}_-} J_- \right]$$

$$\text{où } \Gamma_l(k, k') = \frac{1}{2\pi} \int f_l^*(kr) \Gamma(r) f_l(kr) dr$$

L'expression (60) ne comprend bien sûr que des termes de spin et ne contient pas de termes d'échange orbital qui ont surtout été introduits pour traiter des problèmes de "skew scattering" et d'effet Hall ⁽⁸⁵⁾.

3.3.a. Les diffusions coulombiennes isotrope et quadripolaire

Dans le calcul de la diffusion des électrons de conduction par l'interaction (58), c'est le terme isotrope de monopole, correspondant à $\lambda = \mu = 0$, le plus important. D'après la formule générale (58), l'expression

pour cette interaction isotrope est :

$$V_{iso} = \frac{4\pi}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} \sum_{l, m} V_l(k, k') \left[Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}'}) Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{k}}) \right] b_{\vec{k}', \sigma}^* b_{\vec{k}, \sigma} \quad (61)$$

$$\text{où } V_l(k, k') = \frac{(2l + 1)}{4\pi} q_{eff} F_l(k, k')$$

Le moment Q_{00} correspond simplement à la charge effective q_{eff} de l'impureté.

Les termes suivants de l'Hamiltonien (58) sont ceux qui décrivent la diffusion de l'électron de conduction par le quadripole électrique 4f. Le seul de ces termes qui donne une contribution non-nulle à la résistivité est le terme axial, avec $\lambda = 2$ et $\mu = 0$. Fert et collaborateurs ⁽⁶⁾ ont montré que, pour les alliages métaux nobles - terres rares, l'interaction quadripolaire est la contribution dominante à l'anisotropie de magnétorésistance. Pour calculer une valeur réaliste de l'interaction quadripolaire il est nécessaire de tenir compte du caractère des électrons de conduction. Pour les alliages métal noble - terre rare, Fert et Levy ⁽⁷⁷⁾ ont pris en compte l'hybridation s - d dans un modèle d'état lié virtuel et ont pu calculer ab initio l'interaction quadripolaire, en l'exprimant comme une fonction des intégrales de Slater 4f - 5d.

Pour les alliages yttrium - terre rare, l'image d'état lié virtuel est moins appropriée, mais il y a une bande de caractère d. Ainsi, nous présentons un modèle où la diffusion quadripolaire se justifie par la structure de bandes de l'yttrium. La configuration électronique de l'Y est $4d^1 5s^2$ et sa bande de conduction présente donc un fort caractère sd ; ceci est caractéristique des métaux de terre rare ⁽³⁰⁾. Nous considérons alors l'image très simple d'une bande sd non polarisée et totalement dégénérée d'orbite et nous pouvons donc attendre que les ondes partielles $l = 0$ et 2 reflètent l'essentiel de la symétrie des fonctions d'onde des électrons de conduction. Dans cette approximation,

on obtient la formule suivante pour l'interaction quadripolaire diagonale :

$$H_{20}^{(2)} = - \frac{2\pi}{N} Q_{20} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} d_2(k, k') \sum_{m=-2}^2 (m^2 - 2) \left[Y_{2m}(\Omega_{\vec{k}'}) Y_{2m}^*(\Omega_{\vec{k}}) \right] b_{\vec{k}', \sigma}^* b_{\vec{k}, \sigma} \quad (62)$$

$$\text{où} \quad d_2(k, k') = \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} \frac{3}{(2l+1)(2l-1)} F_{(1,1)}^{(2)}(k, k')$$

Fert et Levy ⁽⁷⁷⁾ ont montré que ce terme est largement dominant dans la magnétorésistance anisotrope des alliages métal noble - terre rare.

3.4. Les probabilités de diffusion et la résistivité

Dans le calcul de la résistivité électrique, il faut connaître la probabilité de diffusion d'un électron de conduction d'un état $|\vec{k}, \sigma\rangle$ vers un état $|\vec{k}', \sigma'\rangle$, par l'interaction k-f dans les divers centres diffuseurs. Par exemple, dans le cas de diffusions élastiques, cette probabilité est donnée par :

$$\omega_{\vec{k}, \sigma, \vec{k}', \sigma'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| T_{\vec{k}, \sigma, \vec{k}', \sigma'} \right|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}, \sigma} - \epsilon_{\vec{k}', \sigma'}) \quad (63)$$

où $T_{\vec{k}, \sigma, \vec{k}', \sigma'}$ est l'élément de la matrice de diffusion et ϵ est l'énergie d'un électron. Normalement, dans les alliages dilués la diffusion totale est écrite comme :

$$T \cong N_i t_i \quad (64)$$

où N_i est le nombre d'impuretés et t_i représente la diffusion complète du site i . En séparant dans l'interaction k-f les parties directe de charge, quadripolaire et d'échange, l'élément de matrice de l'opérateur diffusion du site terre-rare peut être écrit comme :

$$t_{\vec{k}, \sigma, \vec{k}', \sigma'} = t_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)} + dt_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(Q)} + dt_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(\text{ech})} \quad (65)$$

La résistivité résiduelle d'impureté est proportionnelle à $|t_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)}|^2$, tandis que la probabilité de diffusion quadripolaire, en premier ordre, est donnée par le terme croisé :

$$\omega_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)} = N_i \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) (t_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)})^* dt_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}) + c.c. \quad (66)$$

Ceci est la contribution quadripolaire la plus importante dans les alliages dilués. Néanmoins, dans des systèmes terres-rares concentrés, comme le composé ordonné PrAl_2 , c'est le terme quadripolaire proportionnel, à $|dt^{(0)}|^2$ qui domine la résistivité de désordre magnétique (78). De la même façon que pour la diffusion quadripolaire, le terme croisé

$$\omega_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(\text{ech})} = N_i \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) (t_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(0)})^* dt_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma}^{(\text{ech})} + c.c. \quad (67)$$

domine la diffusion d'échange dans la plupart des alliages magnétiques dilués (86).

La résistivité électrique, pour une orientation de spin donnée, est donc calculable par la formule classique pour des collisions élastiques (61,87)

$$\rho_{\vec{u}, \sigma} = \left(\frac{\hbar}{8\pi^3 n e} \right)^2 \int \left(- \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) (\vec{k} \cdot \vec{u}) [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}] \omega_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} d\vec{k} d\vec{k}' \quad (68)$$

où \vec{u} est un vecteur unitaire parallèle au courant, n est le nombre d'électrons par volume unitaire et par direction de spin et les autres symboles ont leur signification habituelle (61). Si nous supposons que la conduction se fait par deux courants indépendants, associés aux deux directions de spin, la résistivité totale est :

$$\rho_{\vec{u}} = \frac{\rho_{\vec{u}+} \rho_{\vec{u}-}}{\rho_{\vec{u}+} + \rho_{\vec{u}-}} \quad (69)$$

où $\sigma = +, -$ symbolise l'orientation des spins des électrons de conduction par rapport au champ magnétique.

3.4.a. La résistivité quadripolaire

La contribution quadripolaire à la résistivité est calculée à partir des formules (68) et (69), avec la probabilité de diffusion (66). Les éléments de matrice - t sont dérivés des interactions (61) et (62) et sont limités à la première approximation de Born. Le calcul de la résistivité devient beaucoup plus simple si la direction du courant est choisie comme axe de quantification des harmoniques sphériques. Le résultat du calcul est :

$$\Delta\rho_{\hat{u}}^{(Q)}(\vec{H}, T) = \frac{4\pi \times m^* \eta(E_F)}{e^2 n \hbar} \{D_2(k_F)V_2(k_F)\} \langle O_{20}(J_{\hat{u}}) \rangle_T \quad (70)$$

Dans cette formule $\langle O_{20} \rangle_T$ est la moyenne thermique de l'opérateur de Stevens, x est la concentration d'impuretés, m^* est la masse effective des électrons de conduction, $\eta(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi par atome et par direction de spin. Le coefficient quadripolaire est :

$$D_2(k_F) = \frac{1}{4\pi} \frac{5}{\pi} \alpha_2(J) \langle R^2 \rangle_{4f} d_2(k_F) \quad (71)$$

et varie proportionnellement au facteur de Stevens $\alpha_2(J)$ le long de la série des terres rares. Cette variation est très bien vérifiée dans le cas des alliages métal noble - terre rare (6,75). $\Delta\rho_{\hat{u}}^{(Q)}$ dépend de l'orientation du courant par rapport au champ magnétique et contribue ainsi à l'anisotropie de magnétorésistance définie par les équations (53).

Il faut aussi mentionner qu'il y a une contribution à la résistivité quadripolaire qui est du deuxième ordre par rapport à l'interaction quadripolaire

Cette contribution a été calculée par Lacueva et al⁽⁷⁾ dans le cas des alliages dilués métal noble - terre rare et par Sablik et Levy⁽⁸⁸⁾ dans le cas des composés intermétalliques de terre rare.

3.4.b. La magnétorésistance d'échange

Nos mesures permettent aussi l'étude de la partie isotrope de la magnétorésistance. En général, comme dans le cas de l'YEr montré dans la figure 41, la magnétorésistance isotrope est plus importante que la magnétorésistance anisotrope. La partie isotrope de la magnétorésistance est en général dominée par le terme d'échange. Le calcul de ce terme part de l'interaction (59) et est discuté en diverses publications^(89,86,79,7). L'expression suivante est obtenue pour la magnétorésistance d'échange :

$$\Delta\rho^{(ech)} = - B \langle J_z \rangle_T^2 + C \left[\langle \vec{J}\omega\vec{J} \rangle_H - \langle \vec{J}\omega\vec{J} \rangle_{H=0} \right] \quad (72)$$

où z est la direction du champ magnétique et :

$$\langle J\omega J \rangle = \sum_{I, I'} P(I) \frac{(E_{I'} - E_I) / k_B T}{\exp [(E_{I'} - E_I) / k_B T] - 1} \langle I' | \vec{J} | I \rangle \langle I | \vec{J} | I' \rangle \quad (73)$$

où I est un état 4f et P(I) sa probabilité d'occupation. Les constantes B et C en (72) sont données par :

$$B = \frac{4\pi \times m^* n(E_F)}{2e^2 n \hbar} (g_J - 1)^2 \xi(\Gamma_1, V_1) \quad \text{et} \quad (74)$$

$$C = \frac{\pi \times m^* n(E_F)}{2e^2 n \hbar} (g_J - 1)^2 \gamma(\Gamma_1), \quad (75)$$

où les quantités ξ et γ symbolisent les contributions des ondes partielles $l = 0$ et 2. Si nous retenons la contribution de l'onde d seule,

$$\gamma = 5 (\Gamma_2)^2$$

Le premier terme de l'expression (72) est dérivé de la probabilité de diffusion (67) qui est du premier ordre par rapport à l'interaction d'échange. Le deuxième terme est associé à la probabilité de diffusion du deuxième ordre dans l'interaction d'échange et, dans ce cas, les transitions élastiques et inélastiques sont considérées.

Il est important de remarquer que, dans un monocristal, la magnétorésistance d'échange n'est rigoureusement égale que pour des orientations cristallines équivalentes. Dans des cristaux anisotropes, la magnétorésistance d'échange (72) reflète donc l'anisotropie magnétocristalline, malgré son indépendance de l'orientation relative du champ et du courant.

3.5. Les résultats expérimentaux

3.5.a. La magnétorésistance anisotrope

Dans nos mesures de magnétorésistance des alliages monocristallins yttrium-terre rare, le courant et le champ magnétique sont appliqués selon les directions des axes a et b du plan de base hexagonal. Ces orientations cristallines ne sont pas rigoureusement équivalentes en présence d'un champ magnétique, du fait de l'existence du terme magnétocristallin $B_{66}^0_{66}$. Ainsi, les anisotropies de magnétorésistance, définies en (53 a et b), contiennent à la fois des contributions des termes quadripolaires et d'échange. Dans l'analyse de nos résultats, nous considérons comme une hypothèse de travail que l'anisotropie venant des termes d'échange est petite devant l'anisotropie venant des termes quadripolaires. Cette hypothèse est justifiée si le terme $B_{66}^0_{66}$ est petit par rapport aux énergies en jeu. Nous interprétons donc les résultats expérimentaux de magnéto-

résistance anisotrope à l'aide des expressions :

$$\Delta[\rho(//) - \rho(\perp)]_a = A [\langle O_{20}(J_a, H//a) \rangle_T - \langle O_{20}(J_a, H//b) \rangle_T] \quad (76.a)$$

$$\text{ou} \quad \Delta[\rho(//) - \rho(\perp)]_b = A [\langle O_{20}(J_b, H//b) \rangle_T - \langle O_{20}(J_b, H//a) \rangle_T] \quad (76.b)$$

Dans les formules ci-dessus, A correspond au coefficient de l'équation (70) et l'opérateur tensoriel O_{20} est quantifié selon l'axe du courant. Néanmoins, les états de champ cristallin sont naturellement quantifiés selon l'axe principal de la symétrie hexagonale. Ainsi, pour réaliser les calculs des moyennes thermiques nous utilisons la relation de rotation (84) :

$$O_{2m} = \sum_{m'} d_{m'm}^{(2)}(\pi/2) O_{2m'}$$

où les $d_{m'm}^{(2)}(\pi/2)$ sont les coefficients de rotation et les opérateurs $O_{2m'}$ sont maintenant référés à l'axe c.

La figure 42.a montre l'anisotropie de magnétorésistance $\Delta[\rho(//) - \rho(\perp)]_b$ pour l'alliage YTb 1 at %. La partie b de la figure montre le résultat d'un calcul fait avec la formule (76.b) où, dans la détermination des moyennes thermiques des opérateurs de Stevens, nous considérons les coefficients de champ cristallin employés auparavant dans les calculs des propriétés magnétoélastiques. Ces coefficients sont ceux de la table 2 du Chapitre I.

Les magnétorésistances anisotropes des alliages YDy et YEr sont montrées dans les figures 43.a et 44.a, respectivement. Les parties b des mêmes figures montrent les calculs faits avec les formules (76). Dans ces résultats nous observons que les signes de l'anisotropie sont opposés entre Tb et Dy d'une part et Er d'autre part, et que ces signes sont en accord avec celui du facteur de Stevens pour ces ions. En plus, la théorie reproduit les principales

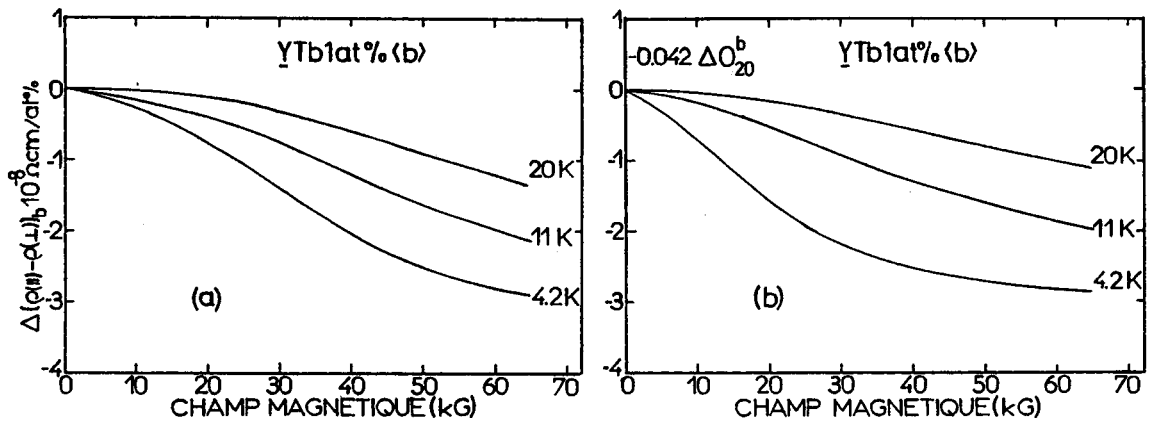


Figure 42 : Anisotropie de magnétorésistance dans le plan de base mesurée (a) et calculée (b) de l'alliage YTb 1 at %

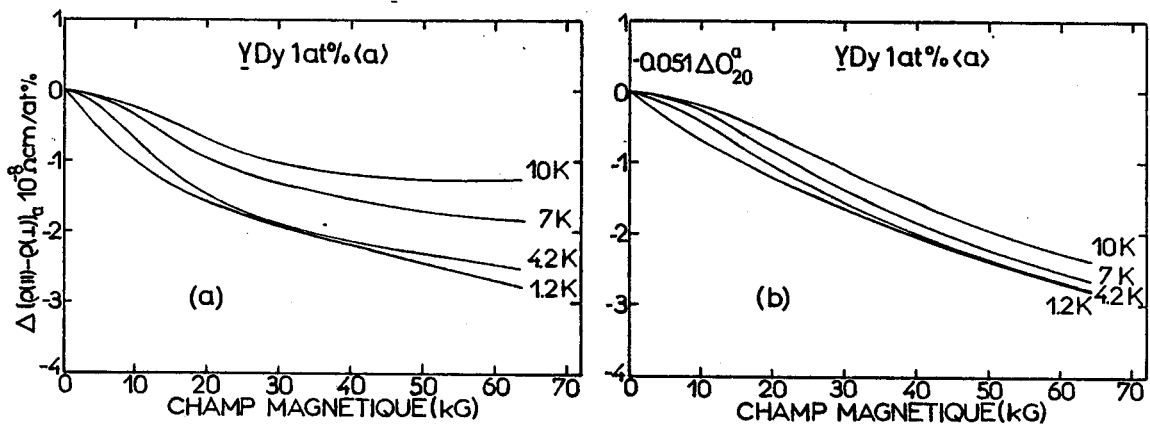


Figure 43 : Anisotropie de magnétorésistance dans le plan de base mesurée (a) et calculée (b) de l'alliage YDy 1 at %

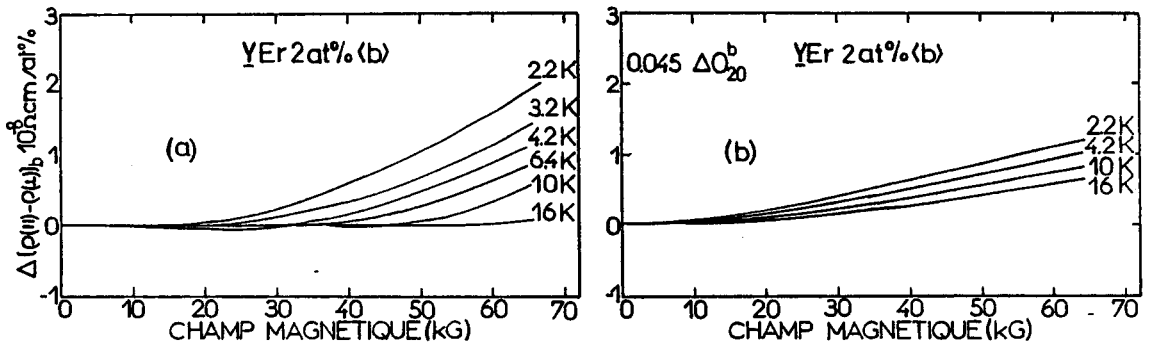


Figure 44 : Anisotropie de magnétorésistance dans le plan de base mesurée (a) et calculée (b) de l'alliage YEr 2 at %

tendances des courbes expérimentales. Ces caractéristiques sont cohérentes avec l'effet de la diffusion quadripolaire. L'absence d'anisotropie dans la magnétorésistance des alliages $\underline{Y}Gd$ qui sont présentés plus tard, est aussi une confirmation de cette hypothèse.

Nous remarquons cependant qu'il y a des déviations importantes entre les courbes expérimentales et calculées. En particulier, la dépendance en température de la magnétorésistance anisotropé de l' $\underline{Y}Er$ n'est pas bien reproduite théoriquement.

Contrairement aux alliages métal noble - terre rare, dans nos alliages la partie anisotrope de la magnétorésistance est relativement faible par rapport à la partie isotrope. Ainsi, il est fort possible que d'autres mécanismes d'anisotropie y deviennent concurrents à la diffusion quadripolaire. Nous mentionnons par exemple les anisotropies de la résistivité d'échange calculées par Lacueva et al (7). Il faut aussi considérer que ces alliages s'ordonnent dans une phase verre de spin à des températures entre 1 K et 3 K. Des champs internes y jouent donc un rôle qui peut éventuellement modifier les effets calculés pour des ions isolés.

3.5.b. La magnétorésistance isotrope

La partie isotrope (dans le plan de base) de la magnétorésistance de nos alliages peut être obtenue à partir de nos mesures si nous faisons l'hypothèse que les orientations a et b sur ce plan sont pratiquement équivalentes. Cette supposition est vérifiée expérimentalement sur des échantillons $\underline{Y}Tb$ 2 at %, mesurées selon les deux axes a et b, et théoriquement par des calculs explicites des opérateurs de Stevens et de l'expression de la magnétorésistance d'échange (72). Nous isolons donc la magnétorésistance isotrope dans le plan de base par une des deux

façons équivalentes suivantes :

$$\Delta[\rho(//) + \rho(\perp)]_a/2 = [\Delta\rho_a(H_x) + \Delta\rho_a(H_y)]/2 \quad (77.a)$$

et

$$\Delta[\rho(//) + \rho(\perp)]_b/2 = [\Delta\rho_b(H_y) + \Delta\rho_b(H_x)]/2 \quad (77.b)$$

où les symboles (//) et (\perp) indiquent l'orientation relative du courant et du champ magnétique. Dans les résistivités ci-dessus, les contributions normales sont soustraites.

Les calculs montrent que la partie isotrope de la magnétorésistance quadripolaire est très petite par rapport à l'observation expérimentale si le coefficient A, obtenu des mesures d'anisotropie, est employé. Ainsi, nous pouvons supposer, en première approximation, que la magnétorésistance d'échange domine l'effet isotrope. Dans ce cas, les quantités (77) peuvent être directement comparées aux prévisions de la formule (72).

Les figures 45, 46 et 47a montrent les magnétorésistances isotropes mesurées à plusieurs températures, pour $\underline{Y}Tb$, $\underline{Y}Dy$ et $\underline{Y}Er$, respectivement. Il ressort de ces résultats que, contrairement aux observations habituelles dans certains alliages dilués de métaux de transition, nos mesures montrent des remontées positives à fort champ et basse température. Dans le cas de $\underline{Y}Dy$ la magnétorésistance isotrope est positive quasiment dans tous les domaines de champ et température.

Ce type d'effet a été observé par la première fois par Ousset et collaborateurs ^(89,90) dans des alliages argent - terre rare et or - terre rare et a été attribué au second terme de l'expression (72) de la magnétorésistance d'échange. Dans cette formule, le premier terme correspond à la magnétorésistance

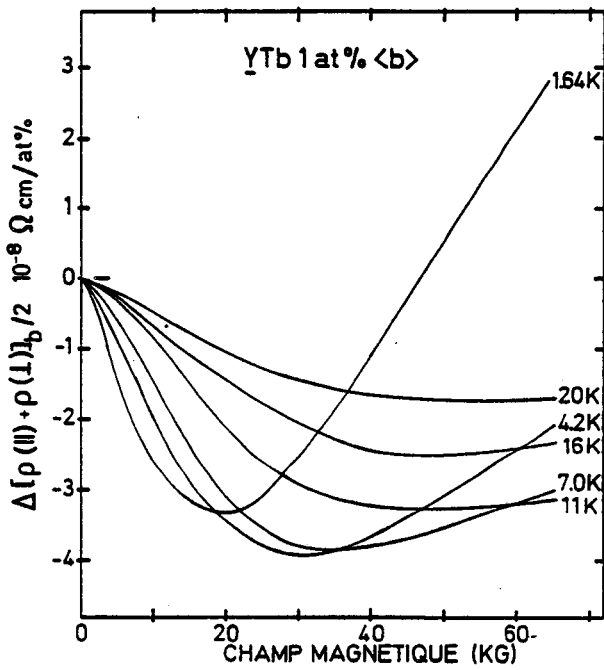


Figure 45 : Partie isotrope de la magnéto-résistance (dans le plan de base) de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Tb}$ 1 at %.

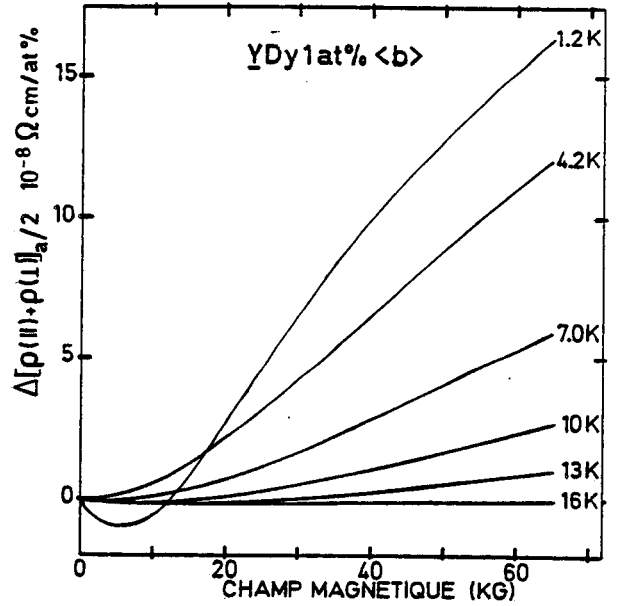


Figure 46 : Partie isotrope de la magnéto-résistance (dans le plan de base) de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Dy}$ 1 at %.

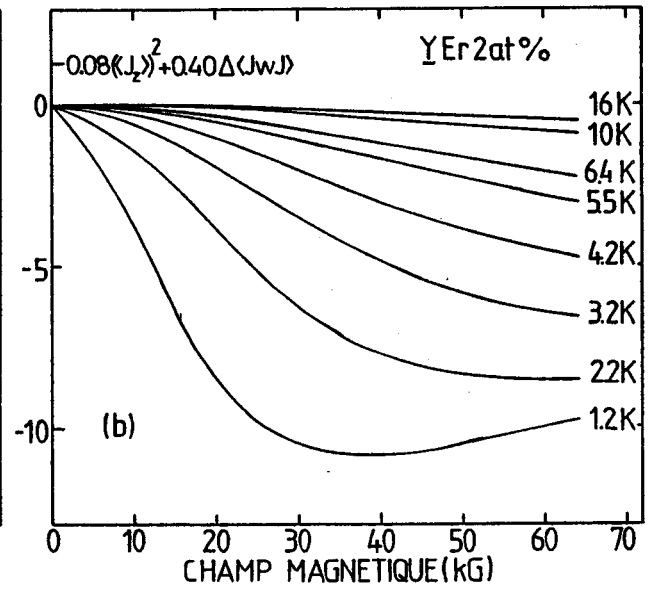
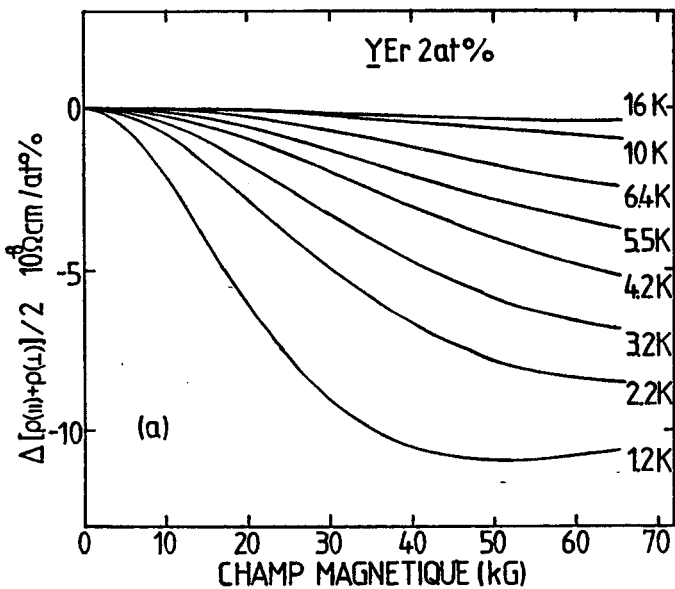


Figure 47 : Partie isotrope de la magnéto-résistance (dans le plan de base) mesurée (a) et calculée (b) de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Er}$ 2 at %.

négative couramment observée. Le deuxième terme peut devenir fortement positif par l'effet du splitting des niveaux 4f par le champ cristallin. L'argument suivant, avancé par Ousset et al⁽⁸⁹⁾ sert à clarifier ce point.

Considérons d'abord le cas sans champ cristallin. Un calcul simple montre que :

$$\langle J \omega J \rangle_{H=0} = J(J + 1) \quad \text{et} \quad \langle J \omega J \rangle_{H=\infty} = J^2$$

Dans ce cas, le deuxième terme de l'équation (72) est négatif et à la saturation, il donne :

$$C [\langle J \omega J \rangle_{H=\infty} - \langle J \omega J \rangle_0] = - C J$$

D'autre part, si le champ cristallin favorise un état fondamental singulet, on obtient :

$$\langle J \omega J \rangle_{H=0} = 0 \quad \text{et} \quad \langle J \omega J \rangle_{H=\infty} = J^2$$

et le deuxième terme de l'équation (72) doit être positif, avec la valeur suivante à la saturation :

$$C [\langle J \omega J \rangle_{H=\infty} - \langle J \omega J \rangle_0] = + C J^2$$

Evidemment, d'autres schémas de champ cristallin correspondent à des situations intermédiaires entre ces deux cas limites.

Dans l'analyse de nos résultats expérimentaux nous n'avons réussi à faire un fit clairement acceptable avec l'équation (72) que dans le cas de l'YEr, montré

dans la figure 47.b. Pour YTb et YDy les calculs du deuxième terme en (7 2) donnent bien des remontées positives mais il n'y a pas un bon accord avec l'expérience.

3.6. Discussion des résultats

3.6.a. La magnéto-résistance anisotrope

La détermination de la constante A de l'anisotropie de résistivité (76), à partir d'interprétation théorique des résultats expérimentaux permet la détermination du produit $\{D_2(k_F) V_2(k_F)\}$. Prenons le cas de l'YTb comme exemple. Pour cet ion, la constante de la magnéto-résistance quadripolaire est :

$$A = 0.042 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega\text{cm/at } \%$$

Considérons pour l'yttrium une bande parabolique formée de 3 électrons par atome et une densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F) = 0.98 \text{ (eV)}^{-1}$, calculée par Loucks (22). Nous obtenons alors une masse effective $m^* \cong 3 m_e$ et

$$\{D_2(k_F) V_2(k_F)\} = 8.97 \cdot 10^{-6} \text{ (eV)}^2$$

pour l'YTb 1 at %.

La grandeur de la résistivité quadripolaire est commandée par ce produit du coefficient quadripolaire par le coefficient associé du potentiel d'impureté. Ce coefficient composé est évidemment issu du terme croisé (66) de la probabilité de diffusion.

Pour avoir une comparaison, nous interprétons les résultats d'Asomoza

et a1 ⁽⁸¹⁾ dans le cadre ici développé et nous estimons que :

$$\{D_2(k_F) V_2(k_F)\} = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ (eV)}^2$$

pour l'alliage GdTb 1 at %. Néanmoins, il est plus intéressant de comparer dans des divers systèmes la grandeur du coefficient $D_2(k_F)$, ou plutôt de l'énergie du couplage électron de conduction - quadripole localisé qui est associée à ce coefficient ⁽⁹¹⁾.

La grandeur du coefficient composé de la résistivité dépend non seulement de l'effet quadripolaire mais aussi de la diffusion, coulombienne isotrope d'impureté. Le coefficient $V_2(k_F)$ de cette diffusion peut être déterminé de :

$$\rho_0(d) = \frac{5\pi \times m^* \cdot \eta(E_F)}{e^2 \cdot n \cdot \hbar} \left[V_2(k_F) \right]^2 \quad (78)$$

où $\rho_0(d)$ est la contribution indépendante du spin de l'onde partielle $l = 2$ à la résistivité résiduelle. Toutefois, si dans le cas des alliages métal noble - terre rare, la séparation des coefficients $D_2(k_F)$ et $V_2(k_F)$ est aisée grâce à l'application du modèle d'état lié virtuel ⁽⁹²⁾ (qui permet la détermination de $V_2(k_F)$), dans les alliages yttrium - terre rare nous ne disposons pas d'un moyen précis pour calculer la contribution des ondes d à la résistivité et, en conséquence, déterminer la constante $V_2(k_F)$. Des estimations sur la valeur de $V_2(k_F)$ peuvent cependant être faites. Nous pouvons, initialement, supposer que la résistivité résiduelle totale, ρ_0 , soit entièrement due au canal $l = 2$. Pour déterminer ρ_0 , cependant, il faut observer que la résistivité résiduelle des impuretés magnétiques 4f dans l'yttrium est aussi composée d'une partie de désordre de spin, qui est difficilement séparable de la partie coulombienne qui nous intéresse. Nous faisons alors l'hypothèse la plus simple qui consiste à prendre ρ_0 (par at %) constant le long de la série des terres rares lourdes et égale à

celle de l'YLu. Sugawara ⁽⁹³⁾ donne $\rho_0 = 0.67 \mu\Omega.cm$ pour l'YLu 1 at % polycristallin. Comme la résistivité résiduelle de l'Yttrium est anisotrope, avec un rapport $\rho_0(\perp)/\rho_0(\parallel) = 1.76$, nous estimons :

$$\rho_0 = 0.53 \mu\Omega.cm/at \%$$

parallèlement au plan de base, pour l'YLu et nos alliages. Si nous remplaçons cette valeur dans la formule (78), nous obtenons :

$$V_2(k_F) = 0.095 \text{ eV}$$

Connaissant $V_2(k_F)$, nous pouvons donc calculer le coefficient $D_2(k_F)$ et - ce qui est plus intéressant - l'énergie du couplage électron de conduction - quadripole 4f, définie par Fert ⁽⁹¹⁾ comme :

$$E^{(Q)} = 15 J(J - 1/2) D_2(k_F)$$

Dans cette approximation, nous obtenons :

$$E^{(Q)} = 0.047 \text{ eV}$$

pour l'YTb. Cette valeur est entre 5 et 7 fois plus petite que celle observée dans les métaux nobles - terres rares ^(75,89), mais peut être sous-estimée. En effet, l'hypothèse que la résistivité résiduelle est totalement due aux ondes d donne plutôt une limite inférieure à l'énergie quadripolaire.

Une autre approche pour déterminer $V_2(k_F)$ serait la modélisation de la diffusion coulombienne. Comme un exemple, nous considérons une image des fonctions d'onde électroniques représentées par les séries (56) (limitée aux termes $l = 0, 1$ et

2 et avec les coefficients des ondes planes) qui sont diffusées par un pseudo-potentiel en R^{-1} dans une sphère de rayon R_0 autour de l'origine et zéro en dehors. Pour R_0 nous prenons le rayon de la sphère APW du calcul de bandes de Loucks ⁽³¹⁾ qui est :

$$R_0 = 1.52 \text{ \AA}$$

Les composantes de Fourier du développement du potentiel isotrope (61) sont alors proportionnelles aux fonctions

$$F_l(k_F) = \frac{16\pi^2}{k_F^4} \int_0^{k_F R_0} j_l^2(x) x dx$$

Du calcul de ces quantités pour $l = 0, 1$ et 2 nous pouvons établir les poids relatifs des diverses ondes partielles au potentiel diffuseur et, en conséquence, à la résistivité résiduelle.

Dans cette approximation, nous déterminons :

$$\rho_0(d) = 0.12 \rho_0$$

Avec la substitution de cette valeur dans la formule (78), nous obtenons :

$$V_2(k_F) = 0.033 \text{ eV,}$$

et une énergie d'interaction quadripolaire :

$$E^{(Q)} = 0.136 \text{ eV}$$

pour l'YTb. Cela est comparable aux valeurs de 0.135 eV pour GdTb ⁽⁸¹⁾, 0,20 eV

pour AgTb ⁽⁷⁵⁾ et 0.30 eV pour AuTb ⁽⁸⁹⁾.

Nous concluons donc que, malgré les incertitudes dans sa détermination, l'interaction quadripolaire dans les alliages yttrium-terre rare est du même ordre de grandeur que dans les alliages gadolinium-terre rare et dans les alliages métal noble - terre rare. Pour ces derniers, cependant, la magnétorésistance quadripolaire est très renforcée par la formation d'un état lié virtuel des électrons 5d de l'ion terre rare dans la bande de conduction du métal hôte. Cet état lié virtuel engendre des fortes résistivités résiduelles, qui sont $\rho_0 = 6.32 \mu\Omega \cdot \text{cm/at \%}$ pour AgTb et $\rho_0 = 6.98 \mu\Omega \cdot \text{cm/at \%}$ pour AuTb ⁽⁷⁵⁾, dont la contribution relative des ondes - d est environ 30 %.

3.6.b. La magnétorésistance isotrope d'échange

Pour maintenir la cohérence de l'interprétation des résultats, nous admettons que le terme 1 = 2 de l'interaction d'échange (60) est la contribution dominante. Cette supposition se révèle correcte par la suite en vue de la valeur obtenue pour le coefficient $\Gamma_2(k_F)$ de l'interaction d'échange électron de conduction - moment 4f. Le coefficient $\Gamma_2(k_F)$ et l'énergie qui lui est associé sont alors facilement calculables à partir des coefficients B et C de la magnétorésistance d'échange, donnés par les expressions (74 et 75).

L'analyse des résultats expérimentaux nous montre que le deuxième terme de l'expression (72) domine largement la magnétorésistance d'échange. Pour l'YDy par exemple, la contribution négative habituelle est quasiment absente et, en général, la détermination de $\Gamma_2(k_F)$ à partir du coefficient B aboutit à des valeurs déraisonnablement petites. La cause est la suivante : $\Delta\rho^{(\text{ech})}$ est calculée dans un modèle de deux courants où la résistivité pour chaque orientation de spin est :

$$\begin{aligned}\rho(\uparrow) &= 2\rho_0^T - b\langle J_z \rangle + C \delta\langle J\omega J \rangle \\ \rho(\downarrow) &= 2\rho_0^T + b\langle J_z \rangle + C \delta\langle J\omega J \rangle,\end{aligned}$$

la résistivité totale est l'association en parallèle

$$\rho = \frac{\rho(\uparrow) \rho(\downarrow)}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)}$$

et la résistivité d'échange, en premier ordre, est :

$$\Delta\rho^{(\text{ech})} = -\frac{b^2}{4\rho_0^T} (\langle J_z \rangle)^2 + C \delta\langle J\omega J \rangle$$

Dans le coefficient du premier terme, ρ_0^T est la résistivité résiduelle totale de l'alliage et non seulement la résistivité des impuretés 4f. Or, dans nos échantillons, ρ_0^T est bien plus fort que la résistivité des impuretés terres rares seules parce que notre yttrium métallique contenait au départ une quantité non négligeable des impuretés gazeuses absorbées. Ainsi, le terme d'échange négatif se trouve fortement atténué. En revanche, comme le coefficient C n'est pas affecté par le même effet, il est plus fiable pour la détermination de la constante $\Gamma_2(k_F)$.

Pour l'YEr, l'ajustement des résultats expérimentaux à l'expression (72) donne :

$$C = 0.40 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm/at } \%$$

et par la formule (75), nous calculons :

$$\Gamma_2(k_F) = 0.081 \text{ eV}$$

qui est alors représentatif de l'interaction k - f dans les alliages yttrium terre rare. Dans la table 11, nous présentons d'autres valeurs déterminées

pour cette constante d'échange.

Γ_{k-f} (eV)	alliage	méthode	Ref
0.08	<u>Y</u> Gd	résistivité	87
	<u>Y</u> Tb		
0.15	<u>Y</u> Tb	susceptibilité mag	88
0.07	<u>Y</u> Gd	EPR	89
0.08	<u>Y</u> Gd	susceptibilité mag	20
~ 0.1	<u>Y</u> Gd <u>Y</u> Dy <u>Y</u> Er	résistivité	90

Table 11 : Constante d'échange k-f dans les alliages Y-terre rare déterminé par diverses méthodes et différents auteurs.

Pour comparer l'amplitude de variation des termes quadripolaire et d'échange, Fert ⁽⁹¹⁾ a défini l'énergie caractéristique d'échange :

$$E^{(ech)} = 5 S \Gamma_2(k_F)$$

Pour des impuretés Tb nous obtenons alors :

$$E^{(ech)} = 1.22 \text{ eV}$$

qui est un ordre de grandeur plus fort que l'énergie quadripolaire. La situation dans les alliages yttrium-terre rare est alors fort distincte de celle prévalant dans les alliages métal noble - terre rare où les énergies caractéristiques d'échange et quadripolaire sont de même ordre de grandeur ⁽⁶⁾.

3.7. La magnéto-résistance des alliages $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$

Nous avons aussi mesuré la magnéto-résistance des alliages $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 1 at % et $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at %. La figure 48 montre la magnéto-résistance dans le plan de base de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 1 at %. Une caractéristique remarquable est son isotropie presque parfaite par rapport à l'angle formé par le champ magnétique et le courant. Puisque le Gd est un ion S, qui n'est pas affecté par les effets du champ cristallin, ce résultat est tout à fait cohérent avec l'interprétation que nous avons fait de la partie anisotrope de la magnéto-résistance des autres alliages yttrium - terre rare.

Pour un ion S, on calcule ^(6,89)

$$\langle J_z \rangle = J B_J(\alpha)$$

$$\text{et } [\langle \vec{J} \omega \vec{J} \rangle_H - \langle \vec{J} \omega \vec{J} \rangle_0] = - |\langle J_z \rangle| \left[\coth(\alpha/2) - (\alpha/2) \sinh^2(\alpha/2) \right]$$

où $\alpha = g_J \mu_B H / k_B T$ et $B_J(\alpha)$ est la fonction de Brillouin. Alors, la formule (72) pour la magnéto-résistance d'échange prévoit un effet négatif approximativement proportionnel au carré de l'aimantation. Cette théorie cependant ne peut pas reproduire le comportement en champ et en température de la magnéto-résistance mesurée, dans son ensemble. En particulier, nous observons que la courbe à 1.2 K sature à une valeur anormalement faible. Toutefois, dans cet alliage, des écarts aux prévisions du calcul pour des ions isolés ne sont nullement surprenants parce que l' $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ est un système qui présente des fortes interactions de spin et qui s'ordonne dans une phase du type antiferromagnétique à $T_N = 2.1$ K. Cette phase est anisotrope et les moments s'arrangent préférentiellement avec des orientations parallèles au plan de base hexagonal. L'application d'un champ magnétique selon ce plan provoque une transition du type spin-flop, à une valeur

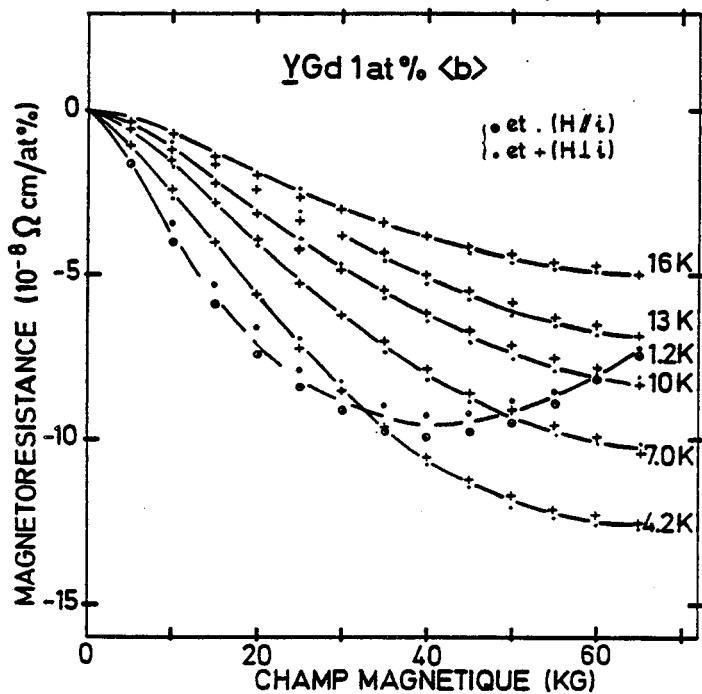


Figure 48 : Magnétorésistance dans le plan de base de l'YGd 1 at %, pour des champs perpendiculaire et parallèle au courant. La partie normale a été retirée.

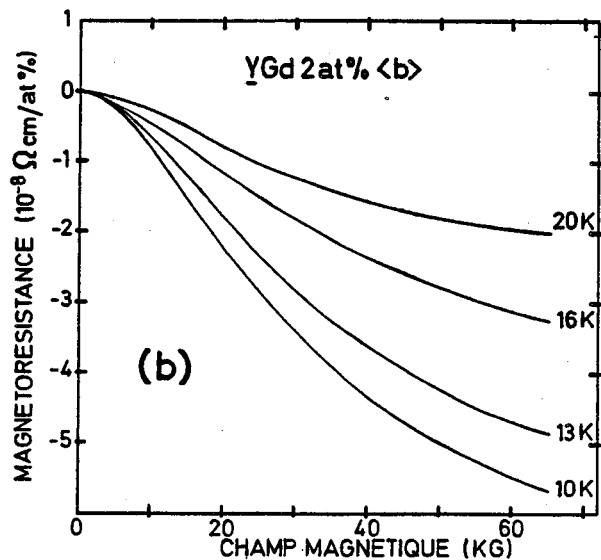
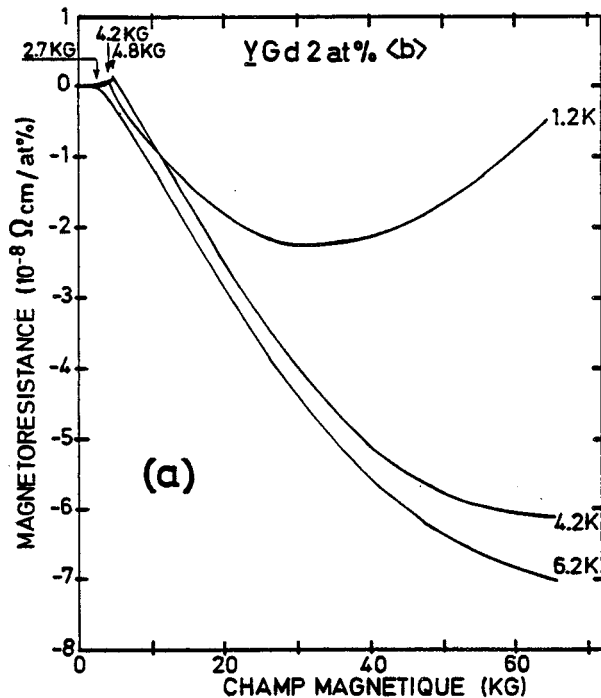


Figure 49 : Magnétorésistance dans le plan de base de l'YGd 2 at % pour le champ parallèle au courant. Dans le domaine de basse température ($T < T_N$) les courbes de magnétorésistance (a) montrent des anomalies pour les champs de la transition spin-flop. Ces accidents se produisent à $H = 4.2$ kG pour $T = 1.2$ K, $H = 4.8$ kG pour $T = 4.2$ K et $H = 2.7$ kG pour $T = 6.2$ K. La magnétorésistance normale a été retirée dans les parties (a) et (b) de la figure.

de champ à peu près bien définie (~ 800 G pour 1 % Gd et $T = 1.2$ K ; voir discussion au chapitre V). Ainsi, la saturation à une valeur relativement faible de la magnétorésistance à 1.2 K est la conséquence d'une moindre suppression de désordre de spin dans la phase ordonnée que dans la phase paramagnétique. Un comportement similaire a été observé par Hamzic, Campbell et collaborateurs (94,95,96) dans des alliages dilués quasiferromagnétiques PdFe, PdCo ou PtFe. La remontée positive après la saturation est plus difficile à comprendre puisque un tel effet n'a jamais été observé pour des ions-S dilués.

Les figures 49.a et b montrent la magnétorésistance de l'alliage YGd 2 at % en basses et hautes températures, respectivement. Cet alliage s'ordonne à $T_N = 7.1$ K et la figure 49.a montre que la suppression de désordre de spin est de plus en plus facile à mesure que la température est petite par rapport à T_N . Les champs critiques de transition spin-flop sont aussi nettement identifiés par des accidents dans les courbes $\Delta\rho(H)$, à bas champs. Cette transition est clairement mise en évidence par des mesures d'aimantation (chapitre V) et les valeurs et la variation en température du champ de basculement sont bien en accord avec ceux observés par magnétorésistance.

4. LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

La résistivité électrique à basse température des alliages polycristallins dilués yttrium-terre rare a été étudiée par un certain nombre d'auteurs (93,23, 97). Le premier travail est consacré surtout à la recherche d'éventuelles contributions de Kondo dans la résistivité magnétique d'impureté. Les travaux plus récents utilisent la résistivité plutôt comme un outil qui permet la distinction entre les types possibles d'ordre magnétique que ces systèmes présentent à basse température. Avec cette démarche, Sarkissian et Coles (23) ont établi des diagrammes de phases magnétiques pour certains alliages yttrium - terre rare et scandium - terre rare. A basse concentration de terre rare, ils ont montré que les moments magnétiques

4f se gèlent dans une phase verre de spin, tandis qu'avec l'augmentation de la concentration, ils observent une transition vers un ordre antiferromagnétique. Sarkissian et Coles ont décrit l'ordre antiferromagnétique dans ces alliages comme d'un type hélicoïdal, stabilisé par une onde de densité de spin de Overhauser. La figure 50 montre les diagrammes de phase schématiques pour les alliages $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ et $\underline{\text{Y}}\text{Tb}$. Il y est surprenant que des terres rares en aussi faible concentration puissent s'ordonner dans une structure antiferromagnétique qui maintient une cohérence à longue portée.

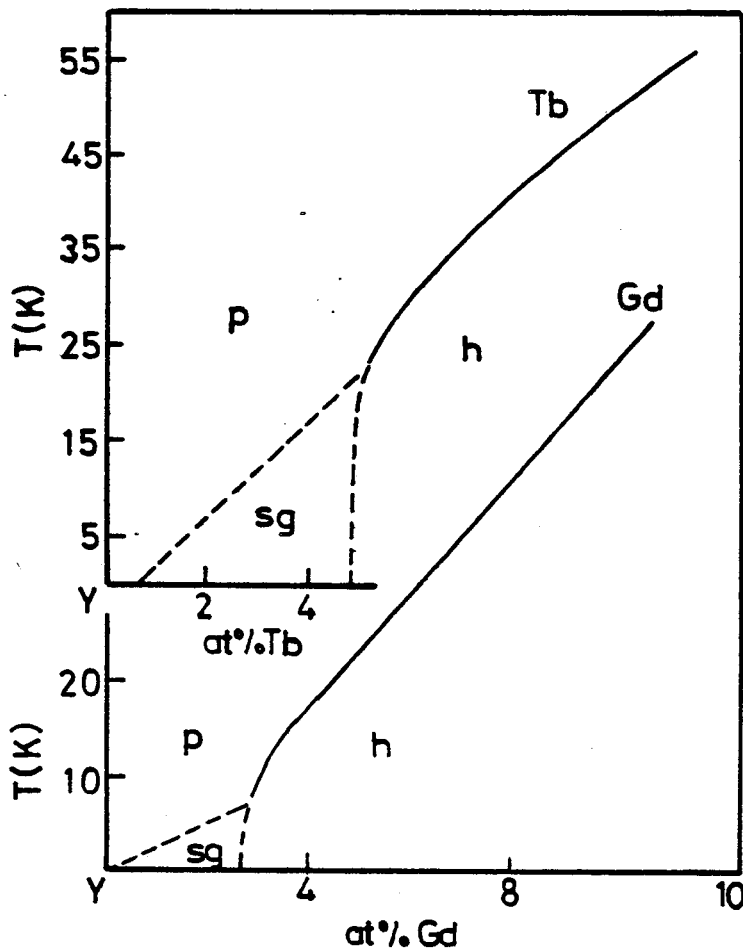


Figure 50 : Diagramme de Phase magnétique des alliages $\underline{\text{Y}}\text{Tb}$ et $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ déterminé par Sarkissian et Coles ⁽²³⁾.

4.1. Les résultats expérimentaux dans $\underline{\text{Y}}\text{Tb}$, $\underline{\text{Y}}\text{Dy}$ et $\underline{\text{Y}}\text{Er}$

Dans cette section, nous présentons quelques résultats de résistivité

pour les alliages $\underline{Y}Tb$ 1 at %, $\underline{Y}Dy$ 1 at % et $\underline{Y}Er$ 2 at %. Nous avons procédé à des mesures avec le courant parallèle au plan de base et parallèle à l'axe c. Nous nous limitons à examiner la résistivité d'impureté dépendante de température, définie comme :

$$\Delta\rho(T) = \rho_a(T) - \rho_a(0) - \rho_Y(T) \quad (79)$$

où $\rho_a(T)$ est la résistivité totale de l'alliage, $\rho_a(0)$ est la résistivité résiduelle à 0 K et $\rho_Y(T)$ est la résistivité idéale de l'yttrium. Les diverses études qui ont été faites sur la résistivité de ces systèmes n'ont pas tenu compte du rôle du champ cristallin. Avec nos échantillons monocristallins, nous essayons de montrer que l'action du champ cristallin est essentielle dans l'interprétation des résultats. D'après les résultats de magnétorésistance, nous nous attendons à ce que la diffusion par l'interaction k-f d'échange soit l'effet résistif dominant. Dans l'approche à 1 ion, la résistivité de désordre de spin due à cette interaction est donnée par l'expression (72) calculée à champ magnétique nul, c'est-à-dire :

$$\Delta\rho^{(ech)}(T) = C \left[\langle \vec{J}\omega\vec{J} \rangle_T - \langle \vec{J}\omega\vec{J} \rangle_{T=0} \right] \quad (80)$$

Antérieurement Rao et Wallace ⁽⁹⁸⁾ ont discuté l'action du champ cristallin sur la résistivité de désordre de spin et ont trouvé une formule légèrement différente de l'expression (80). Fulde ⁽⁵¹⁾ discute aussi ce problème.

Un terme de résistivité quadripolaire doit aussi contribuer pour $\Delta\rho(T)$ en (79), puisque dans des alliages à symétrie hexagonale l'ion 4f supporte un moment de quadripole à champ magnétique nul. A part les contributions d'origine magnétique, les déviations à la loi de Matthiessen pour le terme de phonon seront inévitablement contenues en $\Delta\rho(T)$ telle qu'elle est définie par l'expression (79).

Dans la figure 51.a nous présentons donc les résistivités d'impureté mesurées avec le courant parallèle au plan de base. Aux concentrations de 1 at % pour Tb et Dy et 2 at % Er nous attendons, d'après Sarkissian et Coles, que les alliages présentent une phase verre de spin en basses températures. Avec la précision de nos expériences, nous n'observons pas d'anomalies dans les courbes de résistivité aux températures correspondantes au maximum de la susceptibilité magnétique (T_g est marqué par des flèches sur la figure 51). Cela est un signe qu'effectivement la phase de basse température est du type verre de spin. Les traits pleins sur la figure 51.a sont les résistivités calculées avec l'expression (80) et avec les constantes C obtenues de l'interprétation des résultats de magnétorésistance. On remarque que cette contribution est relativement importante et présente certaines caractéristiques des courbes expérimentales. Pour les ions Dy et Er, la variation de $\Delta\rho$ (et de $\Delta\rho^{(ech)}$) devient de plus en plus faible à mesure que la température est diminuée. Ceci est le comportement qui correspond à des systèmes qui se condensent dans un doublet fondamental Γ_7 . Par contre, l'ion Tb a un singulet fondamental Γ_2 très peu écarté du premier doublet excité, ce qui donne la chute de diffusion magnétique observée dans $\Delta\rho$ à très basse température.

Nous devons noter que la formule (80) pour la résistivité de désordre de spin a une validité approximative dans nos alliages. Nous pouvons penser que les interactions entre ions magnétiques introduisent des déviations à cette fonction. Par exemple, Campbell ⁽⁹⁹⁾ remarque que le gel verre de spin bloque les diffusions avec spin-flip. L'inclusion de cet effet modifierait l'expression des moyennes dans la formule (80) à des températures inférieures à T_g .

Nous avons aussi calculé la contribution de la résistivité quadripolaire à $\Delta\rho(T)$. Néanmoins, avec les coefficients obtenus de l'analyse de la partie anisotrope de la magnétorésistance, ce terme est petit et arrive, au maximum, à 10 % de la contribution d'échange.

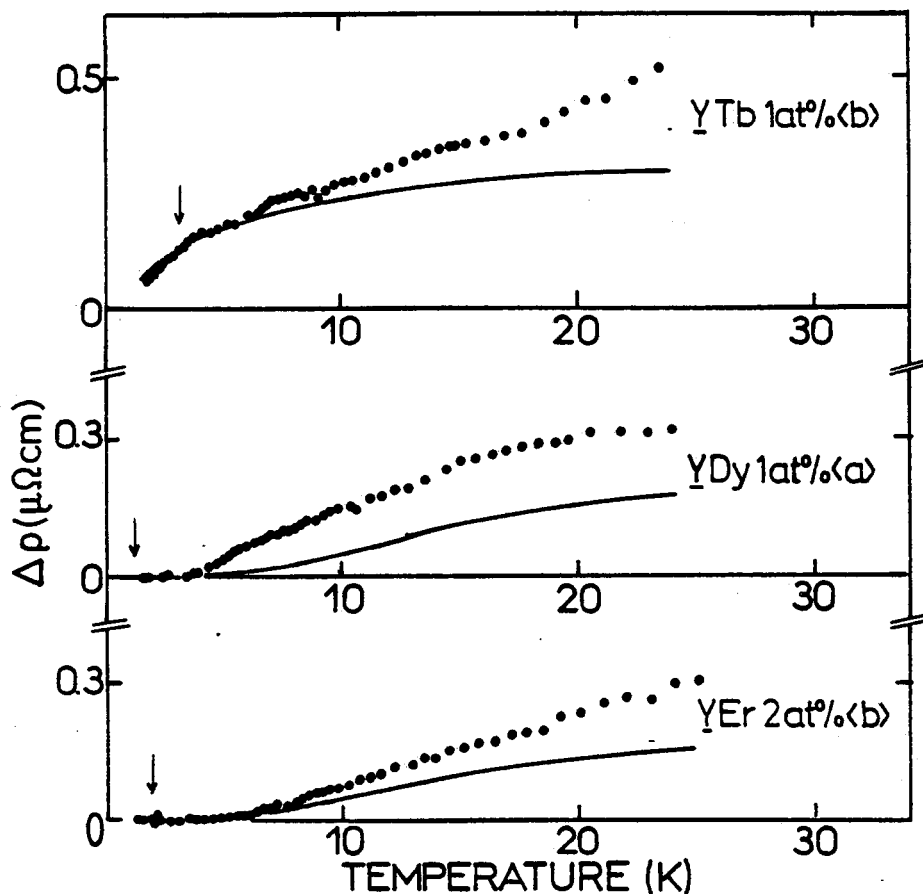


Figure 51.a : Résistivité d'impureté dans le plan de base des alliages YTb 1 at % YDy 1 at % et YEr 2 at %. Les courbes continues représentent des calculs faits avec la théorie d'un ion (voir texte). Les flèches indiquent les températures de gel T_g déterminées des mesures de susceptibilité.

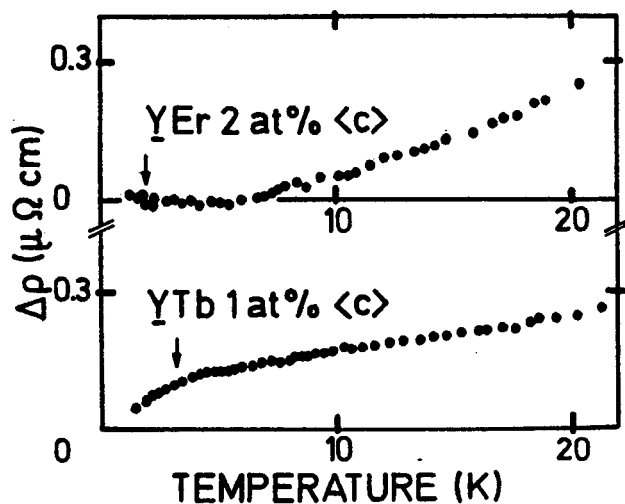


Figure 51.b : Résistivité d'impureté selon l'axe c des alliages YEr 2 at % et YTb 1 at %. Les flèches indiquent T_g .

Dans la figure 51.b nous présentons des mesures réalisées avec le courant parallèle à l'axe c. A nouveau nous n'observons pas des anomalies à $T = T_g$ et, qualitativement les courbes ont la même allure que dans la figure 51.a.

4.2. Le cas de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at %

Nous discutons dans ce paragraphe des résultats particuliers et intéressants obtenus de l' $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at %. La figure 52 montre la résistivité de désordre de spin de cet alliage. Nous y observons que la résistivité parallèle au plan de base présente un changement de pente, presque imperceptible, au voisinage de la température du maximum de la susceptibilité magnétique (flèche), tandis que la résistivité parallèle à l'axe c montre un léger maximum au-dessous de la température de transition. Ce comportement est clairement semblable à celui observé dans les métaux de la deuxième moitié de la série des terres rares, lors de la transition de la phase paramagnétique à l'ordre antiferromagnétique, qui est en général du type hélicoïdal ⁽¹⁰⁰⁾.

L'interprétation de la résistivité dans le cas des métaux 4f a été faite en termes des propriétés géométriques de la surface de Fermi et semble être applicable à notre alliage, puisque la surface de Fermi de l'yttrium présente beaucoup de ressemblances avec celle des terres rares lourdes ^(30,31). Nous devons donc estimer que la période de la structure magnétique de notre alliage est différente de celle du réseau. Ceci introduit de nouveaux plans de discontinuité d'énergie dans la zone de Brillouin (effet de superzone), qui affectent fortement la conduction électrique et produisent l'anomalie observée en dessous de la température de Néel. Le résultat essentiel de cette théorie ^(30,101) est que, dans l'état ordonné, les discontinuités de superzone détruisent des larges portions de la surface de Fermi perpendiculaire à l'axe c qui est formée des bandes plates à caractère d, tandis que les bandes s-p, qui forment le tronc parallèle à c (voir figure 31 du chapitre III), sont beaucoup moins perturbées. En conséquence,

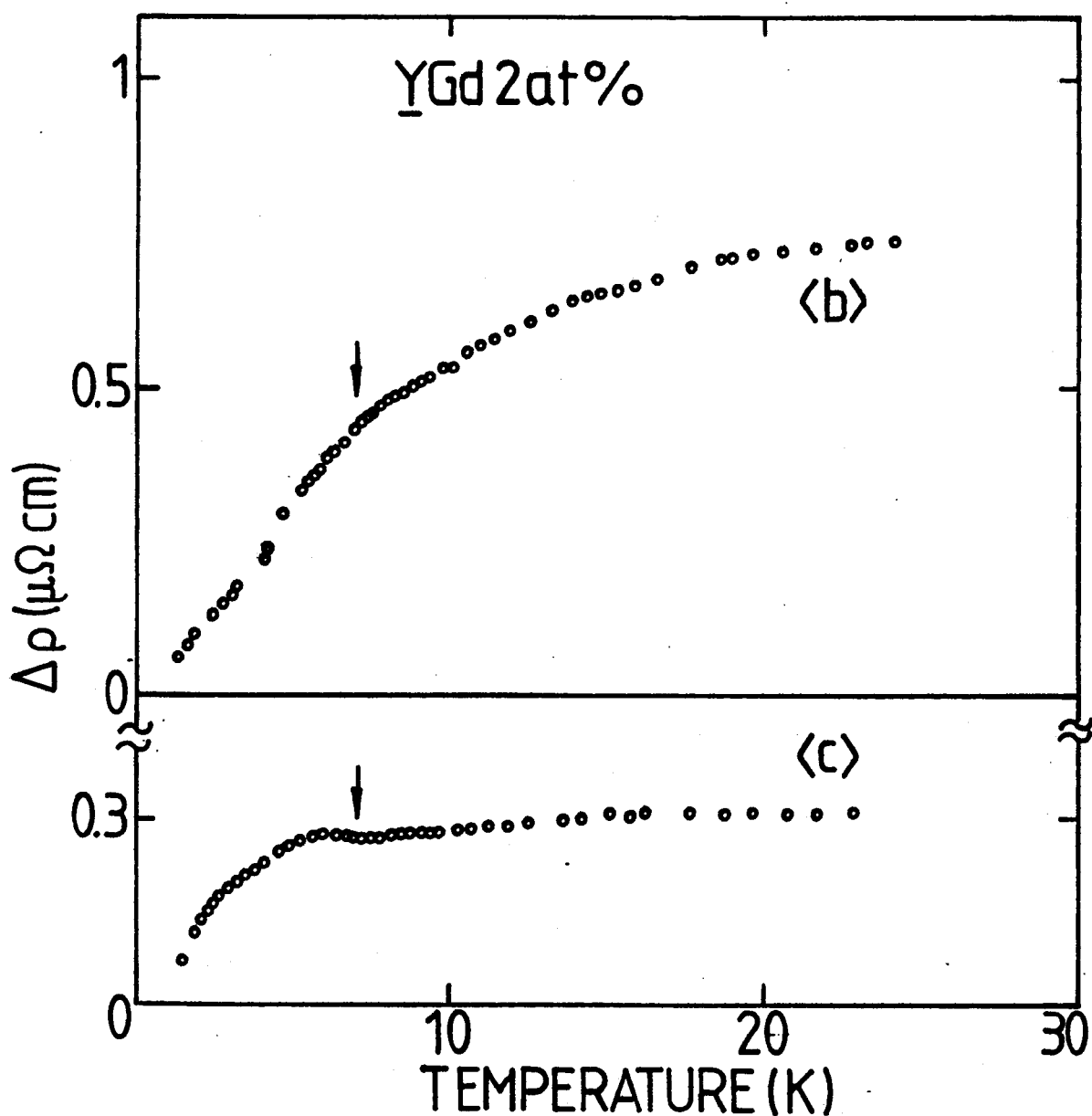


Figure 52 : Résistivité d'impureté parallèle à l'axe b et à l'axe c de l'alliage monocristallin $\underline{\text{Y}}\text{Gd 2 at \%}$. Les flèches indiquent la température du maximum de la susceptibilité magnétique.

l'effet de superzone produit une anomalie dans la résistance parallèle à l'axe c , mais affecte peu la composante selon le plan de base, ce qui correspond bien à l'observation expérimentale.

Finalement, nous remarquons que, selon le diagramme de Sarkissian et Coles ⁽²³⁾, la concentration 2 at % Gd placerait notre alliage dans le domaine verre de spin. Il est cependant compréhensible qu'avec un échantillon polycristallin ils n'aient pas été capables de détecter la petite anomalie antiferromagnétique qui, en réalité, est nette seulement pour la résistivité le long de l'axe c .

5. RESISTIVITE QUADRUPOLAIRE DANS PrAl_2

Parallèlement à l'étude de la diffusion électronique par des moments localisés 4f dans des alliages dilués nous nous sommes aussi intéressés à l'étude de ces effets dans le système intermétallique PrAl_2 . Les mesures des parties anisotrope et isotrope de la résistivité électrique dans ce composé ont pu être interprétées par le modèle développé par Sablik et Levy ⁽⁸²⁾, qui traite la diffusion de désordre quadripolaire dans les systèmes magnétiquement ordonnés:

Dans un composé intermétallique, le potentiel indépendant de spin est périodique et le terme d'interférence entre potentiel quadripolaire et potentiel isotrope (équation (66)) ne contribue pas à la résistivité. Toutefois des fluctuations thermiques de la distribution de charge 4f peuvent donner des contributions résistives via le terme de deuxième ordre dans l'interaction quadripolaire de la probabilité de diffusion (63). En d'autres termes, dans le cas d'un ferromagnétique, par exemple à $T \ll T_c$, les spins et les quadripoles sont parfaitement alignés et ne contribuent donc pas à la diffusion électronique. Cependant, quand la température augmente, les excitations thermiques donnent naissance à des diffusions par désordre de spin et par désordre quadripolaire.

Comme la résistivité quadripolaire provient du terme quadratique dans l'interaction quadripolaire, il résulte que sa partie isotrope est beaucoup plus importante que sa partie anisotrope. C'est cependant cette dernière qui nous permet de mettre expérimentalement en évidence l'effet.

Nous avons donc mesuré la magnétorésistance à bas champs d'un échantillon monocristallin de PrAl_2 ferromagnétique avec le courant parallèle à l'orientation $\langle 001 \rangle$ et le champ parallèle ou perpendiculaire à cette direction. Par ces mesures nous avons pu accéder à l'anisotropie spontanée de la résistivité, à champ interne nul, par la méthode d'extrapolation décrite de manière résumée par la figure 53 et discutée en détail dans l'appendice.

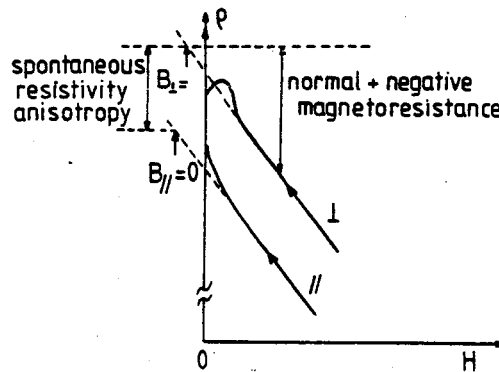
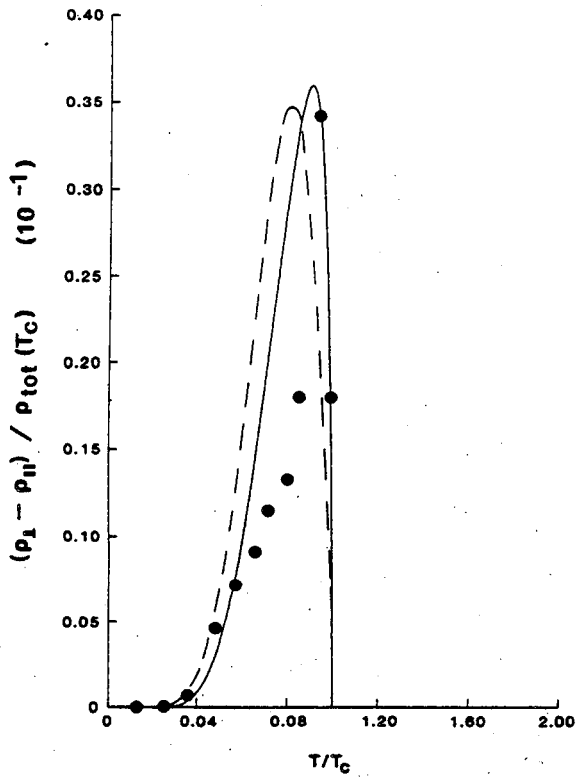
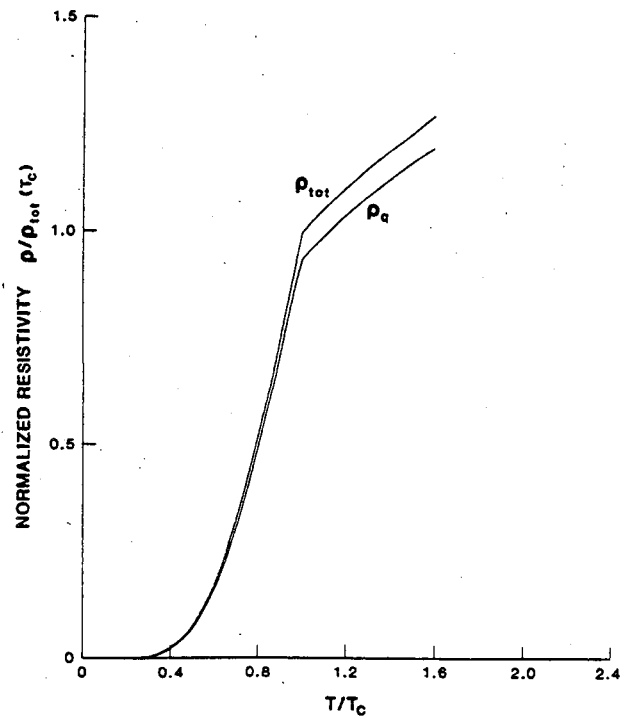


Figure 53 : Il est montré les diverses contributions à la magnétorésistance du PrAl_2 et l'extrapolation à l'induction $B = H + 4\pi(1 - D) = 0$ (D est le facteur démagnétisant) qui donne l'anisotropie spontanée de la résistivité.

La variation en température de l'anisotropie spontanée de la résistivité est montrée dans la figure 54.a, où sont aussi portés deux ajustements théoriques de ces résultats avec le modèle de Sablik et Levy. La discussion détaillée des calculs est faite dans l'appendice. A partir des paramètres trouvés à partir du fit théorique de l'anisotropie il est possible de calculer la partie isotrope de la résistivité. On obtient que le désordre quadripolaire donne une contribution importante à la résistivité magnétique totale, comme le montre la figure 54.b. (le sujet de cette section est traité en détail dans l'appendice).



(a)



(b)

Figure 54 ; (a) Dépendance en température de la différence de résistivité $\rho_{\perp} - \rho_{\parallel}$ pour le PrAl_2 . Les points sont les valeurs expérimentales et les courbes sont calculées.

(b) Contribution de la diffusion quadripolaire $\rho_q = 1/3(\rho_q^{\parallel} + 2\rho_q^{\perp})$ à la résistivité totale (voir discussion dans l'appendice).

CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés de la magnéto-résistance et de la résistivité électrique des alliages monocristallins yttrium-terre rare, dans le domaine de basse température.

Les mesures de magnéto-résistance dans le plan de base hexagonal ont été interprétées en termes des contributions anisotropes et isotropes. La partie anisotrope de la magnéto-résistance est relativement faible en comparaison aux résultats dans les alliages métal noble - terre rare. Néanmoins, comme dans ces systèmes, nous avons montré que l'anisotropie de magnéto-résistance de nos alliages résulte pour l'essentiel de l'interaction entre électrons de conduction et quadripole électrique des ions 4f. La partie isotrope de la magnéto-résistance est dominée par la diffusion d'échange et reflète nettement les effets de champ cristallin.

Les mesures de résistivité dans le plan de base et parallèlement à l'axe c montrent une importante contribution de la diffusion d'échange. Nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants dans les alliages YGd. Les résultats de résistivité électrique et de magnéto-résistance à basse température dans l'alliage YGd 2 at. montrent les caractéristiques d'un ordre de type antiferromagnétique s'établissant dans le plan de base et avec une cohérence de longue portée. Ceci est en accord avec les mesures magnétiques (chapitre V).

Finalement, les mesures de résistivité et magnéto-résistance du composé intermétallique PrAl₂ ont mis en évidence une diffusion électronique par désordre thermique des quadripoles 4f.

Alliages magnétiques dilués Y-terre rare et Sc-terre rare

PROPRIETES D'INTERACTION ENTRE IMPURETES



CHAPITRE V

PROPRIETES VERRES DE SPIN

1. INTRODUCTION
2. LES VERRES DE SPIN AVEC ANISOTROPIE UNIAXIALE
3. LES VERRES DE SPIN DE TERRES RARES
4. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - 4.1. Les alliages $\underline{\text{ScEr}}$ et $\underline{\text{YEr}}$ (type Ising)
 - 4.2. Les alliages $\underline{\text{ScDy}}$, $\underline{\text{ScTb}}$ et $\underline{\text{YDy}}$, $\underline{\text{YTb}}$ (type XY)
 - 4.3. Les alliages sous champ cristallin
 - 4.4. Le diagramme de phase expérimental
 - 4.5. Discussion
5. LES ALLIAGES TERNAIRES $\underline{\text{ScErDy}}$ et $\underline{\text{YErDy}}$
6. LES ALLIAGES $\underline{\text{ScGd}}$
7. LES ALLIAGES $\underline{\text{YGd}}$
8. RESUME SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

1. INTRODUCTION

La forte anisotropie de champ cristallin qui agit sur les moments magnétiques 4f dilués dans des matrices comme l'yttrium ou le scandium, modifie non seulement les propriétés dans l'état paramagnétique mais aussi les propriétés de l'état verre de spin, observées à basse température, dans la plupart de ces alliages.

Ce chapitre est essentiellement consacré à l'étude des propriétés magnétiques de l'état verre de spin dans nos alliages monocristallins et polycristallins Y-terre rare et Sc-terre rare. Tout d'abord, nous présentons brièvement les prédictions de la théorie de champ moyen pour les verres de spin avec une anisotropie de caractère local et uniaxial. Ensuite, nous discutons son application au cas de nos verres de spin de terres rares et examinons les résultats expérimentaux à la lumière de ses prédictions. Finalement, nous discutons le cas spécial des alliages de gadolinium où les effets de champ cristallin ne sont pas présents.

2. LES VERRES DE SPIN AVEC ANISOTROPIE UNIAXIALE

L'étude de l'état verre de spin est un des grands thèmes de la recherche actuelle dans le magnétisme des solides. Cependant, l'immense majorité des études ont été faites sur des systèmes cubiques et ce n'est que très récemment que des systèmes à symétrie uniaxiale ont suscité un certain intérêt. Malgré la complexité du problème verre de spin, la considération d'une interaction anisotrope uniaxiale supplémentaire simplifie plutôt que complique le problème. En effet, si nous disposons d'un champ cristallin de la forme,

$$H_{CF} = B_{20}O_{20} = B_{20} [3J^2 - J(J+1)] \quad (81)$$

agissant sur les moments magnétiques, nous pouvons obtenir des systèmes verres de spin avec un nombre réduit de degrés de liberté. C'est-à-dire le système est du type Ising si B_{20} est négatif et beaucoup plus grand en module que $k_B T_g$, l'énergie d'échange caractéristique de l'état verre de spin. D'autre part, si B_{20} est positif et beaucoup plus grand que $k_B T_g$, le système est du type XY et si le champ cristallin est négligeable face à l'énergie d'échange, le système est du type Heisenberg.

Quelques aspects théoriques de ces situations ont été développés par Ghatak et Sherrington ⁽¹⁰²⁾ il y a quelques années. Néanmoins, c'est très récemment que l'approche de ce problème a été considérée de manière non ambiguë dans le cadre de la théorie de champ moyen. Dans deux travaux indépendants, Craag et Sherrington ⁽¹⁰³⁾ et Roberts et Bray ⁽¹⁰⁴⁾ ont étudié des verres de spin décrits par l'extension suivante de l'Hamiltonien de Sherrington - Kirkpatrick ⁽¹⁰⁵⁾ :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz}^2 - g\mu_B \vec{H} \sum_i \vec{S}_i \quad (82)$$

Dans cette expression, le premier terme décrit l'interaction des vecteurs classiques couplés par un ensemble d'interactions d'échange de portée infinie $\{J_{ij}\}$, dont la loi de distribution de probabilité est de la forme :

$$P(J_{ij}) = \left(\frac{N}{2\pi j^2} \right)^{1/2} \exp \left[- N(J_{ij}/N)^2 / 2j^2 \right] \quad (83)$$

j étant le paramètre d'échange moyen. Le deuxième terme de l'équation (82) est un terme d'un ion que décrit l'anisotropie uniaxiale et le troisième terme est l'interaction avec le champ magnétique.

La figure 55 montre le diagramme de phase magnétique prédit théoriquement ^(103, 104).

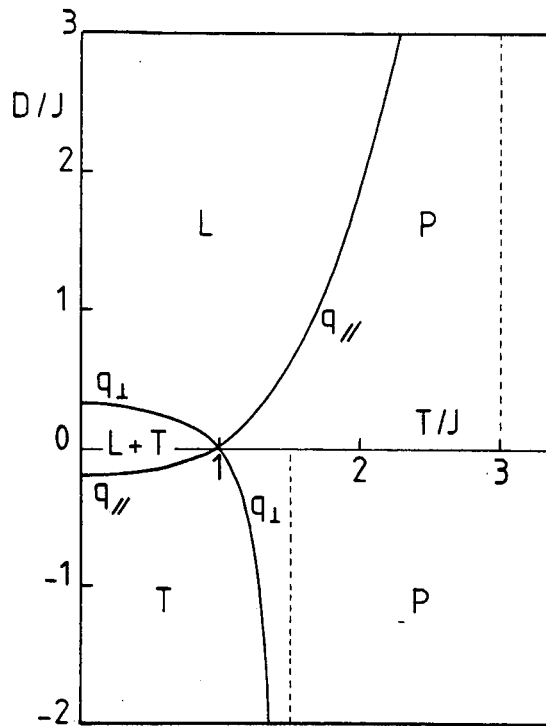


Figure 55 : Diagramme de phase schématique pour un verre de spin avec des interactions à portée infinie et anisotropie uniaxiale. Les diverses phases sont discutées dans le texte.

Pour $D > 0$ et $D/j \gg 1$, l'Hamiltonien de l'équation (82) est équivalent à un Hamiltonien de Sherrington et Kirkpatrick (SK) du type Ising⁽¹⁰⁵⁾. Cela est consistant avec la partie supérieure du diagramme de phase théorique, qui montre le gel de la composante longitudinale (parallèle à l'axe z) du spin à $T/j = 3$ (phase L dans la figure 55).

Pour $D < 0$ et $|D|/j \gg 1$, l'équation (82) est équivalente à un Hamiltonien SK du type XY, ce qui est consistant avec la partie inférieure du diagramme où seule la composante transverse du paramètre d'ordre est gelée à $T/j = 3/2$ (phase T dans la figure 55).

Pour $D = 0$, l'équation (82) devient le classique Hamiltonien SK du type Heisenberg pour lequel les deux composantes de spin, longitudinale et transverse, gèlent à $T/j = 1$.

La différence entre les valeurs de T/j dans les limites d'Ising, XY et Heisenberg (3, 1.5 et 1 respectivement) est une caractéristique des modèles de verres de spin dans l'approximation du champ moyen. Cette différence n'a jamais été vérifiée par l'expérience parce que il est généralement très difficile de connaître les valeurs relatives de j dans les différents systèmes.

Pour des valeurs intermédiaires du rapport anisotropie sur échange, le diagramme de la figure 55 prédit un changement progressif entre les limites Ising ou XY et le cas isotrope de Heisenberg. A des valeurs suffisamment petites de $|D|/j$, le modèle prévoit que les deux composantes du paramètre d'ordre gèlent successivement à des températures distinctes (phases L, L+T et T, L+T du diagramme). Cependant, la théorie ne prédit pas exactement quel est le comportement magnétique dans le cas d'une double transition. A priori, on peut imaginer que les effets d'irréversibilité qui caractérisent la phase verre de spin apparaîtront à des températures différentes pour les orientations transverse et longitudinale du champ magnétique. Toutefois, on ne peut exclure totalement que les effets d'irréversibilité apparaissant pour les deux directions à la ligne de transition la plus haute.

3. LES VÉRRES DE SPIN DE TERRES RARES

Dans le chapitre I de ce mémoire, nous avons largement discuté les propriétés de symétrie de l'Hamiltonien de champ cristallin, équation (9), pour un ion 4f placé dans un réseau hexagonal. Dans le cas des alliages Y-terre rare et Sc-terre rare, la détermination expérimentale des divers coefficients ⁽¹⁵⁾ montre que le terme de deuxième ordre, $B_{20}O_{20}$, est le plus important. C'est ce terme qui détermine les caractéristiques principales de la susceptibilité paramagnétique en basses températures. Si $B_{20} < 0$, l'axe d'aimantation facile est l'axe c, tandis que pour $B_{20} > 0$, l'aimantation facile est parallèle au plan de base. Les autres termes dans (9) influencent aussi les propriétés magnétiques. Par exemple,

Le terme B_{66}^0 mélange des états pour lesquels $J_z - J'_z = 6$ et est responsable de la petite anisotropie dans le plan de base. Cependant, dans une première approximation, que nous jugeons acceptable, nous allons négliger les effets des termes d'ordre supérieur au deuxième. Cela est équivalent à considérer les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare comme des systèmes à symétrie uniaxiale. Ainsi, nous pouvons comparer nos résultats expérimentaux aux prédictions des modèles basés sur l'équation (82).

Dans cette approximation, l'Hamiltonien total de nos systèmes, avec les termes d'échange, de champ cristallin et Zeeman, est écrit comme :

$$H = - \sum_{i,j} \Gamma_{ij} (g_J - 1)^2 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + 3 \sum_i B_{20} J_{iz}^2 - g_J \mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{J}_i \quad (84)$$

où le coefficient de de Gennes $(g_J - 1)^2$ dans l'expression de l'interaction d'échange montre explicitement comment varie le coefficient d'échange des différents ions terres rares dans le même métal hôte.

L'expression (84) peut être écrite dans la forme d'un Hamiltonien de spins classiques si nous procédons au remplacement des opérateurs quantiques \vec{J} par des vecteurs classiques de même longueur, c'est-à-dire :

$$\vec{J} \rightarrow \sqrt{J(J+1)/3} \vec{S} \quad (85)$$

où \vec{S} est un vecteur de module $\sqrt{3}$. Un Hamiltonien de la forme de l'équation (82) est alors obtenu si nous écrivons :

$$J_{ij} = (g_J - 1)^2 \frac{J(J+1)}{3} \Gamma_{ij} \quad (86.a)$$

$$\text{et} \quad D = - J(J + 1) B_{20} \quad (86.b)$$

Si nous supposons aussi la largeur de distribution standard des coefficients Γ_{ij} proportionnelle à la concentration x d'ions magnétiques, le paramètre j s'écrit comme :

$$j = x (g_J - 1)^2 \frac{J(J+1)}{3} \Gamma = x \xi_J \Gamma \quad (87)$$

où le coefficient ξ_J dépend seulement de l'ion terre rare et Γ dépend seulement du métal hôte. D'après les équations (86 et 87), dans notre problème, les rapports T/j et D/j de la figure 55 doivent être remplacés par les quantités suivantes :

$$T/j \rightarrow T/x \xi_J \Gamma \quad (88)$$

$$\text{et } D/j \rightarrow - B_{20}/x(g_J - 1)^2 \Gamma \quad (89)$$

où Γ est un coefficient commun à tous les éléments 4f dilués dans une matrice donnée.

L'étude du diagramme de phase de la figure 55 par les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare présente donc deux grands avantages. Premièrement, nous pouvons préparer des systèmes avec un caractère plus ou moins marqué du type Ising, XY ou Heisenberg en choisissant adéquatement l'ion 4f et sa concentration. Deuxièmement, nous connaissons les rapports entre les valeurs de j pour les différentes terres rares dans un même métal hôte.

La conjugaison de mesures sur des alliages à base d'yttrium et à base de scandium nous permet d'explorer toute la gamme de valeurs D/j . Avec les alliages de Y nous sommes limités au domaine des basses concentrations, ce qui donne plutôt des fortes valeurs de D/j . Avec les alliages à base de Sc, qui ne présentent pas de tendances à l'ordre de longue portée jusqu'à des concentrations assez élevées, nous

avons accès à la région où le rapport D/j est petit.

Notons que, pour porter dans un même diagramme (analogue à celui de la figure 55), les valeurs de T_g/j des alliages Sc-terre rare et Y-terre rare, il faut connaître le rapport Γ_Y/Γ_{Sc} . Nous serons amenés à prendre $\Gamma_Y/\Gamma_{Sc} = 3.25$ pour obtenir un diagramme de phase unique pour les deux types d'alliage. Plus précisément, nous avons choisi les valeurs de Γ_Y et Γ_{Sc} qui donnent $T_g/j = 1$ à la fois pour les alliages ScGd et l'alliage YGd 1 at % (on sait que $D = 0$ pour le gadolinium).

Nous devons mentionner qu'une des motivations de l'intérêt de l'étude des systèmes verres de spin anisotropes a été le travail de Albrech et al⁽¹⁰⁶⁾ sur les alliages monocristallins ZnMn, CdMn et MgMn. Ces systèmes présentent des comportements Ising, XY et isotrope, respectivement, en très basses températures ($T < 1$ K). Malheureusement, la solubilité du Mn dans Zn, Cd et Mg est très faible et il est difficile de la faire varier à volonté pour faire varier le rapport D/j . L'avantage de nos alliages est lié à la possibilité de faire varier la concentration et aussi de comparer le comportement d'ions Ising, XY et Heisenberg dans une même matrice en changeant d'élément de terre rare.

Dans la table 12, nous rappelons les paramètres de champ cristallin et les états fondamentaux des alliages Y-terre rare et Sc-terre rare que nous étudions dans ce chapitre.

Terre rare	hôte	B_{20} (K)	B_{40} ($10^{-3}K$)	B_{60} ($10^{-5}K$)	B_{66} ($10^{-4}K$)	Δ (K)	état fondamental
Er ($\xi_J = 0.85$)	Y	- 0.29	0.6	2.4	2.8	123	$0.97 \pm 13/2\rangle - 0.23 \pm 1/2\rangle + 0.12 \pm 11/2\rangle$
	Sc	- 0.07	0.36	3.6	- 2.6	156	$0.83 \pm 13/2\rangle - 0.48 \pm 1/2\rangle + 0.27 \pm 11/2\rangle$
Dy ($\xi_J = 2.36$)	Y	0.33	- 2.8	3.8	- 3.6	170	$0.22 \pm 13/2\rangle - 0.95 \pm 1/2\rangle + 0.20 \mp 11/2\rangle$
	Sc	0.19	- 0.86	2.0	- 2.1	90	$0.29 \pm 13/2\rangle - 0.92 \pm 1/2\rangle + 0.29 \mp 11/2\rangle$
Tb ($\xi_J = 3.50$)	Y	0.89	0.55	- 1.3	1.0	90	$[1.000 0\rangle + 0.015 6\rangle + 0.015 -6\rangle$
	Sc	0.31	- 8.3	7.9	- 7.6	53	$[0.999 \mp 1\rangle + 0.041 \pm 5\rangle$ $[0.61 \pm 4\rangle + 0.79 \mp 2\rangle$ $[0.7 3\rangle + 0.7 -3\rangle$

Table 12 : Paramètres de champ cristallin, splitting total et fonctions d'onde de l'état fondamental pour divers ions de terre rare dans Y ou Sc (obtenus de la thèse de Touborg, reference (17)). ξ_J est le facteur de de Gennes, $\xi_J = (1/3)J(J+1) (g_J - 1)^2$.

4. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Les alliages ScEr et YEr (type Ising)

Les figures 56 et 57 montrent les susceptibilités magnétiques des alliages ScEr 10 at % et YEr 2 at %, refroidis sous champ magnétique (FC) et refroidis à champ nul (ZFC). La figure 58 montre la susceptibilité AC de l'YEr 2 at %.

Pour H parallèle à l'axe c, les deux alliages montrent un maximum aigu de la susceptibilité ZFC et la séparation des courbes ZFC et FC se fait à la température de ce maximum.

Pour H parallèle au plan de base, les comportements de YEr et ScEr sont différents. La susceptibilité transverse de l'YEr 2 at % ne montre pas d'anomalie à la température où le maximum est observé dans la susceptibilité longitudinale. Les mesures AC et DC sont bien en accord sur ce point. En plus, les susceptibilités transverses ZFC et FC coïncident dans tout le domaine des températures étudié. En revanche, les susceptibilités transverses ZFC et FC du ScEr 10 at % bifurquent exactement à la température du maximum de la susceptibilité longitudinale.

Les alliages YEr 4 at % et 5 at %, qui ont été aussi mesurés, ont un comportement identique à celui de l'YEr 2 at %. Le comportement expérimental de ces systèmes est donc en accord avec la partie supérieure du diagramme de la figure 55, où seulement la composante longitudinale de spin est gelée. Cela est cohérent avec une grande valeur du rapport de l'anisotropie sur l'échange.

L'alliage ScEr 8 at % montre le même comportement que ScEr 10 at % et dans ces systèmes l'existence des irréversibilités pour les directions trans-

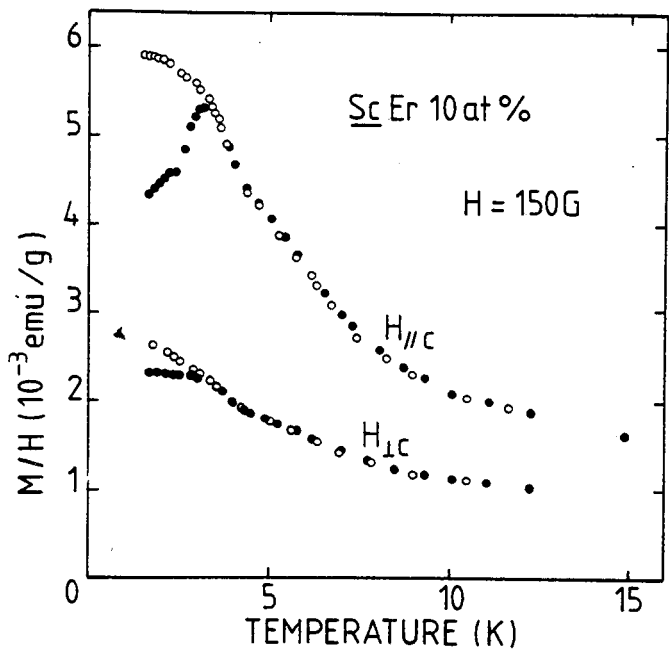


Figure 56 : Susceptibilités ZFC (O) et FC (□) de l'alliage ScEr 10 at % en champs longitudinal et transverse. Les courbes ZFC et FC bifurquent à la température du maximum de $\chi_{//}^{ZFC}$.

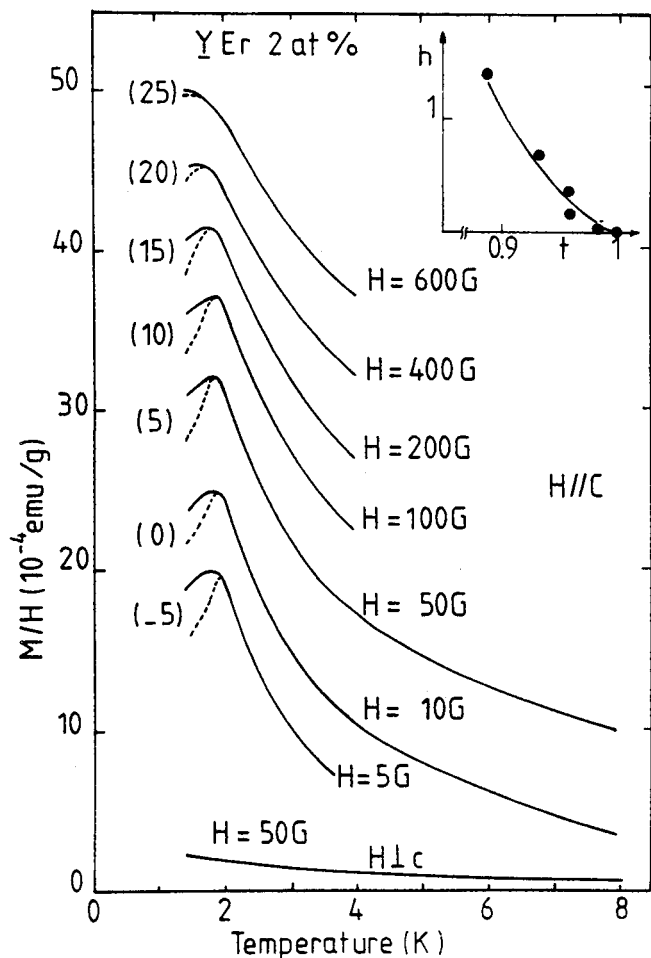


Figure 57 : Susceptibilités ZFC (ligne en tirets) et FC (ligne continue) de l'YEr 2 at % en champs longitudinal et transverse. La courbe pour 10 G correspond à l'échelle de l'axe vertical. Les courbes pour les autres valeurs de champ sont montrées avec des off-sets de 5, 10, etc. Dans l'encadré, h est le champ réduit et $t = \theta/T_g$ où θ est définie comme la température de séparation des courbes ZFC et FC ; la ligne continue correspond à $h^{2/3} \sim (1-t)$. ($h = 100 \mu_B H/k_B T_g$).

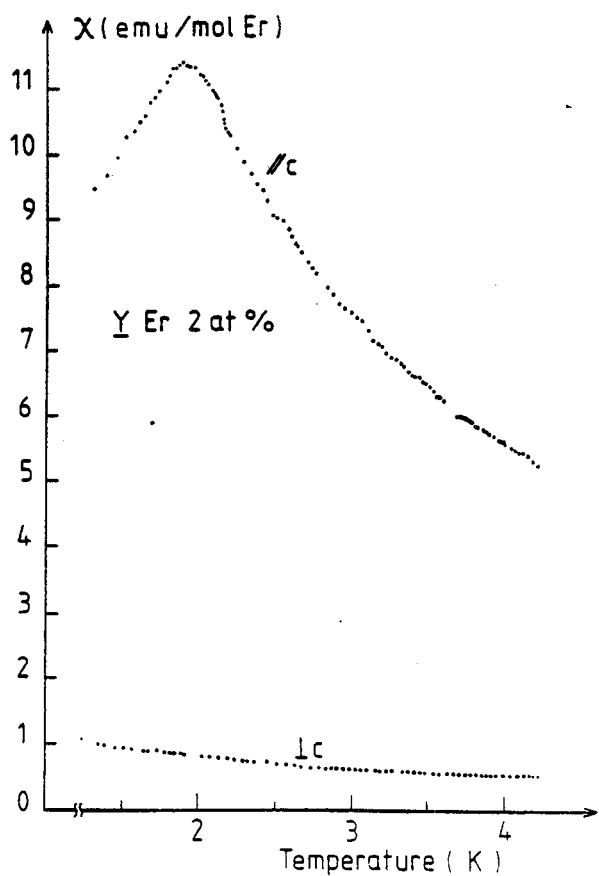


Figure 58 : Susceptibilité AC de l'YEr 2 at % pour des champs parallèle et perpendiculaire à l'axe c. La susceptibilité de l'yttrium pur

verse et longitudinal indique un rapport D/j petit. Cependant, les résultats suggèrent que la température de gel est la même pour les deux directions.

Dans l'encadré de la figure 57, pour l'YEr 2 at %, nous montrons la variation avec le champ magnétique de la température θ où se séparent les courbes ZFC et FC (qui dans ce cas est identique à la température du maximum de la susceptibilité longitudinale). Les points expérimentaux peuvent être placés sur une ligne du type Almeida-Thouless ⁽¹⁰⁷⁾ :

$$H^{2/3} \sim (1 - \theta/T_g)$$

Toutefois, l'ajustement avec l'expression théorique complète de la ligne AT est obtenu avec $g_{//}^{eff} = 3.3$ à la place de $g_{//}^{eff} = 14.4$, calculé pour le doublet fondamental de la table 12.

Des désaccords par un facteur multiplicatif entre les mesures, avec la susceptibilité magnétique, et les lignes théoriques de la transition verre de spin dans le plan H-T apparaissent couramment dans la littérature ^(108,109).

4.2. Les alliages ScDy, ScTb, YDy et YTb (type XY)

Les figures 59, 60 et 61 a et b montrent les susceptibilités ZFC et FC des échantillons YDy 3 at %, YTb 1 at %, ScDy 5 at % et ScTb 4.5 at %, respectivement.

Dans les alliages à base d'yttrium, la susceptibilité ZFC présente un maximum et des effets d'irréversibilité ZFC-FC sont observés seulement pour des champs appliqués dans la direction transverse. Avec des champs longitudinaux, il n'y a pas d'accident dans la susceptibilité et les courbes ZFC et FC coïncident

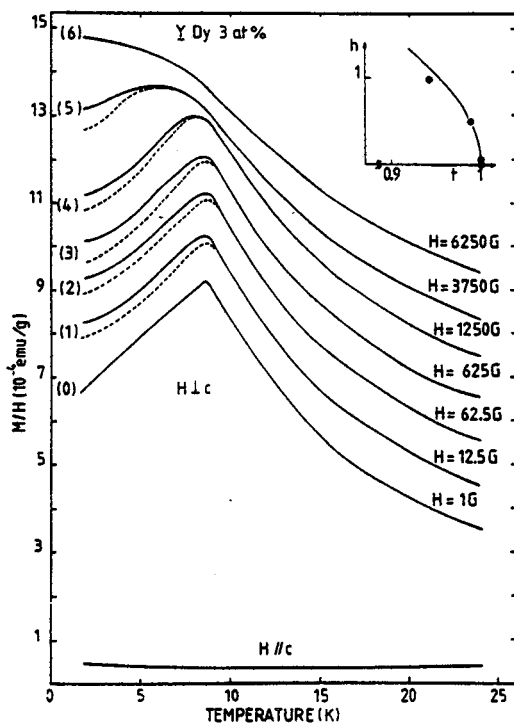


Figure 59 : Susceptibilités ZFC (tirets) et FC (ligne continue) de l'alliage YDy 3 at %. Dans l'encadré, h est proportionnel au champ et $t = \theta/T_g$ où θ est la température de séparation des courbes ZFC et FC ; la ligne continue correspond à $h^2 \sim (1 - t)$

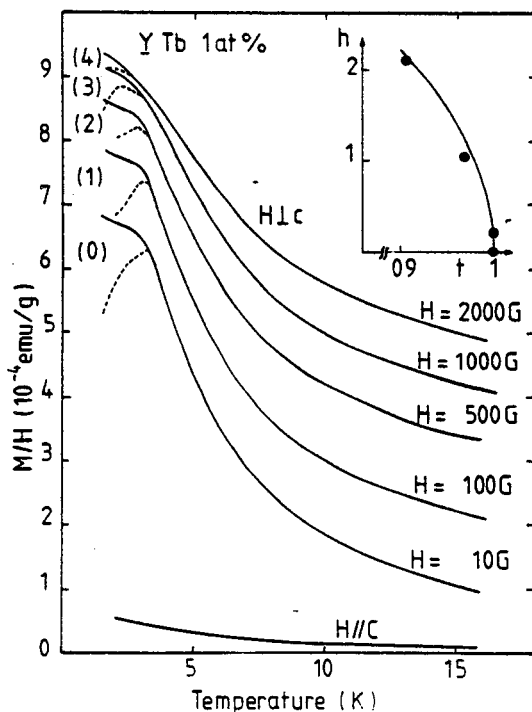


Figure 60 : Le même que la figure 59, mais pour YTb 1 at %

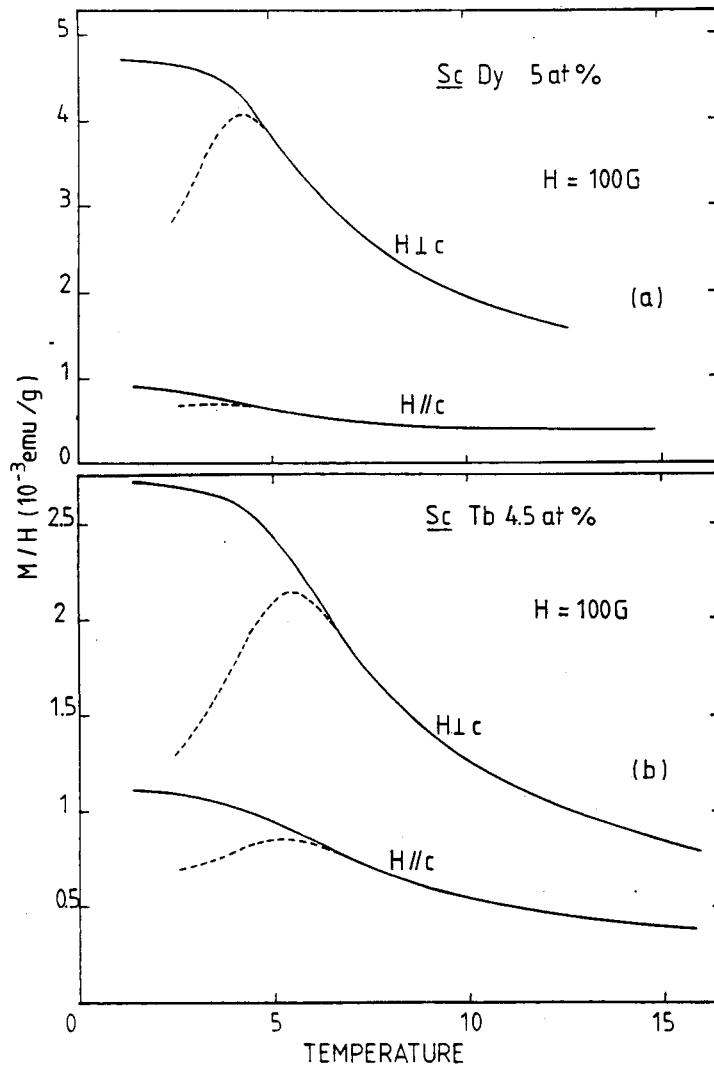


Figure 61 : Susceptibilités ZFC (ligne en tirets) et FC (ligne continue) des ScDy 5 at % (a) et ScTb 4.5 at % (b) en champs longitudinal et transverse. Dans les deux alliages, la température maximum est inférieure à la température de séparation des courbes ZFC et FC.

jusqu'à la plus basse température accessible expérimentalement. Avec ces alliages, nous devons être dans la partie inférieure du diagramme de la figure 55, où seulement les degrés de liberté transverse sont gelés.

Dans les alliages de scandium, un maximum de la susceptibilité ZFC et une séparation entre les courbes ZFC et FC sont observés pour les deux orientations longitudinale et transverse, du champ. Egalement, dans ces alliages, la température de bifurcation des susceptibilités ZFC et FC est la même (dans la précision de mesure) pour les directions longitudinale et transverse. Les alliages à base de scandium doivent donc correspondre à des faibles rapports $|D|/j$.

Une caractéristique générale que nous observons dans tous nos alliages du type XY est que la température θ de la séparation des susceptibilités ZFC et FC est toujours plus haute que la température du maximum de la susceptibilité ZFC. Ce comportement est en accord avec les prédictions des théories de champ moyen pour les verres de spin XY ou Heisenberg. La figure 62 montre schématiquement les prédictions théoriques. La séparation entre les susceptibilités ZFC et FC commence à la température de Gabay-Toulouse ⁽¹¹⁰⁾ correspondant au champ appliqué, et le maximum de la courbe ZFC (qui marque le début des grandes irréversibilités) correspond approximativement à la température de Almeida-Thouless.

En plus, nous observons dans les alliages YDy et YTb (regarder les encadrés des figures 59 et 60) que la dépendance en champ de la température θ correspond approximativement à :

$$H^2 \sim (1 - \theta/T_g),$$

ce qui est en accord avec les prévisions pour la ligne Gabay-Toulouse (GT). Cependant, l'ajustement de nos résultats à l'expression théorique de Gabay et Toulouse ⁽¹¹⁰⁾ ne peut être fait qu'avec une constante multiplicative différente de la constante théorique. Il apparaît ainsi que nos systèmes XY suivent les prédictions de la théorie SK pour les verres de spin à dimension égale ou plus grande que deux. De même, nos observations dans les alliages ScEr et YEr sont en accord avec le comportement attendu pour des systèmes à spins d'Ising (regarder la figure 62), pour lesquels la séparation ZFC-FC et le maximum ZFC sont à une même température θ variant avec le champ comme la ligne AT.

Pour les alliages YDy 3 at % et YTb 1 at %, nous avons aussi mesuré les propriétés de rémanence. Les résultats de TRM et IRM pour ces systèmes sont montrés dans les figures 63 a et b. Nous observons des effets de rémanence impor-

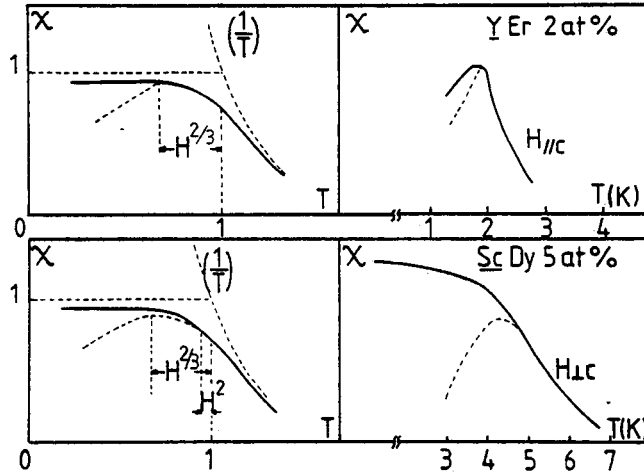


Figure 62 : Différence entre les susceptibilités théoriques dans les limites d'Ising et Heisenberg des modèles de verres de spin avec des interactions à portée infinie ⁽¹¹²⁾. A droite, sont montrés des exemples des systèmes de type Ising (Er) et de type XY (Dy).

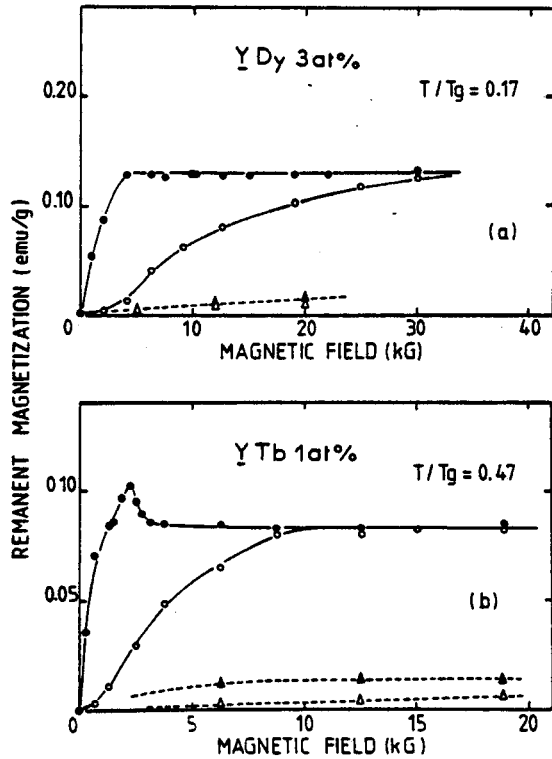


Figure 63 : Propriétés de rémanence des alliages (a) YDy 3 at % et (b) YTb 1 at %. Les TRM sont indiquées en symboles noirs et les IRM en symboles blancs. Les cercles indiquent des champs parallèles au plan de base et les triangles indiquent des champs parallèles à l'axe c.

tants seulement avec des champs parallèles au plan de base et la variation des courbes de TRM et IRM en fonction de H est de la forme usuelle dans les verres de spin. Avec le champ parallèle à l'axe c , les effets de rémanence dans les deux alliages sont très faibles, comme le montre la figure 63. Par contre, dans les systèmes \underline{YEr} ^(29, 111), les rémanences sont observées uniquement en champ longitudinal.

4.3. Les alliages sans champ cristallin

Les champs cristallins des alliages \underline{ScGd} et \underline{YGd} sont très petits et les splittings totaux sont de 0.57 K et 0.26 K, respectivement. Ces énergies étant beaucoup plus petites que les températures de gel, les alliages \underline{ScGd} et \underline{YGd} sont donc représentatifs du cas $D = 0$. Les deux types d'alliages présentent un maximum très aigu dans la susceptibilité à une température T_g qui nous donne une valeur de T_g/j à $D/j = 0$ sur le diagramme de phase discuté à la prochaine section (comme nous l'avons déjà dit au paragraphe 3, nous choisissons Γ_Y et Γ_{Sc} pour obtenir $T_g/j = 1$ à $D/j = 0$). Notons cependant que, si les alliages \underline{ScGd} présentent un comportement verre de spin classique, certaines propriétés des alliages \underline{YGd} suggèrent un ordre à grande distance. Les points du diagramme de phase correspondant aux alliages \underline{YGd} ont donc une signification plus ambiguë que ceux correspondant aux alliages \underline{ScGd} .

4.4. Le diagramme de phase expérimental

A partir des valeurs de T_g déterminées expérimentalement, des valeurs des paramètres de champ cristallin connus à partir des mesures magnétiques sur des alliages dilués ^(15,17) et des expressions du paragraphe 3, nous avons déterminé les valeurs de T_g/j et D/j pour tous nos alliages. Ces valeurs sont portées dans la table 13, où nous avons ajouté quelques résultats sur des échantillons polycris-

tallins. Remarquons que nous choisissons toujours T_g comme la limite à bas champs de la température de séparation des susceptibilités ZFC et FC (regarder les figures 56, 57, 59, 60 et 61).

Avec les valeurs de la table 13, nous traçons la figure 64.a qui est donc un diagramme de phase magnétique déterminé expérimentalement. Nous pouvons alors comparer cette figure au diagramme théorique de la figure 55.

Notons les faits suivants :

- i - l'accord le plus remarquable entre les diagrammes des figures 64.a et 55 est le rapport 3 entre les valeurs de T_g/j dans les limites Ising et Heisenberg. En revanche, le rapport entre les valeurs expérimentales de T_g/j dans les limites XY et Heisenberg est nettement plus fort que la valeur 1.5 prédite théoriquement.
- ii - la variation expérimentale de T_g/j , avec une dépression dans la région centrale est en accord qualitatif avec la théorie. Une différence est le maximum dans la variation de T_g que l'on observe pour des valeurs intermédiaires de $|D|/j$.
- iii - pour des fortes valeurs du rapport anisotropie sur échange, les effets d'irréversibilité apparaissent pour une seule orientation du champ (longitudinal ou transverse). Pour des faibles valeurs du rapport $|D|/j$, les deux directions montrent des effets d'irréversibilité en dessous de la même température. Nos expériences donc ne sont pas capables d'identifier une ligne de transition à plus basse température, du genre des transitions $L \rightarrow L + T$ ou $T \rightarrow L + T$ prévues par le diagramme théorique de la figure 55.

Alloy	conc. (at %)	T_g (K)	T_g/j	D/j
<u>Y</u> Er	2	1.93	2.71	28.4
	4	3.9	2.75	19.2
	5	5.6	3.16	11.3
<u>Sc</u> Er	10	3.4	3.07	4.07
	15 p	4.1	2.49	2.71
	20 p	5.4	2.46	2.03
<u>Y</u> Dy	3	9.2	3.11	- 7.12
<u>Sc</u> Dy	5	4.7	3.12	- 7.95
	9.5 p	8	2.76	- 4.19
	14.6 p	11.4	2.57	- 2.72
	19 p	16.4	2.83	- 2.09
<u>Y</u> Tb	1	3.2	2.2	- 25.6
	2 p	8.5		
<u>Sc</u> Tb	4.5	6.25	3.05	- 6.41
<u>Y</u> Gd	1	2.1	1	~ 0
<u>Sc</u> Gd	5	3.5	1.02	~ 0
	15	10	1.98	~ 0

Table 13 : Valeur de T_g , T_g/j et D/j pour nos échantillons monocristallins et polycristallins (p). T_g est la température de séparation entre les susceptibilités ZFC et FC dans des champs très faibles. Les calculs de T_g/j et D/j sont faits comme l'indique le paragraphe 3.

Dans la discussion précédente sur les propriétés des alliages Sc-terre rare et Y-terre rare en fonction du rapport $D/j \sim B_{20}/x$, nous avons totalement négligé l'existence des termes de plus haut ordre du champ cristallin.

Lorsque les effets de ces termes sont significatifs, le rapport B_{20}/x n'est plus le paramètre caractéristique de l'anisotropie. Il serait alors préférable de caractériser le rapport anisotropie/échange par la

quantité expérimentale suivante :

$$\chi_a(T_g) = \frac{3}{x} \frac{(x_{//} - x_{\perp})}{(x_{//} + 2x_{\perp})} \Big|_{T = T_g}$$

Dans la figure 64.b, nous avons porté sur l'axe des ordonnées les valeurs de $\chi_a(T_g)$ à la place du rapport D/j . Le diagramme ainsi obtenu n'est pas qualitativement différent de celui de la figure 64.a, et conduit donc aux mêmes conclusions. Notons que $\chi_a(T_g)$ ne peut pas être déterminée par les échantillons polycristallins. Ceci explique le moindre nombre de points dans la figure 64.b par rapport à la figure précédente.

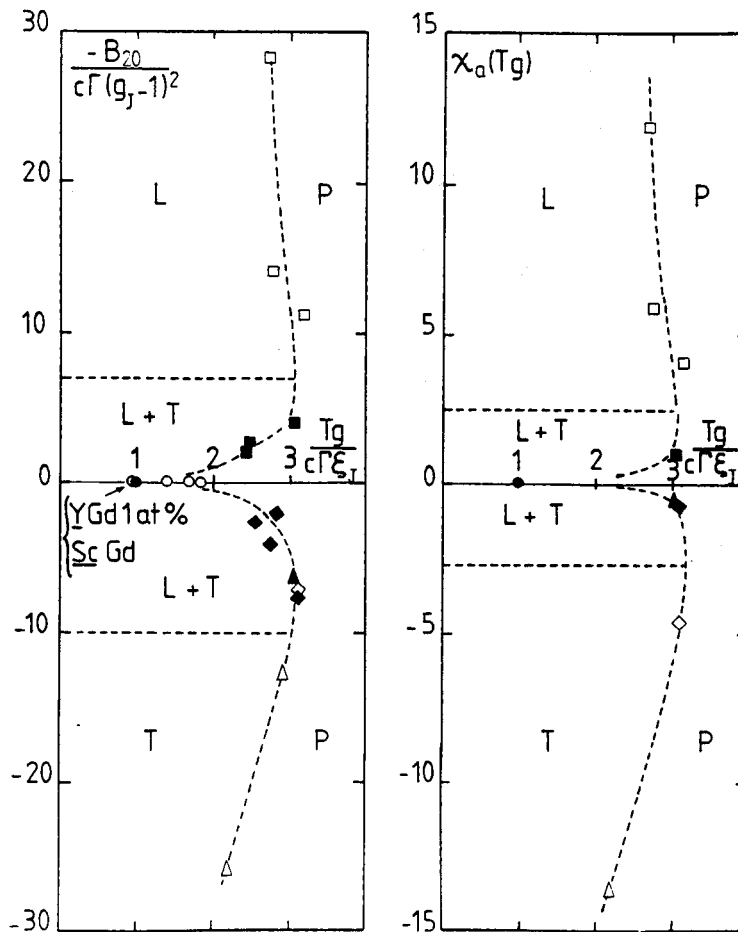


Figure 64 : Diagramme de phase expérimental pour les alliages Sc-terre rare et Y-terre rare (c'est à comparer avec le diagramme théorique de la figure 55).

(a) $-B_{20}/x\Gamma(g_j-1)^2 \equiv D/j$ versus $T_g/x\Gamma\xi_j \equiv T_g/j$ (regarder le paragraphe 3 pour la notation). (b) - rapport anisotropie expérimentale/échange versus T_g/j . Les points correspondent à YEr (□), ScEr (■), YDy (◇), ScDy (◆), YTb (Δ), ScTb (▲), YGd (○) et ScGd (●). Le nombre de points est plus petit en (b) parce que $\chi_a(T_g)$ est connue seulement pour des échantillons monocristallins.

4.5. Discussion

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des alliages monocristallins yttrium-terre rare en comparant les résultats expérimentaux aux prédictions des modèles de Craag et Sherrington ⁽¹⁰³⁾ et Roberts et Bray ⁽¹⁰⁴⁾, pour des verres de spin uniaxiaux.

Une constatation intéressante est la ressemblance des diagrammes de phase théorique (figure 55) et expérimental (figure 64). Il y a un remarquable accord théorie-expérience pour le rapport 3 entre les valeurs de T_g/j dans les limites Ising et Heisenberg. D'autre part, l'accord avec la théorie est seulement qualitatif pour les valeurs de T_g/j dans les limites XY et Heisenberg. Notons qu'une dépendance du rapport T_g/j dans la dimension du spin apparaît aussi pour les alliages étudiés par Albrech et al ⁽¹⁰⁶⁾. En effet, pour ZnMn, qui est du type Ising, $T_g/x \cong 22$ K/at % ; pour CdMn, qui est du type XY, $T_g/x \cong 11$ K/at % et pour MgMn, qui est du type Heisenberg $T_g/x \cong 3$ K/at %. Toutefois, une comparaison quantitative n'est pas très justifiée entre des verres de spin à métaux de base différents.

Un autre résultat intéressant est la différence entre la forme des courbes de susceptibilité des alliages du type Ising et XY. Dans les alliages du type Ising, la température θ de la bifurcation des courbes ZFC et FC coïncide avec celle du maximum ZFC. En plus, dans ce cas, θ dépend du champ comme $H^{2/3} \sim (1 - \theta/T_g)$. Ceci est le comportement prévu par le modèle SK pour les verres de spin Ising ⁽¹¹²⁾. D'autre part, dans les alliages du type XY, θ est légèrement plus grande que la température du maximum ZFC et varie avec le champ comme $H^2 \sim (1 - \theta/T_g)$. Ceci suggère l'identification de θ avec la température de Gabay-Toulouse pour le gel des degrés de liberté transverses d'un système Heisenberg. Si cette interprétation est correcte, ce serait la première obser-

vation de la ligne GT par des mesures de susceptibilité magnétique. Dans des verres de spin Heisenberg classiques, tels que ScGd, CuMn, AgMn et autres, on trouve en général, une ligne du type AT. Néanmoins, des mesures de couple très récentes ⁽¹¹³⁾ ont réussi à mettre en évidence la ligne GT dans les verres de spin classiques comme CuMn.

5. LES ALLIAGES TERNAIRES ScErDy et YErDy

Le modèle pour les verres de spin anisotropes de Roberts et Bray ⁽¹⁰⁴⁾ a été généralisé par Viana et Bray ⁽¹¹⁴⁾ au cas des alliages qui contiennent à la fois deux types d'impuretés à anisotropie différente. C'est par exemple la situation qui correspond aux alliages ternaires dilués YErDy et ScErDy, où le champ cristallin a le signe opposé pour chacune des impuretés. Le modèle de Viana et Bray prévoit que les composantes longitudinale et transverse du spin gèlent à des températures très différentes ; dans des régions très étendues du diagramme de phase à trois axes, D^+/j , D^-/j , T/j .

Dans le but de tester les prédictions de ce modèle, nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques d'un monocristal d'yttrium contenant 2.2 at % Er et 2 at % Dy et d'un échantillon polycristallin Sc (12 at % Er + 3 at % Dy).

Dans la figure 65.a, nous montrons les susceptibilités FC et ZFC de l'alliage à base d'Y. Son comportement expérimental est approximativement celui de deux systèmes de spin découplés. La susceptibilité transverse présente un maximum à 5 K, ce qui correspond approximativement à la valeur $T_g = 6$ K, attendue pour l'alliage binaire YDy 2 at %. Il n'y a pas d'anomalie à 5 K dans la susceptibilité longitudinale, mais celle-ci présente un maximum à 1.6 K (regarder l'encadré de la figure 65.a), ce qui n'est pas très différent de la valeur

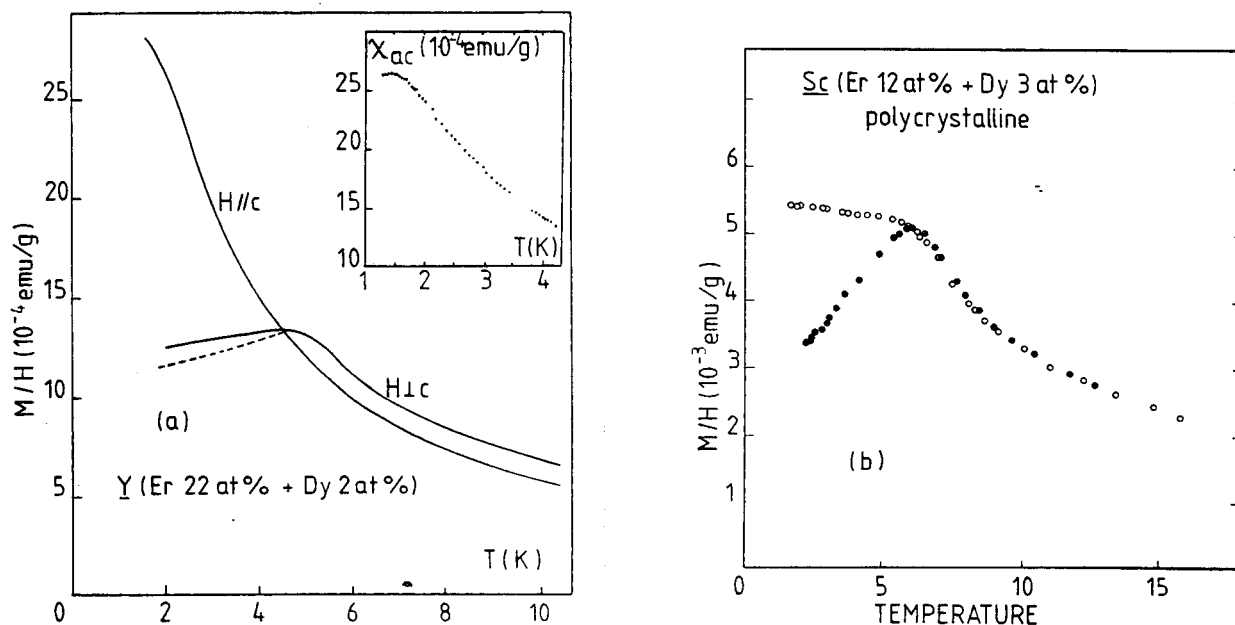


Figure 65 : Susceptibilité ZFC et FC (a) pour un monocristal d'yttrium dopé avec 2.2 at % Er et 2 at % Dy (la courbe FC est en ligne continue et la courbe ZFC en tirets ; l'encadré montre la susceptibilité AC pour cet échantillon en champ longitudinal) et (b) pour un échantillon polycristallin de Sc avec 12 at % Er et 3 at % Dy (les points noirs représentent la courbe ZFC et les points blancs la courbe FC). Dans les deux cas, le champ de mesure est de 100 G.

$T_g = 2$ K, attendue pour l'alliage $\underline{Y}\text{Er}$ 2.2 at %.

La partie b de la figure 65 montre la susceptibilité de l'échantillon polycristallin à base de \underline{Sc} . Les températures T_g des alliages binaires correspondantes, $\underline{Sc}\text{Er}$ 12 at % et $\underline{Sc}\text{Dy}$ 3 at % doivent être 3.5 K et 2.7 K, respectivement. Toutefois, la susceptibilité de l'alliage ternaire montre un seul maximum à $T_g \approx 6$ K ce qui est approximativement la somme des T_g des alliages binaires correspondants. Ceci implique donc que les systèmes de spin Er et Dy sont fortement couplés dans cet alliage.

Nous pouvons donc dire que nos résultats dans l'alliage YErDy sont consistants avec les prédictions du modèle de Viana et Bray ⁽¹¹⁴⁾ et -à un niveau plus général- avec l'idée que, dans la limite de fortes anisotropies, un spin avec une seule composante longitudinale ne peut pas être couplé à un spin avec de seules composantes transverses par l'interaction d'échange. D'autre part, dans le système ScErDy, nos mesures indiquent qu'il y a une seule température de gel, ce qui est en contradiction avec les prédictions théoriques.

6. LES ALLIAGES ScGd

Dans la section 4.3, nous avons déjà abordé quelques aspects des propriétés magnétiques de ces systèmes. La figure 66 montre la susceptibilité magnétique de l'alliage monocristallin ScGd 15 at %. Ce système présente le comportement caractéristique des verres de spin. En particulier, on observe la bifurcation des courbes ZFC et FC qui est la manifestation typique des effets d'irréversibilité de la phase verre de spin. La séparation des susceptibilités ZFC et FC existe pour les deux orientations du champ, parallèle à l'axe c et dans le plan de base. Toutefois, contrairement à ce que l'on pouvait attendre à partir de la valeur de D extrêmement faible, la susceptibilité n'est pas complètement isotrope. Il est aussi surprenant que cette anisotropie se prolonge dans la région paramagnétique jusqu'à $T > 2T_g$ et est dépendante de la concentration de gadolinium. Ces anisotropies ont été aussi observées dans un alliage ScGd 5 at % ⁽¹¹⁵⁾ et dans les alliages YGd (regarder les figures 68 a, b et c de la section suivante). La question qui se pose naturellement c'est sur l'origine de cette anisotropie. Le champ cristallin ne peut pas en être le responsable puisqu'il est vraisemblablement trop faible et, d'après son signe ⁽¹¹⁶⁾, il devrait donner une susceptibilité plus forte parallèlement à l'axe c.

La dépendance en concentration de l'anisotropie est aussi inconsistante

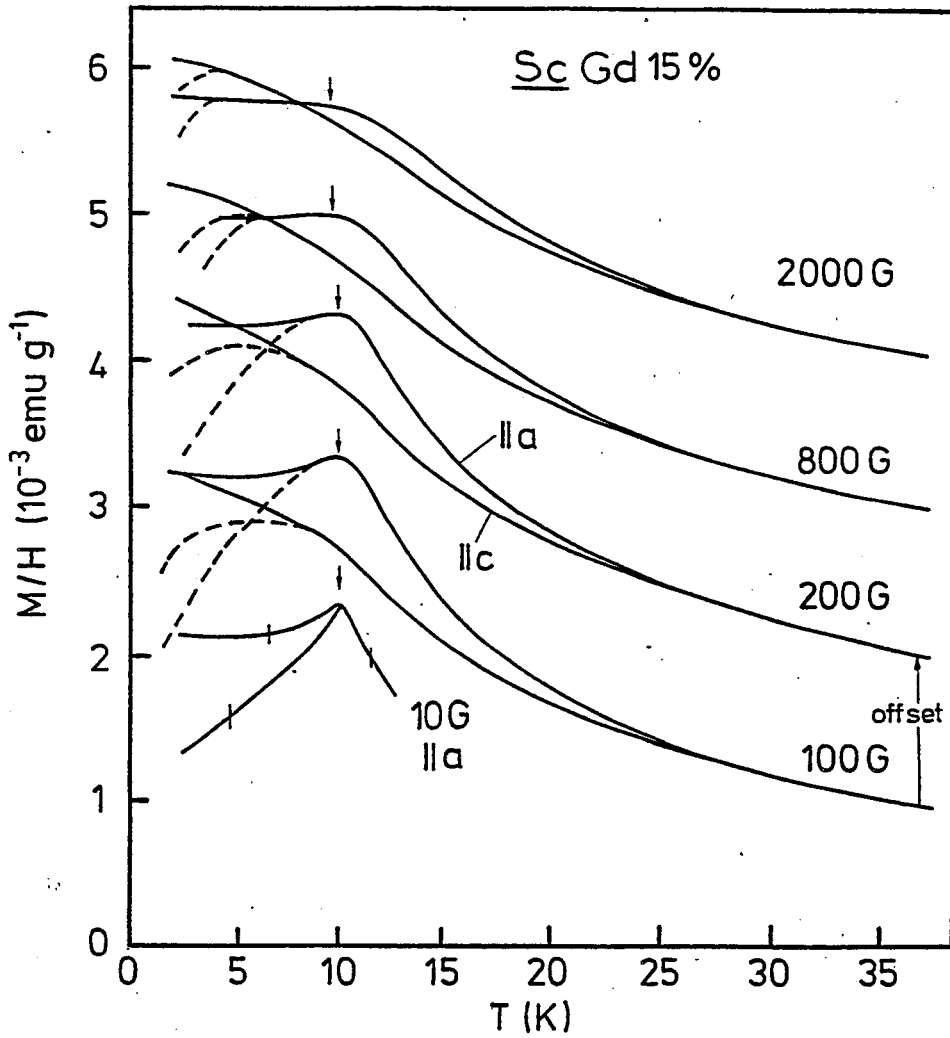


Figure 66 : Susceptibilités ZFC (ligne en tirets) et FC (ligne continue) de l'alliage monocristallin ScGd 15 at \% . Le champ magnétique a été appliqué en directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c . La susceptibilité pour $H//b$ coïncide avec la susceptibilité pour $H//a$

avec un effet de champ cristallin. D'autre part, cette anisotropie ne peut pas non plus être due à la faible interaction dipolaire (~ 10 mK). Son origine doit donc se trouver dans une autre sorte d'interaction spin-réseau.

Une possibilité est le couplage des moments de Gd avec l'aimantation anisotrope des électrons de conduction via l'interaction k-f. On sait en effet que, dans un réseau non cubique, la susceptibilité du gaz électronique est en général anisotrope, à cause de l'interaction spin-orbite des électrons de conduction. En particulier, pour nos alliages Sarkissian et Coles ^(23,26) ont proposé un mécanisme de couplage de l'aimantation du Gd avec des ondes de densité de spin (SDW) pour expliquer le passage d'un état verre de spin à une phase antiferromagnétique modulée quand la concentration dépasse 23 at %. Un tel couplage avec une bande de conduction de susceptibilité anisotrope peut, en principe, induire une anisotropie des propriétés magnétiques. Cependant, dans le Sc pur, l'anisotropie de la petite susceptibilité de Pauli est seulement de 1.5 %. Il est alors difficile à imaginer que cela puisse être à l'origine de l'anisotropie de 4 % de la susceptibilité beaucoup plus forte des impuretés Gd.

Une autre origine possible de l'anisotropie serait l'existence des interactions de paire anisotropes du type Dzyaloshinsky-Moriya, associées avec la diffusion spin orbite relativement importante des impuretés Gd ^(117,118) :

$$H_{DM} = \sum_{i,j} \vec{D}_{ij} (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$$

Les vecteurs \vec{D}_{ij} sont perpendiculaires à un plan formé par trois ions gadolinium et, dans un réseau hexagonal, leur distribution doit refléter la symétrie uniaxiale. Il peut être montré qu'une distribution anisotrope des vecteurs \vec{D}_{ij} engendre une anisotropie de susceptibilité, au-dessous et en-dessus de T_g . Une estimation, basée dans les calculs de Fert et Levy ^(117,118) prédit que :

$$\Delta\chi \equiv \chi_{\perp} - \chi_{//} \sim \frac{x\Delta}{T^2}$$

où

$$\Delta \equiv \beta T_g \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^2$$

Le paramètre β qui vaut entre 0 et 1, rend compte de la distribution anisotrope des D_{ij} et V_1/V_0 est le rapport entre l'interaction Dzyaloshinsky-Moriya et l'interaction RKKY.

Comme T_g est proportionnel à la concentration x de gadolinium, on doit retrouver :

$$\Delta\chi \sim x^2/T^2$$

Cela est effectivement la tendance observée dans les alliages ScGd (5 et 15 at %), mais la confirmation de l'existence de ce mécanisme nécessite encore une investigation plus approfondie, avec de nouvelles expériences.

7. LES ALLIAGES YGd

Les propriétés magnétoélastiques et de transport des alliages dilués YGd ont fourni plusieurs indications sur leur état magnétique à basses températures, qui semble s'écarter de l'ordre verre de spin caractéristique des autres alliages Y-terre rare à des concentrations équivalentes. En particulier, la résistivité électrique montre que, même à 2 at % Gd seulement, le système s'ordonne dans un état antiferromagnétique qui maintient une cohérence à longue portée.

Dans cette section, nous présentons les caractéristiques des susceptibilités magnétiques AC et DC et des aimantations des alliages YGd 1,2 et 3 at % monocristallins.

La figure 67 montre la susceptibilité AC de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 1 at % mesurée selon les deux orientations principales de symétrie. On observe un maximum aigu à $T_c = 2.1$ K pour la courbe perpendiculaire à l'axe c, tandis que la susceptibilité longitudinale augmente régulièrement quand la température diminue.

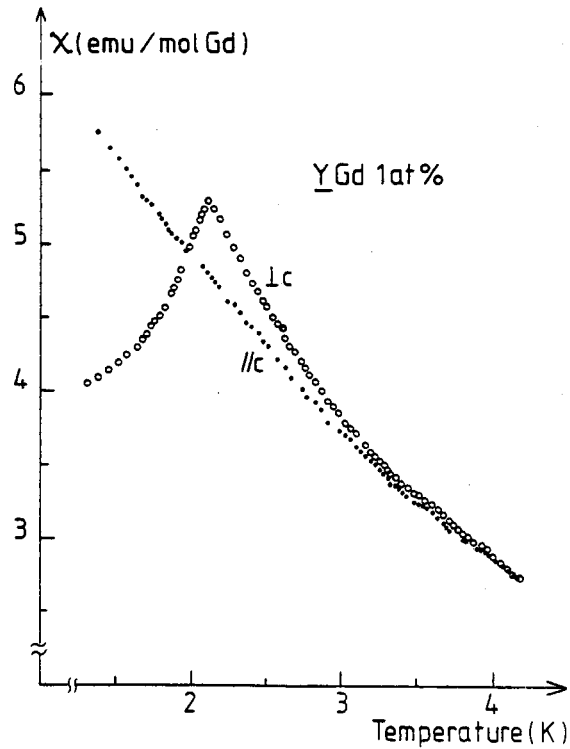


Figure 67 : Susceptibilité AC de l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 1 at % pour des champs parallèle et perpendiculaire à l'axe c. La susceptibilité de l'yttrium pur a été retirée

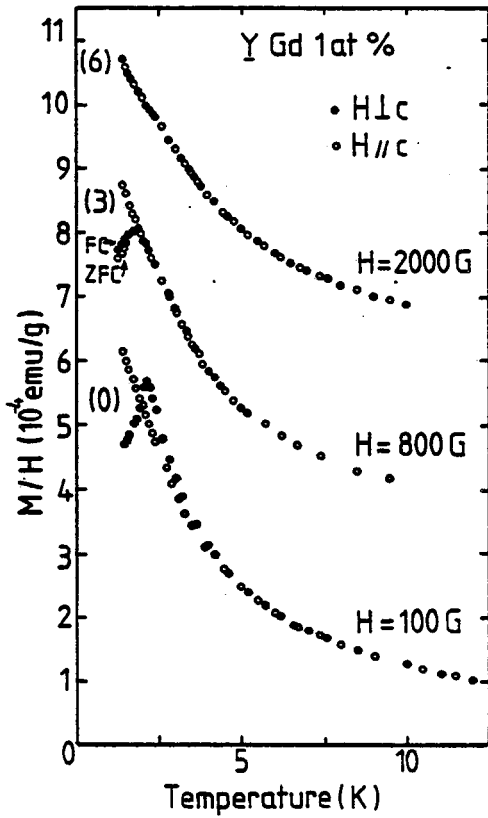
Comme dans le système $\underline{\text{Sc}}\text{Gd}$, discuté précédemment, la susceptibilité est isotrope à hautes températures et lorsque l'on s'approche de la température critique, x_{\perp} augmente plus rapidement que x_{\parallel} . Au dessous de T_c , x_{\perp} décroît et devient plus petit que x_{\parallel} .

Les figures 68 a, b et c montrent les susceptibilités DC, M/H , mesurées à plusieurs champs et dans des directions parallèles à l'axe c ou perpendiculaires à cet axe pour les alliages $\underline{Y}Gd$ 1, 2 et 3 at % respectivement.

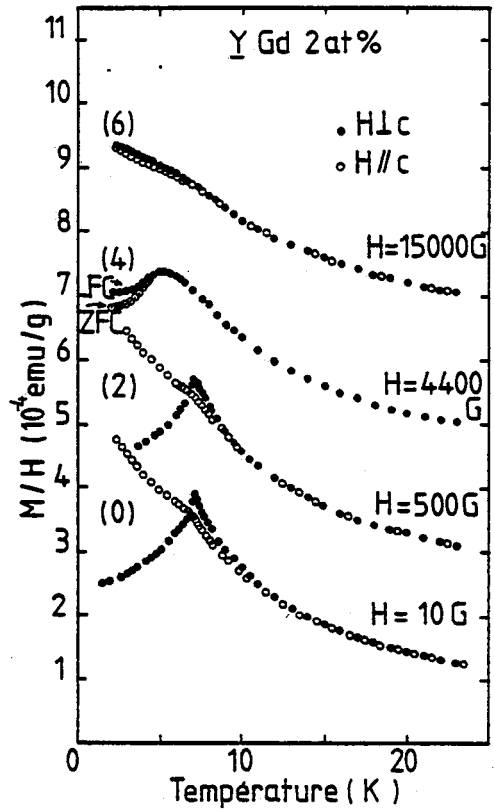
Un résultat important est l'absence de différence entre les courbes ZFC et FC, excepté pour une certaine valeur de champ (différent pour chaque alliage), appliqué parallèlement au plan de base et qui correspond à une transition du type spin-flop dans les courbes d'aimantation. En outre, il a été impossible de détecter des effets de rémanence dans les trois alliages. On retrouve aussi, dans la région paramagnétique, la même anisotropie rencontrée dans les alliages $\underline{Sc}Gd$.

Pour des champs orientés perpendiculairement à l'axe c, toutes les susceptibilités montrent des maximums aigus, tandis que pour l'orientation longitudinale, les susceptibilités des alliages 2 et 3 at % Gd montrent un petit accident (avec un faible changement de pente) à la température T_c du maximum transverse, mais continuent à augmenter quand la température décroît. Pour l'alliage avec 1 at % Gd, aucun accident ne peut être discerné pour $H//C$, en accord avec la susceptibilité AC de la figure 67.

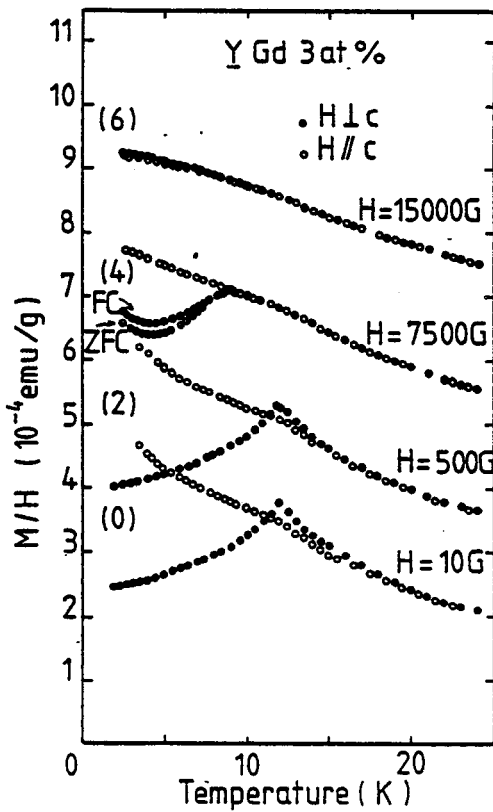
Pour identifier le type de corrélations magnétiques aux températures inférieures à T_c , nous avons effectué des mesures d'aimantation à température fixe. Les figures 69 a, b et c montrent les résultats à $T = 1.5$ K pour les alliages 1, 2 et 3 at % Gd, respectivement. Une transition du type spin-flop est clairement observée pour des champs parallèles au plan de base. Pour H parallèle à l'axe c, l'aimantation varie de façon monotone. Au-dessous du champ critique de transition, l'aimantation est anisotrope et difficile dans le plan de base. Pour des champs plus élevés que la transition, l'aimantation devient pratiquement



(a)



(b)



(c)

Figure 68 : Susceptibilités DC pour les alliages (a) $\underline{Y}Gd$ 1 at %, (b) $\underline{Y}Gd$ 2 at % et (c) $\underline{Y}Gd$ 3 at %, mesurés à plusieurs champs. Les courbes sont déplacées verticalement par les quantités indiquées entre parenthèses. La différence entre les courbes ZFC et FC apparaît seulement pour certaines valeurs de champ. Les divers symboles sont indiqués sur les figures.

isotrope. La dépendance en champ et en température de cette transition spin-flop est montrée dans les figures 70 a et b.

Ces expériences excluent un état verre de spin dans nos alliages YGd et confirment qu'un ordre à longue portée du type antiferromagnétique s'établit dans le plan de base hexagonal. En dessus d'une transition spin-flop, le système présente une phase isotrope qui peut être de type "canted phase" dont l'angle se referme avec l'augmentation du champ.

Il est difficilement concevable qu'un état antiferromagnétique, comportant une cohérence à longue portée, puisse s'établir dans de tels systèmes de moments dilués et distribués au hasard sans que les électrons de conduction y tiennent un rôle fondamental. La pente de l'inverse de la susceptibilité dans le régime de Curie donne, dans les trois alliages, un moment ionique effectif augmenté de 20 % par rapport à celui de l'ion libre Gd. Cela est une claire indication de la polarisation du gaz électronique. La figure 71 montre le cas de l'YGd 2 at %. Il y est intéressant de constater la valeur pratiquement nulle de la température de Néel paramagnétique. Ceci est une caractéristique commune à tous nos alliages YGd.

La nature exacte du mécanisme d'interaction qui aboutit à l'ordre antiferromagnétique dans ces alliages est un sujet de discussion. Sarkissian et Coles ⁽²³⁾ avec des mesures de résistivité et, plus récemment, Wenger et Mydosh ⁽¹¹⁹⁾ avec des mesures de chaleur spécifique, ont suggéré que l'ordre antiferromagnétique résulte de la stabilisation d'une onde de densité de spin du gaz électronique par les moments de gadolinium. Il faut noter que déjà en 1959, Overhauser ^(120,121) avait proposé un tel échange oscillant à longue portée comme un mécanisme possible pour l'établissement d'un ordre antiferromagnétique dans un alliage désordonné.

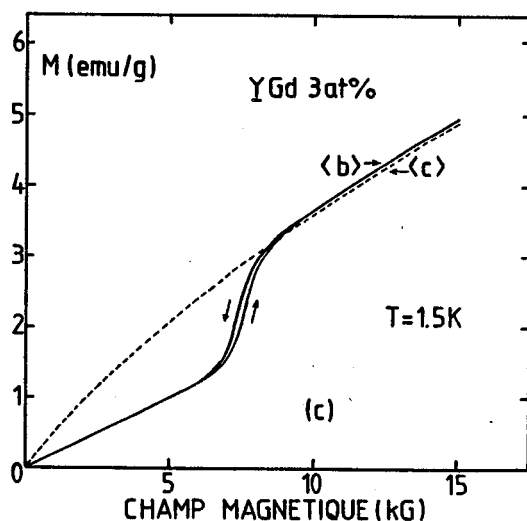
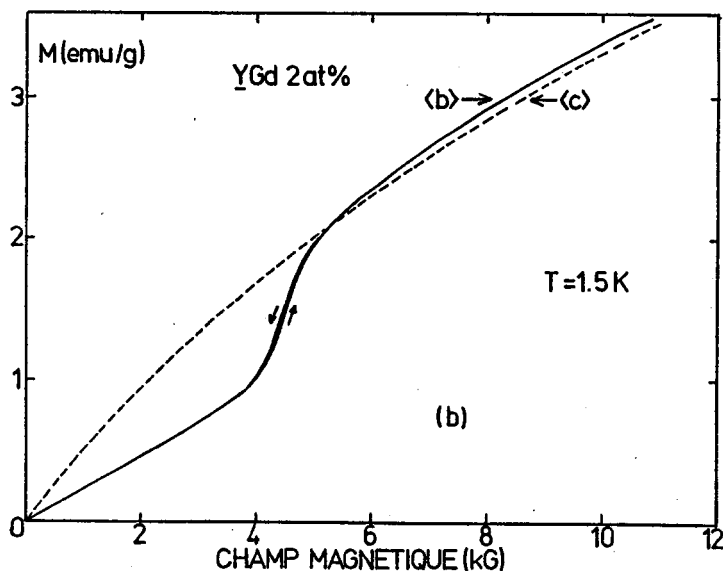
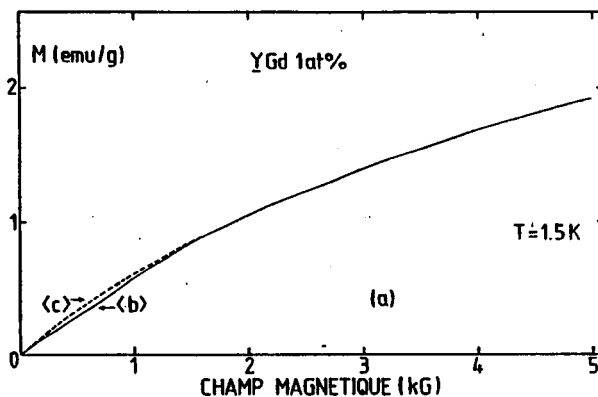


Figure 69 : Aimantation en fonction du champ à $T = 1.5 \text{ K}$ pour $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 1 at % (a), $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at % (b) et $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 3 at % (c). La ligne en tirets indique le champ parallèle à l'axe c et la ligne continue indique le champ parallèle à l'axe b.

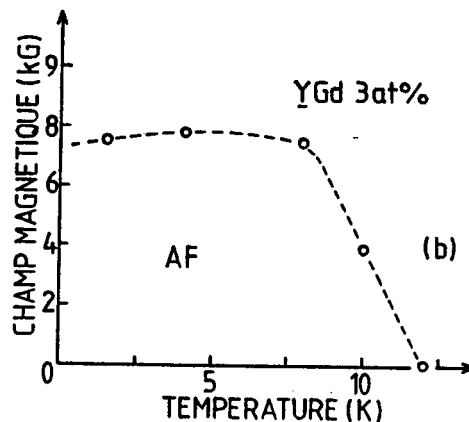
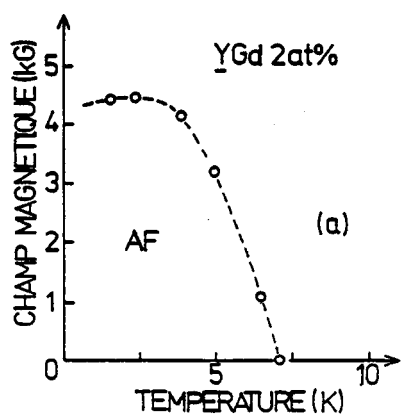


Figure 70 : Variation en température du champ de la transition spin-flop pour $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at % (a) et $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 3 at % (b).

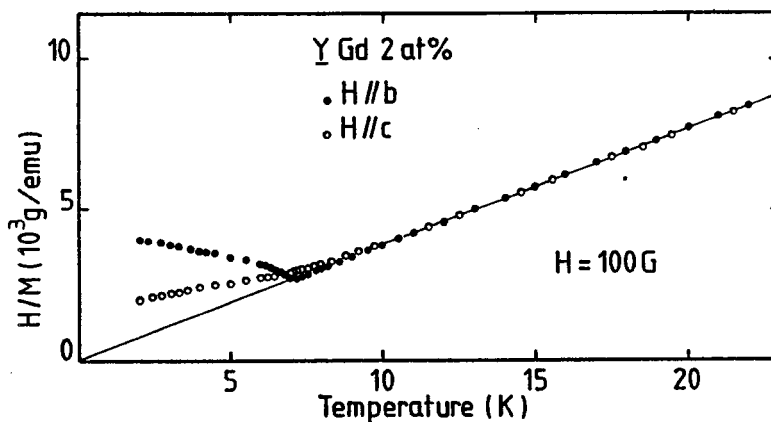


Figure 71 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour l'alliage $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ 2 at %. Le fit pour les points à $T > 9$ K donne $\theta_N \simeq 0$ K et un moment ionique $\mu_{\text{eff}} = 1.205 \mu$ (Gd libre).

Une autre approche des effets des électrons de conduction est celle de Freeman ⁽³⁰⁾, qui est aussi compatible avec les résultats de résistivité sur des monocristaux. En considérant les propriétés de "nesting" de la surface de Fermi des terres rares lourdes (analogue à la surface de Fermi de l'yttrium), Freeman a montré que la susceptibilité $\chi(\vec{q})$ des électrons de conduction,

$$\chi(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}}{E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}}}$$

présente un maximum pour le vecteur de nesting (\vec{Q}_0 dans la figure 31 du chapitre III). Il en résulte alors une interaction d'échange entre moments localisés, $J(\vec{Q}_0)$, qui peut expliquer l'ordre antiferromagnétique des métaux de terre rare de la deuxième série. Un tel mécanisme peut également jouer pour les alliages $\underline{\text{Y}}\text{Gd}$ et donnerait un ordre antiferromagnétique avec des moments dans le plan de base.

Quel que soit le mécanisme tendant à induire un ordre antiferromagnétique, ce mécanisme semble être contrarié par la forte anisotropie de champ cristallin dans les alliages d'yttrium avec ions non- \bar{S} , qui présentent

une phase verre de spin. Dans ces alliages, on ne peut cependant complètement rejeter l'existence de phases mixtes où coexistent l'irréversibilité des verres de spin et une certaine corrélation à grande distance.

Il est intéressant de noter que les expériences de susceptibilité parallèle au plan de base, réalisées dans le domaine de champ relativement étroit où s'étale la transition spin-flop, montrent des irréversibilités ZFC-FC en dessous de la température du maximum (figure 72). Ces effets d'irréversibilité traduisent l'instabilité du système au voisinage de la transition "spin-flop" et rappellent les effets d'irréversibilité des verres de spin. Une autre caractéristique intéressante, montrée par la figure 72, est que la courbe FC n'est pas tout à fait réversible. Immédiatement en-dessous de la température du maximum, on observe qu'il y a une petite différence dans la susceptibilité selon le sens de variation de la température. Cependant, pour une valeur fixe de champ, cette hystérésis en température est reproductible et disparaît à des températures bien inférieures à celle du maximum. Un effet similaire mais relativement plus faible a été observé dans les verres de spin AgMn et YEr par des expériences très précises réalisées par Hélène Bouchiat (122).

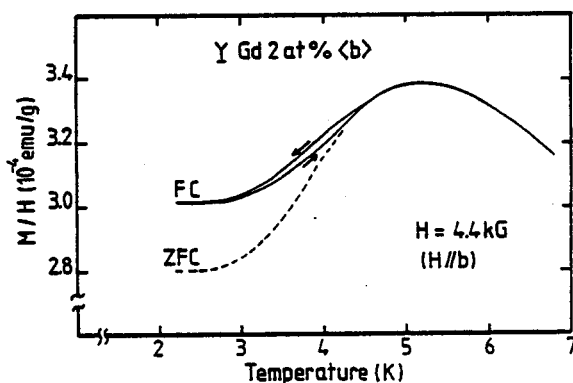


Figure 72 : Susceptibilité ZFC et FC pour l'alliage YGd 2 at \% . Le champ est appliqué parallèlement à l'axe b et sa valeur se situe dans le domaine de la transition spin-flop. Dans les courbes FC, les flèches indiquent le sens de variation de la température.

Un dernier point à remarquer dans les figures 68 est l'anisotropie de susceptibilité qui s'étale dans la région de température entre 0 et $2 T_C$ approximativement, et qui dépend de la concentration de gadolinium. Comme dans le cas des alliages ScGd, il est tout aussi possible que dans le système YGd des interactions du type Dzyaloshinsky-Moriya soient les responsables de cette anisotropie.

8. RESUME SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés magnétiques liées aux interactions entre ions de terre rare dilués dans yttrium et scandium.

Les mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique ont montré que les alliages Y-terre rare et Sc-terre rare suffisamment dilués présentent à basse température des propriétés verre de spin caractéristiques. L'intérêt de ce type d'alliages est de représenter un des seuls exemples de verre de spin avec champ cristallin uniaxial. Ainsi, nous avons pu étudier des verres de spin avec des comportements de type Ising (impuretés d'Er), de type XY (impuretés de Tb ou Dy) et de type Heisenberg (impuretés de Gd). Nos mesures retrouvent certaines propriétés spécifiques prédites par la théorie de champ moyen développée pour les verres de spin avec anisotropie uniaxiale.

En particulier, nous avons pu déterminer un diagramme de phase expérimental du rapport anisotropie/échange (D/j) en fonction de la température de gel qui reproduit l'allure générale du diagramme de phase prédit théoriquement (103,104). Nous avons observé que les propriétés verres de spin apparaissent seulement en champ longitudinal pour le rapport D/j grand et positif et seulement en champ transverse pour D/j grand et négatif. Pour les valeurs de D/j petites, nous observons des propriétés d'irréversibilité à la fois en directions transverse

et longitudinale mais, contrairement aux résultats théoriques, cette irréversibilité apparaît en dessous d'une température unique et nous ne trouvons pas la double transition prédite.

Un autre résultat intéressant est la différence entre les susceptibilités des alliages de type Ising et de type XY. Dans les alliages de type Ising, la température θ de bifurcation des courbes ZFC et FC coïncide avec la température du maximum ZFC et θ dépend du champ appliqué comme $H^{2/3} \sim (1 - \theta/T_g)$. Ceci est le comportement attendu pour un verre de spin de type Ising. Dans les alliages de type XY, θ est plus haute que la température du maximum ZFC et varie avec le champ comme $H^2 \sim (1 - \theta/T_g)$. Ceci est la comportement attendu théoriquement pour un verre de spin de type XY ou Heisenberg.

Les alliages YGd présentent un caractère particulier. Alors que les alliages ScGd apparaissent comme des bons exemples de verres de spin Heisenberg, les alliages YGd présentent un "cusp" de susceptibilité, mais généralement on n'observe pas d'irréversibilité au-dessous de la température du cusp. L'étude de la variation de l'aimantation en fonction du champ a mis en évidence des transitions spin-flop qui suggèrent l'existence d'une phase de type antiferromagnétique.

C O N C L U S I O N S

Dans ce travail nous avons entrepris une étude systématique des alliages dilués yttrium-terre rare et scandium-terre rare qui nous a permis de dégager un certain nombre de propriétés intéressantes et originales, propres à ce type de systèmes.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux propriétés à un ion (effets d'impureté isolée) et nous avons effectué des expériences de magnétoélasticité et de transport. Les études de magnétostriction ont déterminé les coefficients magnétoélastiques (termes à un ion) et les données obtenues sur ces coefficients permettent de discuter les mécanismes de la magnétostriction géante des métaux de terre-rare. Les mesures de transport ont montré des effets de diffusion d'échange et de diffusion quadripolaire. Dans le cas des alliages YGd, les mesures de résistivité et de magnétorésistance (ainsi que les mesures magnétiques) révèlent, à basse température, les anomalies caractéristiques d'un ordre de type antiferromagnétique avec cohérence à longue distance. D'autre part, nos mesures sur PrAl_2 ont été les premières à mettre en évidence une résistivité de désordre thermique des quadripoles 4f.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés d'interaction magnétique des alliages Y-terre rare et Sc-terre rare, par des expériences de susceptibilité magnétique et d'aimantation. Cette étude a mis en évidence les propriétés originales des verres de spin à anisotropie uniaxiale et a permis de tester les prévisions des théories de champ moyen développées pour ce type de système. Nos mesures retrouvent l'allure générale du diagramme de phase prévu par

la théorie et retrouvent en particulier le facteur 3 entre les températures de gel dans les limites Ising et Heisenberg (pour une même interaction d'échange). Par contre, nous ne trouvons pas les doubles transitions prévues théoriquement aux faibles anisotropies.

REFERENCES

1. A.J. Freeman and R.E. Watson, Phys. Rev. 127 (1962) 2058
2. P. Touborg and J. Hog, Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 775
3. M.H. de Jong, J. Bijvoet and P.F. de Châtel, Crystalline Electric Field Effects in f-electron magnetism, ed. R. Guertin, W. Suski and Z. Zolnierok ; Plenum Press (1982) 261
4. G. Creuzet and I.A. Campbell, Phys. Rev. B 23 (1981) 3375
5. A. Friederich and A. Fert, Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1214
6. A. Fert, R. Asomoza, D.H. Sanchez, D. Spanjaard and A. Friederich, Phys. Rev. B 16 (1977) 5040
7. G. Lacueva, P.M. Levy and A. Fert, Phys. Rev. B 26 (1982) 1099
8. K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A 65 (1952) 209
9. M.T. Hutchings, Solid State Phys., ed. F. Seitz and D. Turnbull ; Academic Press 16 (1964) 227
10. G. Koster, J.O. Dimmock, R. Wheeler and H. Statz, Properties of the Thirty two Point Groups, M.I.T. Press (1963)
11. B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare-Earths, John Wiley (1965)
12. G. Keller, Thèse, Darmstad (1975)
13. P. Touborg, J. Hog, G.J. Cock and L.W. Roeland, Phys. Rev. B 10 (1974) 2952
14. J. Hog and P. Touborg, Phys. Rev. B 11 (1975) 520
15. P. Touborg, Phys. Rev. B 16 (1977) 1201
16. O. Rathmann and P. Touborg, Phys. Rev. B 16 (1977) 1212
17. P. Touborg, Thèse, Odense (1979)
18. G. Keller and J.M. Dixon, J. Phys. F : Metal Phys. 6 (1976) 819
19. G. Weimann and B. Elschner, Z. Physik 261 (1973) 85
20. H.R. Child, W.C. Koehler, E.O. Wollan and J.W. Cable, Phys. Rev. 138 (1965) A 165

21. P.G. de Gennes, C.R. Acad. Sci. (Paris) 247 (1966) 836
22. W.C. Thoburn, S. Legvold and F.H. Spedding, Phys. Rev. 110 (1958) 1298
23. B.V.B. Sarkissian and B.R. Coles, Commun. Phys. 1 (1976) 17
24. J. Pelzl, R. Iraldi, M. Belankhovsky and J. Nagel, Phys. Let. 62A (1977) 117
25. H.R. Child and W.C. Koehler, J. Appl. Phys. 37 (1966) 1353
26. B.V.B. Sarkissian, J. Phys. F : Metal Phys. 7 (1977) L 139
27. S.P. Mc Alister, J. Appl. Phys. 52 (1981) 1769
28. J.H. Ferrick, J.J. Rhyne and R. Segnan, J. Appl. Phys. 53 (1982) 2232
29. A. Fert, P. Pureur, F. Hippert, K. Baberschke and F. Bruss, Phys. Rev. B 26 (1982) 5300
30. A.J. Freeman, Magnetic Properties of Rare Earth Metals, ed. R.J. Elliot, Plenum (1972) 245
31. T.L. Loucks, Phys. Rev. 144 (1966) 504
32. J.E. Schirber, A.C. Switendick and F.A. Schmidt, Phys. Rev. B 27 (1983) 6475
33. B.J. Beaudry and K.A. Gschneidner, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.1, ed. K.A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland (1978) 173
34. K.A. Mc Ewen and P. Touborg, J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 1903
35. H.E. Nigh, J. Appl. Phys. 34 (1963) 3323
36. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison - Wesley (1967)
37. F.R. Kroeger and C.A. Swenson, J. Appl. Phys. 48 (1977) 853
38. G. Creuzet, Thèse, Orsay (1982)
39. H.U. Häfner, H.W. Ludwigs, K. Nicholson and D. Wohlleben, Z. Phys. B 42 (1981) 21
40. G.J. Nieuwenhuys, D. Davidov, H.U. Häfner and J.M. Bloch, Solid State Commun. 43 (1982) 51
41. R.J. Elliot, Magnetic Properties of Rare Earth Metals, ed. R.J. Elliot, Plenum (1972) 1
42. E. Callen and H. Callen, Phys. Rev. 139 (1965) A 455
43. P. Morin and D. Schmitt, Phys. Rev. B 23 (1981) 2278
44. H.B. Huntington, Solid State Phys., Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press 7 (1958) 214

45. S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and Physical Properties*, Academic Press (1966)
46. A.E. Clark, B.F. de Savage and R. Bozorth, *Phys. Rev.* 138 (1965) A 216
47. G. Creuzet and I.A. Campbell, *J. Physique* 43 (1982) 809
48. E.J. Veenendaal, H.B. Brom and W.J. Huiskamp, *Physica* 121 B (1983) 1
49. G.A. Gehring and K.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 1
50. V. Dohm and P. Fulde, *Z. Physik* B 21 (1975) 369
51. P. Fulde, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 2, ed. K.A. Gshneidner and L. Eyring, North Holland (1979) 295
52. G.J. Nieuwenhuys, D. Davidov and H.U. Häfner, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1202
53. M.E. Mullen, B. Lüthi, P.S. Wang, E. Bucher, L.D. Longinotti, J.P. Maita and H.R. Ott, *Phys. Rev.* B 10 (1974) 186
54. R. Keller, J. Ortelli and M. Peter, *Phys. Lett.* 31A (1970) 376
55. J.F. Smith and J.A. Gjevre, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 645
56. B. Lüthi, M.E. Mullen and E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 95
57. P.G. Mattocks and R.C. Young, *J. Phys. F : Metal Phys.* 8 (1978) 1417
58. J.J. Rhyne, *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, ed. R.J. Elliot, Plenum (1972) 129
59. T.H.K. Barron, J.G. Collins and G.K. White, *Adv. Phys.* 29 (1980) 609
60. T.H.K. Barron and R.W. Munn, *Phil. Mag.* 15 (1967) 85
61. J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford (1967)
62. R.M. Caar, R.D. Mc Cammon and G.K. White, *Proc. R. Soc.* 280A (1964) 72
63. J.G. Collins, G.K. White and C.A. Swenson, *J. Low Temp. Phys.* 10 (1973) 69
64. T.C. Cetas, J.C. Holste and C.A. Swenson, *Phys. Rev* 182 (1969) 679
65. P. Wells, P.C. Lanchester, D.W. Jones and R.G. Jordan, *J. Phys. F : Metal Phys.* 6 (1976) 11
66. G.K. White and J.G. Collins, *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972) 43
67. R.D. Mc Cammon and G.K. White, *Phil. Mag.* 11 (1965) 1125
68. H.R. Ott, *Solid State Commun.* 16 (1975) 1355
69. J.A. Cowan, A.T. Pawlowicz and G.K. White, *Cryogenics* 8 (1968) 1955

70. Y.A. Iosilevskii, Soviet Phys. Solid St. 9 (1968) 2090
71. K.H. Timmesfeld and R.J. Elliott, Phys. Stat. Sol. 42 (1970) 859
72. H.R. Ott and B. Lüthi, Z. für Physik B 28 (1977) 141
73. M.H. de Jong, H. Hölscher, P.F. de Châtel and J. Bijvoet, J. of Mag. and Mag. Mat. 15-18 (1980) 17
74. J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford (1957)
75. A. Friederich, Thèse, Orsay (1975)
76. P.M. Levy, J. Physique 40 (1979) C5-8
77. A. Fert and P.M. Levy, Phys. Rev. B 16 (1977) 5052
78. M.J. Sablik, P. Pureur, G. Creuzet, A. Fert and P.M. Levy, Phys. Rev. B 28 (1983) 3890
79. G. Creuzet, Thèse 3ème cycle, Orsay, (1978)
80. G. Creuzet, A. Fert and D. Spanjaard, J. Appl. Phys. 50 (1979) 1901
81. R. Asomoza, G. Creuzet, A. Fert and R. Reich, Solid St. Commun. 18 (1976) 905
82. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 27 (1962) 772
83. L.L. Hirst, Adv. Phys. 27 (1978) 231
84. A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton (1957)
85. A. Fert and A. Friederich, Phys. Rev. B 13 (1976) 397
86. M.T. Beal-Monod and R.A. Weiner, Phys. Rev. 170 (1968) 552
87. A. Fert, J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 2126
88. M. Sablik and P.M. Levy, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2171
89. J.C. Ousset, G. Carrere, J.P. Ulmet, S. Askenazy, G. Creuzet and A. Fert, J. of Mag. and Mag. Mat. 24 (1981) 7
90. J.C. Ousset, Thèse, Toulouse (1980)
91. A. Fert, Physica (Utr) 86-88B (1977) 491
92. J. Friedel, J. Physique 23 (1962) 692
93. T. Sugawara, J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 2252
94. A. Hamzic and I.A. Campbell, J. Phys. F : Metal Phys. 8 (1978) L33
95. A. Hamzic, S. Senoussi, I.A. Campbell and A. Fert, J. Phys. F : Metal Phys. 8 (1978) 1947

96. A. Hamzic, Thèse, Orsay (1980)
97. N. Ali and S.B. Woods, Solid St. Commun. 49 (1984) 241
98. V. Rao and W. Wallace, Phys. Rev. B2 (1970) 4613
99. I.A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1473
100. S. Legvold, Magnetic Properties of Rare Earth metals, ed. R.J. Elliot, Plenum (1972) 335
101. A.J. Freeman, J.O. Dimmock and R.E. Watson, Phys. Rev. Lett. 16 (1966) 94
102. S.K. Ghatak and D. Sherrington, J. Phys. C 10 (1977) 3149
103. D.M. Craag and D. Sherrington, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1120
104. S.A. Roberts and A.J. Bray, J. Phys. C 15 (1982) L 527
105. D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1972
106. H. Albrecht, E.F. Wassermann, F.T. Hedgcock and P. Monod, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 819
107. J.R.L. de Almeida and D.J. Thouless, J. Phys. A11 (1978) 983
108. J.L. Tholence and M.B. Salamon, J. of Magn and Magn. Mat. 31-34 (1983) 1340
109. R.V. Chamberlin, M. Hardiman, L.A. Turkevich and R. Orbach, Phys. Rev. B 25 (1982) 6720
110. M. Gabay and G. Toulouse, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 201
111. R. Wendler and K. Baberschke, Solid St. Commun. 48 (1983) 91
112. D. Sherrington, Proc. Spin Glass Symposium, Heidelberg (1983)
113. I.A. Campbell, N. de Courtenay and A. Fert, à paraître
114. L. Viana and A.J. Bray, J. Phys. C 16 (1983) 6817
115. R. Wendler, P. Pureur; A. Fert and K. Baberschke, à paraître
116. E. Tsang, K. Baberschke, J. Kästner, B.J. Beaudry, Z. Phys. B 38 (1980) 235
117. A. Fert and P.M. Levy, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1538
118. P.M. Levy, C. Morgan-Pond and A. Fert, J. Appl. Phys. 53 (1982) 2168
119. L.E. Wenger and J.A. Mydosh, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1850
120. A.W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 414
121. A.W. Overhauser, J. Phys. Chem. Solids 13 (1960) 71
122. H. Bouchiat, à paraître.

A P P E N D I C E

Quadrupole scattering in PrAl_2

M. J. Sablik

Southwest Research Institute, San Antonio, Texas 78284

P. Pureur, G. Creuzet, and A. Fert

Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris—Sud, F-91405 Orsay, France

P. M. Levy

Department of Physics, New York University, 4 Washington Place, New York, New York 10003

(Received 28 March 1983)

We derive the spontaneous anisotropy of the resistivity of the ferromagnetic compound PrAl_2 from magnetoresistance measurements on a single crystal of PrAl_2 . We ascribe this spontaneous anisotropy of the resistivity to scattering of the conduction electrons by the thermal quadrupole disorder and we account for our experimental results by using the theoretical model previously developed by us. We find that quadrupole scattering gives a very important contribution to the total magnetic disorder (spin and quadrupole) resistivity but that only a small part of this quadrupole contribution is anisotropic.

I. INTRODUCTION

The $4f$ electrons of rare-earth ions with $L \neq 0$ carry not only a spin but also a quadrupole moment. This gives rise, in metallic systems, to quadrupole scattering of the conduction electron in addition to the conventional spin scattering.

The anisotropic resistivity arising from quadrupole scattering is well known in metals containing rare-earth impurities.¹⁻⁶ Here anisotropic means different according to whether the quadrupole axes are parallel or perpendicular to the current direction. This anisotropic resistivity of dilute alloys can be easily investigated by magnetoresistance measurements: One polarizes the rare-earth impurities by an applied magnetic field parallel and then perpendicular to the current; the difference between the resistivities is related in a straightforward manner to the quadrupole scattering. This type of measurement has been used to determine the quadrupole term of the $4f$ -conduction-electron interaction. It has been found that, in some systems, the quadrupole term is as large or larger than the spin-exchange term.^{1,4,6}

The problem of quadrupole scattering is somewhat different in the case of rare-earth intermetallic compounds. Consider the case of a ferromagnetic compound. For $T \ll T_c$ the spins and the quadrupole are perfectly aligned. The spin and quadrupole potentials are periodic and there is no spin or quadrupole scattering. Nevertheless, as the temperature is increased, thermal disorder gives rise to spin- and quadrupole-disorder scatterings. Previously, we showed that quadrupole-disorder scattering in a ferromagnetic compound results in a spontaneous anisotropy of the resistivity, the resistivity being different according to whether the spontaneous magnetization is parallel or perpendicular to the current. However, the spontaneous anisotropy of ferromagnetic compounds is expected to be smaller than the induced anisotropy in dilute alloys for the following reason. Rare-earth impurities in alloys generally have a strong spin-independent scatter-

ing potential. There exist interference terms between potential and quadrupole scatterings, which give relatively large and strongly anisotropic resistivity terms. For example, in a noble metal with rare-earth impurities, the anisotropic part of the magnetoresistance due to quadrupole scattering is definitely larger than the isotropic part due to exchange scattering.¹ In contrast, for intermetallic compounds, there is no potential scattering (the spin-independent potential is periodic) and the resistivity terms previously calculated by us⁷ come from taking the quadrupole interaction to second order. This gives rise to a quadrupole resistivity term which includes an isotropic part much larger than the anisotropic part.

These differences predicted between the problem of quadrupole scattering in alloys and compounds led us to investigate the spontaneous anisotropy of the resistivity (SAR) of the ferromagnetic compound PrAl_2 . As a matter of fact, Christen⁸ was the first to observe a SAR in PrAl_2 and DyAl_2 compounds. However, while the evidence of SAR is quite clear in the experimental results of Christen, we questioned the method used to extract values of the SAR from the magnetoresistance curves. Thus, we performed new magnetoresistance measurements on a piece of the single crystal of PrAl_2 used in Christen's previous measurements. In this paper, we present the experimental results together with an analysis of the data, and we compare our results with predictions based on the theoretical model we previously developed and have now adapted to PrAl_2 .

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

We measured the magnetoresistance properties of a single crystal of PrAl_2 which was provided to us by Dr. M. Christen and Professor J. Sierro of Université de Genève. The crystal-growth method has been described in a previous work.^{9,10} The sample obtained by spark cutting was a slab ($9 \times 1.5 \times 0.6$ mm) with face orientations as indicated on Fig. 1. The resistivity was measured by a conventional

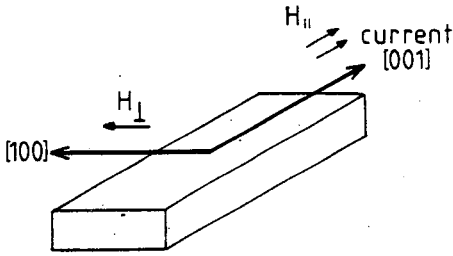


FIG. 1. Sample geometry. The current direction, the longitudinal and transverse field orientations, and the crystal axes are indicated.

ac technique in the magnetic field of a superconducting coil (up to 25 kG) and for temperatures between 4.2 and 35 K. By rotating the sample the magnetic field could be applied along the current direction or perpendicular to it (in the plane of the slab). As indicated in Fig. 1, both directions of the field correspond to equivalent easy axes of the magnetization [001] and [100]. The magnetoresistance curves were generally recorded by decreasing the field from its maximum value.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

The temperature dependence of the zero-field resistivity of PrAl₂ is shown in Fig. 2. To derive the contribution to the resistivity from magnetic disorder, we subtracted the residual resistivity and the phonon resistivity of PrAl₂ which to a good approximation can be taken as the resistivity of LaAl₂.¹¹ In this way, we obtained the magnetic disorder resistivity shown in Fig. 3.

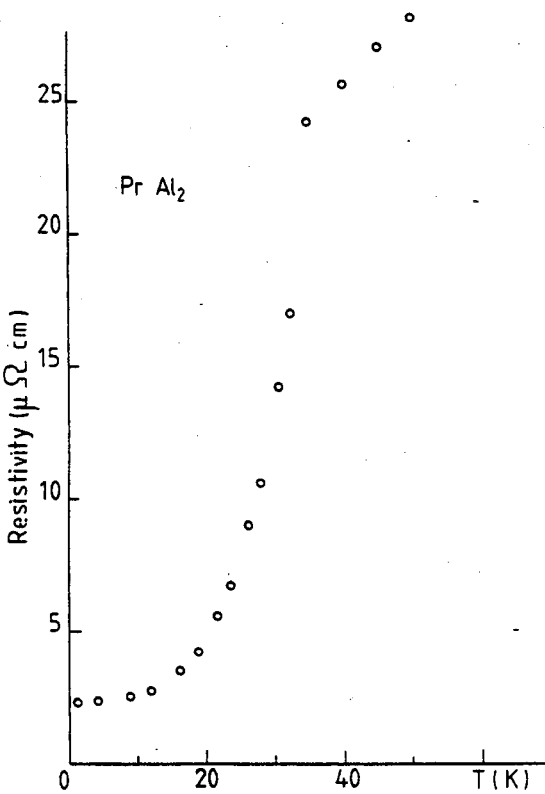


FIG. 2. Zero-field resistivity of our PrAl₂ sample.

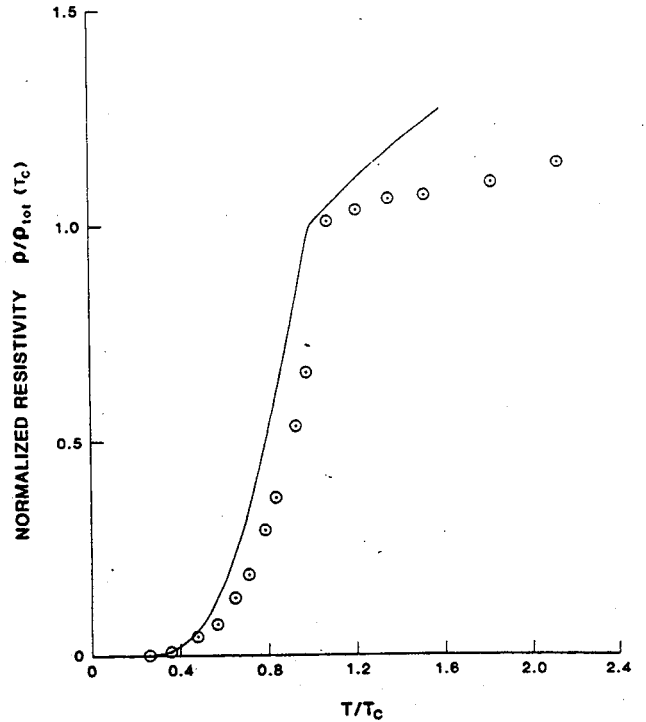


FIG. 3. Resistivity as a function of temperature in PrAl₂. All points are normalized relative to $\rho(T=T_c)$. Circled points represent experimental values and the solid curve is the theoretical fit. Absence of correlation effects in the theoretical calculations is believed to account for the difference between theory and experiment.

Typical examples of magnetoresistance curves are shown in Fig. 4. First we discuss the results at low temperatures [see Fig. 4(a)]. For $T \ll T_c$ the variation of the resistivity as a function of the applied field, which is called magnetoresistance, has two origins: (1) when the domains are reoriented we obtain a contribution from the spontaneous anisotropy of the resistivity (SAR), and (2)

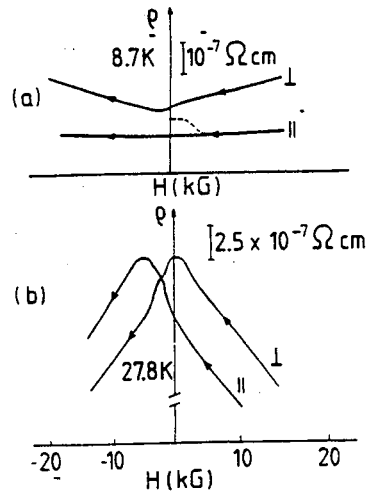


FIG. 4. Two examples of experimental magnetoresistance curves in decreasing fields from 22 to -22 kG; at (a) 8.7 K and at (b) 27.6 K. The dashed line in Fig. 4(a) represents the first magnetization curve in longitudinal fields.

the normal magnetoresistance, i.e., that due to the Lorentz force. The low-field range is rather difficult to analyze because the SAR contribution changes during reorientations of the domains. (In particular, the asymmetry between the behavior at positive and negative fields is due to remanence effects.) In contrast, the quasilinear (and symmetric) variation observed at higher fields corresponds to a simple situation in which the sample is monodomain. Then the contribution from the SAR to the splitting between the longitudinal and transverse curves is saturated and the linear variation of the resistivity is due only to normal magnetoresistance (which is larger in transverse fields as usual). As it is well known, normal magnetoresistance obeys the Kohler rule, which, in ferromagnets, can be written as¹²

$$\frac{\Delta\rho_N^{\parallel}}{\rho_0^{\parallel}} = K_{\parallel} \left[\frac{B}{\rho_0} \right], \quad (1)$$

$$\frac{\Delta\rho_N^{\perp}}{\rho_0^{\perp}} = K_{\perp} \left[\frac{B}{\rho_0} \right],$$

where $\rho_0^{\parallel}(\rho_0^{\perp})$ is the resistivity for zero induction ($B=0$) when the magnetization is longitudinal (transverse) and B is the magnetic induction [$B=H+4\pi(1-D)$], where D is the demagnetization factor, which is different for the longitudinal and transverse fields applied to our sample.] In principle, this normal magnetoresistance can be subtracted if the Kohler functions K_{\parallel} and K_{\perp} are known. However, a simple and conventional method consists in extrapolating the high-field linear variation down to zero induction $B=0$, i.e., to $H_0^{\parallel} = -4\pi M(1-D_{\parallel})$ for the longitudinal curves and $H_0^{\perp} = -4\pi M(1-D_{\perp})$ for the transverse curves, as shown schematically in Fig. 5. This method overlooks the fact that the function $K(B/\rho_0)$ becomes quadratic at very small values of B/ρ_0 . According to what we know about the Kohler functions from measurements on PrAl_2 at high temperature, the resulting error is negligible; therefore we adopted this extrapolation method. The demagnetization factors were derived from numerical calculations by Osborn,¹³ and the magnetization values were obtained from the experimental results of Purwins *et al.*¹⁴ In Fig. 6 we present some examples of extrapolation showing the extrapolated values $\rho_{\parallel}^{\text{extrpl}}(B=0)$ and $\rho_{\perp}^{\text{extrpl}}(B=0)$. We indicate by arrows the fields H_0^{\parallel} and H_0^{\perp} which give $B=0$. The spontaneous anisotropy of the resistivity ($\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$) in our notation is given by

$$\rho_{\parallel} - \rho_{\perp} = \rho_{\parallel}^{\text{extrpl}}(B=0) - \rho_{\perp}^{\text{extrpl}}(B=0). \quad (2)$$

As the temperature is raised a negative magnetoresistance associated with the induced magnetization term (i.e., due to the reduction of the magnetic disorder in the presence of a field) becomes more and more important (Fig. 5). The slopes in high fields become negative above about 16 K [see Figs. 4(b) and 6]. This negative contribution appears to be linear and is nearly isotropic, as can be seen by comparing the slopes of the longitudinal and transverse curves in the temperature range where the negative term predominates. This means that, for the same internal field, the negative contribution is the same for longitudi-

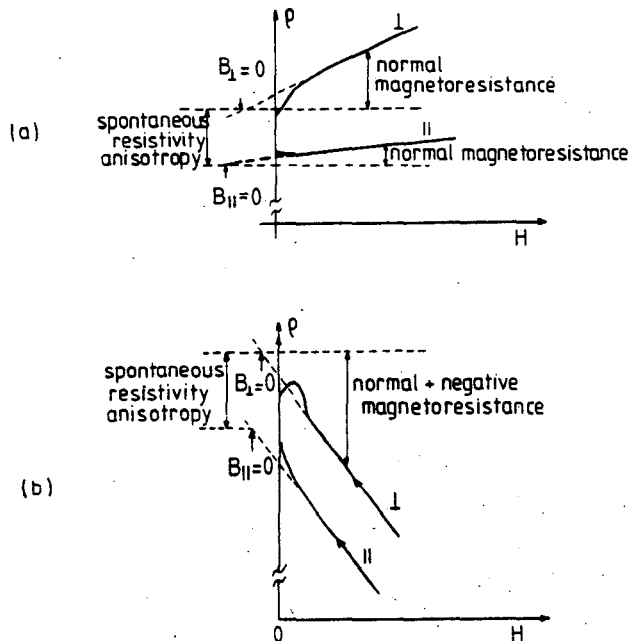


FIG. 5. Scheme showing the different contributions to the magnetoresistance (a) with spontaneous anisotropy of the resistivity and normal magnetoresistance; (b) in addition, with the negative contribution due to the reduction of the magnetic scattering by applied fields.

nal and transverse orientations. As the internal fields for $H=H_0^{\parallel}$ and $H=H_0^{\perp}$ are equal ($H_{in} \equiv H - 4\pi DM = -4\pi M$ for $H=H_0^{\parallel}$ and $H=H_0^{\perp}$), the contributions to $\rho_{\parallel}^{\text{extrpl}}(B=0)$ and $\rho_{\perp}^{\text{extrpl}}(B=0)$ are equal and do not contribute to their difference $\rho_{\parallel}^{\text{extrpl}}(B=0) - \rho_{\perp}^{\text{extrpl}}(B=0)$. Thus, Eq. (2) remains valid and can still be used to derive $\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$ at $T \leq T_c$. Figure 6 shows some examples of the determination of $\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$ in this range. We emphasize that this method allows us to single out the SAR easily. In contrast, Christen⁸ considers the difference between ρ_{\parallel} and ρ_{\perp} at fields corresponding to different values of B and likely mixes contributions from normal magnetoresistance and spin-exchange scattering to the SAR.

We obtained in this way the spontaneous anisotropy of the resistivity shown in Fig. 7. The gross features of the temperature dependence correspond to what is expected by our previous calculations,⁷ the SAR increasing to a maximum value at a temperature slightly below T_c and then decreasing to zero at T_c . However, at low temperatures, $\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$ does not decrease to zero which means that for the anisotropic part of the resistivity, Fig. 7, as well as for the total resistivity, Fig. 2, there is a residual contribution due to impurity and defect scattering in addition to the thermal contribution. As we are not interested in the anisotropy of the residual scattering, we subtract its contribution by assuming that it varies between $T=0$ and $T=T_c$ as the spontaneous magnetization of PrAl_2 . The dashed line in Fig. 7 shows this variation. After subtracting this term from the experimental points, we obtain Fig. 8. As we do not know the origin of this residual scattering, our assumption that its contribution to the SAR is proportional to the spontaneous magnetization is questionable. We have tried the alternative assumption that it

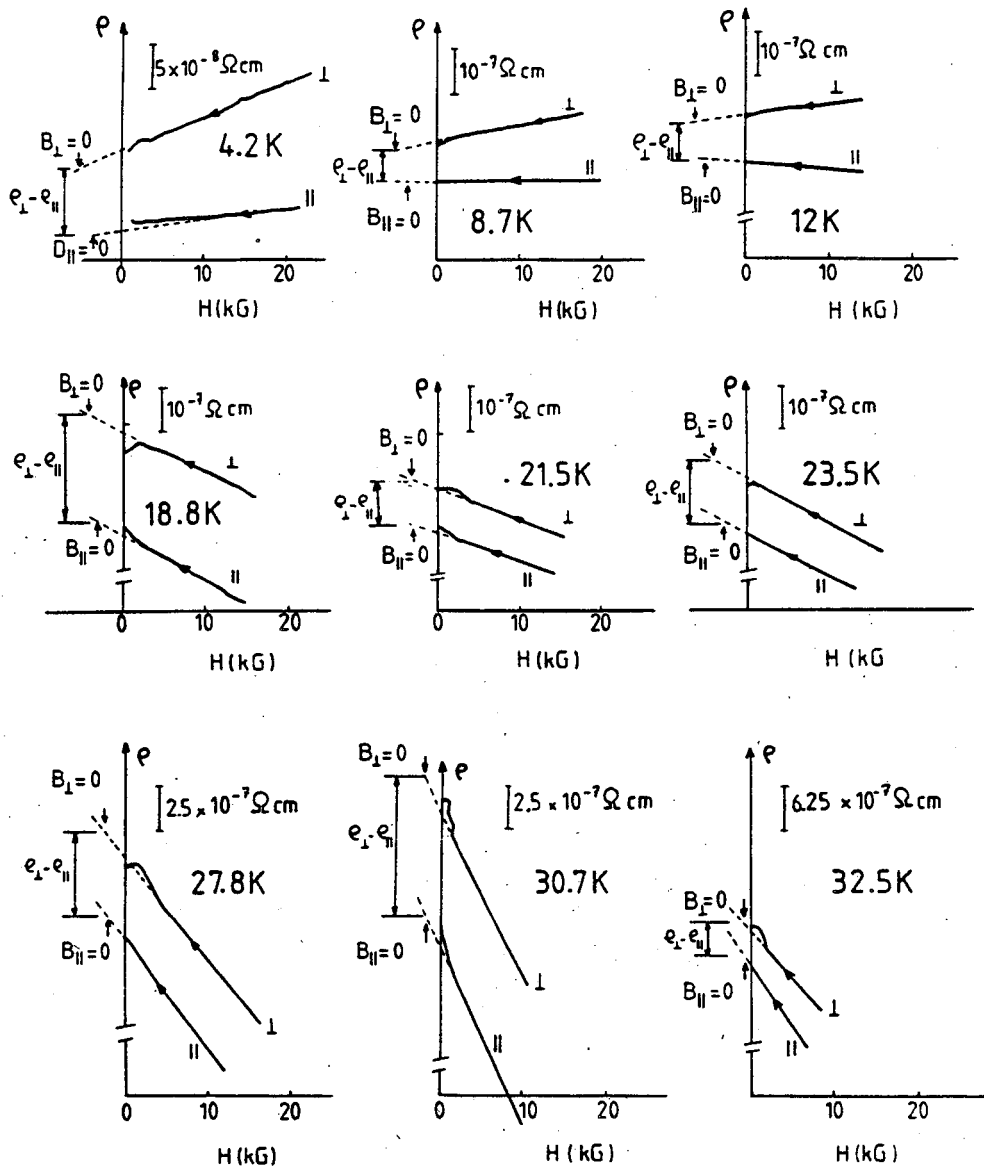


FIG. 6. Determination of the spontaneous anisotropy of the resistivity from experimental data at several temperatures.

varies as the square of the spontaneous magnetization; however, this does not significantly alter the results of Fig. 8.

IV. MODEL CALCULATION AND DISCUSSION

The theoretical model⁷ we use to interpret the resistivity data uses transport theory described by Ziman¹⁵ and the assumption of single-ion scattering. The spin- and quadrupole-disorder contributions to the resistivity are given as⁷

$$\rho_{ex} = 3K_1 \left(\frac{6}{7}\right)^2 R_3^{ex} (0,0)^2 (g_J - 1)^2 \times [\langle O_{-1}^1 O_1^1 \rangle_w + \langle O_1^1 O_{-1}^1 \rangle_w], \quad (3a)$$

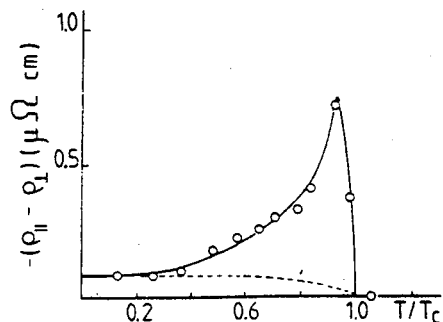


FIG. 7. Spontaneous anisotropy of the resistivity vs temperature T/T_c ($T_c = 33$ K). The solid line is a guide for the eye. The dashed line represents the contribution from residual scattering when this contribution is assumed to be proportional to the magnetization. Magnetization data were taken from Ref. 14.

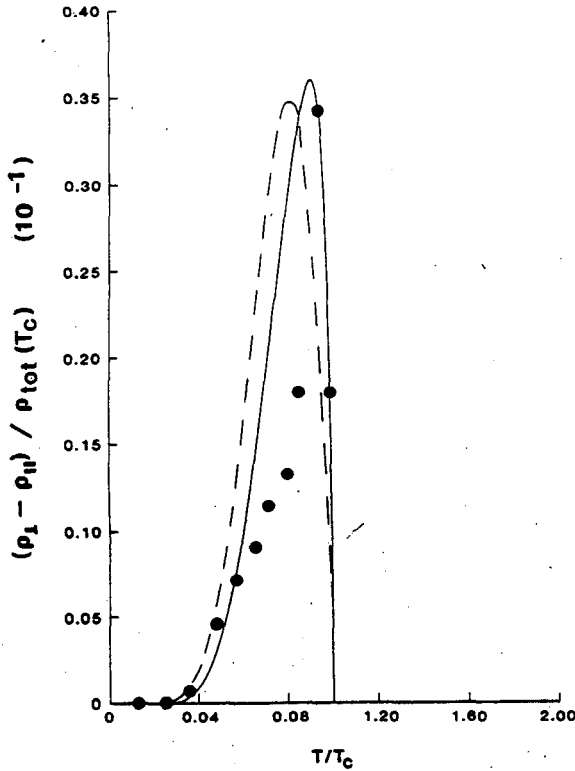


FIG. 8. Dependence of resistivity difference $\rho_{\perp} - \rho_{\parallel}$ on temperature in PrAl_2 . The circles show the experimental values divided by the value of the "magnetic" contribution to the resistivity at the Curie temperature. The solid curve shows the similarly normalized theoretical fit. For this fit, we used $\lambda_1 = -5.87$ K, $\lambda_2 = -0.01$ K, and conduction-electron partial-wave weights of $\alpha_0 = 0.8$, $\alpha_1 = 0.6$, $\alpha_2 = 0.6$, and $\alpha_3 = 2.0$. The dashed curve is for $\lambda_2 = 0$.

$$\rho_q^{\parallel} = K_1 \langle r^2 \rangle^2 \left[\frac{2^3 \times 3^4 \times 7}{4^2 \times 5^5} \right] n_0^2 F_q(J, S, L) \times \sum_Q (-1)^Q \left[\langle O_{-Q}^2 O_Q^2 \rangle_w - \langle O_{-Q}^2 \rangle \langle O_Q^2 \rangle \right] U_Q, \quad (3b)$$

where $\langle AB \rangle_w$ is the weighted thermal average,

$$\langle AB \rangle_w = \frac{1}{Z} \sum_{\gamma, \gamma_0} e^{-E_{\gamma_0}/k_B T} \left[\frac{(E_{\gamma_0} - E_{\gamma})/k_B T}{1 - e^{-(E_{\gamma_0} - E_{\gamma})/k_B T}} \right] \times \langle \gamma_0 | A | \gamma \rangle \langle \gamma | B | \gamma_0 \rangle. \quad (4)$$

Here $|\gamma\rangle$ is a crystal-field state modified by the presence of a molecular field, $Z = \sum_{\gamma} \exp(-E_{\gamma}/k_B T)$ is the partition function for the states $|\gamma\rangle$, n_0 is the number of electron or holes (whichever is less) in the $4f$ shell, $F_q(J, S, L)$ is a dimensionless combination of $6-j$ and fractional-parentage coefficients, $O_{\pm 1}^1$ and O_0^2 are spherical tensor operators of ranks 1 and 2, $\langle r^2 \rangle$ is the mean-square radius of the $4f$ shell, g_J is the Lande g factor, and $R_3^{\text{ex}}(0,0)$ is a radial exchange integral.

To obtain ρ_q^{\perp} , we note that the tensor operators O_Q^2 are quantized along the current direction whereas the states $|\gamma\rangle$ and $|\gamma_0\rangle$ are quantized along the direction of the

spontaneous magnetization. Thus, if the current is perpendicular to the magnetization, the O_Q^2 operators must be rotated into the ordering direction before they can operate on states $|\gamma\rangle$ and $|\gamma_0\rangle$. To carry out the calculation of ρ_q^{\perp} , we use the well-known rotation relation¹⁶

$$O_Q^2 = \sum_{Q'} d_{Q'Q}^2(\pi/2) O_{Q'}^2, \quad (5)$$

where the $d_{Q'Q}^2(\pi/2)$ are rotation coefficients, and then evaluate the matrix elements of $O_{Q'}^2$ entering Eq. (3b).

In our previous formulation, conduction electrons were treated as plane waves decomposed into a set of partial waves, with only s waves contributing significantly to exchange scattering. Higher-order partial waves contribute to quadrupole scattering, and the effects of these partial-wave scatterings are lumped into the constants I_Q , which consist of complicated combinations of $3j$ coefficients and radial integrals.

One feature not predicted by our previous model calculations⁷ is the proper sign of the anisotropy. To rectify this in our present formulation, we consider our conduction electrons as plane waves admixed with the open-shell electrons from the rare earth, e.g., $5d$, and with an enhanced f -wave component due to orthogonalization to the $4f$ core states. While the form of these radial integrals should in some measure reflect the admixed atomic radial functions, we will for simplicity assume that the radial wave functions for the conduction electrons are given by spherical Bessel functions. Then the radial integrals entering Eq. (3b) via I_p take the form

$$R_h^f(s, t) = \alpha_s \alpha_t \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} j_s(k_F r_2) j_t(k_F r_2) \frac{r_{<}^h}{r_{>}^{h+1}} \times |P_{nl}(r_1)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (6)$$

where

$$\frac{r_{<}^h}{r_{>}^{h+1}} = \begin{cases} r_1^h / r_2^{h+1}, & \text{if } r_2 > r_1 \\ r_2^h / r_1^{h+1}, & \text{if } r_1 > r_2 \end{cases}. \quad (7)$$

The function $j_s(x)$ is a spherical Bessel function of order s , and $P_{nl}(x)$ is a $4f$ hydrogenic wave function.¹⁷ The expression (6) differs from the radial integrals used in our previous model in that the s th and t th partial waves from the plane-wave expansion at the Fermi surface are now weighted by factors α_s and α_t , which are numbers of the order of 1. A similar weighting appears in $R_3^{\text{ex}}(0,0)$ in Eq. (3a). Thus our conduction electrons are no longer plane waves.

The molecular-field (MF) states $|\alpha\rangle$ for PrAl_2 are obtained from the Hamiltonian,

$$H_{\text{MF}} = \sum_i \{ B_4 [O_0^4(i) + 5O_4^4(i)] + B_6 [O_0^6(i) - 21O_4^6(i)] + \lambda_1 \langle O_0^1 \rangle O_0^1(i) + \lambda_2 \langle O_0^2 \rangle O_0^2(i) \}, \quad (8)$$

with $B_4 = -38.5 \times 10^{-4}$ meV and $B_6 = -54.7 \times 10^{-6}$ meV, which corresponds to $x = 0.77$ and $W = -0.30$ meV found from the inelastic neutron scattering studies of Purwins *et al.*¹⁸ If we fit to a Curie temperature of 33 K, we find $\lambda_1 = -136.5$ kG/ μ_B , which yields a zero-

temperature moment at the Pr site of $3.10\mu_B$. Polarized neutron scattering¹⁹ and hyperfine-field²⁰ investigations indicate that the conduction-electron polarization²¹ present in the first half of the $R\text{Al}_2$ series, where R represents rare earth, opposes the localized $4f$ moment; therefore, it is reasonable that this polarization reduces the measured moment to $2.94\mu_B$.¹⁴ As indicated by the form of Eq. (8), ordering is taken to be in the $\langle 001 \rangle$ direction. The biquadratic term in Eq. (8) is included because it is needed to fit the anisotropy in the resistivity, as seen below. The Fermi wave vector for PrAl_2 is taken to be 0.62 \AA^{-1} . The normalized values obtained for the resistivity (see Fig. 3), however, are not very sensitive to changes in this value.

To produce a negative result for $\rho_{||} - \rho_{\perp}$, it is necessary to increase the weight of the f -partial-wave contribution at the Fermi surface. Figure 8 shows our fit to the experimental data for a partial-wave weighting of $\alpha_0=0.8$, $\alpha_1=0.6$, $\alpha_2=0.6$, and $\alpha_3=2.0$, corresponding to s , p , d , and f waves, respectively. The dashed curve in Fig. 8 is for $\lambda_2=0$ whereas the solid curve is for $\lambda_2=-0.01 \text{ K}$. While the weightings α_0 , α_1 , α_2 , and α_3 influence the magnitude of the anisotropy, it appears that the strength of the biquadratic coupling adjusts the location of the peak in $\rho_{\perp} - \rho_{||}$ as a function of temperature.

As an independent test of our result, we show the functional dependence of magnetization on temperature in Fig. 9. With $\lambda_2=-0.01 \text{ K}$, the experimental results¹⁴ for the

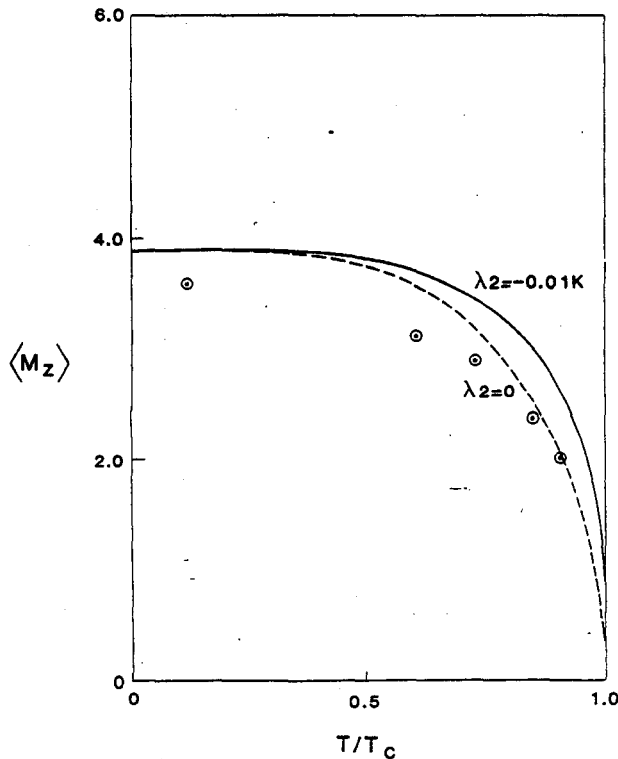


FIG. 9. Magnetization in PrAl_2 . The circled points are experimental determinations of magnetization per ion (see Ref. 14). The solid curves are theoretical results for the case $\lambda_1=-5.87 \text{ K}$, $\lambda_2=-0.01 \text{ K}$. For this case, the magnetization $\langle M_z \rangle$ is in almost direct proportion to the experimental points, the difference being made up by the conduction-electron polarization. The fit is not so good for $\lambda_2=0$ (dashed curve).

magnetization are in almost direct proportion to the theoretical results, as would be expected to be the case when conduction-electron polarization is taken into account. With $\lambda_2=0$, the functional dependence of the magnetization is not as well reproduced as with $\lambda_2 \neq 0$. With $\lambda_2=-0.01 \text{ K}$, the zero-temperature moment changes almost imperceptibly to $3.12\mu_B$, so that a more sensitive measurement of λ_2 is the fit to the resistance anisotropy (see Fig. 8).

The assertion of substantial f -wave contribution to the conduction electrons at the Fermi surface finds support in the band-structure predictions of Switendick²² and Hasegawa and Yanase,²³ who analyzed the electronic structure of LaAl_2 and YAl_2 . Further support for considerable f admixture at the Fermi surface may be seen in the de Haas-van Alphen work of Seitz *et al.*²⁴

In Fig. 3 we present our fit to the total resistivity as a function of temperature. In Fig. 10 we show that quadrupole scattering ρ_q makes an overwhelmingly dominant contribution to the total resistivity ρ of PrAl_2 . According to our results, ρ_q is roughly 94% of the total resistivity. It is conceivable that with fewer approximations in the model calculation one might arrive at a lower percentage. On the other hand, this large percentage is not entirely unreasonable for the following reasons. The large quadrupole scattering is firstly indigenous to trivalent praseodymium compounds owing to the large orbital angular momentum $L=5$ compared to the spin $S=1$. This is in-

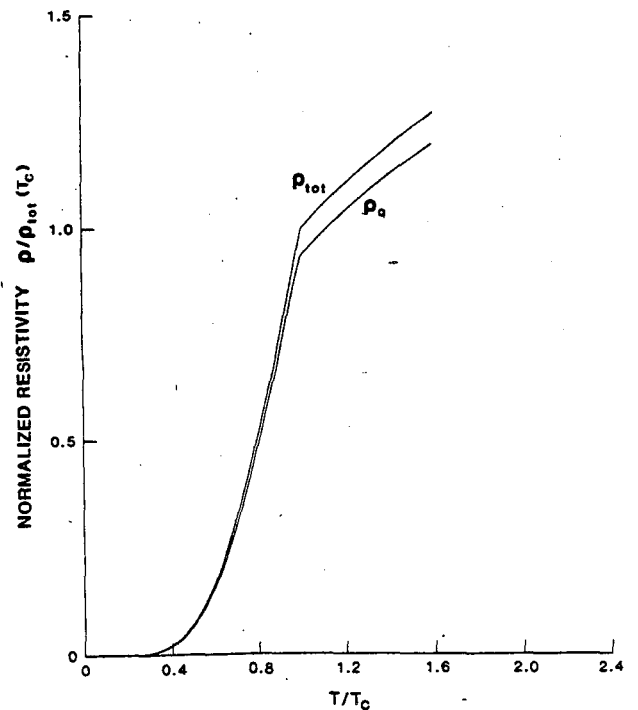


FIG. 10. Quadrupole scattering contribution $\rho_q = \frac{1}{3}(\rho_{||}^q + 2\rho_{\perp}^q)$ to the total resistivity $\rho_{\text{tot}} = \frac{1}{3}(\rho_{||}^{\text{tot}} + 2\rho_{\perp}^{\text{tot}})$. The parameters used to obtain these curves are $B_4 = -38.5 \times 10^{-4} \text{ meV}$, $B_6 = -54.7 \times 10^{-6} \text{ meV}$, $\lambda_1 = -5.87 \text{ K}$, $\lambda_2 = -0.01 \text{ K}$, and the conduction-electron's partial-wave weights are $\alpha_0=0.8$, $\alpha_1=0.6$, $\alpha_2=0.6$, and $\alpha_3=2.0$. The resistivities are normalized by dividing by the value of ρ_{tot} at $T=T_c=33 \text{ K}$.

incorporated in our formula for the resistivity Eq. (3b) in the factor $F_q(J,S,L)/(g_J-1)^2$, where $F_q(J,S,L)$ is related to the Stevens factor. Secondly, in PrAl_2 , the quadrupole scattering contribution is particularly dominant because exchange scattering is short ranged and is large only for conduction electrons of small impact parameter (s waves), and, according to our results, the s component of the conduction electrons near the Fermi surface is suppressed relative to the higher orbital components.

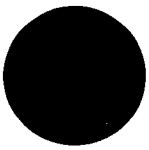
In spite of this large quadrupole contribution to the total (isotropic) scattering, quadrupole scattering does not produce much spontaneous *anisotropy* of the resistivity in PrAl_2 , i.e., of the order of 3% (see Fig. 8). The reason is that the contribution from quadrupole scattering to the resistivity in compounds comes from the *product* of quadrupole scattering, i.e., from the fluctuations in the aspherical charge distribution of the rare-earth ions. This product, see Eq. (3b), contains isotropic terms $I \sum_Q [(-1)^Q \times \langle Q_{-Q}^2 O_Q^2 \rangle - \langle O_{-Q}^2 \rangle \langle O_Q^2 \rangle]$, when $I_Q = I$, as well as anisotropic terms when the I_Q are different. In our fits to PrAl_2 we find that the I_Q are nearly equal (viz., $I_2:I_1:I_0 = 1.19:1.0:0.93$). Therefore the isotropic part of the resistivity resulting from quadrupole scattering dominates. As mentioned earlier, this behavior differs markedly from the situation of rare-earth impurities in metals where in an external magnetic field, interference terms between potential and quadrupole scatterings give rise to a relatively large anisotropy in the contribution of rare-earth ions to the resistivity.¹

Finally, as seen in Fig. 3, the fit to experimental results is not perfect. We have normalized the experimental and theoretical resistivities relative to their values at the Curie temperature. Below T_c , the experimental data rise more sharply as one approaches the Curie temperature than the theoretical results. This can be explained by remembering that the actual resistivity has contributions from short-range correlations, neglected in our mean-field approach.²⁵ This can account for the sharp rise seen in the experimental curve near T_c . Above T_c the contributions from short-range correlations to the resistivity fall off as temperature increases. The effect of the contributions *diminish* the rise coming from single-ion scattering, as given by our theoretical fit. Therefore short-range correlation effects are able to explain the discrepancies between the experimental resistivity and that predicted on the basis of our mean-field approach.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Professor J. Sierro and Dr. M. Christen for providing us with a single crystal of PrAl_2 . Also, we acknowledge very helpful discussions with Dr. M. Christen. This work was supported in part by the Centre National de la Recherche Scientifique, France, and the National Science Foundation under Grant No. DMR-81-20673. One of us (P.P.) was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico, Brasil.

- ¹A. Fert, R. Asomoza, D. H. Sanchez, D. Spanjaard, and A. Friederich, *Phys. Rev. B* **16**, 5040 (1977).
- ²T. Bijvoet, G. Merlijn, and P. Fring, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **39**, C5-38 (1978).
- ³R. Asomoza, G. Creuzet, A. Fert, and R. Reich, *Solid State Commun.* **18**, 190 (1978).
- ⁴J. C. Ousset, G. Carrere, J. P. Vlinet, S. Asbenazy, G. Creuzet, and A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **24**, 7 (1981).
- ⁵G. Lacueva, P. M. Levy, G. Creuzet, A. Fert, and J. C. Ousset, *Solid State Commun.* **38**, 551 (1981).
- ⁶G. Lacueva, P. M. Levy, and A. Fert, *Phys. Rev. B* **26**, 1099 (1982).
- ⁷M. Sablik and P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **49**, 2171 (1978).
- ⁸M. Christen, *Solid State Commun.* **36**, 571 (1980).
- ⁹M. Christen, B. Giovannini, and J. Sierro, *Phys. Rev. B* **20**, 4624 (1974).
- ¹⁰M. Christen, thesis, Genève, 1978 (unpublished).
- ¹¹H. T. van Daal and K. H. J. Buschow, *Solid State Commun.* **7**, 217 (1969).
- ¹²F. C. Schwerer and J. Silcox, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 101 (1968); *J. Appl. Phys.* **39**, 2047 (1968).
- ¹³J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
- ¹⁴H. G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M. F. Rossignol, and P. Bak, *J. Phys. C* **7**, 3573 (1974).
- ¹⁵J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1972), pp. 275-283.
- ¹⁶A. R. Edwards, *Theory of Angular Momentum* (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1957), p. 129.
- ¹⁷T. Kaplan and D. H. Lyons, *Phys. Rev.* **129**, 2072 (1963).
- ¹⁸H. G. Purwins, W. J. L. Buyers, T. M. Holden, and E. C. Svensson, in *Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, 1975*, Proceedings of the 21st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, edited by J. J. Becker, G. -H. Lander, and J. J. Rhyne (AIP, New York, 1976), p. 259.
- ¹⁹J. X. Boucherle, D. Givord, A. Gregory, and J. Schweizer, *J. Appl. Phys.* **53**, 1950 (1982).
- ²⁰Y. Berthier, R. A. B. Devine, and E. Belorizky, *Phys. Rev. B* **17**, 4137 (1978).
- ²¹E. Belorizky, J. J. Niez, and P. M. Levy, *Phys. Rev. B* **23**, 3360 (1981).
- ²²A. C. Switendick, Proceedings of the 10th Rare Earth Conference, Carefree, Arizona, 1973, Vol. I, p. 235.
- ²³A. Hasegawa and Y. Yanase, *J. Phys. F* **10**, 847 (1980); **10**, 2207 (1980).
- ²⁴E. Seitz, B. Lengeler, G. Kamm, and J. Kopp, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40**, C5-76 (1979).
- ²⁵P. G. de Gennes and J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 71 (1958).



UFRGS

SABi



05103813

MOD.