

Gd dilué dans le LaRu2

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **22 (1969)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

IV. Gd DILUE DANS LE LaRu_2

Dans cette partie IV nous commençons la présentation de résultats de mesures.

Dans le cadre de recherches concernant le problème des terres rares (T.R.) diluées comme impuretés dans un métal ou un composé de haute susceptibilité, nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé intermétallique LaRu_2 avec adjonction de Gd. Les mesures magnétostatiques se sont effectuées parallèlement à des mesures de la résonance paramagnétique électronique (RPE) du Gd^{3+} . Ces travaux sur la nature de l'interaction d'échange entre les ions magnétiques en solution et les électrons de conduction de la matrice hôte, ont déjà fait l'objet de publications (IV.1).

Le LaRu_2 forme un composé intermétallique de Laves du type AB_2 . Les sites B sont occupés par des éléments de transition $4d$ ou $5d$; la substitution de petites quantités de Gd est d'autant plus facile si le site A est occupé par une T.R. de la série $4f$. Les propriétés électroniques et magnétiques de ce type de métaux ont souvent été étudiées en relation avec leurs propriétés supraconductrices (IV.2).

IV.1. SUSCEPTIBILITÉ DU LaRu_2 « PUR »

Avant de discuter les propriétés d'un spécimen dopé avec du Gd, donnons d'abord les résultats de mesures concernant le LaRu_2 « pur ». La figure IV.1 représente la susceptibilité par « mole » de LaRu_2 (environ $M = 341,0$ g de substance contenant $3 \times 6,025 \cdot 10^{23}$ atomes) en fonction de la température. La courbe A illustre les résultats de mesures obtenues pour un échantillon de LaRu_2 préparé à partir de La 3N4 Lunex et de Ru 5N Engelhard. La courbe A' montre quelques mesures effectuées entre 78 et 300° K sur le même échantillon trois mois plus tard. La faible diminution de susceptibilité de A' par rapport à A peut être attribuée à la formation d'oxyde de lanthane La_2O_3 diamagnétique à la surface du spécimen, les erreurs de mesures et de reproductibilité entre deux mesures sur le même échantillon n'étant pas perceptibles à l'échelle du graphique. La courbe B représente les mesures d'un second spécimen de LaRu_2 obtenu au cours de la préparation d'une série $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2$ avec du La 3N4 Lunex (même source que pour A), du Ce 3N Research Chemicals, mais du Ru 4N Heraeus (autre source que pour A). La divergence entre les mesures de A et B peut en partie s'expliquer par la pureté différente du Ru (5N pour A et 4N pour B) utilisé dans la préparation des deux échantillons, tous deux fondus au four à arc dans les mêmes conditions. La courbe en pointillé, limite supérieure de la zone hachurée, illustre les mesures A et B corrigées par des contribu-

tions différentes, mais obéissant à des lois de Curie, attribuées à des impuretés parasites de moments magnétiques localisés. Il est difficile d'estimer la nature et la quantité exactes de ces impuretés qui peuvent être soit d'autres terres rares, courantes dans du La 3N, soit des éléments de transition $3d$, tels que du Fe. Dans le spécimen *B* on peut estimer grossièrement 0,1 % d'atomes parasites. Néanmoins, il existe un bon accord entre nos mesures et celles indiquées par Shaltiel dans (IV.2) et (IV.3), compte tenu de la difficulté métallurgique de préparer du LaRu_2 pur.

Pour illustrer un peu mieux la part de spéculation entrant dans l'interprétation des propriétés magnétiques de ce type de phases de Laves, d'ordre métallurgique surtout, nous présentons également des résultats de mesures portant sur deux spécimens de CeRu_2 ($M = 342,3$ g) avec la courbe *D* de la figure IV.1, et de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ru}_2$ ($M = 341,7$ g) avec la courbe *C*. La faible dépendance en température de *C* entre 100 et 300° K, et le fait que les valeurs de susceptibilité sont très voisines de celles du LaRu_2 dans ce domaine sont difficilement explicables par une simple théorie des alliages. Le Ce pur peut se présenter sous deux phases dans lesquelles il apparaît soit dans l'état trivalent, soit tétravalent, soit avec les deux valences (IV.4); cette situation peut se produire également dans les alliages de Ce. Dans $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ru}_2$ le Ce pourrait donc avoir la valence 4 et se comporter essentiellement comme du La^{3+} . Les différences de mesures entre *B* et *C* pourraient alors provenir seulement de teneurs différentes en impuretés parasites. Dans CeRu_2 la présence de Ce^{3+} plus magnétique que Ce^{4+} semble probable. D'autre part, l'existence de phases La pur ou Ce pur est possible dans ces alliages. La présence de Ce pur est évidente dans le spécimen CeRu_2 par exemple. CeRu_2 est supraconducteur avec la température critique de transition assez élevée de 4,9° K (IV.2). Le Ce pur n'est pas supraconducteur mais présente aux températures inférieures à 12 ou 13° K des phénomènes de saturation d'aimantation (IV.5). Le fait que nos mesures d'aimantation (voir la figure IV.2) à basses températures montrent la coexistence dans l'échantillon de CeRu_2 (très faiblement également dans l'échantillon *C*) de phases supraconductrices et ferromagnétiques, indique que l'on doit effectivement compter sur la présence de domaines Ce pur à l'intérieur du spécimen. L'analyse au microscope sous lumière polarisée de coupes d'échantillons de cette série (IV.6) en a également relevé la complexité métallurgique, et la présence de phases indésirables. Il est notoire que du Ce 3N contient une quantité assez importante d'autres terres rares (quelques centaines de p.p.m. comme le La 3N); le ferromagnétisme à très basses températures peut également provenir de composés intermétalliques du type GdRu_2 par exemple (IV.7), ou même de précipitations à base de Fe, élément que l'on trouve aussi dans le Ce « pur » en quantité pouvant atteindre 100 p.p.m.

A cause de ces incertitudes sur la composition exacte des échantillons nous n'essayerons pas d'analyser mieux les courbes d'aimantation du CeRu_2 , ni même d'y dénicher la possibilité d'un effet Kondo (IV.8) sur le Ce; de même pour les mesures de l'alliage *C*. Estimons-nous satisfaits que les mesures sur les deux spécimens de

LaRu₂, *A* et *B*, puissent se corriger par des contributions en loi de Curie d'impuretés magnétiques parasites, pour donner la courbe en pointillé qui représente ainsi la susceptibilité du LaRu₂ pur; voir la figure IV. 1.

Pour analyser la susceptibilité du LaRu₂, faisons appel aux travaux de Shaltiel (IV.3) qui la décompose en cinq termes:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{VV}^{d Ru} + \chi_{VV}^{d La} + \chi_P^s + \chi_P^d(T)$$

La contribution diamagnétique χ_{dia} est négligée, de même que χ_P^s la contribution de Pauli des spins des électrons appartenant à la bande *s* de conduction, devant

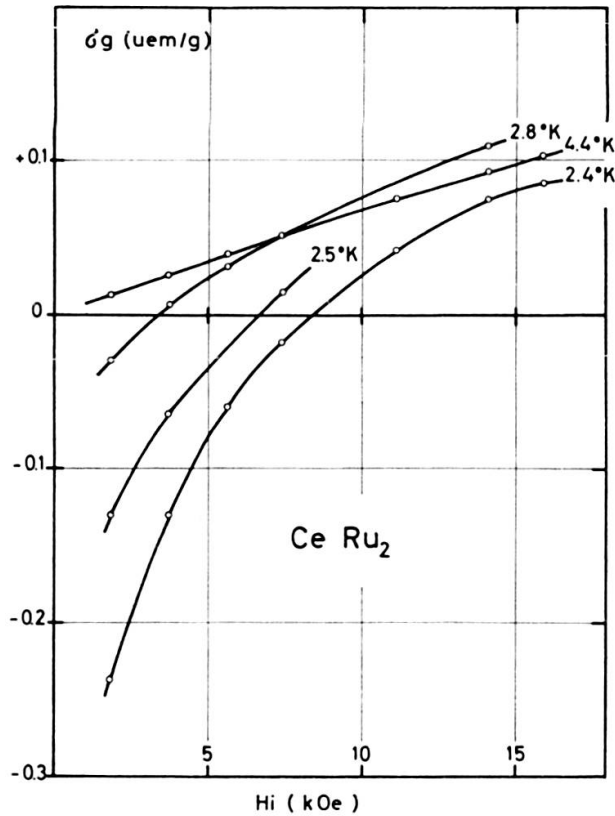


FIG. IV.2

l'importance des autres termes. Des mesures de déplacement de Knight de la raie de résonance nucléaire du ¹³⁹La dans des alliages La_{1-x}Th_xRu₂, et du déplacement du facteur *g* de la raie de RPE du Gd³⁺ dissous dans ces alliages, ont permis à Shaltiel de déterminer les contributions paramagnétiques orbitales du type Van Vleck χ_{VV}^d . Sur le graphique IV.1, l'horizontale en trait mixte, limite inférieure de la zone hachurée, fixe le niveau de la somme des contributions indépendantes de la température. La région hachurée représente ainsi $\chi_P^d(T)$, susceptibilité de spin de la bande *d*, qui seule dépend de la température.

IV.2. LES MESURES DE $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$

Pour mettre en évidence l'interaction entre les ions Gd dilués comme impuretés magnétiques dans le LaRu_2 , et les électrons de conduction du « métal » hôte, nous avons présenté les résultats de mesures sur un échantillon $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ sous la forme $1/(\chi - \chi_0)$ en fonction de la température dans la figure IV.3. χ est la susceptibilité totale par « mole » d'échantillon. Nos mesures donnent en fait directement la susceptibilité spécifique par gramme de substance, χ_g : χ est donc obtenue par

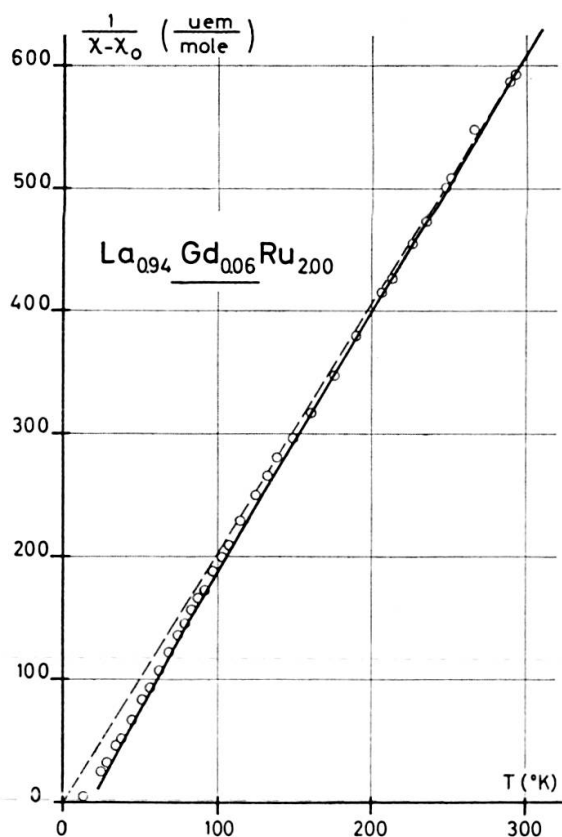


FIG. IV.3

multiplication de χ_g par $M = 342,15$ g. χ_0 est la susceptibilité de l'hôte LaRu_2 corrigée en tenant compte de la substitution du Gd dans 6% des sites La, soit $\chi_g(\text{LaRu}_2)$ totale mesurée pour le spécimen A multipliée par 332,7 g; en prenant $\chi_g(\text{LaRu}_2)$ totale, nous considérons donc approximativement la présence d'éventuelles impuretés parasites.

Pour les températures supérieures à 28°K , la susceptibilité du $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ est indépendante du champ magnétique et χ_g se détermine sans équivoque. Au-dessous de 28°K , les courbes d'aimantations spécifiques $\sigma_g = (\chi_g - \chi_{g0}) H_i$ commencent à présenter des signes de saturation (voir figure IV.4a), et l'on doit estimer la susceptibilité initiale par la méthode H_i/σ_g vs σ_g^2 . H_i est le champ intérieur à l'échantillon, soit le champ appliqué corrigé du champ de désaimantation $H_i = H_z - \frac{4}{3} \pi \rho \sigma_g$.

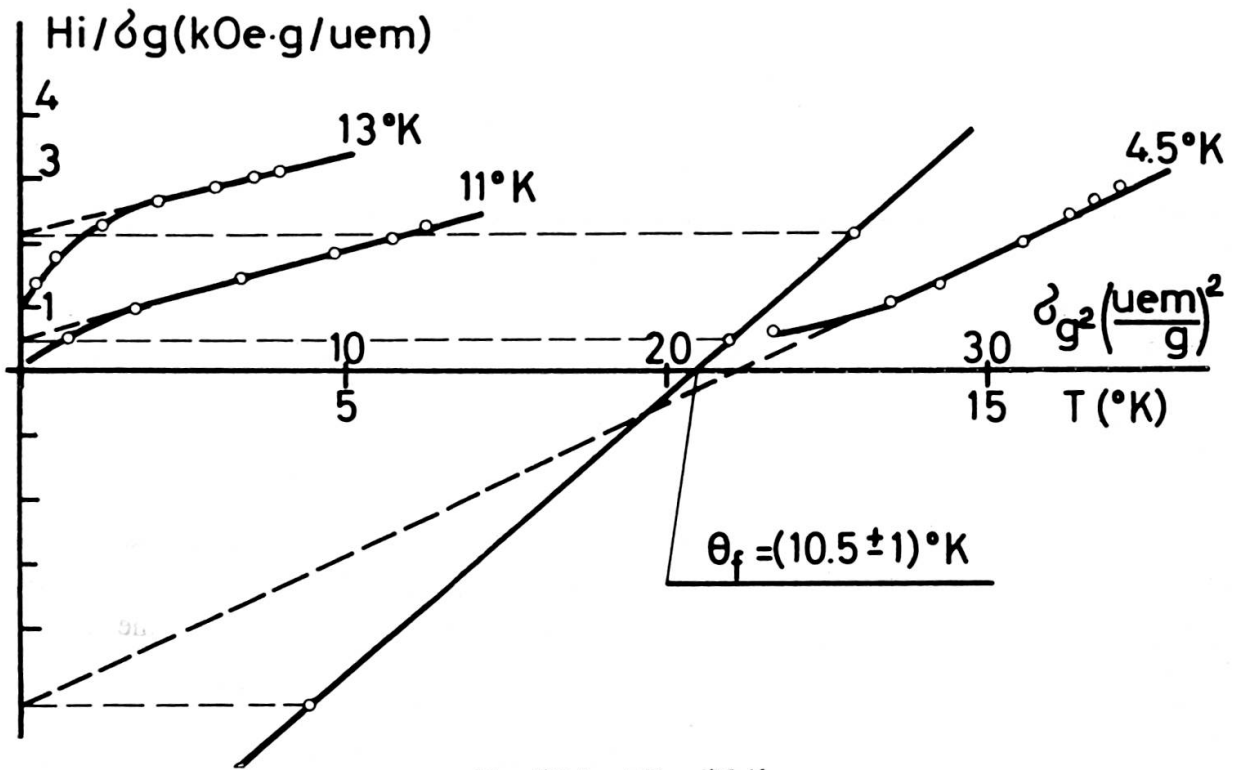
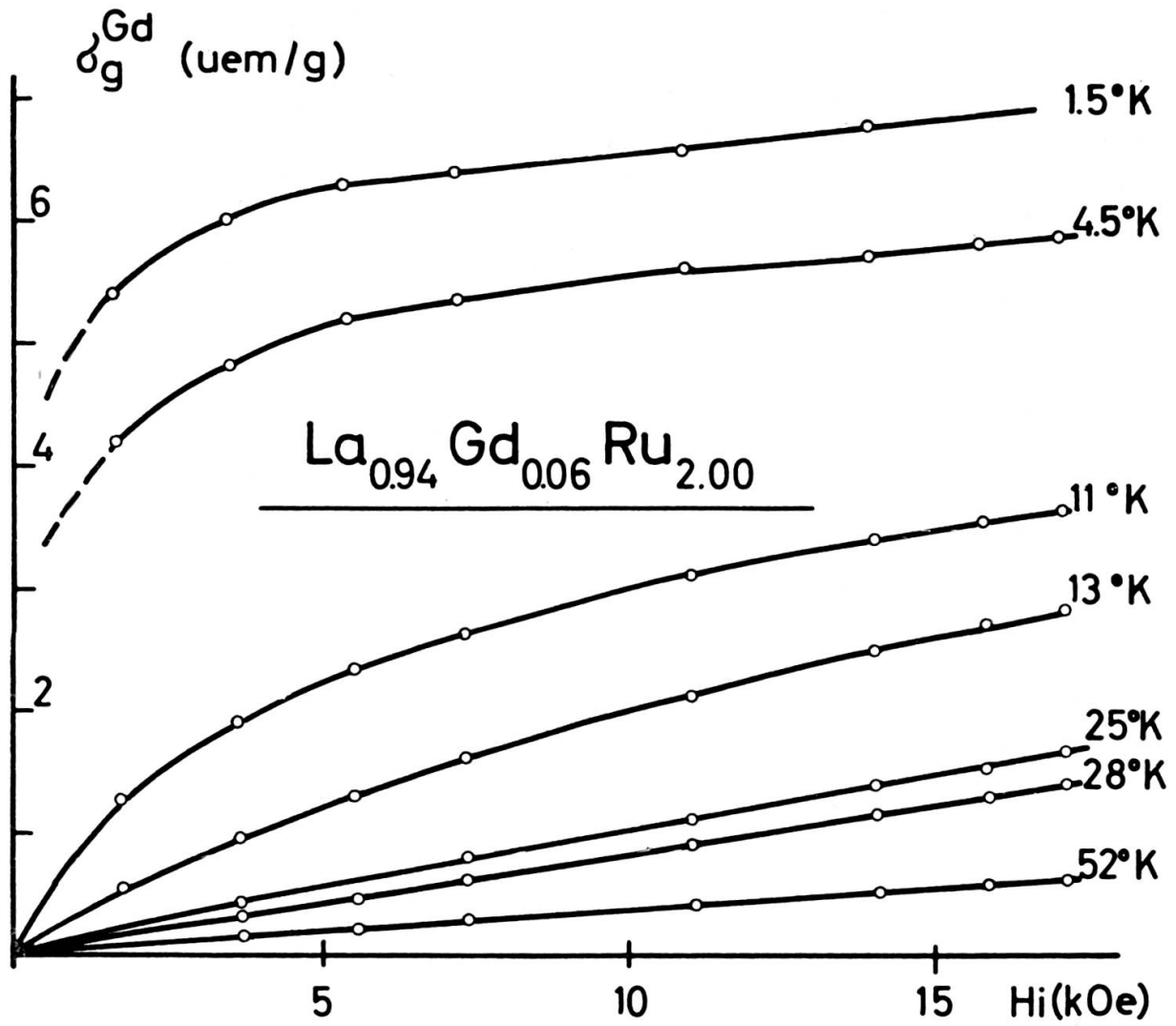


FIG. IV.4a et FIG. IV.4b

La méthode H/σ vs σ^2 permet également (voir la figure IV.4b) d'estimer la température de Curie ferromagnétique de l'alliage $\theta_f = (10,5 \pm 1)^\circ \text{K}$.

Les résultats les plus intéressants sont ceux illustrés dans la figure IV.3, et nous allons essayer de les interpréter à l'aide d'un modèle de champ moléculaire impliquant l'interaction d'échange entre les ions et les électrons de conduction.

IV.3. MODÈLE DU CHAMP MOLÉCULAIRE

La susceptibilité statique du système $\text{LaRu}_2 + \text{Gd}$ peut se décrire par une théorie simple du type champ moléculaire.

Si M_i^z et M_e^z sont les composantes, selon la direction du champ magnétique appliqué H^z , des aimantations respectives des ions Gd^{3+} dilués et des électrons de conduction de la matrice LaRu_2 , et si χ_i^0 et χ_e^0 représentent les susceptibilités des ions et des électrons sans interaction, respectivement, on peut écrire le système d'équations:

$$M_i^z = \chi_i^0 (H^z + \lambda_{ii} M_i^z + \lambda_{ie} M_e^z)$$

$$M_e^z = \chi_e^0 (H^z + \lambda_{ee} M_e^z + \lambda_{ie} M_i^z)$$

où λ_{ii} , λ_{ie} et λ_{ee} sont les constantes d'échange ion-ion, ion-électron et électron-électron.

Avec les susceptibilités renforcées par l'interaction d'échange:

$$\chi_i = \frac{\chi_i^0}{1 - \lambda_{ii} \chi_i^0} \quad \text{et} \quad \chi_e = \frac{\chi_e^0}{1 - \lambda_{ee} \chi_e^0}$$

le système d'équations peut se transformer:

$$M_i^z = \chi_i (H^z + \lambda_{ie} M_e^z) = \chi_i \frac{1 + \lambda_{ie} \chi_e}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} H^z$$

$$M_e^z = \chi_e (H^z + \lambda_{ie} M_i^z) = \chi_e \frac{1 + \lambda_{ie} \chi_i}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} H^z$$

On obtient alors pour la susceptibilité totale:

$$\chi^z = \frac{M_i^z + M_e^z}{H^z} = \frac{\chi_i + \chi_e + 2\lambda_{ie} \chi_i \chi_e}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e} = \chi_e + \frac{\chi_i (1 + \lambda_{ie} \chi_e)^2}{1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e}$$

En supposant que les ions Gd^{3+} libres de toute interaction obéissent à une loi de Curie $\chi_i^0 = C/T$, on obtient la susceptibilité ionique renforcée $\chi_i = C/(T - \lambda_{ii} C)$, et finalement:

$$\boxed{\frac{1}{\chi^z - \chi_e} = \frac{T - C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2 \chi_e)}{C(1 + \lambda_{ie} \chi_e)^2}}$$

Nous pouvons maintenant comparer les résultats des mesures avec la courbe théorique fournie par l'expression ci-dessus, fonction de la température.

Quelques précisions s'imposent :

- Nous avons vu que les mesures de Shaltiel (IV.3) concernant le déplacement de Knight de la RMN du La dans la série de composés $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ru}_2$, en parallèle avec des mesures du déplacement de g de la RPE du Gd dilué dans cette même série d'alliages, permettent de fixer la contribution de la susceptibilité du LaRu_2 indépendante de la température à environ $2,5 \cdot 10^{-4}$ uem/mole; et ainsi l'on peut déterminer la contribution de Pauli de la bande d du LaRu_2 $\chi_p^d(T)$, qui seule dépend d'une manière appréciable de la température. Il est raisonnable d'admettre que c'est cette susceptibilité de spin $\chi_p^d(T)$ qui seule entre en jeu dans l'interaction d'échange « ions Gd-électrons de conduction du LaRu_2 » l'autre susceptibilité de Pauli χ_p^s de la bande s de conduction étant négligeable (estimation de Shaltiel: $\chi_p^s < 0,07 \cdot 10^{-4}$ uem/mole). C'est donc les valeurs de $\chi_p^d(T)$ (zone hachurée dans la figure IV.1) que nous utilisons pour χ_e dans le modèle théorique.
- D'une part la forme théorique $(\chi^z - \chi_e)^{-1}$ représente l'inverse de la susceptibilité totale χ^z du système ions-électrons, corrigée de la contribution électronique χ_e , et montre donc le comportement des ions Gd plus l'effet d'échange ions-électrons. D'autre part la figure IV.3 illustre $(\chi - \chi_0)^{-1}$ l'inverse de la susceptibilité totale mesurée corrigée de toutes contributions étrangères aux ions Gd seuls, sauf l'effet d'échange. Ce sont donc bien deux grandeurs identiques que nous voulons comparer.

La constante de Curie $C = (0,495 \pm 0,005)$ uem°K/mole est déterminée par les mesures entre 250 et 300° K, et se trouve en bon accord avec la valeur $C_{th} = 0,485$ calculée pour des ions Gd^{3+} de moment effectif théorique $p_{eff} = 7,94 \mu_B$. La différence entre C et C_{th} ne peut s'expliquer seulement par l'erreur de précision des mesures, estimée à moins de 1%. Mais cet écart peut s'expliquer par contre par un excès, très possible, de 4% sur la concentration relative du Gd, dans la partie du lingot d'où l'on a tiré le morceau d'alliage destiné à être meulé sous la forme sphérique.

Les constantes de couplage $\lambda_{ie} \cong -290$ mole/uem et $\lambda_{ii} \cong 19$ mole/uem ont été calculées à environ 10% pour que la courbe théorique $(\chi^z - \chi_e)^{-1}$ soit en meilleur accord possible avec les points de mesures de la courbe $(\chi_{mes} - \chi_0)^{-1}$ entre 40 et 300° K. Dans ce domaine de températures, l'accord est assez bon. La courbe théorique présente une légère courbure vers le bas à cause du terme $\chi_e = \chi_p^d(T)$, moins marquée néanmoins que pour les points expérimentaux entre 100 et 150° K. On peut remarquer que d'une part $\lambda_{ii}C \cong 9,5^\circ$ K, température qui correspond approximativement à la température de Curie ferromagnétique $\theta_f = (10,5 \pm 1)^\circ$ K déterminée par la méthode $H/\sigma = f(\sigma^2)$, et que d'autre part à environ 70° K, $C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2 \chi_e) \cong 16^\circ$ K, température qui coïncide avec la température de Curie paramagnétique déterminée par l'extrapolation de $(\chi - \chi_0)^{-1} = f(T)$ entre 50 et 90° K. Entre 10 et 40° K les points

de mesures s'éloignent de la courbe théorique de la même façon que la droite de Curie-Weiss n'est plus suivie quand la température d'une substance ferromagnétique s'approche de son point de Curie. C'est à des fluctuations de spins qu'on attribue en général ces écarts car on ne tient pas compte de tels effets dans la théorie du champ moléculaire.

IV.4. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons déjà mentionné que le nombre effectif de magnétons de Bohr par ion Gd^{3+} , estimé d'après les mesures à température ordinaire ($T \cong 300^\circ \text{K}$) à $p_{eff} = (8,02 \pm 0,05) \mu_B$, est en accord avec la valeur théorique calculée pour l'ion libre Gd^{3+} $p_{eff}^{th} = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \mu_B = 7,94 \mu_B$, en prenant $g = 2$ et $J = 7/2$.

Par contre nos mesures d'aimantations spécifiques à $1,5$ et $4,5^\circ \text{K}$ permettent d'extrapoler pour $H = 0$ des aimantations spontanées, qui reportées à leur tour en fonction de T^2 et extrapolées pour $T = 0$, donnent une valeur de l'aimantation à saturation, et ainsi une estimation de $p_{sat,0}^{exp} = (6,3 \pm 0,2) \mu_B$; cette valeur est inférieure à la valeur théorique donnée par le moment ferromagnétique à saturation pour le Gd^{3+} à température zéro, soit $p_{sat,0}^{th} = g J \mu_B = 7 \mu_B$. Un tel écart négatif peut être attribué au fait que les courbes d'aimantation expérimentales (voir les isothermes $1,5$ et $4,5^\circ \text{K}$ sur la figure IV.4a) sont loin de présenter une saturation parfaite. Et c'est souvent le cas pour des composés ferromagnétiques de terres rares mesurés au-dessous de 20kOe , même à $1,5^\circ \text{K}$. Ainsi le moment à saturation est sous-estimé.

Un autre exemple où se présente la situation d'ions magnétiques dilués couplés par une constante d'échange λ_{ie} négative avec le système électronique de l'hôte, est celui du Gd en solution dans le Pd. Crangle (IV.9) a mesuré un déficit important d'environ $1 \mu_B$ pour le moment ferromagnétique à saturation du Gd dilué sous plusieurs concentrations dans le Pd, par rapport à la valeur théorique de $7 \mu_B$. Ses courbes d'aimantation à basse température présente une saturation parfaite.

Shaltiel et al. (IV.10) rapportent des mesures de susceptibilités concernant 3% Gd dilué dans le Pd. Ils estiment le moment effectif paramagnétique du Gd à $6,28 \mu_B$, donc inférieur au moment effectif théorique de $7,94 \mu_B$. Nous avons également eu l'occasion de mesurer un échantillon Pd + $1,5\%$ at Gd, dont le comportement Curie-Weiss nous a permis d'estimer un moment effectif paramagnétique de $(7,0 \pm 0,1) \mu_B$. Ces déficits des moments effectifs ferromagnétique et paramagnétique ne sont vraisemblablement pas dus à des effets de champ cristallin, bloquant une partie orbitale du moment magnétique car le Gd est un état $S_{7/2}$. Il faut probablement les attribuer à la polarisation de spin des électrons de conduction de l'hôte Pd (se produisant dans le voisinage des impuretés Gd) antiparallèle aux spins ioniques du Gd. Dans le cas du Pd + Fe il est bien connu [voir par exemple CLOGSTON (IV.11)] par contre qu'un atome de Fe polarise parallèlement son entourage de Pd jusqu'à

une distance d'environ 10 \AA , ce qui donne naissance à des moments géants dépassant $10 \mu_B$ pour le complexe ion Fe-électrons Pd.

Revenons au cas $\text{LaRu}_2 + \text{Gd}$ que nous voulons comparer au cas $\text{Pd} + \text{Gd}$. Nos mesures paramagnétiques montrent un moment effectif voisin du moment théorique de l'ion Gd; il en est de même pour le moment ferromagnétique, mis à part l'écart négatif qui peut s'expliquer simplement par une saturation non achevée. Le fait que le couplage antiparallèle des moments ions-électrons ne se manifeste pas dans le LaRu_2 sur les valeurs des moments effectifs du Gd, d'une manière aussi évidente que pour le Gd dans le Pd, peut s'expliquer par la grande différence des susceptibilités de bande électronique dans ces deux matrices. Entre 100 et 300° K , pour le Pd $\chi_P^d(T)$ est 20 fois plus grande que pour le LaRu_2 .

Mais d'une part pour interpréter les mesures de susceptibilité nous avons effectivement eu besoin d'introduire une constante d'interaction ions-électrons λ_{ie} négative, ce qui corrobore cette situation de nuage électronique couplé antiparallèlement aux spins Gd.

D'autre part Cottet et Dupraz (IV.1) ont mesuré la RPE du Gd dilué dans le LaRu_2 , sur des poudres prélevées dans le même lingot de $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ que celui utilisé dans nos mesures; et la raie de résonance du Gd^{3+} est déplacée par rapport à la valeur g des ions libres d'un facteur Δg négatif, et essentiellement proportionnel au produit de la constante d'échange λ_{ie} et de la susceptibilité de spin électronique $\chi_e = \chi_P^d(T)$ du LaRu_2 . A l'aide des valeurs de λ_{ie} et χ_e déterminées par les mesures magnétostatiques on peut prévoir le résultat dynamique. Par exemple à 35° K :

$$\Delta g/g \cong \lambda_{ie} \chi_e \cong -6\%$$

A cette température les mesures RPE indiquent:

$$\Delta g/g \cong -5\% !$$

V. TERRES RARES DILUÉES DANS Au ET Ag

Nous venons d'étudier le cas d'un composé intermétallique du type LaRu_2 , et avons vu qu'une autre Terre Rare (T.R.), telle le Gd ou le Ce, peut se substituer facilement au site La. De nombreuses recherches ont été effectuées concernant les propriétés (magnétiques notamment) des T.R. de la série $4f$ diluées dans les métaux Sc et Y (souvent classés parmi les T.R.), et dans le La naturellement, autre élément de la colonne IIIA du tableau périodique (bien que le Lu soit en passe de lui ravir cette place !). Par exemple un moment « géant » d'environ $10 \mu_B/\text{atome Gd}$ a été observé pour 1% Gd en solution dans l'Y (V.1). Mentionnons également les travaux de SUGAWARA concernant les impuretés de T.R. diluées dans l'Y (V.2) et dans le La (V.3), dont nous reparlerons à propos de l'effet Kondo sur le Ce.