

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Band:** 22 (1969)  
**Heft:** 3

**Artikel:** Étude par résonance magnétique d'alliages à haute susceptibilité  
**Kapitel:** Étude de terres rares diluées dans le LaRu2  
**Autor:** Dupraz, Jean  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739163>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

CHAPITRE III

ÉTUDE DE TERRES RARES DILUÉES DANS LE LaRu<sub>2</sub>

1. INTRODUCTION

Nous avons été amenés à étudier les propriétés de ions Gd<sup>+++</sup> dilués dans le LaRu<sub>2</sub> en recherchant un système où le couplage ions-électrons soit réellement l'effet dominant pour les propriétés magnétiques. Comme nous l'avons montré dans le chapitre du champ moléculaire, ce couplage n'apparaît dans les équations que via les termes  $\lambda_{ie}\alpha$  et  $\lambda_{ie}\beta$ ; par exemple le déplacement relatif  $\Delta g_i/g_i$  est donné par  $\lambda_{ie}\alpha$  à la limite de la relaxation infiniment rapide des électrons vers le réseau (II-23). Une compilation (PETER et al. 1967) montre que le plus grand déplacement connu est celui mesuré par SHALTIEL et al. (1965) pour la résonance du Gd<sup>+++</sup> dans le composé intermétallique LaRu<sub>2</sub>. Des mesures préliminaires ont montré en outre un fort élargissement à basse température, ce qui, selon le critère de GIOVANNINI et al. (1966) suggère que l'échange indirect entre les ions via les électrons de conduction prédomine sur l'échange direct. Pour ces raisons, fort déplacement et élargissement à basse température, nous avons entrepris une étude quantitative sur la base du modèle du champ moléculaire développé dans le chapitre précédent.

Le problème que nous nous posons est de décrire les propriétés de résonance à l'aide de la fonction  $\chi_+$  (II-18) en faisant appel à un nombre minimum de constantes ajustées. Les premières données à connaître sont les grandeurs statiques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m_z$  et  $M_z$ .

2. PROPRIÉTÉS STATIQUES

Le premier problème est de connaître dans quelle mesure la susceptibilité mesurée du LaRu<sub>2</sub> pur est due à la susceptibilité de spin  $\alpha$  des électrons de conduction; SHALTIEL et al. (1965), en comparant le déplacement de Knight du <sup>139</sup>La et le déplacement de la résonance du Gd<sup>+++</sup> dans le système (La<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>)Ru<sub>2</sub>, évaluent à  $2,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{mole LaRu}_2}$  la contribution indépendante de la température, principalement la contribution orbitale (en fait la valeur  $2,55 \cdot 10^{-4}$  a été adoptée). Le reste, soit  $2,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{mole LaRu}_2}$  à 10° K, est attribué à la susceptibilité de spin des électrons *d*. Cette valeur correspond à  $0,83 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{atome La}_{0,33}\text{Ru}_{0,67}}$  et apparaît comme considérablement plus faible que la valeur correspondante du Pd à basse

température, soit  $8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{emu}}{\text{atome Pd}}$ , bien que les déplacements de raie  $\lambda_{ie}\alpha$  soient du même ordre.

La susceptibilité (COTTET et al. 1968) d'un échantillon de  $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ , tiré du même lingot que celui qui a servi aux mesures de résonance, montre des déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss, à savoir que  $(\chi_z - \alpha)^{-1}$  n'est pas exactement une droite en fonction de la température, mais présente une certaine courbure; ces déviations ont été expliquées par la relation (II-8) déduite du champ moléculaire et de l'Ansatz  $\beta^0 = C/T$ :

$$\chi_z - \alpha = \frac{C(1 + \lambda_{ie}\alpha)^2}{T - C(\lambda_{ii} + \lambda_{ie}^2\alpha)}$$

Les constantes de couplage  $\lambda_{ie}$  et  $\lambda_{ii}$  ont été ajustées dans le domaine 40-300° K. Remarquons encore une fois que  $\lambda_{ie}$  agit essentiellement sur la courbure, tandis que  $\lambda_{ii}$  ne fait qu'une translation de la fonction  $(\chi_z - \alpha)^{-1}$ ; ceci a donc permis de déterminer indépendamment  $\lambda_{ie} \cong -10.000 \text{ cm}^3/\text{emu}$  et  $\lambda_{ii} \cong 650 \text{ cm}^3/\text{emu}$  ( $\pm 10\%$ ).

La constante de Curie  $C = (1,44 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{emu}^\circ \text{K}}$  déterminée à partir des mesures à haute température, s'accorde presque avec la valeur  $1,38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^3}{\text{emu}^\circ \text{K}}$  déduite des ions libres  $\text{Gd}^{+++}$ .

Dans le domaine 15-40° K la susceptibilité  $\chi_z$  calculée avec (II-8) et les constantes ci-dessus devient très inférieure à la susceptibilité mesurée (celle-ci est en fait un rapport aimantation sur champ mesuré à 14 kGs). Pour tenir compte de cet effet de saturation, nous abandonnons l'Ansatz  $\beta^0 = C/T$  et calculons la valeur  $\beta$  à partir des données expérimentales  $\chi_z$ . Rappelons la relation (II-7):

$$\chi_z = \frac{\alpha + \beta + 2\lambda_{ie}\alpha\beta}{1 - \lambda_{ie}^2\alpha\beta} \quad \text{d'ou:} \quad \beta = \frac{\chi_z - \alpha}{1 + 2\lambda_{ie}\alpha + \lambda_{ie}^2\alpha\beta} \quad (1)$$

Si l'on abaisse encore la température au-dessous de 15° K, l'utilisation d'une susceptibilité n'a plus beaucoup de sens; en effet pour cette température et pour un champ extérieur de 14 kGs, la susceptibilité différentielle  $dM_z/df_z$  est déjà inférieure de 10% à la susceptibilité définie par  $M_z/f_z$ .

En définitive la validité de notre modèle est bien établie pour des températures supérieures à 40° K dans le cas de notre échantillon. La validité peut être raisonnablement étendue au domaine de 40 à 20° K en abandonnant l'Ansatz  $\beta^0 = C/T$  et en considérant que  $\beta$  est donné par la relation (1). Le jeu de valeurs obtenues  $\alpha$  et  $\beta$  permet de calculer  $m_z/f_z$  et  $M_z/f_z$  selon (II-5) et (II-6). Les résultats de l'échantillon ( $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ ) sont représentés sur la figure III-1. En vue d'obtenir des grandeurs

sans dimension, les aimantations  $M_z$  et  $m_z$  sont multipliées par  $\lambda_{ie}/f_z$  avec  $f_z = 12,5$  kGs (champ à la résonance pour les expériences EPR); les grandeurs obtenues sont aussi les quantités  $b$  et  $a$  divisées par  $\omega_0 = g_0\mu_B f_z$  (II-20). La susceptibilité  $\beta$  est déduite des données de la susceptibilité expérimentale  $\chi_z$  à l'aide de la relation (1); on remarque la divergence pour  $T \leq 40^\circ$  K entre la susceptibilité  $\beta$  et la susceptibilité  $\beta_{CW}$  (Curie-Weiss) donnée par  $C/T - \lambda_{ii}C$ . Cette divergence est due aux effets de saturation. Pour l'interprétation des mesures EPR nous avons opté pour  $\beta$  et non

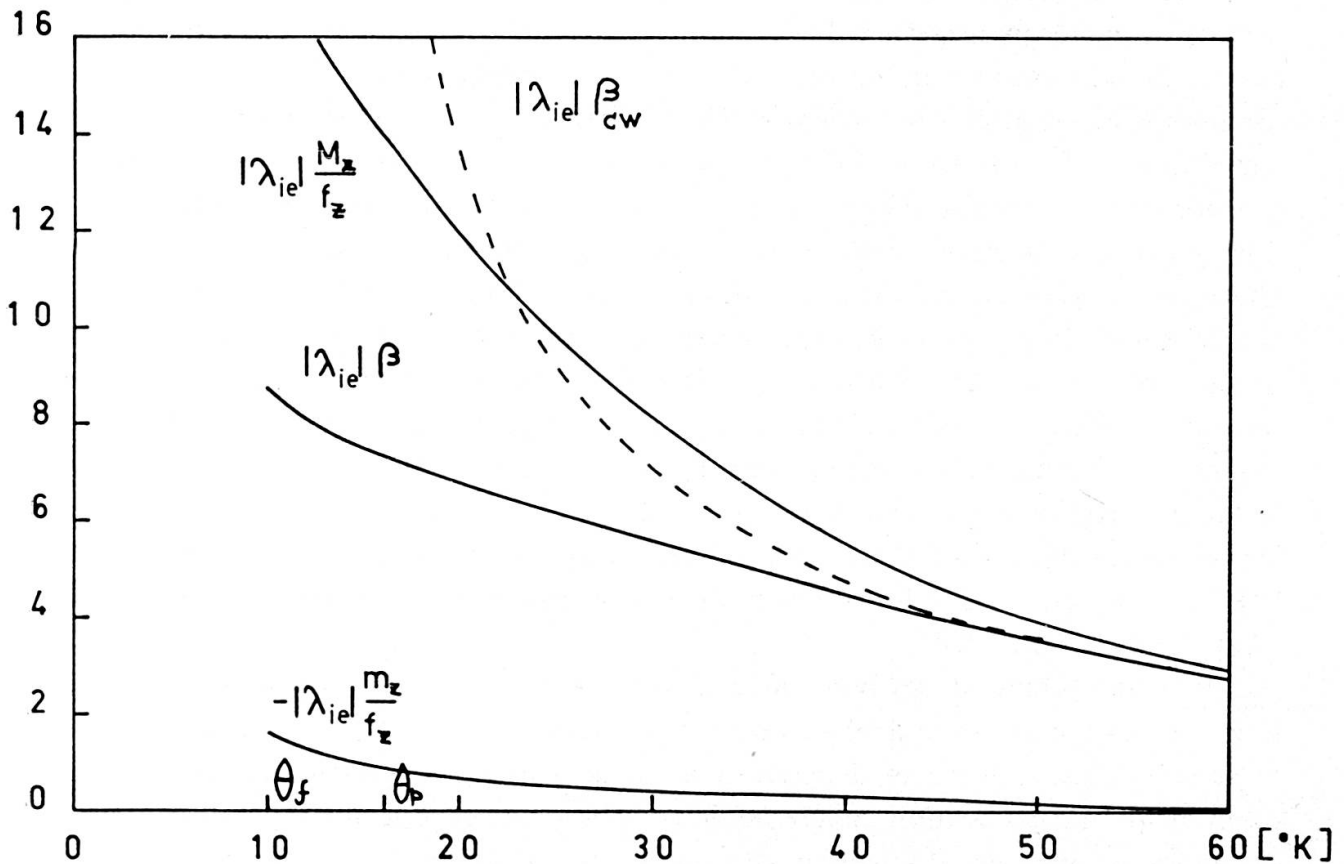


FIG. III-1. — Résultats des mesures statiques sur le  $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ .

$\beta_{CW}$ , puisque les mesures se font dans un champ de 12,5 kGs voisin du champ pour les déterminations de susceptibilité.

On remarque que dans le domaine considéré ici l'aimantation  $m_z$  des électrons de conduction est négative. La température  $T_R$  de renversement de spin prévu par le champ moléculaire (II-5) est donnée par  $\lambda_{ie}\beta_{CW}(T_R) = -1$ . A ces températures  $\beta$  et  $\beta_{CW}$  sont les mêmes et l'on obtient  $T_R = 135^\circ$  K.

Le point de Curie ferromagnétique  $\theta_f = 10 \pm 1^\circ$  K est obtenu par la méthode dite  $H/\sigma$  versus  $\sigma^2$ , tandis que le point paramagnétique  $\theta_p = 16 \pm 2^\circ$  K est déterminé par extrapolation entre 50 et  $90^\circ$  K. Notons que le champ moléculaire ne prévoit pas de différence entre ces deux températures. Notre modèle présente encore d'autres incohérences dans cette région critique au voisinage de la transition ferromagnétique.

En effet si l'on considère la susceptibilité  $\beta$ , la limite ferromagnétique du modèle donnée par  $\lambda_{ie}^2 \alpha \beta = 1$  n'est en fait jamais atteinte, puisque l'on ne mesure jamais un  $\chi_z$  infini. Tandis que si l'on considère  $\beta_{CW}$ , notre alliage est théoriquement ferromagnétique à 19,5° K.

### 3. PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES

Nous avons mesuré la dépendance de température du déplacement et de la largeur de raie de la résonance du  $Gd^{+++}$  dans le  $La_{0,94}Gd_{0,06}Ru_2$ ; les échantillons, et aussi celui des mesures de susceptibilité, ont été prélevé sur un même lingot. Les résultats sont reportés sur les figures III-2 et III-3. Nous pouvons voir qu'à haute température ( $T > 40^\circ K$ ) le déplacement suit approximativement la susceptibilité statique selon la relation (II-23):  $\Delta g_i/g_i = \lambda_{ie}\alpha$ . Nous en concluons que l'approximation qui a servi à établir cette relation, soit  $\delta_{eL} = \infty$ , représente bien la situation physique. Nous en concluons aussi que la valeur  $\lambda_{ie}$  obtenue à partir des mesures de susceptibilité donne aussi le déplacement de raie correct. C'est la première fois qu'une telle concordance est obtenue. En effet la relation (II-9) dont les auteurs se servent usuellement pour décrire l'effet de l'échange sur le moment effectif paramagnétique n'était qu'approximativement vérifiée pour le  $Gd^{+++}$  et le  $Mn^{++}$  dans le Pd, et s'avérait même fautive pour des matrices telles que le Lu, le Sc et l'Y (voir les références dans la compilation de PETER et al. 1967). Enfin à haute température la largeur de raie dépend linéairement de  $T$ , conformément à la relation de Korringa (ABRAGAM, 1961, p. 364).

Pour des températures plus basses que 40° K les dépendances simples ci-dessus sont rompues, à savoir le déplacement est réduit par rapport à la valeur donnée par la susceptibilité statique et il apparaît aussi un fort élargissement. Nous avons à montrer qu'une explication cohérente de ces phénomènes, que nous appelons effets dynamiques, peut être donnée en attribuant une valeur finie à  $\delta_{eL}$ . La fonction  $\chi_+$  a bien deux pôles, mais la résonance des électrons perturbée par les ions (pôle  $\omega_2$  de II-21) a une largeur déterminée essentiellement par  $\delta_{eL}$  qui est toujours très grand comparé à  $\delta_{ie}$  et  $\delta_{iL}$ . En mettant  $\chi_+$  sous la forme d'une fraction dont le dénominateur est  $(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)$ , on voit qu l'effet du pôle  $\omega_2$  sur la forme de la raie de résonance est faible et peut être négligé. Les impuretés magnétiques étant des ions  $Gd^{+++}$ , nous pouvons prendre  $g_i = g_e = g_0 = 2$ . Ainsi la position et la largeur de raie sont données respectivement par la partie réelle et la partie imaginaire du pôle  $\omega_1$ , que nous avons à calculer numériquement:

$$\omega_1 = \omega_0 + \frac{1}{2}(E_i + E_e) + \frac{1}{2} \sqrt{(E_i - E_e)^2 + 4(E_i - i\delta_{iL} + i\lambda_{ie}\alpha\delta_{eL})(E_e - i\delta_{eL} + i\lambda_{ie}\beta\delta_{iL})}$$

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \omega_0 \lambda_{ie} m_z / f_z + i(\delta_{ie} + \delta_{iL}) + i\lambda_{ie} \alpha \delta_{ei} \\ E_e &= \omega_0 \lambda_{ie} M_z / f_z + i(\delta_{ei} + \delta_{eL}) + i\lambda_{ie} \beta \delta_{ie} \end{aligned} \right\} \quad (II/20) \text{ et } (II/21)$$

Les valeurs  $\lambda_{ie}$ ,  $\alpha(T)$ ,  $\beta(T)$ ,  $m_z(T)$  et  $M_z(T)$  ont déjà été obtenues des propriétés statiques. Par comparaison avec les résultats expérimentaux à basse température ( $T < 40^\circ \text{ K}$ ), nous avons à déterminer quatre paramètres:  $\delta_{iL}$ ,  $\delta_{eL}$ ,  $\delta_{ie}$ , et  $\delta_{ei}$ . Les deux derniers sont liés par la loi de bilan détaillé (II-12), de sorte qu'à chaque température nous avons en fait trois paramètres inconnus et deux données expérimentales (déplacement et largeur de raie). Il est clair que pour avancer le problème, nous devons faire quelques hypothèses.

La forme de  $\delta_{ie}$  lorsque  $\lambda_{ii} = \lambda_{ee} = 0$  est bien connue, puisqu'elle s'identifie avec la relation de Korringa (ABRAGAM, 1961, p. 364; PETER et al. 1967):

$$\delta_{ie} (\lambda_{ii} = \lambda_{ee} = 0) = \pi (g_i \lambda_{ie})^2 k_B T \quad (2)$$

On sait encore qu'en présence d'échange interélectronique  $\lambda_{ee}$  la quantité  $\delta_{ie}$  ( $\lambda_{ii} = 0$ ,  $\lambda_{ee}$ ) est réduite par rapport à la valeur de Korringa (2), mais cependant la proportionnalité avec la température est conservée (MORYA, 1963). Nous faisons l'hypothèse que cela est encore vrai en présence du couplage  $\lambda_{ii}$ :

$$\delta_{ie} (\lambda_{ii}, \lambda_{ee}) = K T \quad K = \text{constante inconnue} \quad (3)$$

Nous faisons encore l'hypothèse que  $\delta_{iL}$  est une constante indépendante de la température. Si  $Df_z$  est la mi-largeur à mi-hauteur mesurée en unités de champ, on peut alors écrire de (II-22):

$$Im \omega_1 = g_0 \mu_B Df_z = (1 - \lambda_{ie}^2 \alpha \beta) (\delta_{iL} + KT) \text{ pour } \delta_{eL} = \infty \quad (4)$$

Cette relation permet de déterminer  $K$  à partir de l'élargissement à haute température ( $T > 40^\circ \text{ K}$ ).

Au premier examen, il semble que la quantité  $\delta_{iL}$  puisse aussi être déterminée par la relation (4). Malheureusement les calculs ont montré que l'on aboutit ainsi à une impasse, et qu'il faut encore admettre une autre contribution constante  $(Df_z)_0$  qui n'est pas due à une dissipation d'énergie. Nous poursuivons donc le problème avec un jeu de valeurs  $\delta_{iL}$  arbitrairement choisies. De la valeur de  $\Delta g_i(T)$  nous pouvons calculer une famille de courbes  $\delta_{eL}(T)$  avec  $\delta_{iL}$  en paramètre; à vrai dire ces courbes sont presque confondues; en d'autres termes la détermination de  $\delta_{eL}(T)$  est pratiquement univoque.

De là nous calculons une famille de courbes  $Df_z(T)$ . Pour une des valeurs  $\delta_{iL}$  la courbe d'élargissement calculée est en accord avec la courbe expérimentale jusqu'aux environs de  $20^\circ \text{ K}$ .

Reprenons l'essentiel de ces calculs en commentant les figures. Au haut de la figure III-2 nous voyons le déplacement relatif  $\Delta g_i/g_i$  de la résonance du  $\text{Gd}^{++}$  dans le  $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$ . Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe



en trait épais donne les valeurs adoucies. La courbe en trait fin donne la susceptibilité de la matrice hôte  $\lambda_{ie}\alpha$ . Ces courbes doivent se confondre à haute température selon la relation (II-23) obtenue à la limite où  $\delta_{eL}$  est infini; c'est approximativement le cas pour  $T \geq 40^\circ \text{K}$ . Au bas de cette même figure III-2 nous voyons la dépendance de température de  $\delta_{eL}$  (taux de relaxation des électrons vers le réseau) déterminée à partir des valeurs adoucies de  $\Delta g_i(T)$  et de l'équation (II-21).

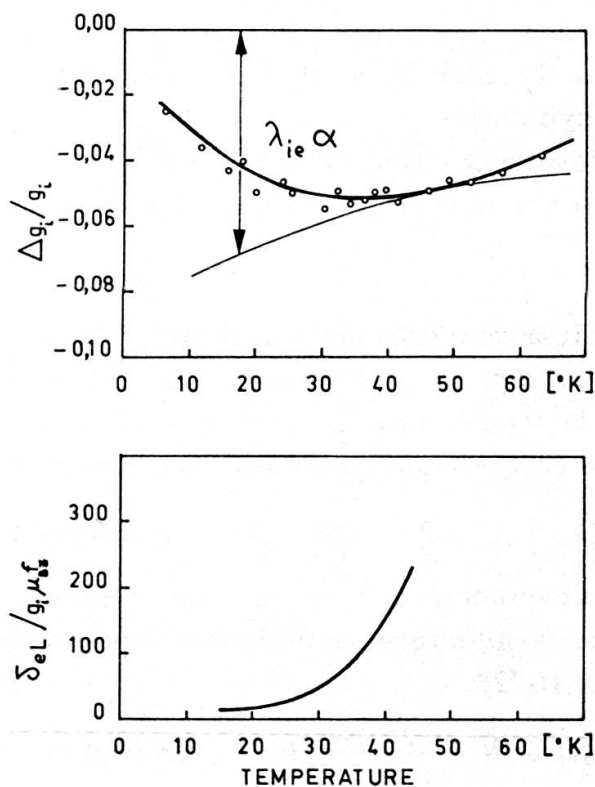


FIG. III-2. — Déplacement de raie de la résonance du  $\text{Gd}^{+++}$  dans le  $\text{La}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Ru}_2$  et taux de relaxation des électrons vers le réseau.

Sur la figure III-3 nous voyons la mi-largeur à mi-hauteur de la résonance sur le même échantillon. Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe en trait fort est calculée d'après les valeurs de  $\delta_{eL}(T)$  données dans la figure III-2. Seule la valeur  $\delta_{iL}$  donnant le meilleur résultat est représentée.

*En résumé nous avons déterminé une fonction  $\delta_{eL}(T)$  qui donne à la fois le déplacement et l'élargissement corrects. Ce fait, joint à la constatation que la quantité  $\lambda_{ie}\alpha$  déterminée uniquement par voie statique donne aussi le déplacement à haute température, nous donne confiance pour affirmer que les effets observés sont bien les effets dynamiques prévus par le champ moléculaire.*

En dessous de  $15^\circ \text{K}$  la largeur calculée s'écarte des points expérimentaux; mais comme les propriétés statiques l'ont montré, le modèle n'est plus valable, car

l'on est trop près de la transition ferromagnétique située aux environs de 10° K; les fluctuations critiques de spin qui apparaissent à ces températures donnent certainement une forte contribution à l'élargissement.

A la limite ferromagnétique on doit obtenir une résonance sans déplacement ni élargissement d'après le modèle du champ moléculaire. La figure III-2 montre un

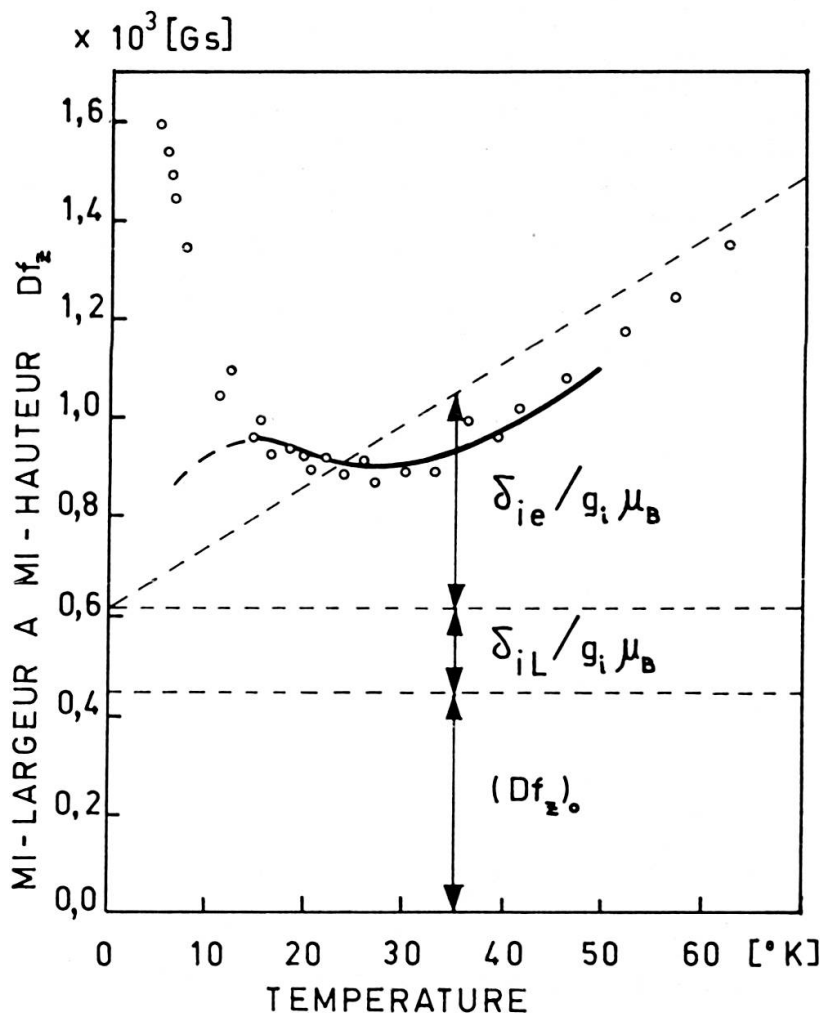


FIG. III-3. — Mi-largeur à mi-hauteur de la résonance du  $Gd^{+++}$  dans le  $La_{0,94}Gd_{0,06}Ru_2$

exemple de la réduction du déplacement lorsque l'aimantation des ions devient grande et simultanément le taux de dissipation dans le réseau par les électrons de conduction diminue. Il est possible qu'un tel effet dynamique ait été observé par ROBBELL (1964) avec le Gd métallique, où le facteur  $g$  change de la valeur  $1,94 \pm 0,02$  en résonance paramagnétique à la valeur  $2,00 \pm 0,02$  dans la région ferromagnétique.



## RÉFÉRENCES

- ABRAGAM, A. « Principes du magnétisme nucléaire ». *Presses Universitaires de France*, Paris (1961).
- BERK, N. F. and J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Letters* 17, 433 (1966).
- COTTET, H., P. DONZÉ, J. DUPRAZ, B. GIOVANNINI, and M. PETER. *Z. angew. Physik* 24, 249 (1968).
- GIOVANNINI, B., M. PETER, and S. KOIDÉ. *Phys. Rev.* 149, 251 (1966).
- M. PETER, and J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev. Letters* 12, 736 (1964).
- KONDO, J. *Progr. Theor. Phys.* (Kyoto), 29, 1 (1963).
- MORYA, T. *J. Phys. Soc. Japan* 18, 516 (1963).
- PETER, M. *Journ. Phys. Rad.* 23, 730 (1962).
- J. DUPRAZ, and H. COTTET. *Helv. Phys. Acta* 40, 301 (1967).
- RODBELL, D. S. and T. W. MOORE. p. 427 de « Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham (1964) », publ. by *Inst. of Phys. and Phys. Soc. London* (1965).
- SHALTIEL, D., A. C. GOSSARD, and J. H. WERNICK. *Phys. Rev.* 137, A1027 (1965).
-