Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 3

Artikel: Propriétés magnétiques d'alliages de susceptibilité élevée
Autor: Donzé, Paul
Kapitel: V: Terres rares diluées dans Au et Ag
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739162

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 20.07.2025

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

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

Revenons au cas $LaRu_2$ + Gd que nous voulons comparer au cas Pd + 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 $La_{0,94}Gd_{0,06}Ru_2$ 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 4*f* 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 μ_B/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.

Dans les métaux nobles la solubilité des T.R. a été problématique jusqu'à la publication des résultats de recherches métallurgiques de RIDER (V.4) en ce qui concerne l'Au, et des résultats de mesures de la résistivité des T.R. dans l'Ag par BIJVOET (V.5). En plus du groupe d'Amsterdam (V.5), les groupes de Londres (V.6) et de Genève (V.7) s'intéressent aux propriétés des T.R. dans l'Au et l'Ag.

COLES et collaborateurs (V.6) ont observé les lignes RPE dans AgEr, AuEr et AuYb; et attribuent ces propriétés de résonance, ainsi que les résultats de susceptibilité statique à des effets de champ cristallin.

GAINON et SIERRO (V.7) ont mesuré les propriétés thermoélectriques des T.R. dans l'Ag et l'Au.

Dans la plupart des cas, les métaux des T.R. ont un nombre entier d'électrons dans la couche interne 4*f* et peuvent être décrits par un modèle ionique (V.8) et non par un modèle de bande. Les atomes de T.R. ont alors le même moment angulaire que les ions trivalents. Ces atomes interagissent avec les électrons de conduction par un mécanisme d'échange *s-f*, ce qui conduit à une interaction indirecte du type Rudermann-Kittel entre les atomes de T.R. (V.9) .Ce modèle explique de nombreuses propriétés des T.R. « normales », comme les appellent COQBLIN et BLANDIN (V.10), aussi bien dans le cas des T.R. métalliques pures que des T.R. diluées dans une matrice magnétiquement neutre. C'est en effet une propriété des T.R. que de se laisser plus ou moins décrire à l'aide du modèle d'un ion isolé, appliqué depuis longue date et avec grand succès dans la magnétochimie des ions magnétiques en solution dans des sels isolants. De toutes les recherches concernant les T.R. aussi bien théoriques, voir (V.10) qu'expérimentales, voir (V.4, 5, 6 et 7) pour les T.R. en solution dans l'Au et l'Ag, il ressort trois exceptions: Ce, Eu et Yb. Le comportement de ces trois T.R. « anormales » d'un point de vue expérimental est en étroite relation avec la présence d'un niveau d'énergie 4*f* proche du niveau de Fermi. Comme l'ont relevé COQBLIN et BLANDIN (V.10) le modèle d'état lié virtuel de Friedel est bien approprié au cas des T.R. Dans le cas dégénéré d'orbite, il décrit typiquement un alliage dilué de T.R. dans une matrice normale, et les métaux purs T.R. Dans le métal pur de T.R., les couches 4*f* ont une faible extension spatiale par rapport aux distances interatomiques; donc la fonction d'onde exacte doit être un mélange de fonctions d'onde à caractère *s* et à caractère *f* sur l'atome, mais partout ailleurs elle est pratiquement une fonction d'onde d'électrons *s*. Dans les métaux de T.R. « normales » les états liés virtuels 4*f* sont très éloignés du niveau de Fermi: on n'a jamais d'effet Kondo. De plus les T.R. normales ont trois électrons de conduction, ce qui n'est plus vrai pour les T.R. « anormales ». Dans le cas des T.R. on utilise la notion de valence définie comme égale au nombre d'électrons de conduction par atome. Des mesures de moment magnétique et de rayon atomique dans les T.R. « anormales » pures ont montré que la valence de l'Eu et de l'Yb est voisine de 2, et que le Ce a une valence de 3 ou d'environ 4 selon sa phase métallique. Ces anomalies de valence pour les T.R. anormales peuvent se comprendre à l'aide du modèle d'état

lié virtuel dégénéré d'orbite (V.10), de même que la possibilité d'un effet Kondo pour le Ce et l'Yb.

Néanmoins, comme l'a fait remarquer COLES, (V.6) et (V.11), il faut se méfier des effets de champ cristallin dans l'interprétation des mesures magnétiques concernant les T.R.

Nous rapportons ici quelques résultats de mesures magnétostatiques concernant les T.R. « anormales » Ce, Eu et Yb diluées dans l'Ag et l'Au. Deux échantillons d'Au contenant 0,1 % de Pr et de Nd ont également été mesurés pour mettre en évidence des effets du champ cristallin, ainsi que Au + 0,1 % Gd et Ag + 0,5 % Gd pour comparer avec les spécimens contenant de l'Eu (l'Eu se trouve à l'état bivalent dans Ag et Au, et Eu^{++} doit avoir le même comportement magnétique que Gd^{3+}).

V.1. Ce DANS Au ET Ag

Dilué dans Au et Ag, Ce se présente à l'état trivalent. En témoignent les mesures de susceptibilité: pour les températures supérieures à 25° K, $1/(\chi-\chi_0)$ obéit à la loi de Curie et l'on peut calculer les moments effectifs paramagnétiques des ions Ce dilués qui s'accordent assez bien avec la valeur théorique de 2,54 μ_B pour l'ion Ce^{3+}:

$$0{,}1\,\%\ \text{Ce dans Au} : p_{eff} = (2{,}4 \pm 0{,}1)\ \mu_B$$

$$0{,}5\,\%\ \text{Ce dans Au} : p_{eff} = (2{,}5 \pm 0{,}1)\ \mu_B$$

$$0{,}5\,\%\ \text{Ce dans Ag} : p_{eff} = (2{,}6 \pm 0{,}1)\ \mu_B$$

La susceptibilité χ_0 de l'hôte Ag ou Au est bien connue; et nos mesures sur Ag et Au purs utilisés dans nos alliages sont en bon accord avec les résultats de HURD (V.12).

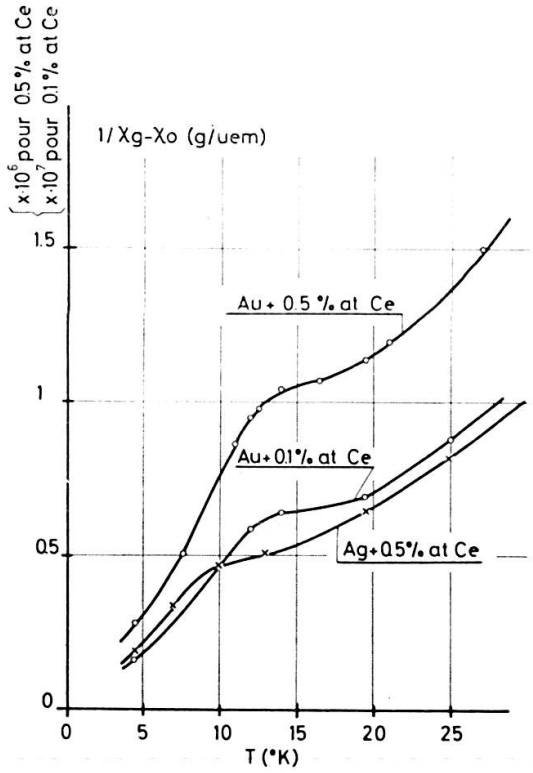
A basse température ($T<25°$ K) la susceptibilité du Ce en solution dans Ag et Au ne suit plus la loi de Curie. De fortes anomalies se produisent à environ 10° K (voir la figure V.1). Une telle anomalie de susceptibilité a été mesurée dans La + 2,1 % Ce par SUGAWARA (V.3) qui a en outre observé dans ces alliages La-Ce des minima de résistivité, manifestation typique de l'effet Kondo. Dans les alliages Au et Ag + 0,5 % Ce, Gainon a mesuré également une thermopuissance assez élevée (V.7).

Le fait que la susceptibilité du Ce, $(\chi-\chi_0)/T$, suive une loi de Curie dans l'Au et l'Ag pour $T > 25°$ K [et non une loi de Curie-Weiss $(\chi-\chi_0)/T\text{-}\theta$, avec θ négatif, comme NAGASAWA et al. (V.2) l'ont observé dans Y-Ce] rend difficile la conclusion à un effet Kondo, quoiqu'il est loin d'être établi théoriquement que l'effet Kondo doive se manifester par une loi de Curie-Weiss dans les mesures de susceptibilités magnétiques. Il se peut que les anomalies de susceptibilité à basse température soient dues à des changements de valence du Ce III → IV puis IV → III à nouveau, ou

à des transformations de phase comme LOCK, voir (IV.5), en a observé dans le Ce pur, ou encore à des effets de champ cristallin comme l'a suggéré B. R. COLES.

FIG. V.1.

Pour 24° K → 300° K
les 3 courbes suivent une loi de Curie.



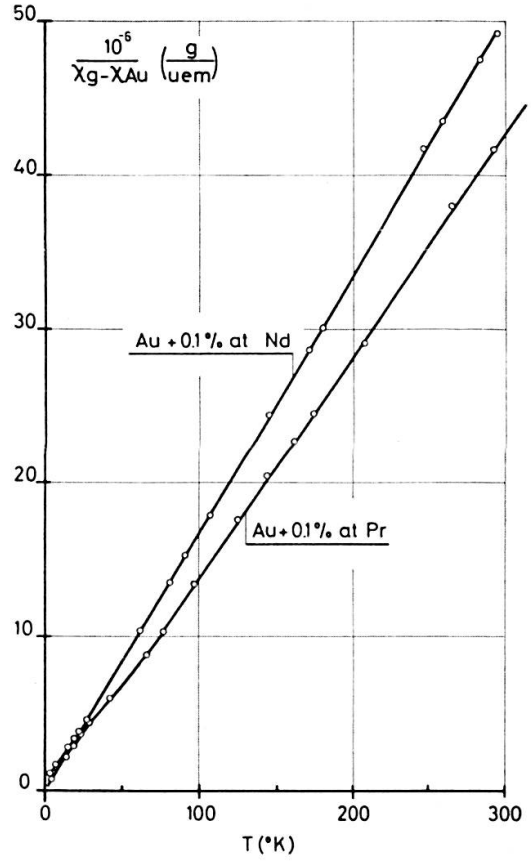


FIG. V.2

V.2. Pr ET Nd DANS Au

Les mesures des échantillons Au + 0,1 % Pr et Au + 0,1 % Nd sont illustrées dans la figure V.2. Les moments effectifs paramagnétiques calculés sont voisins, compte tenu des erreurs possibles sur la concentration des alliages, de la valeur théorique d'environ 3,6 μ_B calculée pour les ions libres Pr^{3+} et Nd^{3+}. A basse température les légères déviations par rapport à la loi de Curie sont du même genre que celles observées par Sugawara pour le Pr (V.13) et pour le Nd (V.3) dilués dans le La, et expliquées par des effets de champ cristallin.

V.3. Eu ET Gd DANS Ag ET Au

Les moments effectifs atteignant 8 μ_B déduits des mesures de susceptibilité paramagnétique montrent qu'effectivement les ions Eu dilués dans l'Ag et l'Au se comportent comme des ions Gd^{3+}, et doivent donc se présenter sous la forme Eu^{2+}

dans l'état bivalent. Une comparaison détaillée entre les manifestations de l'Eu et du Gd n'est pas possible à cause des difficultés de contrôler la concentration exacte des échantillons. RIDER et al. (V.4) ont en effet montré que la solubilité du Gd dans l'Au n'excède pas 0,5 %, comme c'est le cas d'ailleurs pour toutes les T.R. légères à gauche du Gd. BIJVOET et al. (V.5) sont arrivés aux mêmes conclusions en ce qui concerne le Gd dans l'Ag. Aucune information au sujet de la solubilité de l'Eu dans les métaux nobles n'a été trouvée dans ces références. D'après nos mesures magnétiques et les résultats de thermoélectricité de GAINON (V.7), il semble que l'Eu se dilue aussi bien que le Gd dans Ag et Au. Mais l'Eu métallique s'oxyde terriblement sous atmosphère normale, et dans la préparation des spécimens, SIERRO (V.7) a dû prendre toutes les précautions pour éviter l'oxydation de l'Eu. Ces difficultés d'ordre métallurgique sont certainement la cause par exemple de la différence observée entre les mesures d'échantillons Au + 0,1 % Gd et Au + 0,1 % Eu, illustrées dans la figure V.3: le calcul fournit $p_{Gd} \cong 6{,}6\ \mu_B$ et $p_{Eu} \cong 7{,}7\ \mu_B$, alors que la valeur théorique attendue est $p_{eff} = 7{,}94\ \mu_B$. La mesure d'un autre échantillon Ag + 0,5 % Gd a donné $p_{Gd} \cong 7{,}5\ \mu_B$. L'analogie entre le comportement de Eu dans Au et Ag est plus évidente. La figure V.4 représente les résultats de mesures de susceptibilité de 0,5 % Eu dilué dans Ag et Au. Le calcul permet d'estimer une valeur commune de $p_{Eu} \cong 7{,}65\ \mu_B$

Si les mesures de susceptibilité paramagnétique ne permettent pas de pousser plus loin la comparaison entre Eu et Gd, il n'en est pas de même des mesures d'aimantation à basse température. Les isothermes d'aimantations entre 4,5 et 10° K permettent en effet d'estimer par la méthode H/σ (σ^2) un point de Curie ferromagnétique commun $\theta_f = (6{,}5 \pm 1)°$ K pour tous les alliages contenant de l'Eu (Au+0,1 et 0,5 % Eu et Ag+0,5 % Eu), alors que les échantillons contenant du Gd (Au+0,1 % Gd et Ag+0,5 % Gd) ne sont pas ferromagnétiques au-dessus de 4,5° K. D'ailleurs les mesures paramagnétiques d'échantillons contenant du Gd peuvent se représenter par une belle loi de Curie, alors que celles concernant l'Eu donnent des lois de Curie-Weiss avec θ positifs.

V.4. Yb DANS Ag ET Au

Nous avons vu les cas Ce et Eu, qui à l'état dilué semblent présenter pour le Ce, et présentent pour l'Eu, les anomalies de valence déjà relevées dans les métaux purs, par rapport à l'état trivalent qui caractérise les T.R. « normales » de la série 4*f*. Selon (V.10) la dernière de ce groupe de trois T.R. « anormales » est l'Yb. A l'état métallique l'Yb pur, sous pression ordinaire, n'est pas magnétique: les mesures de susceptibilité de LOCK (IV.5) montrent qu'au moins 99,5 % des atomes sont bivalents, et les mesures RMN de GOSSARD et al. (V.14) ont indiqué un déplacement de Knight

indépendant de la température. Yb se comporte donc comme un métal avec deux électrons de conduction et une couche $4f$ pratiquement pleine. Une fois de plus, comme dans le cas de toutes les T.R. anormales, la position de l'état virtuel $4f$ très proche du niveau de Fermi de la bande de conduction, est responsable de ces anomalies. Dilué dans l'Ag et l'Au, l'Yb fournit un exemple frappant de l'instabilité de sa valence. Les travaux de RIDER (V.4) montrent la solubilité étonnamment bonne

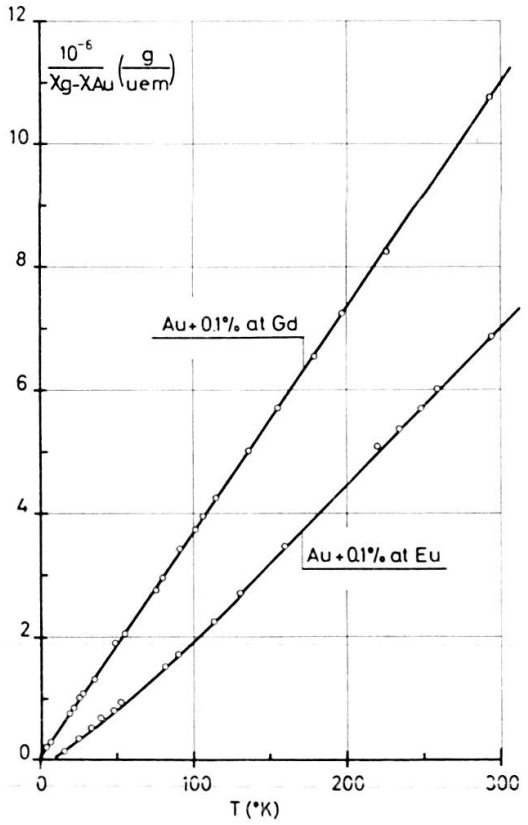


FIG. V.3

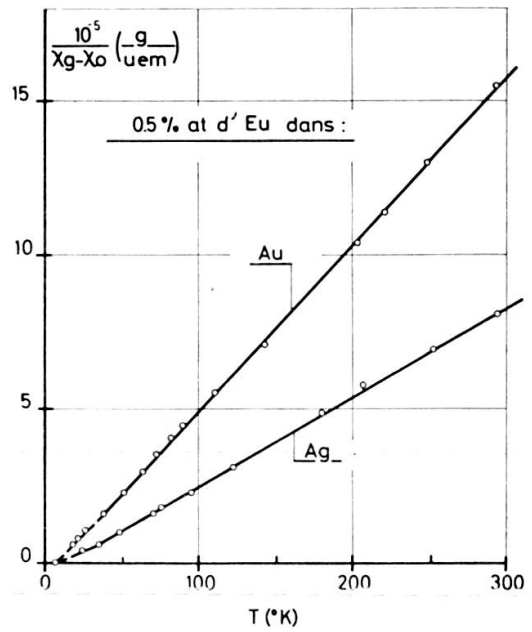


FIG. V.4

de l'Yb dans l'Au, solubilité attribuée à l'état trivalent de Yb dans Au. Les mesures de BIJVOET (V.5) de résistivité de l'Yb dans l'Ag laissent au contraire supposer que Yb est bivalent dans Ag.

Nos mesures de susceptibilité ont confirmé les états Yb^{3+} dans Au et Yb^{2+} dans Ag (V.7). Dans l'Au, $p_{Yb} = (4{,}3 \pm 0{,}2)\ \mu_B$ en accord avec le moment théorique de Yb^{3+} $p = 4{,}54\ \mu_B$. Dans l'Ag, Yb a une faible susceptibilité indépendante de la température au-dessus de 100° K; le faible paramagnétisme pour $T < 100°$ K peut être attribué à des impuretés parasites dans les alliages (d'autres T.R. spécialement) ou éventuellement à environ 2% d'ions Yb^{3+}.

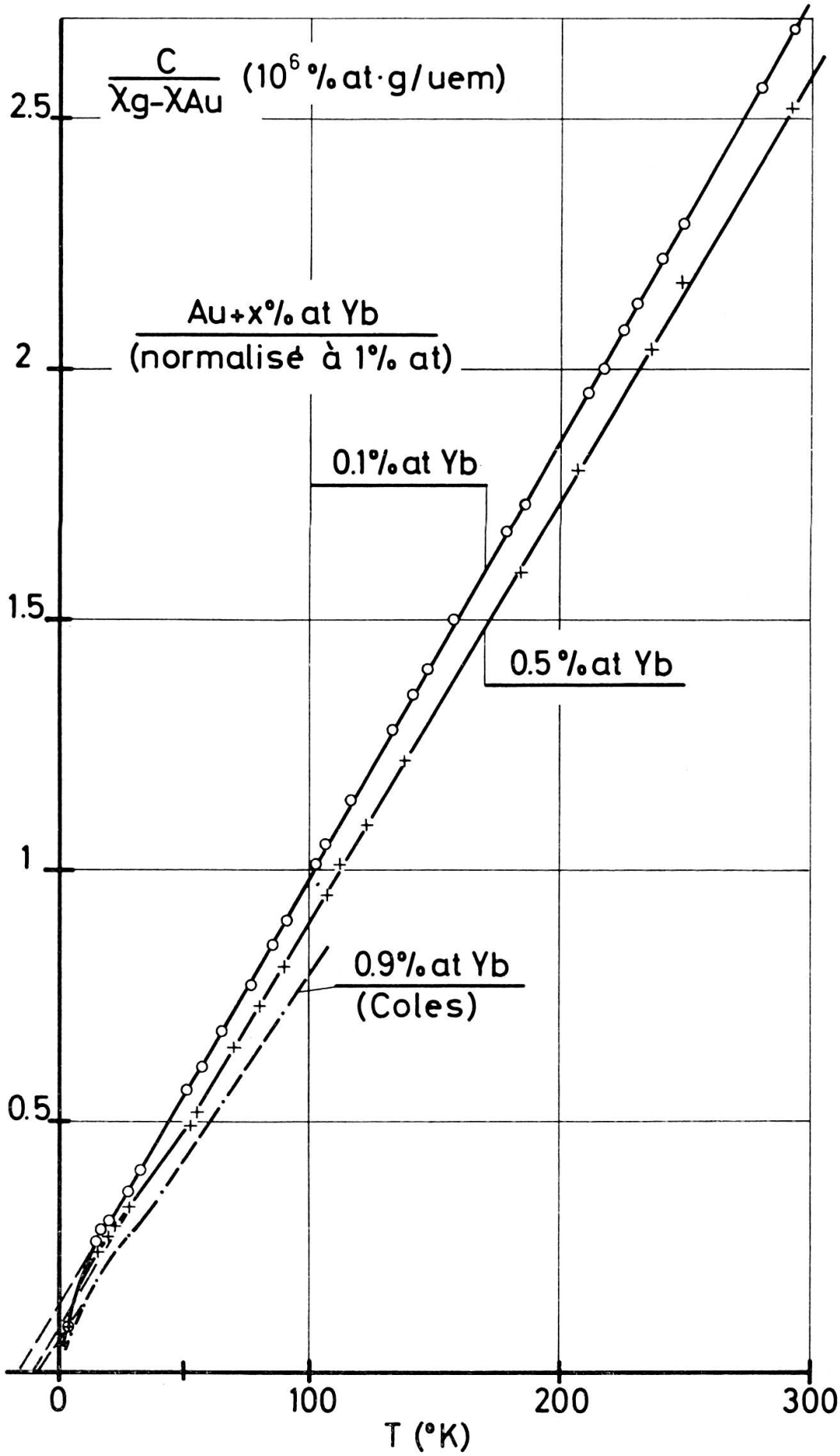

C / Xg-XAu (10^6 % at·g/uem)
Au+x% at Yb
(normalisé à 1% at)
0.1% at Yb
0.5 % at Yb
0.9% at Yb
(Coles)
2.5
2
1.5
1
0.5
0
100
200
300
T (°K)

FIG. V.5

La présence de ces états Yb^{3+} dans Au et Yb^{2+} dans Ag est corroborée par des mesures de RPE de HIRST et al. (V.6)*: la résonance de l'Yb est observée dans l'Au, mais non dans l'Ag. Ces auteurs interprètent également les anomalies de susceptibilité à basse température du Au + Yb à l'aide d'effets de champ cristallin. Sur la figure V.5 nous avons reporté nos résultats de susceptibilité pour deux échantillons

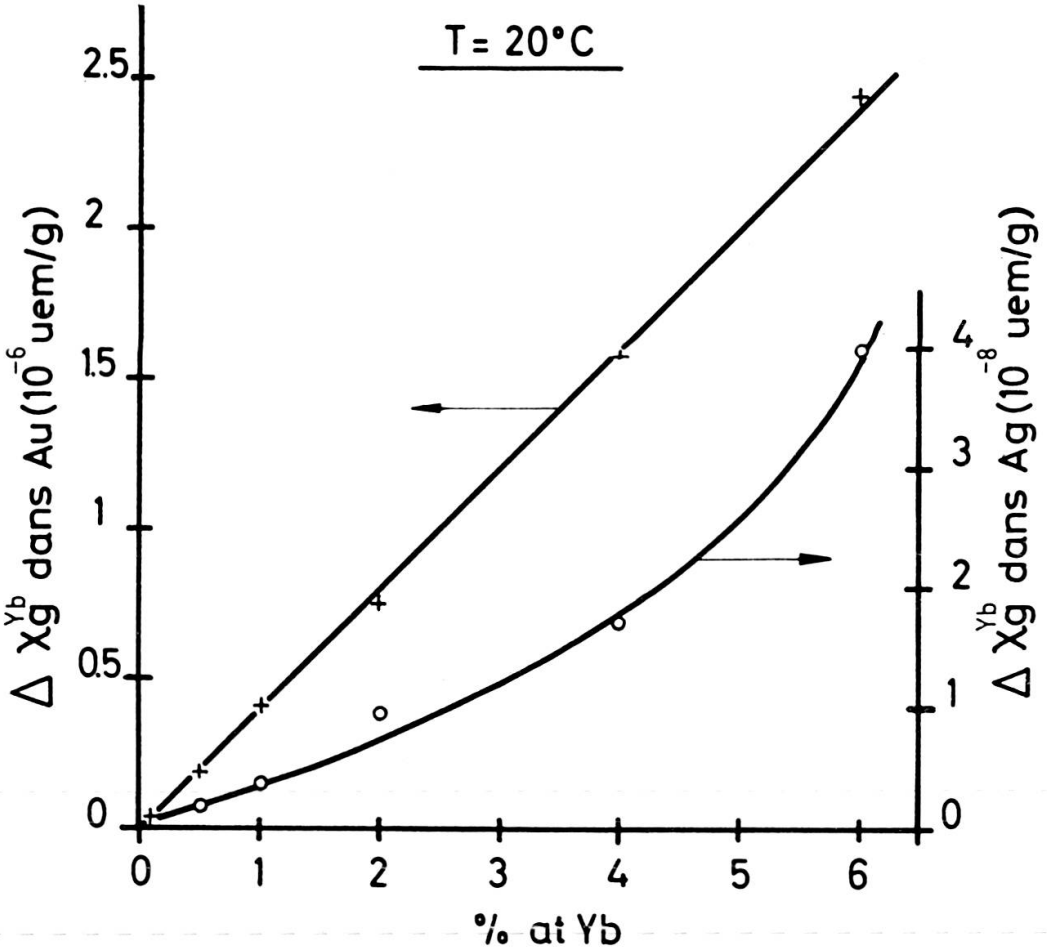


FIG. V.6

$$\Delta\chi_g^{Yb} = \chi_g^{tot} - (1 - x)\,\chi_g^{hôte}$$

(+): *Yb* dans *Au* $\chi_g^{Au} = -0{,}142\ 10^{-6}$ uém/g

(o): *Yb* dans *Ag* $\chi_g^{Ag} = -0{,}179\ 10^{-6}$ uém/g

Au + 0,1 % Yb et Au + 0,5 % Yb en même temps que les mesures de (V.6) sur un spécimen Au + 0,9 % Yb (toutes les mesures sont normalisées pour une concentration de 1 % Yb). On remarque que le comportement anormal à basse température se retrouve d'une manière semblable pour les trois concentrations. Le point d'inflexion à environ 30° K dans l'allure de $c/\chi_g - \chi_{Au}$ est certainement dû à des effets du champ

* La valence différente de Yb dans Ag et Au se manifeste également sur les résultats de thermoélectricité de GAINON (VI.7).

cristallin comme l'ont montré Hirst et al. (V.6), mais les déviations à la loi de Curie-Weiss à plus basse température peuvent très bien illustrer un effet Kondo sur l'Yb. Une température de Kondo d'environ 15° K est alors suggérée par la température de Curie-Weiss négative θ de l'alliage le plus dilué; il est probable que la légère diminution de θ, en valeur absolue, pour les concentrations supérieures en Yb soit due à des interactions Yb-Yb.

La figure V.6 illustre les mesures de susceptibilité concernant l'Yb dilué dans l'Au et l'Ag à température ambiante ($T \cong 20°$ C). La dépendance linéaire de χ_g^{Yb} dans l'Au en fonction de la concentration confirme la bonne solubilité de l'Yb dans l'Au jusqu'à une concentration d'au moins 6%; (V.4) a donné comme limite de solubilité 7% Yb dans l'Au. Rappelons que les mesures de susceptibilité en fonction de la température pour les concentrations jusqu'à 1% fournissent un moment effectif d'environ 4,4 μ_B en bon accord avec le moment théorique paramagnétique de l'Yb^{3+}. La susceptibilité de l'Yb dans Ag est très faible, à cause de l'état bivalent non magnétique dans lequel se trouve l'Yb et la dépendance aléatoire de la susceptibilité en fonction de la concentration en Yb montre bien la mauvaise solubilité de l'Yb dans l'Ag, en accord avec les mesures de résistivité de Bijvoet (V.5). Des analyses à la microsonde de TREYVAUD ont confirmé ces faits concernant la solubilité de Yb (V.15): Yb se dilue bien dans les spécimens d'Au, mais reste à la surface des échantillons à base d'Ag pour les concentrations d'Yb supérieures à quelque 0,1%.

Des mesures préliminaires sur Yb en solution dans les alliages Au-Ag s'annoncent pleines d'intérêt (V.15). L'effet Kondo suspecté dans Au se manifeste d'une façon plus évidente dans les alliages. Les énergies de Fermi dans l'Ag et dans l'Au sont distantes de quelques dixièmes d'*eV* seulement, environ 0,3 *eV*. L'effet Kondo étant lié à la position de l'état lié virtuel de Friedel par rapport à l'énergie de Fermi de la bande de conduction du métal hôte, on peut prévoir pour l'Yb une largeur de l'état virtuel 4*f* d'environ 5 centièmes d'*eV*, en bon accord avec l'estimation de COQBLIN et BLANDIN (V.10).

VI. Cr ET Mo DILUES DANS Pd

Depuis les mesures magnétiques de GERSTENBERG (VI.1), les alliages dilués à base de Pd ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Actuellement le Pd tient bien sa place parmi les métaux-vedettes et l'intérêt, aussi bien théorique qu'expérimental, pour cet élément 4*d* et ses alliages avec les autres métaux de transition ne semble pas devoir faiblir. En témoignent les publications récentes effectuées au sujet du Pd « pur » ou de ses alliages Rh-*Pd*-Ag, *Pd*-Fe, *Pd*-Ni, etc...

Nous présentons ici des résultats de susceptibilité magnétique que nous avons obtenus dans des échantillons de Pd contenant moins de 2% de Cr, Mo et W (3 éléments de transition de la colonne VIA).