

Résonance de spin électronique de Gd et d'Eu dans les supraconducteurs SnMo₆S₈ et PbMo₆S₈ en poudre

Autor(en): **Odermatt, Roland**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **54 (1981)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-115206>

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.



Résonance de spin électronique de Gd et d'Eu dans les supraconducteurs SnMo_6S_8 et PbMo_6S_8 en poudre

par **Roland Odermatt**

Département de Physique de la Matière Condensée
Université de Genève-32, bd d'Yvoy-1211 Genève 4

(8. XII. 1980)

Abstract. The basic ideas of electron spin resonance (ESR) for paramagnetic ions diluted in superconducting compounds are presented. The resolved powder spectra and the fine structure narrowing process are discussed for S-state using a crystal field hamiltonian (\mathcal{H}_c) involving only the b_2^0 parameter. The experimental ESR spectra at 35 GHz and 60 GHz for ~ 1 at. percent Gd^{+3} and Eu^{+2} in MMo_6S_8 ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$) are simulated and interpreted. For both ions \mathcal{H}_c is dominated by a negative b_2^0 . Two values of the exchange parameter (J) are obtained: one from the ion to electron relaxation rate (δ_{ie}), the other from the g-shift. This latter is positive for Gd, but negative for Eu. The two values of J are of the order of 10 meV for both ions. The decrease of δ_{ie} below the superconducting critical temperature (T_c), seen through the fine structure narrowing process, allows us to extract an energy gap parameter of $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 5$. The results are discussed and compared with experimental and theoretical data in literature.

TABLE DES MATIERES

Introduction

I. La résonance d'ions magnétiques dans des poudres métalliques supraconductrices

I.1. La résonance dans les métaux

I.1.1. Déplacement de g

I.1.2. Elargissement thermique

I.1.3. Origine de l'échange dans les métaux; J_1 et J_2

I.1.4. La réponse dynamique

I.2. Résonance et supraconductivité

I.2.1. Résonance dans l'état normal et propriétés supraconductrices

I.2.2. Passage à l'état supraconducteur

I.2.3. Forme de raie

I.3. Champ cristallin

I.3.1. Etat S

I.3.2. Symétrie axiale

I.4. Spectres de poudres

I.4.1. Terme quadrupolaire et champ magnétique fort

I.4.2. Champ faible et autres termes

- I.5. *Relaxation en présence de structure fine*
 - I.5.1. *Aspects principaux de la théorie de Barnes–Plefka*
 - I.5.2. *Rétrécissement de la structure*

II. Echantillons, mesures et procédure de simulation

- II.1. *Les sulfures ternaires et pseudo-ternaires du molybdène*
 - II.1.1. *Structure*
 - II.1.2. *Températures critiques*
 - II.1.3. *Champs critiques*
- II.2. *Préparation des échantillons*
 - II.2.1. *Synthèse*
 - II.2.2. *Traitement après la synthèse*
- II.3. *Techniques expérimentales*
 - II.3.1. *10 GHz (Bande X)*
 - II.3.2. *35 GHz (Bande Q)*
 - II.3.3. *60 GHz (Bande V)*
- II.4. *Mesures à 10 GHz*
 - II.4.1. *Problème du bruit*
- II.5. *Procédure de simulation des spectres*
 - II.5.1. *Hypothèses principales*
 - II.5.2. *Paramètres non ajustables*
 - II.5.3. *Paramètres ajustables*

III. Résultats, interprétation et commentaires

- III.1. *Remarques préliminaires*
 - III.1.1. *Echantillons de types A, B, C et D*
 - III.1.2. *Mélange absorption-dispersion*
 - III.1.3. *Distribution du champ*
- III.2. *Résultats concernant Gd^{+3}*
 - III.2.1. *Champ cristallin*
 - III.2.2. *Facteur g*
 - III.2.3. *Elargissement thermique*
 - III.2.4. *Relaxation dans l'état supraconducteur*
- III.3. *Résultats concernant Eu^{+2}*
 - III.3.1. *Champ cristallin*
 - III.3.2. *Facteur g*
 - III.3.3. *Largeur de raie résiduelle*
- III.4. *Commentaires généraux*
 - III.4.1. *J_1 et J_2*

Conclusion

Appendice 1

Appendice 2

Références

Introduction

Dès la découverte [1] des propriétés supraconductrices des chalcogénures ternaires du molybdène (MMo_6X_8 où $M = \text{métal}$ et $X = \text{S, Se, Te}$) l'intérêt s'est porté sur le rôle tenu par l'élément ternaire (M) dans ces composés et, plus particulièrement, sur l'interaction entre cet élément et les électrons de conduction. Des résultats tels que l'existence [2] d'un effet de compensation dans $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($M = \text{Sn, Pb}$), le fait [3, 4] que la majorité des composés TRMo_6X_8 ($\text{TR} = \text{Terre Rare, X} = \text{S, Se}$) soient supraconducteurs, la destruction de la supraconductivité par un ordre magnétique [5] et la coexistence de ces deux phénomènes [6, 7] dans certains composés TRMo_6X_8 , ont encore accentué cet intérêt. Comme le Gadolinium et l'Europium entrent en substitution à la place de M dans MMo_6S_8 ($M = \text{Sn, Pb}$) la R.S.E. (Résonance de Spin Electronique) permet l'étude directe de ces ions dans leur environnement et en particulier l'étude de leur interaction avec les électrons de conduction. La première motivation des mesures de R.S.E. sur ces composés était essentiellement de déterminer le signe de la constante d'échange entre les impuretés Gd ou Eu et les électrons de conduction. Comme nous le verrons dans le chapitre I, qui résume les bases théoriques de ce travail, ce signe est à la fois lié à celui du déplacement de g et à l'existence ou à l'absence de l'effet de compensation. Les premiers résultats ont montré que la mesure directe du déplacement de g , par la détermination de la position en champ d'une raie de résonance unique, n'était pas possible. La compréhension et la simulation des spectres de poudres obtenus pour de basses concentrations de Terres Rares et à hautes fréquences microondes (35 GHz et 60 GHz) ont cependant permis d'atteindre ce but. D'autres aspects intéressants se sont d'autre part dégagés au cours de l'interprétation des résultats. Bien que la symétrie du site de l'ion soit presque cubique, les spectres s'interprètent très bien par un paramètre de champ cristallin axial "quadrupolaire". La valeur de ce paramètre est très élevée (plusieurs centaines de Gauss ou de 10^{-4} cm^{-1}) ce qui est *a priori* étonnant (tout au moins pour quelqu'un d'étranger à la R.S.E.) puisque Gd^{+3} et Eu^{+2} sont des états S . La forte diminution de la relaxation des impuretés vers les électrons de conduction, à des températures plus basses que la température critique, nous a permis de déduire une valeur de $\Delta/k_B T_c$ qui paraît être beaucoup plus grande que la valeur B.C.S. Nous présenterons et discuterons tous ces résultats dans le chapitre III après avoir parlé des bases expérimentales au chapitre II.

I. La résonance d'ions magnétiques dans des poudres métalliques supraconductrices

Nous donnerons dans ce chapitre un aperçu des bases théoriques nécessaires à la compréhension des mesures que nous avons effectuées. Le choix des sujets traités, qui pourra paraître arbitraire dans un premier temps, sera justifié *a posteriori* par les problèmes rencontrés lors de l'interprétation.

En négligeant le spin nucléaire, l'hamiltonien \mathcal{H}_0 d'un ion (ou d'un atome) libre comprenant Z électrons est donné [8] dans le centre de masse du système, par:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{j=1}^Z \left(\frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{j < k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_j \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_j \right) \quad (1)$$

Les termes sont, dans l'ordre de leur apparition:

- l'énergie cinétique
- l'interaction de Coulomb électron-noyau
- l'interaction de Coulomb électron-électron intra-atomique
- l'interaction de couplage spin-orbite

Le couplage Russel-Saunders (ou couplage $L-S$) est une bonne approximation pour la plupart des Terres Rares. Ce type de couplage est valable tant que l'énergie due au couplage spin-orbite est faible par rapport à l'écart d'énergie entre les termes spectroscopiques L , S . Dans ce cas l'interaction spin-orbite est traitée comme une perturbation et le théorème de Wigner-Eckart [8] permet d'écrire, à l'intérieur de chaque terme, cette interaction sous la forme $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ où $\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{l}_j = \sum_j \mathbf{r}_j \times \mathbf{p}_j$ et $\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{s}_j$ sont respectivement le moment cinétique orbital total et le spin total de l'ion considéré. L'interaction spin-orbite transforme chaque terme L , S en $2S+1$ multiplets J (\mathbf{J} est le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$) qui sont chacun $2J+1$ fois dégénérés.

Quand on soumet cet ion libre à un champ magnétique statique \mathbf{H}_0 son hamiltonien devient:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}_0 \quad (2)$$

Le terme dû au diamagnétisme a été négligé

μ_B est le magnéton de Bohr $= e\hbar/2mc > 0$

g_e est le facteur g des électrons et est donné par la théorie de Dirac:
 $g_e = 2.0023 \approx 2$.

On reconnaît en $\mathcal{H}_z = \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}_0 = -\mu \cdot \mathbf{H}_0$ l'hamiltonien de l'effet Zeeman. Si cet effet est beaucoup plus petit que la différence d'énergie entre deux multiplets J on peut traiter \mathcal{H}_z comme une perturbation à l'intérieur d'un multiplet J . Il est alors utile de transformer \mathcal{H}_z de façon à mettre en évidence le moment cinétique total \mathbf{J} . Le théorème de Wigner-Eckart permet de montrer que \mathbf{J} , \mathbf{L} et \mathbf{S} ont, à l'intérieur de chaque multiplet J , des éléments de matrice qui sont proportionnels et que l'on peut donc écrire [8]

$$\mathcal{H}_z = \mu_B g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (3)$$

où g_J est le facteur g de l'ion et dépend du type de couplage spin-orbite envisagé. Pour un couplage $L-S$ on obtient le facteur de Landé:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} (g_e - 1) \quad (4)$$

On sait qu'un champ électromagnétique alternatif de fréquence $\omega/2\pi$ induira des transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman quand

$$\hbar\omega = g_J \mu_B H_0 \quad (5)$$

c'est le phénomène de résonance magnétique.

Pour un ion de configuration $4f^7$ l'état fondamental est en première approximation un multiplet $^8S_{7/2}$ (état S) pour lequel $L = 0$. La formule de Landé donne donc $g_J = 2.0023 \approx 2$. Les corrections relativistes et diamagnétiques réduisent cette valeur à $g_J \approx 2.0005$ pour l'Eu⁺² et le Gd⁺³. La valeur expérimentale de g pour ces deux ions dans des isolants est généralement de 1.99 [9]. La différence

entre les deux valeurs est attribuée au mélange des multiplets excités (en particulier ${}^6P_{7/2}$) dans le multiplet fondamental.

Nous noterons désormais g_i la valeur réelle du facteur g pour l'ion en question dans un isolant.

I.1. *La résonance dans les métaux*

Envisageons maintenant ce qui se passe quand l'ion est situé dans un métal. Reportant l'étude du champ cristallin au paragraphe I.3, il reste essentiellement à décrire l'interaction avec les électrons de conduction. Pour un état S l'hamiltonien d'échange usuellement utilisé pour rendre compte de cette interaction est:

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (6)$$

où \mathbf{S}_j est le spin total du j -ième ion situé en \mathbf{R}_j , $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ est la densité de spin des électrons de conduction au point \mathbf{r} et J est la "constante" d'échange.

Dans le cas d'un état non- S il faut inclure le moment cinétique orbital \mathbf{L} . Dans certaines conditions on montre qu'il suffit de remplacer, dans l'hamiltonien d'échange, \mathbf{S} par sa projection sur \mathbf{J} , donc par $g_i(g_J - 1)\mathbf{J}/g_J$.

Ce modèle (appelé modèle $s-d$) est limité à:

- des fonctions d'ondes de l'ion bien localisées
- une interaction strictement locale
- une interaction strictement isotrope

Ces hypothèses sont généralement justifiées par des effets d'écrantage. Nous en discuterons ainsi que des améliorations à y apporter et de l'origine de l'échange dans la section I.1.3.

I.1.1. *Déplacement de g*

L'influence de l'interaction d'échange sur le facteur g d'impuretés dans un état S supposées sans interaction est assez simple à démontrer. Supposons les électrons de conduction en équilibre thermique statique (régime adiabatique [10]). Nous pouvons alors remplacer les opérateurs nombre de particules et spin des électrons de conduction par leurs valeurs moyennes. L'hamiltonien effectif du système devient

$$\mathcal{H} = \sum_j g_i \mu_B (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{M}_e) \quad (7)$$

Les termes constants ont été supprimés et la somme est prise sur tous les ions. \mathbf{M}_e est l'aimantation des électrons de conduction:

$$\mathbf{M}_e = -g_e \mu_B \langle \mathbf{s} \rangle \quad (8)$$

Dans l'intention d'utiliser une approximation de champ moléculaire nous avons déjà introduit la constante de champ moléculaire

$$\lambda = \frac{2J}{g_e g_i \mu_B^2} \quad (9)$$

Dans l'approximation du champ moléculaire les aimantations statiques sont:

$$\mathbf{M}_e = \chi_e^0(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_i) = \chi_e \mathbf{H}_0 \quad (10)$$

$$\mathbf{M}_i = \chi_i^0(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e) = \chi_i \mathbf{H}_0 \quad (11)$$

où \mathbf{M}_i est l'aimantation des ions

$$\mathbf{M}_i = -\frac{1}{N} \sum_j g_i \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle$$

dont l'équation du mouvement est:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}_i = g_i \mu_B \mathbf{M}_i \times (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e) \quad (12)$$

On obtient alors un déplacement de g

$$g - g_i = g_i (\lambda \chi_e^0 + \lambda^2 \chi_e^0 \chi_i) \quad (13)$$

La première partie de ce déplacement ($g_i \lambda \chi_e^0$) est indépendante de la température et de la concentration c des ions et est généralement bien observée expérimentalement. Au contraire la deuxième partie ($g_i \lambda^2 \chi_e^0 \chi_i$) est proportionnelle à c/T et n'est souvent pas observée. La raison [11] en est la suivante: si la relaxation des électrons de conduction est très rapide, ils sont à chaque instant en équilibre thermique (régime isotherme) et relaxent vers le champ interne instantané. On aura $\mathbf{M}_e = \chi_e^0(\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_i(t))$ où $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 +$ le champ variable. Le terme proportionnel à λ^2 dans l'équation du mouvement pour \mathbf{M}_i s'annule car \mathbf{M}_i ne peut pas exercer de couple sur lui-même.

Au premier ordre en λ nous avons donc un déplacement de g :

$$\Delta g_i = g_i \lambda \chi_e^0 = 2J_1 \chi_e^0 / g_e \mu_B^2 = g_e J_1 N(E_F) \quad (14)$$

$N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et la dernière égalité vient de $\chi_e^0 = \frac{1}{2}(g_e \mu_B)^2 N(E_F)$. Nous avons introduit la notation J_1 pour la constante d'échange liée au déplacement de g . Nous verrons le sens de cette notation dans les sections suivantes.

Ce déplacement est observé dans la majorité des cas pour Eu^{+2} et Gd^{+3} et invariablement pour des états non- S dilués dans des métaux. Une des premières surprises de la résonance dans les métaux [12] a été de constater que la raie de résonance du Mn dans Mn:Cu ne subissait pas un tel déplacement. La compréhension de ce phénomène exige l'introduction des équations dynamiques que nous verrons en I.1.4.

Si, à cause de l'interaction électron-électron dans la bande, la densité d'états est augmentée et devient: $N(E_F)/(1-\alpha)$ où $\alpha = VN(E_F)$ et V est un potentiel effectif représentant l'interaction, alors le déplacement de g doit être modifié. Traditionnellement [13] Δg_i est multiplié par $1/(1-\alpha)$, nous verrons en I.1.3 qu'une autre façon de faire est probablement plus exacte.

Remarquons que l'on peut interpréter l'effet de l'interaction d'échange sur les ions par un champ interne $\lambda \mathbf{M}_e = 2J_1 \langle \mathbf{s} \rangle / g_i \mu_B$ tel que le champ effectif qu'ils subissent est:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e = \mathbf{H}_0 - 2J_1 \langle \mathbf{s} \rangle / g_i \mu_B \quad (15)$$

I.1.2. *Elargissement thermique de la raie*

Si nous supposons à nouveau que les électrons sont en équilibre thermique (isotherme ou adiabatique) nous pouvons calculer la relaxation des spins vers les électrons. Ceux-ci constituant alors le réservoir thermique, il s'agit d'une relaxation spin-réseau. Le temps de relaxation longitudinal T_1 est donné [14] pour un spin 1/2 par:

$$\frac{1}{T_1} = W_{\downarrow} + W_{\uparrow} \quad (16)$$

où W_{\uparrow} (W_{\downarrow}) est le taux des transitions de $S = -1/2$ vers $S = +1/2$ ($S = 1/2$ vers $S = -1/2$). Dans le cas d'un hamiltonien $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$, où \mathcal{H}_1 est considéré comme une perturbation de \mathcal{H}_0 , la théorie des perturbations donne comme probabilité de transition entre deux états propres de \mathcal{H}_0 (règle d'or) [8, 14]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_1 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (17)$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont respectivement les états initiaux et finals d'énergie E_i et E_f . Dans notre cas avec pour \mathcal{H}_1 la valeur donnée par (6):

$$W_{\downarrow} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(\frac{J}{N} \right)^2 f_{\mathbf{k}, \downarrow} (1 - f_{\mathbf{k}', \uparrow}) \delta(E_{\mathbf{k}' \uparrow} - E_{\mathbf{k} \downarrow} - \hbar\omega) \quad (18)$$

$\hbar\omega$ est la différence d'énergie entre les deux niveaux de l'ion. $f_{\mathbf{k}, s}$ est la fonction de Fermi pour des électrons d'énergie $E_{\mathbf{k}, s}$. Si $\hbar\omega \ll k_B T$ nous obtenons donc pour le taux de relaxation des impuretés vers les électrons de conduction δ_{ie} (appelé taux de Korringa [15]):

$$\delta_{ie} = \frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} (N(E_F) J_2)^2 k_B T \quad (19)$$

L'interaction $\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}$ étant isotrope elle doit affecter de la même manière les composantes x , y et z de l'aimantation. Ainsi sans champ magnétique nous devons avoir $T_1 = T_2$ (T_2 est le temps de relaxation de l'aimantation transverse: il est dit transversal). Comme dans notre approximation des hautes températures T_1 ne dépend pas de la valeur ou de la direction du champ magnétique, nous avons aussi $T_1 = T_2$. La largeur d'une raie est donnée par [14]:

$$\Delta H = \hbar / g\mu_B T_2 \quad (20)$$

et, comme $T_1 = T_2$ nous aurons pour des impuretés isolées et pour $\hbar\omega \ll k_B T$:

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{d}{dT} (\delta_{ie}) = \frac{k_B}{g\mu_B} 4\pi (N(E_F) J_2)^2 \quad (21)$$

Nous avons pris la dérivée par rapport à la température parce qu'une autre contribution à la largeur de raie ne dépend pas de T . Nous en parlerons dans la section I.1.4. Nous avons introduit la notation J_2 pour la constante d'échange liée à la largeur de raie. Nous en verrons la raison dans la section suivante. Dans le cas d'une susceptibilité augmentée par l'interaction électron-électron on multiplie habituellement [13] le taux Korringa par $K(\alpha)/(1-\alpha)^2$ où $K(\alpha) = \langle (1 - \alpha F(q))^2 \rangle$

où $F(q)$ est la constante diélectrique et la moyenne $\langle \rangle$ est prise sur la surface de Fermi (voir cependant la section suivante).

I.1.3. Origine de l'échange dans les métaux; J_1 et J_2

Deux contributions à la constante d'échange J sont généralement reconnues (pour une discussion cf. référence [16]). La première (notée J_{at}) est l'intégrale d'échange proprement dite (de type atomique) provenant du couplage entre les électrons non appariés de l'ion localisé et les électrons de conduction. Cette contribution intra-atomique est toujours positive [17]. Le modèle s - d ou ionique, exposé dans la section précédente, a été élaboré à son origine pour rendre compte de cette contribution. En abandonnant l'hypothèse de la stricte localisation de l'interaction nous devons, comme nous le verrons dans la suite de cette section, incorporer à cette contribution une partie non locale.

L'autre contribution (notée J_{cm}) est toujours négative et est en fait constituée de deux parties. L'une, intra-atomique, provient du mélange interbande (ou mélange de configuration) [18, 19] des fonctions d'onde localisées avec celles des électrons de conduction. On peut expliquer cette partie de J_{cm} en considérant ce qu'en physique atomique on appelle un mélange de configuration: l'état fondamental d'un atome est une combinaison linéaire de la configuration fondamentale et des configurations excitées adjacentes en énergie. Il y a alors deux processus virtuels possibles: l'émission d'un électron de la couche interne vers la bande de conduction de l'état fondamental ou l'absorption d'un électron en sens inverse. Il y aura interaction d'échange entre les électrons émis et les électrons de conduction conduisant à un échange effectif négatif entre les électrons de conduction et l'ion. La deuxième partie de J_{cm} , inter-atomique, provient [20] du mélange covalent proprement dit des fonctions d'onde des électrons localisés et de celles des électrons de conduction. Il s'agit ici du fait qu'un électron ($4f$) "localisé", a par effet tunnel une probabilité non nulle d'entrer en interaction avec un électron de conduction et inversement.

Soyons plus spécifique (voir par exemple [10]) et prenons comme exemple Gd dont l'état fondamental sera un mélange de la configuration fondamentale 9D_2 donnée par $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ et de la configuration excitée donnée par $[\text{Xe}]4f^65d^16s^25f^1$. Notons:

$$J(u, x, y, z) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi_u^*(\mathbf{r}_1) \Phi_x(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_y^*(\mathbf{r}_2) \Phi_z(\mathbf{r}_2)$$

où $\Phi_i(\mathbf{r}_j)$ est la fonction d'onde d'un électron i au point \mathbf{r}_j et plaçons-nous dans le cadre simplifié du modèle d'Anderson pour un spin $S = 1/2$ (nous considérons une orbitale $4f$ unique). La constante d'échange J_{at} a pour origine un Hamiltonien comprenant des termes de la forme:

$$\mathcal{H}_{\text{at}} \sim J(4f, 5d, 4f, 5d) c_{4f,\sigma}^+ c_{5d,\sigma}^+ c_{5d,\sigma} c_{4f,\sigma} + cc$$

Les $c_{x,\sigma}^+$ ($c_{x,\sigma}$) sont les opérateurs de création (d'annihilation) d'un électron dans l'état x, σ . Comme les électrons $5d$ sont hybridés avec ceux de la bande de conduction on est conduit à un Hamiltonien du type de celui donné par (6). La partie intra-atomique de J_{cm} a pour origine un Hamiltonien comprenant des

termes de la forme:

$$\mathcal{H}_{\text{cm}}(\text{intra}) \sim J(5f, 4f, 4f, 4f) c_{5f,\sigma}^+ c_{4f,\sigma} \hat{n}_{4f,\sigma} + \text{cc}$$

Alors que pour la partie inter-atomique nous aurons:

$$\mathcal{H}_{\text{cm}}(\text{inter}) \sim V_{\mathbf{k},f} c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{4f,\sigma}$$

Les $\hat{n}_{x,\sigma}$ sont les opérateurs nombre d'électrons dans l'état x et $V_{\mathbf{k},f}$ est une interaction d'échange entre les états libres \mathbf{k} et les états liés f . La contribution de $\mathcal{H}_{\text{cm}}(\text{intra})$ peut se ramener à la même forme que $\mathcal{H}_{\text{cm}}(\text{inter})$ en remarquant premièrement que le mélange de configuration est faible et deuxièmement que les états $5f$ étant beaucoup plus hauts en énergie que les états $4f$ ils sont fortement hybridés dans la bande de conduction. La transformation de Schrieffer–Wolff [21] permet alors de définir une constante d'échange J_{cm} s'introduisant dans un hamiltonien d'échange du type de celui donné dans l'équation (6).

Nous aurons donc au total et avec les mêmes hypothèses que pour (6):

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \quad (22)$$

où J est un échange effectif (que nous noterons sans l'indice eff habituel):

$$J \equiv J_{\text{eff}} = J_{\text{at}} + J_{\text{cm}} \quad (23)$$

et est positif ou négatif selon les valeurs relatives de J_{cm} et J_{at} .

Cette approche du problème basée sur le modèle d'Anderson [22] et la transformation de Schrieffer–Wolff [21] soulève un certain nombre de difficultés. Sans entrer dans les détails nous dirons simplement que Barnes [23] a développé une nouvelle approche de ce problème et donnerons seulement les résultats qui en découlent et qui concernent la R.S.E. Tout d'abord le facteur g de l'ion doit être renormalisé et la nouvelle valeur est:

$$g_i = g_i^0 \left(1 - A \frac{g_e}{g_i^0} \right) / (1 - A) \quad (24)$$

où g_i^0 est la valeur de g pour l'ion libre, A est le paramètre de mélange généralisé de la théorie R.P.A. On voit que pour un état S et pour un métal simple ($g_e \approx g_i^0$) cette renormalisation sera peu importante. L'échange effectif doit s'écrire:

$$J(q) = \frac{J_{\text{at}}(q) + J_{\text{cm}}(q) - A(q)V(q)}{1 - A} \quad (25)$$

où V est le potentiel effectif représentant l'interaction électron–électron. Enfin le déplacement de g ne s'écrit plus comme (14) mais de manière approchée:

$$\Delta g_i \approx g_e N(E_F) \left(\frac{J_{\text{at}}(q=0)}{1 - \alpha} + J_{\text{cm}}(q=0) \right) \quad (26)$$

où α est le facteur rencontré pour l'augmentation de la susceptibilité. Ceci signifie que seule la partie J_{at} de la constante d'échange est augmentée par l'interaction électron–électron. Ce résultat avait déjà été obtenu par Moriya [24] pour la susceptibilité.

Dans les paragraphes précédents nous avons introduit deux constantes d'échange J_1 et J_2 liées respectivement au déplacement de g et à l'élargissement

de Korringa. C'est un fait expérimental que les valeurs de l'échange extraites de ces deux propriétés physiques (Δg , ΔH) ne correspondent généralement pas. Nous allons maintenant tenter de justifier cette différence du point de vue théorique. Examinons tout d'abord les hypothèses faites pour écrire l'équation (6) en commençant par l'isotropie de l'interaction [16]. Dans le cas où l'ion magnétique est dans un état S cette hypothèse est bonne, que les électrons de conduction appartiennent à une bande de type s ou non. Pour un état non- S par contre l'isotropie de l'échange pour des électrons de conduction n'appartenant pas à une bande s ne peut être qu'accidentelle. En fait plusieurs exemples [25, 26] montrent que l'introduction d'un échange anisotrope est nécessaire. Comme nous n'aurons pas affaire à des ions non- S nous n'entrerons pas dans les détails de cette discussion et prendrons comme base un échange isotrope.

Venons-en maintenant à la localisation. Nous avons fait une distinction entre la localisation de la fonction d'onde de l'électron lié à l'ion et la localisation de l'interaction elle-même. Dans le cas général nous devons écrire:

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (S_z (c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}) + S_+ c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} + S_- c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}) \quad (27)$$

où la partie atomique de l'échange est:

$$J_{at}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \left\langle \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (28)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ est l'orbitale i d'un électron lié à l'ion localisé et $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction de Bloch de l'électron de conduction en \mathbf{r} . La moyenne est prise sur toutes les orbitales non appariées de l'ion. On peut voir à partir de cette expression que si l'une des deux conditions suivantes:

- $\psi_i(\mathbf{r})$ très localisée c'est-à-dire $\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_i \delta(\mathbf{r})$
- interaction localisée (par des effets d'écrantage)

est réalisée alors J_{at} n'est plus fonction que de $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

On peut de la même manière [23] réduire la contribution $J_{cm}(k, k')$ de façon à pouvoir écrire

$$\mathcal{H}_{ex} = -2 \sum_{\mathbf{q}} J(\mathbf{q}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{se}^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (29)$$

en lieu et place de (27).

Remarquons maintenant que quand nous avons calculé le déplacement de g nous nous sommes intéressés à la polarisation moyenne des électrons de conduction. Ceci est justifié par l'utilisation d'une approximation de champ moléculaire et tant que la température est plus grande que la température de Kondo. Cela signifie que seule la composante à longue portée, $J(\mathbf{q} = 0)$, est importante pour le déplacement de g et donc que $J_1 = J(\mathbf{q} = 0)$. Pour calculer la relaxation des impuretés vers les électrons de conduction (δ_{ie}) nous avons dû estimer une intégrale où intervenait J^2 . Plus précisément l'équation (18) montre que:

$$(J_2)^2 = \frac{1}{N^2(E_F)} \iint_{S_F S_F} J^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{dS_F}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E|} \frac{dS_F}{|\text{grad}_{\mathbf{k}'} E|} \quad (30)$$

où S_F est la surface de Fermi. Remarquons que si $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = J(\mathbf{q})$ et si la surface de Fermi est sphérique cette valeur devient:

$$(J_2)^2 = \frac{1}{2q_F^2} \int_0^{2q_F} qJ^2(q) dq \quad (31)$$

On trouve les notations $(J_2)^2 = \langle J^2(\mathbf{q}) \rangle$ ou encore $J_2 = \langle J(\mathbf{q}) \rangle$. Ainsi une des sources de la différence entre J_1 et J_2 est celle existant entre $J(\mathbf{q}=0)$ et la moyenne $\langle J(\mathbf{q}) \rangle$ à la surface de Fermi. La dépendance de J en \mathbf{q} est généralement analysée en terme de développement en ondes partielles [27]. Les densités d'états partielles correspondantes ont également été introduites [28] dans ce genre de développement ainsi que la contribution due à l'augmentation de la susceptibilité [29].

Dans le cas d'un métal possédant deux bandes de conduction, les bandes s - p et d sont traitées séparément puis leurs contributions sommées. La différence entre J_1 et J_2 est alors expliquée [30, 31] par le fait que:

$$N(E_F)J_1 = N_s(E_F)J_s + N_d(E_F)J_d$$

et

$$(N(E_F)J_2)^2 = (N_s(E_F)J_s)^2 + F_d(N_d(E_F)J_d)^2 \quad (32)$$

F_d est un facteur de réduction tenant compte du fait que cinq $(2l+1)$ bandes d interviennent dans la somme.

I.1.4. La réponse dynamique

Nous avons vu, à propos du déplacement de g , qu'une des premières expériences de résonance dans les métaux (résonance du Mn dans Cu) n'avait pas donné le résultat escompté. L'élargissement de la raie s'est également révélé être, dans ces alliages, beaucoup plus petit que celui que l'on pouvait attendre à partir de la formule (21). Ces deux phénomènes ont été compris [32] en réalisant que l'on avait en fait affaire à deux espèces de spins et qu'un couplage existait entre eux. Nous avons, schématiquement, la situation représentée dans la figure 1:

δ_{ie} est le taux de relaxation des impuretés vers les électrons de conduction

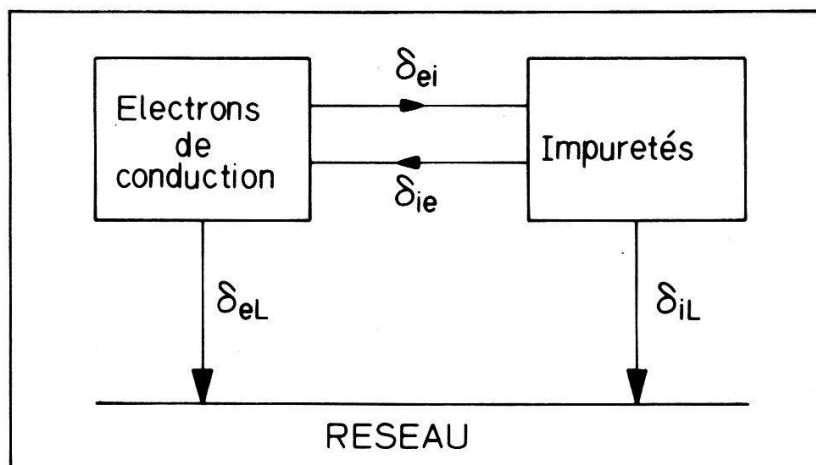


Figure 1

Schéma des diverses relaxations pour des impuretés diluées dans un métal.

(taux de Korringa) que nous avons déjà rencontré en I.1.2 et est donné par l'équation (19).

δ_{ei} est le taux de relaxation des électrons de conduction vers les impuretés (taux d'Overhauser [35]). Si, au lieu d'imposer comme en I.1.2 que les électrons de conduction sont en équilibre thermique, nous supposons que ce sont les impuretés qui le sont, nous obtenons, par un calcul semblable à celui que nous avons effectué, la valeur:

$$\delta_{ei} = \frac{8\pi}{3\hbar} cN(E_F)(J_2)^2 S(S+1) \quad (33)$$

pour $\hbar\omega \ll k_B T$ et où c est la concentration des impuretés magnétiques. Remarquons qu'ici comme pour δ_{ie} c'est J_2 qui intervient. δ_{ie} et δ_{ei} ne sont pas indépendants [34] et doivent satisfaire la condition de balance détaillée [13]:

$$\delta_{ie} \frac{\chi_i^0}{g_i^2} = \delta_{ei} \frac{\chi_e^0}{g_e^2} \quad (34)$$

δ_{eL} est le taux de relaxation des électrons de conduction vers le réseau. Il est attribué à la diffusion spin-orbite des électrons sur les atomes du réseau. L'addition d'autres impuretés non magnétiques (ou éventuellement magnétiques) influence, parfois fortement ce taux [16, 10].

δ_{iL} est le taux de relaxation des impuretés vers le réseau. On fait généralement correspondre à ce taux une largeur résiduelle (on entend par là à $T=0$) de la raie de résonance. Cette largeur résiduelle est invariablement rencontrée dans les expériences. La largeur de raie s'écrit:

$$\Delta H = \Delta H_0 + bT = a + bT \quad (35)$$

$b = d \Delta H/dT$ est donné par l'équation (21) et $\Delta H_0 = a$ est la largeur résiduelle. En fait, il est loin d'être sûr que la relaxation impureté-réseau contribue réellement à cette largeur résiduelle. Par contre plusieurs autres mécanismes y prenant part ont été identifiés. Le premier est la relaxation impureté-électrons de conduction. Quand nous avons calculé δ_{ie} , nous avons supposé les ions magnétiques non corrélés. Si cette hypothèse est abandonnée on doit tenir compte, dans le cas isotherme, d'un facteur multiplicatif [10] donnant une relaxation effective:

$$\delta_{\text{eff}} = \left(1 - \frac{T_M}{T}\right) \delta_{ie} \quad (36)$$

où T_M est une température effective d'ordre magnétique de type Curie-Weiss (proportionnelle à la concentration d'impuretés). Cela contribue à une largeur résiduelle donnée par:

$$\Delta H_0 = -\frac{4\pi}{\hbar} (N(E_F)J_2)^2 T_M \quad (37)$$

qui curieusement peut conduire, suivant le signe de T_M , à une largeur résiduelle négative. Pour les autres mécanismes évoqués nous dirons simplement ceci: généralement une série de mesures met en évidence une corrélation entre ΔH_0 et d'autres paramètres physiques. On introduit alors cette corrélation phénoménologiquement tout en la justifiant plus ou moins bien au niveau théorique. Plutôt

que d'exposer tous ces mécanismes, nous ne citerons que trois corrélations qui nous semblent importantes dans ce travail.

- i) $\Delta H_0 \div c$ = concentration des impuretés [35, 36]
- ii) $\Delta H_0 \div \nu$ = fréquence de mesure (ou peut-être $\Delta H_0 \div H$ = champ appliqué) [35, 36]. Cette contribution est appelée élargissement inhomogène.
- iii) Dans le cas d'une structure fine (voir paragraphe I.3) résolue on tient compte [9] d'une certaine dispersion de la valeur des paramètres de champ cristallin [37].

Venons-en maintenant aux équations dynamiques proprement dites. Pour tenir compte du couplage entre les deux espèces de spins (ici impuretés et électrons de conduction) Hasegawa [32] a proposé un ensemble de deux équations de Bloch couplées par l'échange et donnant l'évolution temporelle de leur aimantation respective. Après diverses modifications phénoménologiques (par exemple [34]) ou basées sur des calculs microscopiques (par exemple [39]) ces équations sont:

$$\begin{aligned} d\mathbf{M}_i/dt &= g_i \mu_B \mathbf{M}_i \times (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_e) + \mathbf{R}_i \\ d\mathbf{M}_e/dt &= g_e \mu_B \mathbf{M}_e \times (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_i) + \mathbf{R}_e \end{aligned} \quad (38)$$

\mathbf{H} est le champ magnétique total statique et dynamique, \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_e sont les termes de relaxation:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i &= -(\delta_{ie} + \delta_{iL}) \Delta \mathbf{M}_i + \frac{g_i}{g_e} \delta_{ei} \Delta \mathbf{M}_e \\ \mathbf{R}_e &= -(\delta_{ei} + \delta_{eL} + D \nabla^2) \Delta \mathbf{M}_e + \frac{g_e}{g_i} \delta_{ie} \Delta \mathbf{M}_i \end{aligned} \quad (39)$$

$\Delta \mathbf{M}_i$ et $\Delta \mathbf{M}_e$ sont les déviations respectives de \mathbf{M}_i et \mathbf{M}_e par rapport à leurs valeurs d'équilibre et sont données par:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{M}_i &= \mathbf{M}_i - \chi_i^0 (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_e + \alpha \mathbf{M}_i) \\ \Delta \mathbf{M}_e &= \mathbf{M}_e - \chi_e^0 (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_i + \lambda_e \mathbf{M}_e) \end{aligned} \quad (40)$$

les aimantations relaxant vers leurs valeurs instantanées d'équilibre [34, 38]. $D \nabla^2$ a été inclu pour rendre compte du fait que les électrons, contrairement aux ions, peuvent diffuser dans le métal. D est le coefficient de diffusion $= v_F^2 \tau / 3$, v_F la vitesse de Fermi et τ le temps de diffusion.

$$\alpha = \frac{T_M}{T} \frac{1}{\chi_i^0} - \lambda^2 \chi_e^0 \quad (41)$$

ce facteur permet d'introduire un terme de champ moléculaire $\alpha \mathbf{M}_i$ supplémentaire (par rapport au terme de champ moléculaire habituel $\lambda \mathbf{M}_e$) dont l'effet est de tenir compte de l'espacement fini du réseau dans le calcul des oscillations RKKY [39].

$$\lambda_e = \frac{2j_e}{g_e^2 \mu_B^2}$$

est la constante de champ moléculaire pour l'interaction électron-électron.

On distingue habituellement deux cas extrêmes donnant des solutions simples à ces équations: le cas "bottleneck" (goulot d'étranglement) dans lequel la relaxation des électrons de conduction vers le réseau est coupée et le cas "non-bottleneck" dans lequel les électrons relaxent rapidement vers le réseau.

"Bottleneck"

Si $\delta_{eL} = \delta_{iL} = 0$ ("Bottleneck" extrême) et $g_i = g_e$ nous avons une seule raie de résonance non déplacée et sans absorption d'énergie (il n'y a pas de relaxation!) Si $g_i - g_e$, δ_{eL} et δ_{iL} sont très petits mais différents de zéro nous obtiendrons, au premier ordre, un facteur g effectif pour les impuretés:

$$g_{\text{eff}} = \frac{g_e \chi_e + g_i \chi_i}{\chi_e + \chi_i} \quad (42)$$

et un taux de relaxation effectif pour les impuretés

$$\delta_{\text{eff}} = \frac{\delta_{eL} \chi_e^0 + \delta_{iL} \chi_i^0}{\chi_e + \chi_i} \quad (43)$$

La limite "bottleneck" fort est rencontrée pour Mn^{+2} dans Cu et explique l'absence de déplacement de g et d'élargissement de la raie dont nous avons parlé. Pour un "bottleneck" moins prononcé nous aurons si $g_e = g_i$ et $\chi_i \gg \chi_e$:

$$\Delta g_{\text{eff}} = \frac{\Delta g_i}{(1 + \delta_{ei}/\delta_{eL})^2} \quad (44)$$

$$\delta_{\text{eff}} = \delta_{ie} \frac{1}{1 + \delta_{ei}/\delta_{eL}} + \delta_{iL} \quad (45)$$

nous voyons qu'en diminuant la concentration en impuretés ($\delta_{ei} \div c$) on peut (si δ_{eL} n'est pas trop petit) diminuer le "bottleneck" et obtenir le déplacement de g et le taux de Korringa complet. Nous avons parlé ici du "bottleneck" dominé par la relaxation. Un autre genre de "bottleneck", dominé par le champ magnétique [10], peut avoir lieu à basse température, il donne lieu à ce qu'on appelle les effets dynamiques. Nous n'en parlerons pas plus en détail.

"Non bottleneck"

Si δ_{eL} est très grand nous avons deux possibilités:

i) $\Delta \mathbf{M}_e = 0$, c'est le cas habituel le plus connu et que nous avons nommé isotherme en I.1.1. On retrouve la valeur donnée par l'équation (14) pour le déplacement de g et l'élargissement de la raie est bien donné par (21).

ii) $\omega_i \gg \omega_e$ où ω_i et ω_e sont respectivement les pulsations de résonance de l'ion et des électrons de conduction. C'est un cas moins connu et peu discuté. Il correspond à ce que nous avons appelé limite adiabatique en I.1.1. Le résultat principal est donné par l'équation (13) dans laquelle une partie du déplacement de g est proportionnelle à c/T . Cette limite est quelque peu problématique du point de vue de la largeur de la raie.

Le critère exact du "bottleneck" est le suivant: si

$$|(\delta_{ei} + \delta_{ie}) + i(\lambda\chi_e\omega_i + \lambda\chi_i\omega_e)|$$

est plus petit (beaucoup plus grand) que

$$|(\delta_{eL} - \delta_{iL}) + i(\omega_e - \omega_i)|$$

le système est "non-bottleneck" ("bottleneck").

I.2. Résonance et supraconductivité

I.2.1. Résonance dans l'état normal et propriétés supraconductrices

Il est bien connu que les propriétés supraconductrices, en particulier la température de transition à l'état supraconducteur (T_c), dépendent fortement des impuretés magnétiques en présence. Abrikosov et Gorkov [40] ont donné la variation de la température critique ($T_c(c)$) d'un composé dans lequel est diluée une concentration c d'impuretés magnétiques (sans interaction). A basse concentration, $T_c(c \rightarrow 0)$ est égale à la température critique sans impuretés (T_{c0}) diminuée d'un terme proportionnel à un paramètre de cassure des paires. Ce paramètre (appelé de diffusion d'échange) est proportionnel [16] au taux de relaxation électrons-impuretés que nous avons déjà rencontré. Plus précisément nous avons la relation directe:

$$\frac{dT_c}{dc}(c=0) = -\frac{3\hbar\pi}{16k_B} \frac{d\delta_{ei}}{dc} \quad (46)$$

et en introduisant (3)

$$\frac{dT_c}{dc}(c=0) = -\frac{\pi^2}{2k_B} N(E_F)(J_2)^2 S(S+1) \quad (47)$$

dT_c/dc est donc aussi relié indirectement à δ_{ie} soit par la relation de balance détaillée et (46) soit par la valeur de J_2 et (47). Dans ce dernier cas il faut connaître $N(E_F)$.

La relaxation électrons de conduction-réseau étant attribuée au couplage spin-orbite, le taux δ_{eL} est inversement proportionnel [16] au temps de relaxation τ_{so} rencontré en théorie de la supraconductivité [41]. Nous avons exactement la relation $\delta_{eL} = 2/3\tau_{so}$. Dans la théorie B.C.S. la susceptibilité du supraconducteur à $T=0$ ($\chi_e^{0s}(0)$) est nulle. Avec un couplage spin-orbite, cette valeur devient non nulle de même que la contribution orbitale (ou diamagnétique) au champ critique H_{c2} [41].

A $T=0$ nous avons [42]:

$$\frac{\chi_e^{0n} - \chi_e^{0s}(0)}{\chi_e^{0n}} = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \frac{v_F\tau_{so}}{\xi_0} & \text{si } v_F\tau_{so} < \xi_0 \\ 1 - \frac{\pi}{6} \frac{\xi_0}{v_F\tau_{so}} & \text{si } v_F\tau_{so} > \xi_0 \end{cases} \quad (48)$$

$$\xi_0 \text{ est la longueur de cohérence} = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)} \quad (49)$$

$\Delta(0)$ le gap supraconducteur à $T=0$

Les indices supérieurs “ n ” et “ s ” signifient respectivement état normal et état supraconducteur.

La susceptibilité dans l'état supraconducteur diminue donc d'autant moins que le couplage spin-orbite est grand.

En I.1.1 nous avons vu que l'effet de l'interaction d'échange sur les ions pouvait s'interpréter comme un champ interne. De même, en ce qui concerne son effet sur les électrons, cette interaction peut s'interpréter comme un champ interne appelé parfois champ d'échange [43]:

$$\mathbf{H}_J = \lambda \mathbf{M}_i = -\frac{1}{N} \lambda \sum_j g_i \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (50)$$

et pour des ions alignés [44]:

$$H_J = \lambda c g_i \mu_B \langle S_z \rangle = \frac{2c J_1 \langle S_z \rangle}{g_e \mu_B} \quad (51)$$

Le champ d'échange s'ajoutera au champ appliqué pour donner un champ effectif qui, suivant le signe de J_1 , sera plus petit (J_1 négatif) ou plus grand (J_1 positif) que le champ appliqué. Dans le cas où J_1 est négatif nous aurons une compensation (partielle ou totale) de l'effet paramagnétique du champ magnétique externe et le champ critique supérieur (H_{c2}) sera augmenté [45, 44]. Ici comme pour le déplacement de g c'est la valeur J_1 de l'échange qui intervient puisque nous nous intéressons au champ d'échange moyen.

I.2.2. Passage à l'état supraconducteur

Lors du passage de l'état normal à l'état supraconducteur plusieurs propriétés liées à la résonance sont modifiées. Tout d'abord nous avons vu que la susceptibilité électronique diminuait. Comme le déplacement de g lui est proportionnel nous aurons:

$$\frac{\Delta g^n - \Delta g^s}{\Delta g^n} = \frac{\chi_e^{0n} - \chi_e^{0s}}{\chi_e^{0n}}$$

qui est donné par (48) à $T = 0$.

Ce phénomène est bien connu en résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) et c'est pour comprendre le déplacement de Knight dans l'état supraconducteur que le mécanisme de couplage spin-orbite a été proposé [46].

Une autre contribution importante de la R.M.N. à la théorie de la supraconductivité a été la confirmation [47] de ce que l'on appelle les “facteurs de cohérences” qui découlent de la théorie B.C.S. Quand on calcule dans un métal une probabilité de transition sous l'effet d'une perturbation, comme nous l'avons fait en I.1.2, on somme sur les états à un électron le carré des éléments de matrice $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$ de l'hamiltonien de perturbation \mathcal{H}_1 . En deuxième quantification \mathcal{H}_1 s'écrit [48]:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}$$

Dans l'état normal les termes de cette somme sont indépendants les uns des

autres. Ce n'est pas le cas dans l'état supraconducteur. Les termes $c_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}$ et $c_{-\mathbf{k}-\sigma}^+ c_{-\mathbf{k}'-\sigma'}$ connectent les mêmes états de quasi-particule. Pour calculer la probabilité de transition il faudra sommer les éléments de matrice de ces termes avant d'en prendre le carré puisqu'ils s'ajoutent de manière cohérente. On montre [48] que cela revient à multiplier l'élément de matrice, évalué dans l'état normal, par un facteur dit de cohérence:

$$C_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}'} E_{\mathbf{k}}} \right)$$

où Δ est le gap supraconducteur.

Le signe (+ ou -) dépend de la nature de la perturbation. Si celle-ci est invariante par rapport au renversement du temps des états électroniques le signe approprié est le “-” (atténuation des ultrasons par exemple). Dans le cas contraire, le signe est “+” (relaxation des spins nucléaires, absorption d'ondes électromagnétiques). Le couplage $\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$ responsable de la relaxation d'une impureté vers les électrons de conduction est du même type que le couplage $\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}$ responsable de la relaxation d'un spin nucléaire \mathbf{I} . Ainsi, comme l'ont fait remarquer plusieurs auteurs [49, 46], le résultat obtenu par Hebel et Slichter [47] pour le rapport des taux de Korringa R^s/R^n s'applique au taux de relaxation impureté-électrons de conduction δ_{ie} . Nous aurons donc:

$$\frac{\delta_{ie}^s(T)}{\delta_{ie}^n(T)} = \frac{1}{\hbar\omega_i} \int_{|E|>\Delta} \frac{(EE' + \Delta^2)(f(E) - f(E'))}{((E^2 - \Delta^2)(E'^2 - \Delta^2))^{1/2}} dE \quad (52)$$

où $E' = E + \hbar\omega_i$. Si $\hbar\omega_i = 0$ cette intégrale diverge logarithmiquement à cause de l'intégration à Δ . Si $\hbar\omega_i \neq 0$ la divergence disparaît et nous avons approximativement [48] pour T légèrement inférieur à T_c :

$$\frac{\delta_{ie}^s}{\delta_{ie}^n} \approx \ln \left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_i} \right) \quad (53)$$

L'augmentation de la relaxation calculée par cette équation est plus grande que ce qui est généralement observé expérimentalement en R.M.N. Plusieurs mécanismes, dont nous reparlerons (voir III.2.4), ont été invoqués pour justifier ce désaccord.

Maki [50] d'une part Kosov et Kochelaev [51] d'autre part ont dérivé, dans la région $T - T_c(H) \ll T_c(H)$ proche de la température critique, les équations de Bloch dans l'état supraconducteur à partir de calculs microscopiques. Maki ne tient pas compte de la dynamique des ions. Kosov et Kochelaev arrivent à la conclusion que s'il n'y a pas de “bottleneck” l'élargissement de la raie (augmentation de la relaxation) a bien lieu. Par contre dans le cas “bottleneck” la raie doit se rétrécir au-dessous de $T_c(H)$. Les difficultés de mesures rencontrées invariablement dans la gamme de températures étudiées rend pratiquement impossible toute comparaison expérimentale avec les variations détaillées, en fonction de la température, des taux δ_{ei} , δ_{ie} et δ_{eL} résultant des calculs cités ci-dessus.

Remarquons encore que la relation de balance détaillée (34) reste [51] valable dans l'état supraconducteur.

I.2.3. Forme de raie

L'absorption d'une onde électromagnétique par un métal dépend essentiellement des grandeurs relatives de trois paramètres: le libre parcours moyen $l = v_{F\tau}$ ($\tau =$ temps de diffusion) des électrons, la profondeur de peau " d " et la dimension caractéristique " e " de l'échantillon. Dans le cas de l'effet de peau normal ($l \ll d$) et pour une conductivité (σ) réelle ($\omega\tau \ll 1$) la profondeur de peau pour une onde plane, monochromatique de pulsation ω [52] est:

$$d = \frac{c}{(2\pi\mu\sigma\omega)^{1/2}} \quad (54)$$

où μ est la perméabilité magnétique.

Dans les mêmes conditions l'impédance superficielle est [52]:

$$Z = \frac{4\pi}{c} \frac{E_t}{H_t} = (1-i) \frac{2\pi\omega d\mu}{c^2} = (1-i) \left(\frac{2\pi\omega\mu}{c^2\sigma} \right)^{1/2} \quad (55)$$

et la puissance absorbée est proportionnelle à $\text{Re}\{Z\}$. En présence de dipôles magnétiques dans le métal μ doit être remplacé par $1 + 4\pi(\chi'(\omega) + i\chi''(\omega))$ où $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité complexe. Dans les mêmes conditions que ci-dessus, pour des échantillons massifs ($e \gg d$), sans diffusion des spins, pour une relation locale entre l'aimantation et le champ magnétique (χ indépendant du vecteur d'onde q) et pour $|\chi| \ll 1$, la puissance P absorbée par l'échantillon est [52]:

$$P \div 1 + 2\pi(\chi' + \chi'') \quad (56)$$

Elle représente donc un mélange de dispersion et d'absorption en proportions égales (dans le sens que ces termes ont pour un isolant). Dans les expériences de R.S.E. le signal obtenu représente en fait dP/dH . Pour un tel mélange et pour des raies Lorentziennes le rapport A/B (rapport de la partie positive à la partie négative de la courbe dP/dH en fonction de H) est de 2.55. Les conditions pour obtenir ce mélange en proportions égales sont strictes. Les résultats expérimentaux sont donc généralement de la forme:

$$dP/dH \div \beta\chi' + \chi'' \quad (57)$$

β est un paramètre (appelé paramètre de mélange) et le rapport A/B n'est plus égal à 2.55. En particulier si l'échantillon est plus petit que la profondeur de peau nous avons $\beta = 0$ et nous obtenons à nouveau une courbe d'absorption pure ($A/B = 1$).

Dans l'état supraconducteur deux phénomènes au moins collaborent à une modification de la forme de raie. Le premier est la non homogénéité du champ magnétique dans un supraconducteur de type II, pour H compris entre $H_{c2}(T)$ et $H_{c1}(T)$ [53] (une revue est donnée par MacLaughlin [46]). Le champ local varie entre une valeur minimum H_m , aux points les plus éloignés du centre des vortex, et une valeur maximum H_v au centre des vortex. Par le fait de la structure du réseau des vortex, la probabilité (f) qu'un site cristallin donné soit soumis à un champ H ($H_m \leq H \leq H_v$) dépend de H . La fonction de distribution $f(H)$ diverge pour un champ H_s ce qui montre que la majorité des sites est soumise à un champ de cette valeur. Dans une telle situation la raie de résonance sera la convolution d'une raie de largeur ΔH , telle qu'elle apparaît dans l'état normal, par la fonction

de distribution $f(H)$. Si $\Delta H \ll H_v - H_m$ (ce qui est généralement le cas en R.M.N.) nous aurons trois raies [46]: deux de faible intensité aux discontinuités H_m et H_v de la distribution et une de forte intensité à H_s où la distribution diverge. Cette dernière raie sera déplacée, par rapport à une raie que l'on mesurerait dans l'état normal, d'une valeur $H_0 - H_s$ où H_0 est le champ appliqué (H_0 est généralement plus petit que H_v [34] à cause des effets de non localité [55]). Si $\Delta H \approx H_v - H_m$ nous aurons une raie déplacée et déformée (A/B change fortement) par rapport à celle obtenue dans l'état normal. Orbach [56] a mis en évidence l'influence de cette situation sur la forme et la position d'une raie R.S.E. Enfin si $\Delta H > H_v - H_m$ l'influence de la distribution est minime et est masquée par la largeur intrinsèque de la raie.

Le deuxième phénomène que nous évoquerons est moins connu, ou en tout cas, moins reconnu. D'après une idée de Barnes [57] nous avons résolu simultanément les équations de Maxwell et celles de London, utilisant en cela un modèle à deux fluides. On s'aperçoit alors que, avec les mêmes hypothèses que celles données pour l'expression de la profondeur de peau, la relation entre l'aimantation dynamique et le champ magnétique est la même que celle qui existe dans l'état normal, à condition de définir une nouvelle "profondeur de peau" d_{eff} telle que:

$$\frac{1}{d_{\text{eff}}^2} = \frac{1}{d^2} - i \frac{1}{2\lambda_L^2} \quad (58)$$

où d est la profondeur de peau dans l'état normal (54) et λ_L est la profondeur de pénétration de London. En remplaçant d par d_{eff} dans le calcul de l'impédance superficielle, nous obtenons une raie de résonance dont le rapport A/B dépend du rapport des densités d'électrons supraconducteurs et normaux. A $T=0$ nous avons en particulier $A/B = 1$. Le même résultat est obtenu si nous utilisons une conductivité complexe [48] dans l'état supraconducteur.

I.3. *Champ cristallin*

De façon tout à fait stricte et précise le titre de ce paragraphe devrait être: l'hamiltonien de spin pour un ion magnétique dans un cristal. En effet les spécialistes de la R.S.E. décrivent l'influence de l'environnement cristallin sur un ion (de spin ≥ 1) en ajoutant à l'hamiltonien (2) (ou (1) si on se place à champ nul) un terme [9]:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m(\mathbf{S}) \quad (59)$$

où les B_n^m sont des coefficients (paramètres de l'hamiltonien) et les $O_n^m(\mathbf{S})$ sont des opérateurs de spin [9]. \mathbf{S} est ici le spin effectif. L'origine de la forme de \mathcal{H}_c correspond à un développement en harmoniques sphériques du potentiel électrostatique V_c créé par les charges ponctuelles des ions environnants:

$$V_c = \sum_{n,m} Y_n^m \langle r^n \rangle A_n^m \quad (60)$$

où $\langle \rangle$ est la moyenne sur l'orbitale m et Y_n^m sont les harmoniques sphériques. On sait maintenant que plusieurs contributions, dont nous parlerons en I.3.1, participent aux valeurs des B_n^m . On continue cependant à appeler \mathcal{H}_c l'hamiltonien de

champ cristallin et les B_n^m les paramètres de champ cristallin. La caractéristique principale du champ électrique cristallin, qui reste acquise pour l'ensemble des résultats connus, est que \mathcal{H}_c doit refléter la symétrie locale du site de l'impureté [58]. D'autre part deux règles générales s'appliquent [9]: les opérateurs de degré (n) impair sont exclus car ils ne sont pas invariants par renversement du temps et les opérateurs de degré (n) supérieur à $2S$ peuvent être omis car leurs éléments de matrice sont nuls. Les B_n^m restant sont alors généralement considérés comme des paramètres expérimentaux et leur calcul a priori est une tâche ardue dont les résultats sont parfois peu satisfaisants. Pour les Terres Rares l'influence du champ cristallin est faible à cause de l'écrantage par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$. Le potentiel cristallin reste donc plus petit que le couplage spin-orbite et son effet est de lever en partie la dégénérescence des multiplets L, S, J sans mélanger ces multiplets entre eux.

I.3.1. Etat S

Nous allons maintenant évoquer les diverses contributions aux paramètres B_n^m de l'hamiltonien \mathcal{H}_c en nous limitant au cas d'une Terre Rare dans un état S (en particulier Gd^{+3} , Eu^{+2}).

Pour les isolants, ces contributions ont été discutées par exemple par Wybourne [59] et par Newman et Urban [58] et elles ont été résumées par Barnes et al. [20]. Ce sont les suivantes (seuls les paramètres d'ordre $m = 0$ sont discutés):

i) Champ cristallin proprement dit (CF = crystal field). Si l'état fondamental de ces ions $4f^7$ était un multiplet $^8S_{7/2}$ pur l'effet du champ cristallin sur leurs spectres de résonance serait nul car leur moment cinétique orbital L serait nul. Nous avons déjà vu cependant, à propos de la valeur de g pour l'ion libre (I.1.1), que les multiplets excités, pour lesquels $L \neq 0$, étaient mélangés dans le multiplet fondamental à cause de l'interaction spin-orbite. Nous pouvons écrire l'état fondamental [59] sous la forme

$$|^8\mathcal{S}_{7/2}\rangle = s|^8S_{7/2}\rangle + p|^6P_{7/2}\rangle + d|^6D_{7/2}\rangle + f|^6F_{7/2}\rangle + g|^6G_{7/2}\rangle$$

Avec $s = 0.9866$, $p = 0.1618$, $d = -0.0123$, $f = 0.0010$, $g = -0.00014$ de sorte que les éléments de matrice $\langle^8\mathcal{S}_{7/2}|CF|^8\mathcal{S}_{7/2}\rangle$ ne sont pas tous nuls. Les contributions que nous allons voir maintenant sont pour un état S du même ordre de grandeur que celle du CF, pour un état non-S par contre elles ne seraient que de quelques pour cent de celui-ci.

ii) Champ cristallin relativiste (RCF = relativistic crystal field).

Cette contribution provient du fait que le couplage spin-orbite modifie la forme spatiale [58] des fonctions d'onde. Certains éléments de matrice, qui sont nuls si on ne tient pas compte de cet effet, sont alors différents de zéro.

iii) Champ cristallin de corrélation (CCF = correlation crystal field).

Nous avons vu (I.1.3) que le mélange de configuration intra-atomique contribuait à la valeur de la constante d'échange J_{cm} . Le CCF est apparenté à ce phénomène et provient du mélange de configuration de $4f^7$ et $4f^66p$ ou $4f^65f$ [59].

Une discussion des autres contributions données par Wybourne [59] ainsi que des méthodes de calculs (modèle électrostatique, modèle de superposition) est donnée par Newman et Urban [58]. Il est intéressant de remarquer que, pour la

contribution CF par exemple, c'est le produit $pd \approx 10^{-3}$ qui intervient [58] dans le calcul du paramètre b_2^0 alors que c'est le produit $pg \approx 10^{-5}$ qui intervient [60] dans celui du paramètre b_4^0 . Les b_n^m sont définis par $b_n^m = f_n^m B_n^m$ et les facteurs de forme f_n^m qui nous intéressent sont:

$$f_2^m = 3, \quad f_4^m = 60, \quad f_6^m = 1260.$$

Dans leur discussion de l'origine des paramètres b_n^0 , Barnes et al. [20] font tout d'abord une distinction entre les paramètres cristallins fondamentaux $A_n^0 \langle r^n \rangle$ qui sont liés à la structure fine des ions non-S et les paramètres b_n^0 liés à celle des ions dans un état S. Ils remarquent ensuite que pour les isolants $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et b_2^0 [58] ou $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et b_4^0 [60] sont proportionnels ou en tout cas fortement corrélés. Dans les métaux par contre, les résultats expérimentaux montrent en fait une anticorrélation entre ces deux types de paramètres et un rapport $b_n^0/A_n^0 \langle r^n \rangle$ beaucoup plus grand que celui que l'on peut obtenir à partir des contributions aux b_n^0 apparaissant dans les isolants. Deux autres contributions, propres aux métaux, et qui s'ajoutent à celles connues dans les isolants, sont envisagées [20] pour les b_n^0 . D'autre part les $A_n^0 \langle r^n \rangle$ sont divisés en deux parties distinctes que nous allons maintenant décrire brièvement.

La première, appelée coulombienne et d'échange (CEC), tient compte des effets de l'interaction de Coulomb, de ceux de l'écrantage et de ceux de l'interaction d'échange, et est en elle-même compliquée à estimer. La deuxième, appelée contribution covalente (COV), provient du mélange covalent interatomique (le mélange de configuration intra-atomique ne semble pas intervenir ici) que nous avons déjà rencontré en I.1.3. Le point important de l'analyse est que les contributions CEC et COV à $\langle r^n \rangle A_n^0$ s'additionnent simplement alors que les contributions CEC et COV à b_n^0 interviennent avec des poids et des signes différents. Si ce processus de mélange covalent existe et domine les autres contributions aux b_n^0 il a deux conséquences qui nous intéressent plus spécialement. La première est que la valeur de b_n^0 sera d'autant plus grande que l'ion est instable c'est-à-dire proche d'un état de fluctuation de valence (c'est généralement le cas de l'Eu⁺²). La deuxième est que si le mélange covalent est grand il apportera une contribution importante à l'échange J par l'intermédiaire de J_{cm} . Comme cette contribution est négative J , donc le déplacement de g également, devra être algébriquement d'autant plus petit que b_n^0 sera plus grand.

I.3.2. Symétrie axiale

D'une manière générale, pour une symétrie axiale C_∞ nous avons [9, 58] pour un facteur g isotrope l'hamiltonien de spin (effet Zeeman et effet du champ cristallin):

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{1260}b_6^0 O_6^0 \quad (61)$$

Si la symétrie axiale n'est pas d'ordre ∞ mais d'ordre p fini on doit normalement faire intervenir des termes non diagonaux (b_n^m , $m \neq 0$) dépendant de la symétrie du site. Ces termes sont systématiquement beaucoup plus petits que ceux dont les coefficients sont les b_n^0 . Dans l'hamiltonien de spin précédent, il est de règle que b_4^0 et b_6^0 soient plus petits que b_2^0 [9, 58]. Nous verrons d'autre part que nos résultats expérimentaux s'interprètent à l'aide de ce seul paramètre "quadrupolaire".

L'hamiltonien de spin auquel nous allons nous intéresser est donc:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{1}{3} D O_2^0 \quad (62)$$

où nous avons utilisé la notation habituelle $D = b_2^0 = 3B_2^0$. Notons par S_z le nombre quantique correspondant à la composante S_z de l'opérateur de spin \mathbf{S} . En champ magnétique fort (énergie Zeeman beaucoup plus grande que l'énergie quadrupolaire) le niveau d'énergie correspondant à S_z est donné [9] au deuxième ordre de la théorie des perturbations par:

$$E_{S_z} = g\mu_B \left[H_0 S_z + \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1) A_0 - \frac{D^2}{H_0} \cos^2 \theta \sin^2 \theta A_1 + \frac{D^2}{8H_0} \sin^4 \theta A_2 \right] \quad (63)$$

où $A_0 = S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)$, $A_1 = S_z(4S(S+1) - 8S_z^2 - 1)$, $A_2 = S_z(2S(S+1) - 2S_z^2 - 1)$, θ est l'angle entre le champ magnétique \mathbf{H}_0 et l'axe de symétrie et D a été exprimé en unité de champ magnétique.

Pour \mathbf{H}_0 parallèle à l'axe de symétrie \mathcal{H} est diagonal et les niveaux d'énergie sont:

$$E_{S_z}(\theta = 0) = g\mu_B (H_0 S_z + D A_0) \quad (64)$$

quelle que soit la valeur de H_0 . Les valeurs $E_{S_z}(\theta = 0)/g\mu_B$ sont représentées dans la figure 2 en fonction de H_0 , pour $S = 7/2$ et D négatif. Dans ce graphique la pente des droites est égale à S_z .

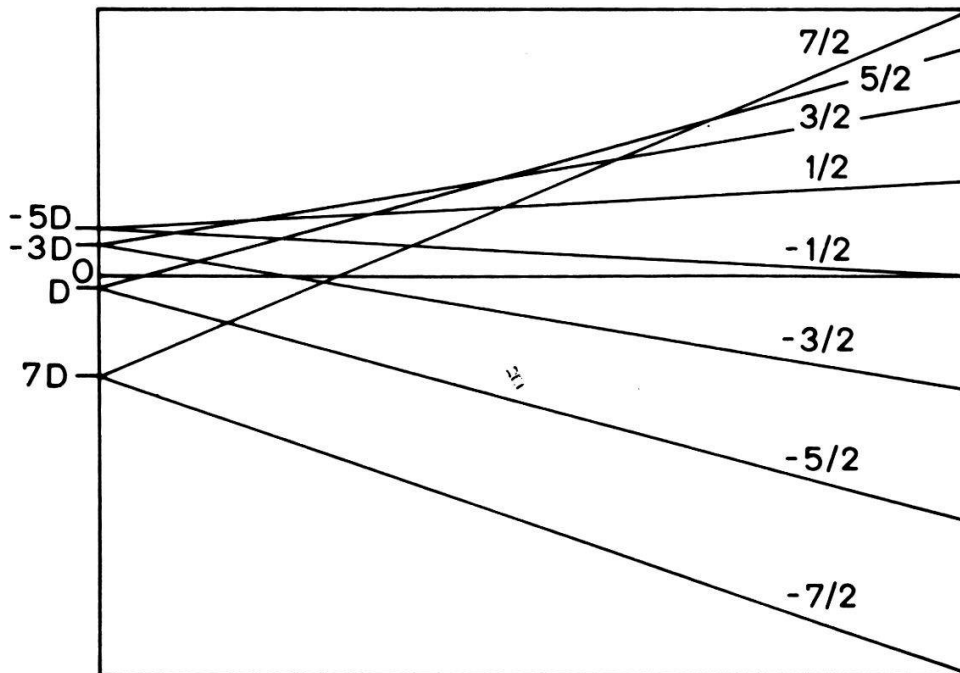


Figure 2

Niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique H_0 pour $\theta = 0$ et D négatif, les échelles sont arbitraires. Le zéro de l'énergie est celui de l'équation (64).

En champ magnétique fort les transitions permises seront du type $\Delta S_z = \pm 1$ et la transition $S_z \leftrightarrow S_z - 1$ aura lieu à une fréquence ν [9, 61] telle que:

$$h\nu = g\mu_B [H_0 + (3 \cos^2 \theta - 1)C_0 - \cos^2 \theta \sin^2 \theta C_1 + \sin^4 \theta C_2] \quad (65)$$

où

$$C_0 = D(S_z - 1/2) \quad C_1 = \frac{D^2}{2H_{00}} (4S(S+1) - 24S_z(S_z - 1) - 9)$$

$$C_2 = \frac{D^2}{8H_{00}} (2S(S+1) - 6S_z(S_z - 1) - 3)$$

Rappelons que dans notre notation l'indice "0" de H_0 signifie champ magnétique statique. $H_{00} = h\nu/g\mu_B$ est ici l'espacement moyen entre deux niveaux où encore le champ magnétique qu'il faudrait appliquer pour qu'en l'absence de structure fine la résonance ait lieu à ce champ pour une fréquence ν . La condition de champ magnétique fort s'écrit avec cette notation: $H_{00} \gg D$. A fréquence ν fixe et pour un champ magnétique variable la transition $S_z \leftrightarrow S_z - 1$ aura lieu pour un champ [62, 63]:

$$H_{S_z} = H_{00} - D(3 \cos^2 \theta - 1)C_0 + \cos^2 \theta \sin^2 \theta C_1 - \sin^4 \theta C_2 \quad (66)$$

Les positions des raies de résonance en fonction de l'angle θ pour un spin 7/2 données par cette relation sont montrées dans la figure 3a. Les autres paramètres sont $H_{00} = 12.5$ kGauss ($\nu = 35$ GHz) et $D = -1050$ Gauss. Sur la même figure est donnée (en traits discontinus) la position des raies résultant de la diagonalisation exacte de l'hamiltonien (62). Le passage de l'équation (63) aux équations (65) et (66) suggère que dans ces dernières les termes du deuxième ordre sont de la forme D^2/H_0 (rencontrée parfois dans la littérature e.g. ref. [9]) au lieu de D^2/H_{00} comme nous l'avons écrit. Les résultats de la diagonalisation exacte (en traits discontinus) et ceux de la formule (66) dans laquelle D^2/H_{00} a été remplacé par D^2/H_0 sont comparés dans la figure 3b. Nous constatons que l'accord est moins bon que dans la figure 3a en particulier pour la raie à bas champ vers $\theta = 30^\circ$. Ceci suggère que si l'on utilise comme paramètre de développement D^2/H_0 au lieu de D^2/H_{00} les termes du troisième ordre seront plus grands. Pour des valeurs élevées de D et si l'on veut se limiter aux termes du deuxième ordre il est donc préférable d'utiliser les relations (65) et (66) telles que nous les avons données et telles qu'elles apparaissent chez Bleaney [62], Low [61] et Reynolds et al. [63].

Dans la même limite de champ magnétique élevé la probabilité de la transition $S_z \leftrightarrow S_z - 1$ est, en première approximation, proportionnelle à $S(S+1) - S_z(S_z - 1)$ et à haute température ($k_B T \gg g\mu_B H_{00}$) l'intensité de la raie sera proportionnelle à cette valeur. Pour $S = 7/2$ et S_z variant de $-S+1$ à S nous aurons des probabilités qui seront dans l'ordre proportionnelles à: 7, 12, 15, 16, 15, 12, 7.

I.4. Spectres de poudres

Dans le paragraphe précédent nous avons vu qu'une conséquence de l'environnement cristallin était l'existence de plusieurs raies de résonance dont la

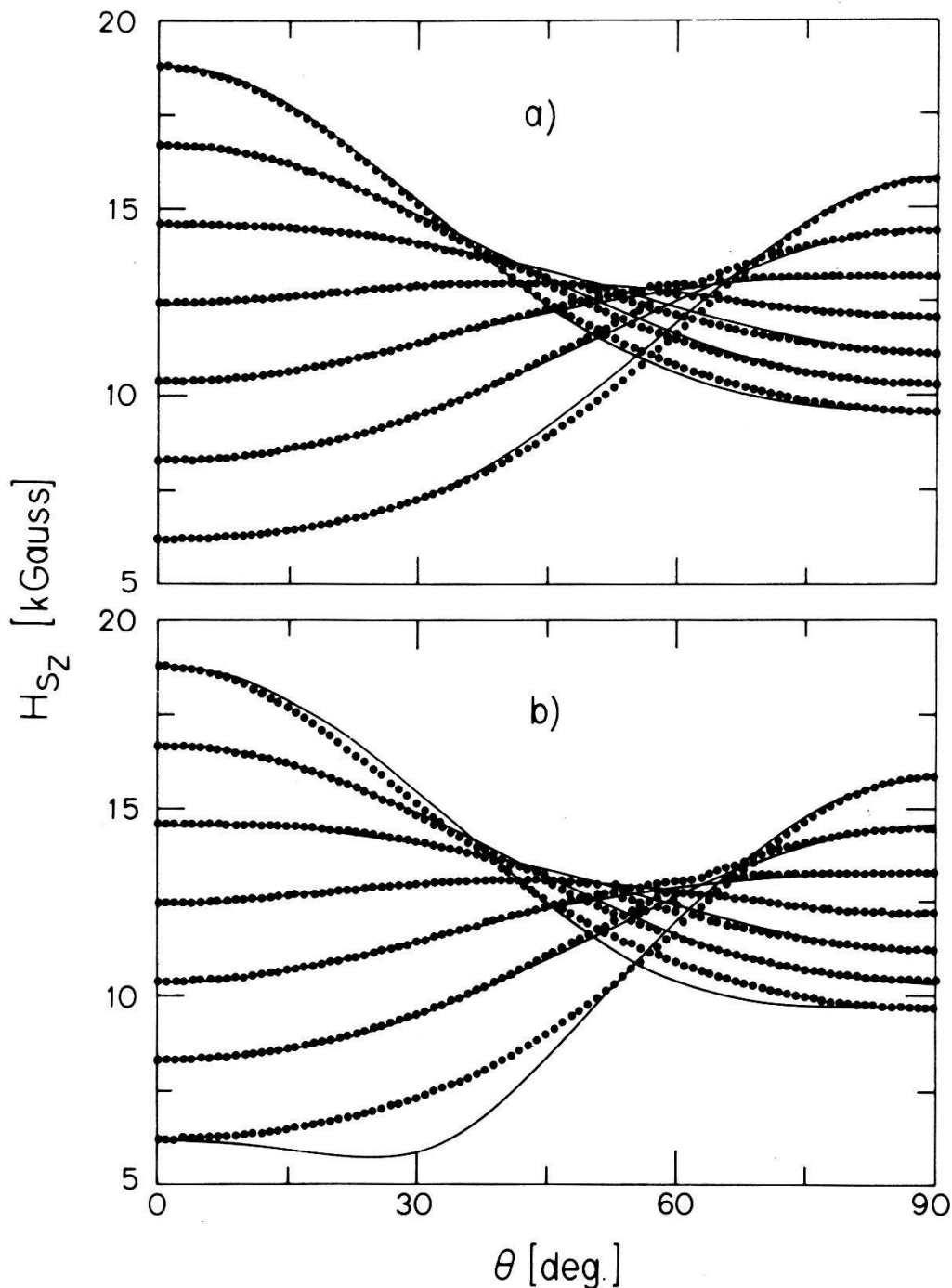


Figure 3

Position en champ H_{S_z} des raies de résonance en fonction de l'angle θ pour $H_{00} = 12500$ Gauss et $D = -1500$ Gauss. En pointillés: résultats de la diagonalisation exacte de l'hamiltonien (62).

En traits pleins: résultats correspondant à la formule (66) avec le terme du deuxième ordre proportionnel à a) D^2/H_{00} b) D^2/H_{S_z} .

position en champ dépendait de l'orientation des axes cristallins par rapport au champ magnétique. Dans des échantillons en poudre cette orientation est aléatoire et nous allons maintenant en étudier les conséquences. Nous sommes placés devant trois possibilités:

i) La structure fine n'est pas résolue. Si les processus de rétrécissement de la structure, que nous verrons au paragraphe suivant, sont plus importants que l'écartement des raies, nous avons affaire à une seule ligne et le fait de travailler

sur des poudres n'entraîne pas une perte d'information. Les systèmes qui sont "bottlenecked" entrent généralement dans cette catégorie. La majorité des résultats de résonance dans des poudres métalliques a été obtenue dans ces conditions.

ii) La structure fine commence à être résolue. La raie de résonance sera déformée par l'apparition de raies distinctes pour certaines orientations des cristallites par rapport au champ magnétique. Ce phénomène a été observé pour la résonance du gadolinium dilué dans LaOs_2 et CeRu_2 (état supraconducteur) [49] et dans Lu [64].

iii) La structure fine est résolue. Des raies de résonance distinctes apparaissent, même pour des échantillons en poudre. Il faut pour cela que les processus de rétrécissement soient petits et que de plus l'écartement des raies soit plus grand que leurs largeurs individuelles dans des poudres. Cette situation a souvent été rencontrée dans les isolants solides où les processus de rétrécissement de la structure sont faibles. Les analyses complètes de spectres de poudres pour des spins $S > 1$ restent cependant rares. Pour une symétrie axiale ou ortho-rhombique nous citerons: Aasa [65] pour un spin 5/2 et Reynolds et al. [63] pour un spin 7/2. Les premiers résultats mettant en évidence une structure fine partiellement résolue dans des échantillons métalliques polycristallins sont ceux de Urban et Seipler [66] et Seipler et Plefka [67] et concernent la résonance du gadolinium dans un environnement cristallin cubique. Dans une certaine gamme de températures nos résultats correspondent eux aussi à une structure fine de poudre bien résolue. Nous allons maintenant parler de cette situation.

I.4.1. Terme quadrupolaire et champ magnétique fort

Les calculs, en symétrie axiale ou plus basse, que nous avons cités plus haut [63, 64] et ceux effectués dans le cas d'un facteur g anisotrope pour un spin 1/2 (par exemple référence [68]) s'inspirent d'un calcul semblable [69] effectué pour rendre compte de l'élargissement de la raie R.M.N. due à l'anisotropie du déplacement de Knight pour un noyau situé dans une symétrie axiale ou plus basse. En R.M.N. toujours, l'élargissement de la raie provenant des effets quadrupolaires en symétrie non cubique est traité de la même manière (voir par exemple Abragam [70]).

Envisageons le cas d'une impureté de spin $S > 1$, à fréquence $\nu = g\mu_B H_{00}/h$ et dans un champ magnétique extérieur H_0 variable. Pour une orientation donnée de \mathbf{H}_0 par rapport aux axes cristallins l'absorption de puissance due à la transition $S_z \leftrightarrow S_z - 1$ sera une fonction $X \equiv X(H_0 - H_{S_z})$ où H_{S_z} est le champ de résonance de cette transition. Supposons que H_{S_z} est une fonction des deux angles d'Euler θ et ϕ donnant l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins: $H_{S_z} = h(\theta, \phi)$. L'absorption de puissance due à cette transition pour un échantillon polycristallin sera la convolution:

$$A(H_0) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dH_{S_z} X(H_0 - H_{S_z}) \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \delta(H_{S_z} - h(\theta, \phi)) \quad (67)$$

$\delta(x - y)$ est la fonction delta, et

$$W(H_0) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \delta(H_0 - h(\theta, \phi)) \quad (68)$$

qui correspond à une raie $x = \delta(H_0 - H_{S_z})$, est la fonction de distribution de H_{S_z} , autrement dit c'est la probabilité que la transition $S_z \leftrightarrow S_z - 1$ ait lieu à un champ compris entre H_0 et $H_0 + dH$ dans un échantillon polycristallin. Dans le cas général le calcul de $W(H_0)$ n'est pas chose aisée et des méthodes numériques doivent être employées. Dans le cas où seul le terme quadrupolaire b_2^0 est non nul et en se plaçant en champ très élevé (formule (66) avec $C_1 = C_2 = 0$), $W(H_0)$ peut se calculer analytiquement (voir Appendice 1). La fonction de distribution correspondant à (66) est représentée dans la figure 4 pour la transition $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ et pour la transition $+5/2 \leftrightarrow +3/2$: pour les autres transitions la fonction de distribu-

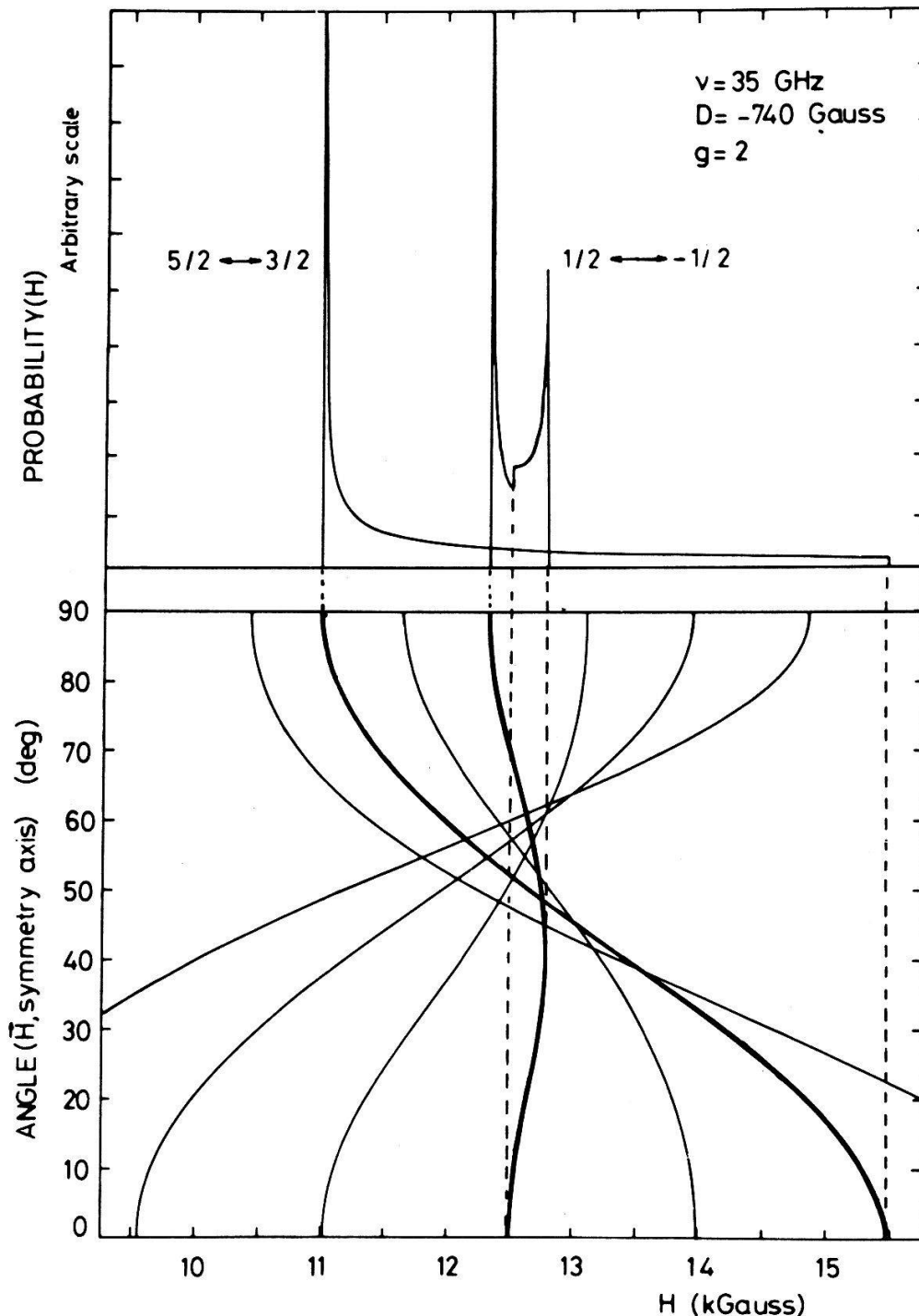


Figure 4

Fonction de distribution pour deux des sept transitions et angle en fonction du champ magnétique statique.

tion est du même type que pour cette dernière. Sur la même figure est indiquée, comme repère, la position en champ des raies de résonance en fonction de l'angle. Les caractéristiques de ces distributions sont les suivantes:

- pour une transition générale (différente de $+1/2 \leftrightarrow -1/2$) nous avons:

une divergence à $\theta = 90^\circ$ pour $H_0 = H_{00} + C_0 - C_2$

une discontinuité à $\theta = 0^\circ$ pour $H_0 = H_{00} - 2C_0$

- pour la transition $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ nous avons:

une divergence à $\theta = 90^\circ$ pour $H_0 = H_{00} - C_2 = H_{00} - \frac{15 D^2}{4 H_{00}}$

une discontinuité à $\theta = 0^\circ$ pour $H_0 = H_{00}$

une divergence à $\theta \approx 41.8^\circ$ pour $H_0 = H_{00} + \frac{16}{9} C_2 = H_{00} + \frac{20 D^2}{3 H_{00}}$

Remarquons que pour cette transition $C_0 = 0$ et $C_1 = 8C_2$, sa fonction de distribution n'aurait donc au premier ordre ($C_1 = C_2 = 0$) qu'une discontinuité à $H_0 = H_{00}$. La figure 5 représente, pour les mêmes transitions que celles de la figure 4, la

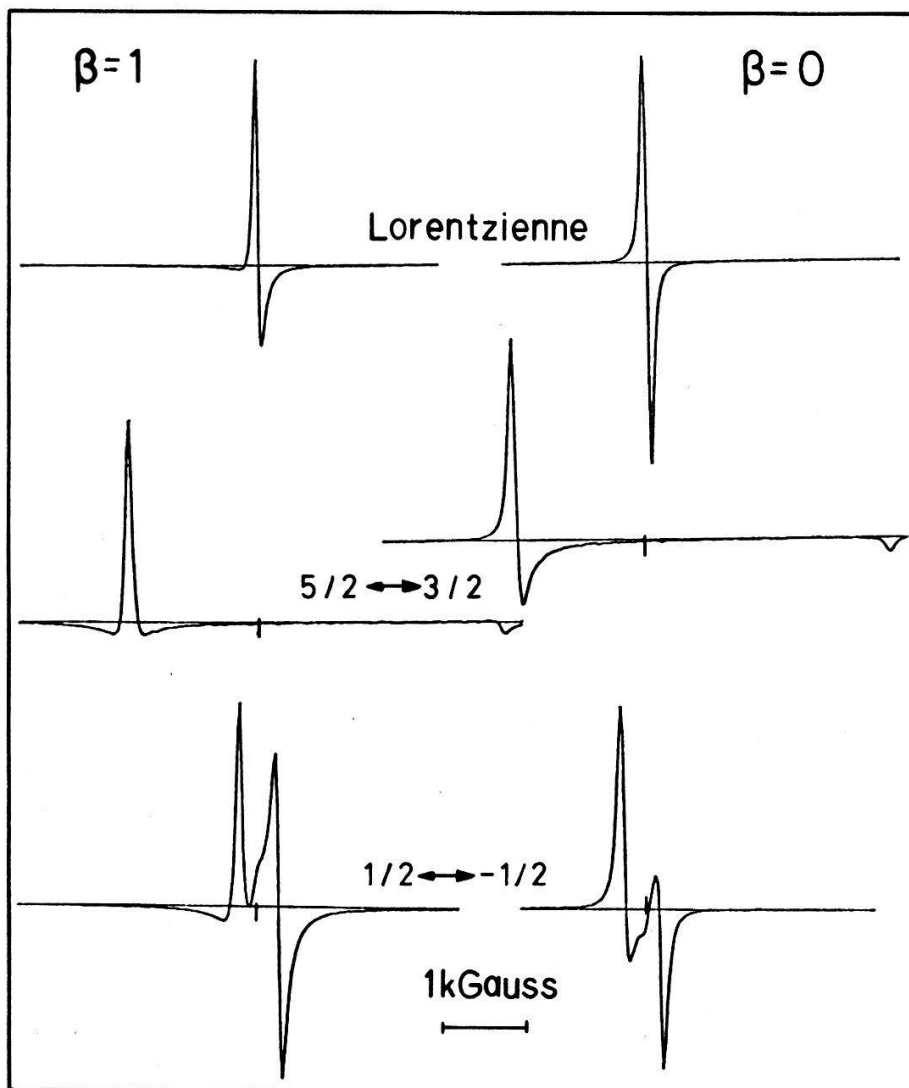


Figure 5

Formes des raies de poudres pour les transitions $5/2 \leftrightarrow 3/2$ et $1/2 \leftrightarrow -1/2$. $H_{00} = 12500$ Gauss, $D = -740$ Gauss. Le trait vertical sur l'axe horizontal correspond à H_{00} .

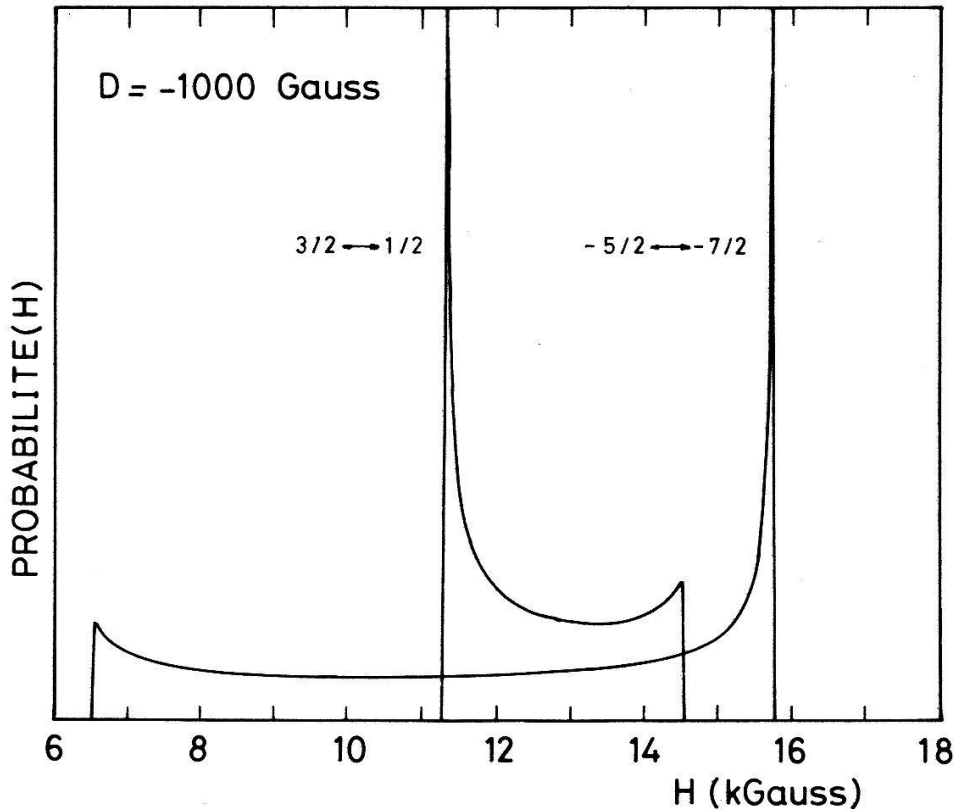


Figure 6
Influence du deuxième ordre D^2/H_{00} sur la forme des fonctions de distribution.

dérivée par rapport au champ (qui est le signal généralement détecté en R.S.E.) de la convolution des distributions respectives avec une raie lorentzienne de largeur $\Delta H = 60$ Gauss pour des rapports $A/B = 2.55$ ($\beta = 1$) et $A/B = 1$ ($\beta = 0$). Les lorentziennes correspondantes sont représentées également de façon à mettre en évidence le changement de l'allure des raies observées.

Nous avons déjà remarqué les effets du deuxième ordre sur la fonction de distribution de la transition $+1/2 -1/2$, ils sont bien visibles dans la figure 5 et conduisent essentiellement à deux, éventuellement trois, raies distinctes à la place d'une seule. Pour les autres transitions ces effets sont moins importants et souvent ignorés. Le premier de ceux-ci est un petit déplacement de la divergence à 90° d'un champ $H_{00} + C_0$ à un champ $H_{00} + C_0 - C_2$. Le deuxième effet, plus intéressant, est le changement de forme de la distribution.

Il est mis en évidence dans la figure 6, pour les transitions $-5/2 \leftrightarrow -7/2$ et $3/2 \leftrightarrow 1/2$, où il est le plus visible et a lieu dans la région de la discontinuité à $H_{00} - 2C_0$ ($\theta = 0^\circ$) quand D est négatif. Cela correspond à l'apparition d'une divergence de la distribution à $\theta = 0^\circ$, pour des valeurs de D qui ne sont alors plus compatibles avec l'approximation du deuxième ordre utilisée (voir Appendice 1). Pour les autres transitions générales les distributions sont également modifiées mais d'une façon moins apparente car cela se produit dans la région $H_{00} + C_0$ ($\theta = 90^\circ$) où une divergence existe déjà.

I.4.2. Champ faible et autres termes

En champ magnétique faible, dès que la diagonalisation exacte de l'hamiltonien (62) est nécessaire, le calcul des fonctions de distribution devient

extrêmement long et l'interprétation des spectres expérimentaux est compliquée. Les niveaux d'énergie ne peuvent plus être repérés par leur nombre quantique à haut champ S_z et la manière dont les composantes des fonctions propres de \mathcal{H} se modifient lors d'un croisement des niveaux (par exemple figure 2) dépend de la symétrie exacte du site, même si b_2^0 est le terme dominant de l'hamiltonien (pour une discussion de ce point voir [58]). D'autre part les transitions ne sont plus uniquement permises entre les niveaux adjacents et toutes les transitions (28 pour $S = 7/2$) ainsi que leurs probabilités respectives doivent être prises en compte. L'identification des raies d'un spectre expérimental est quasiment impossible [65]. Ceci est d'autant plus vrai que dans une poudre peuvent apparaître des divergences ou des discontinuités en plus de celles que nous avons vues et qui ajoutent encore des raies au spectre. Afin d'illustrer ce qui se passe, nous avons représenté dans la figure 7, en nous inspirant de Aasa [65], les valeurs H_{00}/D en fonction de H_{S_z}/H_{00} résultant de la diagonalisation de (62) pour un spin $S = 7/2$ et pour $\theta = 90^\circ$ (figure 7a) et $\theta = 0^\circ$ (figure 7b). Les échelles sont logarithmiques et le diamètre des points est proportionnel à la probabilité de transition (valeurs allant de 1 à 8). Nous avons tenu compte des 28 transitions et représenté seulement celles pour lesquelles l'intensité est plus grande que le quart de la probabilité maximum.

Si des paramètres autres que b_2^0 doivent être introduits dans l'hamiltonien de spin, le calcul des fonctions de distribution devient également plus compliqué, particulièrement si les termes du deuxième ordre (ou d'ordres supérieurs) doivent être utilisés dans l'expression des champs de résonance. Nous prendrons deux exemples particuliers. Le premier concerne une symétrie orthorhombique. L'hamiltonien approprié est alors [61, 63]

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{3}D(O_2^0 + 3\lambda O_2^2) \quad (69)$$

où $\lambda = E/D = b_2^2/3b_2^0$.

Les champs de résonance H_{S_z} ont été calculés au deuxième ordre [61, 63], ils dépendent non seulement de l'angle d'Euler θ mais également de l'angle d'Euler ϕ dans un plan perpendiculaire à l'axe principal de symétrie. La figure 8 donne un exemple pour une transition générale (différente de $-1/2 \leftrightarrow +1/2$) et pour $\lambda = 0.1$. La courbe en pointillés représente la fonction de distribution obtenue en ne tenant compte dans l'expression de H_{S_z} que des termes du premier ordre: celle en trait plein tient compte des termes du deuxième ordre ($D = -1000$ Gauss, $H_{00} = 12500$ Gauss, transition $-5/2 \leftrightarrow -7/2$). La forme exacte de la fonction de distribution dépend de la valeur de λ et, au deuxième ordre, de la transition. La divergence qui avait lieu au premier ordre à champ $H_0 = H_{00} + C_0$ se transforme en une divergence pour un champ $H_0 = H_{00} + C_0(1 - 3\lambda)$ et une discontinuité pour $H_0 = H_{00} + C_0(1 + 3\lambda)$. L'effet du deuxième ordre est non seulement de déplacer cette divergence et cette discontinuité mais aussi, comme nous l'avons déjà vu dans la section précédente, de modifier la forme de la distribution. Pour la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ l'introduction de λ n'a aucun effet au premier ordre. Au deuxième elle a deux conséquences [63]. La première est l'apparition de deux à trois (suivant la valeur de λ) discontinuités supplémentaires. La deuxième est un déplacement des divergences. L'une se déplace de $H_{00} + 16C_2/9$ à $H_{00} + 16(1 - 3\lambda)$ et l'autre, de $H_{00} - C_2$ à $H_{00} - (1 - \lambda)^2 C_2$ pour $0 < \lambda \leq 1/9$ et à $H_{00} - 8(1 - 9\lambda^2)C_2/9$ pour $1/9 < \lambda \leq 1/3$ (par un bon choix des axes nous pouvons nous limiter à des valeurs de λ comprises entre 0 et $1/3$ [63]). Dans un spectre de

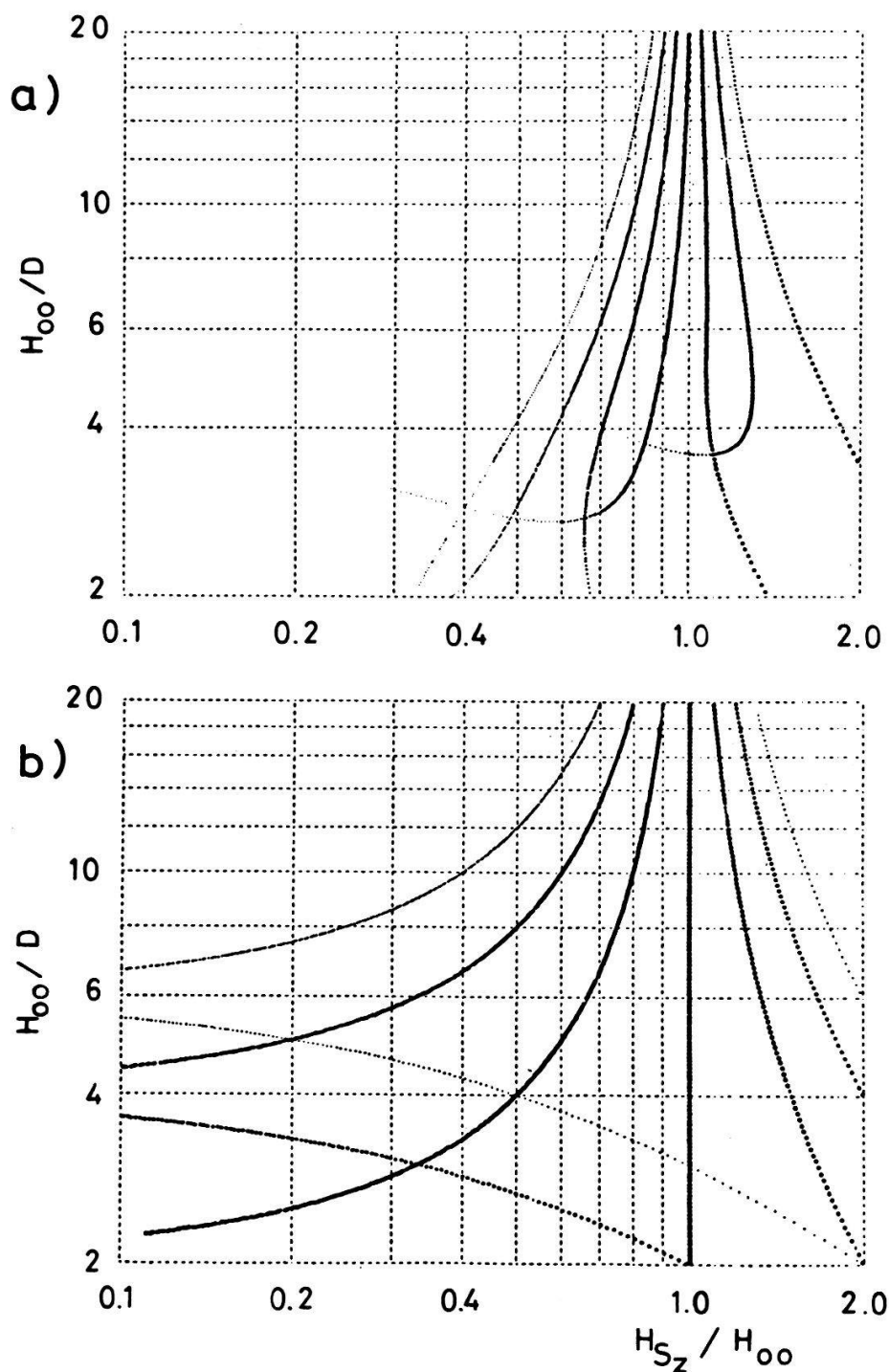


Figure 7
Position en champ des raies de résonance pour des rapports H_{00}/D variables. a) $\theta = 90^\circ$ b) $\theta = 0^\circ$.

poudre expérimental les seules raies généralement bien visibles sont celles qui correspondent aux divergences. Nous pouvons donc conclure, pour nous résumer, que l'effet essentiel d'un $\lambda \neq 0$ est un déplacement de ces raies vers le centre (H_{00}) du spectre. Ce déplacement est, sauf pour une des divergences, proportionnel à λ .

Le deuxième exemple que nous envisagerons est celui d'une symétrie cubique. En ne tenant compte que des termes d'ordre quatre nous avons [9]:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5O_4^4) \quad (70)$$

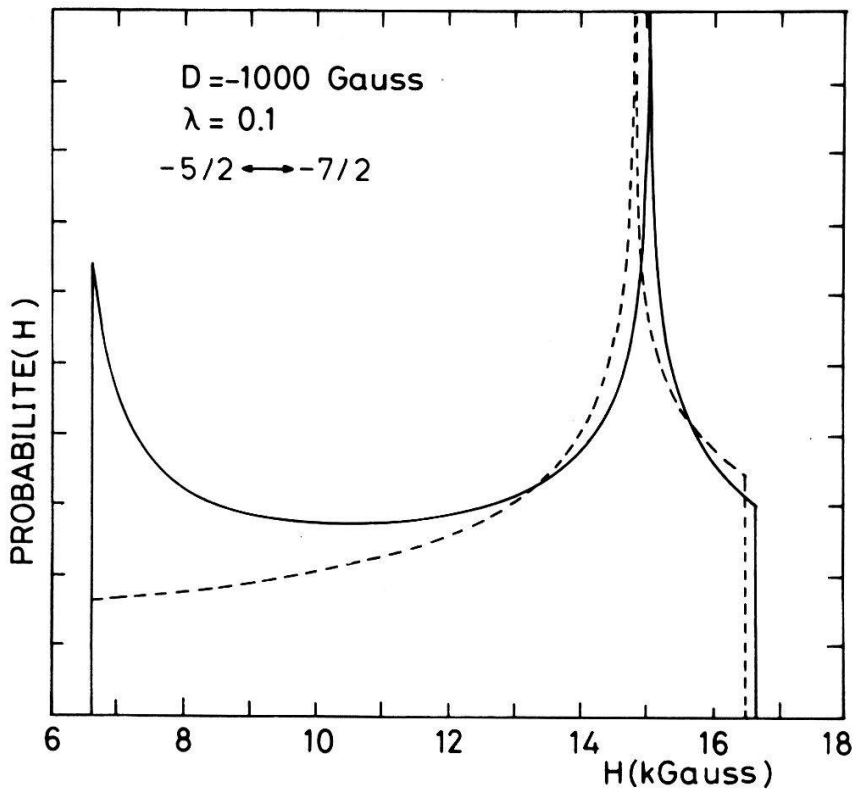


Figure 8
Fonction de distribution en fonction du champ magnétique pour l'hamiltonien (69).

Les positions (H_{S_z}) des raies en champ fort ont été calculées au troisième ordre de la théorie des perturbations [86]. Au premier ordre [9] elles ne dépendent que d'un seul paramètre $\Phi = l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2$ où l , m et n sont les cosinus directeurs de \mathbf{H}_0 par rapport aux axes cristallins. Pour toutes les transitions générales (différentes de la transition $-1/2 \leftrightarrow +1/2$) la fonction de distribution W ne dépend également que de Φ et est représentée [67] dans la figure 9. Φ ne peut prendre que des valeurs comprises entre 0 et $1/3$. W diverge pour $\Phi = 0.25$ et présente deux discontinuités: l'une pour $\Phi = 0$ et l'autre pour $\Phi = 1/3$.

I.5. Relaxation en présence de structure fine

Dans ce paragraphe nous noterons les transitions par: $S_z \leftrightarrow S_z + 1$, S_z allant de $-S$ à $S - 1$, alors que dans les deux paragraphes précédents nous avons noté: $S_z - 1 \leftrightarrow S_z$, S_z allant de $-S + 1$ à S . Nous avons suivi en cela les notations habituellement utilisées dans la littérature sur les sujets traités dans les paragraphes respectifs.

Le schéma de relaxation et de couplage des impuretés et des électrons de conduction, que nous avons vu en I.1.4, est fortement influencé par l'introduction de la structure fine dans le problème. Grossièrement nous pouvons dire que chaque transition est couplée aux électrons de conduction et aux deux transitions adjacentes. En supposant que $\delta_{iL} \ll \delta_{eL}$ nous avons un schéma partiel de relaxation tel qu'il est donné par la figure 10.

Nous avons supposé et nous le ferons pour le reste de ce chapitre que le champ cristallin est faible par rapport à H_0 et que par conséquent les niveaux

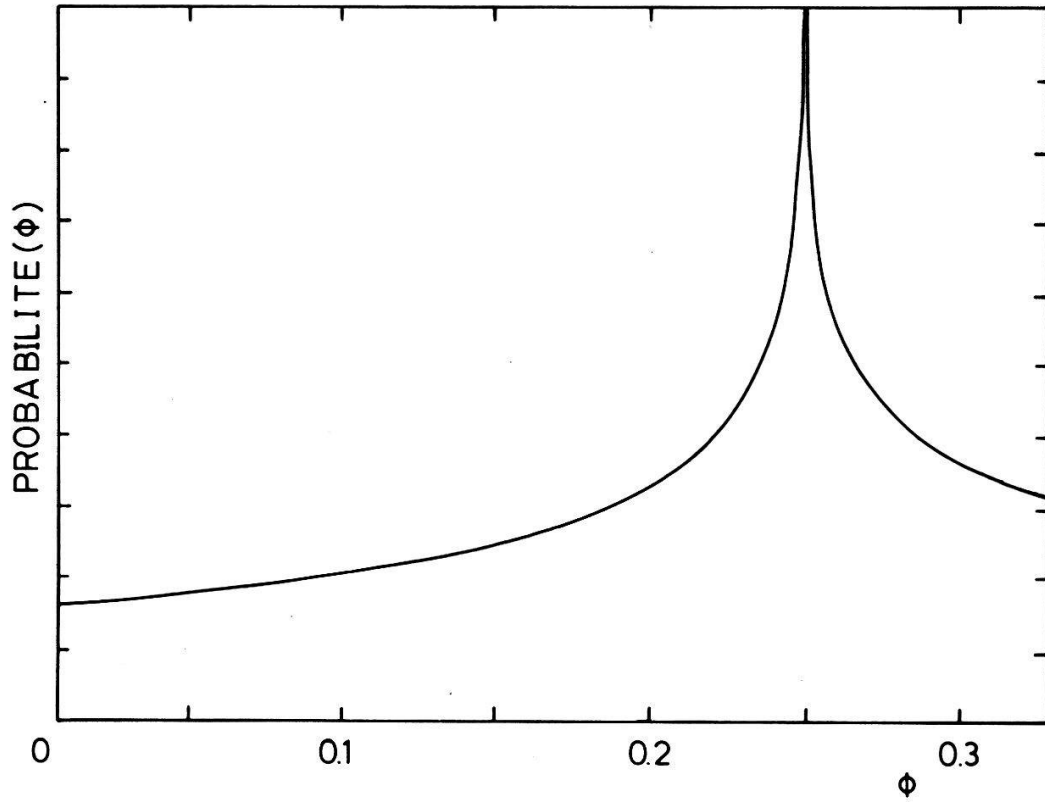


Figure 9
Fonction de distribution de Φ en symétrie cubique.

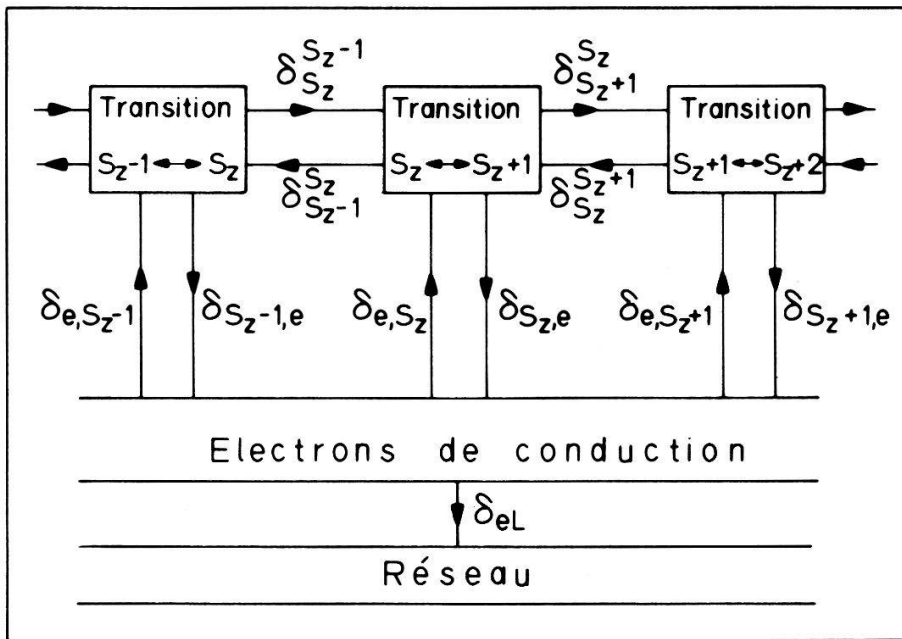


Figure 10
Schéma de relaxation pour la transition $S_z \leftrightarrow S_z + 1$ (δ_{iL} non représenté).

d'énergie ne sont pas mélangés et peuvent être identifiés par leur nombre quantique S_z en champ fort. L'analyse microscopique complète de la situation simplifiée par ce schéma conduit à une théorie permettant l'interprétation des spectres de résonance d'états S dans les métaux. C'est de cette théorie, dite de Barnes-Plefka [71, 72, 73] ou aussi théorie du "hopping", dont il va maintenant être question.

I.5.1. Aspects principaux de la théorie de Barnes-Plefka

Pour un champ magnétique dynamique $h_{rf}^+ = h_x + ih_y$, on associe à chaque transition $S_z \leftrightarrow S_z + 1$ une aimantation $M_{S_z}^+$ et une susceptibilité $\chi_{S_z}^+$ telles que

$$M_{S_z}^+ = \chi_{S_z}^+ h_{rf}^+$$

La réponse du système électrons de conduction-impuretés sera donnée par sa susceptibilité dynamique totale

$$\chi^+ = \chi_e^+ + \sum_{S_z=-S}^{S-1} \chi_{S_z}^+$$

Les susceptibilités ne sont pas indépendantes et l'analyse diagrammatique [72] conduit à $2S+1$ équations linéaires couplées qui, sous forme matricielle s'écrivent:

$$(A - \omega_i)(\chi) = (\eta) \quad (71)$$

où (χ) est le vecteur colonne inconnu de $\chi_{S_z}^+$ et χ_e^+ , $\omega_i = g_i \mu_B H_0 / \hbar$ est la pulsation correspondant à la résonance du ion sans structure fine. La matrice (A) ainsi que le vecteur (η) dépendent des susceptibilités statiques, des taux de relaxation et des fréquences de résonance de chaque transition. La forme explicite de cette équation se trouve dans l'appendice de l'article de Zimmermann et al. [74] et, sous la forme tenant compte du champ moléculaire supplémentaire $\alpha \mathbf{M}_i$ (voir équation 40), dans l'appendice de la thèse de Pellisson [26]. Le couplage d'une transition à ses adjacentes provient d'un transfert de l'aimantation d'une transition dans l'autre à l'intérieur d'un ion. Pour $k_B T \gg g_i \mu_B H_{00}$ l'équation matricielle (71) est équivalente à $2S+1$ équations couplées, du type de celles de Bloch-Hasegawa (équations 38) linéarisées, donnant l'évolution temporelle des $2S$ aimantations $M_{S_z}^+$ et celle de M_e^+ . On trouvera la forme explicite de ces équations dans l'article original [72] ou dans Barnes [10].

Parlons brièvement de l'élargissement des raies de structure fine en fonction de la température, en nous limitant pour simplifier au cas où $k_B T \gg S g_i \mu_B H_{00}$. Dans ce cas les taux de relaxation $\delta_{S_z, e}$ sont égaux au taux de Korringa usuel δ_{ie} défini par (19) ($\delta_{S_z, e} = \delta_{ie}$ quel que soit S_z). Le taux total de relaxation de la raie $S_z \leftrightarrow S_z + 1$ vers l'extérieur, qui est (pour $\delta_{iL} = 0$) $\delta_{S_z, e} + \delta_{S_z+1}^{S_z} + \delta_{S_z-1}^{S_z}$, est alors donné par

$$4\pi \{S(S+1) - S_z(S_z+1)\} (N(E_F) J_2)^2 k_B T \quad (72)$$

et est égal au taux de Korringa δ_{ie} multiplié par la probabilité de transition $\{S(S+1) - S_z(S_z+1)\}$ de la raie en question. Ainsi quand la structure fine est résolue chaque raie s'élargit, en fonction de la température, avec un taux $\{S(S+1) - S_z(S_z+1)\}$ fois plus grand que celui de la raie de résonance que l'on

obtiendrait en l'absence de structure fine. Ce résultat et le fait que les taux:

$$\delta_{S_z}^{S_z+1} = \frac{1}{2}\{S(S+1) - S_z(S_z+1)\}\delta_{ie} \quad (73)$$

sont proportionnels au taux de Korringa, proviennent de ce que le transfert d'aimantation d'une transition à une autre résulte physiquement du passage de l'impureté d'un état $|S_z\rangle$ à un état $|S_z - 1\rangle$ ou $|S_z + 1\rangle$ par renversement mutuel des spins avec un électron de conduction.

Pour des valeurs quelconques des paramètres la solution et la discussion de l'équation (71) sont compliquées et seul un calcul numérique des spectres attendus permet de tirer réellement profit de la théorie. Pour certaines valeurs ou comportements limites la discussion analytique complète ou partielle est possible et on en trouvera des exemples dans les articles déjà cités plus haut. Pour notre part, nous nous contenterons de donner un aperçu du mécanisme qui conduit au rétrécissement de la structure fine. Nous avons vu que l'aimantation était transférée d'une des transitions aux transitions adjacentes: ce transfert présente trois caractéristiques principales:

- il se produit de la raie la moins intense vers la raie la plus intense
- il provoque un déplacement et un rapprochement des raies, la raie la moins intense se déplaçant davantage vers celle qui est la plus intense
- il est d'autant plus important que les raies sont plus rapprochées: en fait son importance dépend des grandeurs relatives du couplage $\delta_{S_z}^{S_z+1} + \delta_{S_z+1}^{S_z}$ et de la différence entre les pulsations de résonance $|\omega_{S_z} - \omega_{S_z+1}|$ (ω_{S_z} étant la pulsation à laquelle la raie S_z apparaît dans un champ externe H_0).

I.5.2. Rétrécissement de la structure

On appelle rétrécissement de la structure le fait que la structure fine soit non ou mal résolue alors que l'on sait par ailleurs que le champ cristallin est tel que cette structure devrait être bien résolue. Dans les métaux, plusieurs mécanismes peuvent conduire à ce rétrécissement [10, 37]. Le premier d'entre eux est une conséquence directe de ce que nous venons de voir en I.5.1. Il est en effet clair que les caractéristiques du transfert de l'aimantation telles que nous les avons données conduisent à un rétrécissement de la structure. Envisageons le cas par exemple d'une structure fine bien résolue à basse température. Quand la température augmente, le taux de relaxation δ_{ie} augmente également et avec lui le couplage $\delta_{S_z}^{S_z+1} + \delta_{S_z+1}^{S_z}$ entre deux raies adjacentes. Les raies de résonance ont donc tendance à se rapprocher et l'intensité des plus faibles est peu à peu absorbée par les plus fortes. Au-dessus d'une certaine température, la structure fine sera complètement rétrécie en une seule raie dont la largeur sera plus étroite que l'écartement total des raies à basse température. L'augmentation de δ_{ie} avec la température peut soit être donné par la relation (19) dans l'état normal soit par la relation (52) dans l'état supraconducteur. Ce mécanisme est dépendant des valeurs relatives du champ cristallin (au travers de $|\omega_{S_z} - \omega_{S_z+1}|$) et de l'élargissement thermique des raies (au travers de $\delta_{S_z}^{S_z+1} + \delta_{S_z+1}^{S_z}$) mais indépendant de la largeur résiduelle des raies. Comme, de plus, un seul ion est impliqué, il est indépendant de la concentration en impuretés magnétiques et est appelé "rétrécissement à un seul ion". Dans le régime "bottleneck" nous devons ajouter deux autres mécanismes à celui que nous venons de voir. Le premier provient de

la corrélation entre les transitions d'ions situés en des sites différents par l'intermédiaire des électrons de conduction. Ce rétrécissement est dit par relaxation ou par mouvement ("motional narrowing") et l'intensité du couplage est δ_{ie} . Pour le rétrécissement à un seul ion la valeur du couplage était $\delta_{S_z^{+1}} + \delta_{S_z^{-1}}$, soit plusieurs fois δ_{ie} . Il s'ensuit qu'en augmentant la température le rétrécissement de la structure sera essentiellement dû au mécanisme à un seul ion plutôt qu'au mécanisme par mouvement. Ce dernier est, par ailleurs, indépendant de la concentration en ions dans la mesure où le système est réellement "bottlenecked". Le deuxième mécanisme intervenant dans le cas "bottleneck" ne devient important que dans le cas où nous avons un "bottleneck" dominé par le champ magnétique. La valeur du couplage est alors $\lambda\chi_e^0\omega_i$ et est indépendante de la concentration et de la température. Le rétrécissement de la structure en fonction de l'intensité du couplage est du type de celui que nous allons décrire pour le rétrécissement par champ interne. Ce mécanisme intervient qu'il y ait "bottleneck" ou non. Le couplage est $\frac{1}{2}\omega_i T_M/T$ et est donc proportionnel à la concentration (au travers de T_M) et inversement proportionnel à T . Le rétrécissement de la structure en fonction de l'intensité du couplage est différent de celui que nous avons décrit pour le rétrécissement à un seul ion ou par mouvement. Prenons le cas simplifié de deux raies de structure fine distinctes. Quand le couplage augmente (T diminue ou c augmente) les deux raies se séparent, se déplacent et l'une est absorbée par l'autre. Finalement la raie qui se déplace le plus et qui perd son intensité disparaît à haut ou à bas champ. Le sens de l'absorption et du déplacement dépend du signe de T_M .

Généralement tous les mécanismes que nous venons de citer doivent être pris en compte simultanément pour comprendre le comportement des spectres expérimentaux. Un programme de calcul numérique, traitant le cas le plus général où tous ces mécanismes coopèrent et pour n'importe quel régime (plus ou moins "bottleneck"), existe. Il donne la solution (χ) de l'équation (71) en fonction de divers paramètres que nous verrons dans le chapitre suivant.

II. Echantillons, mesures et procédure de simulation

Nous abordons dans ce chapitre la partie expérimentale de notre travail. Après avoir donné certaines informations sur les substances étudiées ainsi que sur la préparation des échantillons, nous présenterons l'appareillage utilisé et la procédure de simulation des spectres.

II.1. Les sulfures ternaires et pseudo-ternaires du molybdène

Depuis 1971, date de la synthèse de la première série de ces composés [75], les chalcogénures ternaires du molybdène ont été l'objet d'un intense effort de recherche. On trouvera une revue de leurs propriétés dans l'article de Fischer [76] qui, sauf mention spéciale, servira de *référence générale pour ce paragraphe*. Le but de ce dernier est de donner un aperçu des résultats connus qui nous concernent plus particulièrement. On sait maintenant que la formule générale de basse pour ces composés est $M_y Mo_6 X_8$ où M peut être presque n'importe quel métal, y peut varier de 1 à 4 suivant la nature de M , et X est un chalcogène ($X = S, Se, Te$).

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés des deux sulfures: SnMo_6S_8 et PbMo_6S_8 ($y \approx 1$ pour Sn et Pb) dans lesquels nous avons dilué le gadolinium et l'euprimum. Ces deux Terres Rares forment aussi bien les composés [3] TRMo_6S_8 (TR = Eu, Gd) que les solutions solides ou pseudo-ternaires [77, 3, 78]: $\text{TR}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (M = Sn, Pb). Les mesures de susceptibilité montrent que dans les composés TRMo_6S_8 le gadolinium est trivalent (Gd^{+3}) et l'euprimum bivalent (Eu^{+2}).

II.1.1. Structure

Les sulfures ternaires du molybdène cristallisent dans une structure hexagonale-rhomboédrique avec un angle rhomboédrique très proche de 90° . Ils peuvent être vus comme un empilement d'unités Mo_6S_8 . Chaque unité est constituée d'un cube légèrement déformé dont les sommets sont les atomes de soufre et sur les faces duquel sont disposés les atomes de molybdène. Ceux-ci forment un octaèdre déformé que l'on appelle "cluster" parce que les distances Mo-Mo à l'intérieur d'une unité sont beaucoup plus petites que les distances Mo-Mo entre les unités. Les six atomes de molybdène et six des atomes de soufre sont en position 6f autour de l'axe ternaire, les deux soufre restant sont en position 2c sur cet axe. Les éléments M ou TR qui nous intéressent se placent principalement au centre de la maille rhomboédrique (0, 0, 0) en position la sur l'axe ternaire. La structure est illustrée par la figure 11 tirée de Marezio et al. [80].

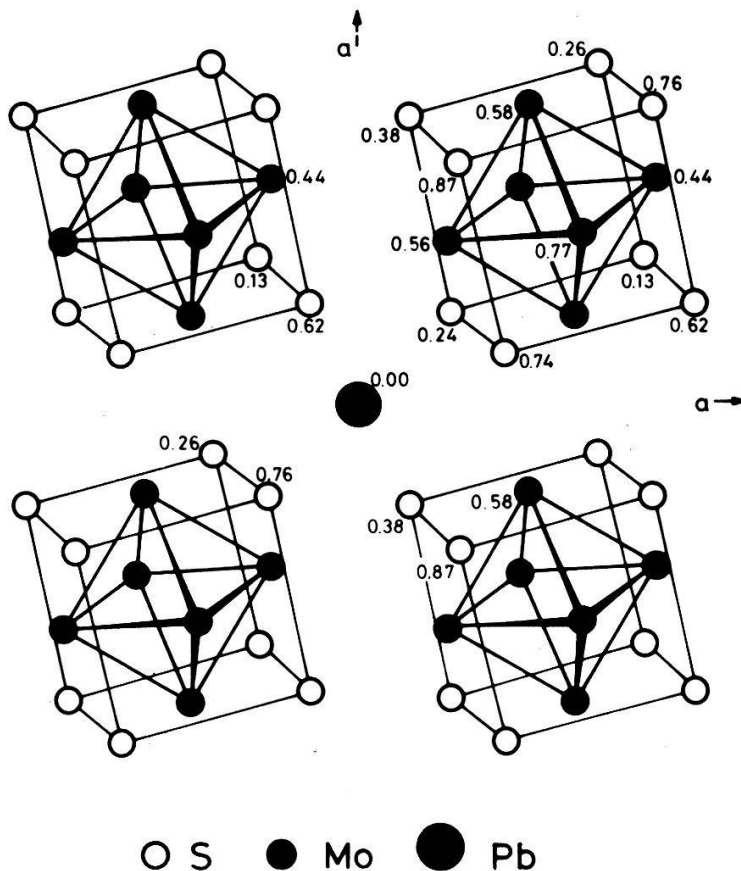


Figure 11

Projection de la structure de PbMo_6S_8 sur les axes rhomboédriques. La hauteur des atomes est donnée en fraction du paramètre de la maille. Tirée de [80].

Le site du plomb a été étudié en détail [80, 81]: il s'agit d'un cube déformé de symétrie trigonale ($D3d$) dont les caractéristiques sont:

- six liaisons longues Pb-S de 3.12 Å avec les soufre en position 6f
- deux liaisons courtes Pb-S de 2.78 Å avec les soufre en position 2c
- les angles du cube déformé sont 85°9, 93°1 et 95°1.

Yvon [82] a montré que les atomes M et TR n'occupaient pas exactement la position (0, 0, 0). Cette délocalisation est de l'ordre de 0.07 Å pour Gd, Pb et Sn.

Nous avons écrit, et sauf exceptions, nous continuerons à le faire, la formule chimique sous la forme MMo_6S_8 . En fait, la composition exacte de ces substances est encore sujette à discussion. Nous aurions affaire, selon les interprétations, soit à un défaut de M et de S, soit à un excès de Mo soit à un excès ou un défaut de M seulement. Excès et défaut s'entendent par rapport à la formule idéale citée. De plus, la phase pourrait exister sur un certain domaine de composition.

II.1.2. *Températures critiques*

La figure 12 indique les températures critiques en fonction de la concentration pour les deux séries [2, 3, 77, 78, 83] $TR_xM_{1-x}Mo_6S_8$ (TR = Gd, Eu; M = Sn, Pb). Examinons ces résultats:

Composés MMo_6S_8 : les valeurs des températures critiques publiées pour ces composés sont très dispersées. Ceci est attribué essentiellement à la non stoechiométrie que nous avons déjà évoquée. Des corrélations entre les températures critiques et les volumes de la maille ainsi qu'entre les températures critiques et les angles rhomboédriques ont aussi été mises en évidence. Nous pouvons résumer la situation en disant que:

$$\begin{array}{ll} \text{SnMo}_6\text{S}_8 & T_c = 12 \pm 2 \text{ K} \\ \text{PbMo}_6\text{S}_8 & T_c = 13 \pm 2 \text{ K} \end{array}$$

Composés $TRMo_6S_8$ [3]:

$$\begin{array}{ll} \text{Gd}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8 & T_c = 1.4 \text{ K} \\ \text{Eu}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8 \text{ et } \text{EuMo}_{6.35}\text{S}_8 & T_c < 1.1 \text{ K} \end{array}$$

Composés pseudo-ternaires:

$Gd_xM_{1-x}Mo_6S_8$: la variation de la température critique en fonction de x est attribuée à trois effets. Les deux premiers, variation du volume de la maille et remplacement d'un ion bivalent ($M = \text{Pb}^{+2}$ ou Sn^{+2}) par un ion trivalent (Gd^{+3}), sont rencontrés également dans la série $\text{La}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Le troisième effet est dû à l'échange entre les électrons de conduction et les ions magnétiques (voir I.2.1). Fischer [76] remarque que, vu que T_c dépend fortement de la préparation et de la composition de l'échantillon et vu l'importance des deux autres effets cités, on ne peut guère tirer de conclusion sur la valeur de l'échange à partir des mesures de températures critiques. $\text{Eu}_xM_{1-x}Mo_6S_8$: ici la valence du ion substitué (Eu^{+2}) est la même que celle du ion de départ. Pour $\text{Eu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ le volume de la maille [78] décroît seulement légèrement jusqu'à $x \approx 0.6$ mais est pratiquement constant. La variation de T_c avec la concentration n'est donc en principe due qu'à l'interaction d'échange dont nous avons déjà parlé. La valeur de dT_c/dx pour $x=0$ est extrêmement faible pour $\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et un peu moins pour

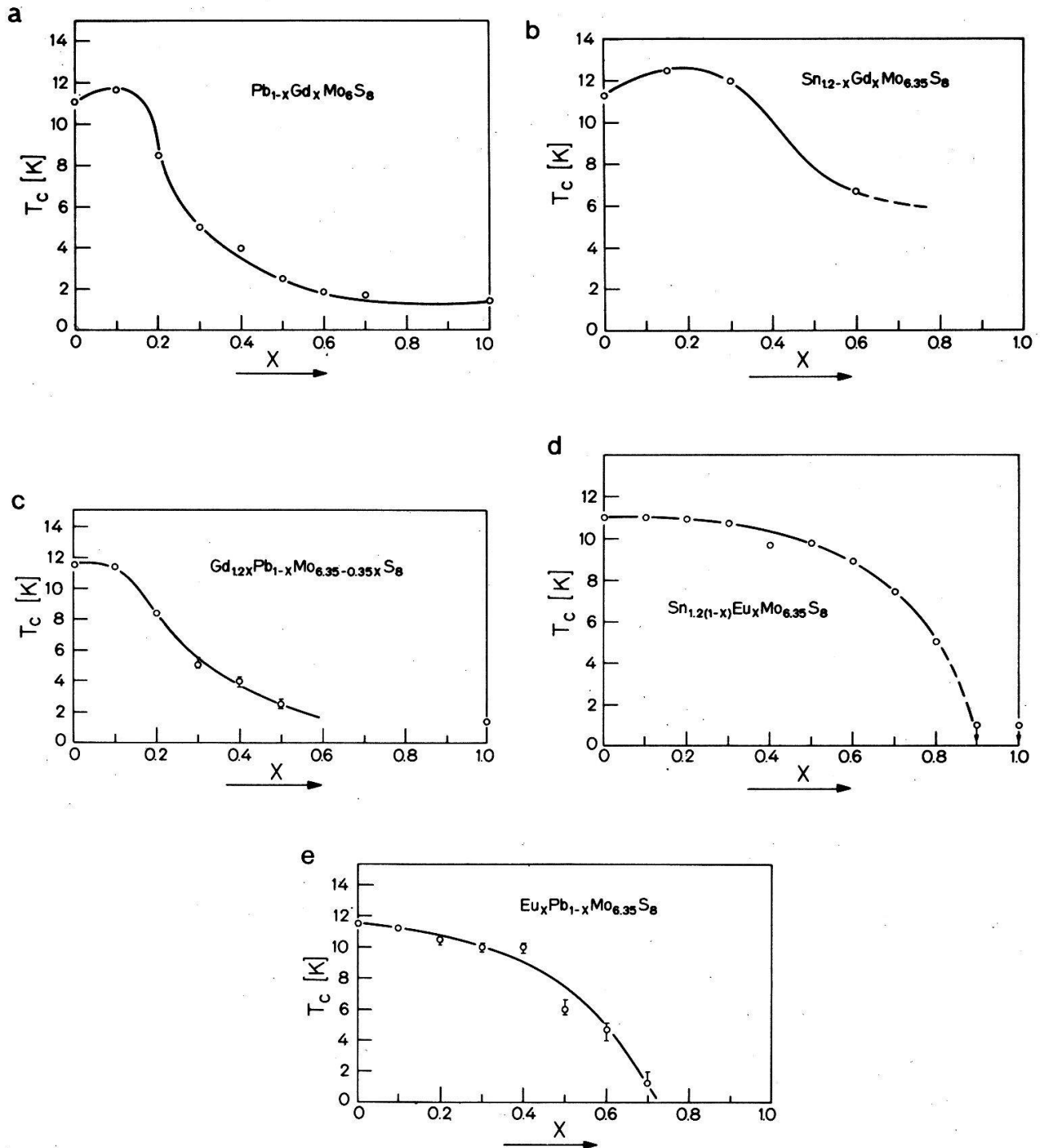


Figure 12

Températures critiques en fonction de la concentration x pour les séries $TR_xM_{1-x}Mo_6S_8$ (TR = Eu, Gd; M = Sn, Pb). Adaptées d'après [3, 77, 78, 83].

$Eu_xPb_{1-x}Mo_6S_8$ (pour cette série une partie de cette décroissance peut être liée à celle du volume de la maille). Le résultat de l'équation (47) donne donc une valeur extrêmement faible pour le produit $N(E_F)J_2^2$. La chute rapide de la température critique à haute concentration ($x \approx 0.6-0.7$) est cependant incompatible avec la théorie d'Abrikosov-Gorkov [40]. En d'autres termes nous pouvons dire qu'en prenant des concentrations critiques (concentrations pour lesquelles

$T_c = 0$) plausibles d'après les mesures (0.9 pour Sn et 0.75 pour Pb), la théorie d'A.-G. prévoit une courbe située bien au-dessous des points expérimentaux et donc une pente dT_c/dx ($x = 0$) beaucoup plus grande. Ce phénomène est mal expliqué et pourrait être dû à des effets d'ordre magnétique, bien que ceux-ci n'apparaissent pas dans les mesures de susceptibilité.

II.1.3. *Champs critiques*

Notre intention est de donner ici une idée des ordres de grandeur qui sont en jeu et des conséquences de l'effet de compensation dont nous avons parlé en I.2.1. Les figures 13a et b sont tirées de Fischer et al. [2] et représentent les champs critiques supérieurs (H_{c2}) en fonction de la température. La ligne horizontale discontinue est à 12.5 kGauss et correspond au champ de résonance pour $g = 2$ à 35 GHz. Dans les deux figures les cercles vides sont les valeurs pour le composé sans ion magnétique (SnMo_6S_8 dans la figure 13a et PbMo_6S_8 dans la figure 13b). L'augmentation du champ critique obtenue en substituant une partie de Sn par Eu est clairement mise en évidence dans la figure 13a. Seule une partie de cette augmentation est due à l'effet de compensation, l'autre partie provenant d'un changement de champ critique orbital ayant pour origine la substitution de Sn par Eu. Supposant que cette modification est identique quand on substitue Sn par Pb et soustrayant l'augmentation de champ critique qu'elle provoque Fischer et al. [2] déduisent, d'après la formule (51) et pour $N(E_F) = 0.55$ états/eV-atomes-spin, une valeur de l'échange $J_1 \approx -0.02$ eV. L'augmentation du champ critique obtenue par substitution de Pb par Eu est illustrée par la figure 13b.

Pour les séries $\text{Gd}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$) le champ critique, au lieu d'être augmenté comme ci-dessus, est au contraire diminué [77] par rapport à celui des composés purs; cela indique que que l'échange J_1 est positif.

II.2. *Préparation des échantillons*

II.2.1. *Synthèse*

Les éléments utilisés sont de pureté 5N (S, Pb, Sn), 4N (Mo) et 3N (Eu, Gd); Mo et S sont en poudre, Pb et Sn sont sous forme de billes, Eu et Gd sont sous diverses formes: éponge, petits morceaux découpés dans une feuille, copeaux tirés d'un barreau. Pour les composés du plomb, celui-ci a été généralement introduit sous forme de PbS synthétisé de la manière suivante: le plomb, après avoir été "etché" est mélangé au soufre et introduit dans une ampoule de quartz qui est ensuite scellée. La formation de PbS est obtenue en quelques heures à 500°C. Pour les composés contenant de l'euporium, il est préférable d'introduire celui-ci sous forme de EuS qui est disponible commercialement en pureté 3N. Le Gd a toujours été introduit directement. Les quantités nominales des constituants de départ sont pressées (4 à 5 tonnes/cm²), placées sous ampoules de quartz scellées et mises à réagir pendant environ 24 heures à 1050°C. Les pastilles sont ensuite cassées, réduites en poudre qui est bien homogénéisée et le processus de réaction est recommencé. L'analyse aux rayons X décèle souvent la présence d'une faible quantité de phases parasites (Mo_2S_3 , MoS_2).

Certains des échantillons mesurés nous ont été fournis par le Professeur Ø. Fischer et M. Decroux.

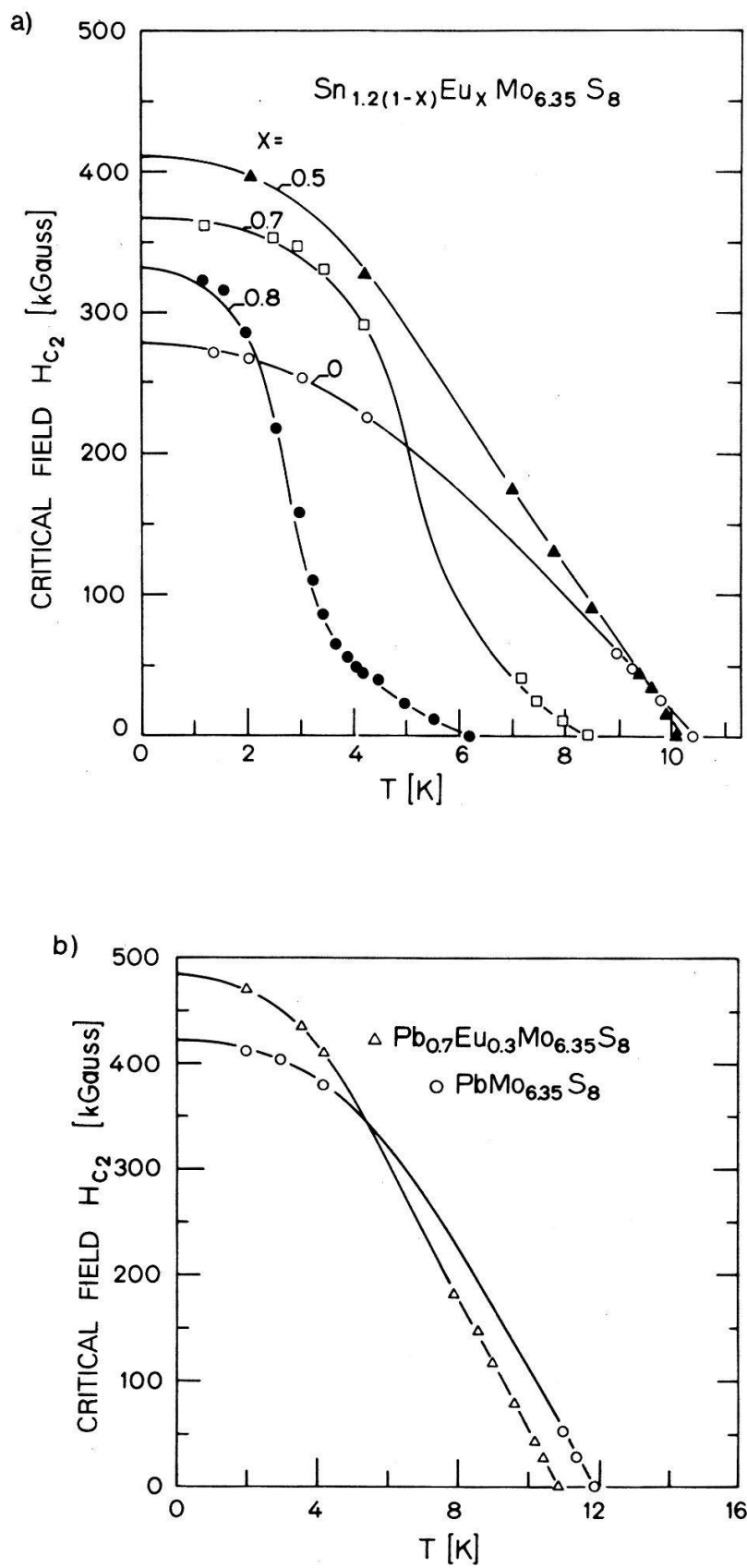


Figure 13
Champs critiques (H_{c2}) en fonction de la température pour les séries $\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$. Adaptées de [2].

II.2.2. *Traitement après la synthèse*

Une des caractéristiques des substances étudiées est la sensibilité de la largeur de la transition supraconductrice à la manière dont les poudres sont préparées en une forme appropriée aux mesures [84]. Des poudres pressées en pastilles et qui ne subissent ensuite pas de recuit ont des largeurs de transition de plusieurs degrés. Pour les mesures de R.S.E. il est préférable, de façon à augmenter la surface de l'échantillon donc l'intensité du signal, d'utiliser des poudres plutôt que des poudres compactées. Les échantillons que nous avons mesurés sont de quatre types:

- A) poudres grossièrement broyées provenant d'échantillons recuits
- B) poudres grossièrement broyées provenant d'échantillons pressés
- C) poudres finement broyées provenant d'échantillons recuits
- D) poudres finement broyées puis soumises à un recuit sous cette forme.

Nous avons appelé "recuit" un traitement thermique d'environ un jour à une température comprise entre 800°C et 1050°C. Ce genre de traitement thermique conduit généralement à des largeurs de transitions raisonnables [84, 3, 85] de l'ordre de un à quelques dixièmes de degré. Nous verrons au cours du chapitre suivant les conséquences de ces quatre types de préparation sur les mesures de R.S.E.

La grandeur des grains des poudres est très variable surtout dans les types A) et B). Les plus gros sont de l'ordre de 40 μm et semblent être des amas de grains plus petits. La majorité des particules dans les types C) et D) ont une dimension de l'ordre de 3 μm et plus petite. Dans les types A) et B) la moyenne se situe aux environs de 10 μm .

En partant de substances déjà synthétisées nous avons essayé, malheureusement sans succès, d'obtenir des monocristaux selon deux méthodes: le transport en phase gazeuse et la fusion de zone. Pour le transport en phase gazeuse le gaz de transport, Cl_2 , est introduit sous forme de PtCl_4 ou PtCl_2 dans un tube de quartz contenant, dans une autre partie, une pastille du composé. Le chlore est libéré par chauffage à environ 650°C pendant quelques dizaines de minutes. La partie de l'ampoule qui contient le Pt est ensuite enlevée. Le tube de verre est disposé dans un gradient de température. L'échantillon, placé à une des extrémités du tube, est dans la région de température la plus élevée. Aucun monocristal de grandeur suffisante pour les mesures R.S.E. ($\sim 1 \text{ mm}^3$) n'a pu être obtenu. Il est connu [96, 76] que les sulfures ternaires doivent être soumis à des pressions élevées pour pouvoir être fondus. Dans l'intention d'utiliser la pression créée par l'évaporation de la substance elle-même, nous avons essayé divers dispositifs étanches permettant de fondre ces échantillons dans un four à induction. Le dispositif est déplacé lentement au travers d'une spire d'induction. Nous n'avons pas eu plus de succès avec ce procédé.

II.3. *Techniques expérimentales*

Les mesures faisant l'objet de ce travail ont été effectuées à l'aide d'un appareillage qui, pour l'essentiel, existait. Nous nous contenterons donc d'en donner une brève description. Nous avons mis au point un système d'acquisition et de traitement des spectres qui n'a cependant pas été utilisé pour l'obtention des

résultats présentés ici. Nous ne parlerons de ce système et des programmes conçus pour sa gestion qu'en appendice (Appendice 2). Quelle que soit la fréquence de mesures, les échantillons montrent une forte tendance à l'échauffement quand la puissance microonde et/ou l'amplitude de la modulation sont élevées. Cette tendance est particulièrement bien visible dans une gamme de températures où, comme nous le verrons, l'allure des spectres change rapidement. Nous avons toujours maintenu la puissance microonde et l'amplitude de modulation en-dessous des niveaux auxquels l'échauffement apparaît. Il est clair que cela a parfois nui à la valeur du rapport signal sur bruit.

Tous les spectromètres par réflexion utilisés possèdent des klystrons dont la fréquence est asservie à la fréquence de résonance de la cavité par modulation de la tension de réflexion (Contrôle Automatique de Fréquence, "A.F.C."). La dérivée du signal R.S.E. est obtenue grâce à un champ de modulation et à un détecteur de phase ("P.S.D." ou "lock-in").

II.3.1. 10 GHz (Bande X)

Le spectromètre est un Varian E-Line commercial. La fréquence de la modulation est 100 kHz. La cavité cylindrique commerciale (Decca Radar) travaille en mode TE_{011} , et est maintenue à température ambiante. Entre 1.2 K et 4.2 K nous utilisons un dewar de verre à doigt (cryostat à bain). Le doigt du dewar qui pénètre dans la cavité est en suprasil. Un flux d'azote à basse température (~ 150 K) circule entre le doigt du dewar et un tube de polystyrène expansé. Ceci permet de diminuer la consommation d'He et le bruit associé à son ébullition dans la queue du dewar. La cavité est parcourue par un flux d'azote chaud (température ambiante) de façon à éviter la condensation. La température est mesurée par la pression dans le bain d'hélium. Au-dessus de 3.7 K un cryostat à flux commercial (Oxford Instrument) est employé. La température est variée en changeant le flux d'He ou/et par un échauffement de celui-ci à l'aide d'une résistance. La température est contrôlée par un thermocouple placé dans le flux d'He ou par un thermocouple en contact thermique avec l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige de cuivre. Dans les deux cryostats, les échantillons en poudre sont mis en suspension dans de l'huile de paraffine et introduits dans de minces tubes de suprasil.

II.3.2. 35 GHz (Bande Q)

A) Nous décrivons ici l'appareillage mis à notre disposition lors des mesures effectuées à la Technische Hochschule Darmstadt, R.F.A. (Professeur Elschner). Le spectromètre est un Varian commercial. La fréquence de modulation est 270 Hz. La cavité cylindrique travaille en mode TE_{011} et est introduite dans une enceinte fermée contenant un gaz d'échange. Cette canne de mesure est plongée dans le bain d'hélium liquide. La température est variée par un chauffage dans l'enceinte et sa valeur est déterminée à l'aide d'une thermistance située sur le corps de la cavité. Les poudres sont collées sur un morceau de papier adhésif qui est introduit dans un petit trou aménagé dans le fond de la cavité.

B) Dans cette partie, nous parlerons de l'appareillage que nous avons employé à la Freie Universität Berlin, R.F.A. (Professeur Baberschke). Le

spectromètre est un Varian E-Line commercial. La fréquence de modulation dépend de la cavité utilisée:

cavité "basses températures":	270 Hz et 1 kHz
cavité "températures moyennes":	généralement 1 kHz
cavité "température ambiante":	100 kHz

Les trois cavités sont cylindriques et travaillent en mode TE_{011} . La cavité "température ambiante" est commerciale (Varian). Les deux autres allient des parties fabriquées commercialement et des parties construites par les utilisateurs. Entre 1.2 K et 4.2 K la cavité "basses températures" dont les parois sont métalliques est plongée dans un bain d'hélium liquide (cryostat de verre). Les bobines de modulation sont disposées à l'extérieur du cryostat. La température est déterminée par la pression d'hélium. Il n'a pas été nécessaire d'obtenir des spectres expérimentaux entre le point λ de l'hélium (2.18 K) et 4.2 K aussi n'avons nous pas été gênés par le bruit provoqué par l'ébullition de l'hélium dans la cavité. Entre 4.2 K et ~ 20 K la cavité "températures moyennes" est utilisée dans un cryostat à flux commercial (Oxford Instrument). Le flux d'He refroidit une enceinte remplie de gaz d'échange dans laquelle se trouve la cavité. La température est variée par chauffage d'une résistance et/ou réduction du flux d'hélium. Elle est mesurée à l'aide d'une résistance au carbone fixée sur le corps de la cavité. Un thermocouple situé dans l'enceinte permet également un contrôle. Les bobines de modulation sont fixées rigidement sur la cavité. A 77 K nous avons utilisé la cavité "basses températures" dans le cryostat à bain. L'enceinte extérieure du dewar est refroidie à l'azote liquide; l'enceinte intérieure est remplie d'hélium gazeux qui assure le contact thermique. Les mesures à température ambiante ont été effectuées avec les trois types de cavité. Les échantillons en poudre sont mélangés à de la graisse à vide exempte d'impuretés donnant un signal R.S.E. et disposés sur un porte-échantillon en PTFE ou introduits dans un mince tube de suprasil. Certains échantillons disposés sur du papier adhésif (comme précédemment) ont également été mesurés.

II.3.3. 60 GHz (*Bande V*)

Nous décrivons dans cette section l'appareillage utilisé par le Dr van Meijel qui a effectué ces mesures pour et avec nous à la Katholiecke Universiteit Leuven, Belgique (Professeur Witters). Le spectromètre est formé en partie d'éléments commerciaux et en partie d'éléments construits sur place (en particulier le contrôle automatique de fréquence). L'ensemble guide d'onde-cavité-système de modulation a été conçu et réalisé par les utilisateurs. La construction est très rigide et comprend en particulier deux innovations intéressantes [87]: le couplage entre le guide d'onde et la cavité [88], et le système de modulation [89]. Le couplage est assuré par rotation du guide d'onde par rapport à la cavité. Cette dernière peut être fixée solidement. L'ensemble diminue la microphonie et le réglage du couplage peut se faire aisément et sur une grande plage. Le signal de modulation est créé à l'intérieur de la cavité ce qui autorise une modulation à 100 kHz malgré une cavité aux parois épaisses, augmente l'efficacité puisque le signal est créé près de l'échantillon, diminue les pertes donc l'échauffement et diminue la microphonie et le "pick-up" de modulation. Une sorte de transformateur délivre au secondaire un signal important alors que le primaire, qui est

constitué de plusieurs spires, n'est parcouru que par un faible courant (gain en courant ~ 2000 [89]). Ceci diminue les vibrations des fils d'amenée du courant provoquées par l'interaction entre celui-ci et le champ magnétique statique. L'ensemble cavité-système de modulation est entouré d'une enceinte dans laquelle on introduit un gaz d'échange. Le tout est plongé dans le bain d'hélium. Le cryostat métallique refroidit également la bobine supraconductrice source du champ statique. La température est variée par chauffage du gaz d'échange et mesurée à l'aide d'une thermistance. Les poudres sont collées sur un morceau de papier adhésif pour être mesurées.

II.4. Mesures à 10 GHz

Les résultats que nous présenterons, interpréterons et discuterons dans les prochains chapitres ont été obtenus à 35 GHz et à 60 GHz. Les mesures à 10 GHz se heurtent à deux types de problèmes. Le premier est lié à l'interprétation des mesures. Comme nous l'avons vu dans la section I.4.2 l'interprétation des spectres à bas champ est quasiment impossible dans des poudres. Les valeurs du paramètre D (voir chapitre III) pour Gd^{+3} et Eu^{+2} correspondent, pour 10 GHz, à des rapports H_{00}/D de 4.4 et 3.3 respectivement. La figure 7 permet de se rendre compte de la position des raies et de la difficulté de leur identification. Ce problème est présent même dans les échantillons concentrés ($x = 1$). Dans ce cas, le signal correspondant à la raie unique n'est pas égal à zéro à champ nul, ce qui enlève son sens à la mesure de la largeur de raie et à celle du facteur g . Le deuxième problème est d'ordre expérimental et nous allons maintenant l'exposer.

II.4.1. Le problème du bruit

Un important bruit aléatoire, de basse fréquence apparaît quand la température est égale ou inférieure à la température critique. Pour de faibles concentrations d'impuretés ($x < 0.3$) ce bruit masque complètement le signal R.S.E. Il est présent dans tous les ternaires testés, y compris les séléniures, qu'ils contiennent des Terres Rares en substitution ou non. Bien que beaucoup plus faible (un signal parasite provenant du dewar sert de référence) il est visible également dans Mo_6Se_8 ($T_c \approx 6$ K). L'amplitude de la modulation, la puissance des microondes, la vitesse de balayage du champ statique, n'ont aucune influence sur l'intensité du bruit (le signal R.S.E. ou le signal parasite servent de référence). Cette intensité est plus grande en champ statique nul qu'en champ non nul et, dans certains échantillons (H_{c2} faibles ou T proche de T_c), elle diminue quand le champ augmente. Le comportement quand la température varie n'est pas très clair: pour certains échantillons (concentrés: $x \sim 1$) l'amplitude du bruit semble diminuer pour des températures plus petites qu'environ $T_c - 2$, pour d'autres échantillons, elle semble au contraire augmenter quand la température diminue. Ce bruit apparaît aussi bien dans le cryostat à bain que dans celui à flux et pour des poudres en suspension dans de la paraffine comme pour des poudres collées sur du papier adhésif. Aucun bruit d'une telle amplitude n'a été observé à 35 GHz et à 60 GHz.

Il est généralement admis, aussi bien en R.M.N. (voir par exemple [94])

qu'en R.S.E. [49], que le bruit invariablement rencontré dans l'état supraconducteur est lié au mouvement des lignes de flux. Ce bruit est en général d'autant plus important que les échantillons sont plus purs [49] (ancrage des lignes de flux moins important). Il est également plus fort à basse fréquence (10 GHz) qu'à plus haute fréquence (35 GHz) [95]. Toutes les caractéristiques citées du bruit que nous avons observé sont cependant en contradiction avec cette explication. Aucune des autres hypothèses que nous avons envisagées n'est satisfaisante, aussi l'origine de ce bruit reste-t-elle un mystère pour nous.

II.5. Procédure de simulation des spectres

(Illustrée par Gd:SnMo₆S₈ à 35 GHz)

Nous avons évoqué au paragraphe I.5 le programme de calcul numérique donnant la solution (χ) de l'équation (71). Nous avons adapté ce programme, qui existait déjà, aux spectres de poudres. Nous allons en premier lieu préciser ici les hypothèses principales de validité du calcul, ensuite nous parlerons des paramètres à introduire dans le programme qui sont de deux types: les paramètres imposés par l'expérience et ceux qui sont ajustables. La détermination de ces derniers sera illustrée par comparaison avec les spectres expérimentaux du Gd dans SnMo₆S₈ (Gd:SnMo₆S₈) à 35 GHz. Signalons que, grâce à sa structure particulière, l'équation (71) peut être résolue par une méthode d'itération [57]. Cette méthode diminue d'une manière appréciable le temps de calcul par rapport à la méthode usuelle d'inversion de la matrice $(A - \omega_i)$.

II.5.1. Hypothèses principales

Température:

$T \gg T_K$ = la température de Kondo du système [90]

$T > T_M$ généralement le système physique subit une transition de type verre de spin à une température T_N plus élevée que T_M , la condition sur la température devient alors $T > T_N$.

$k_B T > g_i \mu_B H_{00}$

Echange ion-électron:

L'hamiltonien utilisé est du type $s-d$ tel que celui qui est donné par l'équation (6).

Champ cristallin:

faible par rapport au champ de résonance sans structure fine (dans le cas présent $D \ll H_{00}$).

II.5.2. Paramètres non ajustables

Nous précisons ici la signification des paramètres et dans certains cas leurs valeurs numériques pour Gd⁺³ et Eu⁺².

$S = 7/2$ le spin de l'impureté

$g_i = 1.99$ le facteur g de l'impureté isolée

$g_e = 2.00$ le facteur g des électrons de conduction

ν la fréquence de mesure

c la concentration des impuretés; nous avons toujours pris la concentration nominale

$N(E_F)$	la densité d'états au niveau de Fermi; nous avons admis [91, 76]: $N(E_F) = 0.55$ états/eV-atome-spin pour SnMo_6S_8 et $N(E_F) = 0.63$ états/eV-atome-spin pour PbMo_6S_8 . Nous donnerons cependant autant que possible les résultats sous une forme qui s'affranchisse de ces valeurs.
T	la température de mesure

II.5.3. Paramètres ajustables

Commençons par identifier ces paramètres:

D	paramètre de champ cristallin
ΔH_0	largeur de raie résiduelle (à $T = 0$)

Nous avons déjà évoqué le fait (I.1.4) que plusieurs effets contribuaient à cette largeur. Celui qui est dû à une dispersion de la valeur du paramètre de champ cristallin est introduit sous la forme [9, 37]:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{00} + \eta |H_{S_z} - H_{00}| \quad (74)$$

$|H_{S_z} - H_{00}|$ représente la distance en champ de la raie de résonance par rapport au centre du spectre.

ΔH_{00} est la nouvelle largeur résiduelle qui doit tenir compte de l'effet de la concentration et de celui de la fréquence.

$\eta = |\Delta D/D|$ est une mesure de la dispersion ΔD des valeurs de D . Une discussion de l'origine physique de cette dispersion sera donnée dans le chapitre suivant.

J_1	valeur de l'échange liée au déplacement de g
J_2	valeur de l'échange liée à l'élargissement des raies.
δ_{eL}	taux de relaxation des électrons vers le réseau
T_M	la température d'ordre effective
β	le rapport absorption/dispersion pour la forme de raie

Examinons maintenant comment ces paramètres sont déterminés dans le cas de $\text{Gd}:\text{SnMo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz. Nous commençons par un spectre expérimental pour T compris entre 4 K et 5 K tel que celui qui est reproduit dans la partie supérieure de la figure 14. La formule nominale pour cet échantillon est $\text{Gd}_{0.16}\text{Sn}_{1.17}\text{Mo}_{6.67}\text{S}_8$. Il faut tout d'abord se convaincre que le champ cristallin est bien interprétable par un paramètre axial $D = b_2^0$. L'identification des transitions est faite à l'aide de la figure 15 où les lettres a, b, c, d, f, h, k et m repèrent les divergences, et e la seule discontinuité visible, des fonctions de distribution dans une poudre. Ces lettres sont reportées dans la partie inférieure de la figure 14 qui donne le spectre simulé. Comme nous l'avons vu (I.4.1) la distance (en champ) \overline{df} est proportionnelle au deuxième ordre (D^2/H_{00}) alors qu'avec une bonne approximation les distances \overline{ex} (où $x \neq d, f, e$ et e est situé au centre H_{00} du spectre) sont proportionnelles à D . Les discontinuités à $\theta = 0$ pour les transitions différentes de $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ne sont visibles ni dans le spectre expérimental ni dans le spectre théorique. Le succès de l'identification des raies et le bon accord du spectre simulé plaident en faveur d'un paramètre quadrupolaire b_2^0 . Nous reviendrons encore sur ce point, lors de la discussion, dans le chapitre suivant. La valeur de D est ajustée par comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé.

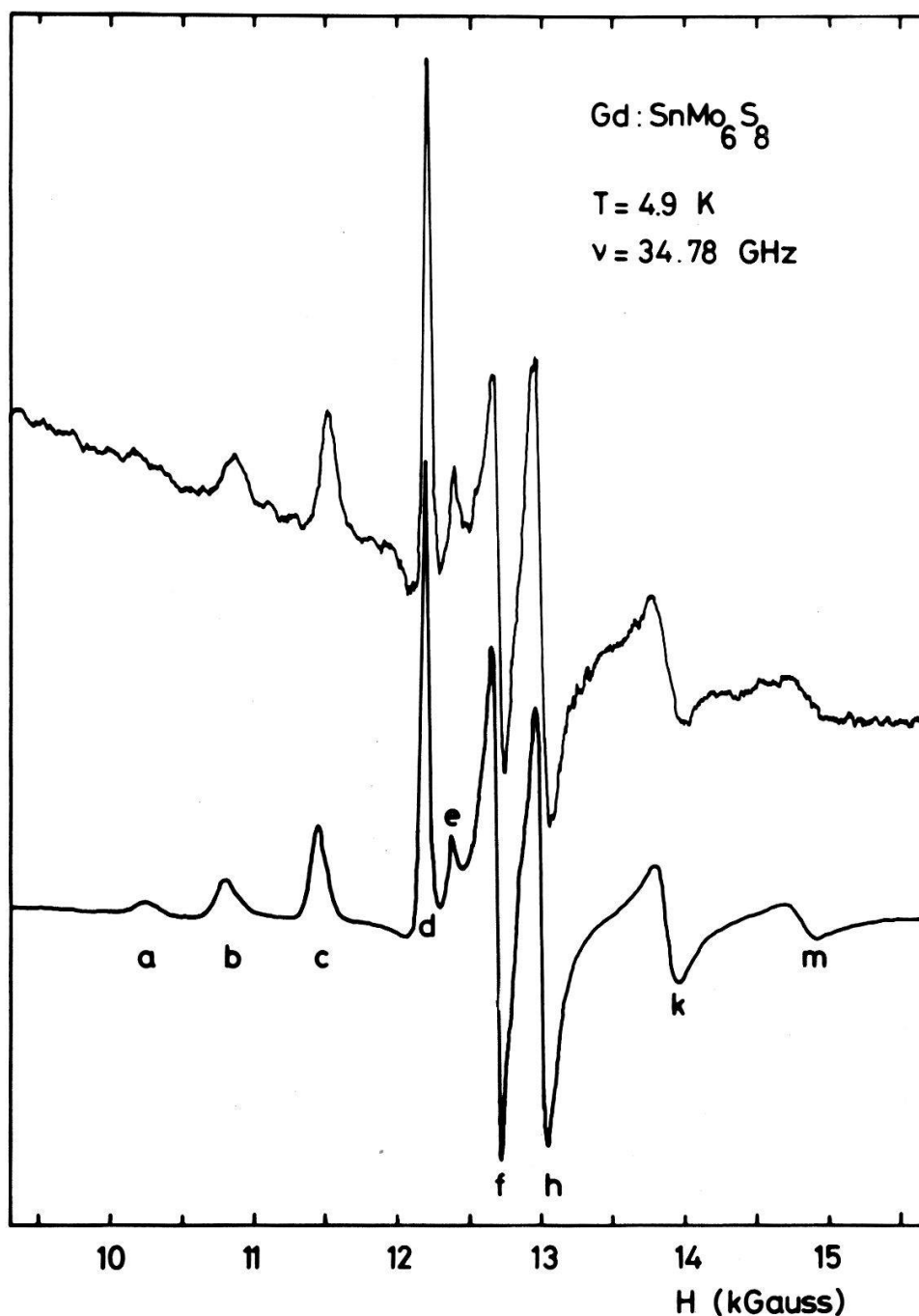


Figure 14

Spectres de résonance (dP/dH) expérimental (courbe du haut) et théorique (courbe du bas) pour $Gd_{0.16}Sn_{1.17}Mo_{6.67}S_8$. Les lettres *a* à *m* sont explicitées dans le texte.

Cette comparaison est gênée par le fait que les raies expérimentales correspondant aux divergences éloignées de H_{00} (*a*, *b*, *k* et *m*) sont élargies par rapport aux autres. Elle est cependant facilitée parce que, comme nous le verrons plus en détail, la relaxation des impuretés vers les électrons de conduction (δ_{ie}) est pratiquement coupée à cette température. De ce fait, il n'y a ni contribution à la largeur de raie ni déplacement de celles-ci dus au taux de Korringa. Pour la même raison ($\delta_{ie} \approx 0$ donc $d\Delta H/dT \approx 0$) la largeur résiduelle est également facile à déterminer dans cette gamme de températures. La valeur ΔH_{00} est obtenue

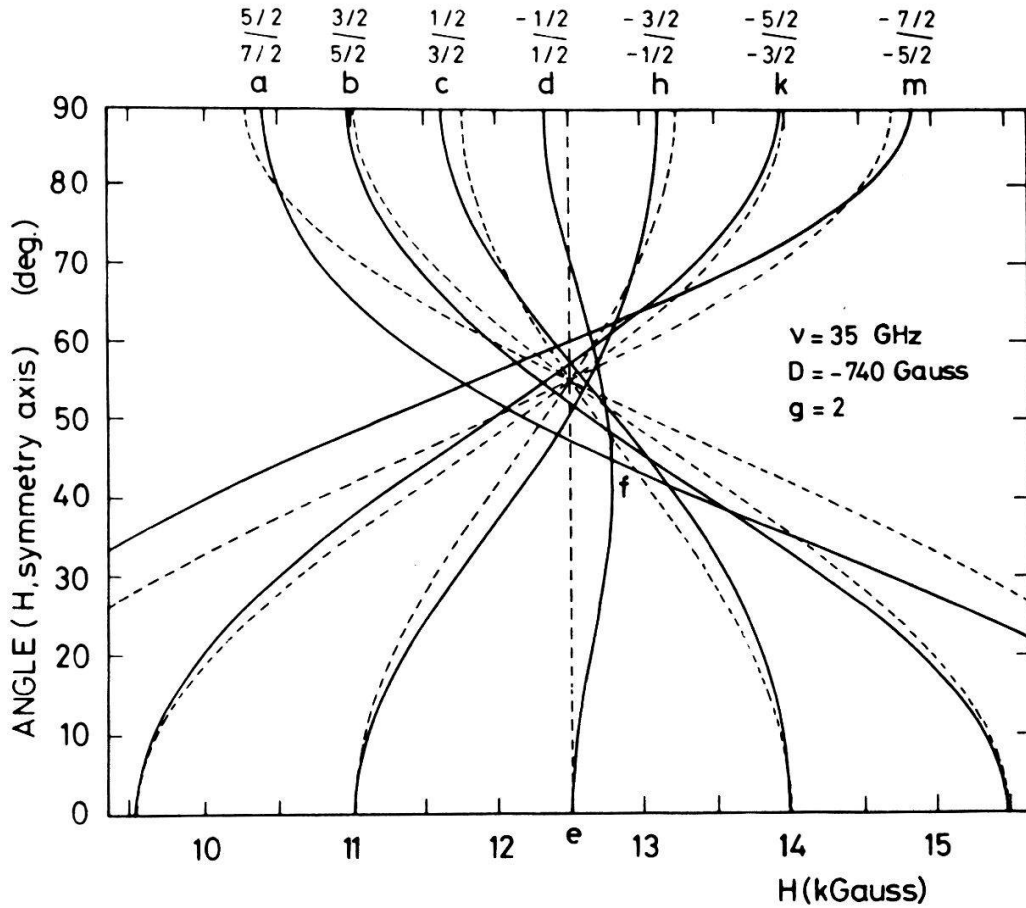


Figure 15

Position en champ des raies de résonance en fonction de l'angle. Les lettres *a* à *m* sont explicitées dans le texte. Les courbes en traits discontinus correspondent au premier ordre en *D*.

essentiellement à l'aide des raies centrales (*d*, *e* et *f*) et l'élargissement η à l'aide des raies extérieures (*a*, *b*, *k*, *m* et dans une moindre mesure *c* et *h*).

Les trois paramètres que nous venons de voir (D , ΔH_{00} , η) sont considérés comme des constantes indépendantes de la température. De plus la valeur de D ne doit pas dépendre de la fréquence de mesure. Nous pouvons nous demander s'il ne serait pas préférable d'effectuer le travail que nous venons de décrire en se basant sur un spectre mesuré à une température plus basse que 4 K. La réponse est négative pour plusieurs raisons. Premièrement, à cause de la dépopulation des niveaux certaines raies commencent à disparaître dans le bruit et nous perdons ainsi l'information sur leur position. Deuxièmement, le déplacement de la ligne de base avec le champ magnétique, visible dans la figure 14 (approximativement comme une droite de pente négative), dont la source est la supraconductivité, augmente quand la température diminue. Troisièmement, comme nous l'avons déjà dit les largeurs des raies ne diminuent plus, ce qui réduit à néant l'espoir d'obtenir des raies plus fines ou d'observer des raies supplémentaires dues aux discontinuités des fonctions de distribution. Enfin de manière tout à fait qualitative, les "meilleurs" spectres obtenus l'ont été pour des températures comprises entre 4 K et 5 K.

L'évaluation de la constante d'échange J_1 est plus délicate. Nous avons déjà dit que la discontinuité *e* correspondait à H_{00} . Par conséquent J_1 peut être déterminé d'après la formule (14) et la définition (65) de H_{00} . Cependant, la

discontinuité e n'apparaît clairement, comme dans la figure 14, que pour quelques spectres expérimentaux. La figure 16 donne l'évolution des spectres avec la température pour le même échantillon. Pour chaque température le spectre supérieur est expérimental et le spectre inférieur simulé. Il apparaît clairement que la discontinuité e disparaît très rapidement. La solution consiste alors à déduire J_1 de la position en champ du spectre dans son ensemble. Cette détermination est moins précise, à cause des largeurs de raies, et moins sûre car elle dépend aussi de la valeur de D (notamment à cause des effets du deuxième ordre) et de l'éventuelle présence d'autres paramètres de champ cristallin (par exemple b_2^2 voir I.4.2). Bien que la valeur de J_1 doive, normalement, être considérée comme une constante indépendante de la température, le déplacement de g , lui, devrait être mesuré pour toutes les températures de façon à déceler une éventuelle variation de la susceptibilité et de la densité d'états (voir formule (14)).

L'échange J_2 est en principe connu au travers de l'élargissement thermique des raies donné par (21) en tenant compte de (72) en présence de structure fine. Rappelons que ceci n'est valable que pour $k_B T \gg Sg_i \mu_B H_{00}$, soit à 35 GHz pour $T \gg 6$ K. D'autre part, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre suivant, le taux de relaxation δ_{ie} n'est pas proportionnel à T (formule (19)) pour $T < T_c$. Finalement la structure n'est jamais totalement rétrécie (même à

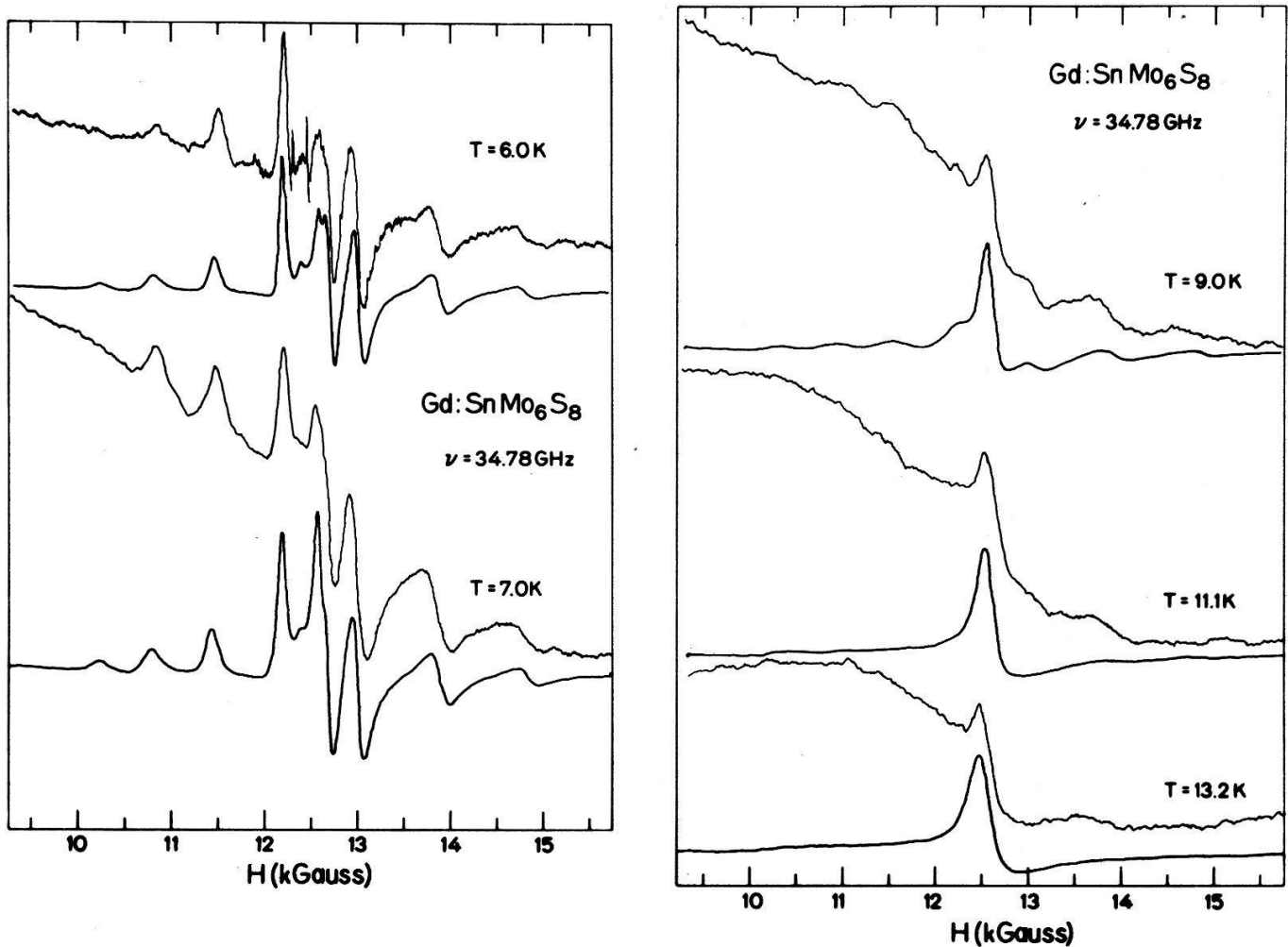


Figure 16

Spectres expérimentaux (supérieurs) et simulés (inférieurs) à diverses températures. $Gd_{0.16}Sn_{1.17}Mo_{6.67}S_8$ à 35 GHz.

température ambiante), donc la raie unique ne subit pas un élargissement donné par (21). Tous ces facteurs font que la détermination de J_2 n'est possible qu'en comparant les spectres expérimentaux aux spectres simulés pour des températures plus grandes que la température critique.

Le taux de relaxation δ_{eL} peut être estimé en se basant sur la valeur du couplage spin-orbite déduite des mesures de supraconductivité. Le paramètre de couplage spin-orbite [93] est:

$$\lambda_{so} = \frac{2\hbar}{3\pi\tau_{so}k_B T_c} \quad (75)$$

Fischer [76] donne pour ce paramètre:

- $\lambda_{so} > 4$ d'après la valeur de la limitation paramagnétique aux champs critiques
 - $\lambda_{so} \approx 8$ d'après les mesures de l'effet de compensation
 - $\lambda_{so} > 10$ d'après la forme des champs critiques en fonction de la température.
- Cependant cette dernière méthode surestime généralement la valeur de λ_{so} [76].

En prenant $\lambda_{so} = 10$ et $T_c = 12$ K et en nous souvenant que $\delta_{eL} = 2/3\tau_{so}$ nous obtenons par (75):

$$\delta_{eL} = 5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

D'autre part les mesures de R.S.E. ne mettent en évidence aucun signe de "bottleneck" (en particulier la largeur de la raie à température ambiante est indépendante de la concentration). La condition de "non-bottleneck" (cf. I.1.4), simplifiée pour $\omega_i = \omega_e$ ($g_i = g_e$) et $\chi_e \ll \chi_i$, est $\delta_{ei} < \delta_{eL}$. Avec les valeurs numériques adaptées à notre situation cela entraîne:

$$\delta_{eL} > 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

ce qui est bien compatible avec le résultat ci-dessus. Nous avons généralement pris pour δ_{eL} des valeurs comprises entre 10^{13} et 10^{15} sec^{-1} . L'utilisation de valeurs plus grandes ne change rien aux spectres. A hautes températures (77 K et ambiante) des effets de "bottleneck" commencent à apparaître dans les simulations pour δ_{eL} de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} sec^{-1} , ce qui est en accord avec le chiffre que nous venons de calculer.

Nous avons essayé a priori de poser $T_M = 0$ dans les essais de simulation. Cette attitude est justifiée par le fait que l'interaction TR-TR (voir par exemple Fischer [76]) est très faible même dans les composés TRMo_6S_8 et que nous avons affaire ici à des concentrations environ dix fois plus faibles de Terres-Rares. Nous reparlerons de ce point lors de la discussion dans le prochain chapitre.

Pour avoir une idée de la valeur à donner à β , commençons par estimer la profondeur de peau. En prenant une résistivité à basse température:

$$\rho = 0.2 \text{ m}\Omega \text{ cm} \quad \text{soit} \quad \sigma = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

estimée par la pente initiale (dH_{c2}/dT ($T = T_c$)) des champs critiques [76] ou par les mesures de résistivité sur $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ [92], nous obtenons par la formule (54) une profondeur de peau de

$$d \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 4 \mu\text{m} \text{ à } 35 \text{ GHz}$$

$$d \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 3 \mu\text{m} \text{ à } 60 \text{ GHz}$$

La résistivité étant à température ambiante à peu près dix fois plus élevée, la profondeur de peau sera environ trois fois plus grande. Les grandeurs (e) de grains que nous avons estimées (II.2.2) sont donc du même ordre que la profondeur de peau. Nous ne pouvons par conséquent pas nous attendre à avoir systématiquement $\beta = 1$ comme ce serait le cas pour des substances massives. Les simulations des figures 14 et 16 ont été obtenues avec $\beta = 1$. Pour le même échantillon à température ambiante la raie correspond à $\beta = 0$. Ceci indique bien également que nous sommes à la limite $d \sim e$. Nous verrons dans le chapitre suivant que pour certains spectres à basses températures nous devons aussi prendre $\beta = 0$, en particulier pour les échantillons ayant subi des traitements C) ou D) (cf. II.2.2). Comme le montre la figure 5, l'allure de la raie $1/2 \leftrightarrow -1/2$ est particulièrement sensible à la valeur de β . Il en est de même pour la partie à haut champ de la divergence h . Ces deux raies permettent ainsi de déterminer β de façon sûre. Remarquons encore qu'aucune hypothèse n'est faite a priori sur le genre de raie (Lorentzienne ou Gaussienne). Celui-ci est imposé par les susceptibilités dynamiques calculées par le programme. Seule la valeur de β est laissée libre.

III. Résultats, interprétation et commentaires

III.1. Remarques préliminaires

Avant de donner les résultats expérimentaux, de les interpréter et de les discuter, nous aimerions nous affranchir d'un certain nombre de remarques générales.

III.1.1. Echantillons de types A, B, C et D

Nous avons vu en II.2.2 les quatre types d'échantillons mesurés. Nous allons maintenant donner les différences de comportement entre ces divers types. Pour le type A l'intensité du signal R.S.E. diminue fortement quand la température est abaissée en dessous de T_c . Dans le type B le même phénomène n'est pas observé. Nous avons tout d'abord pensé que le signal R.S.E. que nous détectons provenait de régions rendues normales par la pression (cf. II.2.2 et [84]). La forte décroissance de la relaxation δ_{ie} , que nous avons cependant observée quand $T < T_c$, n'est pourtant pas compatible avec une telle explication. Une distribution de la valeur de la température critique, qui a comme répercussion une diminution de la densité d'états effective, ne peut pas à elle seule expliquer la décroissance de δ_{ie} . Puisque le signal R.S.E. pour $T < T_c$ provient bien de régions supraconductrices, nous sommes conduits à la conclusion que l'effet de la pression est de casser les grains et d'augmenter ainsi le volume pénétré par le champ. Cette conclusion est confirmée par les mesures d'échantillons de types C et D. Mis à part la forme des raies et éventuellement leurs largeurs résiduelles, les spectres et leur évolution en température sont identiques dans les quatre types.

III.1.2. Mélange absorption-dispersion

Des exemples de spectres expérimentaux et simulés de $\text{Gd}:\text{SnMo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz ont été présentés dans les figures 14 et 16. Comme nous l'avons déjà dit,

ils correspondent à $\beta = 1$ et pour le même échantillon (qui est de type B) nous avons $\beta = 0$ à température ambiante. Des exemples de spectres expérimentaux et théoriques à 4.2 K pour un échantillon de type C de formule nominale $\text{Gd}_{0.14}\text{Sn}_{1.08}\text{Mo}_6\text{S}_8$ sont donnés dans la figure 17 (une droite de pente négative a été ajoutée aux spectres théoriques pour simuler le déplacement de la ligne de base expérimentale). Ici $\beta = 0$ et le même genre de spectres est obtenu pour le type D. D'une manière générale la valeur de β ne change pas entre $T > T_c$ et $T < T_c$. Une exception à cette règle est un échantillon de $\text{Gd}_{0.14}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$ (type B) à 60 GHz pour lequel les spectres à 4.3 K et à $T \geq 6.2$ K correspondent respectivement à $\beta = 0$ et à $\beta = 1$ (voir figures 20–21).

Comme nous l'avons vu (I.2.3), la formule (58) entraîne une modification de la valeur de β dans l'état supraconducteur. Examinons ce qui se passe d'après cette formule en supposant la profondeur de pénétration à $T = 0$ plus petite que la profondeur de peau dans l'état normal ($\lambda_L(T=0) < d$). Tant que $\lambda_L(T) > d$ (T

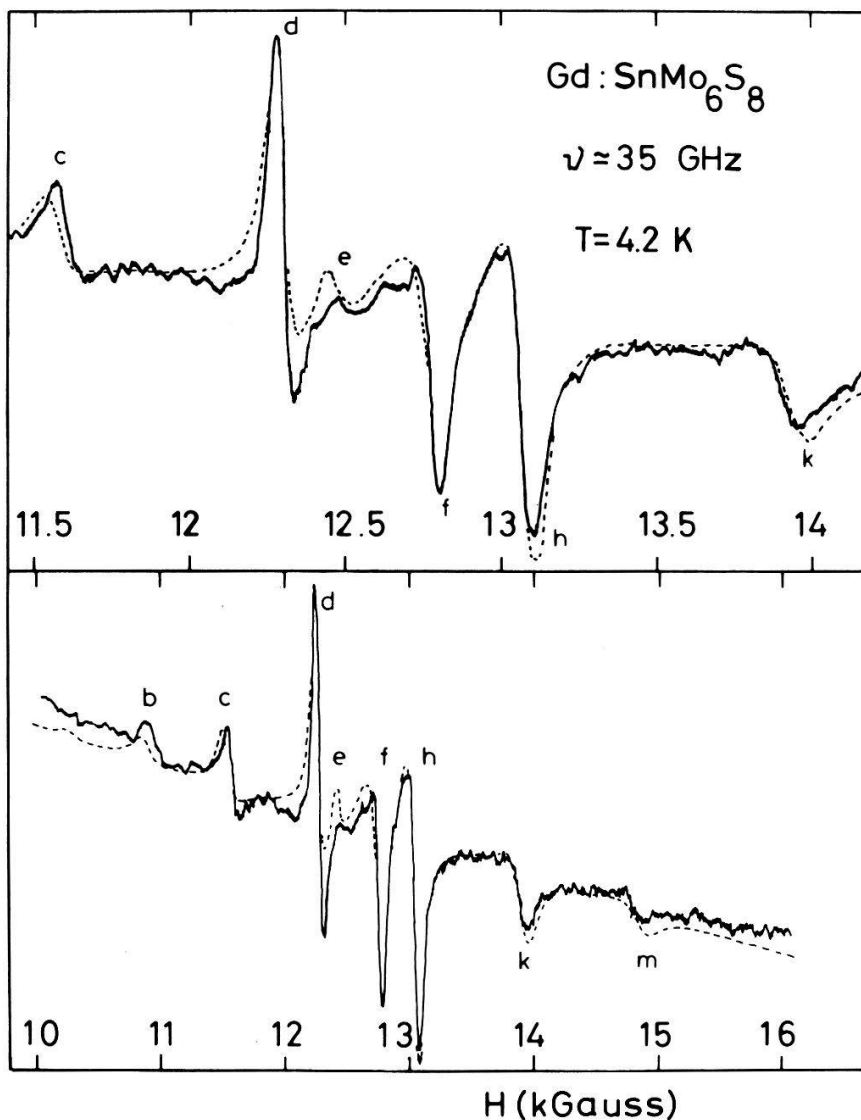


Figure 17

Spectres expérimentaux (traits pleins) et théoriques (traits discontinus) pour deux balayages différents de H_0 . Une droite de pente négative a été ajoutée aux spectres théoriques. Lettres *b* à *m*: voir figure 15 et texte correspondant. $\text{Gd}_{0.14}\text{Sn}_{1.08}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz.

proche de T_c), l'influence de l'état supraconducteur n'est pas grande et, d'autre part, l'absorption de puissance augmente légèrement quand λ_L diminue (T diminue). Dès que $\lambda_L < d$ l'absorption de puissance diminue fortement et la forme de raie est influencée de deux manières: d'une part, comme nous l'avons vu en I.2.3, λ_L apporte une contribution imaginaire à d_{eff} qui fait tendre β vers 0; d'autre part, si d est de l'ordre de la grandeur (e) des grains et donc que $\beta \approx 0$ dans l'état normal, la diminution de $|d_{\text{eff}}|$ par rapport à d (donc à e) augmente la valeur de β vers 1. En comparant ces considérations aux observations expérimentales citées ci-dessus, nous sommes amenés à la conclusion que, pour T de l'ordre de 4.2 K, λ_L doit être de l'ordre de grandeur de d ($\sim \mu\text{m}$). Le fait que les "meilleurs" spectres, c'est-à-dire ceux présentant le meilleur rapport signal sur bruit, ont été enregistrés pour des températures comprises entre 4 K et 5 K confirme ce point de vue. Comme à 4.2 K $\lambda_L(T)$ doit être pratiquement égal à $\lambda_L(0)$, nous avons une estimation de ce paramètre. Il est clair que cette estimation est très qualitative et grossière, elle donne une valeur de l'ordre d'une dizaine de fois plus grande que celle obtenue par d'autres méthodes [97, 98].

Nous avons noté λ_L la profondeur de pénétration et nous continuerons à le faire. Il y a deux raisons à cette notation. La première, uniquement pratique, permet de distinguer la profondeur de pénétration du λ introduit dans le cadre du champ cristallin (I.4.2). La deuxième est que, dans ces composés le libre parcours moyen (l) et la longueur de cohérence (ξ_0) sont beaucoup plus petits [76] que la profondeur de pénétration, et donc que la limite locale de London devrait être applicable. Nous sommes cependant conscients du fait que nous avons affaire à une profondeur de pénétration effective dont la valeur peut dépendre du type de phénomène physique et de l'échantillon envisagés.

III.1.3. *Distribution du champ*

Nous n'avons observé aucune évidence expérimentale de la présence d'une distribution de champ dans l'état supraconducteur. En particulier les largeurs de raies résiduelles sont, pour le gadolinium tout au moins, extrêmement faibles (de l'ordre de 40 Gauss pour $\text{Gd}_{0.1}$ dans les deux composés). La distance entre les lignes de vortex

$$d = (\Phi_0/B)^{1/2}$$

où Φ_0 est le quantum de flux et B est l'induction, est 400 \AA , en supposant $B = H_0 = 12.5 \text{ kGauss}$. Cette valeur est bien plus petite que la profondeur de pénétration λ_L estimée [97, 98] qui est de l'ordre de quelques milliers de Å . En prenant comme valeurs $\lambda_L \sim 3000 \text{ \AA}$, $\xi_0 \sim 30 \text{ \AA}$ [76] et $H_{c2}(4.2 \text{ K}) \approx 400 \text{ kGauss}$, nous obtenons d'après le calcul d'Abrikosov [49], une largeur de distribution (cf. I.2.3) $H_v - H_{\text{min}} \sim 20 \text{ Gauss}$ à 4.2 K. Un calcul de second moment [99] donne le même résultat. Cette largeur est de l'ordre de la moitié de la plus petite largeur de raie résiduelle observée expérimentalement. En supposant les effets de non localité faibles nous avons $H_v = H_0$ et la différence entre le champ H_s , auquel la majorité des ions est soumise, et H_0 sera plus petite que 20 Gauss. Le déplacement de g correspondant, qui est négatif car le champ vu par l'ion est inférieur à H_0 , sera alors au plus $\Delta g \sim -0.003$, mais probablement plus petit que cette valeur.

III.2. Résultats concernant Gd^{+3}

Nous avons vu des exemples de spectres expérimentaux et théoriques de $Gd:SnMo_6S_8$ dans les figures 14, 16 et 17. Le cas de $Gd:PbMo_6S_8$ est illustré dans les figures 18 et 19 par $Gd_{0.14}Pb_{0.9}Mo_6S_8$ à 35 GHz et dans les figures 21 à 23 par le même échantillon à 60 GHz. Pour cette concentration ($x \approx 0.1$), les caractéristiques des échantillons et les valeurs des paramètres (résultats) sont résumées dans le tableau 1. La température critique indiquée est celle qui est mesurée par le signal à bas champ dû au changement de l'impédance de surface.

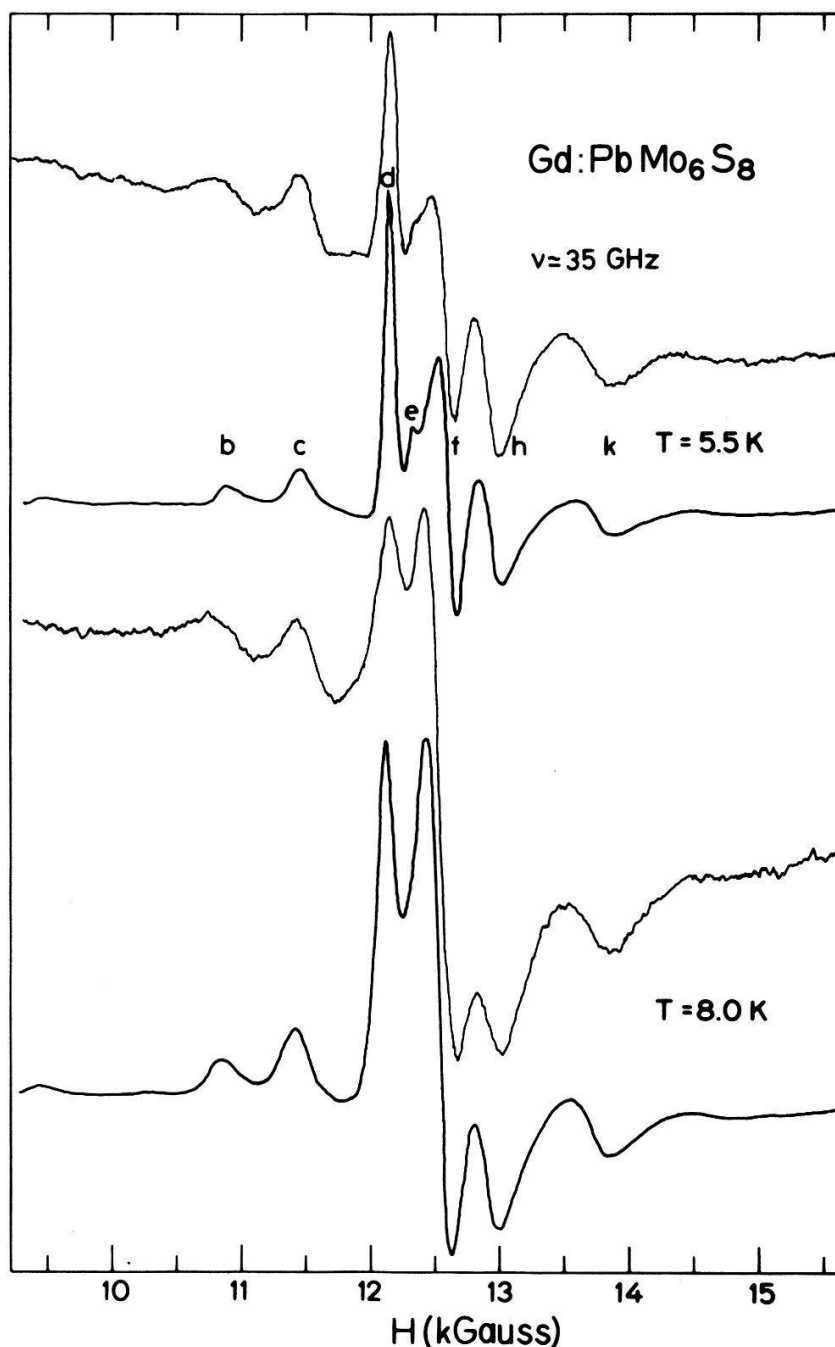


Figure 18
Spectres expérimentaux (supérieurs) et théoriques (inférieurs) de $Gd_{0.14}Pb_{0.9}Mo_6S_8$ à 35 GHz et diverses températures. Lettres *b* à *k*: voir figure 15 et texte correspondant.

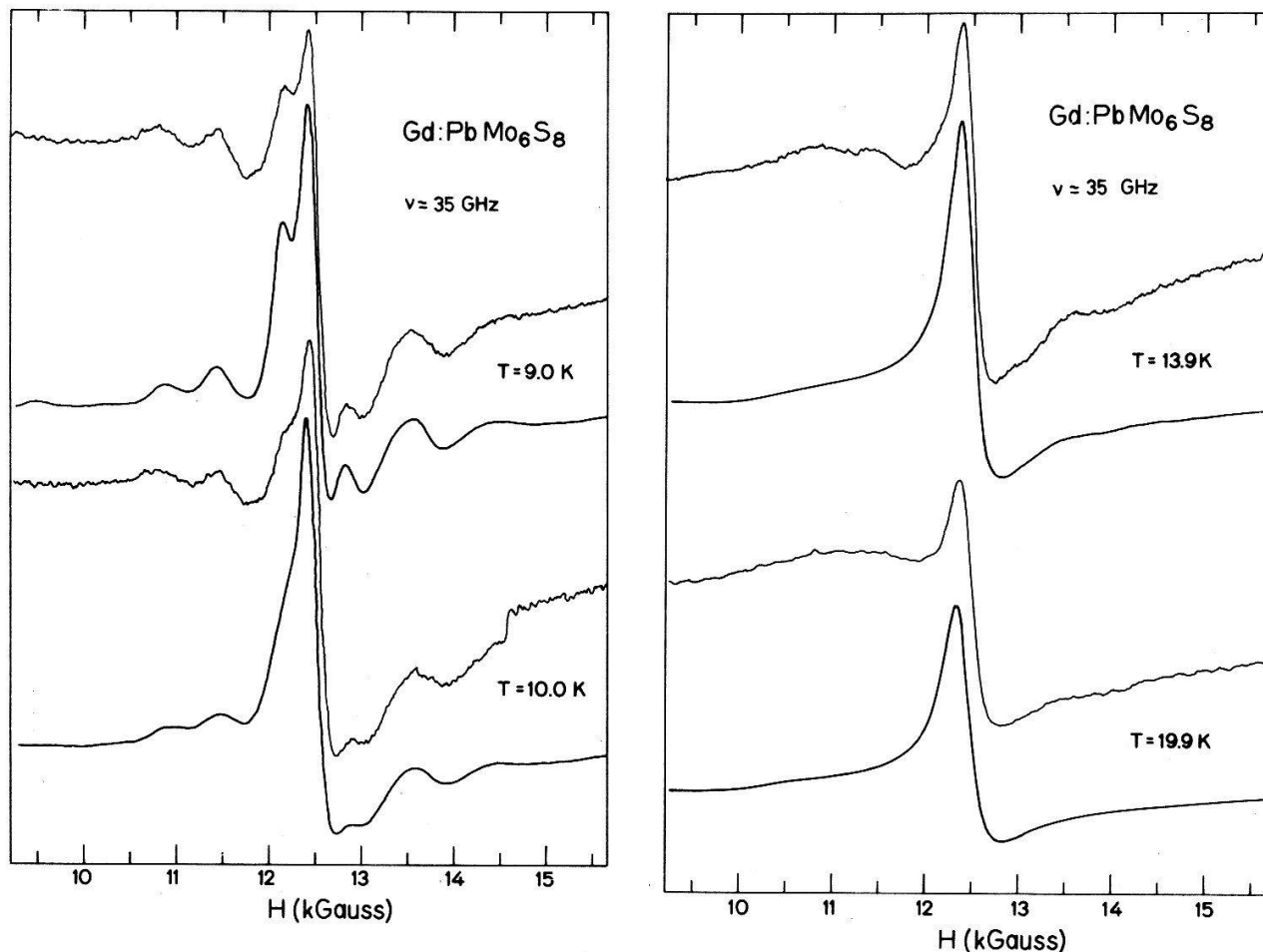


Figure 19
Spectres expérimentaux (supérieurs) et théoriques (inférieurs) de $\text{Gd}_{0.14}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$ à 35 GHz et pour diverses températures.

Tableau 1
Caractéristiques des échantillons et résumé des résultats pour les composés contenant Gd

Hôte	SnMo_6S_8	PbMo_6S_8
T_c (K)	12.0 ± 0.5	12.0 ± 0.5
$N(E_F)$ (1/eV)*	0.55	0.63
Concentration (% atomique)	1	1
D (Gauss)	-760 ± 20	-740 ± 20
10^{-4} (cm $^{-1}$)	-710 ± 20	-690 ± 20
ΔH_{00} (Gauss)†)	40 ± 5	50 ± 5 (70 ± 5)
η	0.05	0.04
$\{J_1 N(E_F)\} \cdot 10^3$	4.5 ± 1.5	4 ± 1.5
$\{J_2 N(E_F)\} \cdot 10^3$	6.5 ± 0.6	5.5 ± 0.6
J_1 (meV)	8 ± 3	6.4 ± 3
J_2 (meV)	12 ± 1	9 ± 1
$2\Delta(0)/k_B T_c$	5 ± 1	5 ± 1

*) références [91, 76].

†) la valeur entre parenthèses concerne les mesures à 60 GHz.

La concentration est la valeur nominale typique des échantillons mesurés. Les résultats indiqués dans le tableau sont les moyennes des mesures effectuées. Les marges d'erreur tiennent compte à la fois de leur dispersion et de leur imprécision.

D'autres concentrations d'impuretés n'ont pas été mesurées systématiquement. Nous avons contrôlé qu'à température ambiante la largeur de raie et le facteur g étaient indépendants de la concentration ($x \approx 0.2$ et 0.3). A environ 4.2 K les spectres sont semblables pour des concentrations $x = 0.05, 0.1$ et 0.2 . Pour $x = 0.2$ la largeur de raie résiduelle doit cependant être augmentée.

III.2.1. *Champ cristallin*

Comme nous l'avons déjà dit, l'accord des spectres théoriques et expérimentaux montre clairement que le paramètre axial $b_2^0 = D$ est bien adapté à la situation. Des essais de simulation à l'aide d'un paramètre cubique b_4 se sont révélés infructueux. L'étude détaillée des résultats obtenus à l'aide d'un paramètre D et de ceux qui le sont à l'aide d'un paramètre b_4 , prouve que les positions en champ et les intensités des raies ainsi que les effets du deuxième ordre par rapport à ceux du premier ordre sont seulement compatibles avec un paramètre D . Tout ceci permet d'exclure la possibilité que le paramètre de champ cristallin cubique soit prédominant.

Le signe de D est déterminé sans ambiguïté par les effets de population des niveaux apparaissant à basse température quand la structure est bien résolue. Pour un paramètre D positif, les intensités relatives de c et h (voir figures 14, 17, 18 et 20) seraient, par exemple, inversées. Cet effet est encore accentué dans les spectres à $T \sim 2$ K et $T \sim 1.2$ K.

Nous venons de voir que le paramètre D doit prédominer dans l'hamiltonien de champ cristallin. Est-il possible de fixer une valeur limite aux autres paramètres? D'une façon qualitative tout d'abord, nous pouvons dire que l'influence de ces autres termes serait la plus importante sur les positions des divergences liées à la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Ils auraient pour effet de rapprocher ces divergences du centre H_{00} du spectre, autrement dit de diminuer, pour cette transition, les effets du deuxième ordre par rapport à ceux du premier ordre pour les autres transitions. Un tel comportement n'apparaît pas dans les spectres expérimentaux. Nous avons étudié le cas d'un paramètre orthorhombique $E = \lambda D$ (cf. I.4.2) d'une façon plus quantitative. La limite que nous pouvons donner est $\lambda < 0.05$.

L'origine de la dispersion relative η de la valeur de D n'est pas, dans le cadre de nos mesures, absolument claire. Hardiman et al. [37] attribuent cette dispersion à des variations spatiales ou éventuellement temporelles du paramètre de champ cristallin. Ils peuvent, d'après la variation angulaire de la largeur résiduelle, exclure la possibilité d'une structure en mosaïque du monocristal ou de distorsions locales des axes cristallins. Puisque nous avons affaire à des poudres, la structure en mosaïque ne peut pas non plus être source d'élargissement des raies dans notre cas. Les distorsions locales des axes cristallins elles, ne peuvent pas être exclues. Par ailleurs nous pouvons, en première approximation, représenter l'influence d'autres paramètres de champ cristallin (petits par rapport à D) comme une largeur de raie résiduelle supplémentaire. Ces deux dernières contributions à ΔH_0 ne sont cependant pas proportionnelles à $|H_{S_z} - H_{00}|$ comme c'est le cas pour

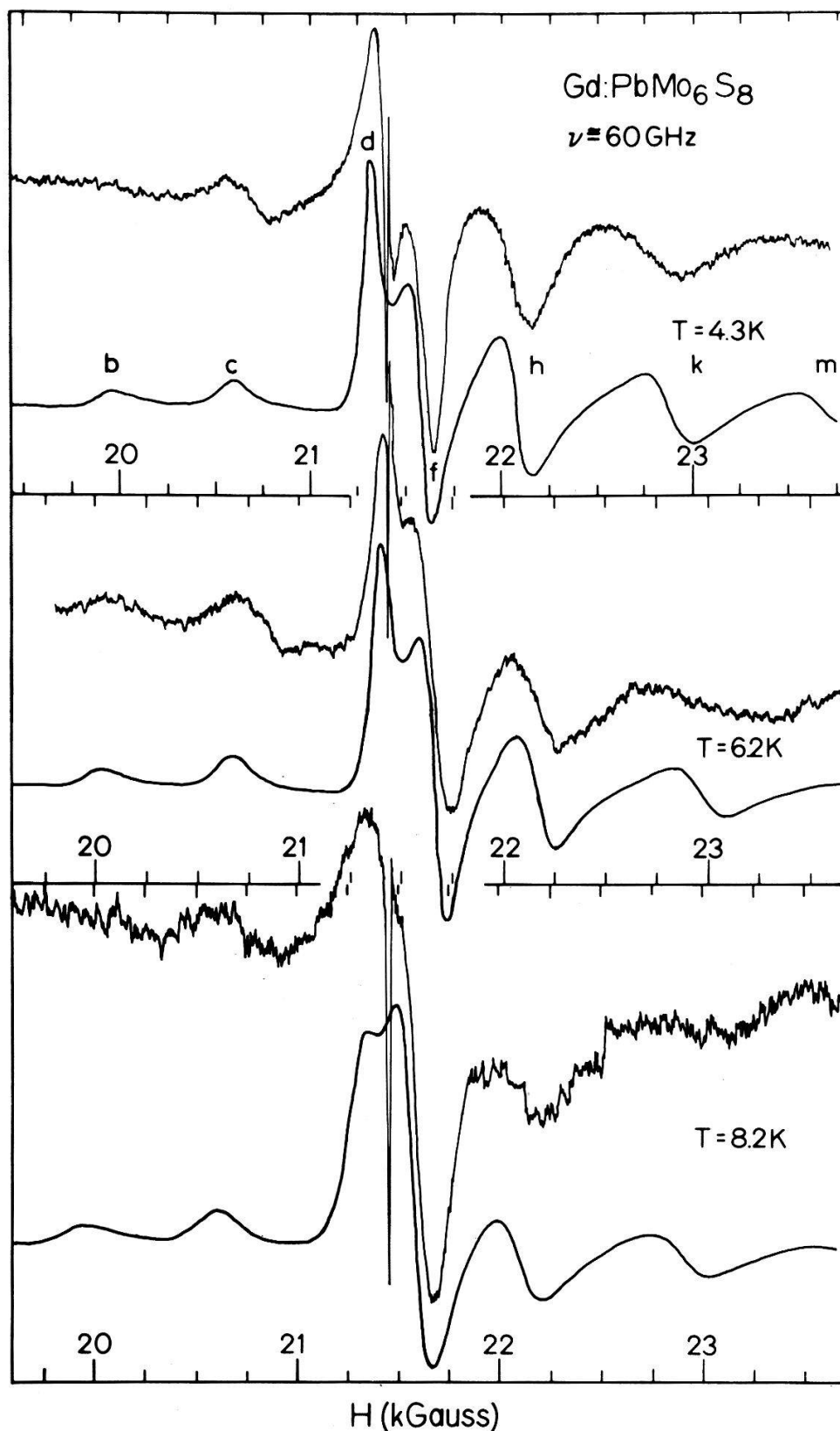


Figure 20
 Spectres expérimentaux (supérieurs) et théoriques (inférieurs) de $\text{Gd}_{0.14}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$ à 60 GHz et diverses températures. La résonance étroite à environ 21.5 kGauss provient d'un marqueur g (LiF irradié).

une dispersion de la valeur de D (formule (74)). Elles sont au contraire, au premier ordre, nulles pour $\theta = 0^\circ$ et maximum pour $\theta = 90^\circ$. Dans les spectres simulés, des valeurs de η de quelques pour cent ont des effets, sur les raies correspondant aux divergences à $\theta = 90^\circ$, équivalents à ceux obtenus avec des valeurs de λ de quelques pour cent également. Cependant si nous posons $\eta = 0$, et par exemple $\lambda = 0.05$, nous voyons apparaître deux raies à bas champ qui correspondent aux discontinuités des fonctions de distribution pour les transitions $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ et $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ (voir figure 15). Ces discontinuités ne sont en effet pas élargies alors que les divergences le sont. Ces raies supplémentaires n'apparaissent pas dans les spectres expérimentaux du Gd^{+3} (nous verrons qu'il n'en est pas de même dans le cas de l' Eu^{+2}). En conséquence nous devons admettre que la source physique de l'élargissement des raies correspondant aux divergences provoque aussi un élargissement de celles liées aux discontinuités. Une autre source possible de largeur de raie résiduelle est une distribution de la valeur de g . Dans ce cas cependant toutes les raies, qu'elles soient proches ou éloignées du centre H_{00} du spectre, subissent le même élargissement et ce n'est pas le phénomène que nous essayons de reproduire. Nous devons donc conclure que, au moins en partie, la source physique de la largeur résiduelle est une distribution de la valeur de D et doit être incorporée sous la forme donnée par (74).

III.2.2. Facteur g

Nous avons déjà dit que la détermination du facteur g (échange J_1) était délicate. Un regard rapide sur les résultats et leurs erreurs, présentés dans le tableau 1, permet de s'en rendre compte. Le déplacement de g est petit (de l'ordre de 0.008 dans les deux composés), et la dispersion ainsi que la précision absolue de sa mesure sont de l'ordre de 0.003. La valeur de g du Gd dans des isolants varie [9] de 1.990 à 1.992 suivant le composé. Le Δg que nous avons observé est donc moins de dix fois plus grand que cette variation. Remarquons aussi qu'il est seulement trois fois plus grand que le plus grand déplacement de g pouvant être dû à une distribution de champ dans l'état supraconducteur (cf. III.1.3).

Nous n'avons observé aucune variation systématique de la valeur de g avec la température, ni au-dessus ni au-dessous de T_c . Hormis les problèmes de précision cités, cela nous conduit à deux conclusions: nos mesures ne mettent pas en évidence une augmentation de la susceptibilité χ_e^0 ($T \sim T_c$) par rapport à celle de la température ambiante comme elle apparaît dans les mesures directes [76]; elles n'indiquent aucune réduction de χ_e^0 dans l'état supraconducteur (formule (48)). Ce dernier point est cependant compréhensible puisque le couplage spin-orbite est relativement élevé dans ces composés (voir II.5.3 et [76]).

Le signe positif de l'échange J_1 est bien en accord avec le fait qu'aucun effet de compensation n'a été observé dans les séries $\text{Gd}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$). Remarquons encore qu'une première interprétation, erronée, de nos mesures nous avait conduit à surestimer [103] la valeur de J_1 pour $\text{Gd}:\text{SnMo}_6\text{S}_8$.

III.2.3. Elargissement thermique

La valeur de J_2 qui fixe le taux de relaxation δ_{ie} , donc aussi le processus de rétrécissement de la structure, est, comme nous l'avons vu, déterminée par

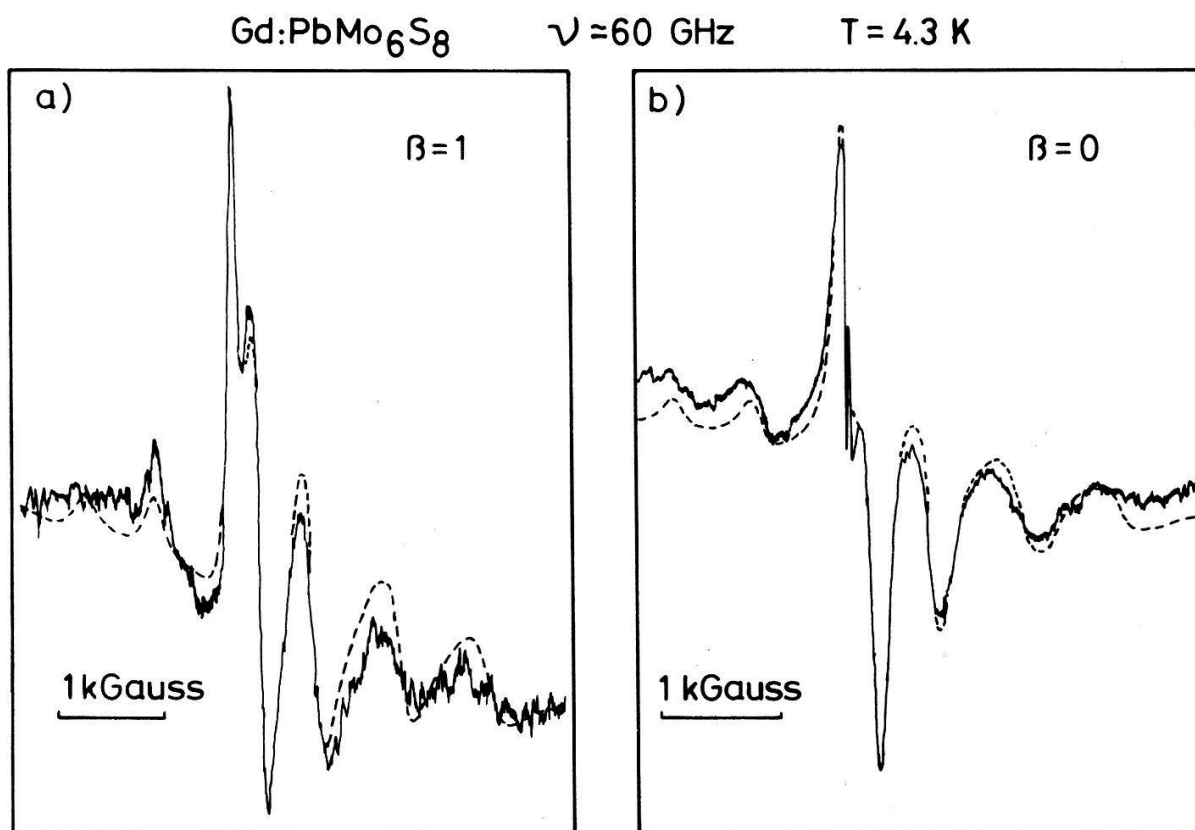


Figure 21

Spectres expérimentaux (traits pleins) et théoriques (traits discontinus) de Gd_{0.14}Pb_{0.9}Mo_{6.3}S₈.

a) et b) correspondent à deux parties du même échantillon. Pour a) $\beta = 1$ dans la simulation.

Le spectre b) ($\beta = 0$) est identique à celui de la figure 20 ($T = 4.3$ K).

Dans cette dernière, toutes les simulations correspondent à $\beta = 1$. Comme on le voit, le spectre à 4.3 K est mieux représenté par $\beta = 0$. Nous constatons donc un changement de la valeur de β entre 4.3 K et 6.2 K. D'autre part, des parties différentes du même échantillon peuvent donner lieu à des valeurs différentes de β .

comparaison des spectres expérimentaux et théoriques pour $T > T_c$. Prenons une valeur moyenne $\{J_2 N(E_F)\} = 6 \cdot 10^{-3}$ pour les deux composés. A haute température ($k_B T \gg S g_i \mu_B H_{00}$) nous aurons donc une variation de largeur de raie (21):

$$d\Delta H/dT = 3.4 \text{ Gauss/K}$$

et à 300 K un élargissement thermique de l'ordre de 1000 Gauss. Cette valeur représente environ les 4/3 de l'écart entre deux raies pour $\theta = 90^\circ$ et les 2/3 de celui-ci pour $\theta = 0^\circ$ (voir figure 15). Cela indique, comme les simulations d'ailleurs, que la structure n'est pas entièrement rétrécie même à température ambiante. Les figures 16, 19 et 22 mettent cependant en évidence une raie unique pour des températures plus grandes qu'environ 9 K. Elle provient du transfert d'intensité ("hopping") entre deux raies qui a lieu quand leur écartement est plus petit que l'élargissement thermique. Plus précisément, sa position est celle du croisement des transitions générales (en particulier $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ et $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ qui correspondent aux niveaux les plus peuplés) avec la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Ce croisement a lieu (voir figure 15) pour θ valant environ 57° et la raie est située, dans le spectre, entre la discontinuité *e* et la divergence *f*. Cette

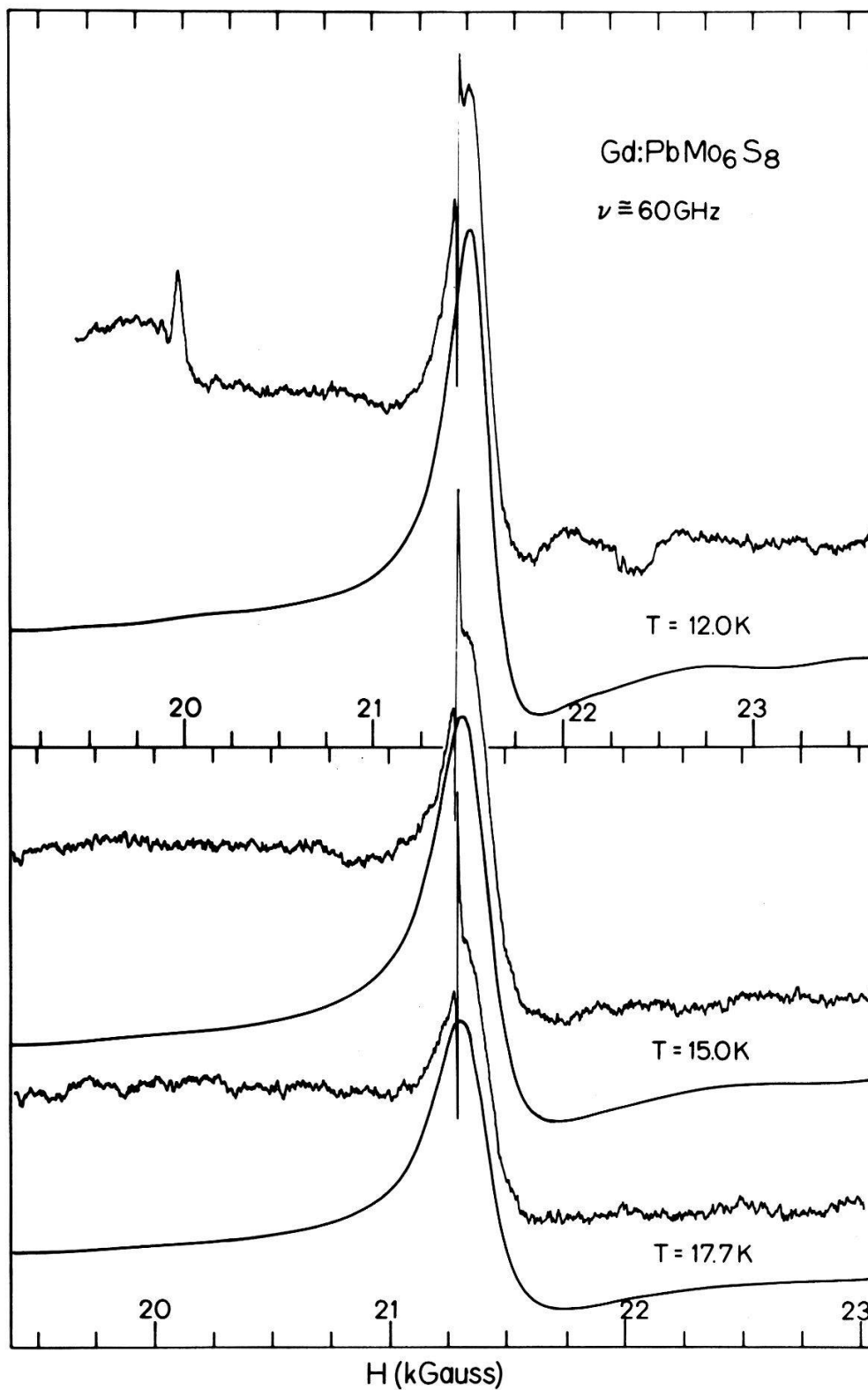


Figure 22
Spectres expérimentaux (supérieurs) et théoriques (inférieurs) de $\text{Gd}_{0.14}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_{6.3}\text{S}_8$ à 60 GHz et diverses températures. La résonance étroite à environ 21.5 kGauss provient d'un marqueur g (LiF irradié).

raie prédomine rapidement la structure pour deux raisons. D'une part, comme nous l'avons vu (I.5.1), son élargissement thermique est plus faible que celui des raies individuelles (formule (72) pour $k_B T \gg Sg_i \mu_B H_{00}$). D'autre part, les contributions provenant de plusieurs orientations des cristallites par rapport au champ magnétique s'additionnent. Le domaine d'angles qui contribuent s'élargit d'ailleurs quand la température augmente. La question se pose maintenant de savoir si le rétrécissement rapide de la structure entre, disons 4.2 K, et T_c est compatible avec une augmentation de la relaxation de type Korringa (qui n'est cependant pas (19) ici, puisque $k_B T \sim Sg \mu_B H_{00}$) aussi faible que celle qui découle de l'élargissement thermique que nous venons de déterminer. La réponse est négative et c'est de cela dont nous allons parler.

III.2.4. *Relaxation dans l'état supraconducteur*

Les valeurs du produit $\{J_2 N(E_F)\}$ et celle de D étant fixées, l'une par les mesures à $T > T_c$, l'autre par celles à $T \sim 4.2$ K, le processus de rétrécissement de la structure ne dépend d'aucun autre paramètre ajustable. Il ne dépend en particulier pas de la largeur de raie résiduelle. La rapidité de la décroissance de δ_{ie} quand T diminue en dessous de T_c nous oblige à considérer une variation du type de celle donnée par (52). Dans la figure 23 nous avons représenté le logarithme de plusieurs paramètres en fonction de l'inverse T_c/T de la température réduite:

1) est le résultat de l'intégrale (52) pour $\nu = \omega_i/2\pi = 35$ GHz, pour:

$$\Delta(T=0) = 1.764 k_B T_c \quad (76)$$

et pour une variation B.C.S. de Δ en fonction de la température. Cette courbe

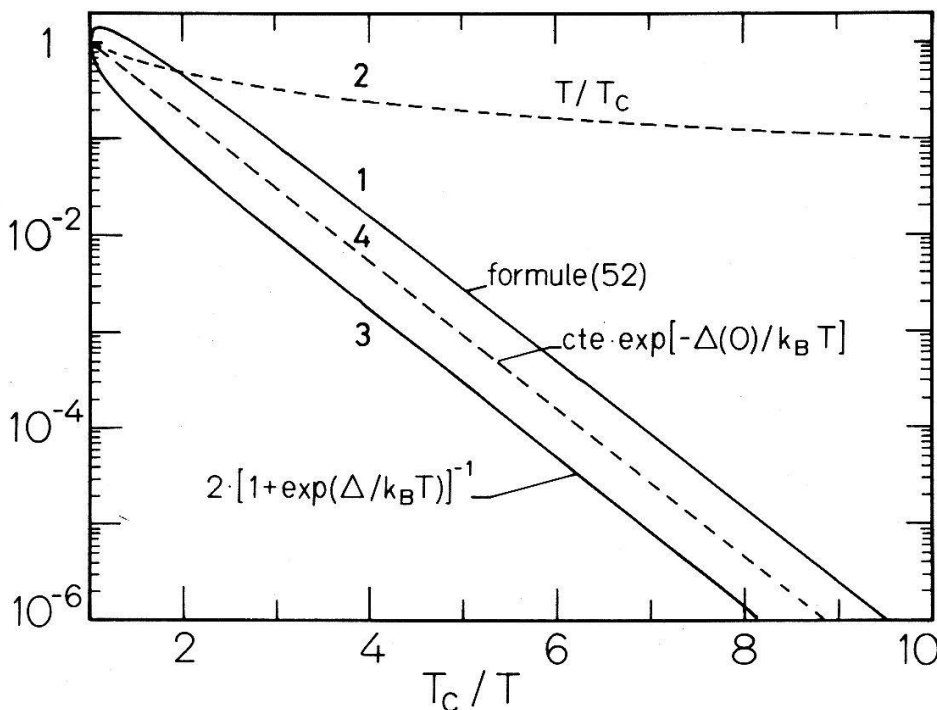


Figure 23
Diverses variations théoriques du taux de relaxation dans l'état supraconducteur.

donne donc le rapport du taux de relaxation dans l'état supraconducteur à celui dans l'état normal à cette température.

2) est la courbe $\delta_{ie}^s(T)/\delta_{ie}^n(T_c)$, rapport du taux de Korringa à sa valeur à $T = T_c$. Elle n'est donnée qu'à titre indicatif car, comme nous l'avons déjà dit (19) n'est strictement valable dans notre cas que pour $T \gg 6$ K.

3) est donné par [48]:

$$\frac{R^s(T)}{R^n(T)} = \frac{2}{1 + e^{\Delta/k_B T}} \quad (77)$$

dans les mêmes conditions que 1). C'est la variation que présenterait la relaxation si elle provenait d'une perturbation invariante par rapport au renversement du temps (signe "–" dans le facteur de cohérence cf. I.2.2). C'est par exemple la forme appropriée pour la relaxation quadrupolaire en R.M.N. [101].

4) enfin, est une droite telle que:

$$R^s(T) \div e^{-\Delta(0)/k_B T} \quad \text{et} \quad R^s(T_c) = R^n(T_c)$$

La pente $\{-\log e \cdot \Delta(0)/k_B T\}$ de cette droite est la pente asymptotique des cas 1) et 3) et avec (76) elle est de $\{-\log e \cdot 1.764\}$.

L'augmentation de la relaxation pour T légèrement inférieur à T_c est, d'après le calcul, et comme on peut le voir sur la figure 23, de l'ordre de 1.5, ce qui est bien l'ordre de grandeur prévu par (53). Ce phénomène n'a été mis en évidence dans aucun des échantillons que nous avons mesurés. La limite que nous pouvons donner pour le rapport $\delta_{ie}^s/\delta_{ie}^n$ à $T \leq T_c$ est de l'ordre de 1.1. Des études détaillées de la relaxation dans l'état supraconducteur n'ont été jusqu'à présent réalisées qu'en R.M.N. C'est donc dans ce cadre que nous allons maintenant parler des mécanismes invoqués pour expliquer que l'augmentation expérimentale de la relaxation à $T \leq T_c$ n'est généralement pas aussi importante que celle prévue par (52) (voir par exemple [46]). Ces mécanismes ont tous pour conséquence de supprimer la singularité B.C.S. dans la densité d'états de l'état supraconducteur. Le premier d'entre eux est une distribution de valeurs de la bande interdite $\Delta(T)$. Cette distribution peut avoir plusieurs origines. L'une est l'anisotropie de $\Delta(T)$. Cette anisotropie perd cependant de son importance dans des supraconducteurs qui ne sont pas dans la limite "propre" à cause du mélange des états par diffusion. L'autre est une distribution spatiale (inhomogénéité) de la valeur de Δ . Le deuxième mécanisme est, dans les supraconducteurs du type II, l'effet de champs magnétiques statiques élevés. Si la température critique $T_c(H_0)$ dans le champ magnétique H_0 est plus grande que $0.6T_c(0)$, alors le comportement de la relaxation devrait être du type (52) prévu par B.C.S. Par contre pour $T_c(H_0) \leq 0.6T_c(0)$ le taux de relaxation varie continûment au passage dans l'état supraconducteur. La présence d'impuretés magnétiques influence le comportement de la relaxation de la même manière. Il suffit de remplacer dans ce que nous venons de voir $T_c(H_0)$ par $T_c(c)$ où c est la concentration en impuretés. Enfin dans certains cas (V , V_3X par exemple) cette "non-augmentation" de la relaxation semble rester inexpiquée. Qu'en est-il dans nos échantillons? Les deux derniers mécanismes invoqués ne devraient avoir aucune influence puisque dans notre cas $T_c(H_0, c) > 0.6T_c(0, 0)$. Bien qu'une anisotropie des champs critiques ait été observée [102] dans ces composés, une anisotropie éventuelle de la bande interdite devrait avoir peu de conséquences puisqu'ils ne sont certainement pas

des supraconducteurs "propres". Il nous reste donc comme seul candidat sérieux une distribution de Δ qui, elle, ne peut pas être exclue.

Nous basant sur l'évidence expérimentale nous prendrons comme hypothèse: $\delta_{ie}^s(T_c) = \delta_{ie}^n(T_c)$ pour l'interprétation de nos résultats. Dans la figure 24 nous avons reporté $\delta_{ie}^s(T)/\delta_{ie}^n(T)$ pour deux valeurs de $\Delta(0)/k_B T_c$: en trait discontinu $\Delta(0)/k_B T_c = 1.764$, et en trait plein $\Delta(0)/k_B T_c = 2.5$ (en supposant la même variation de $\Delta(T)/\Delta(0)$ en fonction de T/T_c). Les valeurs ont été divisées par environ 1.5 (qui est la valeur théorique de $\delta_{ie}^s/\delta_{ie}^n$ pour T légèrement inférieur à T_c) pour satisfaire l'hypothèse ci-dessus. Comme on peut le voir sur la figure 23, en comparant les cas 1) et 4), ces courbes sont pratiquement des droites de pente $\{-\log e \cdot \Delta(0)/k_B T_c\}$. Dans la figure 24 les traits verticaux représentent, pour $\text{Gd:SnMo}_6\text{S}_8$, les limites dans lesquelles peut varier à chaque température le taux de réduction de δ_{ie}^s par rapport à δ_{ie}^n . Ce taux est choisi par comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés. Comme on peut le remarquer, et comme le montrent les simulations, la relaxation est complètement coupée à 4.2 K déjà: $\delta_{ie}^s(4.2)$ peut être posé égal à zéro dans la simulation et le spectre obtenu correspond bien au spectre expérimental. Ceci est d'ailleurs confirmé par les mesures à $T \sim 2$ K et $T \sim 1.2$ K: en dehors des effets de population des niveaux, les spectres à ces températures sont identiques à ceux mesurés à 4.2 K. Nous nous sommes donc limités, dans le graphique, à des valeurs de T supérieures à 4 K car des valeurs inférieures n'apportent pas d'informations supplémentaires. La figure 24 montre clairement que l'accord entre les valeurs possibles de δ_{ie}^s déduites de l'expérience et les valeurs théoriques est de loin meilleur pour $\Delta(0)/k_B T_c = 2.5$. En

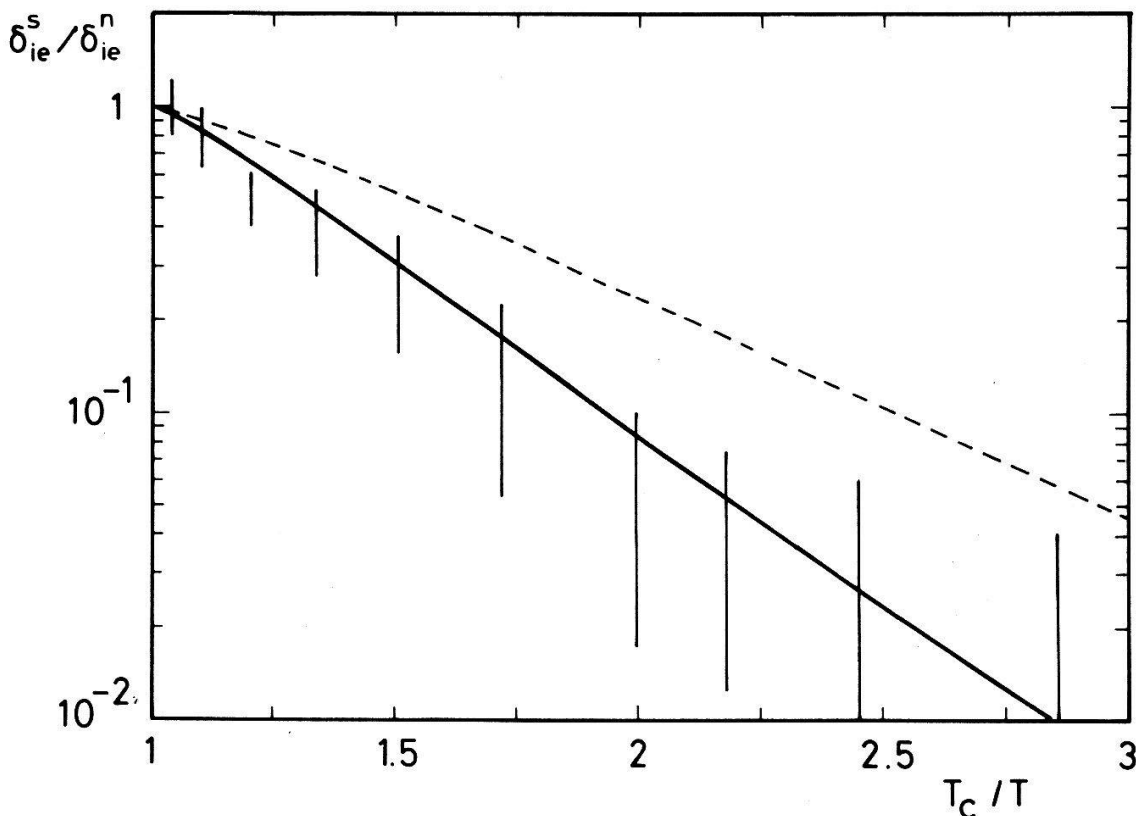


Figure 24
Comparaison des taux de relaxation théoriques et expérimentaux à $T < T_c$.

tenant compte des imprécisions sur la valeur de T_c , sur celle de $\delta_{ie}^n(T_c)$ et sur celle de δ_{ie}^s ($T \leq T_c$) nous pouvons donner comme valeur $\Delta(0)/k_B T_c = 2.5 \pm 0.5$. Le même résultat est obtenu pour Gd:PbMo₆S₈.

Il est clair que le procédé que nous venons de décrire n'est pas à mettre au même niveau qu'une mesure directe de Δ ou qu'une réelle comparaison entre les valeurs expérimentales et une courbe théorique. Une certaine part de subjectivité intervient dans l'appréciation de l'accord entre les spectres théoriques et simulés. D'autre part trois hypothèses, dont nous avons déjà discuté, sont admises: la théorie du "hopping" est bien applicable, en particulier la relaxation δ_{ie} est bien la conséquence d'une interaction de type $\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}$ (formule (6)); la décroissance de δ_{ie} dans l'état supraconducteur est bien donnée par (52), et non par l'équation (77) qui correspond à la courbe 4 de la figure 23; finalement $\delta_{ie}^s(T_c) = \delta_{ie}^n(T_c)$. En R.S.E. la décroissance de la relaxation dans l'état supraconducteur a généralement été déterminée (pour une revue voir [49] et [46]) par la mesure de la largeur d'une raie unique dans des échantillons en poudre. La méthode que nous avons pu utiliser offre, en comparaison, de gros avantages. La largeur d'une raie unique (structure rétrécie) peut en effet être profondément modifiée dans l'état supraconducteur par d'autres phénomènes que la relaxation elle-même, nous citerons en particulier: la distribution de champ [46, 56], l'apparition éventuelle d'un ordre magnétique [104] et un début de résolution de la structure fine [49]. Le processus de rétrécissement de la structure fine est lui uniquement déterminé, s'il a lieu quand la température augmente, par le taux de relaxation δ_{ie} (en supposant le champ cristallin connu). Le fait de travailler sur des échantillons en poudre facilite encore les choses. En effet dans ce cas la raie correspondant à la structure rétrécie se superpose aux raies du spectre non rétréci et permet une comparaison précise. Dans un monocristal nous aurions affaire, suivant l'orientation du cristal, soit à une structure bien résolue soit à une seule ligne provenant d'une structure plus ou moins rétrécie. Dans les deux cas les problèmes que nous avons cités ci-dessus à propos d'une raie unique dans des poudres sont également présents.

La valeur obtenue pour $\Delta(0)/k_B T_c$ est beaucoup plus grande que 1.764. Cela indique une tendance au couplage fort dans ces composés. La même conclusion a été obtenue [105] par des mesures d'effet tunnel dans Cu_{1.8}Mo₆S₈.

III.3. Résultats concernant Eu⁺²

Les figures 26 à 29 donnent des exemples de spectres expérimentaux et théoriques de l'Eu⁺² dans SnMo₆S₈ et PbMo₆S₈. Mis à part les effets de population des niveaux, aucune modification des spectres n'intervient pour $T < 4.2$ K. Cela prouve, comme dans le cas du Gd, que la relaxation δ_{ie} est entièrement coupée déjà à 4.2 K. Un changement rapide de l'allure des spectres a lieu, ici aussi, entre T_c et la température de l'hélium liquide. Nous avons donc admis une variation du taux de relaxation dans l'état supraconducteur identique à celle que nous avons estimée dans le chapitre précédent. Nous nous devons de dire cependant que dans le cas de l'Eu l'effet est moins spectaculaire et surtout moins facile à quantifier. D'une part, parce que les valeurs de $\{N(E_F)J_2\}$ sont déjà plus petites dans l'état normal, d'autre part, et surtout, parce que les spectres sont beaucoup moins bien définis dans le sens où nous le verrons dans la section III.3.1. Ainsi donc, si les mesures de l'Eu ne nous permettent pas de déterminer

Tableau 2
Caractéristiques des échantillons et résumé des résultats pour les composés contenant Eu

Hôte	SnMo ₆ S ₈	PbMo ₆ S ₈
T _c (K)	12.0±0.5	12.0±0.5
N(E _F) (1/eV)*)	0.55	0.63
Concentration (% atomique)	0.7	0.7
<hr/>		
D (Gauss)	-1050±50	-950±50
10 ⁻⁴ (cm ⁻¹)	-980±50	-890±50
ΔH ₀₀ (Gauss)	150±50	150±50
λ ou η †)	0.05	0.05
{J ₁ N(E _F)} · 10 ³ ‡)	-5.0±1.5	-4.5±1.5
{J ₂ N(E _F)} · 10 ³	4.4±1	5±1
J ₁ (meV)‡)	-9±3	-7±3
J ₂ (meV)	8±1.7	8±1.7

*) références [91, 76].

†) ordre de grandeur, voir texte et III.2.1.

‡) nous avons admis g_i = 1.993.

la variation de δ_{ie}^s, elles sont compatibles avec la variation déduite de celles du Gd. Elles ne sont par contre pas interprétables par une variation de δ_{ie}^s de type Korringa.

Les caractéristiques des échantillons et le résumé des résultats sont donnés dans le tableau 2. Les résultats sont des moyennes et l'erreur qui leur est attribuée tient compte à la fois de leur dispersion et de la précision des mesures. Ils concernent des échantillons de concentration $x \approx 0.1$. La température critique indiquée est celle qui est mesurée par le signal à bas champ dû au changement de l'impédance de surface. Nous avons également mesuré Eu_{0.05}Sn_{1.14}Mo₆S₈ et Eu_{0.2}Sn_{0.96}Mo_{6.35}S₈ en fonction de la température. Les résultats sont semblables à ceux présentés ici. La largeur résiduelle est identique pour les échantillons de concentration $x = 0.05$ et $x = 0.1$ alors qu'elle est pratiquement doublée pour $x = 0.2$.

La valeur du mélange absorption-dispersion est, comme dans le cas du Gd, essentiellement déterminée par le type d'échantillon: types A et B $\beta = 1$, types C et D $\beta = 0$.

III.3.1. *Champ cristallin*

On peut voir d'après les figures 26 à 29 que l'accord entre les spectres expérimentaux et théoriques est beaucoup moins bon que dans le cas du Gd. Les symétries du site du Gd et de celui de l'Eu étant supposées semblables, le champ cristallin pour ce dernier doit être également décrit par un paramètre axial D . La similitude des spectres expérimentaux pour les deux ions à 60 GHz (figures 22 et 29) confirme d'ailleurs ce point de vue. A 35 GHz ces spectres sont assez dissemblables (cf. figures 15 et 26). Comparant les paramètres liés à l'Eu à ceux de Gd nous en voyons trois raisons: la largeur de raie résiduelle ΔH_{00} est plus grande, le champ cristallin est plus élevé ce qui entraîne des effets du deuxième ordre (ou d'ordre supérieur) importants, les raies éloignées du centre du spectre sont plus élargies. L'identification des raies est, pour ces raisons également moins

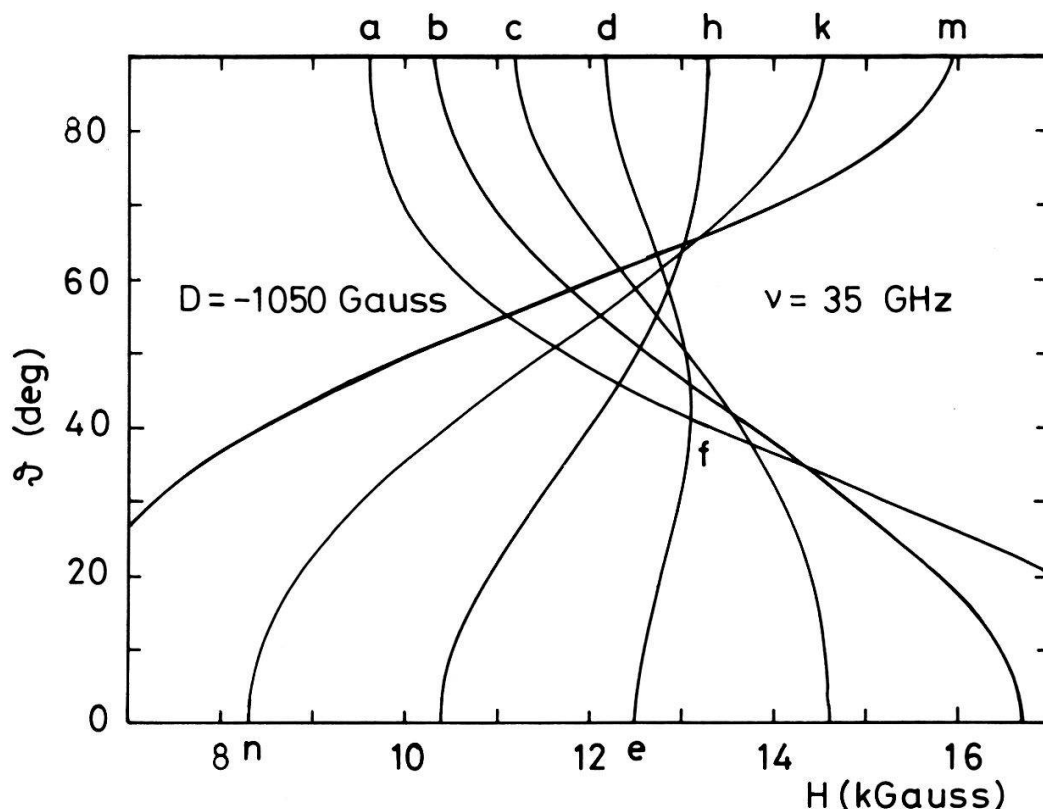


Figure 25

Position en champ des raies de résonance en fonction de l'angle θ . Les lettres a à n sont explicitées dans le texte (cf. figure 15).

aisée. Les discontinuités f et h (voir figure 25) sont pratiquement confondues et une seule raie en résulte. A température plus élevée, quand une partie de la structure se rétrécit, la raie de "hopping" se confond également dans cette raie. Les spectres sont tout de même pour l'essentiel reproduits à l'aide du paramètre de champ cristallin D .

Dans la figure 26 nous avons représenté un spectre expérimental de $\text{Eu}:\text{SnMo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz et 4.2 K. Les spectres théoriques dans cette figure correspondent à diverses valeurs de λ (cf. I.4.2) et η (cf. II.5.3) alors que les autres paramètres sont maintenus constants et égaux aux valeurs données dans le tableau 2. Le spectre simulé le plus adéquat est clairement celui qui correspond à $\lambda = 0.05$ et $\eta = 0$. En particulier une raie à bas champ, supplémentaire par rapport aux spectres du Gd, apparaît. Nous avons déjà évoqué ce fait dans le paragraphe précédent. Cette raie correspond à la discontinuité n de la figure 26. La raie correspondant à la discontinuité de la transition $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ à $\theta = 0^\circ$ n'apparaît pas clairement dans les spectres expérimentaux. Ceci peut se comprendre en partie par la présence d'une valeur $\eta \neq 0$ dont l'influence sur cette raie est importante. Comme nous l'avons vu (I.4.2 et appendice 1) la discontinuité n se transforme en divergence quand D^2/H_{00} augmente et ce phénomène est accentué quand $\lambda \neq 0$. Bien que la position de la raie soit juste, l'accord n'est cependant pas parfait: l'intensité et la largeur de cette nouvelle raie sont trop petites dans les spectres simulés. Ce désaccord ainsi que la pauvre concordance dans l'allure générale des spectres peuvent être attribués à trois causes. Tout d'abord le rapport D/H_{00} (termes du deuxième ordre en D^2/H_{00} par rapport aux

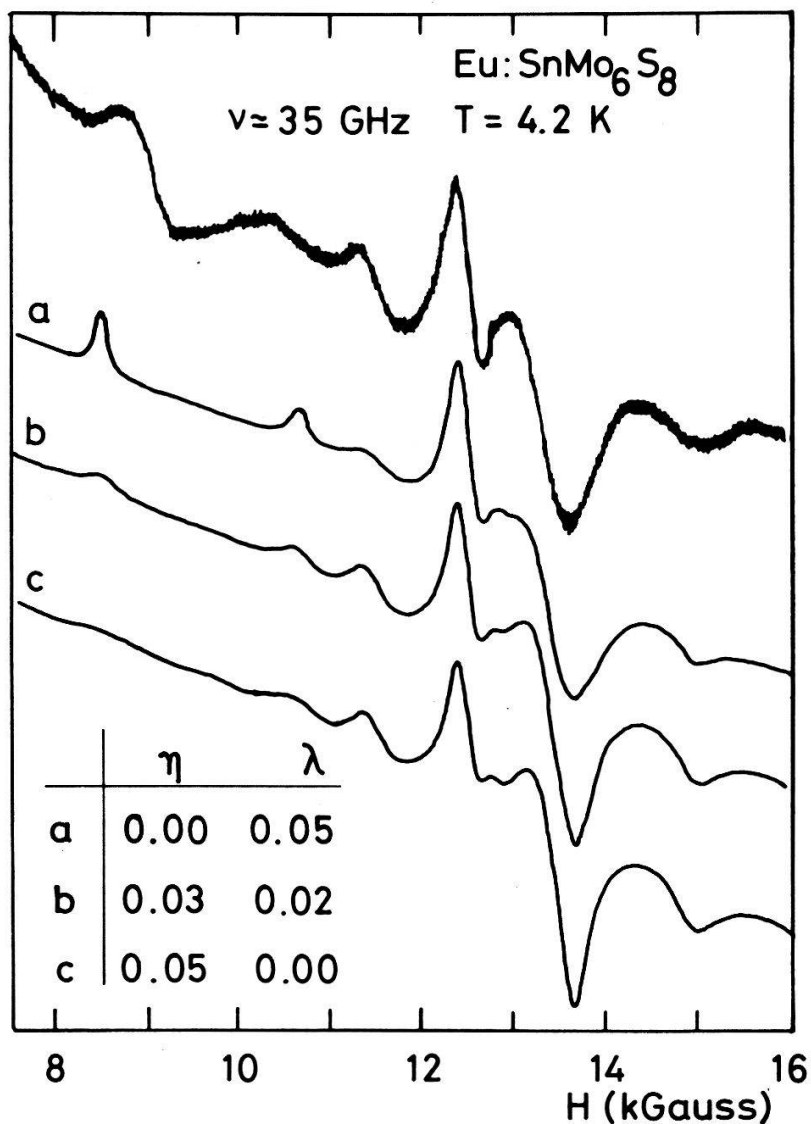


Figure 26

Spectres expérimental (courbe du haut) et théoriques. Les simulations correspondent aux différentes valeurs indiquées de η et λ . Eu_{0.1}Sn_{1.08}Mo₆S₈ à 35 GHz.

termes du premier ordre en D) est relativement élevé ($8 \cdot 10^{-2}$). L'approximation du deuxième ordre en D utilisée est donc assez grossière, comme d'ailleurs on peut le remarquer sur la figure 3a où elle est comparée à la diagonalisation exacte. Deuxièmement nous avons incorporé l'effet de λ par l'intermédiaire d'une largeur de raie supplémentaire. Cette façon de faire évite d'avoir deux paramètres d'angle à varier pour effectuer la moyenne sur les directions. Elle n'est cependant qu'approximative. Finalement l'introduction d'autres paramètres de champ cristallin (b_4^0 , b_6^0 etc), même petits par rapport à D , pourrait apporter les corrections désirées. Les deux premières causes peuvent être éliminées par une diagonalisation exacte de l'hamiltonien (69). Le temps de calcul d'un spectre serait alors considérablement allongé sans gain réel sur la qualité des résultats obtenus. L'introduction de paramètres de champ cristallin supplémentaires est soumise à la même objection et, de plus, la pauvreté de l'information contenue dans les spectres de poudre la rendrait arbitraire.

Nous avons supposé jusqu'à maintenant que la raie à bas champ appartenait au même spectre que les autres raies. Bien que cela paraisse peu probable, nous ne pouvons pas exclure a priori que deux spectres soient superposés: l'un provenant d'ions Eu situés en (0, 0, 0) dans la maille (cf. figure 11), l'autre lié à des ions Eu situés en (1/2, 0, 0). On sait en effet [76] que les atomes de faible dimension (Ni, Fe etc.) peuvent occuper cette dernière position. Même si cette hypothèse extrême de deux sites totalement différents ne peut pas être étayée par nos mesures, celles-ci donnent à penser, d'après la discussion précédente, que l'Eu est plus fortement délocalisé (cf. II.1.1 et [82]) que le Gd.

Le rapport de la hauteur de la raie à bas champ à celle de la raie centrale (qui donne une idée de l'intensité relative des deux raies) décroît pratiquement linéairement vers zéro quand T augmente vers T_c . Cela peut faire penser que cette raie est due à la distribution de champ (cf. I.2.2) dans l'état supraconducteur. Trois raisons nous font cependant rejeter cette hypothèse: la distance de cette raie à H_{00} est d'environ 3.5 kGauss soit de l'ordre de 100 fois supérieur à la distribution que nous avons estimée en III.1.3 et elle est indépendante de la température ainsi que de la fréquence de mesure, ce qui ne serait pas le cas s'il s'agissait de la raie liée à H_p .

Pour clore cette discussion, signalons que la raie à bas champ apparaît dans tous les échantillons mesurés ce qui devrait, a priori, éliminer la possibilité d'un signal provenant d'une phase parasite. Nous pensons donc que la raie en question fait effectivement partie du spectre d'ions Eu^{+2} situés en (0, 0, 0). Les désaccords entre les simulations et l'expérience peuvent être attribués à la grande valeur de $|D|$ qui rend approximatif à la fois le calcul des niveaux d'énergie au deuxième ordre en D et le calcul du transfert des aimantations ("hopping"). La présence de paramètres de champ cristallin b_n^m ($n \neq 2, m \neq 0$) ne peut pas être exclue non plus.

III.3.2. Facteur g

Toutes les remarques que nous avons faites en III.2.2 sur la petitesse du déplacement de g et le manque de précision de sa détermination sont applicables également ici. Dans les isolants, le facteur g de l'Eu est essentiellement compris [9] entre 1.991 et 1.995. Aussi, et bien que cela soit peu habituel, avons-nous pris $g_i = 1.993$ comme valeur de base pour le calcul de Δg . Le Δg obtenu est alors -0.01 et -0.009 dans le composé de l'étain et du plomb respectivement. En prenant le cas extrême: $g_i = 1.991$, un déplacement de g dû à une distribution du champ = -0.003 et la plus grande marge d'erreur, nous obtenons $\Delta g = -0.001$ qui est négatif tout de même. Ainsi, malgré l'incertitude sur g_i et la distribution de champ et malgré l'imprécision des mesures, nous pouvons dire que le déplacement de g , donc J_1 , est négatif.

Comme dans le cas du Gd, nous n'avons, à la précision de nos mesures, détecté aucune variation du facteur g avec la température.

Le signe négatif de l'échange est bien en accord avec l'effet de compensation observé dans les séries $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$). Cependant dans ce cas (cf. II.1.3 et [103]) la valeur de J_1 déduite est d'environ -20 meV pour $\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$, soit plus du double de la valeur que nous obtenons. En prenant pour $|\Delta g|$ la plus grande valeur possible, compte tenu de la marge d'erreur et de l'imprécision sur g_i , nous obtiendrions $J_1 = -13.5$ meV. Remarquons cependant que la comparaison ci-dessus suppose que la densité d'états au site de l'Eu est la

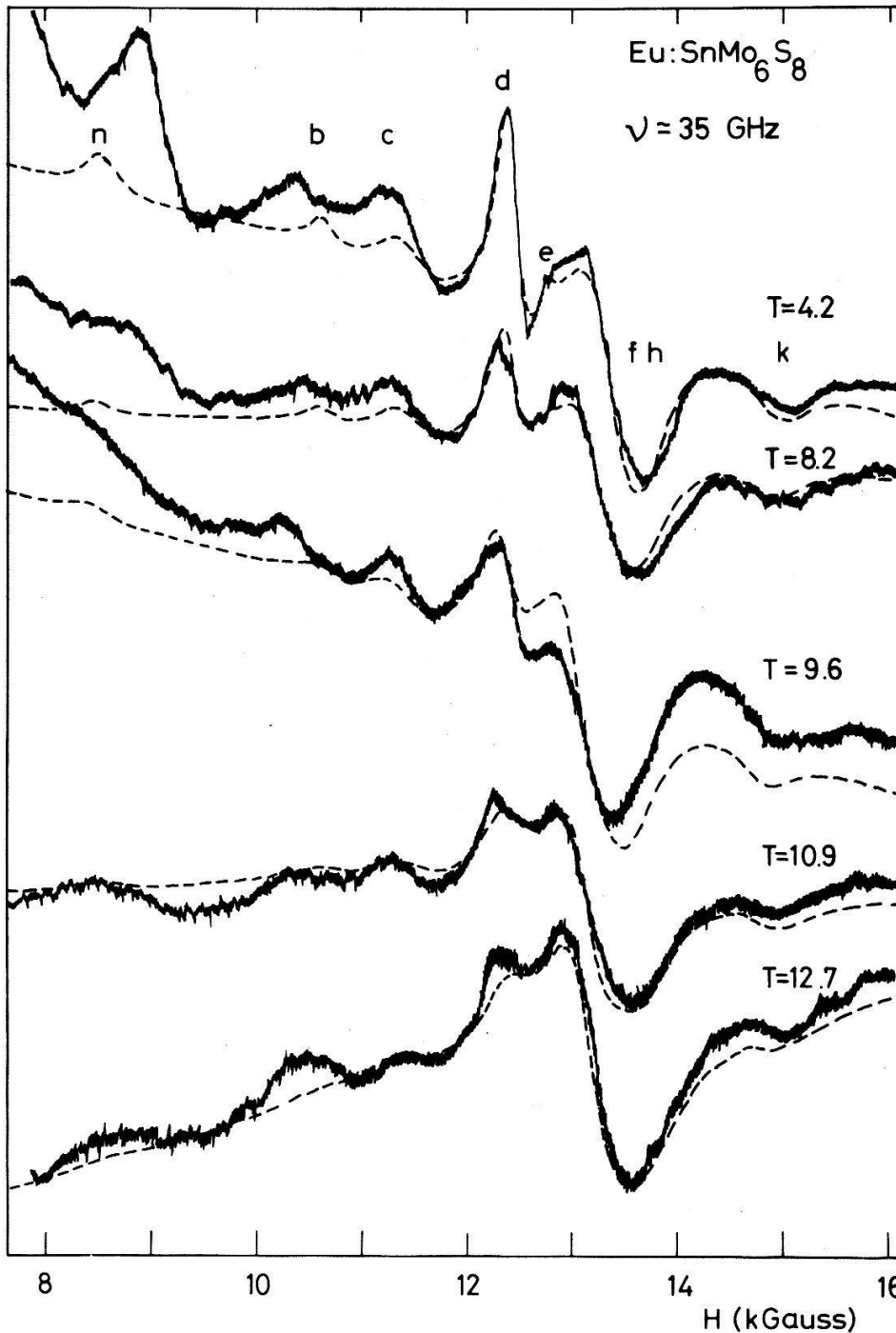


Figure 27

Spectres expérimentaux (traits pleins) et théoriques (traits discontinus) à diverses températures. $\text{Eu}_{0.1}\text{Sn}_{1.08}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz.

densité d'états $N(E_F)$ déduite des mesures de susceptibilité. Comme cette dernière provient essentiellement des électrons d du Mo [106, 76] la supposition est certainement fautive. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Fradin et al. [107] interprètent leurs mesures d'effet Mössbauer par une polarisation positive (donc un échange positif) des électrons de conduction au site de l'Eu. Cette conclusion est cependant obtenue en supposant que cette polarisation est uniquement due à une interaction de contact avec les électrons s , une

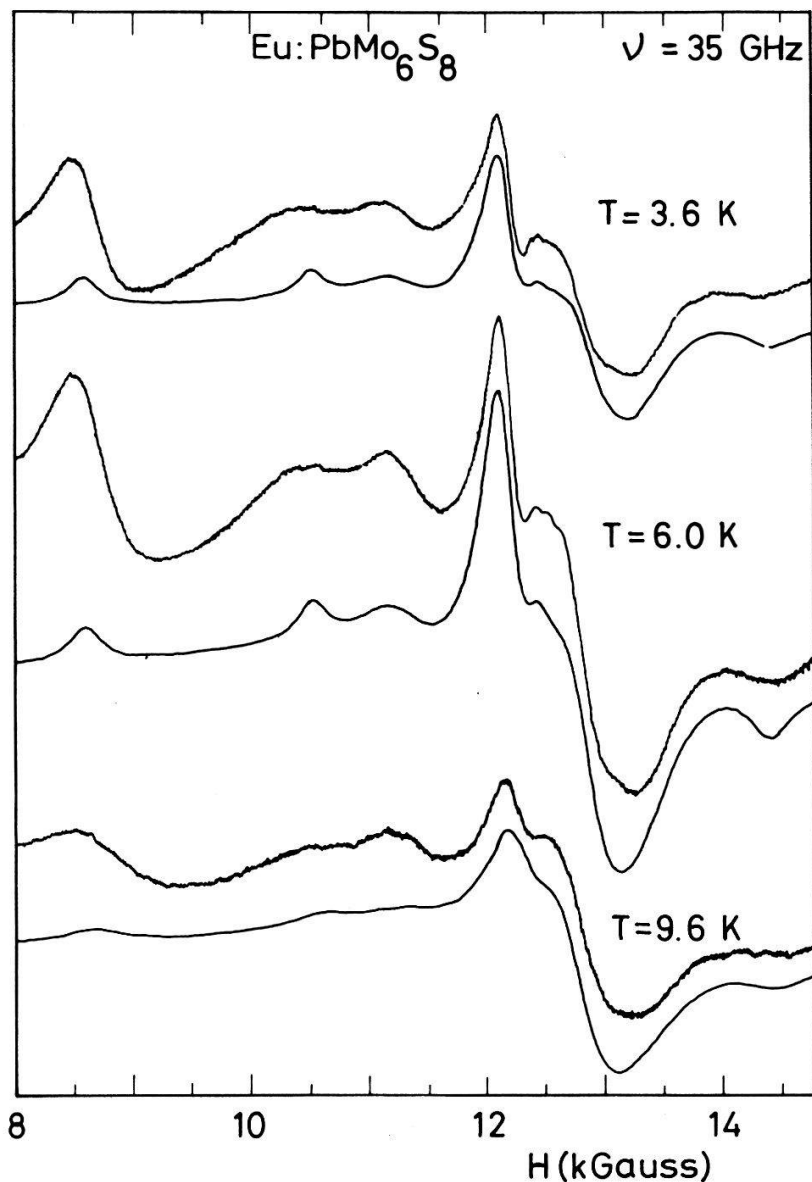


Figure 28
Spectres expérimentaux (courbes supérieures) et théoriques (courbes inférieures) à diverses températures. $\text{Eu}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 35 GHz.

éventuelle polarisation de coeur par les électrons d étant considérée comme négligeable. Si cette supposition est abandonnée, le signe de J_1 reste indéterminé. Nous reparlerons des mesures d'effet Mössbauer dans le paragraphe suivant.

III.3.3. Largeur de raie résiduelle

Les effets du deuxième ordre étant importants, la contribution de λ et/ou η aux largeurs des raies correspondant aux divergences d et f de la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ n'est pas négligeable. Celle de η par exemple est de $2 \cdot \eta \cdot |H_{S_z} - H_{00}|$ pour cette transition (comparer avec (74)) et est donc plus grande pour la divergence f que pour la divergence h (figure 26). La procédure décrite en II.5.3 pour discerner les parties de ΔH_0 dues à ΔH_{00} de celles dues à η (ou λ) est donc

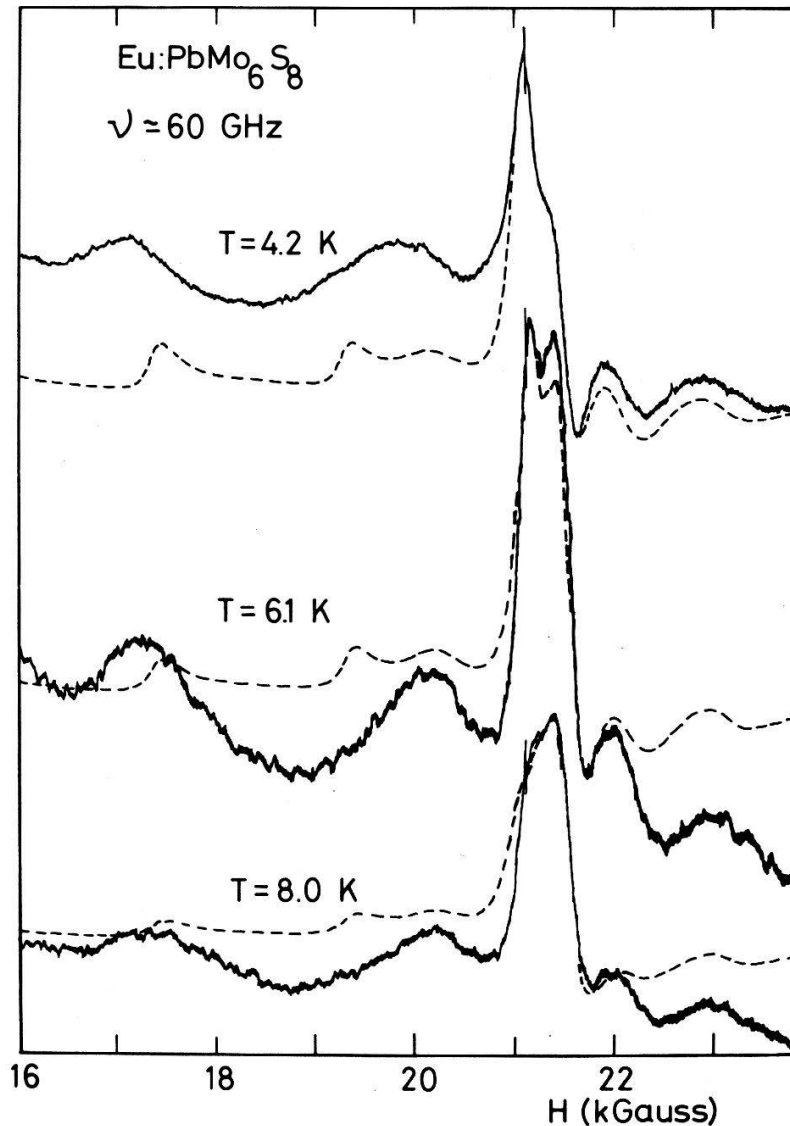


Figure 29

Spectres expérimentaux (traits pleins) et théoriques (traits discontinus) à diverses températures. $\text{Eu}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Mo}_6\text{S}_8$ à 60 GHz.

difficilement applicable ici. Le fait que la raie correspondant à la discontinuité e n'apparaît pas, ou apparaît mal, dans les spectres expérimentaux à basse température et à 35 GHz (contrairement à ce que nous avons vu dans le cas du Gd), nous incite à penser d'après les spectres simulés que ΔH_{00} est au moins trois à quatre fois plus grand pour l'Eu que pour le Gd.

Cette constatation n'est pas une particularité des composés étudiés, elle a été faite chaque fois que ces deux ions ont été dilués dans le même hôte [108, 95]. Une partie de cette différence de largeur résiduelle s'explique probablement [95, 10] par la présence de la structure hyperfine non résolue et non rétrécie de l'Eu¹⁵¹ et de l'Eu¹⁵³ (spin nucléaire = 5/2).

III.4. Commentaires généraux

Nous donnerons dans ce paragraphe un certain nombre de commentaires et d'interprétations qui, soit concernent à la fois le Gd et l'Eu, soit nécessitent la connaissance simultanée des résultats pour ces deux ions.

Commençons par le paramètre de champ cristallin D . Le fait qu'il soit négatif indique [109] que les T.R. (Eu^{+2} et Gd^{+3}) ont tendance à s'aligner dans une direction parallèle à l'axe de symétrie. L'argument est le suivant: on voit sur la figure 2 que, pour $H_0 = 0$, le niveau de plus basse énergie est celui qui correspond à $S_z = \pm 7/2$; cela signifie que, pour diminuer leur énergie, les ions essaient d'augmenter la valeur S_z de la projection de leur spin sur l'axe z qui est l'axe de symétrie. Comme cet axe doit, logiquement, être l'axe de symétrie ternaire de la structure cristallin, notre conclusion est similaire à celle qui a été obtenue par diffraction de neutrons dans $\text{Dy}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Tb}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et HoMo_6S_8 (voir e.g. [110]). La valeur de D est relativement grande et comparable à celle qui a été observée dans les isolants [9] et dans certains composés intermétalliques [111]. L'origine du champ cristallin dans ces composés est certainement très compliquée. Nous aimerions cependant remarquer, un peu naïvement, que, comme l'idée d'une contribution covalente le prévoit (I.3.1), la plus grande valeur de $|D|$ est associée à la plus petite valeur (algébrique) de Δg .

Aucune influence d'une température d'ordre $T_M \neq 0$ n'a été mise en évidence même dans les mesures à ~ 1.2 K. Nous pouvons par comparaison avec des spectres simulés, pour des valeurs de $T_M \neq 0$, fixer comme ordre de grandeur $T_M < 0.1$ K pour $x \leq 0.2$. A des concentrations plus élevées, une éventuelle influence de T_M est plus difficile à discerner à cause des largeurs de raies résiduelles; nous ne donnerons donc pas de limite à T_M dans ce cas.

Beaucoup de spectres de structure fine résolue dans des monocristaux contiennent une raie supplémentaire dite de "cluster" (pour une discussion et les références voir [10, 37]). Bien que le terme "cluster" ne doive pas être pris dans son sens métallurgique, et bien que l'origine exacte de cette raie soit encore sujette à discussion [37], son existence suppose une interaction ion-ion importante. La présence d'une telle raie n'est donc pas attendue dans les composés étudiés et nous n'en avons en fait observé aucune évidence.

III.4.1. J_1 et J_2

Dans cette section, nous commencerons par comparer nos résultats aux valeurs théoriques que l'on peut estimer à partir des valeurs publiées [112] des densités d'états partielles au niveau de Fermi. Précisons tout de suite que seul un accord grossier est attendu. Les imprécisions des valeurs expérimentales et théoriques ainsi que la complexité des matériaux et la connaissance limitée que nous en avons, ne permettent pas d'en attendre mieux. Nous choisirons pour notre analyse le modèle à deux bandes [30, 31] décrit en I.1.3 dans lequel on traite séparément les bandes s - p et la bande d . Les densités d'états partielles ont été calculées [112] pour GdMo_6S_8 et EuMo_6S_8 . Converties en états/eV-spin-atome elles sont, au site du Gd et de l'Eu, données par:

états/eV- spin-atome	N_s	N_p	N_d
Gd	0.004	0.007	0.048
Eu	0.003	0.011	0.022

Les contributions directes à l'échange total sont très proches [112] de celles qui ont été calculées pour le Gd métallique [113]. Les chiffres donnés par A. J. Freeman [114], multipliés par un facteur de conversion de 4/7 [57, 115] sont en eV:

(eV)	J_s	J_p	J_d
Gd	0.15	0.28	0.30
Eu	0.17	0.43	0.29

A l'aide des formules (32) nous obtenons en prenant pour F_d une valeur de 0.3:

	$10^3 \cdot (N(E_F)J_1)_{at}$	$10^3 \cdot (N(E_F)J_2)_{at}$
Gd	17	8
Eu	12	6

Nous avons écrit $(N(E_F)J_{1,2})$ avec l'indice "at" pour montrer que ce calcul ne donne que la contribution atomique à l'échange. Remarquons tout d'abord que les valeurs de $N(E_F)J_2$ sont remarquablement proches des valeurs expérimentales. Un choix différent de F_d , dont la valeur minimum [10] de 0.2 correspond à des électrons libres, influence assez fortement ce résultat, surtout pour Gd. La différence entre les valeurs calculées et expérimentales de $N(E_F)J_1$ peut s'expliquer par une contribution négative covalente que nous supposons, pour l'instant, interatomique.

Ecrivons:

$$(N(E_F)J_1)_{exp} = (N(E_F)J_1)_{at} + (N(E_F)J_1)_{cm}$$

Nous obtenons alors:

	Gd	Eu
$10^3 \cdot (N(E_F)J_1)_{cm}$	-12	-17

Nous n'avons tenu aucun compte d'une éventuelle augmentation de la susceptibilité par interaction électron-électron. Cette augmentation estimée théoriquement [106] serait de l'ordre de 1.7. Rappelons que ce facteur n'intervient que dans la contribution atomique à J_1 . Une telle contribution doit en principe participer (avec un signe positif) à $(N(E_F)J_2)$ également. Dans les métaux où une contribution covalente interatomique a été mise en évidence, on remarque cependant que la valeur de $(N(E_F)J_2)$ reste très faible. Ceci indique [37] la présence d'un facteur de réduction de cette contribution qui peut être aussi petit que 0.1. Avec ce chiffre nous obtenons:

	Gd	Eu
$10^3 \cdot (N(E_F)J_2)$	9	8

qui sont encore en bon accord avec les résultats expérimentaux. Qu'en est-il maintenant de l'effet de compensation? Cet effet étant dû la polarisation des électrons de conduction, situés essentiellement sur les atomes de Mo, par échange

avec l'ion magnétique, il nous semble raisonnable de supposer que, parce qu'elle est interatomique, seule la partie $(J_1)_{\text{cm}}$ de J_1 y participe. Avec une densité d'états pour les électrons d du Mo (qui est celle qui doit intervenir pour calculer J_1 à partir de $(N(E_F)J_1)_{\text{cm}}$ égale à 0.6 états/eV-atome-spin:

	Gd	Eu
$(J_1)_{\text{cm}}$ (meV)	-20	-28

Comme on le voit, $(J_1)_{\text{cm}}$ pour l'Eu est de l'ordre de 1.5 fois la valeur expérimentale obtenue par l'effet de compensation [103] (cf. III.3.2 et II.1.3). Compte tenu des incertitudes, l'accord n'est pas mauvais. Il est cependant beaucoup moins bon en ce qui concerne le Gd puisque la valeur que nous venons d'obtenir est négative. Cela implique qu'un effet de compensation devrait avoir lieu dans les séries $\text{Gd}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ et nous savons que ce n'est pas le cas. Trois possibilités d'éliminer cette contradiction sont envisagées:

i) La contribution covalente (négative) n'est pas seulement interatomique mais a aussi une composante intra-atomique. Théoriquement cette composante intra-atomique est pourtant négligeable [113] dans le Gd métallique. D'autre part, l'argument que nous avons utilisé pour réduire la contribution interatomique à J_2 n'est plus valable et la valeur théorique de ce dernier sera fortement augmentée.

ii) L'échange qui intervient dans l'effet de compensation n'est pas seulement la contribution interatomique à J_1 .

iii) L'effet de compensation a bien lieu dans les séries $\text{Gd}_x\text{M}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ mais il est masqué par une autre modification du champ critique (due par exemple au fait que contrairement à Pb, Sn et Eu, le Gd est trivalent).

Les informations en notre possession ne nous permettent pas de choisir la bonne solution. Celle qui nous semble la plus plausible est ii). Une étude plus approfondie, à la fois expérimentale et théorique, des mécanismes exacts impliqués dans l'échange déduit des divers types de mesures physiques, pourrait seule permettre un accord meilleur que celui que nous avons obtenu.

Nous aimerions revenir maintenant sur les mesures d'effet Mössbauer dans $\text{Eu}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [107, 116]. Grâce au couplage hyperfin la relaxation δ_{ie} , du spin électronique de l' Eu^{+2} vers les électrons de conduction, élargit la raie Mössbauer du noyau Eu^{151} . Le taux de Korringa observé conduit à une valeur [116]:

$$10^3 \cdot (J_2 N(E_F)) = 7.7$$

qui, suivant la définition utilisée pour l'hamiltonien d'échange, est près du double ou légèrement inférieur à notre résultat. L'accord est donc bon. La figure 2 de la référence [116] montre (voir figure 30) que δ_{ie} devient légèrement supérieur à la valeur de Korringa pour T légèrement supérieur à T_c et est pratiquement constant (donc supérieur à la valeur Korringa) pour $T < T_c$. Cela est interprété [116] comme un accroissement de la relaxation par interaction dipolaire entre les spins d'Eu. Notre but n'est pas ici de réinterpréter ces mesures. Nous aimerions cependant, à la lumière de nos propres résultats, en donner une autre explication possible. Remarquons tout d'abord qu'un régime de relaxation rapide a été supposé [116]. Pour ce régime nous avons:

$$\delta_{ie} > \omega_{\text{hf}}$$

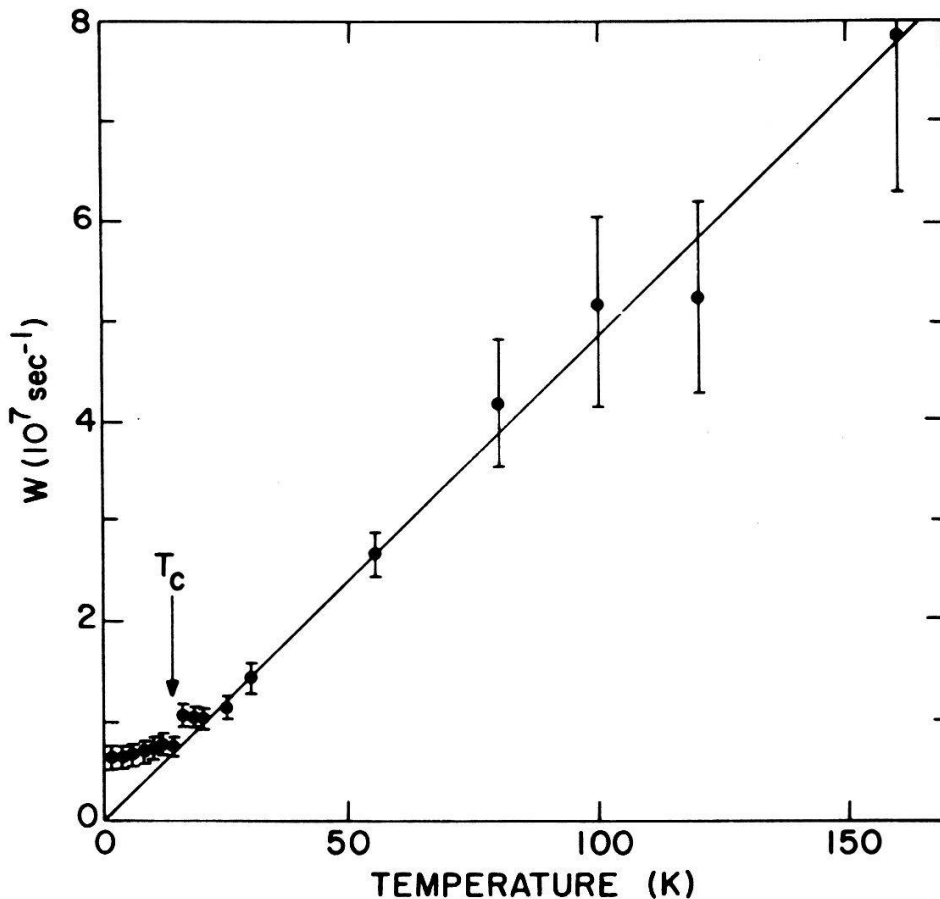


Figure 30

Dépendance en température du taux de relaxation électronique. Tirée de [116].

où ω_{hf} est la fréquence de Larmor du moment nucléaire de l'Eu¹⁵¹ dans le champ hyperfin. En prenant [107] un champ hyperfin de 285 kG nous obtenons $\omega_{hf} = 3 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Avec $\{J_2 N(E_F)\} = 4.4 \cdot 10^{-3}$ nous avons donc $\omega_{hf} = \delta_{ie}$ à $T \sim 10 \text{ K}$. Au-dessous de cette température on peut donc s'attendre [117] à voir apparaître une influence de la structure fine et de la structure hyperfine. Dans le cas où cet effet n'a pas été pris en compte dans la référence [116], il pourrait expliquer le phénomène observé. Cette suggestion est d'autant plus valable dans l'état supraconducteur puisque, comme nous l'avons vu, δ_{ie}^s décroît alors fortement par rapport au taux de Korringa.

Conclusion

Cette étude, après beaucoup d'autres (voir [76] et les références citées) a mis en évidence l'extrême faiblesse de l'interaction entre les électrons de conduction et les ions magnétiques situés en position (0, 0, 0) dans la maille. Son avantage est de l'avoir fait de manière plus directe et détaillée. La valeur absolue du produit de la densité d'états par la constante d'échange est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ états/atomes-spin pour les deux ions et les deux composés étudiés. Le signe de ce produit, déduit du déplacement de g , est positif pour le Gd mais négatif pour l'Eu. Si l'on oublie les problèmes liés à la compréhension détaillée de la nature des

échanges impliqués dans les deux différents phénomènes, ceci est en accord direct avec les résultats de l'effet de compensation [2].

La cohérence des résultats expérimentaux entre eux et avec les résultats théoriques [112], attestent que la petitesse de l'interaction ions-électrons de conduction est due essentiellement, comme les propriétés supraconductrices le laissent prévoir [76], à la forte localisation des électrons de conduction au site des atomes de Mo. Nos résultats et les calculs de bande [112] se confirment mutuellement de façon satisfaisante, en particulier pour la valeur du produit $JN(E_F)$ déduite de la relaxation des ions vers les électrons de conduction. Cette dernière, bien que déjà faible dans l'état normal, est fortement diminuée dans l'état supraconducteur jusqu'à être pratiquement coupée aux environs de 4.2 K. Cela signifie qu'essentiellement tous les électrons, qui, au site de la T.R., participent à la densité d'états au niveau de Fermi, prennent part au phénomène de supraconductivité. Cette remarque vaut en particulier pour les électrons *s* et *p* dont la densité locale (au site de la T.R.) devrait être, selon nos résultats, de l'ordre de 100 fois plus petite que celle des électrons *d* s'ils ne participaient pas à la supraconductivité. Ce chiffre serait alors en désaccord avec les calculs théoriques [112].

La décroissance de la relaxation dans l'état supraconducteur nous a permis de déduire une valeur $\Delta(0)/k_B T_c$ de l'ordre de 2.5 indiquant, dans ces composés, une tendance au couplage fort. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par l'effet tunnel [105].

Nous avons, grâce à un phénomène basé sur les simples équations de London et de Maxwell, estimé une profondeur de pénétration de l'ordre de 1 μ m. Cette valeur est cependant subordonnée à une estimation grossière de la grandeur des grains et au fait qu'elle représente une valeur effective.

Nous avons montré que, pour des états S, l'hamiltonien de champ cristallin était dominé par le terme "quadrupolaire" (axial) b_2^0 . Ce paramètre est négatif, ce qui signifie que les ions ont tendance à s'aligner selon l'axe de symétrie ternaire, et sa valeur relativement élevée. A priori ces résultats ne permettent pas d'affirmer que pour un état non-S le champ cristallin est également dominé par $\langle r^2 \rangle A_2^0$. On peut cependant remarquer que le signe de $\langle r^2 \rangle A_2^0$ et celui de b_2^0 sont généralement identiques dans les métaux [20]. D'autre part les mesures de diffraction de neutrons [110] ont permis de déterminer que des T.R. non-S étaient orientées préférentiellement parallèlement à l'axe ternaire. Nous pouvons donc au moins dire que, pour un état non-S, il serait dangereux d'interpréter des résultats faisant intervenir le champ cristallin sans tenir compte d'un terme $\langle r^2 \rangle A_2^0$.

Envisageons maintenant notre étude d'un point de vue plus spécifiquement technique de la résonance. Les trois faits cités: δ_{ie}^n faible, $|D|$ grand et diminution de la relaxation à $T < T_c$, conduisent, à basse température, à des spectres qui sont pratiquement du type rencontré dans les isolants (aux largeurs résiduelles près). Cela explique pourquoi nous avons pu, pour la première fois à notre connaissance, observer une structure fine très bien résolue dans des poudres d'échantillons métalliques. Ces circonstances ont également permis de donner une estimation du paramètre de bande interdite, lié à l'évolution en température ($T < T_c$) du taux de relaxation, basée sur le processus de rétrécissement de la structure fine. A notre avis cela représente des avantages certains par rapport à la même estimation basée sur une largeur de raie, même si la mesure directe d'une telle largeur paraît plus objective.

Les mesures des propriétés massiques (susceptibilité, chaleur spécifique, résistivité...) se sont souvent heurtées, dans les chalcogénures ternaires du molybdène, à des problèmes liés à la présence d'impuretés (non stoechiométrie, phases parasites, ...) et au fait que des échantillons massifs de bonne qualité étaient difficiles à obtenir. De tels problèmes n'ont pas été rencontrés dans notre étude. Cela est lié à deux particularités: d'une part la R.S.E. mesure des propriétés très locales et d'autre part en travaillant avec des poudres nous avons, à l'échelle des grains, des substances apparemment propres.

Ainsi, grâce certes à d'heureux concours de circonstances, la R.S.E. s'est-elle révélée être un instrument efficace dans la compréhension des composés étudiés.

Remerciements

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'intérêt que lui ont porté les Professeurs M. Peter, P. Descouts et Ø. Fischer.

Je remercie les Professeurs K. Baberschke, B. Elschener et J. Witters ainsi que leurs groupes pour l'hospitalité qu'ils m'ont offerte lors de mes séjours à la Freie Universität Berlin, à la Technische Hochschule Darmstat et à la Katholiecke Universiteit Leuven. Les mesures à 60 GHz ont été effectuées par le Dr. J. van Meijel (K.U.L.)

J'ai bénéficié d'une étroite collaboration avec les Dr. S. E. Barnes, M. Hardiman et J. Pellisson ainsi que de fructueuses discussions avec les Dr. H. Luft, D. Seipler, M. Y. von Spalden, A. Stesmans, P. Urban et E. Tsang.

MM. P.-E. Bisson, A. Dupanloup, E. Pérréard et R. Cartoni m'ont apporté l'aide technique indispensable.

Mes collègues du D.P.M.C. ainsi que nos hôtes de passage m'ont fourni maints renseignements; je citerais en particulier les Professeurs V. Jaccarino, R. Orbach et S. Shaltiel, le Dr. A. Treyvaud ainsi que MM. Decroux et Delesclefs.

Finalement, j'aimerais remercier Mlle M.-L. Mennet qui a dactylographié ce texte.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Fonds National pour la Recherche Scientifique.

Appendice 1

En champ magnétique très élevé les termes du deuxième ordre sont nuls et la formule (66) devient:

$$H_{S_z} = H_{00} - D(3 \cos^2 \theta - 1)C_0 \quad (\text{A1})$$

et la fonction de distribution (68) de H_{S_z} s'écrit:

$$W(H_0) = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \delta(H_0 - H_{00} + D(3 \cos^2 \theta - 1)C_0)$$

En posant $x = \cos \theta$ et en sachant [8] que

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{1}{|g'(x_{0i})|} \quad (\text{A2})$$

où $g' = dg/dx$ et x_{0i} sont les zéros de $g(x)$.

Nous obtenons:

$$W(H_0) = \{3C_0(H_{00} - H_0 + C_0)\}^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{Pour } \theta = 90^\circ & \quad H_{S_z} = H_{\perp} = H_0 + C_0 \\ \text{Pour } \theta = 0^\circ & \quad H_{S_z} = H_{\parallel} = H_0 - 2C_0 \end{aligned}$$

Avec ces notations

$$W(H_0) = \{(H_{\perp} - H_{\parallel})(H_{\perp} - H_0)\}^{-1/2} \quad (\text{A3})$$

qui est la forme rencontrée en R.M.N. [69, 100].

Si le deuxième ordre est pris en compte, comme dans (66), les zéros de $g(x)$ sont:

$$x_0 = \pm \left(\left| \frac{-B \pm (B^2 - 4AC)^{1/2}}{2A} \right| \right)^{1/2}$$

et $g'(x)$ est:

$$g'(x) = 2Bx + 4Ax^3$$

où

$$A = C_1 + C_2 \quad B = 3C_0 - C_1 - 2C_2 \quad C = H_0 - H_{00} - C_0 + C_2$$

$W(H_0)$ n'est plus analytique et doit être exprimée au moyen d'intégrales elliptiques [69, 100]. Les positions des divergences peuvent cependant être déterminées en imposant $g'(x_0) = 0$. Ceci entraîne:

$$\begin{aligned} \text{i) } x_0 = 0 & \rightarrow \cos \theta = 0 \rightarrow \theta = 90^\circ \\ & \text{Comme } A \text{ ne peut pas être égal à zéro pour } S = 7/2 \text{ nous devons} \\ & \text{avoir } C = 0 \text{ et donc } H_0 = H_{00} + C_0 - C_2 \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

$$\text{ii) } 2B + 4x_0^2 A = 0 \quad x_0^2 = -B/2A \quad \text{et} \quad B^2 = 4AC$$

donc

$$H_0 = H_{00} + C_0 - C_2 + \frac{(3C_0 - C_1 - 2C_2)^2}{4(C_1 + C_2)} \quad (\text{A5})$$

ce résultat n'est possible que si:

$$0 \leq \cos^2 \theta = -B/2A \leq 1 \quad (\text{A6})$$

Pour la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ nous avons [63] $C_0 = 0$ et $C_1 = 8C_2$ et ainsi:

$$\cos^2 \theta = -B/2A = 10/18 \rightarrow \theta \approx 41.8^\circ$$

Pour les autres transitions les inégalités (A6) ne sont réalisées que pour $|D|$ au-dessus de certaines valeurs. La situation est résumée dans le tableau suivant pour D négatif:

θ_a = angle d'apparition de la divergence

$d = |D|_m / H_{00}$ où $|D|_m$ est la valeur minimum de $|D|$ pour que la divergence apparaisse

$|D|_m$

= valeurs numériques pour $H_{00} = 12.5$ kGauss

Transition	θ_a (degrés)	d	$ D _m$ (kGauss)
$-5/2 \leftrightarrow -7/2$	0	3/26	1.4
$-3/2 \leftrightarrow -5/2$	0	1/3	4.2
$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	90	1/8	1.5
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	0	1/6	2.1
$5/2 \leftrightarrow 3/2$	90	12/33	4.5
$7/2 \leftrightarrow 5/2$	90	3/28	1.3

Nous voyons donc que pour les transitions générales, cette divergence n'apparaît que pour les valeurs relativement grandes de $|D|$ pour lesquelles l'approximation du deuxième ordre (66) n'est plus applicable.

Appendice 2

A2.1. Prise de données

La prise de données est réalisée à l'aide d'un châssis CAMAC et organisée selon la figure (A.1). Une horloge pilote les convertisseurs analogiques-numériques (A-D) (dix bits par convertisseur) qui digitalisent les signaux de R.S.E. et de R.M.N. Cette horloge a été conçue et réalisée dans notre département par M. E.

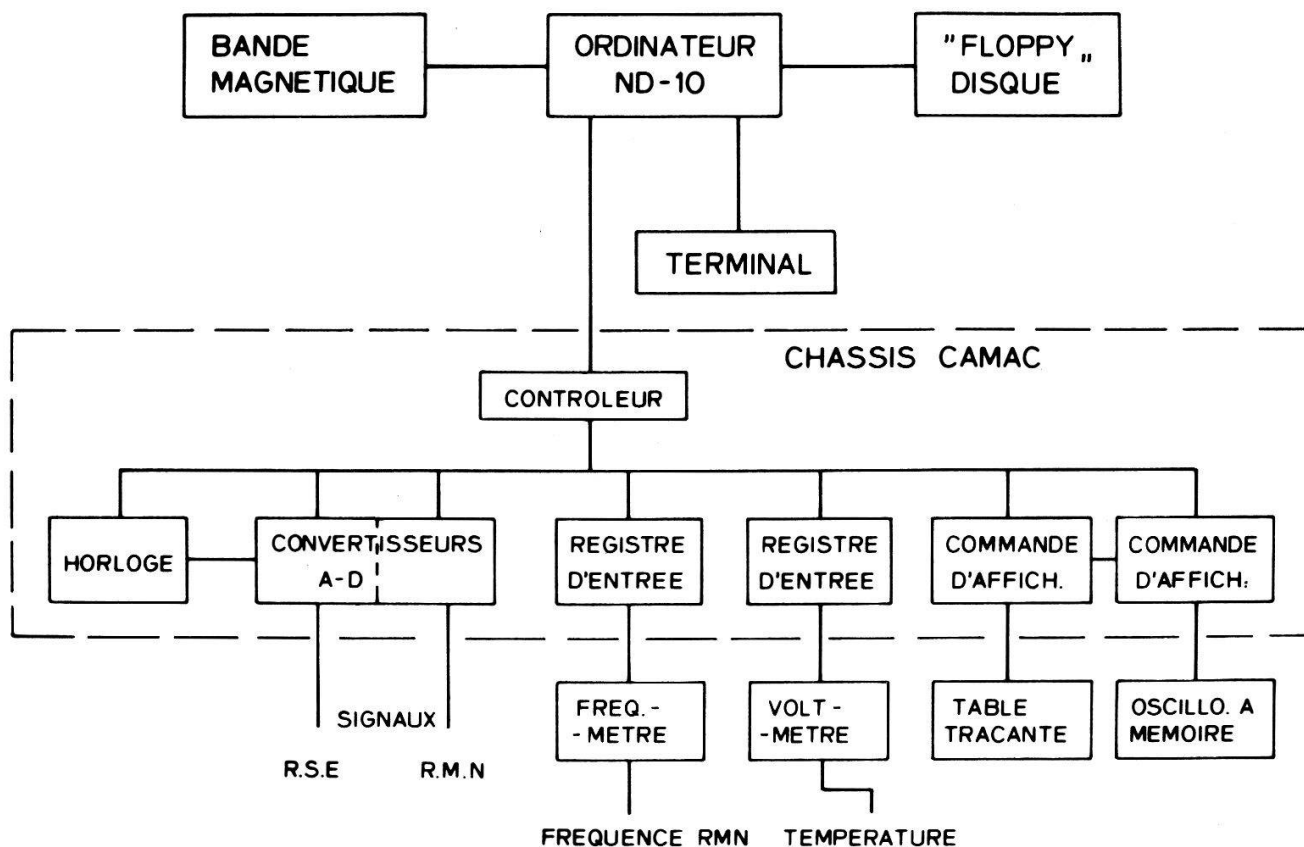


Figure A.1
Schéma d'organisation du système d'acquisition des données.

Perréard. Elle est, comme le moteur qui dirige l'avance du champ H_0 , synchronisée par le réseau 50 Hz. Les temps de balayage peuvent être réglés de 1 à 50 minutes. Le nombre de canaux de digitalisation est de 512, 1024, 2048 ou 4096. Afin de permettre l'accumulation des spectres, plusieurs balayages successifs (2^0 à 2^7 en multiples de 2) peuvent être effectués. Ces trois paramètres (temps de balayage, nombre de canaux et nombre de balayages) peuvent être réglés soit manuellement sur le panneau avant du tiroir soit par ordre CAMAC. Les convertisseurs analogiques-numériques ainsi que les autres tiroirs CAMAC sont commerciaux (S.E.N. Electronique). La fréquence de R.M.N. et la température sont enregistrées, par l'intermédiaire d'un fréquencemètre (Hewlett-Packard) et d'un voltmètre (Schlumberger) munis de convertisseurs A-D, à l'aide de deux registres d'entrée (2×16 bits chacun). Deux tiroirs de commande d'affichage permettent la visualisation des courbes, soit sur une table traçante X-Y (Hewlett-Packard), soit sur un oscilloscope à mémoire (Tektronix). Le contrôleur de châssis (Norsk-Data) assure la liaison entre le châssis CAMAC (Grenson) et l'ordinateur ND-10 (Norsk-Data). Les données peuvent être stockées sur disquette et sur bande magnétique.

A2.2. *Traitement des données*

L'enregistrement du signal et de la fréquence R.M.N., provenant d'un protonoscope, sert à fixer la valeur et l'échelle du champ magnétique par rapport aux canaux. L'accumulation des spectres augmente le rapport signal sur bruit. La surveillance de la température permet de ne pas sommer les spectres pour lesquels la température aurait changé. Un signal parasite provenant du dewar, de la cavité et du porte-échantillon est superposé au signal R.S.E. mesuré. Ce signal parasite, enregistré sans échantillon et mis aux bonnes échelles de champ et d'amplitude, peut être soustrait du spectre total.

A2.3. *Programmes*

Le système de fonctionnement de l'ordinateur ND-10 permet l'utilisation de commandes et de programmes spéciaux, appelés RT (Real Time), qui autorisent le contrôle et la gestion d'événements en temps réel. Les programmes RT peuvent notamment utiliser un certain nombre d'appels directs, en langage Fortran, à des fonctions de service implémentées sous forme d'instructions "hardware". Les ordres CAMAC font partie de ces fonctions de service. Les programmes que nous avons écrits pour gérer le système d'acquisition et de traitement de données sont structurés selon la figure (A.2). Le programme principal, PRINC, est interactif et permet à l'utilisateur de choisir entre diverses options d'acquisition, de traitement et de manipulation des données. L'une des options d'acquisition visualise le spectre avant de le sommer à la moyenne existante. L'opérateur peut ainsi choisir, pendant que l'acquisition continue, si le spectre en question doit être sommé ou non. Les options utilisent des sous-routines effectuant des tâches spécifiques:

- DODVM: entrée des paramètres nécessaires au fonctionnement de l'horloge et des convertisseurs A-D.
- DOTEK: entrée des paramètres nécessaires à la visualisation.

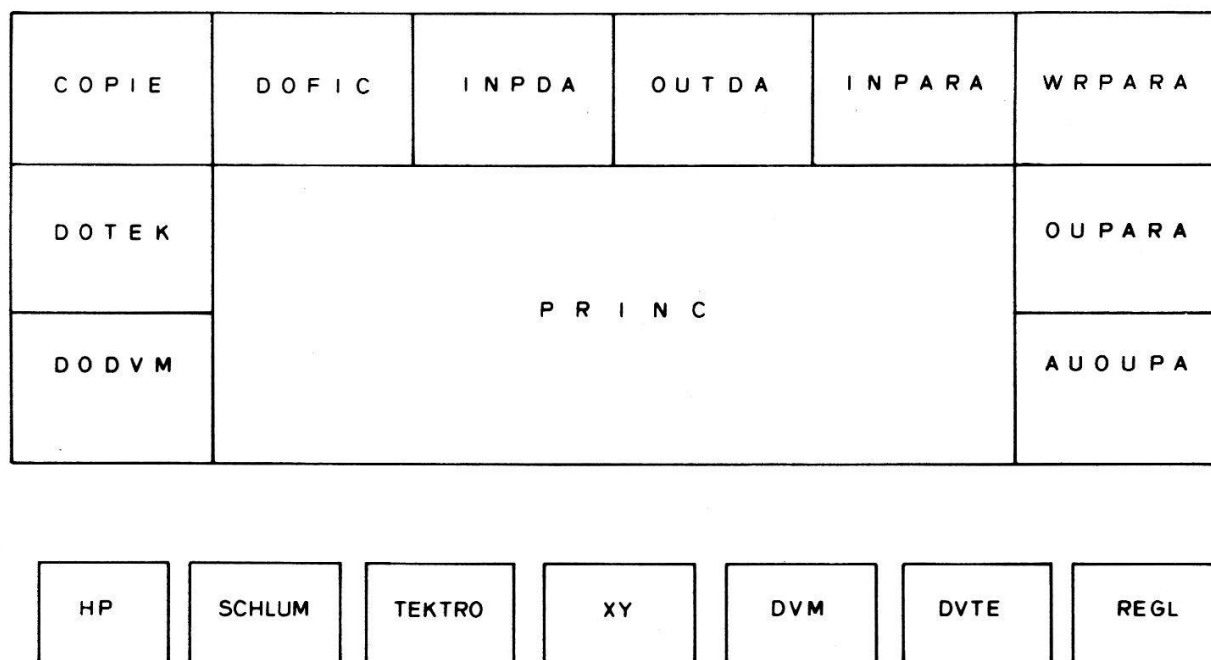


Figure A.2

Schéma d'organisation des programmes d'acquisition et de traitement des données.

- COPIE:** copie d'un fichier dans un autre à l'intérieur du disque principal ou entre celui-ci et la disquette.
- DOFIC:** choix du fichier suivant l'option dans laquelle on se trouve.
- INPDA:** transfert des données d'un fichier dans la mémoire centrale.
- OUTDA:** transfert des données de la mémoire centrale dans un fichier.
- INPARA:** entrée manuelle des paramètres de la mesure (date, puissance et fréquence microondes etc.).
- WRPARA:** écriture de ces paramètres à la fin d'un fichier de données.
- OUPARA:** sortie des paramètres liés à un fichier sur le terminal ou l'imprimante.
- AUOUPA:** sortie automatique des paramètres sur l'imprimante chaque fois qu'un nouveau fichier est copié sur la disquette.

Le programme principal ou les sous-routines activent sept petits programmes qui peuvent, pour certains, travailler simultanément et en même temps que le programme principal. Ce sont:

- HP:** lecture du registre d'entrée connecté au fréquence-mètre et conversion de cette lecture en chiffre.
- SCHLUM:** même travail pour le voltmètre digital.
- DVM:** acquisition par l'intermédiaire des convertisseurs A-D. Ce programme doit être prêt à lire les données dès la fin de la conversion, il est, pour cette raison, fixé en mémoire centrale.
- TEKTRO:** visualisation sur l'oscilloscope à mémoire.
- DVTE:** acquisition (comme DVM) et visualisation simultanées.
- XY:** visualisation sur le traceur de courbes.
- REGL:** réglage des échelles du traceur de courbes.

REFERENCES

- [1] B. T. MATTHIAS, M. MAREZIO, E. CORENZWIT, A. S. COOPER et H. E. BARZ, *Science*, **175**, 1465 (1972).
- [2] Ø. FISCHER, M. DECROUX, S. ROTH, R. CHEVREL et M. SERGENT, *J. Phys. C*, **8**, L474 (1975).
- [3] Ø. FISCHER, A. TREYVAUD, R. CHEVREL et M. SERGENT, *Sol. State Comm.*, **17**, 721 (1975).
- [4] R. N. SHELTON, R. W. MCCALLUM et H. ADRIAN, *Phys. Lett.*, **56A**, 213 (1976).
- [5] M. ISHIKAWA et Ø. FISCHER, *Sol. State Comm.*, **23**, 37 (1977).
- [6] M. ISHIKAWA et Ø. FISCHER, *Sol. State Comm.*, **24**, 747 (1977).
- [7] R. W. MCCALLUM, D. C. JOHNSTON, R. N. SHELTON, W. A. FERTIG et M. B. MAPLE, *Sol. State Comm.*, **24**, 501 (1977).
- [8] A. MESSIAH, *Mécanique quantique* (Dunod, Paris, 1964).
- [9] A. ABRAGAM et B. BLEANEY, *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition* (P.U.F., Paris, 1971).
- [10] S. E. BARNES, Cours de troisième cycle de la CICP, *Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals* (Lausanne, 1979) et article de revue à paraître in *Adv. in Phys.* (1980).
- [11] K. YOSIDA, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
- [12] J. OWEN et J. H. M. THORNLEY, *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 675 (1966).
- [13] J. ZITKOVA-WILCOX, *Phys. Rev. B*, **7**, 3203 (1973).
- [14] C. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1978).
- [15] J. KORRINGA, *Physica*, **16**, 601 (1950).
- [16] R. ORBACH, M. PETER et D. SHALTIEL, in *Proceedings of the Conference of Haute-Nendaz* (1973); *Archives des Sciences Genève* **27**, 141 (1974).
- [17] J. C. SLATER, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New-York, 1960).
- [18] M. PETER, J. DUPRAZ et M. COTTET, *Helv. Phys. Act.*, **40**, 301 (1967).
- [19] R. E. WATSON, S. KOIDE, M. PETER et A. J. FREEMAN, *Phys. Rev.*, **139**, A167 (1965).
- [20] S. E. BARNES, K. BABERSCHKE et M. HARDIMAN, *Phys. Rev.*, **B**, **18**, 2409 (1978).
- [21] J. R. SCHRIEFFER et P. A. WOLFF, *Phys. Rev.*, **194**, 491 (1966).
- [22] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [23] S. E. BARNES, *J. Phys. F, Metal Phys.*, **6**, 115 (1976) et **6**, 1375 (1976).
- [24] T. MORIYA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **18**, 516 (1963).
- [25] Y. YANG, N. L. HUANG LIU et R. ORBACH, *Solid St. Commun.*, **18**, 1443 (1976).
- [26] J. PELLISSON, thèse de doctorat, Université de Genève, (1978) non publiée.
- [27] D. DAVIDOV, A. CHELKOWSKI, C. RETTORI, R. ORBACH et M. B. MAPLE, *Phys. Rev.*, **7**, 1020 (1973).
- [28] R. A. B. DEVINE, M. POIRIER et T. CYR, *J. Phys. F*, **5**, 1407 (1975).
- [29] D. DAVIDOV, V. ZEVIN, J. M. BLOCH et C. RETTORI, *Solid St. Commun.*, **17**, 1279 (1975).
- [30] D. DAVIDOV, K. MAKI, R. ORBACH, C. RETTORI et E. P. CHOCK, *Solid St. Commun.*, **12**, 621 (1973).
- [31] D. SEIPLER et B. ELSCHNER, *Physica*, **86-88B**, 97 (1977).
- [32] H. HASEGAWA, *Prog. Theor. Phys.*, **27**, 483 (1959).
- [33] A. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, **89**, 689 (1953).
- [34] H. COTTET, P. DONZE, J. DUPRAZ, B. GIOVANNINI et M. PETER, *Z. angew. Phys.*, **24**, 249 (1968).
- [35] E. D. DAHLBERG, *Phys. Rev. B*, **16**, 170 (1977).
- [36] Y. VON SPALDEN et K. BABERSCHKE, (1979), non publié.
Y. VON SPALDEN, Mémoire de diplôme, Freie Universität Berlin (1979), non publié.
- [37] M. HARDIMAN, J. PELLISSON, S. E. BARNES, P. E. BISSON et M. PETER, *Phys. Rev. B*, **22**, à paraître (1980).
- [38] S. E. BARNES et J. ZITKOVA-WILCOX, *Phys. Rev. B*, **7**, 2163 (1973).
- [39] S. E. BARNES, *J. Phys. F, Metal Physics*, **4**, 1535 (1974).
- [40] A. A. ABRIKOSOV et L. P. GORKOV, *Sov. Phys. JETP*, **12**, 1243 (1961).
- [41] P. FULDE et K. MAKI, *Phys. Rev.*, **141**, 275 (1966).
- [42] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 325 (1959).
- [43] Ø. FISCHER et M. PETER, in *Magnetism*, vol. 5, ed. H. SUHL (Academic Press, New York, 1973) p. 327.
- [44] Ø. FISCHER, *Helv. Phys. Acta*, **45**, 329 (1972).
- [45] V. JACCARINO et M. PETER, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 290 (1962).
- [46] D. E. McLAUGHLIN, *Solid State Physics*, **31** ed. H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL (Academic-Press, New York, 1976).
- [47] L. C. HEBEL et C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, **107**, 901 (1957).

- [48] M. TINKHAM, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, Tokyo, 1975).
- [49] K. BABERSCHKE, *Z. Physik*, **24**, 53 (1976).
- [50] K. MAKI, *Phys. Rev. B*, **8**, 191 (1973).
- [51] A. A. KOSOV et B. I. KOCHELAEV, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, **74**, 148 (1978) (*Sov. Phys. JETP*, **47**, 1 (1978)).
- [52] C. KITTEL, *Théorie quantique du solide* (Dunod, Paris, 1967).
- [53] A. A. ABRIKOSOV, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, **32**, 1442 (1957) (*Sov. Phys. JETP*, **5**, 1174 (1957)).
- [54] A. KUNG, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1006 (1970).
- [55] G. EILENBERGER, *Phys. Rev.*, **153**, 584 (1967).
- [56] R. ORBACH, *Phys. Lett.*, **47A**, 281 (1974).
- [57] S. E. BARNES, communication privée.
- [58] D. J. NEWMAN et W. URBAN, *Adv. Phys.*, **24**, 793 (1975).
- [59] B. G. WYBOURNE, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Wiley, New York, 1965) et *Phys. Rev.*, **148**, 317 (1966).
- [60] D. J. NEWMAN, *J. Phys. C*, **8**, 1862 (1975).
- [61] W. LOW, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Solid State Physics suppl. 2 (Academic Press, New York, 1960).
- [62] B. BLEANEY, *Phil. Mag.*, **441** (1951).
- [63] R. W. REYNOLDS, L. A. BOATNER, C. B. FINCH, A. CHATELAIN et M. M. ABRAHAM, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5607 (1972).
- [64] K. BABERSCHKE et J. NAGEL, *Phys. Rev. B*, **13**, 2793 (1976).
- [65] R. AASA, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3919 (1970).
- [66] P. URBAN et D. SEIPLER, *J. Phys. F*, **7**, 1589 (1977).
- [67] D. SEIPLER et T. PLEFKA, *J. Phys. F*, **8**, 1 (1978).
- [68] F. K. KNEUBÜHL, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1074 (1960).
- [69] N. BLOEMBERGEN et T. J. ROWLAND, *Act. Metal.*, **1**, 731 (1953).
- [70] A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire* (P.U.F., Paris, 1961).
- [71] S. E. BARNES, thèse de doctorat, University of California, Los Angeles, (1972) non publiée.
- [72] S. E. BARNES, *Phys. Rev. B*, **9**, 4789 (1974).
- [73] T. PLEFKA, *Phys. Stat. Sol.*, **55**, 129 (1973).
- [74] P. H. ZIMMERMANN, D. DAVIDOV, R. ORBACH, L. TAO et J. ZITKOVA, *Phys. Rev. B*, **6**, 2783 (1972).
- [75] R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT, *J. Sol. State Chem.*, **3**, 515 (1971).
- [76] Ø. FISCHER, *Appl. Phys.*, **16**, 1 (1978).
- [77] Ø. FISCHER, *Colloques Int. CNRS No. 242*, p. 79, Grenoble (1974).
- [78] M. SERGENT, R. CHEVREL, C. ROSSEL et Ø. FISCHER, *J. Less Common Metals*, **58**, 179 (1978).
- [79] M. PELIZZONE, A. TREYVAUD, P. SPITZLI et Ø. FISCHER, *J. Low Temp. Phys.*, **29**, 453 (1977).
- [80] M. MAREZIO, P. D. DERNIER, J. P. REMEIKI, E. CORENZWIT et B. T. MATTHIAS, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 657 (1973).
- [81] R. CHEVREL, thèse de doctorat, Université de Rennes (1974) non publiée.
- [82] K. YVON, *Sol. St. Commun.*, **25**, 327 (1978).
- [83] Ø. FISCHER, in *Proceeding LT 14*, **5**, ed. par M. KRUSIUS et M. VUORIO (North Holland, Amsterdam, 1975) p. 172.
- [84] Ø. FISCHER, R. ODERMATT, G. BONGI, H. JONES, R. CHEVREL et M. SERGENT, *Phys. Lett.*, **45A**, 87 (1978).
- [85] R. CHEVREL, M. SERGENT et Ø. FISCHER, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1169 (1975).
- [86] R. LACROIX, *Helv. Phys. Acta*, **30**, 374 (1957).
- [87] J. VAN MEIJEL, A. STESMANS et J. WITTERS, *Proceedings of the XIXth Congress Ampere*, Heidelberg (1976).
- [88] J. VAN MEIJEL et A. STESMANS, *J. Phys. E*, **10**, 25 (1977).
- [89] A. STESMANS et J. VAN MEIJEL, *J. Phys. E*, **10**, 339 (1977).
- [90] S. E. BARNES, *J. Phys. F*, **6**, 1713 (1976).
- [91] N. MORTON, J. G. BOOTH et C. F. WOODHEAD, *J. Less Comm. Metals*, **34**, 125 (1974).
- [92] R. FLÜKIGER, H. DEVANTAY, J. L. JORDA et J. MÜLLER, *IEEE Trans. Mag.*, **13**, 818 (1977).
- [93] N. R. WERTHAMER, E. HELFAND et P. C. HOHENBERG, *Phys. Rev.*, **147**, 295 (1966).
- [94] A. G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, **162**, 367 (1967).
- [95] K. BABERSCHKE et H. LUFT, communication privée.
- [96] R. FLÜKIGER, R. BAILLIF et E. WALKER, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 743 (1978).
- [97] Ø. FISCHER, communication privée.
- [98] J. A. WOLLAM et S. A. ALTEROVITZ, *Phys. Rev. B*, **19**, 749 (1979).

- [99] P. PINCUS, A. C. GOSSARD, V. JACCARINO et J. H. WERNICK, *Phys. Lett.*, **13**, 21 (1964).
- [100] M. MEHRING, *N.M.R. Basic Principles and Progress*, **11**, (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1976).
- [101] R. H. HAMMOND et W. D. KNIGHT, *Phys. Rev.*, **120**, 762 (1960).
- [102] M. DECROUX, Ø. FISCHER, R. FLÜKIGER, B. SEEBER, R. DELESCLEFS et M. SERGENT, *Sol. St. Commun.*, **25**, 393 (1978).
- [103] R. ODERMATT, M. HARDIMAN et J. VAN MEIJEL, *Solid St. Commun.*, **32**, 1227 (1979).
- [104] N. E. ALEKSEEVSKII, I. A. GARIFULLIN, B. I. KOCHELAEV et E. G. KARAKHASH'YAN, *JETP Lett.*, **24**, 498 (1976) et *JETP*, **45**, 799 (1977).
- [105] U. POPPE et H. WUHL, *J. Phys. (Paris)*, **39**, C6-361 (1978).
- [106] O. K. ANDERSEN, W. KLOSE et H. NOHL, *Phys. Rev. B*, **17**, 1209 (1978).
- [107] F. Y. FRADIN, G. K. SHENOY, D. B. DUNLAP, A. T. ALDRED et C. W. KIMBAL, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 719 (1977).
- [108] G. KOOPMANN, U. ENGEL, K. BABERSCHKE et S. HUFNER, *Solid St. Commun.*, **11**, 1197 (1972).
- [109] K. BABERSCHKE, communication privée.
- [110] W. THOMLINSON, G. SHIRANE, D. E. MONCTON et M. ISHIKAWA et Ø. FISCHER, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1981 (1979).
- [111] H. LUFT, Thèse de doctorat, Technischen Hochschule Darmstadt (1977) non publiée.
B. ELSCHNER, H. LUFT et W. SCHÄFER, in *Proceeding of the Conference of Haute Nendaz* (1973) p. 203.
- [112] T. JARLBORG et A. J. FREEMAN, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 178 (1980), *J. of Magn. Magn. Mat.*, **15-18**, 1579 (1980).
- [113] B. N. HARMON et A. J. FREEMAN, *Phys. Rev. B*, **10**, 1979 et 4849 (1974).
- [114] A. J. FREEMAN - Séminaire D.P.M.C. - Genève 2 mai 1980.
- [115] K. BABERSCHKE, B. BACHOR et S. E. BARNES, *Phys. Rev. B*, **21**, 2666 (1980).
- [116] G. K. SHENOY, B. D. DUNLAP, F. Y. FRADIN, C. W. KIMBALL, W. POTZEL, F. PRÖBST et G. M. KALVIUS, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1872 (1979).
- [117] F. GONZALEZ-JIMENEZ et P. IMBERT, *Sol. St. Comm.*, **11**, 861 (1972).
F. GONZALEZ-JIMENEZ, P. IMBERT et F. HARTMANN-BOUSTRON, *Phys. Rev. B*, **9**, 95 (1974).