

Propriétés Electriques et Magnétiques des Solutions Solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$

J. P. MERCURIO, J. ETOURNEAU, R. NASLAIN, P. HAGENMULLER
ET J. B. GOODENOUGH*

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au
C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33 405 — Talence, France*

Received March 19, 1973

The electric and magnetic properties of the $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ solid solutions have been investigated. A sharp evolution from semiconducting to metallic character is observed between $x = 0$ and $x = 0.01$. Evolution with x of the atomic volume, conductivity, Seebeck coefficient and magnetic properties are discussed in terms of a band model in which the conduction band is the $5d$ or $6s$ band of the rare-earth-atom sublattice. It is argued that chemical inhomogeneities produce a finite range of compositions over which the Seebeck coefficient changes from metallic character toward small-polaron character with decreasing x , whereas the metal-to-semiconductor transition appears more sharply defined.

Au cours des dernières années les hexaborures cubiques de type CaB_6 ont fait l'objet de nombreuses études tant du point de vue expérimental que théorique. Celles-ci s'accordent en général sur le fait que les hexaborures d'éléments divalents sont semiconducteurs, ceux correspondant à un degré d'oxydation supérieur à +II possèdent un caractère métallique (1-5).

C'est ainsi que la plupart des hexaborures de terres rares sont métalliques. C'est le cas en particulier de LaB_6 , dans lequel le lanthane est trivalent. La valeur élevée du paramètre cristallin de EuB_6 et de YbB_6 , les données électriques, magnétiques et de résonance Mössbauer ont montré cependant qu'au sein des ces composés qui sont semiconducteurs l'euporium et l'ytterbium étaient au degré d'oxydation +II (5-8). A l'exception de LaB_6 qui est diamagnétique, les hexaborures des terres rares au degré d'oxydation +III s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température. EuB_6 comporte un point d'ordre ferromagnétique vers 10 K (9-11).

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physiques des hexaborures de type

CaB_6 , il nous a paru intéressant d'étudier l'évolution des propriétés de l'hexaborure d'euporium substitué par le lanthane, en particulier l'influence des électrons de conduction du lanthane sur la conductivité électrique et le comportement magnétique de EuB_6 .

Nous donnons ici les résultats des mesures de conductivité électrique, de pouvoir thermo-électrique et de susceptibilité magnétique effectuées sur les solutions solides de formule $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ ($0 \leq x \leq 1$).

I. Préparation et Caractérisation

Les hexaborures LaB_6 et EuB_6 , ainsi que les solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$, ont été préparés par réduction borothermique des oxydes La_2O_3 et Eu_2O_3 selon une méthode décrite antérieurement (8). Les oxydes La_2O_3 et Eu_2O_3 sont calcinés à 850°C avant réaction et titrent 99.9%. Le bore utilisé, obtenu par réduction du tribromure de bore par l'hydrogène, titre au minimum 99.9% (12). Les mélanges oxydes-bore sont comprimés sous pression de 15 kbar en forme de pastilles cylindriques. Les traitements thermiques sont réalisés dans des creusets de tantale ou de molybdène au fond

* Permanent address: Lincoln Laboratory, M.I.T. Lexington, Ma.

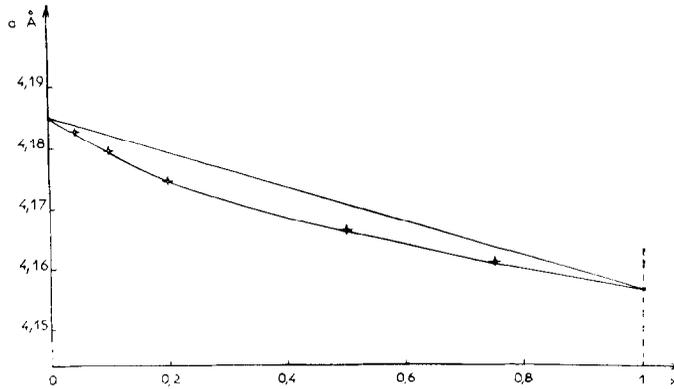


FIG. 1. Variation du paramètre de la solution solide $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$.

desquels repose une plaquette de nitrure de bore destinée à éviter toute contamination. L'ensemble est porté à 1600°C pendant 1 hr sous un vide de 10^{-6} Torr dans un four à induction. Un lavage chlorhydrique suivi d'un traitement thermique à 1800°C permet d'éliminer toute trace de borate ou d'oxyde de bore formés au cours de la réaction.

Les produits obtenus sont analysés par diffraction X, fluorescence X et par voie chimique. Le bore est dosé sous forme d'acide borique par la soude en présence de mannitol avec une incertitude de $\pm 0.3\%$. Le lanthane et l'euporium sont dosés par fluorescence X grâce à la méthode de la perle de borax, la précision est de l'ordre de 1% .

Les résultats analytiques sont résumés au Tableau I. La Fig. 1 montre que la variation du paramètre cristallin de $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ présente un léger écart négatif à la loi de Vegard.

II. Etude des Propriétés Électriques

Les mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique ont été réalisées entre 77 et 700 K sur des échantillons parallépipé-

driques frittés à 1800°C sous vide de 10^{-6} Torr et comportant une compacité de 80% .

a. Conductivité Électrique

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre pointes. La Fig. 2 représente la variation du logarithme de la conductivité électrique de EuB_6 en fonction de l'inverse de la température absolue. La courbe est caractéristique d'un semiconducteur lacunaire ou dopé. La pente maximale est atteinte vers 700 K: il lui correspond une énergie d'activation de 0.3 eV en bon accord avec la seule valeur proposée antérieurement: $\Delta E = 0.38$ eV (13).

Sur la Fig. 3 sont représentées les variations de la résistivité électrique des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de la température pour diverses valeurs de x . Le caractère semiconducteur de EuB_6 disparaît dès $x = 0.01$, le caractère métallique s'accroît lorsque x tend vers 1.

b. Pouvoir Thermoélectrique

Pour toutes les compositions étudiées le pouvoir thermoélectrique est négatif et varie de manière sensiblement linéaire avec la température dans le domaine de température envisagé (Fig. 4). La pente des droites $\alpha = f(T)$, ainsi que la valeur absolue du coefficient Seebeck décroissent lorsque x augmente. Dans le cas limite de l'hexaborure de lanthane la valeur $\alpha = -5 \mu\text{V K}^{-1}$ est indépendante de la température. La Fig. 5 représente la variation de α en fonction de x à température ordinaire. Celle-ci est très importante pour les faibles valeurs de x , mais lorsque x augmente elle atteint rapidement une valeur voisine de celle obtenue pour LaB_6 , résultat qui confirme les mesures de conductivité.

TABLEAU I

$\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$	% La	% Eu	La/Eu
$\text{La}_{0.008}\text{Eu}_{0.992}\text{B}_6$	0.51	69.6	0.008
$\text{La}_{0.019}\text{Eu}_{0.981}\text{B}_6$	1.22	69.0	0.019
$\text{La}_{0.029}\text{Eu}_{0.971}\text{B}_6$	1.86	68.2	0.030
$\text{La}_{0.043}\text{Eu}_{0.957}\text{B}_6$	2.76	67.2	0.045
$\text{La}_{0.093}\text{Eu}_{0.907}\text{B}_6$	5.99	63.9	0.103
$\text{La}_{0.196}\text{Eu}_{0.804}\text{B}_6$	12.7	57.0	0.244
$\text{La}_{0.51}\text{Eu}_{0.49}\text{B}_6$	33.7	35.4	1.04
$\text{La}_{0.74}\text{Eu}_{0.26}\text{B}_6$	49.6	19.1	2.98

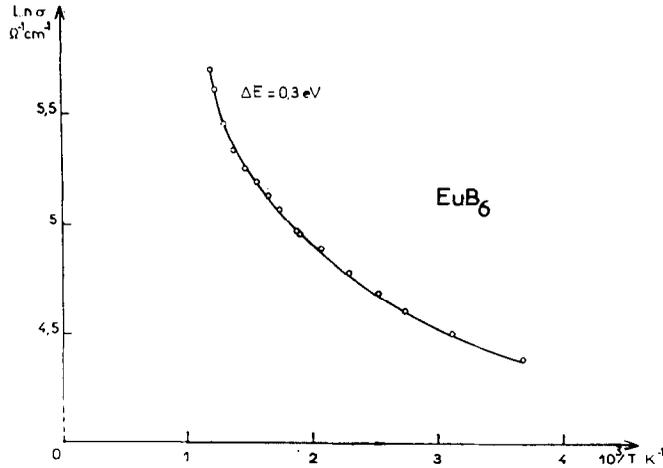


FIG. 2. Variation du logarithme de la conductivité électrique de EuB_6 en fonction de l'inverse de la température.

III. Etude des Propriétés Magnétiques

La susceptibilité magnétique a été déterminée entre 4.2 et 300 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ magnétique variant de 0 à 20 kOe.

La Fig. 6 représente la variation de l'aimantation de EuB_6 en fonction du champ appliqué à

diverses températures. Ces courbes caractérisent un ordre ferromagnétique à $T < 13$ K. Sur la Fig. 7 sont représentées les variations de la susceptibilité molaire réciproque des phases $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de la température, ainsi que l'évolution avec x de la température de Curie paramagnétique θ_p , obtenue par extrapolation pour $\chi^{-1} = 0$.

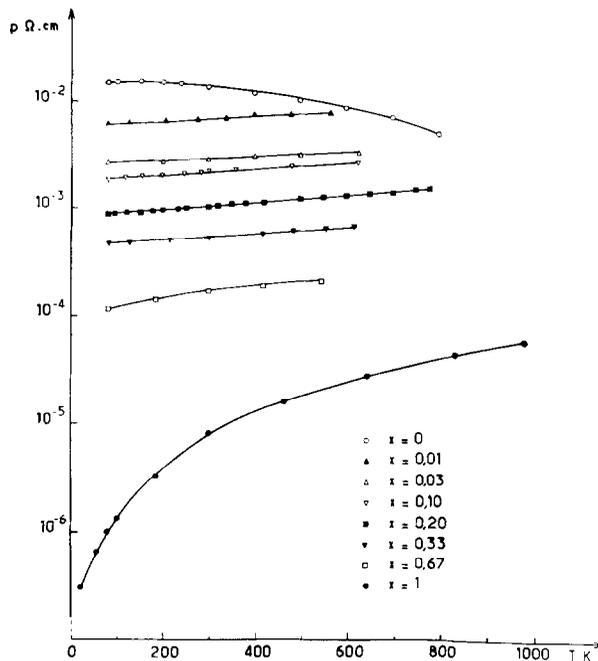


FIG. 3. Variation de la résistivité électrique des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de la température.

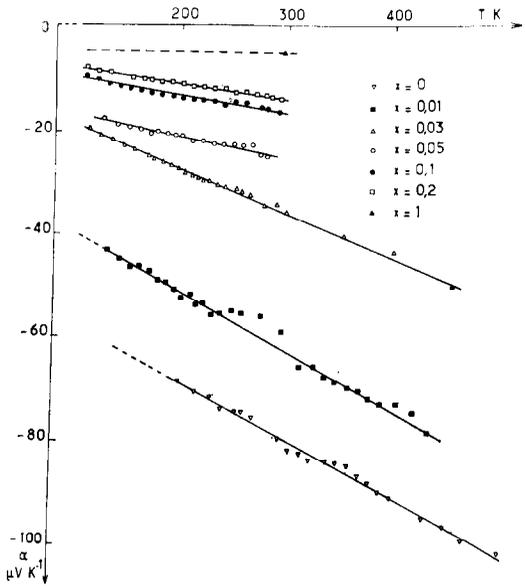


FIG. 4. Variation du pouvoir thermoélectrique des solutions $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de la température.

IV. Discussion

Le réseau des hexaborures de type CaB_6 est composé d'octaédres de bore liés entre eux par des liaisons covalentes et d'ions métalliques

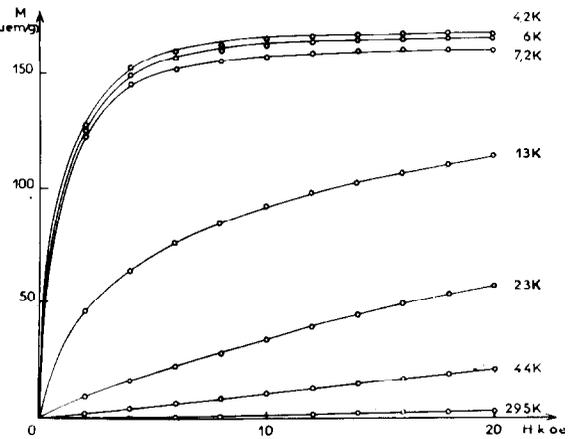


FIG. 6. Variation de l'aimantation de EuB_6 en fonction du champ.

insérés dans les cavités délimitées par le bore (14). Le squelette tridimensionnel formé par les octaédres B_6 est électroniquement déficitaire, deux électrons provenant du métal inséré viennent le compléter, de manière à assurer sa cohésion (15).

Les modèles de Longuet-Higgins et de Roberts ou de Yamazaki admettent l'existence d'une bande interdite entre bandes liantes les plus

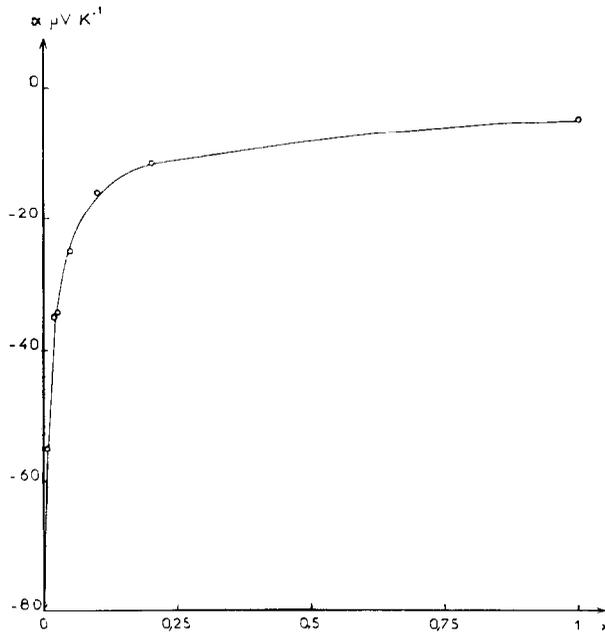


FIG. 5. Variation du pouvoir thermoélectrique à 300 K des phases $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$.

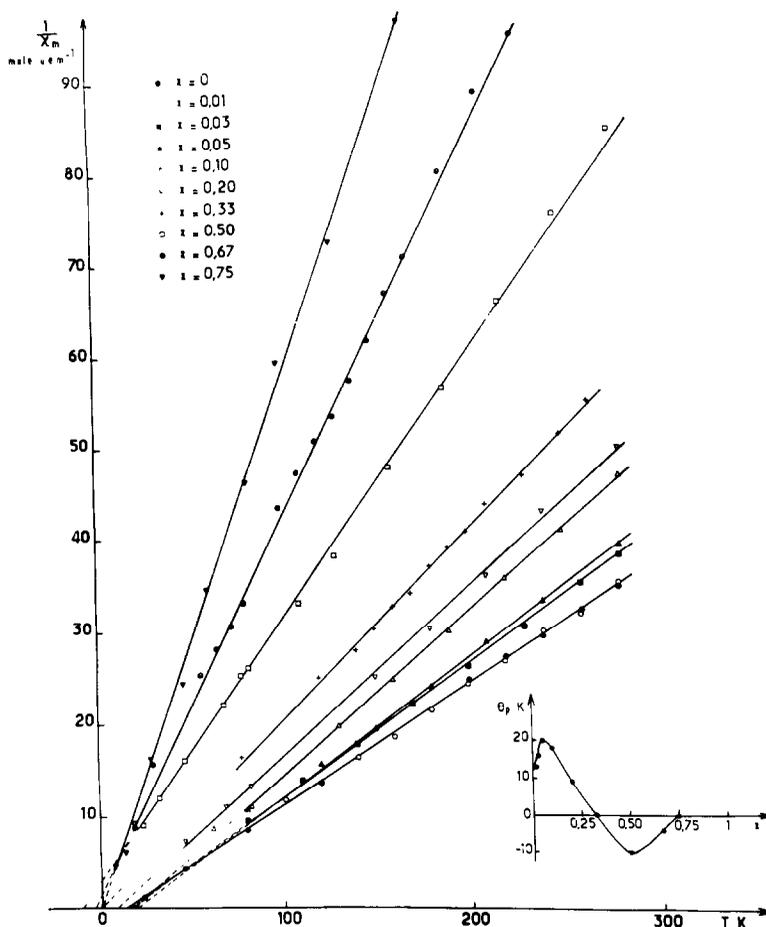


FIG. 7. Variation de la susceptibilité molaire réciproque des phases $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de la température.

élevées et bandes antiliantes les plus basses. La capacité des bandes liantes est de 20 électrons par motif MB_6 . Dans le cas d'un hexaborure divalent $\text{M}^{\text{II}}\text{B}_6$, les 18 électrons provenant des six atomes de bore et les deux électrons de valence du métal remplissent complètement les bandes liantes: $\text{M}^{\text{II}}\text{B}_6$ est alors un isolant ou un semiconducteur. Si l'atome inséré libère plus de deux électrons, les électrons supplémentaires occupent une bande de conduction et l'hexaborure devient un métal (1, 2). C'est en partant de ce modèle que nous avons essayé de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus pour $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$.

a. Construction d'un Diagramme d'Énergie

Outre les bandes liantes $\text{B}_6\sigma$ et antiliantes $\text{B}_6\sigma^*$ de la matrice de bore, il faut considérer

dans le diagramme d'énergie de la Fig. 8a les bandes $5d$ et $6s$ des terres rares. Alors que l'introduction d'électrons de conduction dans la bande $\text{B}_6\sigma^*$ déstabiliserait le réseau du bore, leur apparition dans les bandes $5d$ ou $6s$ entraînerait une liaison métallique entre les atomes de terres rares: il en résulterait un gain d'énergie supérieur aux pertes dues à un affaiblissement des liaisons bore-terre rare. La Fig. 1 montre non seulement que la totalité du système $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ est stable, mais encore que l'écart à la loi de Vegard correspond à une diminution de volume élémentaire due au rôle des électrons de conduction lorsque des édifices La^{3+} sont substitués à Eu^{2+} . Les électrons de conduction occupent donc une bande $5d$ ou $6s$ due aux terres rares et non une bande $\text{B}_6\sigma^*$. Le bas de la bande de conduction doit être constitué dans ces conditions de niveaux provenant des bandes $5d$ ou $6s$ du sous-

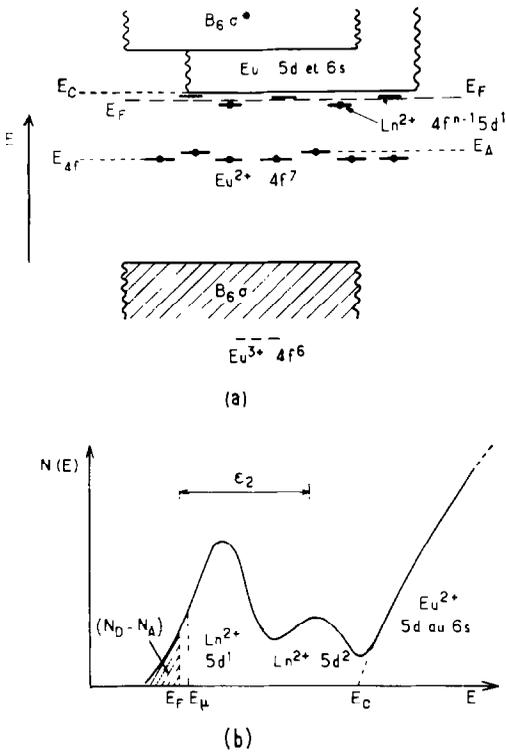


FIG. 8. Modèle de bandes d'énergie pour EuB_6 .

réseau des terres rares, comme l'indique la Fig. 8a.

Comme les électrons $4f$ sont fortement liés et écrantés des atomes voisins par les électrons de cœur $5s^2 5p^6$, ils sont localisés. Des électrons localisés se distinguent des électrons itinérants du modèle classique de structure de bandes à un électron par l'existence d'une énergie coulombienne intraatomique électron-électron qui entraîne un éclatement des niveaux d'énergie correspondant aux configurations à n et $n+1$ électrons.

Les énergies des configurations successives $4f^n$ subissent un éclatement important du fait de ces interactions coulombiennes intraatomiques (>10 eV). Comme cet éclatement est supérieur à la largeur de la bande interdite comprise entre la bande de valence et la bande de conduction, la plupart des terres rares ne possèdent dans les solides que le degré d'oxydation $3+$. Mais si la configuration $4f^n$ possède un niveau d'énergie qui tombe dans la bande interdite, deux états de valence deviennent possibles. Le fait que l'euporium puisse être stabilisé à l'état Eu^{2+} ou Eu^{3+} implique par exemple que le niveau $4f^7$ se situe

dans la bande interdite. Dans EuO le niveau $4f^7$ est situé à 1 eV environ du bas de la bande de conduction $5d$ ou $6s$, et il est raisonnable d'admettre une position analogue dans EuB_6 . Dans la Fig. 8a les configurations correspondant à des électrons localisés sont représentées par des tirets horizontaux. Si le niveau est occupé — tel est le cas dans EuB_6 pour toutes les configurations $\text{Eu}^{2+}:4f^7$ — un point figure au centre du tiret. Si on admet que le niveau $\text{Eu}^{2+}:4f^7$ est situé 1 eV environ en-dessous de E_C , l'importante énergie coulombienne intraatomique place le niveau $\text{Eu}^{3+}:4f^6$ bien en-dessous du sommet de la bande de valence et le niveau $\text{Eu}^+:4f^8$ bien au-dessus du bas de la bande de conduction conformément à la structure $4f^7 6s^2$ de l'atome d'euporium isolé à l'état fondamental.

Dans EuB_6 des lacunes d'atomes d'euporium introduiraient des trous dans la configuration $4f^7$. Ces trous seraient des petits polarons, c'est-à-dire des ions Eu^{3+} piégés par des forces électrostatiques sur un site proche voisin de la lacune. Dans la Fig. 8a l'énergie de piégeage est représentée par une déstabilisation de la configuration $4f^7$ sur un site accepteur proche voisin d'une lacune. La densité de ces sites accepteurs est N_A . La valeur négative du coefficient Seebeck indique que des sites donneurs d'électrons sont également présents, avec une densité $N_D > N_A$, dont la charge compense toutes les lacunes et remplit donc complètement les configurations $\text{Eu}^{2+}:4f^7$.

Comme la configuration $\text{Eu}^{2+}:4f^7$ est la plus stable de toutes les configurations $4f^n$ possibles associées à un ion Ln^{2+} par suite des forces d'échange intraatomiques, tout atome de terre rare ou atome trivalent présent comporte un caractère donneur. Parmi les ions terres rares Yb^{2+} certainement et peut-être Tm^{2+} et Sm^{2+} comporteraient des niveaux donneurs d'électrons localisés situés au-dessus du niveau $\text{Eu}^{2+}:4f^7$; ils correspondraient respectivement aux configurations $4f^{14}$, $4f^{13}$ et $4f^6$ de ces ions. Toutes les autres terres rares présentes à l'état d'impuretés auraient à l'état fondamental une configuration $4f^{n-1} 5d^1$. Tous les niveaux $4f^{n-1}$ sont situés en-dessous du niveau $\text{Eu}^{2+}:4f^7$. L'état $5d^1$ est un état hydrogénoïde, peu profond, du type de ceux des donneurs classiques des semiconducteurs à bande large. Dans la Fig. 8a les terres rares présentes à l'état d'impuretés substitutionnelles ne sont représentées schématiquement que par les niveaux donneurs $5d^1$ des centres $\text{Ln}^{2+}:4f^{n-1} 5d^1$. Leurs énergies

varient non seulement parce que la nature des terres rares présentes sous forme d'impuretés peut varier, mais également parce que les lacunes d'ions europium et les autres défauts de réseau perturbent de manière inégale le potentiel des divers sites d'impuretés. Lorsque la densité des atomes d'impuretés est suffisante pour permettre la formation d'une bande d'impuretés, il existe généralement à l'intérieur de cette bande une énergie critique E_μ pour laquelle la mobilité des porteurs de charges change de caractère. Dans la Fig. 8b on suppose que la bande d'impuretés est suffisamment étroite pour que les niveaux de la configuration $5d^1$ soient séparés de la configuration $5d^2$ par une énergie coulombienne intratomique finie ε_2 . L'écart est faible du fait que l'extension radiale du niveau d'impuretés $5d^1$, qui n'est pas profond, croît sous l'influence de l'effet écran des autres électrons présents. D'autre part le niveau de Fermi E_F , qui tombe dans la bande étroite $5d^1$ puisque $N_D - N_A < N_D$, est situé en-dessous de E_μ de manière à rendre compte du comportement semiconducteur de EuB_6 .

Selon la densité N_D des impuretés jouant le rôle de donneurs, les niveaux donneurs $5d$ peu profonds sont localisés, comme le montre la Fig. 8b où ε_2 a une valeur finie et où $E_F < E_\mu$, ou forment au contraire une bande d'impureté étroite à un électron située en-dessous du bas de la bande de conduction. Si $N_A = 0$, les transitions entre électrons fortement corrélés ($\varepsilon_2 \neq 0$) et électrons faiblement corrélés ($\varepsilon_2 \approx 0$) à l'intérieur de bandes d'impuretés sont connues sous le nom de transitions de Mott (16). Cependant si $N_A \neq 0$ la transition semiconducteur — métal se produit lorsque E_F dépasse E_μ , mais ce phénomène dit transition d'Anderson, peut ne pas coïncider exactement avec l'annulation de ε_2 .

b. Conductivité Electrique

Le critère d'Anderson relatif à la localisation des électrons donneurs $5d^1$ est que la variation ΔE_D d'énergie des niveaux $5d^1$ est telle que:

$$\Delta E_D > 5W_i, \quad (1)$$

où la largeur de la bande d'impuretés est donnée par la théorie de la liaison forte:

$$W_i \simeq 2zb \simeq 2zb_0 \exp(-\alpha R_D). \quad (2)$$

Dans cette expression z est le nombre moyen de proches voisins situés à une distance R_D et $b = (5d_i, \mathcal{H}5d_j)$ est l'énergie de transfert classique

des orbitales $5d$ pour des centres d'impuretés \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j situés à la distance R_D l'un de l'autre (17).

Dans l'approximation des électrons itinérants le terme exponentiel de l'Eq. (2) tend vers l'unité. Dans l'approximation des électrons localisés la mobilité électronique est donnée par la théorie de la diffusion:

$$\mu_- = -(eR_D^2/kT) W,$$

où:

$$W \simeq v_{ph} \exp(-2\alpha R_D - \varepsilon_A/kT), \quad (3)$$

est la probabilité de transition pour un transfert d'électron nécessitant l'absorption d'un phonon de fréquence v_{ph} pour franchir une énergie d'activation ε_A (dans la bibliographie cette énergie est parfois appelée ε_3 et l'énergie $E_C - E_F$, ε_1). Comme la densité des électrons mobiles est $n = kTN(E_F)$, $N(E_F)$ étant la densité des états d'impuretés au niveau de Fermi, la conductivité dans la bande d'impuretés devient:

$$\sigma_i = ne\mu_- = \sigma_0 \exp(-2\alpha R_D - \varepsilon_A/kT), \quad (4)$$

avec

$$\sigma_0 = R_D^2 e^2 N(E_F) v_{ph}. \quad (5)$$

Les deux termes de l'exponentielle impliquent une compétition entre un effet tunnel vers une impureté plus éloignée de même énergie et un phénomène de hopping vers une impureté plus proche d'énergie plus élevée. Mott a montré que $4\pi R_D^3/3 \simeq \varepsilon_A N(E_F)$ (18). Le remplacement de ε_A dans l'Eq. (4) et l'optimisation de R_D lui donne la formule, valable à basse température:

$$\ln \sigma = a - bT^{-1/4}.$$

La Fig. 9 donne les variations de $\ln \sigma$ en fonction de $T^{-1/4}$.

A température plus élevée les excitations dans la bande de conduction et la bande $5d^2$ apportent de nouvelles contributions à la conductivité. A température très élevée il faut également prendre en considération les excitations d'électrons situés en $4f^7$. La variation avec la température du coefficient Seebeck (Fig. 4) montre cependant que E_F reste situé dans la bande $5d^1$ même aux plus hautes températures envisagées de sorte que la valeur de 0.3 eV donnée par la Fig. 2a ne peut représenter une bande interdite intrinsèque pour des électrons $4f^7$.

La Fig. 10 représente la variation de la conductivité à la température ambiante des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de x . Si on considère que le nombre des porteurs de charges n est voisin de Nx pour les grandes valeurs de x ,

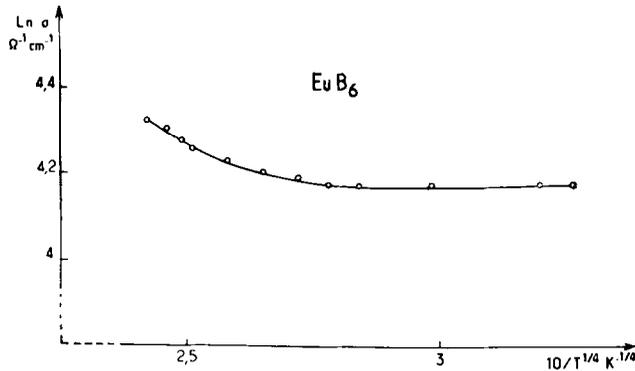


FIG. 9. Variation du logarithme de la conductivité électrique de EuB_6 en fonction de $T^{-1/4}$.

N étant le nombre d'atomes de terres rares par mole (approximation non valable pour les petites valeurs de x compte tenu des impuretés), la conductivité est alors $\sigma = -ne\mu_- = -Nxe\mu_-$. Pour les valeurs élevées de x , la mobilité μ_- augmente également avec x car les ions Eu^{2+} jouent un rôle de centres fortement diffuseurs pour les électrons. La forte variation de la résistivité avec la température pour $x = 1$ mise en évidence à la Fig. 3 caractérise une conductivité métallique dans un réseau polaire. Un comportement analogue a été observé pour ReO_3 (19).

Pour les faibles valeurs de x ($x < 0.03$) la mobilité des électrons doit aussi augmenter rapidement avec x . La conduction a lieu en effet dans une bande étroite d'impuretés de lanthane

qui s'élargit avec x et vient se confondre avec la bande de conduction $5d$ ou $6s$ de l'euporium à mesure qu'augmente le nombre des interactions lanthane-lanthane.

Une transition semiconducteur—métal apparaît entre $x = 0$ et $x = 0.01$, l'énergie de Fermi E_F augmentant avec $N_D - N_A$ et la largeur de bande W_i de l'Eq. (2) s'accroissant lorsque R_D diminue tant que l'inégalité (1) est valable pour des états proches du niveau de Fermi E_F ou situés immédiatement au-dessus. Dans l'intervalle de composition $0.01 \leq x \leq 0.03$ l'énergie coulombienne intraatomique ε_2 s'annule, de sorte que les bandes $5d^1$ et $5d^2$ fusionnent pour donner naissance à une bande unique à un électron. Pour $x > 0.05$ cette bande d'impuretés est confondue avec la bande de conduction et $E_F - E_C < 0$. La transition semiconducteur—métal pour $0 < x < 0.01$ est analogue à celle observée lors du dopage croissant du silicium par un élément donneur comme le phosphore.

c. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck dû à des électrons est:

$$\alpha_- = -\frac{k}{e} \left(\frac{K_2}{K_1} - E_F \right) / kT, \quad (7)$$

où E_F est mesuré à partir du bas de la bande de conduction et où les valeurs de K_i sont celles des intégrales de transport standard. Dans EuB_6 , E_F est mesuré depuis le bas de la bande d'impuretés $5d^1$ et le rapport K_2/K_1 est l'énergie moyenne des électrons par rapport à ce niveau.

Dans l'approximation des petits polarons:

$$K_2/K_1 = kT(r + 2) \quad \text{et} \quad E_F = -kT \ln [(1 - c)/c], \quad (8)$$

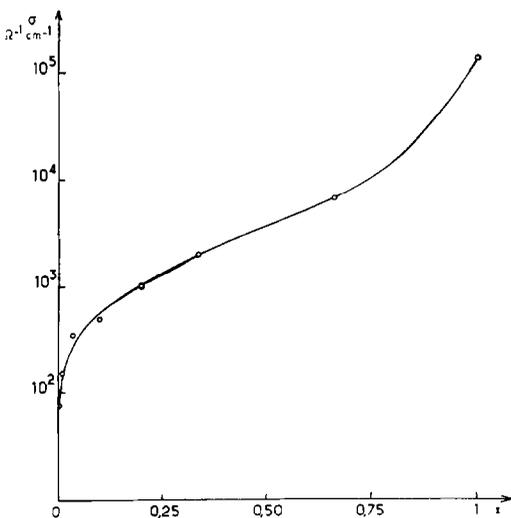


FIG. 10. Variation de la conductivité électrique à 300 K des phases $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ en fonction de x .

où r est défini par le libre parcours moyen $l(E) = l_0 E^r$ et $c = (N_D - N_A)/N_p$ est la concentration en polarons dans les états N_p de ces polarons. Dans l'hypothèse où tous les états $5d^1$ sont localisés $N_p = N_D$. Lorsque c est petit, le terme de transport est négligeable devant le terme logarithmique, et le coefficient Seebeck est grand et indépendant de la température :

$$\alpha_-(\text{polaron}) = -\frac{k}{e} \{(r+2) + \ln[(1-c)/c]\} \\ \simeq \frac{k}{e} \ln[(1-c)/c]. \quad (9)$$

Dans l'hypothèse des électrons itinérants en revanche :

$$K_2/K_1 = E_F + \frac{\pi^2}{6} (2+r)(1+r)(kT)^2/E_F \quad (10)$$

de sorte que :

$$\alpha_-(\text{métal}) = -\frac{k}{e} \left[\frac{\pi^2}{6} (2+r)(1+r) \right] \frac{kT}{E_F} \\ = -(A/E_F)T. \quad (11)$$

Si $E_F \simeq E_u$ les inhomogénéités de composition chimique devraient donner naissance à deux phases, l'une correspondant à une conduction par polarons, l'autre à une conduction par bande d'impuretés. Lorsque les domaines à bande d'impuretés ne présentent pas de solution de continuité, la conductivité est métallique, mais lorsqu'ils sont isolés on est en présence d'un semiconducteur. Alors qu'une transition semiconducteur — métal semble pouvoir se déduire de manière très nette des mesures de résistivité, il peut donc exister cependant un domaine de composition relativement large pour lequel :

$$\alpha_- = \cos^2 \theta \alpha_-(\text{polaron}) + \sin^2 \theta \alpha_-(\text{métal}) \quad (12)$$

expression dans laquelle le paramètre θ passe de 0 à $\pi/2$ lorsque $(N_D - N_A)$ et N_D augmentent. L'équation (12) est basée sur les hypothèses que $kT/E_F \ll 1$ pour des électrons itinérants et que deux phases de propriétés électroniques différentes peuvent être distinguées du point de vue thermodynamique.

Cutler et Mott, dans leur discussion des coefficients Seebeck du système $\text{Ce}_{2+x}\text{S}_3$, ont donné une argumentation quelque peu différente (20). Ils représentent le terme de transport à l'aide de l'expression :

$$K_2/K_1 = E_F + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (13)$$

où $\sigma(E)$ est la valeur que prendrait la conductivité si E était l'énergie à la surface de Fermi. Ils considèrent cette expression comme valable de part et d'autre de la transition de mobilité, de sorte que dans l'approximation des petits polarons où $\sigma(E) = \sigma_0(E) \exp(-\varepsilon_A/kT)$ le coefficient Seebeck devient :

$$\alpha_- = -\frac{k}{e} \frac{\pi^2}{3} \left(kT \frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial E} - \frac{\partial \varepsilon_A}{\partial E} \right)_{E_F} \\ = -(A/E_F)T + B \quad (14)$$

Cette expression, qui est basée sur l'hypothèse d'un état thermodynamique unique avec $kT/E_F \ll 1$, se présente qualitativement sous la même forme que celle de l'Eq. (12) pour le domaine de transition. Mais elle mène à des conclusions différentes quant à l'évolution avec la composition de l'ordonnée à l'origine B et de la pente (A/E_F) .

Les données des Figs. 4 et 5 peuvent alors être interprétées de la manière suivante :

Pour $x \geq 0.01$, domaine pour lequel tous les échantillons sont métalliques, la pente (A/E_F) des droites représentant $\alpha_- = f(T)$ croît régulièrement au fur et à mesure que E_F diminue, particulièrement dans le domaine $0.01 \leq x \leq 0.05$ dans lequel la bande étroite d'impuretés vient se confondre avec la bande de conduction. Alors que l'expression de Cutler-Mott pour un matériau homogène permettrait de supposer que (A/E_F) est maximum pour EuB_6 qui est semiconducteur, l'expression (12) qui s'appuie sur l'hypothèse d'une inhomogénéité laisse prévoir que le maximum apparaît juste en-dessous de la transition semiconducteur — métal. Cette dernière prédiction est plus conforme à la Fig. 4. D'autre part la remarquable diminution de $|\alpha_-|$ mesuré à la température ordinaire pour x croissant lorsque $0 \leq x \leq 0.05$ (Fig. 5) est largement due à l'évolution de B . Conformément à sa définition dans l'expression (14), B devrait s'annuler dans l'état métallique où $\varepsilon_A = 0$. Un terme indépendant de la température de valeur non négligeable persiste dans tout le domaine $0.01 \leq x \leq 0.05$. Ce résultat n'est pas compatible avec un modèle homogène, mais peut se déduire logiquement du modèle hétérogène de l'Eq. (12). Le modèle d'un système à deux phases semble donc mieux correspondre aux données expérimentales.

Ainsi le modèle de bandes schématisé à la Fig. 8 rend-il compte qualitativement des propriétés électriques de EuB_6 , et des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$.

d. Propriétés Magnétiques

Comme nous l'avons vu plus haut, l'hexaborure d'euporium s'ordonne ferromagnétiquement à basse température. La constante de Curie molaire déterminée dans le domaine paramagnétique conduit à un moment effectif de $7.95 \mu_B$ par atome d'euporium, qui correspond à la configuration $4f^7(^8S_{7/2})$ de l'ion libre Eu^{2+} . Dans le cas des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$, le moment effectif calculé est voisin de celui de l'ion libre, résultat qui tend à prouver que les électrons de conduction ne contribuent pas au moment magnétique.

Pour des compositions correspondant à $0.05 < x < 0.33$ nous n'avons pu mettre en évidence une température de Curie ferromagnétique T_C , les champs appliqués jusqu'à 2.10^4 Oe à 4.2 K ne permettant pas d'obtenir la saturation. Il semble donc exister une différence importante entre T_C et θ_p , indiquant que des interactions antiferromagnétiques à grande distance entrent en compétition avec les interactions ferromagnétiques. Ces interactions antiferromagnétiques font que T_C diminue plus fortement que θ_p . Un effet de ce type résulte en général d'une interaction magnétique par l'intermédiaire d'électrons de conduction.

Dans le cas de l'hexaborure d'euporium dopé au lanthane, les atomes d'impuretés fournissent un certain nombre d'électrons dans des états suffisamment délocalisés pour entraîner un échange supplémentaire. Cet échange n'est pas négligeable car les électrons de conduction occupent les bandes $5d$ ou $6s$ du sous-réseau des atomes d'euporium. Il rendrait compte de l'augmentation de θ_p avec x pour les faibles valeurs de x (Fig. 7). Le changement de signe de θ_p pour $0.33 < x < 0.75$ et la présence d'interactions antiferromagnétiques pour les faibles valeurs de x pourraient être dus au caractère oscillatoire de l'échange indirect en fonction de la distance ($2I$). Les propriétés analogues des chalcogénures d'euporium ont été interprétées par cette interaction dite interaction de Rudermann-Kittel (22, 23).

Pour $x > 0.75$ la dilution des moments magnétiques dans le réseau de l'hexaborure de lanthane est telle que le matériau devient paramagnétique à toute température.

V. Conclusions

A l'aide d'un modèle simple de bandes d'énergie, nous avons pu rendre compte des

propriétés électriques de EuB_6 et des solutions solides $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$. Un faible taux de substitution en lanthane accroît sensiblement la conductivité de l'hexaborure d'euporium, l'électron supplémentaire du lanthane venant occuper la bande de conduction $5d$ ou $6s$ de l'euporium. La théorie du pouvoir thermoélectrique des métaux permet d'expliquer la variation du coefficient Seebeck avec la température et le taux de substitution x pour $x > 0.05$. Pour $x \leq 0.05$, il semble qu'il y ait deux microphases: l'une comporte des électrons localisés et l'autre des électrons itinérants. Les électrons localisés introduisent un terme indépendant de la température dans le coefficient Seebeck.

L'accroissement de la température de Curie paramagnétique observé lors de l'étude magnétique pour les faibles valeurs de x et la séquence ferromagnétisme \rightarrow antiferromagnétisme \rightarrow paramagnétisme semble résulter d'un échange indirect du type Rudermann-Kittel entre les ions Eu^{2+} par l'intermédiaire des électrons de conduction.

Une étude du système $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ est en cours, elle devrait nous permettre de distinguer le rôle des électrons de conduction de celui de la seule dilution des porteurs de moments.

Références

1. H. C. LONGUET-HIGGINS ET M. DE V. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **224**, 336 (1954).
2. M. YAMAZAKI, *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 1 (1957).
3. S. FLODMARK, *Ark. Fys.* **18**, 49 (1960).
4. R. W. JOHNSON ET A. H. DAANE, *J. Chem. Phys.* **38**, 425 (1963).
5. J. ETOURNEAU, J. P. MERCURIO, R. NASLAIN ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **2**, 332 (1970).
6. B. POST, D. MOSKOWITZ ET F. W. GLASER, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1800 (1956).
7. R. L. COHEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.* [2] **13**, 667 (1968).
8. J. ETOURNEAU, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Univ. de Bordeaux, 1970.
9. T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, K. ANDRES, J. P. MAITA, A. S. COOPER ET E. CORENZWIT, *Science* **160**, 1443 (1968).
10. R. BACHMANN, K. N. LEE, T. H. GEBALLE ET A. MENTH, *J. Appl. Phys.* **41**, 1431 (1970).
11. H. HACKER, JR., Y. SHIMADA ET K. S. CHUNG, *Phys. Status Solidi (A) Appl. Res.* **4**, 459 (1971).
12. P. HAGENMULLER ET R. NASLAIN, *Rev. Hautes Temp. Refract.* **2**, 225 (1965).
13. Z. FISK, PhD thesis, Univ. of California, 1969.
14. M. VON STACKEBERG ET F. NEUMANN, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **19**, 314 (1932).

15. W. H. EBERHARDT, B. CRAWFORD, JR., ET W. N. LIPSCOMB, *J. Chem. Phys.* **22**, 989 (1954).
16. N. F. MOTT, *Can. J. Phys.* **34**, 1356 (1956).
17. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
18. N. F. MOTT, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1969).
19. A. FERRETTI, D. B. ROGERS, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 2007 (1965).
20. M. CUTLER ET N. F. MOTT, *Phys. Rev.* **181**, 1336 (1969).
21. M. A. RUDERMANN ET C. KITTEL, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
22. F. HOLTZBERG, T. R. MCGUIRE ET S. METHFESSEL, *J. Appl. Phys.* **37**, 976 (1966).
23. J. CULLEN, E. CALLEN ET A. LUTHER, *J. Appl. Phys.* **39**, 1105 (1968).