

RÉSISTIVITÉ ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES SOUS PRESSION NORMALE, RÉSISTIVITÉ SOUS HAUTE PRESSION DE MONOCHALCOGÉNURES D'YTTERBIUM DIVALENT

M. FRANCILLON, D. JÉROME, J. C. ACHARD, G. MALFAIT

Laboratoire des Terres Rares, C. N. R. S., 92, Bellevue
Laboratoire de Physique des Solides (*), Faculté des Sciences, 91, Orsay

(Reçu le 16 avril 1970)

Résumé. — Dans ce travail, nous avons étudié le comportement, à pression normale et sous haute pression, de trois composés de l'ytterbium divalent : YbS, YbSe, YbTe au moyen de mesures de résistances électriques, entre 77 °K et 300 °K. Le domaine de pressions est 1 bar-17 kbar. Les variations sont faibles pour YbS et YbSe. Par contre, YbTe voit sa résistivité diminuer d'un facteur 100, son énergie d'activation de 0,43 eV à 0,33 eV entre 1 bar et 16 kbar.

Il y a plein accord dans les variations en pression et en température.

Des mesures d'absorption optique à pression atmosphérique complètent les données électriques

Abstract. — In this work, we have studied divalent ytterbium compounds under atmospheric and high pressure : YbS, YbSe, YbTe, with resistivity measurements between 77 °K and 300 °K up to 16 kbar.

On one hand, very weak variations are observed on sulfide and selenide ; on the other, telluride resistivity decreases strongly between 1 bar and 16 kbar, its energy gap decreases also from 0,43 eV to 0,33 eV.

Resistivity variations versus pressure and temperature are in good agreement.

Optical measurements under atmospheric pressure at 77 °K agree with electrical measurements.

I. Introduction. — Les chalcogénures LnX où Ln est une terre rare trivalente et X un ion soufre ou sélénium ou tellure, sont semi-métalliques [1] (deux électrons entreraient en liaison avec le métalloïde et un troisième serait libre pour la conduction). Ceux où Ln est une terre rare divalente (Sm, Eu, Yb) sont isolants ou semi-conducteurs. De plus, si on regarde le paramètre cristallin de tous ces composés, on constate que celui de SmX, EuX, YbX, est anormalement élevé [3], [4] et correspond à l'ion divalent (Fig. 1).

Les propriétés optiques [2], [5] et électriques [6], [7] [8], [9] de SmX et EuX ont été largement étudiées.

Par contre, les seules données électriques que nous ayons sont celles de Didchenko et Gortsema [6], optiques celles de Suryanarayanan [5] pour YbX.

Ces composés LnX (Ln = Sm, Eu, Yb ; X = S, Se, Te) peuvent-ils devenir conducteurs sous l'influence de la pression ? C'est-à-dire, en ramenant le paramètre cristallin à celui qui correspond à l'ion terre rare trivalent peut-on avoir une réaction du type



Rooymans [10], [11] a mis en évidence une telle transformation pour SmTe et EuTe, qui a lieu res-

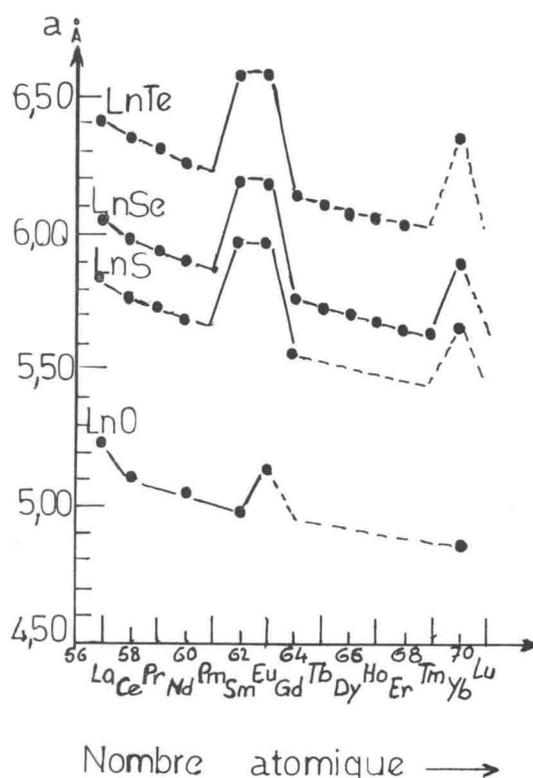


FIG. 1. — Paramètre cristallin des monochalcogénures de terres rares. Réf. [3] et [4].

(*) Associé au Centre National de la Recherche Scientifique.

pectivement à 40 et 30 Kbar, par des mesures de paramètres cristallins (Fig. 2) à température ambiante.

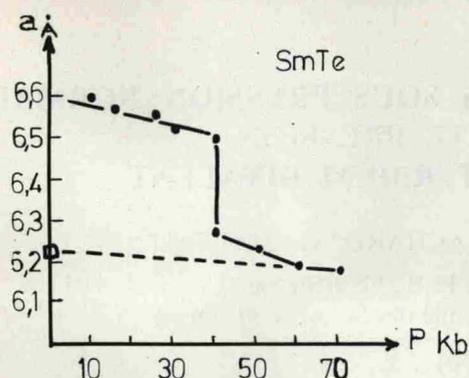


FIG. 2. — Variation du paramètre cristallin de SmTe en fonction de la pression. Réf. [11].

Notre recherche s'est donc portée sur l'étude du comportement sous pression de trois composés de l'ytterbium divalent YbS, YbSe, YbTe par des mesures de résistivités électriques. Quelques résultats d'absorption optique à 77 °K et sous pression normale complètent les données électriques.

II. Synthèse, analyse des échantillons. — Ces composés, sauf le tellure, sont difficilement stœchiométriques, une analyse chimique a donc été nécessaire.

Nous avons utilisé la méthode de préparation décrite par Iandelli [12], la vapeur du métalloïde réagit sur le métal réduit en limaille sous argon. La réaction se fait en ampoules de quartz soigneusement dégazées et scellées sous vide. Les nacelles sont en tantale pour le métal, en silice pour le sélénium, le soufre et le tellure. L'ytterbium a une pureté de 99,9 %, celle du métalloïde est de 99,999.

Le soufre et le sélénium réagissent vers 600 °C. Lorsque les vapeurs ont disparu, la température est augmentée progressivement, puis maintenue plusieurs heures à 1 000 °C pour le sulfure, 750 °C pour le sélénure. Le paramètre de la phase NaCl obtenue varie avec la stœchiométrie. Avec le tellure, la réaction est rapide et totale à 550 °C.

La stœchiométrie des échantillons est contrôlée par dosage chimique avec une précision de 2 %. Le tableau I donne les résultats analytiques des échantillons soumis aux mesures physiques.

Les composés obtenus sont des poudres que l'on comprime en barreaux sous une pression de 10 Kbar, avec les arrivées de courant. Leurs dimensions sont $15 \times 2 \times 2$ mm. Pour un barreau non recuit, les résistivités sont de l'ordre de $10^4 \Omega\text{cm}$. Elles diminuent d'un facteur 10, lorsqu'il est recuit sous argon vers 1 200 °C.

III. Résultats expérimentaux. — *a. SOUS PRESSION NORMALE* — Les résistances des échantillons sont élevées. On mesure le courant qui passe dans l'échantillon sous potentiel constant, avec un pont Tinsley, la température avec une diode As-Ga. Le domaine de températures étudié est 77 °K-300 °K (à 77 °K, les composés sont isolants).

Les figures 3 et 4 donnent la variation de $\log R/R_0$ en fonction de $100/T$ pour YbS_x d'une part, YbSe et YbTe d'autre part. R est la résistance mesurée à la température absolue T , R_0 celle mesurée à température ordinaire.

Nous avons ainsi une variation de résistivité en fonction de la température (ou de la pression) qui ne dépend pas du frittage de l'échantillon.

Cette variation est linéaire jusqu'à une certaine température voisine de 140 °K. Dans ce domaine, nous sommes encore en régime intrinsèque et nous

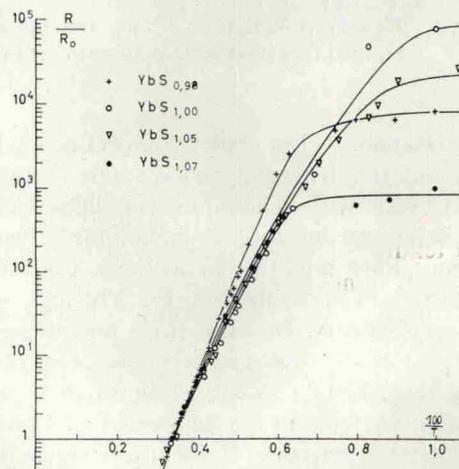


FIG. 3. — Variation de $\log R/R_0$ en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons YbS_x de stœchiométrie différente.

TABLEAU I

Stœchiométrie initiale	Pourcentages calculés		Pourcentages trouvés		Formule	Paramètre Å
	S, Se, Te	Yb	S, Se, Te	Yb		
YbS _{0,98}	15,32	84,68	15,28	84,72	YbS _{0,98} ± 0,02	5,694 ± 0,001
YbS _{1,00}	15,63	84,36	15,47	84,53	YbS _{0,99} ± 0,02	5,691 ± 0,01
YbS _{1,05}	16,29	83,71	16,15	83,84	YbS _{1,043} ± 0,02	5,666 ± 0,002
YbS _{1,1}	16,92	83,07	16,60	83,40	YbS _{1,08} ± 0,02	5,647 ± 0,002
YbSe	31,33	68,66				5,934 ± 0,002
YbTe	42,44	57,55	42,87	57,12	YbTe	6,359 ± 0,002