

Composés stœchiométriques. — Ils sont isolants à basse température.

La bande de valence serait formée par les niveaux p des anions S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , celle de conduction par les niveaux $5d$ et $6s$ des atomes de terre rare. Celle-ci est relativement large car il y a un important recouvrement des orbitales $5d-5d$ et $6s-6s$ des atomes de métal proches voisins. Le niveau $4f$ des atomes d'ytterbium se situerait dans la bande interdite.

A l'état fondamental, donc, la bande de conduction est vide, celle de valence pleine. L'énergie d'activation thermique que l'on mesure serait due à la transition d'un électron $4f$ dans la bande de conduction. La conductivité est du type n . Ceci a été vérifié sur SmX et EuX [7], [9], mais non sur les composés de l'ytterbium.

On pourrait aussi expliquer les deux bandes d'absorption dans le visible et proche infrarouge que présentent YbS à $0,5 \mu$ (2,48 eV) et $0,95 \mu$ (1,30 eV) et $YbTe$ à $0,6 \mu$ (2 eV) et 1μ (1,24 eV), (Fig. 10) : elles seraient dues à des transitions électroniques du niveau $4f$ au niveau $5d$. Ce dernier étant dédoublé en deux sous-niveaux par les interactions spin-orbite. D'où le schéma proposé figure 11.

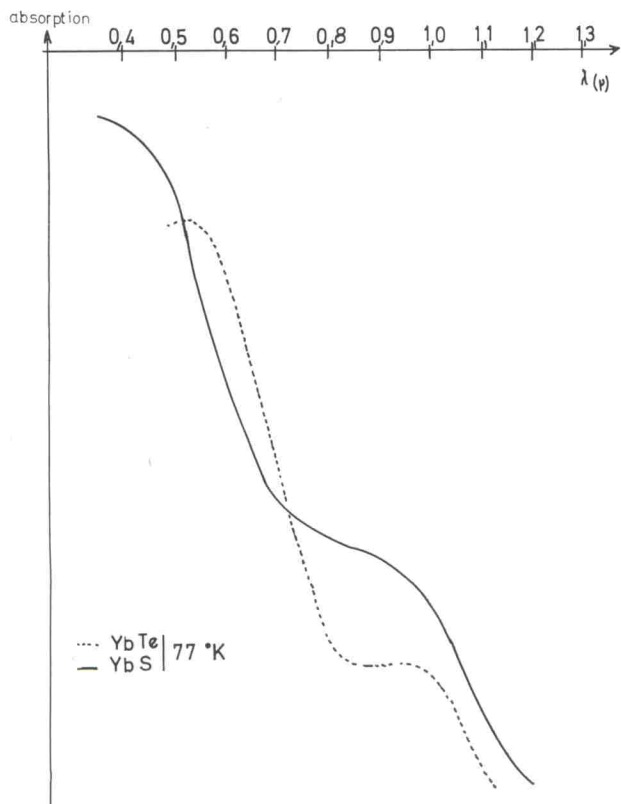


FIG. 10. — Spectre d'absorption à 77 °K de YbS et $YbTe$ de $\lambda = 0,4 \mu$ à $1,4 \mu$.

Composés non stœchiométriques. — L'énergie d'activation varie peu avec la stœchiométrie. Il serait intéressant, d'avoir quelques résultats d'effet Hall, pour supporter l'hypothèse suivante : le seul que nous ayons est celui mentionné par Didchenko [6]. Il

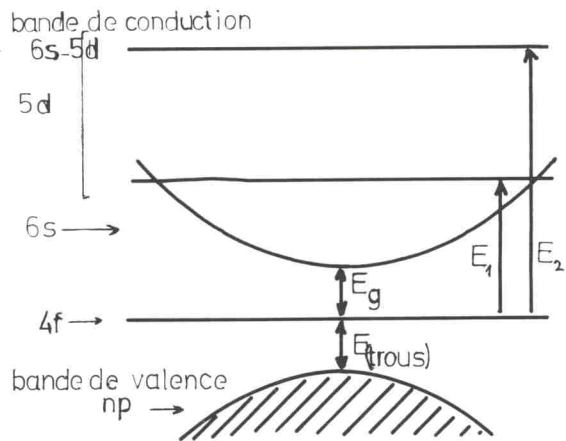


FIG. 11. — Schéma de bandes pour les composés YbX .

semble que pour YbS , la mobilité soit très faible. Pour l'échantillon $YbS_{1,05}$, la conductivité observée est de type p . Elle est due à des lacunes dans le réseau métallique [6], [12]. Il manquerait deux électrons par lacune dans la bande p du métalloïde. Deux électrons $4f$ de deux atomes d'ytterbium (un par atome) complèteraient cette bande. A l'état fondamental, il y a donc des trous dans la bande $4f$ et l'énergie d'activation mesurée correspond au transport d'un trou dans la bande de valence. Ceci expliquerait le paramagnétisme observé sur les composés non stœchiométriques (ions trivalents) [12]. Pour les échantillons ayant un léger excès d'ytterbium, la résistivité semble décroître. Il est fort probable que la conductivité de tous ces composés soit due à deux types de porteurs p et n . Dans le cas d'échantillons ayant un excès de soufre, la conduction de type p l'emporte sur celle de type n . Ce qui expliquerait les résultats obtenus sur YbS_x par effet Hall dans lesquels la constante de Hall semble être très faible [6]. Comme le niveau $4f$ se situerait à peu près au milieu de la bande interdite, les énergies d'activation mesurées seraient du même ordre de grandeur quels que soient le type de conduction et la stœchiométrie.

Que se passe-t-il lorsque nous appliquons la pression ? Seul le tellure présente des variations importantes de résistivité dans le domaine de pressions étudié.

En premier lieu, nous pouvons supposer que c'est le réseau du métalloïde qui est modifié : le rapport r^{++}/r^{--} des rayons ioniques augmente beaucoup plus pour le tellure que pour le soufre. Le phénomène est donc plus visible sur $YbTe$. La résistivité à température ambiante et sous 16 kbar est de l'ordre de

$$\rho \simeq 10 \Omega\text{cm}.$$

Il serait intéressant de connaître celle du tellure lors de la transformation semi-conducteur-métal et de la comparer avec celle des chalcogénures de terres rares trivalentes où $\rho \sim 10^{-1} \Omega\text{cm}$ (délocalisation d'un électron $4f$). Il semble que pour $EuTe$ [10], la résistivité ne soit pas aussi faible lors de cette transformation.

Nous pensons compléter ces résultats lorsque l'appareillage de hautes pressions permettra d'atteindre la pression de transformation. Cet appareillage est actuellement en cours de montage.

Nous remercions très vivement le Dr Y. Farge pour les mesures optiques que nous avons pu effectuer

dans son laboratoire, M. G. Delplanque pour ses multiples conseils techniques, son assistance précieuse lors des expériences de résistivités en température et en pression, M. X. Oudet et M. M. Rieux pour leur collaboration critique efficace.

Bibliographie

- [1] FLAHAUT (J.), GUITTARD (M.), GOROCHOV (O.), Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques, Colloque International du C. N. R. S., 1965, 431.
- [2] BUSCH (G.), JUNOD (P.), Colloque International du C. N. R. S., 1965, 325.
- [3] GSCHNEIDNER (K. A.), Rare Earth Alloys, 1961, 40, Van Nostrand, New York.
- [4] MILLER, Rare Earth Research, Ed. Eugène V. Kleber, 235.
- [5] SURYANARAYANAN (R.), PAPANODITIS (C.), Sur les éléments des terres rares, Colloque C. N. R. S., mai 1969.
- [6] DIDCHENKO (R.), GORTSEMA (F. P.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, 863.
- [7] ZHUZE (V. P.), GOLUBKOV (A. V.), *Soviet Physics, Solid State*, 1964, **1**, 213.
- [8] GOLUBKOV (A. V.), *Soviet Physics, Solid State*, 1966, **7**, 1963.
- [9] REID (F. J.), MATSON (L. K.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **25**, 969.
- [10] ROOYMANS (C. J. M.), *Solid State Comm.*, 1965, **3**, 421.
- [11] ROOYMANS (C. J. M.), *Advances in high Pressure Research 2*, Ed. RS Bradley, Academic Press, London, 40.
- [12] IANDELLI (A.), Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques, Colloque International du C. N. R. S., 1965, 397.
- [13] MALFAIT (G.), JEROME (D.), *Rev. Phys. Appl.*, 1969, **4**, 467.
- [14] McCLURE (J. W.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, 871.
- [15] METHEFESSEL (S.), *I. E. E. Trans. Magn.*, 1966, **2**, 305.