LE JOURNAL DE PHYSIQUE

## 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 atmospherie and high pressure : YbS, YbSe, YbTe, with resistivity measurements between 77 °K and 300 °K up to 16 kbar.

On one hand, very weak varations 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

$$Ln^{2+} \rightarrow Ln^{3+} + e$$
?

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

<sup>(\*)</sup> Associé au Centre National de la Recherche Scientifique.





# FEB 15 1971

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 tellurure, 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 séléniure. 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  $10^4 \Omega$ 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<sub>x</sub> 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.

			IABL	EAU I		
Stœchiométrie	Pourcentages calculés		Pourcentages trouvés			Paramètre
initiale	S, Se, Te	Yb	S, Se, Te	Yb	Formule	Å
- <u>-</u>		-		19 <u>-</u>		
YbS <sub>0,98</sub>	15,32	84,68	15,28	84,72	$YbS_{0.98} \pm 0.02$	$5,694 \pm 0,001$
YbS1,00	15,63	84,36	15,47	84,53	$YbS_{0,99} \pm 0,02$	5,691 ± 0,01
YbS <sub>1.05</sub>	16,29	83,71	16,15	83,84	$YbS_{1.043} \pm 0.02$	$5,666 \pm 0,002$
YbS <sub>1,1</sub>	16,92	83,07	16,60	83,40	$YbS_{1.08} \pm 0.02$	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

710



température pour YbSe et YbTe.

avons calculé l'énergie d'activation  $E_{\rm g}$  par la relation  $\rho = \rho_0 \exp E_{\rm g}/2 \ kT.$ 

Aux températures inférieures, à  $T \simeq 140$  °K, les résistances sont très élevées et les points expérimentaux assez dispersés ; nous devons alors tenir compte des impuretés, défauts, joints de grains...

L'énergie  $E_{\rm g}$  du sulfure varie très peu avec la stæchiométrie. Elle est de l'ordre de 0,40 eV. Celle du séléniure est du même ordre de grandeur. Par contre, celle du tellurure est légèrement plus élevée 0,46 eV. Le tableau II donne les principaux résultats.

TABLEAU II	
Résistivité Ωcm (barreau non recuit)	Energie d'activation thermique eV
$\sim$ 0,8 $\times$ 10 <sup>4</sup>	0,42
$\sim 10^{4}$	0,40
$2 \times 10^2 = 0.2 \times 10^3$	0,39
$\sim 2 \times 10^4$	0,43
$\sim 10^{4}$	0,40
$\sim 10^4$	0,46
	TABLEAU II Résistivité $\Omega cm$ (barreau non recuit) $\sim 0.8 \times 10^4$ $\sim 10^4$ $2 \times 10^2 = 0.2 \times 10^3$ $\sim 2 \times 10^4$ $\sim 10^4$ $\sim 10^4$

Les mesures d'absorption optiques dans le visible et proche infrarouge (0,4  $\mu$  à 2,4  $\mu$  à 77 °K ; 2,4  $\mu$  à 17  $\mu$  à 296 °K) ont été effectuées sur le sulfure (le plus stœchiométrique que nous avons obtenu) et le tellurure, dilués à 0,5 % dans du bromure de potassium ; le mélange est pastillé sous une pression de 10 T/cm<sup>2</sup>.

On peut observer deux pics d'absorption à  $0,5 \mu$  et 0,95  $\mu$  pour YbS ; à 0,6 et 1  $\mu$  pour YbTe (Fig. 10). Aucun pic n'est observé entre 2,5 et 17  $\mu$  (la longueur d'onde correspondant aux énergies d'activation thermiques mesurées se situe aux environs de 3  $\mu$ ).

b. SOUS HAUTE PRESSION. — L'appareillage de pressions hydrostatiques utilisé permet d'atteindre à température normale, 17 kbar [13].

Nous avons effectué les mesures de résistivité pour plusieurs pressions dans le même domaine de températures que précédemment. Les figures 5 et 6 donnent les variations de log  $R/R_0$  en fonction de la pression à température normale pour YbS, YbSe, YbTe.  $R_0$  est la résistance mesurée à  $T_0 = 296$  °K et à  $P_0 =$  pression atmosphérique. Les figures 7, 8 représentent les variations isobares de log  $R/R_0$  en fonction de 100/T.



G. 5. — Variation, à température ambiante, de log  $R/R_0$  en fonction de la pression pour YbS et YbSe.



FIG. 6. — Variation à température ambiante de log  $R/R_0$  en fonction de la pression YbTe.



712

FIG. 8. — Variations isobares de log  $R/R_0$  en fonction de l'inverse de la température pour YbTe.

Sulfure-séléniure. — La décroissance de résistivité observée est très faible. Elle peut être due au frittage aussi bien qu'à une diminution de paramètre cristallin. L'énergie d'activation ne varie pas dans le domaine de pressions étudié. Nous ne pourrons donc porter une conclusion sur ces résultats. *Tellurure.* — La variation de résistivité en fonction de la pression semble obéir à la loi exponentielle :  $\rho = \rho_0 \exp^- A^P$  où A est une constante, pour une température déterminée. Pour  $T = T_0 = 296$  °K, A = 0.23 kb<sup>-1</sup>; le rapport  $R/R_0$  diminue d'un facteur 100 entre 1 bar et 16 kbar. De même l'énergie d'activation décroît linéairement (Fig. 9); de 0.43 eV pour 4 kbar à 0.33 eV pour 12 kbar. On obtient la valeur expérimentale, d'après la figure 9

$$\alpha = \frac{\partial E_g}{\partial P} = -0,011 \text{ eV/kbar}.$$



FIG. 9. — Variation de l'énergie d'activation thermique de YbTe en fonction de la pression.

La variation de résistivité en fonction de la température et de la pression peut s'écrire sous la forme

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{E_{\rm g0} + \alpha P}{2 \, kT}$$

dans le domaine de pressions étudié.

Il y a bon accord entre les variations en température et en pression (en supposant  $\rho_0$  indépendant de la pression).

$$\frac{\partial \operatorname{Log} \rho / \rho_0}{\partial P} = \frac{\alpha}{2 \, kT}$$

et entre 4 et 13 kbar

$$\frac{\partial \operatorname{Log} \rho / \rho_0}{\partial P} = A = 0,23 \, \mathrm{kbar}^{-1} \ .$$

Alors que pour  $T_0 = 300 \text{ °K}$ , on trouve à l'aide de la valeur expérimentale de  $\alpha$ 

$$\frac{\alpha}{2 k T_0} = 0,21 \, \mathrm{kbar}^{-1}$$
.

IV. — Discussion. — Nous allons nous inspirer des modèles électroniques proposés d'une part par McClure [2] pour les monosulfures de terres rares, d'autre part par Methfessel [15] pour les chalcogénures d'europium.

Nous devons distinguer deux types de composés : YbS et YbSe qui peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie et YbTe qui semble ne pas en présenter. A.

*Composés stæchiométriques.* — Ils sont isolants à basse température.

La bande de valence serait formée par les niveaux p des anions S<sup>--</sup>, Se<sup>--</sup>, Te<sup>--</sup>, celle de conduction par les niveaux 5 d et 6 s des atomes de terre rare. Celle-ci est relativement large car il y a un important recouvrement des orbitales 5 d-5 d et 6 s-6 s des atomes de métal proches voisins. Le niveau 4 f 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 4 f dans la bande de conduction. La conductivité est du type n. Ceci a été vérifié sur SmXet 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 1  $\mu$  (1,24 eV), (Fig. 10) : elles seraient dues à des transitions électroniques du niveau 4 *f* au niveau 5 *d*. 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 stæchiométriques.* — L'énergie d'activation varie peu avec la stæchiométrie. 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





semble que pour YbS, la mobilité soit très faible. Pour l'échantillon YbS<sub>1.05</sub>, 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 4 f de deux atomes d'ytterbium (un par atome) compléteraient cette bande. A l'état fondamental, il y a donc des trous dans la bande 4 f 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 stæchiométriques (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, par effet Hall dans lesquels la constante de Hall semble être très faible [6]. Comme le niveau 4 f 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 tellurure 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 tellurure que pour le sulfure. 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 tellurure 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 4 f). Il semble que pour EuTe [10], la résistivité ne soit pas aussi faible lors de cette transformation.

Nº 7

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

FLAHAUT (J.), GUITTARD (M.), GOROCHOV (O.), Propriétés thermodynamiques, physiques et struc-turales des dérivés semi-métalliques, Colloque International du C. N. R. S., 1965, 431.
 BUSCH (G.), JUNOD (P.), Colloque International du C. N. R. S., 1965, 325.
 CORDENDUED (V. A.), Born Forth Allous, 1061 40.

- [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.), PAPARODITIS (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 Chamber 106(4, 1, 212)
- Solid State, 1964, 1, 213.

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**

- [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.