

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université 8 mai 1945 Guelma**

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière**



**Département de : Sciences de la matière**

**Thèse de Doctorat**

Spécialité : Sciences Physiques

Présentée par : HEBABLIA Nadia

---

**Etude des interactions magnétiques et effet Kondo en compétition  
dans les systèmes  $Ce_2Pd_2(In,Sn)$**

---

Devant le jury:

<b>Présidente:</b>	Madame	Djeroud Sacia	<b>Pr</b>	Université 8 Mai 1945, Guelma
<b>Directeur de thèse:</b>	Monsieur	Bragtha Ammar	<b>Pr</b>	Université 8 Mai 1945, Guelma
<b>Examineurs:</b>	Monsieur	Chemam Abdelbaki	<b>Pr</b>	Ecole Préparatoire des Sciences et Techniques, Annaba
	Madame	Chettibi Sabah	<b>Pr</b>	Université 8 Mai 1945, Guelma
	Monsieur	Lahoubi Mahieddine	<b>Pr</b>	Université Badji Mokhtar, Annaba
	Monsieur	Soltani Mohamed-Larbi	<b>Pr</b>	Université Badji Mokhtar, Annaba

**2015-2016**

### **Etude des interactions magnétiques et effet Kondo en compétition dans les systèmes $\text{Ce}_2\text{Pd}_2(\text{In}, \text{Sn})$ .**

Le thème de recherche, présenté dans ce mémoire, traite de l'étude du comportement magnétique du cérium en présence d'interactions magnétiques et effet Kondo en compétition. La première partie de ce travail est une initiation à l'étude théorique des composés intermétalliques dont les propriétés particulières liées à l'hybridation des électrons  $f$  responsables du magnétisme avec les électrons de bande, conduisant à un couplage de type Kondo ou un état de valence intermédiaire. L'ensemble des propriétés de ces composés est interprété à l'aide d'un modèle Kondo avec interactions d'échange traitées dans l'approximation du champ moléculaire. Ce modèle est dérivé du modèle de niveaux résonants développé par Schotte et Schotte. Dans le cas où magnétisme et effet Kondo coexistent, le modèle proposé ici conduit à différencier l'état fondamental perturbé par l'effet Kondo, de l'état non perturbé et fictif. Dans le cadre de ce modèle semi-phénoménologique le rapport des deux paramètres  $J/T_K$  (des énergies d'échange magnétique et Kondo) détermine la plupart des propriétés physiques caractéristiques : aucun ordre magnétique n'est possible si  $|J|/T_K < \pi/2$  et tout ordre magnétique présente des moments spontanés réduits par l'effet Kondo et définis par la valeur du rapport  $J/T_K$ . Le développement analytique de ce modèle et les calculs numériques des expressions obtenues constituent le noyau de cette première partie.

## Résumé

---

Dans la deuxième partie nous présentons une étude structurale, magnétique et de chaleur spécifique réalisée sur les alliages  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). La substitution des atomes de Pd par celle de Ni isoélectronique conduit à un changement dans la structure cristallographique tétragonal (pour  $x \lesssim 0.25$  à un réseau orthorhombique centré (pour  $x \gtrsim 0.4$ ).

La contraction du volume dans cette série est comparable à celle attendue à partir du rapport des tailles atomiques entre les composantes des métaux de transition. En conséquence une petite augmentation de la température de Kondo amène les deux transitions magnétiques observées dans  $Ce_2Pd_2Sn$  de fusionner à  $x=0.25$ .

Au bout d'environ 1% de réduction du volume et au changement de la structure, le système se comporte comme un fermion lourd faiblement magnétique avec un état fondamental dégénéré.

Notamment, une transition magnétique apparaît du côté riche en Ni. Ce comportement inattendu est discuté en termes d'amélioration de la densité d'états gouverné par l'augmentation de la bande de conduction d'hybridation 4f et la contribution naissante du premier doublet excité de champ cristallin sur les propriétés de l'état fondamental.

**Mots clés**: magnétisme, effet Kondo, aimantation, susceptibilité magnétique, chaleur spécifique, champ moléculaire.

## دراسة تضارب كل من التفاعلات المغناطيسية و ظاهرة

Kondo في النظام  $Ce_2Pd_2(In, Sn)$ 

يدور موضوع هذه المذكرة حول دراسة السلوك المغناطيسي لعنصر السيريوم (Ce) عند تضارب كلا من المغناطيسية و ظاهرة Kondo و العمل المنجز في هذه المذكرة يعتبر كمدخل اولي لدراسة المركبات المعدنية دراسة نظرية, حيث ان الخصائص المرفقة بهذه المركبات المعدنية و التي تتعلق بتهجين الالكترونات من نوع (f electrons) المسؤولة عن المغناطيسية و الكترونات النقل, تؤدي الى تشكيل ترابط من نوع Kondo, او الى حالة تكافؤ سطوية. ومن الممكن تقديم تفسير لمجموع هذه الخصائص بالاعتماد على منهج Kondo و تفاعلات التبادل المدروسة في حالة تقريب الحقل الجزئي. وفكرة هذا المنهج مستمدة أساسا من منهج Schotte et Schotte لمستويات التجاوب. خلال دراستنا هذه, سمح لنا هذا المنهج بالتمييز بين الحالة الأساسية المثارة بظاهرة Kondo, والحالة غير المثارة عند تضارب كلا من المغناطيسية و ظاهرة Kondo. وبأن معظم الخصائص الفيزيائية و الخاصة بالمركبات المعدنية تفسر عن طريق تعيين النسبة  $j/T_K$  بين كل من طاقتي التبادل المغناطيسي و Kondo, حيث أنه إذا كانت هذه النسبة أقل من القيمة  $\pi/2$  فإن الترتيب المغناطيسي لسبينات الإلكترونات لا وجود له, و إنما فقط يظهر عزوم مغناطيسية مقلصة بسبب ظاهرة Kondo و معرفة بالمقدار  $j/T_K$ . أما نتائج الحسابات التي تحصلنا عليها من خلال إتباعنا لمنهج Kondo فتعتبر أساس عملنا في الجزء الأول من هذه المذكرة.

و في الجزء الثاني من هذه المذكرة تناولنا, الدراسة البنيوية, المغناطيسية, و الحرارة النوعية المنجزة على المركبات  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  حيث  $(0 \leq x \leq 1)$ . إن إستبدال ذات البلاديوم Pd بذرات النيكل Ni النوعية يؤدي إلى تغيير في البنية البلورية الثلاثية من أجل  $(x \leq 0.25)$  إلى شبكة بلور مستقيم المعين المتمركزة من أجل  $(x \geq 0.4)$ .

إن تقلص الحجم في هذه السلسلة من المركبات متماثل مع ذلك المتحصل عليه من النسبة بين الأطوال الذرية لمختلف مركبات المعادن الإنتقالية. ونظرا لإرتفاع درجة حرارة Kondo التي تؤدي إلى إندماج كل من الإنتقالين عند  $x=0.25$ .

في حوالي 1% من تقلص الحجم وبالتالي في تغيير البنية للمركب, فإن النظام المدروس يسلك سلوك fermion ثقيل و ضعيف مغناطيسيا مرفق بحالة أساسية متولدة. إن الأجر بالذكر قوله, في أن ظهور إنتقال مغناطيسي في المنطقة الغنية بالنيكل Ni, هذا السلوك غير المتوقع يفسر بمنطق التحسين في كثافة الحالات المعتمدة من طرف طبقة الناقلية المتداخلة لالكترونات 4f ومساهمة الثنائي الأول المثار للحقل البلوري وبالتالي يؤثر في خصائص الحالة الأساسية.

الكلمات المفتاحية: المغناطيسية, ظاهرة Kondo, التمغظ, السماحية المغناطيسية, الحرارة النوعية, الحقل الجزيني.

## Abstract

---

### **Study of the competition between the magnetic interaction and Kondo effect in $Ce_2Pd_2(In, Sn)$ systems.**

#### ABSTRACT

The research topic, presented in this thesis, draft of the study of the magnetic behaviour of cerium in the presence of magnetic interactions and Kondo effect in competition. The Work presented is an initiation being studied theoretical of the intermetallic compounds which particular properties related to the hybridization of the electrons  $f$  persons in charge for magnetism with the electrons of band, leading to a coupling of the Kondo type or a state of intermediate valence. The whole of the properties of these compounds is interpreted using a Kondo model with interactions of exchange treated in the approximation of the molecular field. This model is derived from the model of resonant levels developed by Schotte and Schotte. If magnetism and Kondo effect coexist the model suggested here led to differentiate the fundamental state disturbed by the Kondo effect, of the nondisturbed and fictitious state. Within the framework of this semi-phenomenologic model the report of the two parameters  $J/T_K$  (energies of magnetic exchange and Kondo) determines the majority of the characteristic physical properties: no magnetic order is possible if  $|J|/T_K < \pi/2$  and any magnetic order presents spontaneous moments reduced by the Kondo effect and defined by the value of  $J/T_K$ . The analytical development of this model and numerical calculations of the expressions obtained constitute the core of the first part of this thesis.

In the second part, we presented the structural, magnetization and heat capacity studies were performed on  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) alloys. The substitution of Pd atoms by isoelectronic Ni leads to a

## Abstract

---

change in the crystallographic structure from tetragonal (for  $x \lesssim 0.25$ ) to centered orthorhombic lattice (for  $x \gtrsim 0.4$ ). The volume contraction thorough the series is comparable to the expected from the atomic size ratio between transition metal components. The consequent weak increase of the Kondo temperature drives the two transitions observed to merge at  $x = 0.25$ .

After about a 1% of volume collapse at the structural modification, the system behaves as a weakly magnetic heavy fermion with an enhanced degenerate ground state. Notably, an incipient magnetic transition arises on the Ni-rich side. This unexpected behavior is discussed in terms of an enhancement of the density of states driven by the increase of the 4f-conduction band hybridization and the incipient contribution of the first excited crystal field doublet on the ground state properties.

**Keywords:** magnetism, Kondo effect, magnetization, magnetic susceptibility, specific heat, molecular field.

## **Remerciements**

Tout d'abord, je remercie très particulièrement mon encadreur, le docteur BRAGHTA AMMAR, pour la confiance qu'il m'a accordé en me donnant la possibilité scientifique et matérielle de réaliser cette thèse. Il m'a accueilli dans son bureau et m'a donné son ordinateur personnel. Pendant toute la durée de cette thèse, il m'a régulièrement conseillé, tant pour des questions scientifiques que d'ordre plus générale. Outre ses compétences en tant que chercheur, j'admire sa générosité et son intérêt.

J'exprime ma gratitude à Madame le professeur DJERROUD SACIA, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Et je remercie aussi vivement Messieurs; Chemam Abdelbaki professeur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba, Professeur Madame Chettibi Sabah professeur à l'Université 8 Mai 1945, Guelma, Monsieur Lahoubi Mahieddine professeur à l'Université. Badji Mokhtar, Annaba, Monsieur Soltani Mohamed-Larbi, Professeur à l'Université d'Annaba d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

**« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons, c'est parce que nous n'osons qu'elles sont difficiles. » Sénèque**



## *Liste des figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
<b><i>Généralités sur les terres rares</i></b>		
<b><i>Figure -1</i></b>	Diagramme de phase du Cérium.	6
<b><i>Chapitre 1</i></b>		
<b><i>Figure- 2</i></b>	Fonction de distribution radiale (F.D.R) des couches électroniques externes pour le cobalt et le gadolinium. Les F.D.R . sont données en unités arbitraires : les électrons 3d pour Co et les électrons 4f pour Gd, responsables du magnétisme. $D_{Co-Co}$ et $D_{Gd-Gd}$ , représentent les plus petites distances Co-Co et Gd-Gd, respectivement dans le cobalt et gadolinium purs [25].	13
<b><i>Figure -3</i></b>	Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.	14
<b><i>Figure-4</i></b>	Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale ; $E_F$ représente le niveau de Fermi du système et $E_f$ le niveau 4f : (a) comportement magnétique d'électrons f localisés et (b) comportement magnétique d'électrons f moins localisés- Système de valence intermédiaire.	19
<b><i>Figure -5</i></b>	Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies $E_F$ et $E_f$ sont très proches.	22
<b><i>Chapitre 2</i></b>		
<b><i>Figure -6</i></b>	Comparaison pour la variation de la résistivité en fonction de la température entre données expérimentales (points) et résultats théoriques (lignes) données par le calcul perturbatif de Kondo, pour un alliage de fer dilué à plusieurs concentrations dans l'or (d'après [22]).	26
<b><i>Figure -7</i></b>	Résistivité $\rho(T)$ du modèle d'Anderson périodique de dégénérescence 6. La résistivité est en unité de $\rho_i(0)$ , résistivité par ion, à $T=0$ , dans la limite diluée ; la dépendance en température de la résistivité de l'impureté est présentée par comparaison (courbe de haut). En incrustation, ces mêmes quantités sont un diagramme logarithmique, mettant en évidence le comportement en $Ln(\frac{T}{T_K})$ de la résistivité de l'impureté. Figure d'après [31,32].	28

<b>Figure -8</b>	Variation de la susceptibilité en fonction de la température faisant apparaître les deux régimes physiques, de couplage faible et de couplage fort, séparés par la région de crossover ( $T \sim T_K$ ). [40].	31
<b>Figure -9</b>	Diagramme de phase schématique dans le plan $n$ - $n$ obtenu par un traitement Hartree-Fock du réseau Kondo tridimensionnel. Figure d'après [43].	32
<b>Figure -10</b>	représentation schématique de l'interaction RKKY isotrope : (a) + et - représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement $d$ de l'ion magnétique situé en $n_0$ . (b) $\uparrow\uparrow$ représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites $n_0, n_1, n_2 \dots$ distants de $d$ par rapport à $n_0$ .	35
<b>Figure -11</b>	Diagramme de phase magnétique de Doniach: variation de la valeur du paramètre d'échange $J_{cf}$ des températures $T_K, T_{RKKY}$ caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre $T_{ord}$ résultante du système.	37
<b>Chapitre 4</b>		
<b>Figure -12</b>	Formation d'un singulet local sur le site de l'impureté, dans le cadre du modèle $s$ - $d$ décrivant l'interaction d'une impureté de spin $1/2$ avec un gaz d'électrons de conduction.	48
<b>Figure -13</b>	Variation thermique de la chaleur spécifique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [65]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ ).	55
<b>Figure-14</b>	variation thermique de la susceptibilité magnétique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [65]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ )	56
<b>Figure -15</b>	Représentation de $C(T)/T$ en fonction de $T$ ( $T=T/T_K$ ) pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ dans le modèle de [66]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ ).	59
<b>Figure-16</b>	Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [66]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ ).	60
<b>Figure -17</b>	Variation thermique de la chaleur spécifique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , d'après [68]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ ).	62
<b>Figure -18</b>	Variation thermique de la susceptibilité magnétique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ [68]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ ).	63

<b>Chapitre 5</b>		
<b>Figure -19</b>	Variation thermique de l'aimantation spontanée (pour $T_N=6K$ )	70
<b>Figure -20</b>	Représentation de l'aimantation spontanée à $T=0K$ en fonction du paramètre $J/T_K$ .	71
<b>Figure -21</b>	Aimantation spontanée $M(H)/M_0$ en fonction du champ extérieur $H$ appliqué (à $T=0$ et $J=20K$ ).	72
<b>Figure -22</b>	Représentation du rapport $T_K/T_N$ en fonction du paramètre $J/T_N$ .	76
<b>Figure -23</b>	Représentation de la susceptibilité magnétique $\chi_{00}/\chi_0$ en fonction du rapport $(J/T_K)$ . $\chi_0$ représente la susceptibilité à $T=0K$ , sans interaction d'échange ( $J=0$ ). $\chi_{00}$ représente de la susceptibilité à $T=0K$ , avec interaction d'échange ( $J \neq 0$ ).	78
<b>Figure -24</b>	Représentation de la variation de $C_m$ (T) pour quelques valeurs typiques du rapport $T_K/T_N$ .	81
<b>Figure-24a</b>	Représentation de la variation de $\delta C_m(T)$ à $T = T_N$ en fonction du rapport $T_K/T_N$ .	82
<b>Figure -24b</b>	Représentation de la variation de $\delta C_m(T)$ à $T = T_N$ en fonction de $M(0)/M_0$ . ▪ Points calculés numériquement. $\delta C_m = \frac{3}{2} K_B N a \left( \frac{M(0)}{M_0} \right)^{2,73}$ - Ajustement :	83
<b>Figure -25</b>	Variation de $\left( \frac{\gamma}{\chi_{00}} \right)$ normalisée à la constante $A$ $\left( A = (3/\pi^2) (g_{eff} \mu_B / K_B)^2 \right)$ en fonction du rapport $J/T_K$ . ----- Délimite la région non magnétique.	86
<b>Figure -26</b>	Comparaison de quelques valeurs expérimentales (littérature) à la courbe calculée de $(\delta C_m)_{T=T_N}$ en fonction de $T_K/T_N$ .	88

<b>Figure -27</b>	Comparaison pour la variation du rapport $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$ en fonction du paramètre $J/T_K$ entre valeurs mesurées de quelques systèmes et la courbe calculée numériquement.	90
<b>Figure -28</b>	Ajustement du terme magnétique de la chaleur spécifique [8].	91
<b>Chapitre 6</b>		
<b>Figure -29</b>	Diffraction des Rayons X avant et après recuit du Ce <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Sn.	93
<b>Figure -29a</b>	Dépendance du volume de la maille en fonction de la teneur en Ni, montrant une discontinuité au niveau du changement de structure.	95
<b>Figure -30a</b>	Variation du paramètre a de la maille en fonction de la teneur en Ni.	96
<b>Figure-30 b</b>	Variation du paramètre b de la maille en fonction de la teneur en Ni.	96
<b>Figure-30c</b>	Variation du paramètre c de la maille C en fonction de la teneur en Ni.	97
<b>Figure-31a</b>	Inverse de la susceptibilité à haute température (Région riche en Pd).	98
<b>Figure -31b</b>	Inverse de la susceptibilité à haute température (Région riche en Ni).	99
<b>Figure-32a</b>	Dépendance de la température de Curie-Weiss en fonction de la concentration en Ni).	100
<b>Figure-32b</b>	Dépendance de la constante de Curie en fonction de la concentration en Ni.	101
<b>Figure -33a</b>	Dépendance de l'aimantation au champ (isotherme à 1.8 K), pour la région riche en Pd mesurée à 5T.	102
<b>Figure -33b</b>	Dépendance de l'aimantation au champ (isotherme à 1.8 K), pour la région riche en Ni mesurée à 5T.	103
<b>Figure -33c</b>	Dépendance de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration en Ni à $\mu_0 H = 5 T$ .	104
<b>Figure-34a</b>	Dépendance thermique de la chaleur spécifique ( $C_{mag}$ ): Les courbes en lignes continus représentent les points calculés dans le modèle présenté en première partie.	106

<b>Figure-34b</b>	Dépendance thermique de la chaleur spécifique ( $C_p$ ): phases riches en Pd. La courbe en pointillé représente la contribution des phonons.	107
<b>Figure -34c</b>	Dépendance thermique de la chaleur spécifique ( $C_p$ ): phases riches en Ni. La courbe en pointillé représente la contribution des phonons.	108
<b>Figure-35</b>	le $\Delta C_p$ comme une fonction du rapport $T_K/T_{N1}$ .	111
<b>Figure 36</b>	Diagramme de phase magnétique du système $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ . Comprenant les deux phases structurales. La flèche indique la limite inférieure des mesures expérimentales de la chaleur spécifique pour $x = 0.5$ et la ligne en pointillés les extrapolations proposées jusqu'à $T_{N2} = 0$ K.	112
<b>Figure 37-a</b>	Dépendance thermique de l'entropie pour $x \leq 0.25$ allant jusqu'à $T = 20$ K.	113
<b>Figure -37b</b>	Dépendance thermique de l'entropie pour $x \geq 0.75$ allant jusqu'à $T = 40$ K. Courbe continue : prédiction théorique pour un état fondamental $N=4$ avec une température caractéristique $T_0 = 30$ K.	114
<b>Figure -38</b>	La dépendance logarithmique de la contribution magnétique à la chaleur spécifique $\frac{C_m}{T}$ en fonction de la température pour les échantillons riche en Ni. La ligne pointillée représente une référence de la dépendance logarithmique calculée pour l'échantillon $x=0.5$ .	117

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
<b><i>Généralités sur les terres rares</i></b>		
<b><i>Tableau -1</i></b>	propriétés électroniques des ions trivalents des terres rares	8
<b><i>Tableau -2</i></b>	propriétés physiques fondamentales des métaux de terres rares	9
<b><i>Chapitre 1</i></b>		
<b><i>Tableau -3</i></b>	composants atomiques des alliages ternaires $R_xT_yX_z$ dans le tableau périodique des éléments (avec R, élément de terre rare ; T, élément de transition et X, élément P tel que Ge, Si ou Sn).	16
<b><i>Chapitre 4</i></b>		
<b><i>Tableau -4</i></b>	Maximums de chaleur spécifique et température réduites pour $J=1/2 \dots 7/2$ (d'après Schotte et Schotte)	54
<b><i>Tableau -5</i></b>	Maximums de chaleur spécifique et température réduites pour $J=1/2 \dots 7/2$ (d'après Newns et Hewson)	58
<b><i>Tableau -6</i></b>	Chaleur spécifique et température réduites pour $J=1/2 \dots 7/2$ (d'après Rajan)	58
<b><i>Tableau -7</i></b>	Valeur de $\chi(0)$ , $\gamma$ et C (constante de Curie) pour un spin 1/2 dans les trois modèles phénoménologique (Schotte et Schotte, Newns et Hewson, et Rajan)	65
<b><i>Chapitre 5</i></b>		
<b><i>Tableau -8</i></b>	Valeurs calculées des $J/T_K$ , $T_K/T_N$ et $M(0)/M_0$ pour la variation thermique de l'aimantation spontanée (pour $T_N=6K$ ).	70
<b><i>Tableau -9</i></b>	Quelques valeurs expérimentales de $T_N$ , $T_K$ et $(\delta C_m)_{T=T_N}$ .	89
<b><i>Chapitre 6</i></b>		
<b><i>Tableau -10</i></b>	Valeurs comparées des températures de Kondo et des coefficients de chaleur spécifique électronique.	109
<b><i>Tableau (A-1)</i></b>	Valeurs de $B_{2n}$ et $\zeta(2n)$ pour n donné.	124

## *Sommaire*

# Sommaire

*Introduction générale* .....1

**Généralités sur les terres rares**.....5

**Chapitre1- Rappel de magnétisme**.....10

**1-1** Eléments de transitions et terres rares.....13

**1-1-a** Distribution spatiale des orbitales électroniques.....13

**1-1-b** Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin....14

**1-2** Composés ternaires à base de terres rares.....15

**1-2-a** Composés à base de terres rares et de métaux de transition.17

**1-2-b** Composés intermétalliques à base de Cérium .....17

**1-3** Le Cérium.....21

**1-3-a** Le Cérium : une terre rare anormale.....21

**1-3-b** Les composés à valence intermédiaire.....21

**1-3-c** Les composés à valence mixte.....22

**Chapitre2- Les composés Kondo**.....23

**2-1** Propriétés physiques.....23

**2-1-a** Propriétés thermodynamiques.....23

**2-1-b** Propriétés magnétiques.....24

**2-2** Etat fondamental.....25

**2-3** L'effet Kondo.....25

**2-3-a** L'effet Kondo à une impureté.....26

**2-3-b** L'effet Kondo à plusieurs impuretés.....29

**2-3-c** La Température de Kondo .....30

**2-3-d** Diagramme de phase magnétique du réseau Kondo....31



<b><u>2-4</u></b> Interaction des électrons f avec la bande de conduction .....	32
<b><u>2-5</u></b> Interaction magnétique de type RKKY .....	33
<b><u>2-6</u></b> Interaction de type Kondo .....	35
<b><u>2-7</u></b> Compétition entre interaction de type RKKY et de type Kondo .....	37
<b><u>2-8</u></b> Systèmes des électrons fortement corrélés .....	39

### **Chapitre3- Introduction aux Modèles théoriques.....42**

<b><u>3-1</u></b> Le modèle d'Anderson à une impureté.....	43
<b><u>3-1-a</u></b> Approximation de Hartree-Fock .....	45
<b><u>3-1-b</u></b> Limite Kondo.....	45
<b><u>3-1-c</u></b> Limite de valence intermédiaire.....	46

### **Chapitre4-Méthodes de résolution du problème Kondo...47**

<b><u>4-1</u></b> Méthodes de résolution exacte.....	47
<b><u>4-1-a</u></b> Méthode de Bethe-Ansatz.....	47
<b><u>4-1-b</u></b> Méthode de groupe de normalisation.....	48
<b><u>4-2</u></b> Méthodes de résolution par approximation modèles phénoménologiques.....	49
<b><u>4-2-a</u></b> Modèle de Schotte et Schotte.....	49
<b><u>4-2-b</u></b> Modèle de News et Hewson.....	56
<b><u>4-2-c</u></b> Modèle de Rajan.....	60

**Chapitre5-Corrélation entre ( $J/T_K$  ou  $T_K/T_N$ ) et quelques grandeurs thermodynamiques et magnétiques des systèmes Kondo.....66**

<b><u>5-1</u></b> L'aimantation spontanée.....	67
<b><u>5-1-a</u></b> Calcul numérique de l'aimantation.....	68
<b><u>5-1-b</u></b> Variation de l'aimantation en fonction de $J/T_K$ .....	71
<b><u>5-1-c</u></b> Aimantation spontanée en fonction d'un champ extérieur $H$ .....	72
<b><u>5-1-d</u></b> Discussion.....	73
<b><u>5-2</u></b> Variation du rapport $T_K/T_N$ en fonction du paramètre $J/T_K$ .....	73
<b><u>5-2-a</u></b> Calcul numérique .....	74
<b><u>5-2-b</u></b> Discussion.....	76
<b><u>5-3</u></b> Susceptibilité magnétique en fonction du rapport $J/T_K$ .....	77
<b><u>5-3-a</u></b> Calcul numérique.....	78
<b><u>5-3-b</u></b> Discussion.....	79
<b><u>5-4</u></b> La chaleur spécifique en fonction de la température.....	80
<b><u>5-4-a</u></b> Calcul numérique.....	80
<b><u>5-4-b</u></b> Discussion.....	83
<b><u>5-5</u></b> Comportement du rapport $(\gamma/\chi_{00})$ en fonction du paramètre $J/T_K$ .....	85
<b><u>5-5-a</u></b> Discussion.....	87
<b><u>5-6</u></b> Application.....	88

**Chapitre6-Propriétés structurales magnétiques et thermiques dans la série de substitution  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$**

.....93

**6-1** Détails expérimentaux:.....93

**6-2** Résultats expérimentaux.....94

**6-2-a** Structure cristalline:.....94

**6-2-b** Susceptibilité magnétique:.....97

**6-2-c** Aimantation spontanée en fonction d'un champ extérieur H.....102

**6-2-d** chaleur spécifique .....105

**6-3** Discussion.....109

**6-3-a** Côté riche en Pd:.....114

**6-3-a** Côté riche en Ni:.....116

***Conclusion générale.....120***

**Annexes.....123**

**Annexe A.....123**

**Annexe B.....129**

**Annexe C.....131**

**Références bibliographiques.....145**

## ***Introduction générale***

Ce mémoire traite essentiellement du comportement magnétique du Cérium en présence de deux phénomènes antagonistes qui sont l'interaction magnétique et l'effet Kondo. Les composés intermétalliques à base de terres rares sont des exemples typiques des systèmes où la compétition entre ces deux phénomènes apparaît bien claire. Nous présentons ici un travail théorique sur les composés de Cérium présentant un état Kondo, étayé par des résultats expérimentaux, dans le but de contribuer à l'élucidation des conditions d'existence de cet état ainsi que de sa coexistence avec un état magnétique ordonné.

Le comportement magnétique de ces composés de terres rares est gouverné par les électrons 4f (électrons localisés), alors que les électrons externes 5d et 6s constituent les électrons de conduction. Et pour mieux comprendre l'intérêt de leur comportement nous allons revenir sur l'origine du magnétisme puis sur l'interaction magnétique (interaction RKKY)-interaction entre les spins 4f via les électrons de conduction, s'effectuant grâce à un mécanisme d'échange indirect- et l'interaction Kondo (interaction entre les électrons 4f et les électrons de conduction).

Le magnétisme des composés intermétalliques de Cérium est connu comme très dépendant du degré de localisation des états 4f, pouvant montrer une variété de comportement allant des systèmes Kondo au ferromagnétisme itinérant et même à un fort magnétisme localisé. La compétition entre l'effet Kondo et les interactions magnétiques est un sujet qui intéresse, depuis de nombreuses années, aussi bien les expérimentateurs que les théoriciens.

L'effet Kondo des composés de fermions lourds a ravivé l'intérêt porté à une classe de problèmes de physiques de la matière condensée traditionnellement désignée sous le nom de systèmes d'électrons fortement corrélés.

Ce mémoire est organisé autour d'une problématique centrale : l'étude de la compétition entre l'effet Kondo et le magnétisme dans des composés à base de terre rare (Cérium), en proposant un modèle de niveau résonant dérivé de celui de Schotte et

Schotte. Dans ce modèle les interactions magnétiques inter-sites sont prises en compte par l'intermédiaire d'un champ moléculaire.

La grande famille de Terre Rare des composés ternaires de formule  $R_2T_2X$  (où R est une Terre Rare[1.2] ou un actinide[3], T un métal de transition de groupe VIII [1.4.5] et X un métal « p »(X=Si, Ge, Sn, In...)[4] ont fait l'objet d'intenses recherches au cours des deux dernières décennies en raison de la variété de leur comportement magnétiques. Leur structure de type tétragonale  $Mo_2FeB_2$  [6] est fortement anisotrope et peut être décrite comme des couches successives "T+X" (à  $z=0$  et "R" (à  $z=1/2$ ).

Dans les séries des éléments de Terre Rare, le Ce et l'Yb montrent des caractéristiques exceptionnelles comme la double transition magnétique dans  $Ce_2Pd_2Sn$  [7], l'apparition de l'ordre magnétique dans le système  $Yb_2Pd_2(In, Sn)$  [8] (et sous une pression appliquée[9]), un gap dans les alliages des solutions solides  $Ce_{2\pm x}Pd_{2\pm y}In_{1\pm z}$  [2] avec un comportement ferromagnétique et antiferromagnétique dans les branches riche en Ce et en Pd respectivement.

Dans les cas de l' $Yb_2Pt_2Pb$  [10] et de  $Ce_2Pd_2Sn$ [11], la formation des mailles de Shastry-Sutherland [12.13] ont été interprété comme une contrainte de frustration géométrique pouvant être à l'origine des atomes magnétiques dans un réseau triangulaire. Dans ce dernier composé, qui montre deux transitions magnétiques, le réseau de Shastry-Sutherland qui se forme à  $T_N = 4.7 K$  est dominé par l'état fondamental ferromagnétique à  $T_C = 3.0 K$  à une transition du premier ordre [13]. D'autres études sous champ magnétique appliqué démontrent qu'une telle phase exotique peut être supprimée par l'application d'un champ magnétique modéré  $H_{cr} = 0.11 T$  [14].

Il est bien connu que le comportement magnétique de la plupart des composés à base de Ce est gouverné par une compétition entre l'interaction Kondo et l'interaction magnétique RKKY. Etant donné que l'effet Kondo est due à l'écrêtement local des moments 4f par les spins des électrons de conduction à travers un paramètre de couplage d'échange  $J_{ex}$  antiferromagnétique et l'interaction RKKY qui dépend aussi de ce paramètre de couplage pour polariser les spins de conduction, les deux mécanismes sont basiquement gouvernés par le même paramètre. Expérimentalement,

$J_{ex}$  peut être ajusté par les deux paramètres de contrôle : la pression et la variation du potentiel chimique.

Parmi les intermétalliques à base de Ce, les résultats expérimentaux confirment que le  $Ce_2Pd_2Sn$  est l'un des exemples rares à état fondamental ferromagnétique, avec des moments magnétiques stables et un faible effet Kondo, à conduire la transition magnétique en augmentant l'effet d'hybridation (c- à -d en augmentant la force  $J_{ex}$ ) il peut donc fournir une information précieuse concernant la stabilité de la phase intermédiaire de Shastry-Sutherland. La pression structurale produite par la substitution des atomes de Pd de taille plus grande par des atomes de Ni plus petits, est l'une des possibilités expérimentales qui le prouve dans les études des alliages binaires de  $CePd_{1-x}Ni_x$  [15].

Dans le cas des alliages de  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ , il est connu que le composé isotypique  $Ce_2Ni_2Sn$  cristallise dans une structure orthorhombique centré de type  $W_2CoB_2$  [16], il se comporte comme un système Kondo magnétiquement ordonné [17]. Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas d'étude détaillée sur la transition de structure et ses conséquences à basse température, seulement des propriétés magnétiques ont été effectuées sur  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2In$  [18].

Dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus à partir des études des propriétés magnétiques des alliages de  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  afin d'établir la gamme de stabilité de deux structures de type  $Mo_2FeB_2$  et  $W_2CoB_2$  sous l'effet d'une pression structurale fourni par la substitution des atomes de Pd par les atomes isoélectroniques Ni de plus petite taille.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

**Le Chapitre 1** est consacré d'une part à une présentation générale sur les terres rares, et d'autre part à un rappel sur le magnétisme des électrons localisés et itinérants.

**Le Chapitre 2** dans ce chapitre nous donnons un aperçu descriptif des composés Kondo. Après un bref rappel sur quelques propriétés physiques de ces composés, l'effet Kondo prend une large part suivi des différentes interactions présentes dans ces composés.

**Le Chapitre 3** a pour objectif de présenter une succincte introduction aux modèles théoriques pour la résolution du problème Kondo.

**Le Chapitre 4** le but de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes de résolutions par approximation du problème Kondo. Une étude comparative de ces méthodes (dits modèles phénoménologiques) est donnée.

**Le Chapitre 5** Il est le cœur de notre travail théorique. Il est consacré à l'étude de l'évolution des propriétés physiques caractéristiques des systèmes Kondo en fonction du rapport  $J/T_K$  ou  $T_K/T_N$ . Un effort particulier est donné aux résolutions numériques des équations de l'aimantation spontanée, de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique.

### **Le Chapitre 6**

Dans ce chapitre nous présentons une étude structurale, magnétique et de chaleur spécifique réalisée sur les alliages  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ . ( $0 \leq x \leq 1$ ). La substitution des atomes de Pd par celle de Ni isoélectronique conduit à un changement dans la structure cristallographique tétragonal (pour  $x \lesssim 0.25$  à un réseau orthorhombique centré (pour  $x \gtrsim 0.4$ ).

Et nous terminerons à la fin, par une conclusion générale.

## Généralités sur les terres rares

Au cours des ces dernières décennies, de nombreuses études sont consacrées à l'investigation des propriétés magnétiques d'un grand nombre de composés de cérium, en raison de son caractère souvent anormal. Cette attention croissante a permis de développer de nombreuses études expérimentales et théoriques afin de mieux connaître leurs propriétés électroniques et magnétiques. Le principal intérêt de ces recherches est de mieux comprendre l'apparition, dans certains composés, des propriétés originales telles que l'effet Kondo, les valences intermédiaires, les fermions lourds, la supraconductivité.....

Les propriétés physiques, des composés intermétalliques à base de cérium ou d'uranium, sont essentiellement gouvernées par les électrons des couches 4f dans le cas du cérium ou 5f dans le cas de l'uranium.

L'effet Kondo a été observé pour la première fois dans les années 30, lors de l'étude des propriétés de transport de certains métaux, comme par exemple la résistivité pour laquelle un minimum a été mesuré à une température finie. Les travaux de Friedel [19,20] dans les années 50, suivis par ceux de Anderson [21], ont permis à [22] d'expliquer cet effet en 1964. Depuis sa découverte, il a donné naissance à des modèles extrêmement riches d'un point de vue théorique, et dont la pertinence expérimentale est continuellement démontrée par de nouvelles applications [23, 24].

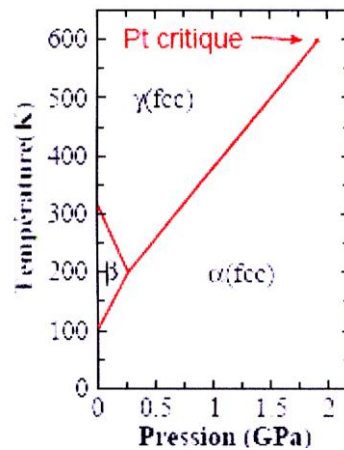
Les métaux de terres rares s'insèrent dans le tableau périodique au début de la troisième série des métaux de transition. Ils correspondent au remplissage progressif des orbitales 4f internes  $\langle R4f \rangle \ll \langle R5d \rangle$  de 0 électron pour le lanthane, à 14 électrons pour lutécium. Alors que les couches internes 5d et 6s qui forment la bande de conduction contiennent respectivement 1 et 2 électrons. Ces éléments ont des propriétés chimiques identiques, car si on passe d'un élément au suivant, seul le nombre d'électrons de la couche interne  $4f^n$  varie d'une unité et passe de  $n=0$  (pour le lanthane) à  $n=14$  (pour le lutécium).

Les métaux de terres rares cristallisent dans de larges domaines de températures, dans des structures compactes (à l'exception de l'euporium qui cristallise dans le système



cubique centré). La plupart de ces métaux possèdent la structure hexagonale double de type ABAB.... Sauf le Ce, Sm, Eu et l'Yb (Tableau N°2).

Il existe pour le cérium deux phases compactes (toutes les deux cubiques à faces centrées), le cérium  $\gamma$  et le cérium  $\alpha$ . Le premier est stable à très basse température et pression ordinaire et le second est stable à très basse température ou à haute pression (voir figure1 ci-dessous).



**Figure 1** : Diagramme de phase du Cérium

La maille du Cérium  $\alpha$ , comparée à la maille du Cérium  $\gamma$ , est plus contractée.

La transition  $\gamma$ - $\alpha$  du Ce est un des phénomènes intrigants en physique de la matière condensée. Cela englobe une variété de mécanismes complexes générant des anomalies de comportements aussi bien qu'au niveau structural que magnétique et des propriétés électroniques. Il y a maintenant encore un parfait consensus au-delà des nombreuses discussions sur la transition de Mott et la réduction du volume de Kondo, que l'hybridation entre les électrons de valence et le niveau 4f qui joue un rôle de première importance dans la transition de phase. Les deux phases ont une structure différente  $\gamma[(spd)^3f^1] \rightarrow \alpha[(spd)^4f^0]$ . Pour la phase  $\alpha$  l'électron  $f^0$  est plutôt délocalisé et au contraire pour la phase  $\gamma$  cet électron est localisé.

L'hybridation peut être définie formellement en termes d'interactions de configurations. Puis, le niveau fondamental déduit comme une combinaison linéaire des états électroniques en des termes d'états f inoccupés, singulets ou doublets. En particulier, cette grande réduction du volume de Ce  $\gamma$ - $\alpha$  ( $\Delta V/V \approx 14\%$ ) est dirigée par un changement dans des interactions impliquant des orbitales f. Une estimation précise

de l'importance relative des configurations électroniques à travers la transition de phase est du reste d'un intérêt primordial.

En dehors des mesures de spectroscopies le degré d'occupation 4f peut être obtenu par des mesures de paramètre de réseau. Dans le cas particulier des systèmes  $\text{CeTh}_x$  ou  $\text{CeSc}_x$  qui présentent une réduction de volume autour de  $T=150\text{K}$  (dépendant de  $x$ ) la mesure du paramètre de réseau en fonction de la température doit permettre de suivre l'évolution du volume à travers ces transitions ; mesure de l'hystérésis et de la dépendance avec la concentration en Th ou Sc. Ces résultats seront d'une importance capitale dans le cadre de l'étude récente de ces transitions de phase.

La quasi-totalité des métaux de terres rares sont magnétiques. Ils sont paramagnétiques à haute température et présentent des ordres magnétiques variés et très complexes à basse température. En général leurs propriétés magnétiques sont gouvernées presque entièrement par les électrons des orbitales 4f. Ces orbitales sont généralement considérées comme localisées sur le site de la terre rare. Les électrons 4f très localisés sont responsables du comportement magnétique mais ont peu d'influence sur les autres propriétés physiques et chimiques (structure cristalline, rayon atomique, chaleur spécifique.....) gouvernées quand à elles par les électrons externes 5d et 6s qui constituent les électrons de conduction. Nous observons alors des moments magnétiques localisés dans un environnement métallique. Les deux tableaux ci-dessous résument les principales propriétés électroniques des ions de terres rares pour le premier et les principales propriétés physiques de ces mêmes métaux de terres rares pour le second.

**HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS**

Editors K.A.Gschneidner, Jr. and L.Eyring

**NORTH- HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, P.O. BOX 103, Amsterdam, The Netherlands**

<b>MAGNETIC PROPERTIES OF TRIVALENT RARE EARTH IONS</b>									
Z	Trivalent Rare Earth Element	NO.OF 4f electrons	S	L	J	Specter. Ground State	g	$\mu=gJ$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}}=g\sqrt{J(J+1)}$ ( $\mu_B$ )
57	<i>La</i>	0	0	0	0	$^1S_0$	0	0	0
58	<i>Ce</i>	1	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$	6/7	2.14	2.54
59	<i>Pr</i>	2	1	5	4	$^3H_4$	4/5	3.2	3.58
60	<i>Nd</i>	3	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$	8/11	3.27	3.62
61	<i>Pm</i>	4	2	6	4	$^5I_4$	3/5	2.4	2.68
62	<i>Sm</i>	5	5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$	2/7	0.71	0.85
63	<i>Eu</i>	6	3	3	0	$^7F_0$	0	0	0
64	<i>Gd</i>	7	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$	2	7	7.94
65	<i>Tb</i>	8	3	3	6	$^7F_6$	3/2	9	9.72
66	<i>Dy</i>	9	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$	4/3	10	10.65
67	<i>Ho</i>	10	2	6	8	$^5I_8$	5/4	10	10.61
68	<i>Er</i>	11	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$	6/5	9	9.58
69	<i>Tm</i>	12	1	5	6	$^3H_6$	7/6	7	7.56
70	<i>Yb</i>	13	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$	8/7	4	4.54
71	<i>Lu</i>	14	0	0	0	$^1S_0$	0	0	0

**Tableau 1** : propriétés électroniques des ions trivalents des terres rares.

## SOME BASIC PHYSICAL PROPERTIES OF RARE EARTH METALS

Z	Rare Earth metal	Crystal Structure At 25 <sup>0</sup>	Metallic Radius CN=12 (Å)	Atomic Volume (cm <sup>3</sup> /mol)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Heat of sublimation at 25 <sup>0</sup> C (kJ/mol)
57	<b>La</b>	<i>dhcp</i>	1.8791	22.602	6.146	918	3464	431.0
58	<b>Ce</b>	<i>Fcc</i>	1.8247	20.696	6.770	789	3433	422.6
59	<b>Pr</b>	<i>dhcp</i>	1.8279	20.803	6.773	931	3520	355.6
60	<b>Nd</b>	<i>dhcp</i>	1.8214	20.586	7.008	1021	3074	327.6
61	<b>Pm</b>	<i>dhcp</i>	1.811	20.24	7.264	1042	3000	348
62	<b>Sm</b>	<i>rhomb</i>	1.8041	20.000	7.520	1074	1794	206.7
63	<b>Eu</b>	<i>bcc</i>	2.0418	28.979	5.244	822	1527	175.3
64	<b>Gd</b>	<i>hcp</i>	1.8013	19.903	7.901	1313	3273	397.5
65	<b>Tb</b>	<i>hcp</i>	1.7833	19.310	8.230	1356	3230	388.7
66	<b>Dy</b>	<i>hcp</i>	1.7740	19.004	8.551	1412	2567	290.4
67	<b>Ho</b>	<i>hcp</i>	1.7661	18.752	8.795	1474	2700	300.8
68	<b>Er</b>	<i>hcp</i>	1.7566	18.449	9.066	1529	2868	317.1
69	<b>Tm</b>	<i>hcp</i>	1.7462	18.124	9.321	1545	1950	232.2
70	<b>Yb</b>	<i>fcc</i>	1.9392	24.841	6.966	819	1196	152.1
71	<b>Lu</b>	<i>hcp</i>	1.7349	17.779	9.841	1663	3402	427.6
21	<b>Sc</b>	<i>hcp</i>	1.6406	15.039	2.989	154	2836	377.8
39	<b>Y</b>	<i>hcp</i>	1.8012	19.893	4.469	1522	3338	424.7

**Tableau 2** : propriétés physiques fondamentales des métaux de terres rares.

# *Chapitre 1*

## 1- Rappel de magnétisme

Il existe principalement deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspondant au remplissage de la sous-couche 3d des éléments de transition de la série du fer et la seconde correspondant au remplissage progressif de la sous-couche f des terres rares ou d'actinides. Ces éléments comportent une couche électronique 3d, 4f ou 5f incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils font partie d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition 4d et 5d.

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital ( $\vec{L}$ ) et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin ( $\vec{S}$ ). Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spins ( $\vec{S}$ ) non nuls. Les corrélations intra-atomiques entre les électrons lèvent partiellement la dégénérescence de chaque configuration et conduisent à des niveaux d'énergies appelés termes et caractérisés par les nombres quantiques  $L$  et  $S$ . Chaque terme spectroscopique est ainsi  $(2L+1)(2S+1)$  fois dégénéré. Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  associées à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (1)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Les moments de spins  $\vec{S}$  sont couplés entre eux par des interactions d'échange définies par l'Hamiltonien d'Heisenberg .

$$\mathbf{H}_{\text{ech}} = -2\mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2)$$

où  $\mathcal{J}_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ .

L'ensemble de ces interactions tend à donner aux moments de spins des directions fixes les unes par rapport aux autres et créer ainsi un ordre magnétique à longue distance.

Le couplage spin-orbite est une interaction qui agit entre les moments de spin  $\vec{S}$  individuels et les moments orbitaux  $\vec{L}$ . Dans le référentiel d'un électron, l'origine de ce couplage est due au mouvement du noyau qui crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction  $H_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ . Où le paramètre  $\lambda$  est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié remplie et positif dans le cas contraire, si bien que les moments orbitaux et de spin ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles ou parallèles. La dégénérescence de chaque terme est de nouveau partiellement levée par le couplage spin-orbite. Chaque niveau d'énergie, appelé "multiplet", est caractérisé par le nouveau nombre quantique  $J$  qui caractérise le moment cinétique total  $\hbar \vec{J}$  tel que :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . A l'intérieur d'un multiplet de couplage de Russel-Saunders, il existe  $(2J+1)$  états. La mécanique quantique montre qu'à l'intérieur de chaque multiplet, le moment magnétique total  $\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s$  peut être considéré comme colinéaire au moment cinétique total  $\hbar \vec{J} = \hbar(\vec{L} + \vec{S})$  et liés par la formule  $\vec{m} = -g_J \mu_B \vec{J}$  où  $g_J$  est le facteur de Landé. Pour une configuration donnée, le nombre quantique  $J$  et par suite le facteur  $g_J$  est déterminé à partir des règles de Hund.

Dans le cas d'atomes magnétiques appartenant à un édifice cristallin, deux modèles ont été développés :

\* Modèles à électrons localisés :

Dans ce cas, les couches électroniques internes sont protégées par les couches externes et restent incomplètes. Lorsque l'atome est incorporé dans un édifice cristallin : elles sont donc porteuses d'un moment magnétique permanent. Cela revient à dire que les électrons restent localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre. C'est le cas des éléments de la série des terres rares ou lanthanides (4f) et des

actinides (5f) et dans certains cas particuliers, celui des éléments de transition du groupe du fer (3d).

\* Modèles des électrons itinérants :

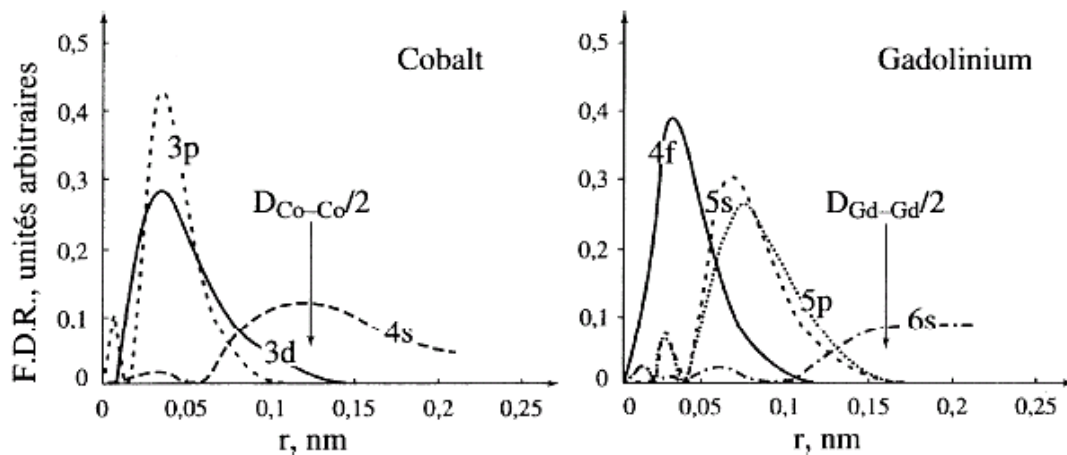
Les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés. Ceux-ci vont pouvoir se déplacer dans tout le solide mais ce solide peut cependant être magnétique. C'est le cas pour les métaux et alliages des éléments de transition 3d (la couche 3d constitue la couche externe) où le moment magnétique est rarement le même que celui de l'atome isolé car les électrons de conduction se déplacent dans tout le matériau.

Lorsque les électrons responsables du magnétisme sont des électrons itinérants, la théorie des bandes rend bien compte des nombreux faits expérimentaux, [25].



## 1-1 Éléments de transitions et terres rares

### 1-1-a Distribution spatiale des orbitales électroniques



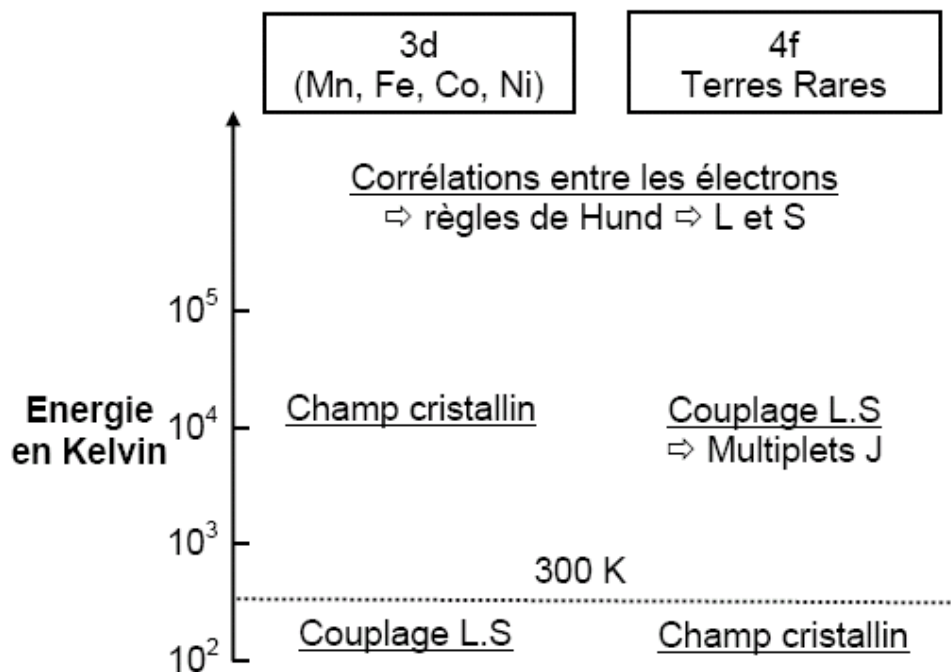
**Figure 2** : Fonction de distribution radiale (F.D.R) des couches électroniques externes pour le cobalt et le gadolinium. Les F.D.R. sont données en unités arbitraires : les électrons 3d pour Co et les électrons 4f pour Gd, responsables du magnétisme.  $D_{Co-Co}$  et  $D_{Gd-Gd}$  représentent les plus petites distances Co-Co et Gd-Gd, respectivement dans le cobalt et gadolinium purs [25].

L'extension spatiale des électrons les plus externes des séries 3d et 4f est assez différente. A titre d'exemple, les densités radiales (densités de probabilité de trouver un électron à une distance  $r$  du noyau) des couches auxquelles appartiennent ces électrons ont été calculées à partir de leurs fonctions d'onde, et représentées sur la figure 2 pour le cobalt 3d et gadolinium 4f métallique. La couche 4f est plus localisée que la couche 3d. Il en résulte que le magnétisme des éléments 4f est moins perturbé par les liaisons que celui des éléments 3d.

### **1-1-b** Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin

Dans un solide, les orbitales des électrons localisés d'un atome magnétique sont plus ou moins perturbées par le champ électrique créé par les charges de l'environnement local. La conséquence de ce champ, appelé champ cristallin, est que les électrons responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment n'importe quelles orbitales 3d (4f) comme dans le cas de l'ion libre. Cette interaction électrostatique peut avoir un effet sur l'aimantation résultante d'un matériau magnétique. Celle-ci peut s'orienter préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, c'est ce qu'on appelle l'anisotropie magnétocristalline.

Le champ cristallin favorise certaines directions des moments magnétiques mais joue aussi sur l'amplitude même du moment magnétique.



**Figure 3:** Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.

L'importance du champ cristallin par rapport aux autres interactions est différente selon que l'on s'intéresse à des éléments 3d ou 4f. Le schéma de la figure 3 montre dans les deux cas les ordres de grandeurs des énergies agissant sur ces deux types d'éléments magnétiques.

Nous pouvons remarquer que l'interaction due au champ cristallin est beaucoup plus faible pour les éléments 4f que pour les éléments 3d. Ceci vient du fait que la couche 4f est beaucoup plus écrantée par les couches externes. Ainsi dans le cas des éléments 3d, le couplage spin-orbite est une perturbation devant le champ cristallin tandis que dans le cas des éléments f, le champ cristallin est une perturbation agissant sur chaque multiplet J dont la dégénérescence est alors levée. Pour les ions 3d, J n'est pas un bon nombre quantique tout se passe comme si le moment magnétique orbital était quasiment nul et que seul le moment de spin participait aux propriétés magnétiques.

## 1-2 Composés ternaires à base de terres rares

Durant les 30-40 dernières années la recherche en magnétisme s'est particulièrement intéressée aux systèmes intermétalliques à base de terres rares ou d'actinides, la catégorie des ternaires R-T-X avec R, élément de terre rare, T élément de transition et X, élément P tel que le silicium ou l'étain est particulièrement étudiée. Le tableau 3 montre les éléments concernés sur le tableau périodique de Mendeleïev.

L'intérêt d'étudier les intermétalliques ternaires et de pouvoir disposer de trois sous réseaux dans le même composé :

♦ un sous réseau aux nœuds duquel se trouvent des ions magnétiques de terre rare, susceptibles de s'ordonner à longue distance. Les électrons f internes sont responsables du magnétisme et les électrons d et s délocalisés contribuent à la bande de conduction.

♦ un sous réseau aux nœuds duquel se trouvent des éléments de transition (3d, 4d ou 5d). Les bandes de ces éléments sont largement en dessous du niveau de Fermi, à l'exception du manganèse qui est le seul métal de transition susceptible d'être porteur d'un moment magnétique dans ce type de composés.



### **1-2-a** Composés à base de terres rares et de métaux de transition

Pour les composés ternaires à base de terre rare R, d'élément de transition T et d'élément X comme le germanium, les interactions magnétiques observables sont à priori de trois types : des interactions directes T-T, des interactions directes R-T et des interactions indirectes R-R.

Dans la majorité des cas, les couches (nd) de l'élément de transition sont totalement remplies par l'apport des électrons libérés par la terre rare (électrons externes 5d et 6s) et ainsi l'élément de transition ne contribue pas au magnétisme du composé ternaire. Cette absence de moment magnétique a été observée par diffraction neutronique et a été confirmée par des calculs de structure de bande. Nous nous retrouvons alors dans le cas de moments magnétiques localisés dans un environnement métallique et les interactions R-R sont les seules à être prises en compte.

### **1-2-b** Composés intermétalliques à base de Cérium

Les propriétés physiques des intermétalliques à base de cérium sont largement étudiées depuis une cinquantaine d'année.

Elles sont essentiellement gouvernées par les électrons des couches 4f. Les orbitales 4f ont une faible extension radiale et sont généralement considérées comme localisées sur le site de l'atome; il n'y a donc pas de recouvrement entre les orbitales 4f de deux atomes voisins. Ceci réduit considérablement les possibilités d'interactions directes. D'autre part, les électrons f sont écrantés par les couches externes (5d et 6s), ce qui rend impossible le blocage complet des moments angulaires des électrons par le champ électrique cristallin des ions voisins.

A basse température, les interactions des électrons 4f pour le cérium avec les électrons de la bande de conduction devient dans certains cas très importantes ; les électrons 4f peuvent adopter un caractère itinérant d'un état métallique. Qui, lorsqu'il est très marqué, est décrit comme étant celui de systèmes dits à « fermions lourds ». C'est

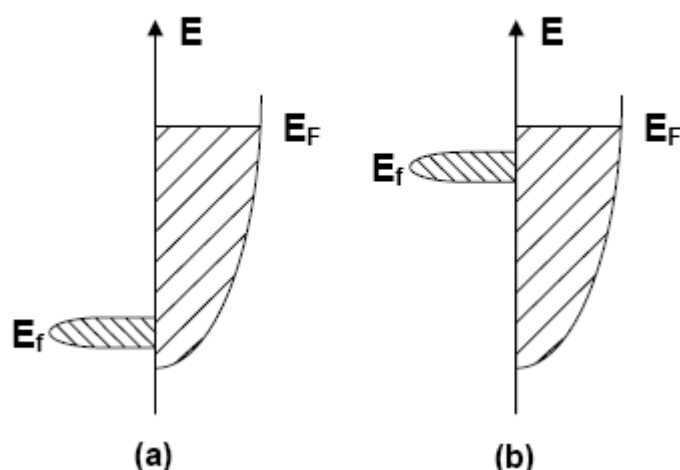
pourquoi les composés intermétalliques à base de terre rare sont appelés systèmes à électrons fortement corrélés.

Ainsi, ce sont les électrons f qui sont responsables de plusieurs comportements physique qui peuvent être en compétition ou coexister :

- supraconductivité et comportement de type « fermion lourd ».
- supraconductivité et ordre magnétique.
- ordre magnétique et comportement de type Kondo.
- supraconductivité et valence intermédiaire.
- comportement de type fermion lourd et déviation au comportement de liquide de fermi.

De fait que les électrons des orbitales 4f sont délocalisées donc entrent en interaction avec les électrons de conduction ou bien une hybridation de cette orbitale avec la bande de conduction. De tels éléments de terres rares (et leurs composés intermétalliques) sont dits composés Kondo ou à valence intermédiaires selon les propriétés qu'ils présentent. On est finalement conduit à distinguer deux classes de terres rares ou de leurs composés intermétalliques ; les terres rares dites "normales" et celles dites "anormales".

Dans les terres rares normales, le niveau 4f est loin du niveau de Fermi ; au contraire, le niveau 4f est très proche du niveau de Fermi dans les systèmes de terres rares anormales et il s'en rapproche sous l'action d'une pression (pression physique ou influence chimique) (figure 4) [26]. La position de ces niveaux fondamentaux est prévue par la théorie de Hund des termes spectraux. Pour le cas des terres rares anormales, il est d'usage de parler de phénomène de valence intermédiaire ou encore de fluctuations thermiques de la valence, car ce phénomène implique des fluctuations thermiques déstabilisantes des moments localisés 4f.



**Figure 4:** Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale ;  $E_F$  représente le niveau de Fermi du système et  $E_f$  le niveau 4f : (a) comportement magnétique d'électrons  $f$  localisés et (b) comportement magnétique d'électrons  $f$  moins localisés- Système de valence intermédiaire.

\* Les terres rares "normales" et leurs composés sont caractérisés par un niveau 4f situé bien en dessous du niveau Fermi. Leurs configurations électroniques sont données par  $4f^n(5d6s)^m$ , avec  $n$  et  $m$  des entiers.

Le moment magnétique effectif est égal à celui déduit des règles de Hund pour l'ion trivalent  $4f^n(5d6s)^0$  correspondant. En raison du caractère fortement localisé des électrons 4f et de l'importance des corrélations intra-atomiques, les propriétés physiques de ces éléments et de leurs composés sont bien décrites dans un modèle de type ionique simple.

\* Les terres rares "anormales" : ont une valence qui est différente de +3 et qui peut varier avec la pression ou la température et ont l'originalité d'avoir le niveau 4f plus proche du niveau de Fermi. Les propriétés de ces éléments et de leurs composés ne peuvent pas être décrites dans un modèle de type ionique simple, à cause de

l'hybridation de l'orbital 4f avec la bande de conduction. Parmi ces types de terres rares on a les deux exemples les plus étudiés Ce, et Yb et leurs composés.

□ Suivant la position relative des niveaux d'énergies  $E_{4f}$  et  $E_F$ , deux catégories principales de composés de cérium anormaux peuvent être distinguées :

- $E_F - E_{4f} \approx 1$  à  $2\text{eV}$  : le niveau 4f est suffisamment en dessous du niveau de Fermi pour qu'il soit pratiquement rempli et la valence reste bien défini, dans ce cas l'effet Kondo peut se produire.
- $E_F - E_{4f} \approx 0$  : l'écart entre les deux niveaux étant très faible, il en résulte une forte contribution des électrons 4f au niveau de Fermi et en conséquence la valence fluctue entre les deux configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1}$  d'énergie très proche l'une de l'autre c'est le cas des valences intermédiaires.



## **1-3** Le Cérium

### **1-3-a** Le Cérium : une terre rare anormale

Dans la famille des terres rares (15 éléments, du La : Z=57 à Lu : Z=71), qui correspondent au remplissage de la couche électronique 4f de 0 à 14, le Cérium apparaît comme un cas atypique. La configuration électronique normale des terres rares est  $4f^n 5d^1 6s^2$ .

Les éléments 5d et 6s sont délocalisés et participent à la bande de conduction. Les orbitales 4f ont une faible extension radiale (figure 2) et sont généralement considérées comme localisées sur le site de l'atome. Cependant, les électrons 4f restent plus ou moins localisés et ceci peut être un critère pour distinguer les terres "normales" des terres rares "anormales".

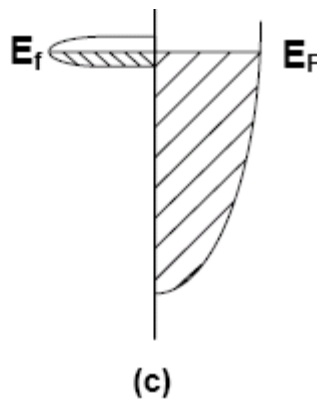
Les composés de terres rares à propriétés "anormales" sont en général séparés en deux familles selon le degré de l'hybridation des orbitales 4f avec les électrons de conduction : les composés Kondo ( $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeInCu}_2$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2\dots$ ) et les composés à valence intermédiaires ( $\text{CePd}_3$ ,  $\text{CeBe}_{13}$ ,  $\text{YbInAu}_2, \dots$ ). Cette séparation entre les deux familles n'est pas toujours très nette et certaines propriétés de chacune des deux classes, sont assez voisines. Nous essayerons, ci-dessous, de donner une esquisse de définition à chacune des deux familles, à partir de leurs propriétés physiques les plus caractéristiques.

### **1-3-b** Les composés à valence intermédiaire

Dans ces composés les deux configurations  $4f^n (5d 6s)^m$  et  $4f^{n \pm 1} (5d 6s)^{m \mp 1}$  sont en compétition pour la stabilité énergétique par suite des fluctuations de charge entre configurations avec des temps caractéristiques de l'ordre de  $10^{-13}$  secondes. Leurs valence en général différente de 3 : deux exemples typiques sont  $\text{CePd}_3$  (valence  $\approx 3,15$ ) et  $\text{YbInAu}_2$  (valence  $\approx 2,68$ ).

### 1-3-c Les composés à valence mixte

Une alternative à la notion de valence intermédiaire est le modèle de valence mixte schématisée par le digramme énergétique de (la figure 5). Dans ce modèle, la terre rare est dans un état où il y a un mélange de deux configurations f sur des sites cristallographiques différentes, c'est le cas de composés à base d'euporium ( $\text{Eu}^{2+}[4f^7]$  et  $\text{Eu}^{3+}[4f^6]$ ) ou de samarium ( $\text{Sm}^{2+}[4f^6]$  et  $\text{Sm}^{3+}[4f^5]$ ) mais aussi de cérium quand dans un site cristallographique, il y a du cérium trivalent et dans un autre site du cérium de valence intermédiaire.



**Figure 5:** Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies  $E_F$  et  $E_f$  sont très proches.

## *Chapitre 2*

## 2- Les composés Kondo

Dans ces composés, l'élément de terre rare se trouve dans un état de valence bien défini, seule la configuration  $4f^n$  étant occupée, souvent trivalent ou très proche de 3. Un singulet non magnétique peut se former à basse température à cause du couplage antiferromagnétique du spin de l'élément  $4f$  et celui des électrons de conduction.

### 2-1 Propriétés physiques

Parmi les propriétés physiques des composés Kondo (anomalie de volume, propriétés de transport, dilatation thermique, propriétés thermodynamiques, propriétés magnétiques...), les deux propriétés thermodynamiques et magnétiques des ces composés ont été intensément étudiées ces dernières années.

#### 2-1-a Propriétés thermodynamiques

Les composés Kondo présentent un ordre de grandeur très élevé de coefficient  $\gamma$  de chaleur spécifique ( $\gamma > \approx 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ ), tandis que il est de l'ordre de  $30\text{-}100 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$  pour les composées à valence intermédiaires. Concernant le coefficient  $\gamma$  pour les composés dits Kondo, cet grandeur n'est pas constant à basse température ; la fonction  $C(T)/T$  croissant à température décroissante pour atteindre les valeurs de  $10^2\text{-}10^3 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ . Une température de Kondo est définie à partir de  $\gamma$  : elle est inversement proportionnelle à  $\gamma(0) = (C(T)/T)_{T \rightarrow 0}$ , d'autre façon des maximum de  $\gamma(T)$  peuvent être observés à basse température et attribués à l'existence d'un pseudo gap dans la densité d'états à  $E_F$ , traduisant ainsi la cohérence existant entre les impuretés Kondo par exemple comme dans le composé Kondo  $\text{CeAl}_3$  ( $\gamma \sim 0.4 \text{ K}$ ) et donc la variation de chaleur spécifique  $C(T)$  est caractérisée par l'apparition d'un maximum avec  $T_{\text{max}} \propto T_K$ .

Dans le cas où l'effet Kondo et l'ordre magnétique coexistent, les composés correspondant présentent une anomalie de transition de phase du deuxième ordre

réduite par l'effet Kondo sous-jacent. La valeur de  $\gamma(0)$  dans l'état ordonné est en général d'un ordre de grandeur supérieur à celle observée par exemple dans les métaux de terre rares ou les métaux de transition (135 mJ/K<sup>2</sup>mole pour CeAl<sub>2</sub>) mais nettement inférieure à la valeur attendue pour ce même système Kondo en l'absence d'ordre magnétique.

### **2-1-b** Propriétés magnétiques

Pour un composé où la terre rare présente un comportement anormal la susceptibilité est généralement très modifiée, en particulier à basse température. Par suite de fortes interactions Kondo négatives avec la bande de conduction, la susceptibilité magnétique -qui est défini comme étant la réponse de système à des excitations magnétiques- est réduite, et peut présenter un maximum vers des températures voisines de  $T_K$ . Si ces interactions l'emportent sur celles d'échange (interaction RKKY), le composé devient non magnétique, sa susceptibilité tend alors vers une constante lorsque la température baisse. Ce comportement du type liquide de Fermi correspond à basse température, à un modèle de Pauli pour la susceptibilité. Dans le cas où l'ordre magnétique et l'effet Kondo coexistent, le moment magnétique ordonné peut être réduit par rapport au moment déterminé par le schéma de champ cristallin (exemple :  $0.48 \mu_B$  pour CeIn<sub>3</sub>).

Un autre paramètre intervient dans la description précise des propriétés magnétiques des composés Kondo : le champ cristallin. Plus précisément, la nature des niveaux de champ cristallin ainsi que leurs séparations en énergie, ont une grande influence sur la variation thermique des propriétés de transport en particulier.

La prise en compte du champ cristallin augmente encore la complexité de résolution du problème Kondo. Ainsi plusieurs modèles de calcul de la susceptibilité Kondo ont été proposés, mais ils sont généralement incomplets, soit qu'ils ne tiennent pas compte du champ cristallin, soit qu'ils ne sont valables que pour un cas particulier, (tel que  $S=1/2$ ).

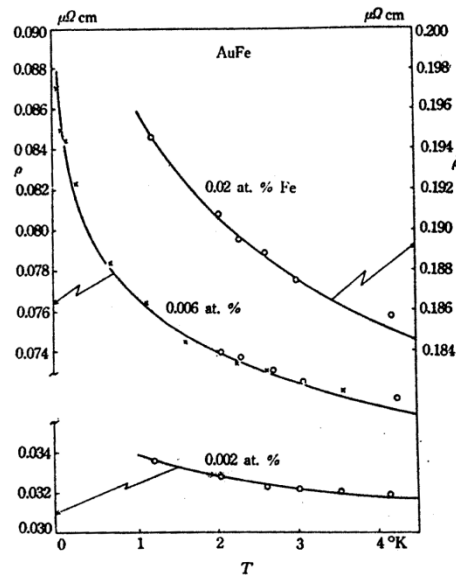
## 2-2 Etat fondamental

Les alliages à forte concentration en Cérium sont souvent appelés systèmes Kondo concentrés ou denses car leurs propriétés sont régies par une température caractéristique  $T_K$  de façon similaire à celle de systèmes Kondo dilués. Le terme réseau Kondo indique la périodicité du sous réseau terre rare complètement occupé par les "impuretés" Kondo. Les composés de type Kondo sont des matériaux électriquement conducteurs, qui se distinguent des métaux ordinaires essentiellement à basse température. En pratique la chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique à très basse température peuvent, pour ces composés, dépasser d'au moins deux ordres de grandeur les valeurs mesurées habituellement.

## 2-3 L'effet Kondo

En 1964, [22] a montré pour la première fois que le minimum de résistivité résulte de processus d'échange de spin entre l'impureté magnétique et les électrons de conduction. Kondo a considéré le modèle s-d introduit par [27], [28] et [29] qui décrit un spin d'impureté magnétique  $\frac{1}{2}$  en interaction avec le spin des électrons de conduction sur le même site via une constante de couplage  $\mathbf{J}$ . [30] ont montré que le modèle s-d peut être déduit du modèle d'Anderson dans un régime où les fluctuations de charge de l'impureté sont bloquées, et où seules sont présentes les fluctuations de spin.

Un calcul de perturbation au troisième ordre en  $\mathbf{J}$  fait apparaître une diffusion anormale des électrons de conduction situés au voisinage de la surface de Fermi. Il en résulte une contribution logarithmique dans la dépendance thermique de la résistivité. Dans le cas d'un couplage  $\mathbf{J}$  antiferromagnétique, ce terme en  $\ln T$  augmente quand la température décroît, et décrit très bien la remontée de résistivité observée à basse température (cf.figure 6).



**Figure 6:** Comparaison pour la variation de la résistivité en fonction de la température entre données expérimentales (points) et résultats théoriques (lignes) données par le calcul perturbatif de Kondo, pour un alliage de fer dilué à plusieurs concentrations dans l'or (d'après [22])

Un point crucial permettant de valider l'interprétation du minimum de résistivité comme une conséquence de la présence d'impuretés magnétiques est la dépendance de ce minimum avec la concentration d'impureté. Outre la compréhension de l'origine du minimum de résistivité, Kondo a également montré que la section efficace de diffusion électronique, évaluée par un calcul en perturbation, diverge à la température  $T_K$  (appelée depuis température Kondo) pour laquelle la résistivité atteint son minimum. L'ensemble des phénomènes physiques associés est connu sous le nom d'effet Kondo.

### 2-3-a L'effet Kondo à une impureté

L'hamiltonien Kondo [20, 29] modélise l'interaction entre une impureté magnétique décrite par un spin  $\mathbf{S}$ , et une bande d'électrons de conduction

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha=\uparrow, \downarrow} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} C_{\vec{k}\alpha} + J_{\vec{k}} \vec{S}_0 \cdot \vec{S} + \quad (3)$$

Dans cette expression  $c_{\vec{k}\alpha}^+$  et  $c_{\vec{k}\alpha}$  désignent les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de conduction de spin  $\alpha$ , d'impulsion  $\vec{k}$ , et d'énergie  $\varepsilon_{\vec{k}}$

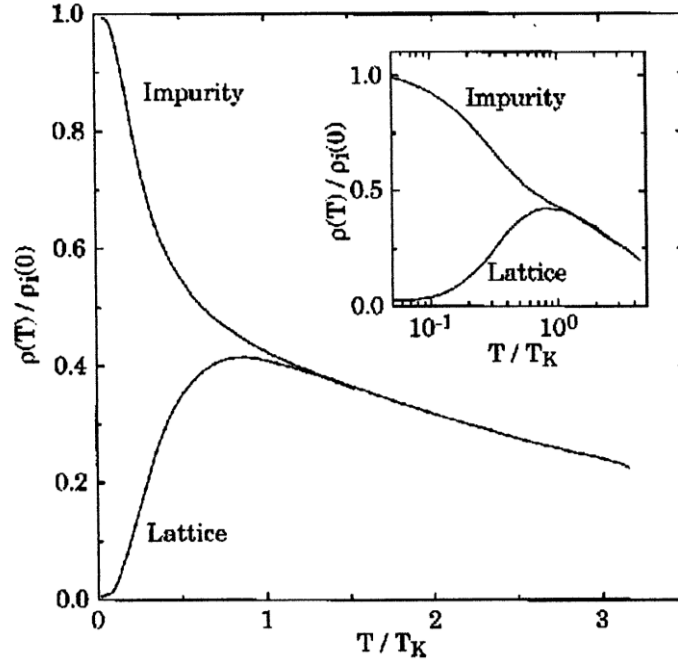
Le premier terme décrit l'énergie d'un système d'électrons libres sur un réseau périodique. Le deuxième représente l'énergie d'interaction Kondo, où le réseau locale de spin électronique

$$\vec{S} = \sum_{\alpha,\beta} c_{0\alpha}^+ \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{0\beta} \quad (4)$$

est couplé antiferromagnétiquement avec le spin de l'impureté.

L'interaction Kondo génère des interversions de spin locales entre les électrons de bande de conduction et le moment magnétique de l'impureté. Cet effet induit de fortes corrélations entre les électrons, et conduit à une augmentation de la résistivité lorsque la température diminue [22] (voir la figure 7). Lorsque le couplage Kondo  $J_K$  est beaucoup plus élevé que toutes les énergies  $\varepsilon_{\vec{k}}$ , l'état fondamental du système est caractérisé par la formation d'un état singulet locale entre le spin des électrons de la bande de conduction et celui de l'impureté.





**Figure 7:** Résistivité  $\rho(T)$  du modèle d'Anderson périodique de dégénérescence 6. La résistivité est en unité de  $\rho_i(0)$ , résistivité par ion, à  $T=0$ , dans la limite diluée ; la dépendance en température de la résistivité de l'impureté est présentée par comparaison (courbe de haut). En incrustation, ces mêmes quantités sont un diagramme logarithmique, mettant en évidence le comportement en  $\ln(\frac{T}{T_K})$  de la résistivité de l'impureté. Figure d'après [31,32].

A haute température, lorsque le couplage Kondo est faible devant les énergies caractéristiques de la bande de conduction,  $J_K$  peut être traité comme une perturbation. Cependant, le développement perturbatif obtenu par Kondo fournit une divergence logarithmique non physique de la résistivité à température nulle. Les travaux de Anderson, puis ceux de Wilson [33, 34, 35], ont mis en évidence l'apparition dynamique d'une échelle de température,  $T_K$ , marquant un crossover vers un régime de couplage fort. Le système est alors caractérisé, à basse température, par la formation du singulet Kondo. La température de Kondo est liée à la densité d'état  $\rho_0(\varepsilon_F)$  au niveau de Fermi  $\varepsilon_F$  par le relation  $T_K \propto \varepsilon_F \exp(\frac{1}{\rho_0(\varepsilon_F)J_K})$ . Le singulet Kondo est vu par les autres électrons comme un potentiel effectif local, et le système a été décrit par [36] en terme de liquide de Fermi local.

D'autres modèles assez proches du modèle Kondo permettent aussi de tenir compte des corrélations locales entre une impureté magnétique et une bande de conduction. Ainsi, le modèle Kondo est en réalité un cas particulier du modèle de [21] qui décrit l'hybridation, entre une bande d'électrons de conduction et une orbitale localisée doublement dégénérée, dont l'occupation est contrôlée par la répulsion coulombienne et le niveau énergétique de l'orbitale.

### **2-3-b** L'effet Kondo à plusieurs impuretés

Les systèmes Kondo sont généralement constitués de plusieurs impuretés magnétiques. Lorsque celles-ci sont isolées, les électrons de conduction forment avec chacune un état singulet, et constituent des nuages Kondo indépendants. Cette situation caractérise des systèmes pour lesquels les atomes magnétiques sont en faible concentration. Lorsque la densité d'impuretés augmente, des corrélations peuvent apparaître entre les différents systèmes Kondo locaux.

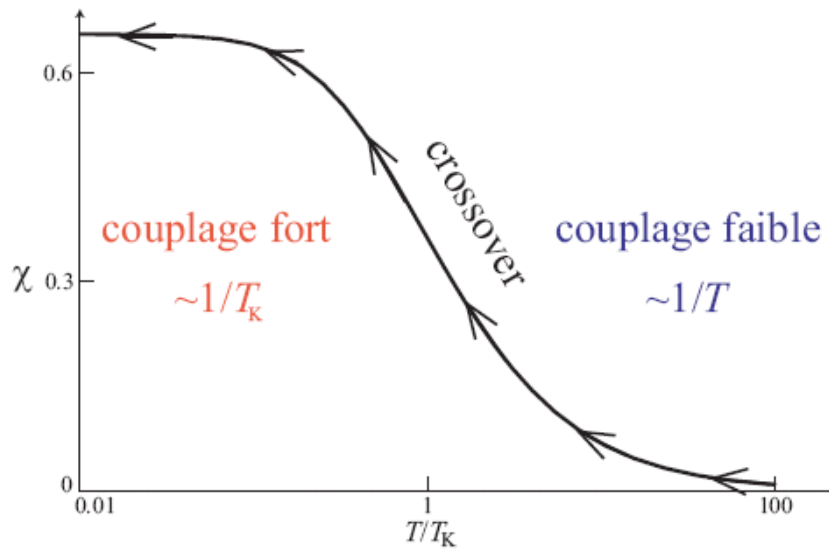
Un premier exemple, relevé par [37], est l'apparition de corrélations magnétiques entre les impuretés, portées par les électrons de conduction. Ces corrélations sont caractérisables par l'échelle d'énergie  $T_{\text{RKKY}} = \rho_0(E_F)J_K^2$ . Elles sont appelées interactions de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), en raison de leur similitude avec les interactions entre les spins des noyaux atomiques. En comparant cette énergie avec la température de Kondo  $T_K$ , Doniach a prédit l'existence d'une transition entre un état de type Kondo et un état ordonné magnétiquement (généralement antiferromagnétique ou verre de spin) lorsque  $\rho_0 J_K$  diminue, cet effet permet d'expliquer l'apparition d'un ordre antiferromagnétique pour les composés à fermions lourds.

Certains systèmes Kondo, désordonnés ou à géométrie "frustrée", ne peuvent pas présenter d'ordre antiferromagnétique à longue distance. Dans ce cas, si l'énergie  $T_{\text{RKKY}}$  est supérieure à  $T_K$ , les moments magnétiques peuvent s'ordonner dans état de verre de spin, ou fluctuer avec des fortes corrélations locales, dans état appelé liquide de spin.

Un autre exemple de corrélation entre plusieurs impuretés Kondo est le problème de l'épuisement électronique, soulevé par [38, 39]. Lorsque la distance entre les moments magnétiques est inférieure à la taille de chaque nuage électronique, l'effet Kondo n'est plus local, et il peut conduire à une forte diminution de l'énergie de cohérence du liquide de Fermi. Cette diminution devrait être d'autant plus importante que le nombre d'électrons de conduction est faible devant le nombre de moments magnétiques. Parallèlement, le rapport  $T_{\text{RKKY}}/T_{\text{K}}$  augmente lorsque la concentration électronique diminue, et le système pourrait aussi préférer s'ordonner magnétiquement.

### **2-3-c** La température de Kondo

La température de Kondo est d'une importance essentielle dans la caractérisation de l'effet Kondo. Elle ne constitue pas une propriété du métal formant l'impureté magnétique ou de l'alliage dans lequel cette impureté est plongé, mais est générée dynamiquement par les interactions de l'impureté avec les électrons de conduction. Elle signale la gamme de température pour laquelle les corrélations électroniques deviennent trop importantes, et sépare donc le régime de couplage faible ( $T \gg T_{\text{K}}$ ) du régime de basses énergies ( $T \ll T_{\text{K}}$ ). Dans le régime intermédiaire ( $T \sim T_{\text{K}}$ ), les propriétés du système changent continûment, ce changement est appelé crossover, on peut le caractériser en étudiant le comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (figure 8). Dans le régime de spin libre ( $T \gg T_{\text{K}}$ ), la susceptibilité est indépendante de la température,  $\chi \sim 1/T$ . Une autre propriété marquante du régime de basses énergies, que nous avons déjà mentionnée, est l'écrantage complet de l'impureté (figure 7). Dans ce régime le concept d'impureté isolée n'a plus de sens. En effet tout se passe comme si on avait non pas un moment magnétique d'impureté mais un composite formé de l'impureté écrantée par un électron de conduction.



**Figure 8:** Variation de la susceptibilité en fonction de la température faisant apparaître les deux régimes physiques, de couplage faible et de couplage fort, séparés par la région de crossover ( $T \sim T_K$ ). [40]

### 2-3-d Diagramme de phase magnétique du réseau Kondo

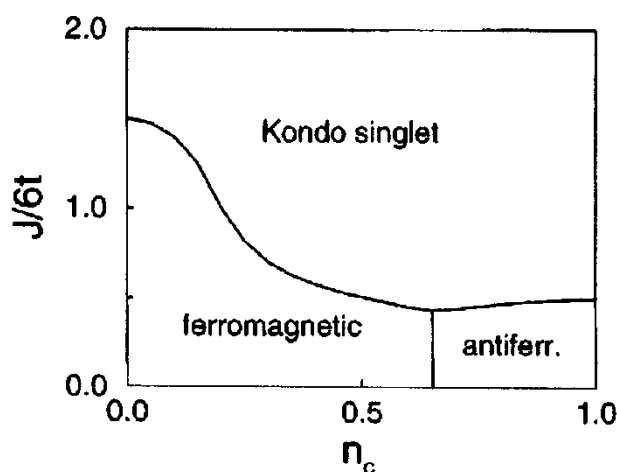
Le problème du réseau Kondo présente certaines similitudes avec l'étude du système constitué par les spins des noyaux atomiques dans un métal. Dans ce cas, les spins localisés  $S_i$  sont les spins des noyaux, et le couplage Kondo correspond au (Hyperefine coupling). [41] ont discuté dès 1940 de l'apparition d'un ordre ferromagnétique pour les spins des noyaux. Plus tard, [42] ont dérivé l'interaction nucléaire spin-spin indirecte par une théorie de perturbation au deuxième ordre.

$$H_{\text{RKKY}} = \frac{-9\pi}{8} n_c^2 \frac{J_K}{E_F} \sum_{\langle ij \rangle} \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{R_{ij}} \cdot [2K_F \cos(2K_F R_{ij}) - \sin(2K_F R_{ij}) \frac{1}{R_{ij}}] \text{ où } n_c \text{ est la densité}$$

d'électrons de conduction, et  $K_F$  le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Cette interaction spin-spin est à longue portée, et change de spin avec la densité  $R_{ij}$  séparant deux spins  $S_i$  et  $S_j$  (interaction RKKY). Le comportement sinusoidal provient des oscillations de Friedel de la polarisation du spin des électrons de conduction induite par le spin localisé [29]. Les propriétés magnétiques des métaux de terres rares ont

été discutées par Kasuya [28], dont la structure magnétique peut essentiellement être expliquée par ce mécanisme. L'apparition d'un ordre magnétique s'oppose au processus de retournement de spin à l'origine de la résonance Kondo. On s'attend donc à ce que l'interaction RKKY s'oppose à l'effet Kondo. Or, l'échelle d'énergie caractéristique de l'origine RKKY est de l'ordre de  $J_{\text{RKKY}} \sim J_{\text{K}}^2/E_{\text{F}}$ . [37] a comparé cette énergie à la température de Kondo

$T_{\text{K}} \sim \varepsilon_{\text{F}} \exp\left(\frac{1}{\rho_0(\varepsilon_{\text{F}})J_{\text{K}}}\right)$  et il a prévu que l'ordre magnétique peut être énergétiquement favorable au système, particulièrement dans la limite de couplage faible ou d'une faible concentration électronique, qui impliquant  $J_{\text{K}}\rho_0(E_{\text{F}}) \ll 1$ .



**Figure 9** : Diagramme de phase schématisé dans le plan  $n_c - n$  obtenu par un traitement Hartree-Fock du réseau Kondo tridimensionnel. Figure d'après [43].

## 2-4 Interaction des électrons f avec la bande de conduction

Les interactions directes dans les composés de terres rares sont généralement relativement faibles, du fait que les électrons 4f sont très localisés et écrantés par les couches extérieures 5d et 6s. Vu leur caractère interne l'influence du champ cristallin sur les électrons 4f peut être considérée comme une simple perturbation du système. Par conséquent, les mécanismes d'interactions magnétiques dans ce type de composés se distingueront de ceux des éléments de transition, pour lesquels les électrons périphériques (nd) sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin.

Puisque le recouvrement entre deux orbitales 4f est très faible, les interactions magnétiques dans les composés à base de terres rares s'effectuent grâce à un mécanisme d'échange indirect. Il met en jeu un couplage entre les électrons f et ceux de la bande de conduction. Ce couplage est défini par l'hamiltonien :

$$H = J_{cf} \vec{S} \cdot \vec{s} \quad (5)$$

Où  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange,  $\vec{S}$  est le spin de l'ion de terre rare et  $\vec{s}$  celui de l'électron de conduction. La constante de couplage  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange intra-atomique de la terre rare qui traduit le mélange ou l'hybridation des états f avec les électrons de la bande de conduction :

$$J_{cf} = \frac{V_{cf}^2}{E_F - E_f} \quad (6)$$

Celle-ci proportionnellement à l'élément de matrice  $V_{cf}$  correspondant au recouvrement entre les fonctions d'onde des orbitales 4f et celles des électrons de conduction. Elle dépend aussi de la position relative des niveaux 4f par rapport au niveau de Fermi ( $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi). Par conséquent le comportement magnétique des composés intermétalliques contenant une terre rare sera déterminé par le paramètre d'échange  $J_{cf}$ . Suivant sa valeur, une compétition établit entre l'interaction 4f-électron de conduction inter site (interaction magnétiques RKKY) et intra site (interaction Kondo).

Nous exposerons dans notre travail (chapitre 5) l'évolution des propriétés physiques caractéristiques en fonction du rapport  $J/T_K$ .

## 2-5 Interaction magnétique de type RKKY

Dans les composés ternaires à base de terres rares, les interactions magnétiques entre les spins 4f s'effectuent grâce à un mécanisme d'échange indirect ; le couplage magnétique entre le spin  $\vec{S}_i$  de la couche f et le spin  $\vec{S}_j$  de la couche (5d6s) induit une polarisation alternée en signe des électrons de conduction. Il en résulte une interaction d'échange indirecte entre deux ions magnétiques via la bande de conduction, appelée interaction RKKY (du nom de leurs auteurs : Ruderman, Kittel, Kasaya et Yosida).

L'hamiltonien d'échange entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  des ions magnétiques 4f et i et j peut être calculé par la théorie Ruderman- Kittel- Kasaya-Yosida [42, 29,44] :

$H_{\text{RKKY}} = -J_{\text{RKKY}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  avec  $J_{\text{RKKY}}$  le paramètre d'échange entre deux ions paramagnétiques de terres rares distants de  $R_{ij}$  tel que :

$$J_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J_{\text{cf}}^2}{E_{\text{F}}} n^2 F(2K_{\text{F}}R_{ij}), \quad (7)$$

$n$  est le nombre d'électrons de conduction par site magnétique et  $K_{\text{F}}$  le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi.  $F(2K_{\text{F}}R_{ij})$  est une fonction oscillante et décroissante

de la distance  $R_{ij}$  définie par :  $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$  avec  $x = K_{\text{F}}R_{ij}$ .

Cette interaction magnétique de type RKKY conduit le système à avoir un ordre magnétique à longue distance en dessous d'une certaine température :

$$T_{\text{RKKY}} = J_{\text{cf}}^2 N(E_{\text{F}}) \quad (8)$$

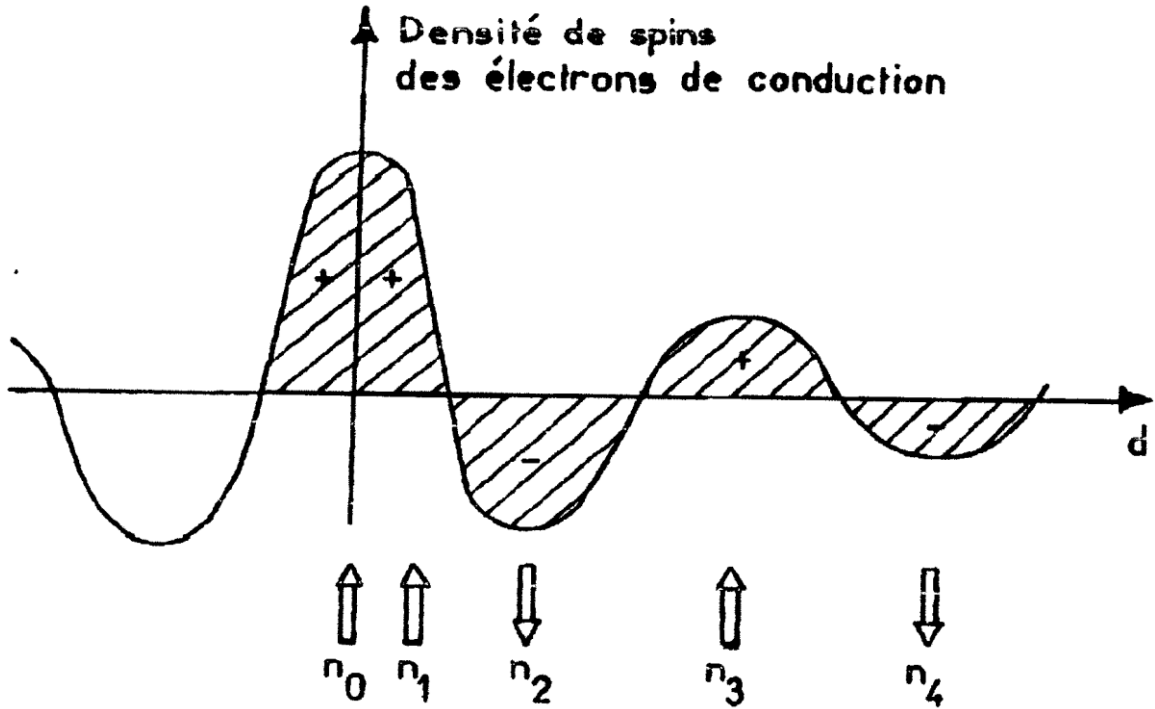
avec  $N(E_{\text{F}})$  la densité d'état au niveau de Fermi. Ce couplage magnétique  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , fonction de l'éloignement de l'ion magnétique, consiste en une polarisation alternée en signes des électrons de conduction (figure 10). Donc en raison de son caractère, le couplage magnétique de type RKKY peut être de type ferromagnétique ou antiferromagnétique en fonction de la distance qui sépare deux ions magnétiques suivants.

Ce couplage est caractérisé par une énergie  $E_{\text{RKKY}}$  :

$$E_{\text{RKKY}} = K_{\text{B}} T_{\text{RKKY}} \quad (9)$$

Cette énergie dépend de manière quadratique de  $J_{\text{cf}}$

$$E_{\text{RKKY}} \sim J_{\text{cf}}^2 N(E_{\text{F}}) \quad (10)$$



**Figure 10** : représentation schématique de l'interaction RKKY isotrope :

(a) + et - représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en  $n_0$

(b)  $\uparrow\uparrow$  représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites  $n_0, n_1, n_2, \dots$  distants de  $d$  par rapport à  $n_0$ .

## 2-6 Interaction de type Kondo

Pour les composés à base de cérium, le niveau 4f est très proche du niveau de Fermi. Cet effet de proximité s'appelle l'effet Kondo et ces composés sont appelés des réseaux Kondo. Dans son travail original [22], Kondo décrit l'effet d'une impureté magnétique isolé de spin  $\frac{1}{2}$  dans un métal. Cet effet peut être décrit par un hamiltonien de type :

$$H_{\text{KONDO}} = -J_{cf} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_d \quad (11)$$

Où  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange,  $\vec{S}_f$  le spin de l'atome de terre rare et  $\vec{S}_d$  le spin de l'électron de conduction. L'hybridation entre la fonction d'onde de l'impureté (localisée) et celle de la bande des électrons de conduction via une interaction



d'échange effective  $J_{cf} < 0$ , conduit à une augmentation de la densité d'état du niveau de Fermi  $N(E_F)$  à basse température. Cette augmentation interprétée en terme de résonance dit "D'ABRIKOSOV-SCHL"[45], s'établie en dessous d'une température dite de Kondo  $T_K \propto \exp(-\frac{1}{N(E_F)J_{cf}})$ . Le moment magnétique de l'impureté est alors écranté par les électrons de conduction jusqu'à formation d'un singulet magnétique (le couplage doit être antiferromagnétique d'où le signe de  $J_{cf}$ ). L'incidence la plus connue de cet effet est le comportement de la résistivité électrique au dessous de  $T_K$  en  $\ln(\frac{T_K}{T})$ . A plus basse température ce modèle à une impureté conduit à une saturation de la résistivité en désaccord avec la résurgence d'un comportement métallique le plus souvent observé.

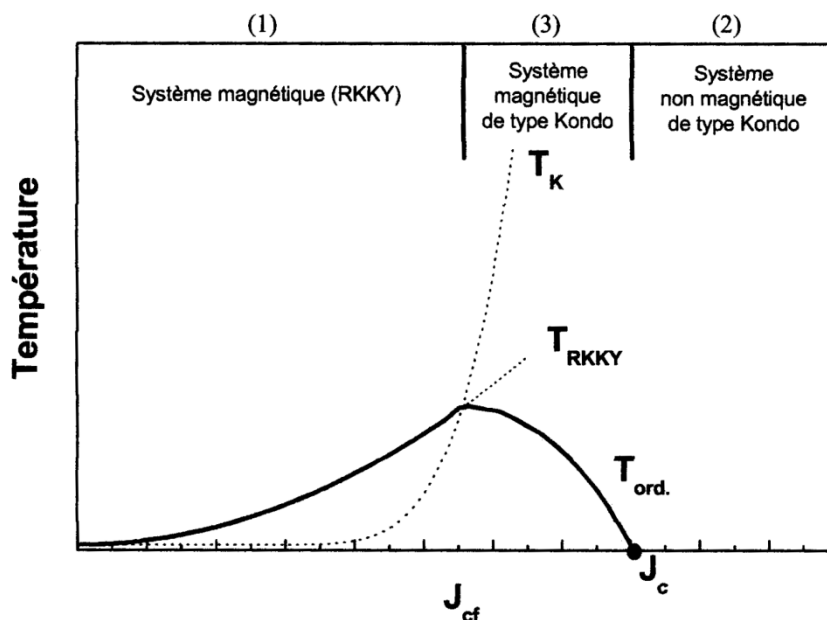
En présence non plus d'une impureté magnétique isolée mais d'un réseau d'ions 4f ou 5f (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence  $T_{coh}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi (FL) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes.

Dans ces composés, le Cérium peut avoir un état de valence égale à 3 ou proche de 3 mais légèrement supérieure, la valence est alors intermédiaire (cas d'une très forte hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction). A noter qu'il n'a pas été trouvé de valence égale à 4 pour le Cérium dans des composés intermétalliques.

## 2-7 Compétition entre interaction de type RKKY et de type Kondo

Nous avons vu que la même interaction d'échange  $J_{cf}$  gouverne deux effets antagonistes : l'un stabilise un ordre magnétique à longue distance (interaction magnétique RKKY inter-site), l'autre le défavorise par écrantage des moments magnétiques (interaction Kondo intra-site). Quand les énergies associées à chacune de ces interactions sont du même ordre de grandeur, une compétition entre celles-ci peut s'établir.

Cette compétition a été décrite par [37] à l'aide d'un diagramme de phase magnétique représenté sur la figure ci-dessous ; celui-ci montre l'évolution des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  et d'ordre  $T_{ord}$  en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$ .



**Figure 11** : Diagramme de phase magnétique de Doniach: variation de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$  des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre  $T_{ord}$  résultante du système.

La compétition entre les deux types d'interactions a été décrite par Doniach, elle permet de distinguer trois domaines de comportement selon l'importance de  $J_{cf}$  ( $J_c$  correspondant à une valeur critique) :

- Pour de faibles valeurs de  $J_{cf}$ ,  $E_K \ll E_{RKKY}$ , les interactions d'échange indirect RKKY dominent les interactions Kondo et le système est dans état purement magnétique.
- Pour de fortes valeurs de  $J_{cf}$  ( $> J_c$ ),  $E_K \gg E_{RKKY}$ , le système est dans état non magnétique de type Kondo.
- Pour des valeurs intermédiaires de  $J_{cf}$  (mais  $< J_c$ ),  $E_K \approx E_{RKKY}$ , il y a une forte compétition entre interaction de type Kondo et RKKY. Le système est dans un état magnétique Kondo, cela signifie que l'état fondamental de terre rare (Cérium par exemple) est magnétique, mais à basse température une compensation partielle de son moment est observée. Suite à la présence non négligeable des interactions de type Kondo. La température d'ordre observée dans ce domaine est plus faible que celle prévue par le mécanisme d'échange RKKY. Nous montrerons ceci dans notre travail dans le chapitre 5 comme une loi d'approche  $T_N \rightarrow J/2$  lors de la disparition de l'effet Kondo. Nous prendrons comme paramètre d'échange  $J$ , où les interactions magnétiques intersites sont prises en compte par l'intermédiaire d'un champ moléculaire qui s'écrit pour un système à deux sous-niveaux ( $N=2S+1 = 2$ ) et une aimantation spontanée  $M$  :

$$E = J.(M/M_0) \quad \text{avec} \quad M_0 = \frac{1}{2} g\mu_B \mathcal{N} \quad (12)$$

Les systèmes de type Kondo sont parfois appelés matériaux à électrons lourds ("fermion lourds") et nous allons voir pourquoi.

## 2-8 Systèmes à électrons fortement corrélés

L'étude des systèmes fortement corrélés constitue une part importante de la physique de la matière condensée [31]. Les systèmes de type Kondo, ou matériaux à électrons lourds, qui ont été découverts à la fin des années soixante-dix, en sont un exemple. Les systèmes fortement corrélés incluent aussi les oxydes de métaux de transitions et les matériaux quasi unidimensionnels.

Ces composés appelés systèmes à "Fermions lourds" ont la propriété remarquable de posséder une valeur énorme du coefficient  $\gamma$  de chaleur spécifique électronique.

La chaleur spécifique qui donne des informations sur les densités d'états des métaux, peut s'exprimer par :

$$C_P = C_E + C_L + C_M = \gamma T + \beta T^3 + C_M \quad (13)$$

- Le premier terme  $C_E$  est la chaleur spécifique électronique et  $\gamma$ , le facteur électronique de Sommerfeld est donné par

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 N(E_F),$$

avec  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin et  $K_B$  la constante de Boltzmann.

- Le second terme  $C_L$  est la chaleur spécifique de réseau due aux phonons (contribution du réseau).
- Le troisième terme  $C_M$ , qui existe pour les systèmes magnétiques seulement, correspond à la contribution magnétique à la chaleur spécifique.

La dénomination "fermion lourd" est donnée à des composés dont le comportement à basse température peut être décrit dans le formalisme de la théorie de Fermi par des quasi-particules (les électrons de conduction au niveau de Fermi) de masse effective bien supérieur à celle de l'électron libre, indiquant qu'il y a de fortes corrélations électroniques (les électrons sont délocalisés mais fortement corrélés). La chaleur spécifique de ces composés présente donc à basse température une large contribution

électronique dont la valeur de  $\gamma$  peut être 100 à 1000 fois élevée que celle pour des métaux ordinaires ( $\gamma < 5 \text{ mJmole}^{-1} \text{K}^{-2}$ ). La masse effective de ces quasi-particules est

définie comme suit :  $m^* = \frac{3\gamma h^2}{K_F k_B^2}$  avec  $K_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega}\right)^{1/3}$  où  $\Omega$  est le volume de la

maille et  $Z$  le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

Selon la classification, arbitraire, proposée par [46], on considère en général comme systèmes à électrons lourds les composés pour lesquels  $\gamma \geq 400 \text{ mJ/K}^2 \text{mole}$  alors que  $0 < \gamma \leq 10$  pour les terres rares ou métaux normaux. Cette terminologie est associée aux caractéristiques électroniques de basse température, provenant d'une délocalisation des électrons  $f$ , due à leur couplage résonant avec les électrons itinérants. Les valeurs élevées de  $\gamma$  sont due à une forte densité d'états électroniques au niveau de fermi  $E_F$ , elle même due à des très fortes interactions électron-électron ; l'énergie caractéristique associée est de quelques ordres de grandeurs plus petite que l'énergie caractéristique  $T_F$  des métaux ordinaires

Ces composés sont en général des intermétalliques contenant une forte quantité d'ions de terre rare (Ce, Yb) ou d'actinide (U, Np), présentant dans les deux cas une couche  $f$  incomplète associée à un moment magnétique plus ou moins localisé. La connaissance du terme  $\gamma$  permet d'avoir des informations sur l'état de localisation des électrons  $f$ . Ainsi les électrons lourds peuvent être considérés comme résultant de l'hybridation entre les orbitales localisées  $4f$  ou  $5f$  et les états des électrons de la bande de conduction ( $d$  ou  $s$ ), près du niveau de Fermi. La proximité de ces niveaux  $f$  et de la bande de conduction est à l'origine de l'effet Kondo. Ainsi, en présence d'un réseau d'ions  $4f$  ou  $5f$  (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence  $T_{\text{coh}}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi (FL) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes.

Dans ces composés, non seulement la valeur de  $\gamma$  est très élevée, mais également celle de la susceptibilité de Pauli  $\chi(0) \left[ \lim_{T \rightarrow 0} \chi(T) \right]$  :

- $\chi(0)$  est de l'ordre de  $10^{-2}$  uem/mole, comparer à la valeur de  $\sim 10^{-5}$  pour les métaux ordinaires.
- $\gamma$  varie entre  $\sim 400$  à  $\sim 1600$  mJ/mole.  $K^2$  (320 pour  $CeRu_2Si_2$ , 1100 pour  $CeCu_2Si_2$ , 1620 mJ/mole. $K^2$  pour  $CeAl_3$ ....), les valeurs typiques observés dans les métaux ordinaires sont de quelques mJ/mole. $K^2$  ( $\sim 0.6$  mJ/mole. $K^2$  pour Cu, 605 mole pour  $LaRu_2Si_2$ .....).

### *-Quelques exemples de systèmes à électrons fortement corrélés*

L'étude de ces systèmes constitue une part importante des préoccupations de la physique de la matière condensée. Les systèmes de type Kondo, ou matériaux à électrons lourds ("Fermions Lourds"), qui ont été découverts à la fin des années soixante-dix en sont un exemple. Cette classe de matériaux inclue aussi certains oxydes de métaux de transition aux propriétés remarquables (tels que les manganites à effet d'ordre de charge).

Les composés de type Kondo sont des matériaux conducteurs, qui se distinguent des métaux ordinaires essentiellement par leur comportement à basse température. La chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique de ces matériaux peuvent dépasser, à très basse température, d'au moins deux ordres de grandeur les valeurs habituellement mesurées pour des métaux ordinaires. En général, ces matériaux à électrons fortement corrélés sont à base d'actinides ou de terres rares, comme par exemple,  $CeAl_3$  (le premier "Fermion Lourd" découvert [47]),  $CeCu_6$ ,  $UBe_{13}$  et  $UPt_3$ .

## *Chapitre 3*

### **3- Introduction aux Modèles théoriques**

Beaucoup des travaux théoriques ont été effectués pour décrire le système Kondo. Le modèle d'Anderson à une impureté constitue le point de départ pour la plus part des approches théoriques, cependant, une question se pose pour ces modèles : peut-on considérer le réseau de terre rare constituant les composés concentrés comme étant un ensemble d'impuretés isolées ? Il se trouve que, mis à part les effets de cohérence aux basses températures (maximums dans les variations de  $\rho(T)$  et  $\gamma(T) = C(T)/T$ ), beaucoup d'expériences peuvent être expliquées à l'aide de modèles à une impureté. Des modèles de réseau Kondo ont été développés : on peut citer les travaux de [37], [48], [49], [50], [51]. Et plus récemment [52]. On regroupe les modèles théoriques utilisés pour étudier l'effet Kondo sous le terme modèles Kondo. Le premier modèle utilisé est le modèle s-d étudié initialement par Kondo. Il considère une impureté de spin  $1/2$ . Ce modèle décrit correctement les propriétés observées dans les systèmes pour lesquels les impuretés magnétiques sont des ions de métaux de transition, comme le Fer. Lorsque les impuretés sont des ions de terres rares, comme le Cérium, il est nécessaire de tenir compte non seulement du spin de moment local, mais également de ses degrés de liberté orbitaux. Ceci conduit à l'introduction de deux nouveaux modèles : le modèle de [53] et le modèle Kondo multi-canal. Le modèle de Coqblin-Schrieffer décrit une impureté caractérisée par un moment angulaire total, noté par  $J$ , couplée à des électrons de conduction. Le modèle Kondo multi-canal, défini par [54], considère séparément le spin et les degrés de liberté orbitaux. Seul le spin est sensible à l'interaction Kondo. L'effet de l'état orbital de l'impureté peut être incorporé dans le modèle sous la forme d'un degré de liberté supplémentaire des électrons de conduction, appelé indice de canal.

Ces différents modèles constituent un excellent point de départ pour l'étude théorique du comportement observé dans les systèmes d'impuretés magnétiques. Dans le cas du



modèle Kondo pour lequel l'interaction de spin est antiferromagnétique, le résultat principal est que le couplage effectif local entre les spins de l'impureté et l'électron de conduction augmente au fur et à mesure que les états de hautes énergies sont éliminés.

Cependant, le champ d'application du modèle Kondo, ou plus généralement des modèles d'impuretés magnétiques couvre aussi le domaine de nanotechnologie, ainsi l'observation d'un "mirage quantique" par microscopie à effet tunnel [55] a récemment renforcé l'intérêt pour l'effet Kondo.

### **3-1 Le modèle d'Anderson à une impureté**

Le modèle d'Anderson permet de décrire aussi bien les systèmes Kondo que les systèmes à valence intermédiaire. Il tient compte des principaux paramètres qui affectent les propriétés physiques de ces systèmes :

- ◆ Une large bande de conduction.
- ◆ Des électrons 4f fortement localisés.
- ◆ Une hybridation entre électrons de la bande de conduction et électrons 4f.
- ◆ Des forces de Coulomb et d'échange intraatomique dans l'atome libre.

L'hamiltonien d'Anderson à une impureté permet de décrire l'hybridation entre une impureté magnétique et une bande de conduction. Dans le cas d'une impureté magnétique de type  $f$ , on écrit cet hamiltonien sous la forme :

$$H = H_{\text{bande}} + H_{\text{hyb}}^i + H_f^i + H_u^i$$

les termes de cet hamiltonien sont décrits respectivement ci-dessous :

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^+ f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}), \quad (14)$$

où  $c_{k\sigma}$  et  $c_{k\sigma}^+$  sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de conduction de spin  $\sigma$  et de moment  $k$ ,  $f_{i\sigma}$  et  $f_{i\sigma}^+$  sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron  $f$  sur le site  $i$  avec un spin  $\sigma$ ,  $n_{i\uparrow}$  et  $n_{i\downarrow}$  sont les nombres d'électrons  $f$  de spin "up" et "down", et où  $\varepsilon_k$  et  $\varepsilon_f$  sont respectivement les énergies d'un électron de conduction de moment  $k$  et d'un électron  $f$ .  $V$  est le potentiel d'hybridation et  $U$  est l'interaction coulombienne. Lorsque  $U = 0$ , l'hybridation conduit à un état final de largeur égale à :

$$\Delta = \pi \rho(E_F) |V|^2$$

où  $\rho(\varepsilon)$  est la densité des électrons de conduction d'énergie  $\varepsilon$ , et où  $E_F$  est l'énergie de Fermi de la bande de conduction. Selon les valeurs de  $n_f$  (nombre d'électrons 4f, varie de 0 à 2) et  $U_{ff}$  et de la position de  $\varepsilon_f$  par rapport au niveau de Fermi  $E_F$  (origine des énergies), on peut distinguer 3 régimes.

- ◆ Le régime de fluctuation de valence aux frontières de  $n_f = (0,1)$  et  $(1,2)$ .
- ◆ Le régime Kondo observé pour  $n_f = 1$  et une forte valeur de  $U_{ff}$ .
- ◆ Le régime de fluctuation de spin dans le cas non magnétique ( $U_{ff}$  est petit).

Lorsque l'impureté est un atome de cérium, le niveau  $f$  a une énergie  $\varepsilon_f$  légèrement inférieure à l'énergie de Fermi  $E_F$  de la bande de conduction. Du fait de l'interaction coulombienne  $U$ , le nombre  $n_f$  d'électrons portés par les orbitales 4f doit être inférieur à un. Lorsque l'hybridation  $V$  est importante, c'est à dire lorsque  $\Delta > E_F - \varepsilon_f$ , un état de valence intermédiaire est obtenu pour lequel on a alors  $n_f$  nettement inférieur à 1. Par contre, lorsque l'hybridation est suffisamment faible pour que  $E_F - \varepsilon_f > \Delta$ , on a alors  $n_f \leq 1$ , ce qui correspond à la limite Kondo du hamiltonien d'Anderson. Ce modèle d'Anderson appliqué au cas d'une impureté de terre rare dont l'état  $f$  interagit avec les électrons de conduction.

Donc la résolution de l'hamiltonien d'Anderson passe par trois limites :

### **3-1-a** Approximation de Hartree-Fock

Dans ce cas, l'hamiltonien d'Anderson sans dégénérescence orbital et avec une hybridation  $V$  (hybridation entre les électrons de conduction et le moment localisés des électrons  $f$ ) différente de zéro peut s'écrire :

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + U f_{\uparrow} f_{\downarrow} + V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^+ f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}) \quad (15)$$

cet hamiltonien décrit beaucoup de problèmes de corps. Cependant, employant l'approximation de Hartree-Fock, qui traite le terme  $U f_{\uparrow} f_{\downarrow}$  comme une perturbation, ces problèmes sont réduits à un seul problème [56]. Et donc d'après Hartree-Fock cette hybridation  $V$  donne lieu à la formation d'états liés virtuels de largeur  $2\Delta$  définie par :  $\Delta = \rho(E_F) |V|^2$ .

### **3-1-b** Limite Kondo

Dans la limite Kondo  $n_f \leq 1$ , le modèle d'Anderson (14) est équivalent au modèle d'échange s-d, où l'hamiltonien d'interaction vaut :

$$H = \sum_{kk'} J_{kk'} (S^+ c_{k\downarrow}^+ c_{k'\uparrow} + S^- c_{k\uparrow}^+ c_{k'\downarrow} + S_z (c_{k\uparrow}^+ c_{k'\uparrow} c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow}^+)) \quad (16)$$

$S^+$ ,  $S^-$  et  $S_z$  sont les opérateurs correspondant au spin  $S$  d'une impureté et  $J_{kk'}$  est la constante de couplage antiferromagnétique entre le moment local de l'impureté et les électrons de conduction, il est grand et négatif. Notons que les paramètres du Hamiltonien s-d sont reliés à ceux du Hamiltonien d'Anderson par les relations de Schrieffer-Wolf:

$$J_{kk'} = \frac{V_k^* V_{k'}}{2} \left\{ \frac{1}{U + \varepsilon_f - \varepsilon_{k'}} + \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_f} \right\} \quad (17)$$

La résolution du problème Kondo à une impureté conduit à distinguer deux limites :

- ◆ La limite des hautes températures de ce modèle, qui traduit l'existence d'une température Kondo ; cette température se situe au voisinage d'une anomalie de la chaleur spécifique.
- ◆ La limite à basse température, qui traduit l'interaction entre un électron de conduction et un électron 4f de spin opposé aboutit à la formation d'un singulet non magnétique.

### **3-1-c** Limite de valence intermédiaire

Le régime de valence intermédiaire est observé dans la limite  $E_f^0 - E_f \ll \Delta$  de l'hamiltonien d'Anderson asymétrique [57]. [58] ont utilisé la technique de groupe de renormalisation (utilisé initialement par [35] pour résoudre cet hamiltonien. Deux résultats généraux se dégagent de ces calculs :

- ◆ La position de l'état lié est soumise à la renormalisation de  $(E_f^0 - E_f)$  et de la température [59].
- ◆ L'état fondamental est un singulet [60], [57], [58].

## *Chapitre 4*

## **4- Méthodes de résolution du problème Kondo**

Différentes tentatives ont été faites par plusieurs auteurs { [37], [61], [50], [62] etc... } pour traiter ce problème du réseau Kondo, qui reste toujours un sujet ouvert et en pleine évolution. Nous présentons ici quelques approches théoriques de l'effet Kondo. Les méthodes de résolutions exactes (Bethe-Ansatz, groupe de renormalisation), où les grandeurs thermodynamiques ne peuvent qu'être calculées numériquement pour chaque température, et les méthodes de résolutions par approximation du problème Kondo qui permettent d'obtenir des expressions analytiques, notamment de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique.

### **4-1 Méthodes de résolution exacte :**

#### **4-1-a Méthode de Bethe-Ansatz**

La résolution du problème des impuretés Kondo par la méthode de "Bethe-Ansatz" permet de distinguer essentiellement deux régions de température :

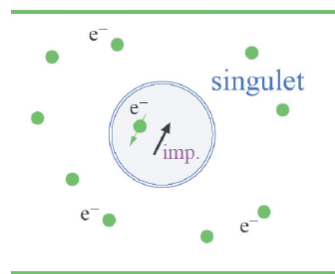
- ◆  $T \gg T_K$ , région où le couplage entre les électrons de conduction et les électrons 4f est assez faible. La résistivité magnétique varie en  $\ln(T)/T_K$  et la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss.
- ◆  $T \ll T_K$ , où le couplage précédent est très fort [34], le moment magnétique de l'impureté est écranté par les électrons de conduction et il se forme un état singulet non magnétique. Le système se comporte comme un liquide de Fermi, avec une susceptibilité magnétique pratiquement constante  $\chi_0$  et une résistivité magnétique qui sature à basse température [36].

Le modèle à une impureté ne marche pas aux basses températures lorsque la concentration en impuretés Kondo augmente et que les effets de cohérence (réseau Kondo ou interactions d'échanges sont présents [63], [64], [37]). Comme la méthode

de Bethe décrit le cross-over entre haute et basse température, elle permet aussi d'obtenir une expression implicite mais exacte de l'énergie libre dans la limite thermodynamique en fonction de la température et du champ magnétique et calculer les quantités thermodynamiques, comme l'énergie ou la susceptibilité magnétique.

### **4-1-b** Méthode de groupe de normalisation

Le modèle de Kondo a été un des terrains d'élaborations des idées du groupe de normalisation dont le principe consiste à aborder le régime de basse température en intégrant progressivement les excitations de haute énergie. Cette méthode est quantitativement exacte et permet de décrire le cross-over entre les régimes de haute énergie et de basse énergie. Une propriété essentielle de la théorie de la renormalisation est que la physique du système dans un régime d'énergie donné est toujours décrite par un point fixe. L'impureté est liée à un électron de conduction dans un état singulet, et le système se comporte à basse température comme une impureté non magnétique puisque le spin de moment localisé est compensé ou écranté par celui de l'électron (voir figure 12) : le système se comporte comme un liquide de Fermi, dont les paramètres sont renormalisés suite aux excitations virtuelles vers l'état triplet



**Figure 12** : Formation d'un singulet local sur le site de l'impureté, dans le cadre du modèle s-d décrivant l'interaction d'une impureté de spin  $1/2$  avec un gaz d'électrons de conduction.

Par conséquent, dire que le modèle Kondo est résolu exactement par Bethe et groupe

de normalisation ce n'est que partiellement vrai, c'est la raison pour laquelle en mettant en lumière ce qu'elles apportent à la résolution du problème Kondo par approximation.

## **4-2** Méthodes de résolution par approximation : modèles phénoménologiques

### **4-2-a** Modèle de Schotte et Schotte

[65] ont proposé un modèle de niveau résonant avec une densité d'états Lorentzienne, de largeur  $\Delta$  à mi-hauteur, centrée sur le niveau de Fermi  $E_F$ , indépendamment de la valeur de l'état  $J$ , de la température et du champ magnétique, avec un nombre d'occupation  $n_f$  constant :

$$\rho(E) = \frac{\Delta/\pi}{E^2 + \Delta^2}$$

Ce modèle très simple où  $\Delta$  s'avère correspondre à la température de Kondo, donne des résultats corrects aux hautes températures (constante de Curie par exemple). Nous donnons dans ce qui suit les expressions analytiques de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique, ainsi que les différentes limites que nous avons déduites de ces expressions. Ces grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'expression de l'énergie libre suivante, en présence d'un champ magnétique  $H$  extérieur :

$$F_{2J+1} = -K_B T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\Delta/\pi)dE}{(E - g\mu_B H)^2 + \Delta^2} \ln \left[ \sum_{-J}^{+J} \exp(E_J / K_B T) \right] \quad (18)$$

Ainsi, il suffit de différencier cette dernière expression de l'énergie libre pour obtenir les grandeurs thermodynamiques voulues. Nous donnerons dans ce qui suit les expressions de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique.



## ■ Chaleur spécifique

L'expression de la chaleur spécifique est donnée par :

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + ig\mu_B H)^2}{(2\pi K_B T)^2} \left[ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (19)$$

Où  $\psi'(Z)$  désigne la dérivée première de la fonction digamma  $\psi(Z)$ .

Les deux limites de basse et haute température que nous avons calculées à partir de cette expression sont données ci-dessous.

- ◆ La limite de chaleur spécifique à basse température à champ nul et pour ( $S=1/2$ ) est calculée en Annexe A1 ; elle s'obtient comme suite :

$$F'(Z) = \frac{dF(Z)}{dZ} = \frac{1}{Z} - \frac{1}{2Z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{Z^{2n+1}},$$

où  $F(Z)$  désigne la fonction digamma et  $F'(Z)$  la dérivée première de la fonction digamma.

Avec  $\psi'(Z) = F'(Z-1)$  on a :

$$C(T) = \left\{ B_2 \frac{(N-1)}{N a} + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3 a^3} + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5 a^5} + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7 a^7} + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9 a^9} \right. \\ \left. + B_{12} \frac{(N^{11}-1)}{N^{11} a^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)}{N^{13} a^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)}{N^{15} a^{15}} + B_{18} \frac{(N^{17}-1)}{N^{17} a^{17}} + B_{20} \frac{(N^{19}-1)}{N^{19} a^{19}} + \dots \right\}$$

Nous avons obtenu l'expression suivante :

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow 0} C(\mathcal{T}) = 2K_B \left\{ B_2 \frac{(N-1)(2\pi K_B \mathcal{T})}{N} + B_4 \frac{(N^3-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^3}{N^3} + B_6 \frac{(N^5-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^5}{N^5} + B_8 \frac{(N^7-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^7}{N^7} \right. \\ \left. + B_{10} \frac{(N^9-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^9}{N^9} + B_{12} \frac{(N^{11}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{11}}{N^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{13}}{N^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{15}}{N^{15}} + \dots \right\} \dots (20)$$

Avec  $\mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$  et N désigne la dégénérescence de spin :  $N=2J+1$ .

- ◆ La limite de chaleur spécifique à haute température à champ nul et pour ( $S=1/2$ ) est calculée en Annexe A2 :

En écrivant  $\psi'(Z) = F'(Z)$

Et avec

$$F'(Z) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) Z^{n-1} \quad \text{où } \zeta(n) \text{ est la fonction zéta de Riemann.}$$

Nous obtenons

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (a + ib)^n [N^n - 1] \right\}$$

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} C(\mathcal{T}) = K_B \frac{(N-1)}{\pi K_B \mathcal{T}} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \begin{aligned} & \zeta(2) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^2 [N^2 - 1] - 2\zeta(3) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^3 [N^3 - 1] + 3\zeta(4) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^4 [N^4 - 1] \\ & - 4\zeta(5) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^5 [N^5 - 1] + 5\zeta(6) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^6 [N^6 - 1] - 6\zeta(7) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^7 [N^7 - 1] \\ & + 7\zeta(8) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^8 [N^8 - 1] \end{aligned} \right\} \dots (21)$$

$$\text{avec } \mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$$

On remarquera que dans la limite  $\mathcal{T} \rightarrow 0$  le terme d'ordre 3 est négatif.

### ■ Susceptibilité magnétique

La susceptibilité s'écrit :

$$\chi(\mathcal{T}) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B \mathcal{T}} \operatorname{Re} \left\{ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B \mathcal{T}} (2J+1) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right) \right) \right\} \quad (22)$$

D'où nous avons déduit les deux limites de basse et haute température :

◆ La limite à basse température et à champ nul est calculée en Annexe A3:

$$F'(Z) = \frac{dF(Z)}{dZ} = \frac{1}{Z} - \frac{1}{2Z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{Z^{2n+1}},$$

$$\chi(\mathcal{T}) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B \mathcal{T}} \operatorname{Re} \left\{ \frac{(N-1)}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N^2 B_{2n} (1 - N^{2n-1})}{(NZ)^{2n+1}} \right\},$$

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow 0} \chi(\mathcal{T}) = \chi(0) \left\{ 1 - \left[ \begin{aligned} & B_2 \frac{1}{N} (2\pi K_B \mathcal{T})^2 + B_4 \frac{(N^3 - 1)}{N^3 (N-1)} (2\pi K_B \mathcal{T})^4 + B_6 \frac{(N^5 - 1)}{N^5 (N-1)} (2\pi K_B \mathcal{T})^6 \\ & + B_8 \frac{(N^7 - 1)}{N^7 (N-1)} (2\pi K_B \mathcal{T})^8 + B_{10} \frac{(N^9 - 1)}{N^9 (N-1)} (2\pi K_B \mathcal{T})^{10} \end{aligned} \right] \right\} \dots (23)$$

$$\text{avec } \mathcal{T} = \frac{\mathcal{T}}{T_K} \text{ et } \chi(0) = \frac{(g\mu_B)^2}{T_K \pi} (N-1)$$

On remarquera que le coefficient du terme quadratique est négatif.

◆ La limite à haute température et à champ nul est calculée en Annexe A4:

$$F'(Z) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) Z^{n-1}$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \zeta(2) \frac{[N^2 - 1]}{[N - 1]} - 2\zeta(3) a \frac{[N^3 - 1]}{[N - 1]} + 3\zeta(4) a^2 \frac{[N^4 - 1]}{[N - 1]} \right\},$$

Ceci peut s'écrire encore sous la forme :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\chi(T)}{\chi(0)} \right) = \frac{C'}{\mathcal{T} + \theta + \frac{\theta^2 - \beta^2}{\mathcal{T}}}, \quad (24)$$

$$\text{avec } C' = \frac{\pi(N+1)}{12K_B}, \quad \theta = \frac{6\zeta(3)(N^3 - 1)}{\pi^3 K_B (N^2 - 1)}, \quad \beta^2 = \frac{20\pi}{K_B} (N^2 + 1) \quad \text{et } \mathcal{T} = \frac{T}{T_K}.$$

On peut noter que pour  $J=1/2$  ce modèle donne la même valeur du coefficient linéaire de chaleur spécifique ( $\gamma = \frac{\pi^2 K_B^2}{3T_K}$ ) que celle obtenue dans des modèles plus élaborés, et à quelques écarts près la variation thermique de la chaleur spécifique. Le rapport  $\gamma/\chi(0)$  obtenu dans ce modèle pour  $J=1/2$ ,  $\left( \frac{\pi^2 K_B}{3g^2 \mu_B^2} \right)$  est deux fois plus petit que ce que donnent "les méthodes de résolutions exactes". Comme ce modèle donne la bonne valeur du coefficient  $\gamma$ , c'est donc  $\chi(0)$ -susceptibilité à température nulle- qui est deux fois plus grand que la valeur obtenue à partir de théories plus élaborées.

Les figures 13 et 14 représentent respectivement les variations thermiques de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique (normalisé à 2J). La température réduite

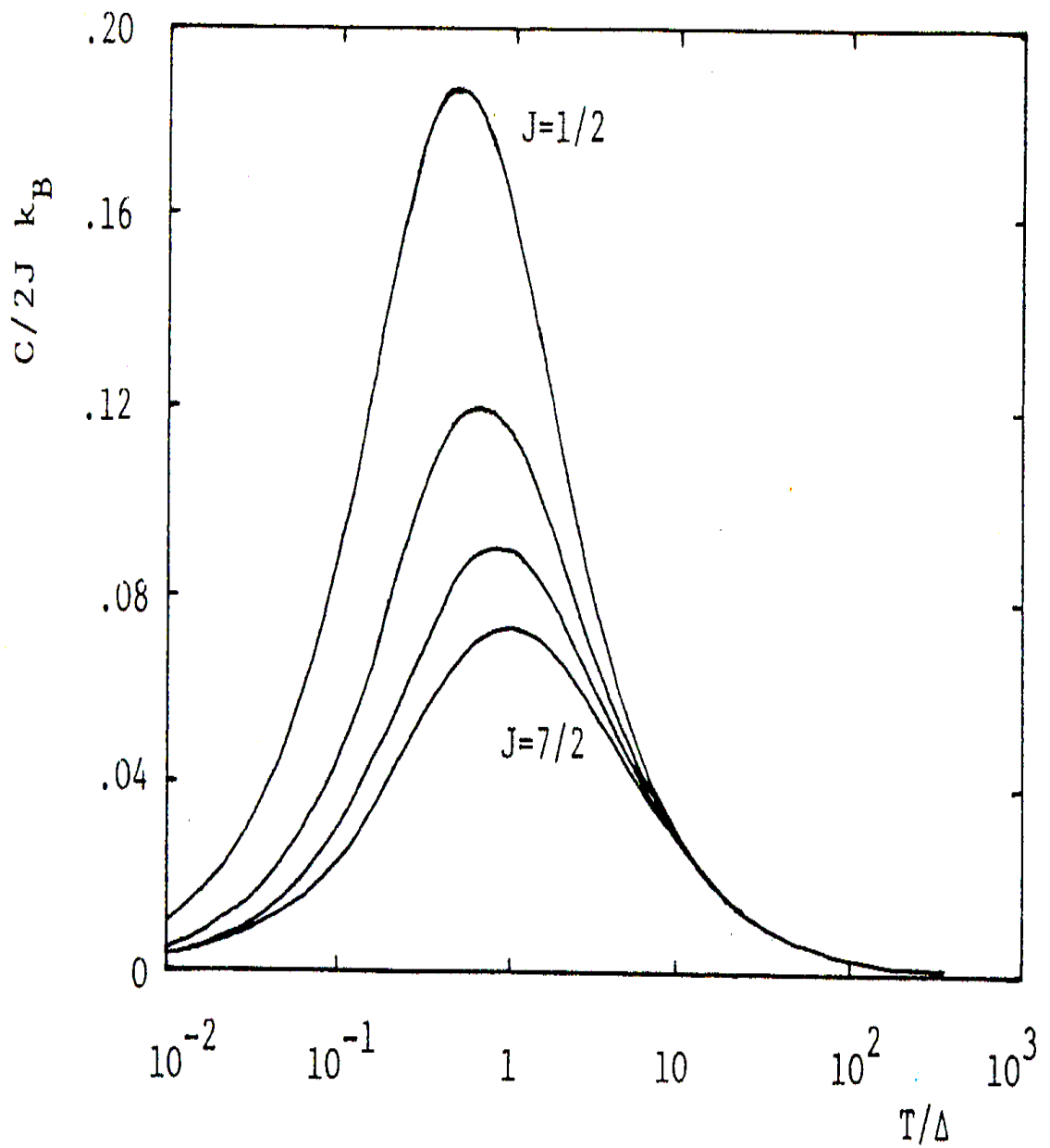
$\mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$  du maximum de la chaleur spécifique, se déplace vers les hautes températures

quand J augmente et croit de 0.478 pour  $J=1/2$  à 0.976 pour  $J=7/2$  (tableau 4).

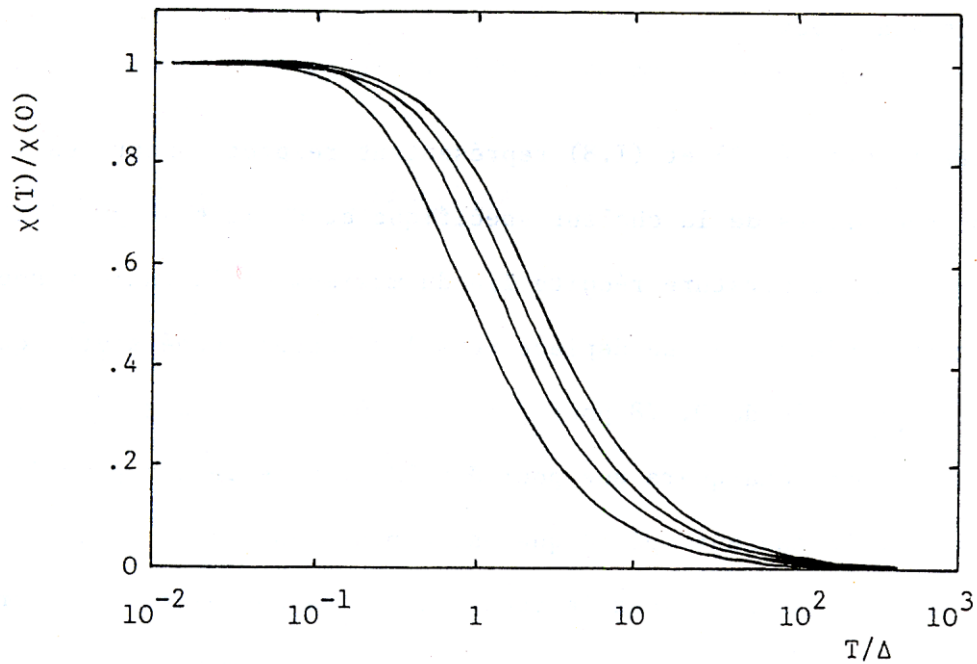
J	$C_{\max}$	$T/\Delta$
1/2	0,187	0,478
3/2	0,360	0,680
5/2	0,450	0,851
7/2	0,511	0,976

**Tableau 4:** Maximums de chaleur spécifique et température réduites pour  $J=1/2 \dots 7/2$   
(d'après Schotte et Schotte).

On remarquera que pour  $J=1/2$  (et seulement pour  $J=1/2$ ) le maximum de la chaleur spécifique est à peu près égal à celui obtenu par les résolutions utilisant la technique du Bethe-Ansatz. D'autre part, la variation de la température réduite du maximum en fonction de  $J$ -à  $J$  croissant ( $J=1/2 \rightarrow 7/2$ )- augmente dans le modèle de Schotte et Schotte, alors qu'elle diminue dans le cas de modèles basés sur la technique du Bethe-Ansatz. Les courbes  $C(T)/T$  sont toutes décroissantes quelle que soit la valeur de  $J$ . Quant à la susceptibilité magnétique,  $\chi(T)/\chi(0)$  est une fonction décroissante de  $T$  pour toute valeur de  $J$ , contrairement au cas de résolutions " exactes ", ou de modèles tels que celui de Newns et Hewson, où on observe un maximum dans les courbes de variations thermiques  $\chi(T)$  pour  $J \geq 1$ .



**Figure 13:** Variation thermique de la chaleur spécifique pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [65]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ )



**Figure 14** : variation thermique de la susceptibilité magnétique pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [65]. Avec  $(\Delta \equiv T_K)$

#### 4-2-b Modèle de News et Hewson

Les deux modèles, celui de Schotte et Schotte (que nous venons de voir) et celui de Rajan-modèle phénoménologique, pour tout  $J$ , le niveau résonant sur le niveau de Fermi et considèrent que le potentiel chimique est invariant en température et en champ

$(\mu(T, H) \equiv E_F)$ . Ceci conduit –comme on l’a déjà vu dans le modèle de Schotte et Schotte– à une décroissance permanente dans les variations thermique des fonctions de susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  et de la chaleur spécifique  $C(T)/T$ , quelle que soit la valeur de  $J$ .

Le traitement de [66] diffère fondamentalement de ceux de Schotte et Schotte et de Rajan. Il tient compte de la variation du potentiel chimique  $\mu_F$  avec la température  $T$ , le champ appliqué  $H$  et du niveau de Fermi  $E_F$  avec le nombre de canaux  $N=2J+1$ , par prise en

compte de la règle de somme de Friedel. Ce modèle fait apparaître un maximum sur les courbes de variation thermique  $\chi(T)$  et de  $C(T)/T$  pour  $J \geq 1$  (maximum qu'on voit sur les courbes de résolution "exacte" obtenue par la méthode du Bethe-Ansatz).

Newns et Hewson supposent que le couplage spin-orbite (L-S) constitue l'interaction la plus forte dans l'atome de terre rare. Ce modèle est basé sur le concept d'un liquide de Fermi sans interaction. Ceci permet en première approximation de traiter l'impureté comme un impureté classique sans interaction.

Les grandeurs thermodynamiques sont calculées à partir de la densité d'états ; avec un nombre d'occupation d'états définis à l'aide de la fonction de distribution de Fermi.

$$f(E) = \frac{1}{[\exp(E - U)/K_B T] + 1}$$

Nous donnons dans ce qui suit quelques résultats de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique obtenus dans ce modèle par calcul numérique, cependant aux basses températures on peut comme dans le modèle de Schotte et Schotte obtenir des expressions analytiques, sous forme de développement limités ici à leur premier terme :

### ■ Chaleur spécifique

L'expression de  $C(T)$  est donnée par le développement suivant :

$$C(T) = \gamma T \left[ \frac{2\pi^2 K_B^2 T^2}{15T_K^2} (11 \cos^2 \eta - 7 \sin^2 \eta) \sin^2 \eta + \dots \right]_{E=E_F} \quad (25)$$

$$\text{avec } \gamma = (2J + 1) \frac{\pi^2 K_B^2}{3} \rho_f(E_F).$$

Notons que  $C(T)/T$  peut être croissant ou décroissant selon la valeur de  $(11 \cos^2 \eta - 7 \sin^2 \eta)$  même pour le cas  $J=1/2$ , ce qui n'est pas le cas dans les résolutions de Rajan par exemple.



Sur la figure 4, nous avons représenté les variations de  $C(T)/T$  en fonction de  $T$  pour  $J$  allant de  $1/2$  à  $7/2$  obtenues par calcul numérique [67]. On remarquera un maximum sur les courbes correspondant à  $J > 1$  ( $J=5/2$  et  $7/2$ ). Par ailleurs, la hauteur du maximum de  $C(T)$ , obtenue par ce modèle, est à peu près le double de celle obtenue par le modèle de Schotte et Schotte (voir tableau 5 et 6).

J	$C_{\max}$	$T/\Delta$
1/2	0,371	0,467
3/2	0,656	0,600
5/2	0,850	0,783
7/2	1,002	0,950

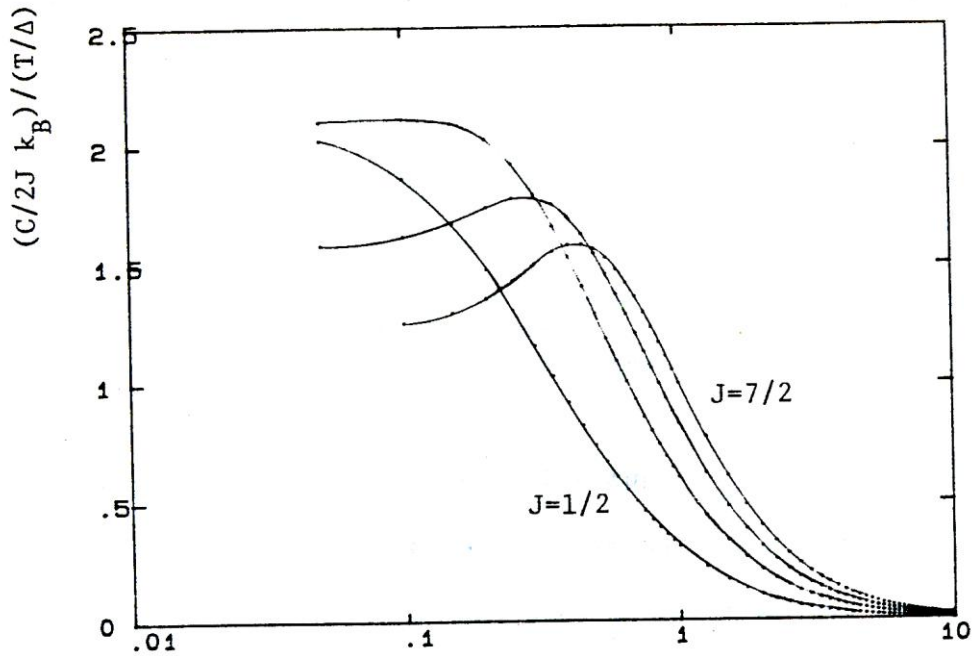
**Tableau 5:** Maximums de chaleur spécifique et température réduites pour  $J=1/2 \dots \dots 7/2$

(d'après Newns et Hewson)

J	$C_{\max}$	$T/\Delta$
1/2	0,187	0,478
3/2	0,561	0,478
5/2	0,935	0,478
7/2	1,309	0,478

**Tableau 6 :** Chaleur spécifique et température réduites pour  $J=1/2 \dots \dots 7/2$

(d'après Rajan)



**Figure 15** : Représentation de  $C(T)/T$  en fonction de  $T$  ( $T=T/T_K$ ) pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  dans le modèle de [66]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ )

### ■ Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est donnée par l'expression suivante :

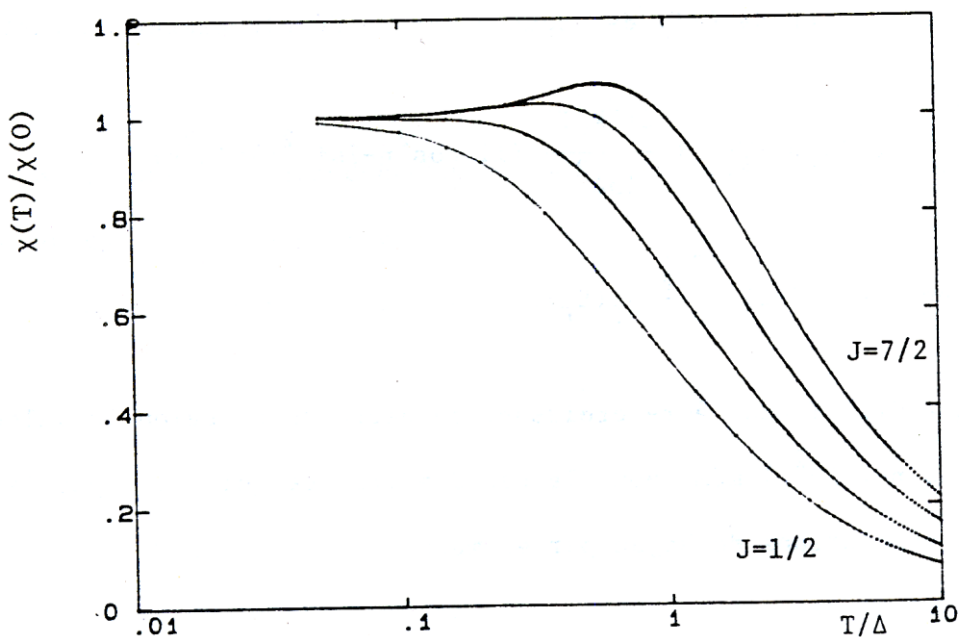
$$\chi(T) = \chi(0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{3\Delta^2} \cos 2\eta \sin^2 \eta + \dots \right\} \quad (26)$$

$$\text{Avec } \chi(0) = \frac{1}{3} g^2 \mu_B^2 J(J+1)(2J+1) \rho_f(E_F).$$

Ce modèle montre la dépendance quadratique de la susceptibilité aux basses températures avec une pente positive ou bien négative selon le signe de  $\cos 2\eta$ .

La figure 16 la variation thermique de  $\chi(T)/\chi(0)$  -calculée par [67]- pour J allant de 1/2 à 7/2. Ces courbes montrent un maximum pour  $J>1$ .

Aux hautes températures, comme dans le modèle de Schotte et Schotte, on obtient une loi de Curie Weiss, mais avec une constante de Curie réduite (d'un facteur 2 pour  $J=1/2$ ) par rapport à sa valeur usuelle proportionnelle à  $J(J+1)$ . Le rapport  $\chi(0)/\gamma$  obtenu par ce modèle est deux fois plus petit que ce que donnent les modèles de résolutions "exactes".



**Figure 16:** Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , dans le modèle de [66]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ )

### 4-2-c Modèle de Rajan

Cet auteur dans le même article [68] où il donne une solution "exacte" du problème de Kondo en utilisant la méthode de Bethe dans le modèle de Coqulin-Schrieffer trouve les limites suivantes :

$$\chi(T) = \frac{N(N^2 - 1)(\mu_B g)^2}{24\pi K_B T_0} \quad (27)$$

$$\frac{C(T \rightarrow 0)}{T} = \gamma = \frac{(N-1)\pi K_B}{6T_0},$$

Rajan décrit les excitations des systèmes liquide de Fermi par un ensemble de fermions sans interaction, de spin  $J$  et de densité d'états  $g(E)$ . Avec la forme de l'énergie libre,

$$F^i(T) = -K_B T \sum_{m=-J}^{+J} \int_{-\infty}^{+\infty} g(E - m\mu H) \ln[1 + \exp(-E/K_B T)] dE + K_B T \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) \ln[1 + \exp(-E/K_B T)] dE,$$

Rajan tient compte ici, en plus, des fluctuations de charges, soustraites de l'énergie libre (deuxième terme). Ce modèle suppose que les excitations des électrons et les excitations des trous contribuent également à l'énergie libre, et que de ce fait le niveau résonant est fixé au niveau de Fermi (origine des énergies  $E_F=0$ ). Comme dans le modèle de Schotte et Schotte le potentiel chimique  $\mu_F$  est alors constant et ne dépend ni de la température, ni de champ appliqué, ni de la multiplicité de spin. Ce modèle très simple à manipuler donne les valeurs correctes pour les limites de basses températures ( $\chi(0)$  et  $C(T) \rightarrow 0$ ).

Par différentiation de l'expression de l'énergie libre, à champ nul, on peut aisément obtenir les expressions analytiques simples suivantes de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique :

### ■ Chaleur spécifique

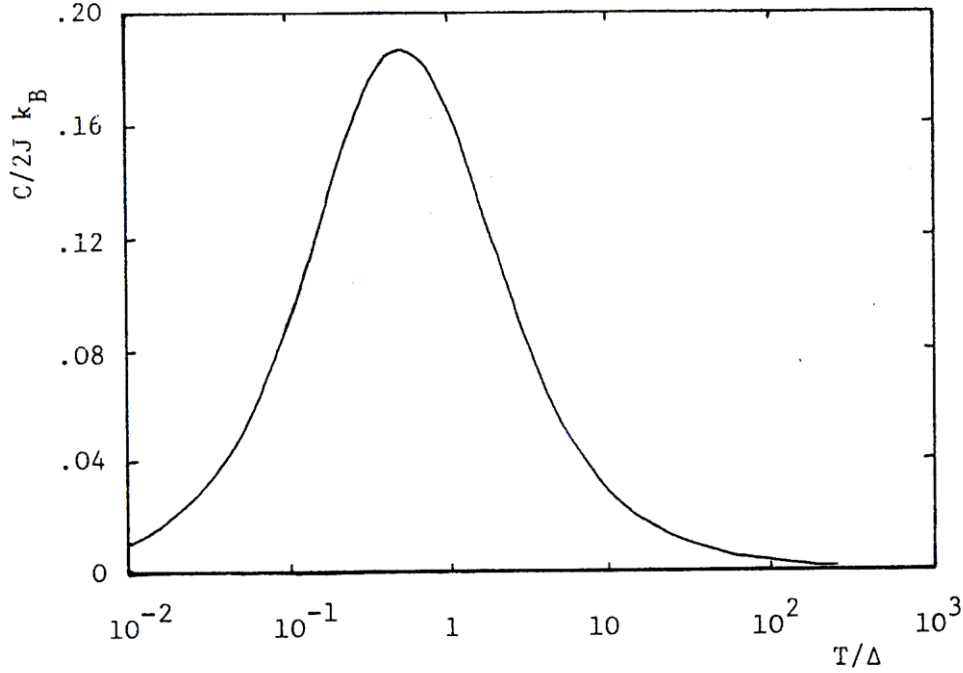
$$C(T) = \frac{2(N-1)K_B}{(2\pi K_B T)} \left[ 1 - \frac{1}{(2\pi K_B T)} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi K_B T} \right) \right] \quad (28)$$

Les limites à basse et haute températures sont données par :

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = \frac{(N-1)K_B}{2} \left[ \frac{1}{3} (2\pi K_B T) - \frac{7}{60} (2\pi K_B T)^3 + \frac{31}{336} (2\pi K_B T)^5 - \frac{127}{960} (2\pi K_B T)^7 + \dots \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C(T) = \frac{2(N-1)K_B}{(2\pi K_B T)} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{2(2\pi K_B T)} + \dots \right] \quad (29)$$

Ces expressions nous ont permis de tracer la variation thermique de  $C(T)$ , en supposant que la densité d'états est une lorentzienne centrée sur le niveau de Fermi. Les résultats obtenus sont portés à la figure 17, la courbe est normalisée par rapport à  $2J$ . La hauteur du maximum est de 0.187 à  $T/\Delta=0.478$  –calcul numérique effectué par [67]-



**Figure 17:** Variation thermique de la chaleur spécifique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ , d'après [68]. Avec ( $\Delta \equiv T_K$ )

### ■ Susceptibilité magnétique

$$\chi(T) = \chi(0) \left[ \frac{1}{2\pi K_B T} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi K_B T} \right) \right] \quad (30)$$

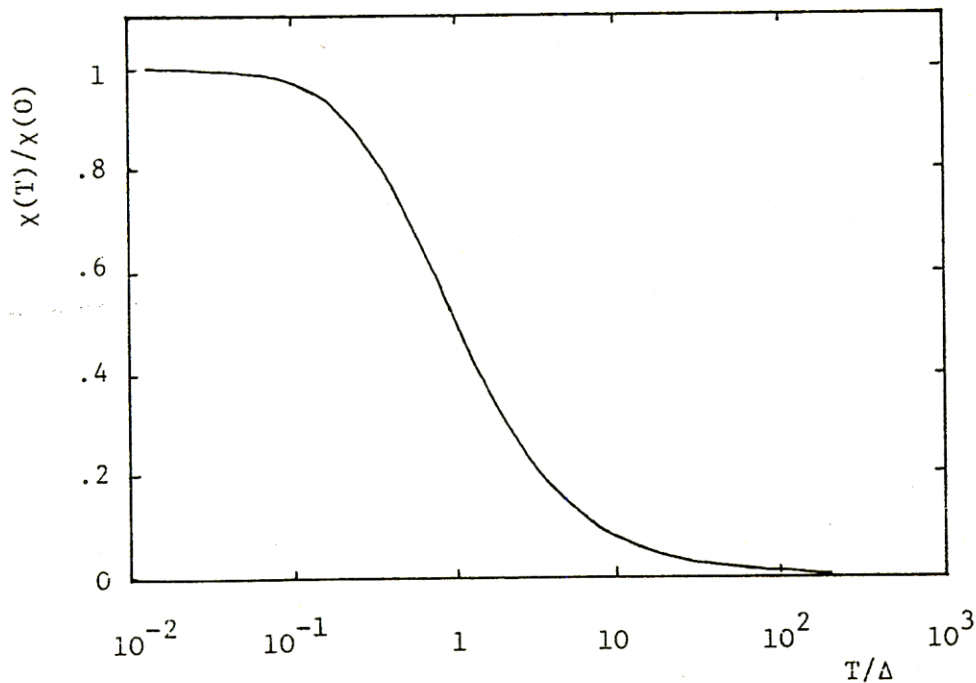
$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi(T) = \chi(0) \left[ 1 - \frac{1}{12} (2\pi K_B T)^2 + \frac{7}{240} (2\pi K_B T)^4 - \frac{31}{1344} (2\pi K_B T)^6 + \frac{127}{3840} (2\pi K_B T)^8 + \dots \right] \quad (31)$$

$$\text{où } \chi(0) = \frac{\mu^2 N(N^2 - 1)}{12\pi} \quad \mu^2 = g^2 \mu_B^2$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \chi(T) = \frac{\tilde{C}}{(T + \theta + \frac{\theta^2 - \beta^2}{T})} \dots (32) \quad \text{où } \tilde{C} = \frac{\mu^2 N(N^2 - 1)}{48K_B} \quad \theta = \frac{14\zeta(3)}{\pi^3} \quad \text{et } \beta = \frac{50\pi}{K_B}$$

Le rapport  $\chi(0)/\gamma$  donné par ce modèle est exact. Il est égal à ce que donnent les théories élaborées :  $(\chi(0)/\gamma = (3/2)(\mu_B^2 g^2 / \pi^2 K_B^2))$

La figure 18 représente la variation thermique de  $\chi(T)/\chi(0)$ .



**Figure 18** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour  $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  [68]. Avec  $(\Delta \equiv T_K)$

Le modèle de Rajan est le seul pour lequel, normalisées respectivement à  $2J$  et  $\chi(0)$ , les courbes de la chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique se superposent pour toute valeur de  $J$ .

nous récapitulons dans le tableau comparatif (7) les expressions de la susceptibilité à température nulle  $\chi(0)$ , du coefficient du terme électronique de la chaleur spécifique  $\gamma = [C(T)/T]_{T \rightarrow 0}$ , de leur rapport  $\gamma/\chi(0)$  et de la constante de Curie  $C$  obtenues dans chacun des trois modèles phénoménologiques dont nous avons parlé ci-dessus. Notons que, pour un spin  $J=1/2$ , le modèle de Rajan donne l'expression "exacte" de  $\gamma/\chi(0)$  et une "constante de Curie" deux fois plus petite que celle donnée dans les théories plus élaborées ; à l'inverse, le modèle de Schotte et Schotte donne la "bonne valeur" de la constante de Curie mais un rapport  $\gamma/\chi(0)$  deux fois plus petite que sa valeur "exacte".

Il convient encore de remarquer que l'expression de l'aimantation de Schotte et Schotte est différente de celle donnée par Rajan ; faisant abstraction d'un éventuel terme de champ moléculaire, pour un spin  $\frac{1}{2}$  et à température nulle, elle s'écrit :

$$\left. \begin{array}{l} \text{D'après le modèle de Schotte et Schotte :} \\ M(T=0)_{J=1/2} = \frac{g\mu_B}{\pi} \arctg\left(\frac{g\mu_B H}{T_K}\right) \\ \text{D'après le modèle Rajan :} \\ M(T=0)_{J=1/2} = \frac{g\mu_B}{\pi} \arctg\left(\frac{g\mu_B H/2}{T_K}\right) \end{array} \right\} \dots(33) \quad \begin{array}{l} M \rightarrow M_s = \frac{g\mu_B}{2} \\ \text{quand : } H \rightarrow \infty (T_K > 0) \\ T_K \rightarrow 0 (H > 0) \end{array}$$

Dans le modèle proposé par [69] à niveau résonant pseudo-lorentzien (2lorentziennes distantes de  $2E$ , chacune de largeur  $2\Delta$ ) on a, en l'absence d'un terme de champ moléculaire :

$$M(T=0)_{J=1/2} = \frac{g\mu_B}{2\pi} \arctg\left\{ \frac{4g\mu_B H}{4T_K^2 + 4E^2 - (g\mu_B H)^2} \right\} \quad (34)$$

$$\begin{array}{l} M \rightarrow M_s = \frac{g\mu_B}{2} \\ \text{quand : } H \rightarrow \infty (T_K > 0) \\ T_K \rightarrow 0 (g^2 \mu_B^2 H^2 > 4E^2) \end{array}$$

Modèle de	$\chi(0)$ (J=1/2)	$\gamma$ (J=1/2)	$\gamma/\chi(0)$	C(J=1/2)
Schotte et Schotte	$\frac{(g\mu_B)^2}{\pi T_K}$	$\frac{\pi K_B^2}{3T_K}$	$\frac{\pi^2 K_B^2}{3(g\mu_B)^2}$	$\frac{(g\mu_B)^2}{4K_B}$
Newns et Hewson	$\frac{(g\mu_B)^2}{2\pi T_K}$	$\frac{2\pi K_B^2}{3T_K}$	$\frac{4\pi^2 K_B^2}{3(g\mu_B)^2}$	$\frac{(g\mu_B)^2}{8K_B}$
Rajan	$\frac{(g\mu_B)^2}{2\pi T_K}$	$\frac{\pi K_B^2}{3T_K}$	$\frac{2\pi^2 K_B^2}{3(g\mu_B)^2}$	$\frac{(g\mu_B)^2}{8K_B}$

**Tableau 7 :** Valeur de  $\chi(0)$ ,  $\gamma$  et C (constante de Curie) pour un spin 1/2 dans les trois modèles phénoménologique (Schotte et Schotte, Newns et Hewson, et Rajan)



## *Chapitre 5*

## **5- Corrélation entre ( $J/T_K$ ou $T_K/T_N$ ) et quelques grandeurs thermodynamiques et magnétiques des systèmes Kondo.**

La chaleur spécifique  $C(T)$ , l'aimantation  $m(T)$  et la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  des composés intermétalliques contenant une terre rare anormale (le cérium par exemple) peuvent montrer une variété de comportements, allant de la valence intermédiaire de la terre rare à un état magnétiquement ordonné, et ceci selon la prépondérance respective de l'interaction de type Kondo ou de type RKKY. Quand les énergies associées à chacune de ces interactions sont du même ordre de grandeur, une compétition entre celles-ci peut s'établir suivant la valeur du paramètre d'échange  $J$ .

Nous allons montrer dans notre étude l'évolution des propriétés physiques caractéristiques de ces systèmes en fonction du rapport  $J/T_K$  ou  $T_K/T_N$ . Le rapport  $J/T_K$  va être déterminant pour le comportement d'un composé donné. Nous donnerons aussi, les expressions de la chaleur spécifique, de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [70].

Pour tenir compte des phénomènes de corrélations magnétiques, il convient d'introduire dans l'expression de l'énergie libre de Schotte et Schotte, un terme représentatif de l'énergie d'échange qui est dans l'approximation du modèle de champ moléculaire est proportionnel à l'aimantation du système à deux sous-niveaux ( $N=2S+1=2$ ). Suivant la notation de Bredl et al, cette énergie d'échange s'écrit :

$$E = J[M(T)/M_0] \quad \text{avec} \quad M_0 = \frac{1}{2} g\mu_B \mathcal{N}$$

Où  $M(T)$  est l'aimantation spontanée et  $J$  l'énergie d'échange entre les électrons 4f et les électrons de conduction.

L'énergie d'échange intervient dans l'expression de l'énergie libre (d'où découleront les comportements thermodynamiques) ; pour un champ magnétique nul ( $H=0$ ) et avec  $K_B=1$ , cette expression s'écrit sous la forme suivante :

$$F_{N=2S+1} = -2T \operatorname{Re} \left\{ \ln \Gamma \left( 1 + \frac{T_K + iE}{2\pi T} N \right) - \ln \Gamma \left( 1 + \frac{T_K + iE}{2\pi T} \right) \right\} + (N-1) \frac{T_K}{\pi} \left( 1 - \ln \frac{DN}{2\pi T} \right) - \left( \frac{T_K}{\pi} + T \right) + \frac{J}{2} \left( \frac{M}{M_0} \right)^2 \dots (35)$$

où  $\Gamma$  désigne la fonction gamma et  $E$  définie le champ moléculaire ( $E = J(M/M_0)$ )

### 5-1 L'aimantation spontanée

L'aimantation spontanée peut être obtenue en minimisant l'expression de l'énergie libre

$$\text{ci-dessus par rapport à } \frac{M(T)}{M_0}, \text{ c'est-à-dire } \frac{\partial F}{\partial (M(T)/M_0)} = 0$$

on obtient :

$$0 = -2T \operatorname{Re} \left\{ \frac{\partial}{\partial m(T)} \ln \Gamma(1 + Nz) \frac{\partial(1 + Nz)}{\partial m(T)} - \ln \Gamma(1 + z) \frac{\partial(1 + z)}{\partial m(T)} \right\} + Jm(T) \quad (36)$$

$$\text{avec } z = \frac{T_K + iE}{2\pi T} \quad \text{et } m(T) = \frac{M(T)}{M_0}$$

en utilisant les propriétés suivantes de la fonction Gamma

$$\frac{d^{n+1}}{dZ^{n+1}} \ln \Gamma(Z) = \frac{d^n}{dZ^n} \psi(Z) \quad (36.a)$$

$$\psi^{(n)}(mz) = \delta n_0 \ln m + \frac{1}{m^{n+1}} \sum_{k=0}^{m-1} \psi^{(n)} \left( z + \frac{k}{m} \right) \quad (n \in \mathbb{N}, m \in \mathbb{N}) \quad (36.b)$$

$$\psi(2z) = \frac{1}{2} \psi(z) + \frac{1}{2} \psi \left( z + \frac{1}{2} \right) + \ln 2 \quad (36.c)$$

on obtient l'expression générale de l'aimantation pour deux sous-réseaux.

$$\boxed{m(T) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + iE}{2\pi T} \right) \right\}} \quad (37)$$

De cette expression implicite de  $m(T)$  on peut obtenir la limite de basse température par un développement au premier ordre en  $M(T)/M_0$ .

$$\text{d'où pour } (T \rightarrow 0) \Rightarrow m(T) = \frac{2}{\pi} \operatorname{artg} \left( \frac{E}{T_K + \pi T} \right) \quad E = J.m(T); \text{ (Voir annexe C).}$$

A  $T=0$ ,  $M(0)/M_0$  est alors une fonction du rapport  $J/T_K$

$$\boxed{m(0) = \frac{2}{\pi} \operatorname{artg} \left( \frac{J.m(0)}{T_K} \right)} \quad (38)$$

### **5-1-a** Calcul numérique de l'aimantation:

Avec cette forme implicite de l'expression de l'aimantation, on ne peut pas calculer exactement sa variation en fonction de  $T$ . Nous avons donc fait recours aux calculs numériques. Pour la numérisation, nous avons utilisé le développement en série suivant de la fonction Digamma.

$$\psi^{(0)}(z+1) = -\gamma + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{z+n} - \frac{1}{n} \right),$$

$$\text{en posant } z+1 = \frac{1}{2} + \frac{T_K + iE}{2\pi T},$$

$$m(T) \text{ devient } m(T) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n+z} \right\} \quad (39)$$

c'est à dire:

$$m(T) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(T_K - \pi T + 2\pi T n) + iJm(T)} \right\},$$

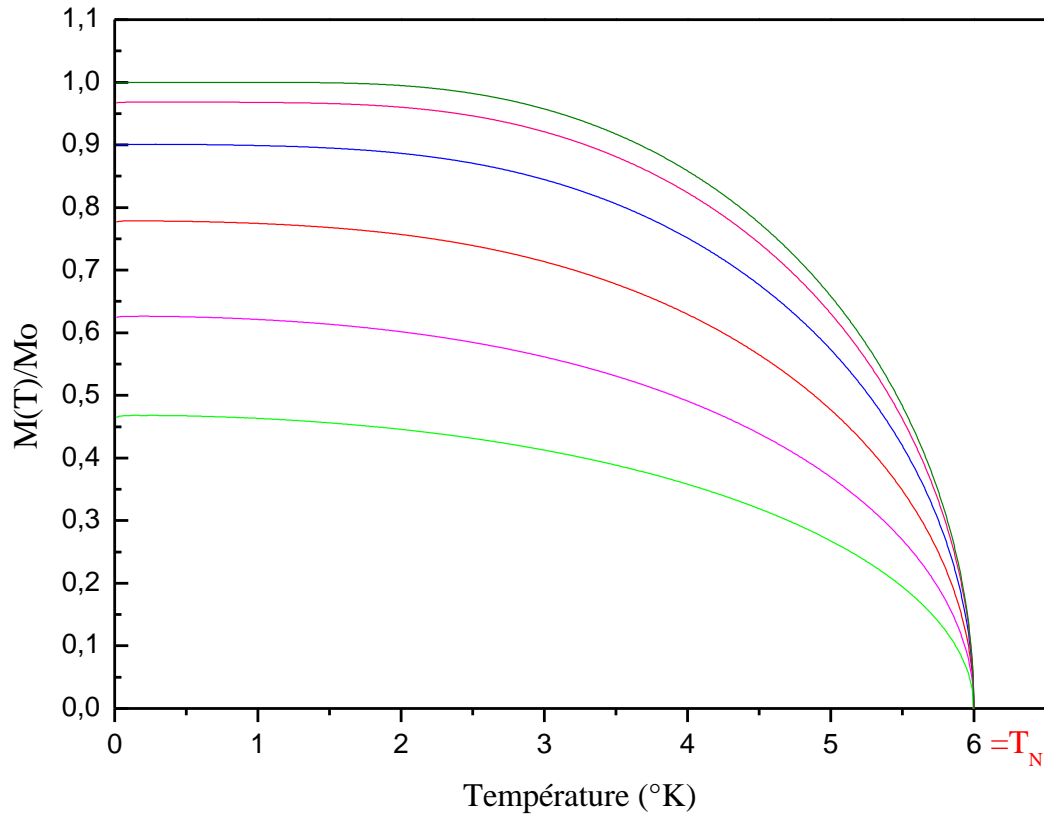
$$m(T) = \frac{2}{\pi} (2\pi T) Jm(T) \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(T_K - \pi T + 2\pi T n)^2 + (Jm(T))^2} \right\} \Rightarrow$$

$$\boxed{m(T) = 4T Jm(T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(T_K - \pi T + 2\pi T n)^2 + (Jm(T))^2}} \quad (40)$$

(voir annexe C)

Un programme numérique, en boucles implicites, nous a permis de tracer les variations thermiques de l'aimantation spontanée. Nous avons représenté ci-dessous un ensemble de courbes pour quelques valeurs de  $T_K$  et à  $T_N$  constante. La variation thermique de l'aimantation spontanée a la même allure que celle d'une substance magnétique sans effet Kondo, en particulier une pente horizontale à  $T=0$  et une pente verticale à  $T=T_N$ . Cet ensemble de courbes montre très clairement la réduction de l'aimantation spontanée par l'effet Kondo. A température nulle, le tableau ci-dessous montre qu'elle décroît de

$$\frac{M(0)}{M_0} = 1 \text{ pour } T_K=0\text{K} \quad \text{à} \quad \frac{M(0)}{M_0} = 0.47 \quad \text{pour } T_K=18\text{K}.$$



**Figure 19** : Variation thermique de l'aimantation spontanée (pour  $T_N = 6K$ )

$T_K$	$J/T_K$	$T_K/T_N$	$J$	$M(0)/M_0$
0	//////////	0	12	1
0.6	21.1	0.1	12.66	0.97
2	7.12	0.33	14.23	0.90
5	3.55	0.83	17.77	0.78
10	2.40	1.67	24.04	0.63
18	1.93	3	34.82	0.47

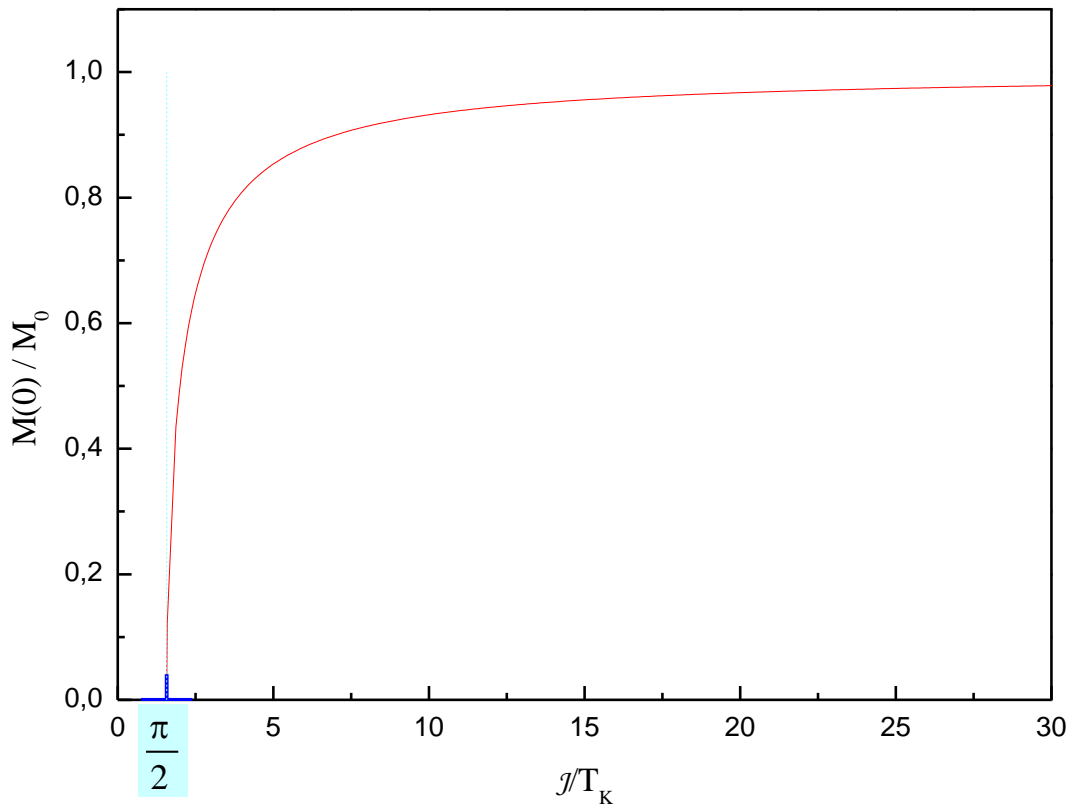
**Tableau 8** : Valeurs calculées des  $J/T_K$ ,  $T_K/T_N$  et  $M(0)/M_0$  pour la variation thermique de l'aimantation spontanée (pour  $T_N = 6K$ ).

### **5-1-b** Variation de l'aimantation en fonction de $J/T_K$ :

Nous avons montré plus haut qu'à  $T=0$ ,  $M(0)/M_0$  est une fonction du rapport  $J/T_K$  :

$$m(0) = \frac{2}{\pi} \operatorname{artg}\left(\frac{J \cdot m(0)}{T_K}\right)$$

Cette expression montre que l'aimantation spontanée est nulle tant que  $\frac{J}{T_K}$  est inférieur à  $\frac{\pi}{2}$ . Au-delà de cette valeur critique (où la pente est infinie) l'aimantation croît rapidement et tend asymptotiquement vers **1** comme le montre la figure ci-dessous.



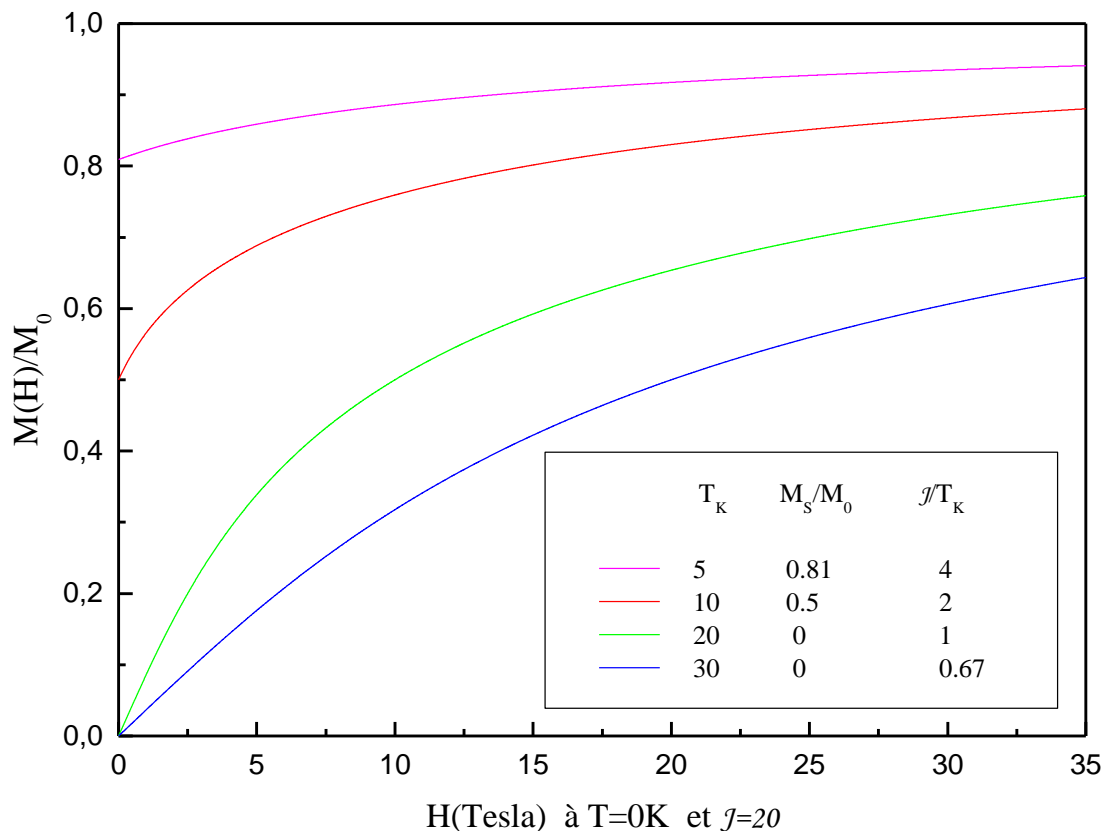
**Figure 20** : Représentation de l'aimantation spontanée à  $T=0K$  en fonction du paramètre  $J/T_K$ .

### 5-1-c Aimantation en fonction d'un champ extérieur H

L'étude du comportement de l'aimantation en fonction d'un champ extérieur appliqué et à température nulle, nécessite la résolution de l'expression :

$$m(H) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{Jm(H) + g\mu_B H}{T_K} \right), \text{ où } m(H) = \frac{M(H)}{M_0}$$

celle-ci se fait par un calcul numérique avec des valeurs de ( $J/T_K$ ) données. Les courbes représentées ci-dessous, montrent bien les variations en fonction du champ H appliqué pour quelques valeurs typiques de ( $J/T_K$ ).



**Figure 21** : Aimantation  $M(H)/M_0$  en fonction du champ extérieur H appliqué (à  $T=0$  et  $J=20K$ ).



### **5-1-d** Discussion

Les courbes illustrées sur la figure 21, montrent la variation de l'aimantation en fonction du champ ( $H$ ) appliqué, pour quelques valeurs du rapport ( $J/T_K$ ). Pour une aimantation spontanée nulle, la croissance de l'aimantation lorsqu'on applique un champ extérieur  $H$  est concave vers l'axe du champ. Le même mode de croissance s'observe pour les cas où l'aimantation spontanée à champ nul est différente de zéro ( $\frac{J}{T_K} > \frac{\pi}{2}$ , les cas de  $T_K = 20$  et  $30K$ ).

On remarque que l'aimantation spontanée sous un champ extérieur  $H$  est réduite par l'effet Kondo, de façon analogue à la variation en température (figure 19 et 20 respectivement).

### **5-2** Variation du rapport $T_K/T_N$ en fonction du paramètre $J/T_N$ :

Par un développement limité au premier ordre de l'expression de l'aimantation (4) au voisinage de la température d'ordre ( $T \rightarrow T_N$ ) on trouve que:

$$\boxed{\frac{T_N}{J} = \frac{1}{\pi^2} \Psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right)} \quad (41) \quad (\text{voir annexe C})$$

De cette expression on peut extraire les relations liant  $T_K, T_N$  et  $J$  aux deux limites extrêmes  $\left(\frac{T_K}{T_N} \ll 1\right)$  et  $\left(\frac{T_K}{T_N} \gg 1\right)$  qui définissent le domaine d'existence de l'aimantation spontanée c'est à dire ( $T < T_N$ ).

$$\blacksquare T_N = \frac{J}{2} - 0,54T_K, \quad \text{pour } \left(\frac{T_K}{T_N} \ll 1\right) \quad (42)$$

cette relation décrit la loi d'approche de  $T_N$  à  $\frac{J}{2}$  lors de la disparition de l'effet Kondo ( $T_K \rightarrow 0$ ). Elle définit aussi une température de Néel fictive "qui serait en l'absence de l'effet Kondo" pour une valeur de  $J$  donnée  $T_N^* = \frac{J}{2}$ .

$$\blacksquare T_N = \frac{2}{\pi^2} J - \frac{T_K}{\pi}, \quad \text{pour } \left(\frac{T_K}{T_N} \gg 1\right) \quad (43)$$

cette relation décrit une loi d'approche d'une température de Kondo fictive  $T_K^* = \frac{2J}{\pi}$  qui entraînerait la suppression du magnétisme pour une valeur de  $J$  donnée. Cette valeur marque de façon analogue la limite de disparition de l'aimantation spontanée à  $T=0$  pour  $\frac{J}{T_K}$  inférieur à  $\frac{\pi}{2}$ .

### **5-2-a Calcul numérique**

$$\frac{T_N}{J} = \frac{1}{\pi^2} \Psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right)$$

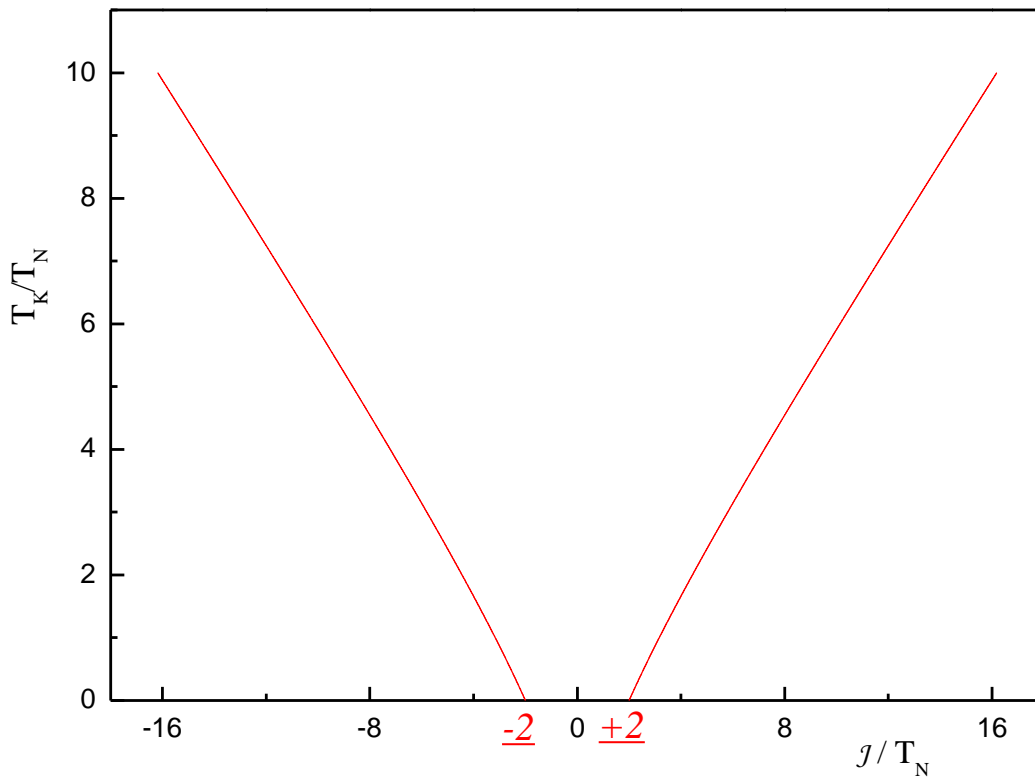
A partir de cette expression nous avons tracé la variation de  $\frac{T_N}{J}$  en fonction du rapport de la température de Kondo à la température d'ordre  $\frac{T_K}{T_N}$ . Pour tracer cette courbe nous avons eu recours à un calcul numérique, d'où un développement en série de la fonction digamma est nécessaire :

$$\psi^{(n)}(Z) = (-1)^{n+1} n! \sum_{k=0}^{\infty} (Z+k)^{-(n+1)}, \text{ avec } Z \neq 0, -1, -2, -3, \dots$$

en remplaçant  $\psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right)$  par son développement en série, on obtient :

$$\boxed{\frac{T_N}{J} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} + k \right)^2}} \quad (44)$$

(Voir les détails de calcul en annexe C).



**Figure 22** : Représentation du rapport  $T_K/T_N$  en fonction du paramètre  $J/T_N$

### **5-2-b** Discussion

La courbe ci-dessus, représente les variations du rapport  $T_K/T_N$  en fonction du paramètre  $J/T_N$ , elle montre que pour des valeurs de  $J/T_N$  compris entre  $-2$  et  $+2$  l'effet Kondo ne peut pas être observé, en dehors de ce domaine de valeurs on a la coexistence de deux contributions, une contribution Kondo et une contribution magnétique. On note que l'effet de magnétisme existe dans toute la gamme de variation du rapport de  $T_K/T_N$  en fonction du paramètre  $J/T_N$ , tant que la température de Néel est différente de zéro ( $T_N \neq 0$ ).

### 5-3 Susceptibilité magnétique en fonction du rapport $J/T_K$ :

Pour l'étude du comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de ( $J/T_K$ ), nous avons calculé la susceptibilité différentielle  $\chi_{00}$ , dans la limite ( $H \rightarrow 0$ ) et à ( $T=0K$ ) pour le cas d'un spin  $S=1/2$ , à partir des expressions des aimantations réduites d'un système à deux sous-réseau A et B, pour le cas ferromagnétique ( $J > 0$ ), et ( $J < 0$ ) pour le cas antiferromagnétique. Nous avons obtenu le système d'équations couplées suivant :

$$\begin{cases} \frac{M_A}{M_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{J M_B / M_0 + g \mu_B H}{T_K} \right) \\ \frac{M_B}{M_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{J M_A / M_0 + g \mu_B H}{T_K} \right) \end{cases} \quad (45)$$

à partir de ces deux équations, nous avons déduit la susceptibilité magnétique différentielle  $\chi_{00}$  à  $T=0$ ,  $H=0$  et  $M = |M_A| = |M_B|$  (aimantation spontanée d'un sous-réseau). Pour un système ferromagnétique ( $J > 0$ ), les deux équations sont identiques puisque dans ce cas  $M_A = M_B$  et l'expression de la susceptibilité différentielle  $\chi_{00}$  reste inchangée. (voir Annexe C pour les détails de calcul).

$$\chi_{00} = \frac{(g \mu_B)^2 / \pi T_K}{1 - \frac{2}{\pi} \frac{J}{T_K} + \left( \frac{J M(0) / M_0}{T_K} \right)^2} \quad (46)$$

A partir de cette expression on retrouve le cas particulier donnée par Schotte et Schotte

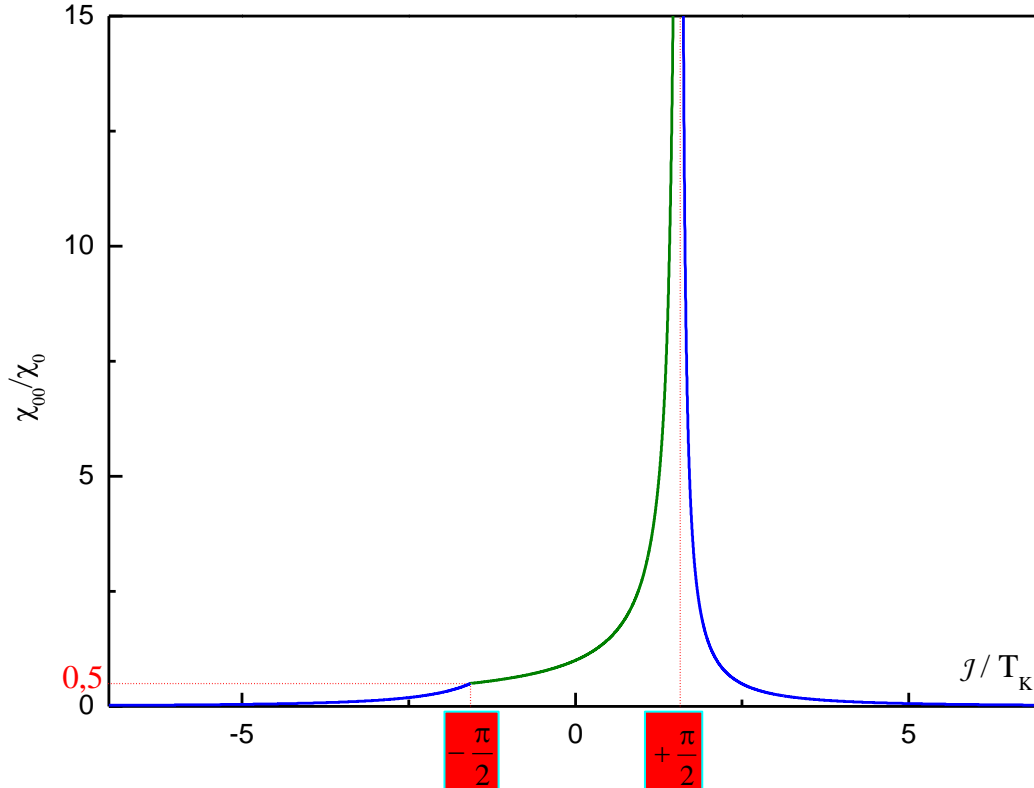
$$\chi_0 = \left( \frac{(g \mu_B)^2}{\pi T_K} \right) \quad (47)$$

obtenu pour un champ moléculaire nulle ; sans interaction d'échange  $J=0$  (voir chapitre 4 tableau 7).

### 5-3-a Calcul numérique

Le calcul numérique de  $\chi_{00} = \frac{(g\mu_B)^2 / \pi T_K}{1 - \frac{2J}{\pi T_K} + \left(\frac{JM(0)/M_0}{T_K}\right)^2}$  est relativement simple.

Cependant il faut d'abord calculer  $\frac{M(0)}{M_0}$  en fonction de  $\frac{J}{T_K}$  ; c'est donc un calcul en boucles implicites de  $\frac{J}{T_K}$ .



**Figure 23** : Représentation de la susceptibilité magnétique  $\chi_{00}/\chi_0$  en fonction du rapport ( $J/T_K$ ).

- $\chi_0$  représente la susceptibilité à  $T=0K$ , sans interaction d'échange ( $J=0$ )
- $\chi_{00}$  représente de la susceptibilité à  $T=0K$ , avec interaction d'échange ( $J \neq 0$ ).

### **5-3-b** Discussion

Pour un système antiferromagnétique ( $J < 0$ ), la susceptibilité magnétique décroît rapidement lorsque  $\frac{J}{T_K}$  varie de  $-\frac{\pi}{2}$  à  $-\infty$  ; au-delà de cette valeur critique

$\left( \frac{J}{T_K} = -\frac{\pi}{2} \text{ et } \frac{\chi_{00}}{\chi_0} = 0,5 \right)$  et jusqu'à  $+\frac{\pi}{2}$  le système ne présente plus aucun ordre

magnétique, puisque dans ce domaine de valeurs l'aimantation spontanée est nulle.

Entre  $-\frac{\pi}{2}$  et  $+\frac{\pi}{2}$  elle croît de plus en plus vite pour diverger à  $+\frac{\pi}{2}$  à cause du facteur

d'augmentation de Stoner. En effet pour les cas non magnétiques  $\left( -\frac{\pi}{2} \leq \frac{J}{T_K} \leq +\frac{\pi}{2} \right)$ , le

dénominateur de la susceptibilité magnétique devient  $\left[ 1 - \frac{2}{\pi} \frac{J}{T_K} \right]$ , il correspond à

$[1 - 2J\rho(E_F)]$  où  $\rho(E_F)$  étant la densité d'états au niveau de Fermi (voir chapitre 4), elle correspond au facteur d'augmentation de Stoner qui conduit à la divergence de la susceptibilité magnétique lorsque  $\frac{J}{T_K} = +\frac{\pi}{2}$ .

Remarquons que le point de transition du système de l'antiferromagnétisme au

ferromagnétisme  $\left( \frac{J}{T_K} = 0, \frac{\chi_{00}}{\chi_0} = 1 \right)$  n'est pas critique ; c'est-à-dire qu'au passage de cette

transition la susceptibilité magnétique continue sa croissance de façon monotone.

A haute température, on obtient pour la susceptibilité lorsque  $H$  tend vers un zéro un paramagnétisme de Curie-Weiss  $\chi = C/(T + \theta)$ , indépendamment de la valeur de  $J/T_K$ ,

avec une température paramagnétique  $\theta_p = (J/2 + 0.54T_K) > 0$  en cas d'existence d'un état ordonné lorsque  $|J/T_K| > \pi/2$ .

### 5-4 La chaleur spécifique en fonction de la température:

L'expression de la chaleur spécifique en présence d'un champ moléculaire  $E(T) = j \frac{M(T)}{M_0}$

qui traduit l'effet de l'ordre magnétique dans le modèle phénoménologique de niveaux résonnants dérivé de celui de Schotte et Schotte a été obtenue par [Bredl et al]. qui donnent :

$$C_{S=1/2}(T) = 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \left[ 1 - \left( \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right) \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (48)$$

$$\text{avec } E(T) = j \frac{M(T)}{M_0}.$$

#### 5-4-a Calcul numérique

Les valeurs de  $C(T)$  s'obtiennent ici encore, à l'exception de la limite  $T \rightarrow 0$ , par calcul numérique, en utilisant les valeurs, également obtenues numériquement, de la variation du champ moléculaire  $E(T)$ .

A partir de l'expression précédente de la chaleur spécifique où on pose :

$$Z = \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T},$$

en utilisant le développement en série de la fonction trigamma

$$\psi'(Z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(Z+k)^2},$$

après un calcul relativement long, nous avons obtenu :

$$\boxed{C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - 2K_B \left\{ \alpha \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\lambda^2 - E^2)}{D^2} (2E\beta) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda}{D^2} \right\}} \quad (49)$$



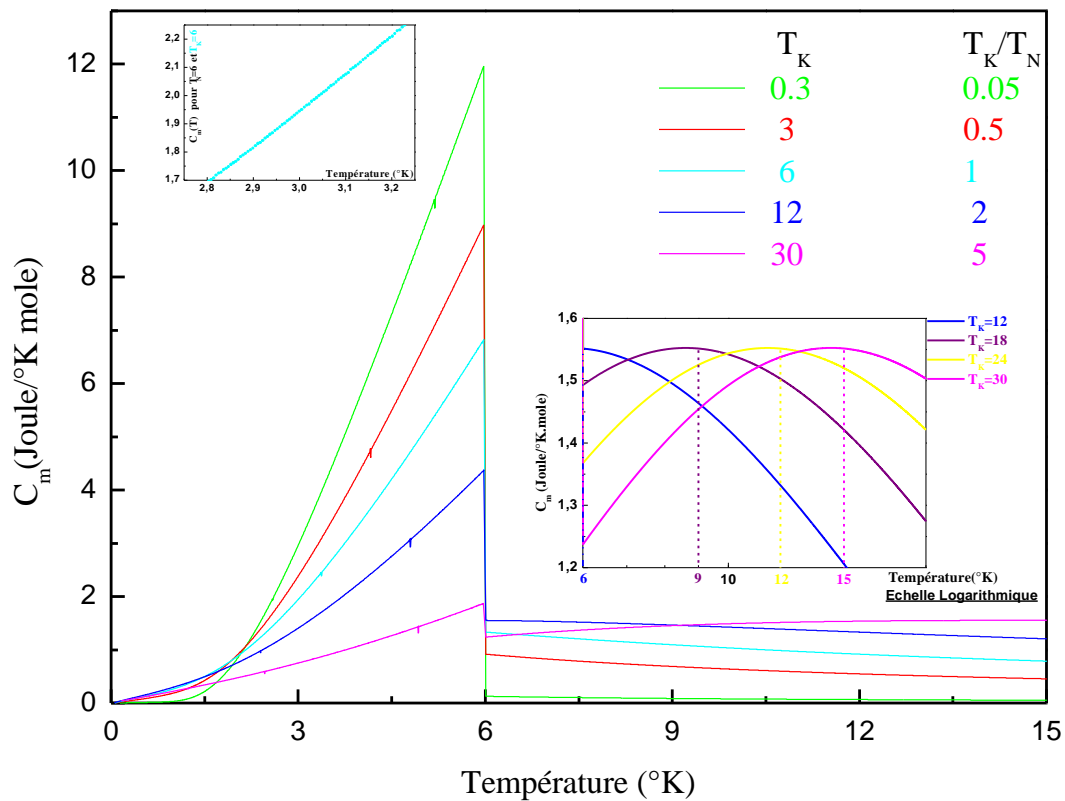
$$\text{avec } \alpha = T_K^2 - E^2 + TE \frac{\partial E}{\partial T},$$

$$\beta = 2T_K E - TT_K \frac{\partial E}{\partial T},$$

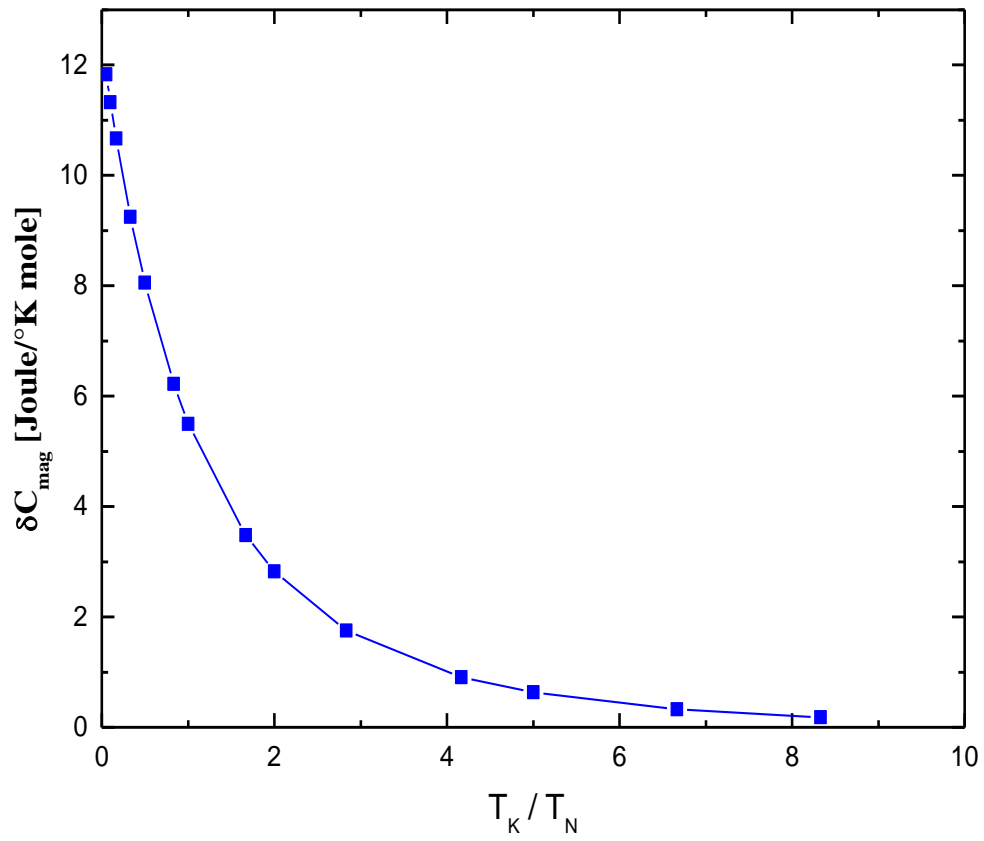
$$\lambda = T_K + \pi K_B T + 2\pi K_B KT,$$

$$\text{et } D = (\lambda^2 - E^2)^2 + (2E\lambda)^2.$$

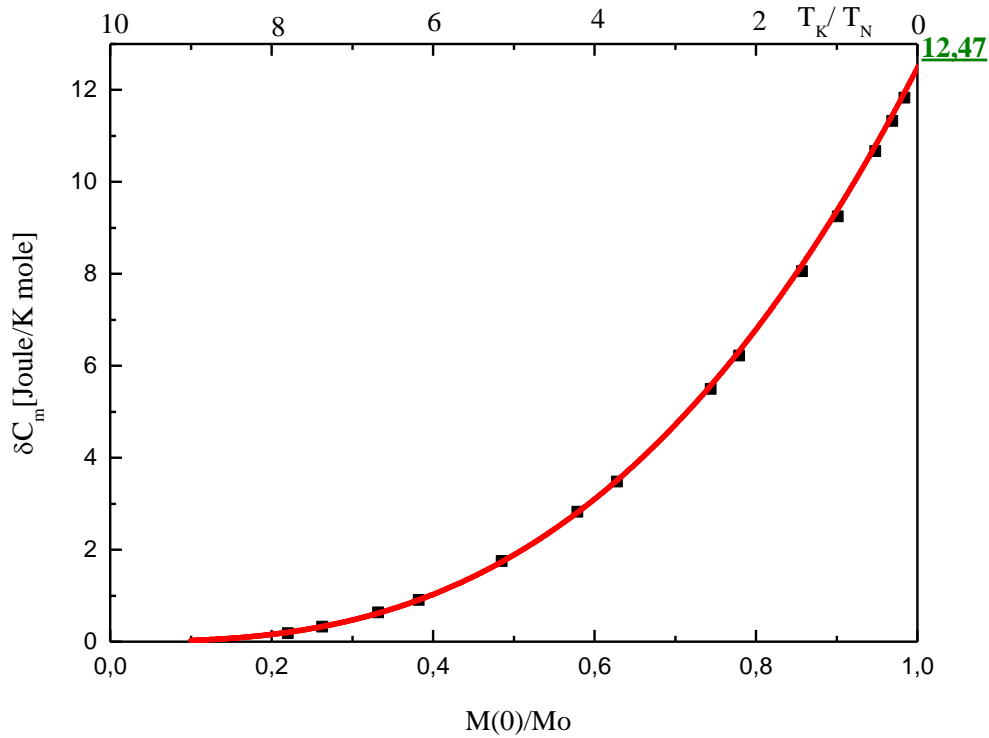
Le détail de ce calcul est donné en Annexe C



**Figure 24** : Représentation de la variation de  $C_m(T)$  pour quelques valeurs typiques du rapport  $T_K/T_N$



**Figure 24-a** : Représentation de la variation de  $\delta C_m(T)$  à  $T = T_N$  en fonction du rapport  $T_K/T_N$ .



**Figure 24-b** : Représentation de la variation de  $\delta C_m(T)$  à  $T = T_N$  en fonction de  $M(0)/M_0$ .

- Points calculés numériquement.

— Ajustement :  $\delta C_m = \frac{3}{2} K_B Na \left( \frac{M(0)}{M_0} \right)^{2,73}$

### **5-4-b** Discussion

La figure 24, représente la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, pour quelques valeurs typiques de  $T_K/T_N$ , elle montre la chute brutale de la chaleur spécifique à une certaine valeur de température dite température de Néel (ici  $T_N=6K$ ). Pour des températures supérieures à  $T_N$ , on sait qu'il n'existe pas de magnétisme. Cependant, on remarque que lorsque  $\frac{T_K}{2} > T_N$ , les courbes présentent un

maximum (voir l'encart situé à droite de la figure 24). Cette anomalie est donc due à l'effet Kondo, elle se situe au voisinage de  $T_{\max} \approx \frac{T_K}{2}$ , la grandeur de ce maximum est d'environ  $1.55 \text{ J/K mole}$ . Dans le cas où  $\frac{T_K}{2} < T_N$ , l'anomalie due à l'effet Kondo se situerait dans le domaine magnétique. Comme cette anomalie n'est pas observée dans ce domaine (voir à titre d'exemple l'encart situé à gauche de la figure 24), nous concluons que la contribution de l'effet Kondo dans la chaleur spécifique est négligeable devant la contribution magnétique ; on dit que l'effet Kondo est absorbé par le magnétisme.

On remarque aussi que la transition de l'état magnétique à l'état non magnétique s'accompagne d'une réduction de la valeur de la chaleur spécifique (figure 24). Cette réduction de la chaleur spécifique s'accompagne elle-même d'une réduction de la grandeur de l'anomalie  $\delta C_m$  (specific heat jump). La variation de ce saut de chaleur

spécifique en fonction du rapport  $\frac{T_K}{T_N}$  est représentée sur la figure 24a). A valeur

croissante de  $\frac{T_K}{T_N}$ ,  $\delta C_m$  part de sa valeur maximale (caractéristique d'une substance purement magnétique qui est de  $12,47 \text{ J/K mole}$ ) et décroît ensuite rapidement au fur et à

mesure que  $\frac{T_K}{T_N}$  devient grand. Nous soulignons que cette diminution de  $\delta C_m$

s'accompagne d'une diminution de l'aimantation spontanée  $\frac{M(0)}{M_0}$  lorsque  $\frac{T_K}{T_N}$  croit (figure

24b). L'ajustement des points calculés numériquement, nous a permis d'obtenir une loi de variation du  $\delta C_m$  saut de chaleur spécifique en fonction de l'aimantation spontanée :

$$\boxed{\delta C_m = \frac{3}{2} K_B N_A \left( \frac{M(0)}{M_0} \right)^{2.73}} \quad (50)$$

### **5-5** Comportement du rapport ( $\gamma/\chi_{00}$ ) en fonction du paramètre $J/T_K$ :

Un développement limité au premier ordre en T de la fonction trigamma  $\psi'$  de la chaleur spécifique à basse température permet de déterminer l'expression du coefficient électronique  $\gamma$  de la chaleur spécifique. En utilisant le résultat  $\frac{dM}{dT}(T \rightarrow 0) = 0$ , dans la limite  $H=0$ , et pour un spin  $S=1/2$  nous avons pu obtenir :

$$\gamma = (C(T)/T)_{T \rightarrow 0} = \frac{\pi K_B^2}{3T_K} \left[ \frac{1}{\left(1 + \frac{JM(0)/M_0}{T_K}\right)^2} \right] \quad (51)$$

(Voir l'annexe C).

Il apparaît dans cette expression que le terme électronique  $\gamma$  de la chaleur spécifique est fortement réduit par l'existence d'un état magnétique à aimantation spontanée non nulle. Par contre une interaction d'échange  $J$  n'aboutissant pas à un état magnétique ordonné ne modifie pas ce terme électronique (contrairement à ce qui se passe pour la susceptibilité initiale  $\chi_0$ ) et nous retrouvons  $\gamma = \frac{\pi K_B^2}{3T_K}$  de Schotte et Schotte (chapitre 4)

Donc, dans le cas magnétique  $\left(\frac{M(0)}{M_0} \neq 0\right)$ , le rapport des grandeurs  $\gamma$  et  $\chi_0$  est donné par l'expression suivante :

$$\frac{\gamma}{\chi_{00}} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2} \left[ 1 - \frac{\frac{2J}{\pi T_K}}{1 + \left(\frac{JM(0)/M_0}{T_K}\right)^2} \right] \quad (52)$$

(Voir Annexe C)

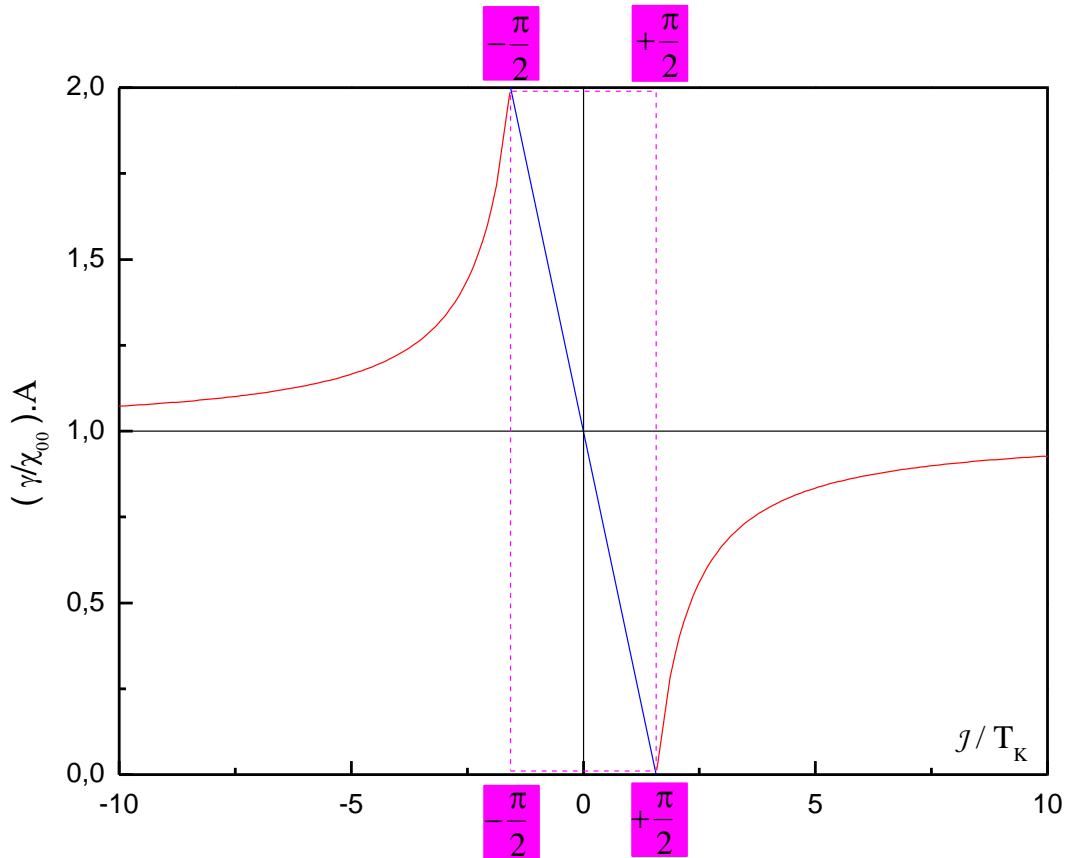
et dans le cas où l'interaction d'échange n'aboutit pas à un état ordonné  $\left(\frac{M(0)}{M_0} = 0\right)$ ,

l'expression précédente se réduit à

$$\frac{\gamma}{\chi_{00}} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2} \left[ 1 - \frac{2J}{\pi T_K} \right] \quad (53)$$

où  $g_{\text{eff}}$  correspond au doublet fondamental

La variation de  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$  en fonction du paramètre  $(J/T_K)$  est représenté sur la figure 25.



**Figure 25** : Variation de  $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$  normalisée à la constante  $A$   $\left(A = (3/\pi^2) (g_{\text{eff}} \mu_B / K_B)^2\right)$  en fonction du rapport  $J/T_K$  .

----- Délimite la région non magnétique.

### 5-5-a Discussion

La figure 8 représente la variation du rapport  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$  en fonction de  $J/T_K$  ; la courbe en rouge représente la variation de l'état ordonné  $|J/T_K| > \pi/2$  et pour l'état non ordonné  $|J/T_K| < \pi/2$  c'est la courbe en bleu. Cette courbe montre le comportement critique du rapport  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$  à l'apparition de l'état ordonné  $\left| \frac{J}{T_K} \right| = \frac{\pi}{2}$  et la dépendance du signe de  $J$ .

Si l'on considère que  $g_{\text{eff}} = 2/\sqrt{3} \mu_{\text{eff}}$ , dans ce cas  $\mu_{\text{eff}}$  étant le moment paramagnétique effectif expérimental  $g\sqrt{S(S+1)}$  et le rapport  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$ , dû à l'effet Kondo, est modifié par l'existence des corrélations magnétiques même inefficaces c'est-à-dire pour  $|J/T_K| \leq \pi/2$ .

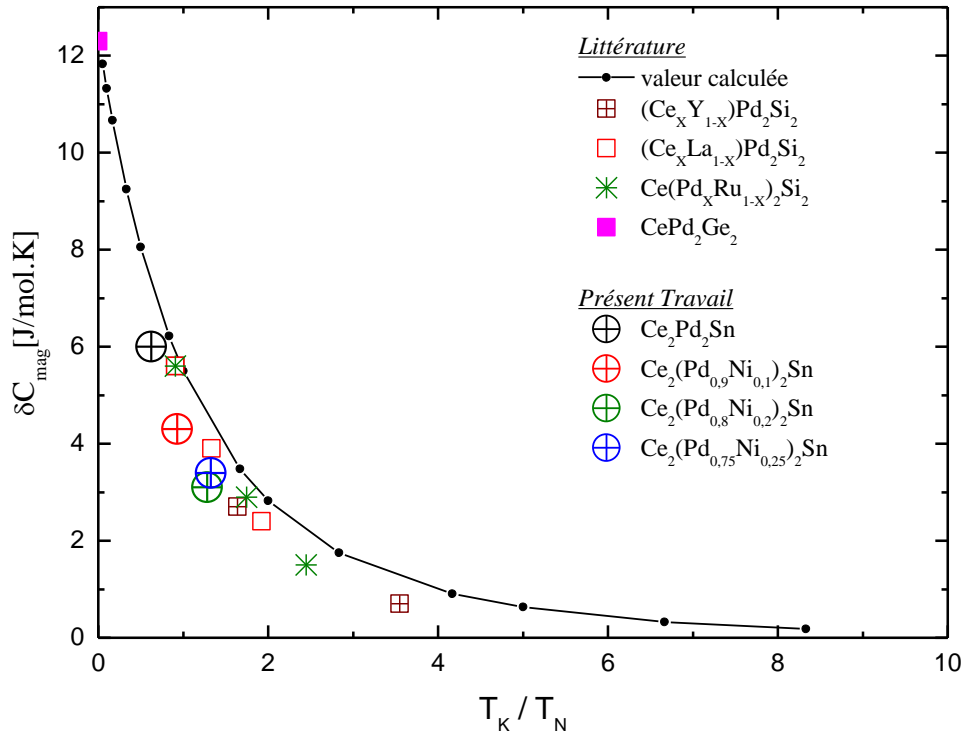
Cette courbe montre que dans le cas des réseaux Kondo où l'interaction d'échange n'aboutit pas à un état ordonné (aimantation spontanée nulle), c'est-à-dire pour des valeurs de  $J/T_K \in \left[ -\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right]$ , le rapport  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$  porte alors des valeurs anormales puisqu'elles

diffèrent de la valeur à échange nul ( $J=0, \frac{\gamma}{\chi_0} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}$ ) caractéristique d'une impureté

Kondo isolée. Dans ce domaine l'effet Kondo est prépondérant et l'existence d'une énergie d'échange inefficace ne peut être déduite des seules mesures de susceptibilité ;

elle ne peut être révélée que par le rapport  $\frac{\gamma}{\chi_{00}}$ .

## 5-6 Application



**Figure 26 :** Comparaison de quelques valeurs expérimentales (littérature) à la courbe calculée de  $(\delta C_m)_{T=T_N}$  en fonction de  $T_K/T_N$ .

La figure 26, représente la variation de la grandeur de l'anomalie à la transition de la chaleur spécifique  $(\delta C_m)_{T=T_N}$  en fonction du rapport de la température de Kondo et la température d'ordre ( $T_K/T_N$ ) que nous avons calculée numériquement confrontée à nos résultats expérimentaux sur le système  $\text{Ce}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Sn}$  et d'autres que nous avons pu relevé dans la littérature.

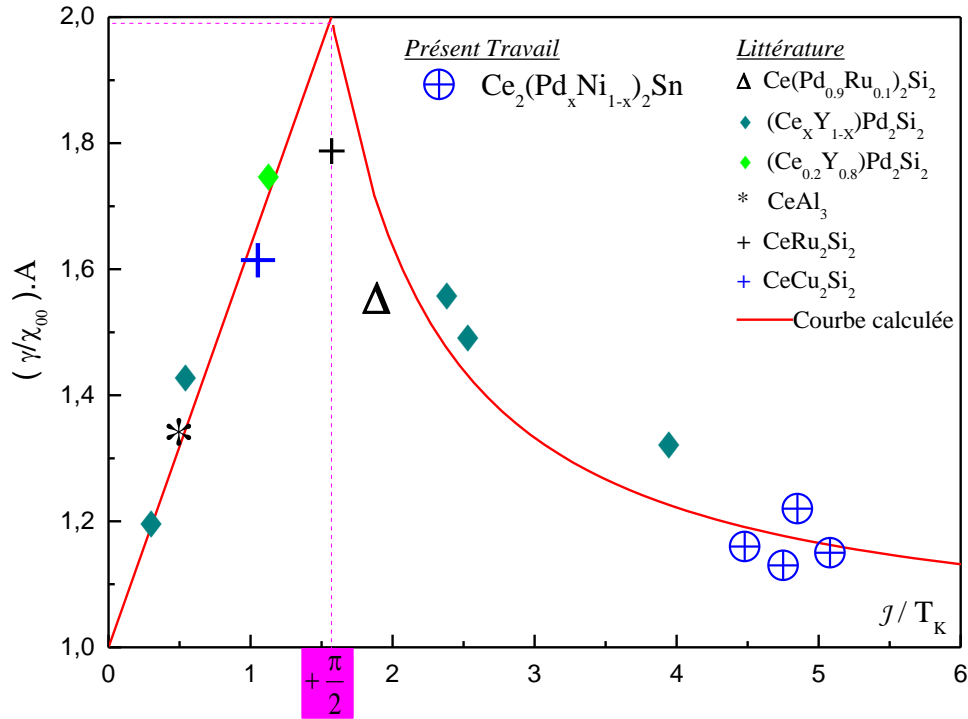
Comme il est souvent souligné dans la littérature  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  est un composé exemplaire de compétition entre magnétisme et effet Kondo. La substitution du Cérium par les éléments non magnétiques Yttrium et Lanthane, entraînant respectivement des effets de pression interne positive et négative, d'où l'évolution des effets en présence avec l'évolution de la substitution. Les solutions substituées ont été souvent étudiées pour suivre l'évolution



physique des systèmes à valence intermédiaires ou des réseaux Kondo et notamment la variation de l'hybridation entre états localisés et délocalisés. Lors de la dilution de l'élément magnétique, en plus des effets habituels liés à la variation de la pression chimique, la compétition entre effet Kondo et magnétisme est influencée par la diminution des interactions d'échange. En conclusion, et d'après cette figure, l'évolution de  $(\delta C_m)_{T=T_N}$  suit bien la variation calculée et la corrélation entre  $\delta C_m$  et le rapport  $T_K/T_N$  mise en évidence par le calcul est effectivement observée expérimentalement. Sur le tableau ci-dessous nous avons répertorié les valeurs numériques de ces différents paramètres.

	Série	composé	$T_N$ (°K)	$T_K$ (°K)	$T_K/T_N$	$(\delta C_m)_{T=T_N}$ (J/°K.mole)	
<b>Littérature</b>	$(Ce_x Y_{1-x})Pd_2Si_2$	$CePd_2Si_2$	9.9	9	0.91	5.6	
		$(Ce_{0.75} Y_{0.25})Pd_2Si_2$	6.1	10	1.64	2.7	
		$(Ce_{0.6} Y_{0.4})Pd_2Si_2$	3.1	11	3.55	0.7	
	$(Ce_x La_{1-x})Pd_2Si_2$	$CePd_2Si_2$	9.9	9	0.91	5.6	
		$(Ce_{0.6} La_{0.4})Pd_2Si_2$	5.25	7	1.33	3.9	
		$(Ce_{0.4} La_{0.6})Pd_2Si_2$	2.6	5	1.92	2.4	
	$Ce(Pd_x Ru_{1-x})_2Si_2$	$CePd_2Si_2$	9.9	9	0.91	5.6	
		$Ce(Pd_{0.95} Ru_{0.05})_2Si_2$	6.3	11	1.75	2.9	
		$Ce(Pd_{0.9} Ru_{0.1})_2Si_2$	4.9	12	2.45	1.5	
	$CePd_2Ge_2$	$CePd_2Ge_2$	5.1	5.1	1	12.3	
	////////////////////////////////////						
	<b>Présent Travail</b>	$Ce_2(Pd_x Ni_{1-x})_2Sn$	$Ce_2Pd_2Sn$	<b>4.8</b>	<b>2.9</b>	<b>0.63</b>	<b>6.0</b>
$Ce_2(Pd_{0.9} Ni_{0.1})_2Sn$			<b>4.3</b>	<b>2.8</b>	<b>0.93</b>	<b>4.3</b>	
$Ce_2(Pd_{0.8} Ni_{0.2})_2Sn$			<b>3.9</b>	<b>2.7</b>	<b>1.28</b>	<b>3.1</b>	
$Ce_2(Pd_{0.75} Ni_{0.25})_2Sn$			<b>3.4</b>	<b>2.5</b>	<b>1.32</b>	<b>3.4</b>	

Tableau 9 : Valeurs expérimentales de  $T_N$ ,  $T_K$  et  $(\delta C_m)_{T=T_N}$ .

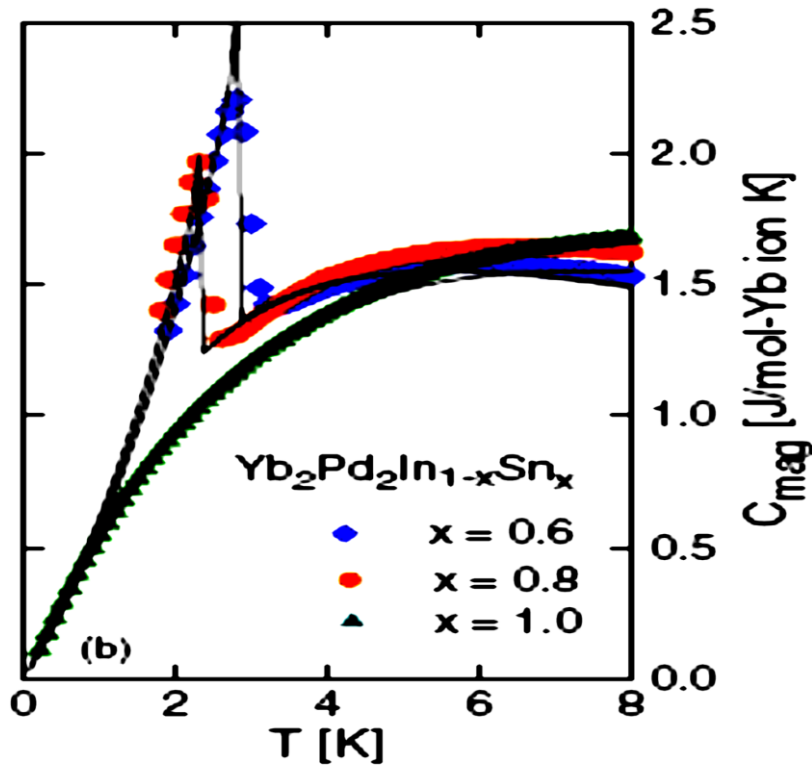


**Figure 27 :** Comparaison pour la variation du rapport  $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$  en fonction du paramètre  $j/T_K$  entre valeurs mesurées de quelques systèmes et la courbe calculée numériquement.

Nous avons montré que le rapport  $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$  est modifié par l'existence de corrélations magnétiques, même dans le cas  $|j/T_K| < \pi/2$  où l'interaction d'échange est insuffisante pour établir un ordre magnétique à longue distance.

$$\left( \frac{\gamma}{\chi_{00}} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2} \left[ 1 - \frac{\frac{2j}{\pi T_K}}{1 + \left( \frac{jM(0)/M_0}{T_K} \right)^2} \right] \right) \text{ qui se réduit à } \frac{\gamma}{\chi_{00}} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2} \left[ 1 - \frac{2j}{\pi T_K} \right] \text{ dans le cas}$$

d'un état fondamental non magnétique, définissant la variation illustrée sur la figure 27. Nous y avons aussi porté les valeurs expérimentales obtenues sur le système  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  et d'autres relevées dans la littérature: elles sont en accord qualitatif avec la variation que nous avons calculée dans le modèle phénoménologique proposé.



**Figure 28** : Ajustement du terme magnétique de la chaleur spécifique [8].

Des travaux récents qui utilisent ce modèle, notamment pour déterminer la température de Kondo  $T_K$  ou alors ajuster des résultats expérimentaux, outre le présent travail, on peut citer [8], [71],[72a]et[72b],pour expliquer les propriétés des systèmes  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$

[présent travail] et  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x$ , [72c], utilisent ce modèle pour ajuster les courbes de Chaleur spécifique (figure 28 et 33b), cet ajustement permet de déduire les valeurs des deux paramètres  $J$  et  $T_K$ , à partir desquelles on détermine également la valeur de  $\gamma$ . En comparant les valeurs de  $\gamma$  avec ceux de  $T_K$  ( $x=0.6$ ,  $x=0.8$  et  $x=1$ ), les auteurs concluent par rapport à la relation répandue de  $T_K$  proportionnelle à  $\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ , que  $\gamma$  dépend non seulement de  $T_K$ , mais est intimement liée à  $J$ , au moins tant que le rapport  $J/T_K$  reste dans le domaine magnétique.

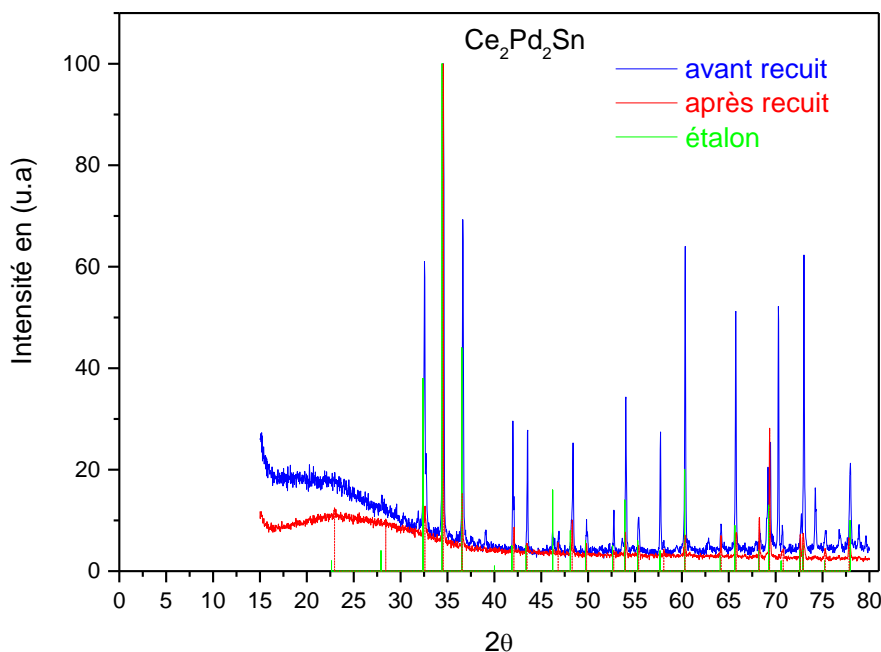
## *Chapitre 6*

## 6-Propriétés structurales magnétiques et thermiques dans la série de substitution $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ .

### 6-1 Détails expérimentaux :

Les échantillons polycristallins de  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  et les isotypiques échantillons de  $La_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  ont été préparés par tri-arc classique de fusion des quantités appropriées de  $Ce(4N)$ ,  $La(4N)$ ,  $Pd(4N)$ ,  $Ni(5N)$  et  $Sn(4N)$ , sous atmosphère d'argon refroidi à l'eau dans un circuit de cuivre. Ils ont été refondus plusieurs fois pour assurer une bonne homogénéité.

Les pertes de masse après fusion à l'arc étaient inférieures à 0.2 % de la masse totale, (de chaque élément une quantité totale d'environ un gramme 1g). Chaque alliage a été enveloppé par une feuille en tantale ( $Ta$ ), scellé dans un tube de silice traité thermiquement pendant trois (03) semaines à  $750^\circ C$ . Ce recuit conduit à la disparition de certains pics et à moins de dédoublement subsidiaires (voir figure 29 par exemple).



**Figure 29** : Diffraction des Rayons X avant et après recuit du  $Ce_2Pd_2Sn$ .

Les alliages se présentent alors sous forme de morceaux métalliques gris sensibles à l'air. La structure cristallographique des alliages ainsi recuits a été déterminée à température ambiante en utilisant un spectromètre à rayons X D-5000 siemens avec des rayonnements monochromatiques  $CuK_{\alpha 1}$ , dans la gamme  $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , à 55kV et 25mA. Les surfaces des échantillons ont été nettoyées mécaniquement par une feuille de diamant dans une boîte gantée sous une atmosphère d'argon. Après cette procédure de nettoyage, les échantillons ont été soigneusement broyées sous  $C_6H_{12}$  jusqu'à obtenir des grains de taille moyenne  $\leq 5\mu m$ . Les positions des pics et les pics d'intensités principales sont tous compatibles avec ceux prévus pour des matériaux dont la structure est tétragonale de type  $Mo_2FeB_2$  pour  $x \lesssim 0.25$  et  $W_2CoB_2$  de structure orthorhombique pour  $x \gtrsim 0.4$ .

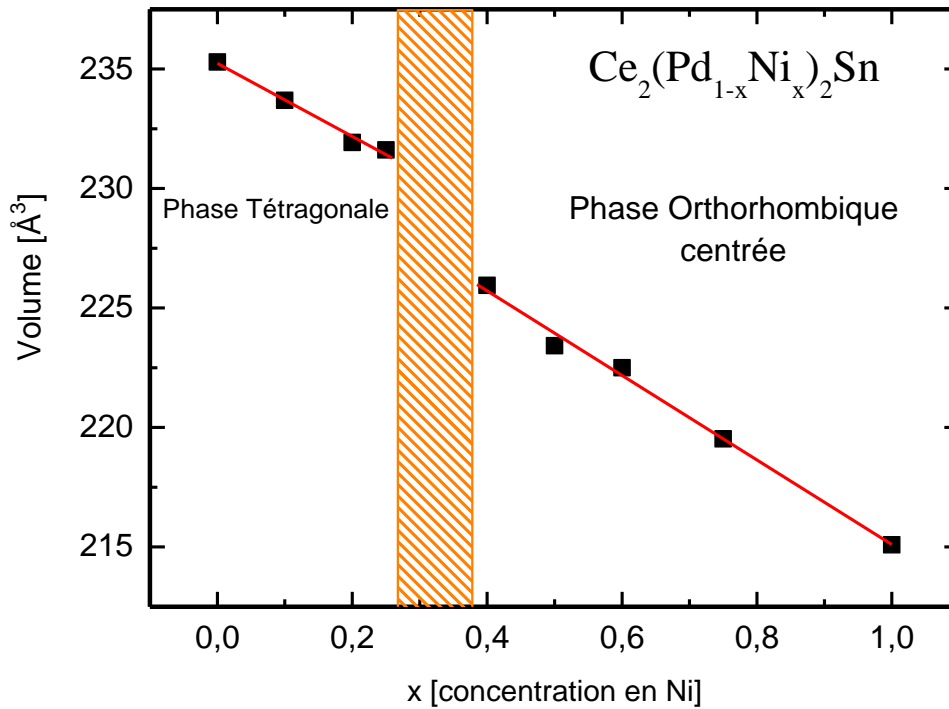
Les mesures de la susceptibilité et de l'aimantation ont été effectuées en utilisant le magnétomètre à SQUID, un détecteur supraconducteur à interférence quantique qui fonctionne entre 1.8 K et la température ambiante, avec un champ magnétique appliqué allant jusqu'à 5 T. La chaleur spécifique a été mesurée entre 1.5 K et 40 K à l'aide d'une méthode d'impulsion standard de chaleur avec  $\Delta T/T \approx 1\%$ .

## **6-2 Résultats expérimentaux:**

### **6-2-a Structure cristalline:**

Malgré leurs structures cristallines différentes  $Ce_2Pd_2Sn$  et  $Ce_2Ni_2Sn$  forment pratiquement une solution solide continue. Ces alliages de stannure cristallisent dans une structure tétragonale de type  $Mo_2FeB_2$  pour  $x \lesssim 0.25$  et orthorhombique de type  $W_2CoB_2$  pour  $x \gtrsim 0.4$  avec un petit gap entre  $0.25 \lesssim x \lesssim 0.4$ .

La substitution de  $Ni$  par  $Pd$  dans  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  produit une contraction du volume global d'environ 8.6%, y compris la réduction du volume d'environ 1%, à la transition entre les deux structures cristallographiques.

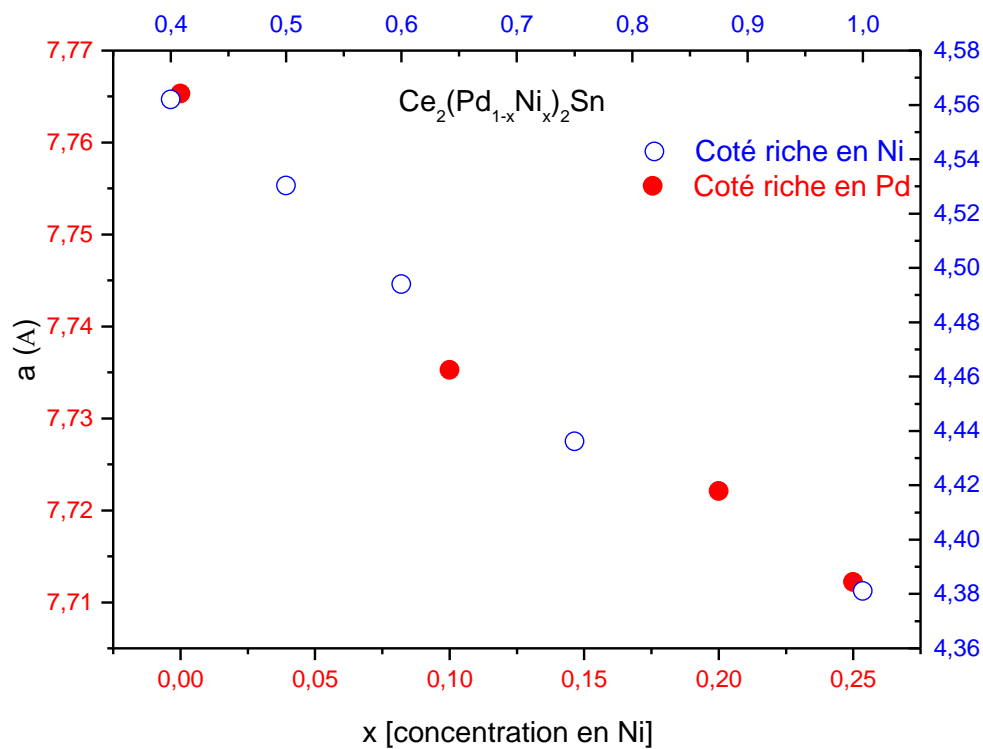


**Figure 29a** : Dépendance du volume de la maille en fonction de la teneur en Ni, montrant une discontinuité au niveau du changement de structure.

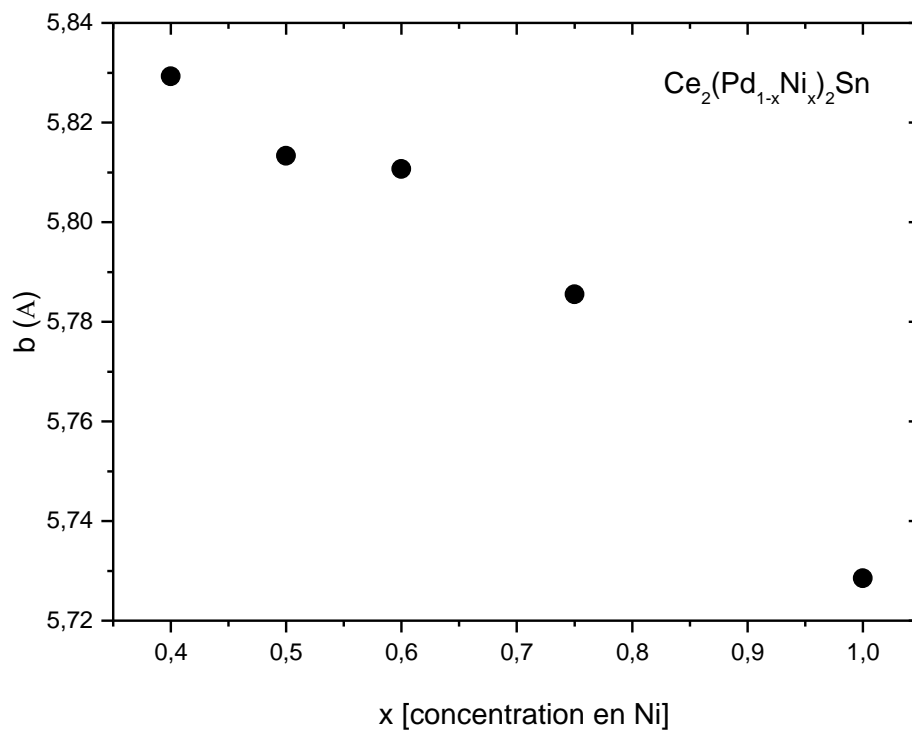
Une telle réduction du volume entre les deux extrêmes stœchiométriques est comparable à la contraction évaluée en tenant compte de la différence relative du volume atomique  $V$  entre  $Pd$  et  $Ni$ , c-à-d  $100 * (V_{Pd} - V_{Ni})/V_{Pd} \approx 10.3\%$  (valeur calculée à partir des rayons atomiques mesurés de  $Pd$  et  $Ni$ ).

Du côté riche en Palladium (structure de type  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ) la variation du volume est due aux variations des deux paramètres de maille (a et c) (voir figure 30a et b), elle a pour conséquence une variation de la distance  $Ce - Ce$ .



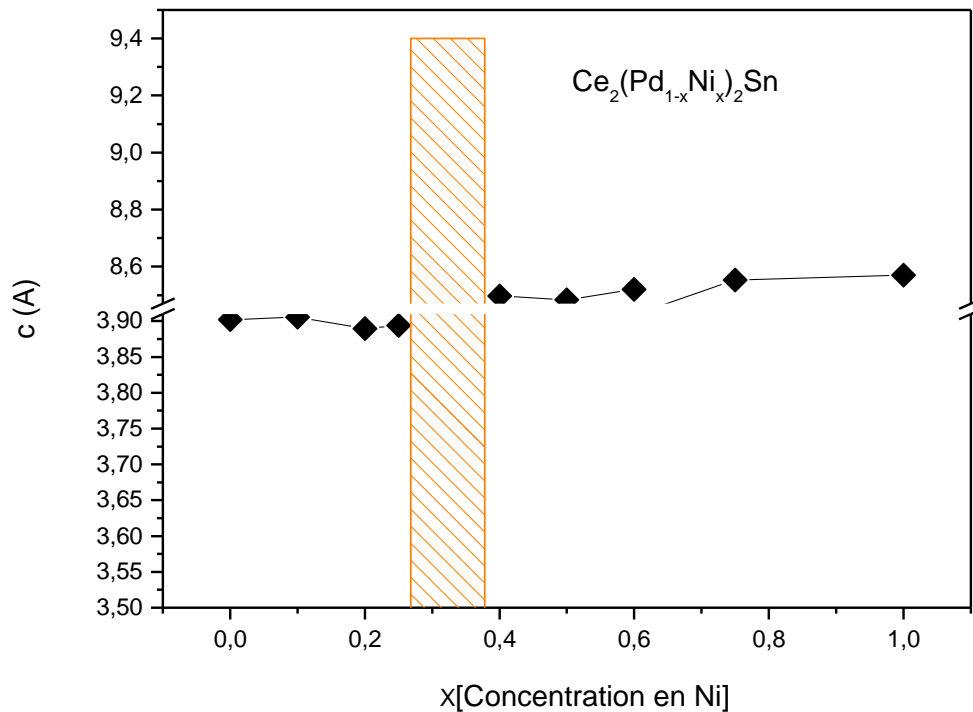


**Figure 30a** : Variation du paramètre  $a$  de la maille en fonction de la teneur en Ni.



**Figure 30b** : Variation du paramètre  $b$  de la maille en fonction de la teneur en Ni

Sur le côté riche en Nickel, l'augmentation de la distance  $Ce - Ce$  et due à la diminution de  $a$  ( $\approx 4\%$  de  $0.4562nm$  à  $0.4381nm$ ) et de  $b$  ( $\approx 2\%$  de  $0.5892nm$  à  $0.5728nm$ ) tandis que le paramètre  $c$  n'augmente que d'environ  $\approx 1\%$  (de  $0.8496nm$  à  $0.8570nm$ ). Figure 30c.



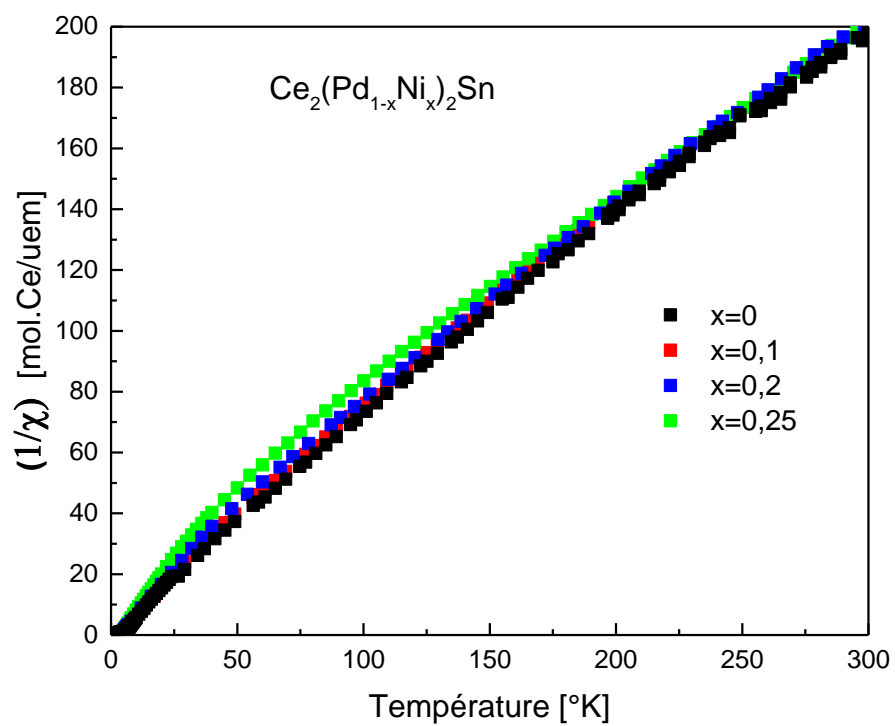
**Figure 30c** : Variation du paramètre  $c$  de la maille en fonction de la teneur en Ni.

En fait, à partir des mesures de diffraction de neutrons sur le  $Ce_2Pd_2Sn$  [73,74], on a pu déduire que les premiers voisins  $Ce - Ce$  sont le long de l'axe  $c$ .

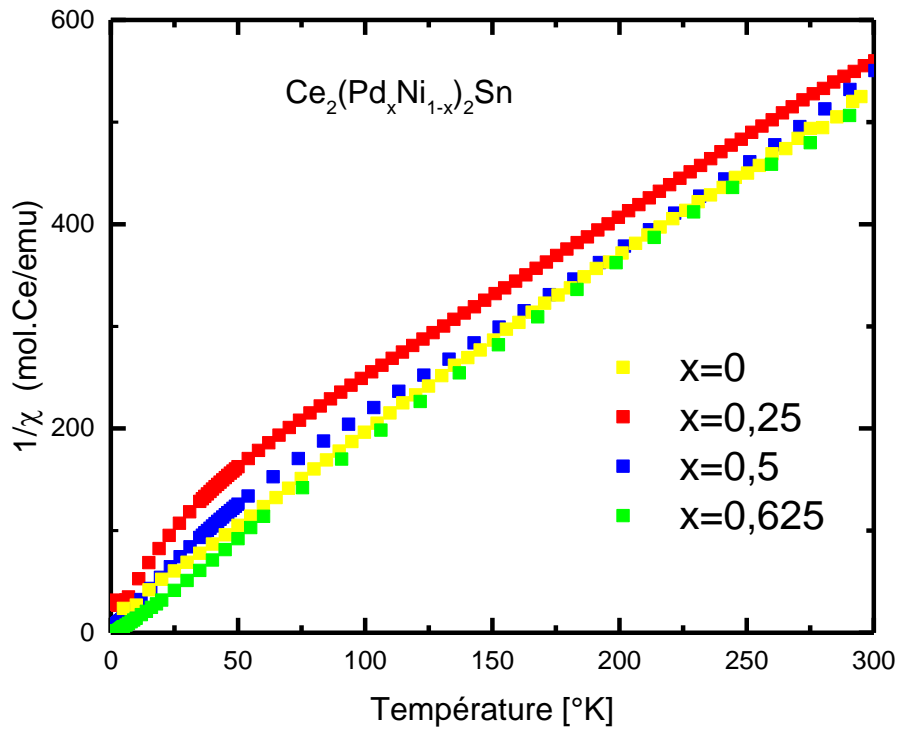
$$(Ce1 - Ce2 = 0.4038nm [7] \text{ et } Ce3 - Ce4 = 0.5902nm)$$

### **6-2-b** Susceptibilité magnétique:

L'inverse de la susceptibilité magnétique de  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$  mesuré entre  $1.8 K$  et la température ambiante est représenté sur la figure 31 a et b. Un comportement de Curie-Weiss  $1/\chi = (T + \theta_p)/C_c$  est observé pour  $T > 100 K$ , du côté riche en  $Pd$ .

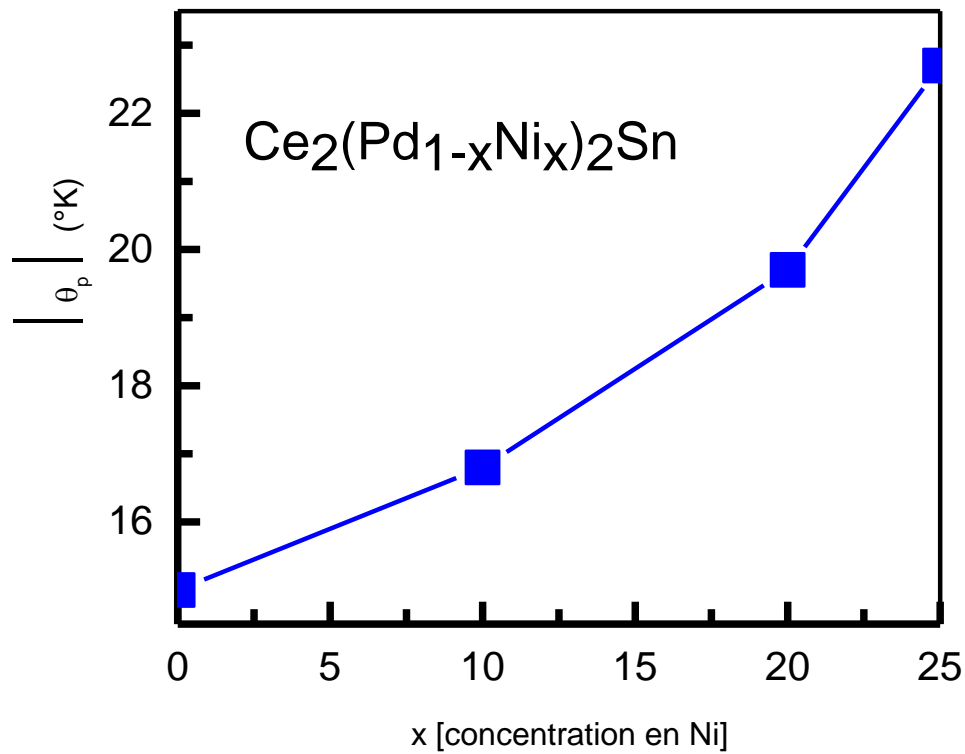


**Figure 31a:** Inverse de la susceptibilité à haute température (Région riche en Pd).



**Figure 31b:** Inverse de la susceptibilité à haute température (Région riche en Ni).

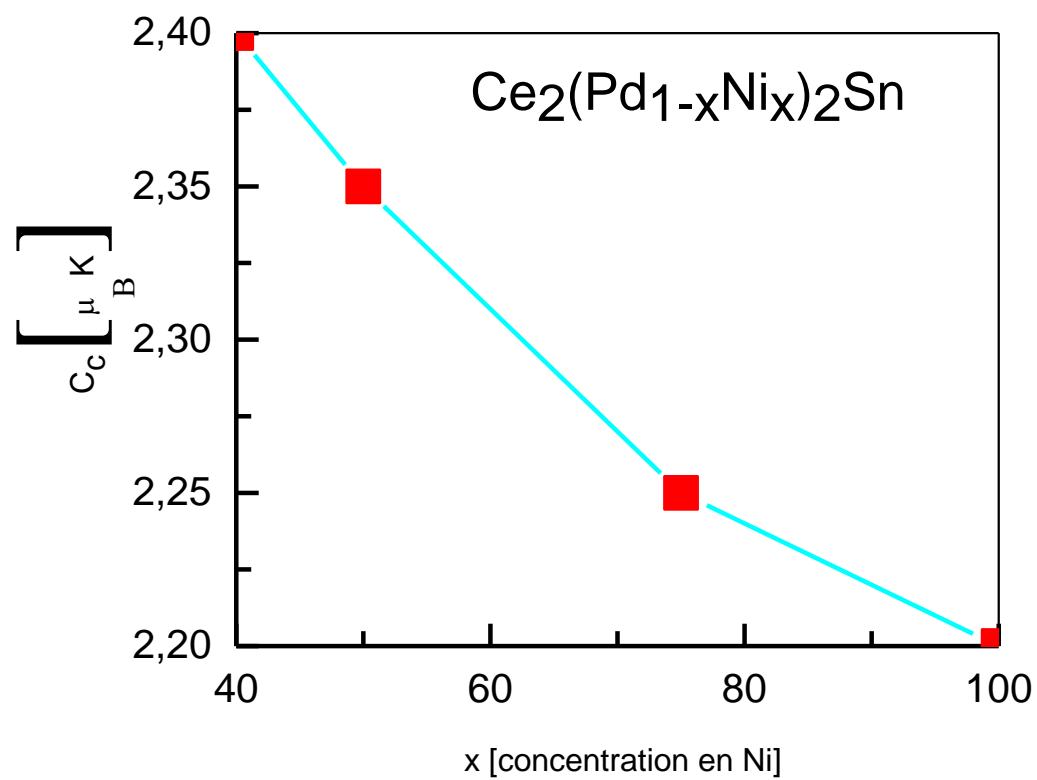
La température paramagnétique de Curie-Weiss  $\theta_P$  extrapolée pour  $T > 100K$ , diminue légèrement à partir de  $-15 K$  pour  $x = 0$  à  $-23 K$  pour  $x = 0.25$ , voir la figure 32a. Par coïncidence, les calculs des moments magnétiques effectifs à partir de la constante de Curie-Weiss  $C_C$ , sont  $\mu_{eff} = 2.5 \pm 0.02 \mu_B$ , valeur qui correspond au moment magnétique de  $Ce^{3+}$ . La courbure négative de  $1/\chi(T)$  en dessous de  $11 K$  peut être attribuée à l'effet du champ cristallin CEF parce que le niveau excité devenait thermiquement dépeuplé.



**Figure 32 a:** Dépendance de la température paramagnétique en fonction de la concentration en Ni.

Sur le côté riche en Ni, on observe des comportements différents (voir la figure 31b). En utilisant la même description de Curie-Weiss, des valeurs croissantes de  $\theta_p$  sont extraites à partir de  $(-25 \text{ K} \text{ à } -55)$ .

La constante de Curie diminue d'une façon concomitante avec la concentration en Ni, à partir de  $2.38 \pm 0.02 \mu_B$ , pour  $x = 0.4$  à  $2.2\mu_B$  pour  $x = 1$ , comme il est représenté sur la figure 32b.



**Figure 32b:** Dépendance de la constante de Curie en fonction de la concentration en Ni.

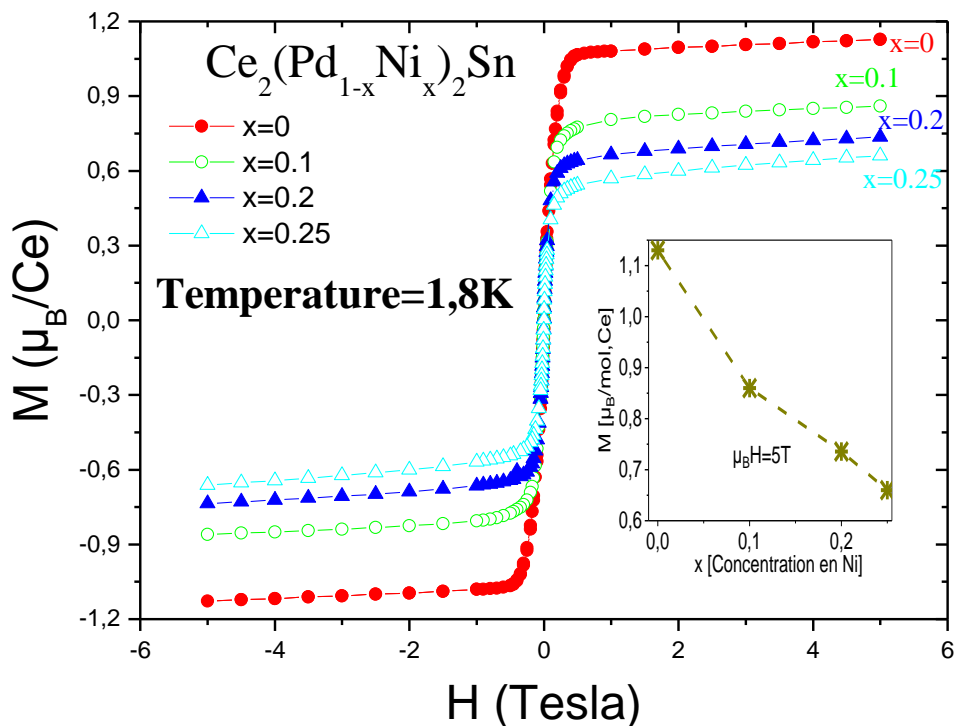
### 6-2-c Aimantation en fonction d'un champ extérieur H:

Les isothermes d'aimantation aux faibles températures ont été mesurées pour

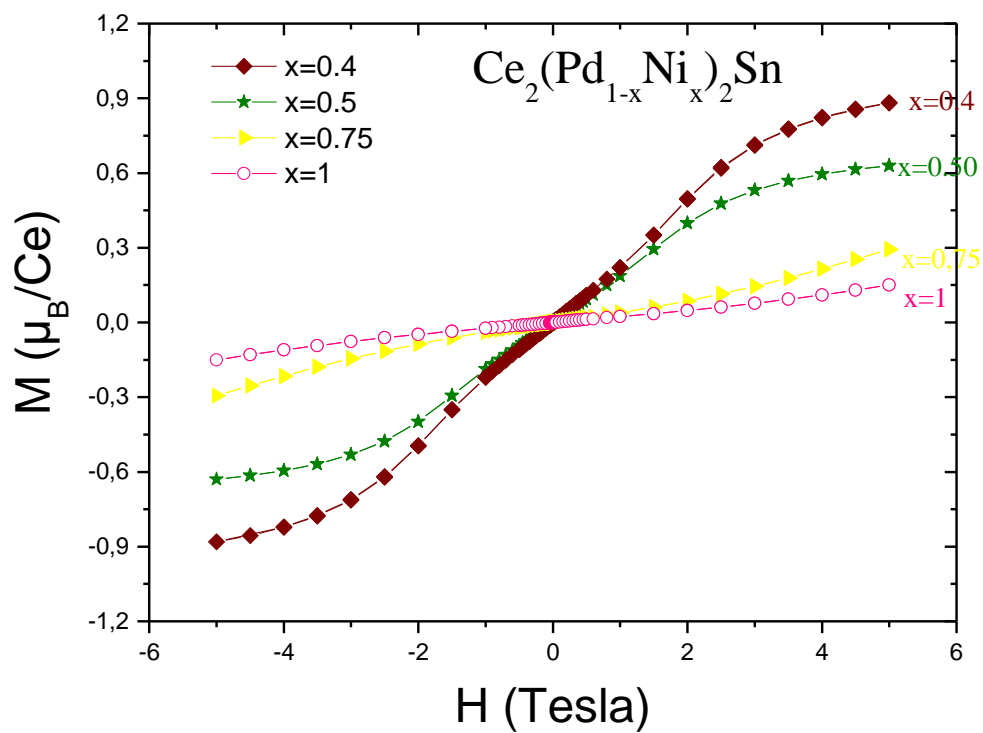
( $T = 1.8, 3,4$  et  $5 K$ ) jusqu'à  $\mu_0 H = 5 \text{ Tesla}$ .

L'information la plus importante est extraite à partir des mesures isothermiques de  $M(H)$  à  $T = 1.8 K$  qui sont montrées dans la figure 33a et b pour les côté riche en  $Pd$  et  $Ni$  respectivement. Sur le côté riche en  $Pd$ , la dépendance en  $M(H)$  montre un comportement typique d'une phase ferromagnétique qui se sature autour de  $5 T$ , mais avec un moment décroissant de  $1.13\mu_B$  pour  $x = 0$  à  $0.66\mu_B$  pour  $x = 0.25$ .

Ces valeurs ont été mesurées à  $\mu_0 H = 5 T$  et sont représentés dans l'encart de la figure 33a.

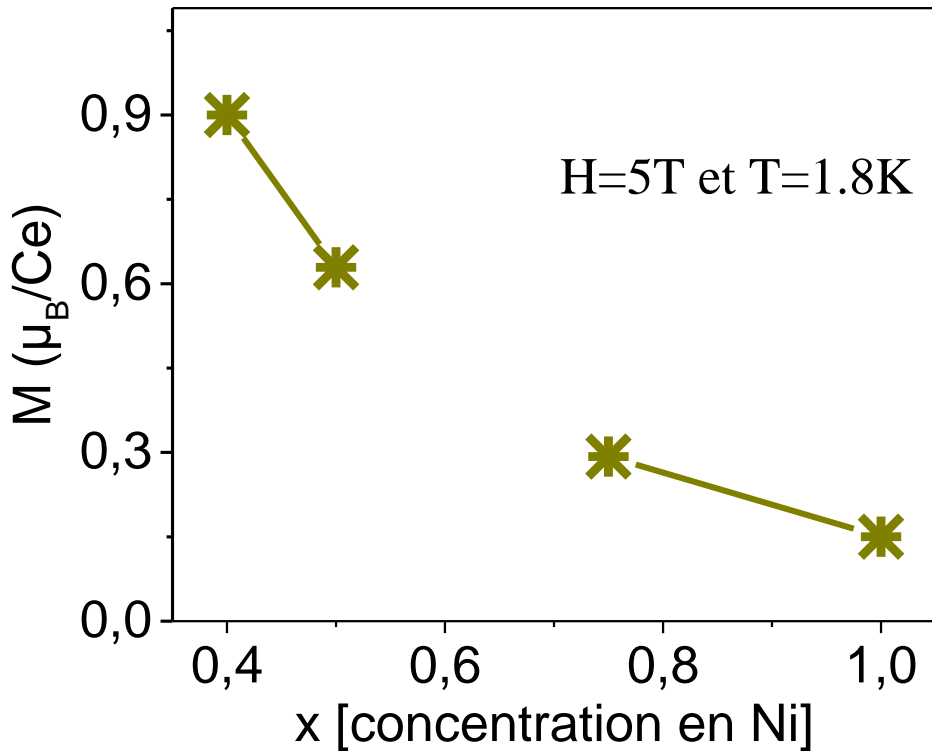


**Figure 33a:** Dépendance de l'aimantation au champ (isotherme à  $1.8 K$ ), pour la région riche en  $Pd$  mesurée à  $5T$



**Figure 33b:** Dépendance de l'aimantation au champ (isotherme à 1.8 K) pour la région riche en Ni mesurée à 5T.





**Figure 33c:** Dépendance de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration en Ni à  $\mu_0 H = 5 T$ .

Malgré la saturation attendu du moment de l'ion libre  $Ce^{3+}$  avec un moment angulaire  $J = \frac{5}{2}$  et selon les règles de Hund  $g_J J = 2.14\mu_B$ , la valeur observée est cohérente pour un doublet de l'état fondamental mais avec une augmentation de l'effet d'hybridation (c-à-d d'écrantage Kondo). La valeur mesurée pour le composé stœchiométrique  $Ce_2Pd_2Sn$  est en accord avec ceux rapportés dans littérature [14,74].

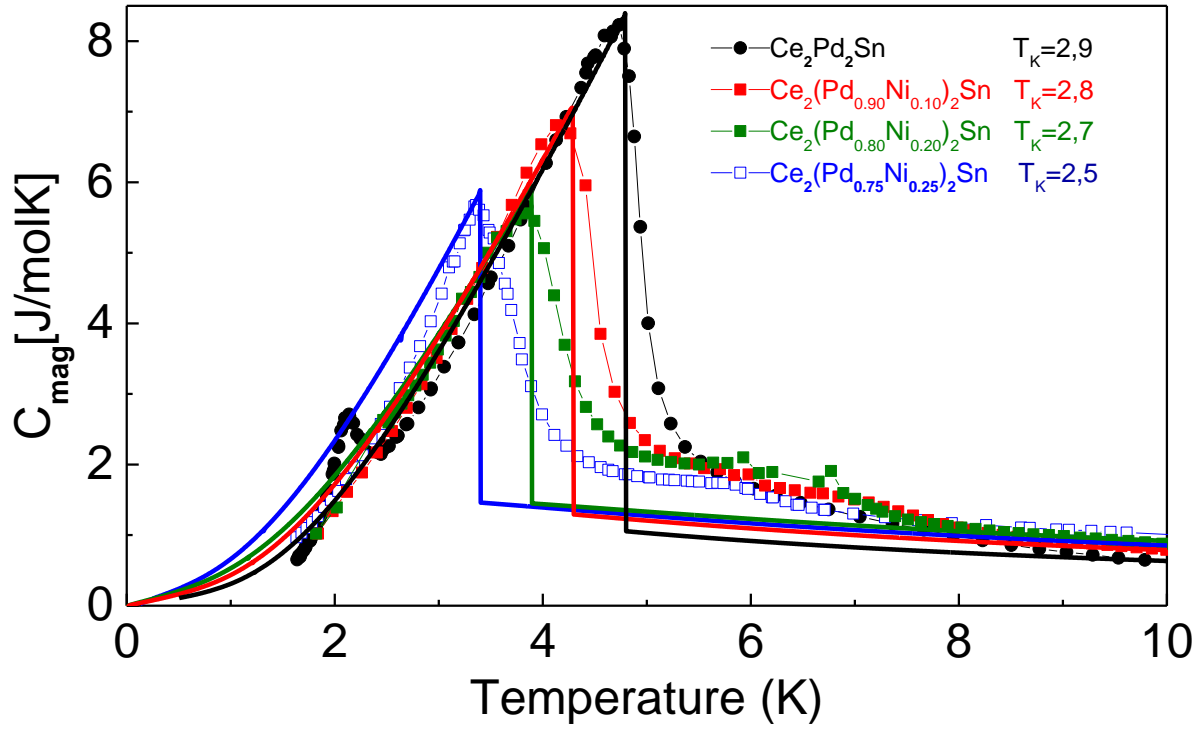
Dans la phase riche en Ni, le moment magnétique à  $\mu_0 H = 5 T$  diminue radicalement de  $0.9\mu_B$  pour  $x = 0.4$  à  $0.15\mu_B$  pour  $x = 1$ . Dans la figure 33b, une différence qualitative dans la dépendance en  $M(H)$  peut être appréciée entre les échantillons aux concentrations intermédiaires en Ni et ceux pour lesquels  $Ni \geq 75\%$ , voir la figure 33c. Tandis que  $M(H)$  présente une tendance à la saturation pour  $x = 0.4$  et  $0.5$ , ceux avec  $x = 0.75$  et  $x = 1.0$  montrent encore une courbure positive avec des

valeurs significativement faibles de  $M$ . Ce comportement indique qu'un champ magnétique beaucoup plus grand est nécessaire pour saturer l'aimantation en approche de la limite stœchiométrique de  $Ce_2Ni_2Sn$ , en accord avec la réduction rapide du moment magnétique de  $Ce$ .

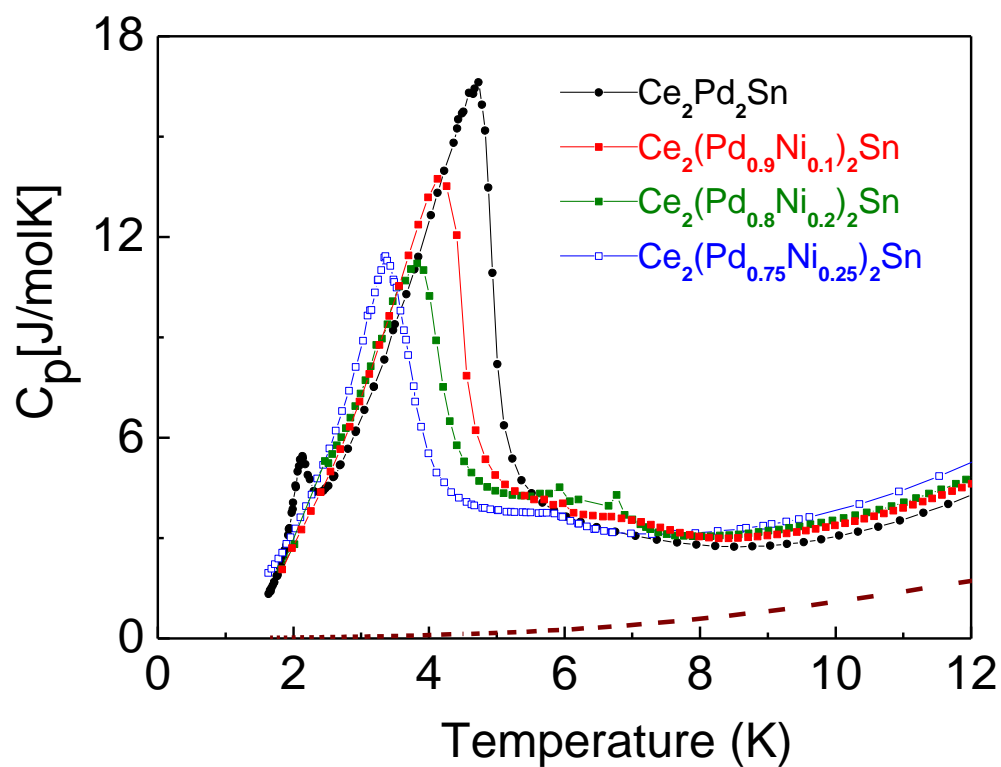
### **6-2-d** chaleur spécifique :

Les mesures de chaleur spécifique  $C_p$  à basse température confirment les différences magnétiques entre les deux phases de  $Ce$  pour les deux états fondamentaux. On commence avec le  $Ce_2Pd_2Sn$  qui présente une double transition magnétique [75], la diminution de la température de l'ordre antiferromagnétique à partir de  $T_{N1} = 4.8 K$  pour  $Ce_2Pd_2Sn$  à  $3.4 K$  pour  $Ce_2(Pd_{0.75}Ni_{0.25})_2Sn$  peut être observée sur la figure 34a. Voir tableau 10 en revanche la température de Kondo augmente légèrement. Une réduction concomitante du saut de la chaleur spécifique est observée à  $T = T_{N1}$ . Contrairement, la transition ferromagnétique à  $T_C = 2.2 K$  pour  $x = 0$  (la première transition) disparaît avec le dopage.

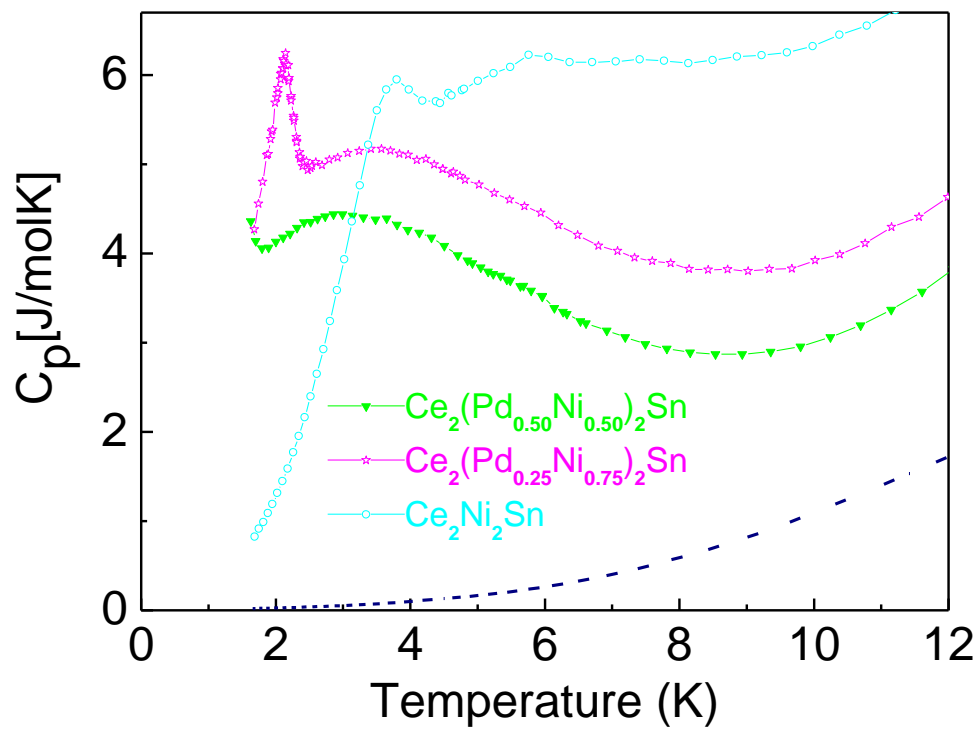
La queue de  $C_p(T)$  au-dessus de  $T_{N1}$  révèle la présence de l'augmentation des corrélations magnétiques liées à la formation de cellules magnétiques entre  $Ce$  –proches voisins [13]. La petite bosse autour de  $6 K$  des composés dopés peut être attribuée à une petite quantité de phase étrangère, probablement  $CePd_{1-x}Ni_x$ , qui ordonne autour de cette température [15] ou à la contribution de certaines traces de  $Ce_2O_3$ . La chaleur spécifique de la phase riche en  $Ni$  montre des comportements complètement différents, une faible transition à  $T_{N2}$  (concentration en  $Ni$ ), est suivi d'un maximum étendu, voir figure 34c. Contrairement à la transition de phase typique observé dans la figure 34a, la transition magnétique dans  $Ce_2Ni_2Sn$  suggère que la phase ordonnée est formée par une condensation des états qui peuvent avoir un caractère itinérant au-dessus de  $T_{N2}$ . Dans les deux figures 34b et c, la référence à la contribution des phonons est représentées par les composés respectives en  $La$  dont les contributions sont soustraites afin d'obtenir la contribution magnétique  $C_m(T)$ .



**Figure 34a:** Dépendance thermique de la chaleur spécifique  $C_{\text{mag}}$ . Les courbes en lignes continues représentent les points calculés dans le modèle présenté en première partie [70].



**Figure 34b** : Dépendance thermique de la chaleur spécifique ( $C_p$ ): phases riches en Pd. La courbe en pointillé représente la contribution des phonons.



**Figure 34c** : Dépendance thermique de la chaleur spécifique ( $C_p$ ): phases riches en Ni. La courbe en pointillé représente la contribution des phonons.

$Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$	$T_K^{(th)}$	$J_m$	$T_K^{(S_m)}$	$T_N$	$M(0)/M_0$	$\gamma_{calculée}$	$\gamma_{experimentale}$
$Ce_2Pd_2Sn$	2.9	13.00	3.4	4.8	0.83	0.209	0.111
$Ce_2(Pd_{0.9}Ni_{0.1})_2Sn$	2.8	13.23	3.3	4.3	0.76	0.298	0.121
$Ce_2(Pd_{0.8}Ni_{0.2})_2Sn$	2.7	13.71	3.2	3.9	0.69	0.380	0.161
$Ce_2(Pd_{0.75}Ni_{0.25})_2Sn$	2.5	12.13	3.0	3.4	0.68	0.440	0.203

**Tableau 10:** Valeurs comparées des températures de Kondo et des coefficients de chaleur spécifique électronique.

$T_K^{(th)}$ : Température de Kondo déduire de l'ajustement des courbes de chaleur spécifique [70].

$T_K^{(S_m)}$ : Température de Kondo extraite de la courbe de l'entropie :  $S_m(T_K) = \frac{2}{3} R \ln 2$

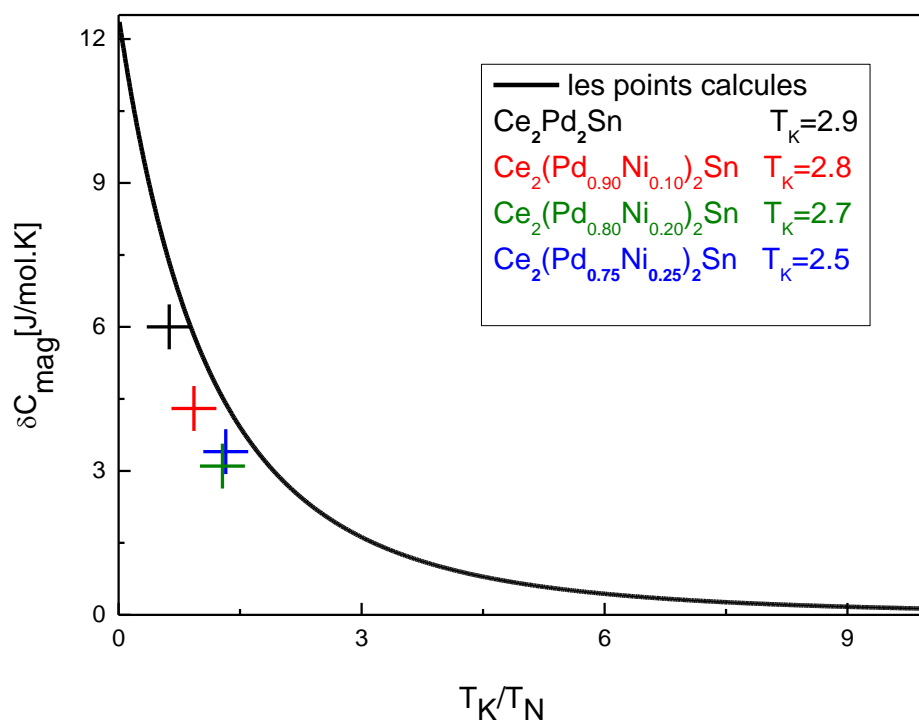
$$\gamma: \text{Coefficient de chaleur spécifique électronique } \gamma_{calculée} = \frac{\pi}{3T_K} \frac{K^2}{B} \left[ \frac{1}{\left(1 + \frac{jM(0)/M_0}{T_K}\right)^2} \right]$$

### 6-3 Discussion :

La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique à haute température ( $T > 100K$ ) est caractéristique des systèmes à base de Cérium, où les six niveaux de la configuration de la règle de Hund  $J = \frac{5}{2}$  sont éclatés par l'effet du champ cristallin CEF. Pour le composé stœchiométrique  $Ce_2Pd_2Sn$ , le premier doublet excité a été évalué à  $\Delta_1 \approx 50 K$  [13]. Un tel éclatement excède largement la température de Kondo et donc les propriétés magnétiques à basse température du côté riche en  $Pd$  peuvent

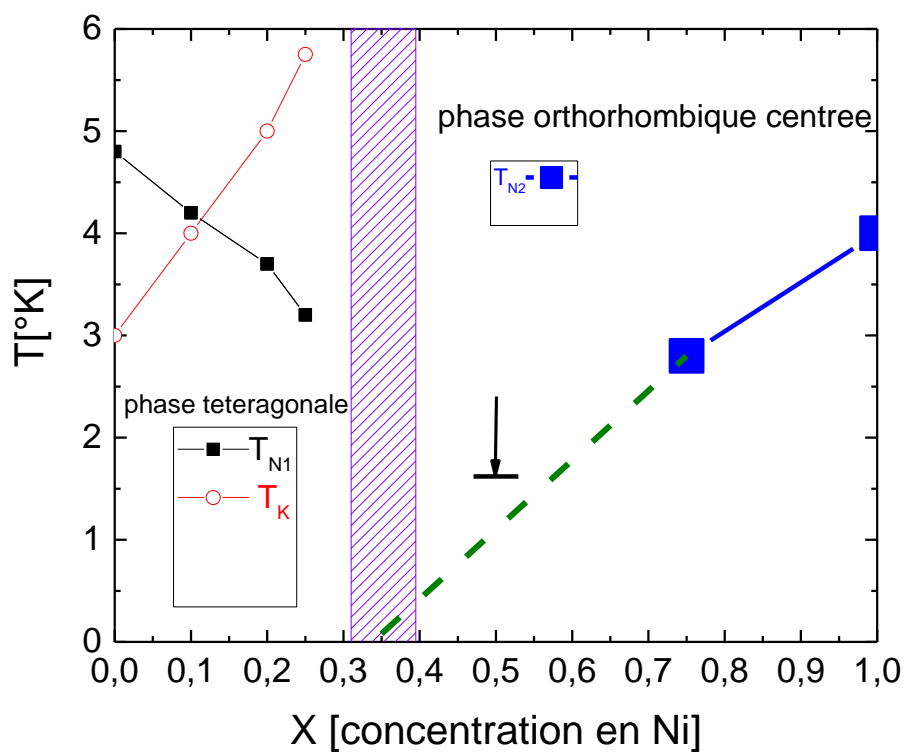
être attribuées seulement au doublet de Kramer de l'état fondamental. Ceci n'est pas le cas de la phase riche en  $\text{Ni}$ , où la température  $\theta_P$  observée ( $\theta_P \propto T_K$ ) est beaucoup plus grande. Dans ce cas, la possibilité d'un chevauchement entre les premiers niveaux fondamentaux excités du champ cristallin doit être pris en considération car  $\theta_P$  et  $\Delta_1$  deviennent comparables. Les courbes d'aimantation à basse température indiquent clairement que dans la phase riche en  $\text{Pd}$ , le moment magnétique de  $\text{Ce}$  se comporte comme fortement localisé, tandis que sur le côté riche en  $\text{Ni}$ , il diminue rapidement quand la teneur en  $\text{Ni}$  augmente. Il convient de noter, que la courbe de  $M(H)$  de l'échantillon pour  $x = 0.4$  atteint une valeur relativement grande  $\mu = 0.9\mu_B$  à  $5T$  pour l'isotherme  $1.8 K$ . Cette valeur est plus grande que celle de l'échantillon en  $x=0.25$  malgré la saturation de  $M(H)$  de ce dernier à un champ magnétique assez faible  $\mu_0 H < 1 T$ .

Ce comportement confirme le caractère localisé du moment de  $\text{Ce} - 4f$  dans la phase riche en  $\text{Pd}$ , alors que dans celle riche en  $\text{Ni}$ , il correspond à un type de magnétisme itinérant, qui existe dans certains composés de  $\text{Ce}$  et qui peuvent subir une transition magnétique à un champ très élevé [76].

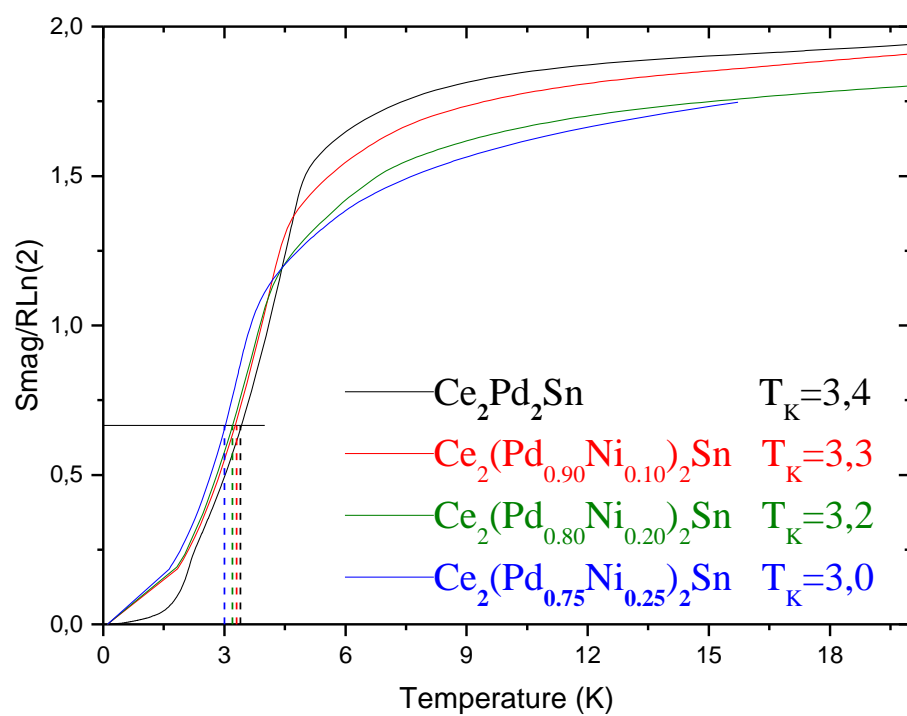


**Figure 35** : le  $\Delta C_p$  comme une fonction du rapport  $T_K/T_{N1}$  [70].

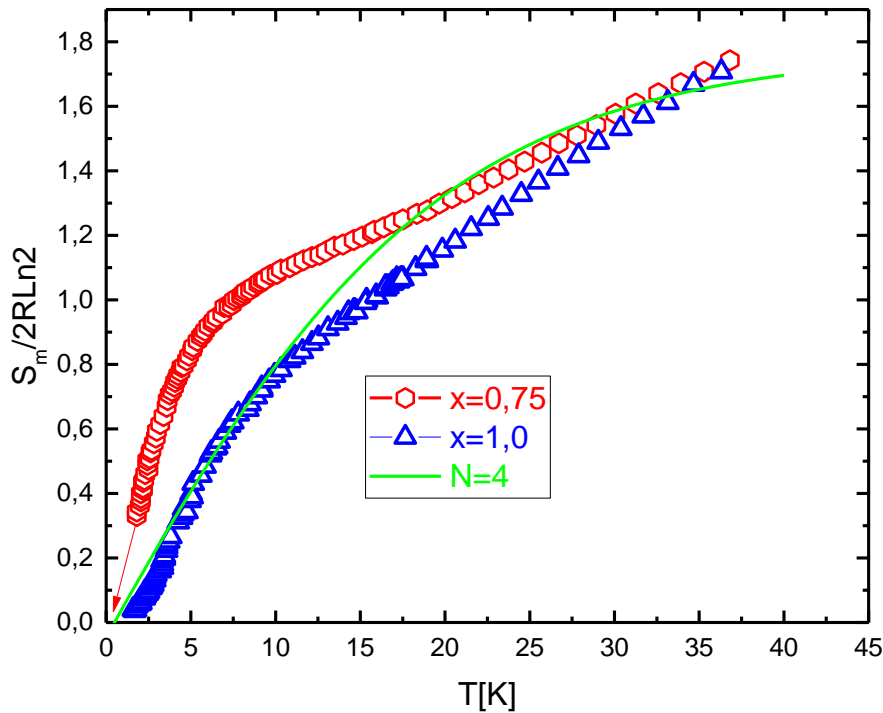




**Figure 36** : Diagramme de phase magnétique du système  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ . Comprenant les deux phases structurales. La flèche indique la limite inférieure des mesures expérimentales de la chaleur spécifique pour  $x = 0,5$  et la ligne en pointillés les extrapolations proposées jusqu'à  $T_{N2} = 0 K$ .



**Figure 37a** : Dépendance thermique de l'entropie pour  $x \leq 0.25$  allant jusqu'à  $T = 20$  K.



**Figure 37b:** Dépendance thermique de l'entropie pour  $x \geq 0.75$  allant jusqu'à  $T = 40$  K. . Courbe continue : prédiction théorique pour un état fondamental  $N=4$  avec une température caractéristique  $T_0 = 30$  K.

### **6-3-a** Côté riche en Pd:

Comme il est mentionné précédemment la variation thermique de  $C_p$  pour  $x < 0.3$  est caractérisée par un saut  $\Delta C_p$  bien défini à  $T = T_{N1}$ . Pour  $x = 0$ ,  $\Delta C_p = 8.3$  J/Kmol de Ce au lieu de  $\Delta C_p(T_K = 0) = 12.5$  J/Kmol de Ce comme il est connu pour un système à deux niveaux  $s = 1/2$ .

En augmentant la concentration en Ni, les gaps observés dans la chaleur spécifique (les  $\Delta C_p(T_{N1})$ ) et les températures des transitions magnétiques (les  $T_{N1}$ ) diminuent (voir figure 34a) ce qui indique une croissance modérée de l'effet d'hybridation qui conduit à une augmentation progressive de  $T_K(x)$ .

Afin d'évaluer la variation de la température de Kondo  $T_K(x)$  au sein de cette gamme de faibles concentrations en Ni, nous avons appliqué un modèle de niveau résonant basé sur des calculs de champ moléculaire pour un spin  $\frac{1}{2}$  [70] pour décrire le  $\Delta C_p$  comme une fonction du rapport  $T_K/T_{N1}$  voir figure 35. A partir de l'ajustement de la courbe théorique [70] avec les points expérimentaux nous avons extrait pour l'échantillon  $x = 0$ , la valeur de la température de Kondo correspondante  $T_K \approx 3K$ . Cette valeur diminue avec la concentration en Pd jusqu'à environ  $\approx 2.5K$  pour  $x = 0.25$ , voir les courbes en lignes continu dans la figure 36. En dépit de cette variation, il est clair que les échelles de l'énergie  $T_{N1}$  et  $T_K$  sont comparables dans cette gamme de concentration.

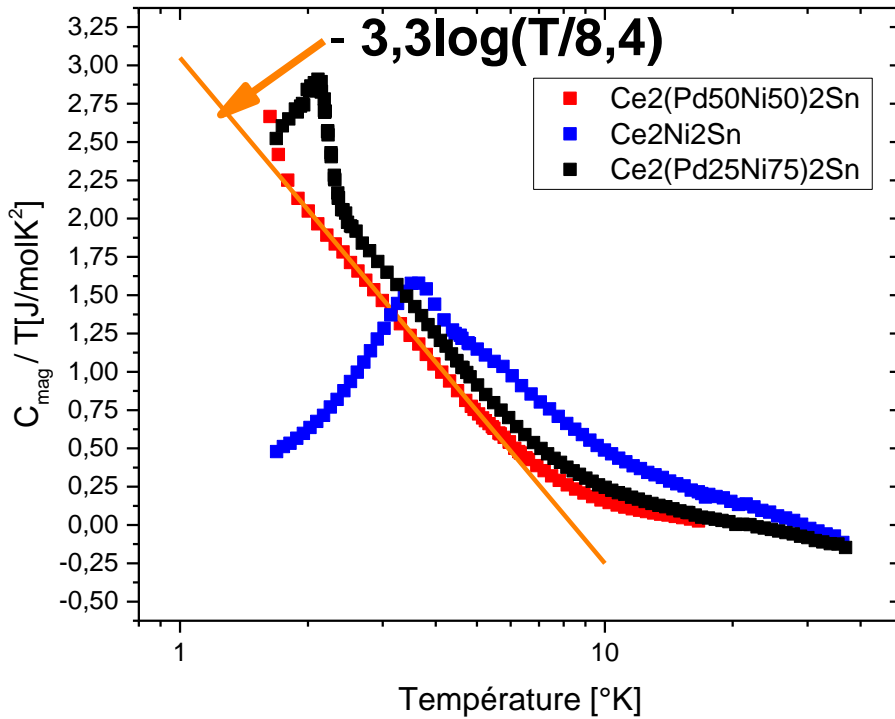
Dans la figure 37a et b, on montre l'évolution thermique de l'entropie magnétique calculée comme  $S_m = \int C_m/TdT$ . Notez que l'entropie est évaluée en unité atomique de Ce. Le comportement des alliages du côté riche en Pd est attendu pour des moments 4f bien localisés ( voir figure38). Le plateau de  $S_m(T)$  autour de  $T = 20K$  confirme que le doublet de l'état fondamental est complètement occupé à cette température et que le premier doublet excité de l'effet du champ cristallin ne contribue pas aux propriétés magnétiques de l'état fondamental. En appliquant le critère de Desgranges-Schotte [77] de  $S_m(T = T_K) \simeq 2/3R \ln 2$  pour des atomes singulets de Kondo, les valeurs de  $T_K(x)$  extraites à partir de ce critère sont bien comparables avec celles extraites des analyses des variations de chaleur spécifique et ou des sauts  $\Delta C_p \left( \frac{T_K}{T_N} \right)$ , voir tableau 10.

### **6-3-a** Côté riche en Ni:

Le comportement particulier de la chaleur spécifique sur le côté riche en Ni mérite des analyses plus approfondies car, comme il est représenté dans la figure 34c, une faible transition à  $T = T_{N2}$  est suivi par un maximum très large à température plus élevé. Cette dépendance thermique inattendue peut être expliquée une fois les débuts des  $T_{N2}$  sont pris en compte. En extrapolant cette température à l'ordre zéro, c'est-à-dire  $T_{N2} \rightarrow 0$  avec la diminution en teneur de Ni tel que représenté dans le diagramme de phase de la figure 36, la présence d'un point critique quantique QCP [78] peut être attendu à  $x_{cr} = 0.35 \pm 0.05$ .

Il est bien connu que l'existence d'un point critique quantique, influe sur les propriétés thermiques dues aux fluctuations quantiques associées à une faible énergie et qui induisent une dépendance thermique particulière des paramètres physiques, connu comme un comportement de non liquide de fermi [79].

L'une des prédictions théoriques largement observées expérimentalement est la dépendance de  $\frac{C_m(T)}{T}$  proportionnellement à  $-\log\left(\frac{T}{T^*}\right)$ , où  $T^*$  est l'échelle caractéristique de l'énergie de la queue de  $C_m(T)/T$ . Un tel comportement est observé pour l'échantillon en  $x = 0.5$  et  $0.75$  (avec  $T_{N2} < 1.5$  et  $= 2.14 K$  respectivement comme il est représenté dans la figure 38).



**Figure 38** : La dépendance logarithmique de la contribution magnétique à la chaleur spécifique  $\frac{C_m}{T}$  en fonction de la température pour les échantillons riche en Ni. La ligne continue représente une référence de la dépendance logarithmique calculée pour l'échantillon  $x=0.5$ .

Dans le cas du  $Ce_2Ni_2Sn$ , la dépendance à la température au dessus de la transition est pratiquement dominée par des corrélations magnétiques classiques car à  $T_{N2} = 3.8 K$  les fluctuations thermiques quantiques sont dominées par des fluctuations thermiques classiques [80].

Il y a une contradiction apparente au sein du comportement magnétique observé dans ces échantillons riches en Ni. Bien que les valeurs de  $M(2 K, 5 T)$  diminuent rapidement quand la teneur en Ni augmente (voir la figure 33c), une transition antiferromagnétique demeure avec une augmentation du saut  $\Delta C_m(T_{N2})$  à partir de  $T_{N2} \approx 1.5 K$  jusqu'à  $T_{N2} \approx 3 K$  pour  $x = 1$ . Ce comportement complexe peut être

compris en comparant  $T_K$  et l'éclatement du premier doublet excité de l'effet du champ cristallin  $\Delta_1$ .

Selon les valeurs de  $\theta_p(x)$  de cette région de concentration riche en Ni, une amélioration de l'écrantage Kondo (c-à-d  $T_K$ ) est prévue à l'égard de la phase tétragonale. Dans ce contexte,  $T_K(x)$  devient comparable à  $\Delta_1$ . Malheureusement une évaluation directe et indépendante de ces paramètres n'est pas possible. Cependant, l'analyse de la variation thermique de la contribution magnétique à l'entropie fournit une information significative concernant la distribution des niveaux élargis.

A partir des mesures de chaleur spécifique jusqu'à 40 K des échantillons de plus fortes teneurs en Ni (c-à-d  $x = 0.75$  et  $x = 1.0$ ), on peut tracer  $S_m(T)$ , comme il est montré dans la figure 37b. Dans cette figure on peut voir comment  $S_m(T)$  dépasse déjà la valeur  $2R\ln 2$  à  $T \approx 9 K$  et continue de croître jusqu'à au dessus de

$$S_m = 1.6 * (2R\ln 2) \text{ à } T = 40K.$$

Un comportement similaire est observé dans l'échantillon  $x = 1$  (c-à-d  $Ce_2Ni_2Sn$ ) mais avec une augmentation beaucoup plus monotone de  $S(T)$ . En comparant avec le comportement de  $S_m(T)$  côté Pd où la distribution des niveaux d'énergies est nette, il est évident qu'il y a un chevauchement des niveaux fondamentaux des premiers niveaux excités du champ cristallin.

Ceci est la clé pour comprendre le comportement magnétique complexe des alliages riches en Ni, qui montrent une diminution des moments magnétiques avec une faible augmentation simultanée de  $T_{N2}$ . Le premier effet est entraîné par l'augmentation des états d'hybridation 4f, tandis que le deuxième effet, il est entraîné par l'augmentation de la densité de l'état fondamental due à l'excès de contribution des niveaux d'énergies des états (inférieurs) excités du champ cristallin CEF.

Une telle amélioration de densité d'états des niveaux d'énergie inférieures est supportée par l'augmentation de la contribution à la chaleur spécifique  $C_m/T$  au dessus de  $T_{N2}$  déduite de figure 38, qui augmente à partir de  $0.2 J/molK^2$  pour  $x = 0.5$  jusqu'à  $0.45 J/molK^2$  pour  $x = 1$  autour de  $T \approx 15K$ .

Le faible moment effectif et la température d'ordre relativement élevée sont typiques des systèmes magnétiques itinérants [81], à condition que la densité d'états soit suffisamment grande. Ce scénario est favorisé par la réduction des distances Ce-Ce entraînée par la réduction des paramètres de maille  $a$  et  $b$ .

Une représentation simplifiée de cette situation serait comme si l'on passait de façon continue de la situation d'un état fondamental dégénéré de  $N = 2$  à un état fondamental dégénéré de  $N = 4$ . Dans la figure 37b, nous incluons la prédiction théorique de l'état dégénéré pour  $N = 4$  avec une température caractéristique  $T_0 = 30 \text{ K}$  [53]. Cette comparaison indique clairement que malgré la contribution des niveaux d'énergie du premier état excité du champ cristallin (CEF), dans ce système l'état fondamental pour  $N = 4$  n'est pas atteint. Une situation similaire a été observée dans d'autres systèmes de Ce fortement anisotropes comme le cas de *CeTiGe* [76].

Les propriétés magnétiques à basse température sont résumées dans le diagramme de phase magnétique présenté dans la figure 36. Du côté riche en *Pd* les échelles comparables d'énergie Kondo et magnétique peuvent être déterminées tandis que du côté riche en *Ni* l'extrapolation de  $T_{N2} \rightarrow 0$  est évaluée à  $x_{cr} = 0.35 \pm 0.05$ .



## *Conclusion générale*

Certains alliages ou composés métalliques de terres rares possèdent des propriétés remarquables dues à l'interaction d'échange entre les ions magnétiques et les électrons de conductibilité (effet Kondo) et à un état de valence "inter-médiaire" (fermions lourds). Ces phénomènes présentent un intérêt fondamental et font l'objet depuis une vingtaine d'années de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Récemment, l'intérêt principal s'est porté sur la compétition entre l'effet Kondo et les couplages interatomiques pouvant conduire à un ordre magnétique dans les systèmes concentrés "en terre rare". Le but de notre travail était de décrire les propriétés physiques - notamment la chaleur spécifique, la susceptibilité magnétique et l'aimantation- des composés intermétalliques en présence des deux effets antagonistes (l'effet Kondo et l'interaction RKKY) ; en calculant les courbes de ces grandeurs thermodynamiques en fonction du rapport  $J/T_K$  ou  $T_K/T_N$ . Nous avons utilisé le modèle de Bredl (modèle dérivé de celui de Schotte et Schotte) où les interactions magnétiques intersites (interactions RKKY) sont traitées dans l'approximation d'un champ moléculaire dépendant de la température. Dans le cas où l'interaction RKKY et l'effet Kondo coexistent, ce modèle nous permet d'avoir l'évolution des propriétés physiques du système en fonction du rapport des énergies d'échange magnétique et Kondo.

Nous avons élaboré trois programmes principaux qui calculent : l'aimantation, la chaleur spécifique, et la susceptibilité magnétique.

Le premier programme calcule l'aimantation en fonction du rapport  $J/T_K$  à température nulle ( $T=0K$ ), suivie par un autre programme qui donne la variation de  $T_K/T_N$  en fonction du paramètre  $J/T_N$ . En tenant compte des résultats du premier programme ( $T=0K$ ), nous avons pu déterminer la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température. L'aimantation en fonction d'un champ extérieur ( $H$ ) appliqué est calculée à l'aide d'un quatrième programme. Dans ce cas, dans l'hamiltonien du système, l'énergie du champ magnétique extérieur  $g\mu_H H$  s'ajoute évidemment à l'énergie du champ moléculaire.

La variation de la susceptibilité magnétique à  $T=0$  et  $H=0$  ( $\chi_{00}$ ) est calculée en fonction de  $J/T_K$ . Un dernier programme relativement complexe calcule la variation thermique de la chaleur spécifique. Les courbes calculées, montrent à la température d'ordre  $T_N$ , que la chaleur spécifique chute brutalement, à cause de la transition d'un état magnétique vers un état non magnétique. Après analyse des résultats obtenus nous avons aboutit aux conclusions suivantes :

-l'ensemble des propriétés physiques caractéristiques des composés intermétalliques sont déterminées par le paramètre  $J/T_K$ .

-Il est impossible d'atteindre l'ordre magnétique si le rapport des énergies  $|J/T_K|$  - rapport des énergies d'échanges intersites entre les électrons 4f et les électrons de conduction (caractérisé par la constante d'échange  $J$ ) et énergie de Kondo- est inférieur à la valeur critique  $\pi/2$ .

-Dans l'état ordonné, les moments spontanés sont réduits par l'effet Kondo et définis par la valeur du rapport  $J/T_K$ .

-La transition magnétique est accompagnée d'une anomalie de la chaleur spécifique  $C_m$ , également réduite par rapport à sa valeur dans l'état magnétique fictif

correspondant non perturbé  $\left( \delta C_m = \frac{3}{2} K_B N_a \left( \frac{M(0)}{M_0} \right)^{2.73} \right)$ . A partir de calculs numériques

une corrélation entre la variation  $(\delta C_m)_{T=T_N}$  et le rapport  $T_K/T_N$  est mise en évidence.

Les résultats que nous avons obtenus, notamment la variation du saut de chaleur spécifique en fonction du rapport  $T_K/T_N$ , et la variation du rapport  $\left( \frac{\gamma}{\chi_{00}} \right)$  en fonction

du paramètre  $J/T_K$  sont en bon accord avec des résultats expérimentaux.

Le problème Kondo, est traité dans de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, et reste un sujet d'actualité.

La seconde partie de ce travail a été consacrée aux propriétés physiques des échantillons du système  $Ce_2(Pd_{1-x}Ni_x)_2Sn$ . La substitution des atomes de  $Pd$  par celle de  $Ni$  isoélectronique conduit à un changement de structure cristallographique à

partir d'un réseau tétragonale pour  $x \lesssim 0.3$  à un réseau orthorhombique centré pour  $x \gtrsim 0.4$  après une réduction du volume d'environ 1% au changement de structure.

La contraction du volume du côté riche en  $Pd$  induit une augmentation modéré de la température de Kondo dont la valeur est comparable à  $T_{N1}$ . Cela induit une diminution de  $T_{N1}$  jusqu'à la limite de la stabilité de phase.

Sur le côté riche en  $Ni$ , le système se comporte comme un fermion lourd faiblement magnétique avec un renforcement de l'état fondamental dégénéré. Notamment, une transition magnétique  $T_{N1}$  apparait dans le côté riche en  $Ni$  favorisée par l'augmentation de l'énergie faible des états.

Alors que la chaleur spécifique montre une dépendance de  $C_m(T)/T$  Proportionnelle a  $-\log(\frac{T}{T^*})$  qui est indicateur d'existence d'un point critique quantique, extrapolaient à  $x_{cr} \simeq 0.35$ .

Les faibles valeurs de  $C_m(T)$  sont requises pour ce comportement inattendu qui se produit dans un champ magnétique itinérant moyen.

En raison des échelles comparables de  $T_K$  et des énergies des niveaux de champ cristallin (éclatés), l'état fondamental et le premier état excité du champ cristallin commence à se chevaucher sans parvenir à un quadruplet dégénéré de l'état fondamental.

# *Annexes*

## Annexe A

D'après le modèle de Schotte et Schotte l'expression analytique de la chaleur spécifique est déterminée à partir de la différentiation de l'énergie libre  $F_{2J+1}$  (voir chapitre 2). De cette expression de la chaleur spécifique, nous avons déduit les limites à basse et haute température (voir Annexe A1 et A2 respectivement) :

L'expression de la chaleur spécifique s'écrit :

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + ig\mu_B H)^2}{(2\pi K_B T)^2} \left[ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (19)$$

$\psi'$  désigne la dérivé première de la fonction digamma  $\psi$ .

$T_K$  : la température de Kondo.

$2J+1 = N$  désigne la dégénérescence de spin.

$K_B$  : la constante de Boltzmann ( $K_B = 1.38.10^{23}$  joule – seconde)

$\mu_B$  : le magnéton de Bohr

$H$  : champ magnétique.

$g$  : facteur de Landé.

## ANNEXE A1

$$C = K_B \frac{2J\Delta}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + ig\mu_B H)^2}{(2\pi K_B T)^2} \left[ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (19)$$

La limite à basse température ( $T \rightarrow 0$ ) est obtenue en utilisant :

$$F'(Z) = \frac{dF(Z)}{dZ} = \frac{1}{Z} - \frac{1}{2Z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{Z^{2n+1}} \quad (A1.1)$$

où  $B_{2n}$  sont les nombres de Bernoulli, ils peuvent être obtenus à partir  $\zeta(2n)$  :

$$B_{2n} = (-1)^{n-1} \frac{2(2n)!}{(2\pi)^{2n}} \zeta(2n) ; \zeta \text{ désigne la fonction zéta de Riemann.}$$

$\zeta(n) = \frac{2^{n-1}|B_n|\pi^n}{n!}$ , (pour  $n \geq 2$ ) est une autre relation qui relie ces deux séries de nombres.

n	$B_{2n}$	$\zeta(2n)$
1	1/6	$\pi^2/6$
2	-1/30	$\pi^4/90$
3	1/42	$\pi^6/945$
4	-1/30	$\pi^8/9450$
5	5/66	$\pi^{10}/93555$
6	-691/2730	$\pi^{12}/638512875$
7	7/6	
8	-3617/510	
9	43867/798	
10	-174611/330	
11	854513/138	

**Tableau (A-1)** : Valeurs de  $B_{2n}$  et  $\zeta(2n)$  pour  $n$  donné.

En posant dans l'expression (19)  $z = \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T}$

$N=2J+1$  nombre de dégénérescence de spin, l'équation (19) dévient :

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re}\left\{z^2 \left[ N^2 \psi'(1+zN) - \psi'(1+z) \right] \right\} \quad (\text{A1.2})$$

Nous cherchons  $\psi'(1+zN)$  et  $\psi'(1+z)$

Parmi les propriétés de la fonction digamma on a  $\psi'(Z) = F'(Z-1)$

$$F'(Z-1) = \frac{1}{Z-1} - \frac{1}{2(Z-1)^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(Z-1)^{2n+1}},$$

Puis on prend  $1 + zN = Z \Rightarrow zN = Z - 1$  d'où on aura  $\psi'(zN + 1) = F'(zN)$

En écrivant  $\psi'(z + 1) = F'(z)$  Pour  $N=1$ , l'équation (A1.2) devient

$$\begin{aligned}
 C &= K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ z^2 \left[ N^2 \left( \frac{1}{Nz} - \frac{1}{2(Nz)^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(Nz)^{2n+1}} \right) - \left( \frac{1}{z} - \frac{1}{2z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(z)^{2n+1}} \right) \right] \right\} \\
 C &= K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ (N-1) + \frac{(Nz)^2 \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} - N^{2n+1} z^{2n} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n}}{(Nz)^{2n+1}} \right\} \\
 C &= -2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} - N^{2n+1} z^{2n} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n}}{(Nz)^{2n-1}} \right\} = -2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} (1 - N^{2n-1})}{(Nz)^{2n+1}} \right\} \quad (A1.3)
 \end{aligned}$$

En écrivant  $z = a + ib$  où  $a$  et  $b$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de  $z$ . En calculant la somme jusqu'à l'ordre 9 nous avons obtenu.

$$\begin{aligned}
 C &= -2K_B \operatorname{Re} \left\{ B_2 \frac{(1-N)}{N(a+ib)} + B_4 \frac{(1-N^3)}{N^3(a+ib)^3} + B_6 \frac{(1-N^5)}{N^5(a+ib)^5} + B_8 \frac{(1-N^7)}{N^7(a+ib)^7} + B_{10} \frac{(1-N^9)}{N^9(a+ib)^9} \right. \\
 &+ B_{12} \frac{(1-N^{11})}{N^{11}(a+ib)^{11}} + B_{14} \frac{(1-N^{13})}{N^{13}(a+ib)^{13}} + B_{16} \frac{(1-N^{15})}{N^{15}(a+ib)^{15}} + B_{18} \frac{(1-N^{17})}{N^{17}(a+ib)^{17}} + B_{20} \frac{(1-N^{19})}{N^{19}(a+ib)^{19}} + \dots \left. \right\} \dots (A1.4)
 \end{aligned}$$

À champ nul ( $H=0 \Leftrightarrow b=0$ )

$$\begin{aligned}
 C(T) &= \left\{ B_2 \frac{(N-1)}{N a} + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3 a^3} + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5 a^5} + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7 a^7} + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9 a^9} \right. \\
 &+ B_{12} \frac{(N^{11}-1)}{N^{11} a^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)}{N^{13} a^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)}{N^{15} a^{15}} + B_{18} \frac{(N^{17}-1)}{N^{17} a^{17}} + B_{20} \frac{(N^{19}-1)}{N^{19} a^{19}} + \dots \left. \right\}
 \end{aligned}$$

Avec  $a = \frac{T_K}{2\pi K_B T}$  en remplaçant dans  $C(T)$  on trouve :

$$\begin{aligned}
C(T) = 2K_B \left\{ B_2 \frac{(N-1)(2\pi K_B T)}{N T_K} + B_4 \frac{(N^3-1)(2\pi K_B T)^3}{N^3 T_K^3} + B_6 \frac{(N^5-1)(2\pi K_B T)^5}{N^5 T_K^5} + B_8 \frac{(N^7-1)(2\pi K_B T)^7}{N^7 T_K^7} \right. \\
\left. + B_{10} \frac{(N^9-1)(2\pi K_B T)^9}{N^9 T_K^9} + B_{12} \frac{(N^{11}-1)(2\pi K_B T)^{11}}{N^{11} T_K^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)(2\pi K_B T)^{13}}{N^{13} T_K^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)(2\pi K_B T)^{15}}{N^{15} T_K^{15}} + \dots \right\} \quad (A1.5)
\end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture on écrit :  $\mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$

$$\boxed{
\begin{aligned}
\lim_{\mathcal{T} \rightarrow 0} C(\mathcal{T}) = 2K_B \left\{ B_2 \frac{(N-1)(2\pi K_B \mathcal{T})}{N} + B_4 \frac{(N^3-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^3}{N^3} + B_6 \frac{(N^5-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^5}{N^5} + B_8 \frac{(N^7-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^7}{N^7} \right. \\
\left. + B_{10} \frac{(N^9-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^9}{N^9} + B_{12} \frac{(N^{11}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{11}}{N^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{13}}{N^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)(2\pi K_B \mathcal{T})^{15}}{N^{15}} + \dots \right\} \dots (A1.6)
\end{aligned}
}$$



**ANNEXE A2**

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + ig\mu_B H)^2}{(2\pi K_B T)^2} \left[ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (19)$$

La limite à haute température ( $T \rightarrow \infty$ ) est obtenue en utilisant :

$$F(Z) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) Z^{n-1} \quad (A2.1)$$

$$\text{Avec } \gamma = \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \frac{\zeta(n)}{n}$$

En posant dans l'expression (19)  $z = \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T}$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ z^2 \left[ N^2 \psi'(1+zN) - \psi'(1+z) \right] \right\} \quad (A2.2)$$

Nous cherchons à trouver  $\psi'(1+zN)$  et  $\psi'(1+z)$ .

Parmi les propriétés de la fonction digamma on a  $\psi'(Z) = F'(Z-1)$  .

$$F'(Z-1) = \frac{dF(Z)}{dZ} = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (Z-1)^{n-2},$$

Puis on prend  $1+zN = Z \Rightarrow zN = Z-1$

$$\text{On aura } \psi'(Nz+1) = F'(Nz) \Rightarrow F'(Nz) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (Nz)^{n-2}$$

et

$$\psi'(z+1) = F'(z) \Rightarrow F'(z) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^{n-2}, \quad \text{l'équation (A2.2) devient}$$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ z^2 \left[ N^2 \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (Nz)^{n-2} - \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^{n-2} \right] \right\} \Rightarrow$$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \left[ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (Nz)^n - \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^n \right] \right\} \Rightarrow$$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^n [N^n - 1] \right\}$$

$$\text{Avec } z = \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} = a + ib \quad \left( a = \frac{T_K}{2\pi K_B T}, b = \frac{g\mu_B H}{2\pi K_B T} \right)$$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n)(n-1)(a+ib)^n [N^n - 1] \right\}$$

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \begin{aligned} &\zeta(2)(a+ib)^2 [N^2 - 1] - 2\zeta(3)(a+ib)^3 [N^3 - 1] + 3\zeta(4)(a+ib)^4 [N^4 - 1] \\ &- 4\zeta(5)(a+ib)^5 [N^5 - 1] + 5\zeta(6)(a+ib)^6 [N^6 - 1] - 6\zeta(7)(a+ib)^7 [N^7 - 1] \\ &+ 7\zeta(8)(a+ib)^8 [N^8 - 1] - 8\zeta(9)(a+ib)^9 [N^9 - 1] + 9\zeta(10)(a+ib)^{10} [N^{10} - 1] + \dots \end{aligned} \right\}$$

On calcul C jusqu'un l'ordre n=8

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \left\{ \begin{aligned} &\zeta(2)(a)^2 [N^2 - 1] - 2\zeta(3)(a)^3 [N^3 - 1] + 3\zeta(4)(a)^4 [N^4 - 1] \\ &- 4\zeta(5)(a)^5 [N^5 - 1] + 5\zeta(6)(a)^6 [N^6 - 1] - 6\zeta(7)(a)^7 [N^7 - 1] \\ &+ 7\zeta(8)(a)^8 [N^8 - 1] \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.3})$$

En remplaçant a et J par les termes qui conviennent on obtient que :

$$C = K_B \frac{(N-1)T_K}{\pi K_B T} - 2K_B \left\{ \begin{aligned} &\zeta(2) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^2 [N^2 - 1] - 2\zeta(3) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^3 [N^3 - 1] + 3\zeta(4) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^4 [N^4 - 1] \\ &- 4\zeta(5) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^5 [N^5 - 1] + 5\zeta(6) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^6 [N^6 - 1] - 6\zeta(7) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^7 [N^7 - 1] \\ &+ 7\zeta(8) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^8 [N^8 - 1] \end{aligned} \right\}$$

Les valeurs de  $\zeta(n)$  pour n=2,.....8 sont données aux tableaux précédents

Pour simplifier l'écriture on prend  $\mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$  donc notre équation dévient

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} C(\mathcal{T}) = K_B \frac{(N-1)}{\pi K_B \mathcal{T}} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \begin{aligned} &\zeta(2) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^2 [N^2 - 1] - 2\zeta(3) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^3 [N^3 - 1] + 3\zeta(4) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^4 [N^4 - 1] \\ &- 4\zeta(5) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^5 [N^5 - 1] + 5\zeta(6) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^6 [N^6 - 1] - 6\zeta(7) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^7 [N^7 - 1] \\ &+ 7\zeta(8) \left( \frac{1}{2\pi K_B \mathcal{T}} \right)^8 [N^8 - 1] \end{aligned} \right\} \dots (\text{A2.4})$$

## Annexe B

D'après le modèle de Schotte et Schotte l'expression analytique de la susceptibilité magnétique de l'énergie libre  $F_{2J+1} = -K_B T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(T_K/\pi)dE}{(E - g\mu_B H)^2 + T_K^2} \ln \left[ \sum_{-J}^{+J} \exp(E_J/K_B T) \right]$ . De cette expression de la susceptibilité magnétique, nous avons déduit les limites à basse et haute température (voir Annexe B1 et B2 respectivement) :

### ANNEXE B1

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right\} \quad (\text{B1.1})$$

La limite à basse température ( $T \rightarrow 0$ ) est obtenue en utilisant :

$$F'(Z) = \frac{dF(Z)}{dZ} = \frac{1}{Z} - \frac{1}{2Z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{Z^{2n+1}} \quad (\text{B1.2})$$

où  $B_{2n}$  sont les nombres de Bernoulli, ils peuvent être obtenus à partir  $\zeta(2n)$  :

$$B_{2n} = (-1)^{n-1} \frac{2(2n)!}{(2\pi)^{2n}} \zeta(2n) ; \zeta \text{ désigne la fonction zéta de Riemann.}$$

$$\zeta(n) = \frac{2^{n-1} |B_n| \pi^n}{n!}, \text{ (pour } n \geq 2) \text{ est une autre relation qui relie ces deux séries de}$$

nombres.

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ \frac{(N-1)}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N^2 B_{2n} (1 - N^{2n-1})}{(NZ)^{2n+1}} \right\},$$

on écrit  $z$  sous forme  $z = a + ib$ , avec  $a = \frac{T_K}{2\pi K_B T}$  et  $b = \frac{g\mu_B H}{2\pi K_B T}$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \frac{(N-1)}{a} + \operatorname{Re} \left\{ \frac{N}{(a+ib)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n} (1 - N^{2n-1})}{(N(a+ib))^{2n}} \right\} \right\},$$

$$(a+ib)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2} a^{n-2}b^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3} a^{n-3}b^3 + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{4} a^{n-4}b^4 + \dots$$

$$(a + ib)^2 = a^2 - b^2 + 2iab$$

$$(a + ib)^4 = a^4 + b^4 + 6a^2b^2 + i(4a^3b - 4ab^3)$$

$$(a + ib)^6 = a^6 - 15a^4b^2 + 15a^2b^4 + i(6a^6b - 20a^3b^3 - 6ab^5)$$

$$(a + ib)^8 = a^8 + b^8 - 28a^6b^2 + 60a^4b^4 - 28a^2b^6 + i(8a^7b - 56a^5b^3 - 56a^3b^5 - 8ab^7)$$

$$(a + ib)^{10} = a^{10} - b^{10} - 45a^8b^2 + 210a^6b^4 - 210a^4b^6 + 45a^2b^8 + i(10a^9b - 60a^7b^3 - 252a^5b^5 - 120a^3b^7 + 10b^9)$$

On multiplie le de dénominateur par son conjugué (pour chaque valeur de n).

A champ nul ( $H = 0 \Leftrightarrow b = 0$ ), on obtient:

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \frac{(N-1)}{a} + \left[ \frac{N}{a} \left[ B_2 \frac{(1-N)}{(Na)^2} + B_4 \frac{(1-N^3)}{(Na)^4} + B_6 \frac{(1-N^5)}{(Na)^6} + B_8 \frac{(1-N^7)}{(Na)^8} + B_{10} \frac{(1-N^9)}{(Na)^{10}} \right] \right] \right\} \quad (B1.3)$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \frac{(N-1)}{a} + \left[ B_2 \frac{(1-N)}{Na^3} + B_4 \frac{(1-N^3)}{N^3 a^5} + B_6 \frac{(1-N^5)}{N^5 a^7} + B_8 \frac{(1-N^7)}{N^7 a^9} + B_{10} \frac{(1-N^9)}{N^9 a^{11}} \right] \right\}$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{(2\pi^2 K_B T)a} \left\{ 1 - \left[ B_2 \frac{1}{Na^2} + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3 a^4 (N-1)} + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5 a^6 (N-1)} + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7 a^8 (N-1)} + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9 a^{10} (N-1)} \right] \right\}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{T_K \pi} \left\{ 1 - \left[ B_2 \frac{1}{N} \frac{(2\pi K_B T)^2}{T_K^2} + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3 (N-1)} \frac{(2\pi K_B T)^4}{T_K^4} + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5 (N-1)} \frac{(2\pi K_B T)^6}{T_K^6} + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7 a^8 (N-1)} \frac{(2\pi K_B T)^8}{T_K^8} + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9 (N-1)} \frac{(2\pi K_B T)^{10}}{T_K^{10}} \right] \right\}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi(T) = \chi(0) \left\{ 1 - \left[ B_2 \frac{1}{N} (2\pi K_B T)^2 + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3 (N-1)} (2\pi K_B T)^4 + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5 (N-1)} (2\pi K_B T)^6 + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7 a^8 (N-1)} (2\pi K_B T)^8 + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9 (N-1)} (2\pi K_B T)^{10} \right] \right\} \quad \dots (B1.4)$$

$$\text{avec } \chi(0) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{T_K \pi} \quad \text{et } T = \frac{T}{T_K}.$$

**ANNEXE B2**

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ (2J+1)^2 \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} (2J+1) \right) - \psi' \left( 1 + \frac{T_K + ig\mu_B H}{2\pi K_B T} \right) \right\} \dots (B1.1)$$

La limite à haute température ( $T \rightarrow \infty$ ) est obtenue en utilisant :

$$F(Z) = -\gamma + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) Z^{n-1} \quad \Rightarrow \quad F'(Z) = \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) Z^{n-2} \quad (B2.1)$$

$$\begin{cases} \psi'(Nz+1) = F'(Nz) \\ \psi'(z+1) = F'(z) \end{cases}, \quad \text{donc par un calcul analogue à celui que nous avons fait pour la}$$

chaleur spécifique à haute température l'équation (B1.1) dévient :

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ N^2 \left[ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) (Nz)^{n-2} - \left( \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^{n-2} \right) \right] \right\} \Rightarrow$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ \left[ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) N^n (z)^{n-2} - \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^{n-2} \right] \right\}$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \zeta(n) (n-1) z^{n-2} [N^n - 1] \right\},$$

en retenant les termes jusqu'à 4 on trouve que :

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \operatorname{Re} \left\{ \zeta(2) [N^2 - 1] - 2\zeta(3) (a + ib) [N^3 - 1] + 3\zeta(4) (a + ib)^2 [N^4 - 1] \right\}, \quad \text{avec } z = a + ib$$

on a  $\operatorname{Re}(a + ib) = a$ ,  $\operatorname{Re}(a + ib)^2 = a^2$  avec  $a = \frac{T_K}{2\pi K_B T}$  ( puisque  $b=0$  à cause de  $H=0$ )

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \zeta(2) [N^2 - 1] - 2\zeta(3) a [N^3 - 1] + 3\zeta(4) a^2 [N^4 - 1] \right\},$$

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{2\pi^2 K_B T} \left\{ \zeta(2) \frac{[N^2 - 1]}{[N - 1]} - 2\zeta(3) a \frac{[N^3 - 1]}{[N - 1]} + 3\zeta(4) a^2 \frac{[N^4 - 1]}{[N - 1]} \right\},$$

on multipliant les deux membres de cette égalité par  $\left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^{-1}$  on trouve que :

$$\chi(T) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^{-1} = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{\pi T_K} \left\{ \zeta(2) \frac{[N^2 - 1]}{[N - 1]} - 2\zeta(3) a \frac{[N^3 - 1]}{[N - 1]} + 3\zeta(4) a^2 \frac{[N^4 - 1]}{[N - 1]} \right\}, \quad \text{on voit}$$

le terme  $\chi(0) = \frac{(g\mu_B)^2 (N-1)}{\pi T_K}$  apparaît bien claire dans cette équation

$$\frac{\chi(T)}{\chi(0)} = \frac{T_K}{2\pi K_B T} \left\{ \zeta(2)[N+1] - 2\zeta(3) \frac{T_K}{2\pi K_B T} \frac{[N^3-1]}{[N-1]} + 3\zeta(4) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^2 \frac{[N^4-1]}{[N-1]} \right\}$$

$$\frac{\chi(T)}{\chi(0)} = \frac{T_K \zeta(2)[N+1]}{2\pi K_B T} \left\{ 1 - 2\zeta(3) \frac{T_K}{2\pi K_B T} \frac{[N^3-1]}{[N^2-1]} + 3\zeta(4) \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right)^2 [N^2+1] \right\} \quad (B2.2)$$

le passage à la limite ( $T \rightarrow \infty$ ) donne :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\chi(T)}{\chi(0)} = \frac{\pi[N+1]}{12K_B T} \left\{ 1 - \frac{6\zeta(3)}{2\pi^3 K_B T} \frac{[N^3-1]}{[N^2-1]} + \left( \frac{1}{20\pi K_B^2 T} \right)^2 [N^2+1] \right\},$$

Cette expression peut aisément s'écrire sous la forme.

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\chi(T)}{\chi(0)} \right) = \frac{C'}{\mathcal{T} + \theta + \frac{\theta^2 - \beta^2}{\mathcal{T}}} \quad (B2.3)}$$

$$\text{Avec } C' = \frac{\pi(N+1)}{12K_B}, \quad \theta = \frac{6\zeta(3)(N^3-1)}{\pi^3 K_B (N^2-1)}, \quad \beta^2 = \frac{20\pi}{K_B} (N^2+1) \quad \text{et} \quad \mathcal{T} = \frac{T}{T_K}$$

## Annexe C1

### Aimantation spontanée

Expression de l'énergie libre d'après Schotte et Schotte :

$$F_{N=2S+1} = -2T \operatorname{Re} \left\{ \ln \Gamma \left( 1 + \frac{T_K + iE}{2\pi T} N \right) - \ln \Gamma \left( 1 + \frac{T_K + iE}{2\pi T} \right) \right\} + (N-1) \frac{T_K}{\pi} \left( 1 - \ln \frac{DN}{2\pi T} \right) - \left( \frac{T_K}{\pi} + T \right) + \frac{J}{2} \left( \frac{M}{M_0} \right)^2 \dots (35)$$

avec  $K_B = 1$ ,  $\Gamma$  désigne la fonction gamma et  $E$  le champ moléculaire ( $E = J(M/M_0)$ ).

L'aimantation spontanée peut être obtenue en minimisant l'énergie libre par rapport à

$$\frac{M(T)}{M_0} \text{ c'est-à-dire } \frac{\partial F}{\partial (M(T)/M_0)} = 0.$$

$$-2T \operatorname{Re} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial (1+Nz)} \ln \Gamma(1+Nz) \right] \frac{\partial (1+Nz)}{\partial m(T)} - \left[ \frac{\partial}{\partial (1+z)} \ln \Gamma(1+z) \right] \frac{\partial (1+z)}{\partial m(T)} \right\} + Jm(T) = 0,$$

$$\text{Avec } z = \frac{T_K + iE}{2\pi T} \text{ et } m(T) = \frac{M(T)}{M_0}$$

En utilisant la propriété suivante de la fonction Gamma :

$$\frac{d^{n+1}}{dZ^{n+1}} \ln \Gamma(Z) = \frac{d^n}{dZ^n} \psi(Z) \quad \text{à l'ordre } n$$

À l'ordre  $n=0$  on a :

$$\frac{d}{dZ} \ln \Gamma(Z) = \psi(Z) \tag{C.1}$$

en tenant compte de la relation (C.1), on trouve :

$$-2T \operatorname{Re} \left\{ \psi(1+Nz) \frac{\partial (1+Nz)}{\partial m(T)} - \psi(1+z) \frac{\partial (1+z)}{\partial m(T)} \right\} + Jm(T) = 0 \Rightarrow$$

$$-2T \operatorname{Re} \left\{ \psi(1+Nz) \left( \frac{iJN}{2\pi T} \right) - \psi(1+z) \left( \frac{iJ}{2\pi T} \right) \right\} + Jm(T) = 0$$

$N$  est le nombre de dégénérescence de spin  $N = 2S + 1$  pour  $S = \frac{1}{2} \Rightarrow N = 2$ .

$$\text{En écrivant } \psi(1+2z) = A + iB \quad \begin{cases} A = \operatorname{Re} \psi(1+2z) \\ B = \operatorname{Im} \psi(1+2z) \end{cases}$$

$$Jm(T) = \frac{J}{\pi} \operatorname{Im} \{ -2\psi(1+2z) + \psi(1+z) \} \tag{C.2}$$

$$\psi^{(n)}(mz) = \delta n_0 \ln m + \frac{1}{m^{n+1}} \sum_{k=0}^{m-1} \psi^{(n)}\left(z + \frac{k}{m}\right) \quad \delta n_0 \begin{cases} 1 \text{ si } n_0 = 0 \\ 0 \text{ si } n_0 > 0 \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Pour  $n = 0, m = 2$ , l'expression (C.3) devient

$$\psi(2z) = \ln 2 + \frac{1}{2} \psi(z) + \frac{1}{2} \psi\left(z + \frac{1}{2}\right), \text{ d'où on tire } \psi(1+2z)$$

$$\psi(1+2z) = 2\psi(2z) - 2\ln 2 + \psi(z) \quad (\text{C.4})$$

$$\psi(1+z) \text{ se déduit de la formule } \psi(1+Nz) = \psi(z) + \sum_{k=1}^n \frac{1}{z+k-1} \text{ avec } N=1 \text{ et } n=1 \quad (\text{C.5})$$

Puis en remplaçant (C.4) et (C.5) dans l'expression (C.2), on trouve l'expression de l'aimantation pour  $S = \frac{1}{2}$ :

$$m(T) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_k + iE}{2\pi T} \right) \right\}$$

Le signe (-) qui apparaît dans (C.6) n'est pas de signification physique.

Pour 2 sous-réseau l'expression (C.6) devient alors :

$$\boxed{m(T) = \frac{2}{\pi} \text{Im} \left\{ \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_k + ijm(T)}{2\pi T} \right) \right\}} \quad \text{avec } m(T) = \frac{M(T)}{M_0} \text{ et } jm(T) = E \quad (\text{C.6})$$



## Annexe C2

### Aimantation spontanée à $T=0^\circ\text{K}$

Pour trouver la limite de l'aimantation spontanée à basse température ( $T \rightarrow 0$ ), il suffit de faire le développement limité au premier ordre de  $m(T)$  au voisinage de ( $T = 0$ ).

$$\psi(z) = \ln z - \frac{1}{2z} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2nz^{2n}} \quad \text{où } B_{2n} \text{ désigne les nombres de Bernoulli} \quad (\text{C.7})$$

Dans (C.7), en prenant  $z = \rho \exp(i\varphi)$

$$\psi(z) = \ln[\rho \exp(i\varphi)] - \frac{1}{2z} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2nz^{2n}} \quad (\text{C.8})$$

À basse température on se contente seulement du premier terme, car les autres

$\left( \frac{1}{2z} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2nz^{2n}} \right)$  sont négligeables. Donc l'équation (C.8) devient

$$\psi(z) = \ln \rho + i\varphi \quad (\text{C.9})$$

À  $T=0$ , l'équation (C.6) devient :

$$m(0) = \frac{2}{\pi} \varphi \quad (\text{C.10})$$

En posant dans l'équation (C.6)  $Z = \frac{1}{2} + \frac{T_K + iE}{2\pi T} = a + ib$ ,

$$\text{Le déphasage } \varphi = \arctg \frac{b}{a} = \arctg \frac{E}{T_K + \pi T} \quad (\text{C.11})$$

En remplaçant (C.11) dans (C.10), on trouve :

$$\boxed{m(0) = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{jm(0)}{T_K}} \quad (\text{C.12})$$

## Annexe C3

### Calcul numérique de l'aimantation

$$m(T) = \frac{2}{\pi} \text{Im} \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right), \text{ avec } Z = \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right)$$

En utilisant la propriété suivante de la fonction digamma:

$$\psi^{(n)}(Z) = (-)^{n+1} n! \sum_{k=0}^{\infty} (Z+k)^{-(n+1)} \quad \text{Avec } (Z \neq 0, -1, -2, -3, \dots) \quad (\text{C.13})$$

$$\psi^{(0)} \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} + k \right)^{-1} \quad \text{À l'ordre } n=0 \quad (\text{C.14})$$

En remplaçant (C.14) dans (C.6), on obtient :

$$m(T) = \frac{2}{\pi} \text{Im} \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} + k \right)^{-1} \quad (\text{C.15})$$

Puis, on prend l'imaginaire de la somme, en multipliant par le conjugué du dénominateur, l'expression de  $m(T)$  devient:

$$\psi^{(0)} \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\pi T j m(T))}{(T_K + T\pi + 2\pi T k)^2 + (j m(T))^2}$$

En remplaçant dans (C.15), on obtient

$$m(T) = \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\pi T j m(T))}{(T_K + T\pi + 2\pi T k)^2 + (j m(T))^2}$$

Cette expression peut être écrite sous la forme :

$$\boxed{m(T) = 4T j m(T) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(T_K + T\pi + 2\pi T k)^2 + (j m(T))^2}} \quad (\text{C.16})$$

## Annexe C4

### Aimantation spontanée au voisinage de ( $T=T_N$ ).

$$m(T) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right) \right\}$$

On pose  $Z = \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T}$

Quand  $T \rightarrow T_N \Rightarrow Z \rightarrow Z_N$ ,  $Z_N = \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}$  et ( $m(T)=0$  lorsque  $T=T_N$ )).

Le développement de Taylor au voisinage d'un point (a) est :

$$f(x) = f(a) + (x-a)f'(a) + \frac{(x-a)^2}{2!} f''(a) + \frac{(x-a)^3}{3!} f'''(a) + \dots$$

$$\psi(Z) = \psi(Z_N) + (Z - Z_N)\psi'(Z_N) + \dots$$

L'aimantation spontanée est nulle lorsque  $T = T_N$ , ce qui nous permet d'écrire

$$\psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} \right) = \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T} \right) + \left( \frac{T_K + i j m(T)}{2\pi T} - \frac{T_K}{2\pi T_N} \right) \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T} \right) \quad (C.17)$$

En remplaçant (C.17) dans (C.6), on obtient :

$$m(T) = \frac{2}{\pi} \frac{j m(T)}{2\pi T} \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T} \right) \Rightarrow \frac{1}{j} = \frac{1}{\pi^2 T} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right).$$

Lorsque  $T \rightarrow T_N$  on aura :

$$\boxed{\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right)} \quad \text{Loi d'approche quand } (T \rightarrow T_N) \quad (C.18)$$

En l'absence de l'effet Kondo ( $T_K=0$ ), l'équation (C.18) devient :

$$\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \psi' \left( \frac{1}{2} \right) \quad \text{Avec} \quad \psi' \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{\pi^2}{2}$$

$$\boxed{\frac{T_N}{j} = \frac{1}{2}} \quad (C.19)$$

## Annexe C5

### Limite de $(T_N/J)$ lorsque $(T_K/T_N)$ tend vers 0.

on fait le développement limité de  $\psi'\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}\right)$  au voisinage de  $\left(\frac{T_K}{T_N} = 0\right)$  de l'équation (C.18).

en posant  $Z = \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}$

$$\lim_{\substack{T_K \rightarrow 0 \\ T_N}} Z = \lim_{\substack{T_K \rightarrow 0 \\ T_N}} \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right) = 1/2 = Z_N.$$

Le développement au deuxième ordre de  $\psi'(Z)$  au voisinage de  $Z_N$ , donne

$$\psi'(Z) = \psi'(Z_N) + (Z - Z_N)\psi''(Z_N) + \dots \Rightarrow$$

$$\psi'(Z) = \psi'\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T_K}{2\pi T_N}\right)\psi''\left(\frac{1}{2}\right) \quad (C.20)$$

En utilisant l'expression suivante :

$$\psi^{(n)}\left(\frac{1}{2}\right) = (-1)^{n+1} n! (2^{n+1} - 1) \zeta(n+1) \text{ avec } n=1,2,3,\dots \quad (C.21)$$

Pour  $n=2$  :  $\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2}\right) = -14\zeta(3)$ , avec  $\zeta(3) = 1.2020$

On trouve que :

$$\psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}\right) = \frac{\pi^2}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} (-14\zeta(3)) \quad (C.22)$$

On remplaçant dans (C.22) dans (C.18), on trouve que :

$$\boxed{\frac{T_N}{J} = \frac{1}{2} - 0.54 \frac{T_K}{T_N}} \quad (C.23)$$

## Annexe C6

### Calcul numérique de $\frac{T_N}{j}$

$$\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \psi'(Z), \text{ Tel que } Z = \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}.$$

Soit le développement en série de  $\psi'$

$$\psi'\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} + k\right)^2} \quad (\text{C.24})$$

En remplaçant (C.23) dans (C.18), on obtient :

$$\boxed{\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} + k\right)^2}} \quad (\text{C.25})$$

Cas particulier pour  $\frac{T_K}{T_N} \gg 1,$

$$\boxed{T_N = \frac{2}{\pi^2} j - \frac{T_K}{\pi}} \quad (\text{C.26})$$

## Annexe C7

### L'expression de la susceptibilité différentielle $\chi_{00}$

On a le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{M_A}{M_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{jM_B/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right) \\ \frac{M_B}{M_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{jM_A/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right) \end{cases} \quad (\text{C.27})$$

La différentiation de ces deux équations par rapport à H, nous donne :

$$\begin{cases} \frac{1}{M_0} \left( \frac{\partial M_A}{\partial H} \right) = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\left[ (j/M_0) \left( \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) + g\mu_B \right] / T_K}{1 + \left[ \frac{jM_B/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right]^2} \right) \\ \frac{1}{M_0} \left( \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\left[ (j/M_0) \left( \frac{\partial M_A}{\partial H} \right) + g\mu_B \right] / T_K}{1 + \left[ \frac{jM_A/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right]^2} \right) \end{cases}$$

la somme membre à membre de ces deux équations donne:

$$\frac{1}{M_0} \left( \frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\left[ j/M_0 \left( \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) + (g\mu_B) \right] / T_K}{1 + \left( \frac{jM_B/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right)^2} + \frac{\left[ j/M_0 \left( \frac{\partial M_A}{\partial H} \right) + (g\mu_B) \right] / T_K}{1 + \left( \frac{jM_A/M_0 + g\mu_B H}{T_K} \right)^2} \right) \quad (\text{C.28})$$

Dans la limite  $H \rightarrow 0$ , et avec  $M = |M_A| = |M_B|$  (aimantation d'un sous-réseau à  $T=0K$ ),

cette expression dévient :

$$\frac{2}{M_0} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right) = \frac{4}{\pi} \left( \frac{\left[ j/M_0 \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right) + (g\mu_B) \right] / T_K}{1 + \left( \frac{jM/M_0}{T_K} \right)^2} \right), \text{ d'où on tire}$$

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \frac{2(g\mu_B/\pi T_K)M_0}{1 - \frac{2j}{\pi T_K} + \left(\frac{jM/M_0}{T_K}\right)^2} \quad \text{on sait que } M_0 = \frac{1}{2}g\mu_B N_A$$

On peut écrire cette expression sous la forme :

$$\chi_{00} = \frac{(g\mu_B)^2/\pi T_K}{1 - \frac{2j}{\pi T_K} + \left(\frac{jM/M_0}{T_K}\right)^2} \quad (\text{C.29})$$

Où  $\frac{\partial M}{\partial H}$  désigne la susceptibilité différentielle  $\chi_{00}$  à  $T=0\text{K}$  et  $H=0$ , avec une interaction d'échange ( $j \neq 0$ )

## Annexe C8

### L'expression de la chaleur spécifique C(T).

$$C_{S=1/2}(T) = 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \left[ 1 - \left( \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right) \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (48)$$

avec  $E(T)$  le champ moléculaire donné par la relation :  $E(T) = \mathcal{J} \frac{M(T)}{M_0}$ .

l'équation (48) peut s'écrire sous la forme :

$$C(T) = 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} - \left( \frac{1}{2\pi K_B T} \right)^2 \left[ \left( T_K^2 - E^2 + TE \frac{\partial E}{\partial T} \right) + i \left( 2T_K E - TT_K \frac{\partial E}{\partial T} \right) \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\}$$

pour simplifier l'écriture on prend :

$$Z = \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T}, \quad \alpha = T_K^2 - E^2 + TE \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \beta = 2T_K E - TT_K \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \text{et } \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) = a + ib$$

$$C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - \frac{2K_B}{(2\pi K_B T)^2} (\alpha a - \beta b) \quad (C.31)$$

$$\text{Tel que } a = \operatorname{Re} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \text{ et } b = \operatorname{Im} \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right)$$

Pour la numérisation on utilise le développement en série suivant :

$$\psi'(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left( \frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} + k \right)^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left( \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi K_B T} + k \right) + \frac{iE(T)}{2\pi K_B T} \right)^2} \quad (C.32)$$

De (C.32), on tire la partie réelle et imaginaire de  $\psi'(Z)$  :

$$\operatorname{Re} \psi = \frac{(2\pi K_B T)^2 (\lambda^2 - E^2)}{D} \quad \text{et} \quad \operatorname{Im} \psi = \frac{(2\pi K_B T)^2 (-2E\lambda)}{D}$$

Avec  $\lambda = T_K + \pi K_B T + 2\pi K_B K T$  et  $D = (\lambda^2 - E^2)^2 + (2E\lambda)^2$ .  
on obtient l'expression de la chaleur spécifique:



$$\boxed{C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - 2K_B \left\{ \alpha \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\lambda^2 - E^2)}{D^2} (2E\beta) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda}{D^2} \right\}} \quad (C.33)$$

Avec :  $\alpha = T_K^2 - E^2 + TE \frac{\partial E}{\partial T}$ ,  $\beta = 2T_K E - TT_K \frac{\partial E}{\partial T}$  .

On retrouve le cas particulier du modèle de Schotte et Schotte pour un champ moléculaire nul ( $E=0$ ).

:

$$\boxed{(E = 0) \Rightarrow (D = \lambda^4) \Rightarrow C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - 2K_B T_K^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^2}} \quad (C.34)$$

## Annexe C9

### L'expression du coefficient électronique $\gamma$ de la chaleur spécifique.

Un développement limité au premier ordre en T de la fonction trigamma  $\psi'$  de la chaleur spécifique à basse température permet de déterminer l'expression du coefficient électronique  $\gamma$  de la chaleur spécifique. En utilisant le résultat  $\frac{dM}{dT}(T \rightarrow 0) = 0$ , dans la limite  $H=0$ , et pour un spin  $S=1/2$  nous avons pu obtenir à l'aide de l'expression (48):

$$\gamma = \left( \frac{C_{s=1/2}(T)}{T} \right)_{T \rightarrow 0} = \frac{2K_B}{T} \operatorname{Re} \left\{ \frac{z}{T} \left[ 1 - \left( \frac{z}{T} - \frac{\partial z}{\partial T} \right) \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{z}{T} \right) \right] \right\} \quad (\text{C.35})$$

Avec  $z = \frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B}$  ; en posant  $Z = \frac{1}{2} + \frac{z}{T}$  quand  $T \rightarrow 0 \Rightarrow Z \cong \frac{z}{T}$

$$\psi'(Z) = Z + \frac{1}{2Z^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{Z^{2n+1}} \quad \text{avec } \left( Z \rightarrow \infty \text{ dans } |\arg Z| < \pi \right) \quad (\text{C.36})$$

Pour les basses températures, on se contente seulement de  $n=1$ .

$$\psi'(Z) = \frac{1}{Z} + \frac{1}{2Z^2} + \frac{B_2}{Z^3} \quad (\text{C.37})$$

En utilisant le résultat précédent  $\left( \frac{dM}{dT}(T \rightarrow 0) = 0 \right)$ , et en remplaçant  $\psi' \left( \frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B T} \right)$  par son développement en série (équation (C.37) dans (C.35), on obtient :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{2K_B}{T} \operatorname{Re} \left\{ \frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B T} \left[ 1 - \left( \frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B T} \right) \left( \frac{2\pi K_B T}{T_K + i\mathcal{J}m(T)} + \frac{(2\pi K_B T)^2}{2(T_K + i\mathcal{J}m(T))^2} + \frac{B_2(2\pi K_B T)^3}{(T_K + i\mathcal{J}m(T))^3} \right) \right] \right\} \\ \gamma &= \frac{2K_B}{T} \left( \frac{T_K}{2\pi K_B T} \right) - \frac{2K_B}{T} \left\{ \frac{T_K}{2\pi K_B T} + \frac{1}{2} + \frac{B_2(2\pi K_B T T_K)}{(T_K)^2 + (\mathcal{J}m(T))^2} \right\} \\ \gamma &= - \frac{B_2(2\pi^2 K_B^2 T_K)}{\pi[(T_K)^2 + (\mathcal{J}m(T))^2]} \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

avec  $B_2 = -1/6$ , cette relation peut être écrite sous la forme :

$$\boxed{\gamma = \frac{\pi K_B^2}{3T_K} \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{\mathcal{J}m(T)}{T_K} \right)^2 \right]}} \quad (\text{C.39})$$

**Références bibliographiques**

- [1] Hulliger F., J. Alloys & Comp. 221 (1995)L11.
- [2] Giovannini M., Michor H., Bauer E., Hilscher G., Rogl P., Bonelli T., Fauth F., Fischer P., Hermannsdorfer T., Keller L., Sikora W., Saccone A., Ferro R., Phys. Rev. B 61 (2000) 4044.
- [3] Mirambet F., Gravereau P., Chevalier P., Trut L., Etourneau J., J. Alloys and Comp. 191 (1993) L1.
- [4] Gordon R.A, Ijiri Y., Spencer C.M., DiSalvo F.J., J. Alloys and Comp. 224 (1995) 101.
- [5] Kaczrowsky D., Rogl P., Hiebl K., Phys. Rev. B54 (1996) 9891.
- [6] Peron M.N., Kergadallan Y., Rebizant J., Meyer D., Zwirner S., Havela L., Nakotte H., Sprilet J.C., Kalvius G.M., Colineau E., Oddou J.L., Jeandey C., Sanchez J.P., J. Alloys and Comp.201 (1993) 203.
- [7] Fourgeot F., Gravereau P., Chevalier B., Fournés L., Etourneau J., J. Alloys and Comp. 238 (1996) 102.
- [8] Bauer E., Hilscher G., Michor H., Paul Ch., Aoki Y., Sato H., Adroja D.T., Park J-G., Bonville P., Godart C., Sereni J., Giovannini M. and Saccone A., J. Phys.: Condens Matter 17 (2005) S999.
- [9] Bauer E., Khan R.T., Giovannini M., Ritter C.; Phys. Stat. Sol. 247 717 (2010).
- [10] Kim M.S., Bennett M.C and Aronson M.C.; Phys. Rev. B 77 144425 (2008).
- [11] Laffargue D., Fourgeot F., Bourè F., Chevalier B., Roisnel T. and Etourneau J., Solid State Commun. 100 575 (1996).
- [12] Miyahara S., and Ueda K; Phys. Rev. Lett. 82 3701 (1999).

## Références bibliographiques

---

- [13] Sereni J.G, Berisso M.G., Braghta A., Schmerber G., and Kappler J.P, *Phys. Rev. B* 80 024428 (2009).
- [14] Sereni J.G., Gomez Berisso M., Braghta A., Schmerber G., and Kappler J.P., *Phys. Rev. B* 81 184429 (2010).
- [15] Kappler J.P., Schmerber G., Sereni J.G; *J. Magn. Magn. Materials* 76 & 77 (1988) 185.
- [16] DiSalvo F.J., Gordon R.A., Spencer C.M., Ijiri Y.; *J. Alloys and Compd.* 224 (1995) 101.
- [17] Fourgeot F., Chevalier B., Gravereau P., Fournès L., Etourneau J., *J. Alloys and Compd.* 218 (1995) 90.
- [18] Ijir Y., and DiSalvo F.J; *J. Alloys and Compd.* 233 (1996)69.
- [19] Friedel J., *Phil. Mag.* 43, p. 153, (1952).
- [20] Friedel J., *Can. J. Phys.* 34, p.1190, (1956).
- [21] Anderson P.W., *Phys. Rev.* 124, p. 41, (1961).
- [22] Kondo J.*Prog.Theor.Phys.*32, p.37, (1964).
- [23] Coleman. P., Maple .B., et Millis. A., *J. phys.Condens. Matter* 8, (1996).
- [24] Kouwenhoven.L, and. Glazman.L, Revival of the Kondo effect, *Physics world*, january 2001.
- [25] E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnétisme*, Tome : Fondement, collection : Matière condensée- Grenoble, EDP sciences 2000(2<sup>ème</sup> édition).
- [26] Coqblin. B., "Magnétism of metals, and Alloys", édité par Cyrot. M, North Holland Publishing Company,(1982),Chap.3,pp.295-377.
- [27] Zener.C, *Phys.Rev.*87, 440(1951).
- [28] Kasuya.T, *Prog.Theor.Phys.*16, 45(1956)
- [29] Yosida. K, *Phys.Rev.*106, 893(1957) ; *ibid.*107, 396(1957).

## Références bibliographiques

---

- [30] Schrieffer J.R.,and Wolff P.A.,Phys.Rev.149,491(1966).
- [31] Degiorgi., Rev. Mod. Phys. 71, p.687, (1999).
- [32] Cox D.L.and N.Grewe, Z.Phys. B71, p.321, (1988).
- [33] Anderson P.W., *Phys. Rev.* 164, p. 352, (1967).
- [34] Anderson P.W., *J. Phys. C* 3, p. 2436, (1970).
- [35] Wilson K.G., Rev. Mod. Phys. 47, p. 773, (1975).
- [36] Nozière P.J.Low Tem.Phys.17, p.31, (1974).
- [37] Doniach S., *physica B* 91, p.231, (1977).
- [38] Nozières P. *Ann.phys.Fr.*10, 19,( 1985).
- [39] Nozières P., *Eur. Phys.J.B* 6, p.447, (1998).
- [40] Bensimon D., Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble1-, (2004).
- [41] Frolich H. and F.R.N.Nabarro, *Proc.R.Soc.A*175, p.382, (1940).
- [42] Rudermann M. H., Kittel C., *Phys. Rev.*, 96 (1954) 99.
- [43] Lacroix C.and Cyrot.M., *Phys.Rev.B.*20, P.1969, (1979).
- [44] Sakurai.J., Kubo.Y., Kondo.T., J. Pierre, E. F. Bertaut, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 1305.
- [45] Gruner and Zawadowski, *solid state commun.*, 11(1972)663.
- [46] Stewart G.R., *Rev. Mod. Phys.*56(1984)755.
- [47] Andres.K, GraebnerJ.E., et H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.*, 35 (1975) 1779.
- [48] Jullien R., Pfeuty P., Fields J. N et Doniach S.,*Phys. Colloque C5*, 40(1979) C5-293.
- [49] Lacroix C. et Cyrot M., *J. Mag. Mag. Mat.* 15-18 (1980) 65.
- [50] Lavagna M., Thèse de Doctorat d'état, Grenoble (1983).
- [51] Read N., Newns D.M. et Doniach S., *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3841
- [52] Auerbach A. et Levin K., *Phys. Rev. B* 34 (1986)3524

## Références bibliographiques

---

- [53] Coqblin B., and Schrieffer J.R., Phys.Rev.185,847(1969).
- [54] Nozière P., and Blandin A., j.Physique 41,193(1980).
- [55] Manoharan H.C., C.P.Lutz and D.M.Eigler, Nature 403, p.512, (2000).
- [56] Kei Yosida. Theory of Magnetism. Springer, second edition, (1998).
- [57] Haldane F.D.M., Phys.Rev.Lett. 40 (1978)416.
- [58] Krishna-murthy H.R., Wilkins J.W. et Wilson K.G., Phys.Rev.B 21 (1980).
- [59] Lacroix C., J. Phys.F.11(1981)2389.
- [60] Varma C.M. et Yafet Y., Phys. Rev. B13 (1976)2950.
- [61] Benoît A., Boucher J.X , Buevoz J.L., Flouquet J., Lambert B., Palleau J. et Schweizer J.J. Magn.Magn.Mat., 14 (1979)286.
- [62] Lacroix C. J. Magn. Magn. Mat. 63-64 (1987)261.
- [63] Coqblin B. et Blandin A. Adv. in Phys., 17(1968)281.
- [64] Mott N.F., Metal insulator transitions, Taylor and Francis LTD (1974).
- [65] Schotte K. D. and Schotte U. (1975) Phys. Lett. A 55 38.
- [66] Newns D.M. et Hewson A.C., J. Phys. F10 (1980)2429.
- [67] Braghta A. Thèse de Doctorat, Strasbourg (1989).
- [68] Rajan V.T., Phys. Rev. Lett. 51 (1983)308.
- [69] Lehman P., Thèse de Doctorat de L'université Louis Pasteur, Strasbourg (1987).
- [70] Hebablia N., Braghta A. J. Magn.Magn.Mat., 2523-2527 (2009) 321.
- [71] Burghardt T., Neemann H., Bauer E., and Eichler A.(2005) J. Phys.:Condens. Matter 17 S871-S876.
- [72a] Lackner R., Sieberer M., Michor H., Hilscher G., Bauer E., Salamakha P. S., Sologub O.L., and Hiebl K. (2005).

## Références bibliographiques

---

- [72b] Bauer E., Hilscher G., Michor H., Sieberer M., Scheidt E. W., Gribanov A., Seropegin Yu., Rogl P., Amato A., Song W. Y., Park J.G. Adroja D.T., Nicklas M., Sparn G., Yogi M. and Kitaoka Y. (2005) *Physica B* 359-361 360.
- [72c] Bauer E., Gratz E. and Schmitzerc C., *J. Magn.Magn.Mat.*, 63-64 (1987) 37.
- [73] Laffargue D., Bourèe S., Bourèe F., Chevalier B., J. Etourneau, Roisnel T., *J. Phys.: Condens Matter* 11 (1999) 5195.
- [74] Laffargue D., Bourèe F., Chevalier B., Etourneau J., Roisnel T.; *Physica B* 259-261 (1999)46.
- [75] Braghta A., Schmerber G., Derory A., Sereni J.G, Kappler J.P., *J. Magn. and Magn. Materials* 320 (2008)1141.
- [76] See e.g. Deppe M., Caroca-Canales N., Sereni J.G., C. Geibel; *J. of Phys. Conf. Series* 200012026 (2009).
- [77] Desgranges H.-U. and. Schotte K.D, *Physics Letters* 91A 240 (1982).
- [78] Lohneysen H.v, Rosch A., Vojta M., Wolfle P., *Rew. Mod. Phys.* 79 (2007) 1015.
- [79] Stewart G.R; *Rew. Mod. Phys.* 73 797 (2001).
- [80] Sereni J.G; *J. Low Temp. Phys.* 147 179 (2007).
- [81] DeLong L.E. ; *J. Magn. Magn. Mat.* 62 (1986) 1.