



Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTERE

INTRODUCTION A L'ETUDE THEORIQUE DE LA COMPETITION ENTRE INTERACTION MAGNETIQUE ET EFFET KONDO

Physique

Option : Physique de la matière condensée

Par

HEBABLIA NADIA

DIRECTEUR DE MEMOIRE : BRAGHTA AMMAR

Devant le Jury :



Président	M.C. SAHOUR	M.C. Université 08 Mai 1945 - Guelma
Rapporteur	A. BRAGHTA	M.C. Université 08 Mai 1945 - Guelma
Examineurs	S. DJERROUD	M.C. Université 08 Mai 1945 - Guelma
	N. DOKHANE	MC Université 08 Mai 1945 - Guelma

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, dont l'aide, le soutien, les encouragements permanents, m'ont permis de poursuivre ma passion. Je ne cesserai de les remercier en leurs souhaitent une longue vie pleine de joie et de prospérité et qu'Allah me fasse toujours à la hauteur de leurs espoirs.

A mes frères, MOUSSA, DJAMEL, et surtout ABDELKADER, ABDELAZIZ, NACIR.

A mes sœurs DJAMILA, AICHA et son époux RABI.

A mes nièces SAMEH, MANEL, à mes neveux AHLEM, AIMEN, AIYOUB.

A mon futur époux MOHAMMED SALAH BOUTALEB.

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 ce mémoire. Il m'a accueilli dans son bureau et m'a donné son ordinateur personnel. Pendant toute la durée de ce mémoire, 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 Monsieur le docteur SAHOUR MOHAMMED CHERIF, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie Madame DJERROUD SACIA, Maître de Conférence, elle a suivi régulièrement l'évolution de mon travail, et m'a fait l'honneur d'être examinatrice de ce mémoire.

Je tiens à remercier, Mademoiselle DOKHANE NAHED, Maître de Conférence, pour avoir accepté d'en être examinatrice.

Je remercie également, le docteur AZZOUZA, pour les discussions sur les questions mathématiques.

Le GRAND MERCI appartient à mes parents qui ont été les premiers à m'initier aux secrets des sciences exactes (mathématique et physique). Je les remercie du fond de mon cœur et je leur dédie ce manuscrit.

Mes remerciements vont également à mes sœurs DJAMILA et AICHA, elles ont renforcé mon intérêt pour la recherche fondamentale, et m'ont donné le courage de continuer à travailler dans ce domaine. A mes frères KADER, ABDELAZIZ, NACIR, MOUSSA et DJAMEL, pour leurs soutien, affectif et moral.

Un très grand merci à MOHAMMED SALAH BOUTALEB, mon mari, pour m'avoir soutenu, encouragé et m'aider à traverser les moments les plus difficiles de ces dernières années.

Et je n'oublierai pas enfin de remercier mes amies NACIRA et LATIFA, pour m'avoir toujours soutenues et encouragées.

Sommaire

Introduction générale2

Généralités sur les terres rares.....4

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.16

1-2-b Composés intermétalliques à base de Cérium17

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.....24

2-1 Propriétés physiques.....24

2-1-a Propriétés thermodynamiques.....24

2-1-b Propriétés magnétiques.....25

2-2 Etat fondamental.....26

2-3 L'effet Kondo.....27

2-3-a L'effet Kondo à une impureté.....28

2-3-b L'effet Kondo à plusieurs impuretés.....30

2-3-c La Température de Kondo31

2-3-d Diagramme de phase magnétique du réseau Kondo....32

<u>2-4</u> Interaction des électrons f avec la bande de conduction	33
<u>2-5</u> Interaction magnétique de type RKKY.....	34
<u>2-6</u> Interaction de type Kondo	36
<u>2-7</u> Compétition entre interaction de type RKKY et de type Kondo.....	38
<u>2-8</u> Systèmes des électrons fortement corrélés	40

Chapitre3- Introduction aux Modèles théoriques.....44

<u>3-1</u> Le modèle d'Anderson à une impureté.....	45
<u>3-1-a</u> Approximation de Hartree-Fock	47
<u>3-1-b</u> Limite Kondo.....	47
<u>3-1-c</u> Limite de valence intermédiaire.....	48

Chapitre4-Méthodes de résolution du problème Kondo...50

<u>4-1</u> Méthodes de résolution exacte.....	50
<u>4-1-a</u> Méthode de Bethe-Ansatz.....	50
<u>4-1-b</u> Méthode de groupe de normalisation.....	51
<u>4-2</u> Méthodes de résolution par approximation modèles phénoménologiques.....	52
<u>4-2-a</u> Modèle de Schotte et Schotte.....	52
<u>4-2-b</u> Modèle de News et Hewson.....	59
<u>4-2-c</u> Modèle de Rajan.....	63

Chapitre 5 - Corrélation entre (J/T_K ou T_K/T_N) et quelques grandeurs thermodynamiques et magnétiques des systèmes Kondo.....70

- 5-1** L'aimantation spontanée.....71
 - 5-1-a** Calcul numérique de l'aimantation.....72
 - 5-1-b** Variation de l'aimantation en fonction de J/T_K 75
 - 5-1-c** Aimantation spontanée en fonction d'un champ extérieur H...76
 - 5-1-d** Discussion.....77

- 5-2** Variation du rapport T_K/T_N en fonction du paramètre J/T_K 77
 - 5-2-a** Calcul numérique78
 - 5-2-b** Discussion.....80

- 5-3** Susceptibilité magnétique en fonction du rapport J/T_K81
 - 5-3-a** Calcul numérique.....82
 - 5-3-b** Discussion.....83

- 5-4** La chaleur spécifique en fonction de la température.....84
 - 5-4-a** Calcul numérique.....84
 - 5-4-b** Discussion.....87

- 5-5** Comportement du rapport (γ/χ_{00}) en fonction du paramètre J/T_K89
 - 5-5-a** Discussion.....91

- 5-6** Application.....92

Conclusion générale.....97

Annexes.....99

Références bibliographiques.....121

RESUME

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. Le travail présenté 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 ce mémoire.

ABSTRACT

The research topic, presented in this memory, 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 this memory.

ملخص

يدور موضوع هذه المذكرة حول دراسة السلوك المغناطيسي لعنصر السيريوم (Ce) عند تضارب كلا من المغناطيسية و ظاهرة Kondo والعمل المنجز في هذه المذكرة يعتبر كمدخل أولي لدراسة المركبات المعدنية دراسة نظرية, حيث أن الخصائص المرفقة بهذه المركبات المعدنية والتي تتعلق بتجهين الإلكترونات من نوع (electrons f) المسولة عن المغناطيسية و الكترونات النقل, تؤدي الى تشكيل ترابط من نوع Kondo, او الى حالة تكافؤ وسطية. ومن الممكن تقديم تفسير لمجموع هذه الخصائص بالاعتماد على منهج Kondo و تفاعلات التبادل المدروسة في حالة تقرب الحقل الجزئي. وفكرة هذا المنهج مستمدة أساساً من منهج Schotte et Schotte لمستويات التجاوب. خلال دراستنا هذه, سمح لنا هذا المنهج بالتمييز بين الحالة الأساسية المثارة بظاهرة Kondo, و الحالة 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, وإنما فقط يظهر عزوم مغناطيسية مقلصة بسبب ظاهرة Kondo و معرفة بالمقدار J/T_K . أما نتائج الحسابات التي تحصلنا عليها من خلال إتباعنا منهج Kondo فتعتبر أساس عملنا هذا.

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.

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. 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. 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.

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 [Friedel 1952,1956] dans les années 50, suivis par ceux de Anderson, ont permis à [Kondo 1964] 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 [Coleman, Maple, Millis 1996, Kouwenhoven, Glazman 2001]

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 4fⁿ 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'euprimum 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°1).

Il existe pour le cérium deux phases compactes (toutes les deux cubiques à faces centrées), le cérium γ et le cérium α . 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).

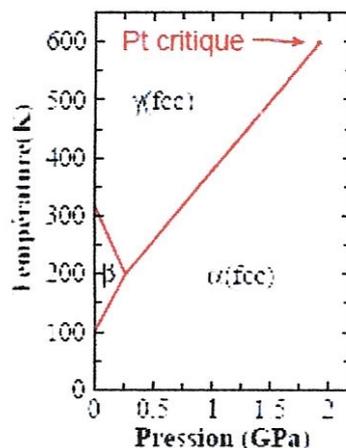


Figure 1 : Diagramme de phase du Cérium

La maille du Cérium α , comparée à la maille du Cérium γ , est plus contractée.

La transition γ - α 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 α l'électron f^1 est plutôt délocalisé et au contraire pour la phase γ 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 γ - α ($\Delta V/V \approx 14\%$) 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 CeTh_x ou 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 ERATHS

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

NORTH- HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, P.O. BOX 103, Amsterdam, The Netherlands**ELECTRONIC PROPERTIES OF TRIVALENT RARE ERATH IONS**

Z	Rare Erath Element	NO.OF 4f electrons	S	L	J	Specter. Ground State	g	$\mu=gJ$ (μ_B)	$\mu_{\text{eff}}=g\sqrt{J(J+1)}$ (μ_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

<i>Z</i>	<i>Rare Erath metal</i>	<i>Crystal Structure At 25⁰</i>	<i>Metallic Radius CN=12 (Å)</i>	<i>Atomic Volume (cm³/mol)</i>	<i>Density (g/cm³)</i>	<i>Melting Point (°C)</i>	<i>Boiling Point (°C)</i>	<i>Heat of sublimation at 25⁰C (kJ/mol)</i>
57	<i>La</i>	<i>dhcp</i>	1.8791	22.602	6.146	918	3464	431.0
58	<i>Ce</i>	<i>Fcc</i>	1.8247	20.696	6.770	789	3433	422.6
59	<i>Pr</i>	<i>dhcp</i>	1.8279	20.803	6.773	931	3520	355.6
60	<i>Nd</i>	<i>dhcp</i>	1.8214	20.586	7.008	1021	3074	327.6
61	<i>Pm</i>	<i>dhcp</i>	1.811	20.24	7.264	1042	3000	348
62	<i>Sm</i>	<i>rhomb</i>	1.8041	20.000	7.520	1074	1794	206.7
63	<i>Eu</i>	<i>bcc</i>	2.0418	28.979	5.244	822	1527	175.3
64	<i>Gd</i>	<i>hcp</i>	1.8013	19.903	7.901	1313	3273	397.5
65	<i>Tb</i>	<i>hcp</i>	1.7833	19.310	8.230	1356	3230	388.7
66	<i>Dy</i>	<i>hcp</i>	1.7740	19.004	8.551	1412	2567	290.4
67	<i>Ho</i>	<i>hcp</i>	1.7661	18.752	8.795	1474	2700	300.8
68	<i>Er</i>	<i>hcp</i>	1.7566	18.449	9.066	1529	2868	317.1
69	<i>Tm</i>	<i>hcp</i>	1.7462	18.124	9.321	1545	1950	232.2
70	<i>Yb</i>	<i>fcc</i>	1.9392	24.841	6.966	819	1196	152.1
71	<i>Lu</i>	<i>hcp</i>	1.7349	17.779	9.841	1663	3402	427.6
21	<i>Sc</i>	<i>hcp</i>	1.6406	15.039	2.989	154	2836	377.8
39	<i>Y</i>	<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 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 :

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

où μ_B est le magnéton de Bhor.

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

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

où 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 λ 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, 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 appartenants 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, [Trémolet de Lacheisserie 1999]

1-1 Eléments de transitions et terres rares

1-1-a Distribution spatiale des orbitales électroniques

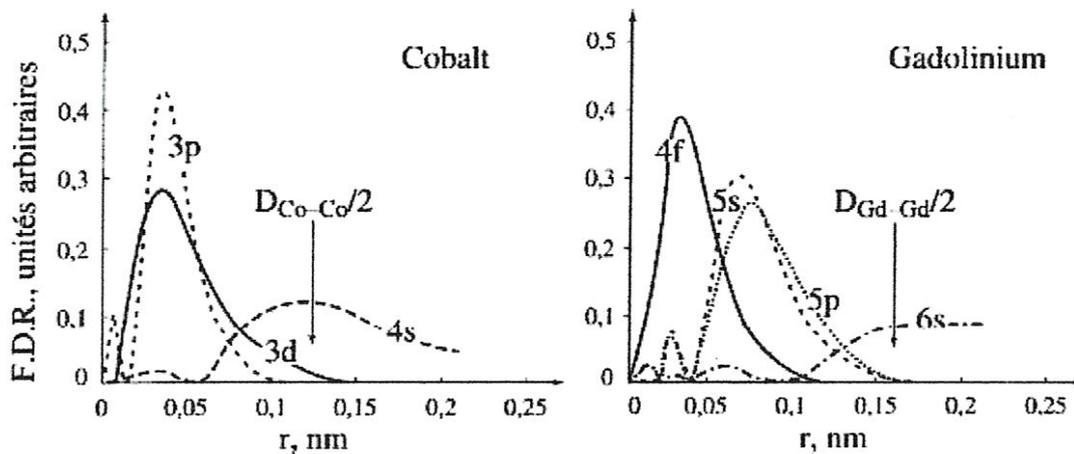


Figure 2 : Fonction de distribution radiale (F.D.R) des couches électroniques externes pour le cobalt et le gadolinium. Les F.D.R. sont données en unités arbitraires : les électrons 3d pour Co et les électrons 4f pour Gd, responsables du magnétisme. D_{Co-Co} et D_{Gd-Gd} représentent les plus petites distances Co-Co et Gd-Gd, respectivement dans le cobalt et gadolinium purs [Trémolet de Lacheisseerie 1999].

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 1 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.

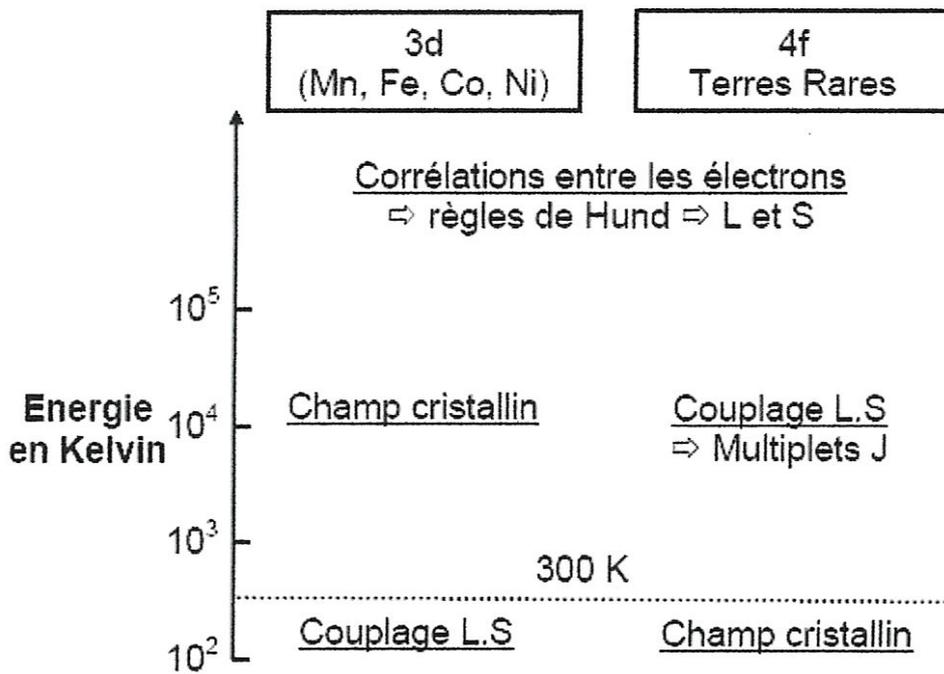


Figure 3: Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.

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 2 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 le 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. La figure 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.

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 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 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) [Coqblin 1982]. 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.

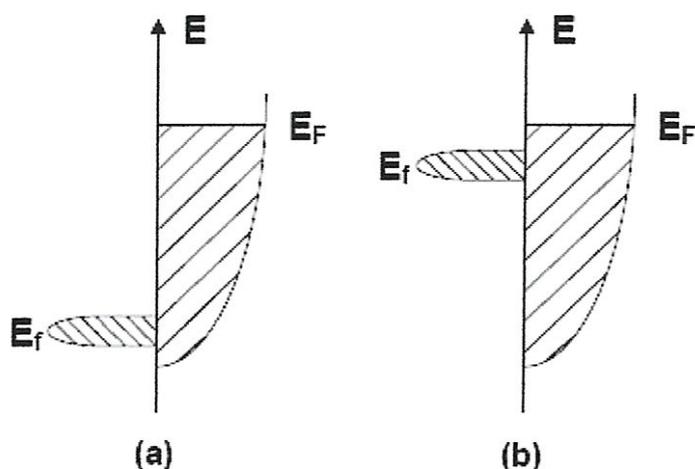


Figure 4: Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale ; E_F représente le niveau de Fermi du système et E_f le niveau 4f : (a) comportement magnétique d'électrons f localisés et (b) comportement magnétique d'électrons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

* Les terres rares "normales" : 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 2eV : 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 ($CeAl_3$, $CeInCu_2$, $CeCu_2Si_2...$) et les composés à valence intermédiaires ($CePd_3$, $CeBe_{13}$, $YbInAu_2,...$). 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 $4f^{n\pm 1} (5d6s)^{m\mp 1}$ 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 $CePd_3$ (valence $\approx 3,15$) et $YbInAu_2$ (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.

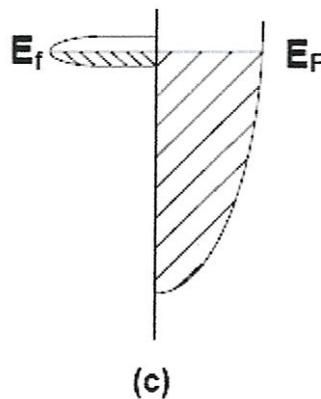


Figure 5: Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies E_F et E_f sont très proches.

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 γ 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 γ 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 γ : 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 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/K²mole pour CeAl₂) 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 CeIn₃).

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 appelées 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, [Kondo 1964] 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 [Zener1951], [Kasuya 1956] et [Yosida1957] 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 J . [Schrieffer et Wolff 1966] 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 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 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).

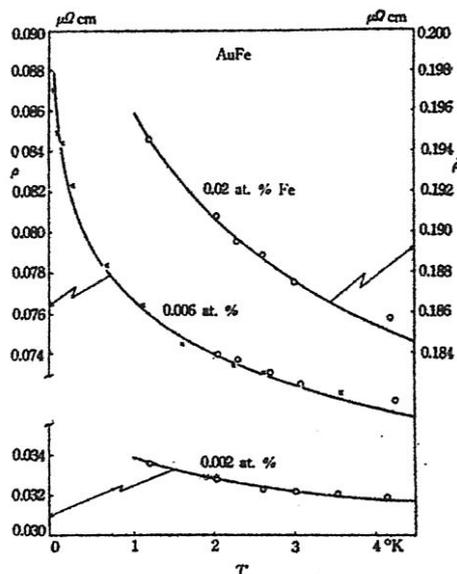


Figure 6: Comparaison pour la variation de la résistivité en fonction de la température entre données expérimentales (points) et résultats théoriques (lignes) données par le calcul perturbatif de Kondo, pour un alliage de fer dilué à plusieurs concentrations dans l'or (d'après [Kondo1964])

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 [Friedel 1956, Yosida 1957] modélise l'interaction entre une impureté magnétique décrite par un spin S , et une bande d'électrons de conduction

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

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 α , 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 local 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 [Kondo 1964] (voir la figure 8). 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.

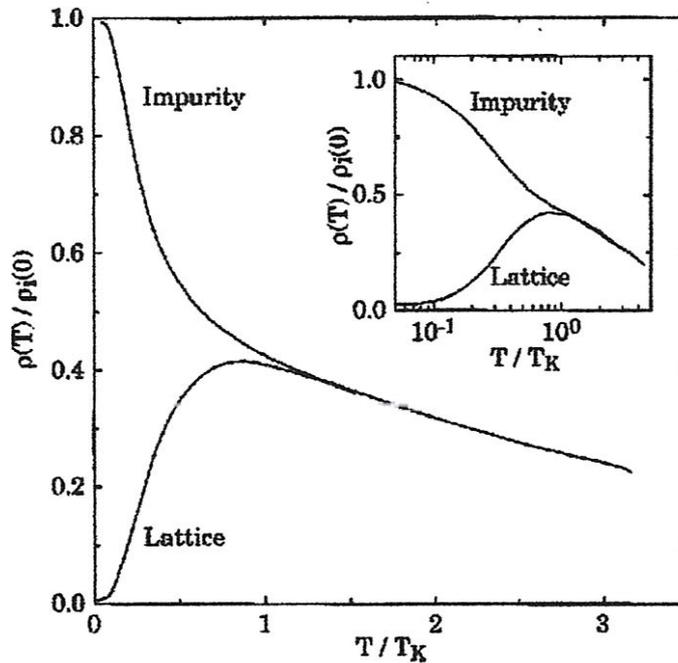


Figure 7: Résistivité $\rho(T)$ du modèle d'Anderson périodique de dégénérescence 6. La résistivité est en unité de $\rho_i(0)$, résistivité par ion, à $T=0$, dans la limite diluée ; la dépendance en température de la résistivité de l'impureté est présentée par comparaison (courbe de haut). En incrustation, ces mêmes quantités sont un diagramme logarithmique, mettant en évidence le comportement en $\text{Ln}\left(\frac{T}{T_K}\right)$ de la résistivité de l'impureté. Figure d'après [Degiorgi 1999, Cox D.L1988]

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 [Anderson 1967, Anderson 1970, Wilson 1975], 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 reliée à la densité d'état $\rho_0(\varepsilon_F)$ au niveau de Fermi ε_F par la relation

$T_K \propto \varepsilon_F \exp\left(\frac{1}{\rho_0(\varepsilon_F)J_K}\right)$. Le singulet Kondo est vu par les autres électrons comme un potentiel effectif local, et le système a été décrit par [Nozière 1974] 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 [Anderson 1961] 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 [Doniach 1977], est l'apparition de corrélations magnétiques entre les impuretés, portées par les électrons de conduction. Ces corrélations sont caractérisables par l'échelle d'énergie $T_{\text{RKKY}} = \rho_0(\varepsilon_F)J_K^2$. 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_{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 [Nozières 1985, 1998]. 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_{RKKY}/T_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 ($T \gg T_K$) du régime de basses énergies ($T \ll T_K$). Dans le régime intermédiaire ($T \sim T_K$), 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 (cf. figure 9). Dans le régime de spin libre ($T \gg T_K$), 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.

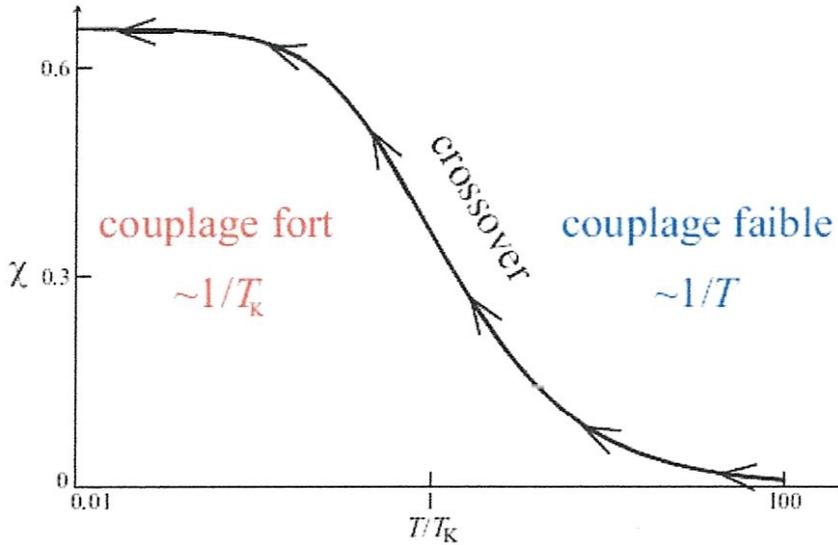


Figure 8: Variation de la susceptibilité en fonction de la température faisant apparaître les deux régimes physiques, de couplage faible et de couplage fort, séparés par la région de crossover ($T \sim T_K$). [Bensimon 2004]

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). [Frolich et Nabarro 1940] ont discuté dès 1940 de l'apparition d'un ordre ferromagnétique pour les spins des noyaux. Plus tard, [Ruderman et Kittel 1954] 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 sinusoïdal provient des oscillations de Friedel de la polarisation du spin des électrons de conduction induite par le spin localisé [Yosida 1957]. Les propriétés magnétiques des métaux de terres rares ont été discutées par Kasuya [Kasuya 1956], 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 $J_{RKKY} \sim J_K^2/E_F$. [Doniach 1977] a comparé cette énergie à la température de Kondo

$T_K \sim \epsilon_F \exp\left(\frac{1}{\rho_0(\epsilon_F)J_K}\right)$ 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 $J_K \rho_0(E_F) \ll 1$.

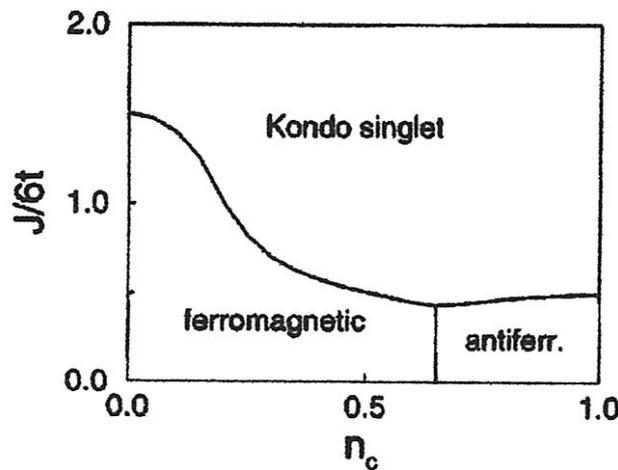


Figure 9 : Diagramme de phase schématique dans le plan $n - n$ obtenu par un traitement Hartree-Fock du réseau Kondo tridimensionnel. Figure d'après [Lacroit et Cyrot 1979].

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 [Ruderman 1954, Yosida 1957, Sakurai 1973] : $H_{RKKY} = -J_{RKKY} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ avec J_{RKKY} le paramètre d'échange entre deux ions paramagnétiques de terres rares distants de R_{ij} tel que :

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

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

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

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

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

avec $N(E_F)$ 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_{RKKY} :

$$E_{RKKY} = K_B T_{RKKY} \quad (9)$$

Cette énergie dépend de manière quadratique de J_{cf}

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

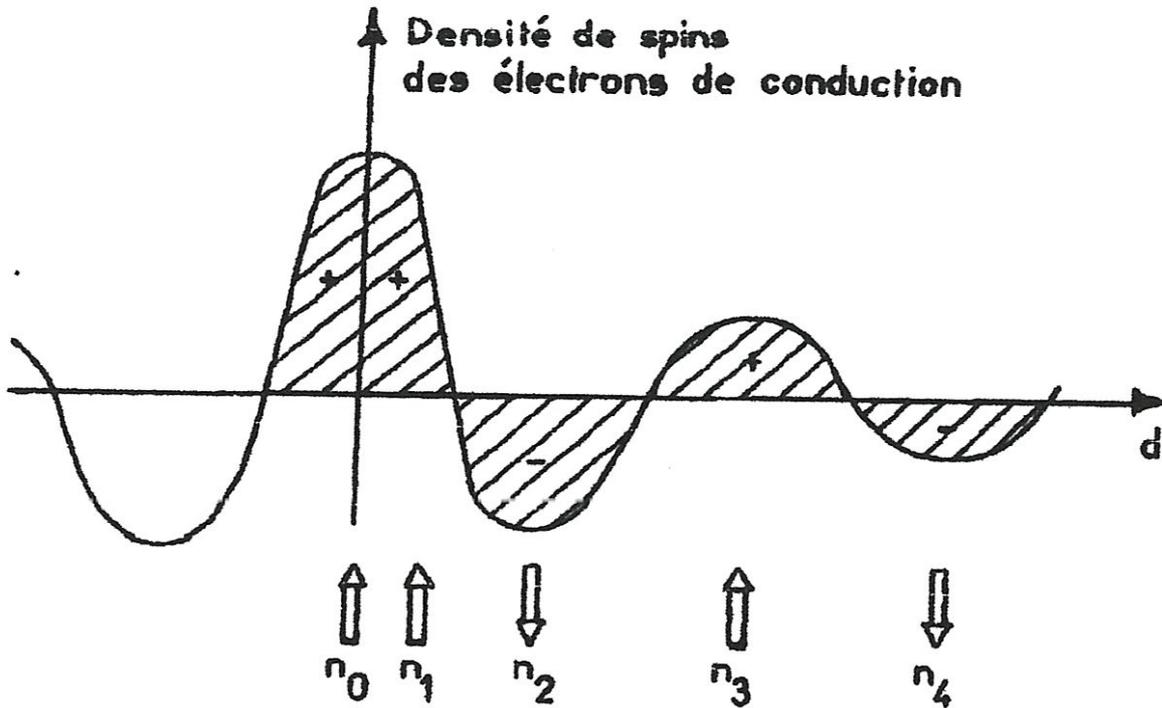


Figure 10 : représentation schématique de l'interaction RKKY isotrope :

(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 [Kondo 1964], 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 :

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

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"[Gruner 1972], 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 [Doniach 1977] 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} .

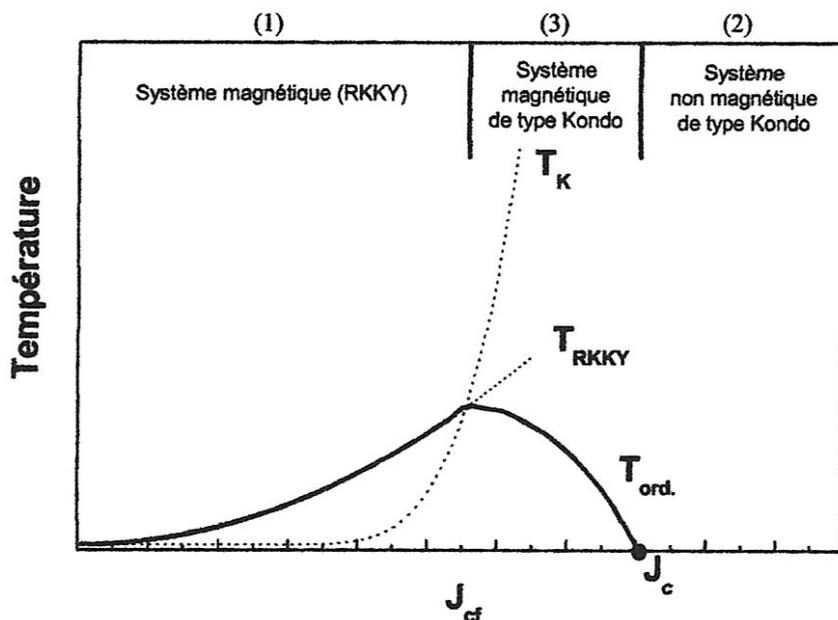


Figure 11 : Diagramme de phase magnétique de Doniach: variation de la valeur du paramètre d'échange J_{cf} des températures T_K , T_{RKKY} caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre T_{ord} résultante du système.

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 dominant 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 [Degiorgi 1999]. 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 γ 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 γ , 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 γ peut être 100 à 1000 fois élevée que celle pour des matériaux ordinaires ($\gamma < 5 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$). 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 Ω est le volume de la

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

Selon la classification, arbitraire, proposée par [Stewart 1984], 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 γ 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 γ 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_{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 γ 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.
- γ varie entre ~ 400 à ~ 1600 mJ/mole. K² (320 pour CeRu₂Si₂, 1100 pour CeCu₂Si₂, 1620 mJ/mole.K² pour CeAl₃....), les valeurs typiques observés dans les métaux ordinaires sont de quelques mJ/mole.K² (~ 0.6 mJ/mole.K² pour Cu, 605 mJ/mole pour LaRu₂Si₂.....).

-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, CeAl₃ (le premier "Fermion Lourd" découvert [Andres 1975]), CeCu₆, UBe₁₃ et UPt₃.

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 [Doniach 1977], [Jullien et al 1979], [Lacroix et Cyrot 1980], [Lavagna 1983], [Read et al 1984]. Et plus récemment [Auerbach et Levin 1986]. 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 $\frac{1}{2}$. 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 [Coqblin-Schrieffer 1969] 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 [Philippe Nozière et André Blandin 1980], 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 [Manoharan 2000] 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 σ 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 σ , $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$ sont les nombres d'électrons f de spin "up" et "down", et où ε_k et ε_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 ε , 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 ε_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 ε_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 [Kei Yosida 1998]. Et donc d'après Hartree-Fock cette hybridation V donne lieu à la formation d'états liés virtuels de largeur 2Δ 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 :

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

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 [Haldane 1978]. [Krishna-murthy et al. 1980] ont utilisé la technique de groupe de renormalisation (utilisé initialement par [Wilson 1975] 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 [Lacroix 1981].
- ◆ L'état fondamental est un singulet [Varma et Yafet 1976], [Haldane 1978], [Krishna-murthy et al. 1980].

Chapitre 4

4- Méthodes de résolution du problème Kondo

Différentes tentatives ont été faites par plusieurs auteurs { [Doniach 1977], [Benoît1979], [Lavagna 1983], [Lacroix 1987] 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 [Anderson 1970], 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 χ_0 et une résistivité magnétique qui sature à basse température [Nozières 1974].

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 [Coqblin 1968], [Mott 1974], [Doniach 1977]). 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

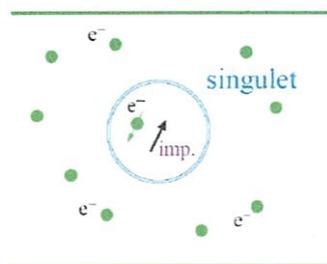


Figure 12 : Formation d'un singulet local sur le site de l'impureté, dans le cadre du modèle s-d décrivant l'interaction d'une impureté de spin $\frac{1}{2}$ avec un gaz d'électrons de conduction.

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

[Schotte et Schotte 1975] ont proposé un modèle de niveau résonant avec une densité d'états Lorentzienne, de largeur Δ 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 Δ 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 :

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

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 :

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

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:

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

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

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

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

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 :

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

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

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 γ , 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 croît de 0.478 pour $J=1/2$ à 0.976 pour $J=7/2$ (tableau 1).

J	C_{\max}	T/Δ
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 $J \geq 1$.

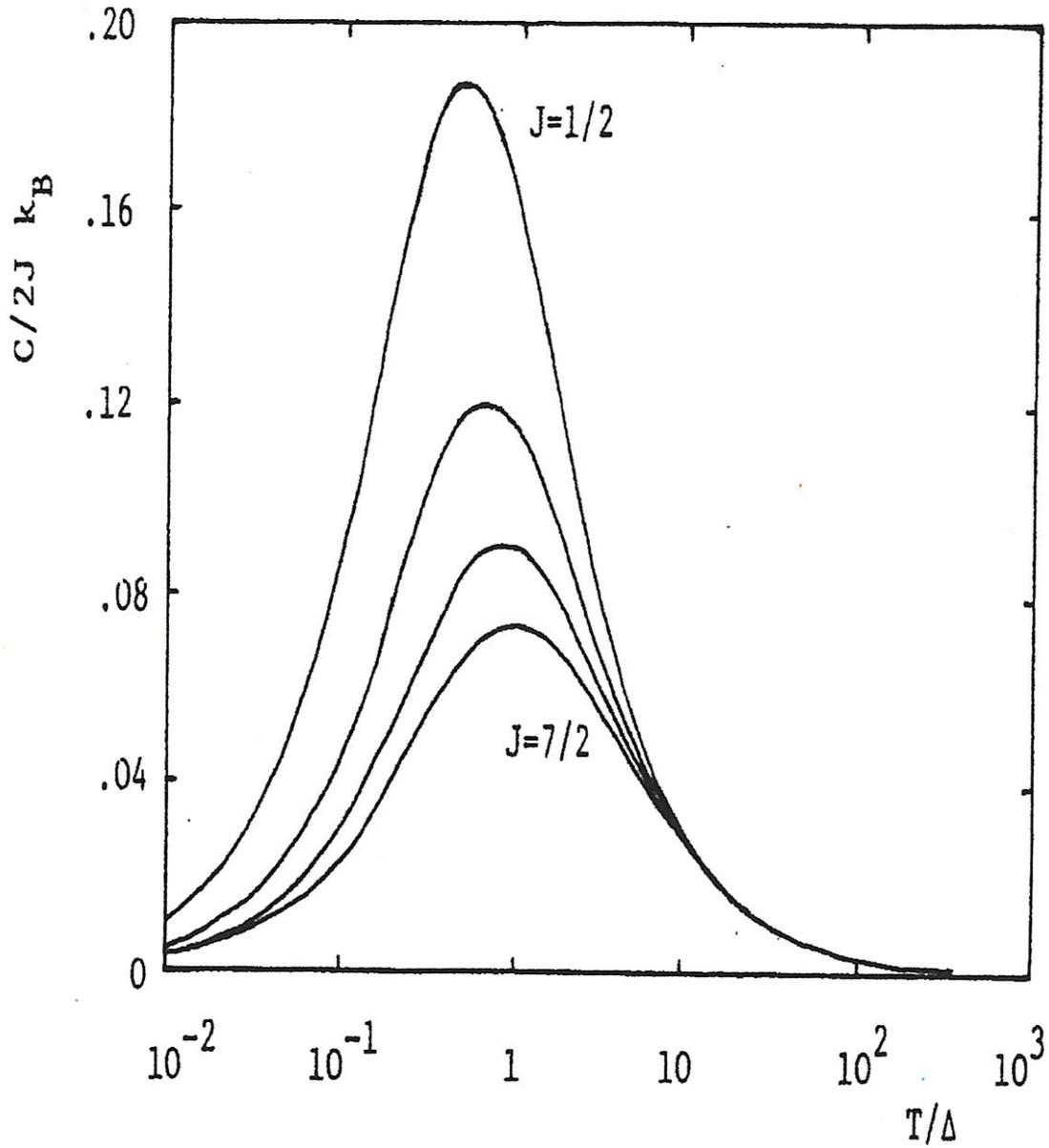


Figure 13: Variation thermique de la chaleur spécifique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, dans le modèle de [Schotte et Schotte 1975]. Avec ($\Delta \equiv T_K$)

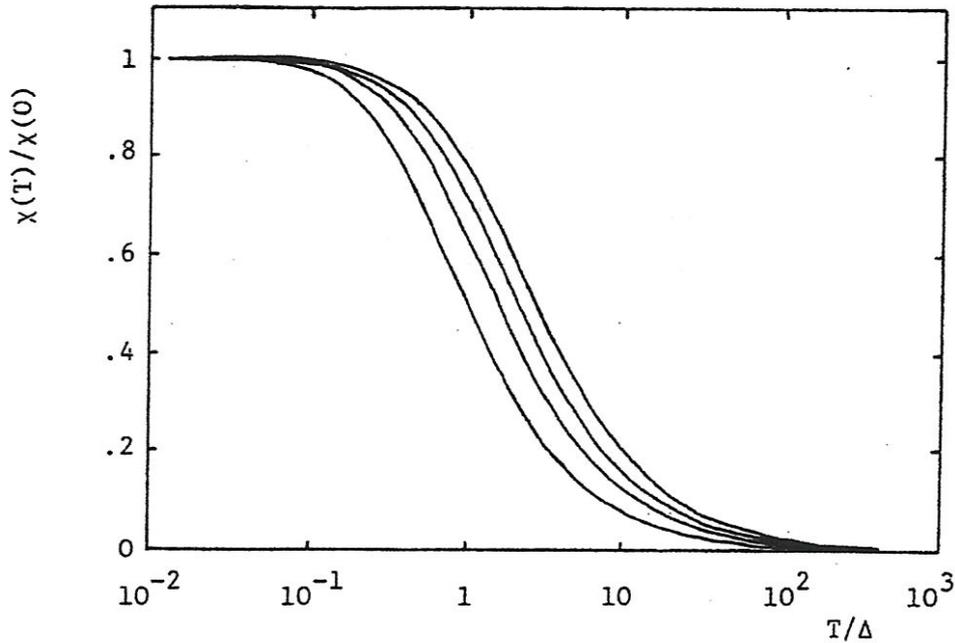


Figure 14 : variation thermique de la susceptibilité magnétique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, dans le modèle de [Schotte et Schotte 1975]. Avec $(\Delta \equiv T_K)$

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 [Newns et Hewson 1980] diffère fondamentalement de ceux de Schotte et Schotte et de Rajan. Il tient compte de la variation du potentiel chimique μ_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 [Braghta 1989]. 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/Δ
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/Δ
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)

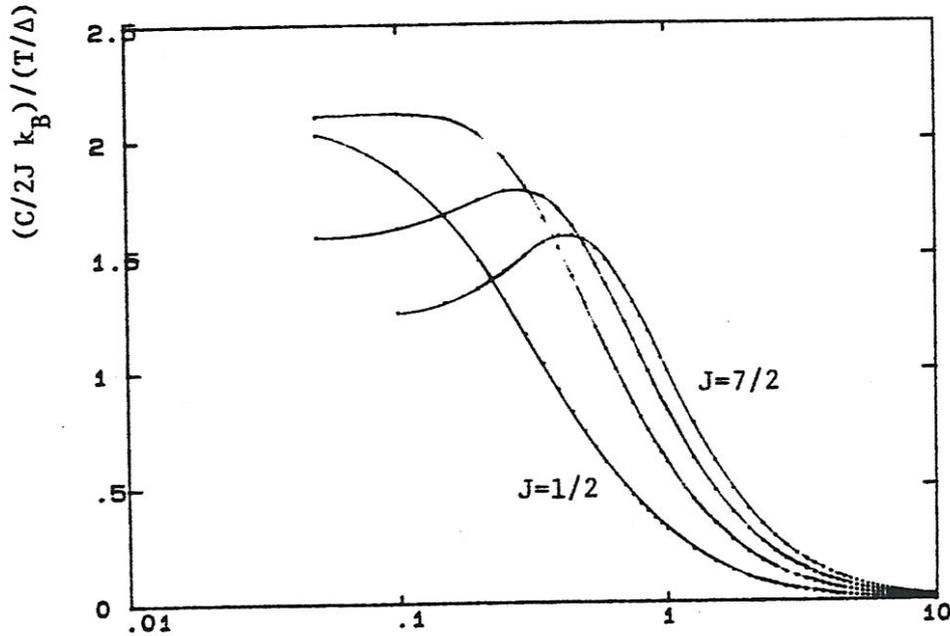


Figure 15 : Représentation de $C(T)/T$ en fonction de T ($T=T/T_K$) pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ dans le modèle de [Newns et Hewson 1980]. Avec ($\Delta \equiv T_K$)

■ Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est donnée par l'expression suivante :

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

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

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 [Braghta 1989]- 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".

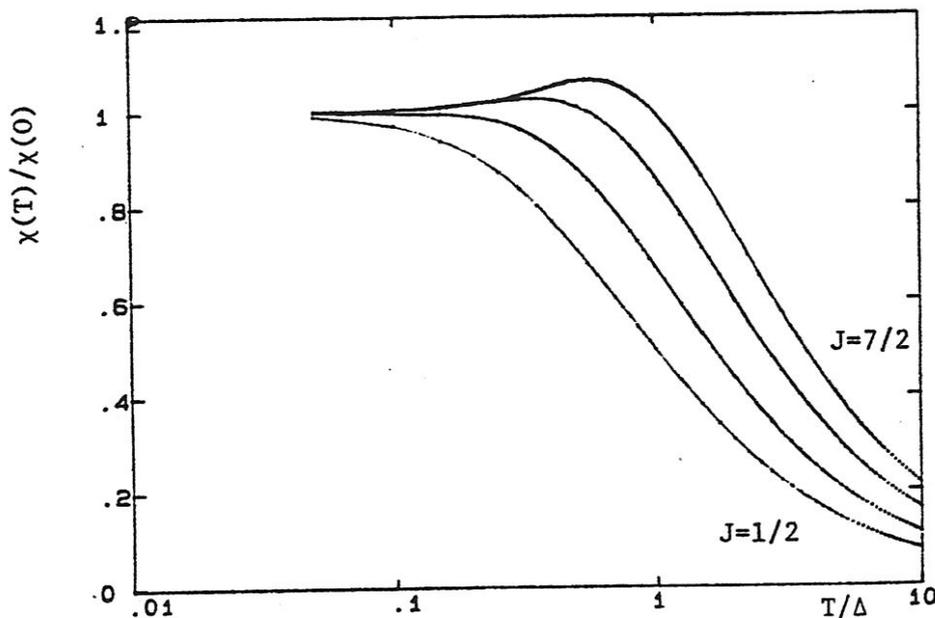


Figure 16: Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, dans le modèle de [Newns et Hewson 1980]. Avec ($\Delta \equiv T_K$)

4-2-c Modèle de Rajan

Cet auteur dans le même article [Rajan 1983] 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 μ_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 [Braghta 1989]-

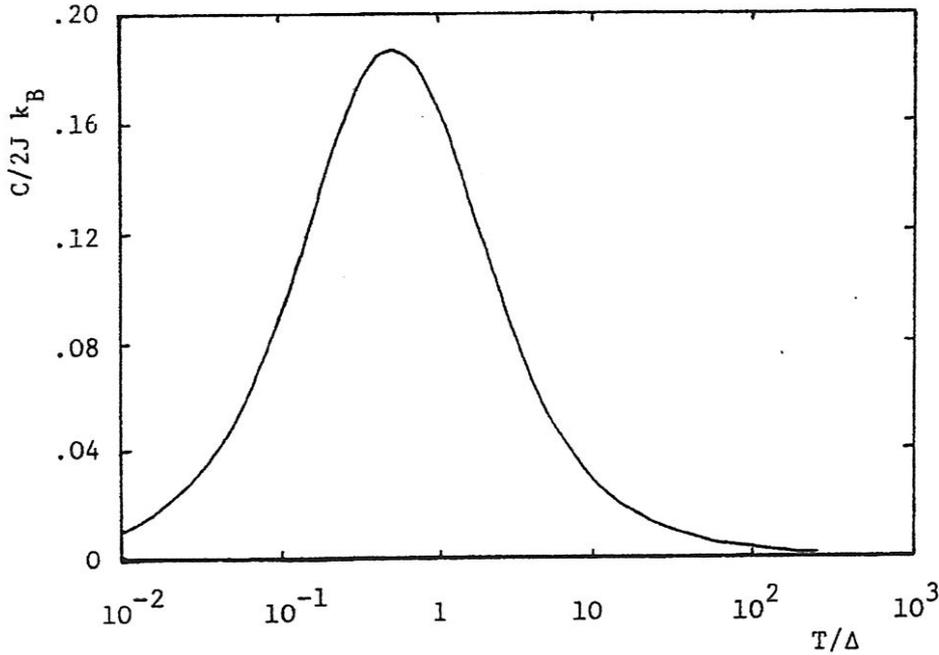


Figure 17: Variation thermique de la chaleur spécifique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, d'après [(Rajan, 1983)]. Avec ($\Delta \equiv T_K$)

■ 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 $\chi(T)/\chi(0)$.

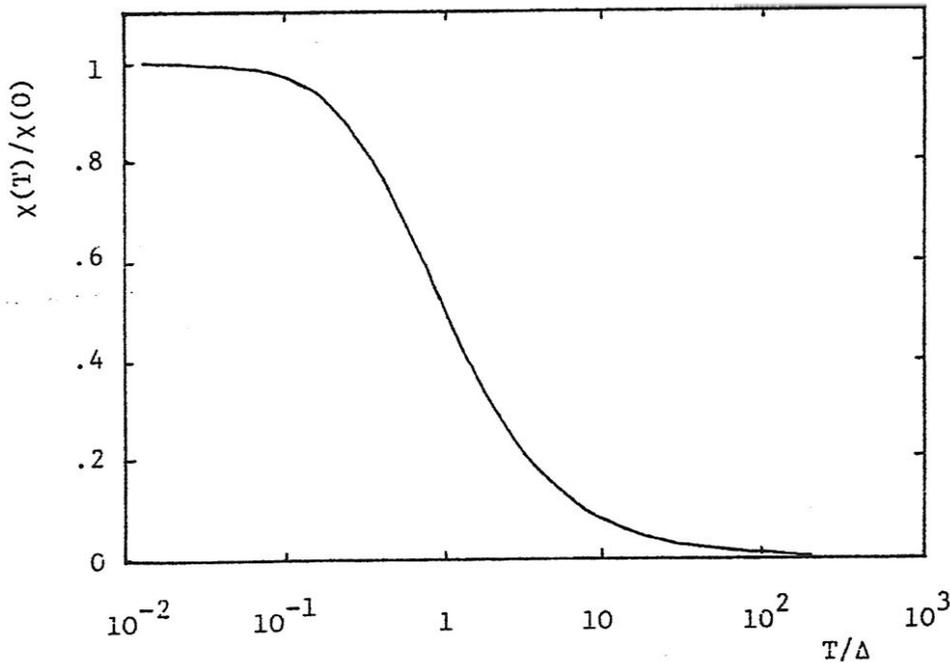


Figure 18 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique dans le modèle de liquide de Fermi sans interaction pour $J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ [Rajan, 1983]. Avec $(\Delta \equiv T_K)$

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 :

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

Dans le modèle proposé par [P.Lehmaan 1987] à niveau résonant pseudo-lorentzien (2lorentziennes distantes de $2E$, chacune de largeur 2Δ) on a, en l'absence d'un terme de champ moléculaire :

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

$$M \rightarrow M_s = \frac{g\mu_B}{2}$$

$$\text{quand : } H \rightarrow \infty (T_K > 0)$$

$$T_K \rightarrow 0 (g^2 \mu_B^2 H^2 > 4E^2)$$

Modèle de	$\chi(0)$ (J=1/2)	γ (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 $\chi(0)$, γ 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.

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 :

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

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 Γ désigne la fonction gamma et E définit 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

ci-dessus par rapport à $\frac{M(T)}{M_0}$, 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 $M(T)/M_0$.

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

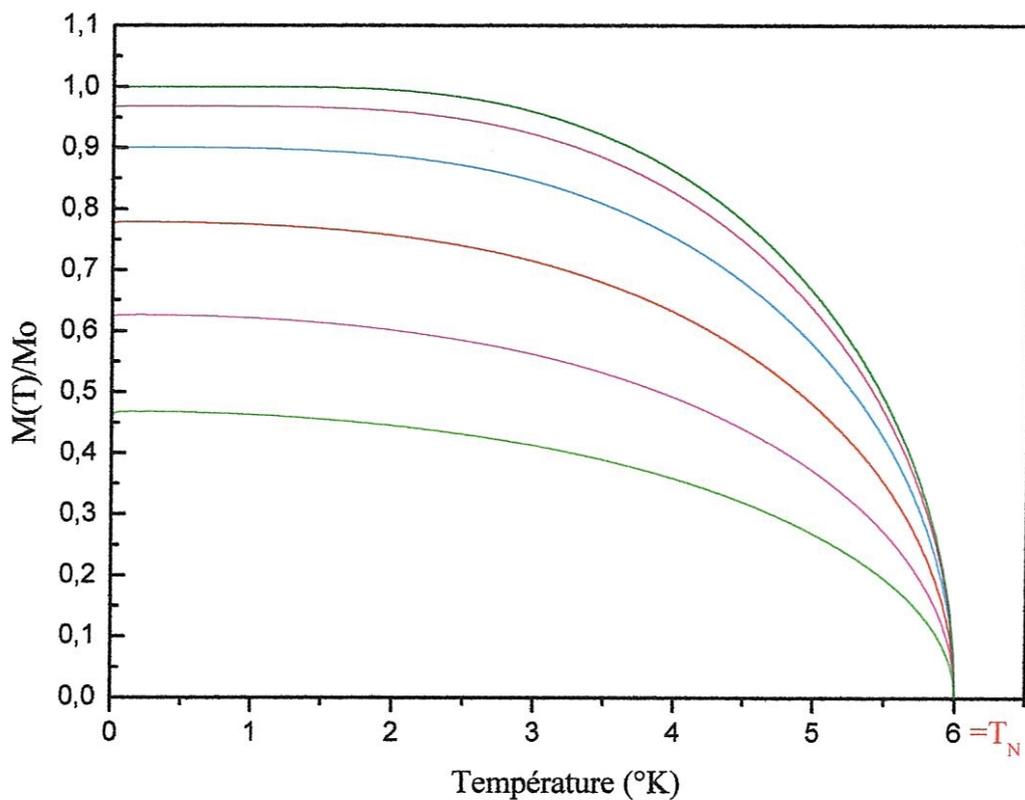


Figure 19 : Variation thermique de l'aimantation spontanée (pour $T_N=6K$)

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.

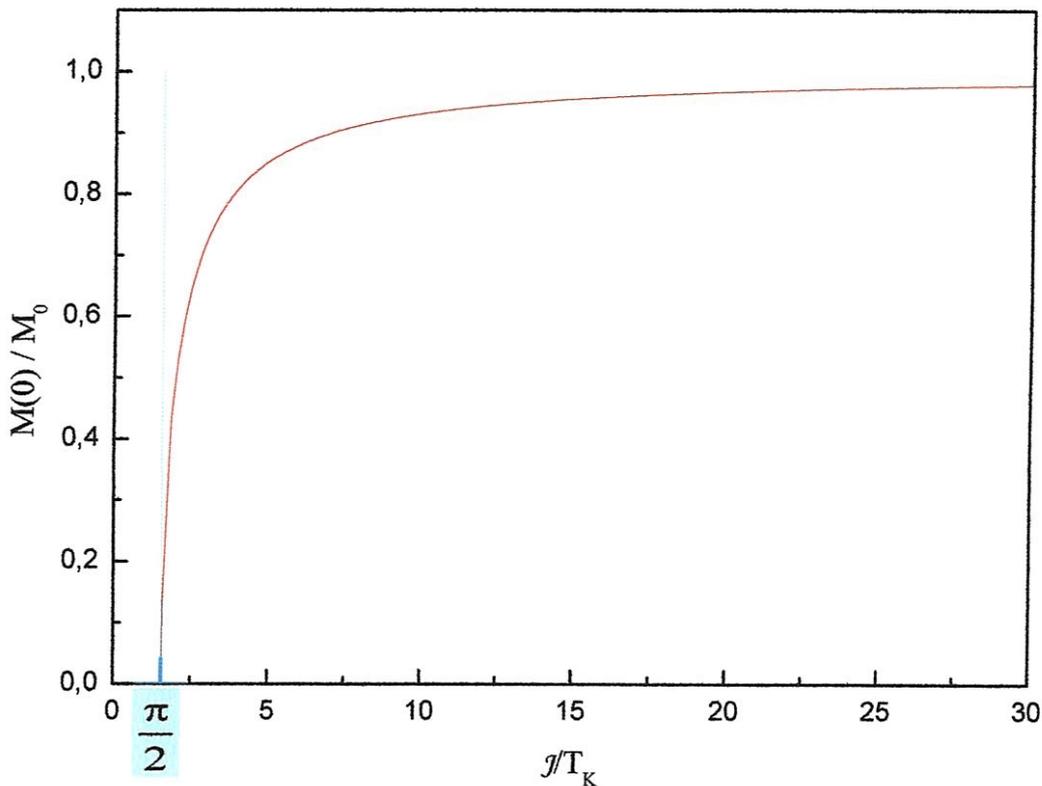


Figure 20 : Représentation de l'aimantation spontanée à $T=0K$ en fonction du paramètre J/T_K .

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

L'étude du comportement de l'aimantation spontanée 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) .

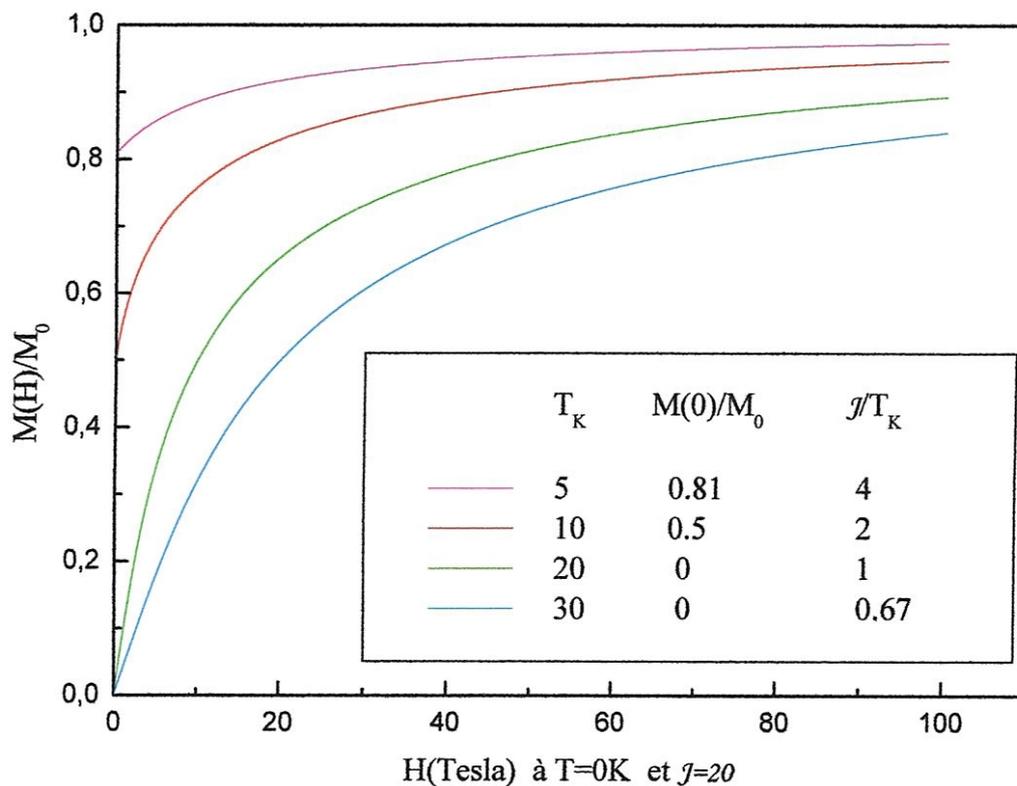


Figure 21 : Aimantation spontanée $M(H)/M_0$ en fonction du champ extérieur H appliqué
(à $T=0$ et $J=20K$).

5-1-d Discussion

Les courbes illustrées sur la figure 5, montrent la variation de l'aimantation spontanée 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 $\left(\frac{J}{T_K} > \frac{\pi}{2}, \text{ les cas de } T_K = 20 \text{ et } 30\text{K}\right)$.

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_K :

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).

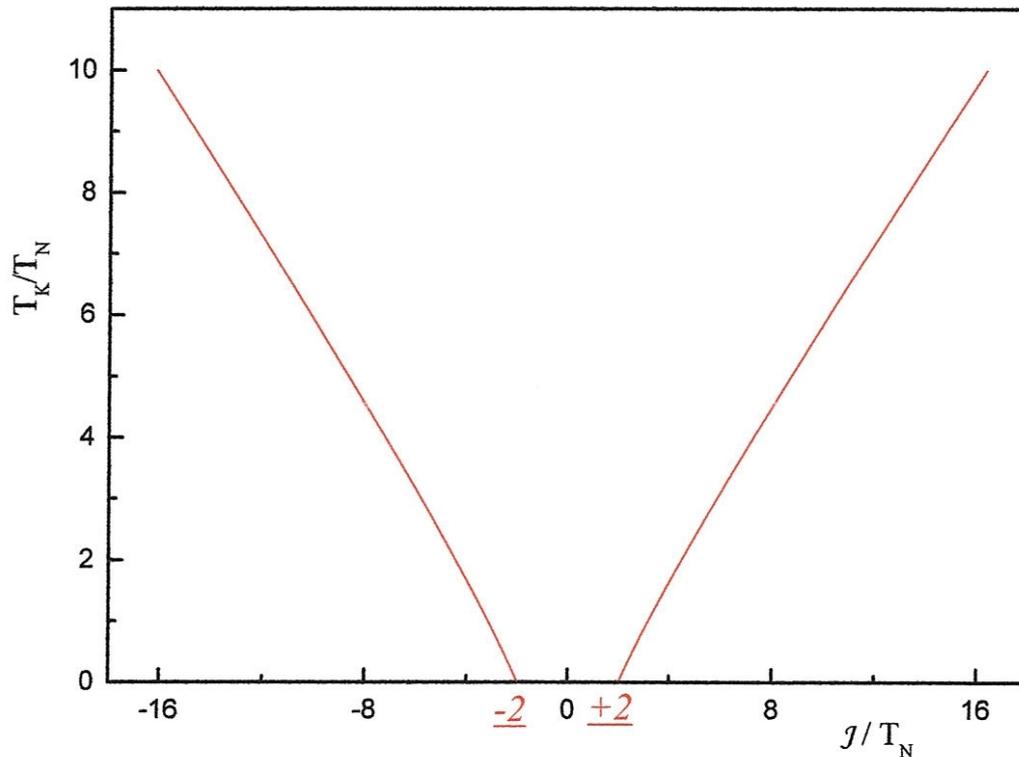


Figure 22 : Représentation du rapport T_K/T_N en fonction du paramètre J/T_N

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 χ_{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 χ_{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 χ_{00} reste inchangée. (voir Annexe C pour les détails de calcul).

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

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 $\frac{J}{T_K}$.

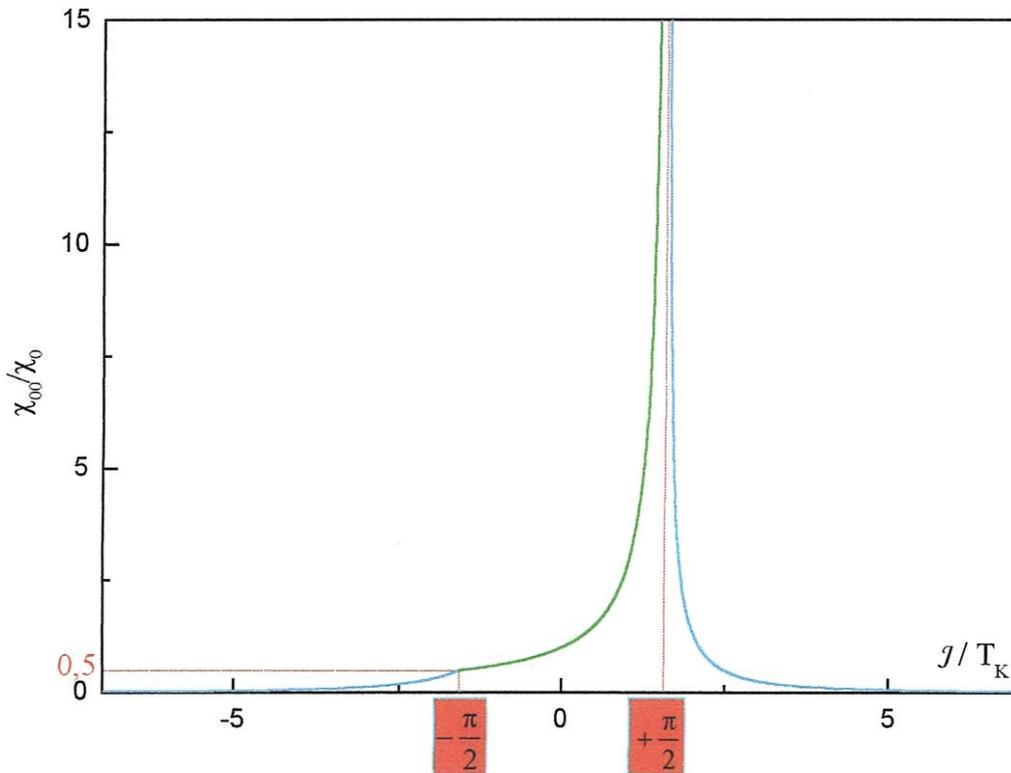


Figure 23 : Représentation de la susceptibilité magnétique χ_{00}/χ_0 en fonction du rapport (J/T_K) .

- χ_0 représente la susceptibilité à $T=0K$, sans interaction d'échange ($J=0$).
- χ_{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 croit 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 $\left[1 - \frac{2J}{\pi T_K}\right]$, 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 de Curie $\theta = (J/2 + 0.54T_K) > 0$ 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 :

$$C_{S=1/2}(T) = 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \left[1 - \left(\frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right) \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) \right] \right\} \dots (18)$$

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

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

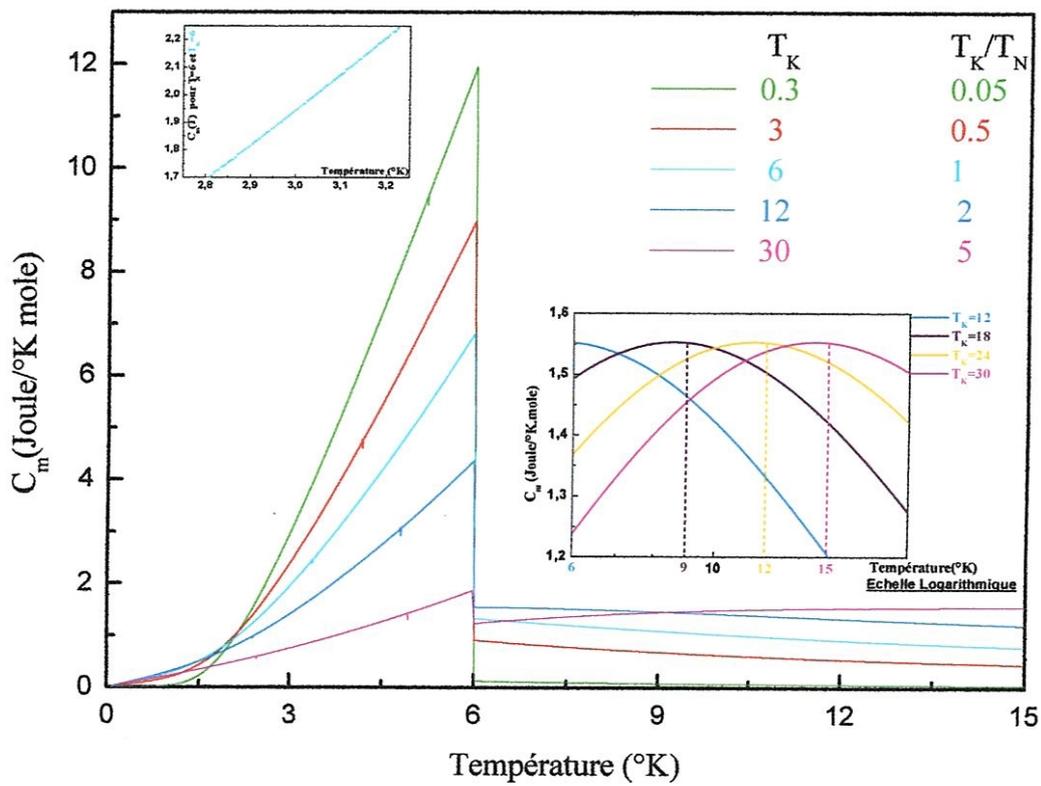


Figure 24 : Représentation de la variation de $C_m(T)$ pour quelques valeurs typiques du rapport T_K/T_N

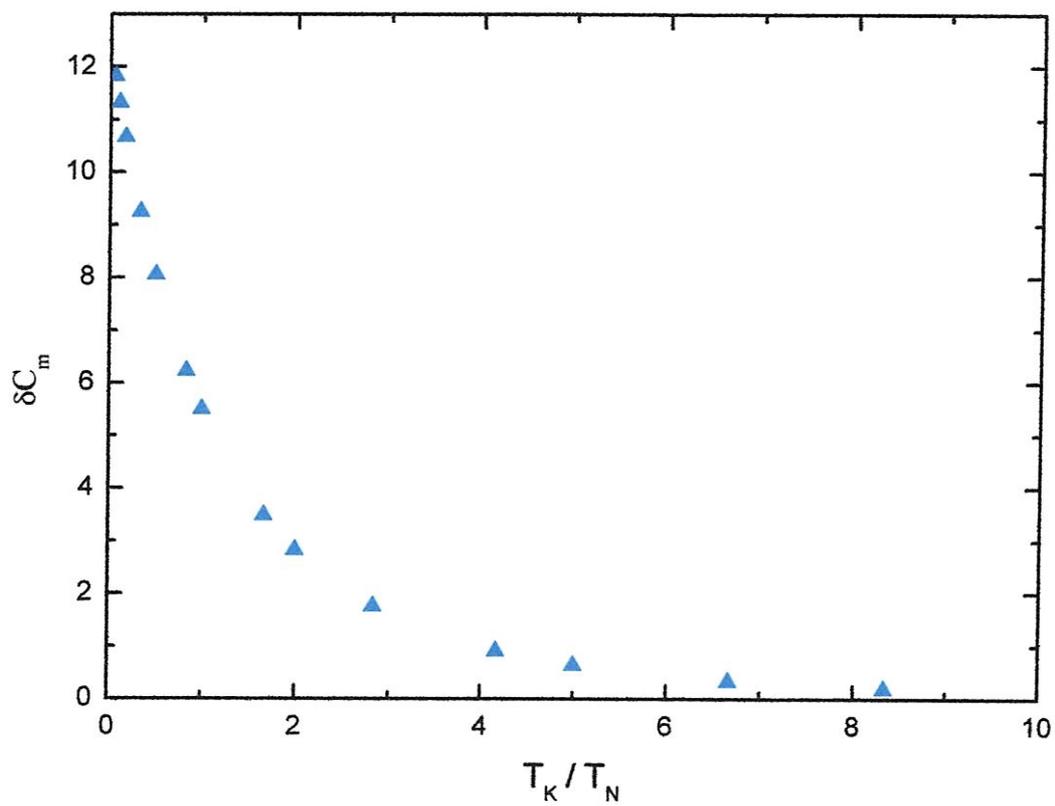


Figure 24-a : Représentation de la variation de $\delta C_m(T)$ à $T = T_N$ en fonction du rapport T_K/T_N .

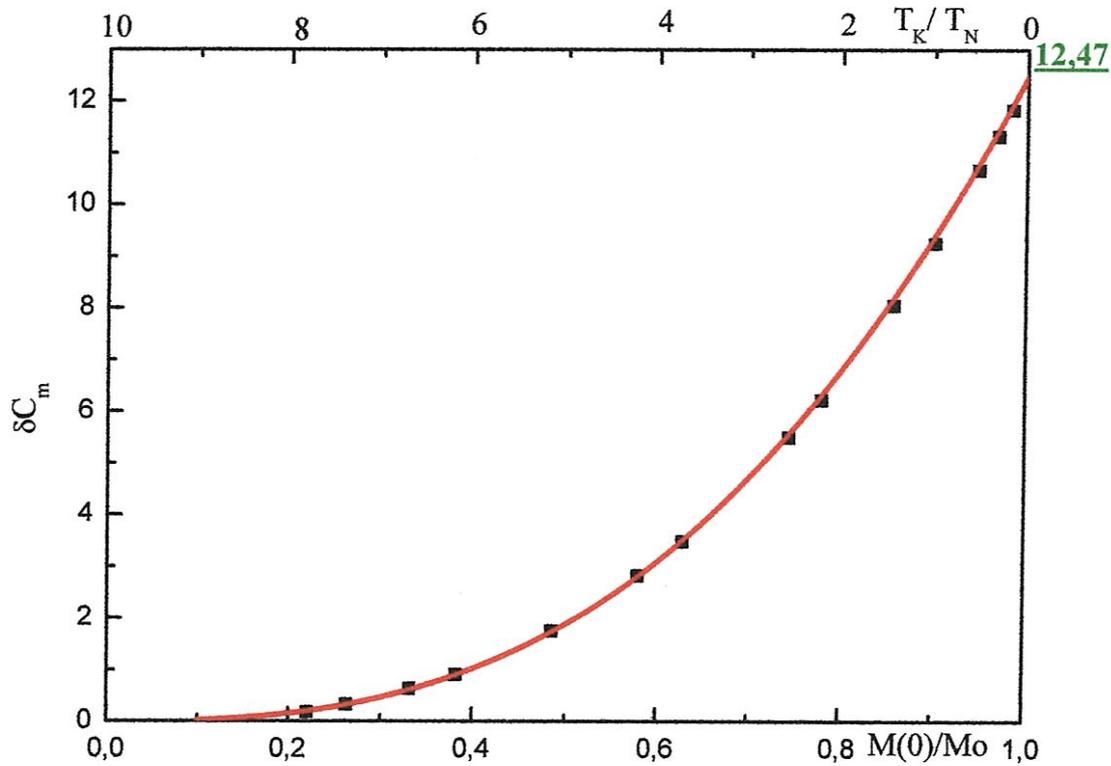


Figure 24-b : Représentation de la variation de $\delta C_m(T)$ à $T = T_N$ en fonction de $M(0)/M_0$.

■ 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 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 δC_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 $\frac{T_K}{T_N}$, δC_m part de sa valeur maximale (caractéristique d'une substance purement magnétique qui est de 12,47 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

δC_m s'accompagne d'une diminution de l'aimantation spontanée $\frac{M(0)}{M_0}$ lorsque $\frac{T_K}{T_N}$ croît (figure 24b). L'ajustement des points calculés numériquement, nous a permis d'obtenir une loi de variation du δC_m saut de chaleur spécifique en fonction de l'aimantation spontanée :

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

5-5 Comportement du rapport (γ/χ_{00}) en fonction du paramètre J/T_K :

Un développement limité au premier ordre en T de la fonction trigamma ψ' de la chaleur spécifique à basse température permet de déterminer l'expression du coefficient électronique γ 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 γ 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 χ_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 γ et χ_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

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

où g_{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.

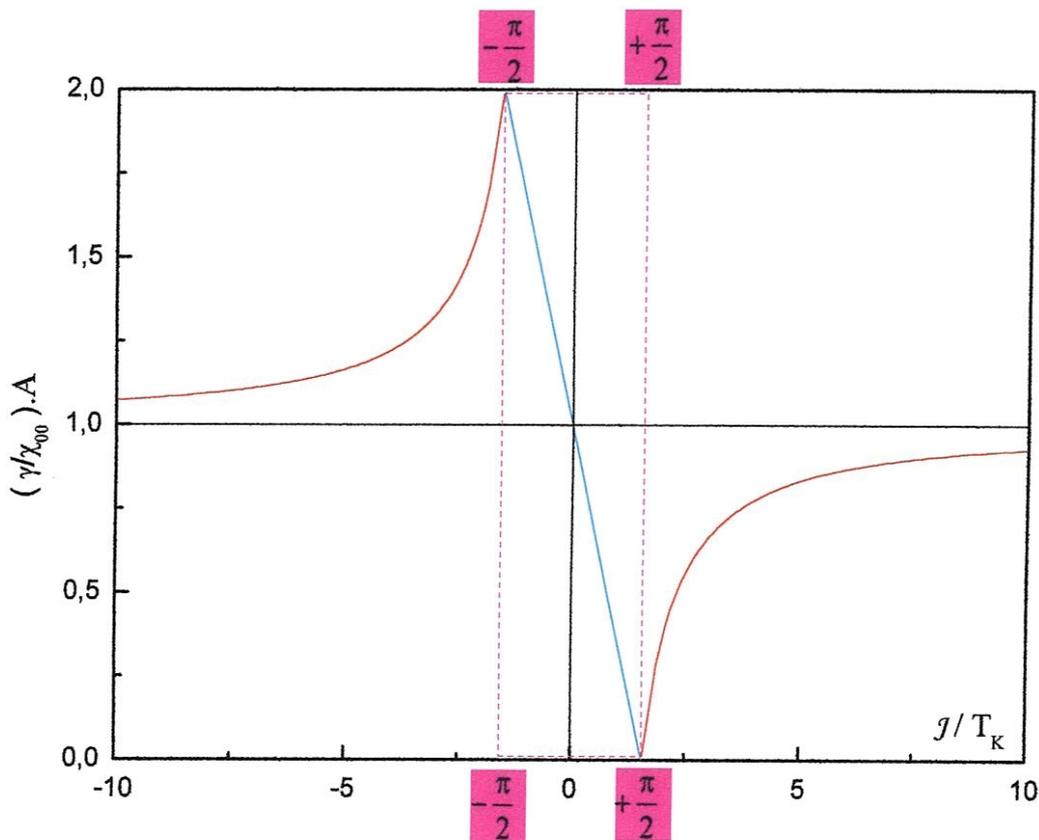


Figure 25 : Variation de $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$ normalisée à la constante $A \left(A = (3/\pi^2) (g_{\text{eff}} \mu_B / K_B)^2 \right)$ en fonction du rapport j/T_K .

----- 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 μ_{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

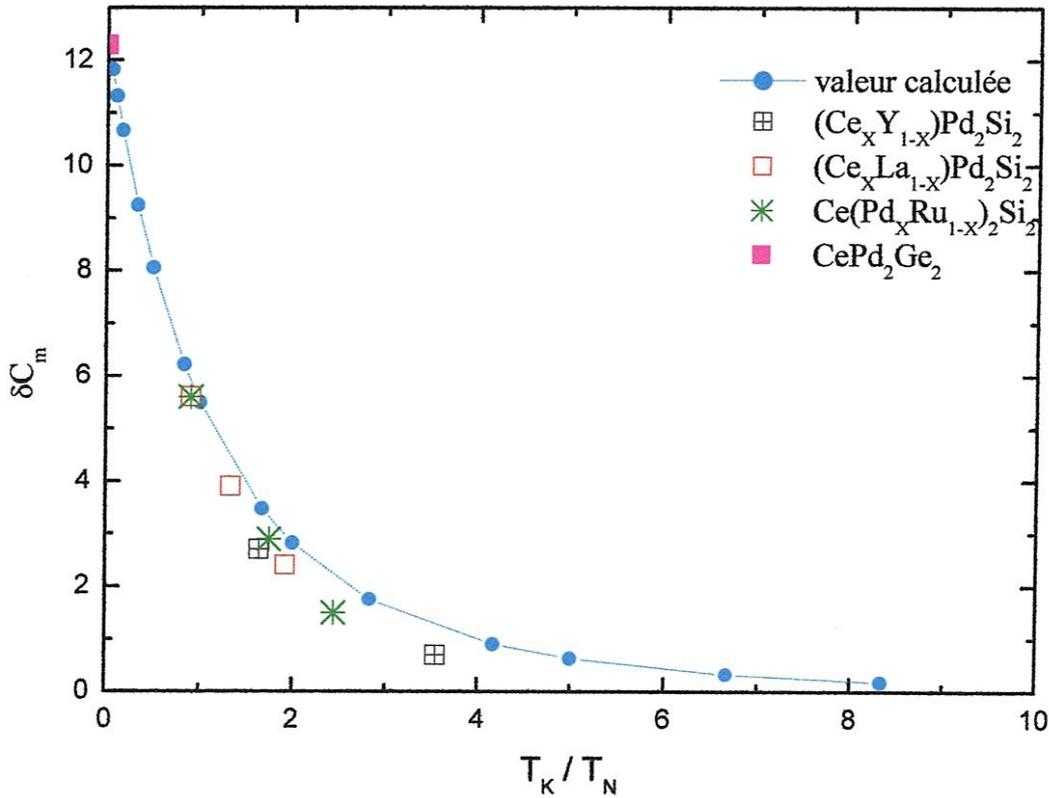


Figure 26 : Comparaison de quelques valeurs expérimentales (littérature) à la courbe calculée de $(\delta C_m)_{T=T_N}$ en fonction de T_K/T_N .

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 à la température d'ordre (T_K/T_N) que nous avons calculée numériquement confrontée à quelques résultats expérimentaux que nous avons pu relevé dans la littérature.

Comme il est souvent souligné dans la littérature $CePd_2Si_2$ 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 δC_m et le rapport T_K/T_N mise en évidence par le calcul est effectivement observée expérimentalement.

série	composé	T_N (°K)	T_K (°K)	T_K/T_N	$(\delta C_m)_{T=T_N}$ (J/°K.mole)
$(Ce_x Y_{1-x})Pd_2Si_2$	$CePd_2Si_2$	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

Tableau 9 : Quelques valeurs expérimentales (relevées dans la littérature) de T_N , T_K et $(\delta C_m)_{T=T_N}$.

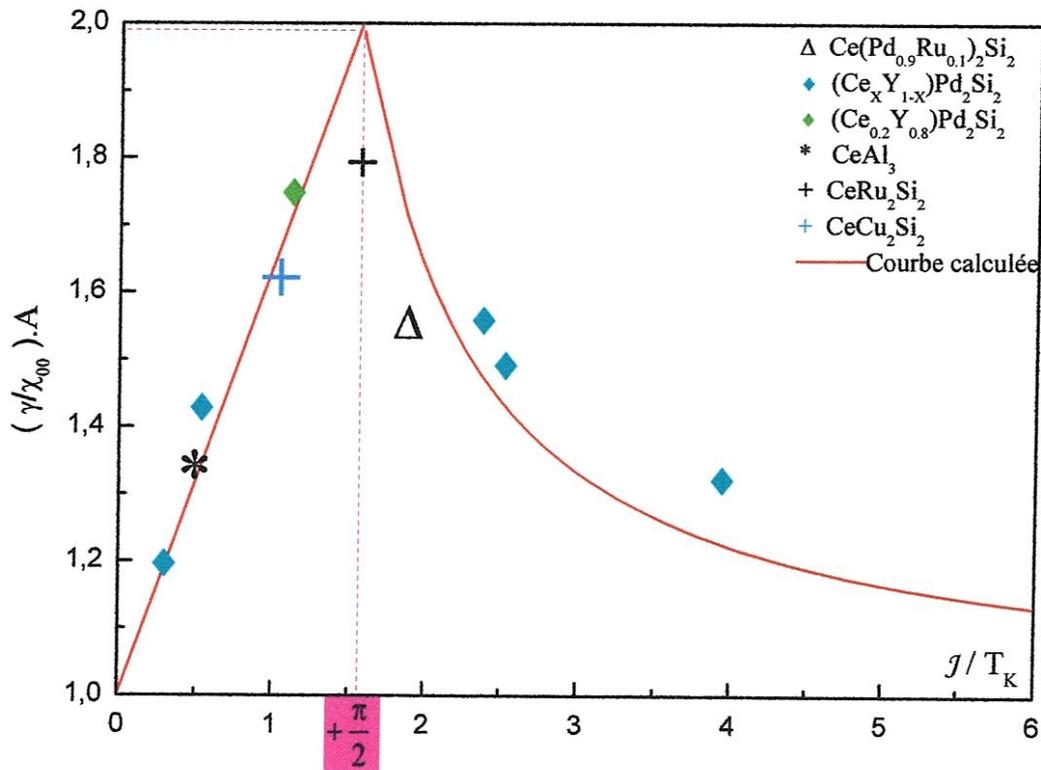


Figure 27 : Comparaison pour la variation du rapport $\left(\frac{\gamma}{\chi_{00}}\right)$ en fonction du paramètre j/T_K entre valeurs mesurées de quelques systèmes et la courbe calculée numériquement.

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 des valeurs expérimentales (relevées dans la littérature) : elles sont en accord qualitatif avec la variation que nous avons calculée dans le modèle phénoménologique proposé.

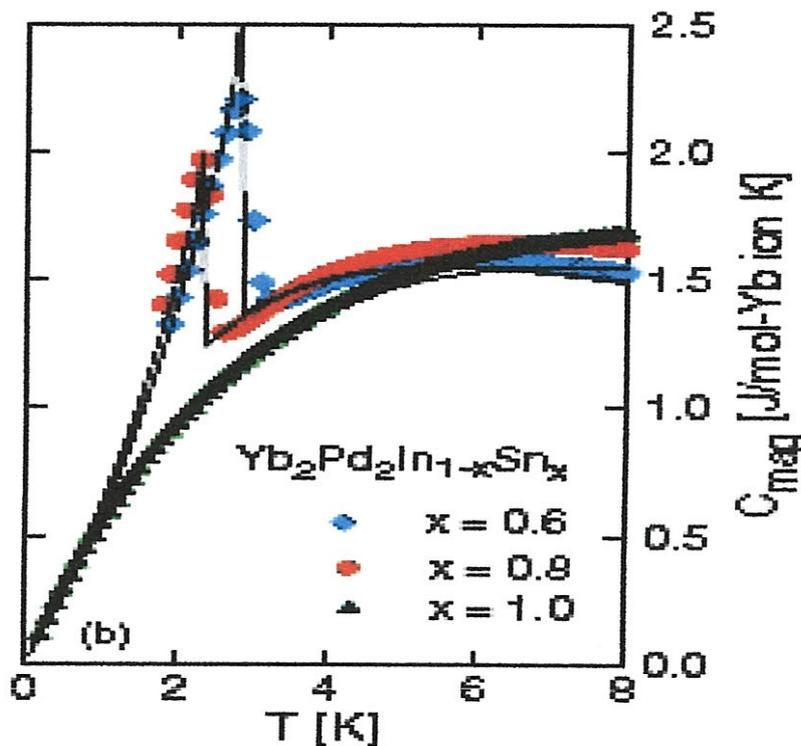


Figure 28 : Ajustement du terme magnétique de la chaleur spécifique [Bauer 2005].

Des travaux récents qui utilisent ce modèle, notamment pour déterminer la température de Kondo T_K ou alors ajuster des résultats expérimentaux ou peut citer [Bauer (1) 2005], [Burghardt 2005], [Lackner 2005], et [Bauer (2) 2005], pour expliquer les propriétés du

Le système $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x$, Bauer et al., utilisent ce modèle pour ajuster les courbes de Chaleur spécifique (figure 28), cet ajustement leur permet de déduire les valeurs des deux paramètres J et T_K , à partir desquelles ils déterminent également la valeur de γ . En comparant les valeurs de γ 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 γ 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.

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 $g\mu_H H s$ s'ajoute évidemment à l'énergie du champ moléculaire.

La variation de la susceptibilité magnétique à $T=0$ et $H=0$ (χ_{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.

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 :

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

ψ' désigne la dérivé première de la fonction digamma ψ .

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)

μ_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

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

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

$$C = -2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} - N^{2n+1} z^{2n} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n}}{(Nz)^{2n-1}} \right\} = -2K_B \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} (1 - N^{2n-1})}{(Nz)^{2n+1}} \right\} \quad (\text{A1.3})$$

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.

$$C = -2K_B \operatorname{Re} \left\{ B_2 \frac{(1-N)}{N(a+ib)} + B_4 \frac{(1-N^3)}{N^3(a+ib)^3} + B_6 \frac{(1-N^5)}{N^5(a+ib)^5} + B_8 \frac{(1-N^7)}{N^7(a+ib)^7} + B_{10} \frac{(1-N^9)}{N^9(a+ib)^9} \right.$$

$$\left. + B_{12} \frac{(1-N^{11})}{N^{11}(a+ib)^{11}} + B_{14} \frac{(1-N^{13})}{N^{13}(a+ib)^{13}} + B_{16} \frac{(1-N^{15})}{N^{15}(a+ib)^{15}} + B_{18} \frac{(1-N^{17})}{N^{17}(a+ib)^{17}} + B_{20} \frac{(1-N^{19})}{N^{19}(a+ib)^{19}} + \dots \right\} \quad (\text{A1.4})$$

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

$$C(T) = \left\{ B_2 \frac{(N-1)}{Na} + B_4 \frac{(N^3-1)}{N^3a^3} + B_6 \frac{(N^5-1)}{N^5a^5} + B_8 \frac{(N^7-1)}{N^7a^7} + B_{10} \frac{(N^9-1)}{N^9a^9} \right.$$

$$\left. + B_{12} \frac{(N^{11}-1)}{N^{11}a^{11}} + B_{14} \frac{(N^{13}-1)}{N^{13}a^{13}} + B_{16} \frac{(N^{15}-1)}{N^{15}a^{15}} + B_{18} \frac{(N^{17}-1)}{N^{17}a^{17}} + B_{20} \frac{(N^{19}-1)}{N^{19}a^{19}} + \dots \right\}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$C = K_B \frac{2JT_K}{\pi K_B T} - 2K_B \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=2}^8 (-1)^n \zeta(n) (n-1) (a+ib)^n [N^n - 1] \right\}$$

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

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 $n=2, \dots, 8$ sont données au tableaux précédant

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

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

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

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

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

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

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

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 $b = \frac{g\mu_B H}{2\pi K_B T}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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

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

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

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

$H=0$)

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

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

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

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

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.

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

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

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 $K_B = 1$, Γ 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 :

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

Annexe C2

Aimantation spontanée à T=0°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 ($T = 0$).

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

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

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

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

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

à T=0, l'équation (C.6) devient :

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

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

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

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

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

Annexe C3

Calcul numérique de l'aimantation

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

en utilisant la propriété suivante de la fonction digamma:

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

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

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

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

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

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

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 :

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

Annexe C4

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

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

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

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

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

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

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 :

$$\boxed{\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} \right)} \quad \text{loi d'approche quand } (T \rightarrow T_N) \quad (\text{C.18})$$

En l'absence de l'effet Kondo ($T_K=0$), l'équation (C.18) devient :

$$\frac{T_N}{j} = \frac{1}{\pi^2} \psi' \left(\frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \psi' \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{\pi^2}{2}$$

$$\boxed{\frac{T_N}{j} = \frac{1}{2}} \quad (\text{C.19})$$

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 ψ'

$$\psi'\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T_N} + k\right)^2} \quad (\text{C.24})$$

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 χ_{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 χ_{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 :

$$Z = \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T}, \quad \alpha = T_K^2 - E^2 + TE \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \beta = 2T_K E - TT_K \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \text{et } \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{(T_K + iE(T))}{2\pi K_B T} \right) = a + ib$$

$$C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - \frac{2K_B}{(2\pi K_B T)^2} (\alpha a - \beta b)$$

(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 $\psi'(Z)$:

$$\operatorname{Re} \psi = \frac{(2\pi K_B T)^2 (\lambda^2 - E^2)}{D} \quad \text{et} \quad \operatorname{Im} \psi = \frac{(2\pi K_B T)^2 (-2E\lambda)}{D}$$

$$\text{avec } \lambda = T_K + \pi K_B T + 2\pi K_B KT \quad \text{et} \quad D = (\lambda^2 - E^2)^2 + (2E\lambda)^2.$$

on obtient l'expression de la chaleur spécifique:

$$C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - 2K_B \left\{ \alpha \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\lambda^2 - E^2)}{D^2} (2E\beta) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda}{D^2} \right\} \quad (C.33)$$

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

on retrouve le cas particulier du modèle de Schotte et Schotte pour un champ moléculaire nul ($E=0$).

:

$$(E=0) \Rightarrow (D=\lambda^4) \Rightarrow C_{S=1/2}(T) = \frac{T_K}{\pi T} - 2K_B T_K^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^2} \quad (C.34)$$

Annexe C9

L'expression du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique.

Un développement limité au premier ordre en T de la fonction trigamma ψ' de la chaleur spécifique à basse température permet de déterminer l'expression du coefficient électronique γ 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 :

$$\gamma = \frac{2K_B}{T} \operatorname{Re} \left\{ \frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B T} \left[1 - \left(\frac{T_K + i\mathcal{J}m(T)}{2\pi K_B T} \right) \left(\frac{2\pi K_B T}{T_K + i\mathcal{J}m(T)} + \frac{(2\pi K_B T)^2}{2(T_K + i\mathcal{J}m(T))^2} + \frac{B_2(2\pi K_B T)^3}{(T_K + i\mathcal{J}m(T))^3} \right) \right] \right\}$$

$$\gamma = \frac{2K_B}{T} \left(\frac{T_K}{2\pi K_B T} \right) - \frac{2K_B}{T} \left\{ \frac{T_K}{2\pi K_B T} + \frac{1}{2} + \frac{B_2(2\pi K_B T T_K)}{(T_K)^2 + (\mathcal{J}m(T))^2} \right\}$$

$$\gamma = - \frac{B_2(2\pi^2 K_B^2 T_K)}{\pi [(T_K)^2 + (\mathcal{J}m(T))^2]} \quad (\text{C.38})$$

avec $B_2 = -1/6$, cette relation peut être écrite sous la forme :

$$\gamma = \frac{\pi K_B^2}{3T_K} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\mathcal{J}m(T)}{T_K} \right)^2 \right]} \quad (\text{C.39})$$

Références bibliographiques

- [Anderson 1961]: Anderson P.W., *Phys. Rev.* 124, p. 41, (1961).
- [Anderson 1967]: Anderson P.W., *Phys. Rev.* 164, p. 352, (1967).
- [Anderson 1970]: Anderson P.W., *J. Phys. C* 3, p. 2436, (1970).
- [Andres 1975] : Andres.K, GraebnerJ.E., et H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.*, 35 (1975) 1779.
- [Auerbach 1986] : Auerbach A. et Levin K., *Phys. Rev. B* 34 (1986)3524.
- [Bauer 2005] : 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. (2005) *J. Phys.: Condens. Matter* 17 S999-S1009.
- [Bauer 2005] : Bauer E., Hilscher G., Michor H., Sieberer M., Scheidt E. W., Griбанov 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.
- [Benoît 1979] : Benoît A., Boucher J.X , Buevoz J.L., Flouquet J., Lambert B., Palleau J. et Schweizer J.J. *Magn.Magn.Mat.*, 14 (1979)286.
- [Bensimon 2004]: Bensimon D., Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble1-, (2004).
- [Besnus 1992] :Besnus M. J., Braghta A., Hamdaoui N. and Meyer A. (1992) *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107 1385.
- [Braghta 1989] : Braghta A. Thèse de Doctorat, Strasbourg (1989).
- [Bredl 1978]: Bredl C. D., Steglich F. and Schotte K. D. (1978) *Z. Phys. B* 29 327.
- [Burghardt 2005] : Burghardt T., Neemann H., Bauer E., and Eichler A. (2005) *J. Phys.: Condens. Matter* 17 S871-S876.
- [Coleman 1996]:Coleman. P, Maple .B, et Millis. A, *J. phys.Condens. Matter* 8, (1996)
- [Coqblin 1968] :Coqblin B.et Blandin A. *Adv. in Phys.*, 17(1968)281.
- [Coqblin 1982]: B.Coqblin,"Magnétisme of metals, and Alloys", édité par Cyrot. M, North Holland Publishing Company,(1982),Chap.3,pp.295-377
- [Coqblin 1969]: Coqblin B.,and SchriefferJ.R., *Phys.Rev.*185,847(1969).
- [Cox 1988]: Cox D.L.and N.Grewe, *Z.Phys. B*71, p.321, (1988).
- [Degiorgi 1999]: Degiorgi., *Rev. Mod. Phys.* 71, p.687, (1999).
- [Doniach 1977]: Doniach S., *physica B* 91, p.231, (1977).
- [Fourgeot 1995] : Fourgeot F., Chevalier B., Gravereau P., Fournès L. and Etourneau J. (1995) *J. Alloys Comp.* 218 90-94
- [Friedel 1952]: Friedel J., *Phil. Mag.* 43, p. 153, (1952).
- [Friedel1956]: Friedel J., *Can. J. Phys.* 34, p.1190, (1956)
- [Frolich 1940]: Frolich H. and F.R.N.Nabarro, *Proc.R.Soc.A*175, p.382, (1940).
- [Glazman 1988]: Glazman L.I.and Mé.Raikh, *JETPlett.*47, p.452,(1988).
- [Gordon 1995] : Gordon R.A., Ijiri Y., Spencer C.M., DiSalvo F.J. (1995) *J. Alloys Comp.* 224 101-107.
- [Gruner 1972]:Gruner and Zawadowski,*solid state commun.*, 11(1972)663.
- [Haldane 1978]: Haldane F.D.M., *Phys.Rev.Lett.* 40 (1978)416.

- [**Hanzawa 1985**]: K. Hanzawa, K. Yamada, and K. Yosida,
J. Magn. Magn. Mat. 47-48, 357 (1985).
- [**Jullien 1979**] :Jullien R., Pfeuty P., Fields J. N et Doniach S.,
J. Phys. Colloque C5, 40(1979) C5-293.
- [**Kasuya1956**]:Kasuya.T, Prog.Theor.Phys.16, 45(1956)
- [**Kondo 1964**]: KONDO J.Prog.Theor.Phys.32, p.37, (1964)
- [**Kouwenhoven 2001**] : Kouwenhoven.L, and. Glazman.L,
Revival of the Kondo effect, Physics world, january 2001.
- [**Krishna-murthy 1980**]:Krishna-murthy H.R., Wilkins J.W.et Wilson K.G.,
Phys.Rev.B 21 (1980).
- [**Lackner 2005**] : Lackner R., Sieberer M., Michor H., Hilscher G., Bauer E.,
Salamakha P. S., Sologub O.L., and Hiebl K. (2005)
J. Phys.: Condens. Matter 17 S905-S910.
- [**Lacroix 1979**]:Lacroix C.and Cyrot.M., Phys.Rev.B.20, P.1969, (1979).
- [**Lacroix 1987**] : Lacroix C. J. Magn. Magn. Mat. 63-64 (1987)261.
- [**Lacroix 1980**] : Lacroix C. et Cyrot M., J. Mag. Mag. Mat. 15-18 (1980) 65.
- [**Lavagna 1983**] :[Lavagna M., Thèse de Doctorat d'état, Grenoble (1983).
- [**Lehmaan 1987**] : Lehmaan P., Thèse de Doctorat de L'université Louis Pasteur,
Strasbourg (1987).
- [**Manoharan 2000**] :Manoharan H.C., C.P.Lutz and D.M.Eigler,
Nautre 403, p.512, (2000).
- [**Mott 1974**]: Mott N.F. "Metal insulator transitions", Taylor and Francis LTD(1974).
- [**Newns 1980**] :Newns D.M. et Hewson A.C., J. Phys. F10 (1980)2429.
- [**Ng 1988**]: Ng.T.K.and P.A.lee, Phys.Rev.lett.61, P.1768, (1988).
- [**Nozière 1974**]: Nozière P.J.Low tem.Phys.17, p.31, (1974).
- [**Nozière 1980**]: Nozière P., andBlandin A., j.Physique 41,193(1980).
- [**Rajan 1983**] :Rajan V.T., Phys. Rev. Lett. 51 (1983)308.
- [**Read 1984**]: Read N., Newns D.M. et Doniach S., Phys. Rev. B 30 (1984) 3841.
- [**Rudermann 1954**] : Rudermann M. H., Kittel C., Phys. Rev., 96 (1954) 99.
- [**Sakurai 1973**] : Sakurai.J., Kubo.Y., Kondo.T., J. Pierre, E. F. Bertaut,
J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 1305.
- [**Schotte 1975**]: Schotte K. D. and Schotte U. (1975) Phys. Lett. A 55 38.
- [**Schrieffer 1966**]: Schrieffer J.R.,and Wolff P.A.,Phys.Rev.149,491(1966).
- [**Stewart 1984**]: Stewart G.R., Rev. Mod. Phys.56(1984)755.
- [**Trémolret de Lacheisserie 1999**] : E. du Tremolet de Lacheisserie, Magnetisme,
Tome : Fondement, collection : Matière condensée- Grenoble,
EDP sciences 2000(2^{ème} édition).
- [**Varma 1976**] : Varma C.M. et Yafet Y., Phys. Rev. B13 (1976)2950.
- [**Wilson 1975**]: Wilson K.G., Rev. Mod. Phys. 47, p. 773, (1975).
- [**Yosida 1957**]: Yosida K., Phys.Rev.106, p.893, (1957).
- [**Yosida 1957**]: Yosida. K, Phys.Rev.106, 893(1957) ; ibid.107, 396(1957).
- [**Yosida 1998**]:Kei Yosida. Theory of Magnetism. Springer, second edition, (1998).
- [**Zener 1951**]:Zener.C, Phys.Rev.87, 440(1951).