

T0862  
1980/30C

1980.1  
(043)3°C

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3<sup>eme</sup> CYCLE

par

María Dolores de NÚÑEZ REGUEIRO

SUJET

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE  
PARAMAGNÉTIQUE DU MODÈLE RKKY DANS  
L'APPROXIMATION DES PAIRES

---

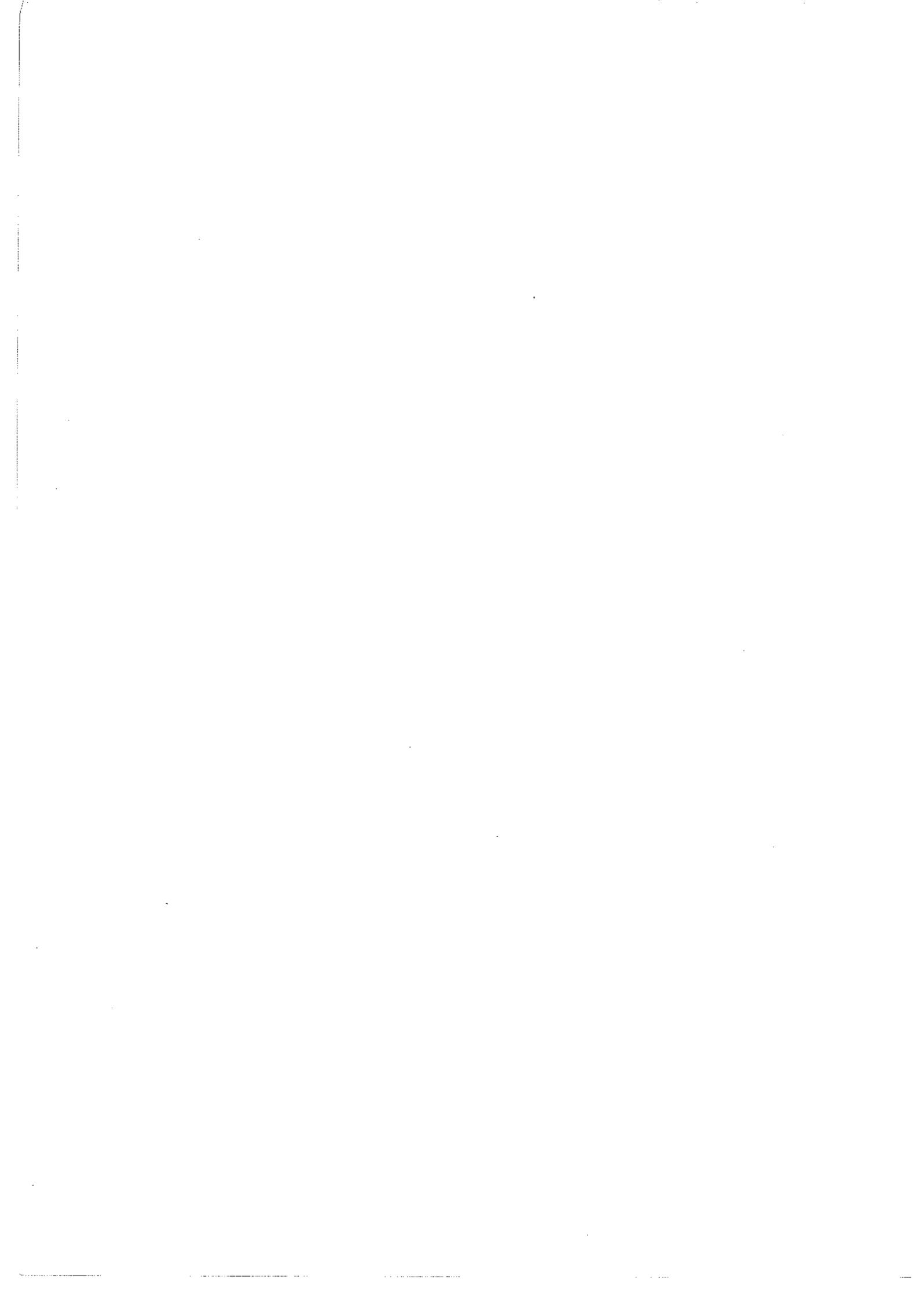
Soutenu le 1er Février 1980 devant la commission d'Examen

Président Prof. R. MAYNARD

Mme M.T. BEAL-MONOD

Examineurs MM. K. MATHO

J. SOULETIE



## R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures du CNRS à Grenoble. Je remercie Monsieur le Professeur A. LACAZE de m'avoir accueillie dans ce laboratoire que dirige actuellement Monsieur R. TOURNIER.

Je remercie Monsieur le Professeur MAYNARD d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Madame M.T. BEAL-MONOD s'est déplacée de l'Université de Paris pour faire partie de mon jury. Je lui en suis très reconnaissante.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur J. SOULETIE pour l'honneur qu'il m'a fait d'être membre de mon jury.

Monsieur K. MATHO m'a proposé cette étude et m'a guidée tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour sa disponibilité et son aide toujours amicale.

J'ai le plaisir de remercier ici le groupe de calcul de l'I.S.N., spécialement M. FOUILHE pour sa compétence, et l'ambiance très agréable de travail qu'ils ont su créer, malgré le bruit des imprimantes !

J'ai apprécié la gentillesse et l'efficacité (et surtout la vitesse) de Mme Danièle DEVILLERS qui a su transformer mon manuscrit en un mémoire présentable.

Et surtout, merci à tous ceux dont l'amitié a rendu plus agréable mon stage au laboratoire.



P L A N

|                                                                                                | page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCTION .....                                                                             | 1    |
| <u>CHAPITRE I : LE DEVELOPPEMENT VIRIEL</u> .....                                              | 7    |
| A - L'idée physique .....                                                                      | 9    |
| B - La méthode de Larkin et Khmelnitzkii .....                                                 | 10   |
| C - Le deuxième coefficient viriel .....                                                       | 12   |
| D - Quelques résultats du développement limité .....                                           | 21   |
| <u>CHAPITRE II : L'APPROXIMATION DES PAIRES</u> .....                                          | 31   |
| A - L'idée physique .....                                                                      | 34   |
| B - La distribution des énergies d'échange .....                                               | 35   |
| C - L'énergie libre .....                                                                      | 41   |
| D - Le développement viriel - Rayon de convergence .....                                       | 45   |
| E - Limites asymptotiques .....                                                                | 49   |
| i) Limite de couplage fort .....                                                               | 49   |
| ii) Développement basse température .....                                                      | 50   |
| iii) Développement haute température .....                                                     | 51   |
| F - L'entropie .....                                                                           | 52   |
| G - La chaleur spécifique .....                                                                | 55   |
| H - L'aimantation .....                                                                        | 64   |
| i) Propriétés qualitatives .....                                                               | 64   |
| ii) Les effets de réponse non linéaire .....                                                   | 67   |
| I - La susceptibilité .....                                                                    | 70   |
| <u>CHAPITRE III : L'AIMANTATION EN FORT CHAMP - L'APPROCHE A LA</u><br><u>SATURATION</u> ..... | 75   |
| A - Le développement asymptotique en fort champ .....                                          | 78   |
| B - Le comportement en $H^{-1}$ de l'aimantation .....                                         | 80   |
| C - Régime en $H^{-1}$ autour du point d'inflexion .....                                       | 84   |
| D - Conclusion .....                                                                           | 89   |

|                                                                               | page    |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <u>CHAPITRE IV : L'AIMANTATION : APPLICATION A L'EXPERIENCE</u> .....         | 91      |
| A - <u>AuMn</u> .....                                                         | 94      |
| B - <u>AgMn</u> .....                                                         | 103     |
| C - <u>CuMn</u> .....                                                         | 109     |
| D - <u>ZrMn</u> .....                                                         | 114     |
| i) Rôle des fluctuations anisotropes de $\chi_{\text{matrice}}$ .....         | 117     |
| ii) Détermination de l'amplitude RKKY .....                                   | 118     |
| iii) Analyse quantitative des courbes M(H,T) .....                            | 120     |
| E - Le Gd comme impureté dans quelques matrices de transition                 | 122     |
| i) <u>ScGd</u> .....                                                          | 123     |
| ii) <u>YGd</u> .....                                                          | 127     |
| F - Comparaison entre $T_g$ et $T_c$ .....                                    | 132     |
| <br><u>CHAPITRE IV : LA CHALEUR SPECIFIQUE : APPLICATION A L'EXPERIENCE</u> . | <br>137 |
| A - <u>PtMn</u> .....                                                         | 140     |
| B - <u>CuMn</u> .....                                                         | 145     |
| <br>CONCLUSIONS .....                                                         | <br>153 |
| <br>APPENDICE .....                                                           | <br>159 |
| A - La factorisation de la fonction de partition de paires ..                 | 159     |
| B - Le calcul des racines .....                                               | 160     |
| C - Le calcul des fonctions thermodynamiques .....                            | 160     |
| D - Ajustement de courbes .....                                               | 167     |
| <br>REFERENCES .....                                                          | <br>169 |

## I N T R O D U C T I O N

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques du modèle RKKY (Ruderman et Kittel, 1954 ; Kasuya, 1956 ; Yosida, 1957) dans la phase paramagnétique par des méthodes analytiques. Comme peu de progrès ont été faits dans ce sens depuis de longues années, les efforts actuels tendent plutôt vers la simulation numérique des propriétés du modèle en tant que verre de spin (Walker et Walsted, 1977).

Néanmoins, le calcul explicite des fonctions thermodynamiques reste encore à faire, pour le modèle RKKY comme pour la plupart des autres modèles de verre de spin.

On appelle verre de spin un système de moments localisés couplés par des interactions d'échange de signe opposé. Leur compétition empêche les moments de s'ordonner régulièrement à basse température. Cette définition d'un verre de spin est, bien entendu, théorique et s'applique à des modèles. Le modèle RKKY, par la nature oscillante de son interaction en fonction de la distance entre les moments, rentre dans cette définition.

Du côté expérimental aussi, la nature exacte de la transition verre de spin, d'un état paramagnétique à haute température à un état "verreux" à basse température, n'est pas encore comprise. Elle est observée comme une transition brusque dans la susceptibilité -le "cusp" en faible champ alternatif permet de définir la température  $T_g$  qui sépare les deux états-, mais seulement comme une transition très progressive dans d'autres propriétés comme la résistivité électrique ou la chaleur spécifique qui ont un maximum à  $T_m > T_g$ . Si on interprète la susceptibilité comme le témoin d'une transition de phase à  $T_g$ , il est certain, par le comportement même de ces autres propriétés que la phase haute température ( $T > T_g$ ) est loin d'être une phase paramagnétique triviale.

Le modèle RKKY s'applique aux alliages métalliques avec une faible concentration d'impuretés magnétiques : la polarisation des électrons de conduction autour d'une impureté est ressentie au niveau d'autres, créant ainsi une interaction effective. Une caractéristique géométrique de l'Hamiltonien.

$$H_{ij} = - V_0 \frac{\cos 2k_F R_{ij}}{R_{ij}^3} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = - W_{\text{RKKY}}(R) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

pour  $k_F R_{ij} \gg 1$

est l'invariance du produit  $c \cdot \langle R_{ij}^{-3} \rangle$  à basse concentration (Blandin, 1961). Cette invariance permet d'exprimer les grandeurs thermodynamiques pour un alliage de concentration quelconque par des fonctions uniques des variables de champ et température réduits,  $H/c$  et  $T/c$  (Souletie et Tournier, 1969). Les déviations à ce comportement des lois d'échelle (Blandin, Souletie, Tournier = BST) montrent la présence d'autres interactions que (1) : effet Kondo à très basse concentration et température (Kondo, 1969), influence du libre parcours moyen,  $\lambda$ , des électrons  $s$ , quand il devient comparable à la distance moyenne entre impuretés (Souletie, 1968) ; mais aussi la simple présence du réseau cristallin lorsque  $N_1 c \sim 1$ ,  $N_1$  étant le nombre de coordination du cristal.

Il n'y a pas à présent de solution pour le modèle RKKY complet, c'est-à-dire l'Hamiltonien (1) sommé sur toutes les paires  $(ij)$  de  $N_1$  moments.

Différents traitements approchés ont été développés dans l'idée du champ moléculaire. Ils conservent les lois de (BST), mais l'analyse de quelques résultats particuliers (Klein, 1976, Fischer et Klein, 1976) et la comparaison avec l'expérience montrent les déficiences des approximations utilisées (spins d'Ising, relations d'auto-consistance discutables). L'hypothèse d'un champ moléculaire ne semble pas très physique dans la phase paramagnétique.

Larkin et Khmel'nitskii (1970) à qui nous ferons référence par (L.K) ont introduit le développement viriel pour s'approcher de l'énergie

libre  $f$ . Le premier terme décrit les spins sans interaction. Le deuxième terme, qui décrit les effets quadratiques en  $N_i$ , a été calculé de façon exacte pour  $S = 1/2$  par L.K et pour un spin quelconque par Matho (1978). Les propriétés de convergence de cette série ne sont pas encore connues mais, si la série existe, sa sommation, même partielle, serait alors la façon la plus fiable de s'approcher de l'énergie libre  $f$ . Le calcul du troisième coefficient viriel devient déjà très compliqué lorsqu'il faut moyenner sur l'ensemble de configurations de 3 spins.

Matho (1979) a proposé alors l'approximation de paires qui permet un calcul plus poussé de l'énergie libre en factorisant tous les amas de spins en état de paires.

Si on considère uniquement les paires formées de spins non écrantés par d'autres, la distribution des énergies d'échange est très proche d'une Lorentzienne de largeur  $\Delta = \pi c \frac{4}{3} \frac{V_0}{v} = \pi c W_1$ , avec  $v$ , le volume atomique de la matrice. La fonction  $f_p$  obtenue analytiquement dans cette approximation vérifie les lois d'échelle (BST), contient exactement les deux premiers coefficients viriels (qui sont ceux du modèle RKKY complet), mais, à cause de la factorisation en paires des amas de taille quelconque, le développement de  $f_p$  en puissances de la concentration va jusqu'à l'infini.

Les énergies pertinentes étant  $k_B T$ ,  $g\mu_B H$  et  $cW_1$ , nous utiliserons en général les variables sans dimension:

$$\xi = \beta c W_1 \quad \text{et} \quad z = \beta g \mu_B H, \quad \beta = (k_B T)^{-1}$$

Les variables réduites de (BST) s'expriment ainsi :

$$h = \frac{g\mu_B H}{cW_1} = z\xi^{-1} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{k_B T}{cW_1} = \xi^{-1} \quad (2)$$

Le calcul est fait pour le produit  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  (Heisenberg) de spins à trois composantes. La symétrie de rotation n'est pas brisée.

Nous introduisons alors dans le chapitre I la méthode proposée par (L.K). Nous mentionnons les problèmes liés à la moyenne sur l'ensemble des configurations de groupes de  $n$  spins. Ensuite, nous obtenons le deuxième coefficient  $f^{(2)}$ , que l'on doit retrouver dans toute autre approximation dans les limites appropriées. Nous discutons la qualité du développement limité  $f \approx f^{(1)} + f^{(2)}$  et quelques lois asymptotiques dans la chaleur spécifique et dans l'aimantation que l'on obtient à partir de  $f^{(2)}$ .

Dans le chapitre II, nous discutons l'idée physique derrière l'approximation de paires, l'évaluation du spectre des énergies d'échange, quelques points délicats dans le calcul de  $f_p$  et surtout, très en détail, les propriétés thermodynamiques obtenues. Nous avons étudié l'évolution des formules analytiques sur le plan  $(\xi, z)$  ou  $(\tau, h)$  pour pouvoir ensuite les comparer avec les développements et déterminer la limite d'application des lois asymptotiques.

Le désaccord apparent entre les expériences et la loi asymptotique exacte prédite par (L.K) pour l'aimantation en fort champ nous a conduit à une analyse plus profonde de ce problème au chapitre III. C'est là où nous exposons notre résultat le plus intéressant. Le comportement en  $H_0/H$  des aimantations observées a pu être attribué à un point d'inflexion loin du régime asymptotique ; ceci nous a permis de décrire quantitativement la dépendance en température de  $H_0$  (ce paramètre est une constante dans la limite asymptotique).

Dans le chapitre IV nous faisons la comparaison des résultats d'aimantation obtenus dans l'approximation de paires avec l'expérience : le Mn dans les matrices nobles Au, Ag, Cu, aussi dans le Zr ; le Gd comme impureté dans le Sc et l'yttrium. Pour chaque système, nous avons rassemblé l'information sur l'aimantation existant dans la littérature et, en exploitant les lois d'échelle, nous avons évalué l'ensemble de données et déterminé les valeurs du spin et de l'amplitude de l'interaction.

Dans le chapitre V, nous appliquons les formules obtenues pour la chaleur spécifique : le PtMn et le CuMn ont été les systèmes choisis. L'objet principal était dans ce cas de vérifier que l'on peut décrire l'évolution de la chaleur spécifique dans le champ appliqué avec les mêmes paramètres déduits d'autres manipulations.

Un dernier apport original de ce travail est l'étude de la limite de couplage fort, pour l'ensemble de paires. Dans ce cas  $k_B T$  et  $g\mu_B H$  sont faibles par rapport à  $cW_1$ , les paires deviennent super-spins rigides. On attend alors un comportement différent de celui du modèle RKKY complet, mais ce domaine est accessible à notre analyse et ne manque pas d'intérêt physique comme un exemple de comportement superparamagnétique. Nous le discutons dans le cadre du deuxième chapitre : effet résiduel dans l'entropie, un double pic dans la chaleur spécifique et une aimantation spontanée à  $T = 0$ ,  $H \rightarrow 0$ .

L'approximation de paires décrit un gel progressif de spins sans transition de phase. Néanmoins, à la fin du chapitre IV, nous allons essayer d'établir une relation phénoménologique entre la température qui limite le domaine du couplage fort en champ nul et la température expérimentale  $T_g$  qui sépare les deux états de verre de spins.

Dans la conclusion, nous résumons les résultats obtenus. Un tableau rassemble les valeurs déduites pour le spin et l'amplitude de l'interaction. Aussi, nous proposons des expériences précises pour éclaircir quelques points.



CHAPITRE I

LE DEVELOPPEMENT VIRIEL



Bien que le sujet principal de cette étude soit l'approximation de paires dans le modèle RKKY, nous allons commencer par la discussion du développement viriel. Nous allons introduire d'abord la méthode proposée par Larkin et Khmel'nitzkii (LK, 1970) pour générer les différents termes du développement en puissances de la concentration de l'énergie libre,  $f$ , pour obtenir ensuite la forme générale du deuxième coefficient viriel,  $f^{(2)}$ . Dans toute autre approximation allant au-delà de  $f \approx f^{(1)} + f^{(2)}$ , on doit retrouver au moins ce deuxième coefficient dans les limites appropriées. En même temps, le calcul viriel nous permettra d'introduire toutes les énergies pertinentes et de définir les rapports sans dimensions qui sont les variables dans le problème. Le calcul détaillé de  $f^{(2)}$  nous sera d'ailleurs utile par la suite car la technique employée pour calculer l'énergie libre dans l'approximation de paires va être essentiellement la même.

#### A - L'IDEE PHYSIQUE

Nous avons défini notre système dans l'introduction : une distribution aléatoire dans les  $N$  sites d'un réseau de  $N_i$  moments localisés ( $c = N_i/N =$  concentration) qui possèdent entre eux une interaction d'échange  $W_{\text{RKKY}}(R) = V_0 \cos(2k_F R)/R^3$ .

Cette interaction va influencer la thermodynamique du système si elle n'est pas trop petite par rapport à l'agitation thermique ou à l'effet d'un champ magnétique. C'est-à-dire à très haute température ou dans un très fort champ appliqué les moments sont indépendants, le système est paramagnétique, mais si on baisse  $T$  ou  $H$  lorsque la distance entre deux impuretés est telle que  $W(R) \approx k_B T$  ou  $W(R) \approx g\mu_B H$ , ces impuretés vont s'associer en une paire. Cette condition délimite un volume  $R^3$  inversement proportionnel à la température et au champ à l'intérieur duquel un moment peut interagir avec un autre. C'est l'origine des déviations en  $c/T$  ou en  $c/H$  qui sont observées dans les différentes propriétés par rapport au comportement de spins libres.

Donc, pour les hautes températures et basses concentrations, la probabilité de trouver deux moments dans ce volume est petite : nous pouvons calculer les fonctions thermodynamiques en les développant en puissances de la concentration. C'est justement ce type de séries que nous construisons avec le développement viriel introduit par (LK) en 1970.

B - LA METHODE DE LARKIN ET KHMELNITZKII

L'énergie libre de  $N_i$  impuretés est donnée par :

$$F_{12 \dots N_i} = -k_B T \ln \text{tr} \exp \beta \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_i} W(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g \mu_B \vec{H} \sum_{i=1}^{N_i} \vec{S}_i \right\}$$

Afin d'obtenir un développement viriel de l'énergie libre, c'est-à-dire un développement en puissances de la concentration, (LK) partent de la relation de récurrence :

$$f_i = F_i$$

$$F_{ij \dots n} = \sum_k f_k + \sum_{kr} f_{kr} + \dots + \sum_{kr \dots m} f_{kr \dots m} + f_{ij \dots n}$$

Les fonctions  $f_{kr \dots m}$  s'annulent si on peut fractionner l'amas  $kr \dots m$  d'une façon quelconque telle que l'interaction entre les produits de fission soit nulle. En particulier,  $f_{ij} \rightarrow 0$  lorsque  $R_{ij} \rightarrow \infty$ .

Au deuxième ordre :

$$f_{ij} = F_{ij} - (F_i + F_j).$$

La hiérarchie des fonctions  $f_{kr \dots m}$  s'arrête lorsque le nombre d'indices égale le nombre de spins.

Pour un système de trois spins nous avons :

$$\begin{aligned}
 F_{123} &= \sum_{i=1}^3 f_i + \sum_{i<j} f_{ij} + f_{123} \\
 &= F_1 + F_2 + F_3 + [F_{12}^{-(F_1+F_2)}] + [F_{13}^{-(F_1+F_3)}] + [F_{23}^{-(F_2+F_3)}] \\
 &\quad + \{F_{123} - [F_{12}^{-(F_1+F_2)}] - [F_{13}^{-(F_1+F_3)}] - [F_{23}^{-(F_2+F_3)}] - F_1 - F_2 - F_3\} \\
 &= N_i (f^{(1)} + f^{(2)} + f^{(3)}).
 \end{aligned}$$

Dans la dernière ligne, nous avons défini les quantités intensives (par spin)  $f^{(\nu)}$ , en divisant par le nombre de spins  $N_i$  (ici  $N_i = 3$ ).

Nous pouvons écrire :

$$f^{(3)} = \frac{1}{3} f_{123} = \frac{1}{N_i} (F_{123} - F_{12} - F_{13} - F_{23} + F_1 + F_2 + F_3)$$

Ceci est aussi le terme général du troisième coefficient viriel, à sommer sur tous les groupes de trois spins sans distinguer les permutations à l'intérieur d'un même groupe.

A partir de ces exemples, il est facile de construire formellement le coefficient viriel d'un ordre  $\nu$  quelconque. Dans la limite thermodynamique,  $N_i \rightarrow \infty$ , le terme  $f^{(\nu)}$  est proportionnel à  $(N_i/N)^{\nu-1} (1+O(1/N))$  donc à  $c^{\nu-1}$ , une puissance de la concentration. Bien entendu, cette limite implique aussi  $\nu_{\max} = N_i \rightarrow \infty$ . Une analyse des propriétés de convergence d'une telle série infinie s'impose alors.

Un autre problème propre au système macroscopique est celui de la moyenne d'ensemble. La distribution d'impuretés dans le métal ne dépend pas de la température, elle est fixe, mais on ne la connaît pas. Nous devons alors calculer les fonctions thermodynamiques pour une position donnée de toutes les impuretés et après moyenner par rapport à toutes les distributions possibles des  $N_i$  impuretés dans les  $N$  sites du réseau. Il faut évaluer  $\overline{\ln Z}$  : c'est le fameux problème de verres de spins pour lequel il y a eu différents traitements (Edwards et Anderson utilisent par exemple l'expression  $\overline{\ln Z} = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \ln(Z^n - 1)$ , (EA, 1975)).

Le premier terme  $f^{(1)}$  décrit les spins isolés :

$$f^{(1)} = -k_B T \ln Z_1 \quad Z_1 = \text{tr} e^{-\beta \mathcal{H}_1}$$

$$\mathcal{H}_1 = -g\mu_B H s_1^z \quad Z_1 = A_s(z) = \frac{\sinh(S+1/2)z}{\sinh z/2}$$

$$f^{(1)} = -k_B T \ln A_s(z) \quad (1)$$

$$\text{avec } z = \frac{g\mu_B H}{k_B T} = \beta g\mu_B H \quad (2)$$

où le rapport champ/température est ici la seule variable en jeu.  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magneton de Bohr.

En présence d'un champ extérieur, nous avons l'énergie de Zeeman (fonctions de Brillouin, Schottky, Curie, etc).  $f^{(1)}$  est indépendant de la concentration. C'est dans le terme suivant qu'on verra l'influence de l'interaction.

### C - LE DEUXIEME COEFFICIENT VIRIEL

Ce terme contient les déviations par rapport au comportement paramagnétique dues à l'interaction de toutes les paires.

$$f_{ij} = F_{ij} - (F_i + F_j) \quad F_{12} = -k_B T \ln Z_{12}$$

$$Z_{12} = \text{tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{12}} \quad \mathcal{H}_{12} = -W \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B H (S_1^z + S_2^z)$$

$$Z_{12} = \sum_{J=0}^{2S} \frac{\sinh(J+1/2)z}{\sinh z/2} \exp \left\{ \frac{W}{k_B T} \left[ \frac{1}{2} J(J+1) - S(S+1) \right] \right\}$$

$$= \exp[-wS(S+1)] \sum_{J=0}^{2S} A_J(z) \exp[wJ(J+1)/2] \quad (3)$$

où nous appelons

$$w = \frac{W}{k_B T} \quad (4)$$

L'indice J est le nombre quantique de spin total de la paire. La trace sur chaque multiplet, J fixe, est de nouveau exprimée par  $A_J(z)$ , comme pour les spins isolés (1).

$$f_{12} = - k_B T \{ \ln Z_{12}(w, z) - 2 \ln A_S(z) \}$$

Pour obtenir  $f^{(2)}$ , on doit maintenant sommer sur toutes les paires dans une certaine configuration et après moyenner sur l'ensemble des configurations. Mais pour ce deuxième coefficient, il y a une grande simplification : Comme dans  $f_{12}$  il n'apparaît qu'une liaison à la fois, nous pouvons considérer que les  $\frac{N_i(N_i-1)}{2} \approx N_i^2/2$  liaisons entre les  $N_i$  impuretés sont indépendantes les unes des autres. Alors, il suffit de voir les valeurs qu'une seule de ces liaisons peut prendre dans les différentes configurations de l'ensemble et ceci va dépendre uniquement des distances  $\vec{\ell}$  possibles dans le réseau et tous les vecteurs  $\vec{\ell}$  sont également probables.

$$\begin{aligned} N_i f^{(2)} &= \frac{N_i(N_i-1)}{2} \int f_{12}\left(\frac{W}{k_B T}, z\right) \left[ \frac{1}{N} \sum_{\vec{\ell}}^{(N)} \delta(W - W_{\vec{\ell}}) \right] dW \\ &= N_i \frac{c}{2} \int f_{12}(w, z) D(W) dW \end{aligned} \quad (5)$$

La parenthèse [ ] tient compte de l'invariance par translation d'un réseau infini, en négligeant des termes de surface.

Dans ce cas la procédure est exacte, il n'y a pas d'erreur pour le deuxième coefficient viriel. Un problème va se poser lorsqu'on considère les clusters de n ( $n \geq 3$ ) spins, où il faut évaluer :

$$\binom{N_i}{n} \int dW_1 dW_2 \dots dW_{\binom{N_i}{n}} P(W_1, W_2, \dots, W_{\binom{N_i}{n}}) f_{12 \dots \binom{N_i}{n}}$$

On doit estimer dans ce cas l'erreur que l'on fait en remplaçant le désordre des sites par le désordre de "bonds" indépendants, en factorisant :

$$P(W_1, W_2, \dots, W_{\binom{N_i}{n}}) \approx P(W_1) P(W_2) \dots P(W_{\binom{N_i}{n}})$$

Nous faisons ici un commentaire concernant l'influence de la température : (L.K) affirment, dans leur papier, que l'hypothèse des couplages indépendants est approximative et bonne uniquement pour des distances moyennes entre spins grandes par rapport à la distance

entre premiers voisins du réseau,  $\bar{R} \gg R_1$ . La température interviendrait alors car il faut exiger  $k_B T \lesssim W(\bar{R})$ . Nous pensons, au contraire, que les couplages sont strictement indépendants à cause de la moyenne d'ensemble, quel que soit le rapport  $\bar{R}/R_1$ . Bien entendu, la variable essentielle qui décrit le comportement de  $f^{(2)}$  est le rapport  $\beta W(\bar{R})$ .

Pour le calcul de  $f^{(2)}$ , nous pouvons donc sommer de façon indépendante sur tous les couplages  $W(R)$ . Il faut alors calculer la distribution des énergies d'échange RKKY :

$$D(W) = \sum_{\vec{\ell}, \text{sites du réseau}} \delta(W - W_{\text{RKKY}}(\vec{\ell})) \quad (6)$$

$$\int D(W) dW = N$$

Le potentiel  $W_{\text{RKKY}}$  est le produit de la fonction  $R^{-3}$  par  $\cos 2k_F R$ , qui oscille très vite ( $2k_F R_1 = 6.94$  pour les matrices Ag, Au, Cu,  $R_1$  = distance entre premiers voisins) (figuré 1). Il y aura donc une valeur  $W > 0$  maximum, une valeur  $W < 0$  minimum, correspondant aux distances les plus petites entre impuretés (distance premiers et deuxièmes voisins  $R_1, R_2$  et , à faible concentration, il va y avoir surtout des paires avec un  $|W|$  petit par rapport à ces "coupures haute énergie".

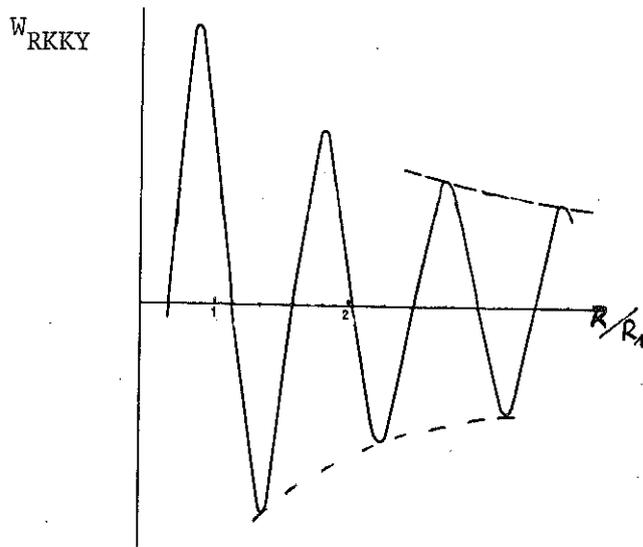


Figure 1 : Le potentiel  $W_{\text{RKKY}} = V_0 (\cos 2k_F R) / R^3$ .

Nous remplaçons la somme sur les sites du réseau par l'intégration en  $d^3R$ , mais avant de faire l'intégration nous remplaçons le cosinus sur un  $1/2$  période par sa moyenne,  $\langle \cos \rangle = \frac{2}{\pi}$ , les signes plus et moins chacun avec une probabilité  $1/2$ . Au chapitre II, nous verrons que cette procédure n'affecte pas le résultat, compte tenu de la valeur importante de  $k_F R_1$ .

$$W_R = \pm \frac{2V_0}{\pi R^3} \quad \begin{cases} P_+ = 1/2 \\ P_- = 1/2 \end{cases} \quad (7)$$

$$D(W) \approx \int \frac{4\pi R^2}{v} dR \delta(W - W_R) \quad (8)$$

Pour  $W_R > 0$  :

$$\begin{aligned} D(W) &\approx \frac{1}{2} \int_{R_1(\bar{W})}^{\infty} \frac{4\pi R^2}{v} dR \delta(W - W_R) \\ &\approx \int_0^{\pi R_1} \frac{2V_0}{3} \frac{4}{3} \frac{V_0}{v} \frac{dW_R}{W_R^2} \delta(W - W_R) \end{aligned}$$

$$D(W) \approx \begin{cases} \frac{W_1}{W^2} & \text{pour } W \leq \bar{W} \\ 0 & \text{pour } W > \bar{W} \end{cases} \quad (9)$$

où l'énergie  $W_1$  est reliée à l'amplitude RKKY par :

$$W_1 = \frac{4}{3} \frac{V_o}{v} \quad (10)$$

$v$  est le volume atomique de la matrice.

Nous obtenons un résultat analogue pour  $W_R < 0$ , où seule la coupure haute énergie,  $\bar{W}$ , peut être différente.

Dans la vraie distribution (discrète)  $D(W)$ , équation (6), les coupures haute énergie sont généralement  $W(R_1)$  pour une des branches et  $W(R_2)$  ou  $W(R_3)$  pour l'autre branche. Après le passage à la forme continue, équation (8), la meilleure façon de définir les coupures est d'exiger la reproduction des deux premiers moments de la distribution (Matho, 1977) :

$$\int_{\bar{W}_a}^{\bar{W}_f} D(W) W^n = \sum_{\vec{\ell}} W_{\text{RKKY}}(\vec{\ell})^n, \quad n = 1, 2$$

Nous définissons  $\frac{1}{2}(|\bar{W}_a| + \bar{W}_f) = k_B T_1$  comme coupure moyenne. Pour un système fini, nous avons aussi une coupure basse énergie, reliée à la normalisation  $\int dW D(W) = N$ . La plus petite énergie  $W(R_{\text{max}})$  correspond à la dimension linéaire de l'échantillon. Mais, dans la limite thermodynamique, la partie centrale de la distribution a une divergence symétrique, conséquence de la longue portée de l'interaction et de l'équipartition des couplages ferro et antiferromagnétiques.

Nous pouvons maintenant exprimer (5) :

$$f^{(2)} = -\frac{1}{2} c W_1 \int_{-W_1}^{W_1} \varphi_{12}(w, z) \frac{dw}{w} \quad (11)$$

$$\varphi_{12} = \ln \frac{Z_{12}(w, z)}{Z_1^2(z)}$$

Le rapport de  $f^{(2)}$  sur l'énergie thermique  $k_B T = \beta^{-1}$  :

$$\beta f^{(2)} = F(\xi, z, w_1)$$

dépend donc de trois variables sans dimension, qui sont :

$$\xi = \frac{cW_1}{k_B T} \quad (12)$$

$$w_1 = \frac{T_1}{T} \quad (13)$$

et  $z \propto H/T$  déjà définie en (2).

Dans la limite  $T \ll T_1$ ,  $g\mu_B H \ll |k_B T_1|$ ,  $\beta f^{(2)}$  dépend de façon logarithmique de  $w_1$ . En effet, quand :

$$|w| \rightarrow \infty \text{ et } z = 0 \begin{cases} w > 0 \text{ (cas ferro)} & \varphi_{12} \rightarrow wS^2 - \ln \frac{4S+1}{(2S+1)^2} \\ w < 0 \text{ (antiferro)} & \varphi_{12} \rightarrow -wS(S+1) - 2 \ln(2S+1) \end{cases}$$
  

$$|w| \rightarrow \infty \text{ et } z \gg 1 \begin{cases} w > 0 & \varphi_{12} \rightarrow wS^2 \\ w < 0 & \varphi_{12} \rightarrow -wS(S+1) - 2zS \end{cases} \quad (14)$$

c'est-à-dire, l'intégrant (11) se comporte toujours comme  $|w|^{-1}$  pour  $w \rightarrow \infty$ .

En séparant le terme dépendant de la coupure  $w_1$ , nous avons dans la limite  $\frac{T}{T_1} \rightarrow 0$ .

$$\beta f^{(2)} = -\frac{1}{2} \xi \left[ n_s \ln w_1 + \phi_2(z) \right] \quad (15)$$

$$n_s = S(2S+1) \quad (16)$$

où le terme négligé est de l'ordre de  $\frac{\xi}{w_1} = \frac{cW_1}{k_B T_1}$ . Les coupures asymétriques ne changent pas ce résultat. La coupure  $T_1$  s'enlève lorsqu'on dérive  $f^{(2)}$  par rapport à  $T$  ou  $H$  pour obtenir les grandeurs thermodynamiques.

La fonction  $\phi_2$  ne dépend que du spin et du rapport champ/température, elle a été calculée pour  $S = 1/2$  par (LK,1970) et pour un spin quelconque par Matho (1978).

Pour  $S = 1/2$ , l'intégration partielle de (11) est immédiate, en effet :

$$Z_{12} = e^{-w3/4} (1+A_1(z)e^w) \quad A_1(z) = 1+2 \cosh z$$

$$\varphi_{12} = -\frac{w}{4} + \frac{1}{2} \ln A_1(z) + \ln 2 + \ln \cosh \frac{1}{2} \left[ w + \ln A_1(z) \right] - 2 \ln A_{1/2}(z)$$

$$\begin{aligned} \int_{-T_1/T}^{T_1/T} \frac{dw}{w^2} \varphi_{12}(w, z) &= - \frac{\varphi_{12}(w, z)}{w} \Bigg|_{-T_1/T}^{T_1/T} + \int_{-T_1/T}^{T_1/T} \frac{dw}{w} \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial w} \\ - \frac{\varphi_{12}(w, z)}{w} \Bigg|_{-T_1/T}^{T_1/T} &= -s^2 - S(S+1) = -n_s = -1 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \varphi_{12}}{\partial w} = -\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \tanh \frac{1}{2} \left[ w + \ln A_1(z) \right]$$

La formule  $\tanh \frac{u}{2} = -\frac{1}{i\pi} \{ \psi(1/2+u/2\pi i) - \psi(1/2-u/2\pi i) \}$ , où  $\psi$  est la fonction digamma, nous permet d'évaluer l'intégrale (17) dans le plan complexe de  $w$ , par la méthode des résidus :

$$\int_{-T_1/T}^{T_1/T} \frac{dw}{w} \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial w} = -\operatorname{Re} \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\ln A_1(z)}{2\pi i} \right) + \ln \frac{T_1}{2\pi e T}$$

où le terme dépendant de la coupure vient de la déformation du chemin d'intégration en demi-cercles (en négligeant ici aussi la correction d'ordre  $T/T_1$ ).

Pour  $S = 1/2$ , nous avons donc le résultat de (L.K) :

$$\phi_2(z) = - \operatorname{Re} \psi \left[ \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} \ln (1+2 \cosh z) \right]$$

Dans le cas général, pour un spin  $S$  quelconque, la factorisation de  $Z_{12}$  nous permet de procéder d'une façon analogue au cas  $S = 1/2$ .  $Z_{12}$  est, en effet, un polynôme de degré  $S(2S+1) = n_s$  en  $e^w$  qu'en fonction des racines nous pouvons factoriser :

$$Z_{12}(w, z) = A_{2S}(z) e^{-wS(S+1)} \prod_{\ell=1}^{n_s} (e^w - e^{w_\ell(z)}) \quad (18)$$

Pour chaque racine dans le plan  $e^w$ , il y a une infinité de racines dans le plan  $w$ . On peut se limiter à la valeur principale du logarithme et choisir les racines  $w_\ell(z)$  avec  $0 \leq \operatorname{Im} w_\ell < 2\pi$ , qui vérifient les propriétés suivantes :

i) Les  $n_s$  racines ont  $\operatorname{Im} w_\ell \neq 0$ .

ii) L'ensemble des racines ont une symétrie de réflexion par rapport à l'axe  $\operatorname{Im} w = \pi$ . Une racine peut être seule uniquement si elle a  $\operatorname{Im} w = \pi$ , sinon il y a aussi son image.

(19)

iii) Une approximation pour ces racines, qui tend vers leurs valeurs exactes quand  $z \rightarrow \infty$ , est donnée par :

$$w_\ell(z) = \left[ (2\lambda-1)i\pi - z \right] / J \quad \ell = (J, \lambda) = \begin{cases} J = 1, 2, \dots, 2S \\ \lambda = 1, 2, \dots, J \end{cases} \quad (20)$$

Les différents facteurs en (18) se séparent quand nous prenons le logarithme ; nous avons finalement  $n_s$  intégrales du même type que dans le cas antérieur.

Le résultat final, pour tout spin, est alors :

$$\phi_2(z) = - \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{n_s} \left\{ \psi \left( 1 - \frac{w_\ell(z)}{2\pi i} \right) + \psi \left( \frac{w_\ell(z)}{2\pi i} \right) \right\} \quad (21)$$

D'après les propriétés de symétrie des racines nous pouvons écrire :

$$\phi_2(z) = - \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \psi \left( \frac{w_\ell(z)}{2\pi i} \right) \quad (22)$$

Il faut remarquer que, pour calculer le deuxième coefficient viriel, nous avons alors fait, pour chaque distribution des impuretés dans le réseau, la somme sur toutes les paires. Nous avons considéré même les impuretés les plus distantes. Elles sont justement celles qui donnent la divergence symétrique dans le spectre des énergies  $D(W)$ , lorsque  $|w| \rightarrow 0$ . La convergence du résultat dépend essentiellement de cette symétrie. Pour un spectre en  $W_1/W^2$ ,  $W > 0$ , c'est-à-dire une interaction ferromagnétique en  $R^{-3}$ ,  $f^{(2)}$  et tout le développement viriel ne seraient pas définis.

La somme des deux premiers termes du développement est :

$$f^{(1)} + f^{(2)} = -k_B T \left[ \frac{n_s}{2} \xi \ln w_1 + \ln A_s(z) + \frac{1}{2} \xi \phi_2(z) \right]$$

et la partie indépendante de la coupure dans la parenthèse est :

$$\phi \approx \phi_1(z) + \frac{\xi}{2} \phi_2(z) \quad (23)$$

En considérant formellement les termes d'ordre supérieur nous arrivons à une série en puissances de  $\xi$  :

$$\phi(\xi, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^{n-1}}{n!} \phi_n(z) \quad (24)$$

avec coefficients qui dépendent uniquement de  $z$  et non plus de la coupure. L'énergie libre va être :

$$F = - N_i k_B T \left[ \phi(\xi, z) + \frac{1}{2} n_s \xi \ln w_1 \right] \quad (25)$$

une fonction qui ne dépend pas des trois paramètres  $H$ ,  $T$  et  $cW_1$ , mais seulement du rapport entre eux, tel que prévoient les lois d'échelles ;  $\xi$  et  $z$  étant les variables de "scaling".

La convergence de ce type de séries (24) n'est pas encore connue. On assume que la somme existe avec un rayon de convergence  $\xi_c(z)$  coïncidant avec la phase paramagnétique. En faisant la somme des termes croissants en puissances de  $\xi$  on s'approcherait alors progressivement à l'énergie libre. Quand  $g\mu_B H \ll k_B T$  nous avons un développement haute température, quand le champ est suffisamment fort, le développement est valable pour toutes les températures.

Dans le domaine où la somme existe, on possède une méthode sûre de s'approcher de l'énergie libre, mais le calcul des termes suivants n'est pas facile. L'évaluation de la contribution du troisième coefficient à  $\overline{\ln Z}$  devient déjà très compliquée.

#### D - QUELQUES RESULTATS DU DEVELOPPEMENT LIMITE

Le développement viriel limité au deuxième coefficient permet alors de calculer les propriétés thermodynamiques des verres de spins quand le paramètre  $\xi$  est petit, c'est-à-dire quand  $cW_1 \ll k_B T$ . Quand  $g\mu_B H \gg k_B T$ , un rapport  $cW_1/g\mu_B H$  petit permet de décrire, avec la somme des premiers termes, même le comportement à basse température. Matho (1978) a donné la relation suivante entre les variables réduites :

$$s^2 \xi \ll \sqrt{(Sz)^2 + 1}$$

pour estimer le domaine  $\{T, H, c\}$  où  $f^{(1)} + f^{(2)}$  représente une partie importante de l'énergie libre totale. Indépendamment, les conditions  $c \ll 1$  et  $T_K \ll T \ll T_1$  doivent aussi être vérifiées.

Les corrections par rapport au comportement des spins libres, qui se déduisent du deuxième coefficient viriel, sont linéaires en  $\xi$ ,

proportionnelles à  $c^2$  pour les quantités extensives.

L'entropie magnétique (par impureté) est :

$$s_m \approx s_m^{(1)} + s_m^{(2)} = k_B \{ \ln A_s(z) - z B_s(z) - \frac{1}{2} \xi [n_s + z \phi_2'(z)] \}$$

$B_s(z)$  étant la fonction de Brillouin pour spin  $S$ ,  $B_s(z) = d/dz \ln A_s(z)$ .

Pour la chaleur spécifique à haute température, nous avons alors :

$$c_m \approx c_m^{(1)} + c_m^{(2)} = k_B \{ z^2 B_s'(z) + \frac{1}{2} \xi [n_s + 2z \phi_2'(z) + z^2 \phi_2''(z)] \} \quad (26)$$

montrée dans la figure 2 en fonction de  $z$ , pour  $S = 3/2$ ,  $\xi = 0$  (fonction de Schottky) et  $\xi = 0,1$ .

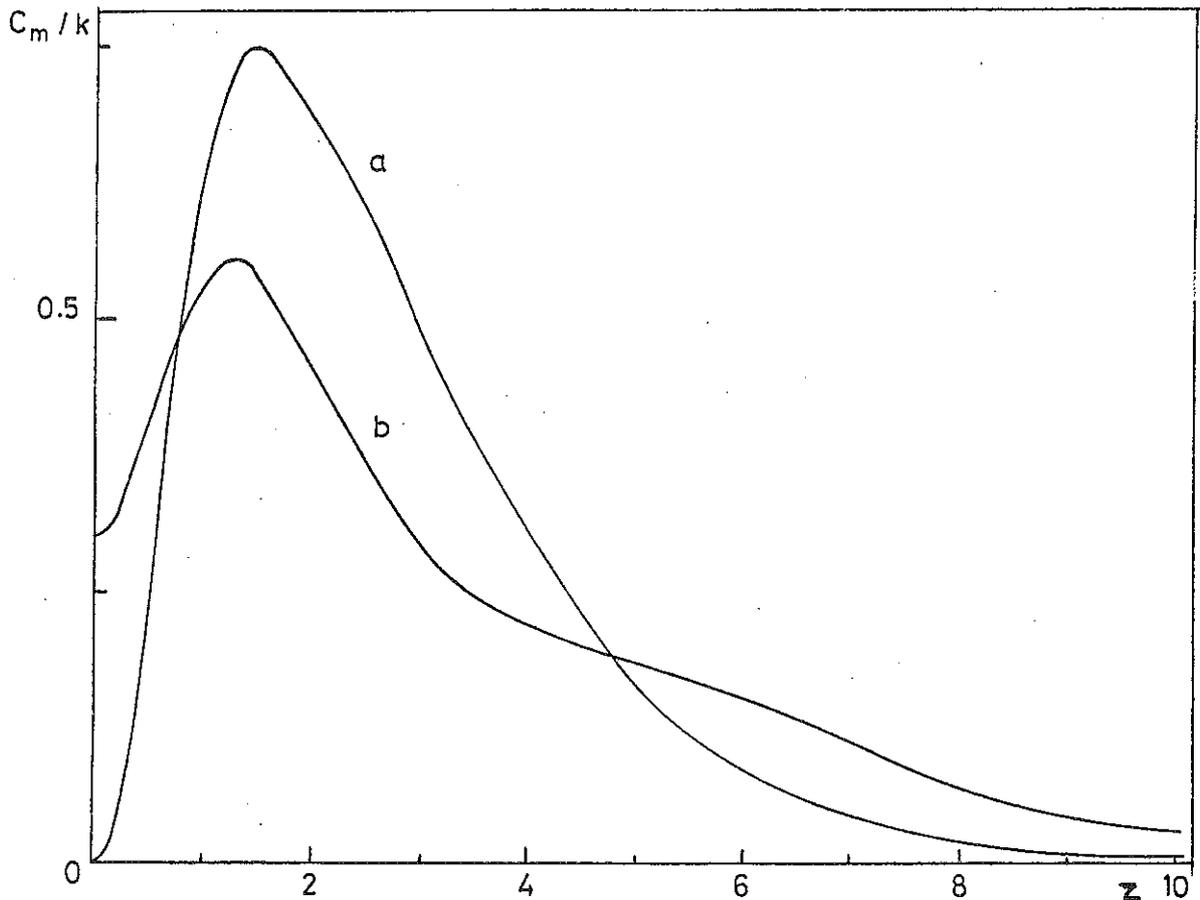


Figure 2 : Chaleur spécifique par impureté dans l'approximation du 2ème coefficient viriel en fonction de  $z = g\mu_B H/k_B T$ ,  $S = 3/2$ .  
 Courbe a)  $\xi = 0$ , fonction de Schottky, b)  $\xi = \frac{cW_1}{k_B T} = .1$   
 (d'après Matho, 1978).

Dans la partie G du chapitre II, nous discuterons en détail les effets dus aux paires dans la chaleur spécifique.

En absence de champ, le terme qui domine (26) est :

$$c_m \approx \frac{1}{2} n_s \frac{cW_1}{k_B T} \quad (27)$$

Cette dépendance a été observée expérimentalement et l'expression (27) a été utilisée pour obtenir la valeur de l'amplitude RKKY (Fourneaux, 1968) (Chouteau et al, 1968).

Pour l'aimantation (toujours par spin) le résultat est :

$$m \approx m^{(1)} + m^{(2)} = g\mu_B \left[ B_s(z) + \frac{1}{2} \xi \phi_2'(z) \right] \quad (28)$$

Dans la figure 3 nous portons  $m/g\mu_B$  vs  $z$  pour  $S = 2$  et différentes valeurs de l'interaction. Ceci montre la nécessité d'ajouter des termes d'ordre supérieur pour décrire le comportement expérimental dans la gamme intermédiaire des températures et de champs : pour  $\xi = 0.2$  nous avons un point d'inflexion. Pour des  $\xi$  encore plus grands, nous avons même un comportement non monotonique. Nous voyons aussi le danger dans l'utilisation de ce développement limité pour des rapports  $\xi$  et  $z$  où le comportement de l'équation (28) est toujours physiquement raisonnable. Par exemple :  $\xi = .3$  et  $z \geq 1.5$ , dans la figure. Ici, on surestime beaucoup l'effet des interactions qui sera atténué par les termes viriels suivants. Autrement dit : on sousestime la valeur de l'amplitude RKKY en comparant ce comportement à des points expérimentaux.

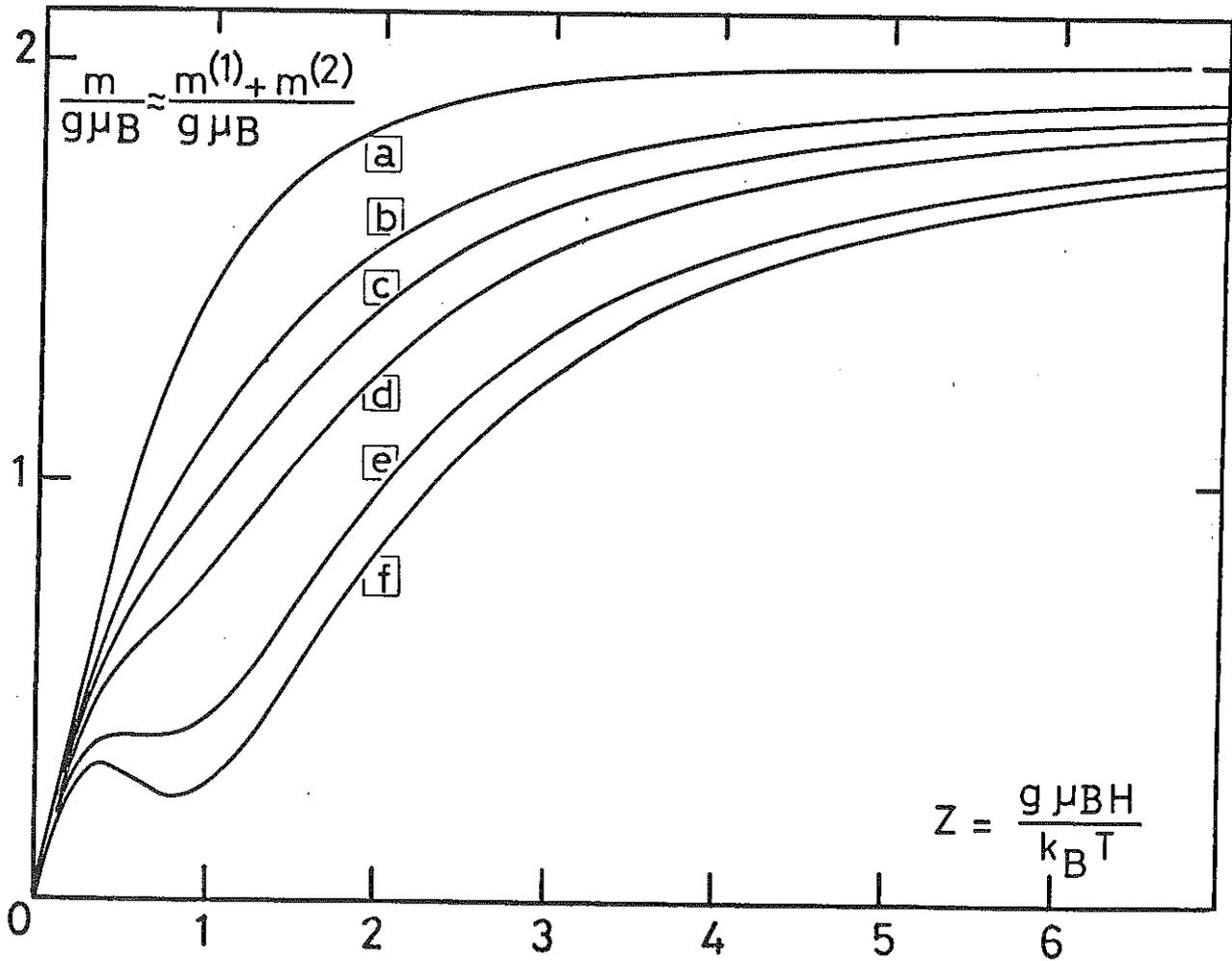


Figure 3 : Aimantation par impureté dans l'approximation du 2ème coefficient viriel, en fonction de  $z = g\mu_B H/k_B T$ ,  $S = 2$ . Courbe a)  $\xi = 0$ , fonction de Brillouin. Courbes b, c, d, e, f, correspondent à  $\xi = \frac{c w_1}{k_B T} = .1, .15, .2, .3, .35$ , respectivement. L'approximation linéaire en  $\xi$  exagère l'effet de l'interaction (voir texte).

Pour la susceptibilité initiale à haute température, nous avons :

$$\chi_i \approx \chi_i^{(1)} + \chi_i^{(2)} = \frac{(g\mu_B)}{k_B T} \left\{ \frac{1}{3} S(S+1) + \frac{1}{2} \xi \phi_2''(0) \right\} = \chi_i^{(1)} (1 - \theta_s \xi) \quad (29)$$

$\phi_2''(z)$  étant la dérivée seconde de l'équation (22).  $\phi_2''(0)$  s'exprime par la fonction tétragama. La température de Curie-Weiss en unités de  $cW_1$  est

$$\frac{k_B T_s^*}{cW_1} = \theta_s = - \frac{3}{S(S+1)} \frac{\phi_2''(0)}{2} \quad (30)$$

Les valeurs numériques sont données dans le tableau 1.

| 2S | $\phi_2''(0)$ | $\theta_s$ |
|----|---------------|------------|
| 1  | - .251        | .50        |
| 2  | - .851        | .64        |
| 3  | - 1.844       | .74        |
| 4  | - 3.264       | .82        |
| 5  | - 5.135       | .88        |
| 6  | - 7.478       | .93        |
| 7  | - 10.308      | .98        |

Tableau 1 :

(L.K.) avaient calculé  $T_s^*$  en dérivant l'expression (11) par rapport au champ avant de faire l'intégration en  $w$ . Quand le champ n'est pas très fort nous pouvons écrire :

$$Z_{12} = \sum_{j=0}^{2S} (2J+1+z^2\alpha_j) \exp \left\{ w \left[ \frac{J}{2}(J+1) - S(S+1) \right] \right\}$$

$$\alpha_j = \frac{1}{6} J(J+1)(2J+1)$$

Nous avons alors :

$$\frac{\partial^2 \Psi_{12}}{\partial z^2} = \frac{2S(S+1)}{3} \left( \frac{A}{B} - 1 \right)$$

avec

$$A = \sum_{J=0}^{2S} J(J+1)(2J+1) \exp \left\{ w \left[ \frac{J}{2}(J+1) - S(S+1) \right] \right\}$$

$$B = 2S(S+1) \sum (2J+1) \exp \left\{ w \left[ \frac{J}{2}(J+1) - S(S+1) \right] \right\}$$

$$\chi_i = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \frac{S(S+1)}{3} \left[ 1 - \xi \int \left( 1 - \frac{A}{B} \right) \frac{dw}{w^2} \right]$$

Ils avaient évalué ces intégrales numériquement en fonction de  $S$  pour arriver aussi aux résultats du tableau 1 (Larkin, Melnikov et Khmel'nitskii, 1971).

Le terme  $\chi_i^{(2)}$  étant proportionnel à la moyenne de la fonction de corrélation de paires  $\langle \overline{S_1 \cdot S_2} \rangle$ , toute distribution symétrique des énergies d'échange donne un signe antiferromagnétique pour  $\theta_s$ , car les paires saturées contribuent avec  $-S(S+1)$  pour le couplage antiferro, mais seulement avec  $S^2$  pour le couplage ferromagnétique. Comme (L.K.) l'ont remarqué, cette correction à la loi de Curie s'annule dans la limite classique  $S \rightarrow \infty$ .

D'autre part, quand le champ est suffisamment fort, d'après (14) en considérant que la partie centrale de la distribution est symétrique nous pouvons écrire :

$$\int_{-T_1/T}^{T_1/T} \frac{dw}{w^2} \varphi_{12}(w, z) = \int_{-T_1/T}^{-2z/2S+1} \frac{-wS(S+1)-2zS}{w^2} dw + \int_{-2z/2S+1}^{T_1/T} \frac{wS^2}{w^2} dw$$

pour obtenir donc :

$$\phi_2(z) \simeq -S(2S+1) \ln z = -n_s \ln z \quad (31)$$

un résultat provenant uniquement de la branche antiferromagnétique du spectre.

Nous arrivons à la conclusion de (L.K) : en très fort champ, l'énergie libre  $f^{(2)}$  ne dépend pas de la température :

$$\ln w_1 - \ln z = \ln \frac{k_B T_1}{g \mu_B H} \quad (32)$$

Le deuxième coefficient viriel nous donne aussi un terme correctif en  $z^{-2}$  dans cette limite. Quand le champ est fort, nous pouvons utiliser l'expression approximée pour les racines (20), ceci nous permet d'écrire :

$$\phi_2 = -\operatorname{Re} \sum_{J=1}^{2S} \sum_{\lambda=1}^J \psi \left( \frac{1}{2J} - \frac{Z}{2\pi i J} + \frac{(\lambda-1)}{J} \right) .$$

La somme sur  $\lambda$  peut s'évaluer en utilisant la formule de multiplication (Abramowitz et Stegun, 1968,a).

$$\psi^{(n)}(mz) = \delta \ln m + \frac{1}{m^{n+1}} \sum_{k=0}^{m-1} \psi^{(n)} \left( z + \frac{k}{m} \right) \quad \begin{array}{l} \delta = 1, n = 0 \\ \delta = 0, n > 0 \end{array}$$

$n = 0, \delta = 1, m = J, k = \lambda-1$  dans notre cas. En considérant les premiers termes du développement asymptotique  $\psi(u+1/2) \rightarrow \ln u + \frac{1}{24u^2}$  quand  $u \rightarrow \infty$  (Abramowitz et Stegun, 1968,b) et la relation  $\sum_{J=1}^{2S} J = n_s$ , nous arrivons à :

$$\phi_2 = -n_s \left[ \ln z - \frac{1}{6} \frac{\pi^2}{z^2} \right] \quad (33)$$

L'énergie libre contient donc un terme en  $H^{-2}$  avec un coeffi-

cient  $\propto cW_1 T^2$ . Des contributions  $(cW_1)^2 T$  (3ème viriel) et  $(cW_1)^3$  (4ème viriel) peuvent modifier le coefficient total du terme en  $H^{-2}$ .

En dérivant seulement (31), le premier terme en (33), indépendant de la température, (L.K) ont prévu alors pour la déviation au comportement des spins libres, en très fort champ, la loi asymptotiquement exacte :

$$m \approx g\mu_B S \left[ 1 - (S+1/2) \frac{cW_1}{g\mu_B H} \right] \quad (34)$$

Cette loi a été très discutée dans la littérature expérimentale, car elle permet d'obtenir la valeur de l'amplitude RKKY plus facilement que par la loi en  $T^{-1}$  de la chaleur spécifique (27). En rajoutant le terme suivant, nous avons :

$$m \approx g\mu_B S \left\{ 1 - (S+1/2) \frac{cW_1}{g\mu_B H} \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\pi}{2} \right)^2 \right] \right\} \quad (35)$$

Nous discuterons dans les chapitres III et IV les limites de validité de ces formules. Qualitativement, l'effet de la température s'ajoute à l'effet des interactions antiferromagnétiques pour éloigner l'aimantation de sa valeur saturée.

Toujours en très fort champ,  $g\mu_B H \gg k_B T$ ,  $g\mu_B H \gg cW_1$ , la chaleur spécifique par spin est :

$$c_H \approx c_H^{(2)} = \frac{1}{6} n_s cW_1 \left( \frac{\pi k_B}{g\mu_B H} \right)^2 T \quad (36)$$

Cette loi (36), qui est aussi asymptotiquement exacte, attend encore une vérification expérimentale détaillée.

Toutes ces lois de puissances divergent lorsque à la fois  $T \rightarrow 0$  et  $H \rightarrow 0$ . Ceci montre que le deuxième coefficient viriel n'est pas physique au-delà du domaine paramagnétique. Les quantités physiques varient beaucoup plus doucement et même dans cette phase nous avons besoin des termes d'ordre supérieur pour corriger les lois asymptotiques.

Nous allons discuter dans le prochain chapitre un calcul plus poussé de la fonction  $\phi(\xi, z)$  où les termes d'ordre supérieur sont générés en limitant les corrélations entre spins aux paires de spins les plus proches.



C H A P I T R E   I I

---

L'APPROXIMATION DES PAIRES

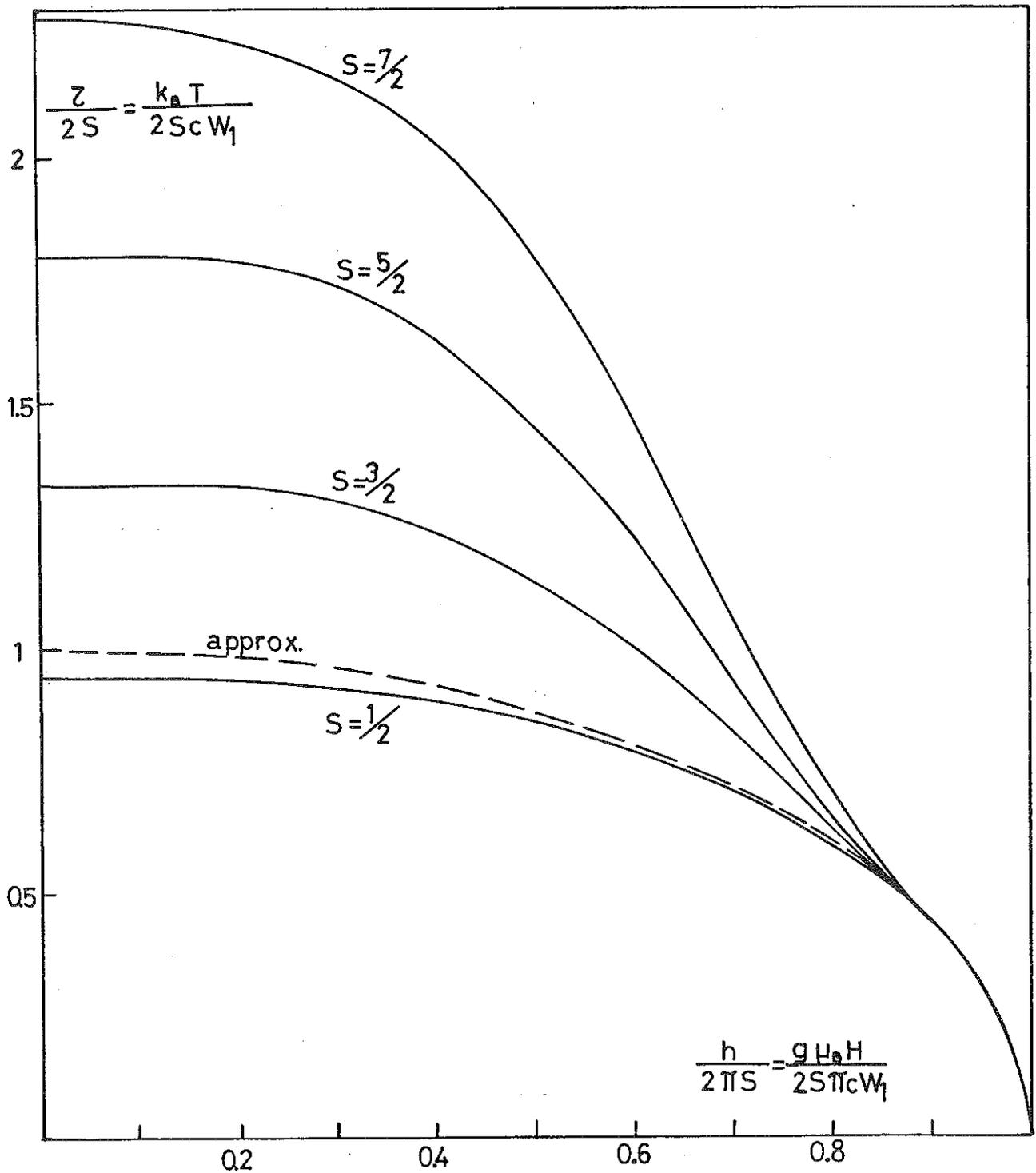


Figure 1 : Limites entre le régime paramagnétique et le régime du couplage fort, pour différents spins  $S$ . Les courbes représentent le rayon de convergence pour la série virielle de l'énergie libre  $f_p$ , éq. (13). En pointillé, éq. (14).

Dans ce chapitre nous étudions par des méthodes analytiques la fonction d'énergie libre,  $f_p$ , et les fonctions thermodynamiques qui s'en dérivent, d'un ensemble superparamagnétique de paires de moments soumis à un champ extérieur et couplés internement par une énergie d'échange. Les moments individuels peuvent avoir un spin quantique  $S$  quelconque.

L'énergie d'échange est distribué suivant un spectre Lorentzien centré à l'origine, dont les deux caractéristiques sont une largeur  $\Delta$  proportionnelle à  $cW_1$  et une coupure haute énergie,  $k_B T_1$ , correspondant à la plus petite distance entre deux spins.

Par ce choix, qui sera discuté en détail, on assure que la fonction  $f_p$  s'approche de l'énergie libre,  $f$ , du modèle RKKY complet dans sa phase paramagnétique. Nous avons un outil mathématique précis pour contrôler la qualité de ce rapprochement : c'est le développement viriel. En effet,  $\Delta$  peut être choisi tel que les deux premiers coefficients viriels sont identiques à ceux du modèle complet, dans tout le domaine des variables réduites  $(\tau, h)$  et quel que soit le spin  $S$ .

En plus, le rayon de convergence pour la série virielle de  $f_p$ , exprimé sous la forme d'une courbe  $\tau_c(h)$ , permet de partager le plan  $(\tau, h)$  en deux domaines : figure 1. C'est le domaine où l'une des deux énergies  $k_B T$  et  $g\mu_B H$  est grande par rapport à  $cW_1$  qui contient les points convergents. Pour toutes les applications quantitatives dans les chapitres 3 et 4, essentiellement l'aimantation et la chaleur spécifique des alliages dilués, nous nous limiterons à des points expérimentaux venant de ce domaine que nous appelons toujours le régime paramagnétique.

Dans le domaine  $(\tau, h)$  complémentaire où, à la fois,  $k_B T$  et  $g\mu_B H$  sont faibles par rapport à  $cW_1$ ,  $f_p$  ne peut exister sous la forme d'une série virielle. Cependant, ce régime est parfaitement accessible à notre analyse et ne manque pas d'intérêt physique. La fonction  $f_p$  décrit ici le comportement, à l'équilibre thermique, d'un ensemble de paires qui passe à la limite des super-spins rigides. Nous l'appelons le régime du couplage fort.

Le passage d'un régime à l'autre, donc la constitution progressive de super-spins par le gel des corrélations de paires se fait dans  $f_p$  sans aucune discontinuité, sans changement de phase. Ceci n'est pas étonnant compte tenu du fait que les paires de l'ensemble n'interagissent pas entre elles.

Dans le régime du couplage fort, une expression pour l'énergie libre construite avec un nombre fini des termes viriels n'a pas de sens physique. En analysant le comportement de  $f_p$  dans ce régime nous avons donc perdu notre moyen de contrôle pour savoir si cette fonction se rapproche toujours de l'énergie libre du modèle RKKY complet, mais nous sommes sûrs qu'elle décrit correctement un ensemble superparamagnétique.

Des simulations numériques indiquent (Bray, Moore et Reed, 1978) que le fondamental du modèle RKKY pourrait contenir des amas de spins ayant un comportement super-paramagnétique. Récemment, quelques pas vers la compréhension de tels amas de spin solidaires ont été faits pour un modèle simplifié par rapport au RKKY, le modèle de frustration,  $\pm J$  (Rammal, Suchail et Maynard, 1979).

Un autre fait émerge clairement, à la fois de simulations et de l'analyse du modèle de frustration : les amas de spins solidaires basculent avec des temps de relaxation extrêmement longs. Le calcul d'une énergie libre, basée sur le principe ergodique entre tous les états, ne serait donc pas très pertinent pour comprendre le comportement des grandeurs mesurables dans un temps fini. Toujours reste-t-il que la limite de l'équilibre thermodynamique (limite des temps infinis) doit nécessairement exister (Khanin et Sinai, 1979). Nous pensons, qu'elle n'est peut-être pas très différente, qualitativement au moins, de l'énergie libre dans l'approximation de paires.

#### A - L'IDEE PHYSIQUE

En face des difficultés, à présent insurmontables, de traiter

l'énergie libre du modèle RKKY complet, nous avons adopté dans ce calcul l'hypothèse fondamentale que les corrélations entre spins sont de courte portée. La fonction de partition peut alors être approximativement factorisée en contributions de paires de spins les plus proches. L'idée physique qui justifierait cette approximation est que les interactions entre spins plus distants sont écrantées par les premiers.

Klein et Brout (1963) ont analysé cet effet d'écrantage dans le modèle RKKY avec interaction d'Ising. Ils trouvent un volume de corrélation inversement proportionnel à la concentration, donc un nombre moyen de spins corrélés, indépendant de la concentration, qui est de 2,27 dans ce cas. Probablement, on trouverait qualitativement le même résultat pour spins avec les trois composantes : il y a seulement deux ou trois impuretés qui sont fortement corrélées.

La présence du troisième spin le plus proche devient très importante quand les deux premiers ont entre eux une interaction faible à cause d'un noeud du cosinus. Avoir cette même situation entre les trois spins à la fois est déjà beaucoup plus improbable. Il faudrait aussi considérer le cas où les trois spins ont presque la même interaction entre eux. L'étude de l'influence des triples corrélations dans les fonctions thermodynamiques est actuellement en cours.

## B - LA DISTRIBUTION DES ENERGIES D'ECHANGE

Nous allons discuter alors de la nouvelle distribution des énergies d'échange, entre un spin et celui qui lui est le plus proche :

$$\rho_c(W) = \sum_{\ell=1}^N \delta(W - W_{\ell}) p_{\ell}(c) \quad \sum_{\ell} p_{\ell} = 1 \quad (1)$$

que nous pouvons évaluer en remplaçant le réseau cristallin par un continuum, à condition que les valeurs de  $W_{\ell}$  soient assez rapprochées. Pour un spin à l'origine, la probabilité de trouver son premier voisin à une distance comprise entre  $R$  et  $R + dR$  est donnée par (Chandrasekhar, 1943) :

$$P(R) dR \propto \frac{4\pi R^2}{V} dR c(1-c) \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{V} \rightarrow \frac{4\pi R^2}{V} c dR \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{V} c\right)$$

où nous considérons en même temps la probabilité d'avoir une impureté entre  $R$  et  $R + dR$  et aussi la probabilité de n'en avoir aucune à une distance plus petite que  $R$ . La probabilité dépend de la concentration :  $\rho_c(W)$ .

Pour estimer la forme du spectre des énergies, nous considérons la forme asymptotique de la fonction RKKY où nous allons d'abord prendre, comme dans le premier chapitre (I,7) pour le cosinus sa valeur moyenne sur une demi-période, les signes plus et moins avec probabilité 1/2.

Pour une concentration fixe et un choix du signe, par exemple  $W_R > 0$ , nous avons donc :

$$\begin{aligned} \rho_c(W) &\approx \frac{1}{2} \int_{R_1}^{\infty} P(R) dR \delta(W - W_R) \\ &= F \int_0^{\frac{2V_o/\pi R_1^3}{W_R}} \frac{cW_1}{2} \exp\left(-\frac{2W_1 c}{W_R}\right) dW_R \delta(W - W_R) \end{aligned}$$

où  $F$  est le facteur de normalisation,  $F = \exp\left(\frac{2W_1 c}{k_B T_1}\right)$ , et  $W_1 = 4V_o/3v$  est l'énergie définie dans (I,10). La courbe (a) dans la figure 2 représente

$$\rho_c(W) \approx \begin{cases} \frac{cW_1}{W^2} \exp\left(\frac{2W_1 c}{k_B T_1} - \frac{2W_1 c}{W}\right) & \text{pour } W \leq k_B T_1 \\ 0 & \text{pour } W > k_B T_1 \end{cases} \quad (2)$$

dans la limite  $T_1 \rightarrow \infty$ ,  $F = 1$ .

Nous trouvons  $\rho_c(W)$  avec deux pics symétriques autour de  $W = 0$ , décroissant pour  $W$  grand en  $W^{-2}$  comme une Lorentzienne. La valeur à l'origine est  $\rho_c(W=0) = 0$ . Cette valeur à l'origine devient finie quand

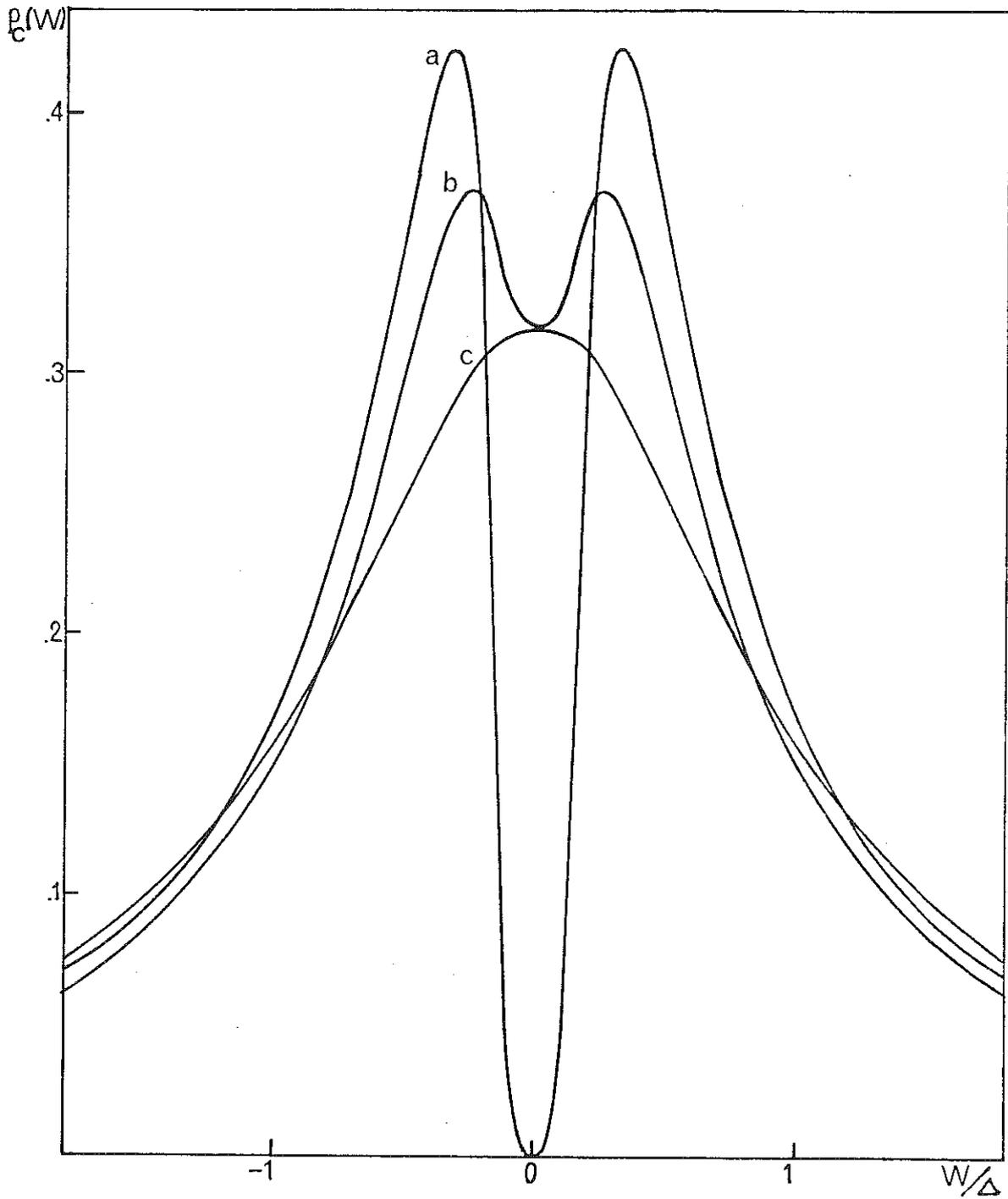


Figure 2 : Le spectre des énergies d'échange entre les moments non échantés. Les trois approximations continues, (a), (b), (c), de ce spectre discret, éq. (1), sont discutées dans le texte.

les oscillations du cosinus sont évaluées correctement. Le calcul a été fait par Kopp (1973), dans la limite  $k_F \rightarrow \infty$ ,  $c \rightarrow 0$ . Il trouve (courbe b dans la figure 2) :

$$\rho_c(W) \approx \frac{\Delta}{\pi W^2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \pi \left[ I_1\left(\frac{\Delta}{W}\right) - L_1\left(\frac{\Delta}{W}\right) \right] \right\} \quad (3)$$

$I_1(\Delta/W)$  est une fonction de Bessel modifiée,  $L_1(\Delta/W)$  une fonction de Struve modifiée ;  $\Delta = cW_1\pi$ , dans notre notation.

La courbe (b) a les mêmes caractéristiques que la courbe (a), mais avec  $\rho_c(W=0) = (\Delta\pi)^{-1}$  ; la différence est due à la présence des noeuds du cosinus qui contribuent à  $\rho_c(W=0)$ . L'équation (3) peut être approximée par :

$$\rho_c(W) \approx \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\Delta^2 + W^2)} \quad (4)$$

et on remarquera que cette Lorentzienne, courbe (c) dans la figure 2, coïncide avec l'éq. (3) non seulement dans les ailes, mais aussi à  $W=0$ . Pour la largeur, nous avons l'expression exacte

$$\Delta = \pi c W_1 \quad (5)$$

Matho (1979) a confirmé que le résultat de Kopp reste vrai pour une valeur finie de  $k_F$ , correspondant aux métaux nobles. Il a fait un calcul numérique pour différentes concentrations, toujours dans la limite diluée  $c \lesssim 1000$  ppm. Il trouve que la probabilité intégrée  $P(W)$ , pour un spin d'être couplé avec son voisin le plus proche par un échange  $\leq W$  peut se décrire par :

$$P(W) = \int_{-\infty}^W \rho_c(W') dW' = \frac{1}{2} \left[ I_0\left(\frac{\Delta}{W}\right) - L_0\left(\frac{\Delta}{W}\right) + 1 \right] \quad (6)$$

donc l'intégrale de l'éq. (3), symbole \* dans la figure 3 ; et approximativement par :

$$P(W) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{W}{\Delta} \quad (7) \quad (\text{symbole } +)$$

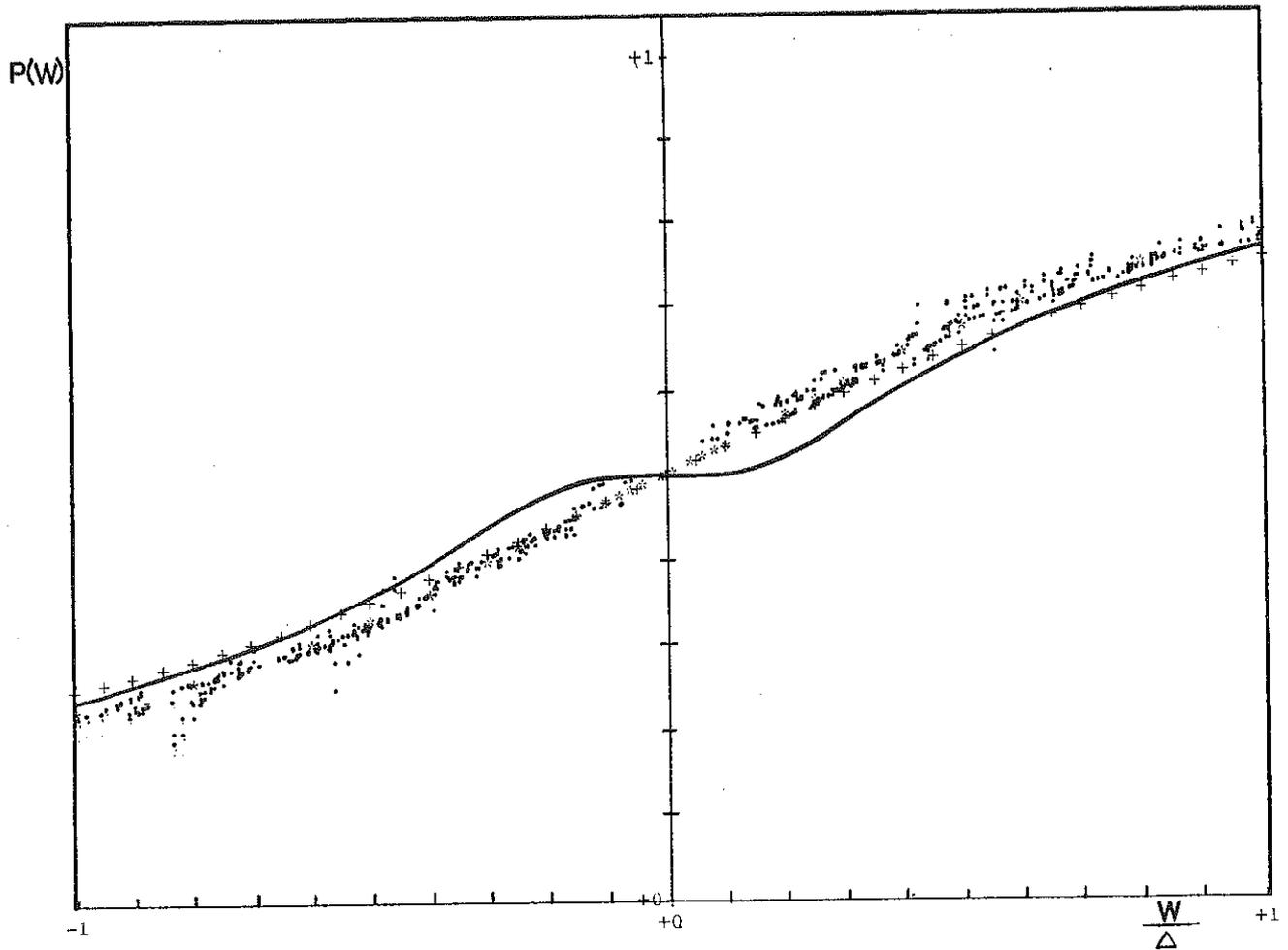


Figure 3 : L'intégrale  $P(W)$  du spectre, éq. (1), est la probabilité de trouver deux moments non échantés avec un couplage  $n$ 'excédant pas la valeur  $W$ . Les points sont des sauts de probabilité, intervenant pour les valeurs cristallines d'un réseau cfc (Matho, 1979). La courbe continue et les symboles \*, +, représentent respectivement les intégrales des trois approximations (a), (b), (c) de la figure précédente.

La dérivée de  $P(W)$  est justement  $\rho_c(W)$  défini en (1). Nous voyons dans la figure 3 que, pour  $|W| \sim \Delta$ , les points numériques suivent l'expression de Kopp, (6), plutôt que l'arctan (7) (les deux pics dans l'approximation(b) pour  $\rho_c(W)$  sont donc bien réels !) mais les déviations par rapport à la Lorentzienne sont faibles. Par contre, l'intégrale de la courbe(a) de la figure 2, qui est le résultat avec  $\langle \cos 2k_F R \rangle = \pm 2/\pi$ , ne représente pas quantitativement les points numériques.

Au plus bas ordre en concentration, la distribution des énergies d'échange dans le modèle RKKY est :

$$\rho_c(W) \approx \frac{cW_1}{W^2} \quad (8)$$

Ce terme qui décrit bien les ailes,  $|W| > \Delta$ , dans nos trois approximations successives, compte simplement les couplages entre tous les spins, sans exclure ceux qui ne sont pas proches voisins. Nous pouvons conclure que le facteur d'exclusion  $(1-c)^{4\pi R^3/3v}$  associé à une évaluation correcte du comportement oscillatoire donne une modification du terme dominant qui est, en fin de compte, très proche d'une Lorentzienne.

Le terme dominant (8) a déjà été utilisé pour calculer le deuxième coefficient viriel (I,9). Il est maintenant renormalisé quand  $W \rightarrow 0$  par des termes  $(cW_1/W)^{2\nu}$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$ . Par la structure formelle de la fonction  $\phi(\xi, z)$  de (L.K) nous comprenons que ceci revient à sommer jusqu'à l'infini une série partielle de la série virielle. Ce n'est pas la série virielle exacte, car tous les amas contribuant aux coefficients viriels d'ordre  $\nu > 2$  sont décomposés en paires.

Kopp avait donné à son calcul une autre interprétation : celle d'une distribution de champs moléculaires. Il faut remarquer que ceci est tout à fait arbitraire et qu'il s'agit uniquement d'une distribution des énergies d'échange du modèle RKKY, compte tenu de la restriction des proches voisins que nous avons discutée.

Nous allons continuer le calcul thermodynamique avec le couplage  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  des spins (Heisenberg) sans introduire de champ moléculaire.

### C - L'ENERGIE LIBRE

Nous avons discuté la possibilité de décomposer l'énergie libre d'un verre de spin décrit par le modèle RKKY en contributions de paires indépendantes ayant un couplage  $W$  et de décrire le spectre  $\rho_c(W)$  de ces énergies par une simple Lorentzienne : (4,5). Chaque paire contribue avec un terme  $F_{12}$  à l'énergie libre, la contribution par spin est  $f_p = \frac{1}{2} F_{12} \left( \frac{W}{k_B T}, z \right)$ . L'énergie libre moyenne par spin, dans cette approximation, est donnée alors par :

$$f_p(T, H, c) = - \frac{1}{2} k_B T \int_{-k_B T_1}^{+k_B T_1} dW \rho_c(W) \ln Z_{12} \left( \frac{W}{k_B T}, z \right) \quad (9)$$

Nous voyons que  $\beta f_p = F(w_1, \xi, z)$  dépend des mêmes variables déjà rencontrées au chapitre I, (I,2), (I,12) et (I,13).

$Z_{12}$  est la fonction de partition de paires isolées, évaluée pour l'Hamiltonien  $\mathcal{H} = - W \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g \mu_B H (S_1^z + S_2^z)$ , équation (I,3). Comme nous avons vu le polynôme  $Z_{12}$  peut se factoriser (I,18) et les racines ont des propriétés déjà connues (I,19), (I,20). Nous pouvons procéder d'une façon analogue en utilisant la nouvelle distribution des énergies d'échange. Les  $n_s$  intégrales à évaluer par la méthode des résidus sont maintenant du type :

$$I_\ell = \xi \int \frac{dw}{(\pi \xi)^2 + w^2} \ln \left[ 2 \cosh \frac{1}{2}(w - w'_\ell) \right] \quad w'_\ell = w_\ell - \pi i$$

Pour la variable d'intégration  $w$ , voir (I,4).

Leur évaluation est facilitée par l'identité :

$$2 \cosh u = \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2} + u/i\pi\right) \Gamma\left(1/2 - u/i\pi\right) \right]^{-1}$$

et le résultat dans la limite  $w_1 = T_1/T \rightarrow \infty$  est

$$I_\ell = - \ln \left\{ \frac{\Gamma(\xi/2 + w_\ell/2\pi i) \Gamma(1 + \xi/2 - w_\ell/2\pi i)}{2\pi} \right\} + \xi \ln \frac{w_1}{2\pi \ell} + \mathcal{O}\left(\frac{T}{T_1}\right)$$

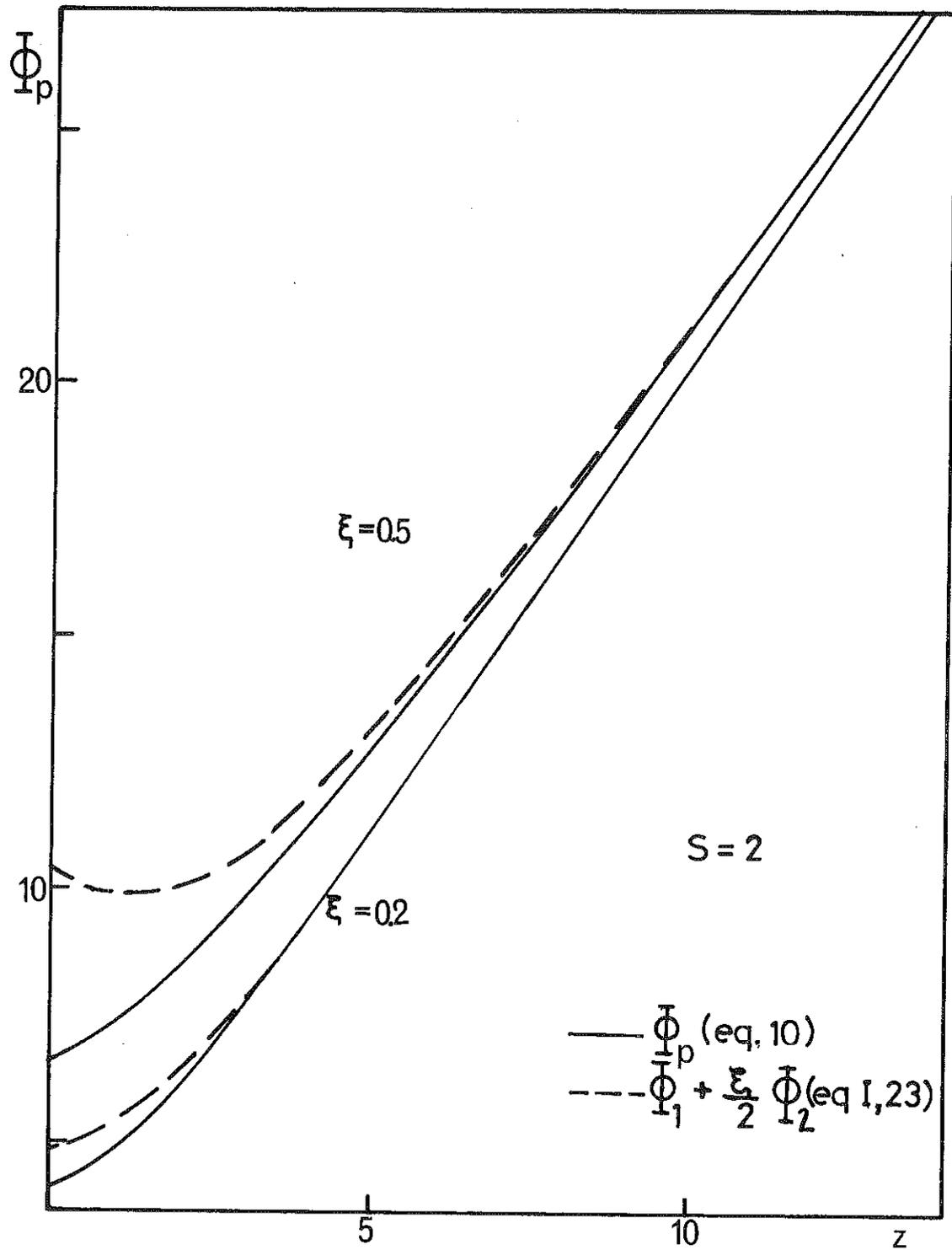


Figure 4 : Variation de la fonction  $\phi_p(\xi, z)$  et de son approximation linéaire en  $\xi$ , (2ème coefficient viriel).

Les termes dans  $\ln Z_{12}$  qui sont linéaires en  $w$  ne contribuent pas à l'énergie libre à cause de la symétrie de  $\rho_c(W)$ , ceux qui sont indépendants de  $w$  restent constants à cause de sa normalisation. Nous arrivons donc à notre résultat pour (9). En séparant le terme dépendant de la coupure, nous pouvons écrire ( $w_1 \gg 1$ ) :

$$\beta f_p(T, H, c) = -\frac{1}{2} n_s \xi \ln \frac{w_1}{2\pi e} - \phi_p(\xi, z)$$

$$\phi_p(\xi, z) = \frac{1}{4} \ln A_{2S}(z) - \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{n_s} \ln \left\{ \frac{\Gamma(\xi/2 + w_\ell/2\pi i) \Gamma(1 + \xi/2 - w_\ell/2\pi i)}{2\pi} \right\} \quad (10)$$

$\phi_p$  est une fonction analytique de  $\xi = \beta c W_1$  dans un domaine qui, d'après les propriétés des racines  $w_\ell$ , contient l'axe positif  $\xi \geq 0$ . Le domaine physique de ce paramètre ne s'étend pas à l'axe négatif, car  $W_1 > 0$  a la signification d'une amplitude. La dépendance en fonction du champ appliqué est contenue dans la variation  $w_\ell(z)$  des racines.

La fonction  $\phi_p(\xi, z)$  avec ces deux variables  $\xi \sim c/T$ ,  $z \sim H/T$  est liée à  $f_p$  de la même façon que la fonction  $\phi$  de (L.K) à la vraie énergie libre, équation (I,25). Dans la figure 4 nous montrons l'évolution de  $\phi_p$  avec  $z$  pour différentes valeurs de l'interaction ; nous pouvons la comparer avec la fonction  $\phi \approx \phi_1 + \frac{1}{2} \xi \phi_2$  donnée par le développement viriel limité au deuxième terme (I,23) : En champ nul cette fonction s'éloigne de la fonction complète  $\phi_p$  lorsqu'on baisse la température ; au fur et à mesure qu'on augmente le champ la convergence est plus rapide.

La figure 5 montre l'énergie libre en fonction de la température, en champ nul et en fort champ réduit,  $h = 30$ . La limite des spins libres est montrée pour comparaison. Pour la coupure nous avons pris  $\tau_1 = k_B T_1 / c W_1 2\pi e = 50$ .

Le terme de l'énergie libre dépendant de la coupure s'enlève quand nous faisons les dérivées par rapport à  $T$  ou  $H \cdot (k_B T_1)$  correspond à l'énergie d'interaction entre impuretés premières voisines ; en termes

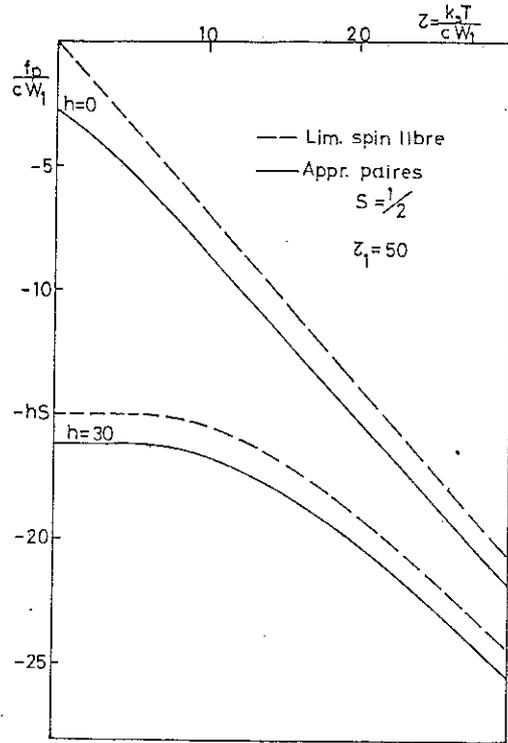


Figure 5 : L'énergie libre  $f_p$ , (10), d'un ensemble de paires  $S = 1/2$  (par spin), en unités de la largeur du spectre,  $cW_1 = \Delta/\pi$ . Température, champ appliqué et coupure haute énergie sont aussi en unités de  $cW_1$  :  $\tau = k_B T / (cW_1) = \xi^{-1}$ ,  $h = g\mu_B H / (cW_1) = z\xi^{-1}$ ,  $\tau_1 = \frac{k_B T}{2\pi\epsilon cW_1} = 50$ . Limite spins libres :  $f^{(1)}/cW_1 = -\tau \ln A_S(h/\tau)$ .

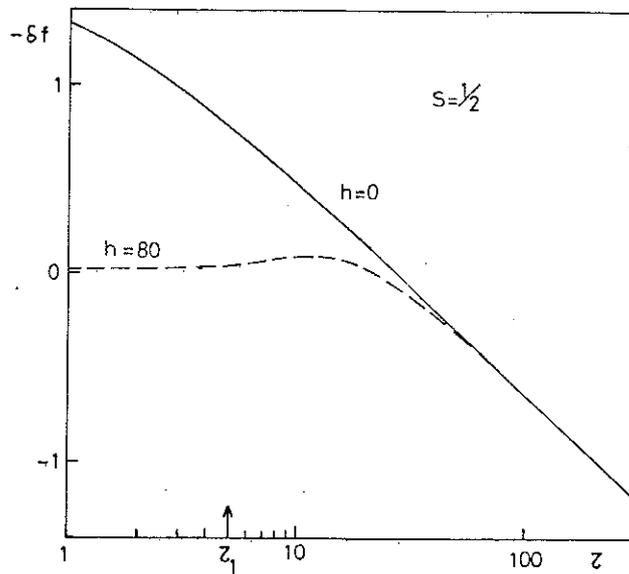


Figure 6 : La différence  $\delta f(\tau) = \frac{f_p - f^{(1)}}{cW_1}$  (voir figure précédente) pour une coupure haute énergie  $\tau_1 = 5$ . Le résultat  $\delta f > 0$  (pour  $\tau \gtrsim 2\pi\tau_1$ ) n'est pas physique. Les effets de la coupure pour ces valeurs élevées de  $\tau$  sont négligées dans l'éq. (10). Il faut revenir à la représentation intégrale, éq. (9), pour les évaluer.

du nombre de coordination de la matrice,  $N_1$ , nous pouvons estimer

$$k_B T_1 \approx \frac{2W_1}{N_1} \quad (11)$$

Différentes coupures ne font que déplacer toute la courbe d'énergie libre par une constante proportionnelle à  $n_s c W_1$ , mais il y a une remarque importante à faire : Bien que  $T_1$  disparaisse complètement dans les fonctions thermodynamiques, cette température pose une limite pour nos résultats. C'est-à-dire que toutes les formules déduites de (10) sont valables seulement pour des énergies thermiques et de Zeeman plus basses que  $k_B T_1$ . En effet, quand l'énergie thermique égale la coupure, ce terme logarithmique change de signe, ce qui nous conduit à une valeur pour  $f_p$  qui dépasse la limite des spins libres. Cet effet se produit plus tôt quand nous avons un champ, comme nous pouvons le voir dans la figure 6.

Suivant les propriétés à courte distance de la fonction d'échange, les coupures ferro et antiferromagnétiques du spectre des énergies peuvent être différentes de notre estimation moyenne, eq. (11). Les lois dues à la Lorentzienne disparaissent pour des températures et champs dépassant ces coupures. Matho (1977) a discuté le comportement des fonctions thermodynamiques dans la région  $T \gtrsim T_1$ , pour  $H = 0$ .

Bien entendu, la représentation intégrale de  $f_p$ , équation (9), contient tous ces effets mais son évaluation explicite devient plus compliquée lorsque la coupure n'est pas très grande par rapport aux autres énergies du problème.

#### D - LE DEVELOPPEMENT VIRIEL - RAYON DE CONVERGENCE

Le développement viriel permet, en principe, de calculer l'énergie libre d'une façon exacte, c'est-à-dire, la fonction  $\phi$  comme une série en puissances de  $\xi$  :

$$\phi(\xi, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \xi^{n-1} \phi_n(z)$$

Afin de comparer le résultat obtenu dans l'approximation de paires avec cette limite exacte, nous pouvons alors développer  $\phi_p$  en puissances de  $\xi$ , les coefficients correspondants sont :

$$\phi_{p_m}(z) = -\left(\frac{1}{2}\right)^{m-1} m \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \psi^{(m-2)} \left(\frac{w_{\ell}(z)}{2\pi i}\right) \quad m \geq 2 \quad (12)$$

Le premier coefficient viriel (limite spins libres) s'obtient directement de (9) en mettant  $c = 0$ .  $\rho_c(W)$  étant normalisée, son expression limite est une fonction de Dirac,  $\delta(W)$ .

$$f(T, H, 0) = -\frac{1}{2} k_B T \sum_{\ell} \ln Z_{12}(0, z) = -k_B T \sum_{\ell} \ln A_S(z)$$

L'égalité  $\phi_{p1}(z) = \phi_1(z)$  peut aussi se démontrer d'après la propriété des racines :

$$\frac{1}{2} \sum_{\ell} \ln \left\{ \frac{\Gamma(w_{\ell}(z)/2\pi i) \Gamma(1-w_{\ell}(z)/2\pi i)}{2\pi} \right\} = \frac{1}{4} \sum_{\ell} \ln A_{2S}(z) - \sum_{\ell} \ln A_S(z) \quad (12')$$

(introduite dans l'équation (10))

En mettant  $m = 2$  dans (12), nous obtenons

$$\phi_{p2}(z) = -\operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \left(\frac{w_{\ell}(z)}{2\pi i}\right)$$

la même expression que nous avons pour  $\phi_2(z)$  (I,22).

Le premier et le deuxième coefficient viriel du modèle RKKY complet sont alors compris exactement dans la série (12), donnée par l'approximation de paires ; la comparaison de  $f_p$ , à la fois avec son développement limité au 2ème viriel et avec l'expérience va nous aider à voir jusqu'à où  $f_p$  peut bien décrire l'énergie libre de verres de spins.

La fonction  $\Gamma(u)$  étant analytique dans tout le plan complexe sauf pour  $u = 0, -1, -2, \dots$ , etc, le rayon de convergence pour le

développement en  $\xi$  de  $\phi_p$  (10) est donné par :

$$\xi_c(z) = \frac{1}{\pi} \min_{\ell} |w_{\ell}(z)| \quad (13)$$

Quand  $z$  est grand nous pouvons utiliser la formule approximée pour les racines (I,20), la valeur minimale se trouve pour  $\ell = (J, \lambda) = (2S, 1)$ , pour obtenir l'expression très simple :

$$\xi_c \text{ approx.} \approx \frac{\sqrt{\pi^2 + z^2}}{2\pi S} \quad (14)$$

c'est-à-dire le domaine de convergence est donné par :

$$(k_B T)^2 + \left(\frac{g \mu_B H}{\pi}\right)^2 > (2S c W_1)^2$$

ou, en variables réduites,  $\tau^2 + \frac{h^2}{\pi^2} > (2S)^2$ , une condition qui se vérifie même pour  $T = 0$  quand  $h > 2\pi S$ . Pour ces forts champs réduits, tous les états de verre de spin peuvent être bien approximés par la factorisation en paires ; ceci explique que, dans la limite  $h \rightarrow \infty$ , on puisse avoir des résultats exacts près de  $T = 0$ .

Dans la figure 7 nous montrons la variation de  $\xi_c$  et  $\xi_c$  approx. avec  $z$ , pour différents spins.

Le rayon de convergence en absence de champ est donné dans le tableau suivant :

| 2S | $\xi_c (z = 0)$ |
|----|-----------------|
| 1  | 1.059           |
| 2  | .448            |
| 3  | .250            |
| 4  | .160            |
| 5  | .111            |
| 6  | .082            |
| 7  | .0625           |

Tableau 1

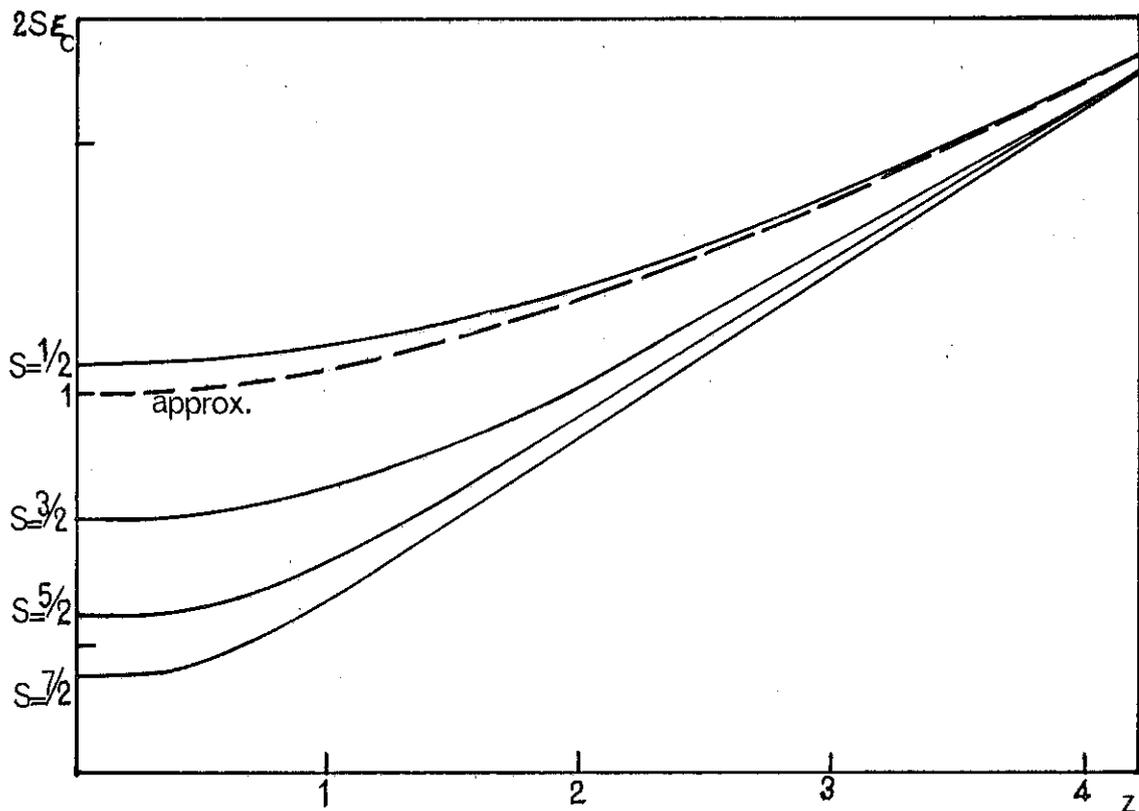


Figure 7 : Rayon de convergence, éq. (13), d'une série en puissances de  $\xi$  avec coefficients (12). Cette série resommée représente la fonction  $\phi_p(\xi, z)$ , (10). En pointillé : l'approximation (14) pour le rayon de convergence.

E - LIMITES ASYMPTOTIQUES

i) Limite de couplage fort

Nous allons analyser le cas dans lequel  $z \propto H/T$  a une valeur arbitraire constante et  $\xi \propto cW_1/T \rightarrow \infty$ .

Les propriétés des racines (I,19) nous permettent d'écrire toujours :

$$\phi_p = \frac{1}{4} \ln A_{2S}(z) - \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \ln \frac{\Gamma(1/2 + \xi/2 + w'_\ell/2\pi i)}{(2\pi)^{1/2}} \quad (15)$$

où  $w'_\ell = w_\ell - \pi i$ . L'argument de  $\ln \Gamma$  tend vers l'infini, nous pouvons alors utiliser le développement asymptotique :

$$\ln \Gamma(u+1/2) \underset{u \rightarrow \infty}{\approx} u(\ln u - 1) + \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{24u} - \frac{1}{360u^3} \quad (16)$$

(Abramowitz et Stegun, 1968,c), pour voir la contribution de chaque terme de la somme :

$$\operatorname{Re} \ln \frac{\Gamma(1/2 + \xi/2 + w'_\ell/2\pi i)}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{\xi}{2} \ln \xi + \xi \operatorname{const} - \frac{1}{\xi} \left( \frac{1}{12} + \frac{\operatorname{Re} w'_\ell{}^2}{4\pi^2} \right) \quad (17)$$

Quand  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $\frac{1}{2} n_s \xi \ln \xi$  annule le terme en  $\ln T$  de l'énergie libre (10), il ne reste que le premier terme en (15) :

$$f_p \approx -\frac{1}{4} k_B T \ln A_{2S}(z) \quad (18)$$

c'est-à-dire l'énergie libre de spins rigides  $2S$ . Le résultat est clair : la moitié des spins ont formé des paires antiferromagnétiques dans un état singulet, qui ne contribuent plus à l'énergie libre. L'autre moitié couplée ferromagnétique répond au champ extérieur comme un ensemble de spins rigides  $2S$ . Le facteur  $1/4$  montre justement qu'à partir de quatre spins libres nous avons, en moyenne, un super-spin  $2S$ .

En absence de champ extérieur, (17) nous donne aussi le développement en puissances de la température :

$$f_p(T, 0, c) \approx \text{const} - \frac{1}{4} k_B T \ln(4S+1) - \frac{(k_B T)^2}{2\pi c W_1} \sum_{\ell=1}^{n_s} \left[ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\text{Re}(w_\ell(0) - i\pi)^2}{2} \right] \quad (19)$$

ii) Développement basse température

Pour la limite  $T \rightarrow 0$  à  $H$  et  $cW_1$  fixe, il faut faire le développement asymptotique autour du point  $\xi = \infty$ ,  $z = \infty$ , mais le rapport  $z/\xi = h$  reste constant et fini.

L'expression (10) d'après la règle de somme de racines (12') peut s'écrire :

$$\phi_p = \ln A_s(z) - \text{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \ln \frac{\Gamma(\xi/2 + w_\ell/2\pi i)}{\Gamma(w_\ell/2\pi i)} \quad (20)$$

Comme  $z \rightarrow \infty$  nous utilisons l'expression approximée (I,20) pour les racines, le deuxième terme en (20) devient alors :

$$- \text{Re} \sum_{J=1}^{2S} \left[ \ln \prod_{\lambda=1}^J \Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{zi}{J2\pi} + \frac{1}{2J} + \frac{(\lambda-1)}{J}\right) - \ln \prod_{\lambda=1}^J \left(\frac{zi}{J2\pi} + \frac{1}{2J} + \frac{(\lambda-1)}{J}\right) \right]$$

Les produits des fonctions  $\Gamma$  peuvent s'évaluer en utilisant la formule de multiplication de Gauss (Abramowitz et Stegun, 1968,d) :

$$\Gamma(nz) = (2\pi)^{\frac{1}{2}(1-n)} n^{nz-1/2} \prod_{k=0}^{n-1} \Gamma\left(z + \frac{k}{n}\right)$$

Dans notre cas,  $k = \lambda - 1$ ,  $n = J$ . Nous arrivons à l'expression :

$$\phi_p = \ln A_s(z) - \text{Re} \sum_{J=1}^{2S} \left\{ -\frac{\xi}{J} \ln J + \ln \frac{\Gamma(1/2 + \xi J/2 + iz/2\pi)}{\Gamma(1/2 + iz/2\pi)} \right\} \quad (21)$$

à évaluer pour  $z = h\xi \rightarrow \infty$ . Le terme  $\ln A_s(z)$  ne possède pas de développement en  $z^{-1}$  ; les corrections par rapport à  $\ln A_s \approx zS$  sont exponentielles en  $e^{-z}$ . Pour le dernier terme dans  $\{ \}$  nous utilisons l'expression asymptotique (16). En utilisant la formule de récurrence pour la fonction  $\psi$

(Abramowitz et Stegun, 1968,e) nous pouvons évaluer :

$$\sum_{J=1}^{2S} \frac{1}{J + \frac{ih}{\pi}} = \left\{ \psi\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right\}$$

Le résultat pour l'énergie libre est :

$$f_p = - \frac{n_s cW_1}{2} \left( 1 + \ln \frac{2k_B T_1}{cW_1} \right) - \frac{cW_1}{2} \left\{ hS + \sum_{J=1}^{2S} \left[ J \ln J - \operatorname{Re} \left( J + \frac{ih}{\pi} \right) \ln \left( J + \frac{ih}{\pi} \right) \right] \right\} \\ - \frac{(k_B T)^2}{12cW_1} \left[ \psi\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right] - \frac{(k_B T)^4}{90(cW_1)^3} \left[ \psi^{(2)}\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi^{(2)}\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right] \quad (22)$$

### iii) Développement haute température

S'approcher du comportement des spins libres en montant la température veut dire dans notre nomenclature  $\xi \propto \frac{cW_1}{T} \rightarrow 0$ ,  $z \propto \frac{H}{T} \rightarrow 0$ . Nous pouvons alors développer  $\phi_p$  en puissances de ces paramètres. Il n'y aura pas de termes proportionnels à  $z^{2n+1}$ ,  $\phi_p$  étant une fonction paire en  $z$  :

$$\phi_p(\xi, z) = \ln(2S+1) + A_1 \xi + \frac{1}{2} A_2 z^2 + \frac{1}{2} A_3 \xi^2 + \frac{1}{2} A_4 \xi z^2 + \frac{1}{6} A_5 \xi^3 + \frac{1}{4} A_6 \xi^2 z^2 \\ + \theta(\xi^4, z^4) \quad (23)$$

Les constantes  $A_i$  ne dépendent que du spin.  $A_1$  n'apparaît pas dans les fonctions thermodynamiques ;  $A_2 = S(S+1)/3$  est la constante de Curie ;  $-3A_4/S(S+1) = \theta_s$ , la température de Curie-Weiss en unités de  $cW_1$  définie en (I,30). Les autres constantes sont :

$$A_3 = - \frac{1}{4} \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \psi^{(1)} \left( \frac{w_\ell(0)}{2\pi i} \right)$$

$$A_5 = - \frac{1}{8} \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \psi^{(2)} \left( \frac{w_\ell(0)}{2\pi i} \right)$$

$$A_6 = - \frac{1}{4} \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \psi^{(2)} \left( \frac{w_\ell(0)}{2\pi i} \right) \frac{w_\ell''(0)}{2\pi i}$$

Les valeurs de toutes ces constantes en fonction du spin sont rassemblées dans le tableau 2.

| 2S | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> | A <sub>4</sub> | A <sub>5</sub> | A <sub>6</sub> |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1  | .25            | - .925         | - .125         | .993           | .308           |
| 2  | .67            | - 6.58         | - .425         | 22.06          | 2.19           |
| 3  | 1.25           | - 23.13        | - .922         | 141.07         | 7.71           |
| 4  | 2.00           | - 59.22        | -1.63          | 562.12         | 19.74          |
| 5  | 2.92           | -125.94        | -2.57          | 1710.21        | 41.98          |
| 6  | 4.00           | -236.87        | -3.74          | 4352.96        | 78.96          |
| 7  | 5.25           | -408.05        | -5.15          | 9749.30        | 136.02         |

Tableau 2 : Constantes du développement haute température de  $\phi_p$ .

### F - L'ENTROPIE

Nous allons discuter maintenant les quantités intensives (par impureté) dérivées de l'expression de l'énergie libre,  $f_p$ .

Nous commençons par l'entropie magnétique :

$$s_p = - \left. \frac{\partial f_p}{\partial T} \right|_H = - \frac{1}{2} n_s \xi k_B + k_B (1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}) \phi_p$$

$$s_p/k_B = - \frac{1}{2} n_s \xi + \phi_p(\xi, z) - \frac{1}{4} z B_{2S}(z) + \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sum_{\ell=1}^{n_s} \left( \xi + \frac{w_\ell^{(1)}(z)}{\pi i} \right) \psi \left( \frac{\xi}{2} + \frac{w_\ell^{(1)}(z)}{2\pi i} \right) \quad (24)$$

où  $B_{2S}(z)$  est la fonction de Brillouin pour un spin 2S et  $\psi(u) = d \ln \Gamma(u) / du$ . La dérivée  $w_\ell^{(1)} = dw_\ell / dz$  est nulle en absence de champ appliqué ; pour le cas où  $z \neq 0$ , nous donnons dans l'appendice une expression de  $w_\ell^{(1)}(z)$  en fonction de  $w_\ell(z)$ . Nous voyons que  $s_p$  ne dépend plus de la coupure.

La formation de clusters réduit fortement l'entropie du système. En absence du champ extérieur, le couplage de paires seulement, réduit  $s_p/k_B$  de  $\ln(2S+1)$  à  $\frac{1}{4} \ln(4S+1)$  quand la température varie entre  $T = \infty$  et  $T = 0$ . Cette entropie résiduelle est celle des spins rigides,  $2S$ , qui restent libres de tourner. D'après la formule (19) nous connaissons la pente de départ de  $s_p/k_B$  vs  $\tau$ . La figure 8 nous montre que le terme suivant change de signe ; l'entropie monte avec une courbure toujours négative jusqu'à la valeur limite de spins libres.

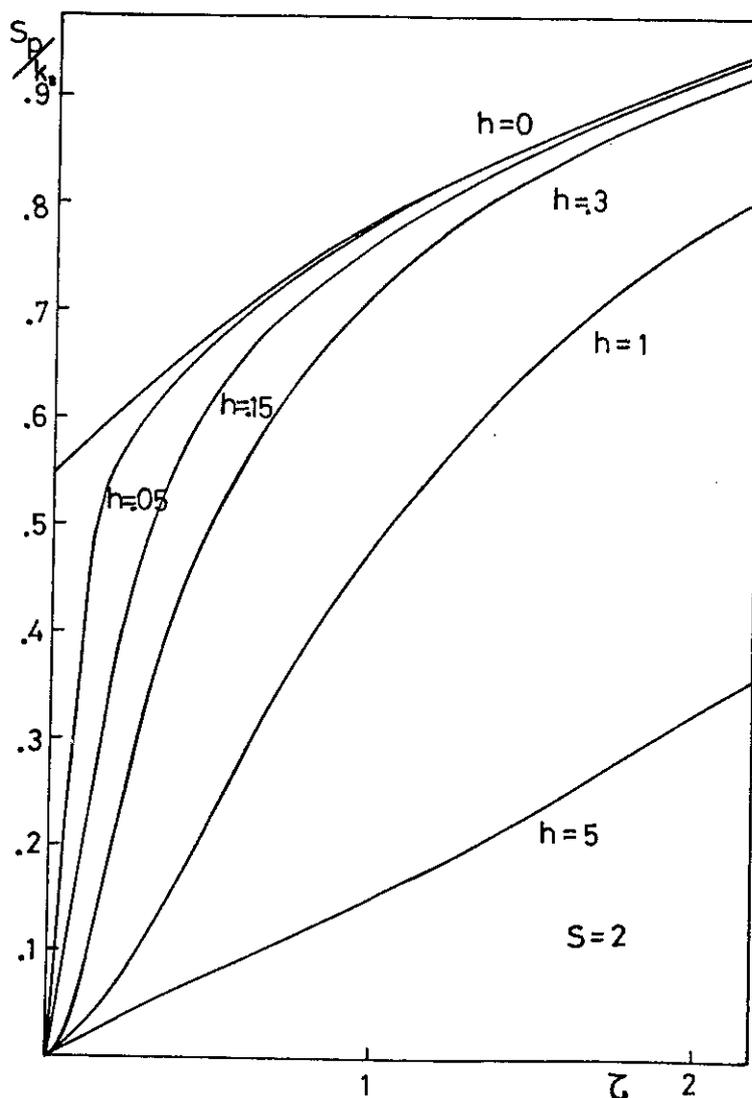


Figure 8 : Evolution de l'entropie des paires (par spin, en unités de la constante de Boltzmann) avec la température réduite. Voir discussion après l'équation (24) pour les effets qui se produisent pour différentes valeurs du champ réduit  $h$ .

Le comportement basse température est différent quand il y a un champ appliqué. En effet, un champ infinitésimal suffit pour ramener l'entropie à zéro à  $T = 0$ , correspondant au blocage des spins  $2S$ . D'après (22), le développement en température est :

$$s_p/k_B \approx \frac{1}{6} \left\{ \psi\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right\} \tau + \frac{2}{45} \left\{ \psi^{(2)}\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi^{(2)}\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right\} \tau^3 \quad (25)$$

D'abord, nous avons aussi un comportement linéaire en température mais avec un coefficient différent au cas  $h = 0$ . Le terme suivant, en  $T^3$ , est maintenant positif. Nous avons alors une courbure positive jusqu'au point d'inflexion qui existe pour les plus petits champs lorsque  $\tau \approx h$ . Quand on enlève le champ, nous n'avons plus ce point d'inflexion : il ne reste que le deuxième régime correspondant à  $\tau > h \cdot S$  (figure 8).

En champ fort,  $z \gg 1$ ,  $h \gg 1$ , où l'entropie paramagnétique est exponentiellement petite, les paires dominent avec une loi asymptotique :

$$s_p/k_B \approx \frac{1}{6} n_s \pi^2 (\text{hz})^{-1} = \frac{1}{6} n_s \pi^2 \frac{\tau}{h^2}$$

En partant des hautes températures,  $\xi$  et  $z$  petits, les paires réduisent fortement l'entropie, avec un terme  $\frac{1}{2} n_s \xi$  indépendant du champ. Par contre, lorsqu'on met un champ faible, les paires s'opposent à la réduction de l'entropie de spins libres en  $z^2$ . En effet, d'après (23)

$$s_p/k_B \approx \ln(2S+1) - \frac{1}{2} n_s \xi - \frac{1}{6} S(S+1) z^2 (1 - 2\theta_S \xi) + \theta(\xi^2) \quad (26)$$

G - LA CHALEUR SPECIFIQUE

$$c_p = - T \left. \frac{\partial^2 f_p}{\partial T^2} \right|_H = T \left. \frac{\partial s_p}{\partial T} \right|_H$$

$$c_p/k_B = \frac{1}{2} n_s \xi + \frac{1}{4} z^2 \frac{dB_{2S}(z)}{dz} -$$

$$- \sum_{\ell=1}^{n_s} \operatorname{Re} \left\{ z^2 \frac{w_{\ell}^{(2)}(z)}{2\pi i} \psi\left(\frac{1}{2} \xi + \frac{w_{\ell}(z)}{2\pi i}\right) + \left( \frac{zw_{\ell}^{(1)}(z)}{2\pi i} + \frac{1}{2} \xi \right) \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} \xi + \frac{w_{\ell}(z)}{2\pi i}\right) \right\}$$

(27)

Nous avons maintenant les deuxièmes dérivées : la fonction trigamma  $\psi^{(1)}$  et la courbure de racines  $w_{\ell}^{(2)} = dw_{\ell}^{(1)}/dz$ . Nous donnons dans l'appendice une expression pour  $w_{\ell}^{(2)}$ . Ici aussi la formule se simplifie quand il n'y a pas de champ appliqué, car  $w_{\ell}^{(1)}(0) = 0$ .

Dans la figure 9 nous portons  $c_p/k_B$  en fonction de  $z^{-1}$  pour  $S = 2$  et différentes valeurs de  $h > 1$  ; la limite  $h = \infty$  correspond à la fonction de Schottky. Nous voyons que, lorsque l'interaction augmente par rapport au champ, le pic de Schottky se déplace vers des valeurs de température plus hautes. Cet effet a souvent été interprété comme un champ interne  $H_i$  qui s'ajoute au champ appliqué  $H$ . Mais avec la fonction de Schottky, même en prenant  $H + H_i$  pour tenir compte du déplacement, nous ne pouvons pas décrire les autres caractéristiques que nous pouvons observer dans cette courbe de chaleur spécifique : arrondissement du pic lorsque l'interaction augmente, renforcement de la chaleur spécifique à haute et à basse température et surtout la chute de la valeur maximale.

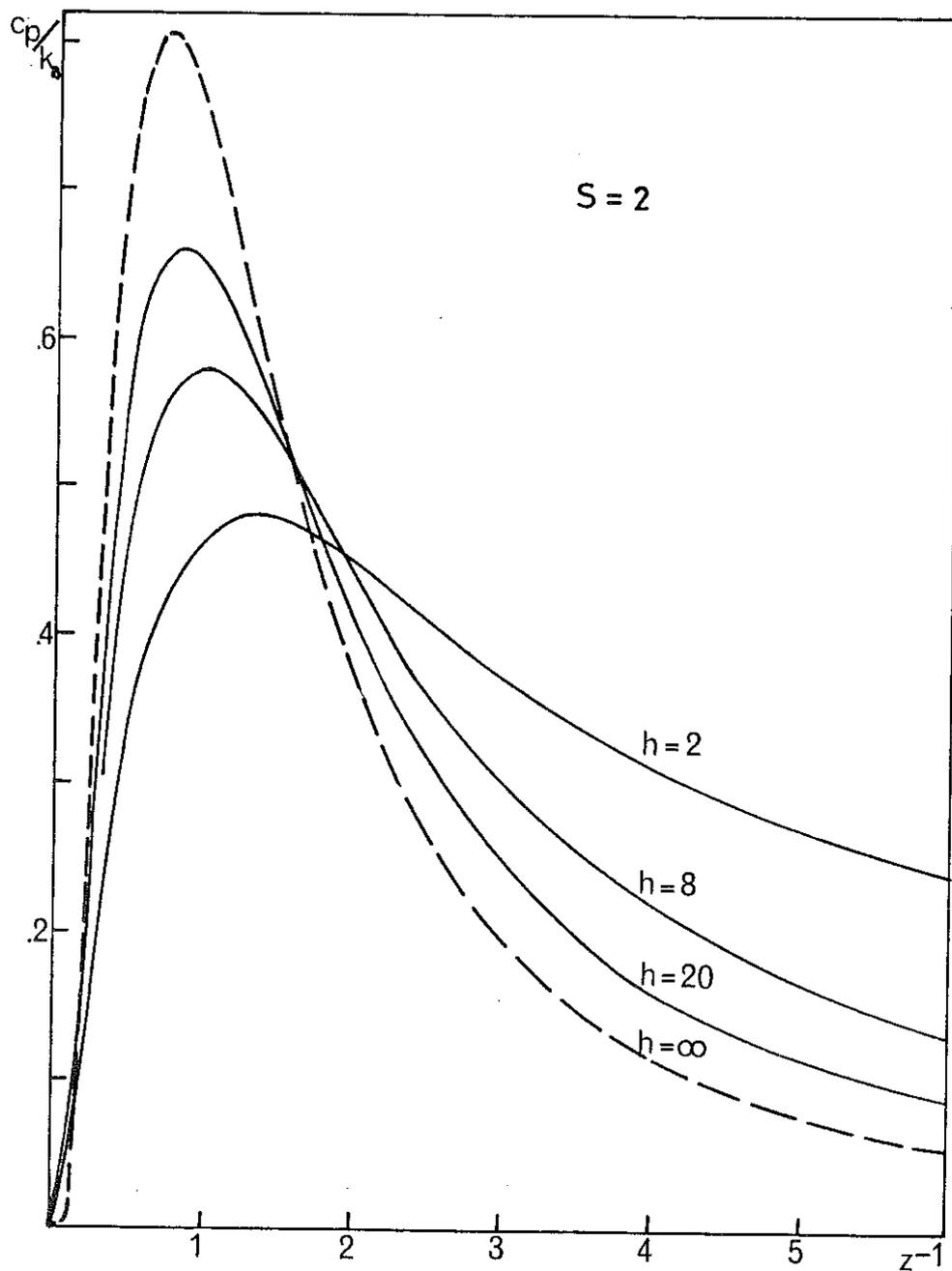


Figure 9 : Chaleur spécifique des paires, éq. (27), en fonction de  $z^{-1} \propto T/H$  pour différents rapports de  $h \propto H/(cW_1)$ . Ce diagramme montre la déformation progressive ( $h \downarrow, cW_1 \uparrow$ ) d'une anomalie de Schottky en présence des interactions.

Evidemment, les effets en faible champ réduit ( $h < 1$ ) que nous avons remarqués pour l'entropie (page 53) ont leurs conséquences ici.

La figure 10,  $c_p/k_B$  vs  $\tau$ , pour les mêmes paramètres de la figure 8, nous permet de voir clairement l'effet d'avoir pris nos clusters de deux spins. En effet, quand  $h$  est petit ( $h = 0,1$  par exemple)

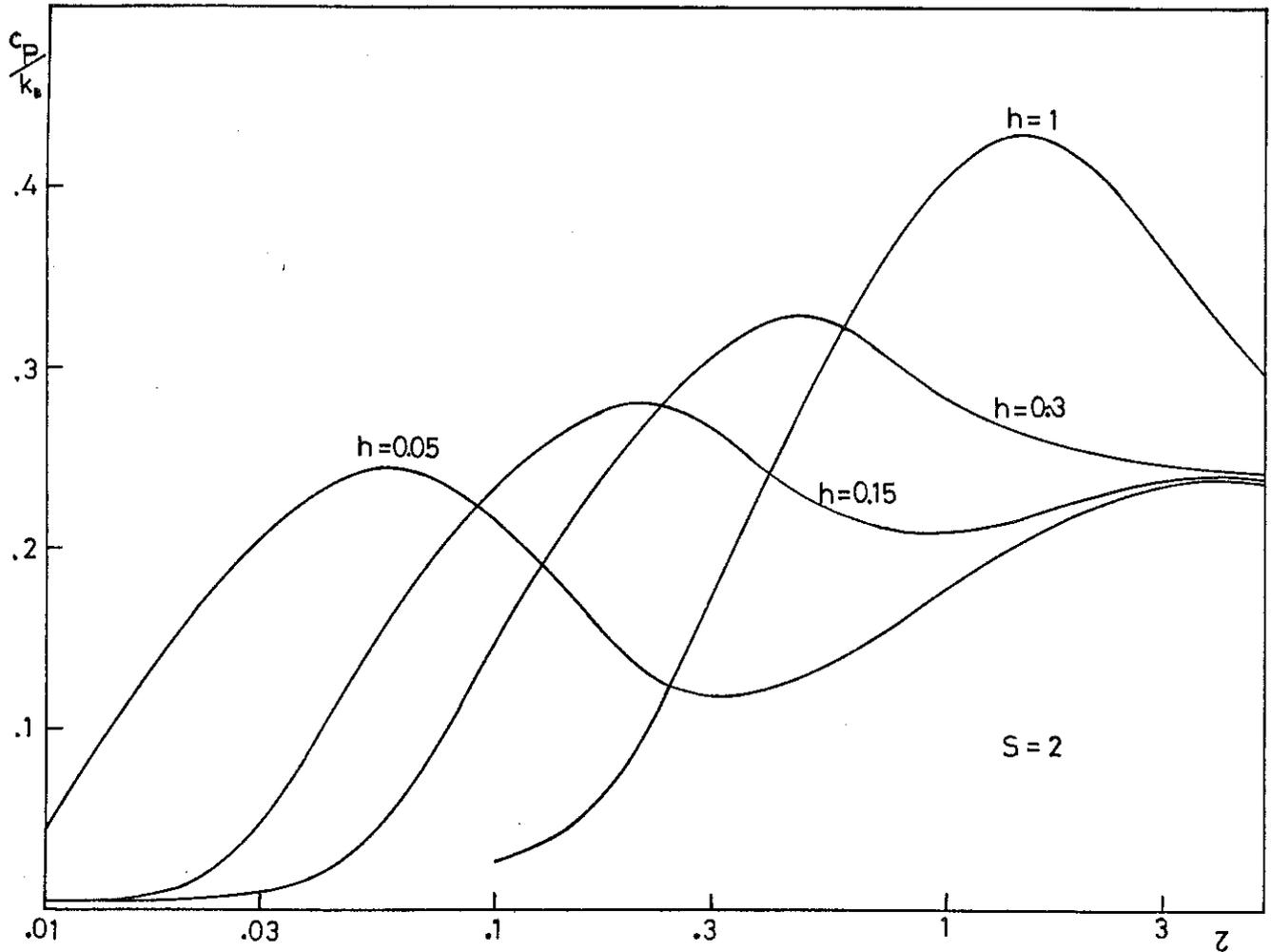


Figure 10 : Chaleur spécifique dans le régime du couplage fort ou régime super-paramagnétique. Apparition de deux contributions séparées : gel des corrélations entre spins à haute température, puis réponse "Schottky" des super-spins  $2S$  à basse température.

nous avons d'abord l'anomalie de Schottky des paires de spins  $2S$  à une température  $T \sim H$ . Puis, à  $T \sim 2SH/h \sim 2ScW_1$ , donc à beaucoup plus haute température, nous avons le deuxième maximum lié à la formation de paires. Cette contribution est très étalée à cause du spectre Lorentzien des couplages. Une conséquence intéressante est sa variation en  $\tau/h^2$  à très basse température : elle dominera donc de nouveau pour  $\tau/h = z^{-1} \ll 1$ , lorsque l'anomalie Schottky des spins  $2S$  est atténuée exponentiellement. L'interprétation physique est, qu'à une température finie, il reste toujours une petite fraction de paires pour lesquelles la formation du super-spin n'est pas encore complète.

Les effets liés à la formation de paires sont contenus dans le deuxième terme de la fonction  $\phi_p$ , (10). Le développement asymptotique de ce terme nous donne, d'après (22), pour  $\tau \rightarrow 0$  et  $h$  fixe :

$$c_H/k_B = \gamma(h)\tau + \alpha(h)\tau^3 \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= \frac{1}{6} \operatorname{Re} \left\{ \psi\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right\} \\ \alpha(h) &= \frac{2}{15} \operatorname{Re} \left\{ \psi^{(2)}\left(2S+1 + \frac{ih}{\pi}\right) - \psi^{(2)}\left(1 + \frac{ih}{\pi}\right) \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

Les valeurs de ces coefficients en fonction de  $h$  sont données dans la figure 11 pour différents spins.

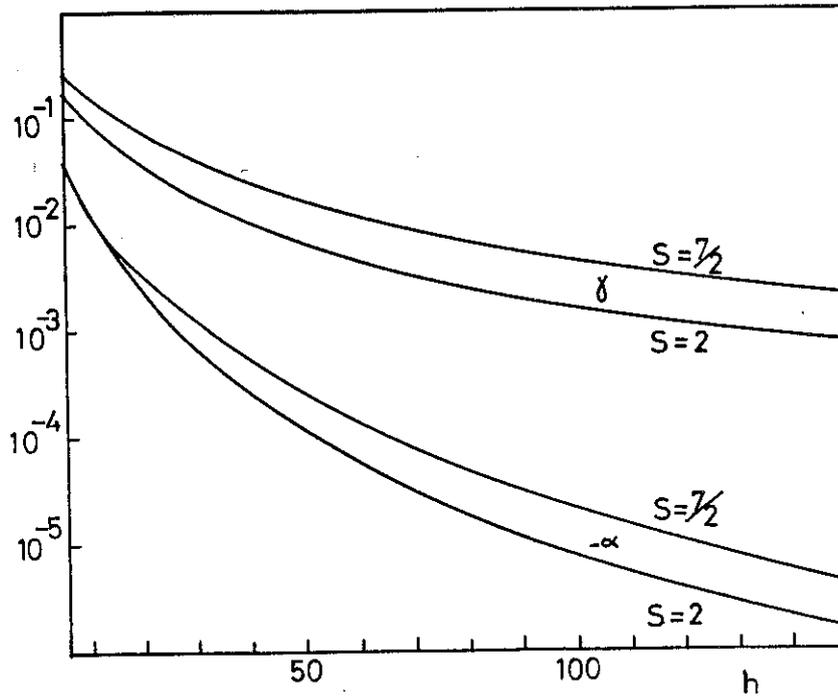


Figure 11 : Développement basse température éq. (28) de la chaleur spécifique : On montre les coefficients  $\gamma(h)$  et  $\alpha(h)$ , (29), en fonction du champ réduit.

Si nous mettons  $H \equiv 0$  avant  $T \rightarrow 0$ , nous trouvons aussi un terme  $\gamma'T$ , mais avec un coefficient  $\gamma'(0)$  légèrement en dessous de  $\gamma(0)$ , équation (29)

$$\gamma'(0) = \frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{n_s} \left[ \frac{2}{\pi} + \frac{\text{Re}(w_\ell(0) - i\pi)^2}{2} \right] \quad (30)$$

C'est la pente limite, reliée à l'épaule d'entropie, figure 8, pour  $\tau \gg Sh$ .

Le premier terme en (10),  $\frac{1}{4} \ln A_{2S}(z)$ , non analytique en  $\tau = \frac{h}{2}$ , s'ajoute à (28). Il est responsable du fort changement de pente dans la

fonction complète  $c_p/k_B$ , entre  $.1 \lesssim z^{-1} \lesssim .2$  dans le cas de la figure 12 (pour  $S = 2$ ). A plus basse température cette contribution des paires rigides ferromagnétiques est compensée par le terme  $\alpha(h)\tau^3$  ; la loi linéaire est alors valable pour une gamme considérable de températures. Le terme  $\gamma(h)\tau$  tout seul, suit la fonction complète  $c_p/k_B$  plus longtemps que si on ajoute le terme suivant, en  $\tau^3$ , comme nous pouvons le voir dans la figure 13.

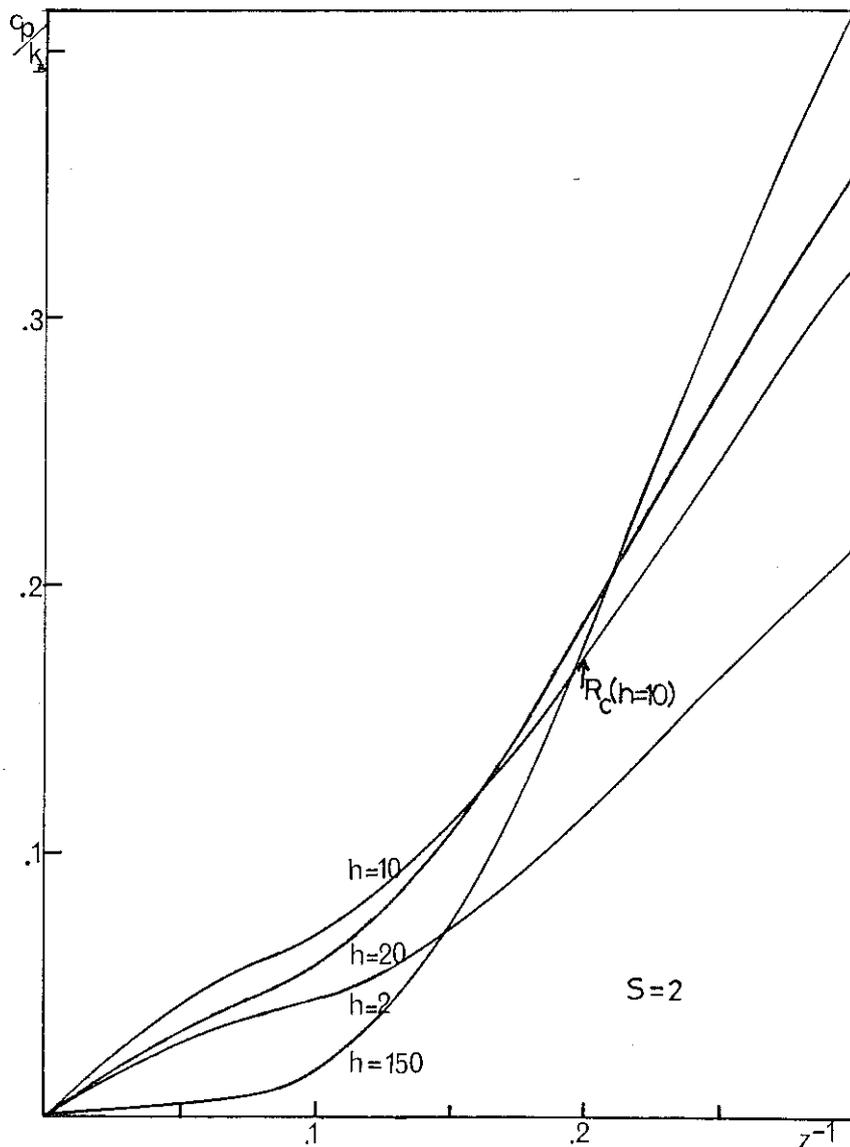


Figure 12 : Chaleur spécifique, éq. (27), à très basse température.

L'expression  $C_p$  devient exacte pour le modèle RKKY dans la limite  $h \rightarrow \infty$ . Au-delà de  $h = 2\pi S \sim 12.5$ , la convergence du développement viriel est assurée pour toutes les températures. La flèche montre le rayon de convergence  $R_c = (\xi_c(z)h)^{-1}$  pour  $h = 10$  : La convergence est assurée pour  $T > T_c = g\mu_B h R_c / k_B$ .

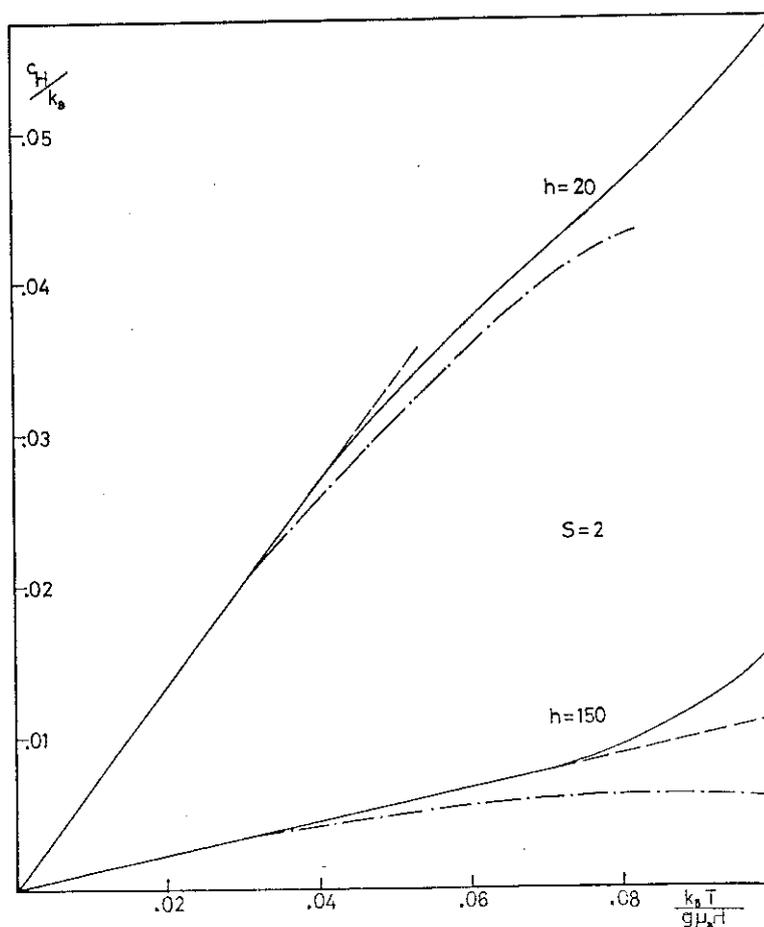


Figure 13 : Stabilisation du terme asymptotique dominant dans l'éq. (28),  $C_H \approx k_B \gamma(h) \tau$ , (----) : La contribution en  $\tau^3$ , (28), (-·-·-·-) est compensée par une contribution non analytique dans (27), (—). Voir texte après l'éq. (30).

Quand  $h \rightarrow \infty$ ,  $\gamma(h) \rightarrow \frac{1}{6} n_s \frac{\pi^2}{h}$ , nous retrouvons la loi asymptotique (I,36) du chapitre I. Ce comportement en fort champ doit être en principe observable quantitativement pour tout système dilué décrit par le modèle RKKY. Nous discuterons les nombreux obstacles expérimentaux (terme de la matrice et interaction hyperfine) dans le chapitre V.

Nous retournons aux figures 9 et 10: au fur et à mesure que  $h$  monte, le maximum autour de  $k_B T \approx 2 S c W_1$  s'arrondit encore plus jusqu'à sa disparition (pour  $h \approx .3$  dans le cas du spin  $S = 2$ ). Il ne reste qu'un seul pic d'anomalie Schottky, mais profondément modifié par les interactions.

Dans la figure 9, nous pouvons voir l'effet dominant de paires à haute température. L'approximation doit, dans ce cas aussi, décrire quantitativement le comportement d'un verre de spin RKKY. En effet, d'après (23) quand  $\xi \rightarrow 0$  et  $z \rightarrow 0$  :

$$c_p/k_B \approx \frac{1}{2} n_s \xi + A_3 \xi^2 + A_5 \xi^3 + \frac{S(S+1)}{3} z^2 (1 - 3\theta_s \xi) \quad (31)$$

Pour exposer encore plus clairement les différentes puissances de  $T^{-1}$  il est convenable de passer aux variables  $(\tau, h)$

$$c_p/k_B \approx \frac{n_s}{2\tau} + \frac{A_3}{\tau^2} + \frac{A_5}{\tau^3} + \frac{S(S+1)h^2}{3} \left( \frac{1}{\tau^2} - \frac{3\theta_s}{\tau^3} \right) \quad (32)$$

Comme nous l'avons déjà dit (chapitre I, page 23), la dépendance en  $\tau^{-1}$  a été observée expérimentalement en champ nul et son interprétation qualitative en termes de paires RKKY (sans le coefficient exact en fonction du spin) est connue depuis longtemps (Fourneaux, 1968 ; Chouteau et al., 1968). Avec les coefficients  $A_3$  et  $A_5$  (voir tableau 2) nous décrivons l'effet des amas RKKY contenant jusqu'à  $n = 4$  spins, mais la valeur numérique exacte peut être légèrement différente étant donné que les amas  $n = 3$  et  $n = 4$  ont été découplés en états de paires.

En présence d'un champ, le terme dominant de l'anomalie Schottky, en  $(h/\tau)^2$ , entre en compétition avec le terme en  $\tau^{-1}$  dès que  $g\mu_B H \approx \sqrt{3k_B T} c\bar{w}_1$ . Bien qu'une description de ce régime par les puissances mixtes du développement (31) ait toujours une bonne valeur qualitative (voir figure 14), il est préférable d'utiliser la formule analytique (27).

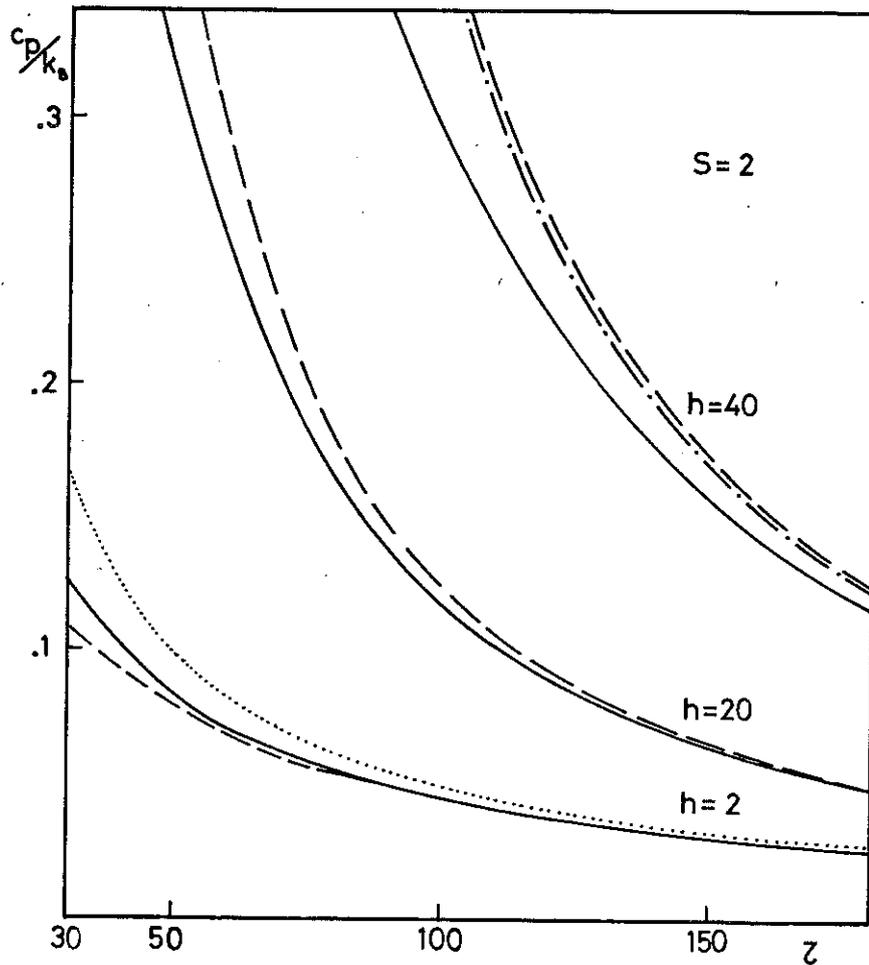


Figure 14 : Comparaison entre l'expression analytique pour  $C_p$ , (27), (—), et son développement en puissances de  $\tau^{-1}$ , (32). Le terme dominant,  $\tau^{-1}$ , a un coefficient indépendant de  $h$ , (.....). Le terme en  $\tau^{-2}$  change de signe avec  $h$ , (----). Le terme correctif en  $\tau^{-3}$  (-·-·-·-) est encore petit pour  $h < 40$ ,  $\tau > 50$ .

L'observation expérimentale de ce régime haute température sous champ se heurte aux mêmes obstacles que l'observation du terme en  $T^{-1}$  en champ nul. Nous en parlerons au chapitre V, où nous proposerons cette théorie comme guide quantitatif dans la détermination de bonnes "fenêtres" expérimentales.

H - L'AIMANTATION

Dans l'approximation de paires, l'aimantation par impureté,  $m_p = - \frac{\partial f_p}{\partial H} \Big|_T$  est donnée par :

$$\frac{m_p}{g\mu_B} = \frac{\partial \phi_p}{\partial z} = \frac{1}{4} B_{2S}(z) - \sum_{\ell=1}^{n_s} \operatorname{Im} \left( \frac{w_{\ell}^{(1)}(z)}{2\pi} \psi \left( \frac{1}{2} \xi + \frac{w_{\ell}(z)}{2\pi i} \right) \right) \quad (33)$$

Rappelons que  $z = h/\tau$ ,  $\xi = \tau^{-1}$  permet de passer aux variables réduites  $\tau \propto T/c$  et  $h \propto H/c$ .

i) Propriétés qualitatives

La figure 15 montre de façon condensée tous les effets que nous pouvons prévoir dans l'aimantation  $m_p(\tau, h)$  par rapport à celle,  $g\mu_B B_s(h/\tau)$ , des spins sans interaction. Un fait primordial : dans tout le plan  $(\tau, h)$   $m_p$  est réduite par rapport à  $g\mu_B B_s$ . La présence des paires antiferromagnétiques se fait donc remarquer fortement, bien que leur nombre soit strictement égal à celui des paires ferromagnétiques.

Remarquons sur la figure 15 tous ces effets :

a) Le comportement en  $H^{-1}$  de l'aimantation en fort champ : pour  $h > \tau$ , toutes les courbes se rapprochent et suivent de très près une loi indépendante de  $\tau$  qui est en fait la loi asymptotique de (L.K), équation (I,34). Nous allons discuter ce point très en détail dans le chapitre III.

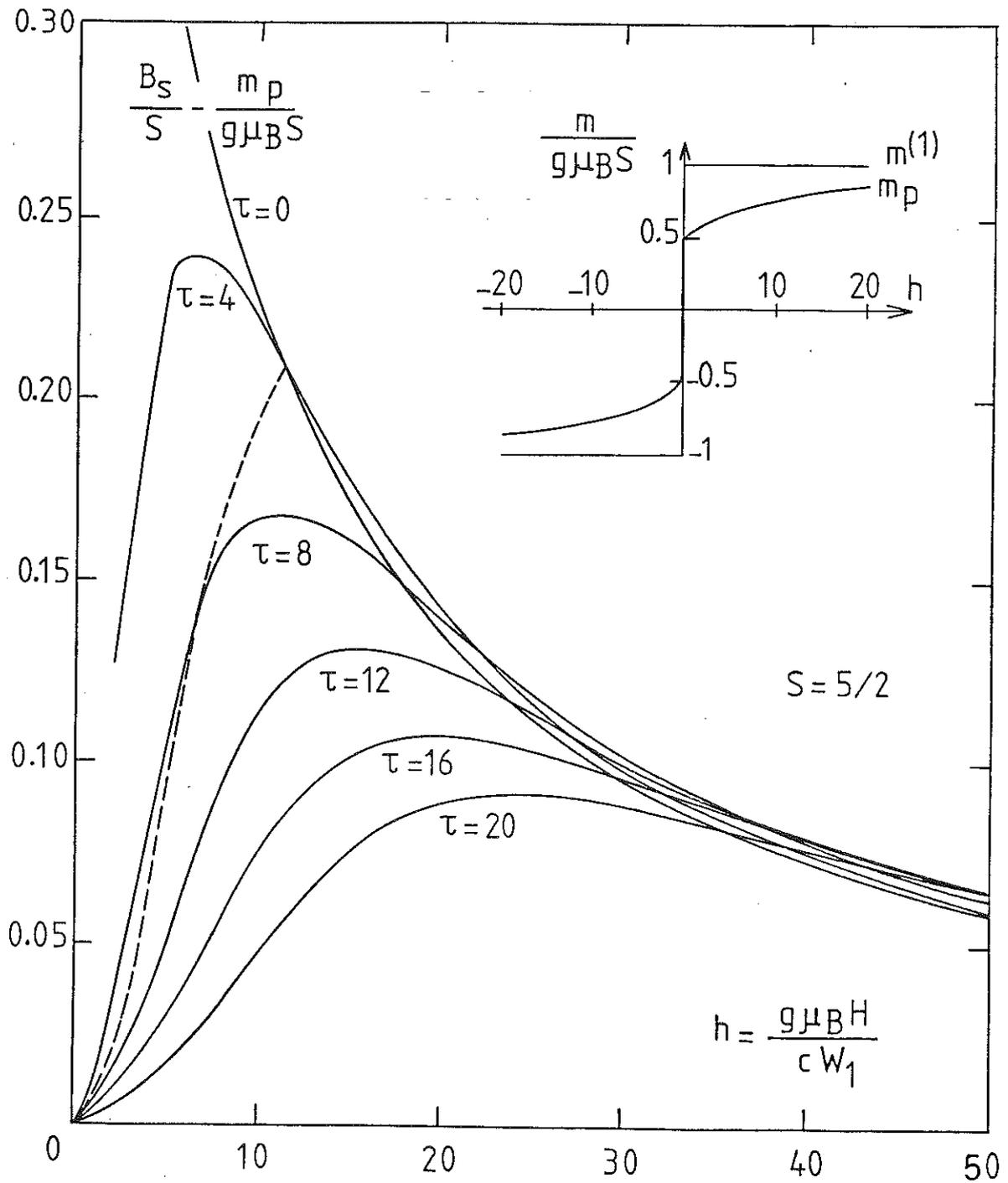


Figure 15 : Différence entre l'aimantation des paires  $m_p$ ,  $\bar{e}_q$ . (33), et l'aimantation d'un ensemble de spins libres,  $m^{(1)} = g\mu_B B_s (h/\tau)$  (par spin, en unités de  $g\mu_B S$ ). Voir discussion : "Propriétés qualitatives".  $\tau = k_B T / cW_1$  est la température réduite. L'encadré montre  $m_p$  et  $m^{(1)}$  à  $\tau = 0$  : La discontinuité dans la réponse des moments, lorsque le champ change de signe, est atténuée par les interactions.

b) Les effets de forte courbure ou de réponse non-linéaire : ils se produisent pour  $\tau \sim hS$ , ou bien  $Sh/\tau = Sz \sim 1$ . C'est là un rapport  $H/T$  indépendant de la concentration et du même ordre que celui où commencent les effets non-linéaires dans  $B_s(z)$ . Le terme en  $H^3$  (de signe négatif) dans la fonction de Brillouin est renforcé dans l'aimantation des paires. La gamme de champs où la réponse est linéaire est donc réduite comme nous allons le voir à la suite, partie H)ii).

c) La susceptibilité initiale, i.e. le coefficient du terme en  $H$ , est réduite elle aussi : le  $\delta\chi_1$  négatif est en  $\tau^{-2}$  pour  $\tau \gg S$  et en  $\tau^{-1}$  pour  $\tau \ll S$ . Ces deux limites correspondent respectivement à une loi de Curie-Weiss du type antiferromagnétique et à une diminution effective de la constante de Curie (voir discussion sur la susceptibilité, dans la section suivante  $\dot{I}$ ).

d) Rayon de convergence : la figure 15 montre aussi, en pointillé, le lieu des aimantations  $m_p(\tau_c(h), h)$  correspondant à la limite entre le régime paramagnétique et le régime du couplage fort (voir discussion autour de la figure 1 de ce chapitre).

e) Superparamagnétisme à  $T = 0$  : la réponse spontanée de  $m_p$  en fonction d'un changement du signe du champ appliqué est reproduit dans l'encadré de la figure 15, en comparaison avec celle, plus fortement singulière, des spins libres. La partie non-singulière en  $h$  représente la polarisation de paires antiferromagnétiques dont les états singulets sont progressivement dépeuplés avec  $h$  croissant. Seuls les super-spins  $2S$  répondent de manière singulière.

Regardons la limite  $T = 0$ . En dérivant l'expression (22) de l'énergie libre pour  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $z \rightarrow \infty$ ,  $h = \text{cte}$ , nous obtenons pour le coefficient de l'aimantation à  $T = 0$  l'expression, discontinue pour  $h = 0$ ,

$$\frac{m}{g\mu_B}(0, H, c) = \frac{S}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sum_{J=1}^{2S} \left[ \frac{i}{\pi} \ln \left( J + \frac{ih}{\pi} \right) \right]$$

Pour  $h > 0$ , nous avons :

$$m(0, H, c) = \frac{g\mu_B}{2} \left[ S + \frac{1}{\pi} \sum_{J=1}^{2S} \operatorname{arctg} \left( \frac{h}{\pi J} \right) \right] \quad (34)$$

Quand  $h \rightarrow 0^+$ , (34) montre la réponse spontanée de spins rigides  $2S$ .

#### ii) Les effets de réponse non-linéaire

La polarisation de moments quantiques sans interaction en fonction du champ appliqué devient non-linéaire lorsque  $z \gtrsim S^{-1}$ . La plus forte courbure se produit dans la fonction de Brillouin pour  $z \sim \pi S^{-1}$ . Puis, on entre dans le régime de saturation pour  $z \gtrsim 2$ .

Dans la figure (16) nous avons analysé le régime intermédiaire,  $1 \lesssim S_z \lesssim 2S$ , pour  $\{S = 5/2, 3 \text{ et } 7/2\}$ , à la fois pour l'ensemble des spins libres et pour l'ensemble des paires avec un rapport  $T/c \propto S(S+1/2)$ .

On constate qu'en présence des interactions la zone de forte courbure reste centrée autour de  $zS \sim \pi$ , mais elle est plus étalée, "envahissant" aussi bien l'intervalle  $zS < 1$ , le régime de réponse linéaire des spins libres, que leur plateau de saturation. C'est un changement de forme très caractéristique de la courbe d'aimantation témoignant du spectre étalé des énergies d'échange.

Au-delà des lois d'échelle en  $(\xi, z)$ , pour  $S$  fixe, ce diagramme montre une nouvelle loi d'échelle par rapport à  $S$ .

La variable  $Z = Sz = \beta m_{\text{sat}} H$  garde son sens dans la limite classique,  $S \rightarrow \infty$ , car l'énergie de Zeeman dans l'Hamiltonien contient

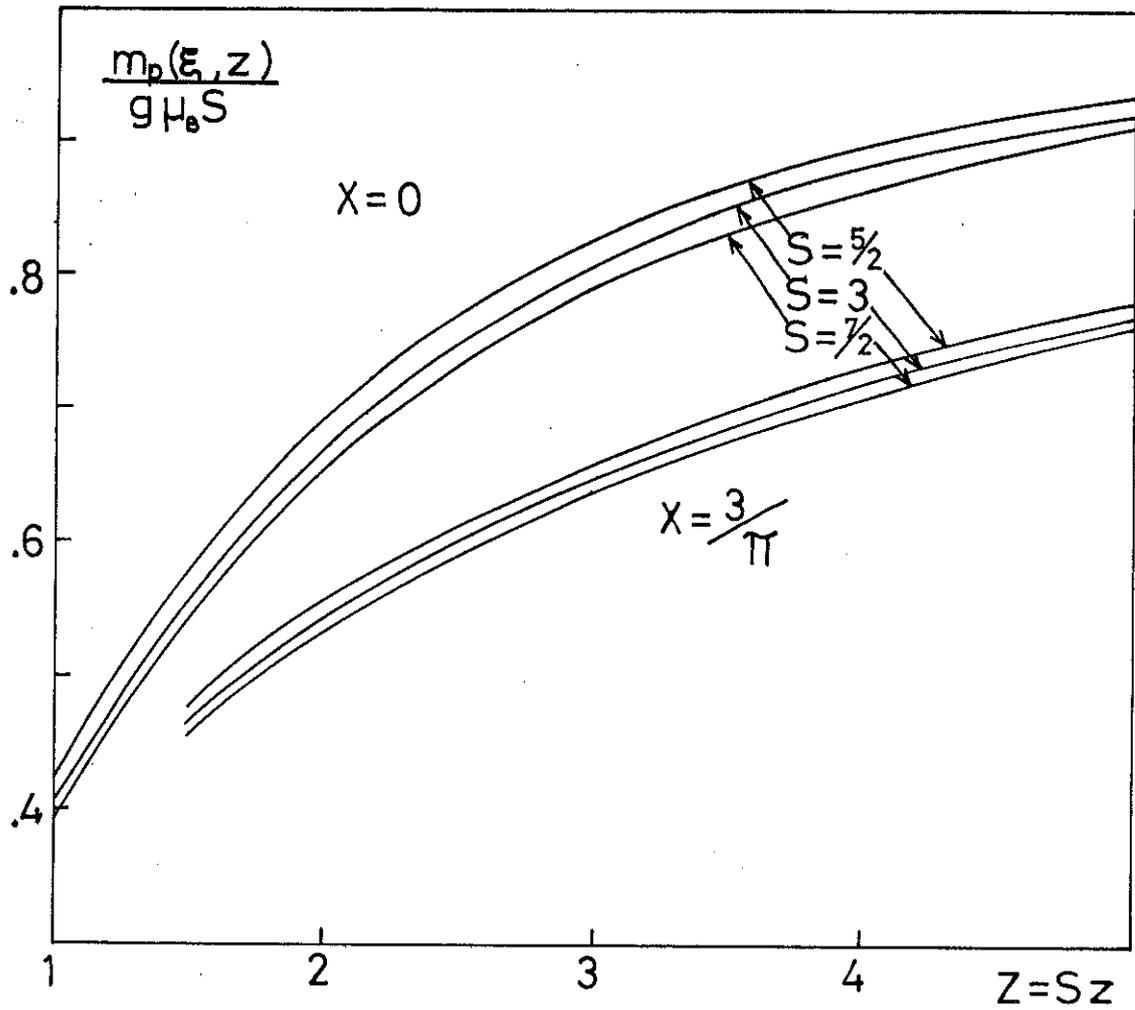


Figure 16 : L'introduction de variables réduites  $Z = Sz$  et  $X = S(S+1/2)\xi$  permet de démontrer une loi d'échelle par rapport au spin  $S$ . Cette loi serait exacte pour les moments classiques,  $S \rightarrow \infty$ ,  $g\mu_B \rightarrow 0$ ,  $Sg\mu_B = m_{\text{sat}} = \text{const.}$  . Les écarts sont des effets quantiques.

le spin de façon linéaire. De même, la variable  $S^2\xi$  reste bien défini dans cette limite car la partie RKKY de l'Hamiltonien contient une forme bilinéaire des spins. En choisissant  $X = S(S+1/2)\xi$  comme variable d'échelle nous avons, en plus, introduit une correction quantique qui assure que la loi asymptotique de L.K (I,34) devient une loi universelle ne contenant plus explicitement le spin

$$\frac{m}{m_{\text{sat}}} \approx 1 - X/Z$$

Les différences en fonction de S qui subsistent à X et Z fixe dans la gamme intermédiaire sont des effets purement quantiques. On note que cette loi d'échelle est meilleure pour les paires que pour les moments sans interaction. C'est en partie l'effet de l'étalonnage avec  $S(S+1/2)$  au lieu de  $S^2$ , mais en plus les interactions rendent le comportement des moments plus classique. Cependant, autour de  $S = 3$  nous sommes encore loin de la convergence vers la limite classique. A cause des effets quantiques cette loi d'échelle ne s'applique qu'à des valeurs voisines de S. Elle permet, par exemple, de tenir compte de façon simple de moments qui ne sont pas un multiple entier de  $\mu_B$ . On peut alors choisir le spin demi-entier le plus proche. La procédure explicite est la suivante : Soit  $m_{\text{sat}} = \mu$ , le moment à saturation (par spin) observé dans un alliage dilué et  $\mu/\mu_B \approx n$  le nombre entier le plus proche. En supposant  $g = 2$  pour le facteur de Landé on décrira les courbes d'aimantation de cet alliage par notre formule (33) pour  $m_p(\xi, z)$  appartenant au spin  $S = n/2$ ,

$$m_{\text{alliage}} = \frac{\mu}{n\mu_B} m_p(\xi', z') \quad (35)$$

avec des variables renormalisées

$$\xi' = \xi \frac{\mu(\mu + \mu_B)}{\mu_B^2 n(n+1)}, \quad z' = \frac{\mu \cdot z}{n\mu_B} \quad (36)$$

Qualitativement, cette renormalisation donne des résultats satisfaisants pour tout un intervalle continu  $|m_{\text{sat}} - g\mu_B S| \leq \mu_B$ , à partir des données numériques  $m_p(\xi, z)$  pour une seule valeur quantique S.

Une façon élégante de procéder à cette renormalisation est de choisir un S quantique convenable, de poser  $\mu = g\mu_B S$  (avec  $g \neq 2$ ) et d'utiliser partout le g ainsi renormalisé. Bien entendu, ce n'est pas un "g-shift" réel dans le sens habituel du terme.

### I - LA SUSCEPTIBILITE

Nous avons discuté dans la section précédente la formule pour l'aimantation (33) déduite dans l'approximation de paires. Pour la susceptibilité différentielle  $\chi_p(T, H, c) = (\partial m_p / \partial H) T$  nous obtenons alors l'expression :

$$\chi_p = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \left\{ \frac{1}{4} \frac{dB_{2S}(z)}{dz} - \sum_{\ell=1}^{n_s} \operatorname{Re} \left[ \frac{w_\ell^{(2)}(z)}{2\pi i} \psi\left(\frac{1}{2} \xi + \frac{w_\ell(z)}{2\pi i}\right) + \left(\frac{w_\ell^{(1)}(z)}{2\pi i}\right)^2 \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} \xi + \frac{w_\ell(z)}{2\pi i}\right) \right] \right\} \quad (37)$$

L'opérateur  $d/dH$  n'est pas conforme aux lois d'échelle. Afin de les rétablir il suffit de multiplier par  $E/g\mu_B$ , E étant une des énergies  $k_B T$ ,  $cW_1$  ou  $g\mu_B H$ .

La figure 17 montre  $\chi_p T$  en fonction de  $\beta H$ , pour différentes valeurs de  $\beta cW_1$ . Comme nous avons vu dans les courbes d'aimantation l'approche à la saturation est beaucoup plus lente pour les alliages que dans le cas de spins libres : à partir d'un certain champ la susceptibilité par impureté augmente avec  $cW_1$ . Ce comportement a été observé qualitativement dans les expériences de Felsch (1978) pour  $(\underline{La}, Gd)B_6$ .

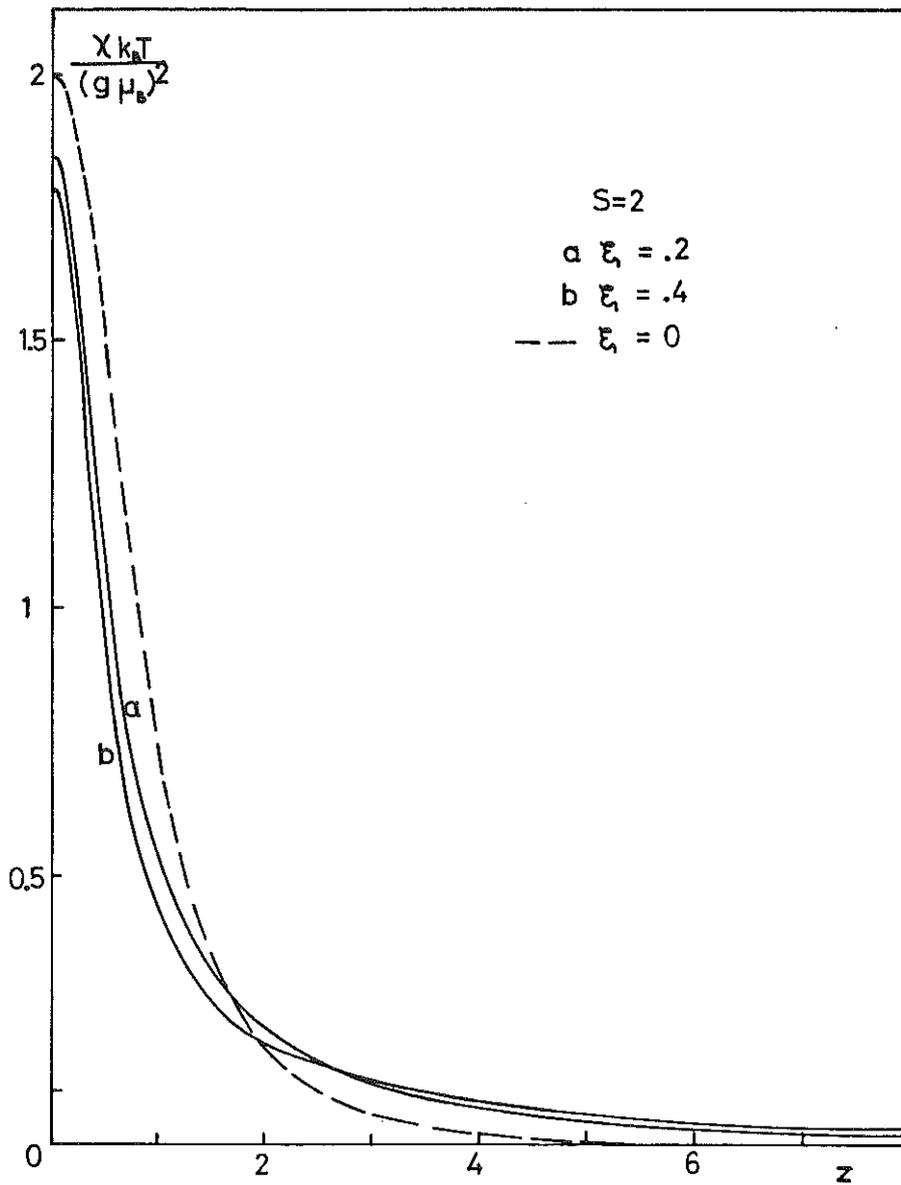


Figure 17 : Susceptibilité différentielle, éq. (37), en unités de  $\beta(g\mu_B)^2$ .  
En variant l'interaction ( $\xi \nearrow$ ,  $cW_1 \nearrow$ ) on diminue la pente de l'aimantation en faible champ ; par contre, on l'augmente en fort champ. Variable :  $z \propto H/T$ .

Dans la figure 18 nous portons  $\chi_p H$  en fonction de  $z^{-1} \alpha T/H$  pour différents champs réduits. Nous voyons comme les effets non linéaires de la fonction de Brillouin ( $h = \infty$ ) sont modifiés par les interactions : pour un champ fixe, lorsque  $cW_1$  augmente, la hauteur du pic diminue. Celui-ci reste centré autour de la même température, mais la zone de forte courbure devient plus étendue.

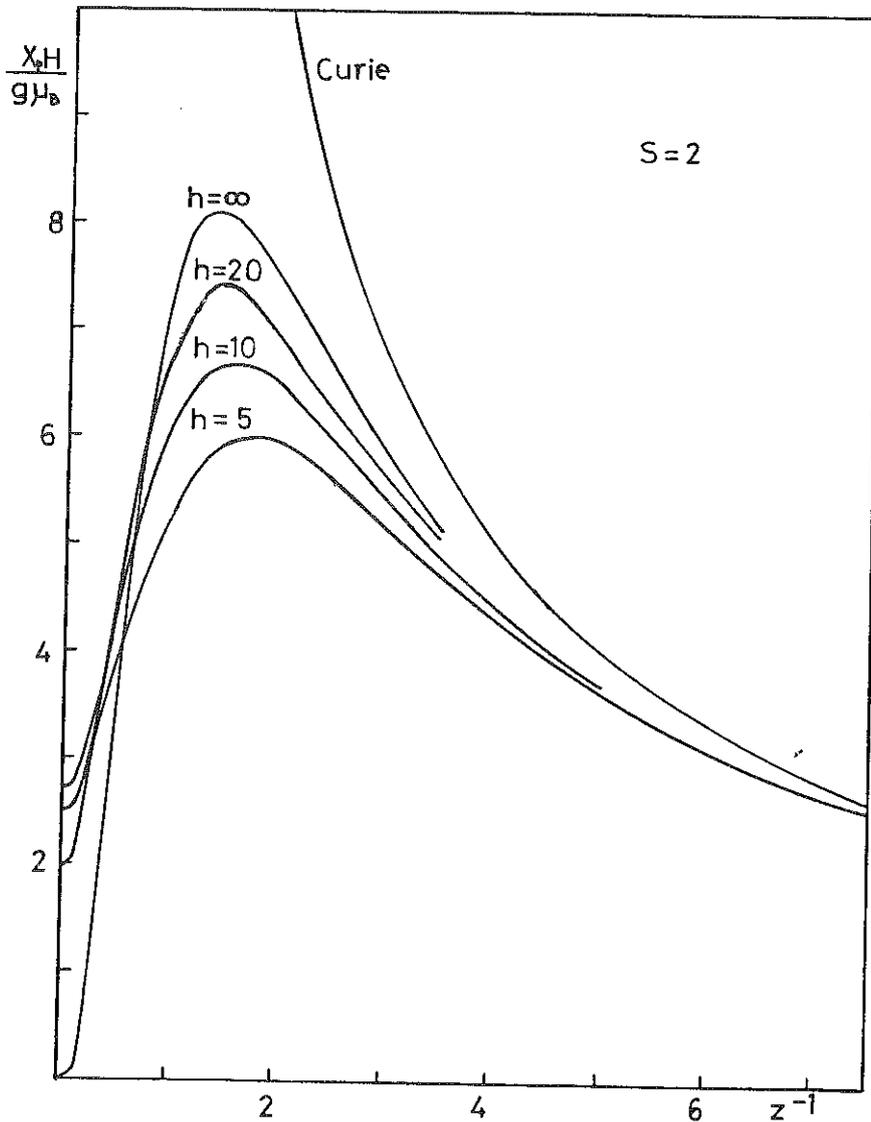


Figure 18 : Susceptibilité différentielle, éq. (37), en unités de  $g\mu_B/H$ . Les écarts par rapport à la loi de Curie, présents même dans l'aimantation des spins libres, sont accentués par les interactions ( $h \searrow, cW_1 \nearrow$ ). Variable :  $z^{-1} \alpha T/H$ .

Evidemment, ces pics n'ont pas de rapport avec le "cusp" observé expérimentalement en champ faible à  $T_g$ , nous sommes dans une autre gamme de  $T/H$ . Contrairement au cusp, ces pics se déplacent vers des températures plus hautes lorsque le champ appliqué augmente.

Quand le champ appliqué est suffisamment fort, la partie basse température de  $\chi_p H$  a une expression très simple, d'après (III, 3) :

$$\frac{\chi_p H}{(g\mu_B)} \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{n_s}{2h} \left(1 - n_s \frac{\pi^2}{h^2}\right) + \frac{\pi^2}{h} \left(\frac{\tau}{h}\right)^2 \quad (38)$$

qui se vérifie déjà pour  $h = 20$  dans la figure 18.

Nous discutons maintenant la susceptibilité initiale  $\chi_p$  ( $H=0$ ) (figure 19). L'approximation de paires décrit un gel progressif des spins sans transition de phase. Nous ne pouvons pas avec cette méthode décrire un phénomène irréversible comme le blocage collectif de spins à  $T_g$ . Néanmoins dans le chapitre IV nous allons essayer d'établir une relation phénoménologique entre cette température expérimentale  $T_g$ , et la température  $T_c$  qui limite le domaine de convergence du développement de (10) en puissances de la concentration.

Dans la figure 19, nous voyons les déviations par rapport à la loi de Curie, dues aux paires, dans cette approximation.

A haute température, nous avons la loi asymptotique (d'après 23) :

$$\begin{aligned} \chi_i &\xrightarrow{\xi \rightarrow 0} \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \left[ \frac{S(S+1)}{3} + A_4 \xi + \frac{A_6}{2} \xi^2 \right] \\ &= \chi_0 \left[ 1 - \frac{\theta_s}{\tau} + \frac{\theta_s'}{\tau^2} \right] \end{aligned} \quad (39)$$

La constante  $A_4$  est négative, nous avons à haute température une loi de Curie-Weiss du type antiferromagnétique. A cette loi donnée par (L.K) après le calcul du deuxième coefficient viriel s'ajoute maintenant un autre terme de signe opposé, mais qui ne correspond pas au développe-

ment en puissances de  $\theta_s/\tau$  d'une vraie loi de Curie-Weiss, i.e. : une série géométrique. Nous avons la relation  $\theta_s' \gg \theta_s^2$  qui nous indique qu'à basse température, au-delà du rayon de convergence  $\xi_c(z=0)$ , nous allons récupérer une divergence en  $T^{-1}$  dans  $\chi_i$ . Nous avons une réduction effective de la constante de Curie : celle-ci devient  $S(S+1/2)/3$  dans la limite  $\tau \rightarrow 0$  au lieu de  $S(S+1)/3$  pour les spins libres. Il est intéressant de noter qu'à la limite classique un super-spin  $2S$  (qui se constitue en moyenne à partir de 4 spins  $S$  libres) a exactement la même constante de Curie,  $\frac{4}{3} S^2$ , que les 4 spins libres.

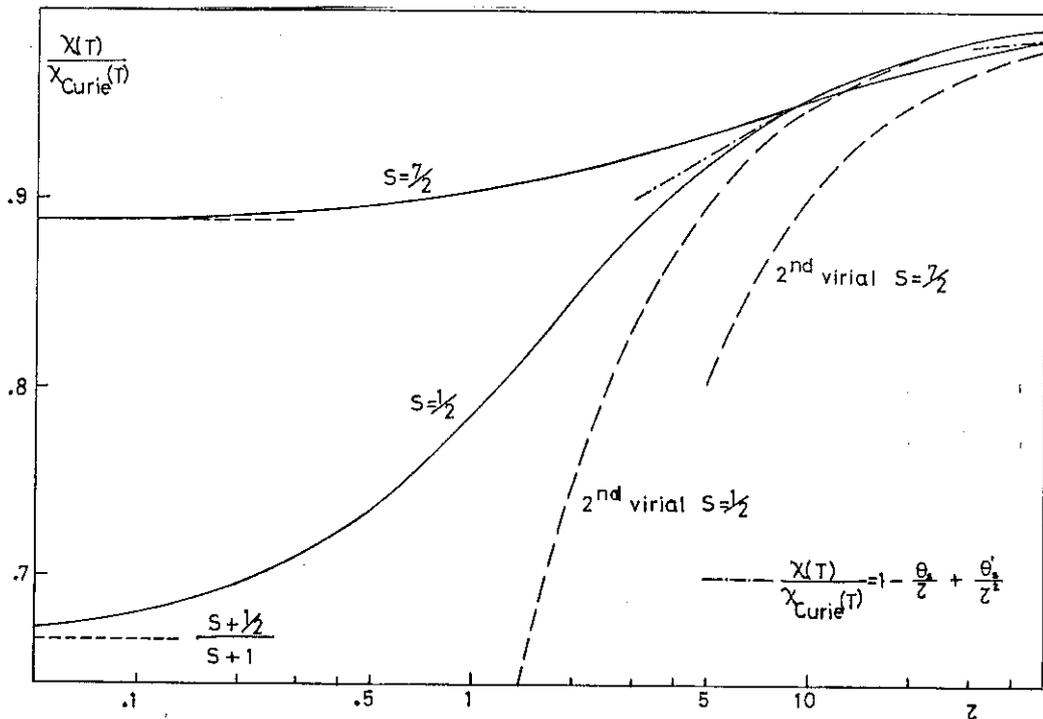


Figure 19 : Susceptibilité initiale, éq. (37) avec  $z = 0$ , divisée par la loi de Curie, en fonction de la température réduite. Les courbes (----) montrent la correction en  $\tau^{-1}$  que l'on peut interpréter en termes d'une constante antiferromagnétique de Curie-Weiss. Le plateau à  $\tau \ll 1$ ,  $(S+1/2)/(S+1)$ , est la constante de Curie effective des super-spins  $2S$  en unités de  $S(S+1)/3$ .

C H A P I T R E   I I I

---

L'AIMANTATION EN FORT CHAMP :  
L'APPROCHE A LA SATURATION



Dans ce chapitre, nous allons faire une analyse plus profonde de l'approche à la saturation de l'aimantation en fort champ. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le premier terme, en  $h^{-1}$ , de la déviation à la saturation dominant dans cette limite, a été donné par (L.K). La simple loi (I,34)

$$m = m_{\text{sat}} \left[ 1 - \frac{H_0}{H} \right] \quad (1)$$

$$\text{avec } H_0 = \frac{(S+1/2)cW_1}{g\mu_B} - \frac{4}{3} \frac{V_0 c}{v} \frac{(S+1/2)}{g\mu_B} \quad (2)$$

a été appliquée depuis longtemps, car elle permettait d'obtenir d'une façon directe la valeur de l'amplitude RKKY. C'est là où s'est posé alors le problème qui nous a conduit à cette étude : bien que cette formule limite (1) soit exacte, dans le sens où il n'y a pas d'autres contributions au terme en  $H^{-1}$  dans le développement viriel, les expérimentateurs trouvaient des coefficients  $H_0$  dépendants de la température. F.W. Smith a fait cette observation pour le Mn dans le Zn (1974), l'Au (1975), l'Ag (1976,b), le Cu (1976,c), ce même comportement a été observé pour le ZrMn (Jones et al., 1977), pour le Gd dans différentes matrices : Sc, Y (Caudron et al, 1979),  $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$  (Poon et Durand, 1977).

D'autre part, dans les courbes d'aimantation observées, le régime en  $1/H$  n'avait pas l'aspect d'une vraie loi asymptotique : en augmentant encore le champ on observait des déviations. L'extrapolation de ces droites vers la limite  $H^{-1} \rightarrow 0$  donnait, dans la plupart des cas, une valeur plus haute que celle attendue pour la saturation (d'après le spin déterminé à partir de la constante de Curie).

Une autre motivation pour cette analyse a été le fait que la comparaison des courbes expérimentales avec la formule  $m_p$  (II',33), donnait systématiquement des valeurs plus hautes pour l'amplitude RKKY que celles déduites par Smith, en extrapolant vers  $T = 0$  le coefficient  $H_0(T)$  observé et en faisant l'identification de cette valeur avec (2).

Nous allons voir que l'approximation de paires nous permet une interprétation du comportement observé expérimentalement sans faire appel à aucun effet extérieur au modèle de RKKY.

#### A - LE DEVELOPPEMENT ASYMPTOTIQUE EN FORT CHAMP

Analysons d'abord formellement, à partir de l'expression  $m_p$  (II,33) le développement asymptotique en puissances de  $H^{-1}$  de l'aimantation des paires. Dans ce cas,  $\xi$  reste constant et  $z \rightarrow \infty$ . En utilisant l'expression asymptotique pour les racines (I,20) nous avons obtenu (II,21) pour  $\phi_p$ . La dérivée par rapport au champ est :

$$m_p / g\mu_B - B_s = - \operatorname{Re} \sum_{J=1}^{2S} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\xi J}{2} + \frac{iz}{2\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{iz}{2\pi}\right) \right\} \frac{i}{2\pi}$$

que nous pouvons écrire :

$$m_p / g\mu_B - B_s = \frac{1}{2\pi} I_m \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{J=1}^{2S} \left(\frac{\xi J}{2}\right)^{\nu} \frac{1}{\nu!} \psi^{(\nu)}\left(\frac{1}{2} + \frac{iz}{2\pi}\right)$$

Si on considère le développement asymptotique de  $\psi^{(\nu)}(u+1/2)$  en puissances de  $u^{-1}$  :  $\psi^{(1)}(u+1/2) \rightarrow \frac{1}{u} - \frac{1}{12u^3} + \frac{7}{240u^5}$  et jusqu'au même ordre pour les autres dérivées, avec les relations :

$$\sum_{J=1}^{n_s} J = n_s, \quad \sum_{J=1}^{n_s} J^3 = n_s^2, \quad \sum_{J=1}^{n_s} J^5 = \frac{4}{3} n_s^3 - \frac{1}{3} n_s^2,$$

on trouve pour le découplage résiduel des paires antiferromagnétiques la loi suivante :

$$\frac{m}{g\mu_B} \xrightarrow{z \rightarrow \infty} S \left\{ 1 - (S+1/2) \frac{\xi}{z} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3z^2} (1-n_s \xi^2) + \frac{\pi^4}{15z^4} (7-10n_s \xi^2) + n_s (4n_s - 1) \xi^4 \right] \right\} + \{B_s(z) - S\}$$

et, si nous négligeons la différence  $B_s(z) - S \approx \exp(-z)$ ,

$$\frac{m_p}{g\mu_B} \rightarrow S - \frac{n_s}{2} \left\{ \frac{1}{h} + \frac{\pi^2}{3} (\tau^2 - n_s) \frac{1}{h^3} + \frac{\pi^4}{15} \left[ 7\tau^4 - 10n_s\tau^2 + n_s(4n_s - 1) \right] \frac{1}{h^5} \right\} \quad (3)$$

La figure 1 montre les domaines d'application de ce développement limité jusqu'à l'ordre  $h^{-3}$ .

Il y a une remarque importante à faire au sujet de la différence  $B_s(z) - S$ . Celle-ci s'oppose à tout développement asymptotique, ayant une singularité essentielle à  $z^{-1} = 0$ . On doit, et on peut facilement, en tenir compte numériquement si  $z$  n'est pas très grand.

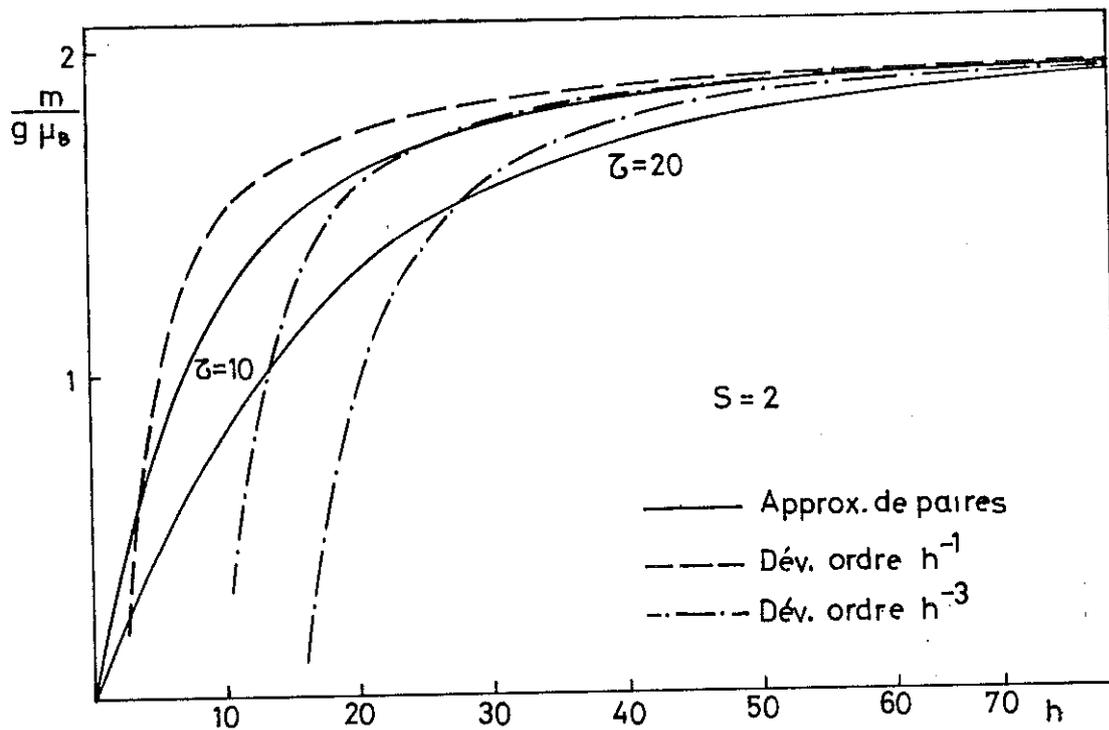


Figure 1 : L'aimantation dans l'approximation de paires, éq. (II,33) développement en fort champ : ordre  $h^{-1}$  (I,34) ordre  $h^{-3}$ , éq. (3).

B - LE COMPORTEMENT EN  $H^{-1}$  DE L'AIMANTATION

Sans faire appel au développement asymptotique, nous allons chercher tout simplement un comportement en  $H^{-1}$  dans la fonction  $m_p$  comme si il s'agissait d'une donnée expérimentale. En utilisant la formule (II,33), nous pouvons alors écrire, avec les variables réduites :

$$m_p(\tau, h) = m_{sat} \left[ 1 - \frac{h_o^*}{h} \right]$$

ou, par simple inversion :

$$h_o^*(\tau, h) = h \left[ 1 - \frac{m_p(\tau, h)}{g\mu_B S} \right] \quad (4)$$

Nous pouvons maintenant étudier l'évolution de  $h_o^*$  avec le champ et la température. Dans la limite de (L.K) c'est une constante ( $h_o^* = S + 1/2$ ). D'après les papiers de F.W. Smith (discutés en détail dans le chapitre IV), il existe des intervalles de champs où  $h_o^*$  dépend uniquement de  $\tau$ .

La figure 2 montre  $h_o^* = f(h)$ , avec  $\tau$  comme paramètre, permettant de localiser les intervalles de  $h$  dans lesquels l'affirmation de Smith se justifierait par la théorie.

Pour les basses températures  $h_o^*$  croît de façon monotone avec le champ vers la valeur limite  $S + 1/2$ . Pour

$$\tau = \tau_s = \sqrt{n_s^{-1}} = \sqrt{S(2S+1)} \quad (5)$$

il y a un intervalle très grand avec ce comportement asymptotique, dû au changement de signe du terme en  $H^{-3}$  (voir développement asymptotique, eq. 3). Mais, pour  $\tau > \tau_s$ , nous avons deux régimes avec  $h_o^* \approx$  constante : le régime asymptotique de (L.K), qui se rétrécit lorsque  $\tau$  augmente, et un autre, transitoire, dépendant de la température, autour du maximum de  $h_o^*$ . Ici,  $h_o^*$  ne change pratiquement pas lorsqu'on varie le champ dans une gamme considérable, mais  $h_o^*$  est une fonction de  $\tau$ . Nous allons voir dans le chapitre IV que c'est justement dans ce deuxième régime où se trouvent les champs de mesure considérés par Smith. Ils sont loin du régime asymptotique de (L.K) (nous montrons les intervalles des champs de mesure aussi dans la figure 2).

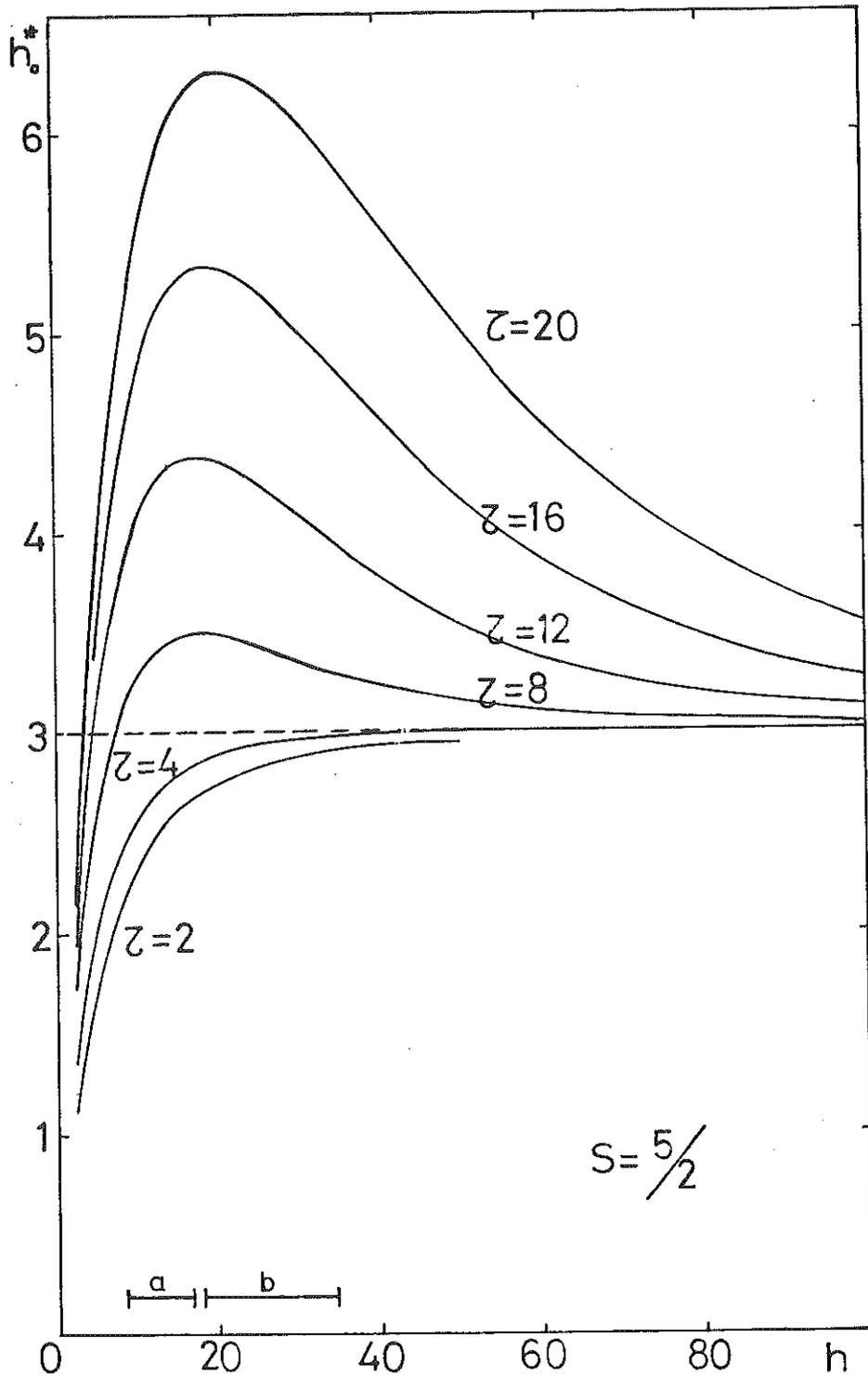


Figure 2 : Evolution de  $h_0^*$ , éq. (4) avec le champ et la température. Il y a deux regimes  $h_0^*(h) \approx \text{cte}$ , celui de (L.K) pour  $h \rightarrow \infty$  et un deuxième autour du maximum. Justement dans cette gamme de  $h$  se trouvent les mesures de Smith pour l'AuMn (a : 2110 ppm, b : 1005 ppm) (Liu, Kasell et Smith, 1975).

D'après ce comportement de  $h_o^*$ , nous pouvons alors attendre un comportement en  $h^{-1}$  de l'aimantation avec une pente dépendante de la température telle qu'elle a été observée dans les expériences. Nous insistons sur le fait que  $h_o^*(h)$  a un comportement non monotone uniquement pour  $\tau \geq \tau_s$ . Il s'agit d'un phénomène qui se trouve essentiellement en régime paramagnétique.

Pour  $\tau \geq \tau_s$ , l'aimantation  $m_p$  en fonction de  $h^{-1}$  a en effet, un point d'inflexion au champ  $h = h_1(\tau)$ . Nous pouvons alors linéariser autour de ce point (voir figure 3) :

$$m_p = m_p(h_1) + \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_1}\right) \frac{dm_p}{d(1/h)} \Big|_{h=h_1}$$

D'après notre définition de  $h_o^*(\tau, h)$  (eq. 4),  $h_1(\tau)$  correspond aussi au point d'inflexion de  $h_o^*$  en fonction de  $h$  (et non pas  $h^{-1}$ ). Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} m &= m_{sat} \left\{ 1 - \frac{dh_o^*}{dh} \Big|_{h=h_1} - \frac{1}{h} \left[ h_o^*(h_1) - h_1 \frac{dh_o^*}{dh} \Big|_{h=h_1} \right] \right\} \\ &= m_{\infty}(\tau) \left[ 1 - \frac{h_o(\tau)}{h} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

avec

$$h_o(\tau) = \left[ h_o^*(h_1) - h_1 \frac{dh_o^*}{dh} \Big|_{h=h_1} \right] / \left( 1 - \frac{dh_o^*}{dh} \Big|_{h=h_1} \right) \quad (7)$$

$$m_{\infty}(\tau) = m_{sat} \left( 1 - \frac{dh_o^*}{dh} \Big|_{h=h_1} \right) = m_{sat} [1 + \varepsilon(\tau)] \quad (8)$$

Avec ce système d'équations, nous avons remplacé l'équation de (L.K), (1), pour tenir compte du point d'inflexion.

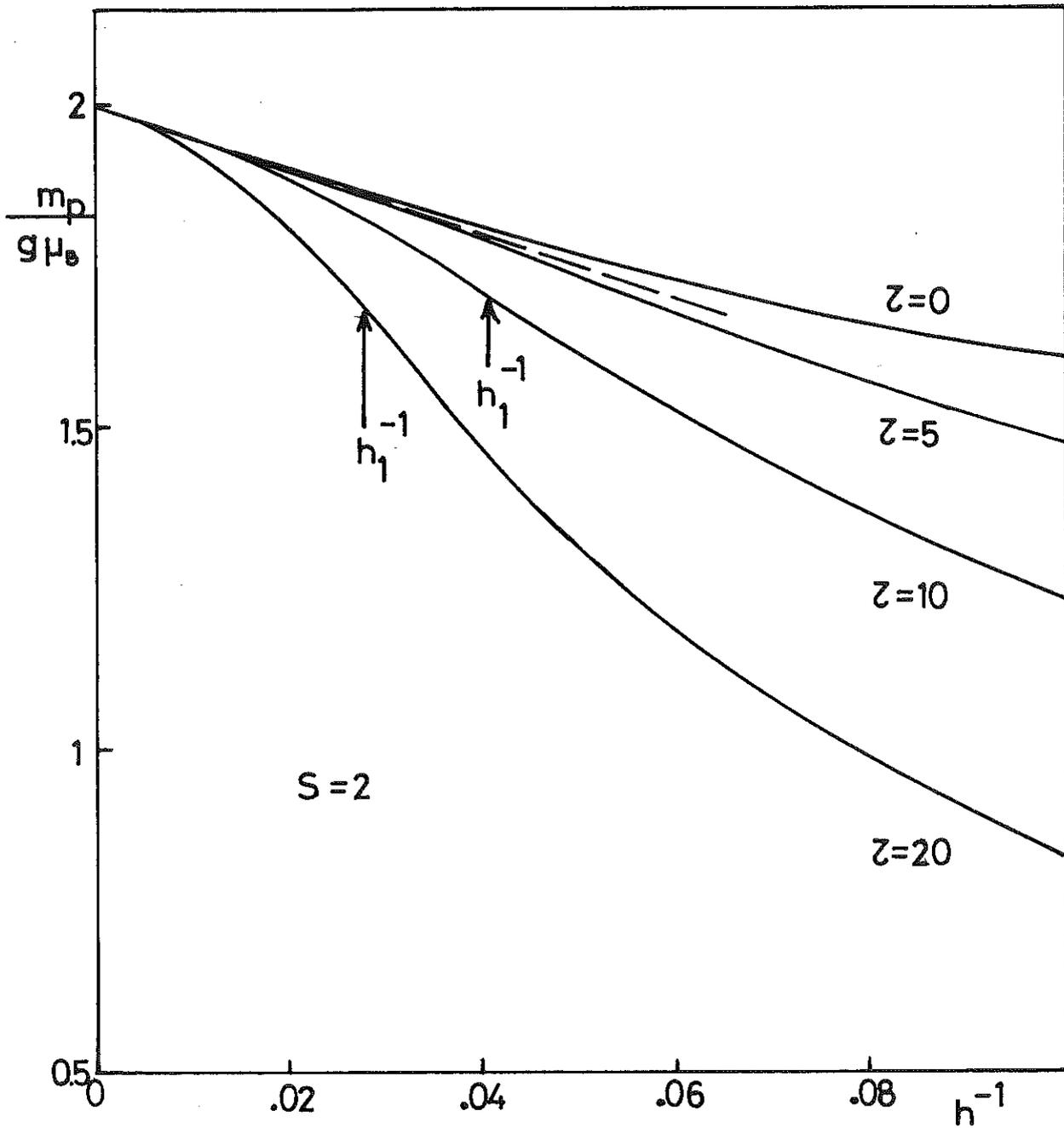


Figure 3 :  $m_p$  vs  $h^{-1}$ . En pointillé la limite (L.K), éq. (1) et (2), indépendante de la température. Pour  $\tau > \tau_s$  la flèche indique le point d'inflexion autour duquel nous avons aussi un comportement linéaire en  $h^{-1}$  mais dépendant de la température.

C - REGIME EN  $H^{-1}$  AUTOUR DU POINT D'INFLEXION

Maintenant, nous allons chercher une expression pour le champ réduit  $h_1(\tau)$  qui permettra de prévoir le centre d'un intervalle de champ avec un comportement de  $m$  en  $H^{-1}$ .

A très haute température,  $m \approx m^{(1)} = g\mu_B B_S(z)$ . Même la fonction de Brillouin  $B_S(z)$  vs  $z^{-1}$  a un point d'inflexion  $z_0^{-1}$ , défini par :

$$2 B'_S(z) + z B''_S(z) \Big|_{z=z_0} = 0 \quad (9)$$

Ici ' est la dérivée par rapport à  $z$ . Autour de  $z_0^{-1}$  peut être observé un comportement suivant l'équation (6). Nous allons discuter dans la conclusion à cette section le sens physique de ce terme dans l'aimantation des spins libres.

La première correction virielle à cette forme haute température est une constante que nous appellerons  $h_s$  :

$$h_1(\tau) \approx z_0 \tau + h_s \quad \text{ou bien} \quad z_1 = \frac{h_1}{\tau} \approx z_0 + \xi h_s$$

$$\tau \rightarrow \infty \quad \tau^{-1} = \xi \rightarrow 0$$

Dans cette limite  $\xi \rightarrow 0$ , nous utilisons l'expression de l'aimantation donnée par  $m \approx m^{(1)} + m^{(2)}$ , équation (I,28) pour chercher le point d'inflexion. En développant en puissances de  $\xi$  jusqu'au premier ordre nous obtenons :

$$h_s = - \frac{2\phi_2''(z_0) + z_0 \phi_2'''(z_0)}{6 B_S''(z_0) + 2z_0 B_S'''(z_0)} \quad (10)$$

où les dérivées se font par rapport à  $z$ . Nous donnons dans le tableau 1, page 87, les valeurs de cette constante en fonction du spin.

D'autre part, le développement asymptotique de  $m_p$  pour  $h \rightarrow \infty$  jusqu'à l'ordre  $h^{-5}$  (l'ordre  $h^{-3}$  ne suffit pas pour avoir un point d'inflexion) donne l'expression suivante pour  $h_1$  quand  $\tau - \tau_s \rightarrow 0^+$  ( $\tau_s$  défini par l'équation 5),

$$h_1(\tau) \approx \pi \sqrt{\frac{14\tau^4 - 20\tau^2 n_s + 2n_s(4n_s - 1)}{3(\tau^2 - n_s)}} \approx \pi \sqrt{\frac{(n_s - 1)\tau_s}{3(\tau - \tau_s)}} \quad (11)$$

Pour  $\tau^2 < n_s$  il n'y a pas de point d'inflexion, pour  $\tau \rightarrow \tau_s$ ,  $h_1(\tau) \rightarrow \infty$ . Dans cette limite, le point d'inflexion se confond avec la loi asymptotique (voir figure 2).

Nous portons dans la figure 4  $h_1$  vs  $\tau$ , pour  $S = 2$ , les points calculés numériquement sont encadrés par la loi du développement viriel :  $h_1 = z_0 \tau + h_s$  et l'expression (11) que nous venons d'obtenir. Cette dernière montre uniquement le type de divergence que suit  $h_1$  près de  $\tau_s$  mais elle n'est pas applicable dans une gamme considérable de  $(\tau - \tau_s)$ .

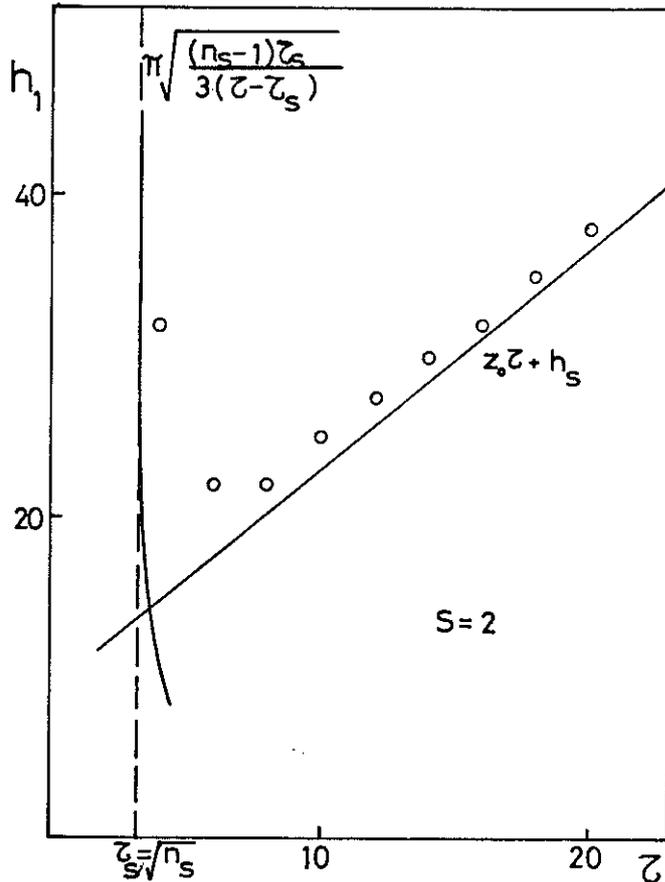


Figure 4 : Evolution du point d'inflexion de  $m_p$  vs  $h^{-1}$  avec la température. Les points calculés numériquement sont encadrés par la loi du 2ème coefficient viriel, à haute température et, lorsque  $\tau - \tau_s \rightarrow 0^+$ , par l'expression (11). Pour  $\tau \rightarrow \tau_s$ ,  $h_1 \rightarrow \infty$ , le point d'inflexion se confond avec la limite asymptotique. Pour  $\tau < \tau_s$ , il n'y a pas de point d'inflexion.

Nous voyons que  $h_1(\tau) > h_s > 2\pi S$ , quelque soit la valeur de  $\tau$ .  
Nous sommes toujours dans le régime paramagnétique, lorsque  $h \sim h_1$ .

Nous analysons maintenant les expressions pour les deux grandeurs  $h_o(\tau)$  et  $m_\infty(\tau)$  (voir formules (7) et (8)). Nous pouvons donc écrire :

$$h_o(\tau) = \frac{\tau z_1^2 m_p'(z_1, \xi)}{m_p(z_1, \xi) + z_1 m_p'(z_1, \xi)} \quad (12)$$

$$\varepsilon(\tau) = \frac{m_\infty}{m_{sat}} - 1 = -1 + \frac{m_p(z_1, \xi)}{m_{sat}} + z_1 \frac{m_p'(z_1, \xi)}{m_{sat}} \quad (13)$$

où ici aussi les dérivées se font par rapport à  $z$ .

A très haute température (fonction de Brillouin), nous avons alors :

$$h_o(\tau) = \alpha_s \tau \quad \text{avec} \quad \alpha_s = \frac{z_o^2 B_s'(z_o)}{B_s(z_o) + z_o B_s'(z_o)} \quad (12')$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{B_s(z_o) + z_o B_s'(z_o) - S}{S} \quad (13')$$

La première correction virielle est donnée par la constante  $\beta_s$ , quand  $\tau \rightarrow \infty$  :

$$h_o(\tau) = \alpha_s \tau + \beta_s \quad (14)$$

Pour trouver l'expression de  $\beta_s$  nous prenons de nouveau  $m \approx m^{(1)} + m^{(2)}$ , équation (I,28) et nous faisons le développement du numérateur et dénominateur de  $h_o$  (eq. (7)) en puissances de  $\xi$ , jusqu'au premier ordre. Nous obtenons :

$$h_o = \frac{\tau z_o^2 B_s'(z_o) + z_o^2 \phi_2''(z_o)/2}{B_s(z_o) + z_o B_s'(z_o) + \frac{\xi}{2} [\phi_2'(z_o) + z_o \phi_2''(z_o)]}$$

pour arriver finalement à :

$$\beta_s = \frac{1}{2S(1+\epsilon_\infty)} \{z_o^2 \phi_2''(z_o) - A_s^{(1)} [z_o \phi_2''(z_o) + \phi_2'(z_o)]\} \quad (15)$$

Dans la même limite :

$$\epsilon(\tau) = \epsilon_\infty - \gamma_s \frac{\tau_s}{\tau} \quad \gamma_s = \frac{1}{2S\sqrt{n_s}} [-\phi_2'(z_o) - z_o \phi_2''(z_o)] \quad (16)$$

D'autre part, pour  $\tau = \tau_s \rightarrow 0^+$  le développement asymptotique de  $m_p$  jusqu'à l'ordre  $h^{-5}$  (eq. 3) nous permet d'écrire qualitativement :  $h_o - (S+1/2) \propto (\tau - \tau_s)^2$  et  $\epsilon \propto (\tau - \tau_s)^{5/2}$  mais quantitativement les formules sont presque inapplicables car elles sont restreintes à des valeurs  $(\tau - \tau_s)$  très petites. De plus,  $h_o(\tau)$  atteint rapidement la forme donnée par le développement viriel  $h_o \approx \alpha_s \tau + \beta_s$ , comme nous pouvons le voir dans la figure 5, où nous portons  $h_o$  vs  $\tau$  pour différents spins.

Nous donnons dans le tableau 1 suivant les valeurs de toutes ces constantes en fonction du spin :  $z_o$ ,  $\alpha_s$  et  $\epsilon_\infty$  sont données par la fonction de Brillouin (eq. 9, 12' et 13' respect.),  $h_s$ ,  $\beta_s$  et  $\gamma_s$  par le deuxième coefficient viriel (eq. 10, 15 et 16 respectivement).

| 2S | $n_s$ | $\tau_s$ | $z_o$ | $\alpha_s$ | $\epsilon_\infty$ | $h_s$ | $\beta_s$ | $\gamma_s$ |
|----|-------|----------|-------|------------|-------------------|-------|-----------|------------|
| 1  | 1     | 1        | 2.40  | .732       | .20               | 1.62  | .27       | .358       |
| 2  | 3     | 1.73     | 1.88  | .545       | .17               | 3.44  | .40       | .406       |
| 3  | 6     | 2.45     | 1.57  | .433       | .15               | 4.55  | .60       | .428       |
| 4  | 10    | 3.16     | 1.35  | .358       | .13               | 9.66  | .84       | .425       |
| 5  | 15    | 3.87     | 1.19  | .305       | .11               | 13.58 | 1.14      | .461       |
| 6  | 21    | 4.58     | 1.07  | .266       | .10               | 19.59 | 1.44      | .470       |
| 7  | 28    | 5.29     | .976  | .235       | .09               | 24.35 | 1.77      | .475       |

Tableau 1 :

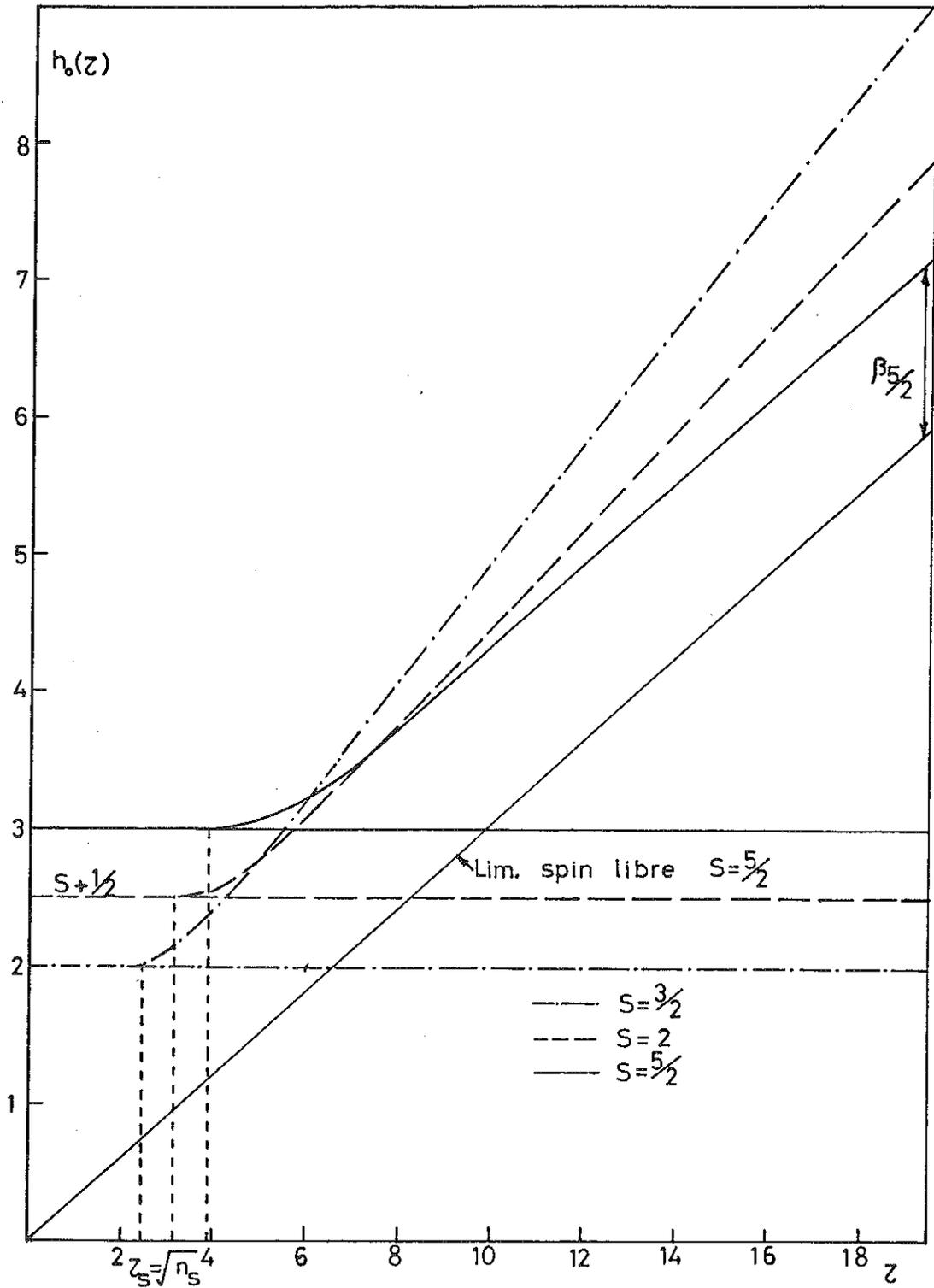


Figure 5 : Terme en  $H^{-1}$  de l'aimantation : évolution du coefficient  $H_0$  avec la température. Unités réduites :  $h_0 = g\mu_B H_0 / cW_1$ ,  $\tau = k_B T / cW_1$ . Dans la limite asymptotique de (L.K)  $h_0 = S + 1/2$ . Pour  $\tau > \tau_s$ , il existe aussi le régime du point d'inflexion,  $h_0(\tau) > S + 1/2$ , donné par la limite du spin libre éq. (12') et sa valeur extrapolée à  $\tau = 0$  par la constante  $\beta_s$ , éq. (15).

Comme nous allons voir dans le chapitre IV, l'expression (14) pour  $h_0$  décrit correctement le comportement en température observé dans les expériences. Toute cette étude a permis de clarifier le problème de l'approche à la saturation en fort champ ; les observations expérimentales de Smith peuvent se justifier par la théorie. Si  $H_0$  ne dépend pas de la température on est dans le régime prédit par (L.K) et on est en droit d'interpréter  $m_\infty = m_{\text{sat}} = g\mu_B S$  et  $H_0 = cW_1(S+1/2)/g\mu_B$ . Par contre, si  $H_0$  dépend de façon linéaire de la température, on est autour du point d'inflexion et, en plus, dans le régime du deuxième coefficient viriel. Ici l'expression pour  $H_0$  est donnée par (14) :

$$g\mu_B H_0 = \alpha_s k_B T + \beta_s cW_1$$

avec  $\beta_s < S + 1/2$  comme nous voyons dans le tableau 1. Il faut remarquer que la valeur donnée pour  $\beta_s$  est exacte pour le modèle RKKY complet. Ce déplacement de la droite des spins libres se calcule en employant uniquement le deuxième viriel.

Si la condition  $\tau \geq \tau_s + S$  est vérifiée, on doit, en principe, observer deux régimes distincts de comportement en  $H^{-1}$  correspondant aux deux branches de  $H_0$  de la figure (5). Mais on peut estimer grossièrement que des conditions expérimentales extrêmes sont alors nécessaires pour arriver dans le régime asymptotique de (L.K) :

$$g\mu_B H \geq 2\pi k_B T \geq 4\pi S cW_1 \quad (17)$$

#### D - CONCLUSION

Nous arrivons à une conclusion pour ce chapitre : Il s'est avéré que le comportement en  $1/H$  près de la saturation est un phénomène très complexe avec deux origines physiques différentes.

D'abord, un ensemble de moments sans interaction se comporte en  $1/H$  dès que  $\beta m_{\text{sat}} H = S_z > 1$ . L'énergie  $2 m_{\text{sat}} H$  correspond au retourne-

ment complet d'un moment contre sa direction préférée. C'est la largeur totale du spectre de Zeeman. D'ailleurs pour des moments classiques, c'est déjà le régime basse température, manifesté par le terme  $-(\beta H)^{-1}$  dans l'aimantation de Langevin (par spin)

$$m_L \approx m_{\text{sat}} \left| 1 - (m_{\text{sat}} \beta H)^{-1} \right| \quad (18)$$

Mais, pour des spins quantiques le vrai régime basse température n'est atteint que pour  $\beta g \mu_B H = z > 1$  c'est-à-dire, pour une excitation thermique plus faible que l'énergie quantique entre deux niveaux de Zeeman avec  $|\Delta m| = 1$ . Evidemment, cette limite ultraquantique se manifeste par le plateau de saturation dans l'aimantation de Brillouin. Donc, le régime en  $H^{-1}$  est encadré des deux côtés,  $S^{-1} < z < 1$ , et est inaccessible à des développements en puissances de  $z$  ou de  $z^{-1}$ . Par contre, on vérifie facilement que notre équation (9) pour le point d'inflexion se réduit au terme en  $H^{-1}$  de Langevin dans la limite classique,  $S \rightarrow \infty$ . En même temps, le point d'inflexion lui même part vers  $1/H = 0$ , car le régime quantique est supprimé.

A ces comportements d'un ensemble de moments libres s'ajoutent les effets d'interaction. Dans la figure (II,15), ils ont été assez nettement séparés des premiers car seule la différence entre  $m_p$  et  $m^{(1)}$  a été portée. Une interprétation simple du terme asymptotique de (L.K) émerge : c'est le spectre continu des énergies RKKY qui remplit les intervalles quantiques dans le spectre de Zeeman, effaçant ainsi le régime ultraquantique et créant un nouveau terme en  $H^{-1}$  analogue à celui de la fonction de Langevin. Le meilleur résumé de la lutte entre ces deux tendances est donné par la figure 5 montrant le comportement du champ caractéristique  $H_0$ . Cette figure trouvera de belles applications aux expériences dans le chapitre IV.

CHAPITRE IV

L'AIMANTATION : APPLICATION A L'EXPERIENCE



L'aimantation d'un verre de spin RKKY (par impureté) dans l'approximation de paires est donnée par l'équation (II,33) de la page 64.

Cette fonction dépend donc, en principe, de quatre paramètres,  $m_p = f(g, S, c, W_1)$  et, bien entendu, de la température  $T$  et du champ  $H$ . Si le facteur de Landé  $g$ , le spin  $S$  et la concentration  $c$  sont connus avec une précision suffisante, il ne reste que le paramètre d'interaction à déterminer. Nous avons alors ajusté des résultats expérimentaux avec cette expression (II,33) afin d'obtenir  $W_1$  et de déterminer l'amplitude de l'interaction RKKY,  $V_o$ , par l'équation (I,10), de la page 16.

Bien que le  $\xi_c(z)$  nous met toujours en garde sur la convergence du développement de (II,10) en puissances de la concentration, c'est la comparaison avec l'expérience qui va nous dire jusqu'où l'approximation faite peut décrire le comportement réel. Comme nous allons le voir, les expressions déduites pour les fonctions thermodynamiques sont suffisamment précises pour permettre une appréciation sur la validité du modèle RKKY pour un système donné.

D'abord, nous allons discuter les résultats pour le Mn dans les métaux nobles : Au, Ag, Cu (parties A, B et C respectivement), aussi dans le Zr (partie D), finalement le Gd comme impureté (partie E) le Sc et l'Y comme matrices (Ei) et (Eii) respectivement.

C'est dans la partie A, pendant l'étude du système AuMn, que nous expliquerons la procédure utilisée pour les ajustements à l'ordinateur (les détails concernant les programmes sont donnés dans l'appendice). Dans le cas où le spin n'était pas bien déterminé, c'est-à-dire, quand il y avait beaucoup de dispersion dans les valeurs données par différents auteurs, ou quand la valeur déduite à partir de la constante de Curie n'était pas cohérente avec l'aimantation à saturation (AgMn, CuMn), nous avons ajusté les courbes en cherchant en même temps les meilleurs  $W_1$  et  $S$ .

Enfin, chaque système a ses particularités et pour chacun d'eux nous avons essayé de rassembler toute l'information sur l'aimantation

existant dans la littérature. Pour analyser l'ensemble de données, nous avons joué constamment avec les lois d'échelles et c'est sous la forme de diagrammes réduits que nous allons présenter la plupart des résultats. Chaque fois, nous discutons aussi l'interprétation donnée par les auteurs à leurs données, la validité des approximations faites, en particulier (dans la partie A), les deux méthodes proposées par F.W. Smith (1974), utilisées en général pour obtenir le  $V_0$  à partir des mesures d'aimantation.

A - AuMn

Pour l'étude de ce système, nous avons pris d'abord un travail très complet de Liu, Kasell et Smith (1975), Smith (1978). Nous avons considéré les échantillons les plus concentrés : 521, 1005 et 2110 ppm, les seuls à présenter dans la gamme des températures et champs considérés des déviations significatives par rapport à la fonction de Brillouin.

La valeur du spin de chaque échantillon (Tableau 1) déduite de l'aimantation à saturation  $M_{\text{sat}} = cg\mu_B S$ , en considérant  $g = 2$  a été utilisée pour normaliser les points expérimentaux que nous présentons dans la figure 1.

| c (ppm Mn) | S    |
|------------|------|
| 521        | 2.20 |
| 1005       | 2.33 |
| 2110       | 2.23 |

Tableau 1

La valeur moyenne  $S = 2.25 \pm 0.08$  coïncide avec le spin moyen déterminé à partir de la constante de Curie par les mêmes auteurs et elle est en accord avec les valeurs de spin de Manhès (1971) déduites aussi de l'aimantation à saturation. Nous avons pris cette valeur pour ajuster les courbes. Le moment ne correspondant pas à un bon nombre quantique, nous avons calculé l'aimantation pour les spins quantiques les plus proches et nous avons alors interpolé (le programme interpole toujours avec une parabole, dans ce cas il a pris  $S = 3/2$ ,  $S = 2$  et  $S = 5/2$ ).

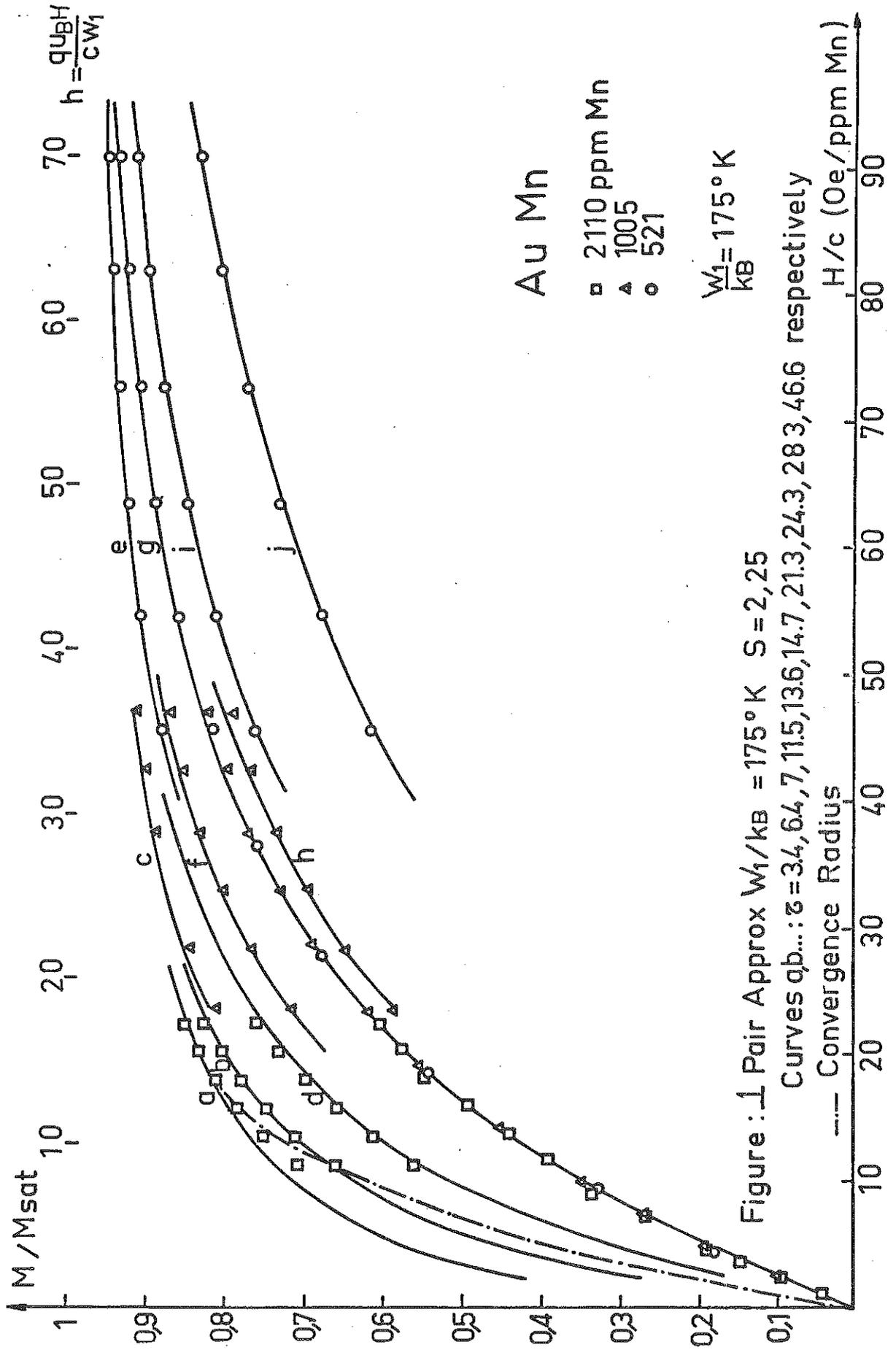
Nous avons ajusté dix courbes  $M/M_{\text{sat}}$  vs  $H/c$  avec, comme paramètre, la température réduite variant plus d'un ordre de grandeur (voir tableau 2), le champ réduit montant jusqu'à 90 Oe/ppm. Le rayon de convergence, eq. (II,13) est aussi indiqué dans la figure 1 ; suivant la signification physique que nous avons donnée (voir discussion de la page 33), seuls les points expérimentaux à l'intérieur du domaine de convergence ont servi pour les ajustements. Les points expérimentaux de l'extérieur sont tout de même présentés dans la figure 1 (cas des courbes a et b). La méthode des ajustements a été l'optimisation par moindres carrés. Les différents résultats ( $\tau$  individuels,  $W_1/k_B$  optimal dans chaque cas) sont rassemblés dans le tableau 2.

Pour calculer la valeur moyenne de  $W_1/k_B$ , les valeurs  $\tau_{\text{ind}}$  du tableau 2 ont été affectées toutes du même poids (les ajustements individuels ont la même qualité). Nous trouvons  $\overline{W_1/k_B} = (175 \pm 20) \text{ K}$ , avec cette valeur moyenne, le  $\overline{\tau}$  résultant dans chaque cas est aussi indiqué dans le tableau 2.

| courbe | $\frac{T}{c}$ ( $10^{-3}$ K/ppm Mn) | T ( K)               | c (ppm Mn)          | $\tau_{ind}$ | $(W_1/k_B)_{opt}$ ( K) | $\bar{\tau}$ |
|--------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|--------------|------------------------|--------------|
| a      | .588                                | 1.24                 | 2110                | 3.6          | 163.3                  | 3.4          |
| b      | 1.12                                | 2.37                 | 2110                | 6.5          | 172.3                  | 6.4          |
| c      | 1.23                                | 1.24                 | 1005                | 6.4          | 192.2                  | 7.0          |
| d      | 2.01                                | 4.25                 | 2110                | 12.9         | 155.8                  | 11.5         |
| e      | 2.38                                | 1.24                 | 521                 | 12.7         | 187.4                  | 13.6         |
| f      | 2.57                                | 2.58                 | 1005                | 14.0         | 183.6                  | 14.7         |
| g      | 3.73                                | 1.94<br>3.75<br>7.90 | 521<br>1005<br>2110 | 20.6         | 181.1                  | 21.3         |
| h      | 4.26                                | 4.28                 | 1005                | 22.9         | 186.0                  | 24.3         |
| i      | 4.95                                | 2.58                 | 521                 | 29.6         | 167.2                  | 28.3         |
| j      | 8.16                                | 4.25                 | 521                 | 50           | 163.2                  | 46.6         |

Tableau 2

Bien que les ajustements individuels soient encore meilleurs, nous voyons dans la figure 1 que cette valeur moyenne reproduit très bien les courbes pour toutes les températures  $T/c$ . Les variables réduites  $\tau$  et  $h$  permettent l'utilisation de ce même diagramme pour autres systèmes ayant le même spin, mais des valeurs différentes pour  $c$  et  $W_1$  ou même pour le facteur de Landé.



La valeur moyenne que nous trouvons pour l'interaction RKKY est considérablement plus grande que celle déduite par Liu, Kasell et Smith (1975) pour ces mêmes échantillons. Par leurs deux méthodes (que nous allons discuter par la suite l'une après l'autre), ils trouvent  $V_0 \approx (2.4 \pm 0.3) \times 10^{-37}$  erg cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à  $W_1/k_B = (137 \pm 17)$  K dans nos unités (en prenant  $v = 1,7 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup> pour le volume atomique de l'Au).

D'après notre discussion sur l'approche à la saturation (chapitre III) nous pouvons établir immédiatement la raison de cette différence : bien que les méthodes utilisées pour déduire la valeur de l'interaction soient basées toutes les deux sur la formule (I,34) de (L.K) les points expérimentaux se trouvent encore loin de ce régime asymptotique. Le comportement linéaire de  $m$  vs  $H^{-1}$  correspond au deuxième régime, autour du point d'inflexion, la dépendance en température de  $h_0$  étant bien décrite par la formule (III,12) comme nous pouvons le voir dans la figure 2.

La première méthode proposée par F.W. Smith (1974) pour obtenir l'amplitude RKKY consiste en effet à chercher des régimes où  $m$  varie avec  $H^{-1}$  de façon linéaire, pour déterminer ensuite la valeur de  $H_0$ . Donnée la dépendance qu'il trouve en température pour ce coefficient, il écrit donc :

$$g\mu_B H_0 = \alpha_s k_B T + \beta_s c W_1 \quad (1)$$

mais c'est clair maintenant que nous ne pouvons pas identifier  $\beta_s$  avec la constante  $(S+1/2)$  donnée par (L.K),  $\beta_s < S+1/2$ . En prenant l'extrapolation de ces droites (1) dépendantes de la température comme limite (L.K), le  $V_0$  est toujours sousestimé, les valeurs existantes dans la littérature, calculées de cette façon ont été alors revues.

Afin d'obtenir l'amplitude RKKY à partir des mesures d'aimantation dans la gamme de températures et de champs correspondant au régime du point d'inflexion (conditions beaucoup plus faciles à réaliser dans le

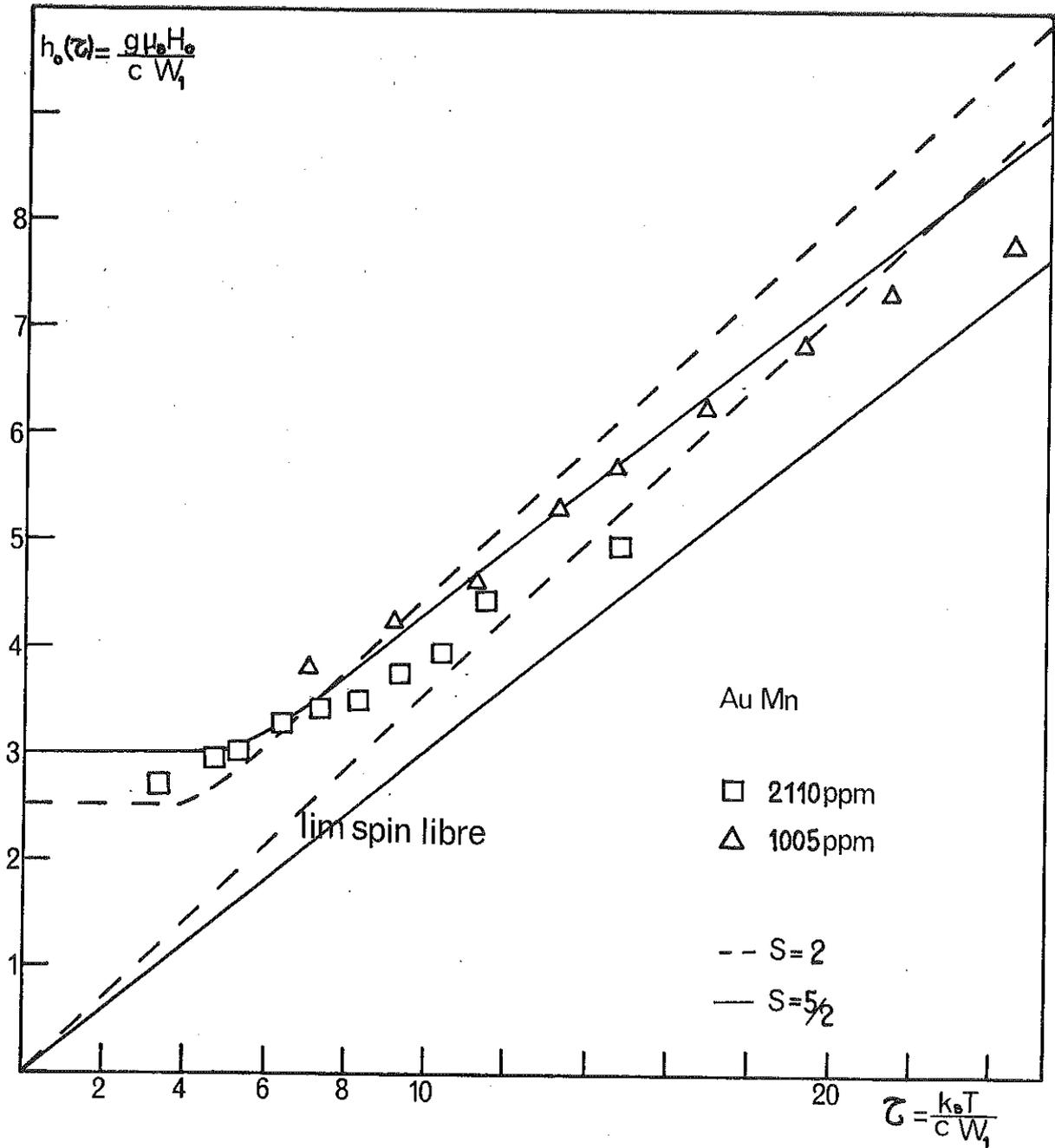


Figure 2 : Terme en  $H^{-1}$  de l'aimantation : application de la figure (III,5) au système AuMn (données de Liu, Kasell et Smith, 1975). L'AuMn ayant  $S = 2.25$ , nous donnons les courbes théoriques pour  $S = 2$  et  $S = 5/2$ .

laboratoire) il faut donc redéfinir les constantes positives  $\alpha_s$  et  $\beta_s$ , ce que nous avons fait, en fonction du spin, dans le tableau 1 du chapitre III. L'autre méthode utilisée par Liu, Kassel et Smith (1975) pour obtenir le  $V_0$ , est basée aussi sur la formule asymptotique de (L.K) (I,34), celle-ci nous permet d'écrire :

$$\frac{\Delta m}{\Delta c} = - (S+1/2) \frac{W_1}{g\mu_B H} \quad (2)$$

Dans le graphique 3 nous portons  $m = M/M_{\text{sat}}$  vs  $c$  pour montrer que pour les concentrations les plus faibles, celles qui vérifient les conditions de (L.K) pour le champ magnétique utilisé ( $H = 47.45$  kOe), il y a un changement de pente (par rapport à la droite de Smith et al., indiquée aussi dans la figure), qui nous conduit à une valeur de  $V_0$  plus haute. Malheureusement dans cette région les points expérimentaux ont moins de précision. Nous trouvons en considérant nos courbes théoriques (avec  $S = 2.25$ ,  $g = 2$ ,  $W_1/k_B = 175$  K),  $\Delta m \approx 0.075$  indépendamment de la température, en accord avec (2) pour  $c < 100$  ppm.

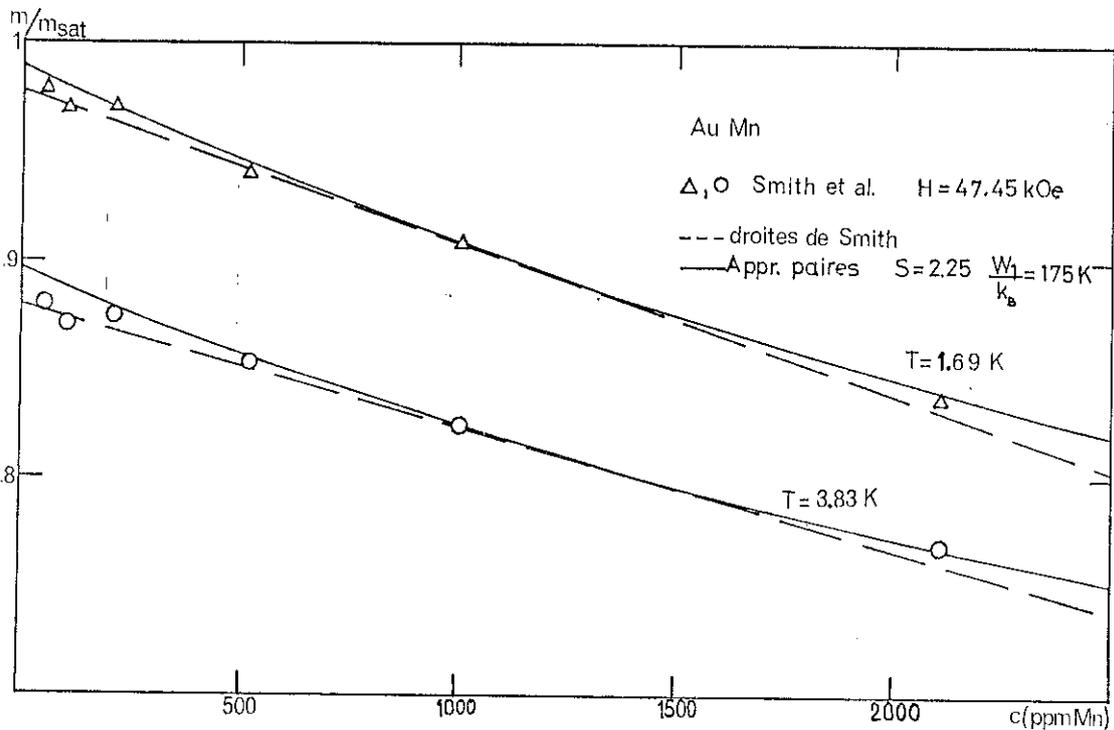


Figure 3 : Aimantation normalisée  $m/m_{\text{sat}}$  en fonction de la concentration du Mn, pour le champ et les températures indiquées. Deuxième méthode proposée par Liu, Kasell et Smith (1975) pour déduire l'interaction. Voir éq. 2 et texte suivant.

En accord avec Smith et al., en considérant les trois échantillons plus concentrés (521, 1005 et 2110 ppm Mn), nous trouvons un  $\Delta m$  plus faible pour la température la plus haute (ils déduisent, en effet, un  $V_0$  plus petit pour  $T = 3.83$  K que pour  $T = 1.69$  K). Pourtant le  $\Delta m$  initial (c'est-à-dire pour  $c \rightarrow 0$ ) est indépendant de la température. Le champ appliqué n'est pas suffisamment fort pour pouvoir utiliser la formule asymptotique ( 2 ) dans cette gamme de concentrations.

Finalement, pour compléter l'information expérimentale sur l'aimantation de ce système, nous avons pris aussi les mesures de Manhès (1971). Comme nous pouvons le voir dans la figure 4, pour des températures  $T \approx 1$  K il y a un accord assez raisonnable avec les courbes calculées à partir des résultats de Smith. Les points expérimentaux de Manhès se situent bien dans le diagramme de "scaling", en tenant compte de l'erreur due aux concentrations ( $c = 2000$  et  $980$  ppm sont des valeurs estimées à partir de l'aimantation à saturation, en prenant le spin déduit pour d'autres échantillons dans lesquels la concentration est mieux connue).

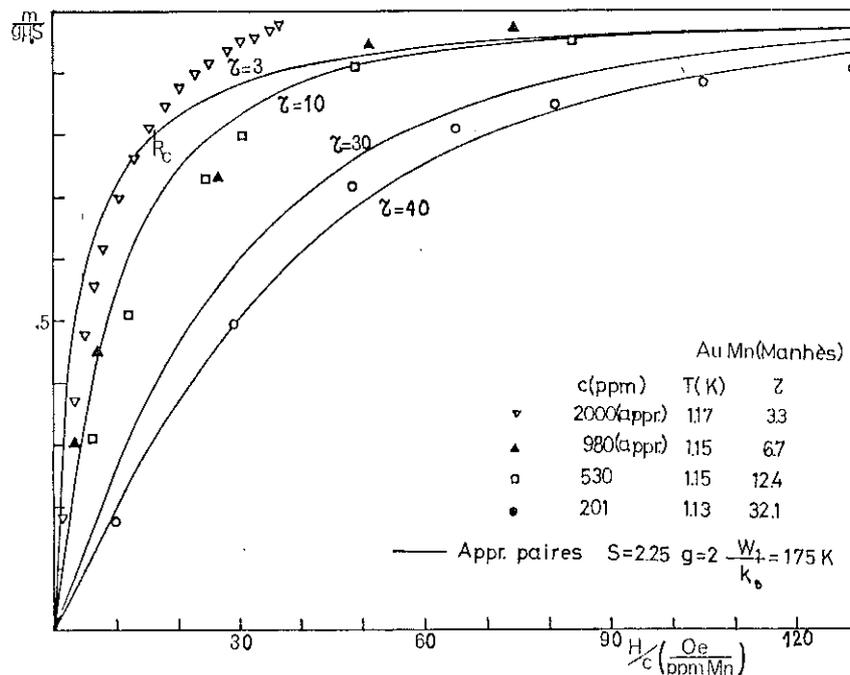


Figure 4 : Aimantation de l'AuMn, données de Manhès (1971). Les courbes théoriques sont données par l'approximation de paires (II,33) avec les mêmes paramètres déduits des données de Liu, Kasell et Smith. Les points mesurés suivent le "Scaling" ; pour  $c = 2000$  ppm et  $T = 1,17$  plusieurs points sont dehors du rayon de convergence, éq. (II,13), indiqué aussi dans la figure.

Par contre, les courbes correspondantes aux mêmes échantillons plus un autre ( $c = 95$  ppm) mais à des températures plus basses  $T \lesssim 0.1$  K ne suivent plus les courbes théoriques (figure 5). Nous voyons que, même pour des rapports  $T/\tau$  du même ordre ( $\tau = 6$ ), il n'y a pas d'accord entre les deux séries de courbes. La température de Kondo étant très basse pour ce système ( $T_K \approx 10^{-3}$ , Manhès, 1971) il est peu probable que cette différence soit due aux effets à une impureté. Ils restent deux explications possibles : i) pour les échantillons plus concentrés,  $\tau \sim 0.1$  K,  $\tau \ll 1$ , presque tous les points sont hors du domaine de convergence en  $\xi$  pour notre formule, ii) pour l'échantillon plus dilué,  $c = 95$  ppm,  $T = .1$ ,  $\tau > 1$  mais  $c \rightarrow 0$ , le libre parcours moyen pourrait jouer un rôle (Souletie, 1968) s'il y avait des défauts structuraux dans la matrice. Quand la distance entre impuretés devient comparable au libre parcours moyen des électrons,  $\lambda$ , l'interaction est atténuée par un facteur  $e^{-R/\lambda}$ . Ceci peut rendre compte en partie de la valeur élevée  $\tau \approx 20$ , nécessaire pour reproduire avec  $m_p$  les points expérimentaux (une valeur  $\tau \approx 6$  serait celle des lois d'échelle). Un facteur 3 est un peu grand pour être expliqué seulement par ce mécanisme.

Il reste sans explication le comportement de l'échantillon  $c = 201$  ppm, qui vérifie le "scaling" pour  $T = 1.13$  K mais non pas pour  $T = 70$  mK.

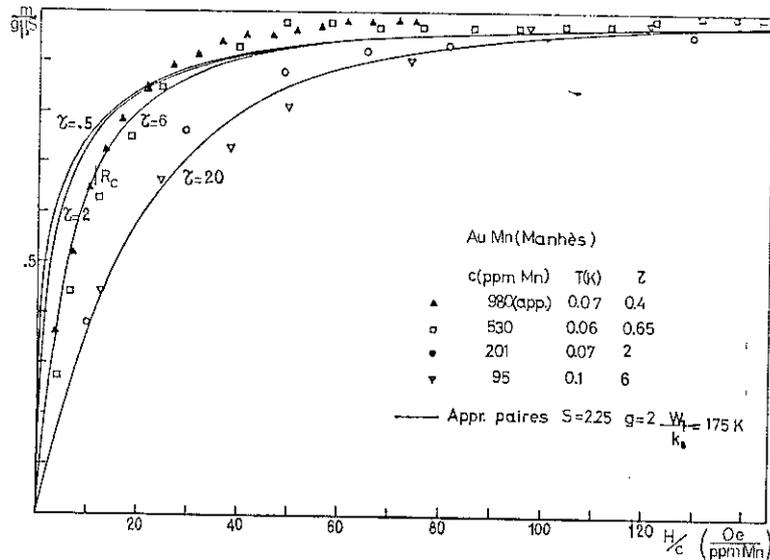


Figure 5 : AuMn, données d'aimantation de Manhès (1971). Les points ne suivent pas les courbes théoriques correspondant aux températures réduites indiquées. Les points provenant des échantillons plus concentrés sont dehors du rayon de convergence (II,13); pour 95 ppm un libre parcours moyen des électrons, réduit par des défauts structuraux dans la matrice pourrait justifier en partie le  $\tau$  élevé nécessaire pour reproduire les points (voir texte).

B - AgMn

Dans ce système la valeur de l'amplitude RKKY avait été déduite par Hou et Coles (1975) d'une façon différente. Leur papier a donné lieu à une discussion ouverte avec F.W. Smith (1976,a) que maintenant l'approximation des paires permet de clarifier.

D'après le calcul exact du deuxième coefficient viriel, Matho (1974) avait donné le terme suivant (en  $H^{-3}$ ) du développement asymptotique de l'aimantation (II,35) :

$$M = M_{\text{sat}} \left\{ 1 - (S+1/2) \frac{cW_1}{g\mu_B H} \left[ 1 + \frac{(\pi k_B)^2 T^2}{3(g\mu_B H)^2} \right] \right\} \quad (3)$$

Hou et Coles ont utilisé cette formule pour obtenir le  $V_o$ . En effet, quand ils portent leurs données (pour un champ fixe) comme  $(1 - M/g\mu_B sc)$  vs  $T^2$  ils peuvent tracer des droites pour leurs trois échantillons (630, 1000 et 1370 ppm de Mn en Ag). De l'interception à  $T^2 = 0$  de ces lignes ils déduisent la valeur de l'interaction,  $V_o = (2.4 \pm 0.4) \times 10^{-25}$  eVcm<sup>3</sup>,  $W_1/k_B = (218 \pm 36)$  K dans nos unités. Mais, comme Smith l'a remarqué dans sa lettre, ces droites ne vérifient pas entre elles les conditions données par l'expression (3), c'est-à-dire : i) l'interception à  $T^2 = 0$  de leurs lignes n'est pas proportionnelle à la concentration, ii) leurs pentes sont presque indépendantes de la concentration, contrairement à ce qu'on attendrait d'après l'eq. (3).

Nous avons alors pris ces données expérimentales et nous avons ajusté trois courbes  $m/g\mu_B$  vs  $T/c$  avec la formule (II,33) donnée par l'approximation de paires, en faisant varier en même temps l'interaction et le spin. Nous avons trouvé :  $W_1/k_B = (200 \pm 10)$  K,  $S = (2.05 \pm 0.05)$  ; nous pouvons voir dans la figure 6 la qualité de l'ajustement. Cette valeur de spin est plus petite que celle déduite de la constante de Curie ( $S = 2.23$ ) mais elle est en meilleur accord avec l'approche à la saturation des courbes d'aimantation dans la même référence et avec les résultats de M. Hanson (1978) pour la même gamme de concentrations ( $p = (5.1 \pm 0.1)\mu_B$  pour  $c \leq 0.1$  at %).

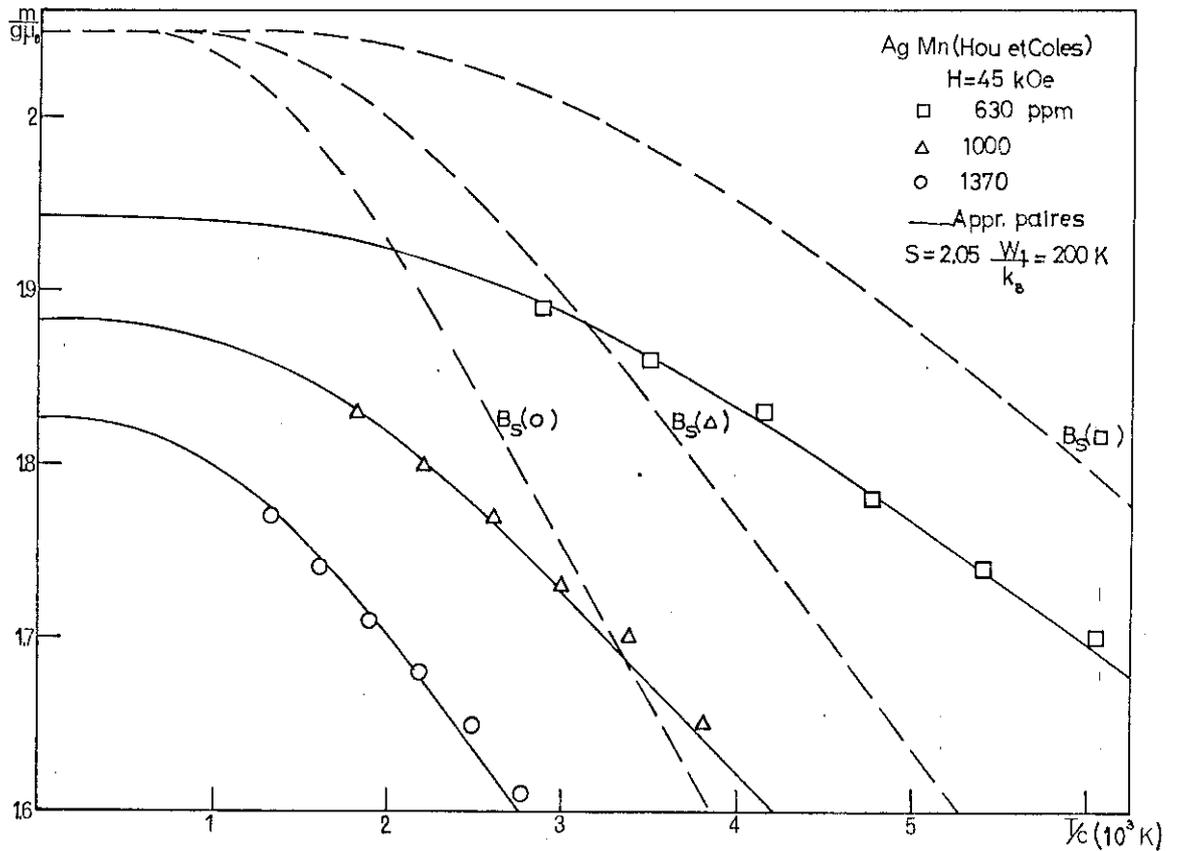


Figure 6 : Aimantation de l'AgMn en fonction de la température réduite. Les points expérimentaux sont bien décrits par l'approximation de paires (II,33). Il est aussi indiqué dans la figure, la fonction de Brillouin correspondant à chaque concentration.

Nous avons reproduit dans la figure 7 le diagramme de Hou et Coles. La courbe continue est donnée par  $m_p$  en prenant les valeurs moyennes du spin et de l'interaction indiquées ; les points expérimentaux sont les mêmes que ceux de la figure 6, qui ont servi pour l'ajustement. Nous voyons que ceux-ci sont bien loin de la loi asymptotique (3) utilisée, droites a. Cette expression n'est pas valable pour les deux échantillons plus concentrés même quand  $T^2 \rightarrow 0$ , à cause des termes supérieurs en  $1/h$  dans  $m_p(\tau=0, h)$ , équation (III,3) de la page 79 . En effet, nous voyons, en ajoutant le terme en  $h^{-3}$  du développement indépendant de la température déduit dans le chapitre III, eq. (3), droites b dans la figure, que la série s'approche de la bonne valeur à  $T = 0$  par oscillations. En utilisant (3), les auteurs surestiment la valeur de l'interaction et le fait qu'ils ont pris un spin beaucoup plus grand que nous ( $S = 2.23$ ) diminue l'écart avec notre résultat.

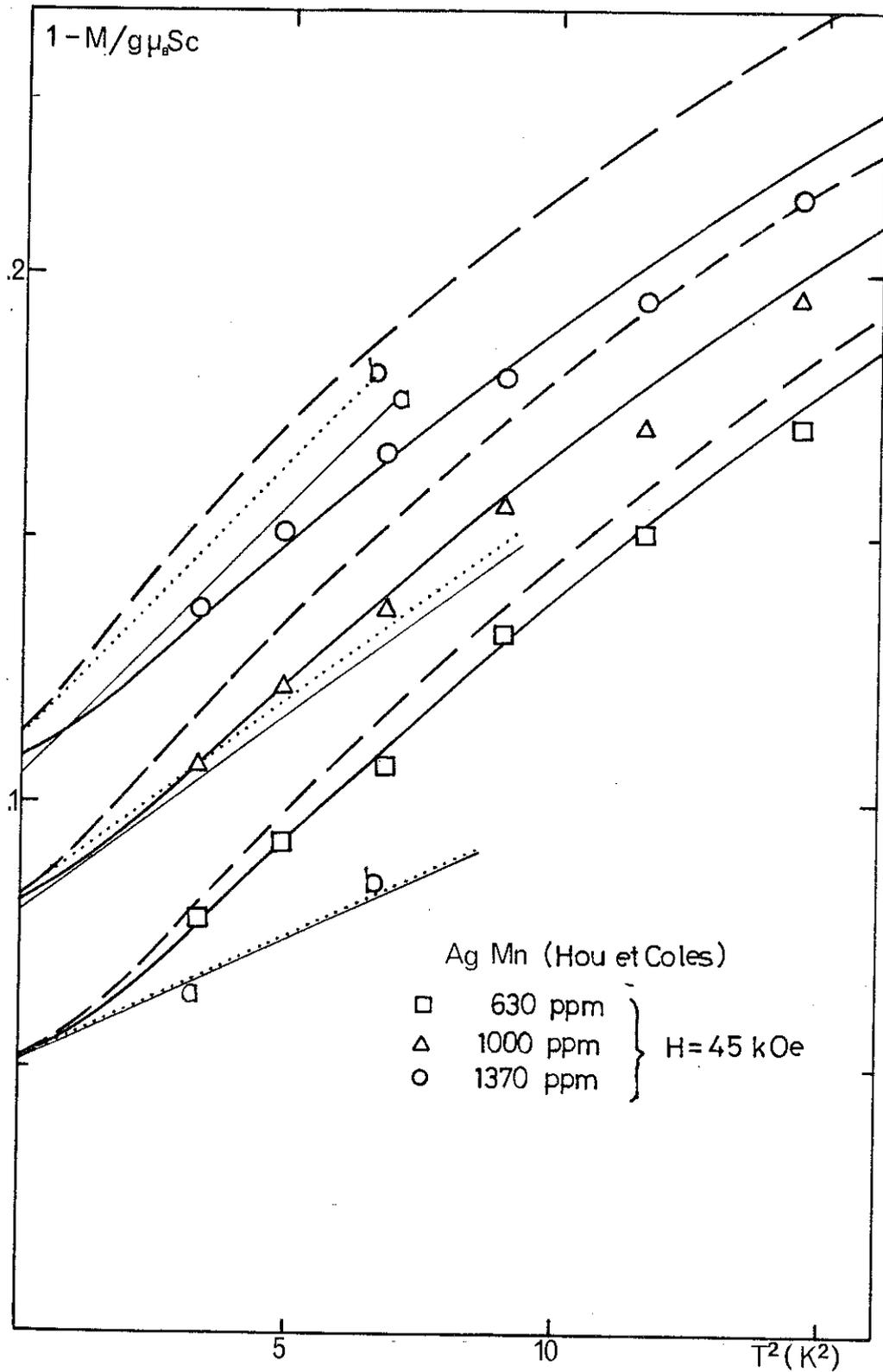


Figure 7 : Diagramme utilisé par Hou et Coles (1975) pour déduire l'amplitude RKKY (voir texte).

- Approximation de paires  $S = 2,05$   $W_1/k_B = 200 \text{ K}$
- $m \approx m^{(1)} + m^{(2)}$  (éq. I, 28)  $S = 2$   $W_1/k_B = 200 \text{ K}$
- a) droite —  $(S+1/2) \frac{\xi}{z} (1 + \frac{\pi^2}{3z^2})$  éq. 3, utilisée par Hou et Coles
- b) droite ....  $(S+1/2) \frac{\xi}{z} [1 + \frac{\pi^2}{3z^2} (1 - n_s \xi^2)]$  éq. (III, 3)

L'expression (I,28) donnée par le deuxième coefficient viriel  $m \approx m^{(1)} + m^{(2)}$  décrit déjà beaucoup mieux le comportement quantitatif (courbes -- dans la figure 7 ). Evidemment ces courbes s'éloignent des points expérimentaux lorsque la concentration augmente. Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre I, figure (I,3), on sousestime la valeur de l'amplitude RKKY en comparant ces courbes -- à des points expérimentaux.

F.W. Smith (1976,b) a aussi étudié ce système ( $c = 203, 565$  et  $1180$  ppm Mn). A partir de la constante de Curie et de l'aimantation à saturation, il trouve un spin moyen  $S = 1.95 \pm 0.1$  et toujours avec sa méthode  $V_0 = (3.5 \pm 0.4) \times 10^{-37}$  erg  $\text{cm}^3$ , c'est-à-dire  $W_1/k_B = (200 \pm 23)K$ . Il faut remarquer qu'il déduit cette dernière valeur en faisant l'extrapolation des points correspondant à l'échantillon plus concentré, le spin individuel étant dans ce cas plus haut que le moyen. En considérant  $S = 2.05$  comme on le déduit dans ce cas de l'aimantation à saturation, il aurait comme toujours sousestimé l'amplitude RKKY.

Nous avons aussi essayé d'analyser d'anciens résultats de Manhès (1971) pour l'AgMn. Il avait mesuré trois échantillons moins concentrés : 139, 88 et 45 ppm Mn,  $T \approx 1.3$  K. Nous pouvons voir dans la figure 8 qu'il y a une différence radicale avec les données de Hou et Coles, même pour des rapports  $T/c$  du même ordre. Les courbes seaturent à une valeur de  $M/c$  différente selon la concentration (plus haute pour  $c$  plus faible) mais toujours très inférieure à  $S = 2$  ( $S = 1.50$  pour  $c = 139$  ppm,  $S = 1.56$  pour  $c = 88$  ppm). A partir de la constante de Curie il déduit  $S = 1.65$ ,  $S = 1.57$  et  $S = 1.64$  pour  $c = 139, 88$  et  $45$  ppm respectivement. En revenant au papier de M. Hanson (1978) où elle a rassemblé tous les résultats du moment effectif pour l'AgMn existants dans la littérature (d'après lesquels nous pouvons dire que c'est un des systèmes où le spin est le mieux connu. Nous prenons la figure 9 directement de son papier) , nous voyons que ces valeurs de Manhès sont en dessous des valeurs de tous les autres auteurs. Nous avons alors pensé que peut-être les concentrations réelles d'impuretés étaient plus petites. Nous avons pris  $S = 2$ ,  $W_1/k_B = 200$  K et en faisant varier la concentration nous avons ajusté les différentes courbes  $M$  vs  $H$ . La figure 10 montre que cette simple

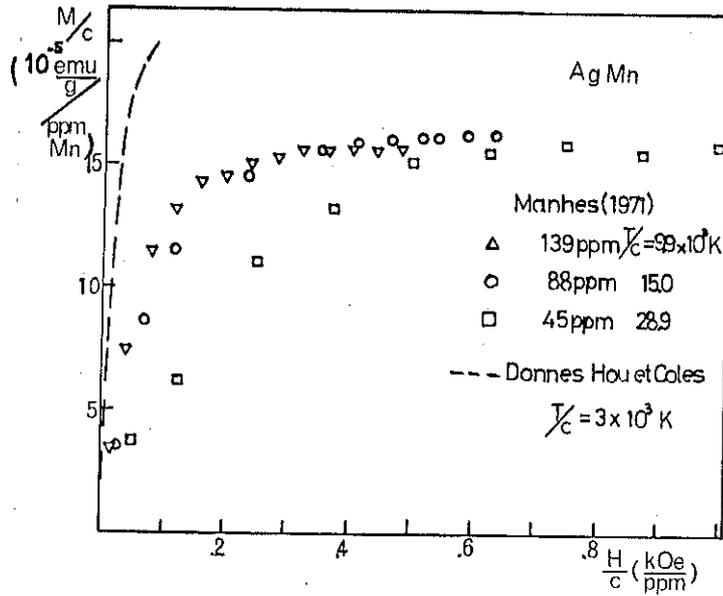


Figure 8 : AgMn, M/c en fonction du champ réduit H/c. Données de Manhès (1971) et données de Hou et Coles (1975). Nous voyons la différence entre les deux séries de mesures ; la saturation est complètement décalée.

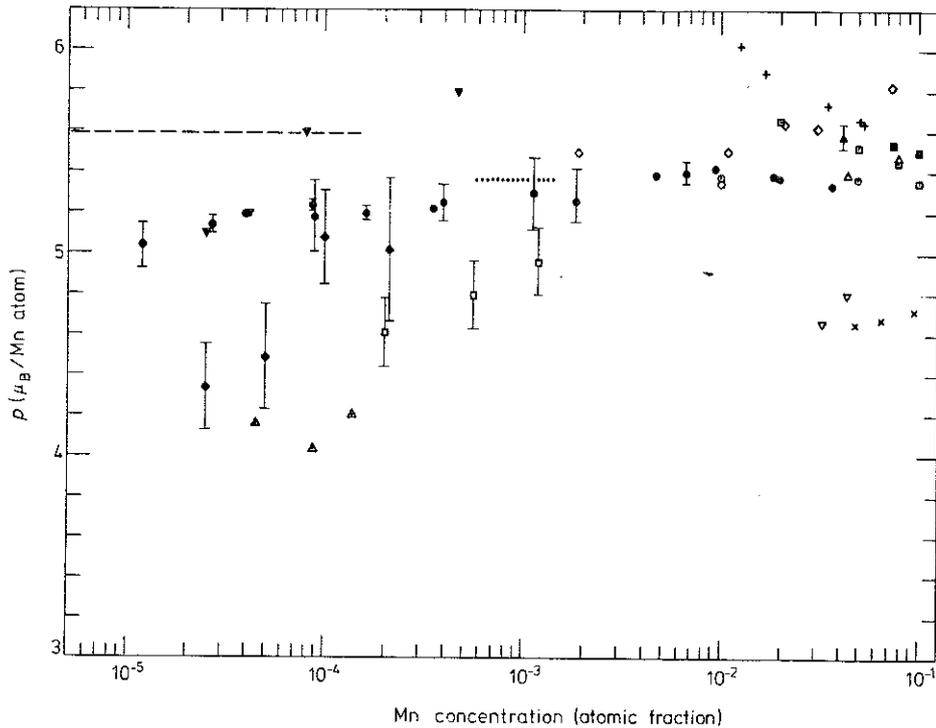


Figure 1. The concentration dependence of the effective magnetic moment for AgMn alloys. x, Néel (1932);  $\diamond$ , Gustafsson (1936);  $\blacksquare$ , Kronqvist and Giansoldati (1953);  $\blacktriangle$ , Owen *et al* (1957);  $\nabla$ , Morris and Williams (1959); +, Van Itterbeek *et al* (1960);  $\square$ , Henderson and Raynor (1962);  $\nabla$ , Korn (1968);  $\odot$ , Andersson and Dellby (1968, unpublished data);  $\circ$ , Dellby (1969);  $\blacklozenge$ , Hurd (1969);  $\blacktriangledown$ , Mizuno (1971);  $\triangle$ , Manhes (1971); ---, Doran and Symko (1974a);  $\cdots$ , Hou and Coles (1975);  $\square$ , Smith (1976);  $\bullet$ , present work.

Figure 9 : D'après M. Hanson (1978).

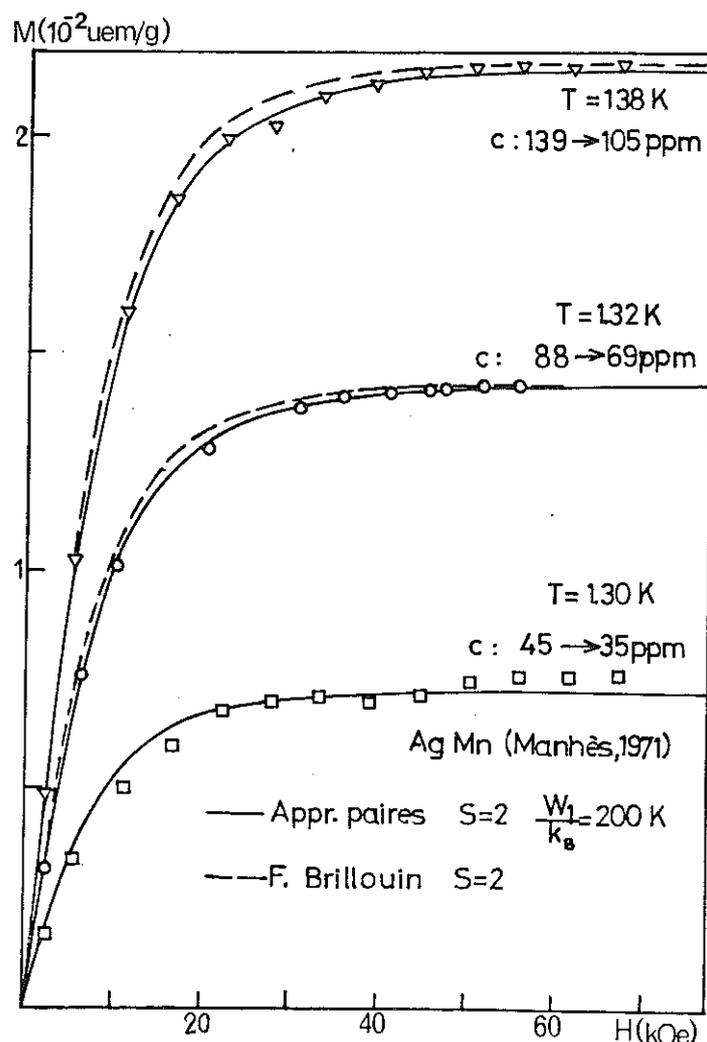


Figure 10 : AgMn, mêmes données de Manhès de la figure 8. Une renormalisation des concentrations permet d'expliquer les différences de la figure 8. Il est aussi indiqué dans la figure les fonctions de Brillouin correspondantes, très proches des courbes mesurées.

hypothèse permet d'expliquer les courbes mesurées. Celles-ci, étant donné le rapport  $k_B T / c W_1$  tellement élevé, sont presque des fonctions de Brillouin. Pour voir les effets de l'interaction à cette température, il faudrait augmenter d'un ordre de grandeur la concentration. D'autre part, pour voir l'effet Kondo à une impureté, il faudrait baisser de plusieurs ordres de grandeur la température ( $T_K \approx 20 - 30$  mK, (Hanson, 1978)). Une autre alternative serait d'attribuer le décalage de ces courbes à un problème d'étalonnage de l'appareil de mesure.

C - CuMn

Le CuMn a été considéré toujours comme le prototype d'alliage auquel s'applique le modèle RKKY ; il est un des systèmes qui a été le plus étudié. Pourtant, comme nous allons le voir, on ne trouve pas dans ce cas entre le modèle et l'expérience, ou même entre les résultats des différentes manipulations, l'accord "parfait" que nous avons pour l'AuMn.

Nous commençons par des résultats anciens les courbes d'aimantation de Careaga (1967), (échantillons de 992, 440 et 186 ppm Mn) et de Manhès (1971) (128, 78 et 51 ppm Mn), mesurées dans ce laboratoire. Afin d'obtenir ici aussi la valeur de l'amplitude RKKY, nous avons ajusté cette fois des courbes  $m/g\mu_B$  vs  $T/c$  pour différents champs réduits (53.8, 57.9, 88.6 et 204.3 Oe/ppm) en cherchant le meilleur  $W_1/k_B$  et en même temps le meilleur spin. Bien que le meilleur ajustement se trouve dans les quatre cas pour  $S = 1.83 \pm 0.02$  la valeur optimale de  $W_1/k_B$  varie assez fortement, de façon systématique avec le champ réduit. La valeur moyenne est  $\overline{W_1/k_B} \simeq 650$  K mais les résultats individuels varient de la moitié ( $W_1/k_B = 306$  K pour  $H/c = 204.3$  Oe/ppm) jusqu'au double ( $W_1/k_B = 1127$  K pour  $H/c = 53.8$  Oe/ppm) dans la gamme de  $h$  considérée.

Dans la figure 11 nous avons rassemblé les résultats de ces deux auteurs, les courbes continues sont données par l'approximation de paires pour  $S = 1.83$ ,  $W_1/k_B = 650$  K et la valeur du champ indiqué dans chaque cas (quelques points considérés pour les ajustements, ainsi que la courbe théorique pour  $H/c = 57.9$  Oe/ppm sont omises pour que la figure soit plus claire).

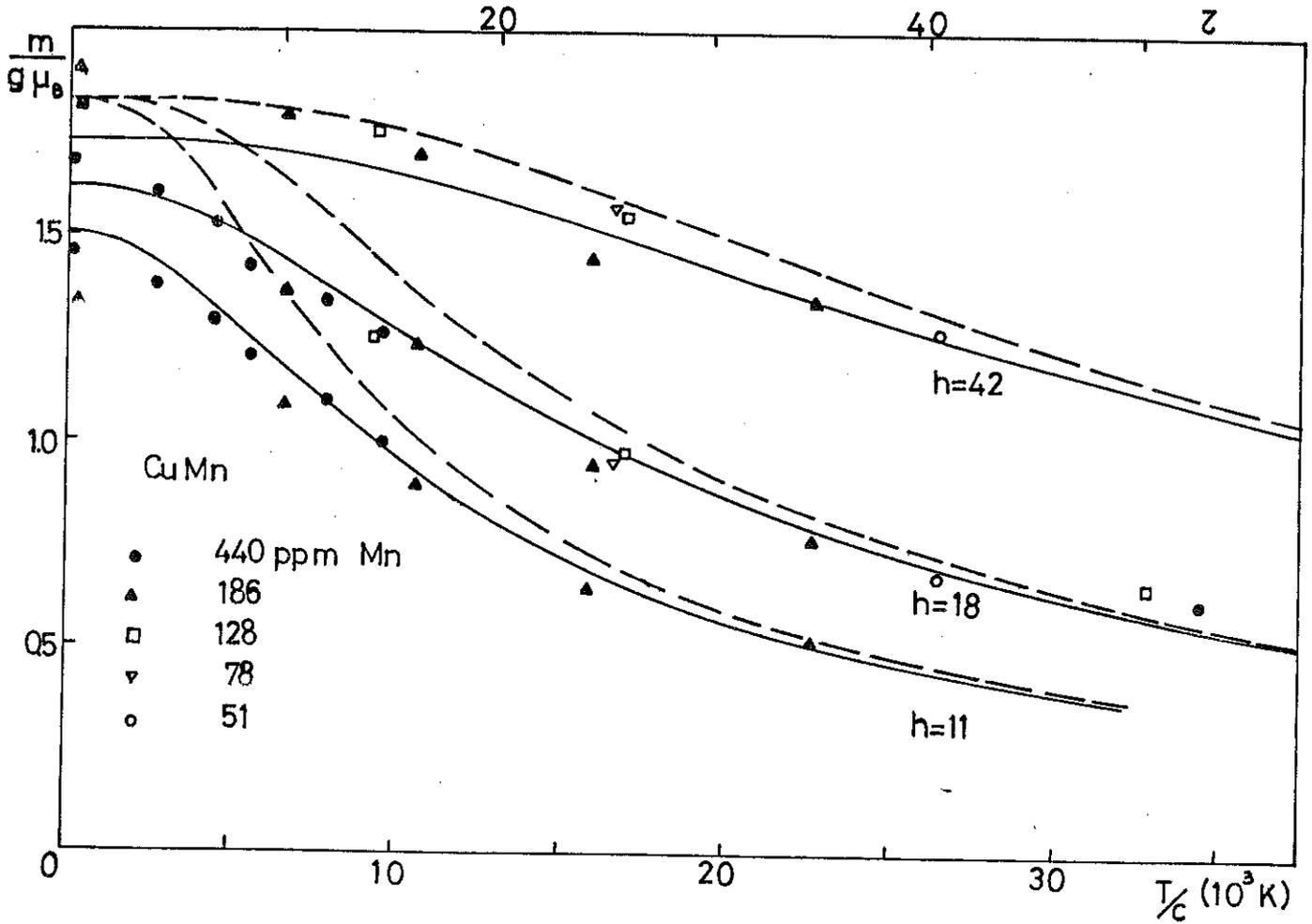


Figure 11 : Aimantation du CuMn en fonction de la température réduite, le champ réduit comme paramètre. Données de Careaga (1967) et Manhès (1971). Vérification des lois d'échelles.

— Approximation de paires :  $S = 1.83$   $W_1/k_B = 650$  K

---- Fonction de Brillouin :  $S = 1.83$

Les champs réduits indiqués ont été normalisés avec  $W_1/k_B = 650$  K.

D'abord nous voyons que la valeur unique de  $\overline{W}_1/k_B = 650$  K décrit assez bien toutes les données. Il faut en conclure que la dispersion des  $W_1$ , résultat des ajustements optimisés à chaque valeur de  $H/c$ , n'est pas très significative. L'analyse globale des données a permis de déterminer cette valeur moyenne à  $\pm 50$  K près.

Il reste donc à expliquer la tendance qu'a le  $W_1$  optimal (à  $H/c$  fixe) à diminuer lorsque  $H/c$  augmente. Cette tendance réapparaît lorsqu'on analyse les courbes d'aimantation, pour une température fixe, en fonction du champ. Une telle variation de l'amplitude RKKY avec le champ n'est pas justifiable par le mécanisme d'échange indirect via les électrons de conduction et, de plus, elle était absente dans un système tout à fait semblable, l'AuMn.

Il faudrait avoir des données dans une gamme de champs plus large, l'aimantation à saturation bien déterminée (plus de précision pour  $c$  et  $S$ ) pour en tirer des conclusions plus définitives.

Nous avons analysé aussi les données de Franz et Sellmyer (1973) pour CuMn sur des échantillons moins concentrés : 430, 848 et 1310 ppm Mn, où il n'y a pas d'effet d'aimantation rémanente. Bien que, à partir de la constante de Curie, ils déduisent un spin seulement 5 % plus haut que les autres auteurs, nous pouvons voir dans la figure 12 que l'aimantation à saturation donnerait une valeur de spin beaucoup plus élevée ( $S > 2.25$ ). Dans la même figure 12, nous avons inclus les données de Careaga pour la même gamme de concentrations et de température. Nous voyons le désaccord entre les deux séries de courbes. L'origine de ce désaccord n'est pas facile à déterminer. Il faudrait d'abord renormaliser l'aimantation à saturation, ceci indiquerait qu'il faut prendre des concentrations plus élevées (hypothèse peu probable, surtout d'après les remarques des auteurs sur la précision dans la détermination de  $c$ ).

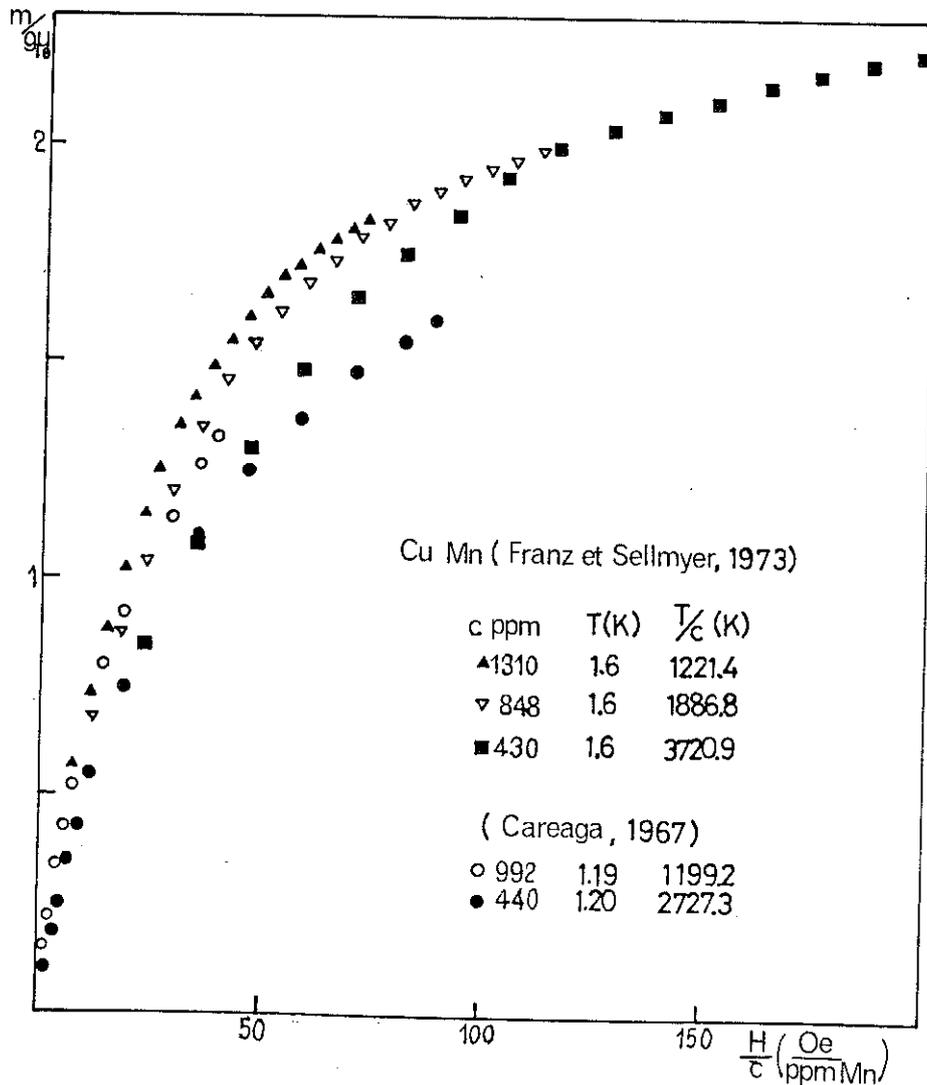


Figure 12 : Aimantation du CuMn en fonction du champ réduit. Données de Franz et Sellmyer à comparer avec celles de Careaga. Désaccord entre les deux séries de mesures pour des températures réduites du même ordre. L'approche à la saturation donne  $S > 2.25$  pour les données de F. et S.

En prenant  $S = 2$ ,  $W_1/k_B = 650$  K, l'ajustement des courbes donne  $c' = 483$  ppm au lieu de 430 ppm,  $c' = 926$  ppm pour 848 ppm (et on retrouve dans les ajustements individuels une différence dans la courbure entre les courbes théoriques et expérimentales). Les résultats de susceptibilité, plus en accord avec la littérature nous font penser plutôt à un problème dans l'étalonnage de l'appareil.

Des mesures d'aimantation sur ce même système ont été faites plus récemment par F.W. Smith (1976,c). Il trouve un spin moyen  $S = 1.88 \pm 0.05$  (à partir de mesures de la constante de Curie et de l'aimantation à saturation pour différents échantillons) et  $V_o = (7.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-37}$  erg cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire  $W_1/k_B = (614 \pm 74)$  K dans nos unités. Comme nous l'avons vu, sa méthode toujours sousestime l'amplitude réelle de l'interaction. Pourtant, nous voyons, dans la figure 13 que nous prenons de son papier, que cette fois les points correspondant à l'échantillon plus concentré ( $c = 1080$  ppm) arrivent à la limite asymptotique de (L.K) (I,34).

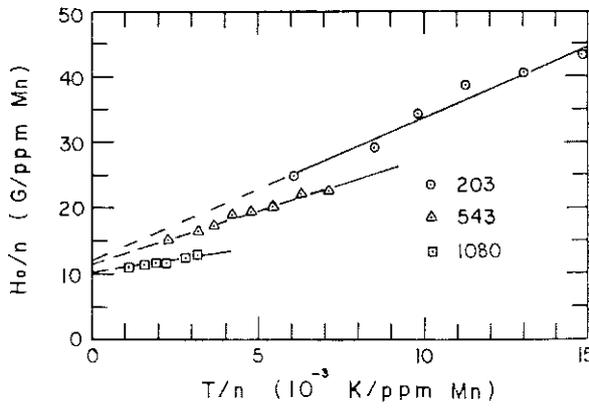


Figure 13 :  $H_o(c,T)/c$  en fonction de la température réduite  $T/c$  (d'après F.W. Smith, 1976, c).

Les derniers points correspondant à l'échantillon plus concentré arrivent à la limite de (L.K).

Nous pouvons alors déduire directement la valeur de l'interaction

$$\frac{W_1}{k_B} = \frac{g\mu_B}{k_B} \frac{1}{(S+1/2)} \frac{H_o}{n}$$

$$\frac{H_o}{n} \approx 11.5 \text{ Oe/ppm} \rightarrow \frac{W_1}{k_B} = 649 \text{ K pour } \bar{S} = 1.88$$

$$\frac{W_1}{k_B} = 663 \text{ K pour } S = 1.83$$

(valeur individuelle déduite de  $m_{sat}$ )

en bon accord avec notre résultat moyen. Dans la même figure 13 nous voyons qu'il y a même un petit décalage pour les autres échantillons, le "scaling" n'est pas parfait.

Nous allons analyser dans le chapitre V la chaleur spécifique sous champ pour ce même système afin de voir si, avec ces paramètres déduits de l'aimantation, nous pouvons décrire les courbes  $c(H)/k_B$  vs  $T$  mesurées.

#### D - ZrMn

Nous allons à présent confronter l'aimantation  $m_p$  de notre modèle avec celle d'un système d'alliages à base de métal de transition 4d, le Zirconium, Zr. Pour ne pas compliquer toutes les données à la fois, nous gardons toujours le Mn comme impureté, qui porte dans la phase hexagonale, stable à basse température, de cette matrice un spin  $S \sim 2$  (Cape et Hake, 1965 ; Jones et al., 1977).

La susceptibilité du Zr est du type paramagnétique de Pauli, peu renforcée. Elle présente, dans les monocristaux, une anisotropie assez importante entre  $\chi_{//} = 1.47 \cdot 10^{-4}$  uem/mole et  $\chi_{\perp} = .86 \cdot 10^{-4}$  uem/mole (Volkenshteyn et al., 1968 ; Collings et Ho, 1971). La valeur dans une matrice polycristalline donnée peut donc varier autour de la valeur isotrope,

$$\bar{\chi}_{Zr} = \left(\frac{1}{3}\right)\chi_{//} + \left(\frac{2}{3}\right)\chi_{\perp},$$

à cause des fluctuations dans les orientations de microcristallites.

L'étude récente et assez complète de Jones et al. (1977) porte sur 4 échantillons de  $Zr_{1-c}Mn_c$ ,  $520 \text{ ppm} \leq c \leq 3100 \text{ ppm}$ , présentant des mesures d'aimantation et de magnétorésistance pour  $0 \leq H \leq 13.5$  Tesla et  $1.2 \text{ K} \leq T \leq 27 \text{ K}$ . Les figures 14 et 15 sont directement reproduites de leur publication. La figure 15 montre la vérification des lois d'échelle (BST), donnant un bon argument qualitatif en faveur de l'existence d'un échange RKKY dans ce système. Par les mesures de résistivité en champ nul des mêmes auteurs, on peut estimer la température de Kondo,  $T_K \ll 1 \text{ K}$ .

Etant donné le rapport  $H/T$  maximal considérable,  $(z)_{\max} \sim 15$ , Jones et al. attendaient, à juste titre, une bonne information sur le moment à saturation et -par l'approche à la saturation- sur l'amplitude

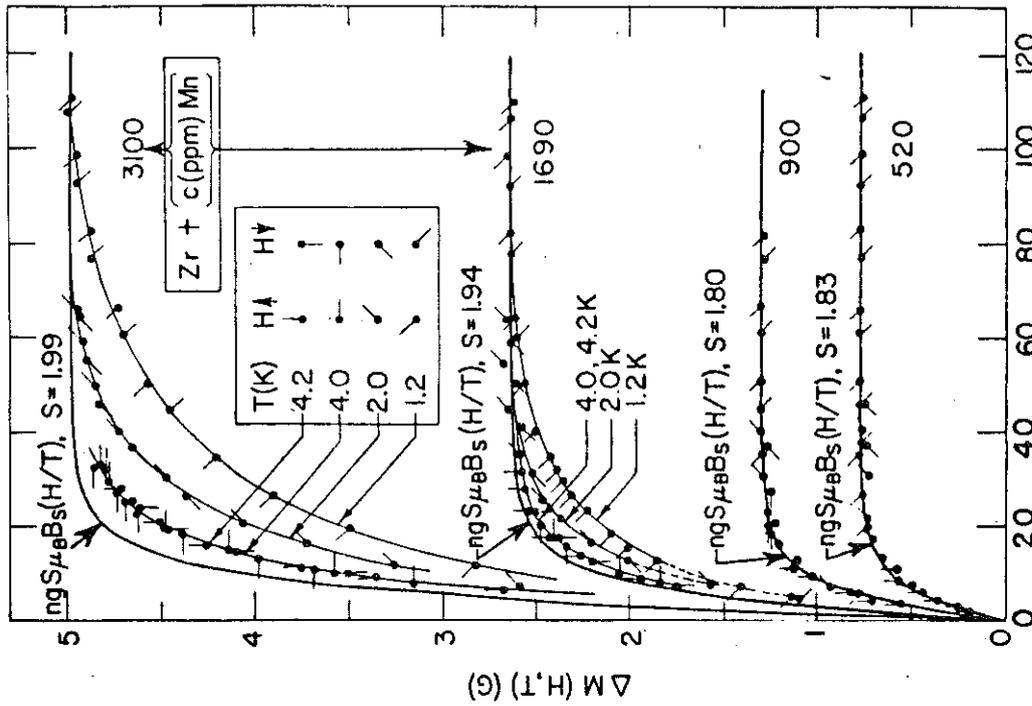


FIG. 14. The impurity magnetization  $\Delta M(H, T)$  vs  $H/T$  for various concentrations  $c$  of Mn in Zr. For comparison, the Brillouin-function magnetizations  $n_B S \mu_B B_s(H/T)$  are also shown.

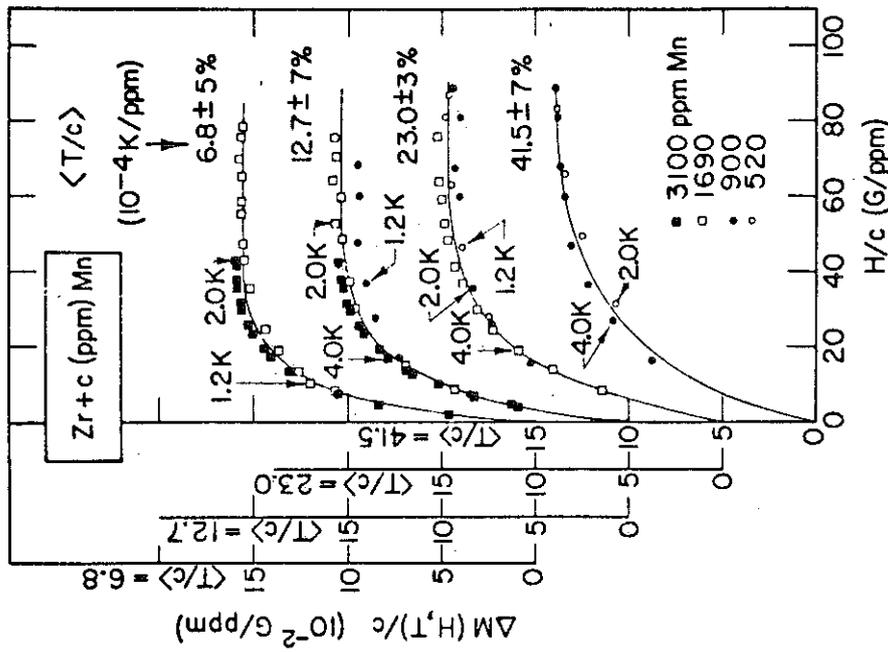


FIG. 15. Demonstration of the Blandin-Souletie-Tournerier scaling  $\Delta M/c = F(H/c, T/c)$ . The specific impurity magnetization  $\Delta M/c$  is plotted vs the "reduced" applied field  $H/c$ , at various nearly constant values of the "reduced" temperature  $T/c$ .

$V_o$ . En effet, leur moyen d'analyse des aimantations était l'équation :

$$M \approx \chi_{\text{matr}} \cdot H + M_o(1 - H_o/H) \quad (4)$$

et plus particulièrement l'interprétation due à (L.K) du champ  $H_o$ , eq. (I.34).

Ceci dit, nous avons un langage commun avec eux bien que nous ne partagions pas toutes leurs conclusions. Passons d'abord celles-ci en revue :

i) Le spin, d'après la constante de Curie des 4 échantillons est  $S = 2.00 \pm 0.01$ . Cette précision inhabituelle résulte d'une très bonne linéarité avec les concentrations analysées.

ii) Le spin, d'après la saturation, est beaucoup plus dispersé et croît avec la concentration, de  $S \sim 1.8$  à  $S \sim 2.0$ .

iii) Les champs  $H_o$  sont linéaires en  $T/c$ , figure 16. Donc, même constat que F.W. Smith : la loi asymptotique de (L.K),  $H_o$  indépendante de  $T$ , n'est pas suivie. En extrapolant vers  $T = 0$ , les auteurs tirent tout de même une valeur  $V_o = 2.7 \cdot 10^{-37}$  erg  $\text{cm}^3$  de la formule (I,34) de (L.K), correspondant à  $W_1/k_B = 112$  K.

iv) Des champs seuil, 4 Tesla  $\leq H_g(c) \leq 13$  Tesla sont observés. Ces champs, croissant avec  $c$ , sont définis par le fait que l'aimantation  $\Delta M = M - \chi_{\text{matr}} \cdot H$  est apparemment saturée au-delà de  $H_g(c)$ , ou, de toute façon ne varie plus en  $H^{-1}$ . Cette autre déviation par rapport à la loi de (L.K) est particulièrement soulignée par les auteurs qui pensent avoir réalisé la saturation complète en dépassant l'énergie des paires antiferromagnétiques les plus fortement couplées.

Notre analyse se concentre sur trois points :

i) Estimation du rôle de l'anisotropie de la matrice dans les données de Jones et al. Nous pensons que celle-ci explique à la fois le manque

apparent à la saturation et le champ seuil dans les trois échantillons dilués.

ii) Détermination d'une valeur plus sûre pour l'amplitude  $W_1$  en interprétant la variation de  $H_0$  avec  $T/c$  comme étant celle du point d'inflexion.

iii) Analyse quantitative des courbes  $\Delta M(H,T)$  pour les deux échantillons concentrés, avec discussion de la possibilité d'atteindre le vrai régime asymptotique.

i) Rôle des fluctuations anisotropes de  $\chi_{matrice}$

Au sujet des deux échantillons plus dilués (520 et 900 ppm), remarquons que les champs seuil observés  $H_s(c) \sim 4$  Tesla, n'ont ni l'ordre de grandeur ni l'indépendance de  $c$  que l'on attend de la coupure haute énergie du spectre RKKY. Par la formule (II,11) avec  $W_1/k_B \sim 112$  K, cette coupure correspond à  $\sim 15$  Tesla. Cette hypothèse de Jones et al. sur l'origine des champs seuil paraît sans fondement.

Les auteurs signalent eux-mêmes que leur échantillon de Zr pur, ayant servi pour déterminer le terme  $\chi_{matr} \cdot H$  dans l'équation (4) présentait une déviation de l'ordre de 10 % en excès par rapport à la valeur isotrope,  $\bar{\chi}_{Zr}$ . Le résultat de la soustraction, en admettant une fluctuation de  $\chi_{matr}$  est :

$$\Delta M_{app} \approx \Delta \chi_{matr} \cdot H + M_{\infty}(1 - H_0/H) \quad (5)$$

et  $\Delta M(H)$  sera stationnaire autour du champ  $H = H_s$ ,

$$H_s = \left[ \frac{M_{\infty} H_0}{-\Delta \chi_{matr}} \right]^{1/2} \quad (6)$$

pour tout échantillon avec  $\Delta \chi_{matr} < 0$ . Dans le cas présent, on peut estimer  $M_{\infty} / (-\Delta \chi_{matr}) \sim 2c \cdot 10^5$  Tesla pour un alliage réellement isotrope, ayant  $\chi_{matr} = \bar{\chi}_{Zr}$ . Autrement dit, dans 10 Tesla le terme  $\Delta \chi_{matr} \cdot H$  repré-

sente un manque apparent de l'ordre de 50 ppm de Mn saturés.

Mettons des chiffres pour  $c = 900$  ppm,  $T = 1.2$  K figure 14, un cas où  $\Delta M$  est nettement stationnaire, autour de  $H_s \sim 4$  Tesla.

Nous estimons  $H_o \approx 0.4$  Tesla de la figure 16, à  $T/c \approx 1300$  K. Ceci nous donne un rapport  $\Delta\chi_{matrice} \cdot H_s / M_\infty = -H_o / H_s = -10\%$  pour le manque à la saturation, en accord avec la valeur du spin  $S \sim 1.80$  tiré de la "saturation" apparente, par rapport à  $S = 2$  de la constante de Curie,  $\Delta S / S = -10\%$ . La fluctuation  $\Delta\chi_{matr}$  ainsi déterminée est raisonnable : elle correspond à une susceptibilité d'environ 10 % en dessous de  $\bar{\chi}_{Zr}$ , pour cet échantillon dans son orientation fixe.

Notre conclusion : le comportement en  $H^{-1}$  de l'aimantation due à l'impureté peut être complètement masqué par une fluctuation anisotrope de la matrice. Le champ seuil de la saturation apparente, eq. (6) fluctue avec l'inconnue  $\Delta\chi_{matr}$ , mais augmente avec  $T$  et  $c$ , suivant  $H_s \propto (H_o M_{sat})^{1/2}$ . En variant l'orientation de l'échantillon dans le champ de mesure, on peut faire varier  $\Delta\chi_{matr}$ .

Nous écartons par la suite les deux échantillons dilués de notre discussion.

## ii) Détermination de l'amplitude RKKY

Comme pour les systèmes à matrices nobles, nous avons interprété les pentes  $H_o$  du diagramme  $\Delta M = f(1/H)$  par notre théorie du point d'inflexion, eq. (III,14). La valeur du spin est certainement très proche de  $S = 2$ . Dans la figure 16 nous montrons deux courbes théoriques pour  $S = 2$  et pour  $W_1/k_B : (170 \pm 15)$  K, indiquant notre valeur optimale pour  $W_1$  et sa barre d'erreur. C'est sans doute l'explication la plus probable pour les variations observées du  $H_o$ .

Il faut admettre que le point du plus fort  $H_o$  n'est pas bien décrit et que la droite, à travers tous les points, donnerait une pente  $\alpha_s$  plus faible, correspondant à un spin plus "classique",  $S \sim 7/2$ . Dans

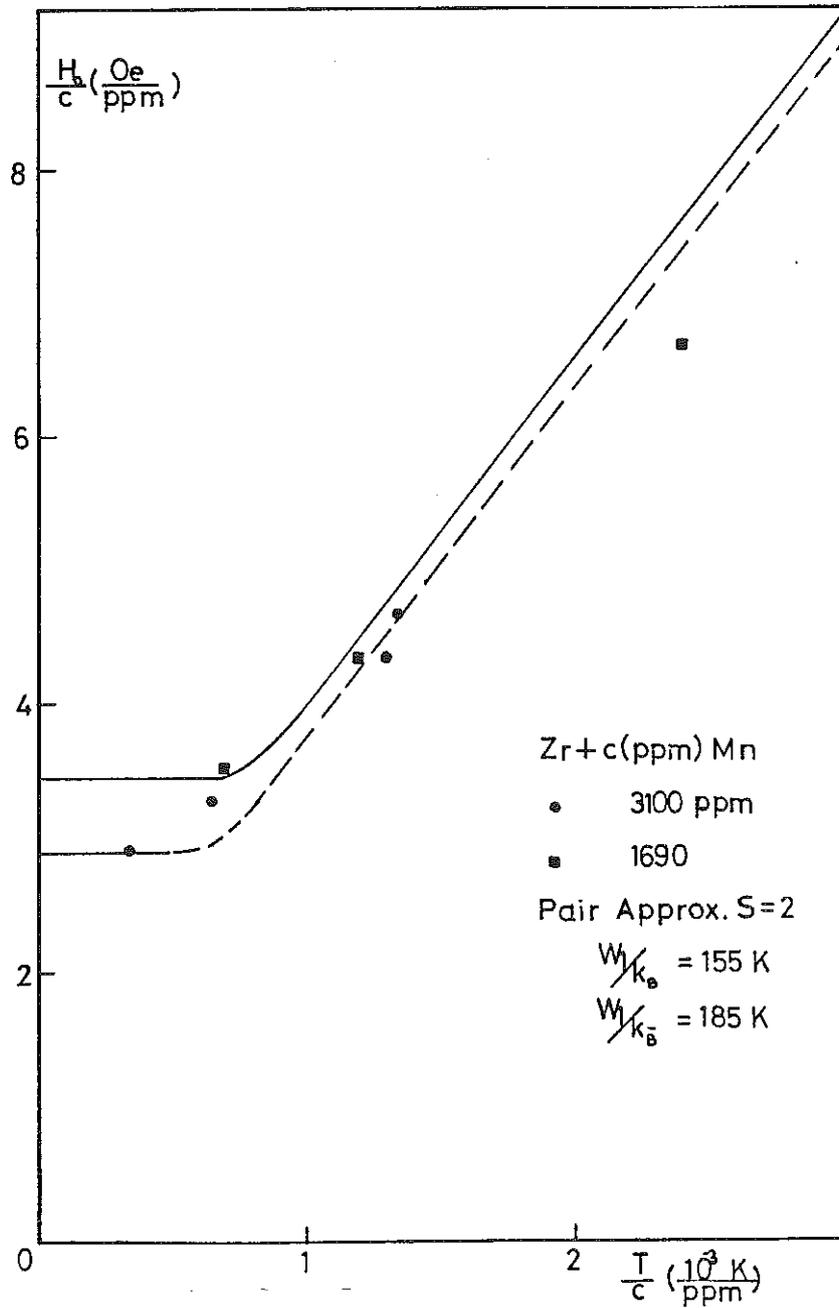


Figure 16 : ZrMn - Evolution du champ caractéristique  $H_0/c$  avec la température réduite (application de la fig. III,5). Les courbes théoriques, pour  $S = 2$  et  $W_1/k_B = 170 \pm 15$  montrent l'incertitude RKKY pour ces données.

les alliages à matrices nobles on a constaté une meilleure corrélation entre la pente  $\alpha_s$  et les autres déterminations du spin. Nous verrons plus loin que cette valeur trop basse du  $H_0$  à  $T/c = .0024$  K peut également s'expliquer par la fluctuation de  $\Delta\chi_{\text{matr}}$ .

Nous avons donc estimé  $W_1/k_B$  pour le ZrMn, nettement supérieur à la valeur de Jones et al. . La valeur de l'amplitude  $V_0$  déduite de l'équation (I,10) avec  $v = 2,32 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  est  $V_0 = (4.1 \pm .4) \times 10^{-37} \text{ erg cm}^3$

### iii) Analyse quantitative des courbes $\Delta M(H,T)$

Nous avons relevé les données pour  $c = 1690$  et  $3100$  ppm de la figure 14, à  $T = 1.2, 2.0$  et  $4.1$  K. Cette dernière température est la moyenne sur  $T = 4.0$  et  $4.2$  K.

D'abord, même à vue d'oeil dans la figure 14, nous constatons que, pour  $c = 1690$  ppm,  $T = 1.2$  K, les données sont de nouveau stationnaires autour de  $H_s(c) \sim 12.5$  Tesla. L'analyse tout à fait analogue à celle présentée au point (i) pour  $c = 900$  ppm donne un rapport  $\Delta\chi_{\text{matr}} H_s(c)/M_{\text{sat}} \approx 2.6$  %, autrement dit un manque apparent à la saturation de  $\sim 45$  ppm de spins  $S = 2$ . Dans l'échantillon le plus concentré, il n'y a pas d'indice d'un champ seuil et nous considérons que la correction  $\Delta\chi_{\text{matr}}^H$  est négligeable dans ce cas.

Les saturations (par impureté Mn) sont  $m_{\text{sat}} = 4.2 \mu_B$  (1690 ppm) et  $m_{\text{sat}} = 4.3 \mu_B$  (3100 ppm). Elles ont été estimées par extrapolation linéaire en  $1/H$  des données à  $T = 1.2$  K.

Pour l'interprétation théorique, i.e. : définition d'une échelle d'énergie pour les variables réduites  $\tau$  et  $h$ , (introduc., 2 ), nous avons choisi  $W_1/k_B = 175$  K. La correction s'exprime alors par  $h$  et  $M_{\text{sat}} = N_i \cdot m_{\text{sat}}$  :  $\Delta\chi_{\text{matr}}^H = - 4.6 \cdot 10^{-4} h M_{\text{sat}}$ ,  $c = 1690$  ppm.

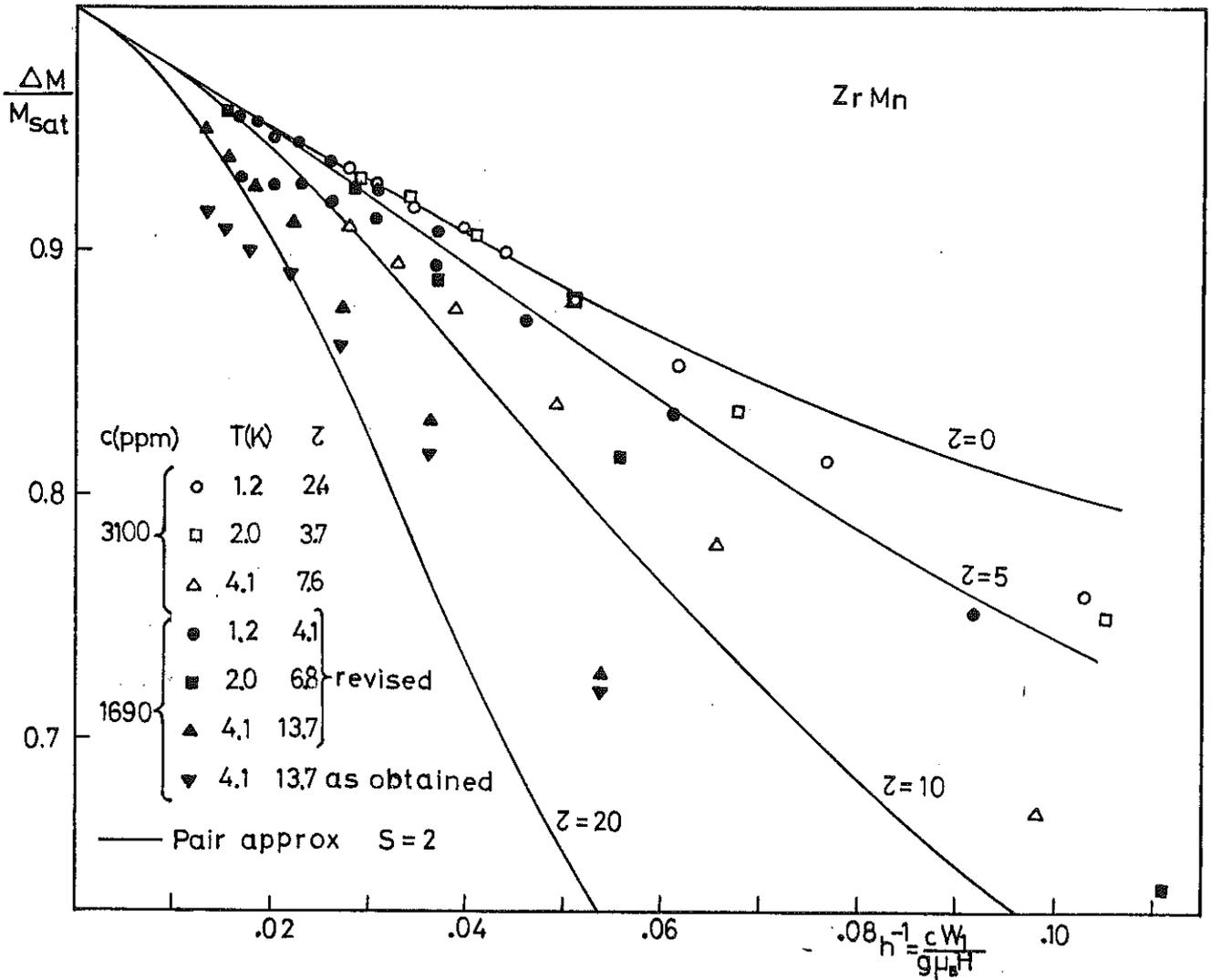


Figure 17 : ZrMn, données de Jones et al (1977). Points expérimentaux  $\Delta M(H,T)/M_{sat}$  en comparaison avec  $m_p(\tau, h)/g\mu_B S$ , (II,33), en fonction de  $h^{-1}$ , avec  $\tau$  comme paramètre. Les points correspondants à  $c = 1690$  ppm ont été corrigés, en tenant compte des fluctuations anisotropes de  $\chi_{matrice}$ . Pour comparaison, les points à  $T = 4.1$  K sont aussi indiqués, sans correction. En divisant par le spin, le problème d'un spin effectif légèrement différent pour les deux échantillons a été éliminé ; pour les courbes theoriques, nous avons pris  $S = 2$  (voir commentaire autour de la fig. II,16).

La figure 17 montre les points expérimentaux  $\Delta M(H,T)/M_{\text{sat}}$  (corrigés) en comparaison avec  $m_p(\tau,h)/(g\mu_B S)$ , (II,33), dans un diagramme en  $h^{-1}$ , avec  $\tau$  comme paramètre. En divisant par  $M_{\text{sat}}$  nous avons éliminé le problème de tenir compte quantitativement du spin effectif  $S' = m_{\text{sat}}/(g\mu_B)$  qui est 2.1 et 2.15 dans les deux échantillons. Comme nous l'avons vu dans la figure (II,16), la fonction théorique  $m_p(g\mu_B S)$  ne dépend que très peu des petites variations du spin. Nous avons pris  $S = 2$ . Tous les points expérimentaux  $(\tau,h)$  sont dans le domaine de convergence de la série virielle.

On constate un parfait accord entre le comportement du ZrMn dilué et celui du modèle RKKY. Les données à  $\tau$  fixe sont partout très proches de l'aimantation théorique à la même valeur de  $\tau$ .

Les données avec  $\tau \lesssim \tau_g = \sqrt{n_g} \sim 3.2$  suivent la loi de (L.K) tandis que celles avec  $\tau > \tau_g$  montrent le régime du point d'inflexion. En particulier, la valeur de  $H_0/c \approx 7.5$  Oe/ppm que l'on peut déterminer à  $\tau = 13.7$  à partir des données corrigées ramène parfaitement ce point expérimental (à  $T/c = 2400\text{K}$  dans la figure 16) à la valeur théorique.

Nous proposons de nouvelles mesures sur le ZrMn dilué dans les gammes  $100 \text{ ppm} \leq c \leq 1000 \text{ ppm}$ ,  $H \leq 15 \text{ T}$ ,  $100 \text{ mK} \leq T \leq 4 \text{ K}$  : D'une part pour confirmer notre hypothèse sur l'influence du terme  $\Delta\chi_{\text{matr}}$ , d'autre part pour enfin obtenir un exemple de courbe d'aimantation qui montrerait clairement le régime asymptotique en  $1/H$ , à  $\tau > \tau_g$ , après avoir dépassé le point d'inflexion.

#### E - LE Gd COMME IMPURETE DANS QUELQUES MATRICES DE TRANSITION

Après les analyses très poussées que nous avons faites de l'aimantation du Mn dans toute une série de matrices, nous essayons à présent d'appliquer la formule de l'aimantation des paires au Gd dissout dans deux matrices de transition, le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Ce sont des métaux situés, respectivement, à l'extrême gauche de la série 3d et 4d.

L'étude sera moins systématique. Elle est basée sur les seules données récentes de l'équipe de R. Caudron à l'O.N.E.R.A. . Nous avons eu des discussions avec Caudron lors de ses passages au C.R.T.B.T. et au S.N.C.I. .

i) ScGd

Nous avons analysé des données très récentes (Caudron et al., 1979) pour deux échantillons, 1.03 % et 3 %.

Pour les concentrations, c'est plus que la limite de validité de notre calcul (dans le sens que, comme nous en avons discuté dans le chapitre II, la distribution des énergies d'échange  $W_{RKKY}$  est bien reproduite par une Lorentzienne pour  $c < 1$  %).

Afin d'évaluer l'ensemble des données, cette fois nous avons étudié pour différents rapports  $\frac{H}{T}$  fixes l'évolution des points avec la température.

La valeur de l'aimantation à saturation, plus élevée que  $7 \mu_B$ , montrerait qu'il y a une polarisation de la matrice autour des impuretés (la valeur du spin pour l'ion de Gd ne peut pas être plus grande que  $7/2$ ), ceci, évidemment, en s'appuyant sur les valeurs des concentrations données et en faisant confiance aux expérimentateurs en ce qui concerne la soustraction du terme de la matrice. Comme pour le Zr, la susceptibilité étant dans ce cas aussi anisotrope, on s'attend à des problèmes de ce côté là.

Le programme que nous avons pour calculer  $m_p$  (II,33) ne nous permettait pas d'aller au-delà de  $7/2$ . Nous avons pris pour le spin cette valeur et, pour compenser l'effet  $m_{sat} > 7 \mu_B$ , nous avons varié le facteur de Landé  $g > 2$ . C'est-à-dire que nous avons optimisé les ajustements en faisant varier en même temps le  $g$  et l'interaction.

Pour l'échantillon plus dilué,  $c = 1.03$  %, nous trouvons des ajustements individuels avec les valeurs données dans le tableau 3 :

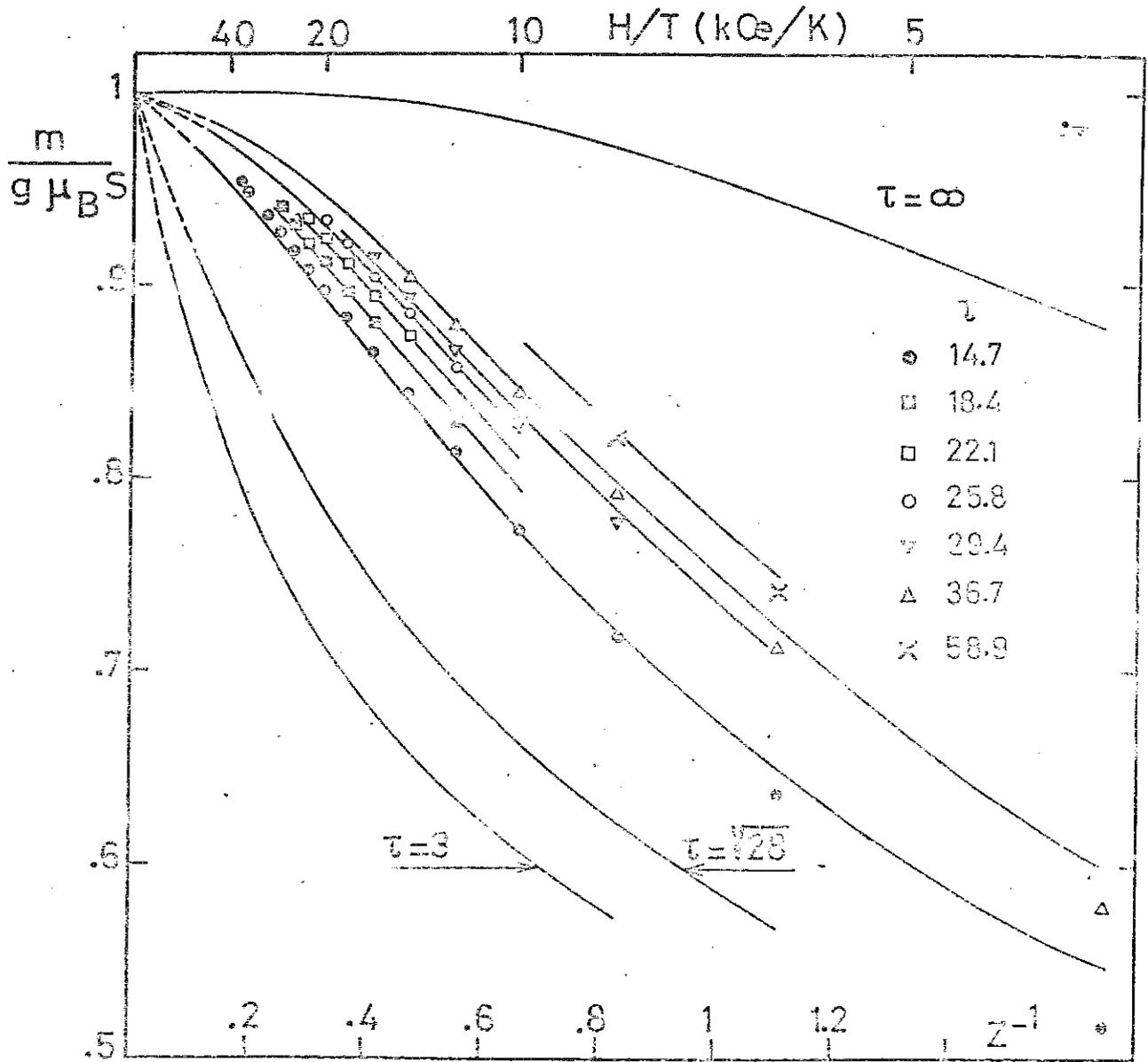


Figure 18 : ScGd, 1.03 %, données de Caudron et al. (1979).

Aimantation en unités de  $m_{\text{sat}}$ ,  $g = 2.24$ ,  $S = 7/2$ , en fonction de  $z^{-1} = k_B T / g \mu_B H$ . Courbes théoriques (II,33), pour  $W_1/k_B = 27.8$  K. Les rapports  $T/c$  expérimentaux ont été normalisés avec cette interaction pour donner les valeurs de  $\tau$  indiquées dans la figure.

| H/T (kOe/K) | g optimal | $(W_1/k_B)_{opt}$ (K) |
|-------------|-----------|-----------------------|
| 8           | 2.24      | 29.82                 |
| 14          | 2.24      | 27.46                 |
| 20          | 2.24      | 26.16                 |

Tableau 3

Nous avons alors calculé les courbes de la figure 18 en prenant  $g = 2,24$  et une interaction moyenne  $\overline{W}_1/k_B = 27.8$  K. L'accord avec l'expérience est excellent pour toutes les températures. La différence entre les deux régimes en  $H^{-1}$  est nette. Pour un champ qui monte jusqu'à 15 Tesla, nous n'arrivons pas encore à la limite asymptotique de (L.K).

Avec cette même interaction moyenne  $\overline{W}_1/k_B = 27.8$  K nous pouvons interpréter les résultats pour l'échantillon 3 %, en prenant un g encore plus grand. Avec  $g = 2.36$  ont été calculées les courbes de la figure 19, l'accord individuel est moins bon que dans le cas antérieur.

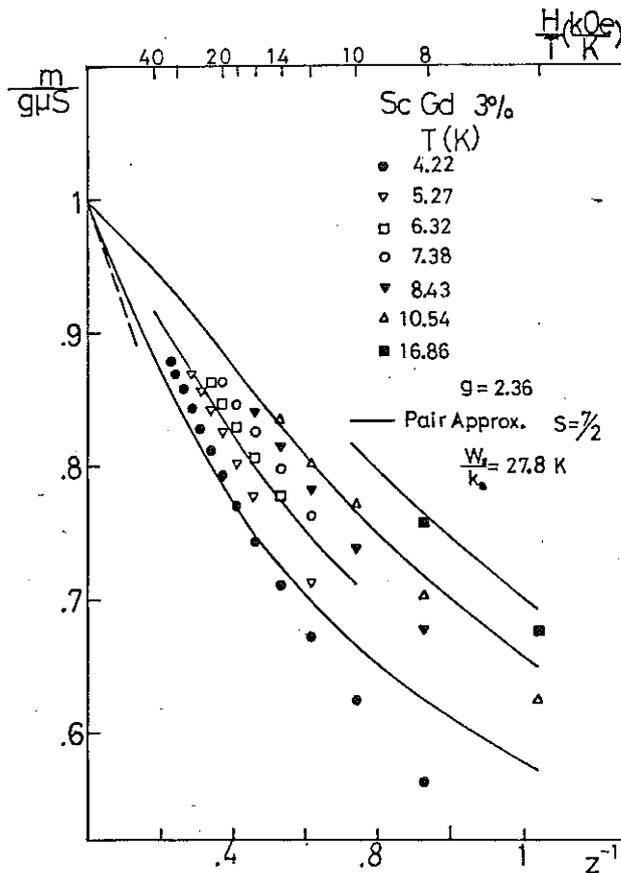


Figure 19 : ScGd 3 %, données de Caudron et al (1979).  $m_p$  (II,33) a été calculé en prenant  $S = 7/2$ , la même interaction déduite pour l'échantillon  $c = 1.03$  %, mais un facteur de Landé plus grand.

La figure 20 montre le diagramme de scaling pour ces deux échantillons ; points expérimentaux et courbes calculées, normalisés dans chaque cas avec la valeur de  $g$  correspondante.

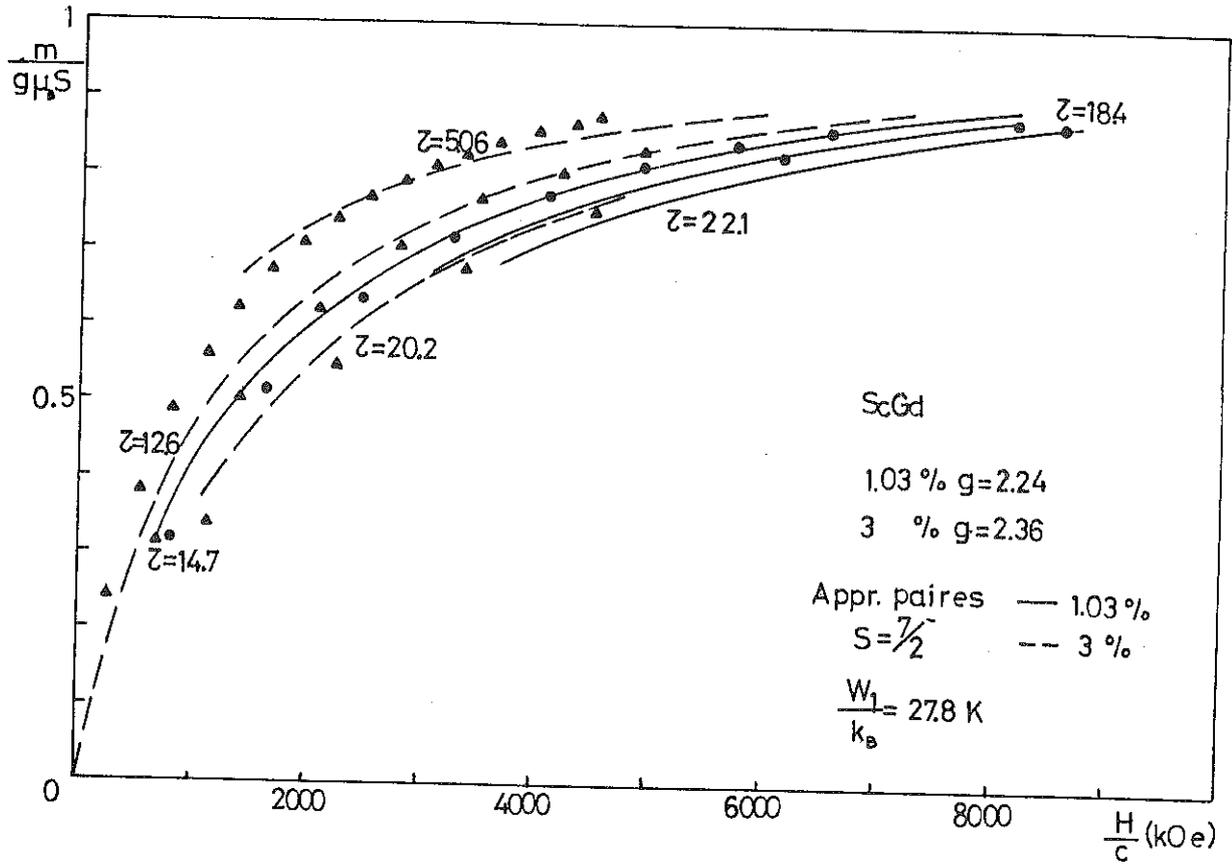


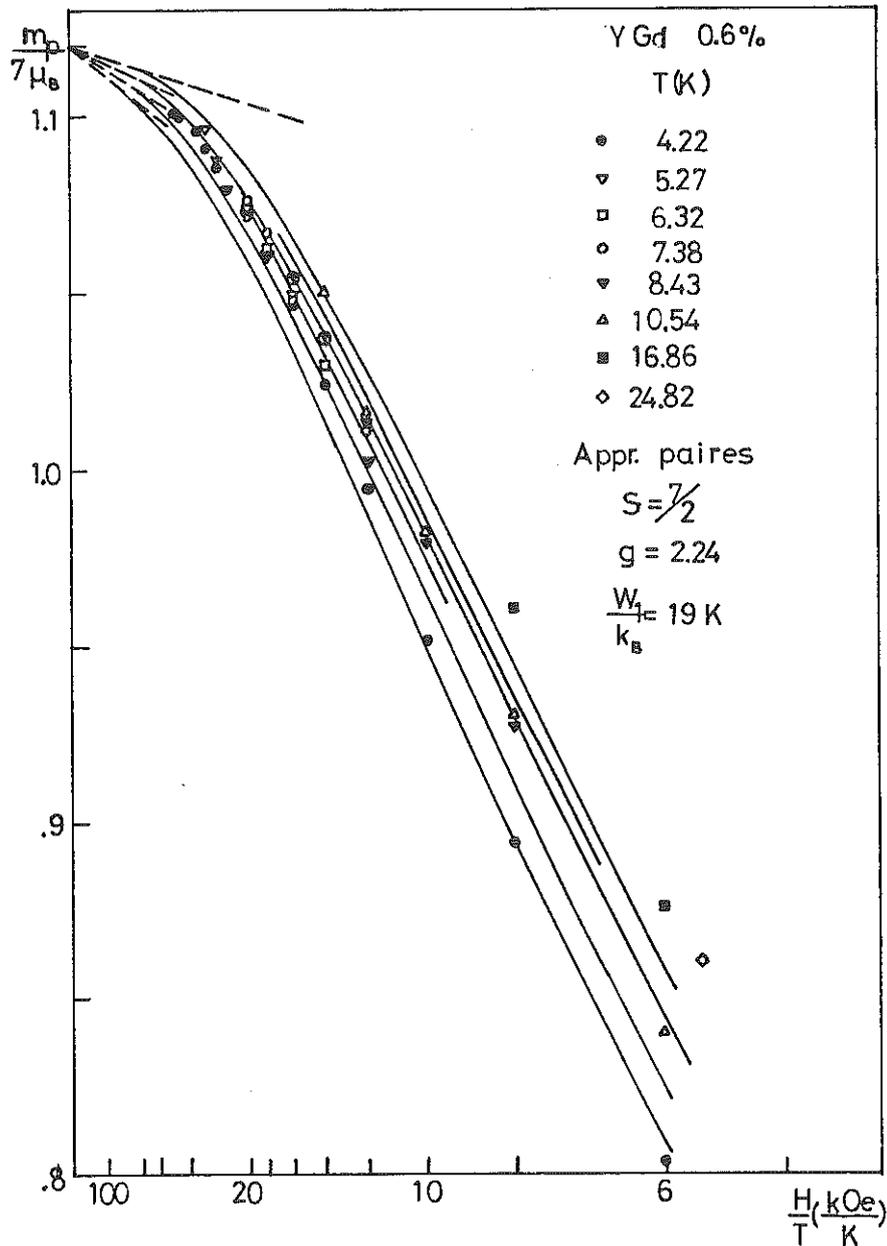
Figure 20 : Diagramme de scaling pour ScGd (voir texte).

Figure 21 : YGd, 0.6 % données de Levesque et al (1979). L'effet d'avoir un spin renforcé  $S > 7/2$  a été compensé dans  $m_p$  (II,36) en prenant  $g = 2.24$  (voir commentaire autour de la figure II,16).

ii) YGd

Nous avons évalué de la même façon les données de Levesque, Caudron et Costa (1979) pour le système YGd. L'yttrium aussi est une matrice anisotrope. Ceci rend toujours difficile l'évaluation du terme à retirer. Ici aussi, nous avons étudié, pour différents rapports T/H l'évolution des points avec la température. Ayant fixé  $S = 7/2$ , nous avons fait varier le  $g$  et l'interaction.

Pour l'échantillon plus dilué,  $c = 0.6\%$ , nous avons trouvé  $\bar{g} = 2.24$ ,  $\overline{W}_1/k_B = 19$  K. Bien que les résultats individuels, pour les



différents  $T/H$  soient toujours très proches de cette valeur moyenne, nous voyons dans la figure 21 que la qualité de l'ajustement est moins bonne que dans le cas du ScGd.

Pour  $c = 0.97 \%$ , les valeurs moyennes sont  $\bar{g} = 2.024$ ,  $\bar{W}_1/k_B = 15.2 \text{ K}$  (figure 22).

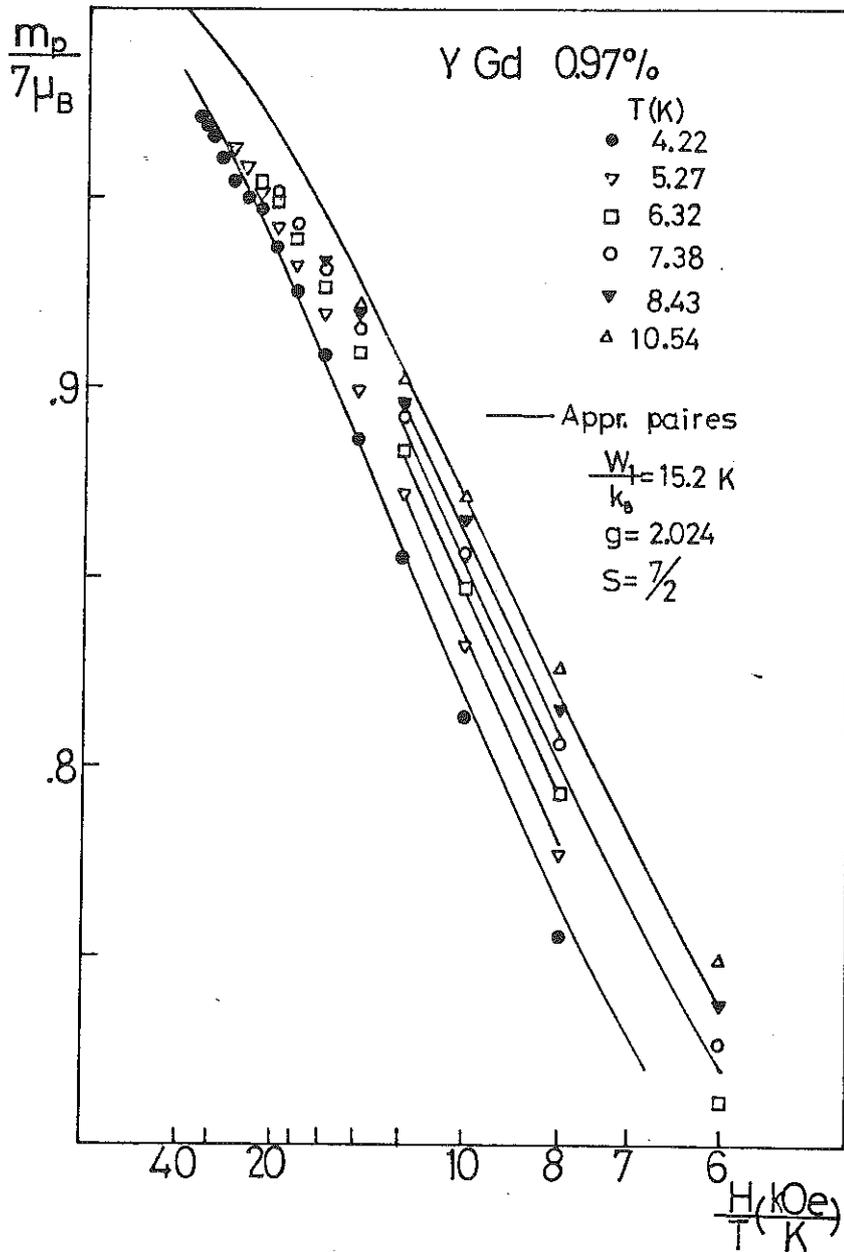


Figure 22 : YGd, 0.97 % (Levesque et al, 1979). Courbes théoriques calculées en prenant pour  $g$  et  $W_1/k_B$  les valeurs moyennes données par les ajustements (voir texte).

Ici aussi, l'aimantation à saturation supérieure à  $7 \mu_B$  nous fait penser à une polarisation de la matrice car il est peu probable que la concentration soit plus grande que celle indiquée, les différences étant en général dues à une perte de matière. Le  $g > 2$  compenserait alors dans notre calcul cet effet de polarisation, le programme ne pouvant pas aller au-delà de  $S = 7/2$ . Pourtant nous trouvons des valeurs différentes de  $g$  pour les deux échantillons étudiés. Si on part donc de  $g = 2.24$  nous pouvons assumer que  $c = 0.6 \% = c'$  est la concentration réelle tandis que  $c = 0.97 \%$  correspond plutôt à  $c' \approx .85 \%$  en solution, pour avoir la bonne valeur de  $m_{\text{sat}}$ .

Dans ce cas, les largeurs Lorentziennes  $\Delta = \pi c W_1$  obtenues auraient entre eux un rapport très proche de ces concentrations  $c'$ , et  $W_1/k_B = 19 \text{ K}$  confirmerait le scaling. Mais une variation non linéaire de la largeur Lorentzienne  $\Delta(c)$ , lorsque  $c \rightarrow 1 \%$ , est aussi une possibilité prévue par la théorie.

La figure 23 montre le diagramme de scaling en  $H/\Delta$  et  $T/\Delta$  pour ces deux échantillons.

Finalement, les courbes d'un échantillon encore plus concentré,  $c = 2.21 \%$  ne suivent plus du tout le scaling, la variation de l'aimantation avec la température étant beaucoup plus forte que celle prévue par la théorie. Comme nous pouvons le voir en comparant les figures 24a) et 24b), pour  $\frac{H}{T} = 10 \text{ kOe/K}$ ,  $z^{-1} = 0.74$ , la différence  $\Delta m = m(T=8.43 \text{ K}) - m(T=4.22 \text{ K})$  mesurée est deux fois plus grande que celle qu'on attendrait.

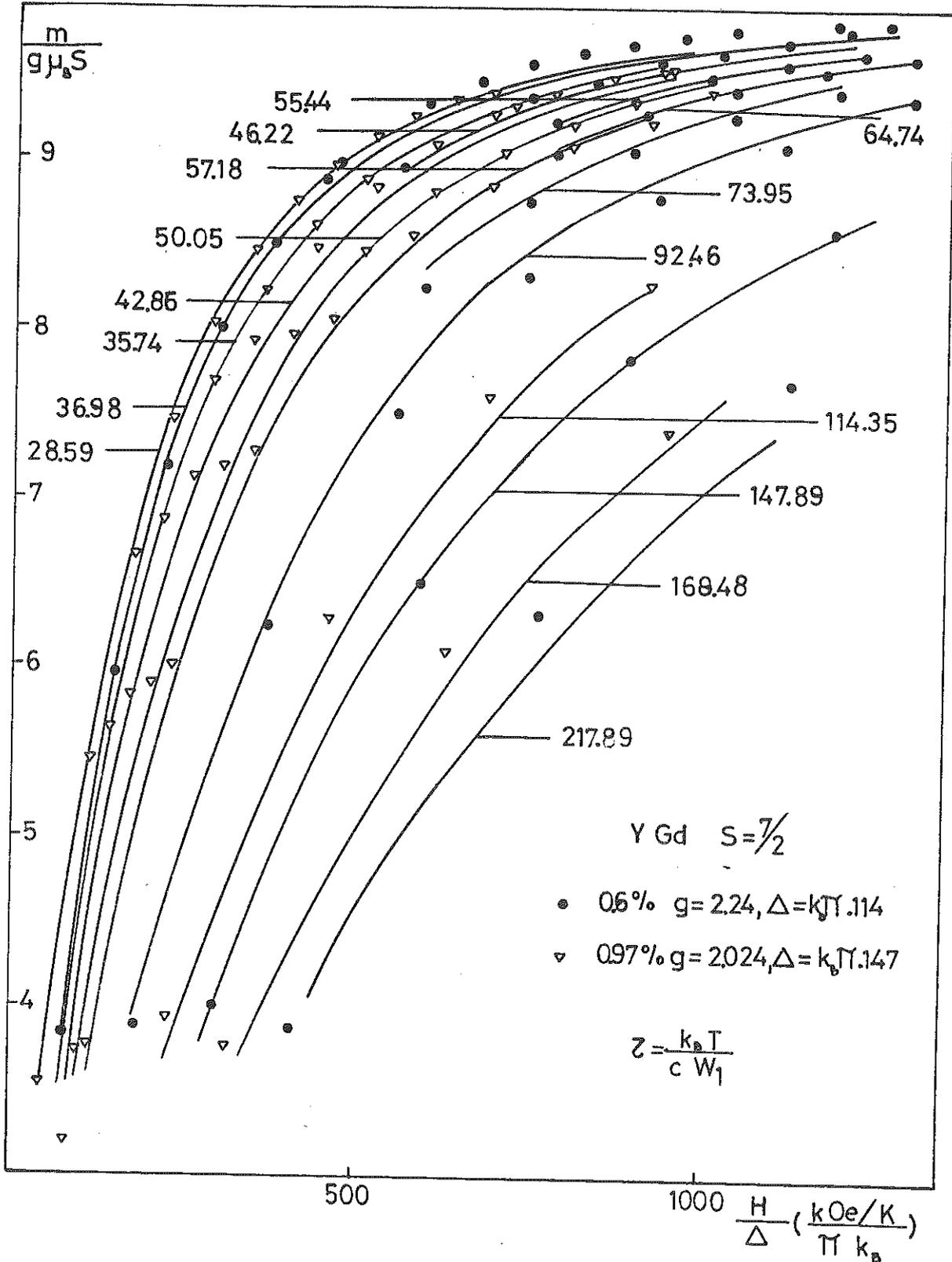


Figure 23 : YGd. Diagramme de scaling en  $H/\Delta$  et  $T/\Delta$  pour les deux échantillons 0.6 % et 0.97 %.  
 Les chiffres donnent  $\tau = \pi k_B T / \Delta$ , pour les températures expérimentales. Les courbes théoriques ont été calculées avec ces valeurs de  $\tau$ .

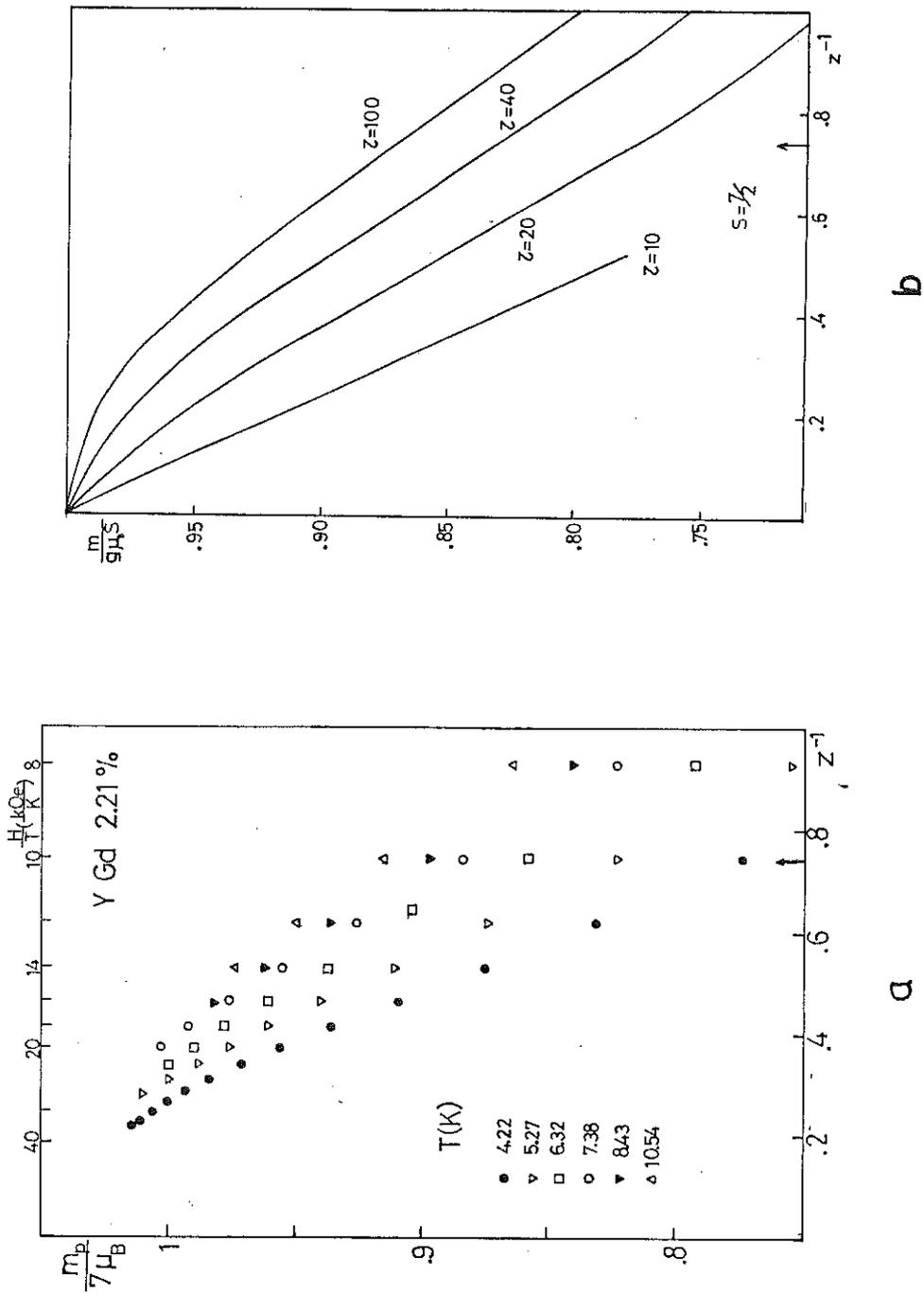


Figure 24 : YGd 2.21 %

a)  $m/7 \mu_B$  en fonction de  $z^{-1} = k_B T / g \mu_B H$ . Données de Levesque et al (1979).

b)  $m_p/7 \mu_B$ , éq. (II,33) en fonction de  $z^{-1}$ . Pour  $H/T=10$  kOe/K,  $z^{-1}=0.74$ ,  $\Delta m = m(T=8.43 \text{ K}) - m(T=4.22 \text{ K})$  mesuré (fig. a) est deux fois plus grand que  $\Delta m_{\text{théorique}}$  pour les valeurs de  $\tau$  correspondantes ( $\tau=10$  et  $\tau=20$ ) (fig. b).

Dans la chaleur spécifique (Caudron, 1979), il y a aussi pour cet échantillon des grands écarts par rapport aux lois d'échelles. Nous pourrions dire que, pour cette concentration, le YGd n'est plus un verre de spin RKKY, en accord avec les observations précédentes. En effet, pour des concentrations  $c > 2.5 \%$ , ce système présenterait un ordre héli-magnétique (Sarkissian et Coles, 1976).

#### F - COMPARAISON ENTRE $T_g$ ET $T_c$

Comme nous avons commenté dans l'introduction, le passage d'un état paramagnétique à haute température à un état "verreux" à basse température est observé expérimentalement comme une brusque transition : le "cusp" en très faible champ alternatif permet de définir la température  $T_g$  de blocage de spins. Pour avoir ce comportement critique de la susceptibilité  $\chi(T)$  il faut que le champ appliqué soit très faible ( $\approx 10$  Oe) car un champ de seulement quelques centaines de Oersted suffit pour déplacer et arrondir le pic (voir Löhneysen et al., 1978).

Il n'y a pas de "cusp" dans  $\chi_p$  initiale. Lorsque la température baisse, nous avons un gel progressif des corrélations entre spins, sans transition de phase.

Mais il y a tout de même une température caractéristique  $T_c$ , donnée par le rayon de convergence, eq. (II,13), en champ nul.

$$T_c = cW_1/k_B \xi_c(z = 0) \quad (8)$$

C'est la limite du domaine de convergence du développement de  $\phi_p$  en puissances de la concentration. Au-delà de  $T_c$  on attend pour  $\phi_p$  un comportement différent de celui du modèle RKKY complet.

Nous allons donc comparer ces deux températures  $T_g$  et  $T_c$  afin de voir s'il existe une relation systématique entre la limite du

régime du couplage fort donnée par  $T_c$  et la température expérimentale  $T_g$  qui sépare les deux états de verre de spin.

Pour calculer  $T_c$  (8), nous considérons les valeurs de  $\xi_c(z=0)$  du tableau (II,1) et les valeurs de  $\bar{W}_1/k_B$  déduites à partir des données de chaleur spécifique (chapitre V) pour le PtMn, à partir des données d'aimantation pour les autres systèmes.  $T_c$  augmente linéairement avec la concentration.

Nous avons pris le travail de Cannella et Mydosh (C et M, 1974) pour les "cusps" de l'AuMn, AgMn et CuMn. Pour les trois systèmes  $T_g$  a une dépendance à peu près linéaire avec  $c$ , jusqu'à  $c \sim 1000$  ppm où les points commencent à dévier en dessous de la droite (voir figure 25). Pour le PtMn nous avons pris les  $T_g$  de Tholence et Wasserman (1976, 1977). Dans ce cas, après le comportement linéaire initial (ce que nous considérons pour la comparaison entre  $T_g$  et  $T_c$ ), les points dévient vers le haut. Le même effet se trouve pour l'YGd (Gaudron et al., 1979). Pour le ScGd, nous avons considéré seulement les  $T_g$  mesurées pour les deux échantillons discutés dans la partie Ei) de ce chapitre (Caudron et al., 1974).

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

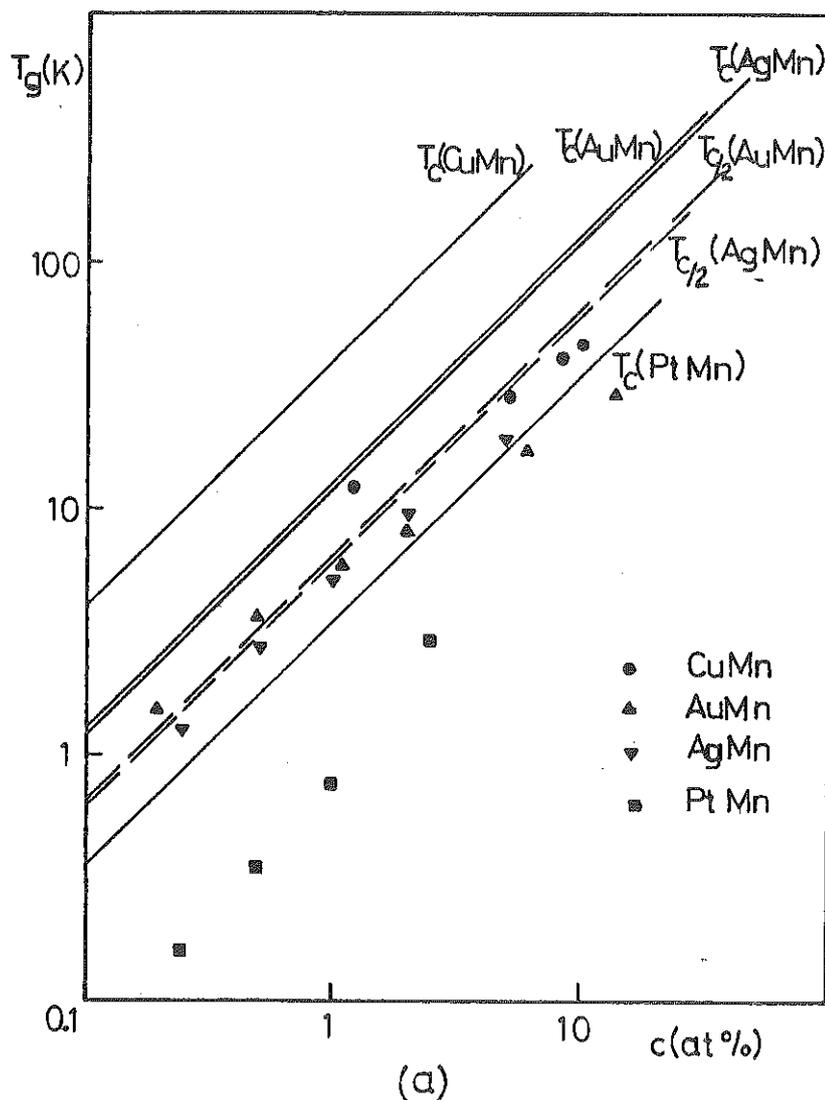
| ! système ! | ! $\xi_c(z=0)$ ! | ! $\bar{W}_1/k_B$ (K) ! | ! T/c (K/at%) ! | ! $T_g/c$ (K/at%) ! |
|-------------|------------------|-------------------------|-----------------|---------------------|
| ! AuMn !    | ! .135 !         | ! 175 !                 | ! 13 !          | ! 6.6 !             |
| ! AgMn !    | ! .160 !         | ! 200 !                 | ! 12.5 !        | ! 5.2 !             |
| ! CuMn !    | ! .160 !         | ! 650 !                 | ! 40.6 !        | ! 20 !              |
| ! PtMn !    | ! .111 !         | ! 40 !                  | ! 3.6 !         | ! .7 !              |
| ! YGd !     | ! .0625 !        | ! 19 !                  | ! 3.0 !         | ! 1.5 !             |
| ! ScGd !    | ! .0625 !        | ! 27.8 !                | ! 4.45 !        | ! .8 !              |

Tableau 4

Comme nous pouvons le voir dans le tableau,  $T_c = 2T_g$  pour le Mn dans les métaux nobles. La valeur de l'amplitude RKKY varie plus d'un facteur 3, mais le rapport  $T_c/T_g$  reste constant : ceci est un indice pour la validité du modèle RKKY dans ces systèmes : c'est la même interaction qui échelonne les deux températures caractéristiques.

Nous trouvons aussi  $T_c \approx 2T_g$  pour l'YGd (en considérant toujours la pente initiale pour  $T_g$  vs  $c$ ,  $c < 1000$  ppm).

Pour le PtMn et le ScGd le facteur de proportionnalité entre  $T_c$  et  $T_g$  est plus grand que 5. Ces deux matrices ayant une susceptibilité de Pauli très renforcée (Wohlleben, 1968), on s'attend de toute façon à des effets allant au-delà de l'échange RKKY.



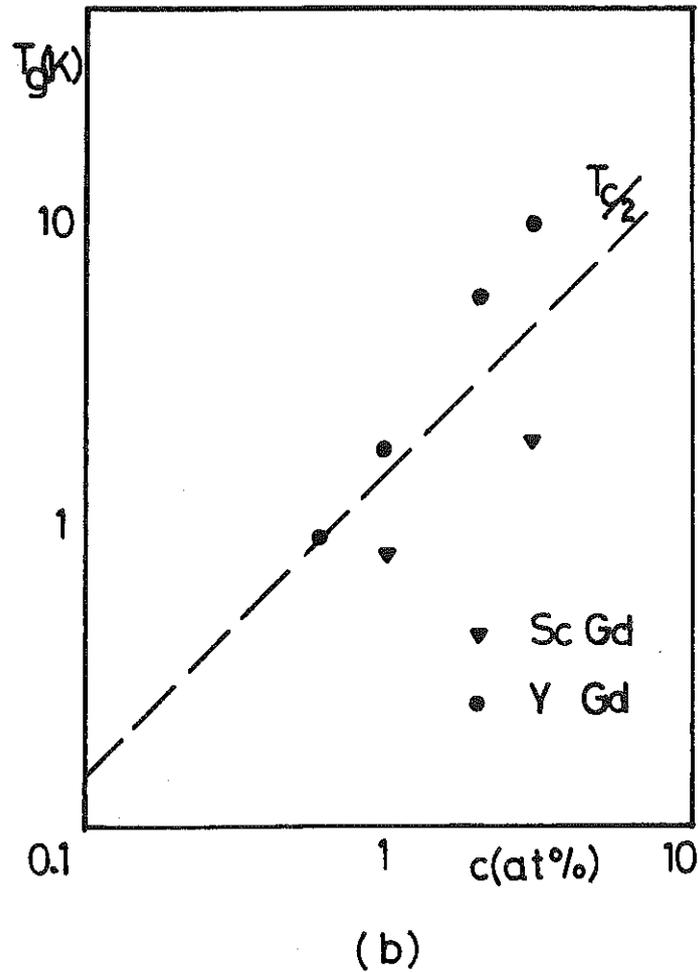
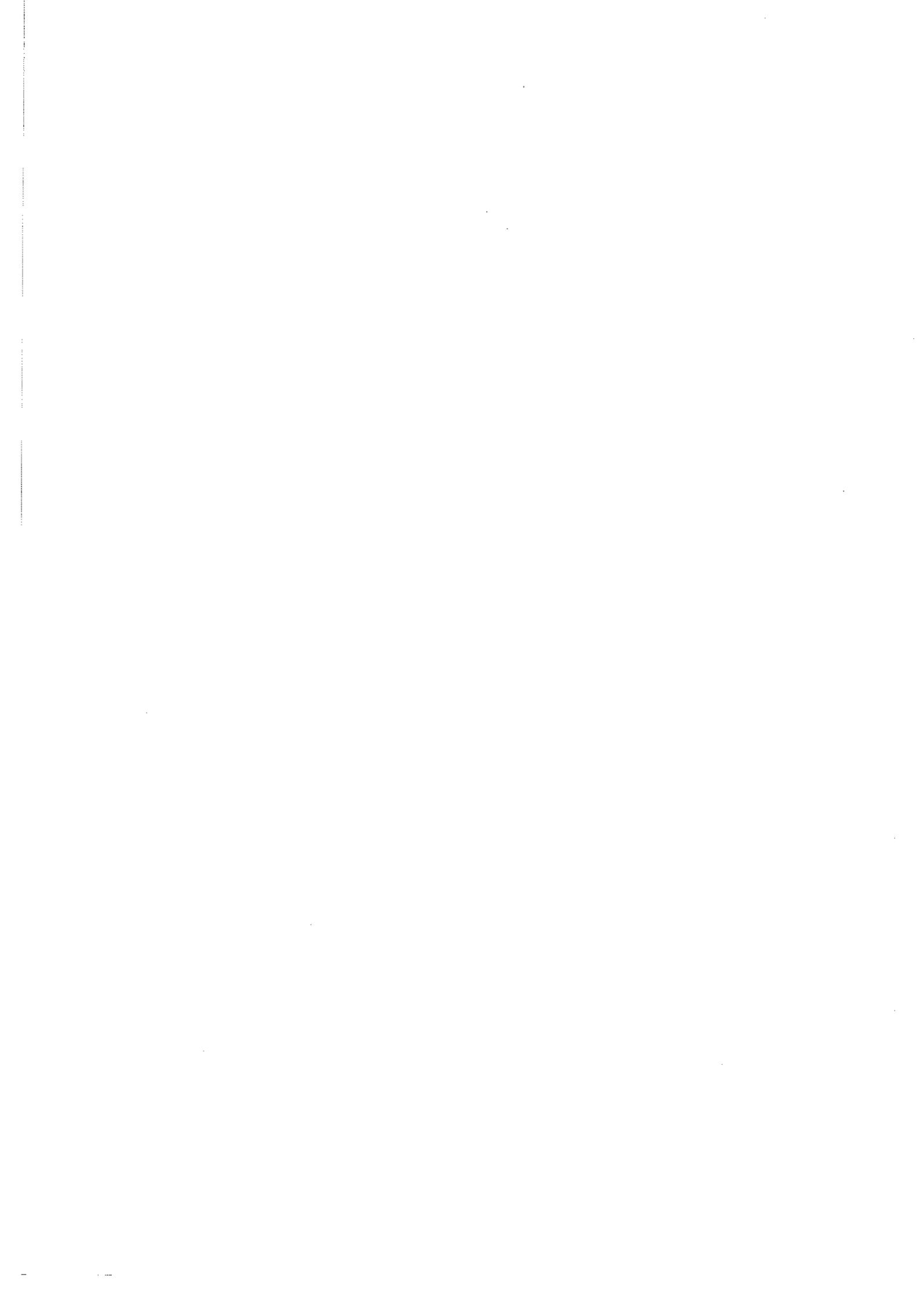


Figure 25 : Température expérimentale  $T_g$  de blocage de spins (donnée par le "cusp" de susceptibilité en très faible champ alternatif) en fonction de la concentration.

a) CuMn, AgMn, AuMn (Cannella et Mydosh, 1974) PtMn (Tholence et Wasserman, 1976, 1977).

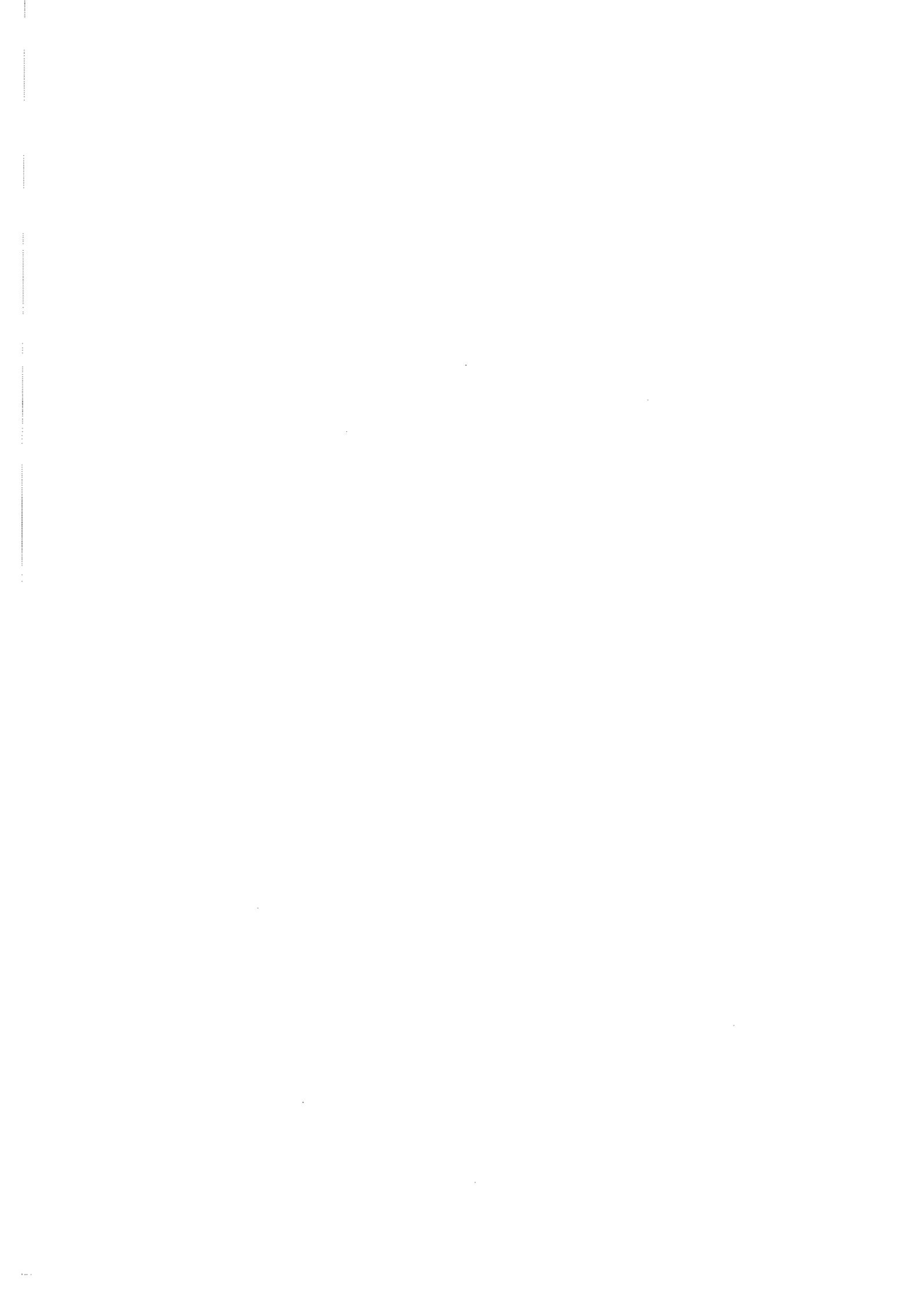
b) ScGd, YGd (Caudron et al, 1979).

$T_c$  (éq. 8), température qui limite le développement de  $\phi_p$  en puissances de la concentration, est aussi indiquée.



CHAPITRE V

LA CHALEUR SPECIFIQUE : APPLICATION A L'EXPERIENCE



D'après l'approximation de paires nous avons pour la chaleur spécifique une formule explicite (II,27). Le même comportement qualitatif que nous avons discuté dans le chapitre théorique a été observé pour plusieurs systèmes. Dans ce chapitre, nous allons présenter une analyse plus quantitative : nous allons appliquer  $C_p$  (II,27) aux résultats expérimentaux pour le PtMn (partie A) et le CuMn (partie B).

La dépendance en  $T^{-1}$  de la chaleur spécifique à haute température et la possibilité de déterminer la valeur de l'interaction RKKY par la formule (I,27) ont été déjà très discutées (Fourneaux 1968) (Chouteau et al, 1968). Cette fois, nous avons regardé l'évolution des courbes avec le champ appliqué et nous avons essayé d'interpréter dans le cas du CuMn, le comportement à basse température. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, p.47 pour des champs réduits  $h > 2 S \pi$  nous sommes dans le domaine de convergence du développement de (II,10) en puissances de  $\xi$  jusqu'à  $T = 0$  K. Nous pouvons alors attendre que la chaleur spécifique théorique s'approche de celle du modèle RKKY complet et que les écarts avec les points expérimentaux sont significatifs pour un effet supplémentaire, non inclu dans ce modèle.

Les deux systèmes que nous allons considérer ont déjà été très étudiés dans d'autres aspects ; dans les deux cas, nous avons les valeurs du spin et de l'interaction tirées d'autres manipulations (transport pour le PtMn, de l'aimantation pour le CuMn). Nous avons retrouvé essentiellement les mêmes paramètres dans la chaleur spécifique.

Dans chaque cas, nous discutons aussi l'origine possible des déviations observées. Pour des raisons que nous expliquerons à l'endroit opportun, nous n'avons pas pu vérifier la loi initiale de la chaleur spécifique  $\gamma(H)T$ . Il reste à l'appui de cette loi (avec toutes les réserves qu'il faut faire dans ce cas à cause d'une prédominance d'interactions ferromagnétiques à courte distance, l'exemple du  $(\underline{\text{La}},\text{Gd})\text{Al}_2$  (Bredl, Steglich, von Löhneysen et Matho, 1978)).

A - PtMn

Pour ce système, nous avons repris les données de Nieuwenhuys et al. (1973) pour trois échantillons : 0.36 %, 0.88 % et 1.64 %. Nous présentons une partie des résultats dans la figure 1 pour montrer l'évolution générale des points avec la température et le champ et illustrer en même temps la loi d'échelle : En effet, les triangles et les ronds proviennent de deux échantillons différents ayant un rapport H/c très proche. Comme Matho (1979) l'avait mentionné dans son papier, ces courbes ont qualitativement le comportement que nous avons discuté dans le deuxième chapitre (partie G), en utilisant le même type de diagramme : au fur et à mesure que le rapport H/c décroît, les pics s'arrondissent et se déplacent vers des valeurs T/H plus hautes ; dans le même sens, il y a un renforcement de la chaleur spécifique à haute température.

Nous avons essayé de faire à partir de ces mêmes données une analyse plus quantitative.

Pour le spin, nous avons pris  $S = 5/2$ . C'est le spin quantique le plus proche de  $S = 2.4$ , valeur déduite par les auteurs de l'entropie, à partir des données de chaleur spécifique pour les deux échantillons les plus dilués. Les mesures de susceptibilité (Miyako et al., 1969) donnent aussi  $S = 5/2$ . Le Pt étant une matrice qui se polarise, le spin des impuretés est légèrement renforcé ; en effet, cette valeur de S est un peu plus haute que celle du Mn dans les métaux nobles (au maximum, nous avons  $S = 2.25$  pour l'AuMn).

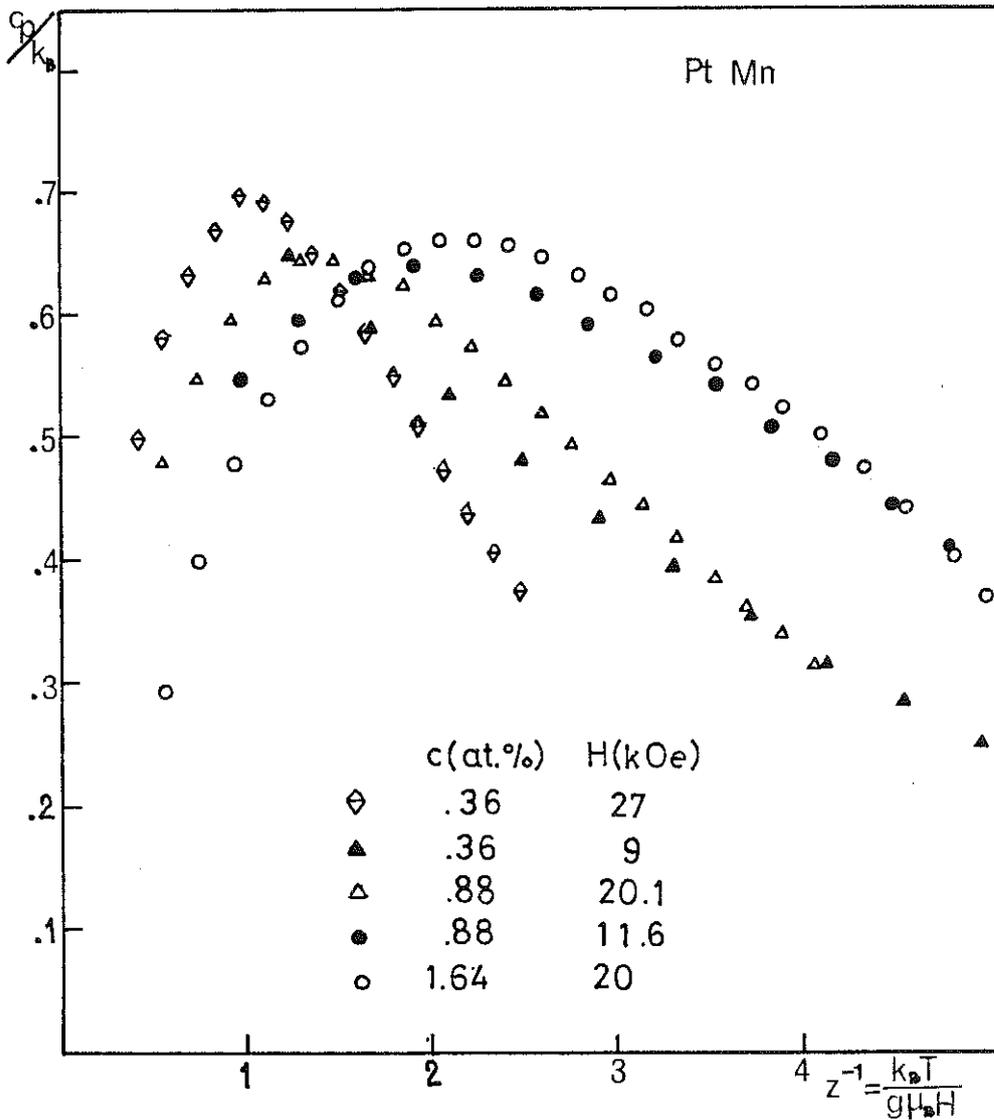


Figure 1 : Chaleur spécifique du PtMn (Nieuwenhuys et al., 1973). Même comportement qualitatif que  $c_p$  (II,27) dans la figure (II,9). Vérification des lois d'échelles :  $H/c \approx 24$  kOe/at% pour les triangles,  $H/c \approx 13$  kOe/at% pour les ronds.

Avec  $S = 5/2$  et  $g = 2$  nous avons alors cherché la valeur de l'interaction, en faisant la comparaison des courbes expérimentales pour l'échantillon 0.36 % avec des courbes théoriques calculées pour des  $W_1$  voisines à la valeur estimée à haute température en champ nul (eq. I,27) et par la résistivité (Kästner et al. 1978). La valeur la plus satisfaisante semble être  $W_1/k_B = 40$  K. Nous voyons dans la figure 2 que l'accord est très bon pour les différents champs appliqués.

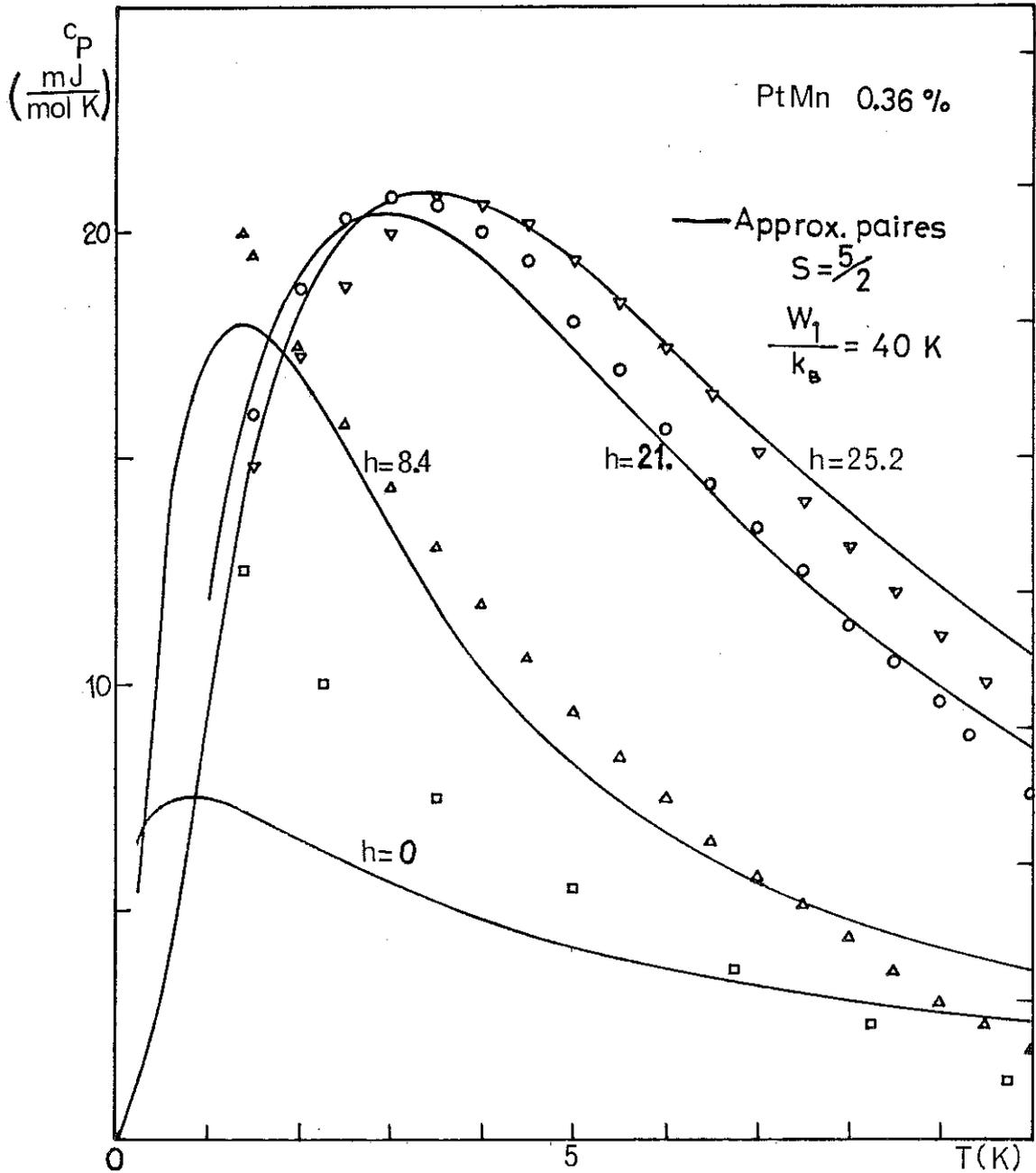
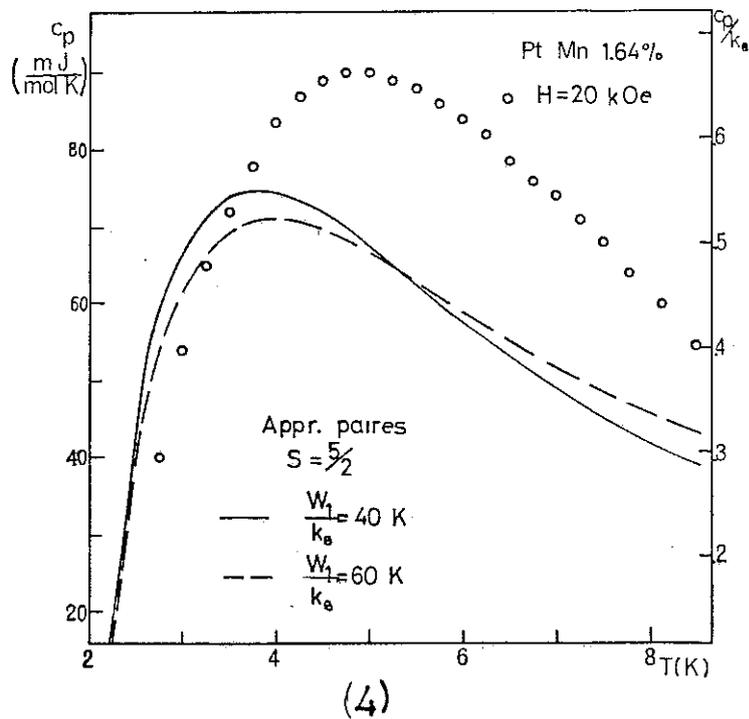
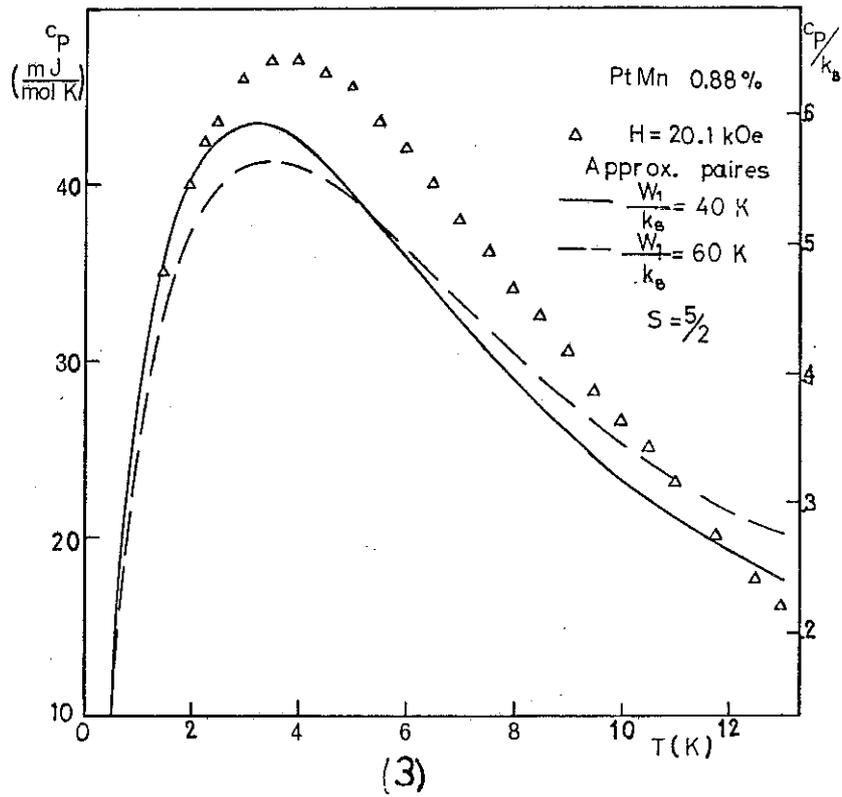


Figure 2 : PtMn,  $c = 0.36 \%$ . Chaleur spécifique sous champ en fonction de la température. Courbes théoriques données par  $c_p$  (II,27). Les valeurs du champ réduit indiquées dans figure correspondent au rapport  $H/c$  expérimental, normalisé avec  $W_1/k_B = 40 \text{ K}$ .

Avec l'interaction  $W_1/k_B = 40 \text{ K}$  nous avons essayé d'interpréter les courbes pour les échantillons plus concentrés. Comme nous pouvons le voir dans les figures 3 et 4, il n'y a qu'un accord qualitatif, les différences entre les courbes mesurées et calculées étant plus importantes lorsque le rapport  $H/c$  diminue. Pour  $c = 0.88 \%$ , il faut prendre  $W_1/k_B = 60 \text{ K}$  pour décrire au moins la position du pic (figure 3).



Figures 3 et 4 : Chaleur spécifique du PtMn en fonction de la température. Lorsque la concentration augmente, la différence entre les courbes théoriques  $c_p$  (II,27) et les courbes mesurées s'accroît, il faut prendre une interaction plus grande pour décrire au moins la position du pic.

Au fur et à mesure que la concentration augmente, on ne peut plus obtenir  $C_H$ , des impuretés, en retranchant de la chaleur spécifique de l'alliage, la chaleur spécifique de Pt pure. La présence des impuretés modifie de plus en plus la matrice et, comme les auteurs mêmes ont remarqué, ceci semble être particulièrement important pour le platine. Suivant la valeur du terme électronique et sa dépendance en température, on pourrait expliquer les différences : un terme supplémentaire  $T$  (à soustraire !) ferait diminuer la hauteur du pic et le déplacement vers des températures plus basses.

D'autre part, contrairement à ce qu'on trouve pour d'autres systèmes, pour le PtMn tous les paramètres caractéristiques :  $T_g$  (température du pic en faible champ alternatif),  $T_{max}$  (maximum de la chaleur spécifique), etc, augmentent avec la concentration ( $W_1/k_B \approx 60$  K décrit la position du pic pour  $c = 0.88$  % ; les effets sont encore plus marqués pour  $c = 1.64$  %, figure 4).

Quand  $h$  devient très petit, les effets super-paramagnétiques de l'approximation de paires que nous avons discuté pour l'entropie (p. 53) ont ici leurs conséquences : une fraction de la chaleur spécifique théorique étant localisée dans un pic de Dirac à  $T = 0$ , nous avons un manque de chaleur spécifique sous la courbe en fonction de  $T$ . Ceci est clair dans la figure 2, pour  $c = 0.36$  % et  $h = 0$ .

A haute température, il y a aussi une différence entre courbes théoriques et courbes mesurées. L'incertitude dans le terme de phonons est grande pour des températures de cet ordre là (10, 15 K).

Les données ne vont pas à des températures suffisamment basses pour vérifier le renforcement de la chaleur spécifique, à  $\tau < h$  par rapport à l'anomalie Schottky des spins libres, en particulier, le terme  $C_H = \gamma(H)T$  (II,28) prédit par la théorie.

B - CuMn

Pour analyser le comportement de la chaleur spécifique sous champ de ce système, nous avons pris les données de Phillips et al. (N.E. Phillips, 1978) : les mesures allant jusqu'aux très basses températures et les champs appliqués étant suffisamment hauts pour être dans le domaine paramagnétique, défini par la convergence en  $\xi$  de notre formule (II, 10),  $\xi < \xi_c(z)$ , même à  $T = 0$ , on s'attendait à voir le comportement linéaire initial prédit,  $c = \gamma(H)T$ . Mais le CuMn a le désavantage d'avoir une interaction hyperfine qui dépasse toute autre contribution à ces températures. La détermination très précise de ce terme est donc essentielle afin de se prononcer sur le vrai comportement initial de la chaleur spécifique dû seulement à l'interaction RKKY. D'autre part, ce système a aussi ses avantages : une température de Kondo très basse (Hischkoff, Symko et Wheatly, 1971). Le CuMn est l'exemple typique des verres de spins. Il a été très étudié dans d'autres aspects (nous avons discuté dans le chapitre IV les résultats d'aimantation ; il y a aussi beaucoup de données de chaleur spécifique en champ nul : Fogle, Ho et Phillips (1973), Martin (1978), pour ne citer que les plus récents.

Pour les deux échantillons, 96.6 ppm et 231 ppm, la chaleur spécifique due à l'interaction entre impuretés a été calculée de la façon suivante par les expérimentateurs :

$$c_m = c_{m\text{alliage}} - c_{m\text{Cu pur, électronique}} - c_{m\text{Cu pur, réseau}} - AT^{-2} - A'T^{-2}$$

$$c_m = c'_m - AT^{-2} - A'T^{-2}$$

A est le coefficient du terme correspondant à l'interaction hyperfine dans le Cu pur ; A' un coefficient de correction déterminé en ajustant les chaleurs spécifiques des alliages à très basse température avec l'expression :

$$c'_m = (A+A')T^{-2} + BT + CT^2$$

La loi  $BT + CT^2$  est purement phénoménologique. Elle est discutable d'après notre résultat pour le développement de  $C_p$  dans cette limite (II,28). En effet, le terme après BT serait en  $T^3$  et non pas en  $T^2$  mais nous avons aussi les contributions non analytiques. Pour 9 kOe, le terme en  $T^{-2}$  n'était pas suffisamment fort pour faire le même type d'analyse. Ici,  $A'$  a été calculée par extrapolation des valeurs obtenues pour des champs plus forts. Il y a donc pour ce champ une incertitude considérable pour le terme hyperfin qui est cependant moins importante en valeur absolue. Les données expérimentales ont été évaluées en considérant les coefficients  $A$  et  $A'$  donnés dans le tableau 1.

| c (ppm Mn) | H (kOe)   | A (mJK/mol alliage)     | A' (mJK/mol alliage)  |
|------------|-----------|-------------------------|-----------------------|
| 96.6       | 0         | 0                       | $5.1 \times 10^{-4}$  |
|            | 9         | $2.5935 \times 10^{-3}$ | $4.9 \times 10^{-4}$  |
|            | 38        | $4.6234 \times 10^{-2}$ | $8.4 \times 10^{-3}$  |
|            | 70        | $1.5689 \times 10^{-1}$ | $3.0 \times 10^{-2}$  |
| 231        | 0         | 0                       | $1.22 \times 10^{-3}$ |
|            | 9         | $2.5852 \times 10^{-3}$ | $1.22 \times 10^{-3}$ |
|            | 27.9 (28) | $2.4923 \times 10^{-2}$ | $1.42 \times 10^{-3}$ |
|            | 38        | $4.4738 \times 10^{-2}$ | $1.33 \times 10^{-3}$ |

Tableau 1.

Nous avons donc ajusté les données sous la forme  $c = c'_m - (A+A')T^{-2}$  avec l'expression (II,27) donnée par l'approximation de paires, en cherchant le  $W_1/k_B$  optimal pour des valeurs de  $S$  autour de la valeur déduite de l'aimantation dans le chapitre IV. Nous avons trouvé que pour  $c = 231$  ppm avec les mêmes paramètres  $S = 1.9 \pm 0.1$  et  $W_1/k_B = (650 \pm 50)^\circ K$  nous pouvons reproduire assez bien la hauteur et la position des pics (figure 5).

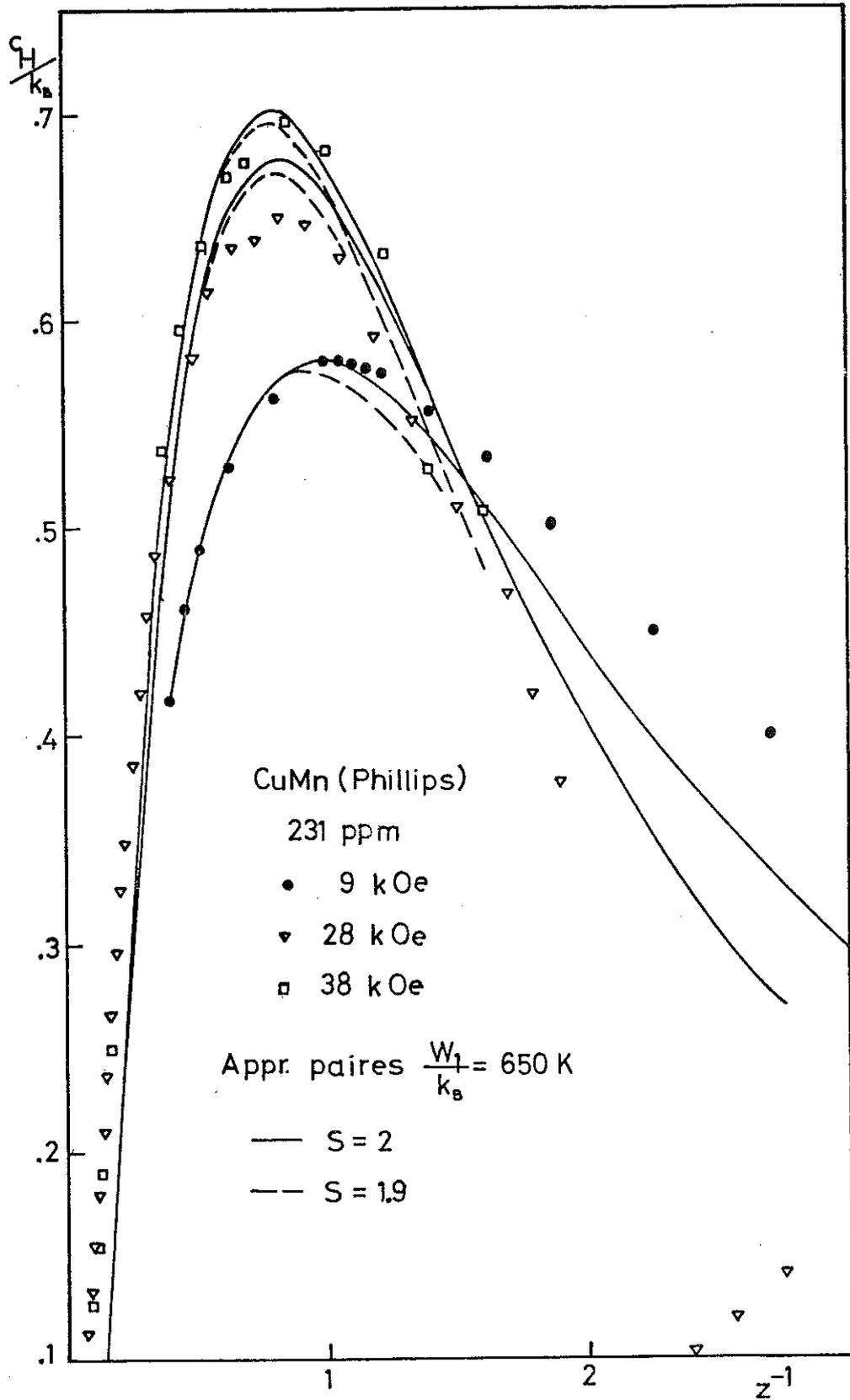


Figure 5 : CuMn,  $c = 231$  ppm. Chaleur spécifique sous champ en unités de  $k_B$ , en fonction de  $z^{-1} = k_B T / g \mu_B H$ . Les mêmes paramètres  $S \approx 2$  et  $W_1/k_B = 650 \text{ K}$  déduits de l'aimantation (chapitre III, partie C) permettent de décrire avec  $c_p$  (II,27) les points mesurés.

Pour 96.6 ppm les maxima théoriques sont plus hauts que ceux mesurés (figure 6) C'est la situation opposée par rapport au cas du PtMn. L'accord ne s'améliore pas en augmentant l'interaction car, dans ce cas, les pics se déplacent vers des valeurs plus élevées de T/H.

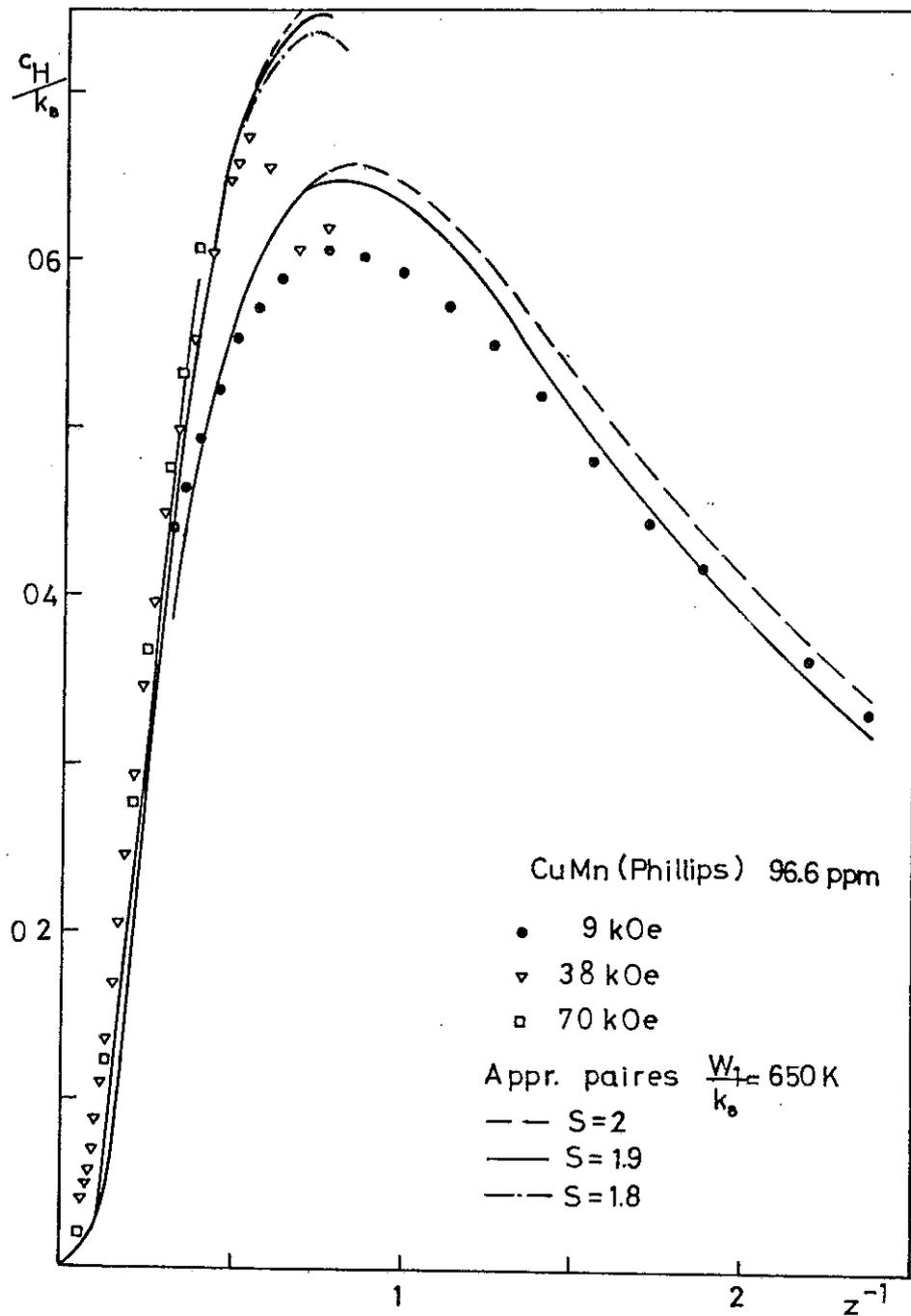


Figure 6 : CuMn,  $c = 96.6$  ppm. Chaleur spécifique sous champ en fonction de  $z^{-1} = k_B T / g \mu_B H$ . Courbes théoriques  $c_p$  (II,27) calculées avec les paramètres déduits de l'aimantation (III,c).

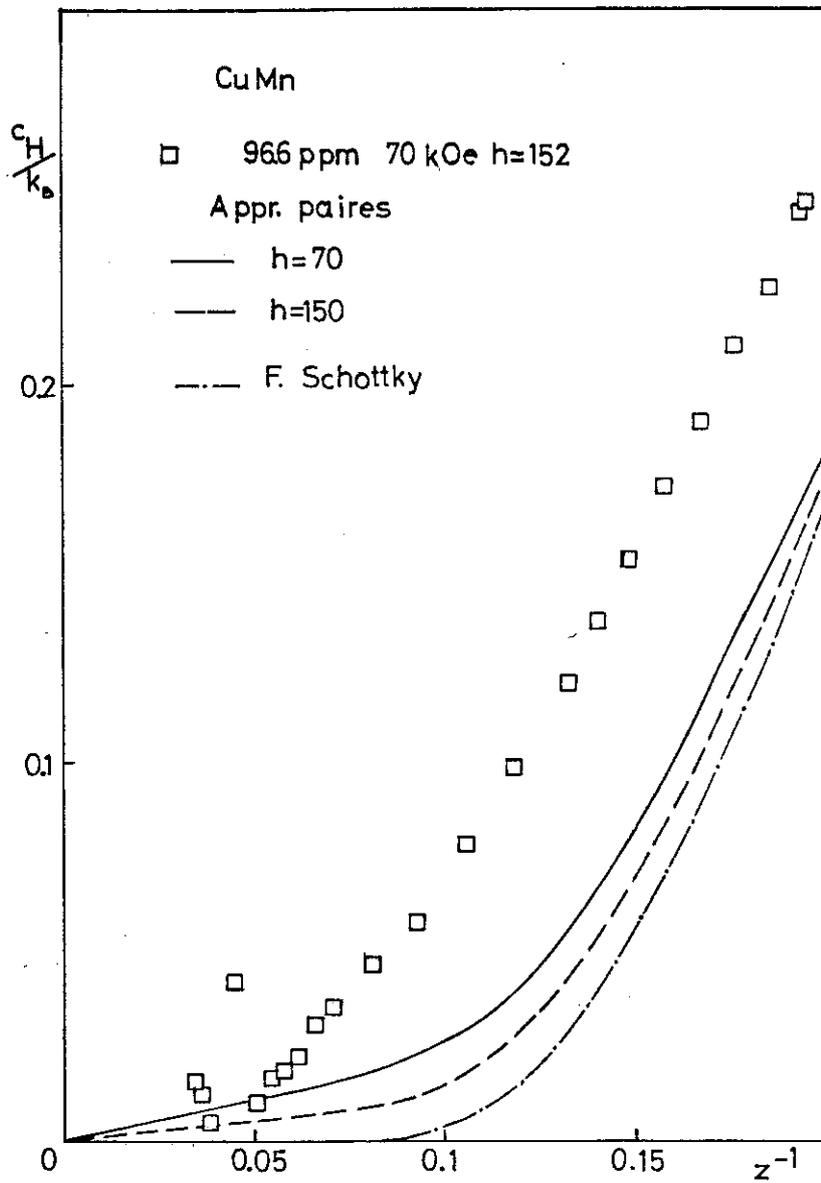
Par contre, à très basse température, nous avons, pour les deux échantillons, un renforcement très intéressant de la chaleur spécifique mesurée, par rapport au modèle RKKY.

Pour  $c = 96.6$  ppm et  $H = 70$  kOe, nous avons le champ réduit le plus grand :  $h \approx 150$  ; comme nous pouvons le voir dans la figure 7, la courbe expérimentale dépasse largement la courbe théorique. Même en augmentant l'interaction jusqu'au double ( $h \approx 70$ ), on ne pourrait pas reproduire ces données. Bien que le terme d'interaction hyperfine introduise une grande incertitude dans cette région ( $\Delta c_{\text{hyperfine}} = .187 k_B$  pour  $T = .35$  K, décroissance rapide pour  $T > .35$  K), il est certain qu'il ne peut pas être encore plus grand : dans ce cas, quelques points deviendront négatifs. D'autre part, on dirait que la pente théorique (qui ne serait pas à confondre avec la pente initiale !) est bonne : les courbes sont presque parallèles.

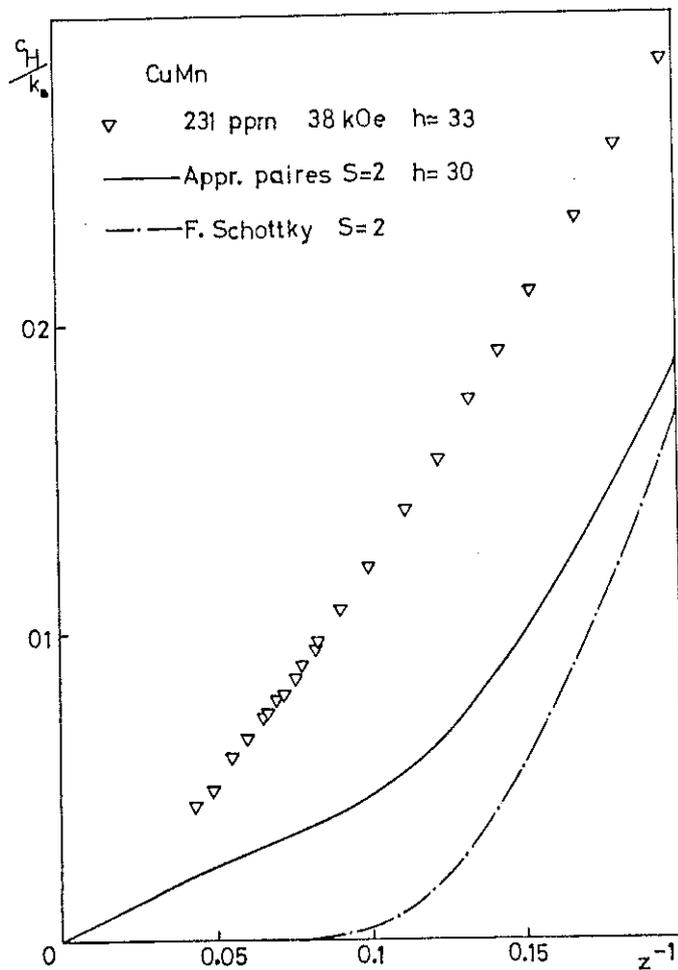
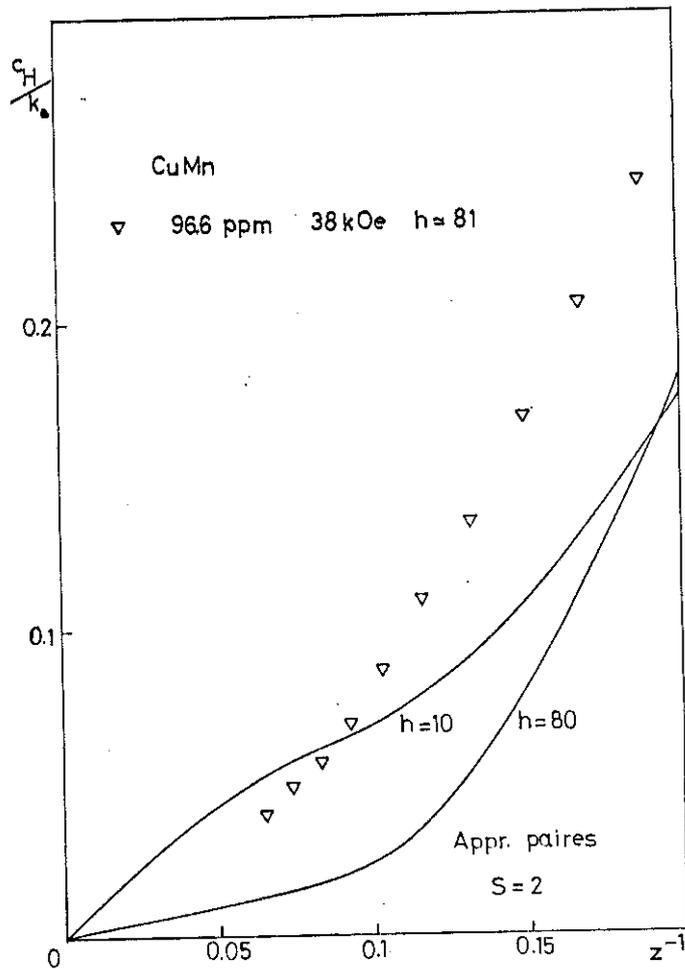
On peut affirmer qu'il y a là un autre effet qui s'ajoute à l'interaction RKKY pour donner ce surplus de dégénérescence car, pour un  $h$  de cet ordre là, même le deuxième coefficient viriel, voir équation (I,36), suffit entièrement pour décrire quantitativement la chaleur spécifique du modèle RKKY.

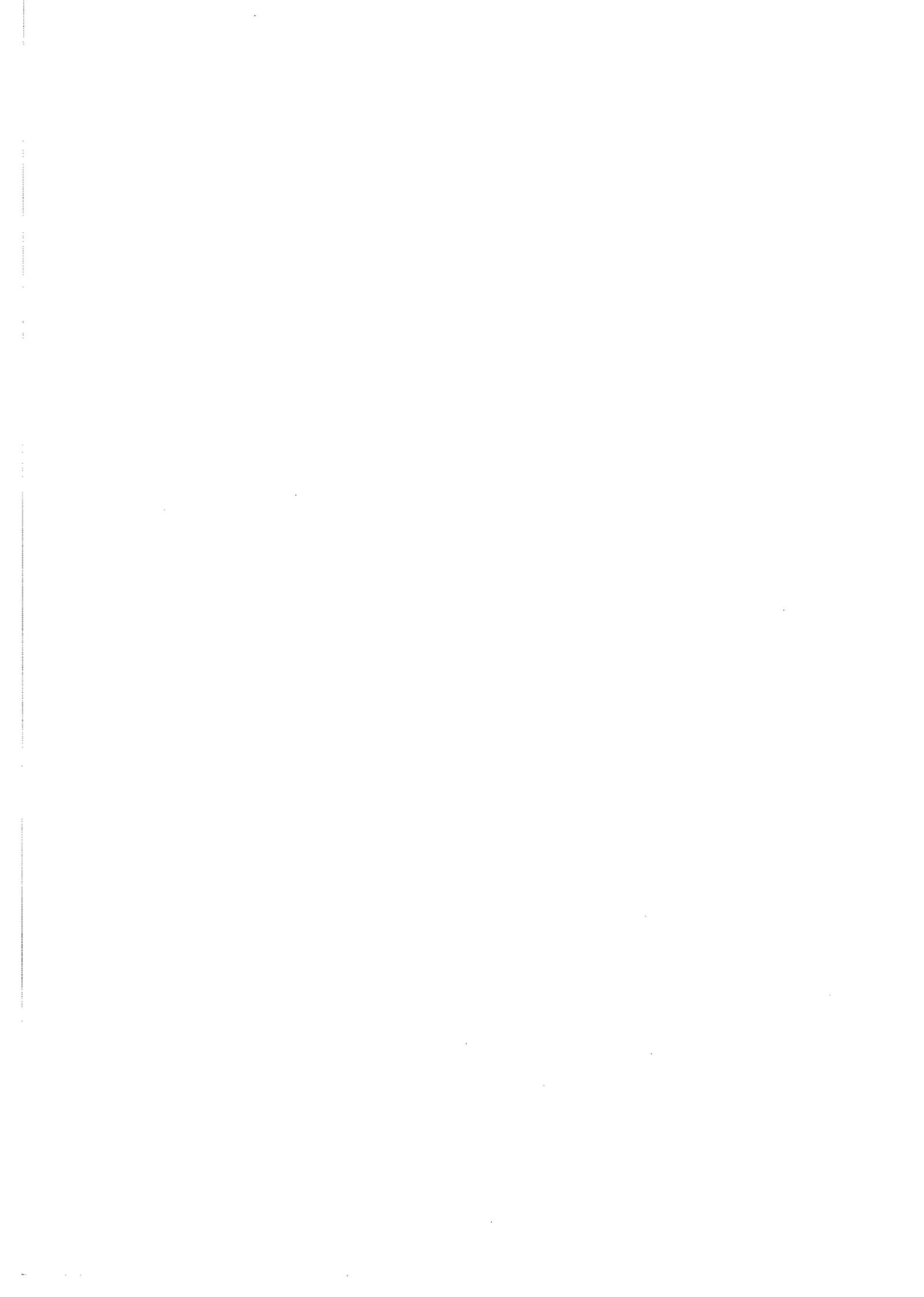
Dans les autres cas analysés,  $h \approx 81$  (figure 8) et  $h \approx 33$  (figure 9) nous avons trouvé toujours le même effet. Nous voyons dans la figure 8 qu'une valeur plus élevée pour l'interaction  $W_1$  ne peut pas en être l'explication car le maximum de Schottky serait largement déplacé.

Comme conclusion, nous pouvons dire que les valeurs du spin et de l'interaction déduites dans le chapitre IV à partir de données d'aimantation permettent d'interpréter assez bien l'évolution avec le champ des maxima de chaleur spécifique. Par contre, à basse température ( $T \ll h \sim 2\pi S$ ) le système présente une nette déviation par rapport au modèle RKKY. En faible champ, aucune théorie quantitative pour le modèle RKKY à  $T \ll 1$  existe. Il est donc à présent impossible de tirer des conclusions analogues des données expérimentales dans ce régime.



Figures 7, 8 et 9 : CuMn : Chaleur spécifique sous champ à basse température. La courbe  $c_p$  (II,27) est déjà très renforcée par rapport à la fonction de Schottky mais elle n'arrive pas à décrire les points mesurés. Nous voyons qu'il ne s'agit pas d'augmenter l'interaction. Ce surplus de dégénérescence ne peut pas être expliqué dans le modèle RKKY (voir texte).





## C O N C L U S I O N S

Nous avons fait une étude théorique détaillée des fonctions thermodynamiques pour un ensemble de moments magnétiques couplés en paires par l'énergie d'échange RKKY et soumis à un champ macroscopique.

D'abord, nous avons mis en évidence, par le développement en puissances de la concentration, que les deux premiers coefficients viriels de cet ensemble sont identiques à ceux du modèle RKKY collectif ( $N_1$  moments en interaction,  $N_1 \rightarrow \infty$ ). Nous avons d'ailleurs explicité quelques points à propos du développement viriel de (L.K) qui ne sont pas évidents, lors d'une première lecture de leur papier. Nous avons aussi donné un exemple de l'insuffisance du développement viriel limité, lorsque  $c\bar{W}_1$  augmente par rapport à  $k_B T$  : l'aimantation  $m \approx m^{(1)} + m^{(2)}$ .

Nos formules analytiques en fonction du paramètre viriel,  $\xi = \beta c\bar{W}_1$ , combinées avec des programmes d'affinement à l'ordinateur, nous ont permis de nombreuses comparaisons quantitatives avec des données expérimentales d'aimantation et de chaleur spécifique sous champ dans le domaine paramagnétique. L'information obtenue sur l'amplitude  $\bar{W}_1$  et la valeur du moment dans les différents alliages est rassemblée dans le tableau suivant.

Nous avons adopté le point de vue que le comportement paramagnétique doit coïncider en gros avec le domaine de convergence dans le plan (T,H) de la série virielle pour notre ensemble. Phénoménologiquement, la température de convergence en champ nul,  $T_c(0)$ , et la température expérimentale du "cusp" de susceptibilité,  $T_g$ , sont reliées par  $2T_g \approx T_c(0)$ . Des déviations notables à cette règle ont été observées pour deux matrices à susceptibilité de Pauli renforcée, le platine et le scandium.

| SYSTEME | EXPERIENCE         | SPIN            | $W_1/k_B$ (K) | REFERENCE                     | D'APRES L'APPROX. DE PAIRES |               |
|---------|--------------------|-----------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------|
|         |                    |                 |               |                               | SPIN                        | $W_1/k_B$ (K) |
| AuMn    | RESISTIVITE        |                 | 592           | MATHO, BEAL-MONOD (MBM, 1972) |                             |               |
|         | AIMANTATION        | $2.25 \pm 0.1$  | $137 \pm 17$  | LIU, KASELL, SMITH (1975)     | $2.25 \pm 0.08$             | $175 \pm 20$  |
| AgMn    | RESISTIVITE        |                 | 615           | MBM, 1972                     |                             |               |
|         | AIMANTATION        | $2.23 \pm 0.01$ | $217 \pm 36$  | PON-WEIHOU, COLES (1975)      | $2.05 \pm 0.05$             | $200 \pm 10$  |
|         | AIMANTATION        | $1.96 \pm 0.1$  | $198 \pm 23$  | F.W. SMITH (1976,b)           |                             |               |
| CuMn    | RESISTIVITE        |                 | 998           | MBM, 1972                     |                             |               |
|         | AIMANTATION        |                 |               | CAREAGA (1967) MANHES (1971)  | $1.83 \pm 0.02$             | $650 \pm 50$  |
|         | AIMANTATION        | $1.88 \pm 0.05$ | $613 \pm 74$  | F.W. SMITH (1976,c)           |                             |               |
|         | CHALEUR SPECIFIQUE |                 |               | N. PHILLIPS (1979)            | $1.9 \pm .1$                | $650 \pm 50$  |
| ZrMn    | AIMANTATION        | $2.0 \pm 0.2$   | 113 K         | JONES et al (1977)            | $1.9 \pm .1$                | $170 \pm 15$  |
| PtMn    | RESISTIVITE        | 2               | 60 K          | KÄSTNER, WASSERMANN           |                             |               |
|         | CHALEUR SPECIFIQUE | 2               | 50 K          | MATHO and THOLENCE (1978)     | 5/2                         | $40 \pm 5$    |
| ScGd    | AIMANTATION        |                 |               | CAUDRON et al (1979)          | 3.9 à 4.1                   | $28 \pm 2$    |
| YGd     | AIMANTATION        |                 |               | CAUDRON et al (1979)          | 3.5 à 3.9                   | $19 \pm 4$    |

Le domaine (T,H) à l'intérieur duquel on observe des phénomènes de métastabilité dans un verre de spin n'est pas encore très bien délimité expérimentalement. La température  $T_c(H)/2$  donne une orientation théorique qualitative où cette courbe limite serait à situer dans les alliages dilués. Bien entendu, notre domaine d'application pour l'ensemble des paires en équilibre thermodynamique a été justement le domaine complémentaire,  $T \gtrsim T_c(H)/2$ .

La comparaison avec le développement viriel a aussi permis de délimiter le domaine de validité pour les lois asymptotiques du modèle RKKY et de préciser le comportement pré-asymptotique.

Vue l'importance qu'a prise, dans la littérature expérimentale, l'analyse des aimantations en fort champ, nous avons établi un certain nombre de "recettes". D'abord, une bonne connaissance du moment  $m_{sat}$  est indispensable pour l'appréciation du petit terme  $-m_{\infty} H_0(\tau)/H$  qui domine l'écart à la saturation. Nous avons donné la relation  $m_{\infty} = (1+\varepsilon(\tau))m_{sat}$  permettant de corriger la valeur de  $m_{\infty}$ , trouvée par extrapolation vers  $H = \infty$  dans un diagramme en  $1/H$ . La correction  $\varepsilon(\tau)$  atteint quelques % pour  $\tau \gg \tau_s$  et devient nulle pour  $\tau \leq \tau_s$ . Il est donc préférable de déterminer  $m_{sat}$  à partir de données basse température.

Nous avons aussi précisé la valeur du champ d'inflexion,  $H_1(\tau)$ , autour duquel les aimantations n'ont pas de courbure dans un diagramme en  $1/H$ . C'est là un nouveau paramètre qui n'était pas nécessaire tant que l'on supposait que le comportement en  $1/H$  était asymptotique. Enfin, le champ  $H_0(\tau)$ , dont la dépendance expérimentale de la température était inexpiquée, a trouvé une interprétation quantitative. Ces outils d'analyse s'appliquent à une large gamme de valeurs du spin, avec les constantes numériques rassemblées au tableau (III,1).

Les exemples du chapitre IV suggèrent quelques expériences supplémentaires :

(i) Il serait souhaitable de mesurer au moins une fois une courbe d'aimantation à  $\tau \sim \tau_s + 2S$ , de façon à atteindre réellement le régime

asymptotique après avoir traversé l'inflexion autour de  $1/H_1$ . Il faut mesurer dans une gamme  $5H_1 \gtrsim H > H_1/2$ . Par un choix judicieux de  $T/c$  on peut se placer au minimum de la courbe  $H_1(\tau)$ . Dans l'AgMn, il faut  $T/c \sim 1.5$  mK/ppm et  $165$  Oe/ppm  $\gtrsim H/c > 20$  Oe/ppm. On voit que ce n'est pas impossible : Pour  $c \sim 660$  ppm,  $T = 1$  K, on a  $H_1 \sim 2$  Tesla et il faut augmenter  $H$  jusqu'à  $\sim 10$  Tesla.

ii) Il serait aussi souhaitable d'avoir une confirmation expérimentale qu'à  $\tau < \tau_g$  le champ  $H_0$  devient réellement une constante et prend la valeur de (L.K). Quelques points du CuMn (F.W. Smith, 1976,c) se trouvent déjà dans ce régime.

iii) Pour le ZrMn (et éventuellement le ScGd et le YGd), il faut vérifier expérimentalement l'influence de l'anisotropie de la matrice, par exemple, en tournant l'échantillon par rapport au champ. Notre analyse suggère qu'une petite fluctuation mal contrôlée de la matrice peut complètement masquer le terme en  $H^{-1}$ .

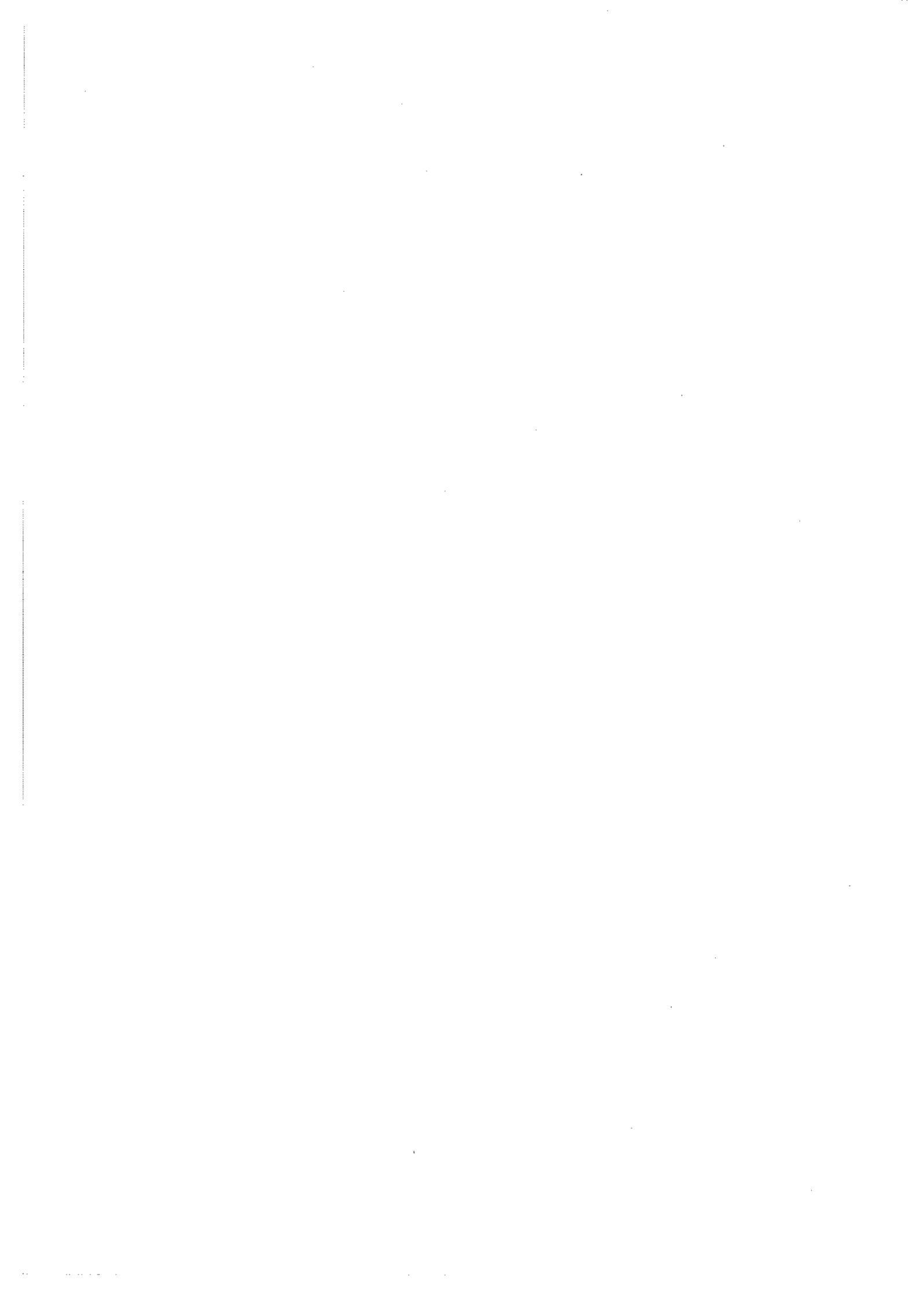
L'application à la chaleur spécifique sous champ des CuMn et PtMn a donné de bons résultats en ce qui concerne la déformation des maxima,  $c_H(T_{\max})$ , par rapport à la formule de Schottky. Par contre, dans les régimes haute et basse température, souvent masqués, respectivement par la contribution des phonons et l'interaction hyperfine, nous sommes encore loin d'une explication quantitative. Pourtant, les corrections par rapport au modèle RKKY exact sont évanescences si on augmente suffisamment le champ réduit. Nous pouvons affirmer que la chaleur spécifique sous champ de CuMn présente un excès très net à basse température qui ne s'explique pas par le modèle RKKY.

Une analyse plus poussée, à la fois théorique et expérimentale, de cet effet est souhaitable.

Le régime du couplage fort d'un ensemble super-paramagnétique que nous avons discuté théoriquement, n'a pas de correspondant dans les alliages RKKY, dû aux phénomènes de blocage collectif en dessous de  $T_g$ . Une application pourra peut-être se trouver dans des systèmes linéaires

qui présentent des chaînes Heisenberg désordonnées (Shchegolev, 1972).

Dans les systèmes à susceptibilité de Pauli renforcée, le PtMn, le ScGd et le YGd, nous avons trouvé des écarts entre théorie et expérience qui seront certainement inexplicables par un calcul encore plus poussé avec le modèle RKKY. Étonnamment, le CuMn aussi rentre moins bien dans le cadre de ce modèle que l'AuMn et l'AgMn, pour lesquels la description peut être considérée comme "parfaite".



A P P E N D I C E

A - FACTORISATION DE LA FONCTION DE PARTITION DE PAIRES

Comme nous l'avons vu dans (I,18) nous pouvons factoriser la fonction de partition de paires :

$$Z_{12}(w, z) = A_{2S}(z) e^{-wS(S+1)} P_{n_S}(e^w, z)$$

$$P_{n_S}(x, z) = \sum_{J=0}^{2S} \frac{A_J(z)}{A_{2S}(z)} x^{\frac{1}{2}J(J+1)} = \prod_{\ell=1}^{n_S} (e^w - e^{w_\ell(z)})$$

Pour  $S = 1/2$  ( $n_S = 1$ ) et  $S = 1$  ( $n_S = 3$ ) nous pouvons calculer les racines  $x_\ell(z) = e^{w_\ell(z)}$  analytiquement (Abramowitz et Stegun, 1968) ; pour les spins suivants ( $n_S \geq 6$ ) les racines se calculent numériquement.

Pour exprimer  $w_\ell^{(1)}(z) = \frac{dw_\ell}{dz}$  en fonction de la racine  $x_\ell(z)$ , nous définissons  $P'(x, z) = dP_{n_S}(x, z)/dx$  et  $P^{(1)}(x, z) = dP_{n_S}(x, z)/dz$ . Nous avons alors :

$$w_\ell^{(1)}(z) = - \frac{P^{(1)}(x, z)}{xP'(x, z)} \quad x = x_\ell(z)$$

Quand nous avons deux racines identiques  $x_\ell(\underline{z}) = x_{\ell'}(\underline{z})$ , c'est le processus limite  $z \rightarrow \underline{z}$  qui définit  $w_\ell^{(1)}(\underline{z})$ .

Pour  $w_\ell^{(2)}(z) = dw_\ell^{(1)}/dz$  nous devons dériver encore une fois les polynomes  $P'$  et  $P^{(1)}$  ;

$$w_\ell^{(2)}(z) = - \frac{1}{xP'(x, z)} \{ P^{(2)} + w_\ell^{(1)}(z) [2xP'(x, z) + w_\ell^{(1)}(z)(xP'(x, z) + x^2P''(x, z))] \}$$

évalué pour  $x = x_\ell$  (voir Matho, 1979).

## B - LE CALCUL DES RACINES

La subroutine MULLERC, CERN PROGRAM LIBRARY, calcule les racines jusqu'à un certain  $z$ , dépendant du degré du polynome  $P_{n_s}$ . Au-delà de ce  $z$  limite, donné approximativement par la relation :

$$z_{\text{limite}} = \frac{30}{S} + \frac{60}{S^2}$$

nous utilisons l'expression approximée pour les racines (I,20). A ce point  $z \approx z_{\text{limite}}$  les racines calculées par Mullerc et celles données par (I,20) sont presque identiques. Le changement de subroutine se fait sans discontinuité pour les fonctions thermodynamiques contenant des premières dérivées, des petits pics très localisés apparaissent lorsque nous utilisons les deuxièmes dérivées.

## C - LE CALCUL DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Les fonctions thermodynamiques pour des spins non semi-entiers doivent être interprétées par interpolation entre les spins quantiques adjacents. Nous avons interpolé toujours avec une parabole.

Pour le calcul d'énergie libre dans l'approximation de paires nous avons besoin de la fonction gamma, nous avons pris le programme COMPLEX FUNCTION GAMMA, CERN PROGRAM LIBRARY.

Pour les fonctions thermodynamiques, la fonction  $\psi^{(n)}$  est nécessaire. Un ancien programme de  $\Psi$ , la fonction digamma, a été modifié et permet de calculer jusqu'à  $\psi^{(2)}$ .

Nous appelons ARGU 12 la subroutine qui calcule  $w_\ell^{(1)}$  et  $w_\ell^{(2)}$  à partir des racines.

Nous donnons ci-après les "listings" des programmes les plus importants.

## Entropie

```

FUNCTION SH(S,X,Z)
DIMENSION AO(37),C(37),U1(36),U2(36)
COMPLEX C,U1,U2,UPS,U,SHF,SHG,CPSI,GX,SHL,CGAMMA,PHAS
DATA PI/3.141592653589793/
IS1=2*(S+.1)+1
N=.5*(IS1-.5)**2
ZLIM=(30./S)+(60./(S**2))
E=ZLIM/(Z+.000001)-1.
IF(E) 60,10,10
10 DO 12 I=1,37
12 AO(I)=0.
    I=N+1
    DO 18 J=1,IS1
        I=I+1-J
        IF(Z) 16,14,16
14 AO(I)=(2*J-1.)/(2*IS1-1.)
        GO TO 18
16 AO(I)=SINH((J-.5)*Z)/SINH((IS1-.5)*Z)
18 CONTINUE
    CALL MULLERC(AO,N,C)
    GO TO 70
60 ISIP=IS1-1
    L=1
    DO300 J=1,ISIP
    DO200 K=1,J
        PHA=PI*(2.*K-1.)
        PHAS=CMPLX(0.,PHA)
        C(L)=CEXP(1./J*(ALOG(SINH((J-.5)*Z))-ALOG(SINH((J+.5)*Z))+PHAS))
200 L=L+1
300 CONTINUE
70 CALL ARGU12(S,Z,C,U1,U2)
    IF(Z) 20,19,20
19 SHL=ALOG(2.*S+1.)-.5*N*X
    GOT027
20 SAS=SINH((S+.5)*Z)/SINH(.5*Z)
    SHL=ALOG(SAS)-Z*B(S,Z)-.5*N*X
27 CONTINUE
    DO 40 L=1,N
    DO 30 L1=1,2
        X1=(2-L1)*X
    DO 21 L2=1,2
        UPS=(3-2*L2)*CMPLX(0.,-.5/PI)*CLOG(-C(L))
        U=.5*(1.+X1)+UPS
        GX=CGAMMA(U)
        SHF=CLOG(GX)
        SHG=-(Z*(3-2*L2)*U1(L)+.5*X1)*CPSI(0,U)
21 SHL=SHL+(SHF+SHG)*.5*(2*L1-3)
30 CONTINUE
40 CONTINUE
    SH=REAL(SHL)
    RETURN
END

```

## Chaleur spécifique

```

1  FUNCTION CH(S,X,Z,K)
   DIMENSION AO(37),C(37),U1(36),U2(36)
   COMPLEX C(37),CHF,CHG,CHL,U1(36),U2(36),U,CPSI,PHAS
   DATA PI/3.141592653589793/
5  IS1=2*(S+.1)+1
   B=.5*(IS1-.5)**2
   IF(K) 20,10,20
10  ZLIP=(30./S)+(60./(S**2))
   E=ZLIP/(Z+.000001)-1.
10  IF(E) 60,50,50
   50  1051 I=1,37
   51  AO(I)=0.
       I=I+1
       DO 18 J=1,IS1
15  I=J+1-J
       IF(Z) 16,14,16
14  AO(I)=(2*J-1.)/(2*IS1-1.)
       GO TO 18
18  AO(I)=SINH((J-.5)*Z)/SINH((IS1-.5)*Z)
20  18 CONTINUE
   CALL FULLER(C(AO,N,C))
   GO TO 70
60  ISIP=IS1-1
   L=1
25  DO300 J=1,ISIP
       DO200 KK=1,J
           PHA=PI*(2.*KK-1.)
           PHAS=CMPLX(0.,PHA)
           C(L)=CEXP(1./J*(ALOG(SINH((J-.5)*Z))-ALOG(SINH((J+.5)*Z))+PHAS))
30  200 L=L+1
       300 CONTINUE
       70  CALL ARGOLI2(S,Z,C,U1,U2)
       75  CHL=Z**2**1(S,Z)+.5*Z**X
           DO 40 L=1,N
35  GO 30 L1=J,2
           X1=(2-L1)*X
           U=.5*(1.+X1)+CMPLX(0.,-.5/PI)*CLOG(-C(L))
           CHF=Z**2*U2(L)*CPSI(0,U)
           CHG=(Z*U1(L)+.5*X1)**2*CPSI(1,U)
40  30  CHL=CHL+(CHF+CHG)*(2*L1-3)
       40 CONTINUE
       CH=REAL(CHL)
       RETURN
   END

```

### Aimantation

```
FUNCTION AMH(S,X,Z,KP) 1
DIMENSION AO(37),C(37),U1(36),U2(36)
COMPLEX C,U1,U2,UPS,U,CPSI,AMHL,AMHP,PHAS
DATA PI/3.141592653589793/
IS1=2*(S+.1)+1 5
N=.5*(IS1-.5)**2
IF(KP) 11,13,11
13 ZLIM=(30./S)+(60./(S**2))
E=(ZLIM/(Z+.000001))-1.
IF(E) 60,10,10 10
10 DO 12 I=1,37
12 AO(I)=0.
I=N+1
DO 18 J=1,IS1
I=I+1-J 15
IF(Z) 16,14,16
14 AO(I)=(2*J-1.)/(2*IS1-1.)
GO TO 18
16 AO(I)=SINH((J-.5)*Z)/SINH((IS1-.5)*Z)
18 CONTINUE 20
CALL MULLERC(AO,N,C)
GO TO 70
60 ISIP=IS1-1
L=1
DO300 J=1,ISIP 25
DO200 K=1,J
PHA=PI*(2.*K-1.)
PHAS=CMPLX(0.,PHA)
C(L)=CEXP(1./J*(ALOG(SINH((J-.5)*Z))-ALOG(SINH((J+.5)*Z))+PHAS))
200 L=L+1 30
300 CONTINUE
70 CALL ARGU12(S,Z,C,U1,U2)
11 AMHL=BL(S,Z)
DO40 L=1,N
DO30 L1=1,2 35
X1=(2-L1)*X
DO21 L2=1,2
UPS=(3-2*L2)*CMPLX(0.,-.5/PI)*CLOG(-C(L))
J=.5*(1.+X1)+UPS
AMHP=U1(L)*(3-2*L2)*CPSI(0.U) 40
21 AMHL=AMHL-.5*(3-2*L1)*AMHP
30 CONTINUE
40 CONTINUE
AMH=REAL(AMHL)
RETURN 45
END
```

### Susceptibilité

```
FUNCTION SUSC(S,X,Z,K)
DIMENSION AO(37),C(37),U1(36),U2(36)
COMPLEX C,U1,U2,SUSCE,SUSCG,U,PHAS,CPSI
DATA PI/3.141592653589793/
ISI=2*(S+.1)+1
N=.5*(ISI-.5)**2
IF(K) 20,10,20
10 ZLIM=(50./S)+(60./(S**2))
E=ZLIM/(Z+.000001)-1.
IF(E) 30,50,50
50 DOBI I=1,37
51 AO(I)=0.
   I=I+1
   DO 18 J=1,ISI
   I=I+1-J
   IP(Z) 16,14,16
14 AO(I)=(2*J-1.)/(2*ISI-1.)
   GO TO 18
16 AO(I)=SINH((J-.5)*Z)/SINH((ISI-.5)*Z)
18 CONTINUE
   CALL MULLERC(AO,N,C)
   GO TO 70
60 JSIP=ISI-1
   L=1
   DO300 J=1,JSIP
   DO200 KK=1,J
   PHA=PI*(2.*KK-1.)
   PHAS=CMPLX(C.,PHA)
   C(L)=CEXP(1./J*(ALOG(SINH((J-.5)*Z))-ALOG(SINH((J+.5)*Z))+PHAS)
200 L=L+1
300 CONTINUE
70 CALL ARGUI2(S,Z,C,U1,U2)
20 SUSCE=B1(S,Z)
   DO 40 L=1,N
   DO 30 LI=1,2
   XI=(2-LI)*X
   U=.5*(1.+XI)+CMPLX(0.,-.5/PI)*CLOG(-C(L))
   SUSCF=U2(L)*CPSI(1,U)
   SUSCG=U1(L)*U1(L)*CPSI(1,U)
30 SUSCE=SUSCE+(SUSCF+SUSCG)*(2*LI-3)
40 CONTINUE
SUSC=REAL(SUSCE)
RETURN
END
```

FUNCTION CPSI

```

COMPLEX FUNCTION CPSI(M,Z)
COMPLEX Z
COMPLEX U,V,H,P
DIMENSION B(7),P1(7)
DATA PI /3.14159 26535 89793/
DATA B1/+8.33333 33333 33333E-2, -8.33333 33333 33333E-3,
1      +3.96825 39682 53968E-3, -4.16666 66666 66667E-3,
2      +7.57575 75757 57576E-3, -2.10927 96092 79609E-2,
3      +8.33333 33333 33333E-2/
DO 10 I=1,7
10 B(I)=B1(I)
U=Z
X=REAL(U)
A=ABS(X)
IF(AIMAG(U) .EQ. 0.0 .AND. -A .EQ. AINT(X)) GO TO 5
IF(X .LT. 0.0) U=-U
V=U
H=0.
IF(A .GE. 15.0) GO TO 3
N=14-INT(A)
H=(-1.)**N*.5*(M**2-N+2)*(1./V)**(M+1)
IF(N .EQ. 0) GO TO 2
DO 1 I = 1,N
V=v+1.0
1 **=(-1.)**I*.5*(M**2-I+2)*(1./V)**(M+1)+H
2 V=v+1.0
3 R=1.0/V**2
DO 4 I1=1,7
4 B(I1)=B(I1)*(.5*(M-1)*(M-2)+I1*M*(2*(M-2)+(2*I1+1)*(N-1)))
CPSI=.5*(M-1)*(M-2)*(CLOG(V)-.5/V)-M/V*(M-2+.5*(2*M-3)/V
1+.5*(M-1)/V**2)-H
CPSI =CPSI-(1./V)**M*R*(B(1)+R*(B(2)+R*(B(3)+R*(B(4)+R*(B(5)+R*
1 (B(6)+R*(B(7)))))))
IF(X .GE. 0.0) RETURN
H=PI*(
V=CCOS(H)/CSIN(H)
CPSI = (-1.)**M*CPSI+.5*PI*(M-1)*(M-2)*(1./H+V)+PI
1**2*M*(2-M)*(1./H/H+V**2+1.)+PI**3*M*(M-1)*(1./H**3+V*(1.+V**2))
RETURN
5 PRINT 100,X
CODIGAM=U.
RETURN
100 FORV, I(IX,+6HCODIGAM ... ARGUMENT IS NON-POSITIVE INTEGER = .F20.2)
END

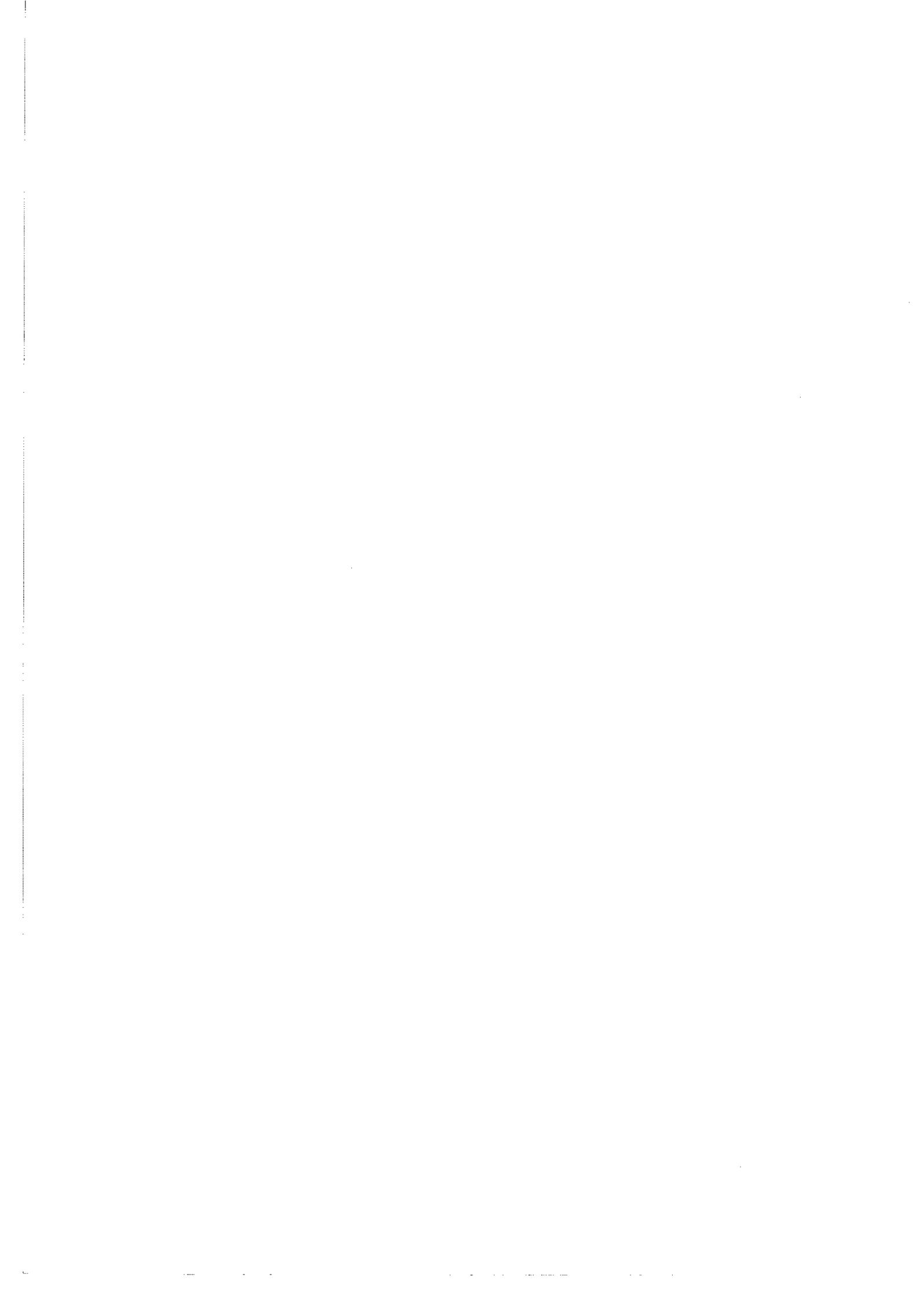
```



D - AJUSTEMENT DE COURBES

Nous avons utilisé le programme : (FUMILI, LIKELM), CERN  
PROGRAM LIBRARY - D510.

Cette subroutine minimise l'erreur par moindres carrés. Elle est appropriée pour des fonctions réelles, non polynomiales, à une variable. Elle permet de faire des ajustements par rapport à plusieurs paramètres à la fois à une grande vitesse.



R E F E R E N C E S

- M. ABRAMOWITZ and I.A. STEGUN (Editors) - Handbook of Mathematical Functions (Dover Publ., New York) (1968)  
a) 6.4.8 (page 260), b) 6.3.18 (259), c) 6.1.41 (257), d) 6.1.20 (256), e) 6.3.6 (258).
- A. BLANDIN, Thèse , Université Paris (1961).
- A.J. BRAY, M.A. MOORE and P. REED  
J. Phys. C : Solid State Physics 11, 1187 (1978).
- C.D. BREDL, F. STECLICH, H.v. LÖHNEYSEN and K. MATHO  
Proceedings LT 15 (Grenoble 1978) J. Physique C6-925 (1978).
- V. CANNELLA et J.A. MYDOSH  
Proc. Int. Conf. on Magnetism 2, 74 (Publ. House Nauka, Moscou 1974).
- J.A. CAPE and R.R. HAKE  
Phys. Rev. A 139, 142 (1965).
- J.A. CAREAGA  
Thèse, Université de Grenoble (1967).
- R. CAUDRON  
(Communication privée, 1979).
- CHANDRASEKHAR  
Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943).
- G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, K. GOBRECHT et R. TOURNIER  
Physical Rev. Lett. 20, 193 (1968).
- S.F. EDWARDS et P.W. ANDERSON  
J. Phys. F : Metal Physics 5, 965 (1975).
- W. FELSCH  
Z. Physik B 29, 203 (1978).

B. FISCHER and M.W. KLEIN

Phys. Rev. B 14, 5018 (1976).

W.H. FOGLE, J.C. HO and N.E. PHILLIPS

Proceedings LT 15 (Grenoble, 1978)

J. Physique C6-901 (1978).

R. FOURNEAUX

Thèse 3ème Cycle, Grenoble (1968).

J.M. FRANZ et D.J. SELLMYER

Phys. Rev. B 8, 5, 2083 (1973).

M. HANSON

J. Phys. F : Metal Phys. 8, n° 6 (1978).

E.C. HIRSCHKOFF, O.G. SYMKO, and J.C. WHEATLEY

J. Low Temp. Phys. 5, 155 (1971).

P.W. HOU and B.R. COLES

Phys. Rev. Lett. 35, 1655 (1975).

H.C. JONES, A.G. MONTGOMERY, I.B. LIN, J.W. LUE, H. NADLER, R.R. HAKE

Phys. Rev. B 16, n° 3, 1977.

J. KÄSTNER, E.F. WASSERMANN, K. MATHO, and J.L. THOLENCE

J. Phys. F : Metal Phys. 8, 103 (1978).

T. KASUYA

Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956).

K.M. KHANIN et G. SINAI

J. Stat. Phys. 20, n° 6, 573 (1979).

Y. KIMISHIMA, M. KOBAYASHI, R. SETO et Y. MIYAKO

J. Phys. Soc. Japan 43, n° 5, 1577 (1977).

M.W. KLEIN and R. BROUT, Phys. Rev. 132, 2412 (1963).

M.W. KLEIN

Phys. Rev. B 14, 11, 5008 (1976).

J. KONDO

Solid State Physics 23 (Academic Press, 1969).

J. KOPP

J. Phys. F : Metal Phys. 3, 1994 (1973).

A.I. LARKIN and D.E. KHMEL'NITSKII

Zh. Eksp. Teor. Fiz. 58, 1789 (1970) [Sov. Phys. JETP 31, 958 (1970)].

A.I. LARKIN, V.I. MEL'NIKOV et D.E. KHMEL'NITSKII

Zh. Eksp. Teor. Fiz. 60, 846 (1971).

Trad. Angl. Soviet Phys. JETP 33, n° 2, 458 (1971).

B. LEVESQUE, R. CAUDRON et P. COSTA

Proceedings International Conference of Magnetism, München, 1979.

J.C. LIU, B.W. KASELL et F.W. SMITH

Phys. Rev. B 11, 11, 4396 (1975).

H.v. LÖHNEYSSEN et J.L. THOLENCE

Z. Physik B 29, 319 (1978).

B. MANHES

Thèse, Université de Grenoble (1971).

D.L. MARTIN

Proceedings LT 15 (Grenoble, 1978) J. Physique C6-903 (1978).

K. MATHO et M.T. BEAL-MONOD

Phys. Rev. B 5, n° 5, 1899 (1972).

K. MATHO

J. Low Temp. Phys. 35, 165 (1979).

K. MATHO

(Communication privée, 1974).

K. MATHO

Proceedings of ICM'76 (Amsterdam 1976) - Physica 86-88B, 854 (1977).

K. MATHO

Proceedings of Statphys. 13 (Haïfa 1977). Annals of the Israël Physical Society 2, 902 (1978).

K. MATHO

J. Low Temp. Phys. 35 (1979) 165.

Y. MIYAKO, H. MORISHITA and T. WATANABE

J. Phys. Soc. Japan 27, 1071 (1969).

G.J. NIEUWENHUYS, M.F. PIKART, J.J. ZWART, B.M. BOERSTOEL and

G.J. VAN DEN BERG

Physica 69, 119 (1973).

N.E. PHILLIPS

(Communication privée, 1979).

S.J. POON and J. DURAND

Solid State Comm. 21, 793-795 (1977).

R. RAMMAL, R. SUCHAIL, and R. MAYNARD

Solid State Comm. 32, 487-491 (1979).

M.A. RUDERMAN and C. KITTEL

Phys. Rev. 96, 99 (1954).

B.V. SARKISSIAN and B.R. COLES

Commun. Phys. 1, 17 (1976).

I.F. SHCHEGOLEV

Phys. Status Solidi 12, 9 (1972).

F.W. SMITH

Phys. Rev. B 10, 2980 (1974).

F.W. SMITH

Phys. Rev. Lett. (Comments) 36, 20, 1221 (1976,a).

F.W. SMITH

Phys. Rev. B 13, n° 7, 2976 (1976,b).

F.W. SMITH

Phys. Rev. B 14, n° 1, 241 (1976,c).

F.W. SMITH (Communication privée, 1978).

J. SOULETIE

Thèse, Université de Grenoble (1968).

J. SOULETIE and R. TOURNIER

J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969).

J.L. THOLENCE et E.F. WASSERMANN

Physica 86-88B, 875 (1977).

L.R. WALKER and R.E. WALSTED

Phys. Rev. Lett. 38, 514 (1977).

E.F. WASSERMANN et J.L. THOLENCE

Proc. 21 Ann. Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia (1975) ; AIP Conf. Proc. 29 (1976).

D.K. WOHLLEBEN

Thèse, University of California (San Diego, 1968).

K. YOSIDA

Phys. Rev. 106, 893 (1957).

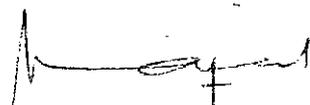


Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 2 Janvier 1980

Le Président de la thèse

  
R. MAYNARD

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 11 janvier 1980

Le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale





Dr. G. CAU

