

THESE
présentée par

Christophe MARCENAT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE**

SUJET

Etude calorimétrique sous champ magnétique

des phases basses températures

des composés "Kondo" ordonnés : CeB_6 et TmS .

soutenue le 31 Janvier 1986 devant la commission d'examen :

J. SIERRO

Président

A. BRIGGS

B. CASTAING

M. CYROT

J. FLOUQUET

P. WYDER

} Examineurs

H. ARRIBARD

Invité

--++-- R E M E R C I E M E N T S --++--

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je remercie Monsieur D. THOULOZE de m'avoir accueilli au laboratoire.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur J. SIERRO pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury ainsi qu'à Messieurs A. BRIGGS, B. CASTAING, M. CYROT, J. FLOUQUET, P. WYDER et H. ARRIBARD qui ont bien voulu faire partie de la Commission d'Examen.

Ce travail a été effectué sous la direction scientifique de Monsieur J. FLOUQUET. Je tiens à lui adresser tous mes remerciements pour m'avoir fait profiter de sa compétence et de son enthousiasme. Je dois beaucoup à ses conseils et à ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur N.E. PHILLIPS de l'intérêt qu'il a porté à mon travail pendant son séjour au laboratoire et de la possibilité qu'il m'offre de continuer cette étude au Lawrence Berkeley Laboratory.

Je remercie tout spécialement A. BENOIT et A. BRIGGS de m'avoir encadré pendant une partie de ma thèse et de m'avoir initié à la cryogénie et à l'informatique.

Je remercie aussi B. PANNETIER et J. GENESTE de leur aide pour l'utilisation du bâti d'évaporation.

La collaboration, la compétence, la disponibilité, les conseils de tous les techniciens et chercheurs du laboratoire ont contribué à la réalisation de cette étude. Je remercie tout particulièrement

L. PERLI, S. PUJOL, M. CAUSSIGNAC, K. MATHO, A. RAVEX, H. REYNAUD et
M. ROBERT.

Je n'ai pas besoin de remercier tous mes camarades de travail.
Ils savent tous, ce que je leurs dois.

J'ai bénéficié pendant cette thèse d'une bourse de St Gobain-
Recherche. Je tiens pour cela à exprimer ma profonde gratitude à
M. POITEVIN J.P. et à M. NAUDIN F. ainsi qu'à Messieurs BLETRY J.M. et
H. ARRIBARD d'avoir suivi mon travail.

Enfin, je remercie vivement D. DEVILLERS qui a donné forme à
ce mémoire, non seulement avec beaucoup d'efficacité mais aussi avec
charme et gentillesse.

A Hélène,

A mon frère,

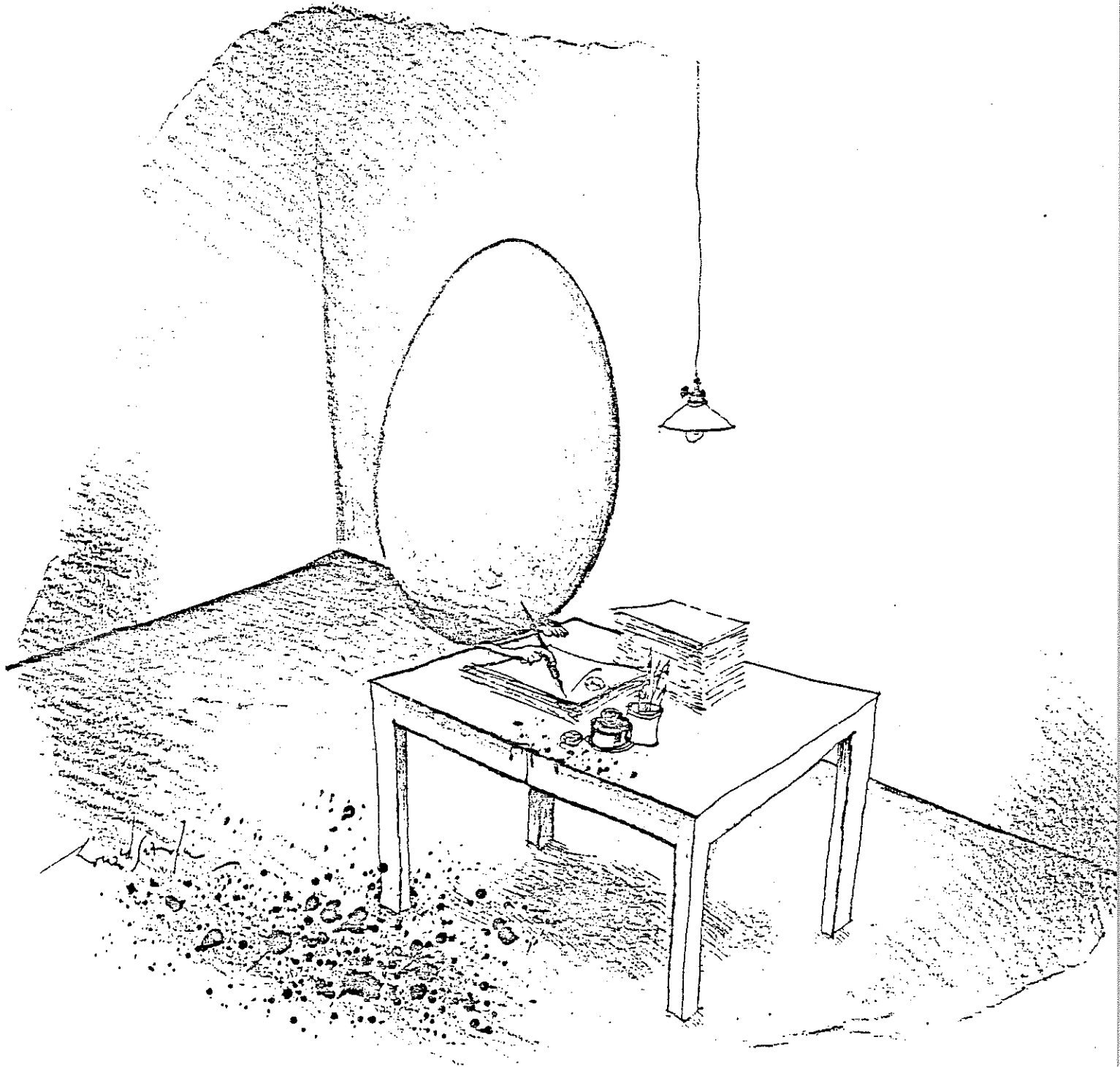
INTRODUCTION GENERALE

-- P L A N --

	Pages
<u>CHAPITRE I - CRYOGENIE</u>	7
I.0 - INTRODUCTION	11
I.1 - OBTENTION DES BASSES TEMPERATURES	16
I.1.1 - Propriétés thermodynamiques des mélanges $\text{He}^3\text{-He}^4$	16
I.1.2 - Principe d'un réfrigérateur à dilution par circulation d' He^3	19
I.2 - PRINCIPE D'UNE DILUTION A DEUX BOUILLEURS	21
I.2.1 - Prérefroidissement par circulation forcée du mélange	21
I.2.2 - Instabilités et oscillations du système	25
I.3 - BAINS CRYOGENIQUES	29
I.4 - CIRCUIT D'HELIUM 4 - ETAGE A 2 K	31
I.5 - PARTIE BASSE TEMPERATURE - DILUTION	32
I.5.1 - Système de condensation du mélange	32
I.5.2 - Boite à mélange	33
I.5.3 - Les évaporateurs	34
I.5.4 - Les échangeurs de chaleur	35
I.6 - CONCLUSION - CARACTERISTIQUES ET PERFORMANCES DE L'APPAREIL	37
 <u>CHAPITRE II - MICROCALORIMETRIE</u>	 39
II.0 - INTRODUCTION - SITUATION PAR RAPPORT AUX AUTRES METHODES	43
II.1 - DESCRIPTION DE LA METHODE	45
II.1.1 - Principe	45
II.1.2 - Cycle de chauffage	47
II.1.3 - Filtrage numérique - Algorithme d'acqui- sition de données	50
II.1.4 - Schéma du dispositif expérimental	59

	Pages
II.2 - SIMULATION NUMERIQUE	61
II.2.1 - Modélisation	61
II.2.2 - Influence de la vitesse de variation du chauffage	64
II.2.3 - Influence d'une fluctuation de la tempéra- ture de la source froide	69
II.2.4 - Influence d'un écart entre les températures de l'échantillon et celle du thermomètre ..	70
II.2.5 - Conclusion	74
II.3 - THERMOMETRIE	75
II.4 - TESTS EXPERIMENTAUX	81
II.5 - CONCLUSION	87
 <u>CHAPITRE III - ETUDE DE LA PHASE ORDONNEE D'UN</u>	
<u>RESEAU KONDO : CeB₆</u>	
<u>COMPARAISON AVEC TmS</u>	91
 III.0 - INTRODUCTION	95
III.1 - CADRE GENERAL DE NOTRE ETUDE	97
III.1.1 - Origine des propriétés originales des composés de terres rares	97
III.1.2 - Impuretés magnétiques et effet Kondo	100
III.1.3 - Passage du problème de l'impureté au réseau Kondo	107
III.2 - PRESENTATION DE CeB ₆	111
III.2.1 - CeB ₆ parmi les composés de Ce	111
III.2.2 - Structure cristalline et électronique	114
III.2.3 - CeB ₆ : réseau Kondo (résistivité)	115
III.2.4 - Schéma de niveau du champ cristallin dans la phase paramagnétique	115
III.2.5 - Diagramme de phase sous champ	117
III.2.6 - Conclusion	119

	Pages
III.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	121
III.3.1 - Mesure de la chaleur spécifique de CeB ₆ sous champ (0-3 T)	121
III.3.2 - Problèmes liés aux échantillons	131
III.3.3 - Etude calorimétrique de TmS sous champ (0-6,8 T) - Comparaison avec CeB ₆	135
III.3.4 - Conclusion	141
III.4 - MODELE PHENOMENOLOGIQUE	143
III.4.1 - Introduction	143
III.4.2 - Présentation du modèle	143
III.4.3 - Solution non-magnétique	153
III.4.3.1 - Effet en température (CeAl ₃) ..	153
III.4.3.2 - Effet sous champ (CeRu ₂ Si ₂ , CeAl ₃ , UPt ₃)	159
III.4.3.3 - Effet sous pression (CeAl ₃) ...	163
III.4.4 - Solution magnétique - Application à CeB ₆ ..	171
III.5 - DISCUSSION	177
III.5.1 - Cohérence ou dégénérescence ?	177
III.5.2 - Modèle localisé de l'He ³ liquide - Transition métamagnétique	179
III.5.3 - Théories des composés à fermions lourds ...	183
III.6 - CONCLUSION	189
 <u>CHAPITRE IV - CONCLUSION GENERALE</u>	 191
REFERENCES	197



La forte localisation des électrons f et la possibilité d'une faible délocalisation par interaction avec la bande de conduction (effet Kondo) donnent lieu à une grande richesse de couplages dans les composés dits à instabilité de valence. Dans certains de ces composés, les excitations de basse énergie sont descriptibles dans un modèle de liquide de Fermi avec des masses électroniques effectives énormes ($m^* \sim 100-200 m_e$). Ces composés dits à fermions lourds sont actuellement l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux surtout depuis la découverte de la supraconductivité de l'un d'entre eux : CeCu_2Si_2 . Toutefois, les propriétés les plus mal comprises restent celles de la phase normale. Le problème posé est de comprendre :

- Le rôle des paramètres microscopiques tels que la dégénérescence de l'électron f, le nombre d'électrons de conduction par site magnétique, le couplage électron-phonon, le champ cristallin sur la nature des corrélations entre électrons localisés et électrons délocalisés.
- La possibilité d'existence de modes collectifs et leur couplage éventuel avec des ondes de spin dans les composés ordonnés magnétiquement.

Des mesures microcalorimétriques préliminaires sur TmS , qui est un réseau Kondo s'ordonnant antiferromagnétiquement à $T_N \sim 5,11 \text{ K}$, ont mis en évidence une augmentation du terme linéaire γ de la chaleur spécifique sous champ magnétique. Cet effet est a priori contraire à un modèle d'impuretés Kondo où les processus de renversement de spin sont bloqués sous champ. Dans le composé CeAl_2 apparemment analogue, l'effet observé se limite à une très faible diminution de γ : il est bien décrit dans un schéma d'impuretés Kondo. Ceci a motivé la mise au point d'un appareillage permettant de réaliser des mesures de chaleur spécifique à basse température (50 mK - 10 K) et sous champ magnétique. Le laboratoire fait actuellement un gros effort pour développer des moyens légers de cryogénie pour permettre une caractérisa-

tion rapide des matériaux dans toute la gamme de température 10 mK - 300 K. A. Benoit (CRTBT) et S. Pujol (ILL) ont conçu un nouveau type de cryostat ayant une grande souplesse d'emploi. L'originalité du nouveau système consiste à prérefroidir l'échantillon dans le vide à l'aide d'une circulation forcée du mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$. Un deuxième évaporateur permet de rendre négligeables les pertes thermiques apportées par ce tube de circulation. Mon travail proprement dit a consisté à réaliser un cryostat de ce type et à l'adapter pour pouvoir utiliser une bobine supraconductrice pour des mesures en fort champ magnétique (0-7 Teslas).

Ce travail, sous la direction de A. Benoit, a été effectué en parallèle avec la mise au point d'un cryostat principalement destiné à des expériences neutroniques (A. Benoit, M. Caussignac en collaboration avec S. Pujol, D. Brochier (I.L.L.)) et fait l'objet du chapitre I.

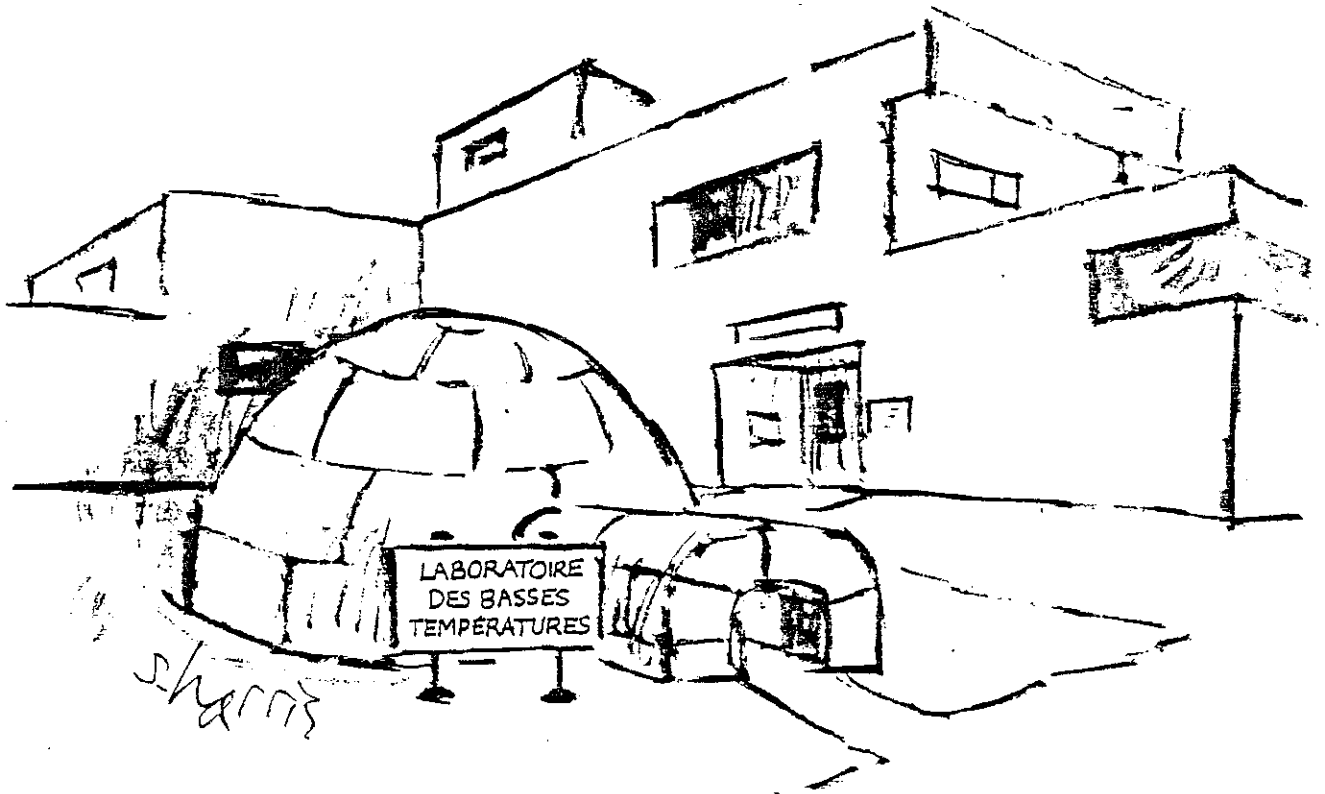
La difficulté et la durée des mesures standard de chaleur spécifique nous ont conduit à développer une méthode originale permettant des mesures rapides sur de petits échantillons ($\lesssim 10$ mg). Nous avons repris et développé une technique de microcalorimétrie mise au point à I.B.M. (Yorktown Heights, New York) par S. Von Molnar qui nous a fourni certains bolomètres. L'utilisation d'un micro-ordinateur et l'écriture d'un algorithme rapide d'acquisition de données offre la possibilité de réaliser la mesure directe de la chaleur spécifique dans une large plage de températures en quelques minutes. Cette méthode est décrite dans le chapitre II de ma thèse.

Pendant la construction effective du cryostat à dilution, j'ai effectué des mesures de chaleur spécifique sous champ magnétique sur les composés TmS et CeB_6 dans un cryostat à He^3 . J'ai bénéficié pour ces mesures de l'encadrement de A. Briggs. L'échantillon de

CeB₆ a été préparé par P. Lejay, celui de TmS nous a été fourni par F. Holtzberg (I.B.M. Yorktown). Les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre III. L'observation dans ces deux composés de deux régimes distincts dans la variation thermique de C/T au-dessous de T_N suggère l'idée que, même dans les composés ordonnés de fermions lourds, il peut s'établir un couplage cohérent à une température $T^* < T_N$. Cette idée est discutée dans le cadre d'un modèle phénoménologique décrivant le problème Kondo par une collection de spins indépendants soumis à une distribution de champs internes. Une extension simple de ce modèle développé par Schotte est de prendre une distribution de champ constituée par deux lorentziennes décalées par rapport à l'origine. Ce modèle, développé avec K. Matho, permet de décrire qualitativement les résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

-- CRYOGENIE --



I.0 - INTRODUCTION

L'obtention de basses températures fait appel, de manière plus ou moins directe, à l'utilisation de gaz liquéfiés. On définit deux domaines de température :

- jusqu'à 63 K, on utilise l'azote liquide,
- en dessous de 63 K, on emploie l'hélium liquide.

Lorsque les phases liquide et vapeur coexistent, on peut faire varier continûment la température en modifiant la pression au-dessus du liquide.

Par simple pompage au-dessus d'un bain d'hélium 4, il est possible d'atteindre 1,1 K avec un vide de 40 Pa (0,3 Torr). Il est difficile d'obtenir des températures plus basses, d'une part à cause de la très faible tension de vapeur de He^4 , d'autre part à cause du film d'hélium superfluide qui diminue beaucoup l'efficacité du circuit de pompage.

Des températures plus basses, de l'ordre de 0,3 K peuvent être obtenues avec un bain d' He^3 qui a une tension de vapeur beaucoup plus grande que l' He^4 pour une même température. Le rapport $P_V(\text{He}^3)/P_V(\text{He}^4)$ est égal à 74 à $T = 1$ K, à 610 à 0,7 K et à 9800 à 0,5 K. De plus, il ne se forme pas de film d' He^3 .

La rareté de cet isotope (1.2 ppm dans l'hélium atmosphérique), qui est principalement obtenu comme produit secondaire de certaines activités militaires (décroissance radioactive du tritium), explique les différences de réalisation pratique entre un circuit de réfrigération à hélium 3 et un circuit à hélium 4. Pour une description détaillée, consulter le livre de Lounasmaa [1].

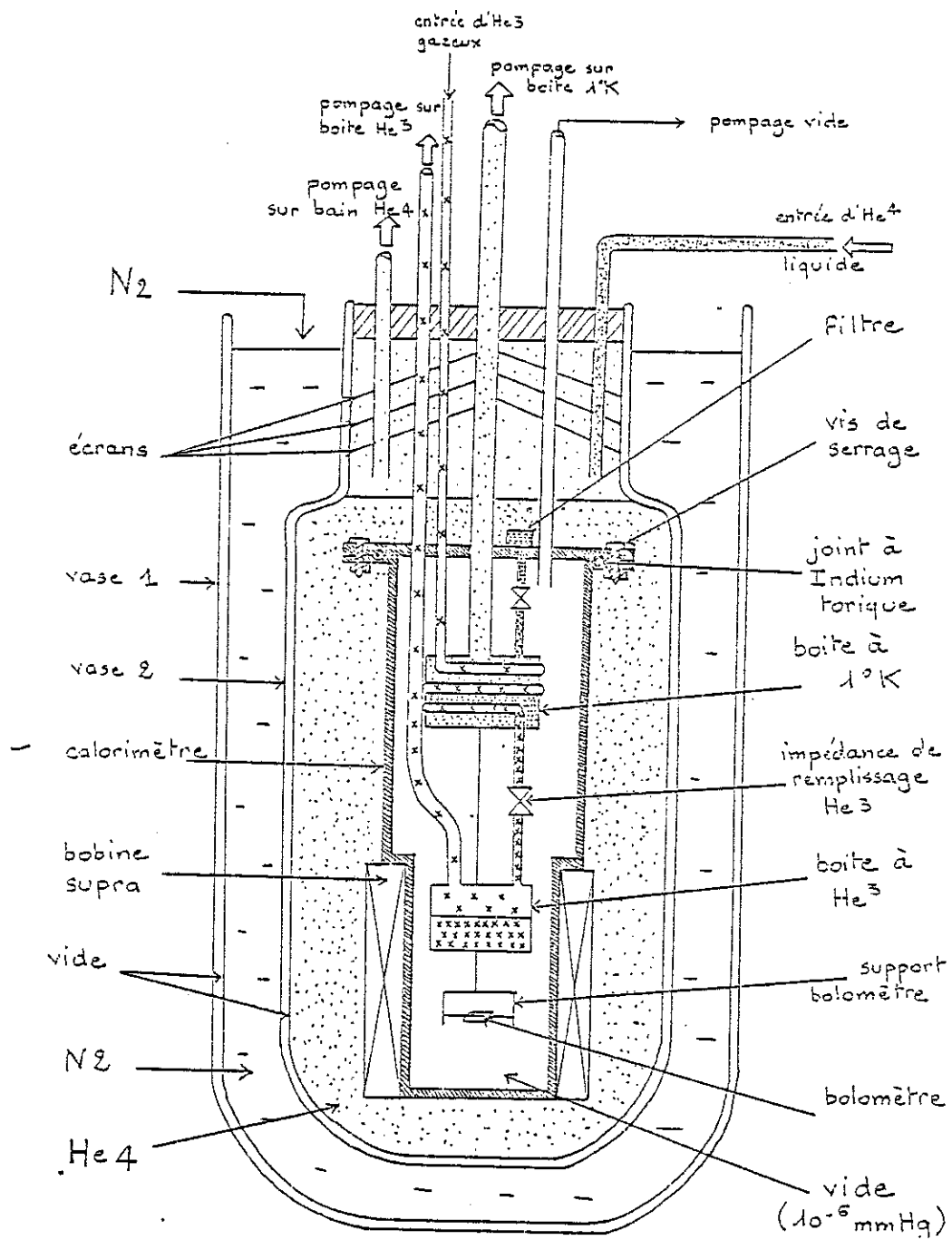


Figure I.0a : Schéma du cryostat d'He³

Les mesures de chaleur spécifiques présentées dans le chapitre III ont été réalisées dans un cryostat à He^3 (appareillage expérimentale de A. Briggs) dont le schéma est présenté sur la figure I.0a.

L'hélium 3 est liquéfié au niveau d'un bain à 1 K puis détendu et vaporisé dans un réservoir. Une circulation continue du fluide nous permettait d'atteindre une température minimale de l'ordre de 0,4 K. Le porte-échantillon est vissé sur ce réservoir d' He^3 .

La puissance frigorifique d'un tel cryostat devient vite très faible pour des températures de l'ordre de 0,4 K (figure I.0b).

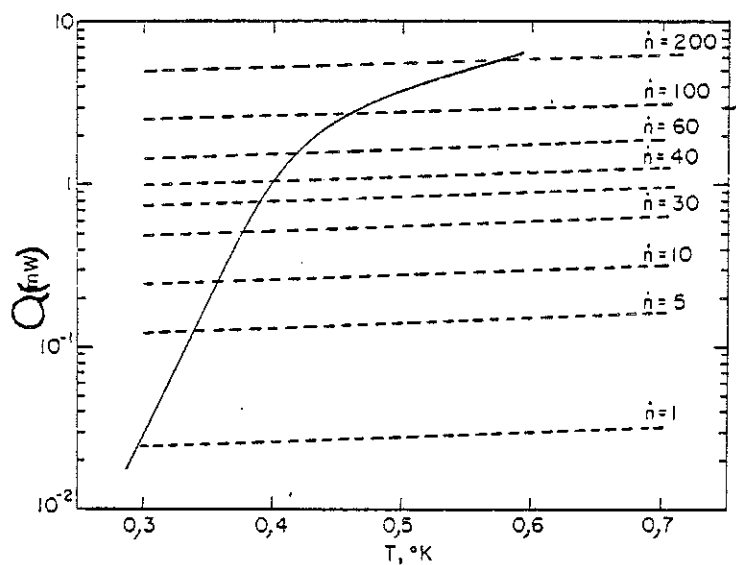


Figure I.0b : Variation de la puissance frigorifique Q (en mW) d'un cryostat d' He^3 en fonction de la température dans un système de pompage donné (ref. R. Conte, Ed. Masson, p. 242). $\dot{h}$: débit massique en $\mu\text{moles.s}^{-1}$.

Pour obtenir des températures inférieures, il faut utiliser une méthode par dilution d'hélium 3 dans de l'hélium 4 initialement suggérée dans un article de London [2] (1951). Cette technique de réfrigération est actuellement parfaitement maîtrisée, faisant même l'objet d'applications industrielles.

La réfrigération par dilution permet d'obtenir des températures minimales de l'ordre de 2 à 3 mK pour les cryostats les plus performants en régime continu [3].

Les cryostats se divisent principalement en deux catégories :

- La première concerne les appareils où l'échantillon est fixé sur le point froid.

La mise en service d'un tel appareil est longue étant donné que, pour chaque échantillon, il convient d'ouvrir l'enceinte, de monter l'échantillon, de reformer l'enceinte, d'introduire dans cette dernière de l'hélium en phase gazeuse afin d'assurer le prérefroidissement jusqu'à environ 4 K, de pomper totalement ce gaz avant d'engager le fonctionnement en mode dilution proprement dit. Ces manipulations sont longues, voir délicates et doivent être effectuées ($t \sim 5$ h) pour chaque caractérisation d'un échantillon.

- La seconde catégorie concerne les appareils comportant un changeur d'échantillons. L'existence de celui-ci, s'il permet de ne pas effectuer toutes ces manipulations à chaque expérience, ne résoud pas le problème du prérefroidissement ainsi que celui de la durée préalable de mise en service.

L'originalité du nouveau système consiste à refroidir l'échantillon dans le vide à l'aide d'une circulation forcée du mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$ dans toute la gamme de température comprise entre l'ambiante et 4,2 K. Par rapport à un cryostat classique, il faut ajouter un deuxième bouilleur permettant de rendre négligeables les pertes thermiques apportées par le tube de circulation.

Après une brève introduction aux propriétés des mélanges $\text{He}^3\text{-He}^4$ et au principe d'un réfrigérateur à dilution par circulation d' He^3 (1ère partie), je décrirai, dans une deuxième partie, le principe de fonctionnement d'un cryostat à 2 bouilleurs.

La troisième partie concerne l'ensemble constitué par les bains cryogéniques (azote et hélium) qui contiennent la bobine supraconductrice.

Dans la quatrième partie, je présente la solution originale adoptée pour la circulation de l'hélium 4 liquide.

La cinquième partie traite de la partie basse température de la dilution.

Enfin, la conclusion résume les performances et les caractéristiques de l'appareil.

I.1 - OBTENTION DES BASSES TEMPERATURES

I.1.1 - Propriétés thermodynamiques des mélanges $\text{He}^3\text{-He}^4$ [4,5]

Le principe d'un cryostat à dilution repose sur les propriétés thermodynamiques des mélanges de liquides He^3/He^4 .

Au-dessous d'une température critique $T_c = 0,86 \text{ K}$, la solution He^3+He^4 se sépare en deux phases (voir diagramme de phase) :

- une phase riche en He^3 ou phase "concentrée"
- une phase pauvre en He^3 ou phase "diluée"

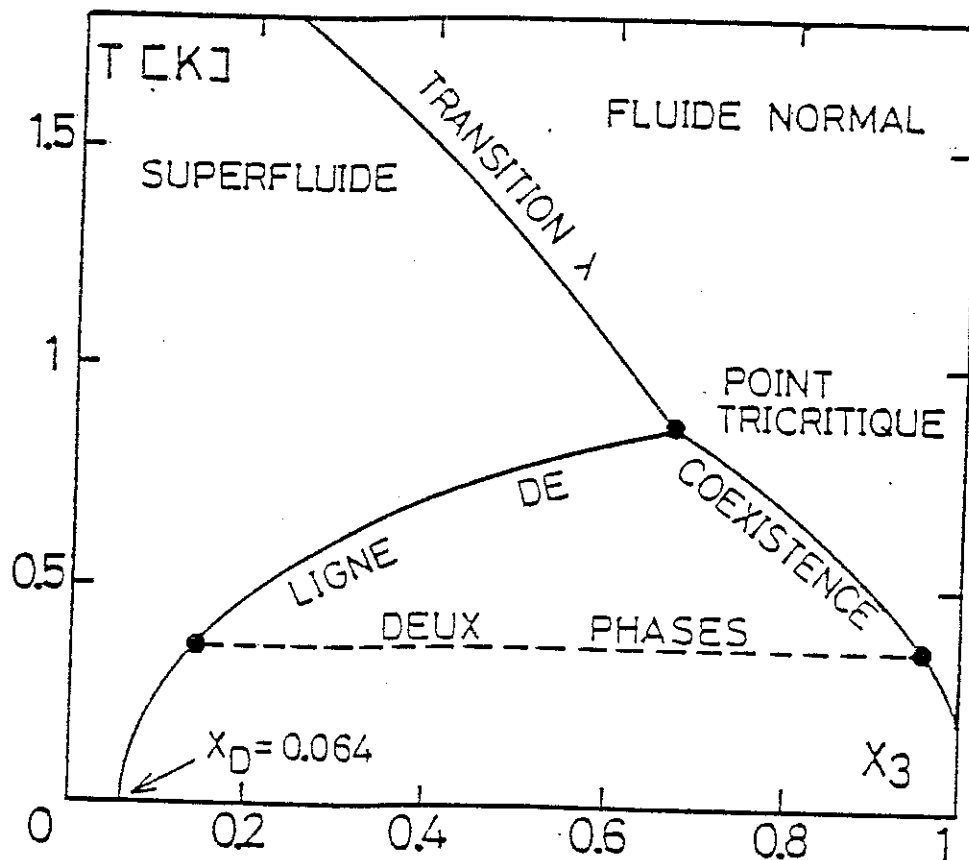


Figure I.1.1a : Diagramme de phase des mélanges $\text{He}^3\text{-He}^4$

Dans la phase diluée, l' He^4 , obéissant à la statistique de Bose-Einstein, est pratiquement dans son état fondamental au-dessous de 0,7 K et peut être considéré en première approximation (à vortex) comme support inerte des particules d' He^3 . Il est intéressant de remarquer l'analogie avec un mélange liquide-gaz, la phase concentrée jouant le rôle de la phase liquide et la phase diluée celle de la phase vapeur (la concentration en He^3 est égale à la variable conjuguée de volume) . De même que l'on obtient une puissance de réfrigération en détendant du liquide, il suffit de transformer la phase concentrée en phase diluée pour obtenir un réfrigérateur car il existe une différence d'enthalpie importante entre les 2 phases. La concentration limite finie joue un rôle très important car nous nous trouvons en présence d'un "gaz" (phase diluée) qui, en contact avec son liquide (phase concentrée), a une pression finie (pression osmotique) même à $T = 0$. La puissance frigorifique disponible dans ce dispositif varie comme une loi de puissance de la température (en fait T^2 car la chaleur spécifique est proportionnelle à T), alors que dans une évaporation "classique" cette puissance varie exponentiellement avec la température :

$$\begin{array}{ll} P \propto P(T)e^{-A/T} & \text{mélange liquide-gaz} \\ P \propto T^2 & \text{mélange He}^3\text{-He}^4 \end{array}$$

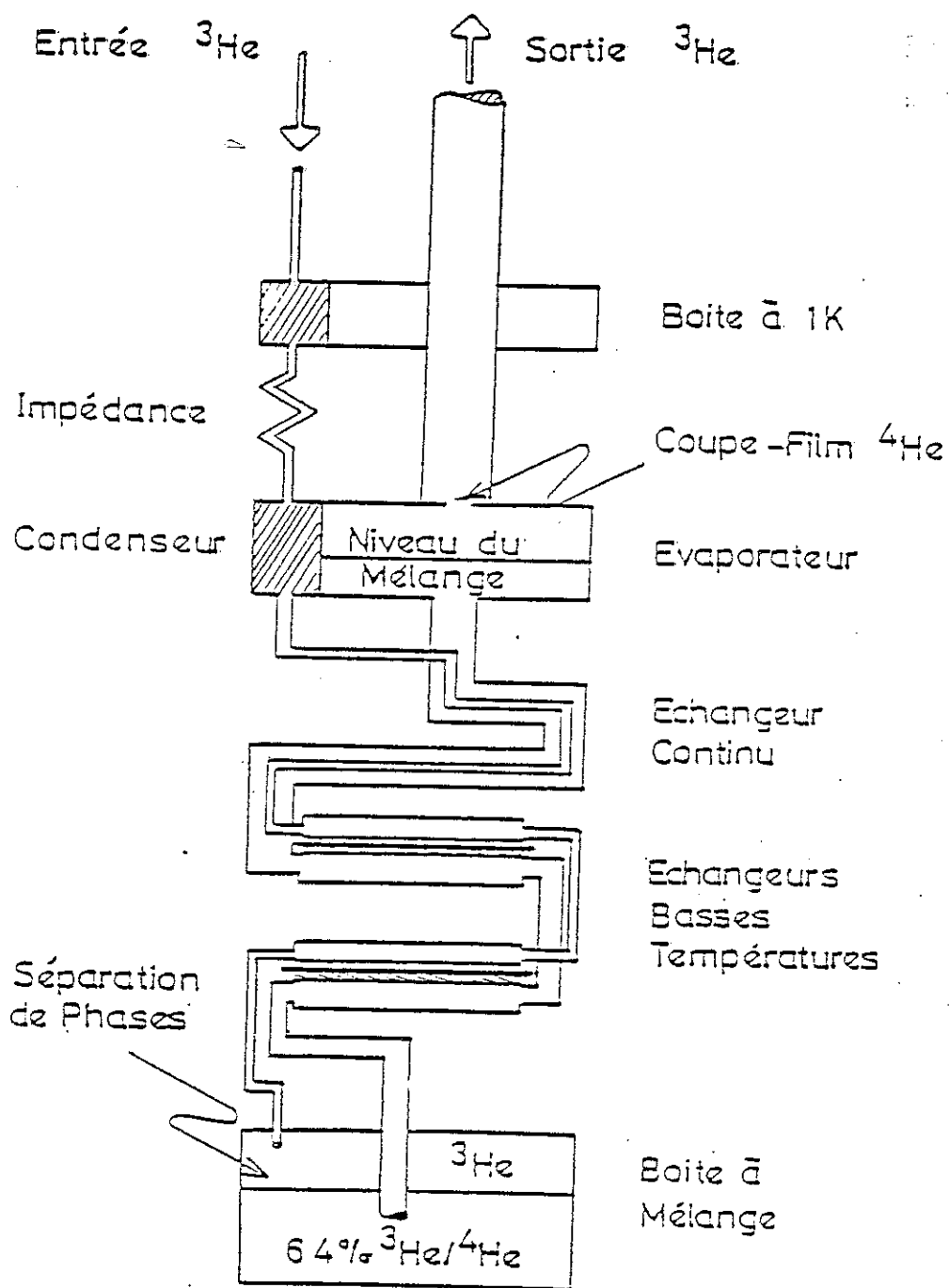


Figure 11.2 : Schéma de principe d'un réfrigérateur à dilution

I.1.2 - Principe de réfrigérateur à dilution par circulation d' He^3 [6-8]

A l'équilibre, l'échange global d'atomes d' He^3 entre les deux phases est nul et donc la puissance frigorifique disponible est égale à zéro. Une circulation d'atomes d' He^3 est obtenue par distillation du dilué dans l'"évaporateur" : la tension de vapeur de l' He^3 étant supérieure à celle de l' He^4 , le mélange s'appauvrit en He^3 . Un débit n_3 moles/sec d' He^3 passent alors de la phase "liquide" à la phase "gazeuse" pour rétablir la concentration d'équilibre. Pour obtenir un régime continu, on réinjecte l' He^3 dans la boîte à mélange (récipient contenant la séparation de phase) dans la phase concentrée. L'enthalpie de la phase "diluée" est utilisée pour prérefroidir cette He^3 "chaud" dans des échangeurs thermiques : échangeur continu haute température et des échangeurs discrets basses températures à poudre d'argent fritté. Ce système, représenté sur la figure, est introduit dans une enceinte sous vide secondaire immergé dans un bain d' He^4 à 4,2 K. Le prérefroidissement du système est obtenu par l'introduction dans cette enceinte d'un gaz d'échange : hélium en phase gazeuse. Il faut ensuite pomper totalement ce gaz avant l'enclencher le mode dilution proprement dit. Ces manipulations sont longues et doivent être effectuées à chaque expérience. L'absence de gaz piégé présente de nombreux avantages, notamment pour des mesures thermodynamiques.

D'où l'idée de refroidir l'échantillon dans le vide à l'aide d'une circulation forcée du mélange He^3 - He^4 dans la gamme de température comprise entre l'ambiante et 2 K. Par rapport à un cryostat "classique", il faut ajouter un 2ème bouilleur pour rendre négligeables les pertes thermiques apportées par ce tube de circulation.

I.2 - PRINCIPE D'UNE DILUTION A DEUX "BOUILLEURS"

I.2.1 - Prérefroidissement par circulation forcée du mélange

Le refroidissement de l'unité de dilution par une circulation forcée du mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$ nécessite l'existence d'un circuit dérivé d'injection pour obtenir des débits suffisants. En effet, en mode de dilution normale, le débit d' He^3 à l'injection équilibre le débit d'évaporation dans le bouilleur. Des impédances de condensation minutieusement mises au point sont intercalées dans le circuit d'injection pour que la pression d'injection au débit nominal de fonctionnement soit au moins égale à la pression de condensation à la température de la platine hélium (impédance primaire). Une seconde impédance peut être nécessaire à l'aval du bouilleur (par rapport à la boîte à mélange) pour être sûr d'avoir condensé tout le mélange.

Ces impédances, réglées pour fonctionner à un débit bien précis qui est le débit nominal de fonctionnement en mode dilution, ne permettent pas d'obtenir des débits suffisants pour prérefroidir le système assez rapidement. Un tube de circulation thermalisé à la platine He^4 ($T \approx 2 \text{ K}$) descend directement à la chambre à mélange permettant de court-circuiter les impédances d'injection et les échangeurs thermiques.

Toutefois, pour rendre négligeables les pertes thermiques apportées par ce tube, il est nécessaire en mode dilution de le refroidir. Pour atteindre les buts ci-dessus, le système comprend donc :

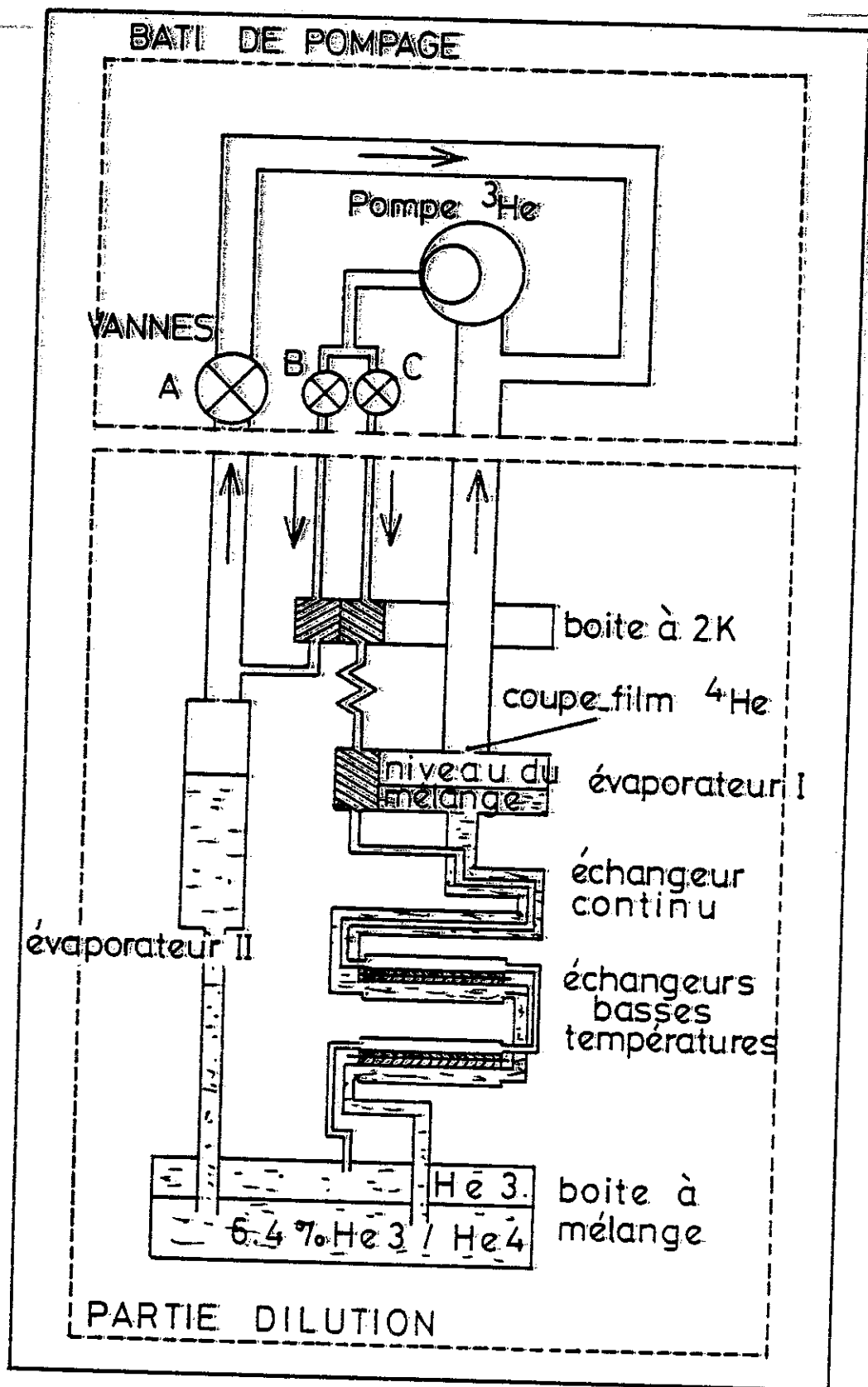


Figure I.2.1a : Schéma de principe d'un cryostat à dilution avec deux évaporateurs.

- Un circuit de pompage dérivé comportant un deuxième évaporateur et une vanne (vanne A) placés entre la chambre à mélange et la pompe de circulation faisant partie du circuit principal de pompage et de refoulement (injection normale).
- Un circuit d'injection dérivé, contrôlé au-delà de la pompe par une vanne d'admission (vanne B), aboutissant dans le circuit précédent après thermalisation sur la platine He^4 au niveau de l'évaporateur (en aval par rapport à la boîte à mélange).

(Voir figure).

Mode prérefroidissement

Vannes A et C fermées et B ouverte.

Le mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$ thermalisé à 2 K au niveau de la platine He^4 est introduit par le circuit d'injection rapide et refroidit l'unité de dilution depuis l'ambiante jusqu'à $T \approx 2$ K.

Mode dilution

Vannes B fermée et (A et C) ouvertes.

Le mélange est, cette fois-ci, introduit par le circuit d'injection normale (B fermée, A ouverte). Pour diminuer les pertes thermiques apportées par le circuit dérivé, on pompe à travers celui-ci (vanne A ouverte) sur la phase diluée. Un évaporateur secondaire est intercalé afin de distiller le mélange pour éviter un fort débit d' He^4 qui serait une perte thermique au niveau de l'injection.

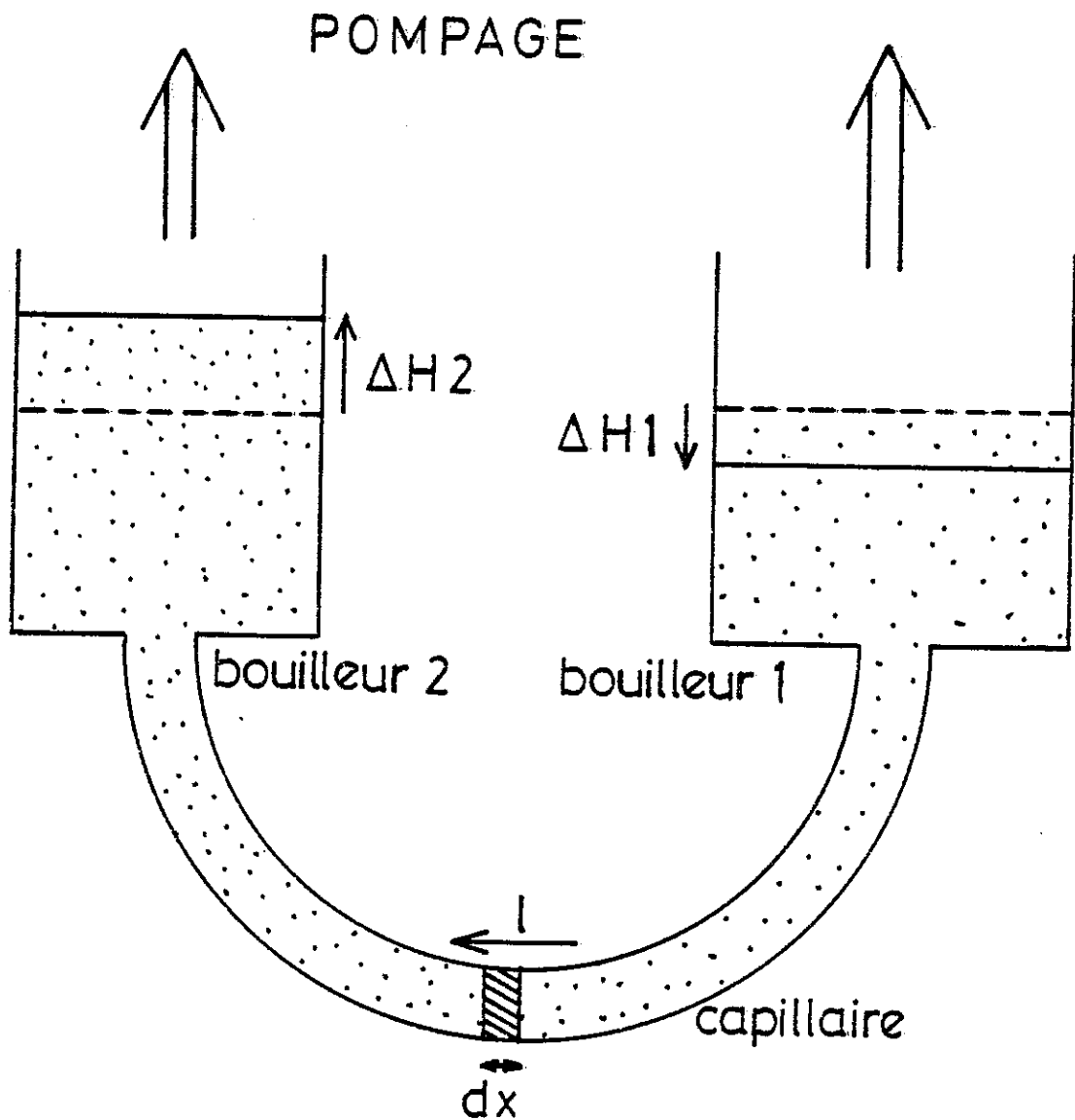


Figure I.2.2a : s : section du capillaire reliant les 2 bouilleurs.
 L : longueur " " " " "
 S_1 : surface libre du mélange au niveau du bouilleur 1.
 S_2 : " " " " "
 ρ : masse volumique du mélange.

I.2.2 - Instabilités et oscillations du système

Le système décrit précédemment est simple et ne pose a priori aucun problème de réalisation à part une mise au point qui aurait pu s'avérer délicate. Le seul problème qui pourrait empêcher le bon fonctionnement ou tout du moins limiter les performances d'un tel système est l'existence éventuelle d'oscillations entretenues au niveau de la phase diluée, dues à l'existence de 2 évaporateurs. Nous allons considérer un problème simplifié qui va permettre de comprendre le rôle des paramètres (figure I.2.1a).

Prenons deux vases communicant par un capillaire de longueur L et de section s . Le système contient un liquide de masse volumique ρ que nous prenons indépendante de la température. Le liquide est en équilibre avec sa vapeur au niveau des surfaces libres sur lesquelles nous pompons. Montrons que l'existence d'un point froid (boîte à mélange) sur le capillaire peut engendrer des instabilités et des oscillations.

Supposons qu'une tranche de liquide d'épaisseur dx se déplace d'une longueur λ à cause d'une petite instabilité dans la chambre à mélange.

Dans le cas de la figure I.2.2a, le niveau du liquide monte dans le bouilleur 2. L'arrivée du liquide froid refroidit ce bouilleur. La température s'abaissant, la pression de vapeur diminue et le niveau continue à monter. L'effet du pompage est donc d'entretenir une telle instabilité qui a été effectivement observée.

Le niveau du mélange montait lentement dans le bouilleur secondaire jusqu'à atteindre le niveau de la platine He^4 . Le bouil-

leur se réchauffait alors brutalement et se vidait. Puis, le niveau du mélange recommençait à monter doucement et ainsi de suite. Le temps caractéristique était de l'ordre de quelques heures. Pour stabiliser cet effet, il faut qu'un petit débit de masse dans le capillaire engendre un grand changement de niveau des surfaces libres pour que la force de pesanteur puisse amortir l'instabilité.

Soient ΔH_1 et ΔH_2 les variations de niveau du liquide et S_1 et S_2 les surfaces libres :

$$(i) \quad s\ell = S_1\Delta H_1 = S_2\Delta H_2 \quad \text{conservation de la masse}$$

d'où (ii)
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = s\ell\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}\right)$$

Le paramètre géométrique important est donc $m = s\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}\right)$. Nous avons effectivement stabilisé le système pour une valeur de $m \sim \frac{1}{2}$ en réduisant la surface libre S_2 du bouilleur secondaire et en prenant un capillaire plus gros (la surface du bouilleur 1 restant importante pour avoir un débit d'He³ suffisant).

Nous pouvons maintenant essayer d'évaluer la fréquence propre des oscillations de ce niveau stable.

Soient E_p l'énergie potentielle gagnée par la système pour un petit débit de masse dans le capillaire et K l'énergie cinétique correspondante :

$$E_p = + \int_0^{\Delta H_1} \rho g x S_1 dx + \int_0^{\Delta H_2} \rho g x S_2 dx$$

(iii)
$$E_p = \frac{1}{2} \rho g (s\ell)^2 \left(\frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_1}\right)$$

$$K = \frac{1}{2} \iiint v^2 dm$$

Pour $s < S_1$, $s < S_2$ et $L \gg \frac{H_1}{H_2}$: $K \approx \frac{1}{2} \rho s L \left(\frac{g}{\tau}\right)^2$

avec τ temps propre du système.

(iv)

$$K = \frac{1}{2} \rho s L \left(\frac{g}{\tau}\right)^2$$

d'où $E_p = K$ entraîne :

$$\tau^2 = \frac{1}{g} \frac{L}{s \left(\frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_1} \right)}$$

On a typiquement : $g = 10 \text{ ms}^{-2}$, $L = 1 \text{ m}$, $s \left(\frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_1} \right) \sim \frac{1}{2}$, -

soit $\tau^2 = \frac{1}{5}$ $\tau \sim 0,5 \text{ s}$

L'étude de l'amortissement de ces oscillations est très difficile à évaluer puisqu'il faut tenir compte de la viscosité du dilué dans la partie basse, de la viscosité de la vapeur dans les tuyaux de pompage et des séries de détente-liquéfaction au niveau des surfaces libres. Expérimentalement, on observe bien des oscillations de fréquences typiques de l'ordre du Hz pendant la condensation mais ces oscillations s'amortissent à basse température.

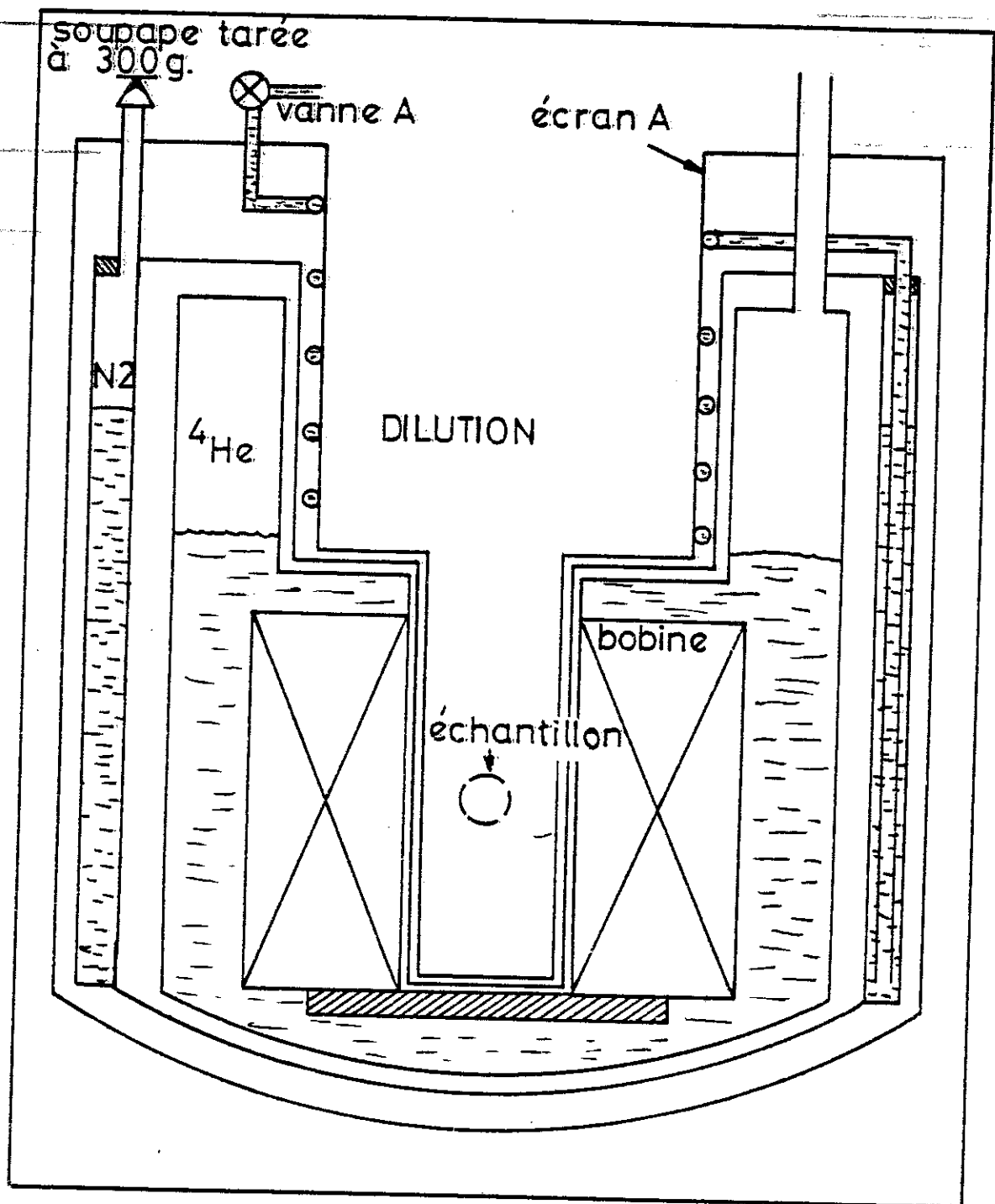


Figure I.3 a : Cryostat : ensemble bains cryogéniques + bobine

I.3 - BAINS CRYOGENIQUES

L'abandon du système de refroidissement avec un gaz d'échange permet d'envisager de découpler la partie dilution de la partie constituée par les bains cryogéniques (azote et hélium). Ceci présente l'avantage de pouvoir travailler jusqu'à 300 K et de pouvoir changer d'échantillon sans avoir à réchauffer les bains et la bobine supraconductrice. Outre un gain de temps appréciable (après changement d'un échantillon, on redescend à 2 K en deux heures), cette caractéristique de notre réfrigérateur évite de nombreux transferts d'hélium liquide et diminue par là même sa consommation.

La figure I.3a décrit le plan du cryostat. Il se présente sous une forme classique avec une garde d'azote extérieur et un bain d'hélium à l'intérieur contenant la bobine. Toutefois, un emplacement interne est ménagé pour introduire la partie dilution lors du fonctionnement du réfrigérateur. L'écran interne (écran A), à la température ambiante lors du changement d'un échantillon, doit être porté à la température de l'azote liquide pour diminuer les pertes par rayonnement lors d'une descente en température. Pour ce faire, on réalise une circulation d'azote liquide dans un capillaire soudé autour de l'écran. Le bain d'azote est pressurisé à 300 gr. Pour descendre en température, on introduit la dilution dans l'emplacement interne du cryostat réservé à cet effet. Après avoir réalisé le vide, on ouvre la vanne A forçant ainsi la circulation de l'azote liquide et refroidissant l'écran A à une température voisine de 77 K. Ensuite, on enclenche la circulation forcée du mélange pour prérefroidir le système.

Le réchauffement est lui aussi extrêmement rapide : après avoir récupéré le mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$, il suffit de fermer la vanne A, de casser le vide dans la partie interne du cryostat et de sortir la dilution. Ceci prend quelques minutes. Après changement de l'échantillon, la redescente à 2 K prend 2 heures.

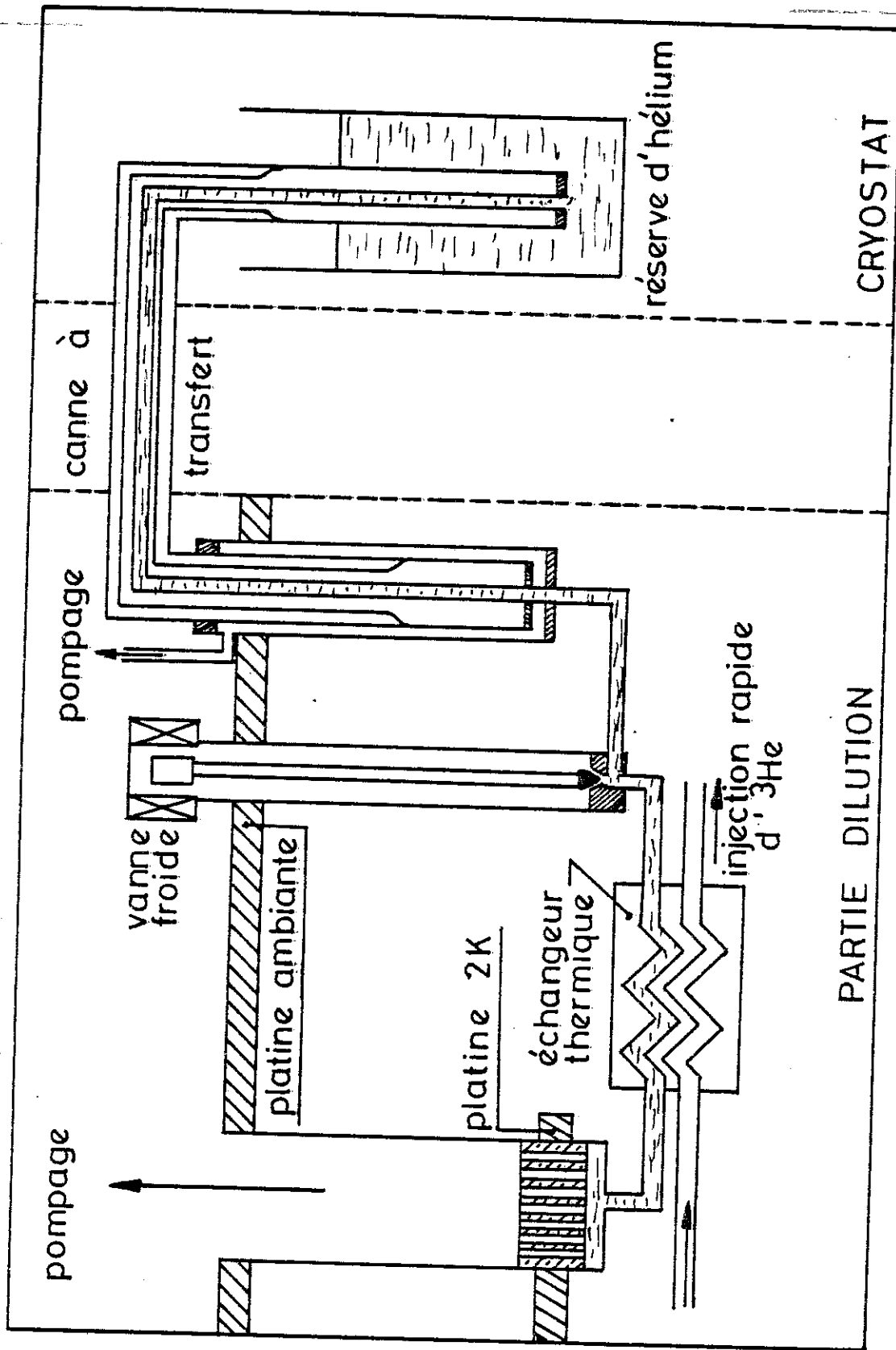


Figure 1.4a : Circuit d' ^4He - Etage à 2 K

I.4 - CIRCUIT D' He^4 - ETAGE A 2 K

La partie dilution étant rendue totalement indépendante du bain d'hélium, l'étage à 2 K est alimenté par une circulation à débit réglable d'hélium liquide en provenance de la réserve de la bobine par l'intermédiaire d'une petite canne à transfert (voir schéma).

. *Canne à transfert*

Elle possède un écran azote permettant de diminuer les pertes. Il est important de faire circuler l'hélium dans un capillaire de petite section pour éviter la formation de bulles, ce qui engendrerait des instabilités et rendrait la régulation très difficile.

. *Vanne froide*

Elle est constituée d'un pointeau relié au noyau d'une électrovanne qui vient boucher périodiquement le capillaire de circulation d'hélium. Ce système permet d'utiliser un étage à régulation entièrement électronique et permet de réguler le débit en fonction de la température de la platine-hélium. Il n'y a pas de boîte à mélange avec une réserve de liquide, ce qui offre l'avantage de pouvoir réguler en fonction de la charge thermique sur la platine.

I.5 - PARTIE BASSE TEMPERATURE - DILUTION

I.5.1 - Système de condensation du mélange

Le concentré est en premier lieu prérefroidi par les vapeurs d' He^4 de l'étage à 2 K. Le capillaire d'arrivée He^3 est ensuite introduit dans un cylindre contenant du fritté de cuivre pour piéger les vapeurs d'huile et toutes les impuretés. Un tube en cuivre enroulé sur l'échangeur He^4 de la platine à 2 K assure une bonne thermalisation à cette température ($T \sim 1,8$ K). Une impédance primaire d'injection provoque une perte de charge dans le circuit d'injection. Elle doit être ajustée par essais successifs pour que la pression d'injection reste supérieure à la pression de liquéfaction à $T = 1,8$ K, soit $P \sim 0,2$ bar.

Nous avons employé une impédance réalisée avec un capillaire de cuivre-nickel de diamètre intérieur 0,1 mm. A la température ambiante, cette impédance impose un débit de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ pour un ΔP égale à 1 bar. Le capillaire d' He^3 est ensuite thermalisé dans l'évaporateur principal. Une impédance secondaire six fois plus faible est ensuite intercalée avant les échangeurs. En fonctionnement, la pression d'injection est voisine de 0,4 bar pour un débit de $100 \mu \text{ moles.s}^{-1}$.

La température élevée de l'étage He^4 (absence d'écran à 4 K, géométrie de pompage) rend le réglage des impédances très délicat. La durée de condensation du mélange (90 l dont 15 l d' He^3) est très longue (~ 5 h).

I.5.2 - La boîte à mélange

Nous avons utilisé une boîte à mélange en inox pour diminuer le problème de courants de Foucault afin de faire des expériences à fort champ magnétique. Une plaque en cuivre, découpée en secteur, introduite dans la boîte permet de visser le porte-échantillon et les thermomètres. Une bonne thermalisation de cette plaque est assurée par 5 mm de fritté d'argent. La géométrie de la boîte est identique à celle retenue pour le cryostat destiné à des expériences aux neutrons (I.L.L.).

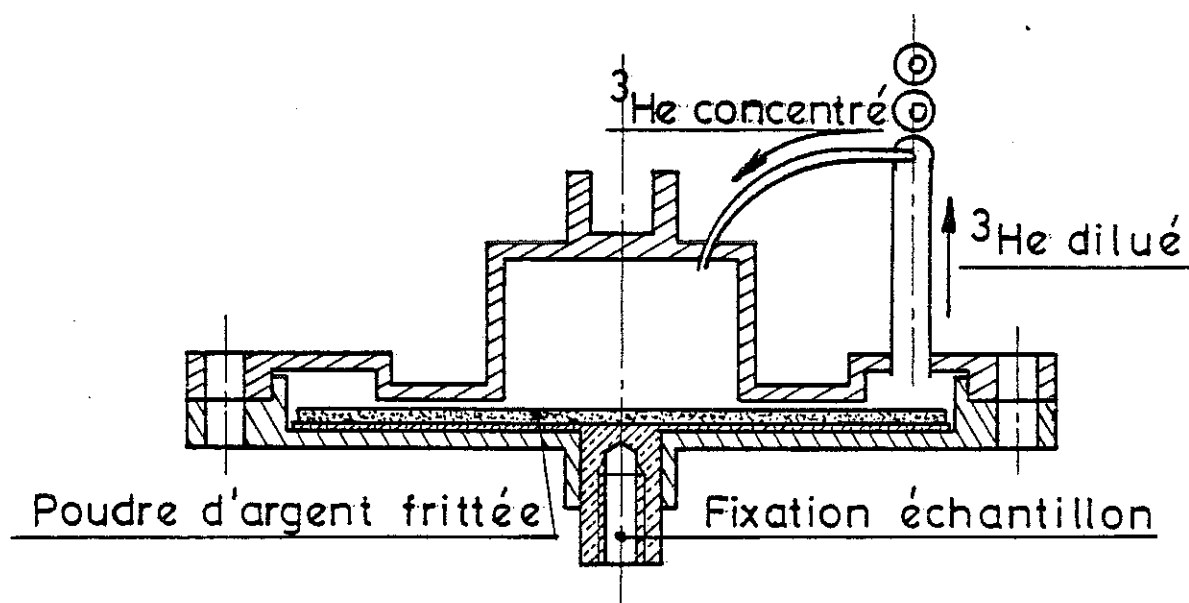


Figure I.5.2a : Boîte à mélange

I.5.3 - Les évaporateurs

L' He^3 de la phase diluée est séparé de l' He^4 dans les évaporateurs. Le débit en He^3 doit être maximisé pour obtenir une forte puissance frigorifique. Cette optimisation est effectuée par essais successifs en faisant varier la température des bouilleurs. La géométrie du bouilleur principal est décrite par la figure I.5.3a.

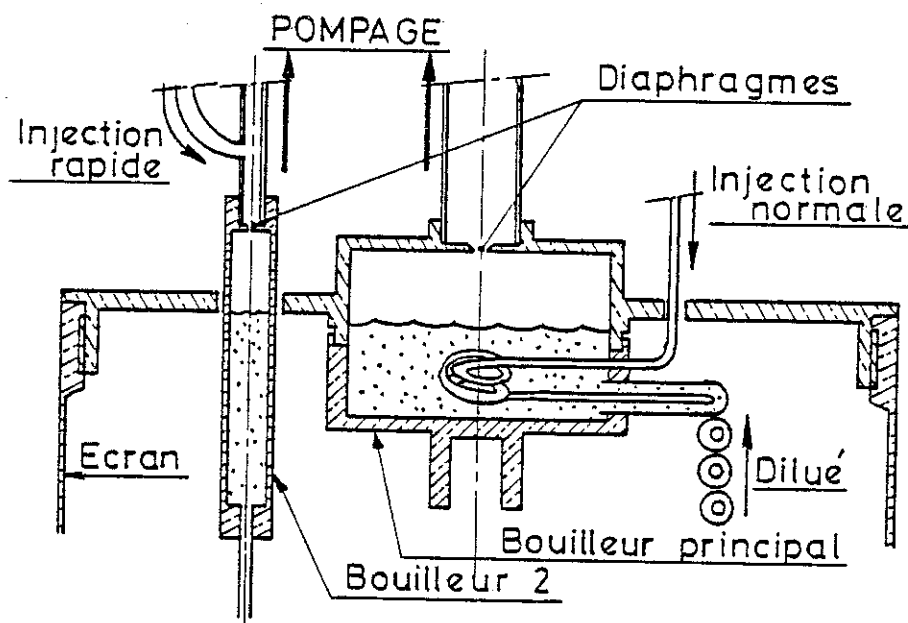


Figure I.5.3a : Géométrie des évaporateurs

L'évaporateur secondaire est, lui, constitué d'un tube en cuivre $\phi_{\text{int}} = 4 \text{ mm}$ pour éviter des gradients thermiques. La surface libre de ce bouilleur doit être faible (voir I.2.2). Il est relié à la boîte à mélange par 1m20 d'un tube en cuivre-nickel de diamètre intérieur égal à 1,8 mm. L'entrée de chaleur apportée par cette colon-

ne de dilué $\dot{Q} \approx 1 \mu W$ n'est pas limitative pour les températures espérées ($T \sim 10 \text{ mK}$).

Des diaphragmes permettent de réduire les effets du film mais limitent fortement les débits de pompage.

Les températures élevées de nos bouilleurs $T \sim 1,1 \text{ K}$ expliquent que l'on fasse circuler seulement 70 % d' He^3 . Un tiers du débit total $\dot{n}_{\text{tot}} \sim 100 \mu\text{moles.s}^{-1}$ est assuré par le pompage au-dessus du bouilleur secondaire.

I.5.4 - Les échangeurs de chaleur

Après thermalisation sur l'évaporateur, le concentré est prérefroidi par le dilué sortant de la boîte à mélange, dans les échangeurs. Un échangeur continu assure les échanges thermiques à haute température. La partie basse température est constituée par des échangeurs discrets à poudre d'argent fritté. La température minimale de la boîte dépend de l'efficacité de ces échangeurs. L'échangeur continu est constitué d'un capillaire en cupronickel de longueur $l \sim 3 \text{ m}$ et de diamètre $\phi 1 \text{ mm}$ côté concentré à l'intérieur d'un tube en cupronickel $\phi_{\text{int}} = 3,5 \text{ mm}$ ($l \sim 1 \text{ m}$) côté dilué. La partie basse température est constituée de 3 échangeurs discrets d'argent (type Frossati).

I.6 - CONCLUSION - CARACTERISTIQUES ET PERFORMANCES DE L'APPAREIL

S'appuyant sur l'expérience acquise sur le premier cryostat à deux bouilleurs réalisé en collaboration avec l'I.L.L., nous avons réalisé un cryostat basé sur le même principe mais installé dans une bobine supraconductrice.

La partie dilution a été rendue indépendante du réservoir d'hélium. Ceci permet de travailler jusqu'à 300 K et de changer rapidement d'échantillon sans avoir à réchauffer les bains et la bobine supraconductrice. L'étage de prérefroidissement ($T \approx 2$ K) est alimenté par une circulation à débit réglable d'hélium liquide en provenance de la réserve de la bobine par l'intermédiaire d'une petite canne à transfert. Le bain d'azote est pressurisé ($P \sim 300$ gr) pour permettre une circulation d'azote liquide refroidissant l'écran entourant la partie dilution de l'ambiante (lorsque l'on change d'échantillon) à la température de l'azote liquide pour diminuer les pertes par rayonnement thermique.

Le prérefroidissement de la dilution s'effectue par circulation forcée de mélange $\text{He}^3\text{-He}^4$, ce qui permet de se passer de calorimètre étanche. Un deuxième évaporateur a été intercalé pour rendre négligeables les pertes thermiques apportées par le tube de circulation rapide.

Ce type de cryostat présente une grande souplesse d'emploi (pas de calorimètre, changement rapide d'échantillon, refroidissement de l'ambiante à 2 K en deux heures) et permet de travailler dans une grande gamme de température (10 mK - 300 K). Un effort tout particulier a été effectué pour réduire les dimensions du cryostat. La longueur totale de la partie dilution (distance platine 300 K - boîte à

mélange) fait seulement 40 cm. Les dimensions hors-tout du cryostat (vase + vannes) sont :

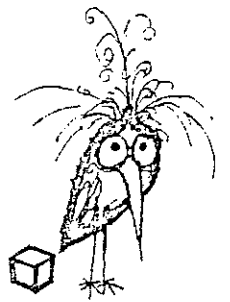
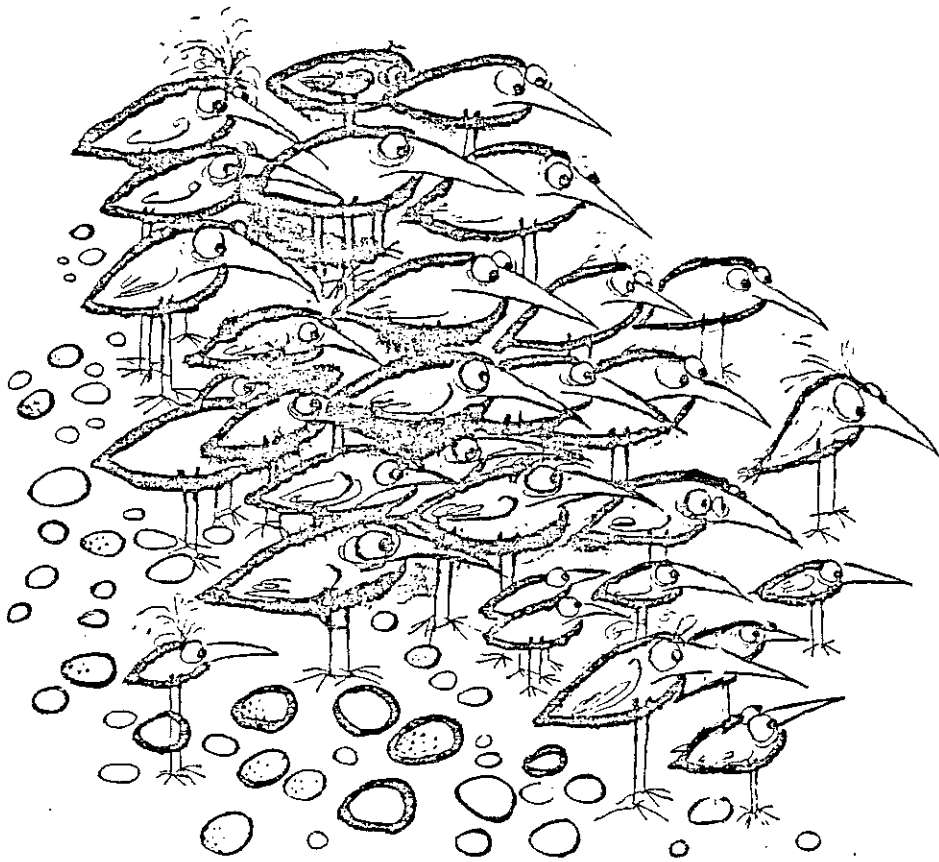
hauteur = 113 cm,
diamètre = 50 cm.

Tout ceci contribue à une grande facilité d'utilisation.

Toutefois, de nombreuses fuites, notamment une microfuite non repérable à l'ambiante, ont empêché une mise au point définitive de l'appareillage. La température minimale obtenue n'est, pour l'instant, que de 80 mK. La partie dilution est cependant rigoureusement identique (mise à part la boîte à mélange qui est en inox dans notre réfrigérateur) à celle du cryostat construit par A. Benoit et S. Fajol qui, lui, a atteint une température de 10 mK.

C H A P I T R E I I

-+- MICROCALORIMETRIE -+-



soufflet). De bonnes conditions d'adiabaticité sont obtenues en asservissant la température de l'écran à celle de l'échantillon. A basses températures, les puissances parasites induisent une dérive de la température de l'échantillon et rendent la mesure assez délicate.

Dans une méthode différentielle, on mesure la différence de chaleur spécifique $C_A - C_B$ de deux échantillons A et B. Cette méthode présente tous les avantages d'une double pesée. On mesure des faibles contributions proches de la sensibilité de l'appareil (fonctionnant en détecteur de zéro). Elle possède de plus un très gros avantage thermométrique : on s'affranchit de la connaissance du ΔT .

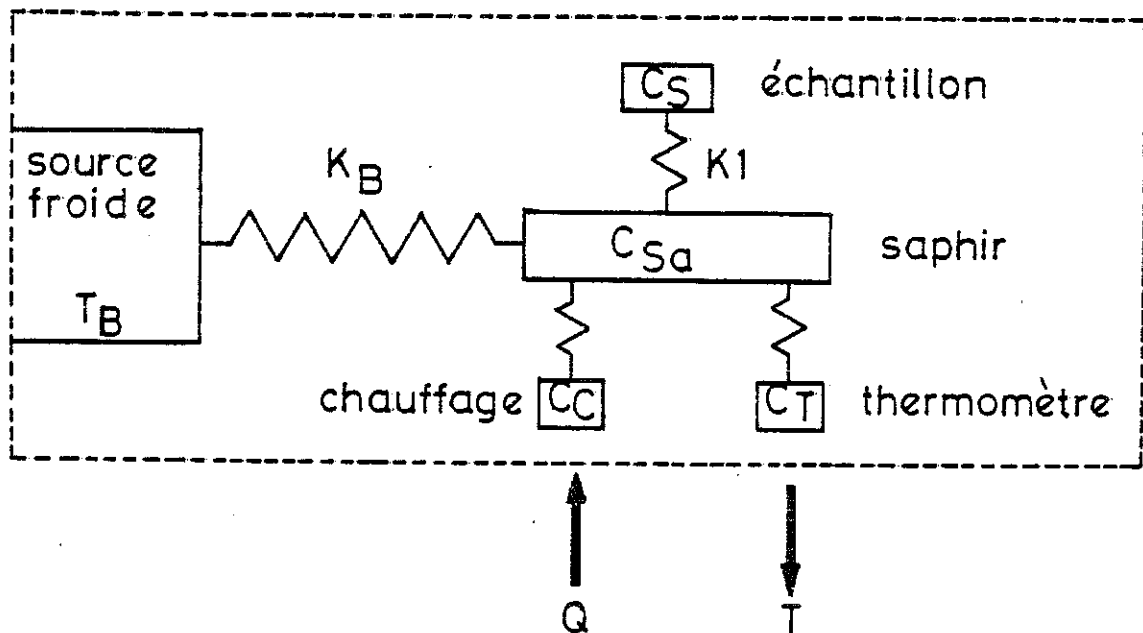
Ces deux méthodes restent des expériences délicates et assez lourdes : la courbe de mesure est obtenue point par point ; il est nécessaire d'effectuer de nombreuses régulations en température.

Nous avons développé une méthode où l'échantillon est relié à une source froide par l'intermédiaire d'une impédance thermique. Nous avons montré qu'une mesure classique de relaxation n'est pas idéale dans cette configuration. L'utilisation d'un micro-ordinateur nous permet de réaliser la mesure directe de la chaleur spécifique dans une grande plage de températures en quelques minutes.

II.1 - DESCRIPTION DE LA METHODE

II.1.1 - Principe

L'échantillon de chaleur spécifique C_S est collé (avec de la graisse) sur une plaque de saphir (C_{Sa}) sur laquelle nous avons disposé deux couches disjointes, l'une de chrome servant de chauffage (C_C) et l'autre de GeAu (18 %) (C_T) servant pour la mesure de la température. Les différentes parties sont reliées thermiquement par des conductances κ_i , κ_c , κ_T et l'ensemble est relié à une source froide (température fixe T_B) par une "fuite thermique" (conductance κ_B).



L'analyse de $Q = f(T)$ permet de déduire la chaleur spécifique de l'échantillon.

II.1.2 - Cycle de chauffage

A partir du principe général de la mesure avec une fuite thermique décrite dans II.1, il existe plusieurs méthodes selon la manière d'imposer le chauffage Q .

- a) Une première méthode consiste à envoyer des pulses de chaleur. L'échantillon passe de la température T_i à T_f avec $\frac{T_f - T_i}{T_i}$ de l'ordre de quelques pourcents. La chaleur spécifique est alors calculée pour $T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$. Cette méthode est très précise mais elle est relativement longue : courbe faite point par point, nombreux étalonnages, régulation de la température,
- b) Une deuxième approche [13] consiste à chauffer le système bolomètre-échantillon jusqu'à une température maximum $T_{\max}$ puis de couper brutalement le chauffage, l'analyse de la relaxation thermique vers la température de base imposée par la source froide donnant alors directement la chaleur spécifique dans la gamme de température $T_B \leq T \leq T_{\max}$. Cette analyse est toutefois délicate car les constantes de temps varient beaucoup en fonction de la température et ceci nous limite à une plage restreinte de température. Cela suppose en plus un étalonnage de la fuite thermique en fonction de la température.
- c) Une troisième alternative, que nous allons développer dans ce chapitre, est de générer une rampe de chauffage montante puis descendante. L'analyse de la courbe $Q = f(T)$ donne, comme dans b), la chaleur spécifique dans toute la gamme de températures $T_B \leq T \leq T_{\max}$. Nous allons montrer que cette méthode est performante et que la vitesse de chauffage est un paramètre expérimental variable très intéressant.

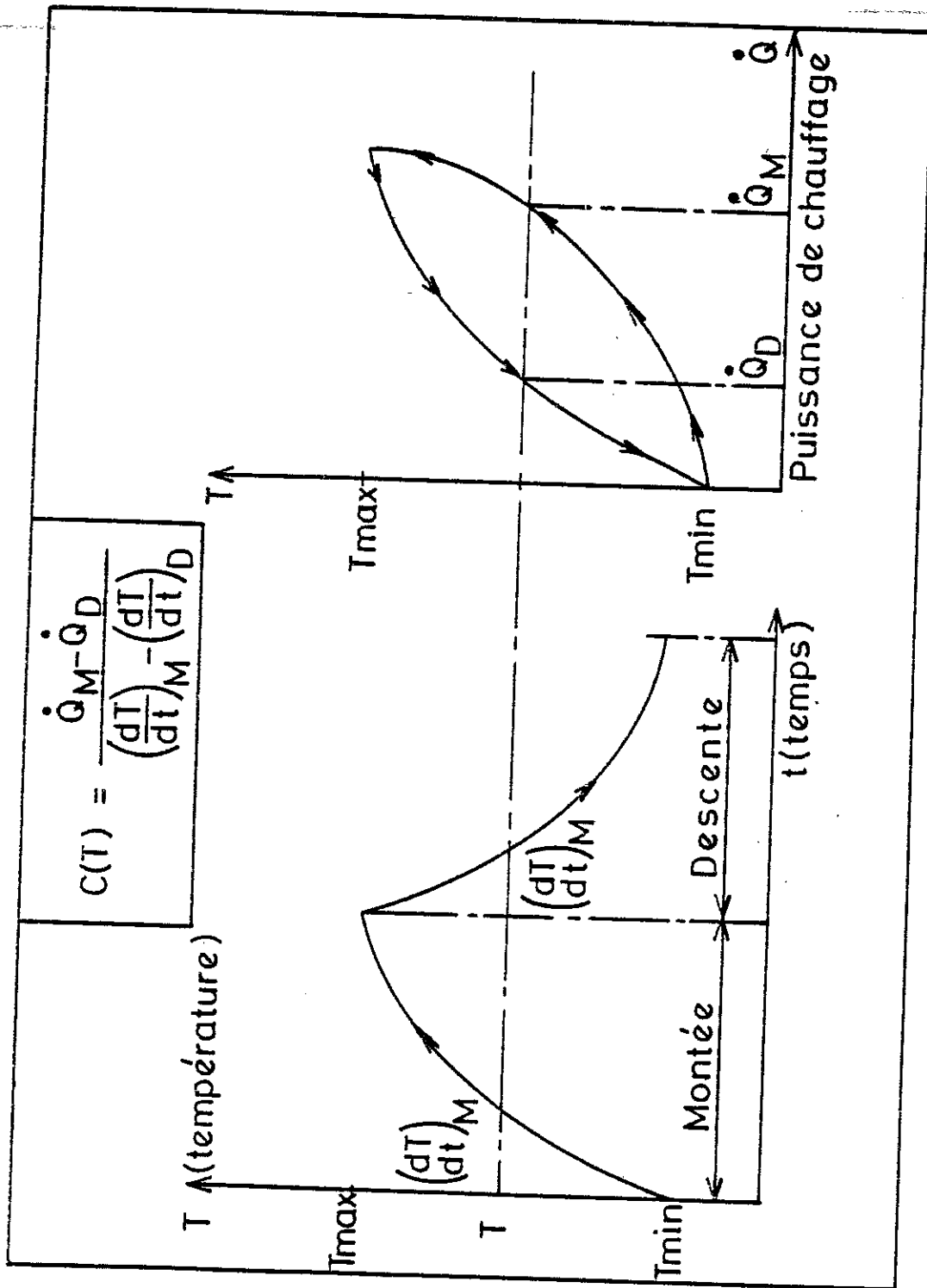


Figure 11.1.2a : Mesure de chaleur spécifique par cycle de chauffage.

D'après la définition thermodynamique de la chaleur spécifique :

(i)
$$\dot{Q} = C \frac{dT}{dt}$$

$\dot{Q}$: puissance de chauffage apportée à l'échantillon
 C : capacité calorifique de l'échantillon
 $\frac{dT}{dt}$: dérivée de la température % tps

En écrivant cette définition à la montée et à la descente pour *une même température* nous obtenons :

(ii) $\dot{Q}_M - P(\text{perte}) = C(T) \left(\frac{dT}{dt} \right)_M$ | $P(\text{perte})$: puissance dissipée dans les fils d'Au de la fuite thermique

(iii) $\dot{Q}_D - P'(\text{perte}) = C(T) \left(\frac{dT}{dt} \right)_D$ | $\dot{Q}_M(\dot{Q}_D)$: puissance totale dissipée dans le système à la montée (descente)

En faisant l'hypothèse supplémentaire que la puissance dissipée dans les fils d'Au (fuite thermique) ne dépend que de la température et pas de l'histoire thermique du système, on peut déduire la chaleur spécifique $C(T)$ en soustrayant (ii) - (iii) :

$$C(T) = \frac{\dot{Q}_M - \dot{Q}_D}{\left(\frac{dT}{dt} \right)_M - \left(\frac{dT}{dt} \right)_D}$$

Cette méthode permet donc de s'affranchir de la connaissance des puissances de perte (étalonnage de la conductivité de la fuite thermique) à condition d'admettre qu'elles ne dépendent que de la température. Ceci n'est réalisé que si le temps de mise en équilibre des fils de la fuite est petit devant le temps caractéristique de la mesure (durée

du cycle). De plus, comme dans une mesure "classique", le temps de mise en équilibre interne échantillon-thermomètre doit être inférieur au temps d'évolution du système. La vitesse de chauffage devient un paramètre ajustable expérimental dont l'importance et l'intérêt seront montrés dans la partie II.2 "Simulation numérique".

II.1.3 - Filtrage numérique - Algorithme d'acquisition de données

La méthode de chauffage étant choisie, le problème de la mesure se ramène donc à connaître la température et sa dérivée en fonction du temps. Pour augmenter la sensibilité de la méthode, nous travaillons à fréquence élevée (100 à 1000 Hz), c'est-à-dire que nous effectuons un point de mesure toutes les 1 à 10 ms. Il est difficile de travailler avec un pont fonctionnant à l'équilibre à de telles fréquences et nous avons choisi d'échantillonner le signal de sortie d'une détection synchrone dont la tension de déséquilibre est inversement proportionnelle à la résistance mesurée (résistance de notre thermomètre) : les thermomètres utilisés (GeAu) étant très bien adaptés puisque leur conductivité électrique -et donc la tension de sortie de la détection synchrone- est à peu près linéaire en température entre 0,5 et 10 K. Cette caractéristique du thermomètre justifie notre choix de travailler avec un amplificateur de courant.

Pour enlever le bruit du signal, il est impossible d'utiliser un filtre analogique car celui-ci introduirait un retard dans la mesure, d'où la nécessité d'un filtrage numérique.

Les caractéristiques du micro-ordinateur utilisé -Apple IIe-

La faible capacité mémoire (48 kOctets) nous oblige à un traitement en temps réel. Nous ne pouvons pas stocker tous nos points de mesure pour ensuite les traiter numériquement : une mesure d'une durée d'une heure nécessiterait le stockage de 4.10^5 points sur 2 Octets, soit typiquement une capacité mémoire égale à 1 MOctet.

et la particularité du problème auquel nous sommes confrontés

Le dépouillage de la courbe nécessite la connaissance de $\frac{dT}{dt}$ à T donnée à partir d'un signal avec du bruit $T(t)$ (T température, t temps). Ceci n'est pas une simple mesure de dérivée $\frac{dy}{dx} = f(x)$ mais $\frac{dy}{dx} = g(y)$.

expliquent les options numériques que nous avons choisies et nous ont conduit à élaborer un algorithme original adapté à notre mesure.

Nous ne pouvons pas simplement moyenner notre signal pendant un intervalle de temps fixe car la chaleur spécifique de l'échantillon peut varier de plusieurs ordres de grandeur pendant notre mesure, ce qui induit des constantes de temps très différentes pendant tout le cycle de chauffage. De plus, nous ne traiterions pas correctement les problèmes liés à la présence d'une forte courbure du signal (correspondant à une anomalie de la chaleur spécifique) sans parler de la difficulté de choisir le délai optimum. Nous avons adopté une solution qui offre l'intérêt de travailler avec un délai variable qui s'ajuste de lui-même selon la valeur de la capacité calorifique à mesurer et selon la courbure du signal, c'est-à-dire selon la variation de cette capacité calorifique.

25 24

Avant la mesure, nous définissons une suite (T_n) de température pour lesquelles nous voulons effectuer une mesure. Prenons un exemple concret : nous voulons mesurer la chaleur spécifique de notre échantillon tous les 25 mK entre $T = 0,5$ et $T = 10$ K. Alors

$$\begin{cases} T_n = 0,5 + n(0,025) \text{ K} \\ 0 \leq n \leq 380 \end{cases}$$

De manière pratique, nous introduisons une suite (V_n) de valeurs de la tension de sortie de la détection synchrone (correspondant à T_n). Il faut souligner ici l'importance de la variation thermique de la résistance du thermomètre. La conductivité électrique de notre thermomètre variant à peu près linéairement en fonction de la température, à une simple suite (V_n) arithmétique correspond une mesure de chaleur spécifique à pas de température quasi constant.

Pour la clarté de l'explication, je vais raisonner sur les températures T_n . L'algorithme réel, lui, effectue les calculs avec V_n et transforme ensuite les tensions en température grâce à une fonction d'étalonnage.

Pour mesurer la chaleur spécifique à T_n , nous calculons la somme

$$S_n = \sum_{i=1}^{N_n} (T_{\text{mesurée}}^i - T_n)$$

$$T_{\text{mesurée}}^i = \text{température lue toutes les } 10 \text{ mn}$$

jusqu'à ce qu'elle soit égale à une certaine fonction f de la mesure effectuée à T_{n-1} . On démarre aussitôt le calcul de S_{n+1} . S_n n'est rien d'autre que l'intégrale du signal (aire hachurée sur la figure).

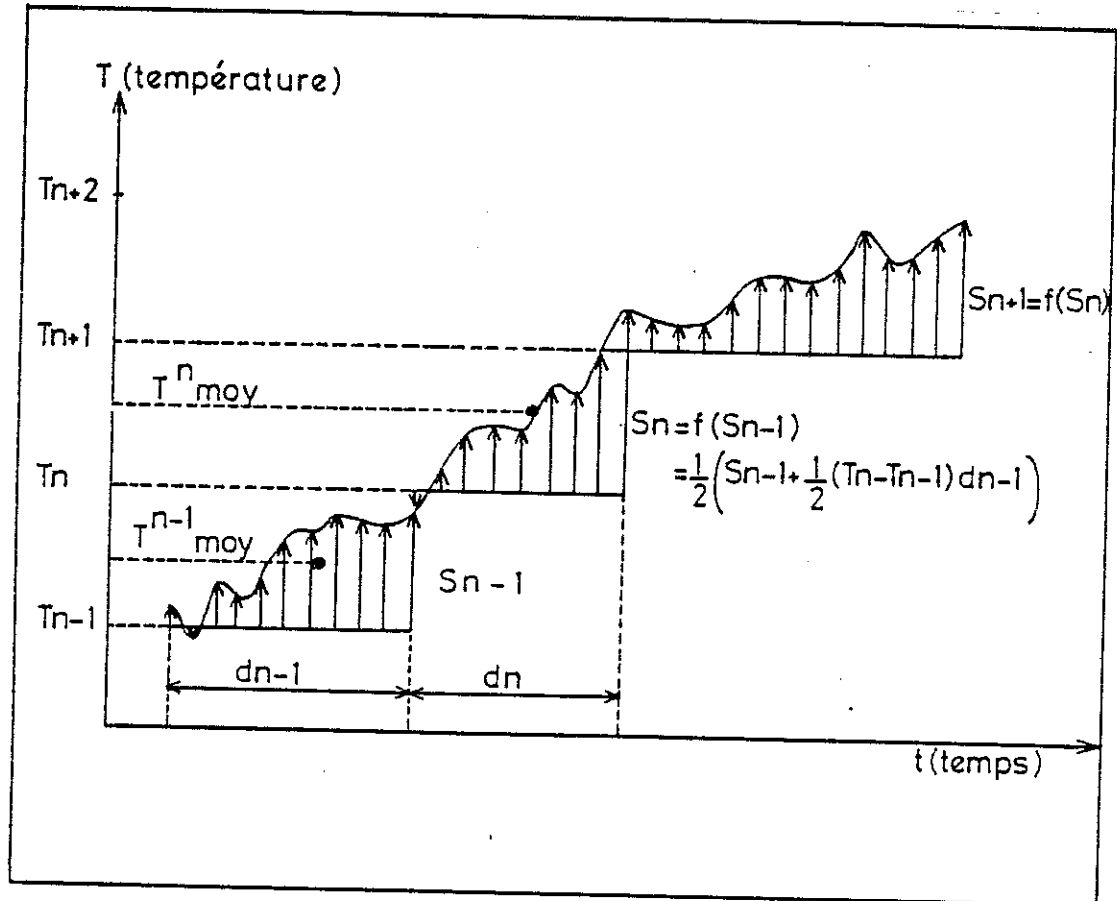


Figure II.1.3a : Algorithme d'acquisition de données (voir texte)

Cette formule de récurrence $S_n = f(T_{n-1})$ assure une interaction entre la mesure à la température T_n avec la mesure précédente effectuée à T_{n-1} . La borne supérieure N_n de la somme est variable et s'adapte pour vérifier cette relation et nous stockons alors en mémoire :

- La température moyenne $T_{\text{moy}}^n = T_n + S_n/N_n$

- Le nombre de points N_n sur lequel est moyennée T_{moy}^n

$$S_n = \sum_{i=1}^{N_n} (T_n^i(\text{mesurée}) - T_n)$$

Le délai de mesure d_n s'écrivant :

$$d_n = N_n V_e^{-1} \quad V_e : \text{fréquence d'étalonnage}$$

- La valeur de la tension de chauffage U_n .

Ceci est donc effectué à chaque température T_n et, lorsque le cycle est fini, le dépouillage de la courbe se réalise de la manière suivante :

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_n} = \frac{T_{\text{moy}}^n - T_{\text{moy}}^{n-1}}{\frac{1}{2} [d_n + d_{n-1}]}$$

• $(U_{\text{chauffage}})_{T=T_n}$ est calculée par interpolation linéaire à partir de U_n : la tension de chauffage est linéaire en fonction du temps.

$$(P_{\text{chauffage}})_{T=T_n} = R_{\text{ch}} \times U_{T=T_n}^2$$

$$C(T)_{T=T_N} = \frac{(P_{ch})_{T=T_N}^{Montée} - (P_{ch})_{T=T_N}^{Descente}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T=T_N}^{Montée} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T=T_N}^{Descente}}$$

La validité et l'efficacité de notre algorithme repose donc sur le choix d'une bonne fonction de récurrence.

i) $S_n = S_{n-1}$

Cette égalité reproduit simplement l'idée que l'on veut travailler à surface constante, c'est-à-dire moyenner sur un plus grand nombre de points lorsque la température varie plus lentement.

Cette validité pose le problème délicat de l'initialisation. Quelle valeur prendre pour S_0 avant d'avoir une idée de la capacité calorifique que l'on va mesurer ?

De plus, cette formule ne fait pas intervenir les températures T_n ; or la solidité de nos interpolations nécessite $T_{moy}^{n-1} \leq T_n \leq T_{moy}^n$. Le dépouillage des données peut devenir extrêmement complexe.

ii) $S_n = \frac{1}{2} N_{n-1} (T_n - T_{n-1})$ avec $N_{n-1} = d_{n-1} V_e$

Cette solution présente les avantages de la solution i) (on augmente le nombre de points de mesure N_{n-1} quand la température varie plus lentement). Cette fois-ci, en plus, la surface est calculée à partir du pas en température $\Delta T = T_n - T_{n-1}$ imposé pour notre mesure de

chaleur spécifique. Le délai de mesure est variable et s'ajuste en fonction de ΔT . L'interpolation à T_n devient aisée.

D'une manière plus générale, nous avons écrit la formule de récurrence comme une combinaison linéaire de ces deux fonctions.

$$S_n = \alpha S_{n-1} + (1-\alpha) \times \frac{1}{2} N_{n-1} (T_n - T_{n-1})$$

L'initialisation est égale par défaut à $S_0 = 0$ et $N_0 = 0$. Les premiers points de mesure ne sont pas très bons. Les points de mesure basse température commencent à osciller autour de la courbe réelle de chaleur spécifique. Le choix $\alpha = 1/2$ s'est avéré optimal vis à vis de cet effet : seuls les 2 premiers points de mesure sont faux. Le choix définitif est donc :

$$S_n = \frac{1}{2} \left[S_{n-1} + \frac{1}{2} N_{n-1} (T_n - T_{n-1}) \right]$$

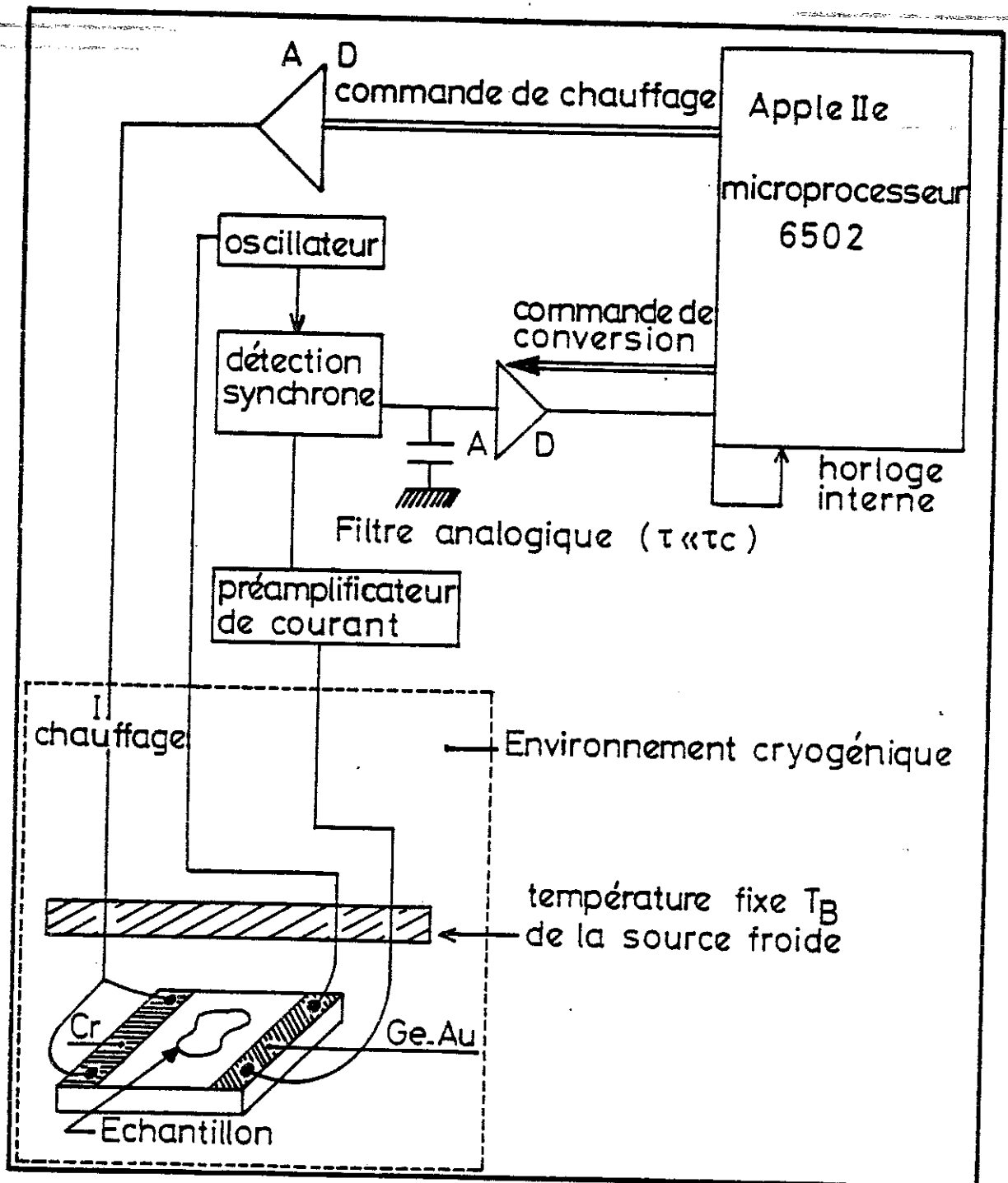


FIG. II 14 - SCHEMA EXPERIMENTAL -

II.1.4 - Schéma du dispositif expérimental

L'ensemble de la mesure est piloté par un micro-ordinateur Apple IIe (microprocesseur 6502). Une horloge interne envoie des interruptions à fréquence fixe V_e (fréquence d'échantillonnage typiquement égale à 100 Hz). Ces interruptions déclenchent une série d'opérations dans l'ordre suivant :

- Commande d'une boîte de chauffage qui génère un courant proportionnel au nombre d'impulsions envoyées par le microprocesseur. Il est très facile de programmer une rampe de chauffage dont la tension est linéaire en fonction du temps. Ce courant est envoyé dans la résistance de Cr déposée sur le porte-échantillon.

- Conversion analogique-digitale de la sortie de la détection synchrone. La tension "lue" est inversement proportionnelle à la résistance du thermomètre.

- Exécution du programme décrit par l'algorithme du paragraphe précédent et *stockage éventuel des valeurs moyennes* (température, délai de mesure, chauffage) si la formule de récurrence est satisfaite.

- Attente de l'interruption suivante.

Tout ceci devant être effectué dans un temps inférieur à V_e^{-1} .

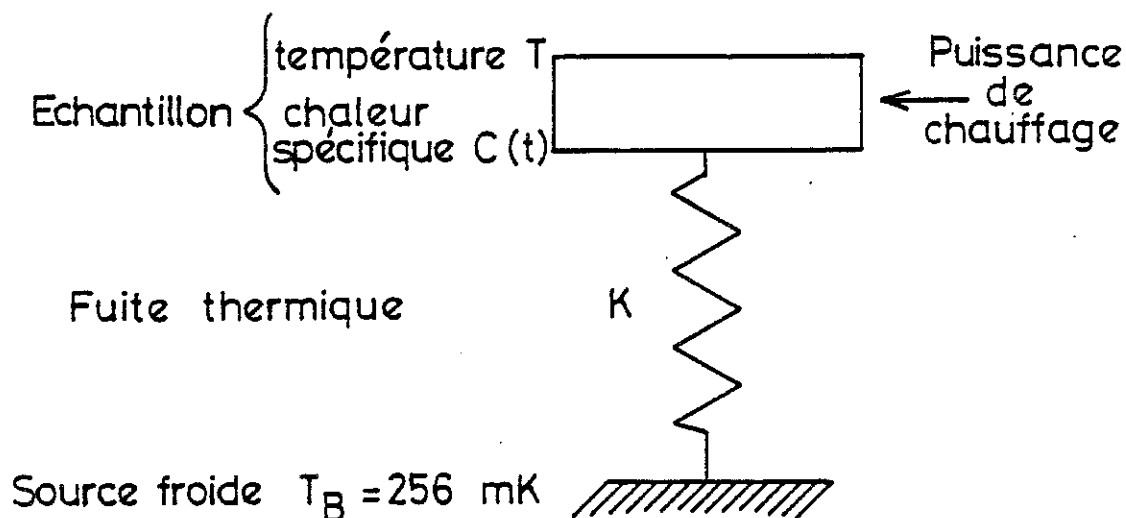
II.2 - SIMULATION NUMERIQUE

II.2.1 - Modélisation

Nous avons effectué une simulation numérique pour tester le comportement de l'algorithme décrit dans la partie précédente (II.1). Pour cela, nous avons remplacé le sous-programme de mesure de la température par un sous-programme écrit en langage Basic permettant de calculer numériquement la température à partir d'une formule d'évolution reproduisant le comportement de l'échantillon. Une fonction aléatoire générant le bruit de la mesure.

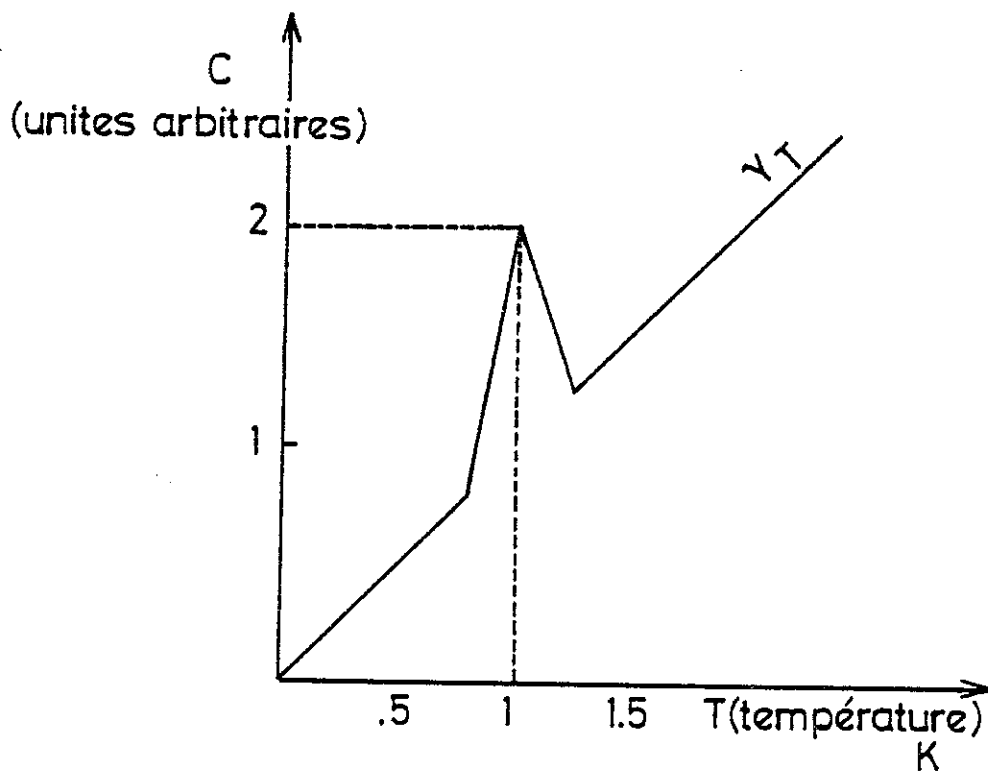
Cette formule a été établie pour le problème suivant :

L'échantillon, dont la température T est supposée uniforme, est relié à une source froide de température fixe $T_B = 256$ mK par une fuite thermique de conductance κ proportionnelle à la température.



La capacité de l'échantillon $C(T)$ était écrite sous la forme suivante :

$$C = \gamma T + C_{\text{anomalie}}$$



La définition thermodynamique de la capacité calorifique permet d'écrire :

$$i) C(T) \frac{dT}{dt} = P_{\text{ch}} - P_{\text{p}}$$

$$P_{\text{ch}} : \text{puissance de chauffage} \quad \begin{cases} P_{\text{ch}} = RU^2 \\ R \text{ résistance de chauffage} \end{cases}$$

$$P_{\text{p}} : \text{puissance de perte} \quad \begin{cases} P_{\text{p}} = \frac{S}{\ell} \int_{T_B}^T \kappa(T) dT \\ \left. \begin{array}{l} S : \text{section} \\ \ell : \text{longueur} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{du fil constituant la} \\ \text{fuite thermique} \end{array} \end{cases}$$

Le gradient de température est supposé constant.

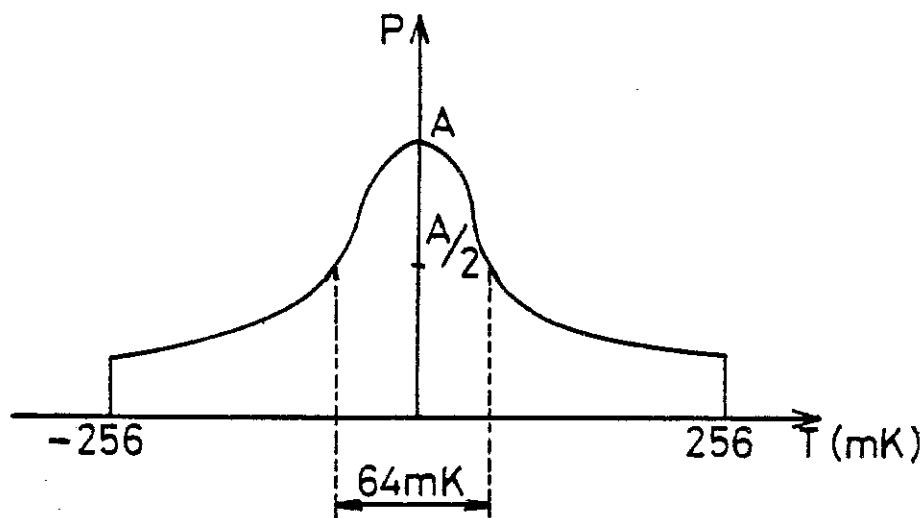
Les données numériques correspondaient à une mesure réelle et étaient les suivantes :

- . R : Résistance de chauffage = 100Ω
- . $P_{\max}$: Puissance maximum de chauffage = $2,25 \mu\text{W}$
- . $\frac{dV}{dt}$: Vitesse de chauffage $\sim \text{mVs}^{-1}$
- . P_p : $P_0(T^2 - T_B^2)$ avec $P_0 = 0,45 \mu\text{W.K}^{-2}$.

La fuite thermique impose un $\Delta T = 2 \text{ K}$ pour une puissance de $2,25 \mu\text{W}$, ce qui correspond à 4 fils (en parallèle) d'un alliage d'or de diamètre 15μ et de longueur 2 cm utilisés pour notre bolomètre.

- . V_e : Fréquence d'échantillonnage, $V_e = 100 \text{ Hz}$.

Le bruit de la mesure était simulé par une fonction aléatoire générant un nombre dont la probabilité d'apparition suit une loi gaussienne.



La courbe de chaleur spécifique est dépouillée tous les 32 mK. La formule d'évolution est obtenue par discrétisation de l'équation i) :

$$ii) \quad T(i) = T(i-1) + \frac{RU_{(1)}^2 - P_0 [T_{(i-1)}^2 - T_B^2]}{C(T_{i-1})V_e} + \text{"bruit gaussien"}$$

La température est donc calculée par la formule ii) à chaque interruption i de l'horloge.

II.2.2 - Influence de la vitesse de variation du chauffage

La vitesse de chauffage étant un paramètre ajustable de la mesure comme il a été souligné dans le paragraphe II.1.2, il est intéressant de regarder l'influence de ce paramètre sur la précision de la méthode.

On comprend intuitivement qu'il doit exister un optimum pour la vitesse :

- A vitesse de chauffage infinie (relaxation thermique), le chauffage est très bien connu mais la température évolue très vite et les erreurs sur la dérivée par rapport au temps de la température sont très importantes. Cela correspond à un cycle de chauffage carré (voir figure II.2.2a).
- A vitesse très lente ($v \rightarrow 0$), il n'y a plus d'écart de chauffage entre la montée et la descente en température car l'échantillon est toujours à l'équilibre. Le cycle de chauffage est décrit par la courbe $P_{ch} = P_p$, soit :

$$RU^2 = P_o(T^2 - T_B^2)$$

La méthode n'est plus valable. Le temps caractéristique du cycle de chauffage doit rester petit devant le temps de mise en équilibre du système.

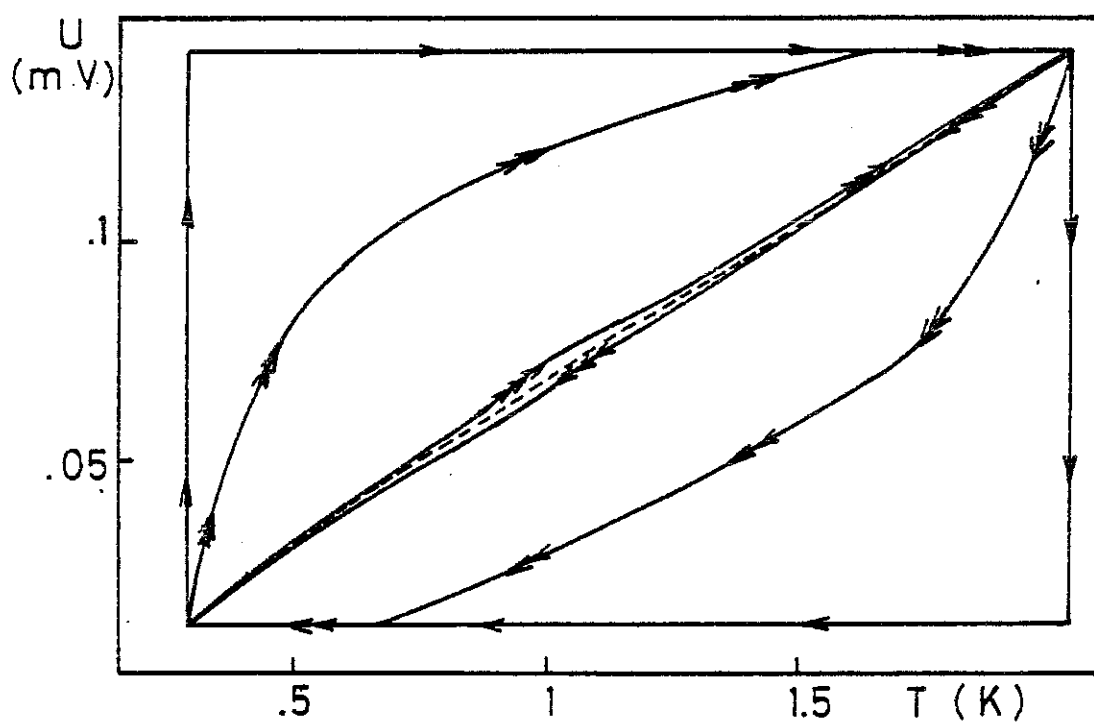


Figure 11.2.2a : "Cycle de chauffage"

- $V \rightarrow +\infty$
- ⇒ $V \sim 20 \text{ mVs}^{-1}$
- ⇒ $V = 0,5 \text{ mVs}^{-1}$
- $V = 0 \text{ (} RU^2 = P_o(T^2 - T_B^2) \text{)}$

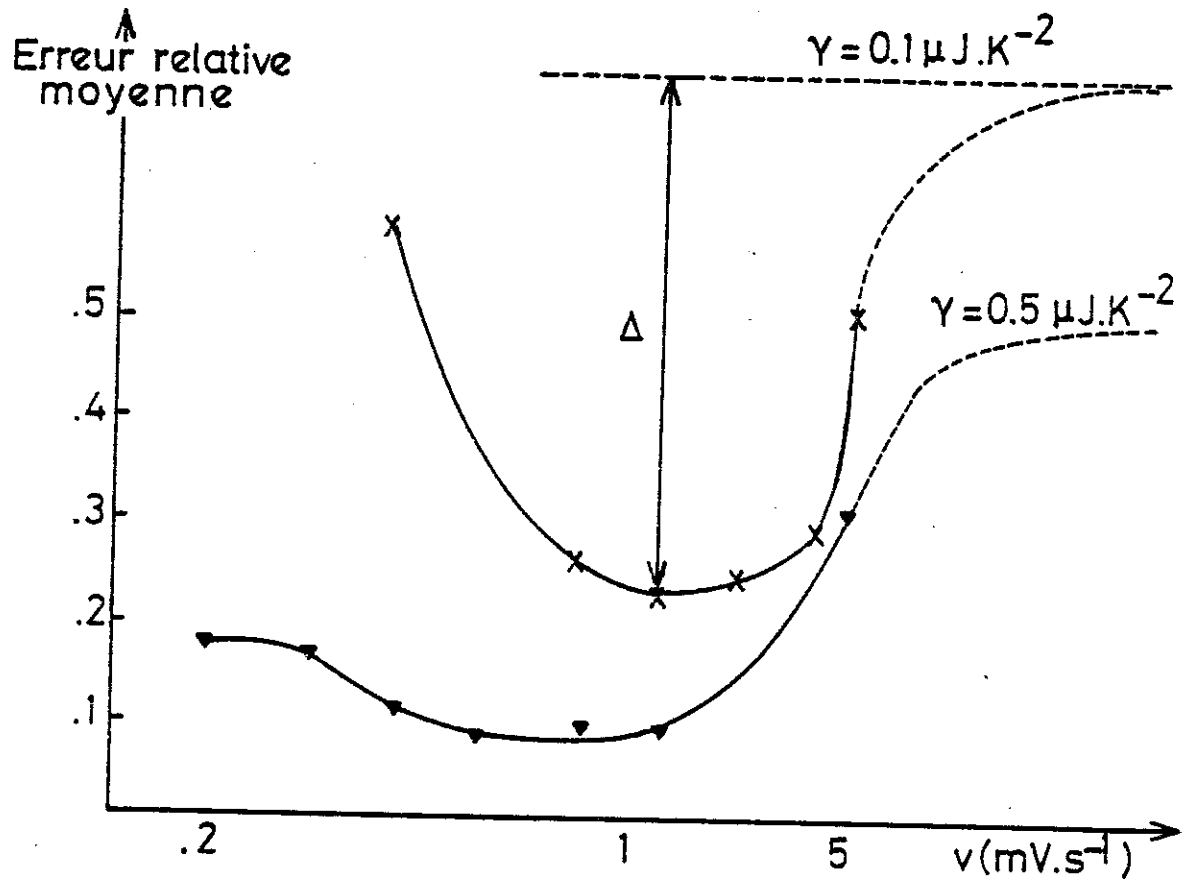


Figure II.2.2b : Précision de la méthode en fonction de la vitesse de chauffage : Erreur relative moyenne entre les points calculés et la courbe théorique. Δ représente le gain en précision par rapport à une méthode de relaxation thermique ($v \rightarrow +\infty$).

Sur la figure II.2.2b, nous avons tracé l'erreur relative moyenne entre la chaleur spécifique mesurée et la chaleur spécifique calculée pour deux valeurs de la capacité calorifique de l'échantillon. Les courbes montrent clairement qu'il existe un optimum de la vitesse de chauffage qui correspond à une forme très aplatie du cycle de chauffage (figure II.2.2c). Cette forme optimale du cycle est indépendante de la capacité calorifique à mesurer.

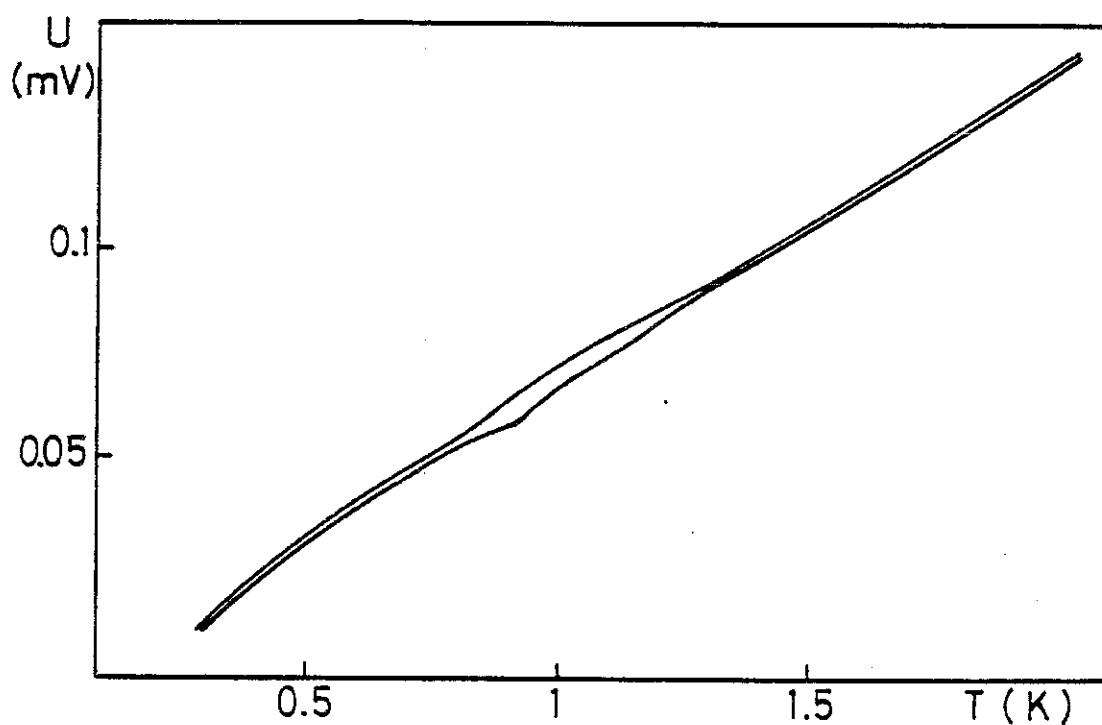


Figure II.2.2c : Forme optimale du cycle de chauffage pour une vitesse de chauffage $v = 0,5 \text{ mVs}^{-1}$ et un terme linéaire de la chaleur spécifique $\gamma = 0,5 \text{ } \mu\text{JK}^{-2}$.

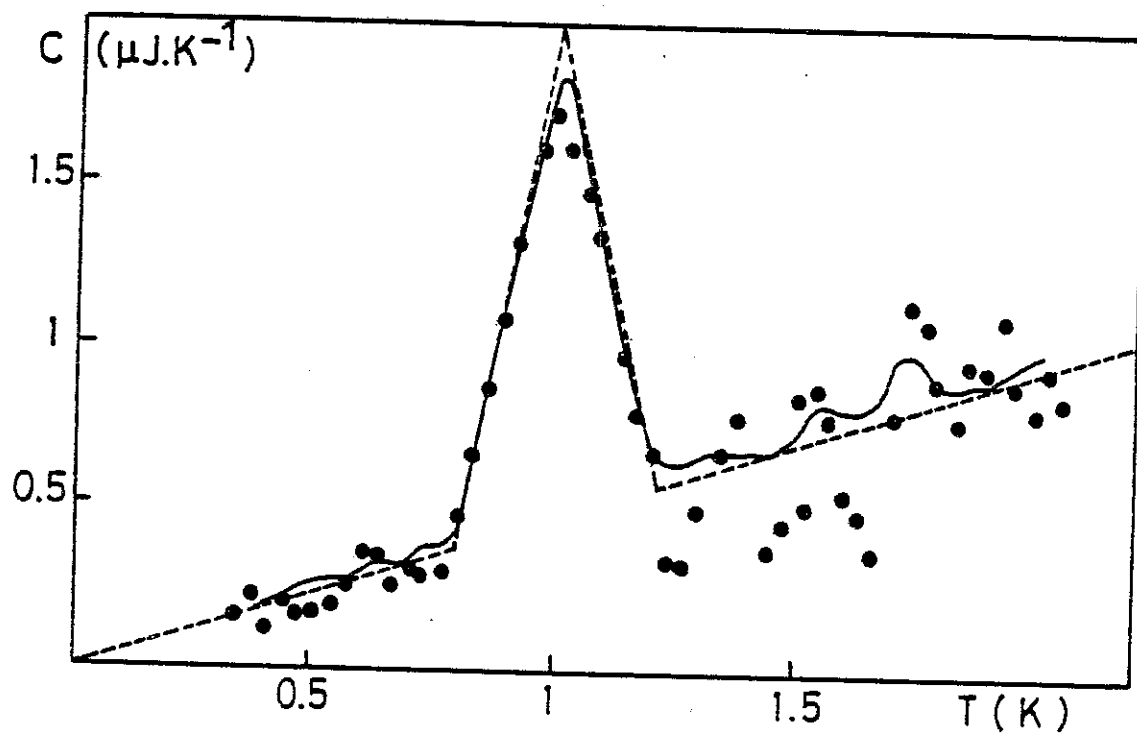


Figure II.2.2d : Chaleur spécifique mesurée avec $\gamma = 0,5 \mu\text{J.K}^{-2}$.
 ---- . courbe théorique
 x . $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$
 — . $v = 0,5 \text{ mVs}^{-1}$

La figure II.2.2d montre les résultats obtenus pour la vitesse optimale $v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ pour un terme linéaire de chaleur spécifique $\gamma = 0,5 \text{ } \mu\text{J.K}^{-2}$. Malgré le bruit énorme (bruit gaussien de largeur à mi-hauteur = 64 mK), on peut dépouiller la courbe de chaleur spécifique tous les 32 mK avec une précision meilleure que 10 %.

II.2.3 - Influence d'une fluctuation de la température de la source froide

Que se passe-t-il si la température de base est différente lors de la descente de la tension de chauffage par rapport à la montée ?

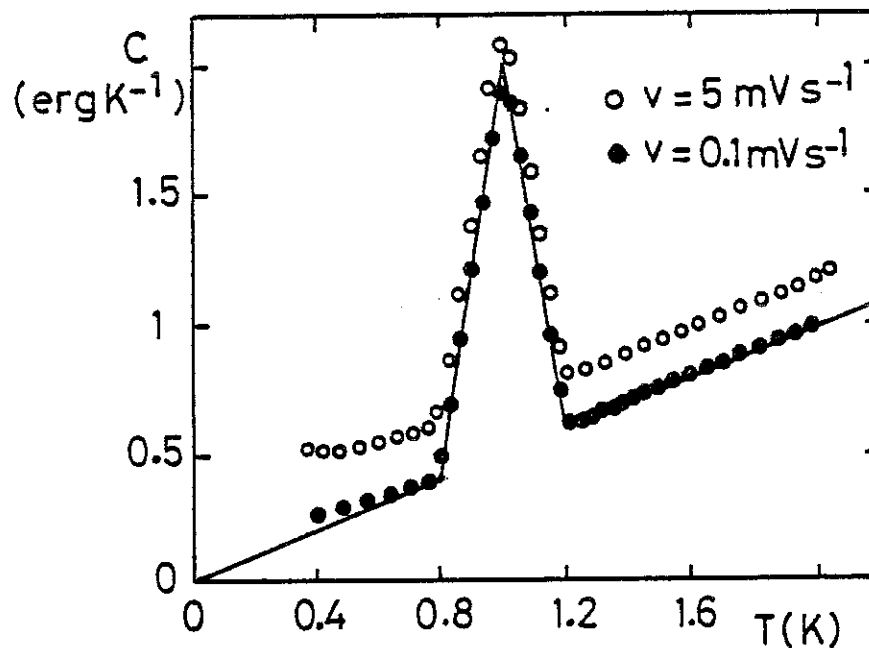


Figure II.2.3d : Le diagramme montre l'écart entre la courbe théorique (trait plein) et les mesures (rond) pour une variation de la température de base de 50 mK.

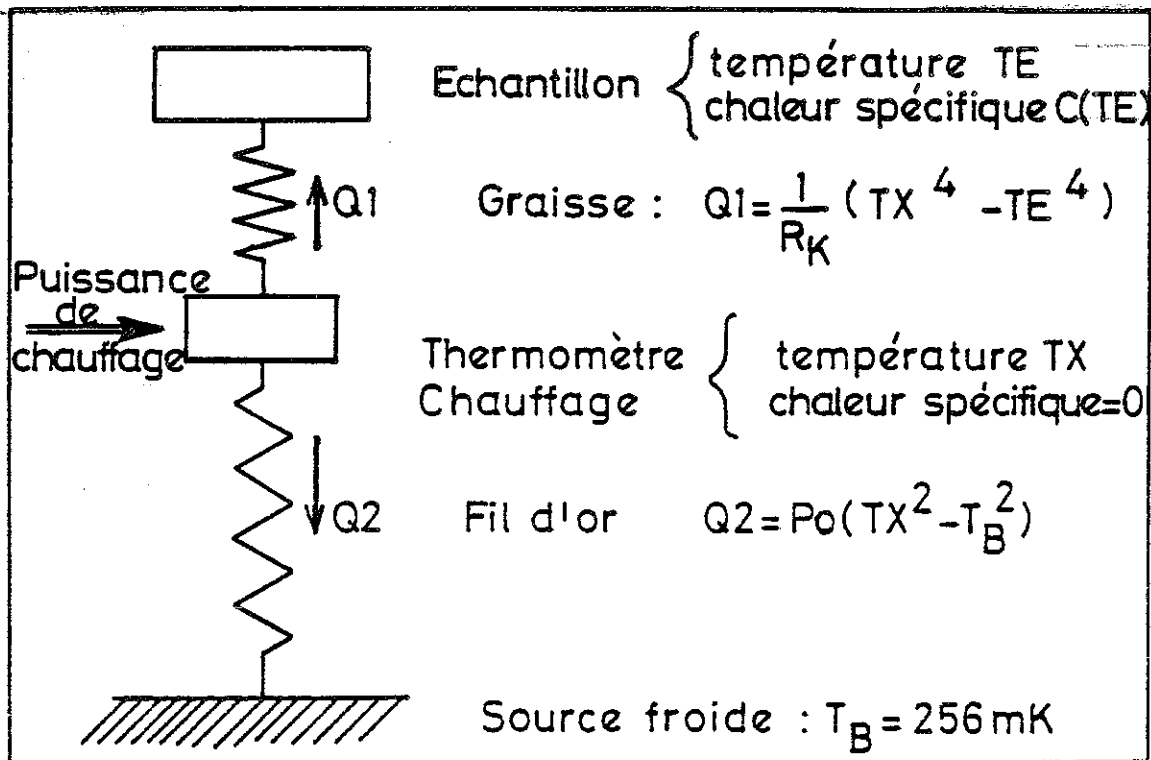
La courbe mesurée est décalée par rapport à la courbe théorique. Cet effet est moins sensible dans le pic de chaleur spécifique et d'autant moins important que la vitesse de chauffage est rapide. Une température de base différente entre la montée et la descente introduit un décalage constant du cycle de chauffage et, plus la vitesse est grande, plus le décalage relatif de "l'hysteresis de chauffage" est petit et la mesure de chaleur spécifique précise.

Cet effet n'est pas très grave car la température de la source froide est un paramètre physique facilement contrôlable mais il souligne qu'il est important de réguler cette température.

II.2.4 - Influence d'un écart entre la température de l'échantillon et celle du thermomètre

Si l'échantillon est mal couplé thermiquement avec le thermomètre, l'écart entre la température "lue" et la température réelle peut être important. Nous avons essayé de simuler cette situation par le problème suivant : par rapport au problème précédent, nous introduisons une résistance thermique entre le thermomètre et l'échantillon, Ceci pouvant représenter le fait que l'échantillon est collé sur la plaquette de saphir par de la graisse à vide.

Nous avons écrit que le flux de chaleur dans cette résistance thermique varie comme la différence des puissances quatrièmes des températures. Pour un ΔT de 1 K, nous avons imposé que cette résistance soit 10 fois plus faible que celle des fils d'or.



i) $Q_1 + Q_2 = RU^2$

ii) $Q_1 = \frac{1}{R_K} (TX^4 - TE^4)$

iii) $Q_2 = P_o(TX^2 - TB^2)$

iv) $\Delta TE = \frac{Q_1}{C(TE)V_e}$

i)+ii)+iii) $\Rightarrow TE^4 = TX^4 - R_K(RU^2 - P_o(TX^2 - TB^2))$

En différentiant cette équation et en reportant dans iv) on obtient :

$$TX_{(i+1)} = TX_{(i)} + \frac{\left\{ 4TE_{(i)}^3 \left[\frac{RU_{(i+1)}^2 - P_o(TX_{(i)}^2 - TB^2)}{C(TE_{(i)})V_e} \right] + R_K R(U_{(i+1)}^2 - U_{(i)}^2) \right\}}{2TX_{(i)}(2TX_{(i)}^2 + P_o R_K)}$$

$$TE_{(i+1)} = \left\{ TX_{(i+1)}^4 - R_K(RU_{(i+1)}^2 - P_o(TX_{(i+1)}^2 - TB^2)) \right\}^{1/4}$$

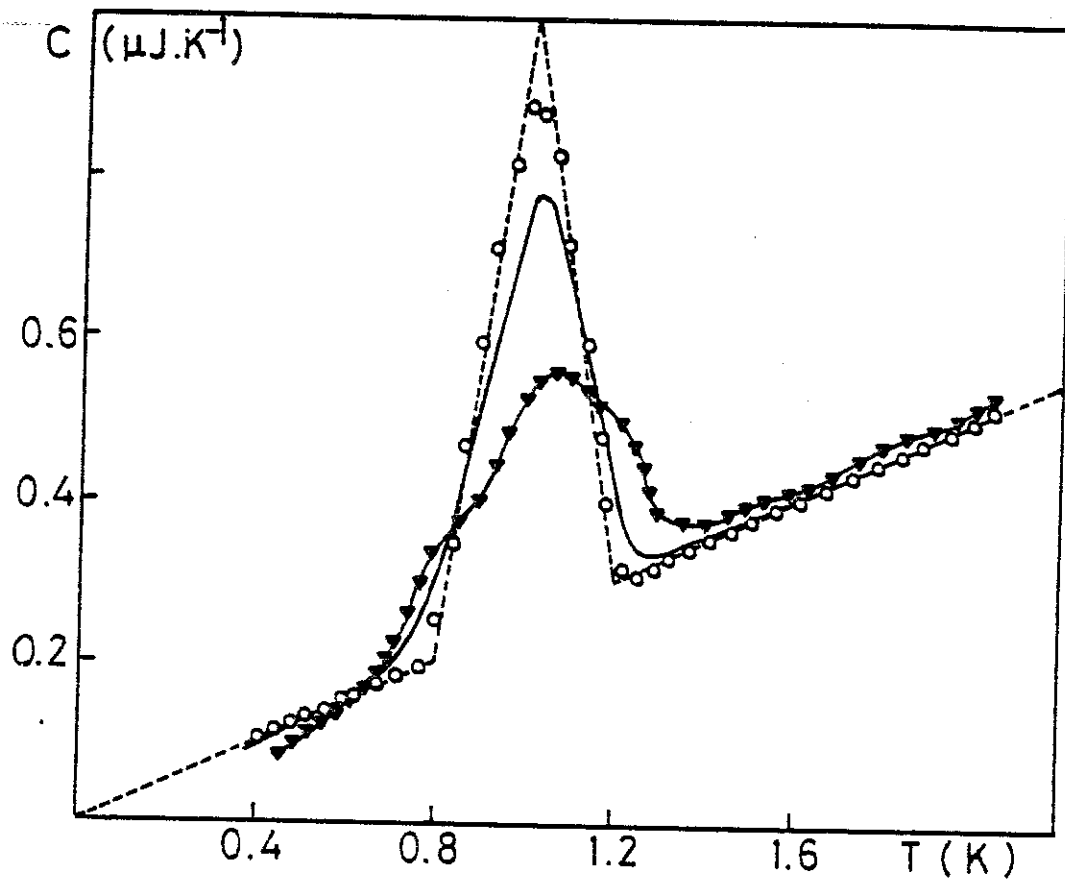


Figure II.2.4b : Influence d'un mauvais couplage thermique entre le thermomètre et l'échantillon sur la mesure de chaleur spécifique en fonction de la vitesse de chauffage.

○ $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$

△ $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$

● $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$

(--- courbe théorique)

Les résultats montrent qu'il peut exister des écarts de température énormes ($> 150 \text{ mK}$) entre l'échantillon et le thermomètre lorsque la vitesse de chauffage est relativement rapide (voir figure ci-dessous) ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$).

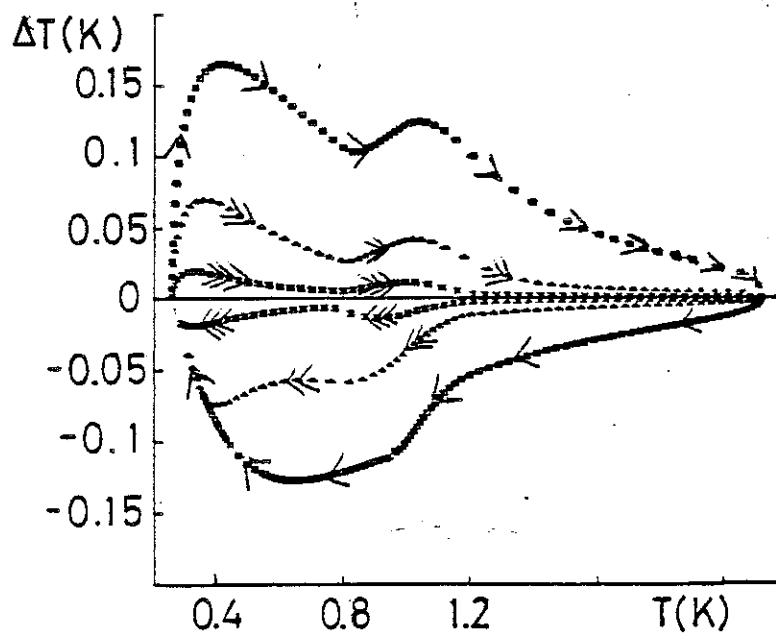


Figure II.2.4a : Ecart de température entre le thermomètre et l'échantillon pendant le cycle de chauffage pour un terme linéaire de chaleur spécifique égal à $0,2 \mu\text{JK}^{-2}$.

- □ $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$
- ▲ $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$
- × $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$

Les écarts de température diminuent avec la vitesse de chauffage car les flux de chaleur par unité de temps sont d'autant moins grands que la vitesse est faible. Ceci peut entraîner des effets importants sur la mesure de chaleur spécifique, notamment lorsque celle-ci varie très fortement avec la température (figure II.2.4b). Le pic mesuré de chaleur spécifique s'effondre et s'élargit lorsque la vitesse augmente.

Intuitivement, il est facile de comprendre ce résultat car l'effet doit être le même que dans le cas d'une mauvaise diffusivité thermique interne de l'échantillon. Le temps caractéristique du chauffage doit rester petit devant le temps de mise en équilibre interne de l'échantillon et devant le temps caractéristique d'équilibrage thermomètre-échantillon.

II.2.5 - Conclusion

Cette partie Simulation Numérique souligne l'importance du paramètre expérimental ajustable qu'est la vitesse de chauffage. La variabilité de ce paramètre rend la méthode très intéressante.

On a montré qu'il existe une vitesse optimum de chauffage et que l'analyse d'une simple relaxation thermique n'est pas idéale pour enlever le bruit.

De plus, cette vitesse variable peut permettre de détecter des problèmes expérimentaux pouvant intervenir lors d'une expérience : mauvais contact thermique entre le thermomètre et l'échantillon, fluctuation de la température de base, bruit sur la mesure. Ceci permet de s'assurer par réciprocity que la mesure est bonne quand elle est réellement indépendante de la vitesse lorsque celle-ci varie dans une grande gamme.

II.3 - THERMOMETRIE

Du point de vue de la mesure physique, la détermination de la capacité calorifique de l'échantillon nécessite une connaissance précise de la température et de la pente de l'étalonnage. Comme dans toutes les méthodes dynamiques, la précision de la mesure est essentiellement limitée par la thermométrie.

Les films polycristallins ou amorphes de $\text{Ge}_{1-x}\text{Au}_x$ présentent une transition métal-isolant lorsque x varie [14].

La figure II.3a montre la variation thermique de la conductivité électrique pour différentes concentrations atomiques sur des échantillons polycristallins.

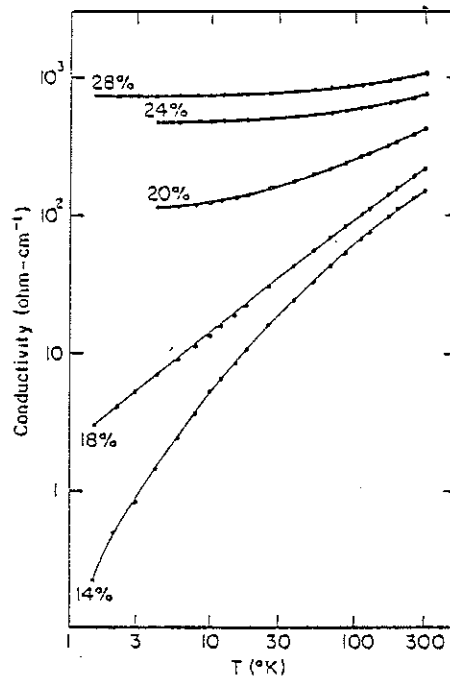


Figure II.3a : Conductivité de $\text{Ge}_{1-x}\text{Au}_x$ en fonction de la température.

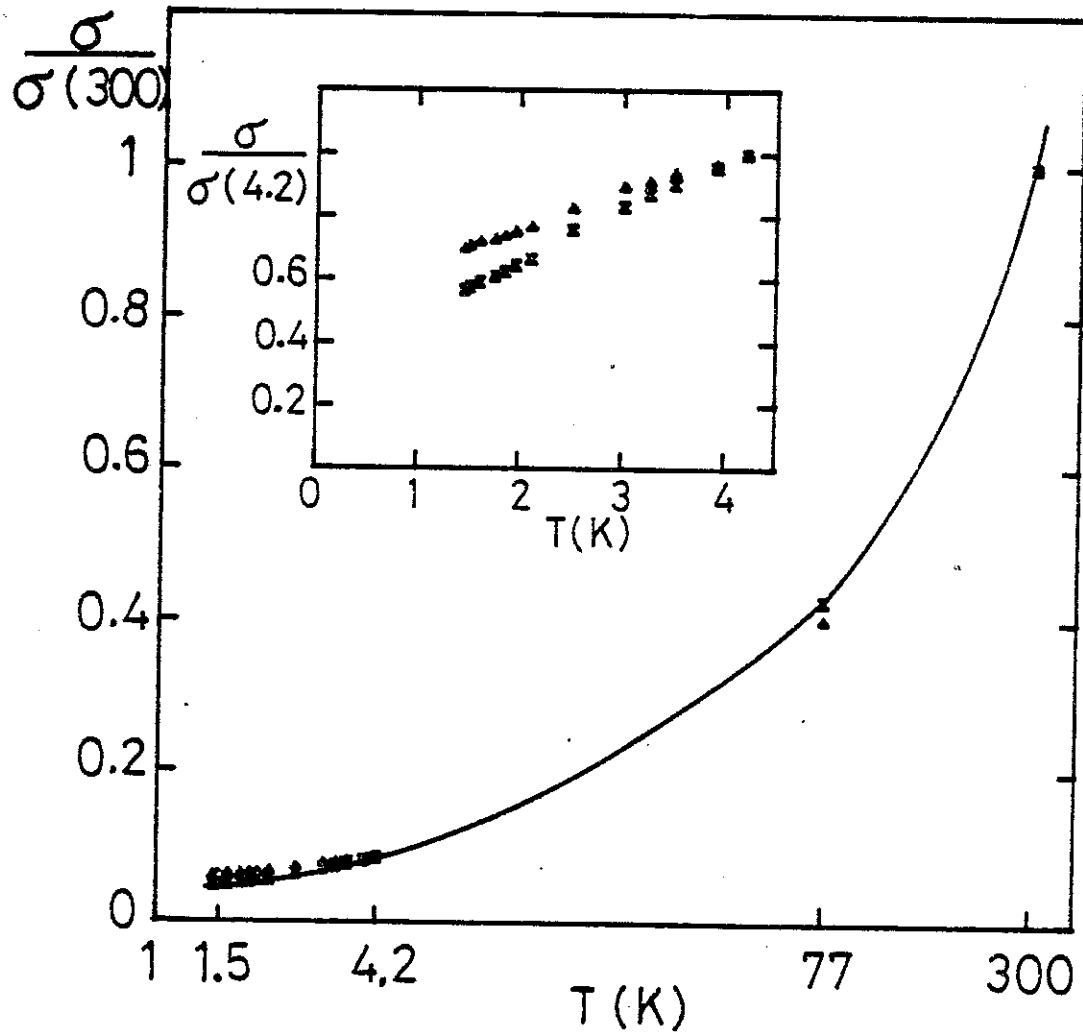


Figure II.3b : Conductivité électrique de dépôts de $\text{Ge}_{0.16}\text{Au}_{0.84}$:
 Δ échantillon Thomson
 $\times$ échantillon déposé sur du kapton e $\approx 2000 \text{ \AA}$

Avec un traitement thermique adéquat, la conductivité électrique suit une loi $T^{0,84}$ entre 1,4 et 300 K. Cette caractéristique et une faible magnétorésistance rendent ces alliages germanium-or très intéressants pour faire de la thermométrie sous champ.

Nous avons réalisé des couches minces par évaporation très rapide de l'alliage ($v \sim 500 \text{ Ås}^{-1}$) pour éviter des gradients de concentration. Le substrat était constitué par une plaquette de saphir à la température ambiante. Certaines couches ont été réalisées à la Thomson (Corbeville) par coévaporation, ce qui nous a permis de comparer les résultats et de vérifier la concentration de nos dépôts (Fig. II.3b).

Les bolomètres utilisés pour nos mesures avaient typiquement les caractéristiques suivantes :

- Plaquette de Al_2O_3 $m \sim 8 \text{ mg}$
- Dépôt par évaporation de GeAu (16 %at) d'épaisseur $e = 2000 \text{ Å}$, recuit à 120°C pendant 1 heure
- Dépôt résistif de chrome d'épaisseur $e = 500 \text{ Å}$, soit une résistance $R = 300 \Omega$
- Fils de mesures (alliage d'Au pour augmenter la tenue mécanique) collés à l'epoxy-argent ou soudés à l'indium, $m \approx 2,3 \text{ mg}$.

L'étalonnage de ces thermomètres s'effectuait comme suit :

- . $T < 1,3 \text{ K}$: bulbe He^3
- . $1,3 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$: pression de bain He^4
- . $T > 4,2 \text{ K}$: résistance de germanium étalonnée seulement pour $H = 0$

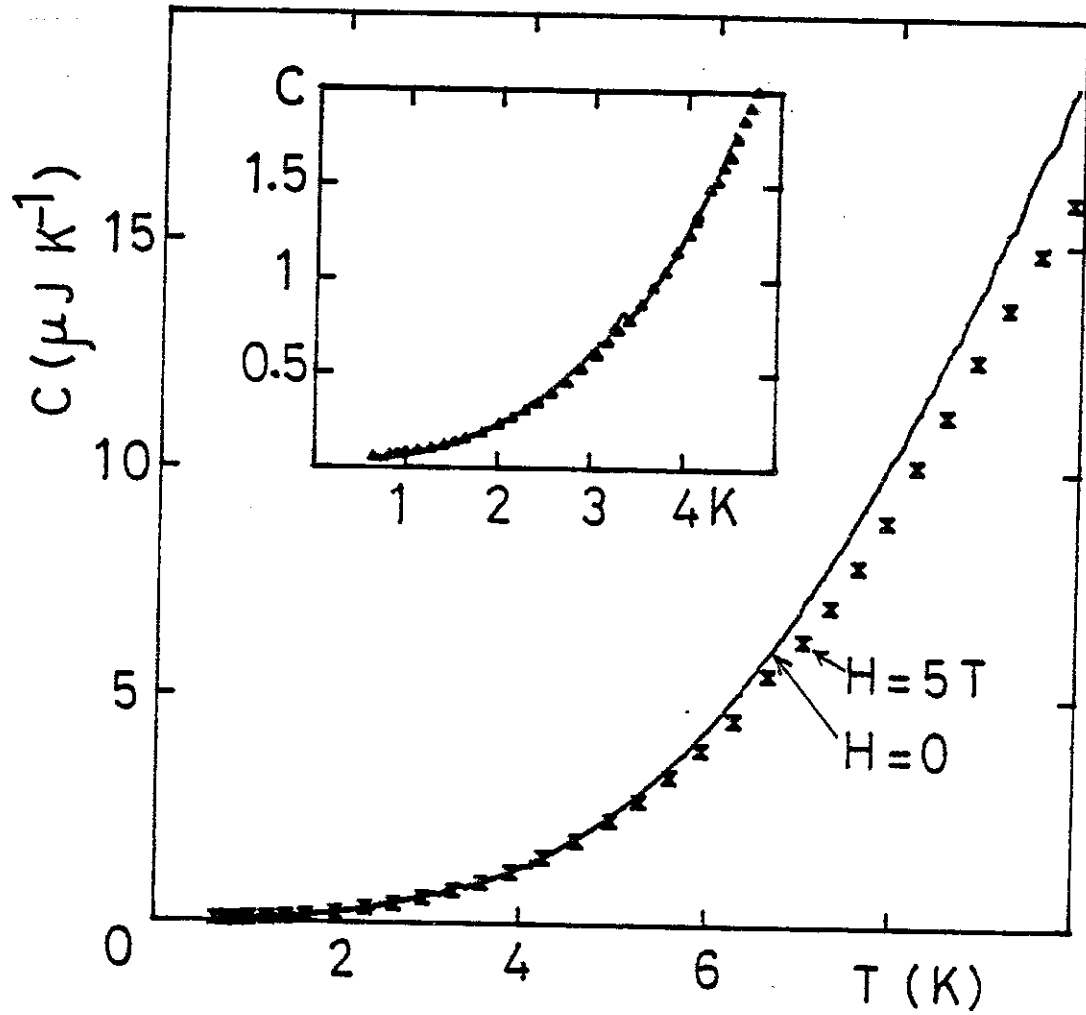


Figure 11.3c : Capacité calorifique des addenda en fonction de la température pour $H = 0$ et 5 Tesla.

La figure II.3c montre la capacité calorifique du bolomètre en champ nul et pour $H = 5$ Teslas.

La variation relative de conductivité sous champ est faible :

$$\frac{\sigma(H=5 \text{ T}) - \sigma(H=0)}{\sigma(H=0)} = \begin{array}{l} 10 \% \text{ à } 500 \text{ mK} \\ 3,6 \% \text{ à } 4,2 \text{ K} \end{array}$$

Ceci se traduit par un écart apparent de température de l'ordre de :

- 0,2 K à 4,2 K
- 4 mK à 500 mK

Nous avons rencontré de nombreux problèmes avec les contacts car les fils de mesure servent aussi de soutien mécanique. Les contacts cassent très facilement. La résistance des thermomètres n'était pas stable : elle évoluait dans le temps et nous étions obligés d'effectuer un étalonnage avant chaque mesure. Nous essayons actuellement d'augmenter l'adhérence des dépôts en déposant au préalable une très mince couche de Cr (épaisseur $e \approx 20 \text{ \AA}$). Un recuit thermique à $T = 120^\circ\text{C}$ pendant une heure permet de stabiliser la phase Ge-Au. Les fils de mesure sont ensuite soudés par thermocompression. Une solution intéressante serait d'utiliser de gros fils en NbTi doré.

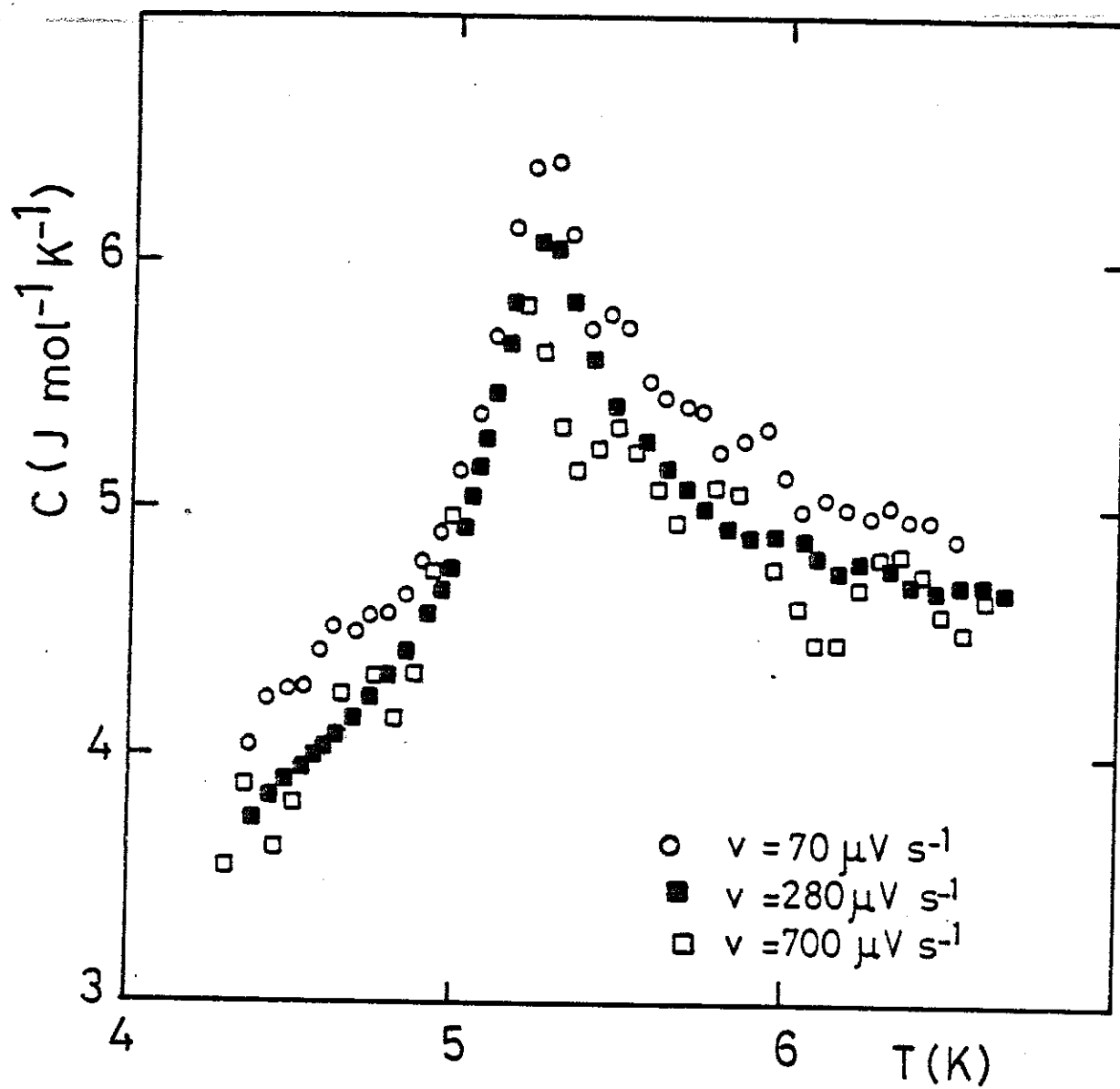


Figure III.4a : Influence de la vitesse de chauffage sur la mesure : Tests expérimentaux. Variation thermique de la chaleur spécifique molaire de TmS .

II.4 - TESTS EXPERIMENTAUX

Pour prouver l'efficacité et la validité de cette méthode de mesure de chaleur spécifique, nous avons mesuré un échantillon de TmS ($p = 19,8$ mg, i.e. capacité calorifique à $1\text{ K} = 40\text{ }\mu\text{JK}^{-1}$) mesuré par ailleurs dans le laboratoire par une méthode adiabatique [15].

Dans un premier temps, nous avons profité de mauvaises conditions expérimentales (fuite sur le calorimètre) pour étudier l'influence de la vitesse en présence de beaucoup de bruit. Dans toute cette partie, la fréquence d'échantillonnage est de 100 Hz . La figure II.4a montre les résultats entre 4 et 7 K . A haute vitesse $v = 700\text{ }\mu\text{Vs}^{-1}$, il y a beaucoup de bruit sur la mesure.

A vitesse moyenne, $v = 280\text{ }\mu\text{Vs}^{-1}$, le filtrage numérique permet d'obtenir une mesure relativement correcte.

A vitesse faible, $v = 70\text{ }\mu\text{Vs}^{-1}$, nous réintroduisons du bruit sur la mesure. De plus, la chaleur spécifique mesurée est légèrement plus élevée comme si les puissances de perte (fil d'Au + gaz résiduel) dépendaient de la température (voir le paragraphe II.2.3). Ceci confirme les résultats de la partie Simulation Numérique. La pression résiduelle du gaz d'échange (due à la fuite) augmentait la conductivité thermique de fuite, ce qui rendait les cycles très rapides (quelques minutes). Nous avons refait une série de tests une fois la fuite éliminée.

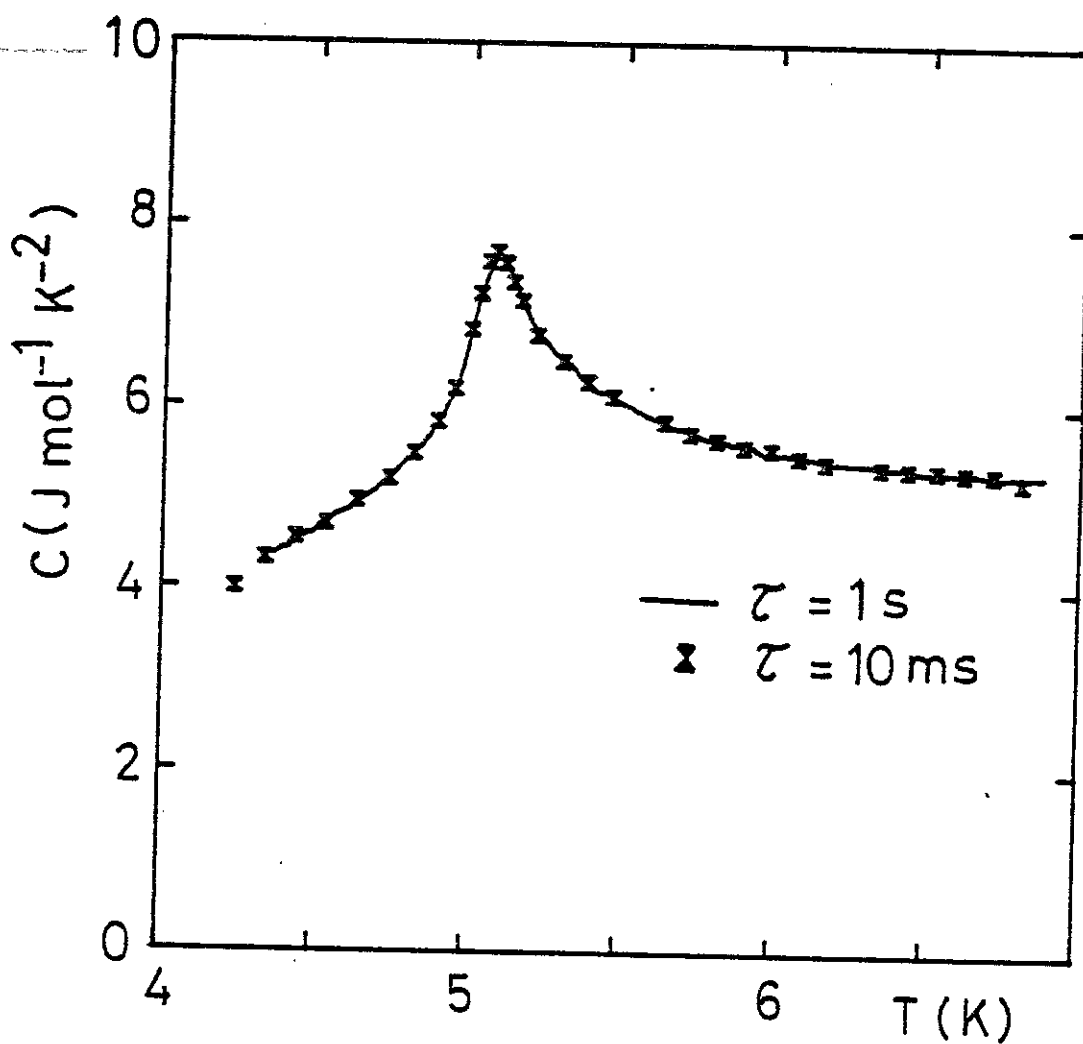


Figure II.4b : Chaleur spécifique de TmS mesurée en fonction de la température pour deux valeurs de la constante de temps τ du filtre de la détection synchrone.

La figure II.4b montre que la constante de temps du filtre analogique de la détection synchrone n'influe pas sur la mesure et prouve par là-même que le filtrage numérique est bon.

La figure II.4c montre que les courbes de mesure se raccordent bien pour deux températures de base $T_1 = 1.38$ K, $T_2 = 4.2$ K.

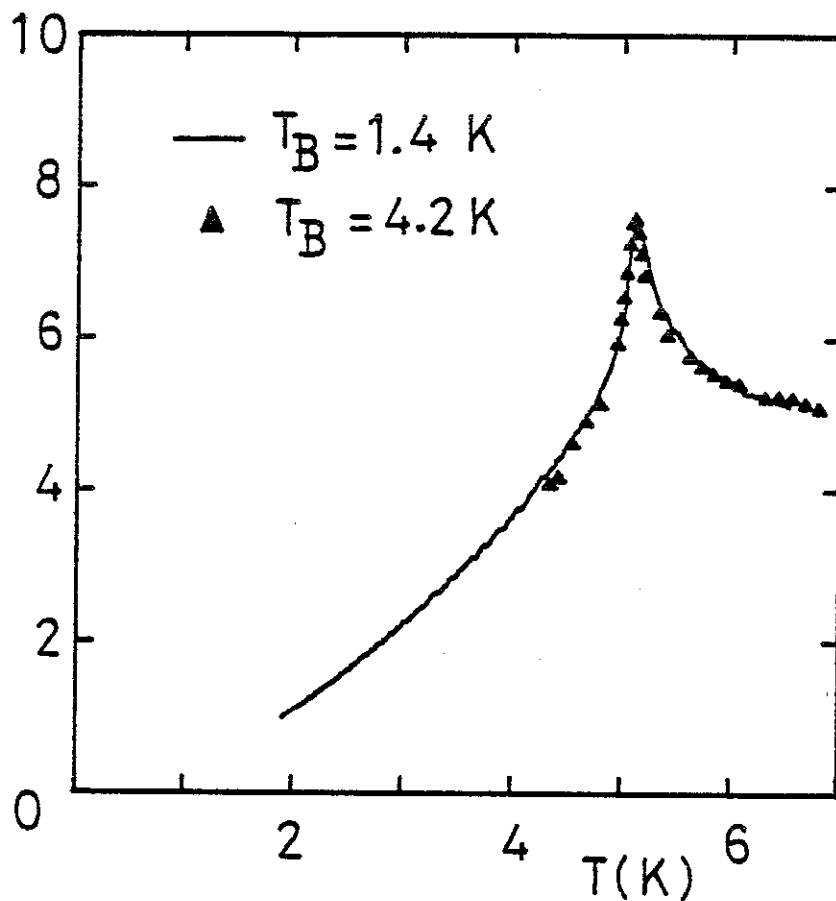


Figure II.4c : Chaleur spécifique de TmS mesurée en fonction de la température pour des mesures correspondant à des températures différentes de la source froide.

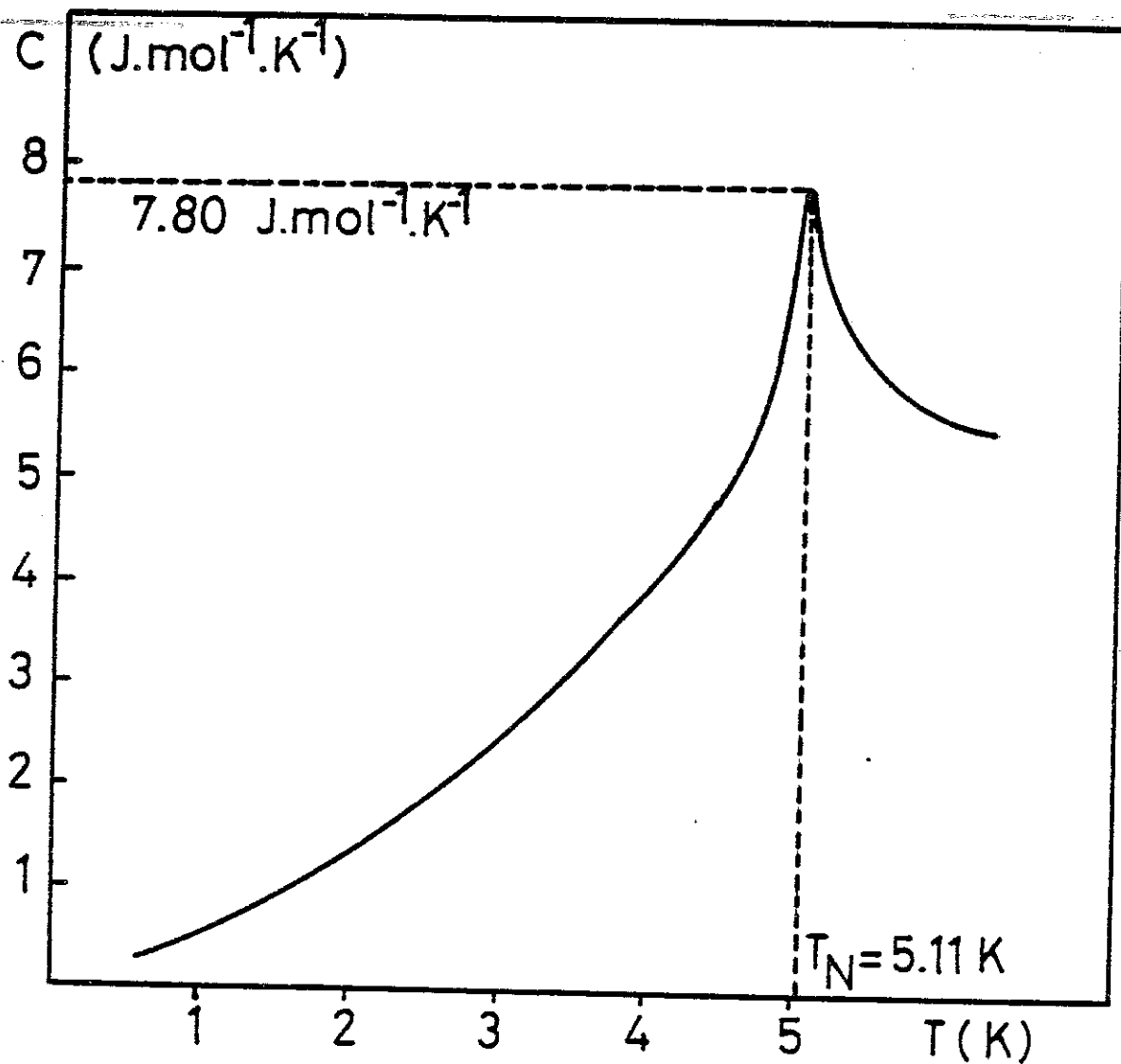


Figure II.4d : Variation thermique de la chaleur spécifique de TmS entre 0,6 et 7 K.

La figure II.4d montre le résultat des mesures entre $T = 0,6$ K et $T = 7$ K. La durée du cycle est de l'ordre de vingt minutes, ce qui correspond à une vitesse de chauffage de $70 \mu\text{Vs}^{-1}$. Ces résultats sont indépendants de cette vitesse dans une grande gamme de celle-ci (facteur 15). La courbe de chaleur spécifique est dépouillée à peu près tous les 32 mK. Ces résultats sont à comparer avec ceux de la ref. [15] obtenus par une méthode adiabatique classique.

	γ $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$	β $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$	T_N (K)	max C
Ref. [15]	340	57	5,17(5,27)	$\sim 7,8$
Nous	347,5	.66	5,11	7,80

L'accord obtenu est très bon et permet de conclure à la validité de notre méthode et de notre thermométrie.

II.5 - CONCLUSION

Pour résumer, nous avons donc développé une méthode de mesure de chaleur spécifique permettant des mesures rapides sur de petits échantillons ($m \sim 10$ mg). Mais les échantillons étudiés avaient des chaleurs spécifiques énormes et les capacités calorifiques mesurées étaient typiquement de l'ordre de $40 \mu\text{JK}^{-1}$ à 1 K, soit l'équivalent de quelques grammes de cuivre. Le principe consiste à mesurer l'hysteresis thermique de l'échantillon qui est relié à la source froide par une impédance thermique. On mesure la température et sa dérivée pour des puissances de chauffage W croissantes puis décroissantes.

Si la chaleur évacuée par l'impédance thermique ne dépend que de la température de l'échantillon T_0 , la chaleur spécifique est donnée par :

$$C(T_0) = \frac{\dot{Q}_{T=T_0}^{\text{montée}} - \dot{Q}_{T=T_0}^{\text{descente}}}{\left. \frac{dT}{dt} \right|_{T=T_0}^{\text{montée}} - \left. \frac{dT}{dt} \right|_{T=T_0}^{\text{descente}}}$$

Cette méthode est particulièrement souple d'emploi : le résultats ne dépend plus ni de la fuite thermique, ni de la vitesse de variation du chauffage. Seule la connaissance précise de la puissance de chauffage et l'étalonnage du thermomètre sont nécessaires pour la mesure. Contrairement aux mesures classiques de relaxation, on reste maître de la vitesse de chauffage, ce qui permet en particulier de vérifier qu'il n'y a pas de problème de relaxation thermique à l'intérieur de l'échantillon (et entre le thermomètre et l'échantillon) en modifiant cette vitesse. De plus, pouvoir faire varier cette vitesse revient à

avoir un jeu de fuites thermiques que l'on adapte en fonction de la capacité calorifique à mesurer. Il faut souligner ici que cette méthode n'est possible que grâce à l'utilisation d'un micro-ordinateur et à l'écriture d'un algorithme rapide d'acquisition de données permettant d'extraire à température donnée la dérivée d'un signal comportant un bruit important. L'informatique n'est pas seulement utilisée pour augmenter la précision en dépouillant une courbe de mesures. La méthode de mesure elle-même dépend des moyens informatiques.

Sur le même principe, il serait très intéressant, avec des moyens de calcul plus importants, de pouvoir stocker tous les points de mesure et d'utiliser un traitement ultérieur de ces données par des programmes relativement plus sophistiqués pour mesurer la dérivée de la température. Ceci permettrait d'obtenir une méthode très sensible et très performante.

Dans la configuration expérimentale que nous avons choisie, il se peut qu'il y ait des problèmes pour des mesures à plus basses températures. Les premiers points de mesure (typiquement les deux premiers) ne sont pas valables. On peut pallier à cette difficulté en stockant tous les points basse température et en les dépouillant, le cycle de chauffage une fois terminé.

Il est très facile d'étendre le principe de la méthode :

- en faisant par exemple une moyenne sur plusieurs cycles si la chaleur spécifique à mesurer est très petite,
- en faisant plusieurs petits cycles autour d'une même température.

La figure II.5a montre le gain en précision en fonction du nombre de cycles pour une chaleur spécifique très petite (cycle de mesure de l'ordre de la seconde) (simulation numérique).

Erreur relative moyenne

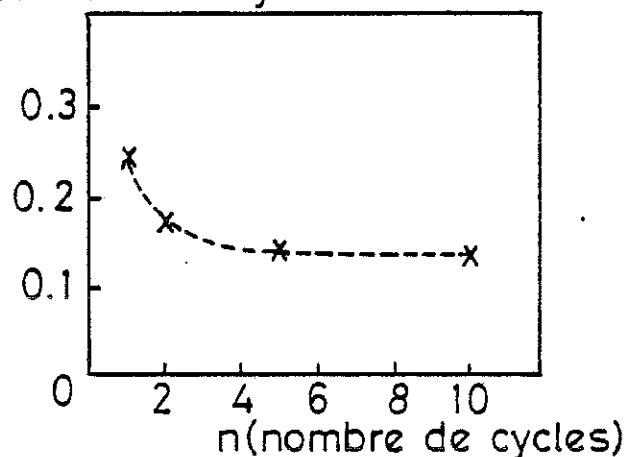


Figure II.5a : Précision de la mesure en fonction du nombre de cycles : erreur relative moyenne entre les points calculés et la courbe théorique.

Il est intéressant de garder une option dans le programme permettant de faire des mesures à intervalle de temps constant. Ceci offre la possibilité de tracer la courbe $T = f(Q)$ à pas temporel constant et de distinguer un hysteresis intrinsèque de l'échantillon (transition du 1er ordre) d'un hysteresis dynamique en faisant varier la vitesse de chauffage. Une mesure de la chaleur latente associée à une transition du 1er ordre serait alors possible.

Il reste à fournir un effort important sur la thermométrie pour avoir des thermomètres stables, reproductibles. Cet effort doit porter principalement sur la solidité mécanique des contacts.

CHAPITRE III

-- ETUDE CALORIMETRIQUE SOUS CHAMP MAGNETIQUE --
D'UN COMPOSE KONDO : CeB_6

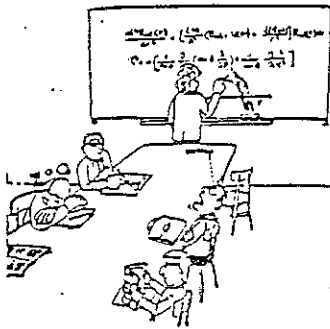
COMPARAISON AVEC T_m S



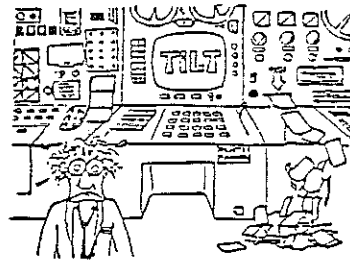
... des recherches bibliographiques intensives...



... des discussions amicales et fécondes



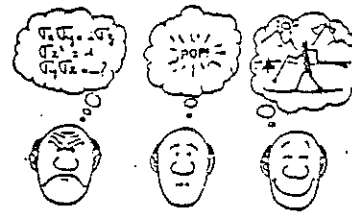
... des séminaires étincelants...



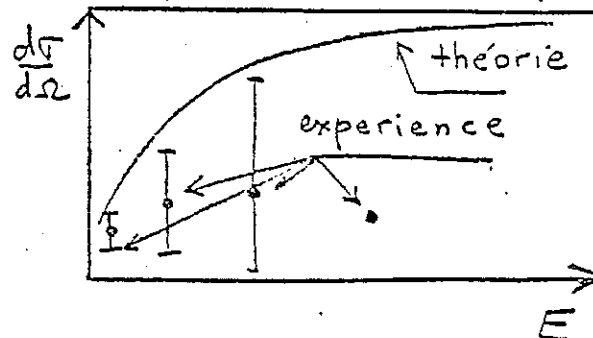
... une habilité diabolique dans les calculs...



... une réflexion toujours en éveil ...



... de profondes satisfactions...



III.0 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude calorimétrique sous champ magnétique d'un composé Kondo : CeB_6 .

La première partie présente une introduction qualitative de l'effet Kondo et de son prolongement jusqu'au réseau permettant de comprendre la situation physique de nos mesures.

Dans la deuxième partie, j'introduis les propriétés spécifiques de CeB_6 qui ont motivé notre étude.

La 3ème partie traite de résultats expérimentaux : mesure de la chaleur spécifique de CeB_6 pour $0 < H < 30 \text{ kG}$.

Pour comparer les résultats, nous avons aussi effectué une étude de la chaleur spécifique de TmS pour H variant de 0 à 68 kG et nous proposons une extension simple du modèle à niveau résonant de Schotte et Schotte pour expliquer nos résultats. La solution non-magnétique de ce modèle est appliquée à CeAl_3 . Des mesures de chaleur spécifique sous pression nous permettent de déterminer la variation des paramètres sous pression. Nous essaierons d'interpréter la variation thermique de la chaleur spécifique de CeB_6 (et de TmS) en rajoutant un couplage entre les sites sous la forme d'un champ moléculaire.

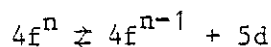
III.1 - CADRE GENERALE DE NOTRE ETUDE

III.1.1 - Origine des propriétés originales des composés de terres rares

Au sein de la classification périodique des éléments chimiques, la série des terres rares ou lanthanides correspond au remplissage de la couche électronique 4f. Le caractère fortement localisé de cette couche dont l'extention radiale est de l'ordre de 0,3-0,5^Å confère aux composés de terres rares des propriétés magnétiques originales par opposition aux systèmes de métaux de transition (la couche 3d a un caractère beaucoup plus délocalisé).

. Dans un cristal, les électrons des couches externes 6s et 5d forment la bande de conduction ou subissent un transfert vers un ion voisin. Les distances interatomiques entre atomes de terres rares (typiquement de l'ordre de plusieurs angströms) sont trop importantes pour un échange direct des électrons f et les propriétés des composés de terres rares dans leur phase paramagnétique s'interprètent dans un modèle ionique où la terre rare se présente dans un état trivalent et le couplage entre les électrons 4f et la bande de conduction est traitée par un Hamiltonien d'échange H_{s-f} .

. Toutefois, la proximité du niveau 4f par rapport à l'énergie de Fermi peut donner lieu à une instabilité de cette couche (couplage résonant - hybridation) et conduit à des propriétés "anormales" de certains composés de terre rare (cérium, samarium, europium, thullium, ytterbium). Les ions à instabilité 4f peuvent se schématiser par l'équilibre suivant :



un des électrons se délocalisant en un électron itinérant. Ces composés anormaux de terres rares sont généralement classés en deux familles :

- (i) Composés à valence intermédiaire [16]
- (ii) Systèmes Kondo [17,18]

. La présence au niveau de Fermi de deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ quasi dégénérées en énergie peut conduire à des propriétés physiques caractéristiques d'une configuration intermédiaire. On parle alors de composés à valence intermédiaire. Les fluctuations de ces configurations (via l'interaction avec la mer de Fermi) sont fortement corrélées avec les fluctuations de spin et les fluctuations orbitales. Ces fluctuations de charge ou de valence sont la source de propriétés remarquables :

- Le phénomène de valence intermédiaire se manifeste de manière homogène sur chaque site de terre rare et les propriétés s'interprètent en termes de fluctuations temporelles (durée de vie de chaque configuration $\tau \sim 10^{-12}-10^{-13}$ s).
- Les mesures physiques pour lesquelles le temps caractéristique τ_c est inférieur à τ reflètent une valeur intermédiaire entre les 2 états de valence : paramètre de maille, constante de Curie, déplacement isomérique. Par contre, pour une mesure d'absorption χ ($\tau_c < \tau$), on observe 2 pics caractéristiques des 2 états de valence.

. Dans le cas où seule la configuration $4f^n$ est occupée, le couplage antiferromagnétique d'échange entre les électrons f et la mer de Fermi conduit à un régime de couplage fort, dit effet Kondo.

Cette classification est évidemment très simplifiée. On peut passer continument des propriétés caractéristiques d'une famille à celles de l'autre famille : le paramètre important est l'énergie d'hybridation mélangeant les états f et la bande de conduction. Même dans les systèmes Kondo, la valence n'est pas totalement entière (état $4f^{n+\varepsilon}$) : il y a toujours un caractère faiblement valence intermédiaire qui peut devenir essentiel dans un réseau. Le faible nombre de porteurs correspondants engendre une diffusion multiple importante. La partie f s'ordonnant statiquement est sans doute assez simple et bien décrite par une théorie de champ moléculaire. La partie f ne s'ordonnant pas est la plus intéressante. Quel est son rôle ?

- dans les excitations collectives type ondes de spins dans les composés ordonnés magnétiquement ?

- dans la formation d'une grande masse effective des quasi particules à basse température dans les composés normaux ?

III.1.2 - Impuretés magnétiques et effet Kondo

L'étude d'impuretés magnétiques diluées dans une matrice métallique a commencé dans les années 30 lorsque fut découvert un comportement anormal de la variation thermique de la résistivité à basse température.

Mesurant la résistivité de fils d'or (impuretés $< 10^{-4} \%$) entre 1 et 21 K, De Haas, De Boer et Van den Berg [19] trouvèrent un minimum dans la courbe de la résistivité en fonction de la température où la théorie prévoyait un comportement proportionnel à la puissance cinquième de la température ($\rho(T) \propto T^5$ - diffusion électron-phonon). La température de ce minimum T_0 variait en fonction de la concentration en impuretés et pour $T < T_0$, la résistivité croissait suivant une loi logarithmique. Depuis, une étude considérable a été menée sur les matrices de métaux nobles où sont diluées des impuretés de métaux de transition ou de terres rares. Les propriétés caractéristiques sont les suivantes [20] :

(i) Comportement anormal de la résistivité qui présente un minimum et une remontée logarithmique dans la courbe en fonction de la température.

(ii) Saturation de la susceptibilité montrant un passage progressif d'un état paramagnétique (loi de type Curie à haute température) vers un état "plus ou moins antiferromagnétique".

(iii) Anomalie dans la chaleur spécifique : apparition d'une entropie magnétique à basse température.

(iv) Apparition d'une magnétorésistance négative.

(v) Pouvoir thermoélectrique géant à basse température.

(vi) Oscillations De Haas-Van Alphen anormales, reliées à une dépendance en énergie du temps de relaxation des électrons de conduction.

(vii) Variation du rapport de Hall en fonction de la température.

Un traitement perturbatif au second ordre dans l'approximation de Born du mécanisme de diffusion sur l'impureté décrit par l'hamiltonien (Kondo, 1964)

$$H = -J \vec{S} \cdot \vec{s}$$

s : spin de l'électron de conduction
 S : spin de l'impureté
 J : couplage électron-impureté

permet de retrouver la remontée logarithmique de la résistivité qui traduit une diffusion des électrons de conduction par une assemblée de moments localisés.

Cette théorie perturbative diverge à une température caractéristique T_K (température Kondo) pour un couplage antiferromagnétique :

$$T_K \sim 1/\rho \exp(-1/\rho J) \quad \rho : \text{densité d'état}$$

Cette température T_K marque un *passage progressif* vers un régime physique où la diffusion résonante des électrons de conduction sur les centres magnétiques diffuseurs conduit à une situation de couplage fort dit effet Kondo. Pour une impureté de spin $S = 1/2$ *sans structure orbitale*, ce couplage fort traduit le fait que cette impureté piège un électron pour former un singulet non magnétique. Ce singulet reste cependant légèrement polarisable et induit des interactions indirectes dans la bande de conduction. Ce mécanisme a une interprétation physi-

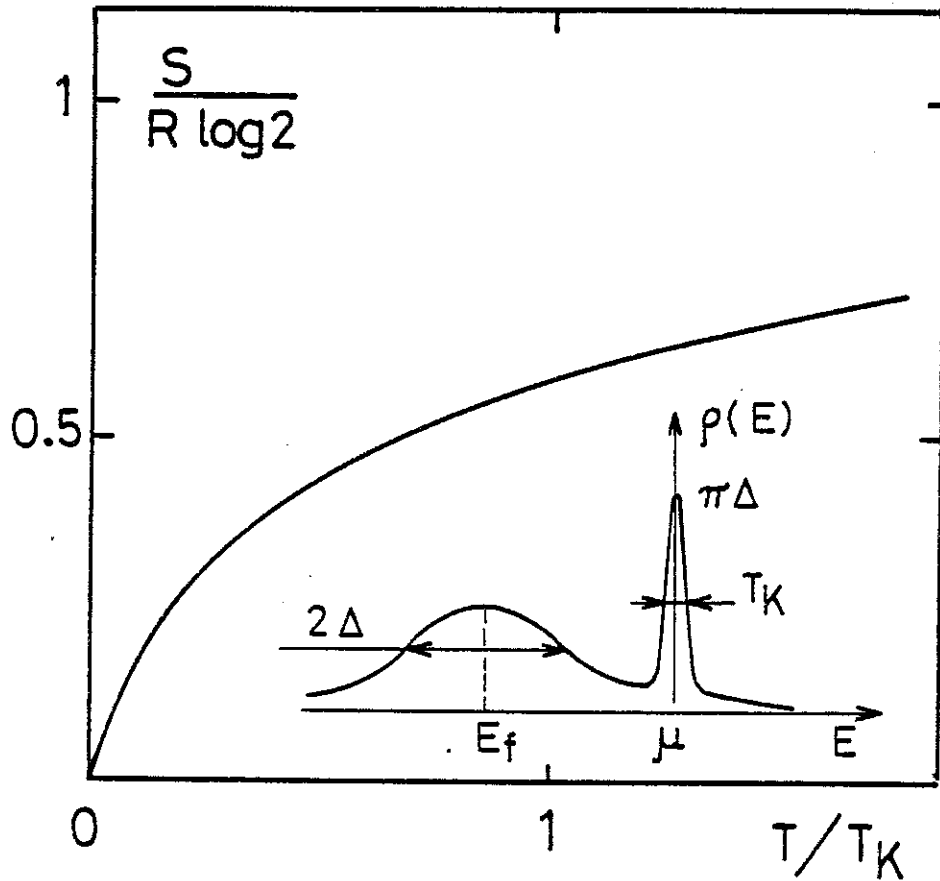


Figure III.1.2a : Variation thermique de l'entropie. Les excitations basse énergie sont descriptibles dans un modèle de liquide de Fermi avec une résonance de la densité d'état effective au niveau de Fermi μ , d, largeur T_K . Le niveau $4f$ d'énergie caractéristique E_f est décrit par un niveau lié virtuel de largeur Δ .

que simple [21]. Soit τ_S le temps moyen de fluctuation de spin S . Pour $T \gg T_K$, τ_S est contrôlé par les collisions (Korringa) : $\hbar/\tau_S \sim T(\rho J)^2$. Par contre, pour $T \ll T_K$, τ_S provient de la liaison de l'état singulet $\hbar/\tau_S \sim T_K$. Ce temps doit être comparé au temps $\tau_e \sim \hbar/T$ que met un paquet d'ondes thermiques pour balayer le site de l'impureté :

- $T \gg T_K$: $\tau_e \ll \tau_S$, un électron de conduction "voit" un spin $\vec{S}$ d'orientation bien définie. Le comportement est magnétique.
- $T \ll T_K$: $\tau_e \gg \tau_S$, l'électron "voit" un spin $\vec{S}$ moyen nul, donc une impureté non magnétique.

Grâce à ce mécanisme, l'ion peut rester isolé jusqu'à 0 K tout en ayant son entropie qui s'annule.

Cette image suggère une description phénoménologique du type liquide de Fermi [22] : On remplace une impureté magnétique couplée à des électrons indépendants par un singulet non magnétique induisant des interactions dans la bande de conduction. Les excitations basses énergies sont décrites par une densité d'état effective à un électron. Une résonance à N corps [23] au niveau de Fermi explique la forte masse effective de ces excitations (Fig. III.12a) et le niveau 4f d'énergie caractéristique E_f est décrit par un niveau lié de largeur Δ .

La région de transition $T \sim T_K$ est marquée par un passage progressif d'un régime vers l'autre. Après une première description par un calcul numérique d'une technique de renormalisation [24], le problème de l'effet Kondo a été résolu exactement par une méthode de l'Ansatz de Bethe [25] qui confirme l'analyse qualitative présentée ici.

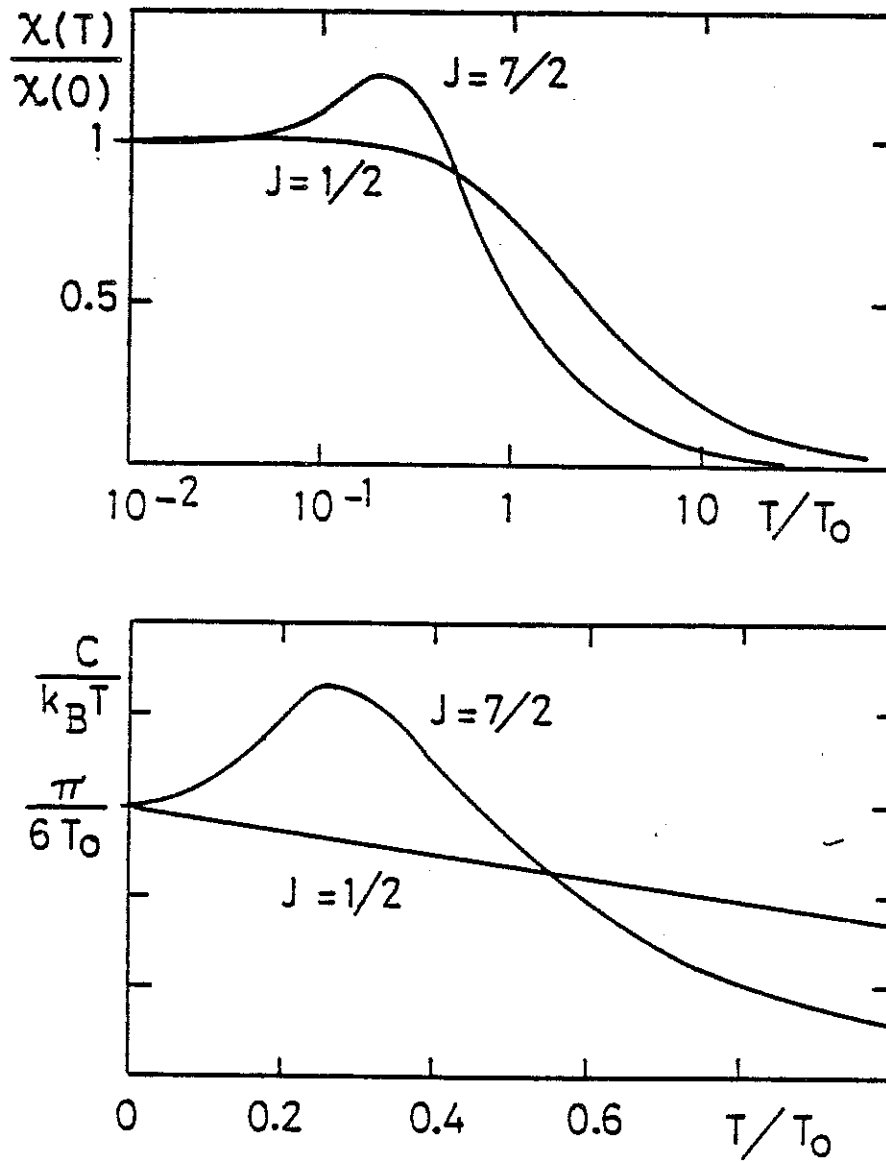


Figure III.1.2b : Variation thermique de la susceptibilité et de la chaleur spécifique dans le modèle de Coqblin-Schrieffer pour diverses valeurs du moment angulaire J . $T_K/T_0 = 1,29$.

Résolu explicitement dans le cas d'un doublet, l'effet Kondo est étudié pour des dégénérescences orbitales élevées [26,27] dans un modèle de Coqblin-Schrieffer. La figure III.12 b montre les résultats pour la susceptibilité et la chaleur spécifique. On remarque l'apparition d'un maximum de χ et de C/T en température lorsque J croît. Dans le cadre d'une représentation en terme de densité d'état effective d'un gaz de fermions, ces résultats s'interprètent par l'apparition d'une structure dans la résonance au niveau de Fermi (Fig. III.12c).

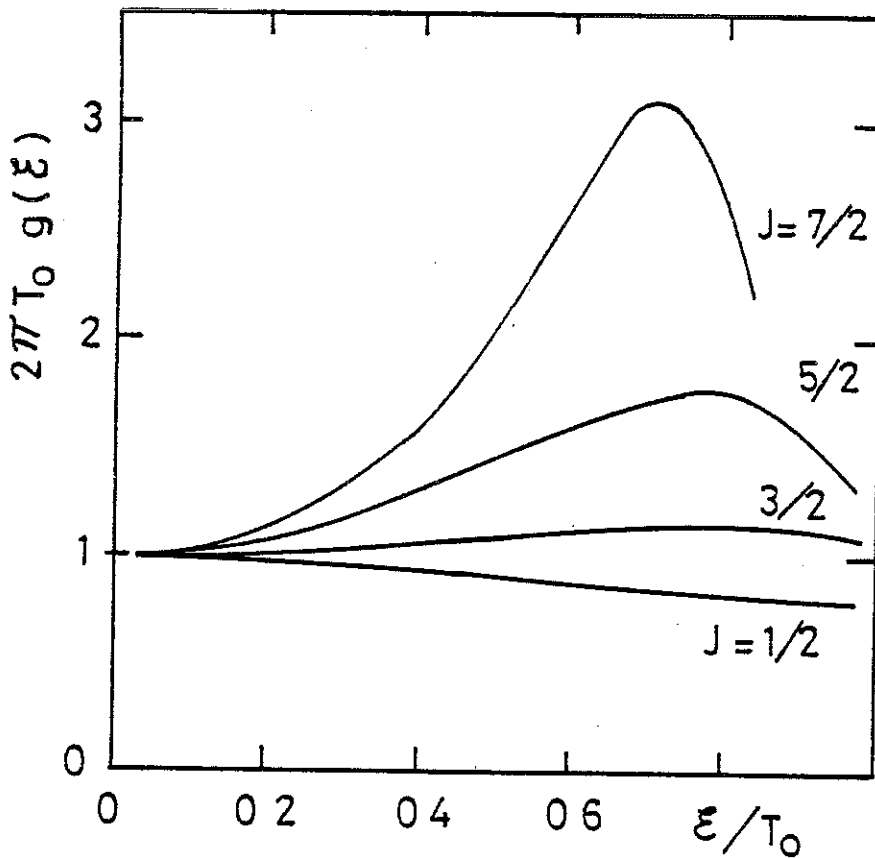


Figure III.12c : "Densité d'état effective obtenue pour diverses valeurs de J ". ($T_K/T_0 = 1,29$).

III.1.3 - Passage du problème de l'impureté Kondo au réseau Kondo

Considérons d'abord deux impuretés de spin $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$. La diffusion des électrons de conduction par les deux impuretés induit une interaction entre les spins, $I\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$: C'est le mécanisme R.K.K.Y. Il convient alors de comparer I à T_K . Pour $T_K \gg I$, $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ forment chacun un singulet Kondo avant que I n'ait le temps d'intervenir. Pour $T_K \ll I$, $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ sont verrouillés par le couplage R.K.K.Y avant que l'effet Kondo n'ait pu se développer. Si I est antiferromagnétique, le complexe ainsi formé est non magnétique. Si I est ferromagnétique, il y aura effet Kondo sur le moment global $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$.

Si I est ferromagnétique, il y aura effet Kondo sur le moment global $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$.

Considérons maintenant un alliage Kondo. Le premier effet est celui d'une compétition entre l'effet Kondo à une impureté et le couplage intersite qui correspond au vieux dilemme verre de spins - effet Kondo se prolongeant jusqu'au réseau par ordre magnétique et effet Kondo. Pour un spin $S = 1/2$, le calcul [28] montre qu'il y a apparition d'un ordre magnétique avec des moments réduits pour des faibles valeurs de ρJ et que l'état fondamental reste non magnétique pour des valeurs ρJ supérieures à $(\rho J)_c$ de l'ordre de 0,5 à 1.

Mais le problème fondamental, et aussi beaucoup plus intéressant, soulevé par ces composés est de savoir dans quelle mesure on peut passer de l'effet Kondo à une impureté à un effet Kondo de réseau et ce que cela signifie.

- Quel effet introduit une symétrie de translation dans les excitations basse température de type Kondo ?

- Quel est le rôle du caractère faiblement valence intermédiaire de tous ces composés dans la formation d'excitations collectives (ondes de spin dans les composés ordonnés) et dans la création de grandes masses effectives dans les composés normaux ?

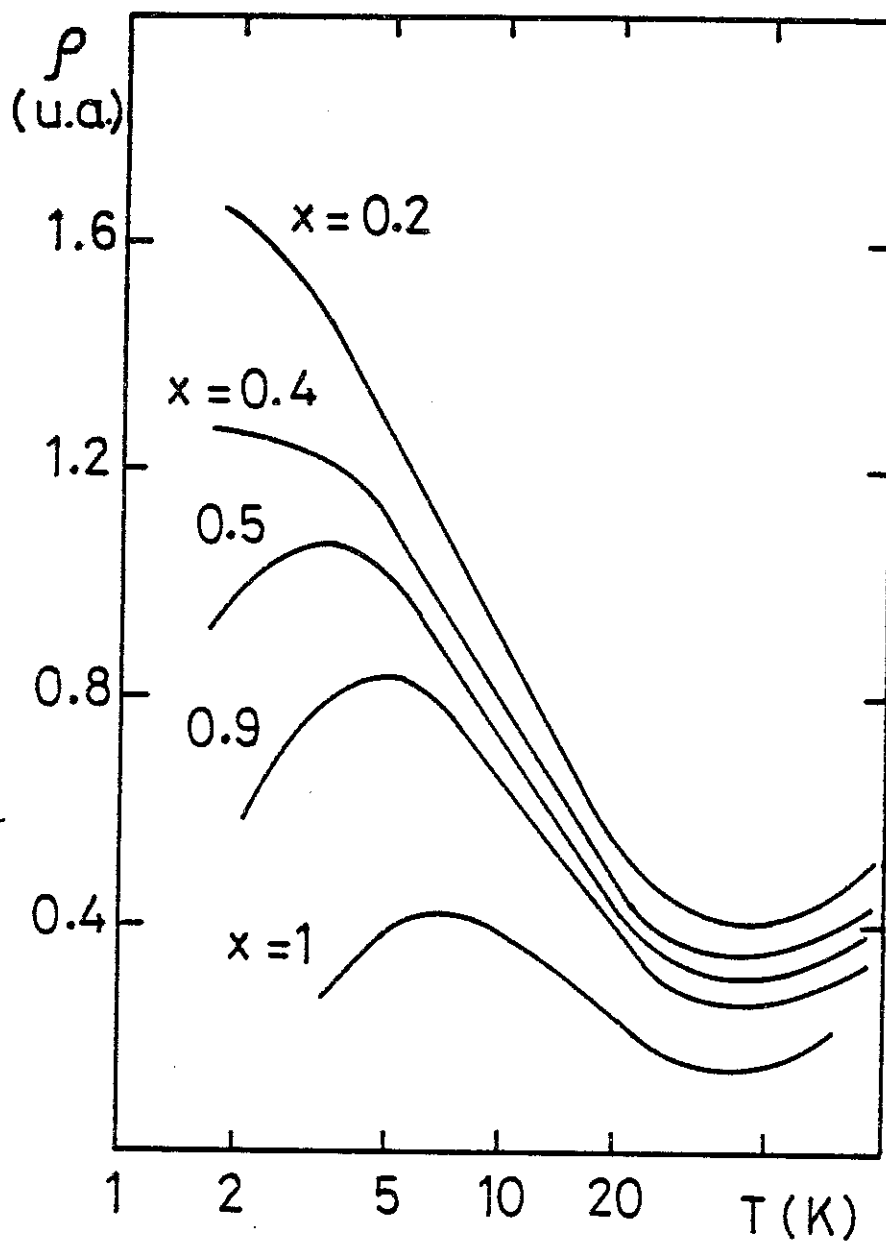


Figure III.1.3a : Variation thermique de la résistivité de solutions solides $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ [29].

D'un point de vue expérimental, il est intéressant d'étudier le passage progressif d'un état métallique normal vers un état dit réseau Kondo par substitution des atomes de lanthane par du cérium. La figure III.13a montre la variation thermique de la résistivité de solutions solides $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ [29]. Pour $x \lesssim 0,3$, la remontée logarithmique de la résistivité est suivie d'une saturation à basse température : les courbes sont caractéristiques du comportement d'une impureté Kondo isolée. Pour $x \gtrsim 0,4$, la résistivité montre un maximum à $T = T_{\text{max}}$. Pour $T < T^*$ avec T^* bien en dessous de T_{max} , la résistivité suit une loi quadratique du type :

$$\rho(T) = \rho_{\text{res}} + AT^2$$

Une loi en T^2 est caractéristique d'un comportement de type liquide de Fermi. Elle est due à un simple effet de la statistique. Ce coefficient A est renforcé lorsque x croît.

Les résultats expérimentaux montrent que, dans les réseaux Kondo non magnétiques, il existe deux échelles d'énergie [30] :

- une température élevée T_K caractéristique d'une impureté isolée,
- une température T^* au-dessous de laquelle il y a diffusion cohérente des électrons sur les centres magnétiques. Ce régime semble descriptible dans un modèle liquide de Fermi.

Ce changement de régime à $T^* < T_K$ a été observé dans CeAl_3 [31] en chaleur spécifique et en pouvoir thermoélectrique (voir paragraphe III.4.2).

Cette présentation permet de situer le cadre de nos mesures calorimétriques sur CeB_6 . Nous nous sommes intéressés à la phase magnétique basse température de ce composé pour essayer de mettre en évidence un changement de régime par des propriétés non extrapolables à partir de celles caractéristiques d'un ion isolé. Le paragraphe suivant souligne les intérêts spécifiques de CeB_6 pour une telle étude.

III.2 - PRESENTATION DE CeB₆

III.2.1 - CeB₆ parmi les composés de cérium

Les composés de cérium occupent une place privilégiée dans l'étude des propriétés magnétiques de la couche 4f puisqu'ils correspondent au cas où celle-ci ne contient qu'un électron. Toutefois, cette simplicité initiale disparaît dans la plupart des composés :

- La proximité des niveaux atomiques 5d et 4f du cérium renforce le couplage entre les électrons de conduction et les électrons 4f.
- L'instabilité de la configuration 4f¹ par rapport à la configuration 4f⁰ donne lieu à des effets de fluctuations de valence.
- L'anisotropie liée aux niveaux de champ cristallin peut être très importante.

La diversité de ces phénomènes et leur éventuelle coexistence rend la physique des composés de cérium extrêmement riche. Le tableau suivant présente un exemple de classification [32].

Pour un paramètre d'hybridation f-d croissante (la délocalisation des électrons 4f est croissante), on trouve :

(i) Dans CeSb, CeBi, on observe une faible contribution Kondo. L'effet majeur est celui de l'hybridation des moments 4f localisés.

(ii) CeAl₂ est considéré comme le modèle de réseau Kondo ordonné : coexistence de l'effet Kondo et d'un ordre antiferromagnétique. Il semble bien décrit dans un modèle de réseau Kondo très localisé.

	COMPOSES NON MAGNETIQUES			
	COMPOSES MAGNETIQUES		Valence intermédiaire	Itinérant
	Moments 4f localisés	Composés Kondo		
$n_e \neq n_m$	CeSb CeBi	CeAl ₂ CeCu ₂ Si ₂ (supra) CeAl ₃ CeCu ₆	CeSn ₃ CePd ₃ CeBe ₁₃ CeNi	CeRu ₂ CeNi ₅
$n_e = n_m$	CeTe	CeB ₆		

Hybridation f-d et délocalisation croissantes

(iii) Les composés CeAl_3 , CeCu_6 ont un état fondamental non magnétique avec des propriétés nouvelles de réseau Kondo non extrapolables à partir des propriétés à un ion. Ces propriétés sont masquées dans CeCu_2Si_2 par l'apparition d'une phase supraconductrice.

(iv) Les 3 composés CePd_3 , CeBe_{13} et CeSn_3 sont des archetypes de composés à valence intermédiaire. L'estimation de leur valence est proche de 3,1 ou 3,2. CeNi présente, lui, de forts effets d'anisotropie.

(v) Malgré une valence proche de 3 (3,2), CeRu_2 et CeNi_5 apparaissent comme des composés où l'hybridation d-f est si grande que le caractère f n'est pas décelable à haute température.

Il est beaucoup plus intéressant de parler d'hybridation f-d plutôt que de valence ainsi que le soulignent les mesures spectroscopiques. En effet, la valence des composés de cérium est toujours proche de trois. Ainsi elle est pratiquement identique dans Ce^α et Ce^γ , le paramètre caractéristique de l'échantillon [33] étant de :

$$\Delta (\text{Ce}^\alpha) \sim 60 \text{ meV}$$

$$\Delta (\text{Ce}^\gamma) \sim 25 \text{ meV}$$

Ces valeurs sont à comparer avec la position du niveau 4f par rapport au niveau de Fermi $\mu - E_{4f} \sim 0,4 \text{ eV}$. Les composés à gauche du tableau ont des propriétés caractéristiques de la phase Ce^γ tandis que ceux de droite, de la phase Ce^α . Plus que la valence, le point crucial est la dégénérescence de l'état fondamental. Dans les composés de cérium, dits à valence intermédiaire, les atomes considérés comme isolés gardent la dégénérescence complète (6) de la couche $4f^1$. Par contre, dans les composés dits trivalents, les effets de champ cristallin abaissent la dégénérescence.

Dans tous ces composés, le nombre d'électrons de conduction n_e est différent du nombre de sites magnétiques n_m . Il n'en est pas de même pour CeB_6 où $n_e = n_m$. Cette situation est très favorable pour étu-

dier la diffusion résonante des électrons de conduction sur les centres magnétiques 4f. De plus, les théories de type champ moléculaire prévoient, pour ce rapport $n_e/n_m = 1$, l'existence d'un gap (pseudo-gap dans les excitations basse énergie.

III.2.2 - Structure cristalline et électronique [34]

CeB_6 cristallise dans une symétrie cubique représentée sur la figure III.2.2a.

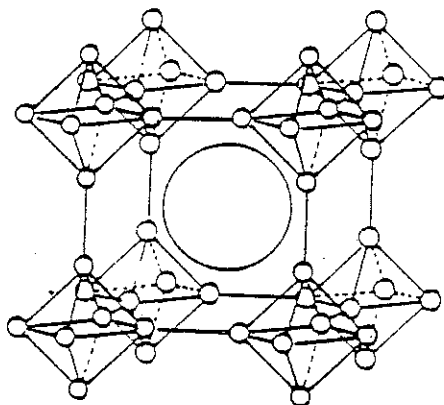


Figure III.2.2a : Structure cristallographique de CeB_6 .

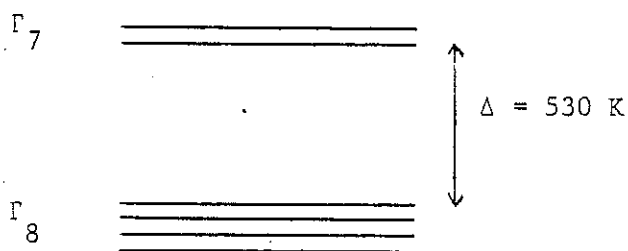
Les atomes de bore forment le squelette du réseau cristallin. Le paramètre de maille $a = 4,14 \text{ \AA}$ est déterminé par les liaisons covalentes entre ces atomes de bore. Les atomes de cérium s'insèrent dans les interstices de cette structure. Leur rôle essentiel du point de vue structural est de stabiliser la configuration des atomes de Bore : Deux électrons sont transférés des atomes de cérium vers le réseau de bore qui se trouve alors dans une configuration stable B_6^{2-} , un électron participe à la bande de conduction. Ce caractère métallique monovalent est confirmé par les mesures de résistivité et d'effet Hall.

III.2.3 - CeB₆ : réseau Kondo [31]

La variation thermique de la résistivité d'origine magnétique est caractéristique d'un effet Kondo : elle croît proportionnellement au logarithme de la température lorsque celle-ci décroît et présente un maximum ($\rho \approx 73 \mu\Omega\text{cm}$) à $T = 3,2 \text{ K}$. La température Kondo déduite de la résistivité est de l'ordre de $T_K \approx 8 \text{ K}$.

III.2.4 - Schéma de niveau de champ cristallin [35]

. La nature du schéma de niveau du champ cristallin a été déterminée microscopiquement par diffusion inélastique de neutrons et par diffusion Raman :



Ce schéma est confirmé par des mesures de chaleurs spécifiques [36]. L'état fondamental étant 4 fois dégénéré, CeB_6 est un composé très intéressant pour l'étude de l'effet de la dégénérescence sur l'effet Kondo.

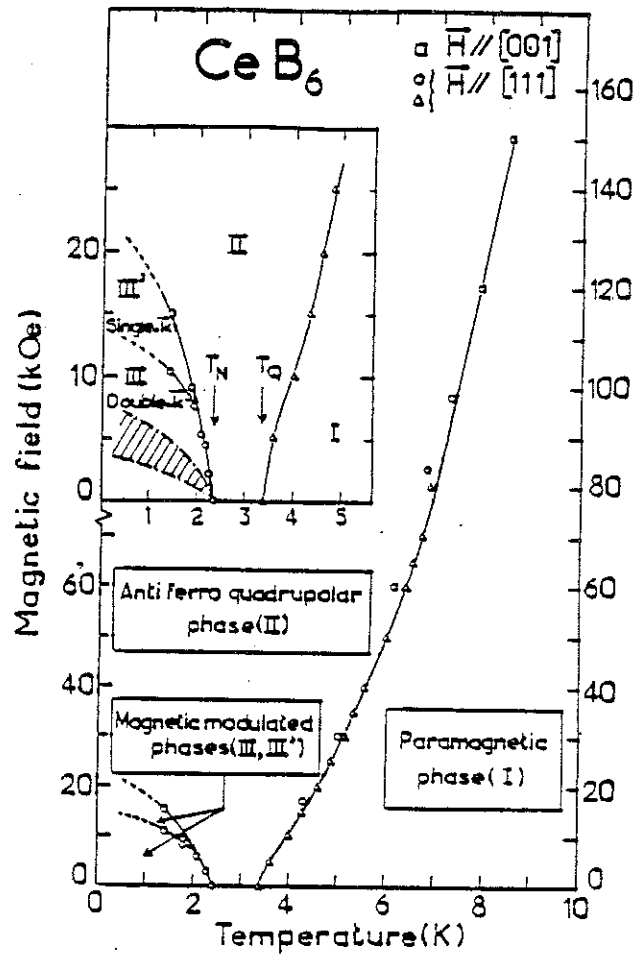


Figure 111.2.5a : Diagramme de phase [37] magnétique, déduit de mesures d'aimantation (carrés), de diffraction neutronique (cercles) et de chaleur spécifique (triangles).

III.2.5 - Diagramme de phase sous champ magnétique [37]

La figure III.2.5a montre le diagramme de phase de CeB_6 .

En champ nul, CeB_6 s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 2,3 \text{ K}$ (phase III). Cette phase est caractérisée par la coexistence de l'effet Kondo et d'un ordre magnétique. Le moment ordonné (homogène sur tous les sites) correspond à une valeur bien plus faible ($\mu \sim 0,28 \mu_B$ à $T = 1,5 \text{ K}$) que celle correspondant à l'état fondamental Γ_8 ($\mu \sim 1,56 \mu_B$). L'ordre magnétique est très compliqué : modulation de 4 vecteurs d'onde appartenant à 2 étoiles distinctes. Lorsque le champ magnétique présente une composante dans le plan des moments de la phase III, la structure antiferromagnétique devient colinéaire et donne lieu à la phase III'. Dans cette phase, la valeur du moment ordonné dépend du site.

La phase intermédiaire II correspond à un ordre antiferroquadrupolaire. Cette structure, invisible aux neutrons en champ nul, a été caractérisée sous champ grâce à l'apparition d'une modulation antiferromagnétique induite qui reflète cette structure quadrupolaire sous-jacente.

La température de transition $\text{II} \rightarrow \text{I}$ (phase paramagnétique) T_Q augmente sous champ magnétique.

$$\frac{dT_Q}{dH} \sim 0,6 \text{ K/T} \quad \text{pour } H < 2 \text{ T}$$

La croissance de T_Q reste forte même au-dessus de $H = 10 \text{ T}$.

III.2.6 - Conclusion

En résumé, les intérêts spécifiques de CeB_6 pour notre étude sont :

- Nombre d'électrons très bien répertorié pour autant que l'échantillon soit stœchiométrique. Le rapport $n_e/n_m = 1$ est idéal pour l'étude de la diffusion résonante des électrons de conduction par les centres magnétiques. Les théories de type champ moléculaire prévoient un (pseudo-) gap dans les excitations basse énergie.
- Le niveau fondamental (Γ_8) est 4 fois dégénéré. Cette situation est intéressante pour l'étude de l'effet d'une dégénérescence orbitale.
- La valeur du moment ordonné ($\mu \sim 0,28 \mu_B$) est très faible par rapport à $\mu = 1,56 \mu_B$ attendu pour un quadruplet Γ_8 isolé.

Par opposition, dans CeAl_2 , la fraction du moment qui s'ordonne est importante et la physique est bien décrite par une théorie de champ moléculaire du réseau Kondo. Cette partie f ne s'ordonnant pas peut devenir essentielle dans un réseau.

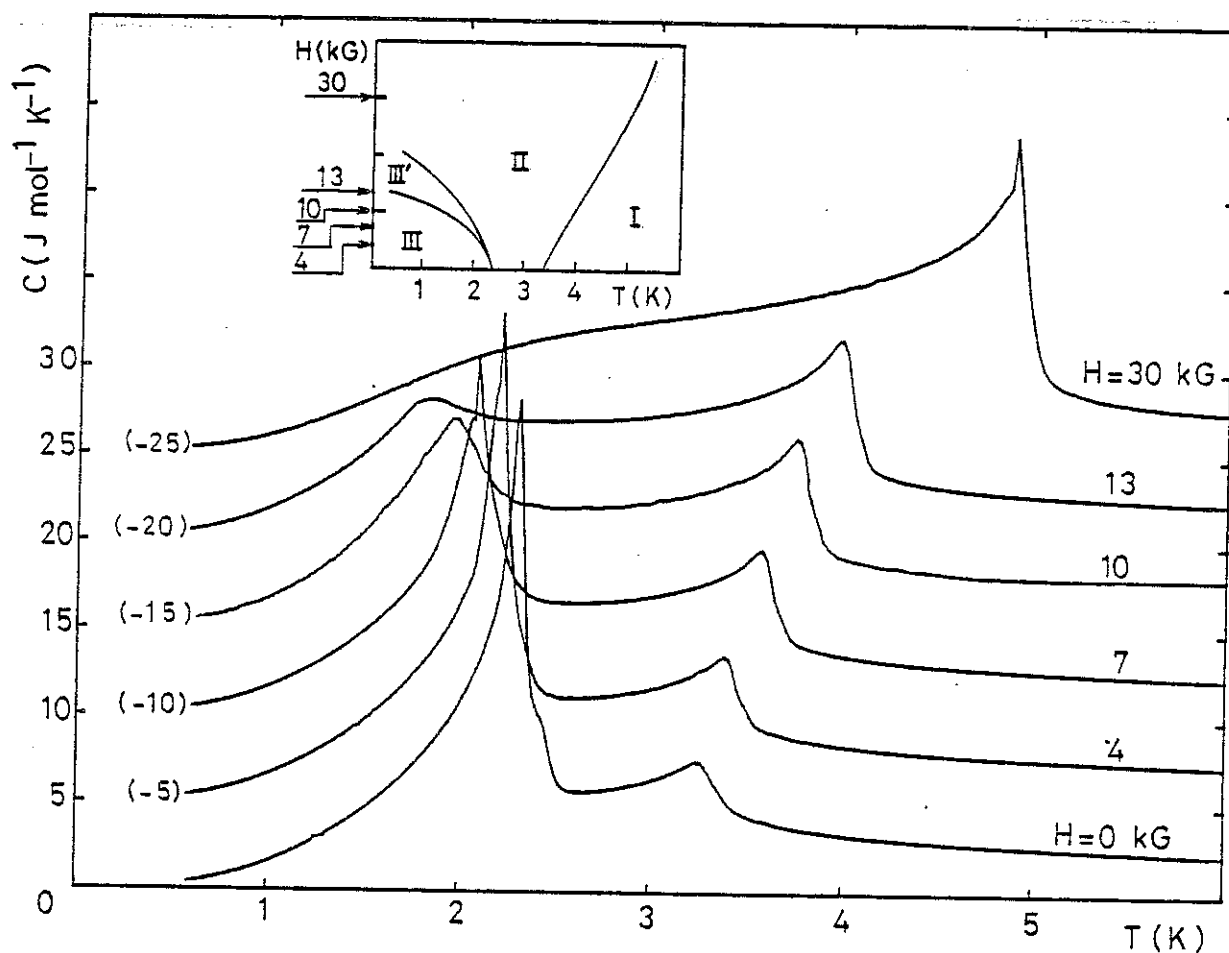


Figure III.3.1a : Variation thermique de la chaleur spécifique de CeB_6 (a) sous champ magnétique. (A chaque champ, la courbe est décalée par rapport à l'origine de $5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

III.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.3.1 - Mesure de la chaleur spécifique de CeB₆ sous champ magnétique (0-3 T)

La chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin^(a) de CeB₆ (m = 9,8 mg ; C ~ 80 $\mu\text{J.K}^{-1}$ à T = 1 K) a été mesurée entre 0,6 et 10 K dans le cryostat d'He³ présenté dans le chapitre I et sous champ magnétique (0-30 kG) par la méthode développée dans le cadre de cette thèse (chapitre II). Le thermomètre utilisé (paragraphe II.4) avait une capacité calorifique négligeable C ~ 0,25 $\mu\text{J.K}^{-1}$ à T = 2 K. Des thermomètres à pression de vapeur d'He⁴ et bulbe d'He³ nous ont permis de l'étalonner aux différents champs pour T < 4,2 K. L'extrapolation jusqu'à 10 K était obtenue à partir d'une résistance de germanium calibrée en champ nul.

Une deuxième expérience (Ravex et al) a été réalisée sur un autre échantillon (m = 217 mg)^(b) fourni par D. Jaccard (Genève, Suisse) par une méthode classique de fuite thermique jusqu'à de plus basses températures T ~ 80 mK. Les différences trouvées dans les résultats de ces deux mesures justifient le traitement du problème de l'échantillon dans un paragraphe à part (paragraphe III.3.2). Les comparaisons avec les résultats précédents [36-38] seront commentées dans ce paragraphe. De manière générale, l'accord de nos mesures avec le diagramme de phase est très bon.

La figure III.3.1a représente la chaleur spécifique molaire de notre échantillon aux différents champs.

Le pic de chaleur spécifique associé à la transition II $\rightarrow$ III très marqué en champ faible ($C_{\text{max}} \sim 30 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) s'effondre sous champ magnétique tandis que celui associé à la transition I $\rightarrow$ II augmente considérablement sous champ (voir figure pour H = 30 kG).

La figure III.3.1b montre l'entropie déduite de nos mesures en fonction de la température.

A $T = 5$ K, l'entropie est égale à 93 % de $R \log 4$ quel que soit le champ magnétique.

A la transition magnétique, l'entropie est à peine supérieure à $R \log 2$, suggérant une structure quadrupolaire du Γ_8 fondamental.

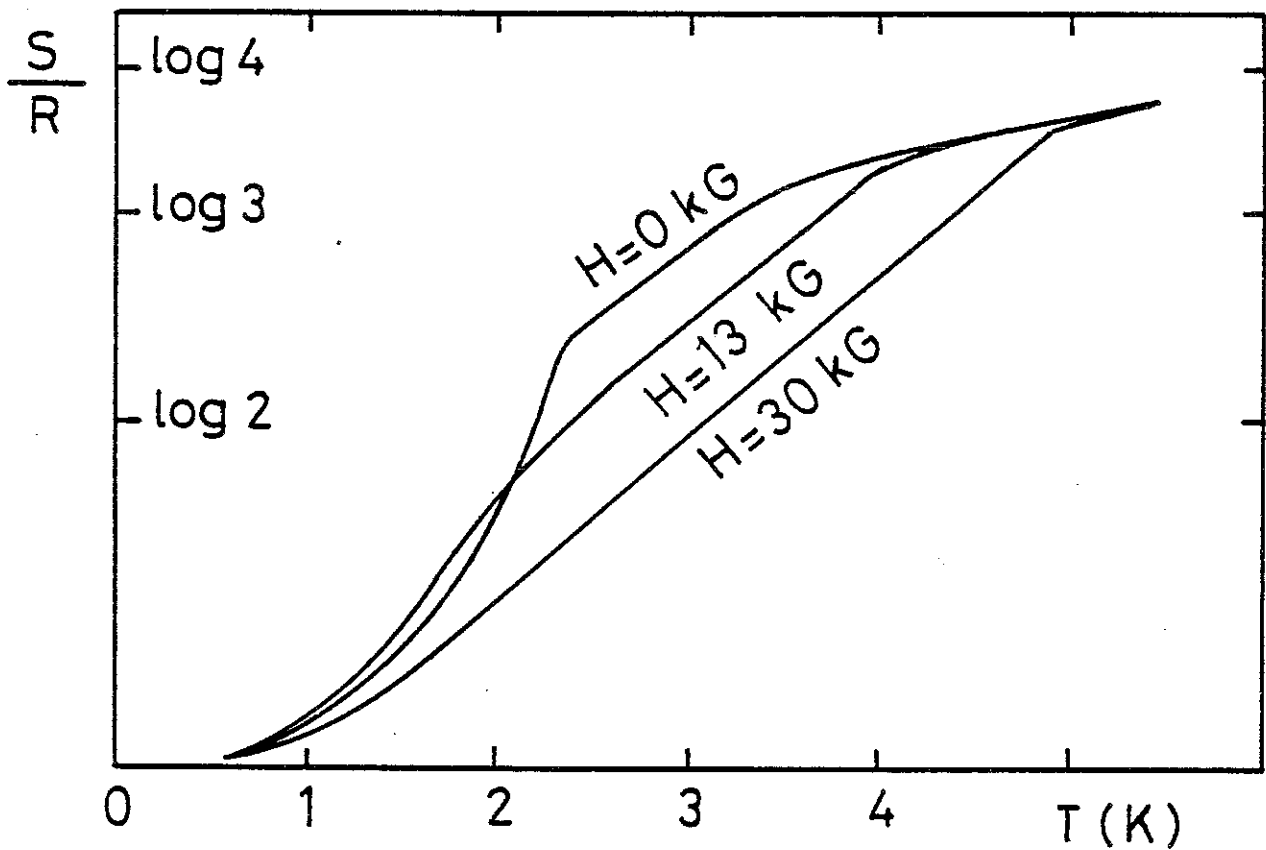


Figure III.3.1b : Entropie de CeB_6 fonction de la température à différents champs.

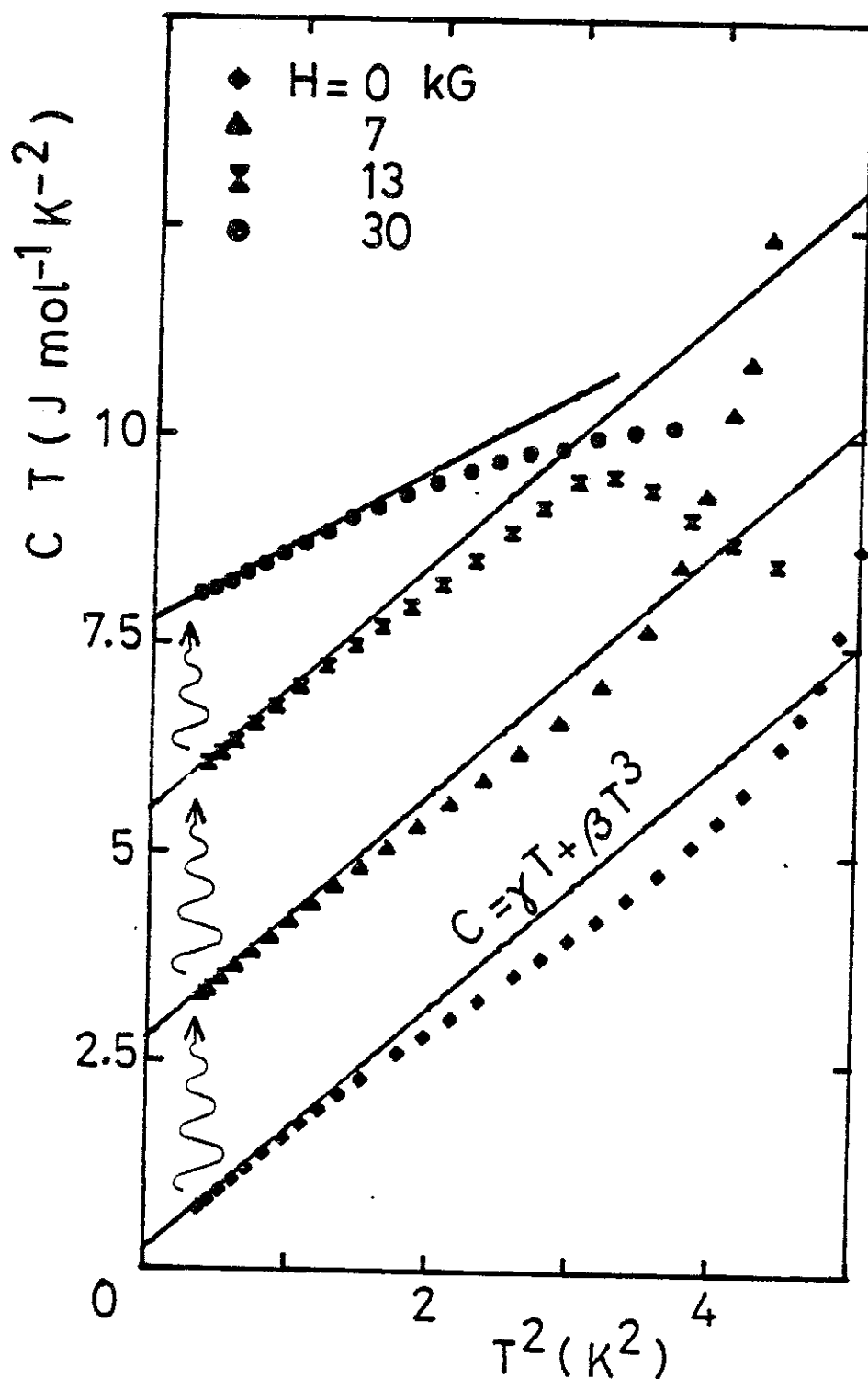


Figure III.3.1c : Diagramme $C/T = f(T^2)$ sous champ magnétique. Les valeurs numériques de l'analyse $C = \gamma T + \beta T^3$ pour $0,6 < T < 1,2$ K sont reportées dans le tableau 2. Les courbes sont décalées de $2,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ à chaque champ.

L'analyse des résultats à basse température montre un comportement du type (Fig. III.3.1c) :

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{pour } 0,6 \text{ K} < T < 1,2 \text{ K}$$

Les valeurs numériques sont reportées dans le tableau ci-dessous.

H(kG)	0	4	7	10	13	30
$\gamma_{\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}}$	225	230	271	352	504	247
$\beta_{\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-4}}$	1,46	1,49	1,48	1,51	1,50	0,92

Tableau 2 : Valeurs numériques associées à l'analyse de la chaleur spécifique de CeB_6 (voir texte) à basse température $0,6 < T < 1,2 \text{ K}$ et sous champ magnétique.

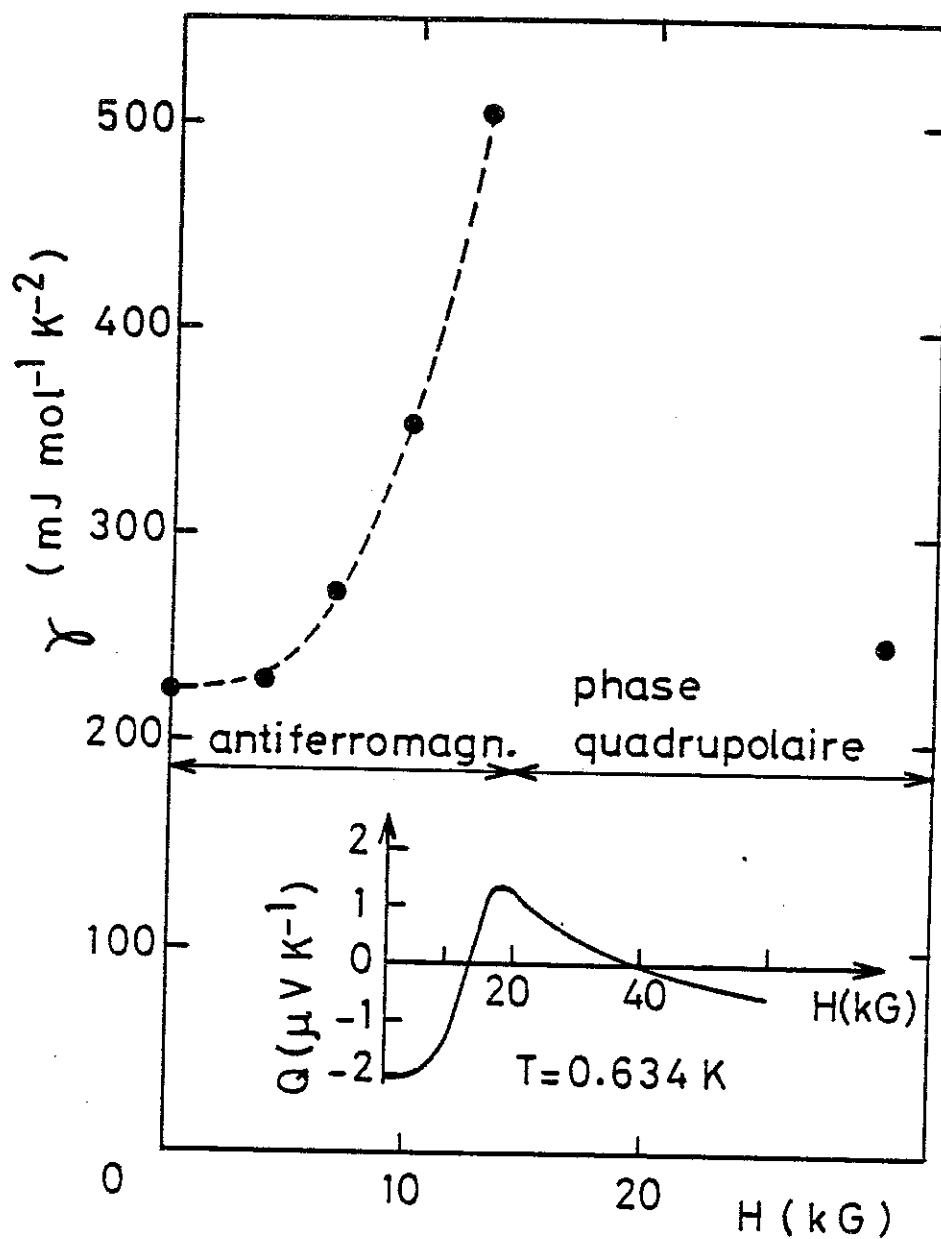


Figure III.3.1d : Variation du coefficient linéaire de la chaleur spécifique de CeB_6 sous champ magnétique. L'encart montre la variation du pouvoir thermoélectrique Q en fonction du champ à $T = 0,634 \text{ K}$.

La figure III.3.1d montre la variation du terme linéaire de la chaleur spécifique γ en fonction du champ magnétique. Après un comportement peu sensible en champ faible, γ augmente fortement ($\times 2,2$ à $H = 13$ kG) dans la phase III. A fort champ, lorsque l'ordre antiferromagnétique est détruit, nous retrouvons une valeur très proche de celle obtenue en champ nul. Malgré une conclusion différente, ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Furuno et al [38] : ils n'avaient pas observé de variation de γ sous champ mais leurs mesures avaient été effectuées pour $H = 6$ kG et $H = 36$ kG où l'on voit que γ est très proche de sa valeur pour $H = 0$ kG. Un tel renforcement de γ sous champ a déjà été observé pour CeAl_3 [39]. Cet effet, pouvant être dû à une compétition entre le champ moléculaire et le champ appliqué dans le cas de CeB_6 , est a priori contraire pour CeAl_3 à un modèle d'impuretés Kondo où les processus de renversement de spin sont bloqués sous champ magnétique. Cette propriété sera discutée dans le paragraphe III.4 en termes de dégénérescence du moment angulaire ou(et) de cohérence dans un réseau Kondo.

L'encart de la figure III.3.1d montre la variation du pouvoir thermoélectrique Q mesuré par D. Jaccard et J. Flouquet [31] en fonction du champ magnétique à basse température. S s'annule lorsque γ passe par un maximum. Ceci est cohérent avec un modèle à deux bandes où les électrons légers (large bande d) diffusent sur les électrons lourds (électrons f de densité d'état ρ_f) selon la formule de Mott :

$$Q \sim \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left. \frac{\partial \ln \rho_f}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}$$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 \rho_f(\epsilon_F)$$

Les mesures de chaleurs spécifiques sont donc bien corrélées avec celles de pouvoir thermoélectrique.

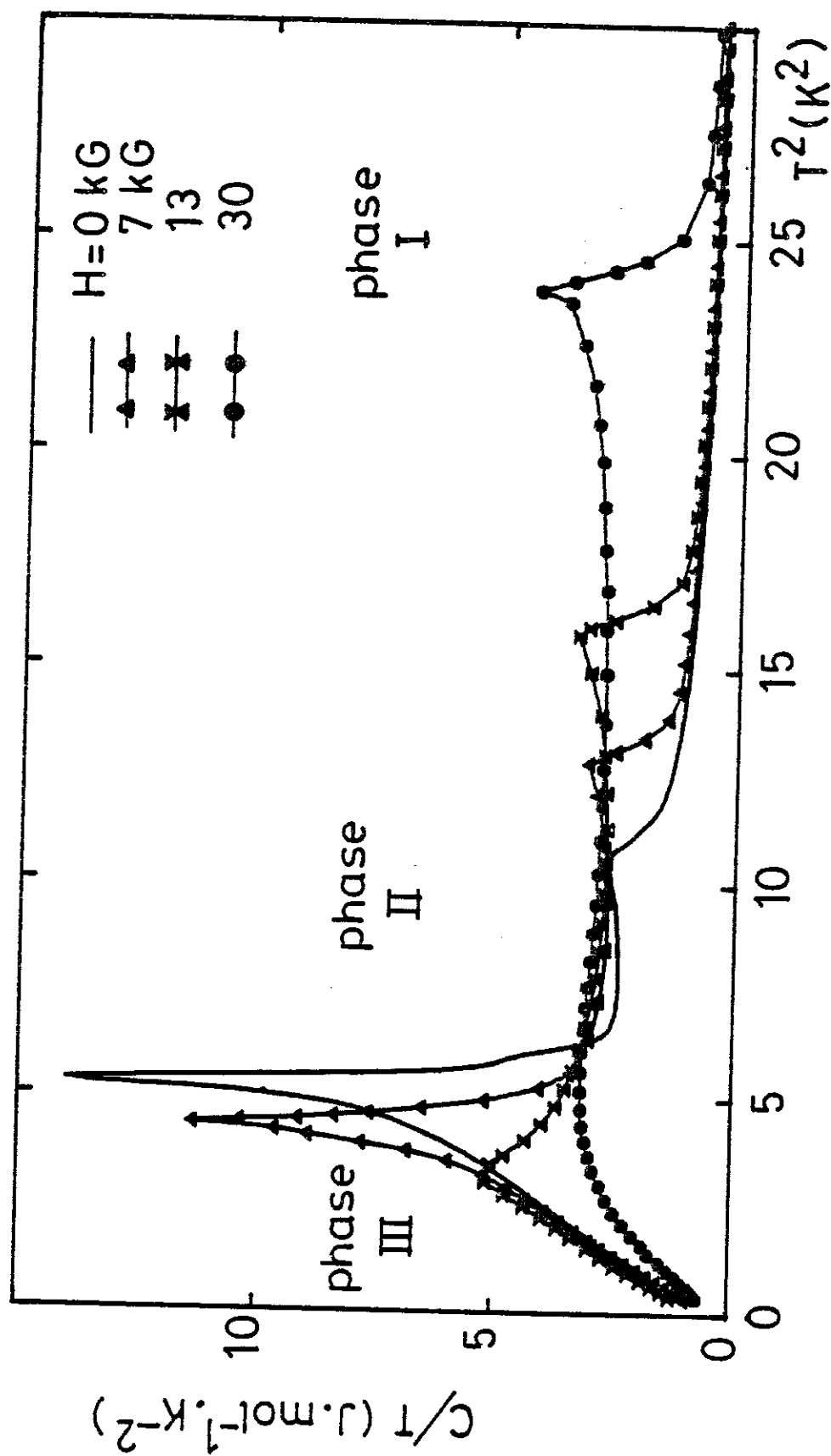


Figure III.3.1e : Diagramme $C/T = f(T^2)$ de CeB_6 sous champ magnétique.

L'autre propriétés remarquable qui découle de cette analyse est l'énorme valeur du terme β :

$$\beta(H=0) \sim 1,5 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-4}$$

Ce terme ne peut être attribué ni à une contribution du réseau, ni à un terme simple d'onde de spins (63 % du terme en champ nul existe encore pour $H = 30 \text{ kG}$ lorsque l'ordre antiferromagnétique est détruit. L'existence de ce terme jusqu'aux plus basses températures ($T_{\min} = 79 \text{ mK}$ pour Ravex et al) signifierait une absence d'anisotropie dans le spectre des ondes de spin.

De plus, il y a rupture de pente dans le diagramme $C/T = f(T^2)$ pour $T^* \sim 1,2 \text{ K}$:

- $T^* < T < 1,7 \text{ K}$: On peut définir un régime intermédiaire avec un fort γ apparent : $\gamma_{\text{app}} = 557 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ pour $H = 0$. L'énorme valeur obtenue pour $H = 30 \text{ kG}$, $\gamma_{\text{app}} \sim 2,5 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ semble caractéristique de la phase II (Fig. III.3.1e).

- $T < T^*$: Il y a rupture de pente et, pour $H = 0$:

$$\begin{aligned} \gamma &= 225 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-2} \\ \beta &= 1,46 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-4} \end{aligned}$$

Cet effet, peu sensible en champ nul, devient très important pour $H = 30$ kG (figure III.3.1f). Cette température T^* , que l'on définit par le changement de régime dans la variation thermique de C/T est renforcé sous champ :

$$T^*(H=30 \text{ kG}) \sim 2,1 \text{ K}$$

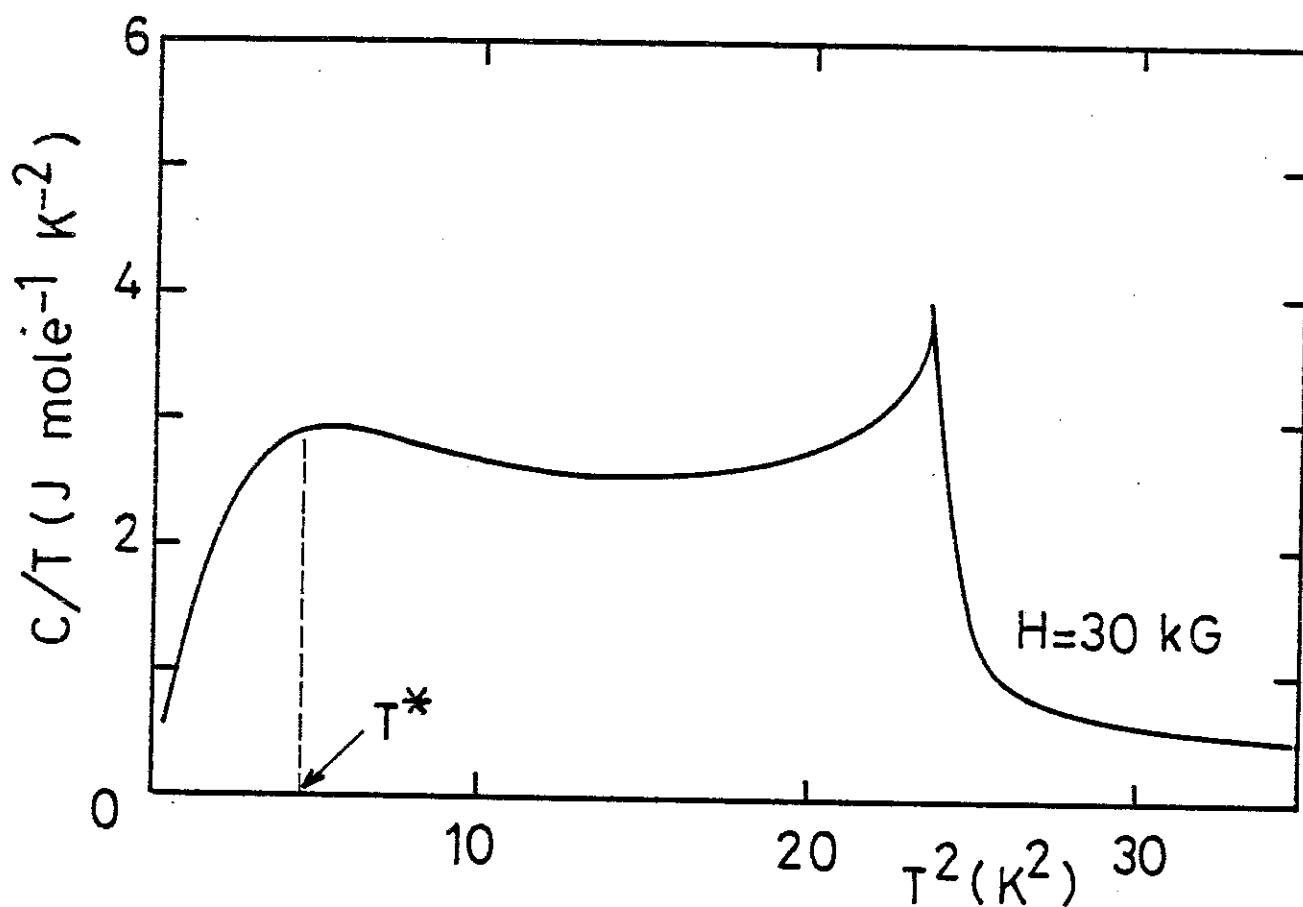


Figure III.3.1f : Diagramme $C/T = f(T^2)$ pour CeB sous champ magnétique ($H = 30$ kG) lorsque l'ordre magnétique est détruit.

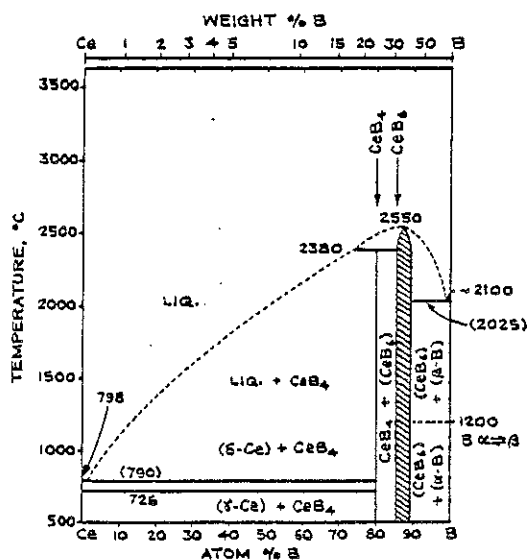
III.3.2 - Problèmes liés aux échantillons

Le tableau ci-dessous montre les différentes températures d'ordre obtenues par différents auteurs.

$T_{I \text{ II}}$		$T_{II \text{ III}}$
nous (a)	3,24	2,3
Effantin [37]	3,2	2,3
Peysson [36]	3,4	2,5
Ravex (b)	3,6	1,9
Furuno [38]	2,9	2,2

Il y a un bon accord avec le diagramme de phase déterminé aux neutrons [37].

Le fort désaccord trouvé avec l'échantillon mesuré par Ravex soulève le délicat problème de l'échantillon. La métallurgie des borures est de manière générale assez délicate. Le diagramme ci-dessous montre les domaines d'existence des phases de cérium et de bore.



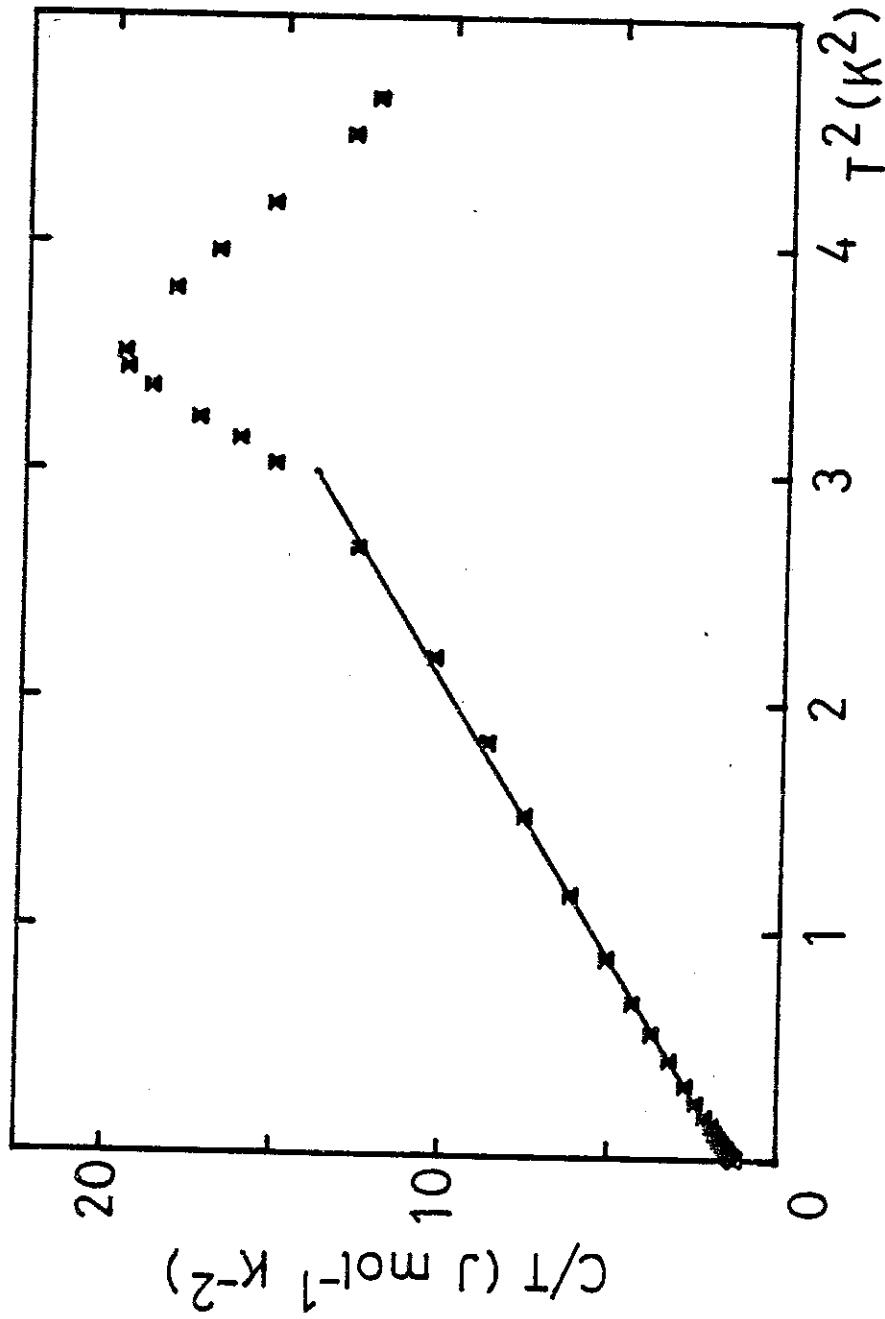


Figure III.3.2a : Diagramme $C/T = \delta(T^2)$ pour l'échantillon (b)
 La droite visualise l'analyse $C = \gamma T + \beta T^3$ avec $\gamma = 550 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$
 et $\beta = 1,68 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-4}$.

Le bord gauche du domaine de CeB_6 correspond au composé stoechiométrique. On voit que la présence de lacunes de cérium peut être importante : le bord droit de ce domaine correspond à un composé $\text{Ce}_{0,83}\text{B}_6$.

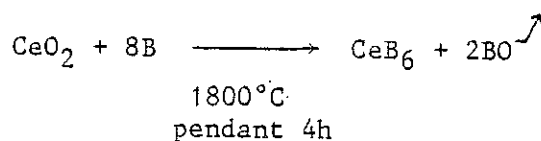
Il est intéressant de remarquer qu'une analyse identique pour la chaleur spécifique de l'échantillon mesuré par Ravex en champ nul ne montre pas de changement de régime dans la variation thermique de C/T (figure III.3.2a). Jusqu'aux plus basses températures, la chaleur spécifique peut s'écrire :

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \gamma &= 550 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2} \\ \beta &= 1,68 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-4} \end{aligned}$$

Cette valeur de γ est très proche de celle obtenue pour notre échantillon dans le régime intermédiaire : $T^* < T < 1,7 \text{ K}$. Il semble que l'on ait supprimé le régime basse température dans le deuxième échantillon par un écart à la stoechiométrie.

Notre échantillon a été préparé (P. Lejay) par réduction borothermique. Un mélange intime d'oxyde de cérium avec du bore est obtenu par tamisage puis il est porté à une température de 1800°C pendant 4 h sous vide secondaire. On obtient un mélange fritté de CeB_6 , l'oxygène et le bore se combinant pour donner des oxydes de bore :



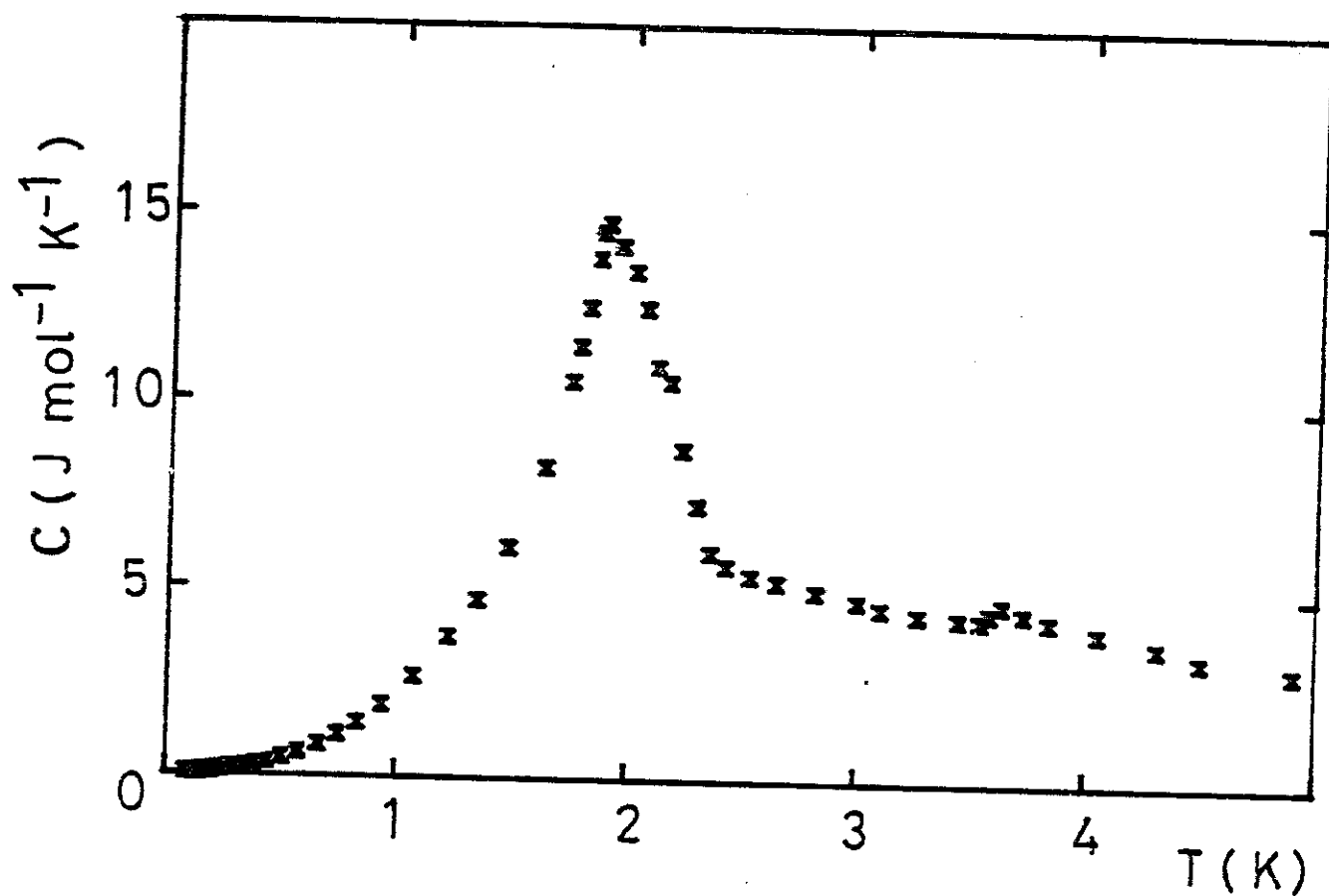


Figure III.3.2b : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon (b).

Ce mélange fritté a ensuite été refondu au four à arc. Le produit fondu a été recuit dans une ampoule de quartz sous vide secondaire pendant 8 jours à 900°C.

L'échantillon (b) mesuré par Ravex a été obtenu à partir d'une poudre commerciale et n'a pas été recuit. L'importance du recuit ne doit pas être très importante dans la différence de ces échantillons puisque le notre ne l'a été qu'à une température (900°C) très faible par rapport à la température de fusion ($T_F \sim 2500^\circ\text{C}$). Nous suspectons plutôt un écart à la stoechiométrie qui aurait détruit la cohérence et donc le régime basse température. De toutes façons, l'allure générale de la chaleur spécifique de l'échantillon suisse (figure III.3.2b) est très semblable à celle obtenue pour un composé $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$, [38] où x serait voisin de 0,2. Une étude intéressante serait à faire sur les composés Ce_xB_6 .

III.3.3 - Etude calorimétrique de TmS : comparaison avec CeB₆

Pour comparer nos résultats sur CeB₆, nous avons effectué une étude de la chaleur spécifique de TmS sous champ. Nous avons étendu les mesures effectuées en champ nul (chapitre II) jusqu'à des champs de 6,8 Teslas. TmS présente certaines propriétés spécifiques identiques à CeB₆ :

- Des mesures de chaleur spécifique, de facteur de forme et de diffusion inélastique de neutrons [40] ont déterminé un état fondamental de forte dégénérescence (4) de l'ion Tm^{3+} dans TmS.
- Il existe un seul électron de conduction par site magnétique $n_e/n_m = 1$.

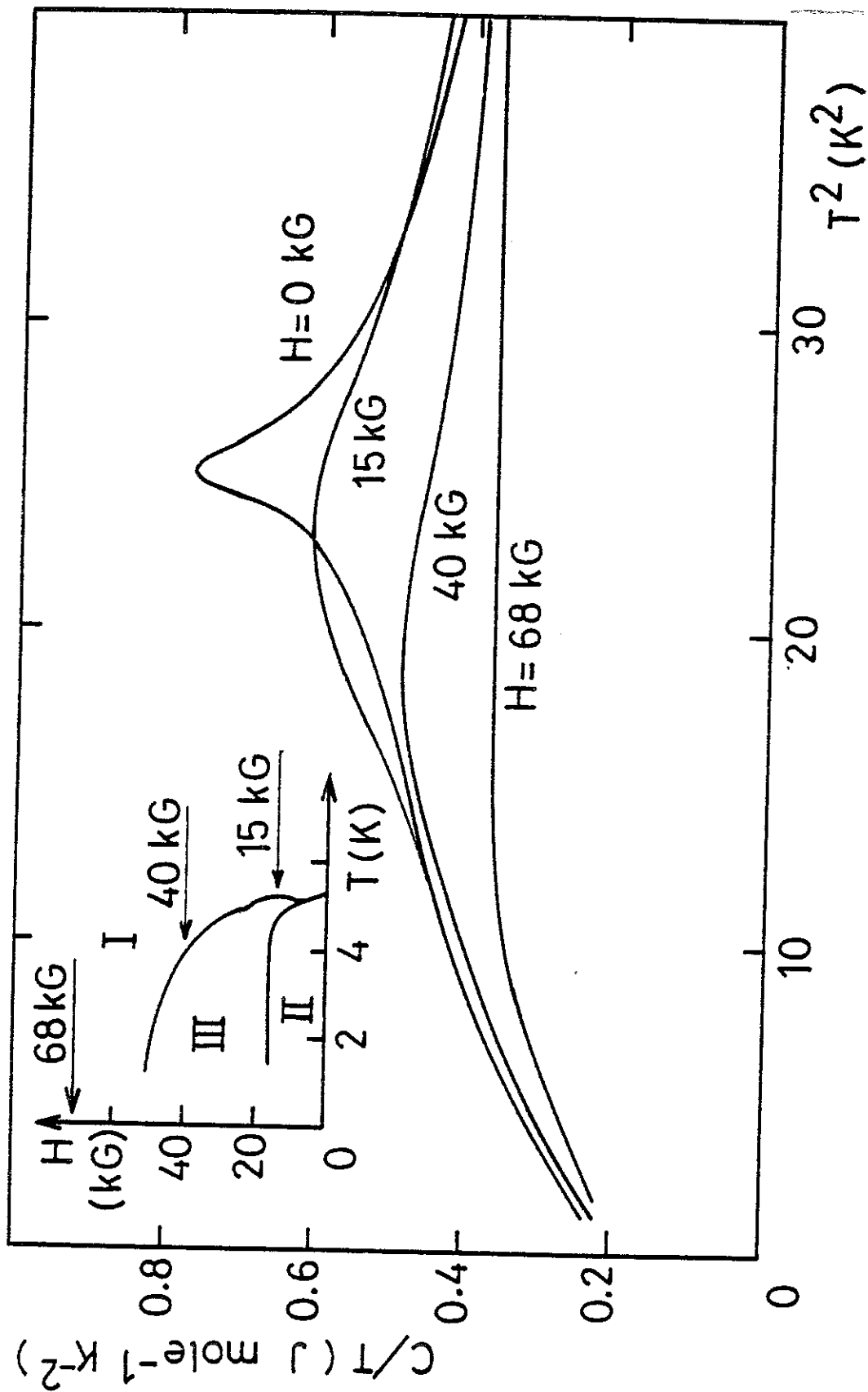


Figure 111.3.3a : Variation thermique de C/T en fonction de T^2 de TmS sous champ magnétique.
L'encart montre le diagramme de phase.

- TmS est un réseau Kondo qui s'ordonne antiferromagnétiquement à $T = T_N$ voisin de 5,2 K.

L'encart de la figure III.3.3a montre le diagramme de phase :

- le domaine I correspond à la phase paramagnétique,
- le domaine II définit la région d'existence d'un ordre antiferromagnétique de structure $4\vec{q}$,
- le domaine III est issu de la brisure de la structure $4\vec{q}$ en vecteurs de propagation de direction parallèle à $11\bar{2}$.

Les différences essentielles avec CeB₆ sont :

- une grande partie des moments s'ordonne,
- l'ion Tm fluctue entre deux configurations magnétiques $Tm^{2+}(3H_6)$ et $Tm^{3+}(^2F_{7/2})$ mais, comme CeB₆, TmS est principalement un composé trivalent.

Ces caractéristiques font de TmS un composé très intéressant pour essayer de comparer les résultats obtenus sur CeB₆.

La figure III.3.3a montre la chaleur spécifique molaire en fonction de la température à différents champs dans un diagramme $C/T = f(T)$. Ainsi que nous l'avions souligné dans le chapitre II, l'accord avec la ref. [15] obtenu en champ nul est très bon.

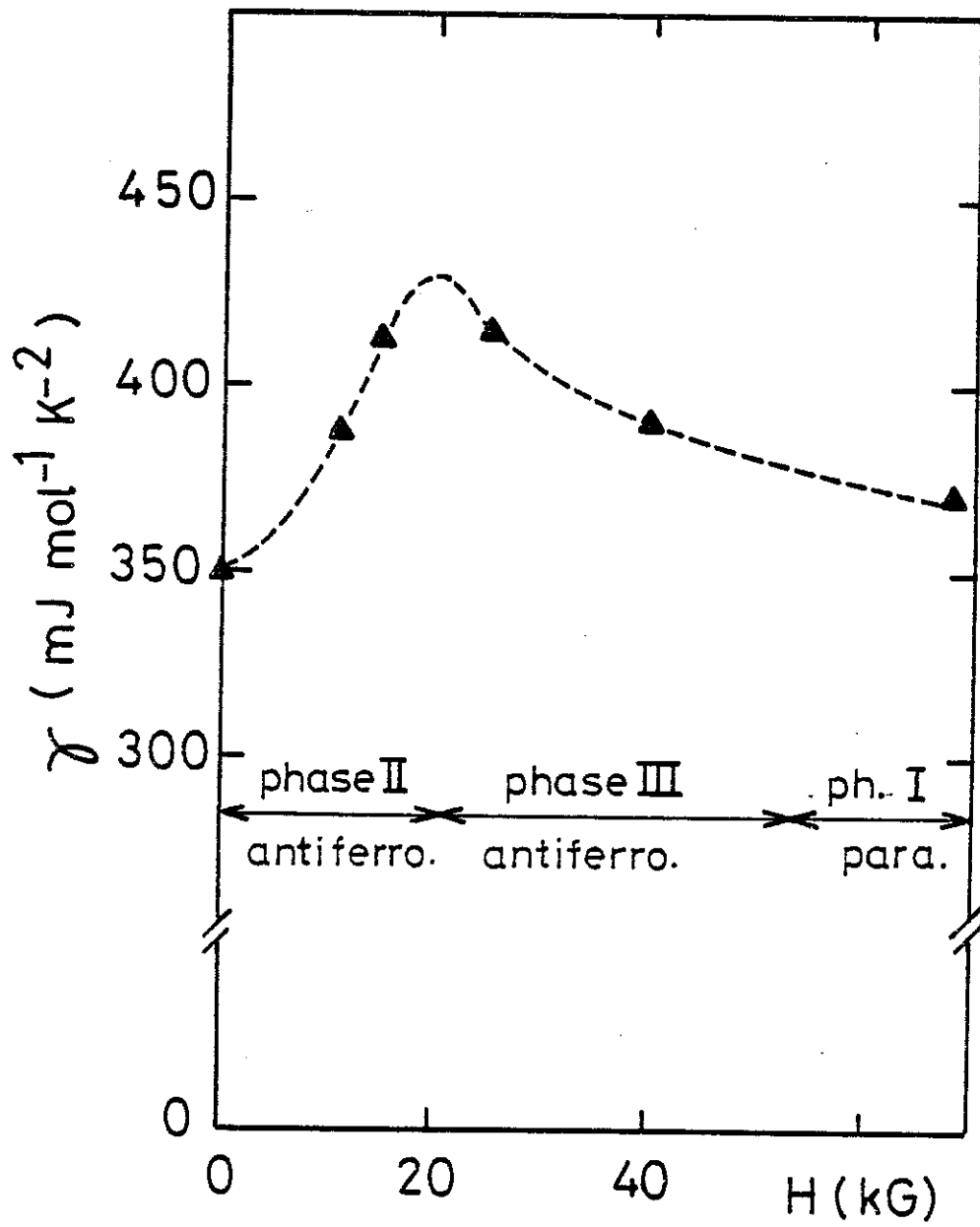


Figure III.3.3b : Variation du coefficient linéaire de la chaleur spécifique de TmS sous champ magnétique.

Le tableau 1 résume les valeurs numériques obtenues pour TmS dans une analyse à basse température sous la forme :

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

H(kG)	0	11	15	25	40	68
γ (mJmol ⁻¹ K ⁻²)	348	387	412	414	390	370
β (mJmol ⁻¹ K ⁻⁴)	66,8	53,4	48,6	51,2	41,2	37,1

La variation du coefficient γ de TmS sous champ magnétique montre un comportement absolument identique à celui de CeB₆. γ commence par augmenter sous champ pour passer par un maximum ($\times 1,2$ de la valeur en champ nul) sur la ligne de transition III $\rightarrow$ II puis diminue pour retrouver une valeur voisine de celle obtenue en champ nul pour de forts champs (Fig. III.3.3b).

Bien qu'étant beaucoup plus faible que dans CeB₆, le terme correspondant au cube de la température montre aussi un comportement analogue : 55 % du terme en champ nul existe toujours lorsque l'ordre antiferromagnétique est détruit ($H = 68$ kG). L'absence de corrélations antiquadrupolaires dans TmS liées à une deuxième transition rend le changement de régime dans la variation thermique de C/T particulièrement visible.

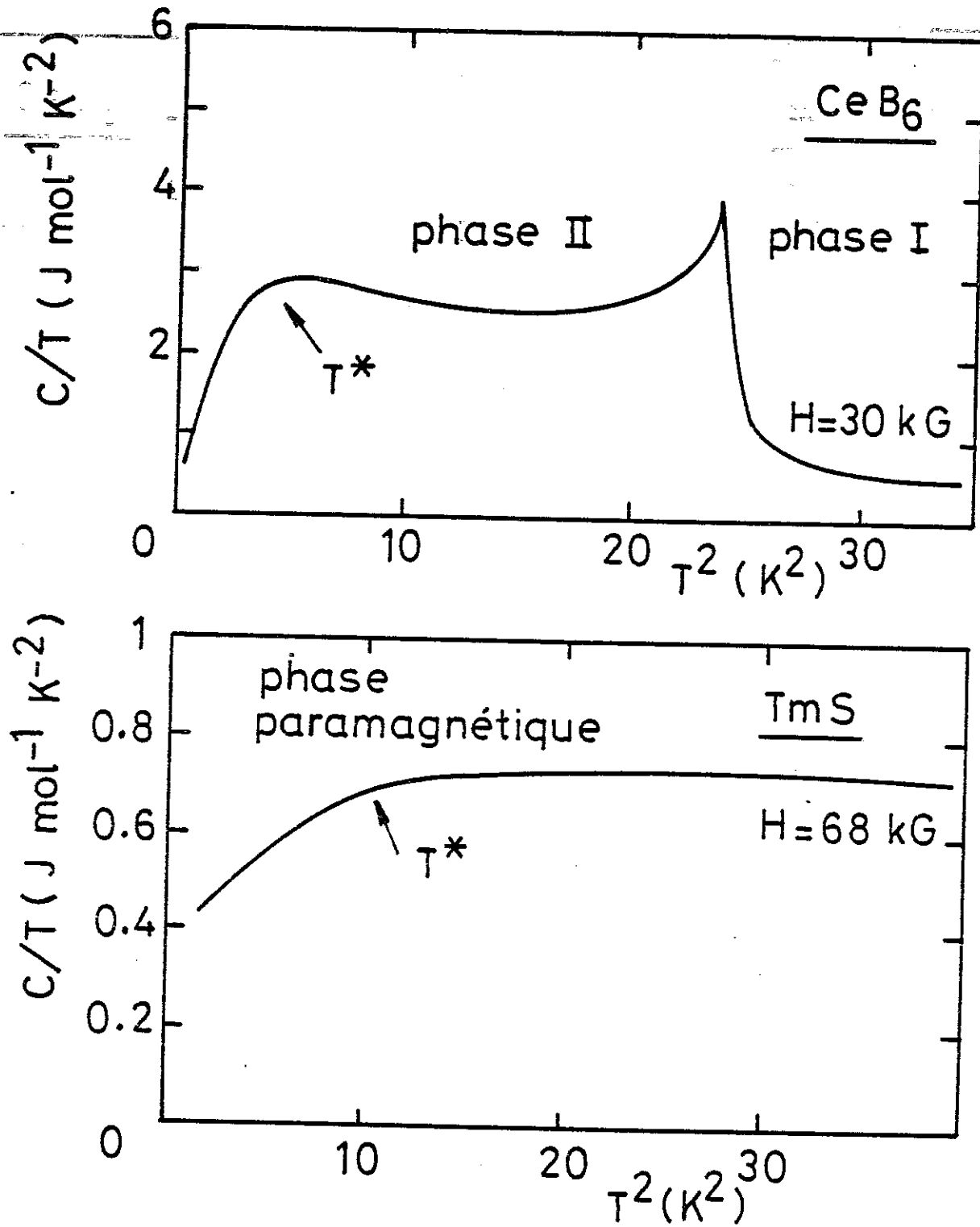


Figure III.3.3c : Diagrammes $C/T = f(T^2)$ pour TmS et CeB₆ à fort champ magnétique. Cette figure souligne l'analogie des comportements de ces deux composés.

Cet effet est très bien illustré par la courbe en champ élevé et la figure III.3.3c souligne l'analogie des comportements de CeB_6 et TmS :

- $T > T^*$: la courbe se caractérise par un terme linéaire apparent très élevé : $\gamma_{\text{app}} \approx 730 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ et par un terme quasi nul.
- $T < T^*$: la chaleur spécifique s'interprète par une formule du type $C = \gamma T + \beta T^3$ avec $\gamma = 370 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ et $\beta = 37,1 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-4}$.

$$T^*(H = 68 \text{ kG}) \sim 3,2 \text{ K.}$$

III.3.4 - Conclusion

L'analyse de la chaleur spécifique de la phase ordonnée magnétiquement des deux composés CeB_6 et TmS a montré que :

- Il existe une température T^* , $T^* < T_N$, caractérisée par un changement de régime dans la variation thermique de C/T :

$0 < T < T^*$: ce régime est caractérisé par un très fort terme variant comme T^3 .

$T^* < T < T_N$: On peut définir un important γ apparent.

- γ croît initialement sous champ magnétique.

Ces caractéristiques, très spectaculaires dans le cas de CeB_6 ($\beta \sim 1,5 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-4}$ et γ augmente d'un facteur 2,2), se retrouvent très atténuées dans TmS ($\beta \sim 66,8 \text{ mJmol}^{-1} \text{K}^{-4}$ et γ augmente seulement d'un facteur 1,2). Cette différence quantitative est peut-être à rechercher dans la valeur de la fraction du moment ordonné. Dans TmS , une grande partie des moments s'ordonne alors que dans CeB_6 la valeur du moment ordonné est très réduite (18 %) par rapport à celle attendue pour un quadruplet Γ_8 isolé.

L'observation que la chaleur spécifique semble être bien corrélée au pouvoir thermoélectrique et qu'une forte proportion du terme en T^3 existe encore en fort champ lorsque l'ordre antiferromagnétique est détruit nous a conduit à une interprétation purement électronique présentée dans le paragraphe suivant.

III.4 - MODELE PHENOMENOLOGIQUE

III.4.1 - Introduction

Le point de départ de ce paragraphe est d'introduire une extension simple du modèle à niveau résonant introduit par Schotte et Schotte pour calculer les grandeurs thermodynamiques (C , χ , M) du problème Kondo [41]. Dans ce modèle, les excitations d'énergie de type Kondo sont décrites par une collection de spins indépendants soumis à une distribution de champs internes. Dans la première partie, nous expliquons schématiquement ce modèle et nous proposons une extension simple pour essayer d'interpréter nos résultats expérimentaux. La deuxième partie présente la solution non magnétique de ce problème que nous appliquons à CeAl_3 . Des mesures de chaleurs spécifiques sous pression nous permettront de déterminer les variations de paramètres en fonction de la pression (3ème partie). Puis, dans la 4ème partie, nous essaierons d'interpréter la variation thermique de la chaleur spécifique de CeB_6 dans le cadre de ce modèle en rajoutant un couplage entre les sites sous la forme d'un champ moléculaire $H \sim J_{ij}M$. Les implications physiques du modèle sont discutées dans la conclusion.

III.4.2 - Présentation du modèle

Pour introduire schématiquement le modèle de Schotte, nous ne considérerons qu'une seule orbitale ($l = 0$) caractérisée par une énergie ε_f avec une répulsion coulombienne U entre les deux directions de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ($\pm 1/2$).

Pour un paramètre d'hybridation $V = 0$, la fonction de partition d'un spin $S = 1/2$ peut s'écrire :

$$Z = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{f\uparrow} - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_{f\downarrow} - \mu)} + e^{-\beta(U + \varepsilon_{f\uparrow} + \varepsilon_{f\downarrow} - 2\mu)} \quad (i)$$

$\varepsilon_{f\sigma}$: Energie caractéristique de l'orbitale $f\sigma$

μ : potentiel chimique

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

en tenant simplement compte de ce que les niveaux sont ou non occupés.

Remarque : A noter que, dans le cas d'une répulsion coulombienne nulle, $U = 0$, Z se réduit à un produit

$$Z = Z_{\uparrow} \cdot Z_{\downarrow} = \prod_{\sigma} 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{f\sigma} - \mu)}$$

$f_{\uparrow}$ et $f_{\downarrow}$ sont des quasi particules sans interaction (modèle de Friedel-Anderson). On peut aussi dire que la densité d'état de l'orbitale f est concentrée dans deux pics de Dirac :

$$\mathcal{N}_f(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_{f\uparrow}) + \delta(\varepsilon - \varepsilon_{f\downarrow}) \quad (ii)$$

telle que l'énergie libre s'écrit :

$$F = -kT \int d\varepsilon \mathcal{N}_f(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \quad (iii)$$

En cas d'hybridation avec une bande de conduction très plate et large, $\mathcal{N}_f(\varepsilon)$ change de forme, tout en restant séparé en $\mathcal{N}_{f\downarrow}$ et $\mathcal{N}_{f\uparrow}$:

$$\mathcal{N}_f(\varepsilon) = \mathcal{N}_{f\uparrow}(\varepsilon) + \mathcal{N}_{f\downarrow}(\varepsilon) = \frac{\Delta}{\pi} \{ [(\varepsilon - \varepsilon_{f\uparrow})^2 + \Delta^2]^{-1} + [(\varepsilon - \varepsilon_{f\downarrow})^2 + \Delta^2]^{-1} \} \quad (\text{iv})$$

avec $\frac{\Delta}{\pi} = n_0 V^2$

{ n_0 densité de la bande par direction
 V élément de la matrice d'hybridation

Les niveaux $\uparrow$ et $\downarrow$ peuvent s'occuper indépendamment et donc σ est un label de quasi particule. L'effet d'un champ magnétique peut être incorporé dans $\varepsilon_{f\sigma} = \varepsilon_f - \sigma g \mu_B H$.

Pour expliquer notre modèle, nous introduisons une interaction coulombienne répulsive $U > 0$ entre les orbitales $f\sigma$. $\sigma = \uparrow, \downarrow$ n'est plus un label de quasi particules indépendantes.

Le régime Kondo a pour conditions nécessaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{f\uparrow} < \mu \\ \varepsilon_{f\downarrow} < \mu \\ U + \varepsilon_{f\uparrow} + \varepsilon_{f\downarrow} > 2\mu \end{array} \right.$$

telles que, à basse température ($\beta \rightarrow \infty$), Z s'écrit :

$$(i) \quad Z \approx Z_{\text{eff}} = e^{-\beta(\varepsilon_{f\uparrow} - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_{f\downarrow} - \mu)}$$

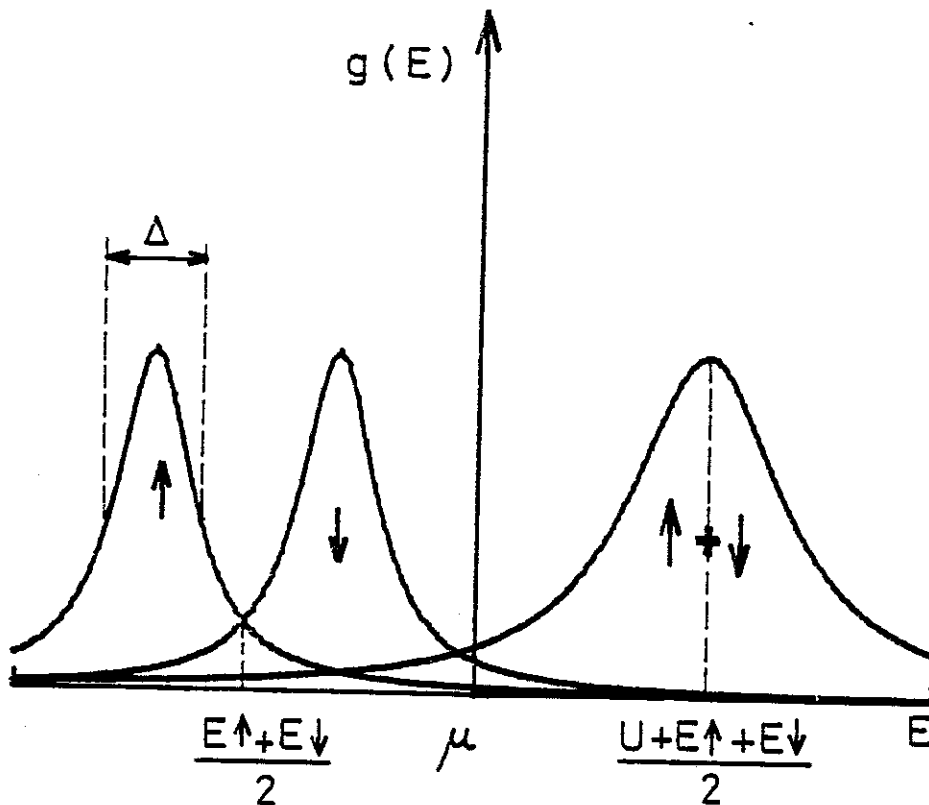
On se trouve alors dans le sous-espace $n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 1$, n_{σ} étant le nombre d'occupation de l'orbitale $f\sigma$, sans aucune fluctuation de charge. Seul $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ peut fluctuer. Les deux sous-systèmes $\uparrow$ et $\downarrow$ sont fortement couplés. Tout le problème de l'effet Kondo est de comprendre :

Que devient ce système décrit par Z_{eff} dans le cas d'une hybridation $v \neq 0$?

On peut déjà dire qualitativement que les conditions

$$\begin{cases} U + \epsilon_{f\uparrow} + \epsilon_{f\downarrow} - 2\Delta > 2\mu \\ \epsilon_{f\uparrow} + \Delta < \mu \\ \epsilon_{f\downarrow} + \Delta < \mu \end{cases}$$

doivent être remplies avec l'idée que les niveaux s'élargissent d'une largeur Δ et doivent rester bien séparés pour éviter les fluctuations de charge.



Si on écrit

$$\varepsilon_{f\sigma} = \varepsilon_f - \sigma g \mu_B H \quad (v)$$

on a $Z_{\text{eff}} = 2e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \cosh\left(\frac{1}{2} g \mu_B H\right)$.

Donc l'énergie libre est égale à :

$$F = (\varepsilon_f - \mu) - kT \ln \left[2 \cosh \frac{1}{2} g \mu_B H \right] \quad (vi)$$

L'énergie de l'orbitale apparaît comme une simple constante. L'élargissement du niveau ε_f a pour effet uniquement de remplacer $\varepsilon_f - \mu$ par $\langle \varepsilon_f - \mu \rangle = \int (\varepsilon - \mu) \mathcal{K}_f(\varepsilon) d\varepsilon$, une autre constante qui n'a aucun effet sur les fonctions thermodynamiques. L'idée de Schotte et Schotte est de simuler l'effet Kondo par une distribution $\rho(H_i)$ de champs internes H_i agissant sur l'autre facteur dans F .

$$F_{\text{eff}} = \langle \varepsilon_f - \mu \rangle - kT \int \rho(H_i) \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta g \mu_B (H + H_i) \right] \right\} dH_i \quad (vii)$$

$\rho(H_i)$ doit être forcément symétrique $\rho(H_i) = \rho(-H_i)$ sinon une aimantation spontanée apparaît dans le système pour $H = 0$. $\rho(H_i)$ n'a donc rien à voir avec une densité d'état $\mathcal{K}_f(\varepsilon)$. On ne peut décomposer $\rho(H_i)$ en $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ car le même H_i agit sur les deux niveaux $\uparrow$ et $\downarrow$ dans Z_{eff} . La formule (vii) peut se généraliser aisément au cas d'une impureté magnétique de spin arbitraire S (sans structure interne).

$$F = \langle \varepsilon_f - \mu \rangle - kT \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(H_i) \ln \sum_{\substack{m=-S \\ m \neq 0}}^{+S} \exp \frac{m(H_i + H)}{k_B T} dH_i \quad (viii)$$

Des calculs numériques (méthode de Monte-Carlo) ont permis à Schotte de montrer que ce modèle permettait de retrouver la susceptibilité longitudinale statique du modèle s-d et lui ont aussi permis d'interpréter des courbes d'aimantation d'un alliage AgFe en prenant une forme lorentzienne de la probabilité de champs internes.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(H_i) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{H_i^2 + \Delta^2} \\ \Delta \sim k_B T_K \\ T_K : \text{température Kondo} \end{array} \right.$$

Ce modèle appelle une remarque :

Remarque :

La forme viii) de l'énergie libre montre que nous avons remplacé le problème de l'effet Kondo par celui d'une collection de spins indépendants dans une distribution de champs internes. Il existe souvent une équivalence importante entre une assemblée de (quasi-) particules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac et une collection de systèmes à deux niveaux.

Ce parallèle est un effet de la statistique : ces systèmes à 2 niveaux représentent les 2 états (occupé ou non) d'un même niveau d'énergie. Cette formule de l'énergie libre n'est qu'une extension de cette équivalence : nous décrivons le continuum d'énergie des excitations basse température de l'effet Kondo par une collection de systèmes à $2S+1$ niveaux pour retrouver l'entropie magnétique finale.

Il est intéressant ici de parler d'une approche parallèle pour décrire le comportement d'une impureté magnétique dissoute dans une matrice métallique par le modèle de Coqblin-Schrieffer.

Dans un régime où $H, T \ll D$ (D : largeur de la bande de conduction) la solution de ce modèle par la méthode de "Bethe-Ansatz" [26] sépare la contribution à l'énergie libre des électrons de conduction due aux excitations de charge F_0 de celle due aux fluctuations de spin F_S . La forme de l'énergie libre de l'impureté F_i est exactement semblable à F_S . Cette similarité explique le succès qualitatif des modèles utilisant un schéma de liquide de Fermi où les excitations du système sont décrites par un gaz de quasi particules avec une densité d'état à 1 particule $g(\epsilon)$ et de spin J :

$$F^i = - k_B T \sum_{m=-J}^{+J} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon - mH) \ln[1 + \exp(-\epsilon/kT)] d\epsilon \\ + k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon) \ln[1 + \exp(-\epsilon/kT)] d\epsilon.$$

. On soustrait l'énergie libre d'un gaz de fermions de spin nul car seules les excitations de spin contribuent à l'énergie libre de l'impureté (une impureté non magnétique n'a pas de contribution à l'énergie libre).

. Seule la partie symétrique de la densité d'état joue un rôle dans les grandeurs thermodynamiques. Sans perte de généralité, on peut donc prendre $g(\epsilon) = g(-\epsilon)$ avec le niveau de Fermi à $\epsilon = 0$.

Pour $S = 1/2$ et $H = 0$, on obtient :

$$F^i = -kT \int_{-\infty}^{+\infty} g(\epsilon) \ln(1 + \exp(-\frac{\epsilon}{kT})) d\epsilon.$$

Cette formule est mathématiquement identique à :

$$F = -kT \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(H_i) \ln(\exp \frac{H_i}{2kT} + \exp - \frac{H_i}{2kT}) dH_i$$

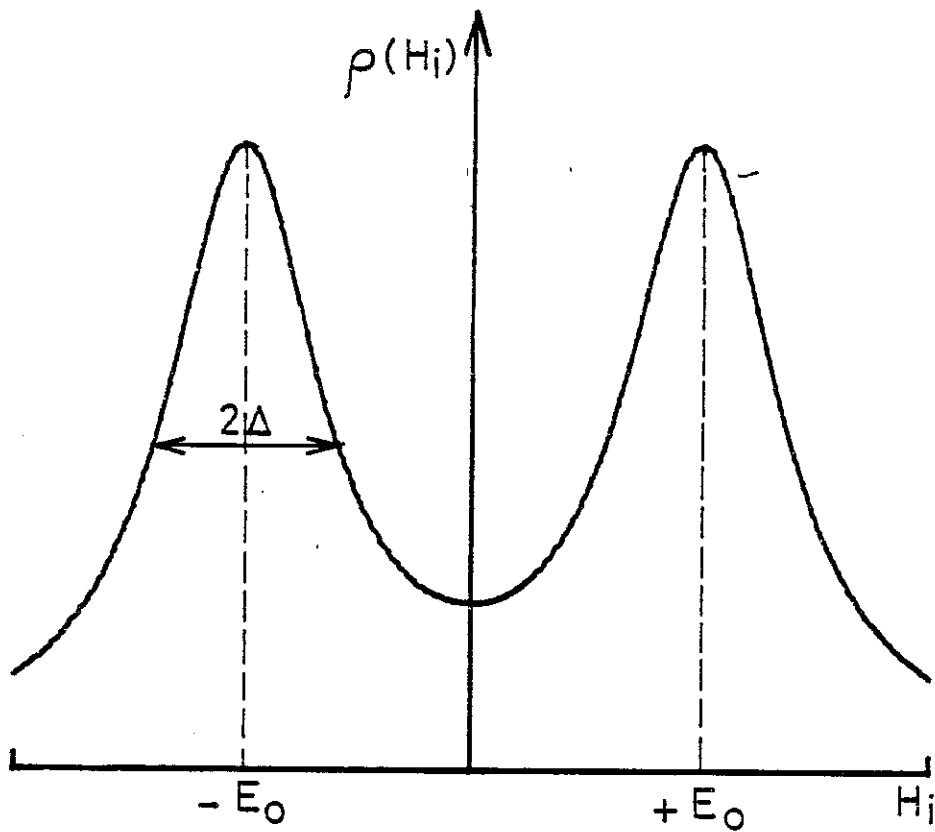
car les fonctions g et ρ sont symétriques.

Bien que $\rho(H_i)$ n'ait rien à voir avec une densité d'état, ainsi que nous l'avons souligné (notamment on normalise ρ pour retrouver l'entropie de l'état fondamental lorsque $T \rightarrow +\infty$), nous nous servons de cette égalité des 2 formules (pour $S = 1/2$ et $H = 0$) pour discuter la signification physique du modèle (paragraphe III.4.5). Cette analogie formelle présente au moins l'avantage de nous avoir suggéré une extension simple du modèle de Schotte en prenant non plus une distribution lorentzienne mais deux lorentziennes décalées par rapport à l'origine. L'introduction d'une énergie caractéristique E_0 décrivant ce décalage reproduit l'idée de l'ouverture d'un (pseudo-) gap dans la densité d'état des excitations par hybridation.

MODELE

$$F = -kT \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(H_i) \ln \sum_{m=-S}^{+S} \exp \frac{m(H_i + H)}{kT} dH_i$$

$$\rho(H_i) = \frac{\Delta}{2\pi} \left[\frac{1}{(H_i^2 + E_0)^2 + \Delta^2} + \frac{1}{(H_i - E_0)^2 + \Delta^2} \right]$$



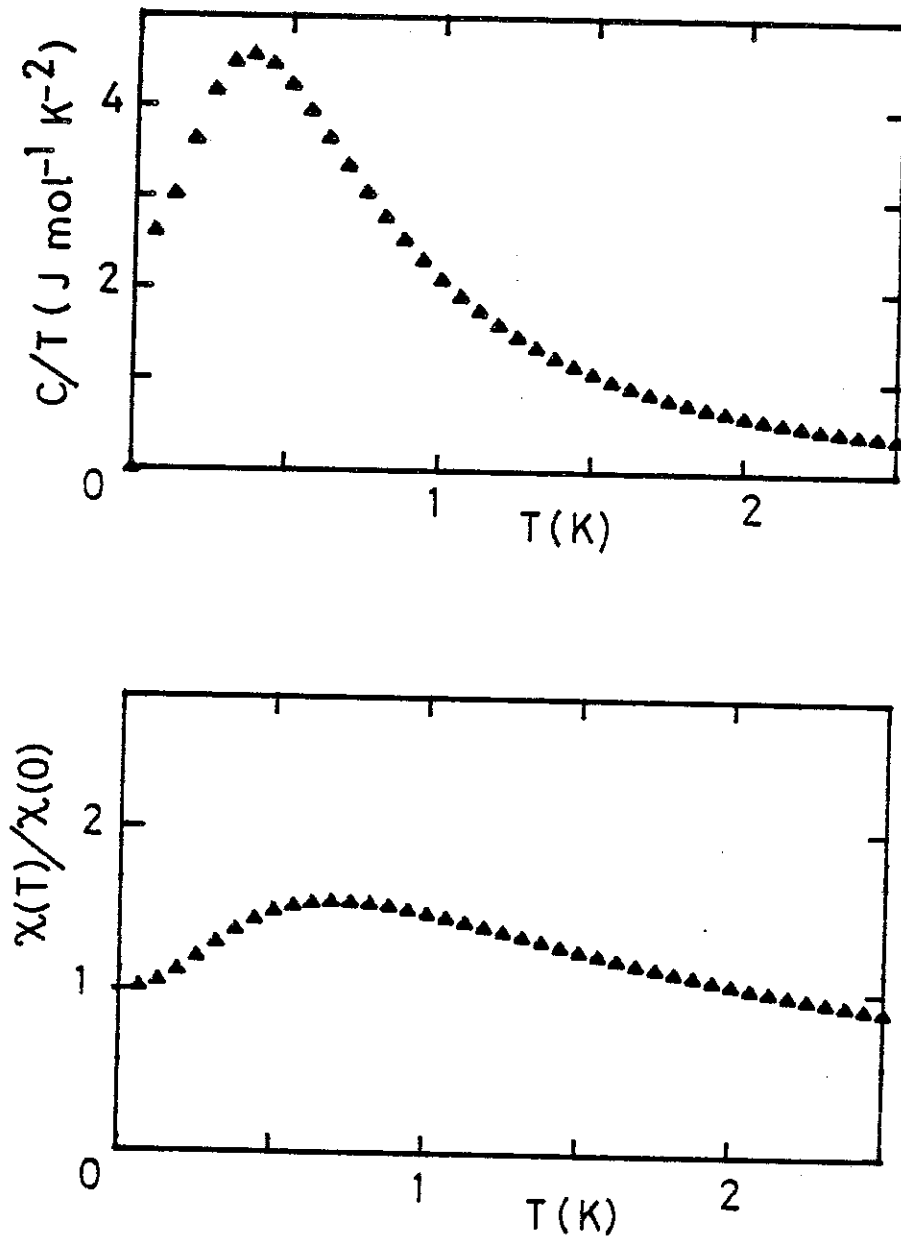


Figure III.4.3.1a : Variations thermiques de la susceptibilité et du rapport de la chaleur spécifique sur la température calculés pour le choix suivant de paramètre :

$$\begin{aligned} E_0 &= 1,4 \text{ K} \\ \Delta &= 0,7 \text{ K} \end{aligned}$$

III.4.3 - Solution non magnétique

III.4.3.1 - Effet en température à pression et champ nuls - Application à CeAl₃

Dans ce modèle, les fonctions thermodynamiques C , χ , M sont explicitement calculables [41] à condition d'introduire un "cut-off" dans la distribution lorentzienne. Ce cut-off disparaît dans les formules des dérivées de l'énergie libre. On obtient pour $S = 1/2$ (l'état fondamental dans CeAl₃ est un doublet $\pm 3/2$) [42] :

$$C = k \sum_{\alpha=-1,1} \operatorname{Re} \{ z [1 - z \psi'(1/2+z)] \}$$

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{4\pi^2 kT} \sum_{\alpha=1,-1} \operatorname{Re} \psi'(1/2+z)$$

$$M = \frac{g\mu_B}{2\pi} \sum_{\alpha=-1,1} \operatorname{Im} \psi(1/2+z)$$

$$\text{avec } z = \frac{\Delta + i(\alpha E_0 + g\mu_B H)}{2\pi kT}$$

ψ : dérivée de la fonction gamma.

Nous avons appliqué ces formules au cas de CeAl₃. CeAl₃ est l'archetype des composés Kondo qui ne s'ordonnent pas à basse température [43]. Des mesures [31] thermiques et magnétiques montrent que la variation thermique de C/T présente un maximum à $T \sim 350$ mK ainsi que celle de la susceptibilité à $T \sim 700$ mK. Ces résultats sont cohérents avec le choix suivant des paramètres (voir Fig. III.4.3.1a).

$$\begin{cases} E_0 = 1,4 \text{ K} \\ \Delta = 0,7 \text{ K} \end{cases}$$

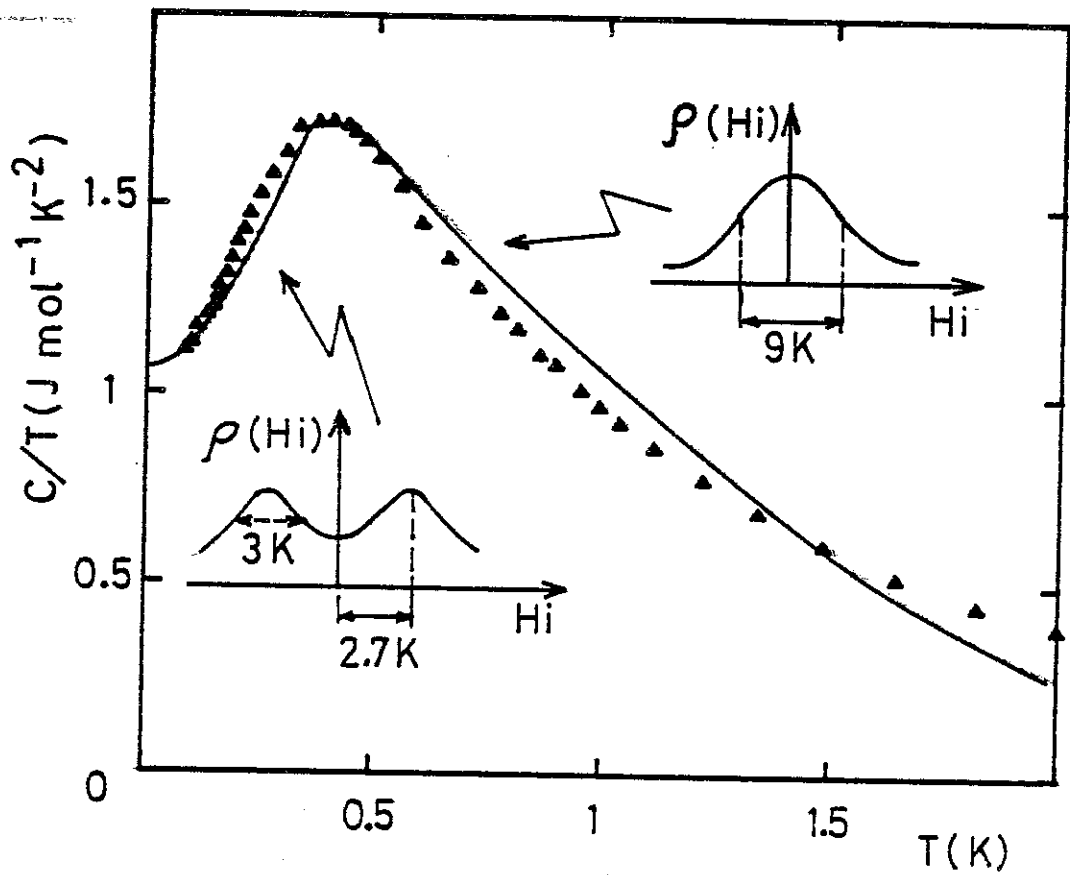


Figure III.4.3.1b : Analyse des mesures de chaleur spécifique de la référence [43]

Δ points expérimentaux

— courbe calculée pour le jeu de paramètres suivants :

- . $T < 0,37 \text{ K}$ $\begin{cases} E_0 = 2,7 \text{ K} \\ \Delta = 1,5 \text{ K} \end{cases}$
- . $T > 0,37 \text{ K}$ $\begin{cases} E_0 = 0 \\ \Delta = 4,5 \text{ K} \end{cases}$

Toutefois, pour une analyse détaillée de la variation thermique de la chaleur spécifique en champ nul (voir courbe III.4.3.1b), il faut considérer deux cas :

$$\begin{array}{ll} \cdot T < 0,37 \text{ K} & \begin{cases} E_0 = 2,7 \text{ K} \\ \Delta = 1,5 \text{ K} \end{cases} \\ \cdot T > 0,37 \text{ K} & \begin{cases} E_0 = 0 \\ \Delta = 4,5 \text{ K} \end{cases} \end{array}$$

Ce changement de régime pour une température T^* voisine de 0,4 K est aussi observé en résistivité électrique, en susceptibilité, en dilatation thermique et en pouvoir thermoélectrique [31] :

- Le régime haute température est cohérent avec un modèle d'impureté Kondo. Ici on trouve $T_K \approx 4,5 \text{ K}$.
- Le régime basse température est décrit dans un formalisme de liquide de Fermi supportant l'idée du développement d'une cohérence de l'effet Kondo : les électrons de conduction diffusent de manière cohérente sur les atomes de Ce.

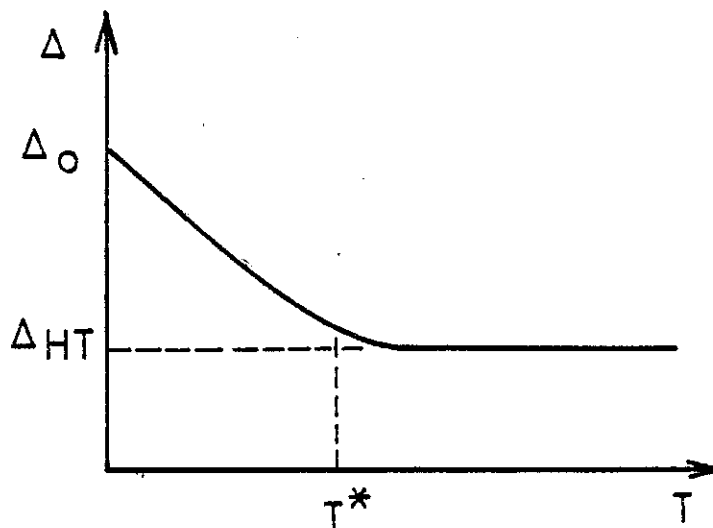
En dessous de $T^* = 0,37 \text{ K}$, la chaleur spécifique de CeAl_3 semble suivre une loi du type $C = T + T^2$ [43]. Pour interpréter cette contribution variant quadratiquement avec T en terme électronique, il faut prendre une densité d'état variant avec la température ou faire intervenir une dimensionalité réduite (anisotropie ?). Une densité d'état indépendante de la température à 3 dimensions donne seulement des termes d'ordre impair (développement de l'intégrale de Sommerfeld).

Une dépendance en température de la température Kondo permet aussi de retrouver un maximum de C/T en fonction de T :

$$\rho = \frac{\Delta(T)}{\pi} \frac{1}{H_i^2 + \Delta(T)^2} \quad \Delta \sim k_B T_K,$$

sans être obligé d'introduire deux lorentziennes décalées par rapport à l'origine. Il faut alors écrire des équations de self-consistance (de la même forme que celles écrites pour le traitement d'un ordre magnétique par un champ moléculaire) pour tenir compte du fait que ce sont les interactions entre site Kondo qui déterminent la dépendance en température de T_K .

Une loi linéaire en température permet de trouver une contribution en T^2 pour la chaleur spécifique.



Dépendance en température de la température Kondo pour trouver une chaleur spécifique en T^2 en dessous de T^* .

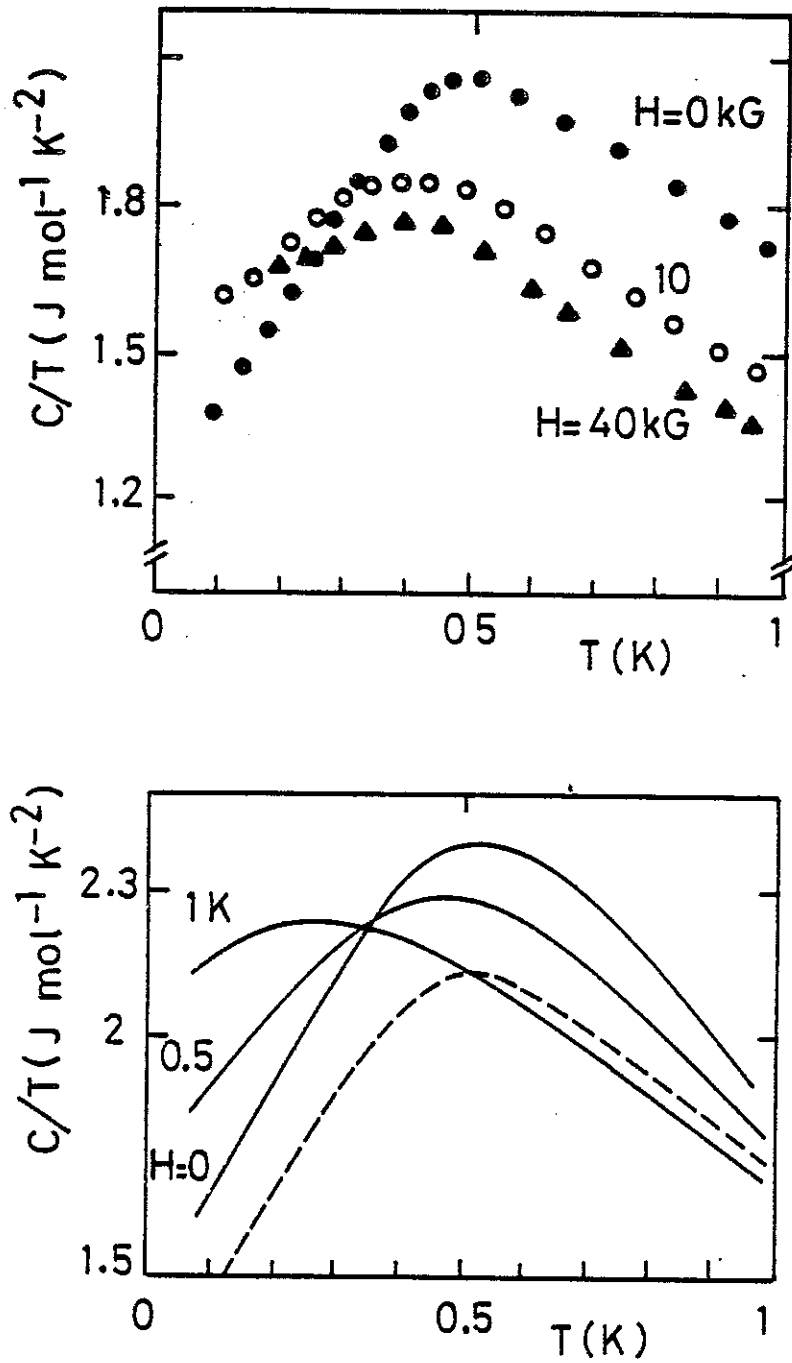


Figure III.4.3.2a : La figure du haut montre les résultats expérimentaux [44] dans un diagramme $C/T = f(T)$ sous champ magnétique. La figure du bas représente les calculs de notre modèle (H étant exprimé en Kelvin) (trait plein). La courbe en pointillé représente la courbe expérimentale de la figure du haut en champ nul.

Dans ce modèle avec une seule lorentzienne, il faut aussi introduire une dépendance en champ pour reproduire le comportement de χ et de M . Notre modèle a l'avantage de décrire les résultats expérimentaux avec seulement deux paramètres E_0 et Δ indépendants du champ et de la température.

III.4.3.2 - Effet du champ - CeAl_3 , CeRu_2Si_2 et UPt_3

Notre modèle prévoit un renforcement initial du terme linéaire de la chaleur spécifique sous champ magnétique comme observé expérimentalement et il est en bon accord qualitatif avec les mesures expérimentales de la référence [44] (figure III.4.3.2a).

Le calcul de l'aimantation donne un résultat identique (mis à part la constante de Curie haute température) que celui effectué dans un modèle de Friedel où le niveau lié virtuel ne se trouve pas exactement au niveau de Fermi [45] (figure III.4.3.2b). La courbe d'aimantation présente un point d'inflexion dans un diagramme $M(H)$. M tend

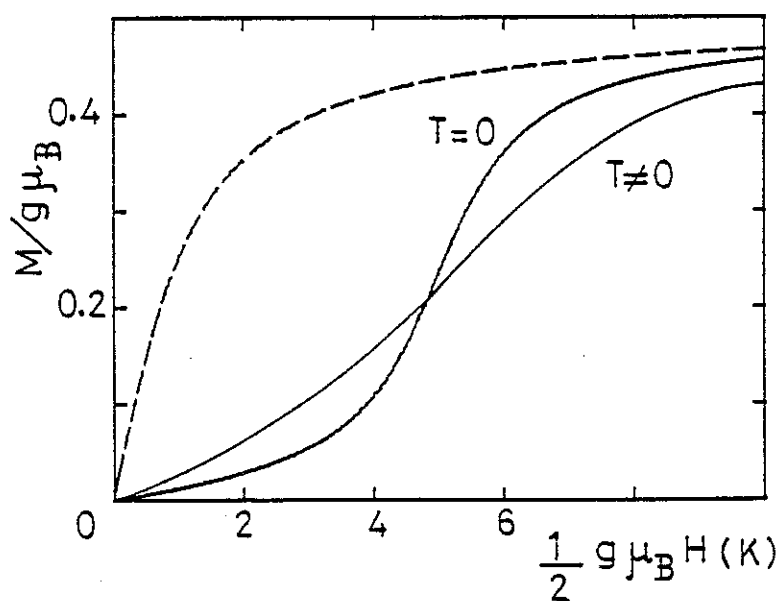


Figure III.4.3.2b : Courbes d'aimantation du modèle à différentes températures. La courbe en pointillé représente une fonction de type Brillouin pour une aimantation "classique" obtenue avec $E_0 = 0$.

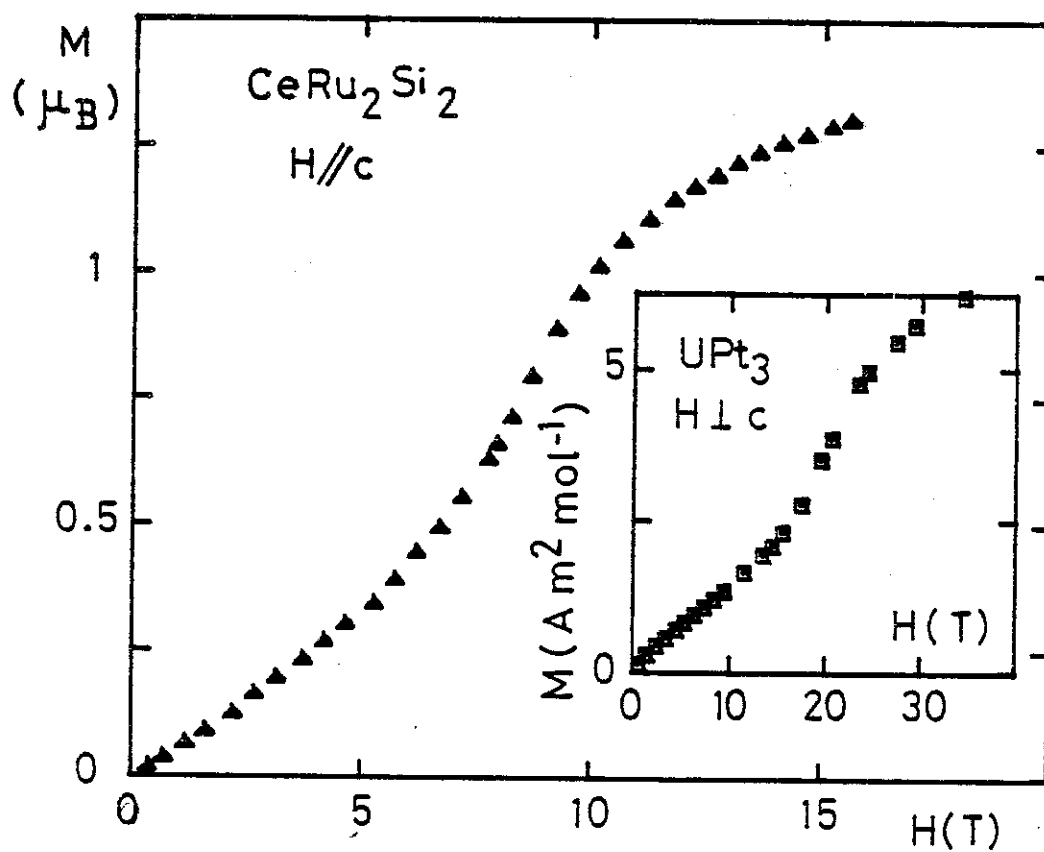


Figure III.4.3.2c : Aimantation de CeRu_2Si_2 à 4,2 K [47].
L'encart montre l'aimantation de UPt_3 [46].

ensuite asymptotiquement vers la valeur du moment à saturation. L'effet de la température est de rendre moins visible cette sorte de "transition métamagnétique". Le modèle reproduit donc l'idée d'une non linéarité de $\chi(H)$, avec $\chi(H) \gtrsim \chi(0)$ même pour des champs faibles, rencontrée dans la plupart des composés semblables à CeAl_3 .

Ce type d'aimantation a été clairement mis en évidence dans UPt_3 [46] et dans CeRu_2Si_2 [47] (Fig. III.4.3.2c).

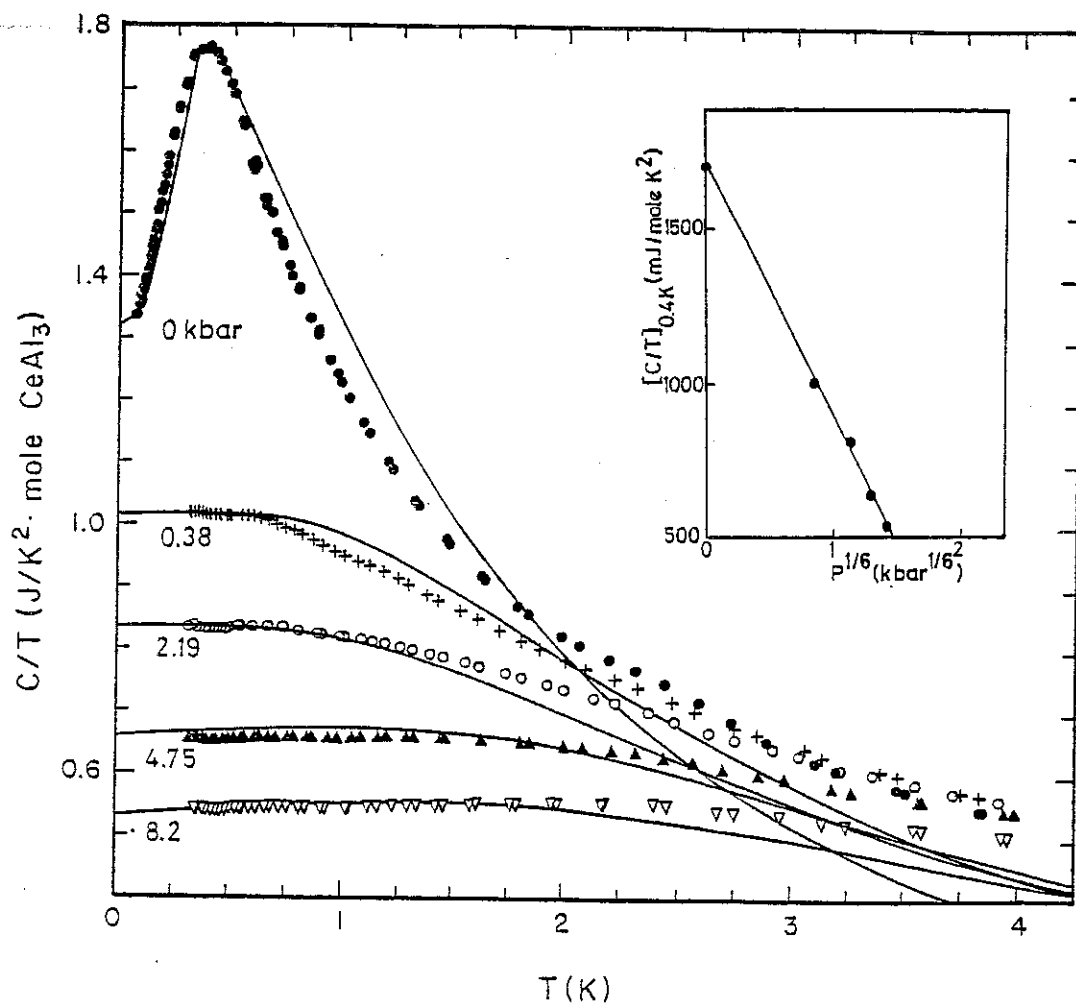


Figure 111.4.3.3a : Chaleur spécifique sous pression de CeAl_3 . Les traits pleins correspondent aux courbes utilisant les paramètres du tableau 1. Les points expérimentaux sont ceux de la référence [43]. L'encart souligne la non linéarité de l'effet de la pression.

III.4.3.3 - Effet de la pression - Application à CeAl_3

En utilisant les expériences récentes de chaleur spécifique de CeAl_3 sous pression de N. Phillips [43], nous avons pu calculer la variation sous pression des paramètres de notre modèle. La chaleur spécifique a été mesurée entre 0,3 et 20 K jusqu'à une pression de 8,2 kbar (Fig. III.4.3.3a). Les résultats montrent que la mesure est extrêmement sensible à la pression. A $T = 0,4$ K (maximum de C/T à $P = 0$), C est réduit d'un facteur 3,2 pour une pression de 8,2 kbar, la moitié de cette décroissance ayant déjà eu lieu pour $P = 0,4$ kbar. La non linéarité de l'effet de la pression est illustrée par l'encart de la figure III.4.3.3a. $[C/T]_{0,4 \text{ K}}$ suit une loi empirique en $P^{1/6}$. Le maximum de C/T disparaît même pour les plus petites pressions. Le tableau 1 ci-dessous résume les valeurs des paramètres aux différentes pressions. Les courbes correspondantes sont tracées sur la figure III.4.3a.

P kbar	E_0 (K)	Δ (K)	$E_0 + \Delta$ (K)
0	2.7	1.5	4.2 (T < 0.37)
0	0	4.5	4.5 (T > 0.37)
0.38	4	6	10
2.2	4.7	7.6	12.3
4.75	6.5	8.1	14.6
8.2	8	10	18

Tableau 1 : Variation des paramètres E_0 et Δ sous pression.

Les données sont donc consistantes avec l'effet classique de l'augmentation de T_K avec la pression.

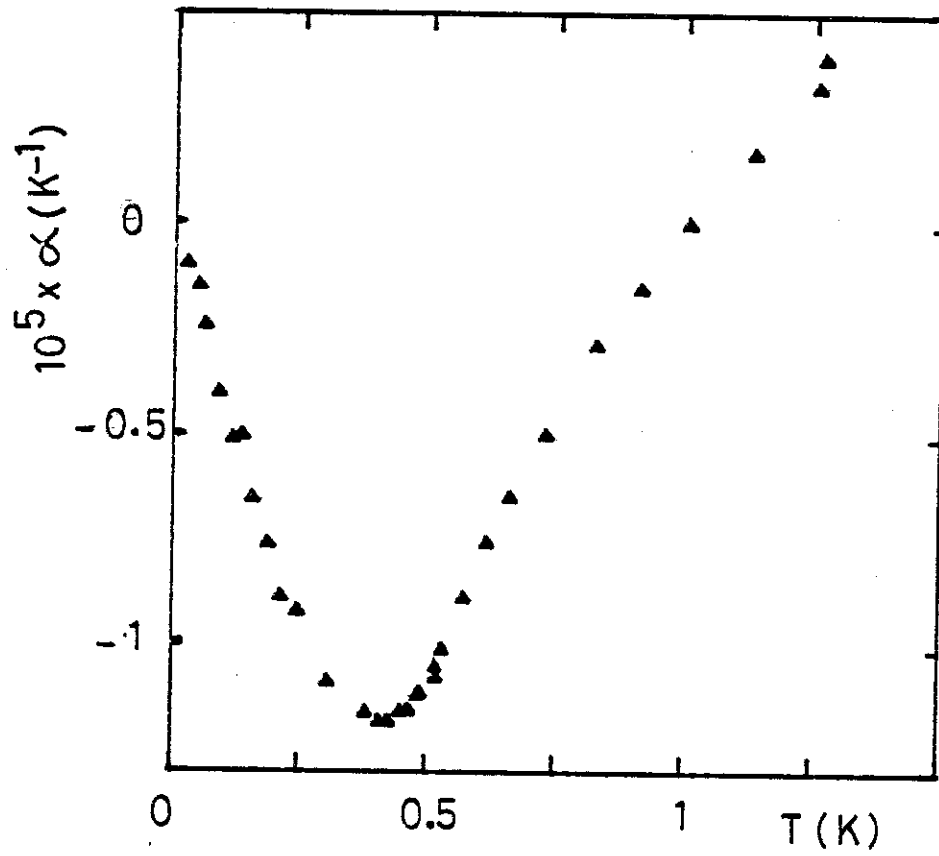


Figure III.4.3.3b : Dilatation thermique de CeAl_3 fonction de la température.

Il est intéressant de comparer les mesures de dilatation thermique [48] $\alpha(T) = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ avec $C(P)$ grâce à la relation :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = - \frac{1}{V} \frac{\partial (C/T)}{\partial P} \quad (i)$$

On peut donc estimer $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ à partir de la différence $C/T (P=0,4) - C/T (P=0)$. Pour des températures $T \geq 1$ K, l'accord est satisfaisant :

- $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ (calculé d'après les données $C(P)$) change de signe vers 2,5 K alors que la valeur mesurée change de signe vers 2 K.

- Entre 2,5 et 10 K, $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ (calculé) a une valeur moyenne égale à $-0,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Les mesures sont sensiblement constantes dans cet intervalle et égales à $-0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Pour des températures plus basses, le désaccord devient important. Alors que $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ (mesuré) devient à nouveau négatif pour $T \lesssim 0,5$ K, il n'y a pas de variation positive correspondante de $\frac{\partial (C/T)}{\partial P}$ (voir figure). Il est probable que ce changement de comportement de la variation de la chaleur spécifique doit s'opérer à des pressions plus faibles $0 < P < 0,4$ kbar pour satisfaire l'égalité thermodynamique (i). A basse pression, il faut prendre des précautions expérimentales pour assurer une bonne hydrostaticité, ce qui peut rendre les mesures assez délicates.

Nous avons calculé le rapport m^*/m par extrapolation du terme linéaire de la chaleur spécifique jusqu'à $T = 0$ K (tableau 2). Ceci permet d'estimer les coefficients de Gruneisen $\Omega(m^*)$.

$$\Omega(m^*) = \frac{\partial \ln m^*}{\partial \ln V} \quad (V \text{ volume molaire})$$

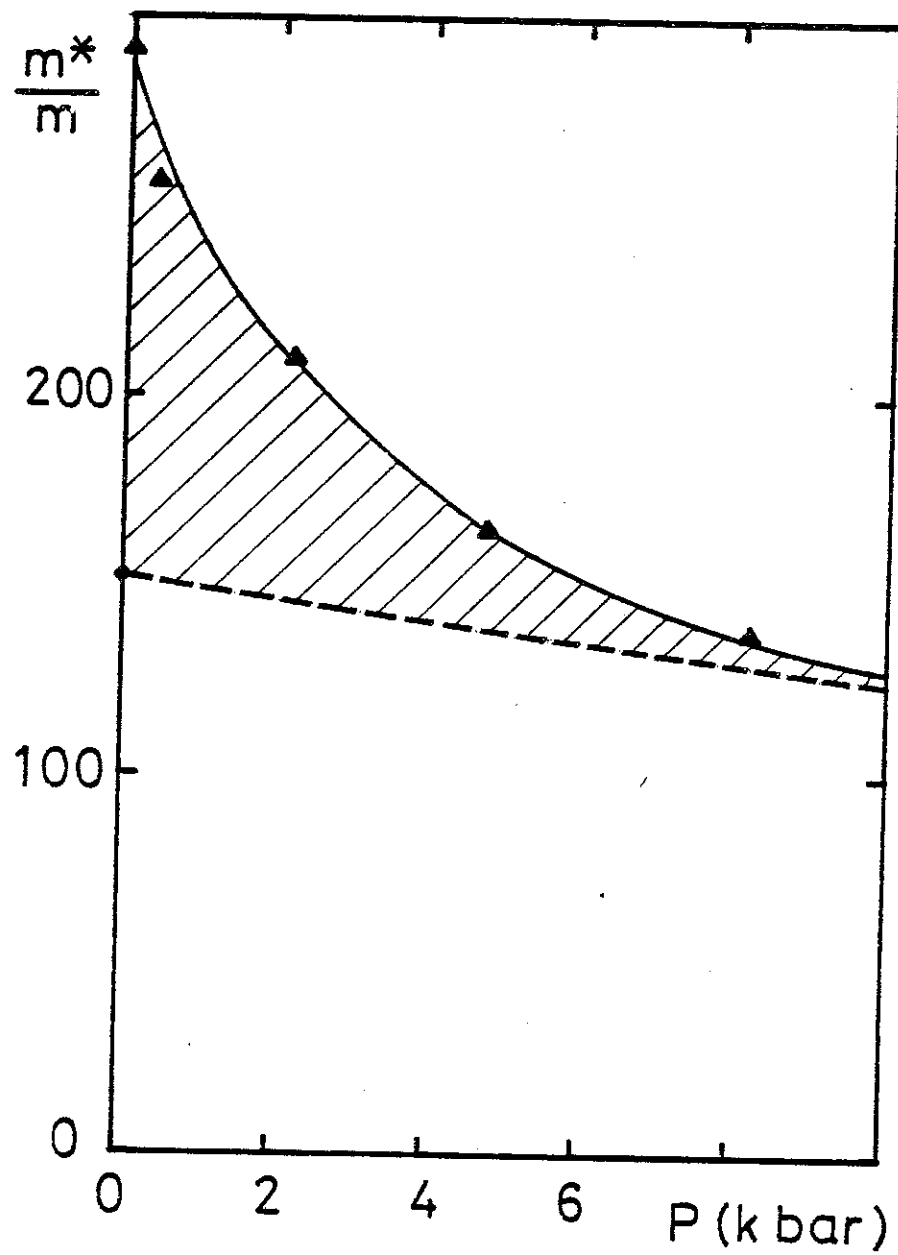


Figure III.4.3.3c : Variation de la masse effective m^* en fonction de la pression.

▲ points expérimentaux

--- m_b (masse de bande) = $m_b(0) \exp(K\Omega p)$ avec $\Omega = +10$.

La zone hachurée représente le renforcement de masse dû aux corrélations.

P kbar	γ mJmole ⁻¹ K ⁻²	m^*/m	$\Omega(m^*)$
0	1,164	291	168
.38	1,024	256	56
2.2	838	209.5	47
4.75	657	164.5	26
8.2	549	137.5	

Tableau 2 : Calcul des masses effectives et des coefficients de Gruneisen correspondants à différentes pressions.

Pour des composés de valence intermédiaire tels que CeSn₃, CeBe₁₃ et CePd₃, $\Omega(m^*)$ est de l'ordre de 10 [49]. La décroissance rapide du coefficient de Gruneisen de CeAl₃ peut être interprétée comme une approche du régime valence intermédiaire par application d'une pression [50]. L'augmentation du T_K sous pression permet de retrouver les $2J+1$ canaux de diffusion de la configuration $4f^1$ diminuant le couplage intersite J_{ij} [51]) et favorisant l'hybridation avec la configuration $4f^0$. En effet, lorsque T_K devient plus grand que le champ cristallin, ce dernier va sembler s'effondrer car le moment angulaire a été bloqué par un processus électronique.

Si on admet qu'à $P = 10$ kbar on a retrouvé un coefficient de Gruneisen égal à celui d'un composé de valence intermédiaire et qu'à cette pression les corrélations intersites ont été détruites, la masse effective $m^* \sim 125 m$ ($\gamma \sim 500$ mJmol⁻¹K⁻¹) est due à une simple renormalisation de bande. Par extrapolation jusqu'à $P = 0$ en supposant $\Omega = 10$ et une compressibilité κ constante, $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -2.10^{-6}$ bar⁻¹, ceci donne une masse de bande m_b à $P = 0$ égale à

$$m_b(P=0) = m_b(P=10) \exp(-\kappa \Omega P) \quad (\text{Fig. III.4.3.3c}),$$

soit $m_b(P=0) \sim 152 m$. La forte masse effective de $CeAl_3$ serait principalement due à un effet de renormalisation des bandes, l'augmentation de masse due aux corrélations n'atteignant qu'un facteur $m^*/m_b = 291/152 \sim 1.9$. L'origine physique de m_b peut être attribuée à une faible délocalisation des électrons f : le faible nombre de particules participant au transport (valence quasi entière) explique une masse effective apparente très grande ($m_b \sim 150$).

En utilisant la loi empirique [49] selon laquelle γ est approximativement proportionnel à l'inverse de la température T_M^0 où la résistivité passe par un maximum, nous pouvons estimer d'une autre manière les mêmes quantités. Pour des pressions de 0 et de 16 kbar, T_M^0 est respectivement à 34 et à 70 K. Ceci prévoit donc $\gamma(P=16 \text{ kbar}) \sim 565 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ qui est à comparer avec $\gamma(P=16 \text{ kbar}) = \gamma_{\text{bande}}(P=0)\exp(\kappa\Omega P) = 435 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$. L'accord reste satisfaisant vu les approximations grossières que nous avons utilisées.

Il est aussi important de comparer $CeAl_2$ et $CeAl_3$ car la température de Kondo dans leur phase paramagnétique ($T > T_K \sim 5 \text{ K}$) est semblable (résistivité, demi-largeur de la raie quasi élastique des neutrons $\Gamma/2$ ($T=0$)).

	μ_{eff}	θ_{HT}	$\Gamma/2$ ($T=0$)
$CeAl_3$	2,63	46	0,5
$CeAl_2$	2,52	32	0,5

Tableau 3 : Comparaison de $CeAl_3$ avec un composé ordonné $CeAl_2$. μ_{eff} : moment effectif à haute température. θ_{HT} : température de Curie haute température.

A haute température ($T > T_K$), le couplage des ions cérium avec la mer de Fermi doit être similaire pour les deux composés. L'apparition d'un ordre magnétique dans CeAl_2 opposée à la persistance d'une phase normale jusqu'à 0 K pour CeAl_3 peut être aussi utilisée pour estimer l'augmentation de masse liée aux interactions entre particules et non à un simple effet de bande. La chute d'entropie à la température de T_N dans CeAl_2 doit principalement être associée au blocage des corrélations entre les fermions lourds (figure III.4.3.3d).

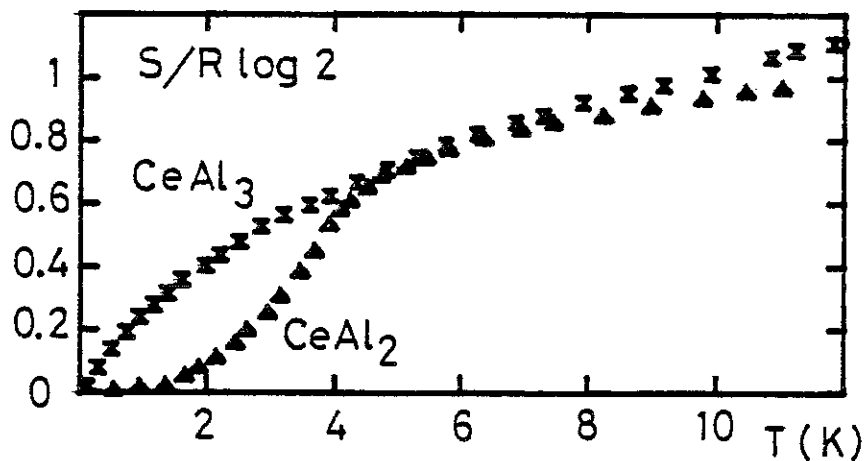


Figure III.4.3.3d : Entropie de CeAl_3 et de CeAl_2

Les propriétés de CeAl_2 s'interprètent bien dans un modèle d'impuretés Kondo indépendantes, soumises à un champ moléculaire uniforme. Si on attribue la valeur du terme linéaire en température de la chaleur spécifique de ce composé ($\gamma \approx 150 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) à un simple effet de bande sans corrélation intersites et si on admet que la masse de bande est identique pour ces deux composés, cela conduit à des rapports pour CeAl_3 de m_b/m et de m^*/m_b égaux respectivement à 37,5 et 8.

Suivant les hypothèses faites, l'augmentation de masse due aux corrélations n'atteint qu'un facteur de l'ordre de 2 à 8. Une analyse [52] de $C(P)$ par une théorie de fluctuations de spins du composé UPt_3 ($\gamma \approx 420 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) donne une valeur quasi constante suivant la pression pour le rapport m/m_b voisine de 1,6.

III.4.4 - Solution magnétique - Application à CaB₆

Dans le cadre de notre modèle, il est possible de discuter l'apparition d'un ordre magnétique [53] en introduisant des constantes de couplage intersites J_{ij} réduites à l'action d'un champ moléculaire $H_M \sim J_{ij}M$. Pour un simple antiferromagnétique "up and down" $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ en champ nul, l'aimantation des deux sous-réseaux sont opposées et on se ramène au cas d'un ferromagnétique :

$$M(H_M) = \frac{g\mu_B H_M}{2J'} \quad \text{avec } J' = -J$$

Dans cette approche, le champ moléculaire H_M est donné par l'équation implicite :

$$M = -\frac{F}{H} \Big|_{H=H_M} = \frac{g\mu_B H_M}{2\bar{J}} \quad (i)$$

avec $\bar{J} = -nJ$ n : nombre de 1ers voisins

soit :

$$\boxed{H_M(T) = \frac{\bar{J}}{\pi} \sum_{\alpha=-1,1} \text{Im}\{(2S+1)\psi[1+(2S+1)z] - \psi(1+z)\} \quad (ii)}$$

$$z = \frac{\Delta + i(g\mu_B H_M(T) + \alpha E_0)}{2\pi kT}$$

La constante de couplage $\bar{J}$ fixe la température d'ordre T_N par l'équation suivante :

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \frac{g\mu_B}{2\bar{J}} \quad \text{à } T = T_N$$

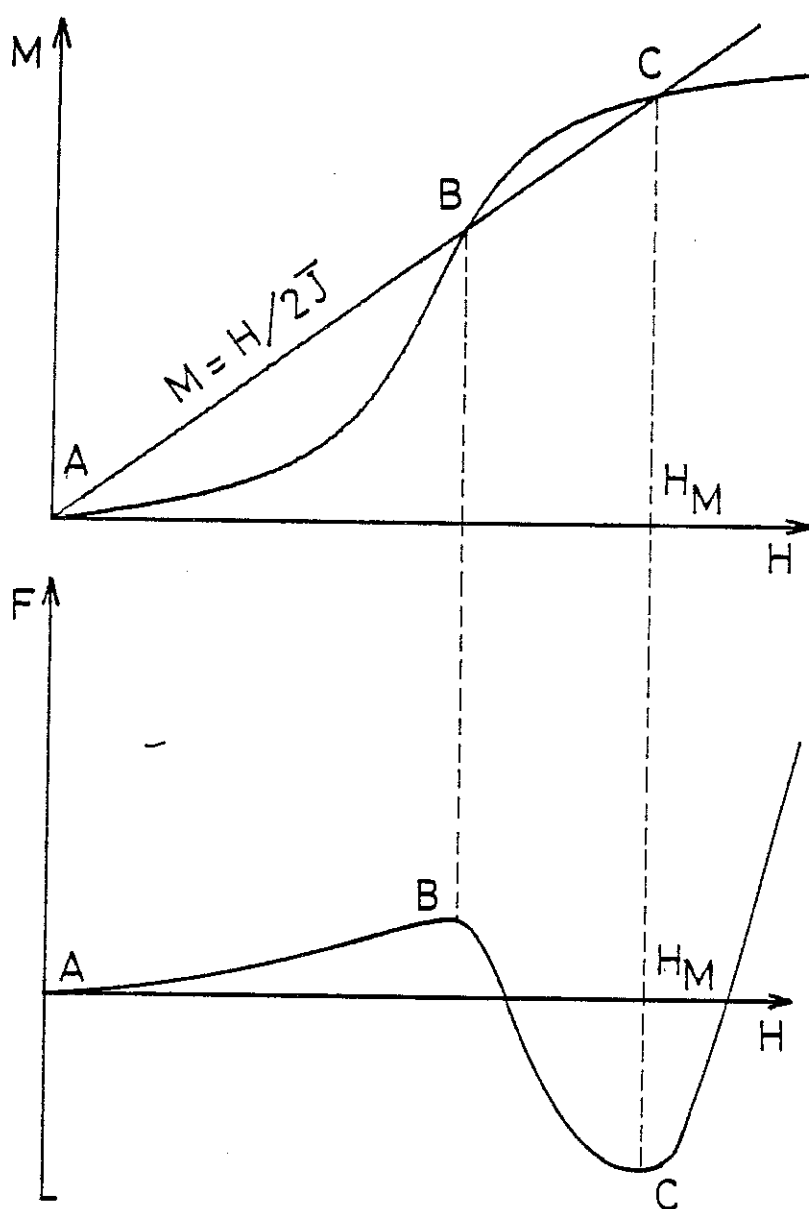


Figure III.4.4a : Variation sous champ de l'aimantation et de l'énergie libre dans un modèle de champ moléculaire.

soit

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 = \frac{\bar{J}}{2\pi^2 k T_N} \sum_{\alpha} \operatorname{Re} \{ (2S+1)^2 \psi' [1+(2S+1)z] - \psi'(1+z) \} \\ z = \frac{\Delta + i(g\mu_B H_M(T_N) + \alpha E_0)}{2\pi k T_N} \end{array} \right. \quad (iii)$$

L'introduction d'une énergie de "splitting" E_0 change qualitativement le comportement de l'aimantation (cf. paragraphe III.4.3). La courbe n'a plus une forme de type Brillouin mais présente un point d'inflexion. Ceci change complètement le traitement en champ moléculaire (Fig. III.4.4a).

L'équation (ii) a trois solutions :

- par opposition au cas $E_0 = 0$, la solution non magnétique (solution A) est métastable,
- la solution B est instable,
- la solution C est celle d'énergie libre minimale : la solution magnétique H_M présente une discontinuité à $T = T_N$. La transition devient du premier ordre.

Maintenant, l'expression de la chaleur spécifique doit s'écrire sous la forme suivante, due à la dépendance en température de H_M :

$$C = k \sum_{\alpha=1, -1} \operatorname{Re} \{ z [2S+1] \frac{\partial z}{\partial T} (\psi'(1+(2S+1)z) - \psi'(1+z)) \} \\ \text{avec } z = \frac{\Delta + i(g\mu_B H_M(T) + \alpha E_0)}{2\pi k T}$$

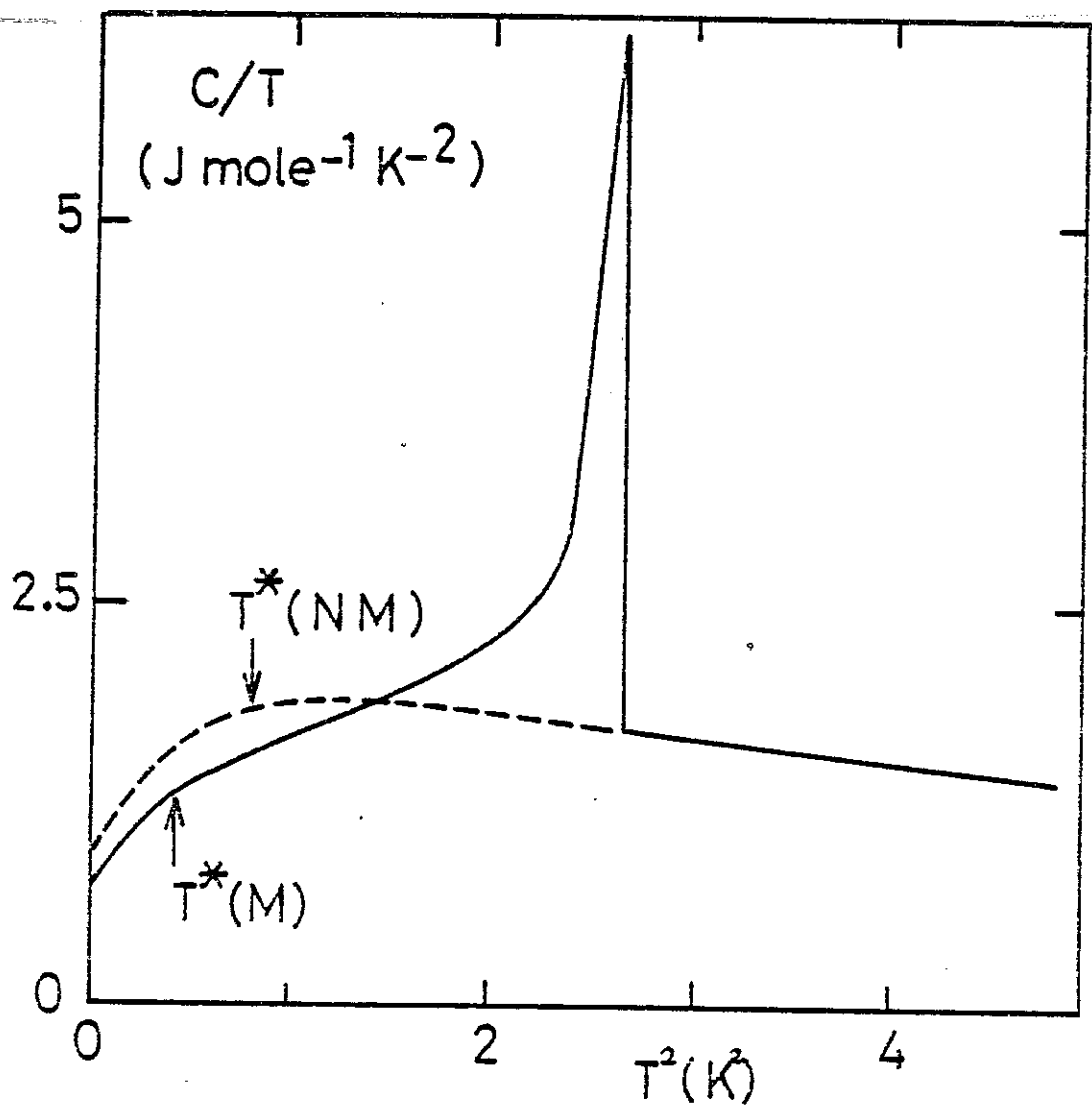


Figure III.4.4b : Résultats du modèle

Pour $\begin{cases} \Delta = 2 \text{ K} \\ E_0 = 5 \text{ K} \\ S = 3/2 \end{cases}$ dans un diagramme $C/T = f(T^2)$:

— solution magnétique
 --- solution non magnétique.

La figure III.4.4b montre les résultats pour $\Delta = 2$ K, $E_0 = 5$ K et $S = 3/2$ (l'état fondamental de CeB_6 est un quadruplet).

Pour ce jeu de paramètres, on obtient à basse température :

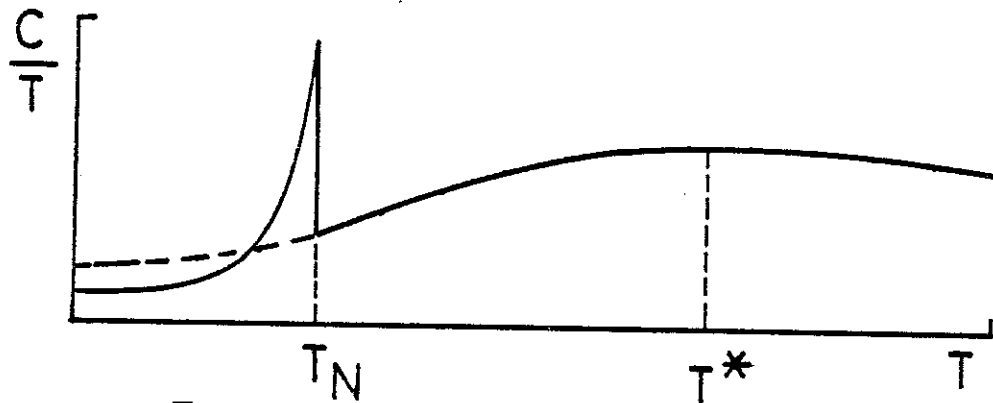
$$\begin{cases} \gamma = 600 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2} \\ \beta \sim 1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-4} \end{cases}$$

Les résultats expérimentaux sont compatibles avec $E_0 \sim 7$ K et $\Delta \sim 1$ K.

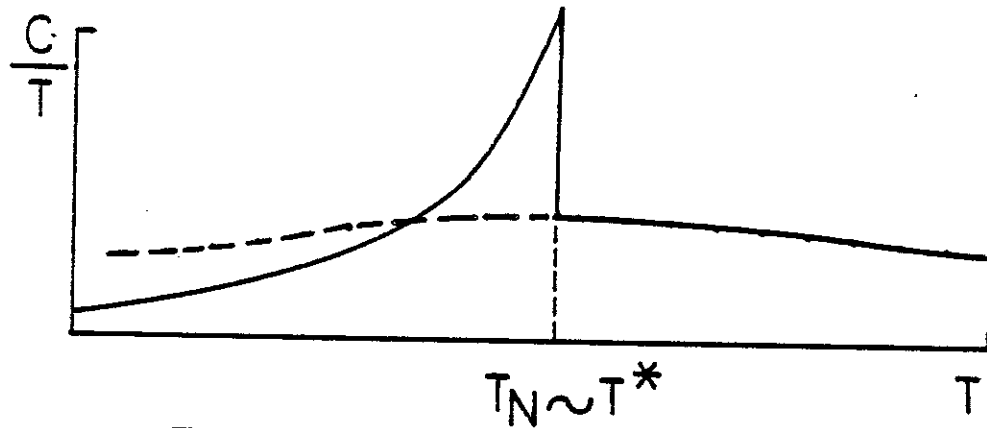
Le modèle présenté prévoit plusieurs cas suivant les valeurs du rapport $\bar{J}/E_0$.

1er cas : $J/E_0 < \text{valeur critique}$: pas d'ordre magnétique.

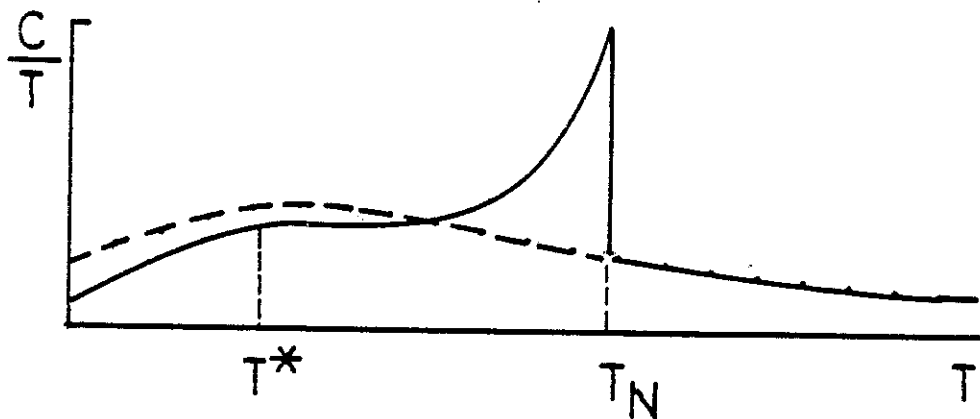
2ème cas : Valeur critique $< \bar{J}/E_0 \ll 1$



3ème cas : $\bar{J}/E_0 \sim 1$



4ème cas : $\bar{J}/E_0 \gg 1$



III.5 - DISCUSSION

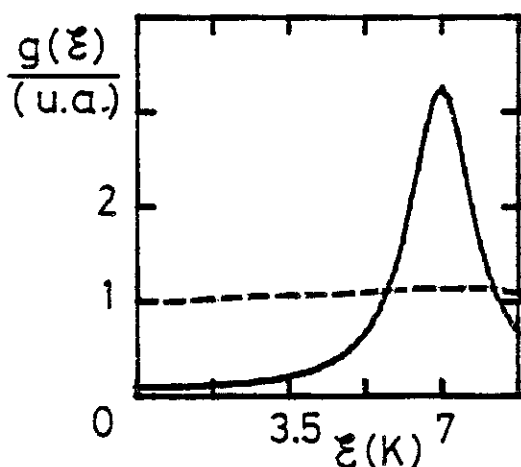
III.5.1 - Dégénérescence ou cohérence ?

Le changement de régime dans la variation thermique de C/T de CeB_6 et de TmS semble donc pouvoir s'interpréter dans un modèle de type Schotte où la distribution de champs internes est décalée par rapport à l'origine, c'est-à-dire pour un champ nul à une structure dans la densité d'état effective des excitations basse énergie située au niveau de Fermi. Cet effet peut se discuter en termes de dégénérescence du moment angulaire J ou de cohérence.

La solution exacte du modèle de Coqblin-Schrieffer [26] pour $J > 1$ prévoit un tel résultat à basse température. Toutefois, le creux dans la densité d'état obtenu pour une dégénérescence de 4 par inversion de l'équation

$$C(T) = 2J \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\epsilon) (\epsilon/2kT)^2}{\cosh^2(\epsilon/2kT)} d\epsilon$$

à partir de ces calculs exacts est beaucoup plus faible que celui expliquant nos résultats.



Densité d'état fonction de l'énergie.
 — nos calculs
 --- modèle de Coqblin-Schrieffer
 pour $J = 3/2$ [26]

De plus, dans le cas de CeB_6 , la dégénérescence du Γ_8 doit être partiellement levée par les interactions quadrupolaires. L'augmentation du γ sous champ serait alors un effet dû au "splitting" du Γ_8 en deux doublets séparés par une énergie Δ de l'ordre de la température Kondo totale définie pour $\Delta = 0$ [54].

Ce problème est très difficile. La très grande sensibilité de cet effet à la stoechiométrie est plutôt favorable à une interprétation où la cohérence serait détruite par dilution. Le changement de régime peut donc aussi s'interpréter comme un cross-over vers un régime cohérent identique à celui d'une phase non magnétique (CeAl_3) malgré l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance. A la température d'ordre T_N , une partie seulement des moments $4f$ s'ordonne et, en dessous d'une température $T^* < T_N$, la partie non ordonnée se couple dynamiquement aux électrons de conduction, le creux dans la densité d'état s'interprétant comme un pseudo-gap d'hybridation. Cette interprétation souligne notamment l'importance de se placer à une température $T^* < T_N$ pour une recherche expérimentale des modes collectifs et pour une description microscopique du couplage éventuel des ondes de spin avec des excitations de fermions lourds.

Il faut souligner que le maximum de $\gamma(H)$ est obtenu dans CeB_6 et dans TmS lors d'un changement de phase.

Expérimentalement, il faudrait donc étendre les mesures à plus basses températures pour être sûr de mesurer un γ traduisant réellement une densité d'état à $T = 0$.

Une augmentation de la masse effective sous champ par effet de corrélation reliée à une transition vers un autre état fondamental est un aspect très intéressant du point de vue théorique. Pour évoquer brièvement ces considérations, nous allons faire quelques remarques sur la phase liquide de ^3He .

III.5.2 - Modèle localisé de l'³He liquide - Transition métamagnétique

Dans les composés dits à fermions lourds, il est intéressant de remarquer qu'aux grandes masses effectives m^* (~ 100) sont aussi associées de fortes variations de leurs dérivées logarithmiques, c'est-à-dire de leurs coefficients de Gruneisen $\Omega_f = \frac{\partial \log m^*}{\partial \log V}$ (~ 100).

Par rapport :

- aux électrons libres $m^* = m_0$ et $\Omega_f^0 = + 0,66$,
- à l'³He liquide, $m^* = 2,76 m_0$ et $\Omega_f \sim -1,3$ sur la courbe de tension de vapeur ou $m^* = 5,76 m_0$ et $\Omega_f = -3,22$ sur la courbe de fusion (voir tableau).

Les valeurs respectives trouvées pour les fermions lourds sont énormes : pour CeAl₃, à pression nulle, $m^* = 290$ et $\Omega_f \sim -200$. Remarquons que l'amplitude de Ω_f normalisée à l'augmentation de masse m^* est relativement classique : $\Omega_f / (m^*/m_0) \sim 0,69$. Cela signifie simplement que les fortes valeurs de m^* sont en fait dues à une température caractéristique T^* faible ($m^* \sim \frac{1}{T^*}$) par rapport à l'énergie de Fermi des électrons libres. La variation relative $\frac{\Delta T^*}{T^*}$ est grande en pression (ou en volume) mais la variation absolue ΔT^* a une valeur relativement normale. Il reste difficile de comparer les coefficients $\Omega_f / (m^*/m_0)$ pour l'³He et CeAl₃ car leurs masses de bande sont très différentes.

Ces considérations nous ont conduit à estimer le rapport $\Omega_f^* = \Omega_f / (m^*/m_0)$ pour l'³He liquide à partir des résultats de chaleur spécifique [55] à différentes pressions.

P (bar)	V _M (cm ³)	γ (K ⁻¹)	m*/m	Ω _f (x-1)	Ω _f [*] (x-1)
0	36,84	2,74	2,76	1,30	.473
3	33,87	2,95	3,13	1,65	.53
6	32,07	3,12	3,44	1,80	.523
9	30,76	3,28	3,72	1,91	.514
12	29,71	3,43	3,98	2,06	.518
15	28,86	3,58	4,24	2,2	.518
18	28,13	3,73	4,49	2,30	.512
21	27,56	3,87	4,71	2,41	.513
24	27,06	4	4,93	2,55	.518
27	26,58	4,13	5,17	2,65	.514
30	26,14	4,27	5,4	2,66	.492
33	25,71	4,42	5,65	2,78	.493
34,36	25,54	4,49	5,76	3,22	.559

Tableau : Calcul des coefficients de Gruneisen Ω_f et Ω_f^* à partir de résultats de chaleur spécifique [55].

Ω_f^* semble constant pour le domaine de volume accessible avant solidification. Cette invariance de $(d\log m^*/m^*) \times (V/dV)$ conduit à une dépendance de $1/m^*$ en logarithme de volume :

$$1/m^*(P) = 1/m^*(P=0) + \Omega_f^* \log \frac{V(P)}{V_0}$$

avec l'extrapolation d'une masse infinie pour $V = 18,1 \text{ cm}^3$, c'est-à-dire pour un volume $V \ll V=25,5 \text{ cm}^3$ de la phase liquide ou $V = 24 \text{ cm}^3$ sur la courbe de fusion. Cette observation est une information supplémentaire que le changement de phase liquide-solide ne serait pas dû à ces effets de corrélations.

Les modes élastiques doivent jouer un rôle important. La dualité propriétés électroniques-constantes élastiques est aussi un dilemme pour comprendre les changements de phase dans les composés à valence instable.

La forte variation de m^* ($m^*/m = 1 + \frac{F_1^S}{3}$; F_1^S paramètre de Landau) et la quasi invariance du rapport susceptibilité sur masse effective ($\chi/(m^*/m) \propto \frac{1}{1+F_0^a}$) sous pression a conduit à considérer l' He^3 liquide dans un schéma^{1+F₀^a} de fermions très localisés [56] plutôt que dans un modèle où les atomes d' He^3 seraient proches d'une instabilité magnétique [57].

Le point qui nous intéresse ici est que l'image localisée prévoit une augmentation sous champ de la masse effective par diminution des possibilités de transfert de site en site liée à l'augmentation de la polarisation locale. Pour une valeur critique, non pas du volume, mais du champ, le système choisirait de rester dans sa phase liquide en transitant vers une nouvelle phase fortement polarisée de masse effective plus faible. Cette image semble contredite par le fait qu'à champ faible la théorie des paramagnons presque ferromagnétiques donne une bonne description de la chaleur spécifique (terme en $T^3 \ln T$) et de la susceptibilité. La décroissance en T^2 de cette susceptibilité prévoit une masse effective qui décroît sous champ d'après l'équation de Maxwell :

$$\frac{\partial}{\partial H}(C/T) = \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}$$

Malgré cette nette contradiction, ces deux approches pourraient être réconciliées pour des valeurs de l'aimantation m relativement faibles. Le coefficient de m^2 dans le développement de χ pour les paramagnons est proportionnel au facteur de Stoner. Ce développement n'est donc

valable que pour des valeurs faibles de m . L'observation récente par Bonfait et al [58] d'une transition métamagnétique dans la phase polarisée de ^3He rend très intéressante la connaissance de la variation de l'aimantation en fonction de la température et pourrait amener à traiter ce passage vers un état fortement polarisé par une instabilité de masse effective au champ de transition métamagnétique. Le parallèle avec les phases ordonnées de CeB_6 et TmS étudiées ici et les phases non magnétiques citées de CeAl_3 et CeRu_2Si_2 est que les maxima de γ correspondent à des instabilités électroniques associées à des transitions vers de nouveaux états fondamentaux ; soit vers une nouvelle phase magnétique, soit vers une phase polarisée de haut champ non extrapolable des phases bas champ.

La similarité entre ^3He et composés à fermions lourds (CeRu_2Si_2 , UPt_3) indique que la physique sous-jacente est identique. De nombreux points restent à être précisés microscopiquement pour mieux définir les différences et les ressemblances !

L'avantage de ^3He est la pureté avec laquelle on peut l'obtenir et la sphéricité (isotropie) de sa surface de Fermi. L'intérêt des composés à fermions lourds est la diversité des composés et la richesse des phénomènes.

III.5.3 - Modèles théoriques des composés à fermions lourds

Il n'existe actuellement aucun modèle théorique pouvant tenir compte de la totalité des conditions expérimentales :

- détails de la bande de conduction
- dégénérescence de la couche 4f
- hybridation des électrons f et de conduction
- couplage électrostatique avec l'environnement immédiat (champ cristallin).

L'application des théories actuelles aux mesures expérimentales est donc limitée. Nous allons ici parler seulement du modèle dit de réseau Kondo traité dans une méthode d'intégrale fonctionnelle principalement par C. Lacroix et al [30,59-61] et dans l'approximation de Gutzwiller par T.M. Rice [62].

Les calculs les plus proches de l'expérience sont effectués pour une configuration doublet de l'ion cérium. L'hamiltonien de départ est celui d'Anderson appliqué au réseau :

$$H = \sum_{k,s} \epsilon_k n_{k,s} + E_f \sum_{\sigma} n_{f,\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{k,\sigma} (V_{f,k} f_{\sigma}^{\dagger} C_{k,\sigma} + \text{h.c.}) \quad (i)$$

où le premier terme décrit la bande de conduction, le deuxième l'énergie caractéristique d'un électron f, le troisième la répulsion coulombienne sur le site f et le quatrième l'hybridation f-k. En admettant un état quasi trivalent ($\Delta T/E_f \ll 1$), cet hamiltonien se réduit à un terme de type Kondo :

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} - J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i \quad (ii)$$

où S_i et s_i sont égaux respectivement au spin de l'électron localisé f et de l'électron libre. La méthode d'intégrale fonctionnelle trans-

forme (i) et (ii) en un hamiltonien fictif :

$$H = \sum_k \varepsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} \frac{Jx_i(\tau)}{2} (C_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + \text{h.c.}) \quad (\text{iii})$$

Sur chaque site, il y a une hybridation fictive $\frac{Jx_i(\tau)}{2}$ qui dépend du site i et du temps τ .

Dans l'approximation statique $x_i(\tau) = x_0$, x_0 est relié à l'échange antiferromagnétique J et à la densité d'état ρ des électrons de conduction par la relation :

$$J^2 x_0^2 \rho = \frac{1}{\rho} \exp - \frac{1}{\rho J} \sim k_B T_K$$

L'image est celle d'une bande f sans dispersion au niveau de Fermi, s'hybridant aux électrons de conduction par un couplage $Jx_0/2$. Dans cette approximation, équivalente à un traitement Hartree-Fock local, il est possible de traiter les conditions d'existence d'un ordre magnétique à grande distance. L'état fondamental est magnétique avec des moments réduits pour des faibles valeurs de ρJ alors que, pour $\rho J > (\rho J)_c \sim 0,5$, l'état non magnétique persiste jusqu'à 0 K.

Récemment, C. Lacroix [30] a décrit les effets de cohérence de la phase non magnétique en introduisant les fluctuations dynamiques jusqu'au second ordre (approximation gaussienne). Les fluctuations de x augmentent avec la température.

$$\langle x_i^2(t=0) \rangle = x^2(0,0) + \beta T$$

Pour $T = T_c \sim D \exp(4D/J)$ (D largeur de bande), les fluctuations (βT) deviennent de même ordre de grandeur que la partie statique.

A partir de cette température, la cohérence est détruite et on se ramène à une image de sites Kondo indépendants. En termes de densité d'états, ceci se traduit par :

- à $T = 0$ Existence d'un gap.
- $T < T_C$ Existence d'un minimum de la densité d'états dont la valeur à l'énergie de Fermi augmente linéairement en T .
- $T_C < T < T_K$ La densité d'état a une forme lorentzienne.
- $T > T_K$ La hauteur de la lorentzienne décroît logarithmiquement avec T .

Parallèlement, les effets sous champ peuvent être obtenus en minimisant la forme de l'énergie libre $F(x_0)$ en présence d'un champ magnétique. A basse température, x décroît sous champ suivant l'expression :

$$x^2 = x_0^2 \left[1 - \left(\frac{h}{h_c} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ avec } g\mu_B h_c = k_B T_K - \frac{J^2 \rho}{D}$$

On remarque que cette formule rend compte de la compétition entre effet Kondo et interactions R.K.K.Y. (qui varient comme ρJ^2). La décroissance de x^2 donne une augmentation initiale du terme linéaire en T de la chaleur spécifique sous champ.

Ces résultats consolident l'interprétation phénoménologique développée dans ce chapitre. Ils reproduisent pour CeAl_3 la variation linéaire en T de C/T et sa dépendance sous champ. Toutefois, il n'existe pas pour l'instant de traitement satisfaisant de la dynamique des composés Kondo. Dans ce modèle, la dépendance linéaire en T trouvée pour la résistivité est caractéristique de transitions entre deux bandes induites par un réservoir auxiliaire. Il ne permet pas de retrouver la loi $\rho \propto T^2$. De même, la compétition entre effets Kondo n'a pas été abordée dans les excitations basses températures, notamment les ondes

de spin. Un autre point crucial est la contradiction entre la grande valeur $(\rho J)_c \sim 0,5$ correspondant à la transition d'un état magnétique vers un état non magnétique et l'hypothèse d'une configuration doublet du champ cristallin. En effet, pour une telle valeur de ρJ , l'ion cérium sera fortement couplé avec la mer de Fermi et le champ cristallin sera inopérant pour lever la dégénérescence du moment angulaire total. L'idée sous-jacente est que la transition non magnétique-magnétique pourrait être corrélée à l'abaissement de la dégénérescence totale de la couche 4f. Cette remarque est renforcée par le fait qu'une augmentation de la dégénérescence décroît dramatiquement le couplage intersite [51], c'est-à-dire conduit à des valeurs plus faibles de $(\rho J)_c$. Il est important de signaler que tous les systèmes cubiques de dégénérescence 2 (CeAl_2 , CeIn_3 , CePb_3) [63] sont ordonnés tandis que les composés à fermions lourds de même dégénérescence (CeAl_3 , CeCu_2Si_2) sont tous fortement anisotropes.

L'anisotropie du réseau (aimantation locale, couplage) pourrait abaisser le $(\rho J)_c$ et semble essentiel pour favoriser les corrélations de type Kondo.

Le traitement récent de Rice et Heda [62] par l'approximation de Gutzwiller est très analogue à celui fait par C. Lacroix et al [1]. L'hamiltonien (I) est remplacé par un hamiltonien effectif où $U = 0$ et le terme d'hybridation a été renormalisé par suite des corrélations : $q^{1/2}V$ remplaçant V . Pour $U \rightarrow \infty$, q est inversement proportionnel à la déviation $1-n_f$ de l'occupation n_f de la couche 4f par rapport à l'unité. La minimisation de l'énergie par rapport à n_f donne de façon self consistante l'expression de n_f par rapport aux paramètres initiaux. La valeur optimum a une forme exponentielle identique à celle de l'effet Kondo pour une dégénérescence infinie. La masse effective serait donc directement liée à la valence ; les effets d'interactions magnétiques entre sites 4f n'ont pas été traités dans cette approximation. Il n'existe pas de détermination suffisamment exacte de la valeur de

pour comparer quantitativement valence et valeur de $\gamma = \left(\frac{C}{T}\right)_{T \rightarrow 0}$.

L'idée à retenir est que, dans un réseau, l'apparente grande masse effective provient du mouvement du faible nombre de trous dans la couche 4f produit par la déviation d'une valence entière.

III.6 - CONCLUSION

Le point essentiel de cette étude est l'observation d'une grande variation ($\times 2,2$) du terme linéaire en température de la chaleur spécifique de CeB_6 sous champ magnétique et l'existence d'un fort terme en T^3 dans la phase haut champ lorsque l'ordre antiferromagnétique est détruit. Ces caractéristiques, bien que très atténuées, se retrouvent dans TmS.

L'idée majeure émergeant est que, dans les composés ordonnés, aux instabilités magnétiques sont associées des instabilités électroniques. Très généralement, les résultats sont à rapprocher des transitions de type "métamagnétique" observées dans les phases normales, soit de fermions lourds (CeAl_3 , CeRu_2Si_2), soit de l' ^3He liquide.

Le modèle développé ici est entièrement phénoménologique et n'apporte pas une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Son mérite est sa simplicité et de dégager l'idée qu'il pourrait se développer un régime cohérent dans la phase ordonnée de CeB_6 et de TmS identique à celui d'une phase non magnétique CeAl_3 malgré l'apparition d'un ordre à longue distance.

Pour compléter ce travail, il serait intéressant :

- d'étendre les mesures à plus basses températures pour s'assurer que le γ mesuré traduit bien une densité d'état à $T = 0$,
- de mesurer la chaleur spécifique de CeRu_2Si_2 et de regarder si la transition de type métamagnétique de ce composé est corrélée à un maximum de γ sous champ magnétique,
- d'associer à cette mesure des expériences de magnétostriction,
- d'étudier les alliages Ce_xB_6 pour essayer de trancher la dualité dégénérescence-cohérence.

CONCLUSION GENERALE

Pour conclure, voici le résumé du travail effectué dans le cadre de cette thèse :

- (i) Réalisation et adaptation d'un nouveau type de cryostat à dilution permettant d'effectuer des mesures sous champ magnétique.
- (ii) Mise au point d'une méthode originale de mesure de chaleur spécifique en régime transitoire.
- (iii) Etude calorimétrique de deux composés "Kondo" magnétiques : CeB_6 et TmS .
- (iv) Développement d'un modèle phénoménologique simple essayant de dégager les énergies caractéristiques de ces composés.

Compte tenu de la diversité des sujets abordés, il est certain que tous les problèmes n'ont pas été résolus :

- De nombreuses fuites ont empêché une mise au point définitive du cryostat. Nous avons quand même démontré que ce nouveau type d'appareillage fonctionnait ($T_{\text{minimale}} \sim 80 \text{ mK}$).
- Le problème de la thermométrie reste délicat (reproductibilité-stabilité). Récemment, nous avons abordé plus systématiquement la réalisation des bolomètres. Après cet effort essentiel, la souplesse de l'appareillage doit permettre rapidement de réaliser simultanément des mesures originales et une meilleure caractérisation de la précision et de la sensibilité de la méthode de mesure de la chaleur spécifique.

- Le modèle développé ici est entièrement phénoménologique et n'apporte pas une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Son mérite est sa simplicité et de dégager l'idée qu'il pourrait se développer un régime cohérent dans la phase ordonnée de CeB_6 et de TmS identique à celui d'une phase non magnétique CeAl_3 malgré l'apparition d'un ordre à longue distance.

R E F E R E N C E S

CHAPITRE I

- [1] LOUNASMAA O.V. : Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press Inc. (London) (1974).
- [2] LONDON H., Proc. Int. Conf. on Low Temp. Phys., Oxford (1951).
- [3] FROSSATI G. : Proc. 15th Int. Conf. on Low Temp. Phys. (Grenoble), J. Physique (Paris) 39 (1978) C6-1578.
- [4] WHEATLEY J.C. : Progr. in Low Temp. Phys., ed. by C.J. Gorter North Holland (1970).
- [5] EBNER C., EDWARDS D.O. : Phys. Rep. 2C (1971) 77.
- [6] LOUNASMAA O.V. : J. Phys. E ; Sci. Instrum. 12 (1979) 668.
- [7] FROSSATI : Thèse Grenoble (1978).
- [8] WHEATLEY J.C., RAPP R.E., JOHNSON R.T. : J. Low Temp. Phys.. 4 (1971) 1.

CHAPITRE II

- [9] GOPAL E.S.R. : Specific Heats at Low Temperatures, Heywood Book (London) (1966).
- [10] PEYRARD J. : Thèse Grenoble (1980).
- [11] GANDIT Ph. : Thèse Grenoble (1983).
- [12] RADFORD EARLY S. : Thèse Stanford, Californie (1981).
- [13] FORGAN E.M., NEDJAT S. : Rev. Sci. Instrum. 51 (1980) 411.
- [14] DODSON B.W., Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 46.
- [15] BERTON A., CHAUSSY J., FLOUQUET J., ODIN J., PEYRARD, Phys. Rev. B 31 n° 7 (1985) 4313.

CHAPITRE III

- [16] VARMA C., Ecole d'Eté de Vancouver (1983).
- [17] GRUNER G., ZAWADOWSKI, Rep. Prog. Phys. 37 (1974) 1497.
- [18] BRANDT and MOSHCHALOV V.V., Adv. in Phys. 33 (1984) 373.
- [19] De HAAS, De BOER, Van den BERG, Physica 1 (1933) 1115.
- [20] Van den BERG G.J., Prog. Low Temp. Phys., edited by G.J. Gorter, Vol. 4 (1964) 4.
- [21] NOZIERES Ph., Annales de Physique (1984).
- [22] NOZIERES Ph., J. Low Temp. Phys. 17 (1974) 31.
- [23] ABRIKOSOV A.A., Physics 2 (1965) 5.
- [24] WILSON K.G., Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773.
- [25] TSVELICK A.M., WIEGMAN P.B., Adv. in Phys. 32 (1983) 453.
ANDREI N., EURUYA K., LOWENSTEIN J.H., Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 331.
- [26] RAJAN V.T., Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 308.
- [27] HEWSON A.C., RASUL J.W., J. Phys. C16 (1983) 6799.
- [28] JULLIEN R., FIELDS J.N., DONIACH S., Phys. Rev. B16 (1977) 4889.
LACROIX C., CYROT M., Phys. Rev. B20 (1979) 1969.
LACROIX C., Solid State Commun. 54 (1985) 991.
- [29] ALIEV F.G., BRANDT N.B., MOSHCHALOV, J. Low Temp. Phys. 57 (1984) 61.
- [30] LACROIX C., J. Mag. Mag. Mat. (to be published).
- [31] JACCARD D., FLOUQUET J., J. Mag. Mag. Mat. 47-48 (1985) 45.
- [32] FLOUQUET J., Comptes Rendus RCP 520 - Strasbourg (1983).
- [33] WUILLOUD E., MOSER H.R., SCHEIDER W.D. and BAER Y., Phys. Rev. B28 (1983) 7354.
- [34] ETOURNEAU J., MERCURIO J.P., HAGENMULLER P.
in "Boron and refractory Borides" (Berlin) (1977) 115.
- [35] ZIRNGIEBL and al, Phys. Rev. B30 (1984) 4052.
- [36] PEYSSON Y. and al (to be published in J. Phys.) (1985).
- [37] EFFANTIN J.M. : Thèse Grenoble (1985).
- [38] FURUNO T., SATO N., KUNII S., KASUYA T. and SASAKI W. (to be published).

- [39] BREDL C.D., HORN S., STEGLICH F., LUTHI B., MARTIN R.M., Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1982.
- [40] LASSAILLY Y. : Thèse Grenoble (1985).
- [41] SCHOTTE K.D. and SCHOTTE U., Physics Letters 55A (1975) 38.
- [42] MURANI A.P., KNORR K. and BUSCHOW K.H.J. in "Crystal Field Effects in Metals and Alloys", ed. A. Eurrer (New York Plenum) pp. 268-272.
- [43] BRODALE G.E., FISHER R.A., PHILLIPS N.E., FLOUQUET J. et MARCENAT C., J. Mag. Mag. Mat. (to be published).
- [44] ANDRES K., GRAEBNER J.E. et OTT H., Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1779.
- [45] SALOMAA M., Z. Physik B25 (1976) 49-59.
- [46] FRINGS P.H., FRANSE J., de BOER F.R., MENOVSKY A., J. Mag. Mag. Mat. 31-34 (1983) 240.
- [47] FLOUQUET J., HAEN P., MARCENAT C., LEJAY P., AMATO A., JACCARD D., WALKER E., J. Mag. Mag. Mat. 52 (1985) 85.
- [48] RIBAUT, BENOIT A., FLOUQUET J. and PALLEAU J., J. Phys. 40 (1979) L413.
- [49] BELLARBI B., BENOIT A., BRAUN H.F., JACCARD D. and MIGNOT J.M., Phys. Rev. B30 (1984) 1182.
- [50] FLOUQUET J., LASJAUNIAS J.C., PEYRARD J. and RIBAUT M., J. Appl. Phys. 53 n° 3, part II (1982) 2127.
- [51] COLEMAN P., Phys. Rev. B28 (1983) 5255.
READ N., NEWNES D.M. et DONIACH S., Phys. Rev. B30 (1984) 3841.
- [52] BRODALE G.E., FISHER, PHILLIPS N.E. and STEWART G., GIORGI J.L., to be published.
- [53] BREDL C.D., STEGLICH F., SCHOTTE K.D., Z. Physik B29 (1978) 327.
- [54] OKIJI A., KAWAKAMI N., J. Mag. Mag. Mat. (to be published).
- [55] GREYWALL, Phys. Rev. B27 (1983) 2747.
- [56] VOLHARDT D., Rev. Mod. Phys. 56 (1984) 99.
- [57] BEAL-MONOD M.T., DANIEL E., Phys. Rev. B27 (1983) 4467.
- [58] BONFAIT G., PUECH L., CASTAING B., THOULOUE D. (to be published).

- [59] LACROIX C. : Thèse Grenoble (1979).
- [60] LAVAGNA M. : Thèse Grenoble (1983).
- [61] LACROIX C. et CYROT M., Phys. Rev. B20 (1979) 1969.
- [62] RICE T.M. and VEDA K., Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 995.
- [63] VETTIER C., MORIN P. and FLOUQUET J. (to be published).

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USMG

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de M. ...*S.I.E.R.R.O...J.*.....

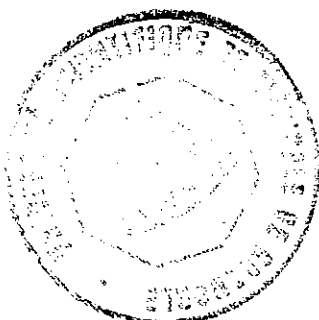
M. ...*C.A.S.T.A.I.N.G...B.*.....

M. ...*M.A.R.C.E.N.A.T.....Christophe*..... est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du ..*Doctnat...U.S.M.G...Sciences.*
...*des Matériaux*.....

16 JAN. 1986

Grenoble, le

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale



M. Tanche
M. TANCHE

