

THÈSE

présentée par

Claire PINETTES

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 23 novembre 1988)

(Spécialité : Physique)

MAGNÉTISME ITINÉRANT : FRUSTRATION, INSTABILITÉ et ANISOTROPIE

Soutenue le : 23 Février 1992

Composition du Jury :

Président :	F. Gautier
Rapporteurs :	I. Campbell
	J. Flouquet
Examineurs :	R. Ballou
	B. Castaing
	C. Lacroix

Thèse préparée au sein du Laboratoire Louis Néel
— CNRS - Grenoble —

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS, à Grenoble. Je remercie ses directeurs successifs, messieurs Remy Lemaire et Dominique Givord, de m'y avoir accueillie.

J'exprime, en premier, ma profonde gratitude à Claudine Lacroix, pour les conseils et encouragements qu'elle m'a prodigués, sa constante et patiente disponibilité. J'ai beaucoup apprécié ses qualités humaines et scientifiques. Avec amitié, je lui adresse mes sincères remerciements.

C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie Rafik Ballou, expérimentateur spécialiste du magnétisme 3d, pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail. Il est à l'origine des études que nous avons entreprises sur les composés RMn_2 et RCO_{1-x} , et nous a fait bénéficier de précieuses suggestions et critiques. Rafik m'a fait profiter de sa grande culture scientifique et m'a initiée à la physique du magnétisme. Qu'il reçoive ici le témoignage de toute mon amitié.

Dominique Givord a aussi prit part à l'étude du Métamagnétisme d'Electrons Itinérants dans les composés RCO_2 . J'ai fort apprécié son enthousiasme et son dynamisme.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur F. Gautier en présidant le jury chargé d'examiner cette thèse.

Messieurs I. Campbell, B. Castaing, et J. Flouquet ont bien voulu juger ce travail ; qu'ils en soient très sincèrement remerciés. J'apprécie tout particulièrement la présence d'expérimentateurs parmi les membres du jury.

Christophe Bastide et Dolores Núñez-Regueiro se sont intéressés de près à ce travail ; ils se sont même imposés une lecture sérieuse du manuscrit. Qu'ils reçoivent ici toute ma reconnaissance.

Enfin, merci à tous les copains!

Pierre-A, Yun, Andrew, Oran, Ken, Jesus, David et Pascale, Florence, Olivier, Thierry, Marcio, Nassima, Eddy, tous les Pierre du labo, et Yvette.

Je n'oublie pas, bien sûr, monsieur Mac.

Tous m'ont soutenue, encouragée, taquinée (!), accompagnée pendant mes pauses café et, à l'occasion, ...ont poussé ma voiture.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : La frustration à l'origine de comportements originaux	5
--	---

I. Systèmes physiques avec frustration des interactions.....	7
II. Très grande dégénérescence de l'état fondamental ($T=0$ K).....	8
III. Ordre par le désordre : effet des fluctuations thermiques et quantiques	14
IV. Transitions sous champ et en température : exemple de quasi-dégénérescence.....	15
V. Existence de phases nouvelles : hélicoïdales, modulées, etc.....	17
VI. Quelques états possibles avec des spins quantiques.....	18
VII. Conclusion	19
Références bibliographiques du Chapitre I.....	21

CHAPITRE II: Originalité des systèmes frustrés itinérants : l'exemple des composés RMn_2	23
---	----

I. Description des systèmes itinérants : le modèle de Hubbard.....	23
II. Systèmes physiques frustrés à magnétisme itinérant : les composés RMn_2	26
III. D'autres systèmes frustrés proches d'une instabilité magnétique.....	34
IV. Présentation de l'étude sur les composés RMn_2	37
V. Modèle de pseudo-spin $S=1$: application aux composés RMn_2	38
Références bibliographiques du Chapitre II.....	47

CHAPITRE III : Structures mixtes dans le réseau triangulaire.....	51
---	----

I. Généralités sur le modèle de Hubbard dans le réseau triangulaire	51
II. Structures mixtes à $T=0$ K et $H=0$	56
III. Résultats et discussion.....	62
IV. Comparaison avec le modèle de pseudo-spin $S=1$: effet de la pression.....	68
IV Conclusion	69
Appendices	71
Références bibliographiques du Chapitre III.....	79

CHAPITRE IV : Une nouvelle approche du Métamagnétisme d'Electrons Itinérants 81

I. Métamagnétisme d'Electrons Itinérants : quelques exemples de systèmes physiques	81
II. Modèles théoriques du MEI	86
III. Modèle de MEI pour les systèmes ferromagnétiques.....	89
IV. Conclusion	97
Références bibliographiques du Chapitre IV.....	99

CHAPITRE V : Rôle de la frustration dans la phase paramagnétique101

I. Les fluctuations de spin dans les systèmes itinérants.....	103
II. Présentation du modèle	105
III. Rôle de la frustration sur la température d'ordre.....	111
IV. Rôle de la frustration sur le coefficient γ de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique	117
V. Le terme en T^3 de la chaleur spécifique : les différentes contributions	123
VI. Conclusion	128
Appendices	129
Références bibliographiques du Chap. V	139

DEUXIEME PARTIE**CHAPITRE VI : Anisotropies dans les métaux 3d quasi-unidimensionnels : rôle du caractère itinérant143**

I. Anisotropie dans les composés 3d.....	143
II. Description du modèle	148
III. Théorie perturbative de l'anisotropie magnétocristalline et du moment orbital et de spin.....	151
IV. Résultats et discussion.....	157
V. Conclusion	160
Appendices	163
Références bibliographiques du Chapitre VI.....	175

CONCLUSION GENERALE.....177

Introduction Générale

Cette thèse a pour objet l'étude de quelques comportements originaux du magnétisme itinérant dans les composés intermétalliques (du type R-M, où R désigne une Terre Rare et M un Métal de Transition).

Dans une première partie, nous étudions deux manifestations liées à la proximité d'une instabilité magnétique.

- le magnétisme du Manganèse dans les composés RMn_2

A l'instabilité magnétique du Manganèse est associée une frustration des interactions d'échange : les interactions ne peuvent être toutes minimisées simultanément.

La frustration prise seule est souvent à l'origine de propriétés remarquables, que ce soit dans les systèmes à magnétisme localisé (Chap.I) ou itinérant (Chap.II). Associée à une instabilité du magnétisme 3d, elle peut se manifester dans les composés RMn_2 par des propriétés nouvelles :

- des structures magnétiques où certains sites ne portent pas de moments magnétiques bien qu'ils soient tous équivalents (Chap.II et III)
- de fortes variations de volume à la transition magnétique (Chap.IV)
- un coefficient électronique γ de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique énorme, le plus fort jamais rencontré dans les composés 3d (Chap.V)

Nous nous proposons d'expliquer ces trois comportements originaux du magnétisme du Mn dans les composés RMn_2 .

- le magnétisme du Cobalt dans les composés RCO_2

L'instabilité du ferromagnétisme de bande du Cobalt dans les composés RCO_2 est à l'origine d'un métamagnétisme à électrons collectifs : le moment magnétique du Cobalt (nul ou faible dans ces composés) est induit brutalement sous l'effet de paramètres extérieurs comme le champ ou la pression. En général, ces transitions du premier ordre sont attribuées à une forme particulière de la densité d'états. Nous proposons une nouvelle approche du Métamagnétisme d'Electrons Itinérants au Chap.IV.

Enfin, nous étudions dans une deuxième partie un autre aspect du magnétisme itinérant, associé cette fois non pas à une instabilité magnétique, mais plutôt à une structure cristallographique particulière.

- le magnétisme du Cobalt dans le composé LaCo_{1-x}

Une énergie d'anisotropie supérieure d'un ordre de grandeur à celles des métaux purs a été mesurée dans le composé LaCo_{1-x} . De tels composés présentant la particularité essentielle d'un empilement quasi-unidirectionnel des atomes de Cobalt, nous interprétons ces fortes anisotropies magnétocristallines en considérant des chaînes de Cobalt (Chap. VI).

Tout au long de cette étude, nous élaborons des modèles théoriques dans le but d'expliquer des propriétés observées expérimentalement. Notre objectif consiste à déterminer les grandeurs physiques pertinentes à l'origine de ces propriétés, à l'aide de modèles simples. Une part importante est donc consacrée à la description et à la modélisation des composés réels.

Première

Partie

CHAPITRE I

La frustration à l'origine de comportements originaux

Nous nous proposons ici d'étudier quelques propriétés caractéristiques liées à la frustration des interactions magnétiques **dans les systèmes à magnétisme localisé**. Si le concept de frustration est simple, il est souvent à l'origine de phénomènes originaux et spectaculaires. En particulier, les diagrammes de phases des systèmes frustrés peuvent être complexes et riches.

Un système est dit frustré s'il ne peut minimiser l'énergie de toutes les interactions d'échange simultanément, même dans l'état fondamental ($T=0$ K). Un tel système va néanmoins essayer de minimiser son énergie totale. Il se pourra d'ailleurs qu'il n'y parvienne pas : l'état de base sera alors désordonné. La nature de l'état fondamental dépendra notamment du signe et de l'amplitude des interactions, de la structure cristallographique et des paramètres extérieurs comme la température et le champ.

On distingue deux types de frustration d'origines différentes : la frustration **partielle** et la frustration **complète**, ou encore **uniforme**.

La frustration est partielle lorsque l'on peut trouver des plaquettes (boucles élémentaires recouvrant le réseau) non frustrées. Dans ce cas, c'est la compétition des interactions qui est à l'origine de la frustration : chaque interaction prise seule favorise un ordre simple non frustré, mais ces ordres sont différents d'une interaction à l'autre et ne peuvent par conséquent pas être réalisés simultanément. On parle alors souvent de **frustration due aux interactions**. L'illustration la plus simple de ce type de frustration est le modèle ANNNI ("Anisotropic Next Nearest Neighbours Ising") à une dimension (fig. I.1) : ce modèle est constitué d'une chaîne linéaire avec des interactions entre premiers voisins (J_1) ferromagnétiques (F) ou antiferromagnétiques (AF) et des interactions entre seconds voisins (J_2) AF. On peut se persuader facilement qu'un tel système est frustré quel que soit le signe de J_1 ; si par contre J_2 est F, le système n'est plus frustré.

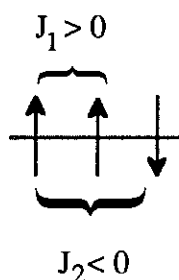


Figure I.1. : Modèle ANNNI à une dimension.

L'interaction J_1 favorise l'ordre ferromagnétique (ou antiferromagnétique) alors que l'interaction J_2 favorise l'ordre $\dots\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\dots$, appelé antiphase (2,2). La configuration de spin de l'état

fondamental dépend donc du *rapport de ces forces* $\left| \frac{J_2}{J_1} \right|$. En particulier, dans la limite $|J_1| \gg |J_2|$, on aura un ordre ferromagnétique (ou antiferromagnétique) et pour $|J_1| \ll |J_2|$ l'ordre antiphase (2,2).

La frustration est complète lorsque toute plaquette est frustrée (ou encore lorsque toute plaquette contient un nombre impair d'interactions antiferromagnétiques). Dans ce cas c'est la géométrie du réseau qui est à l'origine de la frustration : on parle alors de **frustration topologique**. L'exemple le plus simple est le réseau triangulaire avec des spins Ising et des interactions entre premiers voisins antiferromagnétiques (fig. I.2.).

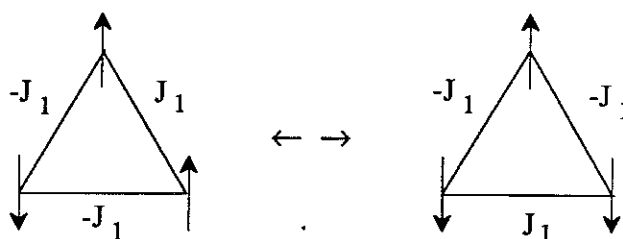


Figure I.2. : Deux configurations dégénérées minimisant l'énergie du réseau triangulaire antiferromagnétique avec des spin Ising.

Dans un tel réseau, une des trois interactions n'est pas et ne peut pas être satisfaite. Les deux configurations ont la même énergie, $-|J_1|$, minimale pour ce système.

En fait, comme nous allons le voir plus loin sur des exemples concrets, ces deux types de frustrations, dues aux interactions et topologique, ont des propriétés voisines ; néanmoins les paramètres internes susceptibles de modifier les configurations de spins ne sont pas de même nature.

Il existe bien entendu des exemples physiques de systèmes magnétiques frustrés à magnétisme localisé. Nous en donnerons quelques exemples.

Les systèmes frustrés à magnétisme localisé ont été aussi beaucoup étudiés d'un point de vue théorique. Historiquement, le premier modèle étudié a été le réseau triangulaire avec des spins d'Ising^[1,2]. Depuis, des réseaux plus complexes ont été étudiés, avec des méthodes approchées et des calculs numériques élaborés : la littérature sur ce sujet est abondante, aussi nous sommes nous limités à la description des caractéristiques les plus marquantes des systèmes frustrés. En particulier, nous ne regarderons que les propriétés de l'état de base et les effets de la température et d'un champ magnétique sur ces états. Nous illustrerons cette description par des exemples concrets. Il ne s'agit en aucun cas de dresser ici une liste exhaustive des différents modèles.

I. Systèmes physiques avec frustration des interactions

À l'origine, l'idée de la frustration a été introduite à propos des verres de spin^[3]. Dans ces systèmes le réseau des ions magnétiques est désordonné et les interactions entre ces ions sont frustrées. Les ions interagissent via l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) oscillante et à longue portée. Le signe des interactions entre ions dépend de la distance qui les sépare : certaines interactions peuvent alors être compétitives. Le désordre topologique des ions magnétiques et la frustration des interactions constituent donc les deux éléments essentiels de la physique des verres de spin.

La propriété la plus remarquable de ces systèmes est l'existence d'une "transition de gel" vers un état métastable nouveau où les spins sont gelés et pointent selon des directions aléatoires. Cette transition se manifeste par des anomalies à température finie dans la susceptibilité et la chaleur spécifique moins marquées que lors des transitions magnétiques habituelles. D'autres propriétés expérimentales caractérisent les verres de spin : temps de relaxation élevés, courbes d'aimantations en température et sous champ dépendant du "passé" du composé...

Les composés magnétiques à base de Terre Rare (TR) représentent toute une série de systèmes partiellement frustrés. À la différence des verres de spin, le réseau de Terre Rare est périodique. Les Terres Rares interagissant entre elles via l'interaction RKKY, ces composés sont frustrés.

Dans ces systèmes, la frustration se manifeste par l'existence de phases nouvelles qui peuvent être incommensurables ; citons les "antiphases" (DyNi_2Si_2 , TbFeSi_2), les phases modulées (PrNi_2Si_2), héli magnétiques (TR pures comme Tb, Dy, Ho), non colinéaires (DyNi , ErNi)... On observe aussi des transitions entre des phases commensurables et incommensurables quasi-dégénérées (CeBi) (escaliers du diable)^[4,5]...

Il existe aussi plusieurs exemples de systèmes uniformément frustrés^[6]. Nous citons trois familles de composés contenant toutes des triangles avec des interactions entre premiers voisins antiferromagnétiques.

- Le composé LiNO_2 a une structure quasi-bidimensionnelle dans un réseau rhomboédrique (fig. I.3.a.) : elle consiste en un empilement de plans de triangles interagissant faiblement entre eux. Les spins sont du type Ising et interagissent entre eux antiferromagnétiquement.

- Le composé $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ est constitué de plans Kagomé empilés et assez éloignés les uns des autres (en fait ces plans sont séparés par des plans triangulaires d'ions Cr^{3+}) (fig. I.3.b.). Le réseau Kagomé peut être vu comme un réseau de triangles se touchant aux sommets : si les interactions entre premiers voisins sont AF, les triangles sont frustrés mais pas les hexagones.

- Les composés Pyrochlores sont des composés tridimensionnels qui peuvent être aussi fortement frustrés. Ces composés cristallisent dans un réseau de tétraèdres se joignant aux sommets (fig. I.3.c.) : ils représentent par conséquent la version à trois dimensions du réseau Kagomé. C'est le cas par exemple des composés YMn_2O_7 , TbMo_2O_7 , CsMnFeF_6 , CsNiFeF_6 .

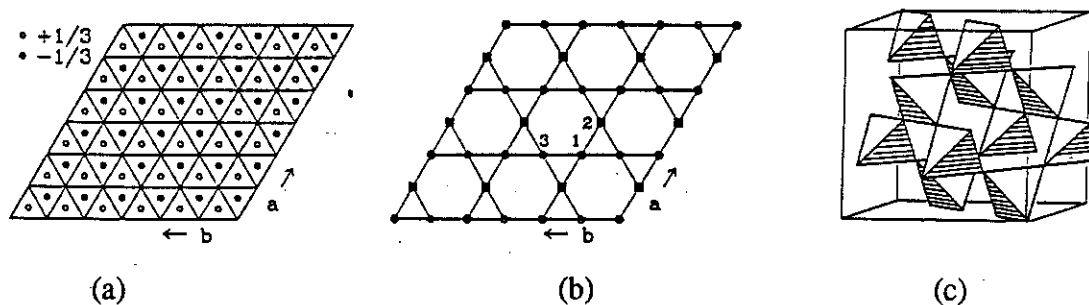


Figure I.3. : Trois réseaux frustrés : (a) rhomboédrique ; (b) Kagomé ; (c) Pyrochlore. D'après^[6].

Tous ces composés montrent des comportements du type verre de spin. En particulier aucun ordre à longue distance n'a été observé dans ces composés même à très basse température ; et des transitions du type "verre de spin" vers un état gelé ont été mises en évidence. Cela se manifeste expérimentalement par les propriétés suivantes : absence de pics de Bragg même à basse température dans le spectre de neutrons ; faibles anomalies à température finie dans la susceptibilité et la chaleur spécifique.

Les exemples de systèmes physiques frustrés sont nombreux. Ils présentent des comportements originaux que nous allons détailler.

II. Très grande dégénérescence de l'état fondamental ($T=0$ K)

La caractéristique la plus pertinente de la frustration est la très grande dégénérescence de l'état fondamental. Plus précisément, la frustration des interactions magnétiques, qu'elle soit uniforme ou non, introduit des dégénérescences "nouvelles" : elle stabilise des configurations de spins dégénérées, qui ne se déduisent pas les unes des autres par une symétrie globale (inversion des spins Ising ou rotation globale des spins Heisenberg). En d'autres termes, le groupe de symétrie de l'état de base des systèmes frustrés peut être plus grand que celui qui laisse invariant l'Hamiltonien. Comme nous allons le voir, ces dégénérescences supplémentaires conduisent souvent à un désordre de l'état fondamental.

Nous ne parlerons dans cette partie que des calculs qui ont été effectués avec des spins classiques. Des exemples d'états de bases possibles incluant les fluctuations quantiques seront donnés dans la dernière partie de ce chapitre.

II.1. Systèmes frustrés à une dimension

A une dimension, on ne peut évidemment pas avoir de frustration topologique ; l'exemple le plus simple de système frustré à une dimension est le modèle Ising ANNNI 1D (dont nous avons déjà parlé au début de ce chapitre, fig. I.1.) constitué d'une chaîne linéaire dont les interactions entre premiers voisins J_1 sont soit F soit AF (nous les choisirons F dans la suite) et les interactions entre seconds voisins J_2 sont AF^[7,8,9].

L'état fondamental de ce système dépend du rapport des interactions $K = \frac{-J_2}{J_1}$. On peut montrer de façon exacte que l'on a un ordre ferromagnétique lorsque $K < 1/2$ et antiphase (2,2) (séquences $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) lorsque $K > 1/2$. Par contre, lorsque $K = 1/2$, l'état de base est infiniment dégénéré : toutes les configurations, périodiques ou non, ont alors la même énergie ; de plus, l'entropie par site est finie et vaut $S_0 \approx 0.48$. Dans ce dernier cas, l'ordre à longue distance est donc détruit par les interactions compétitives.

II.2. Systèmes frustrés à deux dimensions

Il existe de nombreux réseaux bidimensionnels frustrés. Certains d'entre eux ont des états de base fortement dégénérés : nous allons en présenter quelques exemples.

Le réseau Union-Jack est un réseau carré dont les interactions entre premiers et seconds voisins sont en compétition : l'interaction entre seconds voisins J_2 est AF alors que l'interaction entre premiers voisins peut être soit F, soit AF (fig. I.4).

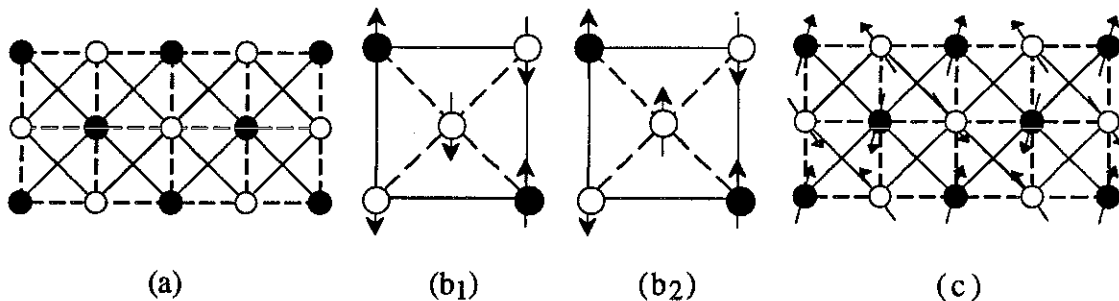


Figure I.4. : Réseau Union-Jack avec J_2 AF d'après^[10].

(a) Les deux sous-réseaux sont indiqués en noir et blanc. Les pointillés et les traits pleins indiquent respectivement les interactions entre premiers et deuxièmes voisins.

(b1-b2) État fondamental Ising lorsque $K > 1$ (deux configurations possibles)

(c) État fondamental Heisenberg lorsque $K > 1$.

L'état fondamental de ce réseau dépend aussi du rapport $K = \frac{-J_2}{J_1}$. Avec des spins d'Ising, l'état de base est soit F soit AF suivant le signe de J_1 lorsque $K < 1$. Dans le cas contraire ($K > 1$), l'état fondamental est désordonné^[11].

Lorsque $K > 1$, deux configurations minimisent l'énergie par site de ce réseau (fig. I.4.b.). En particulier, l'énergie minimale par site ne dépend pas de J_1 et vaut $E_0 = -|J_2|$. L'état fondamental de ce système est donc constitué d'un sous-réseau antiferromagnétique et d'un sous-réseau désordonné. Le calcul de l'entropie par site de l'état de base donne $S_0 \approx 0.35$.

Avec des spins continus, l'état de base du réseau Union-Jack est le même pour $K < 1$ (à une rotation près). Lorsque $K > 1$, l'état fondamental est désordonné ; il est alors constitué de deux sous-réseaux AF, l'angle entre les spins de chacun de ces deux sous-réseaux étant quelconque^[10] (fig. I.4.c.). L'énergie par site vaut toujours $E_0 = -|J_2|$: elle ne dépend ni de cet angle ni de J_1 bien entendu.

Lorsque la frustration des interactions est suffisamment forte, (c'est à dire lorsque $|J_2| > |J_1|$), le système de spins (qu'il soit continu ou non) ne parvient donc pas à s'ordonner sur le réseau Union-Jack.

Le réseau triangulaire avec des interactions antiferromagnétiques entre spins Ising a lui aussi un état fondamental fortement dégénéré. Le calcul exact a été effectué par Wannier et Houtappel^[1,2] : Wannier n'a considéré que le cas d'interactions entre premiers voisins isotropes alors que Houtappel a traité le cas anisotrope (fig. I.5.).



Figure I.5. : Réseau triangulaire : (a) Isotrope ; (b) Anisotrope.

Wannier a calculé l'entropie par site de l'état fondamental du réseau triangulaire. Il trouve une entropie par site finie $S_0 \approx 0.32$: l'état de base de ce réseau est donc désordonné.

On peut se convaincre facilement de ce fait en considérant un état constitué de deux sous-réseaux F de sens opposés et d'un troisième sous-réseau désordonné. Cet état minimise l'énergie du système ($E_0 = -|J_1|$) et son entropie par site $S_0 = 1/3 \ln 2 \approx 0.23$ est finie. Néanmoins, l'entropie de cet état est inférieure à celle calculée par Wannier : l'état fondamental du réseau triangulaire avec des spins Ising est donc davantage désordonné que l'état que nous avons considéré.

La dégénérescence infinie de l'état fondamental est provoquée par la frustration des interactions J_1 . Il est possible de lever cette dégénérescence en "diminuant" la frustration.

Nous pouvons par exemple prendre des interactions entre premiers voisins anisotropes (toujours sur un triangle équilatéral, fig. I.5.b.). Si les trois interactions J_1, J_2, J_3 sont distinctes, on comprend intuitivement qu'il sera plus facile pour le système de trouver un compromis. Nous pouvons montrer dans ce cas que l'état fondamental est ordonné^[2].

Un autre moyen de "diminuer" la frustration du réseau triangulaire AF consiste à introduire des interactions entre seconds voisins. A $T=0K$, quatre phases peuvent être stabilisées suivant les valeurs de J_1 et J_2 ^[12].

La situation change singulièrement lorsque l'on considère des spins continus sur le réseau triangulaire AF. Dans ce cas, il est possible de minimiser l'énergie du système (c'est à dire qu'il existe un vecteur d'onde Q tel que $J(Q)$ soit maximum) : l'état de base est la phase 120° qui se décompose en trois sous-réseaux de spins faisant un angle de 120° entre eux (fig. I.6.). (Cette phase est aussi appelée structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du fait de sa périodicité)^[13].

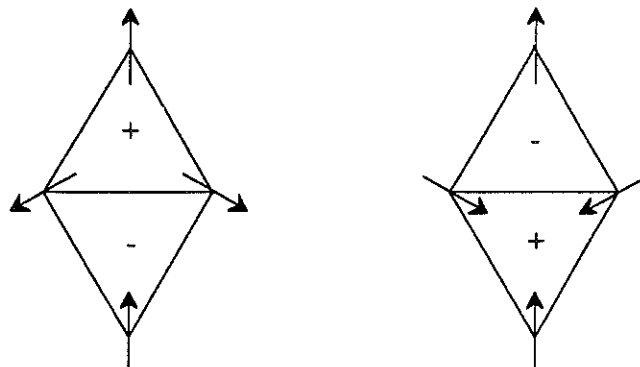


Figure I.6. : Phase 120° : état fondamental du réseau triangulaire avec des spins continus (deux configurations possibles de chiralités + et - distinctes).

Néanmoins, la phase 120° possède une dégénérescence double en plus de la rotation globale des spins : cette dégénérescence discrète dépend du sens de rotation (de l'hélicité) des spins sur un même triangle. En notant cette hélicité par + ou - aux centres des triangles, on forme un réseau de vortex hexagonal antiferromagnétique : ces vortex présentent un ordre à longue distance.

L'état fondamental du réseau triangulaire AF dans le modèle continu n'est donc pas frustré (dans la mesure où il est possible de minimiser l'énergie) mais la frustration induit une double dégénérescence dans l'état fondamental, laquelle est à l'origine d'une transition de phase à température finie.

Enfin, le réseau Kagomé, "davantage frustré" que le réseau triangulaire présente aussi un état fondamental fortement dégénéré..

Dans le modèle Ising, l'entropie par site de l'état de base de ce réseau est grande : $S_0=0.5$ ^[14]. L'état fondamental est donc désordonné, comme dans le réseau triangulaire.

Avec des spins continus, le réseau Kagomé est encore désordonné à $T=0K$. L'énergie de ce système est minimisée lorsque le spin total de chaque triangle élémentaire est nul : cette condition impose un ordre du type 120° dans chaque triangle. Deux types de configurations fortement dégénérées minimisent l'énergie (fig I.7.)^[15,16]. Ces configurations ont bien entendu une dégénérescence continue due à la rotation globale de tous les spins. Elles possèdent en plus une autre dégénérescence continue : les spins des sous-réseaux B et C peuvent tourner autour de l'axe défini par la direction des spins du sous-réseau A sans modifier l'énergie du système. Enfin, l'état (b) est invariant par rotation des spins B et C sur l'hexagone.

La dégénérescence continue des sites B et C de l'état de base du réseau Kagomé n'existe pas dans le réseau triangulaire : la frustration topologique du réseau Kagomé est donc à l'origine de dégénérescences supplémentaires lesquelles désordonnent l'état fondamental.

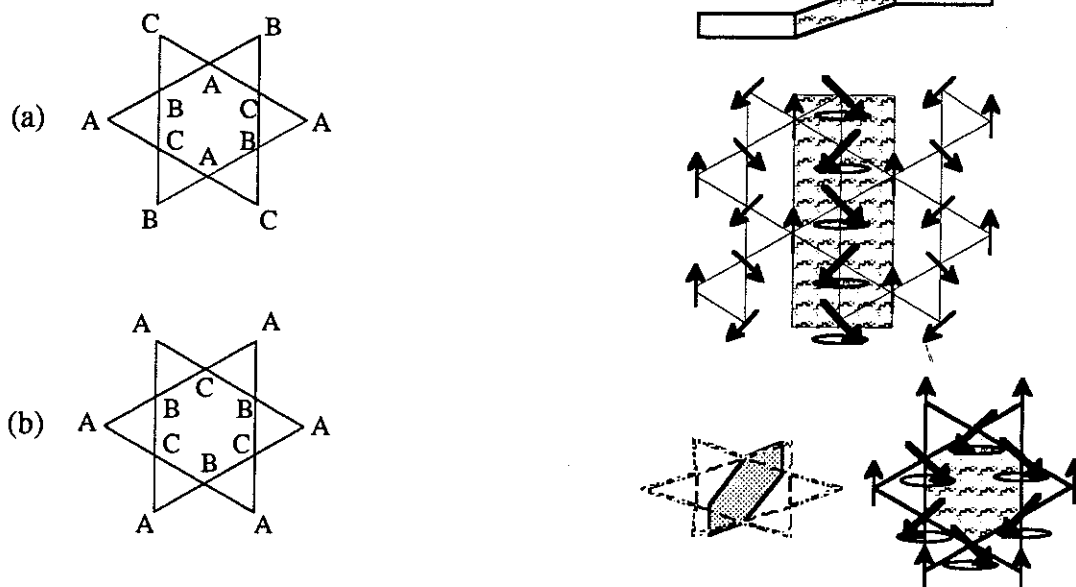


Figure I.7. : État de base du réseau Kagomé. A, B et C indiquent les trois directions de spins orientées à 120° . (a) et (b) sont les deux configurations de spins possibles. D'après^[15,16]

Classiquement, l'état de base est obtenu en recherchant le maximum de $J(\mathbf{q})$ (modes de Fourier). Dans le réseau Kagomé, on peut montrer que $J(\mathbf{q})$ a une infinité de maxima : l'état fondamental est défini par une infinité de vecteurs d'onde $\mathbf{q}$.

L'ordre à longue distance est inhibé dans le réseau Kagomé : cela provient du fait que les triangles sont moins "connectés" dans le réseau Kagomé que dans le réseau triangulaire puisqu'ils ne se touchent qu'aux sommets. Il est possible évidemment de lever la dégénérescence de l'état fondamental en introduisant des interactions qui "couplent" les triangles. Harris et al.^[17] ont considérés le cas d'interactions J_3 entre seconds voisins sur un même axe du réseau. Pour J_3 ferromagnétique, la configuration (a) est la plus stable ; pour J_3 antiferromagnétique, c'est la configuration (b) qui minimise l'énergie.

Dans la plupart des cas, les systèmes frustrés à deux dimensions ne s'ordonnent pas à $T=0$ K. Ceci est particulièrement vrai avec des spins Ising. Avec des spins Heisenberg par contre, le système dispose d'un degré de liberté supplémentaire pour minimiser son énergie : il parvient alors parfois à s'ordonner, comme dans le réseau triangulaire à condition que le réseau ne soit pas "trop" frustré.

II.3. Systèmes frustrés à trois dimensions

Le réseau Pyrochlore, sorte de version 3D du réseau Kagomé avec des tétraèdres se joignant aux sommets (fig. I.3.b.), a un comportement très semblable à celui du réseau Kagomé.

L'état fondamental du réseau Pyrochlore avec des spins Ising est désordonné à $T=0$ K et l'entropie par site vaut $S_0 \approx 0.20$; signalons que le réseau cubique faces centrées, évidemment moins frustré que le réseau Pyrochlore, possède une entropie par site nulle dans l'état fondamental : les tétraèdres étant davantage connectés entre eux dans le réseau cubique faces centrées, il est plus facile de stabiliser un ordre à longue distance^[11].

Avec des spins continus, on peut montrer qu'il suffit de minimiser l'énergie de chaque tétraèdre pour minimiser l'énergie totale : l'état fondamental est alors infiniment dégénéré ; il existe une infinité de vecteurs $\mathbf{Q}$ qui maximisent $J(\mathbf{q})$ ^[6]. Néanmoins, on observe un ordre à courte voire à moyenne portée dans l'état de base ; c'est pourquoi Villain^[18] a appelé ces systèmes "paramagnétiques coopératifs". Enfin, il est possible là aussi de lever la dégénérescence infinie en "couplant" les tétraèdres^[19], en introduisant par exemple une interaction entre seconds voisins sur un même axe du réseau.

Le réseau Pyrochlore est fortement frustré : il ne s'ordonne pas à $T=0$ K.

Les systèmes avec frustration topologique sont en général désordonnés à $T=0$ K. C'est bien ce qui a été observé dans les composés LiNO_2 , $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ et YMn_2O_7 (dont nous avons parlé au

paragraphe I). Les systèmes avec compétition des interactions ont un état de base qui dépend fortement du rapport des "forces" $K = \frac{-J_2}{J_1}$. En particulier, il existe toute une région de K ($K \ll 1$) où ces systèmes s'ordonnent : c'est le cas de la plupart des composés à base de Terre Rare.

III. Ordre par le désordre : effet des fluctuations thermiques et quantiques

Dans les systèmes frustrés, la très grande dégénérescence de l'état fondamental peut être levée sous l'effet de la température et/ou des fluctuations quantiques. Dans bien des cas, ces deux effets, thermique et quantique, sont semblables.

En général, ces fluctuations ont tendance à désordonner les systèmes ordonnés. Mais, lorsque l'état de base est très fortement dégénéré, de petites perturbations du système peuvent suffire à sélectionner un état particulier parmi les états dégénérés. C'est ce que Villain a appelé le phénomène "d'ordre par le désordre"^[18,20].

III.1. Effet de la température dans les modèles d'Ising

Avec des spins Ising, dans la plupart des cas, le système reste paramagnétique à toute température : c'est le cas des réseaux triangulaire, Kagomé et Pyrochlore^[11]. Les réseaux sont "trop" frustrés et donc "trop" dégénérés, pour qu'une faible température parvienne à les ordonner.

Le réseau Union-Jack, par contre, s'ordonne à température finie pour $K = \left| \frac{J_2}{J_1} \right| > 1$ en une phase antiferromagnétique^[21] : l'effet d'une faible température stabilise l'une ou l'autre des deux configurations dégénérées de la figure I.4.b. (dépendant de l'orientation du spin au centre du carré élémentaire).

III.2. Effet thermique et quantique dans les modèles d'Heisenberg

Dans le réseau Union-Jack lorsque $K = \left| \frac{J_2}{J_1} \right| > 1$, les fluctuations thermiques et quantiques stabilisent un état avec des aimantations de sous-réseaux colinéaires^[10,22].

Dans le réseau Kagomé, ces deux types de fluctuations lèvent la dégénérescence locale et sélectionnent un des deux états ordonnés fondamentaux possibles (fig. I.7.b.)^[23,24,25] sans briser la dégénérescence continue de cet état.

A notre connaissance, l'effet des fluctuations quantiques n'a pas encore été étudié dans le réseau Pyrochlore. Par contre, Reimers^[6] a montré récemment que, dans le cas de spins classiques, ce réseau restait désordonné à toute température. Le réseau Pyrochlore est davantage frustré que les autres réseaux bidimensionnels que nous avons considérés : on pouvait par conséquent s'attendre à ce qu'il ne montre pas d'effet d'ordre par le désordre.

Dans les systèmes frustrés avec des spins continus, toujours à cause du degré de liberté supplémentaire dû à la rotation continue des spins, un ordre magnétique peut s'établir sous l'effet de faibles perturbations ; à condition bien évidemment que le réseau ne soit pas "trop" frustré.

Outre ces phénomènes liés au désordre de l'état fondamental dont nous avons parlé jusqu'à présent, la frustration est aussi à l'origine de comportements en température et sous champ originaux.

IV. Transitions sous champ et en température : exemple de quasi-dégénérescence

Nous nous intéressons ici à la frustration due à la compétition entre interactions et plus particulièrement au modèle ANNNI à trois dimensions (3D)^[7,8,9]. Le modèle ANNNI 3D contient trois interactions : deux interactions J_1 et J_2 , compétitives (prenons J_1 F et J_2 AF) et dirigées suivant une direction (z par exemple) et une troisième interaction J_0 entre premiers voisins le long des directions x et y (fig. I.8.a). Le signe de J_0 n'a pas grande importance : nous prendrons $J_0 > 0$ (F). Les configurations de spin seront décrites par des séquences d'empilements de plans ferromagnétiques : $\langle 22 \rangle$ (notée $\langle 2 \rangle$) pour $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, $\langle 223 \rangle$ pour $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\ldots$

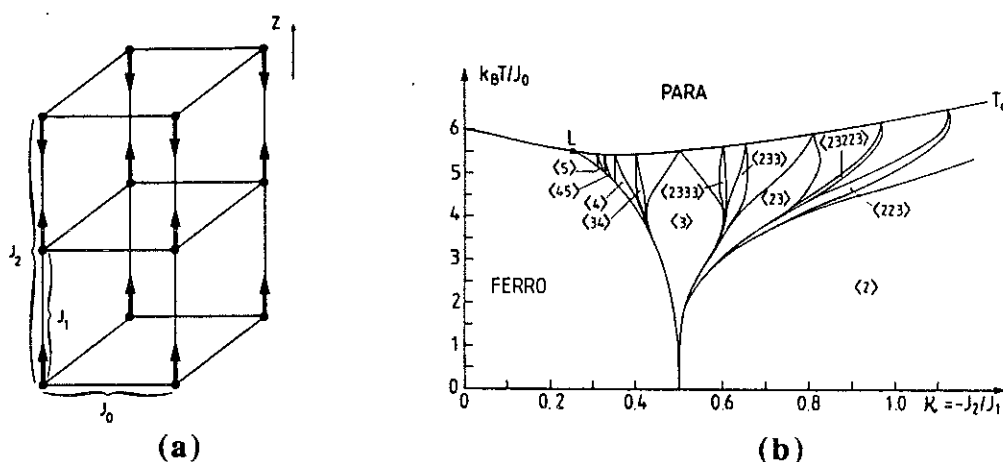


Figure I.8. : Modèle ANNNI à trois dimensions : (a) Structure cristallographique et interactions d'échange; (b) Diagramme de phase en champ moyen. D'après^[26].

Ce modèle ne peut pas être étudié de façon exacte (contrairement au cas 1D) mais diverses méthodes approchées ont été utilisées pour déterminer le diagramme de phase dans le plan $(T/J_0, K)$. Le diagramme de phase obtenu en champ moyen est montré figure I.8.b.^[26]

A température finie toute une région de phases modulées commensurables très proches les unes des autres apparaît. Il existe plusieurs phases de vecteurs d'ondes Q distincts et d'énergies voisines : c'est un exemple d'escalier du diable. Dans le modèle ANNNI 3D, l'escalier du diable est en fait incomplet car il contient aussi des phases modulées incommensurables.

Ce diagramme de phase met en évidence **une quasi-dégénérescence de l'état de base à température finie due à la frustration des interactions**.

On obtient un comportement semblable sous champ^[27] : pour une valeur de K fixée (pas trop loin de $1/2$), on observe une succession de phases commensurables et incommensurables dans le plan (H, T) avec apparition de nouvelles phases lorsque le champ augmente.

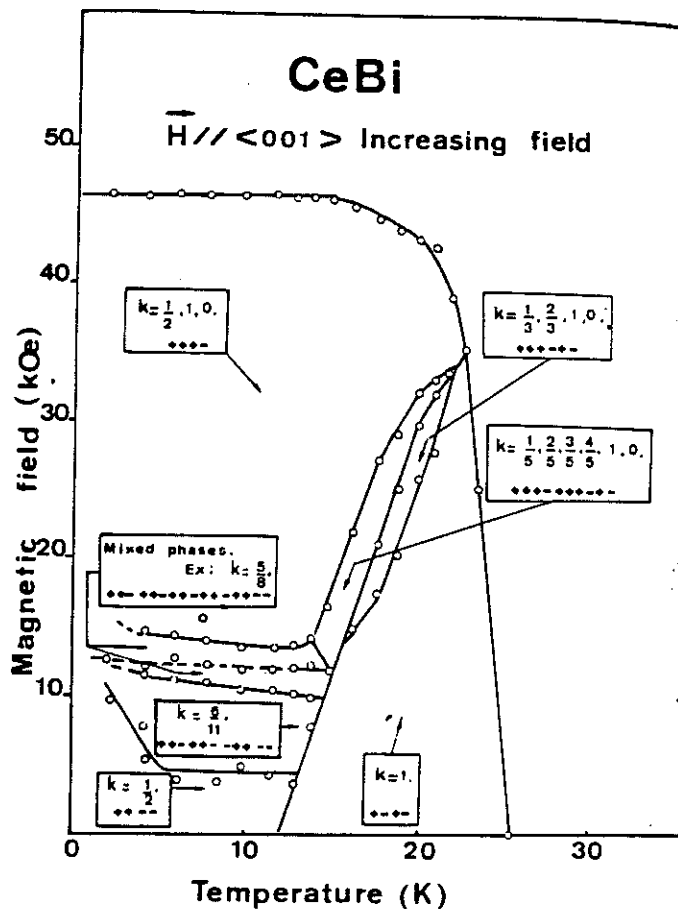


Figure I.9. : Diagramme de phase de CeBi pour un champ appliqué le long de l'axe $\langle 001 \rangle$. D'après^[28].

De tels diagrammes ont été observés sur certains composés à base de Terre Rare. Citons l'exemple de CeBi (fig. I.9.). Ce composé peut être décrit par le modèle ANNNI 3D : empilement de plans ferromagnétiques avec des spins perpendiculaires à ces plans selon des séquences (+, -)^[28]. Le diagramme de phase de CeBi est reproduit fidèlement dans un modèle ANNNI 3D sous champ, avec des interactions entre troisièmes voisins et un fort couplage ferromagnétique entre les plans^[29].

Le modèle ANNNI 3d décrit aussi assez bien le composé CeSb^[30,31] sous champ et en température. Néanmoins, ce modèle n'explique pas l'existence de plans de moments nuls. Nous aurons l'occasion de reparler de ce composé à propos de notre modèle (Chap.II).

V. Existence de phases nouvelles : hélicoïdales, modulées, etc...

De façon générale, en présence d'interactions à longue portée le système s'ordonne à basse température dans une phase magnétique souvent incommensurable avec le réseau cristallin ; la périodicité magnétique due aux interactions d'échange est donnée par le vecteur de propagation $\mathbf{Q}$ pour lequel $J(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} J_{ij} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$ est maximal. Ces structures peuvent être hélimagnétiques ou modulées^[4,5].

Considérons un cristal avec une anisotropie planaire, le plan d'anisotropie étant identique sur tous les sites. Si le système est suffisamment frustré, il s'ordonne dans **une phase incommensurable hélicoïdale**, avec un vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ qui maximise $J(\mathbf{Q})$. Des exemples de systèmes de ce type sont les Terres Rares pures comme Tb, Dy et Ho^[4].

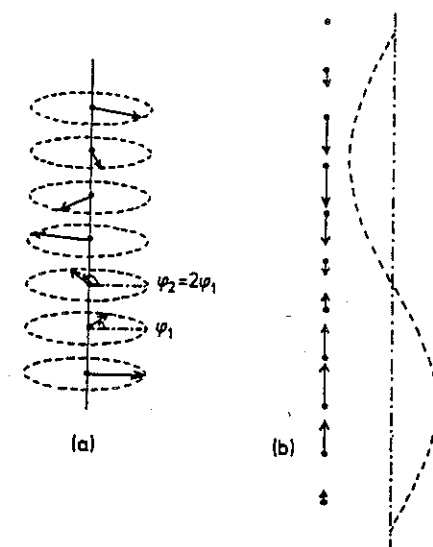


Figure I.10. : (a) Structure hélimagnétique ; (b) Structure modulée

Si maintenant l'on suppose que l'anisotropie est fortement uniaxiale et favorise par exemple l'axe z , on obtient une **structure modulée** : les moments sont dirigés selon l'axe z et leur amplitude varie sinusoïdalement avec la distance, avec la même périodicité que dans le cas précédent (fig.I.10.b.), déterminée par le même vecteur Q .

Une telle structure n'existe a priori que si la température n'est pas trop faible puisqu'elle contient des moments d'amplitudes variables. Cependant cette structure peut exister à $T=0$ K lorsque l'état fondamental sans champ est un singulet, comme dans PrNiSi_2 ^[32]. Mais la plupart du temps, ces systèmes s'ordonnent dans une phase antiphase à $T=0$ K, où les moments ont tous la même amplitude (c'est le cas lorsque l'état de base sans champ est magnétique) : citons DyNi_2Si_2 , TbFe_2Si_2 , TbCu_2 ^[33]... Dans ce cas la structure est décrite par une superposition de composantes de vecteurs d'onde q , $3q$, $5q$...

Enfin, dans les systèmes de faible symétrie, il arrive souvent que l'anisotropie due au champ cristallin favorise une direction qui n'est pas parallèle à un axe de symétrie ; si cette anisotropie est suffisamment forte, plus forte que l'interaction d'échange, le système s'ordonne alors dans des **structures magnétiques non colinéaires**. C'est le cas par exemple des composés DyNi et ErNi ^[34,35].

VI. Quelques états possibles avec des spins quantiques

Dans les modèles d'Heisenberg quantiques frustrés à 2d ou 3d, un certain nombre d'états ont des énergies voisines de l'état de Néel (état qui maximise $J(q)$). Ces états sont donc des états de base possibles^[36,37].

Le premier état de ce type a été proposé par Anderson comme état de base possible pour le réseau triangulaire du modèle d'Heisenberg de spin $1/2$ ^[38]. Il s'agit de l'**état RVB** (ou encore liquide de spin), constitué de paires de spins formant des singulets, distribuées au hasard sur le réseau. Plus tard, ce même liquide de spin a été envisagé dans le réseau carré.

L'**état dimère** (ou encore état Spin-Peierls) est un autre état possible voisin de l'état RVB : il est constitué de paires singulets distribuées de façon ordonnées, formant par exemple des "colonnes" de singulets.

L'**état chiral** (ou encore liquide de spin chiral) est défini par l'apparition d'un paramètre d'ordre vectoriel du type $\langle S_i(S_j \wedge S_k) \rangle$, les trois spins i , j et k appartenant à une même plaquette. Ce

paramètre n'est pas invariant par renversement du temps ni par réflexion sur un axe (parité) : l'état chiral brise par conséquent ces symétries.

L'état de spin nématique enfin, est un état voisin de l'état hélimagnétique : cet état est défini par un paramètre d'ordre du type hélice $\langle S_i \wedge (S_j + S_k) \rangle$ mais les corrélations spin-spin par contre ont une longueur finie (contrairement aux hélimagnétiques).

Les états du type liquide de spins ont été beaucoup étudiés sur le réseau triangulaire frustré. Il semble à peu près acquis aujourd'hui que l'état fondamental de ce réseau est bien décrit par la phase 120° avec des fluctuations quantiques. L'étude de ces états sur le réseau Kagomé par contre ne fait que commencer.

De telles phases présentent un aspect nouveau et original des conséquences de la frustration. Elles pourraient expliquer des propriétés expérimentales dont l'interprétation reste controversée.

VII. Conclusion

Ainsi que nous venons de le voir, les effets de la frustration dans les systèmes à magnétisme localisé peuvent être spectaculaires et originaux. D'un point de vue théorique la détermination de l'état fondamental n'est pas toujours évidente et nécessite parfois d'utiliser des méthodes sophistiquées. Un certain nombre de problèmes dans les systèmes frustrés sont encore mal compris. *Il est remarquable de voir comment des réseaux frustrés, pourtant simples à modéliser, peuvent engendrer des structures magnétiques complexes.*

D'une façon générale, les comportements des systèmes frustrés sont semblables, que le réseau soit désordonné ou non, que la frustration soit topologique ou due aux interactions, et quelle que soit la dimension du réseau.

Lorsque la frustration est d'ordre topologique, plus les triangles (ou tétraèdres) sont connectés entre eux, plus l'état fondamental est dégénéré : avec des spins Ising, les réseaux triangulaire, Kagomé et Pyrochlore sont désordonnés ; avec des spins Heisenberg, seul le réseau triangulaire s'ordonne selon un ordre AF.

De la même façon, plus les systèmes sont frustrés, plus ils auront du mal à s'ordonner sous l'effet des fluctuations quantiques et thermiques. C'est le cas du réseau Pyrochlore avec des spins continus qui reste désordonné même à très basse température.

Enfin, la frustration des interactions impose aux systèmes de trouver un compromis pour minimiser l'énergie, qui conduit souvent à des phases magnétiques originales.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] G. Wannier, *Phys. Rev.*, **79** (1950) 357.
- [2] R.M.F. Houtappel, *Physica*, **16** (1950) 425.
- [3] G. Toulouse, *Comm. Phys.*, **2** (1977) 115.
- [4] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys : The Magnetic Heavy Rare Earths*, (Academic Press, London) (1977).
- [5] D. Gignoux and D. Schmitt, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100** (1991) 99.
- [6] J.N. Reimers, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 7287.
- [7] W. Selke, *Phys. Reports*, **170** (1988) 213.
- [8] P. Sen and B.K. Chakrabarti, *Int. J. Mod. Phys.*, **B 6** (1992) 2439.
- [9] J. Yeomans, *Sol. St. Phys.*, **41** (1987) 151.
- [10] C.L. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 2056.
- [11] R. Liebmann, *Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems*, i.L.N.i. Physics, **251**, (Springer, Berlin) (1986).
- [12] J. Oitmaa, *J. Phys.*, **A15** (1982) 573.
- [13] A. Yoshimori, *J. Pyhs. Soc. Jpn.*, **14** (1959) 803.
- [14] K. Kano and S. Naya, *Prog. Theor. Phys. Jpn.*, **10** (1953) 158.
- [15] V. Elser, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 2405.
- [16] P. Chandra, P. Coleman and I. Ritchey, *Int. J. Mod. Phys.*, **B5** (1991) 171.
- [17] A.B. Harris, C. Kallin and A.J. Berlinsky, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 2899.
- [18] J. Villain, *Z. Phys.*, **B33** (1979) 31.
- [19] E. Lelièvre-Berna, *Communication privée*, (1993) .
- [20] J. Villain, R. Bidaux, J.P. Carton and R. Conte, *J. Physique*, **41** (1980) 1263.
- [21] V.G. Vaks, A.I. Larkin and Y.N. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETP*, **22** (1966) 820.
- [22] K. Kubo and T. Kishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60** (1991) 567.
- [23] A. Chubukov, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 832.
- [24] S. Sachdev, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 12377.
- [25] D. Huse and A. Rutenberg, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 7536.
- [26] W. Selke and P.M. Duxbury, *Z. Phys.*, **B57** (1984) 49.
- [27] C.S.O. Yokoi, M.D. Coutinho-Filho and S.R. Salinas, *Phys. Rev. B*, **24** (1981) 4047.
- [28] H. Bartholin, P. Burlet, S. Quezel, J. Rossat-Mignod and O. Vogt, *J. de Phys.*, **40** (1979) C5.
- [29] G.V. Uimin, *J. Phys.*, **18** (1982) L665.

- [30] P. Fischer, B. Lebech, G. Meier, B.D. Rainford and O. Vogt, *J. Phys.*, **C 11** (1978) 345.
- [31] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, O. Vogt and R. Lagnier, *J. Phys.*, **C 13** (1980) 6381.
- [32] J.M. Barandiarán, D. Gignoux, D. Schmitt and J.C. Gomez-Sal, *Sol. St. Comm.*, **57** (1986) 941.
- [33] A. Szytula and J. Leciejewicz, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, **12**, (N. Holland, Amsterdam) (1989).
- [34] B. Barbara, D. Gignoux, D. Givord, F. Givord and R. Lemaire, *Int. J. Magn.*, **4** (1973) 77.
- [35] D. Gignoux, J. Rossat-Mignod and F. Tcheou, *Phys. Stat. Solidi*, **14a** (1972) 483.
- [36] P. Chandra, P. Coleman and A.I. Larkin, *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 7933.
- [37] E. Dagotto, *Int. J. Mod. Phys.*, **B 5** (1991) 907.
- [38] P.W. Anderson, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973) 153.

CHAPITRE II

Originalité des systèmes frustrés itinérants : l'exemple des composés RMn₂

Lorsque les électrons sont itinérants, le système possède un degré de liberté supplémentaire pour minimiser la frustration des interactions : l'amplitude des moments magnétiques n'est pas fixée et peut dépendre de l'environnement. **Des structures magnétiques nouvelles avec des moments d'amplitudes variables sont donc susceptibles d'apparaître.**

Les composés RMn₂ (où R est une Terre Rare) sont des exemples typiques de systèmes itinérants frustrés. Le magnétisme du Manganèse dans ces composés est un peu particulier : les interactions Mn-Mn antiferromagnétiques sont frustrées et une forte instabilité affecte l'amplitude des moments magnétiques du Mn. La combinaison de ces deux effets dans un magnétisme itinérant, nous allons le voir, peut être à l'origine des comportements originaux des composés RMn₂, comme l'existence de structures magnétiques nouvelles et des propriétés thermodynamiques inhabituelles.

Avant d'aborder les propriétés magnétiques des composés RMn₂, nous allons d'abord décrire les caractéristiques essentielles des systèmes itinérants proches d'une instabilité magnétique non-magnétique. Nous définirons ensuite les objectifs que nous nous sommes fixés dans cette première partie de la thèse (§ IV). En dernière partie nous présenterons un modèle de pseudo-spin S=1 (obtenu à partir d'un modèle itinérant) : ce modèle constitue une première approche satisfaisante du magnétisme du Mn dans les composés RMn₂.

I. Description des systèmes itinérants : le modèle de Hubbard

Le modèle le plus simple et le plus général pour décrire les corrélations entre électrons itinérants est le modèle de Hubbard^[1].

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{II.1.})$$

où $c_{i\sigma}^+$ et $c_{i\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation d'un électron de spin σ sur le site i et $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$ est l'opérateur nombre d'électrons ; t_{ij} et U sont respectivement l'intégrale de saut du site i vers le site j et la répulsion coulombienne intrasite.

Le premier terme de l'hamiltonien est l'énergie cinétique. L'intégrale de transfert t_{ij} est reliée aux énergies de Bloch ϵ_k par la transformation :

$$\epsilon_k = \frac{1}{N} \sum_{i,j} t_{ij} \exp(-ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \quad (\text{II.2.})$$

Dans les Métaux de Transition, les états électroniques étant relativement localisés, on peut se limiter aux intégrales de transfert entre premiers voisins, t . L'intégrale t est alors proportionnelle à la largeur de bande W .

Le second terme de l'hamiltonien décrit la répulsion coulombienne intra-atomique : U est l'énergie à apporter au système pour appairer deux électrons sur un site.

L'approximation la plus importante de ce modèle consiste à ne prendre en compte l'énergie d'interaction entre deux électrons que lorsqu'ils se trouvent sur un même site. Cette approximation peut paraître surprenante puisque la répulsion coulombienne est une interaction à longue portée. Elle se comprend néanmoins car le potentiel électrostatique dû à un électron est fortement écranté par la réponse des autres électrons.

L'hamiltonien de Hubbard dépend de deux paramètres W et U qui caractérisent respectivement la mobilité des électrons (hybridation) et leur répulsion mutuelle (interaction) : le rapport U/W indique le rapport de ces deux "forces".

Le second paramètre important de ce modèle est le remplissage n de la bande : nous l'avons choisi tel que $0 \leq n \leq 2$. L'hamiltonien (II.1.) suppose que tous les électrons sont dans une bande s : le nombre d'électrons par atome vaut alors $n=0,1$ ou 2 . Or dans les Métaux de Transition, les électrons de valence se trouvent dans des orbitales d ; il faudrait donc en toute rigueur considérer le modèle de Hubbard dégénéré. Néanmoins, l'hamiltonien (II.1.) (qui présente l'avantage d'être beaucoup plus simple à manipuler que le modèle de Hubbard dégénéré) peut être utilisé pour décrire les électrons dans les Métaux de Transition en prenant des remplissages non-entiers : la bande d ayant cinq orbitales, elle peut contenir dix électrons au total ; de plus, du fait de l'hybridation $s-d$, des électrons vont sauter des orbitales d vers les orbitales s . Le nombre d'électrons par atome, $0 \leq n \leq 2$, n'est pas forcément entier.

L'étude de l'hamiltonien de Hubbard se fait donc dans l'espace des phases $(\frac{U}{W}, n)$.

Le modèle de Hubbard décrit le magnétisme itinérant et localisé dans deux limites opposées des valeurs de ses paramètres :

- Lorsque $U \ll W$, les électrons sont faiblement corrélés entre eux (le cas particulier $U=0$ décrit le gaz d'électrons indépendants) : l'hamiltonien de Hubbard tend vers un hamiltonien de particules indépendantes et les électrons sont dans l'état paramagnétique

(sauf pour des valeurs spéciales du remplissage). L'approximation Hartree-Fock (HF) (ou encore de champ moyen) qui consiste à adopter comme état variationnel un état de particules indépendantes est justifiée dans cette limite.

- Lorsque $U \gg W$, on distingue les cas où n est entier et non-entier. Pour la bande demi-pleine ($n=1$), le modèle de Hubbard est équivalent à un modèle de Heisenberg (quantique) antiferromagnétique avec une interaction d'échange entre premiers voisins $J_1 \approx t^2/U^{[2]}$: du fait de l'impossibilité de la double occupation des sites, tous les sites sont occupés et un électron ne peut donc sauter sur un site voisin. Le cas $n \neq 1$ est par contre moins connu. Lorsque la bande contient peu de trous, l'état fondamental de ce modèle est antiferromagnétique pour $n \approx 1$ et sans doute ferromagnétique pour un nombre de trous plus grand.
- Pour des valeurs intermédiaires, $U \approx W$, on s'attend à ce qu'il y ait une transition entre l'état paramagnétique et magnétique pour $U \approx U_c$. En particulier, les structures magnétiques propres au magnétisme itinérant (avec des moments d'amplitudes variables) vont apparaître dans cette région.

Lorsque U est voisin de U_c , les moments magnétiques μ_i par site* sont faibles et l'énergie libre F peut se développer en fonction de ces moments : les termes prépondérants sont les termes du second ordre à un site $F_1(\mu_i^2)$ et deux sites $F_2(\mu_i \mu_j)$ (les termes du premier ordre sont tous nuls au voisinage de l'équilibre)^[3,4,5,6].

$$F \approx F_1(\vec{\mu}_i^2) + F_2(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) = \sum_i \tilde{\Delta} \vec{\mu}_i^2 + o(\vec{\mu}_i^4) - \frac{1}{2} \sum_i \tilde{J}_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j + o(\vec{\mu}_i^2 \vec{\mu}_j^2) \quad (\text{II.3.})$$

$$\text{avec} \quad \tilde{\Delta} = \frac{U}{4} \left(1 + \frac{U}{N} \sum_{k,q} \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \right)$$

$$\tilde{J}_{ij} = - \frac{U^2}{4N} \sum_{k,q} \exp(-ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}$$

où N est le nombre total d'électrons et $f(\epsilon)$ la fonction de Fermi.

* Il est toujours possible de définir un moment sur chacun des sites, ce moment étant celui des électrons qui s'y trouvent à un instant donné. On ne peut parler de moment magnétique $\mu_i \neq 0$ que si la moyenne des moments sur des temps $\tau \gg 1/W$, est non nulle.

Le terme $F_1(\mu_i^2)$ peut s'interpréter comme l'énergie nécessaire pour créer un moment sur le site i de façon isolée (c'est à dire sans tenir compte des interactions avec les moments situés sur les sites voisins). Le terme $F_2(\mu_i\mu_j)$ décrit l'interaction entre les moments ; il est donc responsable de l'ordre magnétique.

L'interaction d'échange $\tilde{J}_{ij}$ oscille avec la distance entre moments et est à longue portée ($\tilde{J}_{ij} \approx \frac{U^2}{W} \frac{\cos 2k_F R}{R^3}$ si R est grand). Elle est en fait très semblable à l'interaction RKKY qui couple les électrons localisés $4f$ par l'intermédiaire des électrons de conduction. De la même façon que dans les systèmes localisés, certaines interactions entre moments sont en compétition : **les systèmes itinérants sont des systèmes frustrés.**

L'état fondamental du système (défini par les moments magnétiques μ_i) est déterminée en minimisant l'énergie libre : $\frac{\partial F}{\partial \vec{\mu}_i} = 0$. On peut envisager plusieurs façons de minimiser la frustration :

- par des effets communs au magnétisme localisé et itinérant : en agissant sur la distance inter-atomique afin de faire varier $\tilde{J}_{ij}$ (distorsions du réseau, lesquelles peuvent être anisotropes) ou en minimisant le produit $\mu_i \cdot \mu_j$ (structure incommensurable, découplage de sous-réseaux magnétiques, arrangement non colinéaire des moments...).
- par un effet propre aux systèmes itinérants proches d'une instabilité magnétique non-magnétique : en agissant sur l'**amplitude** des moments.

C'est à la dernière forme de minimisation que nous nous intéressons. Les composés RMn_2 , qui possèdent en plus une frustration d'ordre topologique, illustrent bien les différents types de minimisation de cette frustration.

II. Systèmes physiques frustrés à magnétisme itinérant : les composés RMn_2

II.1. Les différents effets en jeu dans ces composés

II.1.a. Frustration topologique

Selon la Terre Rare alliée (R), les composés RMn_2 cristallisent soit dans la phase de Laves hexagonale $C14$ (Sc, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Tm, Lu, Th) soit dans la phase de Laves cubique $C15$ (Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho). Ces structures consistent en un empilement compact de deux types d'atomes de tailles différentes. Les atomes les plus petits (Mn) se répartissent sur les sommets de tétraèdres

réguliers équivalents à un réseau tridimensionnel de triangles équilatéraux. Les tétraèdres sont empilés en chaînes le long de l'axe hexagonal pour la structure C14 et ont un arrangement du type diamant dans la structure C15 (fig. II.1) : la structure C14 est constituée de tétraèdres à bases et sommets communs alors que dans la structure C15 seuls les sommets sont communs (nous pouvons d'ailleurs noter que la structure C15 est en fait la structure Pyrochlore dont nous avons parlé au Chap.I).

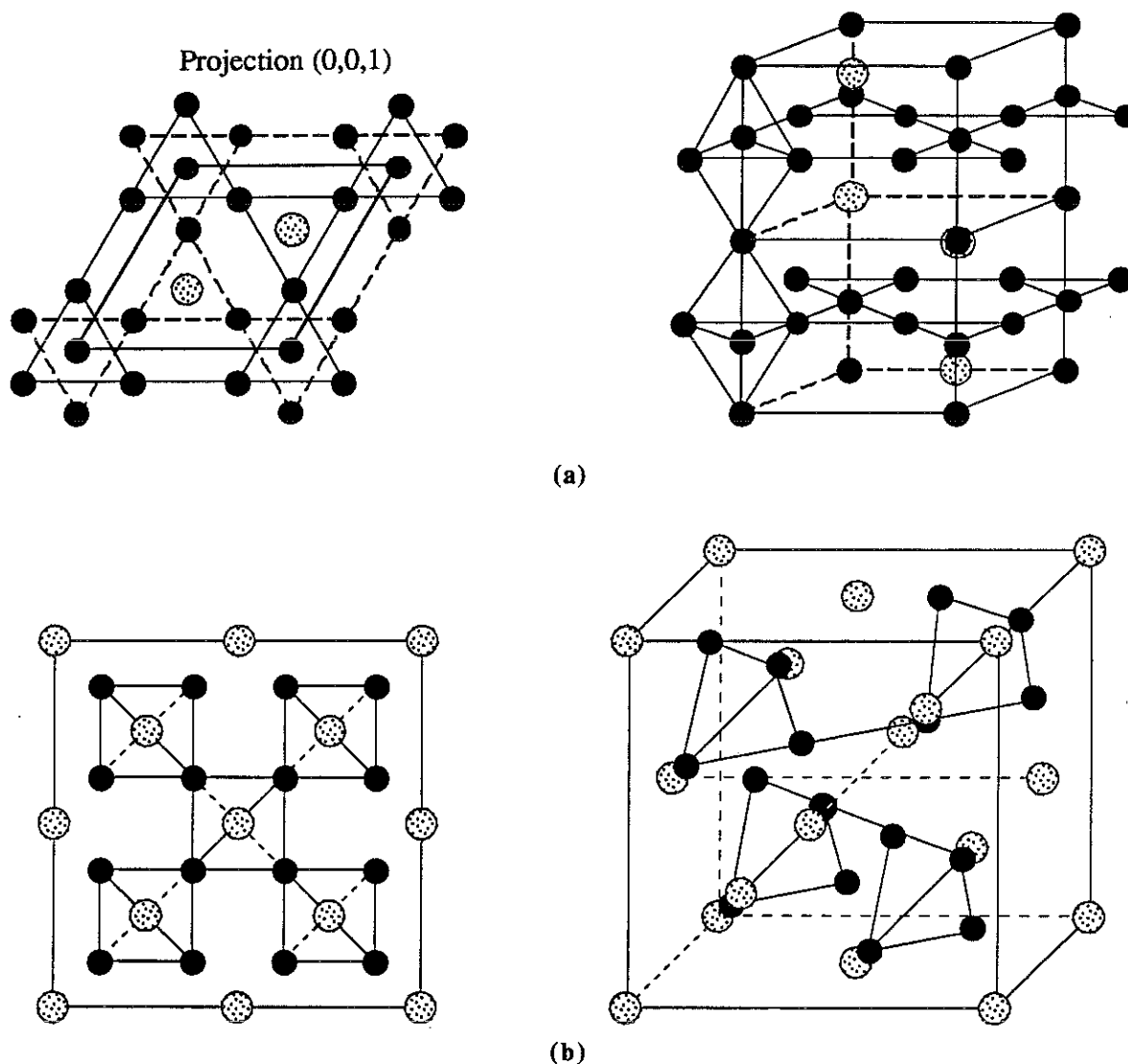


Figure II.1 : Structures cristallines C14 (a) et C15 (b) des phases de Laves. Les sites ● désignent les sites des atomes de Mn. Les sites grisés désignent les sites de TR.

Dans la structure cubique les sites des atomes de Mn (16d) sont tous équivalents alors que dans la structure hexagonale il existe deux sites de Mn de symétries différentes : les sites 2a aux sommets des tétraèdres et les sites 6h dans le plan de base des tétraèdres.

La température d'ordre magnétique des composés RMn_2 étant pratiquement indépendante de la Terre Rare alliée ($T_N \approx 100 \text{ K}$)^[7], les interactions Mn-Mn sont d'un ordre de grandeur supérieures aux interactions du type RMn et R-R. Le composé YMn_2 (où Y est non-magnétique) montrant un ordre antiferromagnétique, les interactions Mn-Mn favorisent un ordre AF dans ces composés. L'ordre magnétique ne peut s'établir dans les RMn_2 qu'à travers de **fortes frustrations des interactions d'échange**.

II.1.b. Instabilité magnétique

L'instabilité magnétique dans les composés RMn_2 affecte l'amplitude des moments magnétiques du manganèse.

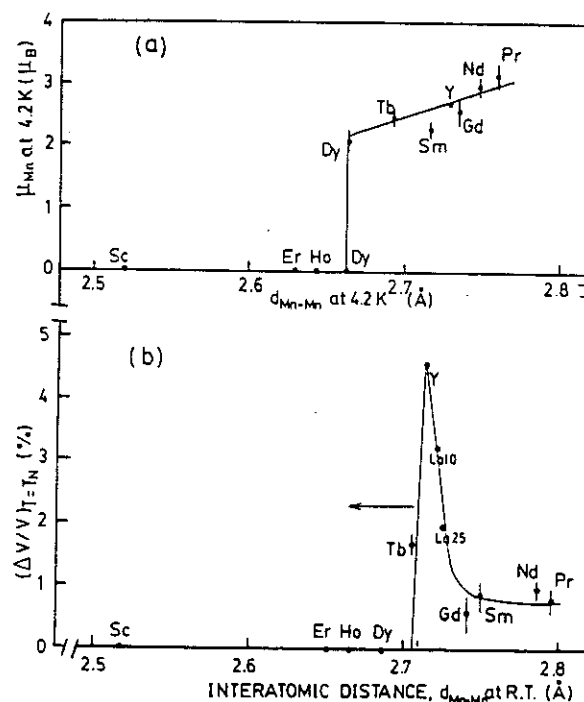


Figure II.2. : Moment magnétique du Manganèse (a) et variation relative de volume à la température de Néel (b) en fonction de la distance inter-atomique $d_{\text{Mn-Mn}}$. D'après^[8].

Le moment magnétique dépend de la distance inter-atomique Mn-Mn^[8] et par conséquent de la Terre Rare. En dessous d'une distance Mn-Mn critique $d_c \approx 2.7$ Å, le Mn n'est pas magnétique et l'ordre magnétique n'est caractéristique que de la Terre Rare ; c'est le cas des composés où R est une Terre Rare lourde (Sc, Ho, Er, Tm, Lu). Au-dessus de cette distance critique, un ordre AF du Mn s'établit avec des moments du Mn de forte amplitude ($\approx 2.6 \mu_B$) ; c'est le cas des composés où R est

une Terre Rare légère (Pr, Nd, Sm, Gd). Dans les deux cas, les composés cristallisent dans la phase de Laves hexagonale. Les composés dont la distance Mn-Mn est proche de d_c cristallisent par contre dans la phase cubique (fig. II.2.a.).

ThMn_2 n'est pas représenté sur la figure II.2.a. car Th est tétravalent alors que les autres Terres Rares du diagramme sont trivalentes : le Mn n'a pas le même remplissage dans ThMn_2 que dans les autres composés RMn_2 ; les distances Mn-Mn dans ThMn_2 ne peuvent donc être comparées avec celles des autres composés du diagramme.

Le diagramme de la figure II.2.a. met en évidence **une forte dépendance du moment avec la distance inter-atomique** : cette dépendance est à l'origine de fortes variations de volume lors de l'apparition du magnétisme (à T_N) dans les composés RMn_2 . Cette variation avec le volume associée à l'instabilité du magnétisme du Mn donne lieu à des transitions magnétiques du premier ordre.

II.1.c. Forte anisotropie sur les sites de Mn

Les atomes de Mn sont situés sur des sites de forte symétrie uniaxe. Or les MT possèdent une très forte anisotropie magnétocristalline lorsqu'ils se trouvent dans un environnement uniaxial : des anisotropies d'au moins 30 K/Mn^[9] ont été estimées dans YMn_2 et de l'ordre de 50 K/Co dans $\text{LaCo}_{1-\epsilon}$ ^[10] où les atomes de Co ont un empilement quasi-unidimensionnel (voir fig.VI.1). Ces anisotropies sont dues à une contribution orbitale à l'aimantation fortement anisotrope et sont associées à la levée de dégénérescence des orbitales d dans un environnement axial.

Dans les composés RMn_2 , ces anisotropies magnétocristallines favorisent les plans perpendiculaires aux directions locales de symétrie axiale : les moments magnétiques des atomes de Mn sont donc dans ces plans ; en particulier, les plans de rotation varient de site en site (fig. II.3.).

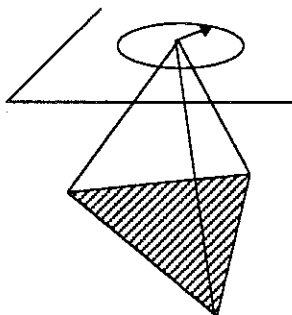


Figure II.3. : Anisotropie sur les sites de Mn dans les composés RMn_2 : les moments des Mn sont dans les plans parallèles aux faces opposées du tétraèdre (face hachurée).

La structure magnétique de YMn_2 (Fig.II.4) ainsi que celle de TbMn_2 (Fig.II.5) met clairement en évidence l'existence de fortes anisotropies planaires : les moments sont dans des plans parallèles au plan (y,z).

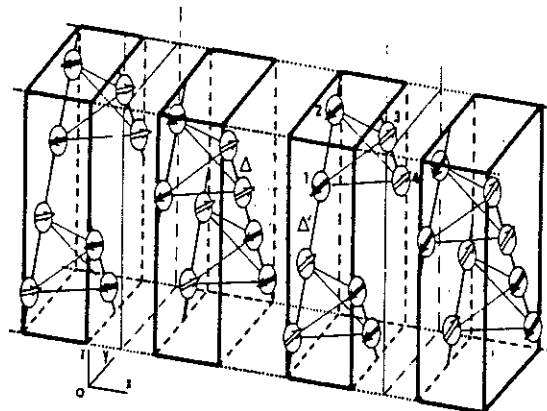


Figure II.4. : Structure magnétique de YMn_2 . Seuls les atomes de Mn sont représentés. D'après^[9].

La frustration des interactions, l'instabilité magnétique non-magnétique ainsi que la forte anisotropie des sites de Mn contribuent tous trois à l'établissement d'ordres magnétiques inhabituels dans les composés RMn_2 : comme nous allons le voir, ces effets sont à l'origine de propriétés magnétiques originales, aussi bien pour les phases ordonnées que pour les phases paramagnétiques.

Signalons qu'un autre composé, TiFe_2 , présente les mêmes caractéristiques que les composés RMn_2 ^[11] : il cristallise dans une phase de Laves cubique et le magnétisme de Fe est très voisin de celui du Mn. Le composé Mn_3Si_5 ^[12] présente aussi un comportement très voisin de celui des composés RMn_2 .

II.2. Propriétés magnétiques des composés RMn_2

II.2.a. Effet magnétovolumique

La transition entre un état non-magnétique et magnétique à T_N est du premier ordre et s'accompagne d'une dilatation brutale du cristal de l'ordre de $\Delta V/V \approx 1\%$ ^[8,13] : cette dilatation est associée au saut en amplitude des moments de Mn lorsque l'ordre magnétique s'établit. Pour les composés proches de l'instabilité magnétique (YMn_2 , TbMn_2) l'anomalie de volume peut devenir énorme : elle atteint un maximum $\Delta V/V \approx 5\%$ pour YMn_2 où le moment du Mn croît de $1.6 \mu_B$ à $2.6 \mu_B$ à la température d'ordre. L'effet magnétovolumique disparaît dans le composé DyMn_2 : un ordre AF s'établit dans ce composé mais avec des moments de Mn plus faibles ($1.6 \mu_B$). L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure II.2.b.

Ces anomalies de volume mettent clairement en évidence l'instabilité des moments de Mn dans les composés RMn_2 .

II.2.b. Structures magnétiques

Les structures magnétiques des composés RMn_2 (obtenues par RMN et diffraction de neutrons) montrent diverses minimisation de la frustration des interactions. Nous citerons l'existence de distorsions anisotropes dans les phases hexagonales (ThMn_2 , NdMn_2 , PrMn_2), des arrangements de moments colinéaires (ThMn_2)^[14], de propagation multiple avec découplage des sous-réseaux magnétiques ayant chacun une propagation propre (PrMn_2 , NdMn_2)^[10] ou avec une modulation hélicoïdale distordue à longue période (YMn_2)^[9]. Des structures magnétiques semblables ont été observées dans les systèmes frustrés à magnétisme localisé (Chap. I.). Elles peuvent s'interpréter par la compétition entre des interactions à longue portée et l'anisotropie locale.

Les structures magnétiques véritablement "nouvelles" mises en évidence dans certains composés RMn_2 sont les **structures mixtes** où l'on a coexistence d'atomes de Mn de moment magnétique nuls et non nuls sur des sites cristallographiques équivalents.

Intuitivement, les structures mixtes s'expliquent par les effets de la frustration dans un magnétisme itinérant proche de l'instabilité magnétique : il peut être énergétiquement plus favorable d'annuler le moment sur certains sites car on diminue ainsi la frustration. Nous avons de plus montré (Chap.III.) que l'anisotropie des moments de Mn joue un rôle important pour l'obtention de ces phases.

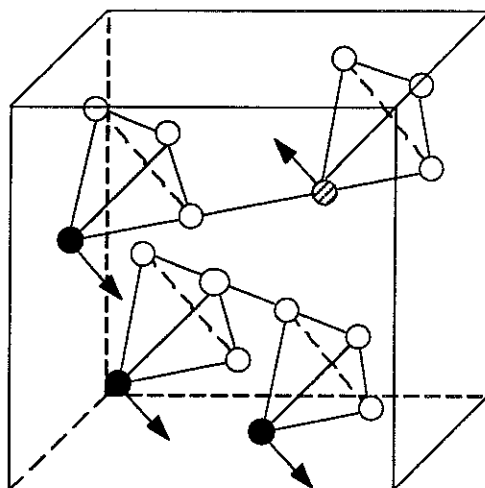


Figure II.5. : Structure magnétique du réseau de Mn dans DyMn_2 et TbMn_2 sous champ, ou encore sous pression. Seuls les sites des atomes de Mn sont représentés. Les sites $\circ$ ne portent pas de moment : dans chaque tétraèdre, un seul site de Mn est magnétique. D'après^[20].

Ces structures mixtes ont été observées dans les composés RMn_2 proches de l'instabilité magnétique. C'est le cas de DyMn_2 où 75% des sites de Mn ne portent pas de moment^[15,16]. On peut aussi sous l'effet de la pression hydrostatique^[17] ou chimique^[18,19] (substitution de Tb par Sc ou de

Mn par Fe) diminuer la distance Mn-Mn et rapprocher ainsi TbMn_2 de l'instabilité magnétique : la phase antiferromagnétique de TbMn_2 est alors déstabilisée au profit d'une phase mixte –en fait la même que celle de DyMn_2 (au réseau de la TR près) (fig. II.5.).

Le cas de ThMn_2 ^[14] est un peu particulier. L'ordre magnétique de ce composé est une phase mixte (fig.II.6.) qui s'établit dans une phase de Laves hexagonale avec des distorsions anisotropes : les distances entre premiers voisins d_1 , d_2 et d_3 sont distinctes et les interactions d'échange entre atomes voisins ne sont alors pas les mêmes pour tous les sites : en particulier, ces interactions favorisent un moment nul sur les sites 2a.

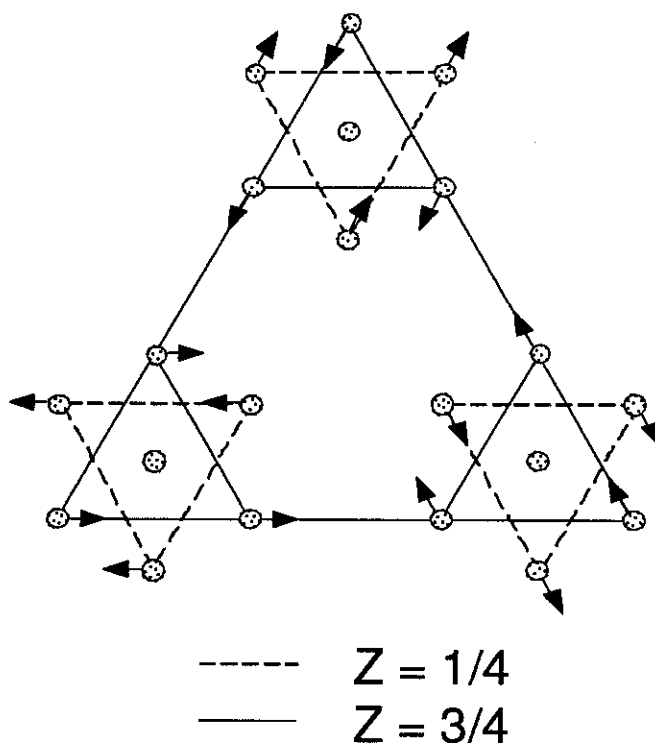


Figure II.6. : Vue projetée de la structure magnétique du réseau de Mn dans ThMn_2 ^[14]. Seuls les sites de Mn sont représentés. Les sites indiqués au centre des triangles ne portent pas de moment : un site sur trois n'est donc pas magnétique.

Signalons enfin que des structures mixtes ont été aussi observées dans deux autres composés, TiFe_2 ^[11] et Mn_5Si_3 ^[12].

II.2.c. Le cas de TbMn_2 : sensibilité aux paramètres extérieurs

Le composé TbMn_2 est particulièrement sensible aux paramètres extérieurs intensifs comme la température, le champ ou la pression.

TbMn_2 montre deux transitions magnétiques très proches en température, l'une correspondant à la phase antiferromagnétique et l'autre à la phase mixte : ces deux structures ont des énergies voisines.

L'application d'un champ magnétique permet de stabiliser la phase mixte^[20]. À basse température les isothermes de l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique montrent de larges hystérésis^[21]. La pression hydrostatique affecte sérieusement la température de Néel puisque $\left[\frac{\partial T_N}{\partial P}\right]_{T,H} = -36 \text{ K/kbar}^{[22]}$ (par comparaison on trouve -5.4 K/kbar pour GdMn₂). Enfin, la substitution de 3% de Tb par Sc détruit le moment magnétique du Mn^[19,23]. **Ainsi, l'application d'un champ magnétique ou d'une pression peut déstabiliser l'ordre antiferromagnétique.**

Cette sensibilité aux paramètres extérieurs de l'ordre magnétique dans TbMn₂ confirme le caractère critique des effets de la frustration proche de l'instabilité magnétique.

II.2.d. Phase paramagnétique

L'étude des phases paramagnétiques des composés RMn₂ est récente : elle n'est donc pas aussi approfondie que celle des phases magnétiques et encore de nombreux points demandent à être éclaircis. Ces études concernent essentiellement le composé YMn₂ et mettent en évidence des propriétés remarquables.

Le Mn conserve un moment magnétique faible dans l'état paramagnétique et un ordre à courte distance a été observé jusqu'à 3T_N.

De fortes fluctuations de l'amplitude des spins ont été mises en évidence dans la phase paramagnétique par diffusion de neutrons polarisés^[24,25].

Ces fluctuations de spins augmentent fortement avec la température, bien plus fortement que dans les autres composés Intermétalliques, notamment le composé RCo₂ qui bien que non frustré est proche d'une instabilité magnétique. Cette propriété inhabituelle des fluctuations de spins induit **un fort coefficient d'expansion thermique** $\beta = \left[\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right]_{P,H}$ ainsi qu'une susceptibilité et un moment "paramagnétique" du Mn qui croît avec la température.

La chaleur spécifique à basse température a été mesurée en supprimant l'ordre magnétique du Mn par substitution de 3% de Sc à Y^[26] ou par application d'une pression de l'ordre de 2 kbar^[27]. **La contribution électronique γT est gigantesque** : dans YMn₂ sous une pression de 1.6 kbar, $\gamma \approx 160 \text{ mJ/mol.K}^{-2}$ alors que $\gamma \approx 30 \text{ mJ/mol.K}^{-2}$ dans YCo₂ et $\gamma \approx 10 \text{ mJ/mol.K}^{-2}$ dans YNi₂. Corrélativement, la résistivité présente à basse température une forte variation

quadratique avec la température ($\rho = AT^2$)^[28]. Le rapport A/γ^2 mesuré dans $Y\text{Mn}_2$ sous pression est même très proche de la valeur de ce rapport dans les composés Kondo du type fermions lourds ($A/\gamma^2 \approx 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$, voir paragraphe suivant)^[29]. Le composé $Y\text{Mn}_2$ montre ainsi un comportement du type fermion lourd dans la phase sous pression qui n'a jamais été observé dans d'autres composés 3d.

III. D'autres systèmes frustrés proches d'une instabilité magnétique

L'instabilité magnétique dans les systèmes frustrés peut avoir des origines bien différentes. Dans les composés RMn_2 et TiFe_2 , l'instabilité magnétique provient du fait que la largeur de la bande des électrons du Manganèse ou du Fer dépend fortement de la distance inter-atomique. Les réseaux Kondo sont aussi un exemple de systèmes frustrés proches d'une instabilité : l'instabilité résulte alors de la compétition entre les interactions Kondo et RKKY. Enfin, le champ cristallin peut aussi être à l'origine d'une instabilité magnétique dans certains composés à base de Terre Rare.

Tous ces systèmes ont en commun les propriétés suivantes : frustration des interactions, instabilité magnétique et **moments d'amplitudes variables**.

III.1. Réseau Kondo

Les réseaux Kondo sont constitués d'ions de Terre Rare (du Cérium en général) présentant un effet Kondo et interagissant entre eux par l'intermédiaire d'atomes non magnétiques grâce à l'interaction RKKY : **ces interactions sont donc frustrées**.

Dans les réseaux Kondo deux interactions magnétiques sont prépondérantes : les interactions RKKY, pouvant conduire à un ordre magnétique et les interactions de type Kondo, qui par la formation d'un singulet non-magnétique s'y opposent. Ces interactions sont caractérisées par des énergies I_{RKKY} et T_K (pour l'effet Kondo) :

$$T_K \approx D \cdot \exp\left[-\frac{1}{J \rho(\epsilon_f)}\right] \quad (\text{II.4.})$$

$$I_{\text{RKKY}} \approx \rho(\epsilon_f) J^2$$

où J est l'interaction d'échange Kondo et D la demi-largeur de la bande de conduction.

Lorsque $T_K \ll I_{\text{RKKY}}$ le réseau Kondo s'ordonne ; lorsque $T_K \gg I_{\text{RKKY}}$ le réseau Kondo ne s'ordonne pas ; et pour $T_K \approx I_{\text{RKKY}}$ les interactions RKKY et Kondo sont en compétition : le réseau Kondo se trouve alors au voisinage d'une **instabilité magnétique**. Les composés CeCu_6 , CeSb , CeAl_3 , CeRu_2Si_2 sont quelques exemples de composés Kondo proches de l'instabilité : les

composés CeCu_6 et CeRu_2Si_2 ne s'ordonnent pas à basse température alors que CeAl_3 s'ordonne sans doute, mais avec des moments d'amplitudes très faibles.

Les transitions métamagnétiques dans les composés CeCu_6 ^[30] et CeRu_2Si_2 ^[31] par exemple, mettent clairement en évidence l'existence d'une instabilité magnétique.

III.1.a. Structures magnétiques

Au voisinage de l'instabilité magnétique, la frustration favorise l'effet Kondo : il est énergétiquement plus favorable de stabiliser sur un site fortement frustré un état singulet. On peut dans ce cas s'attendre à avoir des structures mixtes^[32].

La structure magnétique de CeSb pourrait être l'équivalent des phases mixtes observées dans les composés RMn_2 : elle est constituée de plans magnétiques alternant avec des plans non-magnétiques^[33]. Néanmoins il n'est expérimentalement pas clairement établi s'il s'agit effectivement de plans où les moments magnétiques sont nuls ou plutôt de plans paramagnétiques.

Le modèle de pseudo-spin $S=1$ présenté au paragraphe V pour les composés RMn_2 s'applique qualitativement aux composés Kondo : il suffit pour cela de relier $\bar{A}$ et $\tilde{J}_{ij}$ aux paramètres du réseau Kondo^[34]. Il existe donc une analogie formelle entre les fermions lourds et les composés RMn_2 .

III.1.a. Comportement du type fermion lourd dans les composés Kondo qui ne s'ordonnent pas

Les composés Kondo situés près de l'instabilité magnétique non-magnétique et qui ne s'ordonnent pas à basse température, présentent un comportement du type fermion lourd caractérisé par un certain nombre de propriétés : nous allons présenter les propriétés les plus typiques. Les composés CeCu_6 , CeAl_3 et CeRu_2Si_2 sont des exemples de tels composés.

Les systèmes à fermions lourds se caractérisent essentiellement par **un coefficient électronique γ de la chaleur spécifique énorme**, $\gamma \approx 400$ à $2500 \text{ mJ/mol.K}^{-2}$, alors que dans les métaux normaux (Terres Rares ou Métaux de Transition) $\gamma \approx 1$ à 10 mJ/mol.K^{-2} ^[35]. Le coefficient γ est même un ordre de grandeur supérieur à celui des composés Kondo qui s'ordonnent, comme CeAl_2 où $\gamma \approx 135 \text{ mJ/mol.K}^{-2}$.

Une deuxième propriété importante des composés du type fermions lourds est la **forte dépendance quadratique de la résistivité à basse température** : $A = \rho/T^2 \approx 35 \mu\Omega.\text{cm.K}^{-2}$ dans CeAl_3 ^[36].

Les deux propriétés précédentes peuvent être regroupées par une relation empirique entre les coefficients A et γ . Le rapport A/γ^2 est constant dans ces systèmes et vaut

$A/\gamma^2 \approx 10^{-5} (\mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2)^{[37]}$. Ces coefficients dépendent en fait de la température de Kondo selon : $A \approx 1/T_K^2$ et $\gamma \approx 1/T_K$.

Dans les fermions lourds, les mesures de neutrons révèlent de fortes fluctuations de spin, de nature différente^[38,39] : **des fluctuations locales du type Kondo**, de grande amplitude dans toute la zone de Brillouin et d'énergie caractéristique la température de Kondo T_K ; **et des fluctuations magnétiques**, centrées sur un vecteur d'onde, qui permettent d'estimer la longueur de corrélation (même s'ils ne s'ordonnent pas, les composés Kondo montrent un ordre à courte distance antiferromagnétique). Ces fluctuations ont pour effet d'augmenter considérablement la masse effective : les coefficients $\gamma = C_V/T$, $A = \rho/T^2$ peuvent alors devenir énormes.

Les propriétés du composé YMn_2 sous pression (hydrostatique ou chimique) sont très voisines de celles des systèmes à fermions lourds : en particulier, le rapport A/γ^2 est le même que pour les composés Kondo ($A/\gamma^2 \approx 1.3 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$ dans YScMn_2 ^[24]). La phase de YMn_2 sous pression est donc appelée "la phase à fermions lourds" de YMn_2 .

III.2. Effet du champ cristallin

Comme nous avons pu le voir au chapitre I, les systèmes à base de Terre Rare sont en général frustrés. Bien que le magnétisme de ces systèmes soit localisé, les moments peuvent avoir des amplitudes variables à $T=0 \text{ K}$ sous l'effet d'un champ cristallin Δ : il faut pour cela que l'état fondamental du système soit un singulet et que le niveau magnétique soit à une énergie Δ au-dessus du singulet. Sous l'effet d'un champ magnétique h le niveau magnétique est "splitté" alors que le singulet reste inchangé : si le champ magnétique est suffisamment fort ($h > \frac{\Delta}{g\mu_B}$), l'état fondamental sera magnétique ; il restera non-magnétique dans le cas contraire^[40,41].

On obtient la même chose lorsque le champ local est dû aux interactions d'échange entre les différents ions. Comme les interactions sont frustrées, le champ d'échange ne sera pas le même sur des sites chimiquement équivalents : on peut alors avoir coexistence de sites magnétiques et non-magnétiques.

Les composés TbNi_2Si_2 ^[42] et PrNi_2Si_2 ^[43] sont des exemples de **systèmes incommensurables et modulés à $T=0 \text{ K}$** . Dans TbNi_2Si_2 , la structure modulée est obtenue à $T=0 \text{ K}$ sous l'effet d'un champ magnétique appliqué alors que cette structure est stable dans PrNi_2Si_2 même en champ nul.

IV. Présentation de l'étude sur les composés RMn_2

Nous nous proposons dans cette première partie de la thèse d'étudier les comportements les plus originaux des composés RMn_2 . Le magnétisme du Mn dans les composés RMn_2 possède quatre caractéristiques essentielles : **magnétisme itinérant, frustration des interactions, instabilité magnétique et anisotropie des sites de Mn**. Le but de notre étude va consister à montrer que ces caractéristiques sont à l'origine des propriétés des composés RMn_2 et dans la mesure du possible, à déterminer quels sont les effets prépondérants.

Nous nous sommes intéressés aux trois propriétés essentielles de ces composés :

- 1- Existence de structures magnétiques *mixtes* avec coexistence de moments magnétiques nuls et non nuls sur des sites cristallographiques équivalents (Chap.III.)
- 2- Forte dilatation à la transition entre un état non-magnétique et un état magnétique (Chap. IV.)
- 3- Propriétés de la phase paramagnétique de YMn_2 sous pression, notamment un coefficient électronique de la chaleur spécifique le plus fort jamais rencontré dans les métaux 3d (Chap. V.)

Le point N°2 contient une étude sur des systèmes ferromagnétiques comme RCO_2 , pour lesquels des anomalies de volume à la transition magnétique ont été observées.

L'idée de notre modèle (Chap.III) est donc d'introduire ces quatre ingrédients dans une structure de bande simple. Pour ce faire, nous avons étudié le réseau triangulaire avec des interactions entre premiers voisins antiferromagnétiques dans un modèle itinérant (le modèle de Hubbard) ; les interactions R-R et R-Mn étant d'un ordre de grandeur inférieures aux interactions Mn-Mn, nous les avons négligées. Afin de prendre en compte l'anisotropie des sites de Mn, nous avons supposé une forte anisotropie uniaxe. Enfin, nous nous sommes placés au voisinage d'une instabilité magnétique en comparant les énergies de structures magnétiques mixtes et non mixtes.

Pour aborder cette étude, nous nous sommes inspirés des travaux effectués sur les structures mixtes dans le réseau triangulaire antiferromagnétique avec un modèle de pseudo-spins $S=1$. Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire Louis Néel par R. Ballou, C. Lacroix et D. Núñez-Regueiro, en étroite collaboration avec les nôtres. Nous présentons ce modèle dans le paragraphe suivant.

Signalons qu'un calcul ab-initio récent^[44] sur la phase ordonnée de ThMn_2 reproduit correctement la structure mixte observée dans ce composé.

À notre connaissance, ce sont les seules études théoriques sur les composés RMn_2 et plus généralement sur l'existence de structures mixtes dans les systèmes itinérants.

V. Modèle de pseudo-spin $S=1$: application aux composés RMn_2 ^[6,34]

L'existence de phases mixtes ainsi que les propriétés en température et sous champ des composés RMn_2 ont été modélisées dans le réseau triangulaire à l'aide d'un modèle de pseudo-spin obtenu à partir du modèle de Hubbard^[6,34]. Nous allons résumer ici les principaux résultats obtenus avec ce modèle.

En reprenant l'expression (II.3.) de l'énergie libre dans le cas d'une anisotropie infinie (μ_i/z)

$$F_1 = \sum_i \bar{\Delta} \mu_i^2 + o(\mu_i^4) \quad F_2 = - \sum_i \bar{J}_{ij} \mu_i \mu_j + o(\mu_i^2 \mu_j^2) \quad (\text{II.5.})$$

Deux cas peuvent se présenter :

- (i) si $\bar{\Delta} < 0$, F_1 est minimum pour $\mu_i = \pm\mu$ ($\mu \neq 0$) et tous les sites sont magnétiques
- (ii) si $\bar{\Delta} > 0$, F_1 est minimum pour $\mu_i = 0$; dans ce cas, un moment magnétique ne pourra exister que si l'interaction à deux sites est suffisamment forte pour compenser l'énergie à un site.

Il est bien évident que les structures mixtes ne pourront exister que si $\bar{\Delta} > 0$. L'idée de ce modèle est de considérer qu'alors μ_i peut prendre trois valeurs $\mu_i = 0, \pm\mu$ (et non seulement $\pm\mu$, comme cela a été fait jusqu'à présent) : cela suppose que l'amplitude des moments μ_i est fixée à 0 ou à une valeur finie. Moyennant ces approximations, on obtient un modèle équivalent à celui de Blume-Capel^[40,41] :

$$\mathcal{H} = \sum_i \Delta S_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (\text{II.6.})$$

avec $\Delta = \bar{\Delta} \mu^2$, $J_{ij} = \bar{J}_{ij} \mu^2$ et $S_i = 0, \pm 1$. L'interaction entre premiers voisins J_1 est choisie positive (AF), ainsi que Δ . Δ est l'énergie nécessaire pour stabiliser un moment sur un site.

Bien que ce modèle ne tienne pas compte de tous les degrés de liberté du système (il ne contient ni le transfert de charge entre les sites magnétiques et non-magnétiques ni le calcul du moment μ), il décrit tout de même correctement les structures mixtes. En particulier, dans le réseau triangulaire, si $\Delta > 0$ la phase mixte (b) a une énergie ($E_T = \frac{2}{3}\Delta - J_1$) inférieure à celle de la phase magnétique (a) ($E_T = \Delta - J_1$) (fig. II.7.) : il peut donc être plus favorable dans certains cas d'annuler les moments magnétiques sur quelques sites car on diminue ainsi la frustration.

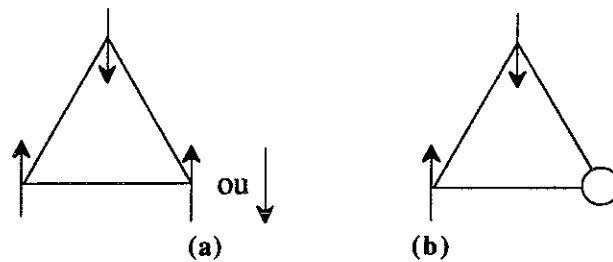


Figure II.7. : Structure magnétique frustrée et dégénérée (a) et structure mixte (b) dans le réseau triangulaire avec des interactions entre premiers voisins antiferromagnétiques. Le site $\bigcirc$ n'est pas magnétique.

On peut noter que pour $n=1$ et pour des valeurs de U très grandes avec $\Delta < 0$, on a aussi une équivalence entre le modèle de Hubbard et le modèle de spin (eq. II.5.) : J_{ij} est alors l'interaction de superéchange. Néanmoins ce cas est physiquement très différent de celui qui nous intéresse.

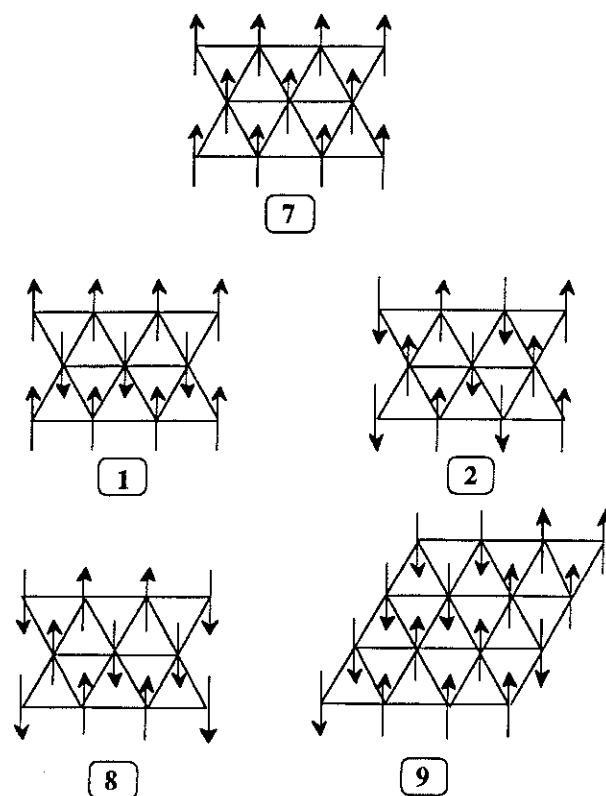
Dans la limite $\Delta \rightarrow -\infty$, avec des interactions entre premiers voisins $J_1 > 0$ et toutes les autres interactions nulles, l'hamiltonien II.5. est équivalent au modèle d'Ising $S=1/2$ antiferromagnétique : nous rappelons que ce modèle ne s'ordonne pas dans le réseau triangulaire (Chap. I). L'interaction d'échange J_{ij} étant à longue portée, nous devons de toutes façon prendre en compte les interactions entre seconds voire troisièmes voisins.

L'hamiltonien II.6. a été étudié sur le réseau triangulaire par deux méthodes : une simulation Monte-Carlo et un calcul analytique où les corrélations à l'intérieur d'une maille magnétique sont traitées exactement (de façon à tenir compte partiellement de la frustration)^[6,34]. Les deux méthodes donnent bien les mêmes résultats.

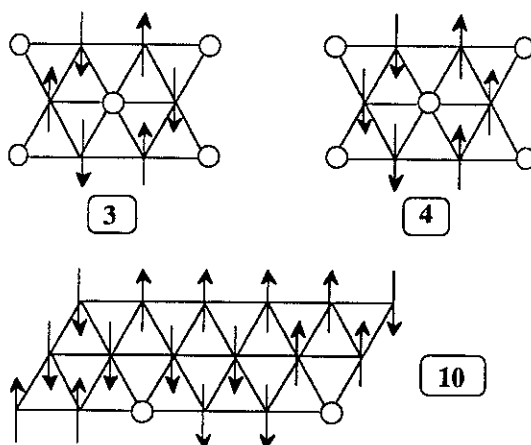
V.1. Diagramme de phases à $T=0$ K, $H=0$

Un certain nombre de diagrammes de phases ont été établis en fonction des paramètres J_1 , J_2 , J_3 (interactions entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins) et Δ dans le cas $J_1 > 0$ et $\Delta > 0$. Au total et suivant les valeurs de ces paramètres, neuf phases ont été stabilisées : la phase ferromagnétique, quatre phases antiferromagnétiques, trois phases mixtes et la phase non magnétique. Ces phases sont montrées fig. II.8.

PHASES MAGNETIQUES



PHASES MIXTES



PHASE NON MAGNETIQUE

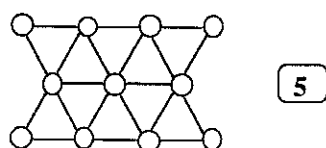


Figure II.8. : Les phases ordonnées obtenues avec le modèle de pseudo-spin $S=1$ ^[34]. Les sites ○ ne sont pas magnétiques.

Le diagramme de phase déterminé dans l'espace des phases $(\Delta/J_1, J_2/J_1)$ avec $J_3=0$ est montré figure II.9.. Trois types d'états apparaissent :

- pour Δ grand, on stabilise la phase non-magnétique où $\mu_i=0$ sur tous les sites.
- pour Δ petit, on obtient des états magnétiques qui dépendent du signe de J_2 .
- pour des Δ intermédiaires, on stabilise une phase mixte ; notons que cette phase est stable pour $J_2=0$ à condition de choisir Δ suffisamment petit.

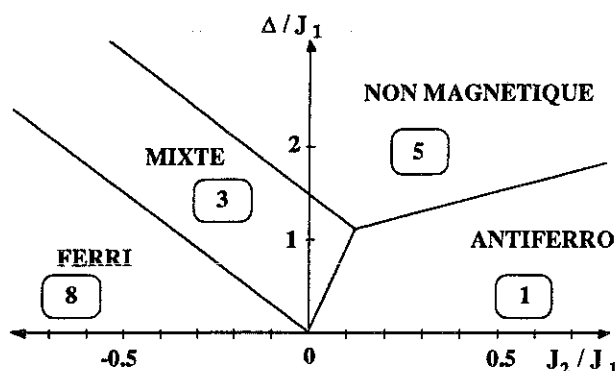


Figure II.9. : Diagramme de phase avec $J_3=0$, d'après^[6].

Ce diagramme de phase contient bien les trois catégories de structures magnétiques observées dans les composés RMn_2 .

V.2. Dépendance en champ

L'effet du champ magnétique sur ces différentes phases est particulièrement intéressant : en général plusieurs transitions en champ du premier ordre sont obtenues, même en partant de la phase non-magnétique en champ nul. Si on applique un champ sur une phase magnétique, des phases mixtes apparaissent pour des champs intermédiaires qui peuvent ne pas être stables en champ nul (fig. II.10.).

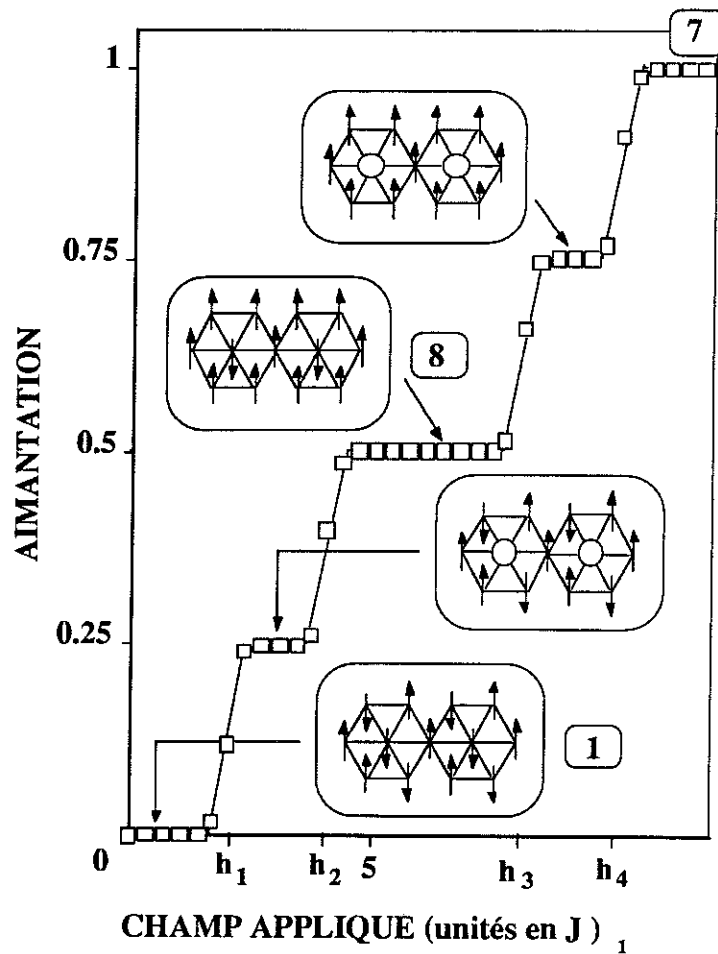


Figure II.10. : Aimantation en fonction du champ appliqué avec $\Delta=J_1$ et $J_2=J_1/2$ correspondant à la phase antiferromagnétique en champ nul. Les sites $\circ$ ne sont pas magnétiques. D'après^[20].

Ce modèle décrit qualitativement la dépendance sous champ observée dans le composé TbMn_2 .

V.3. Dépendance en température

L'effet de la température a été également étudié. Pour certaines valeurs des paramètres, deux transitions à des températures différentes sont obtenues pour des paramètres voisins de la ligne de séparation entre les phases mixte (III) et ferrimagnétique (VIII) de la figure II.8. Si $\Delta > J_1$, en augmentant la température, on obtient une transition à T'_N de la phase III à la phase VIII (transition du premier ordre), avant d'atteindre la phase non-magnétique à T_N (fig. II.11.).

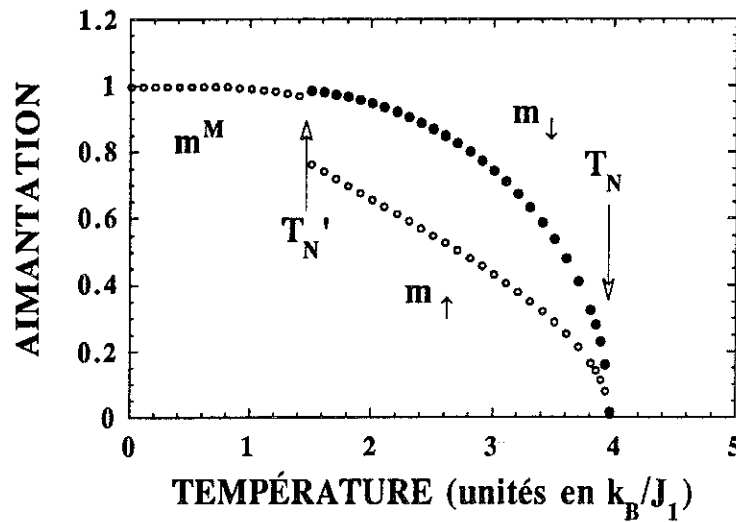


Figure II.11. : Dépendance en température du moment magnétique pour $\Delta/J_1=2.5$, $J_2/J_1=-0.8$ et $J_3=0$. m^M est l'amplitude des moments magnétiques dans la phase mixte III ; $m_\uparrow^F$ et $m_\downarrow^F$

correspondent à la phase VIII. D'après [34].

Le composé TbMn_2 présente deux transitions en température, mais la phase intermédiaire n'a pas encore été étudiée. Une transition via une phase mixte pourrait être une explication.

V.4. Effet de l'anisotropie

Dans le cas d'interaction Heisenberg, l'hamiltonien II.6. devient :

$$\mathcal{H}' = \sum_i \Delta S_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{II.7.})$$

où $\mathbf{S}_i$ est un spin classique. Sur un site i on a soit $\mathbf{S}_i=0$ soit $|\mathbf{S}_i|=S$.

On peut montrer que cet hamiltonien $\mathcal{H}'$ ne permet jamais d'obtenir une structure mixte : si $\mathbf{Q}$ est le vecteur d'onde pour lequel $J(\mathbf{q})$ est maximum, l'état fondamental est un ordre hélicoïdal lorsque $J(\mathbf{Q}) > \Delta$ et paramagnétique dans le cas contraire. Dans le réseau triangulaire, $\mathbf{Q}$ correspond à la phase 120° (Fig.II.12.) laquelle est stable pour $\frac{\Delta}{J_1} < \frac{3}{2}$.

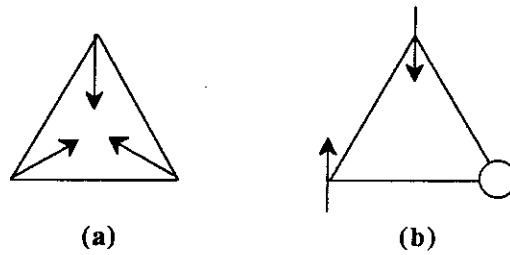


Figure II.12. : Phase 120° (a) et mixte (b) du réseau triangulaire. Le site ○ n'est pas magnétique.

L'anisotropie est donc indispensable pour stabiliser une structure mixte. Ce résultat n'est pas en contradiction avec les observations expérimentales dans les composés RMn_2 où les sites de Mn sont fortement anisotropes. Il convient donc de rajouter un terme dans l'hamiltonien $\mathcal{H}' : \pm \sum_i |\mathbf{D}_i \cdot \mathbf{S}_i|^2$ où $\mathbf{D}_i$ donne la direction locale de facile aimantation (signe "-") ou de difficile aimantation (signe "+").

Lorsque l'anisotropie favorise le même plan sur tous les sites, le système s'ordonne toujours selon une phase hélicoïdale (voir Chap. I., § V.) : cette anisotropie ne permet pas d'obtenir une phase mixte.

Par contre, lorsque l'anisotropie favorise la même direction sur tous les sites, on obtient une phase mixte pour certaines régions des paramètres. Dans le réseau triangulaire, nous avons établi un diagramme de phase simple en comparant les énergies de trois phases : la phase mixte (b), la phase non-magnétique et la phase (a) de la figure II.13 où φ est un angle variable. Le terme d'anisotropie (en supposant que $\mathbf{S}_i$ est dans le plan du réseau) introduit dans $\mathcal{H}'$ s'écrit alors : $+ D \sum_i [S_i^x]^2$, où S_i^x est la composante de $\mathbf{S}_i$ sur l'axe x.

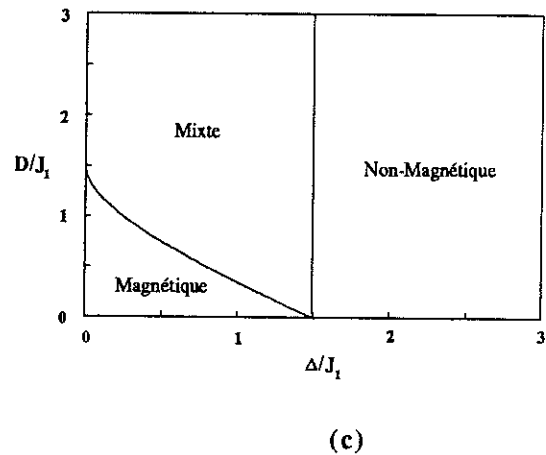
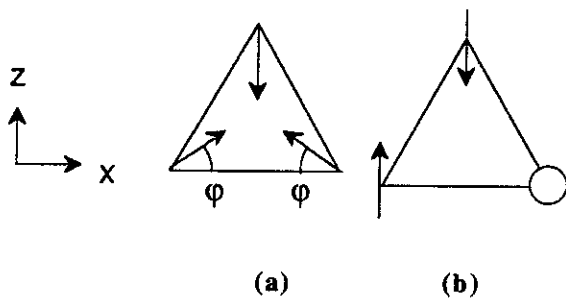


Figure II.13. : Phase magnétique (a) et mixte (b) du réseau triangulaire. L'angle φ est supposé variable. Le site ○ n'est pas magnétique. (c) Diagramme de phase dans le plan $(D/J_1, \Delta/J_1)$.

La structure mixte est stable dès que l'anisotropie D est non nulle au voisinage de $\frac{\Delta}{J_1} \lesssim \frac{3}{2}$. Pour des anisotropies D et des énergies Δ faibles, on obtient par contre l'état magnétique.

La cas où l'anisotropie varie d'un site à l'autre est un peu plus complexe à étudier. C'est le cas des composés RMn_2 où l'anisotropie favorise les plans perpendiculaires aux axes de symétrie locaux. En général, le système s'ordonne difficilement avec ce type d'anisotropie : les états magnétiques sont souvent compliqués. On peut donc penser que dans certains cas le système se stabilisera dans une structure mixte afin de diminuer l'anisotropie.

L'anisotropie est donc indispensable à la stabilisation d'une structure mixte : il peut être alors plus favorable d'annuler le moment sur certains sites car on diminue ainsi l'anisotropie (en plus de la frustration). Dans le réseau triangulaire avec une anisotropie axiale, il suffit d'une faible anisotropie pour obtenir la structure mixte.

V.5. Effet de la striction d'échange

Dans le cas d'interactions Heisenberg (hamiltonien $\mathcal{H}$ éq.II.7.) la striction d'échange peut permettre de stabiliser une structure mixte (même sans anisotropie). On peut montrer par exemple qu'au voisinage de l'instabilité, la phase mixte avec distorsions (fig.II.14.b.) est plus stable que la phase magnétique avec distorsions (où l'angle φ est variable, voir fig.II.14.a.), lorsque $\delta^2 > \frac{16}{3K} \left[\frac{J_1}{2} - \frac{\Delta}{3} \right]$, où $\delta = \frac{dJ_1}{dx}$ et K est la constante élastique. Les déplacements u et u' valent alors $u = \frac{\delta}{4K}$ pour la phase magnétique et $u' = \frac{\delta}{2K}$ pour la phase mixte : ils sont faibles au voisinage de l'instabilité.

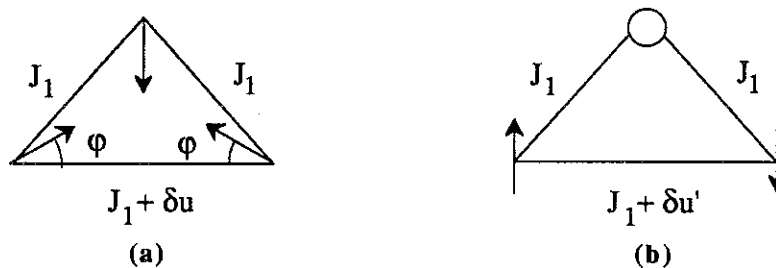


Figure II.14. : Phase antiferromagnétique avec distorsions où φ est variable (a) et phase mixte avec distorsions (b). $\delta = \frac{dJ_1}{dx}$ et u et u' sont les déplacements ; le site $\bigcirc$ n'est pas magnétique.

Une faible distorsion peut donc suffire à stabiliser une structure mixte.

V.6. Conclusion

Le modèle de pseudo-spin $S=1$ permet de décrire qualitativement les propriétés magnétiques des composés RMn_2 , en ne tenant compte que de la frustration des interactions et de la proximité d'une instabilité magnétique. Il présente l'avantage d'être beaucoup plus simple que le modèle de Hubbard : il permet donc d'étudier des structures magnétiques complexes (nous verrons dans le chapitre suivant que seules les structures les plus simples peuvent être étudiées facilement dans le modèle de Hubbard) et surtout d'étudier les effets du champ et de la température. Il serait intéressant de pousser plus loin l'étude des composés RMn_2 avec ce modèle : on pourrait par exemple étudier des structures cristallographiques plus complexes, comme le réseau Kagomé ou les phases de Laves, ou encore introduire les fluctuations de spins (ondes de spins) dans la phase paramagnétique afin de calculer les propriétés thermodynamiques.

Un modèle semblable a été proposé pour le gaz de Coulomb classique avec des charges entières sur le réseau triangulaire. Ce modèle s'applique aux films superfluides et supraconducteurs, aux réseaux de jonctions Josephson, aux surfaces rugueuses en fusion et aux cristaux liquides. Le diagramme de phases obtenu par Lee et Teitel^[45] contient lui aussi une phase mixte où coexistent des sites chargés et neutres ($q_i=0, \pm q$).

L'approximation la plus restrictive du modèle de pseudo-spins $S=1$ vient de ce qu'il **ne tient pas compte de tous les degrés de liberté du système** : il ne contient pas le transfert de charges entre les sites magnétiques et non-magnétiques et ne calcule pas le moment magnétique μ . Il est donc indispensable de vérifier que les résultats obtenus à l'aide de ce modèle restent toujours vrais dans un modèle itinérant, où les charges et les moments magnétiques sont calculés de façon auto-cohérente. C'est ce que nous nous proposons de vérifier au chapitre suivant.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.*, **A276** (1963) 238.
- [2] P.W. Anderson, *Sol. St. Phys.*, **14** (1963) 99.
- [3] W.E. Evanson, J.R. Schrieffer and S.Q. Wang, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 1199.
- [4] M. Cyrot, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970) 871.
- [5] J. Friedel, *The Physics of Metals*, é.p.J.M. Ziman, **1**, (Cambridge University Press, Cambridge, England) (1969).
- [6] R. Ballou, C. Lacroix and M.D. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1910.
- [7] M. Shiga, H. Wada and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mat.*, **31** (1983) 119.
- [8] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 134.
- [9] R. Ballou, J. Déportes, R. Lemaire, Y. Nakamura and B. Ouladdiaf, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 129.
- [10] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire and B. Ouladdiaf, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 3487.
- [11] P.J. Brown, J. Déportes and B. Ouladdiaf, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 10015.
- [12] P.J. Brown, J.B. Forsyth, V. Nunez and F. Tasset, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 10025.
- [13] I.A. Campbell and G. Creuset, *"Metallic Magnetism"*, T.i.C. Physics, **42**, (Springer Verlag, Berlin) (1987).
- [14] J. Déportes, R. Lemaire, B. Ouladdiaf, E. Rouault and F. Sayetat, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 191.
- [15] K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1986) 3585.
- [16] C. Ritter, S.H. Kilcoyne and R. Cywinski, *J. Phys. Condens. Matter*, **3** (1991) 727.
- [17] S. Mondal, R. Cywinski, S.H. Kilcoyne, B.D. Rainford and C. Ritter, *Physica B*, **180-181** (1992) 606.
- [18] P.J. Brown, B. Ouladdiaf, R. Ballou, J. Déportes and A.S. Markosyan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 1103.
- [19] E. Lelièvre-Berna, B. Ouladdiaf, R.M. Galéra, J. Déportes and R. Ballou, *Int. Conf. on the Phys. of Transition Metals, Darmstadt, à paraître.*(1992) .
- [20] R. Ballou, B. Ouladdiaf, P.J. Brown, M.D. Núñez-Regueiro and C. Lacroix, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 3158.

- [21] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, P. Rouault and J.L. Souberoux, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90-91** (1990) 559.
- [22] J. Voiron, R. Ballou, J. Deportes, R.M. Galera and E. Lelievre, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 5678.
- [23] M. Shiga, J. Hirokawa, H. Wada and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 1410.
- [24] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Déportes, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57** (1988) 3141.
- [25] J. Déportes, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 14.
- [26] H. Wada, H. Nakamura, E. Fukami, K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 17.
- [27] R.A. Fisher, R. Ballou, J.P. Emerson, E. Lelièvre-Berna and N.E. Phillips, *Int. Conf. on the Phys. of Transition Metals, Darmstadt, à paraître.*(1992).
- [28] E. Bauer, I.S. Dubenko, E. Gratz, R. Hauser, A. Markosyan and K. Payer, *Int. Conf. on the Phys. of Transition Metals, Darmstadt, à paraître.*, (1992) .
- [29] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Déportes and K.R.A. Ziebeck, *J. de Phys.*, **49** (1988) C8.
- [30] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Onuki, K. Shibutani and T.Komatsubara, *J. Phys. Soc. Japan*, **55** (1986) 1294.
- [31] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay and G. Remenyi, *J. Low Temp. Phys.*, **67** (1987) 391.
- [32] C. Lacroix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100** (1991) 90.
- [33] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, O. Vogt and R. Lagnier, *J. Phys., C* **13** (1980) 6381.
- [34] M.D. Nunez-Regueiro, C. Lacroix and R. Ballou, *Phys. Rev.*, **B 46** (1992) 990.
- [35] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **56** (1984) 755.
- [36] K. Andres, J.E. Graebner and H.R. Ott, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 1779.
- [37] K. Kadowaki and S.B. Wood, *Sol. St. Comm.*, **58** (1986) 507.
- [38] J. Rossat-Mignod, L.P. .Regnault, J.L. Jaccoud, C.V. Vettier, P. Lejay, J. Flouquet, E. Walker, D. Jaccard and A. Amato, *J.Magn.Magn.Mater.*, **76-77** (1988) 376.
- [39] M.R. Norman, *J. Magn. Magn. Mater*, **76 & 77** (1988) 513.
- [40] M. Blume, *Phys. Rev.*, **141** (1966) 517.
- [41] H.W. Capel, *Physica*, **32** (1966) 966.
- [42] J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt and C. Vettier, *J. Magn. Magn. Mater.*, **97** (1991) 4.
- [43] J.A. Blanco, D. Gignoux and D. Schmitt, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 2529.

- [44] M. Uhl, L. Sautraskii and J. Köbler, *Int. Conf. on the Phys. of Transition Metals, Darmstadt, à paraître* (1992).
- [45] J.-R. Lee and S. Teitel, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2100.

CHAPITRE III

Structures mixtes dans le réseau triangulaire

L'objet de ce chapitre est de montrer qu'il est possible de stabiliser une structure mixte (où certains sites ne portent pas de moments bien qu'ils soient tous équivalents) dans **un modèle itinérant sur un réseau frustré au voisinage d'une instabilité magnétique**.

L'idée de notre modèle est donc d'introduire les quatre ingrédients essentiels caractérisant les composés RMn_2 (électrons itinérants, frustration, instabilité et anisotropie) dans une structure de bande simple. Pour ce faire, nous nous proposons d'étudier les structures mixtes dans le réseau triangulaire. A la différence du modèle de pseudo-spins $S=1$, nous allons utiliser un modèle itinérant, le modèle de Hubbard dans l'approximation de Hartree-Fock locale, où le moment magnétique sur chaque site est calculé de façon auto-cohérente.

Il faut bien garder présent dans l'esprit qu'il ne s'agit pas ici d'établir un diagramme de phase complet mais plutôt de déterminer pour quelles valeurs des paramètres (U/W , n) une structure mixte est stable. Nous nous attendons cependant à stabiliser ces structures pour des valeurs de U et W du même ordre de grandeur.

Le modèle de pseudo-spin $S=1$ décrit dans le chapitre précédent va nous servir pour le choix des structures magnétiques possibles dans le réseau triangulaire. Nous montrerons d'ailleurs qu'il est possible de comparer les résultats obtenus à l'aide des deux modèles.

I. Généralités sur le modèle de Hubbard dans le réseau triangulaire

I.1. L'approximation Hartree-Fock : réseaux bipartites / non-bipartites

L'approximation Hartree-Fock (HF) locale est l'approximation la plus simple pour décrire des structures magnétiques dans le modèle de Hubbard : elle transforme l'opérateur $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ à plusieurs particules en un opérateur à une particule. Cette approximation est justifiée dans la limite $U \ll W$; elle est néanmoins qualitativement acceptable jusqu'aux valeurs $U \approx W$.

Cette approximation a plusieurs défauts : en champ moyen, les électrons de spins opposés sont supposés indépendants alors que l'on s'attend à ce que la répulsion coulombienne réduise la probabilité de double occupation des sites et les fluctuations de charge. En particulier, la phase paramagnétique est décrite par des moments nuls sur tous les sites : ceci n'est certainement pas correct dans la limite $U \gg W$, où des moments subsistent sur chaque site. Néanmoins, le principal

avantage de cette approximation est sa simplicité d'utilisation : en particulier, elle est beaucoup plus facile à manipuler que d'autres approximations comme celle de Gutzwiller, laquelle justement tient mieux compte des corrélations entre électrons de spins opposés. Dans la mesure où nous nous intéressons aux régions où U et W sont du même ordre et que nous ne cherchons que des ordres de grandeur des paramètres pour lesquels les structures mixtes sont stables, l'approximation HF constitue une première approche satisfaisante.

Le terme d'interaction V du modèle de Hubbard s'écrit dans l'approximation HF locale :

$$V = -\frac{U}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} S_i c_{i\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_i c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \frac{U}{4} \sum_i (|S_i|^2 - n_i^2) \quad (\text{III.1.})$$

où $\sigma_{\sigma\sigma'}$ sont les matrices de Pauli.

Le moment magnétique auto-cohérent sur le site i est donné par :

$$S_i = \sum_{\sigma,\sigma'} < c_{i\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} > \quad (\text{III.2.})$$

et la charge n_i sur le site i :

$$n_i = \sum_{\sigma} < c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} > \quad (\text{III.3.})$$

La valeur critique de U à laquelle se produit une instabilité magnétique non-magnétique (c'est à dire entre l'état non magnétique et l'état ordonné de vecteur d'onde $\mathbf{q}$) est déterminée dans cette approximation par $U_c(\mathbf{q}) = \frac{1}{\chi(\mathbf{q})}$, $\chi(\mathbf{q})$ étant la susceptibilité de la bande sans interaction.

Si l'état magnétique considéré est ferromagnétique ($\mathbf{q}=(0,0)$), $\chi(0)$ est alors la densité d'états au niveau de Fermi, $n(\epsilon_f)$. Pour les autres valeurs de $\mathbf{q}=\mathbf{Q} \neq (0,0)$,

$$\chi(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (\text{III.4.})$$

où $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi et $\epsilon_{\mathbf{k}}$ l'énergie de la bande à un électron. Nous rappelons que $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est reliée à l'intégrale de transfert (Chap.II., § I.1.).

Lorsque $U > U_c(\mathbf{q})$, l'état magnétique de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ est plus stable que l'état paramagnétique. Si par contre deux structures magnétiques ont le même U_c , il faut comparer leurs énergies pour déterminer laquelle est stable juste au dessus de U_c .

La différence essentielle entre les réseaux bipartites et le réseau triangulaire se situe au niveau du remplissage $n=1$ (bande demi-pleine) : pour ce remplissage, l'état antiferromagnétique du réseau bipartite (comme par exemple le réseau carré, cubique simple, cubique centré...) est stable quelle que soit la valeur de U , alors que dans le réseau triangulaire, l'état paramagnétique est stable pour des valeurs de U faibles. Cela provient du fait que pour $n=1$ et $\mathbf{Q}=(\pi,\pi)$ (on prendra dorénavant l'exemple du réseau carré) la surface de Fermi ($\varepsilon_F=0$) "s'emboîte parfaitement" (symétrie électron-trou) : $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = 0$ sur la surface de Fermi (voir fig. III.1.a.). Dans ce cas la susceptibilité de l'état antiferromagnétique diverge : la valeur du U critique $U_c(\mathbf{Q})$ d'apparition du magnétisme est donc nulle. Ce n'est pas le seul U critique nul pour $n=1$. La densité d'états $n(\varepsilon_F)$ diverge pour $\varepsilon_F=0$ dans le réseau carré : le U critique $U_c(0)$ de la phase ferromagnétique est donc nul aussi. Le cas $n=1$ dans le modèle de Hubbard est assez facile à étudier : pour $U \gg W$, le superéchange conduit à un état antiferromagnétique ; cet état antiferromagnétique reste stable pour $n=1$ quel que soit U .

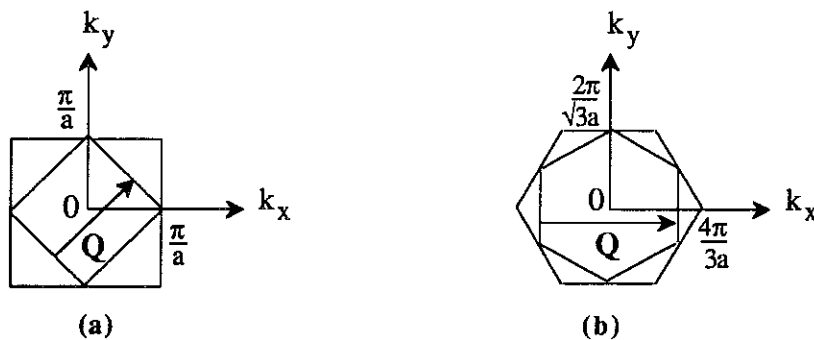


Figure III.1. : (a) Surface de Fermi $\varepsilon_F=0$ ($n=1$) du réseau carré.
(b) Surface de Fermi $\varepsilon_F=-2t$ ($n=1/2$) du réseau triangulaire.

Le réseau triangulaire possède aussi une propriété d'"emboîtement partiel" de la surface de Fermi pour $n=1/2$ ($\varepsilon_F=-2t$) et $\mathbf{Q}=(2\pi,0)$ (fig. III.1.b.) : le U critique de la phase de vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(2\pi,0)$ (phase I de la figure III.5.) est alors nul. La densité d'états diverge aussi dans le réseau triangulaire pour $\varepsilon_F=-2t$ (fig. III.2.a.) : la valeur du U critique $U_c(0)$ de la phase ferromagnétique est nulle aussi. Il faudrait donc comparer les énergies de ces deux structures en fonction de U/W pour $n=1/2$, afin de déterminer laquelle est stable. Le cas $n=1/2$ dans le réseau triangulaire est un cas particulier intéressant qui mériterait d'être étudié.

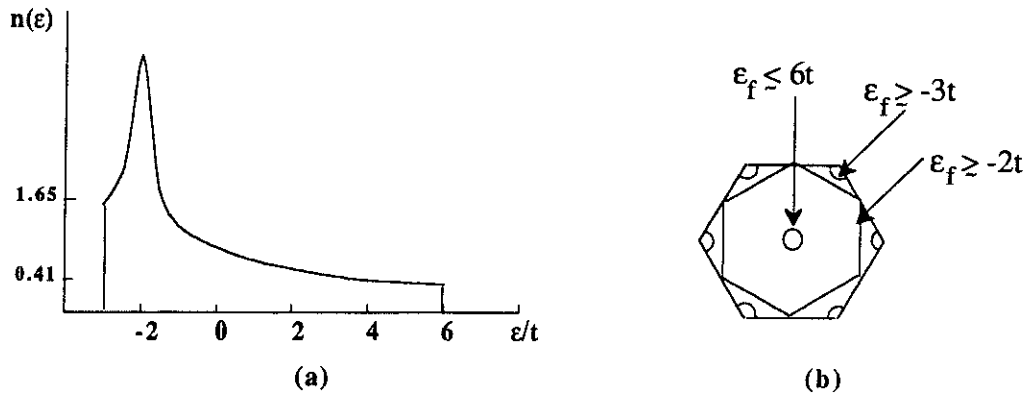


Figure III.2. : (a) Densité d'états du réseau triangulaire avec une intégrale de saut t ($t > 0$) entre premiers voisins. (b) À titre indicatif, nous reportons les surfaces de Fermi correspondant aux remplissages $n=0$ ($\epsilon_f \geq -3t$), $n=0.5$ ($\epsilon_f = -2t$) et $n=2$ ($\epsilon_f \leq 6t$), toujours pour $t > 0$.

La plupart des études sur le réseau triangulaire ont été faites pour une bande demi-pleine. Ces travaux utilisent tous l'approximation HF locale à $T=0$ K : les auteurs envisagent plusieurs structures possibles, recherchent parmi celles-ci les solutions HF (auto-cohérentes), et comparent leurs énergies.

I.2. Le modèle de Hubbard dans le réseau triangulaire à $T=0$ K

Krishnamurthy et al.^[1] ainsi que Jayaprakash et al.^[2] ont étudié le réseau triangulaire en champ moyen pour $n=1$. Deux types de phases ont été envisagés : hélicoïdales (configurations non colinéaires et coplanaires) ou linéaires, commensurables ou non. Trois états magnétiques sont alors stabilisés suivant les valeurs de U :

$U \leq U_{c1} = 3.98t$: phase paramagnétique

$U_{c1} \leq U \leq U_{c2} = 4.45t$: phase spirale incommensurable

$U_{c2} \leq U \leq U_{c3} = 6.2t$: phase linéaire commensurable de vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(\pi,0)$ (phase II de la figure III.5.)

$U_{c3} \leq U$: phase 120° du réseau triangulaire antiferromagnétique classique

Les deux phases, spirale et linéaire, sont stables pour des $U \approx W (=9t)$. Ces auteurs n'ont néanmoins pas envisagé dans leur modèle la possibilité d'obtenir des structures avec des moments d'amplitudes variables. Machida et al.^[3] ainsi que Fujita et al.^[4] ont, par contre, envisagé de telles structures.

Pour $n=1$, ils ont considéré des structures multi-Q en plus des structures hélicoïdales (commensurables uniquement). Les structures multi-Q sont décrites par des combinaisons linéaires d'ondes magnétiques sinusoïdales :

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^l \vec{\mu}_i \cos(\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{r}_i + \delta_i)$$

où $l=1,2,3$ et $\mathbf{Q}_i$ sont les trois vecteurs équivalents par rotation de 120° . Ces auteurs se sont limités aux structures multi-Q commensurables et symétriques : les vecteurs $\vec{\mu}_i$ et $\mathbf{Q}_i$ pointent selon les trois directions équivalentes avec la même amplitude.

En comparant les énergies des solutions auto-cohérentes, ces auteurs montrent que la phase 120° est stable à partir de $U \geq 5.2t$. Bien qu'ils aient considéré les phases linéaires, ils ne stabilisent pas la phase de vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(\pi,0)$.

Les résultats de Jayaprakash et al. et Machida et al. ne sont donc pas en accord.

Machida et al., ainsi que Fujita et al., ont aussi étudié le cas de remplissages $n \neq 1$. En fait, ils ont considéré des remplissages rationnels $n = \frac{p}{q}$: la maille magnétique contient alors q atomes et p électrons. Ils obtiennent dans ce cas des structures multi-Q originales, solutions HF lorsque U est assez grand. Ces structures sont des réseaux de vortex où le moment magnétique $\vec{\mu}(\mathbf{r}_i)$ est nul sur certains sites ; ces sites correspondent aux centres de vortex (fig. III.3.). La densité de charge de ces phases n'est pas uniforme : l'excès d'électrons ou de trous est localisé sur les sites de vortex.

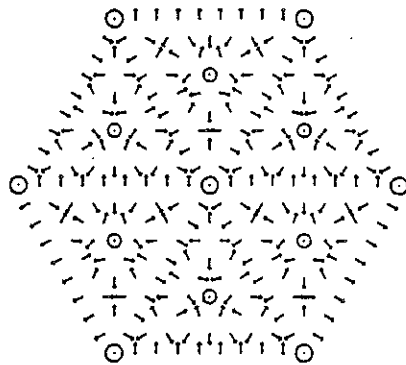


Figure III.3. : Réseau de vortex solution HF pour $n = \frac{14}{27}$ et $U=10$.
○ indique les sites de vortex (non magnétiques). D'après^[4].

Dans les états de vortex, les longueurs des moments sont presque égales et loin du centre du vortex, la configuration des triangles élémentaires se rapproche de la structure 120° . Au centre du vortex le moment magnétique est nul.

Néanmoins, ces états de vortex ne sont pas stables dans le cas général où les répulsions coulombiennes entre spins U_s et entre charges U_n du terme d'interaction HF V' sont égales, $U_s=U_n=U$. Machida et al. écrivent l'interaction sous la forme :

$$V = - \frac{U_s}{2} \left[\sum_{i,\sigma,\sigma'} S_i c_{i\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_i |S_i|^2 \right] \\ + \frac{U_n}{2} \left[\sum_{i,\sigma} n_i c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} - \frac{1}{2} \sum_i n_i^2 \right]$$

(Les notations sont les mêmes que pour le terme V de l'équation III.1.). Le seul cas où les états de vortex sont stables c'est lorsque $U_s > U_n$: ce cas n'a pas vraiment de sens physique puisqu'en général si $U_s \neq U_n$, on choisit plutôt $U_n > U_s$ afin de diminuer les fluctuations de charges. Le choix $U_s > U_n$ favorise le transfert de charge ; il favorise par conséquent les structures avec une charge et un moment variable.

Signalons enfin le travail de Ikawa et al.^[5] : ces auteurs ont établi la liste des solutions HF dans le réseau triangulaire à trois sous-réseaux seulement par des considérations géométriques (théorie des groupes). Ils obtiennent trois états possibles : la phase 120° , une phase ferrimagnétique et la phase mixte 3 de la figure III.5.

Les travaux sur le modèle de Hubbard dans le réseau triangulaire concernent essentiellement le remplissage $n=1$. Des états de vortex (qui sont en fait des structures mixtes) ont été envisagés mais pour des remplissages bien particuliers : rien ne prouve d'ailleurs que ces structures existent pour des remplissages quelconques. De plus, elles ne sont stables que si $U_s > U_n$.

II. Structures mixtes à $T=0$ K et $H=0$ ^[6,7]

II.1. Le modèle dans l'approximation HF locale

Nous rappelons que l'objet de cette étude est d'expliquer l'existence des structures mixtes dans les composés RMn_2 par les effets conjugués de *la frustration dans un magnétisme itinérant proche d'une instabilité*. L'idée de notre modèle est donc d'introduire ces ingrédients dans une structure de bande simple : nous nous proposons d'étudier les structures mixtes dans le réseau triangulaire (les interactions R-R et R-Mn sont négligeables et négligées).

Nous nous sommes placés au voisinage de l'instabilité en envisageant des structures mixtes comme solutions possibles des équations auto-cohérentes. Les sites de Mn étant fortement anisotropes, nous avons surtout considéré des structures magnétiques uniaxes.

Dans le modèle de pseudo-spin $S=1$, la stabilité des différentes phases a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, Δ , J_1 , J_2 et J_3 ; dans le modèle de Hubbard, nous avons aussi considéré plusieurs paramètres : U/W , n , t , et t' , t et t' représentant les intégrales de transfert entre premiers et seconds voisins dans le réseau triangulaire. Le terme d'énergie cinétique du modèle de Hubbard s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_0 = t \sum_{i,j,\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + t' \sum_{i,k,\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{k\sigma} \quad (\text{III.5.})$$

Dans l'espace réciproque, ce terme devient :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{III.6.})$$

avec $\epsilon_{\mathbf{k}} = 2t \left[\cos k_x + 2 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \right] + 2t' \left[\cos \sqrt{3}k_y + 2 \cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \right]$, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ étant l'énergie de la bande à un électron (lorsque $t'=0$, la largeur de bande vaut $W=9t$).

Le terme d'interaction V dans l'approximation HF est donné en (III.1.). On rappelle les deux équations auto-cohérentes

$$S_i = \sum_{\sigma, \sigma'} < c_{i\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} > \quad (\text{III.7.})$$

$$n_i = \sum_{\sigma} < c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} > \quad (\text{III.8.})$$

Lorsque l'anisotropie est forte, on se limite aux états uniaxes et S_i est alors remplacé par un scalaire :

$$\mu_i = \sum_{\sigma} \sigma < n_{i\sigma} > \quad (\text{III.9.})$$

Nous avons utilisé deux approches afin d'étudier la stabilité des structures mixtes. Nous rappelons que le but de cette étude n'est pas d'établir le diagramme de phase complet, mais plutôt de déterminer pour quels paramètres les structures mixtes que nous avons choisies d'étudier sont stables.

La première approche consiste à calculer les valeurs de U pour lesquelles on a apparition du magnétisme, $U_c(Q)$: ces valeurs sont données (éq. III.4.) pour chaque vecteur d'onde Q correspondant aux différentes phases magnétiques. En comparant les valeurs de $U_c(Q)$, on en déduit le vecteur d'onde de l'état magnétique le plus stable pour des valeurs de U faibles (fig. III.4.).

En effet, les énergies des phases magnétiques sont toujours inférieures à l'énergie de la phase paramagnétique, laquelle croît linéairement en fonction de U à n constant selon l'équation : $E_P = E_0 + \frac{U n^2}{4}$, où E_0 est l'énergie cinétique. Par conséquent, la phase (ou plutôt le vecteur d'onde) avec le U_c le plus faible est la phase stable juste au-dessus de U_c .

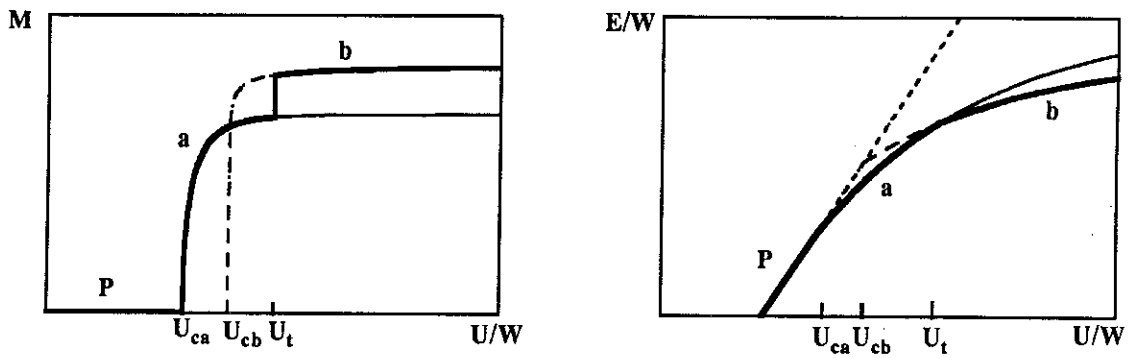


Figure III.4. : Représentation schématique du moment magnétique par site M et de l'énergie par site E en fonction de $\frac{U}{W}$ pour deux phases magnétiques arbitraires "a" et "b" et la phase paramagnétique "P" : pour $U=U_{ca}$, on a une transition entre l'état "P" et "a" ; pour $U=U_t$, on a une transition entre l'état "a" et "b".

La seconde étape consiste à comparer les énergies des différentes phases à n constant de façon à étudier les phases stables lorsque U augmente : on obtient alors dans certains cas des transitions d'une phase magnétique à une autre pour une autre valeur de U ($U=U_t$). Pour un remplissage donné, on peut établir les zones de stabilité des différentes phases dans le plan $(U/W, n)$.

Cette méthode permet de construire un diagramme de phase complet. Néanmoins, elle nécessite de résoudre les équations auto-cohérentes pour les moments magnétiques μ_i et les charges locales n_i (éq. III.8. et III.9.). Nous nous sommes par conséquent limités au cas $t'=0$ et aux remplissages pour lesquels une structure mixte est possible. La méthode de calcul des équations auto-cohérentes étant bien connue, nous l'exposons brièvement dans l'appendice III.A. Nous soulignons simplement que les phases mixtes n'étant pas homogènes (densité de charge non uniforme), il est nécessaire de garder le terme $\frac{Un_i}{2}$ dans le potentiel V_i^σ et le terme $\frac{U}{4} \sum_i n_i^2$ dans l'énergie par site.

Le choix des structures magnétiques constitue la seconde partie de cette modélisation. Nous avons choisi les phases parmi celles obtenues à l'aide du modèle de pseudo-spin $S=1$ du chapitre II.

A la différence de Krishnamurthy et al.^[1] et Jayaprakash et al.^[2], nous avons considéré des structures mixtes comme solutions possibles des équations auto-cohérentes.

II.2. Choix des structures magnétiques

Nous avons étudié quatre phases magnétiques anisotropes et une phase isotrope, toutes commensurables (fig. III.5.).

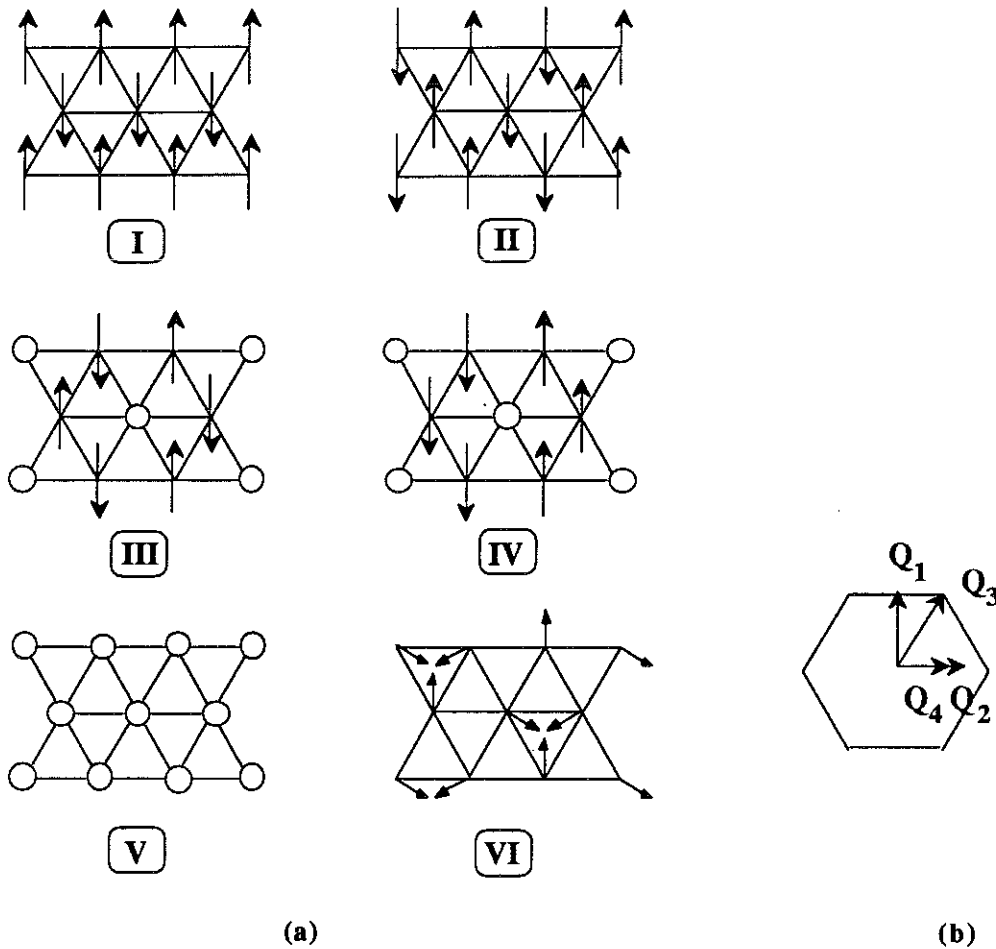


Figure III.5. : (a) Les différentes phases ordonnées de notre modèle (b) Les vecteurs d'ondes correspondant sont représentés dans la première zone de Brillouin. Les sites $\circ$ ne sont pas magnétiques.

Le moment magnétique ainsi que le nombre d'électrons sur le site i valent $\mu_i = 0, \pm\mu$ et $n_i = n_0, n_1$ sur les sites non-magnétiques et magnétiques respectivement. Les paramètres μ , n_0 et n_1 sont déterminés de façon auto-cohérente pour un couple $(\frac{U}{W}, n)$ donné.

Nous indiquons les distributions μ_i et n_i sur un atome situé en R_i pour chacune des phases, ainsi que le nombre de bandes qu'on obtient en diagonalisant l'hamiltonien et les domaines de variations des différents paramètres :

- deux phases antiferromagnétiques :

<u>phase I</u>	$Q_1=(0,2\pi/\sqrt{3})$	$\mu_i=\mu \cos(Q_1 \cdot R_i)$	$n_i=n$	deux bandes
<u>phase II</u>	$Q_2=(\pi,0)$	$\mu_i=\mu [\cos(Q_2 \cdot R_i)+\sin(Q_2 \cdot R_i)]$	$n_i=n$	quatre bandes

avec $\mu \in [0,n]$ si $n < 1$ et $\mu \in [0,2-n]$ si $n > 1$

- deux phases mixtes :

<u>phase III</u>	$Q_3=(2\pi/3,2\pi/\sqrt{3})$	$\mu_i=2\mu/\sqrt{3} \sin(Q_3 \cdot R_i)$ $n_i=n_0+\frac{4}{3}(n_1-n_0) \sin^2(Q_3 \cdot R_i)$		trois bandes
<u>phase IV</u>	$Q_4=(2\pi/3,0)$	$\mu_i=2\mu/\sqrt{3} \sin(Q_4 \cdot R_i)$ $n_i=n_0+\frac{4}{3}(n_1-n_0) \sin^2(Q_4 \cdot R_i)$		six bandes

avec $n = \frac{2n_1+n_0}{3}$ et :

si $n \in [0, \frac{2}{3}]$ alors $\mu \in [0,n_1]$, $n_0=0$ et $n_1 \in [0, \frac{3n}{2}]$

si $n \in [\frac{2}{3}, \frac{4}{3}]$ alors $\mu \in [0,1]$, $n_0 \in [0,3n-2]$ et $n_1 \in [0,1]$

si $n \in [\frac{4}{3}, 2]$ alors $\mu \in [0,2-n_1]$, $n_0 \in [0,2]$ et $n_1 \in [0, \frac{3n-2}{2}]$

- la phase non-magnétique V

- la phase isotrope à 120° :

<u>phase VI</u>	$Q_6=Q_3$	$S_i=\mu(\sin(Q_3 \cdot R_i), \cos(Q_3 \cdot R_i))$	$n_i=n$	six bandes
-----------------	-----------	---	---------	------------

avec $\mu \in [0,n]$ si $n < 1$ et $\mu \in [0,2-n]$ si $n > 1$

Nous avons considéré la phase isotrope de façon à comparer les cas avec et sans anisotropie : nous nous contenterons de comparer cette phase avec la phase mixte III (pour les remplissages où la phase mixte est stable) puisqu'elles sont toutes deux décrites par le même vecteur d'onde.

La phase IV contenant six bandes est "techniquement" plus difficile à étudier : il faut notamment, pour résoudre les équations auto-cohérentes, résoudre une équation du sixième degré pour chaque valeur de k de la zone de Brillouin. Nous nous sommes par conséquent limités au calcul de $U_c(Q_4)$ et aux zones de faible U pour lesquels cette phase est stable.

Afin d'alléger la présentation des différentes phases, nous avons reporté dans l'appendice III.A. les énergies des bandes ainsi que les équations auto-cohérentes de chacune des structures.

Parmi les structures magnétiques obtenues à l'aide du modèle de pseudo-spin $S=1$ (fig. II.8.) nous n'avons pas inclut un certain nombre de phases, en particulier les phases 7, 8, 9 et 10.

Les phases 8, 9 et 10 sont des phases multi-Q : il est donc probable que dans certains cas, une phase avec un seul vecteur Q s'établisse à la transition magnétique non-magnétique avant d'atteindre la phase multi-Q. L'étude de ces structures est donc plus délicate, sans compter qu'elles possèdent des structures de bande complexes. De toutes façons, dans le modèle de pseudo-spin $S=1$ ces structures sont peu probables. Les phases 9 et 10 n'apparaissent qu'avec l'introduction de J_3 . La phase 10 nécessite des valeurs de $\frac{J_2}{J_1}$, $\frac{J_3}{J_1}$ et Δ grandes. La phase 9 est stable lorsque $\Delta=0.4J_1$, $\frac{J_3}{J_1}>\frac{1}{4}$, $\frac{J_2}{J_1}>\frac{1}{2}$: elle est plus probable que la précédente. Elle n'est cependant jamais en "compétition" avec une phase mixte pour des valeurs de $\frac{J_2}{J_1}$ et $\frac{J_3}{J_1}$ réalistes (c'est à dire au moins inférieures à l'unité) : les limites de stabilité de cette phase sont uniquement en "contact" avec des phases antiferromagnétiques pour ces valeurs des paramètres.

Le fait d'écarter la phase ferrimagnétique est à priori gênant puisqu'elle a le même U critique, $U_c(Q_3)$, que la phase mixte III. Néanmoins, comme nous pouvons le voir sur la figure II.9., la phase ferrimagnétique est en dessous de la phase mixte dans l'échelle Δ/J_1 . On s'attend donc à ce que la phase ferrimagnétique soit stable pour des valeurs de U/W plus grandes que pour la phase mixte (la relation entre les paramètres U/W et Δ/J_1 est donnée paragraphe III) : la phase mixte doit normalement être stable juste au-dessous de $U_c(Q_3)$.

Enfin, dans la mesure où nous nous sommes intéressés à la frustration dans les structures antiferromagnétiques, nous avons écarté la phase ferromagnétique (phase N°7 de la figure II.8.). Néanmoins nous connaissons les remplissages autour desquels la phase ferromagnétique est stable.

L'instabilité magnétique non magnétique de la phase ferromagnétique se produit pour $U > U_c^0 = \frac{1}{n(\epsilon_f)}$. Au voisinage de $n=0.5$, U_c^0 est nul ainsi que $U_c(Q_1)$ (Q_1 correspond au vecteur d'emboîtement partiel de la surface de Fermi de la Fig.III.1.b.) : il faudrait comparer les énergies de ces deux phases pour déterminer laquelle est stable suivant les valeurs de $\frac{U}{W}$. Dans tous les cas, la phase mixte III a très peu de "chances" de s'établir au voisinage de $n=0.5$ puisqu'elle possède le U critique le plus grand : nous ne nous sommes donc pas intéressés à cette région des remplissages. Près des bords de bande ($n \approx 0$ et $n \approx 2$), la densité d'états est constante, donc U_c^0 est fini. Nous avons vérifié que la phase ferromagnétique est bien stable pour $n \approx 0$ et $n \approx 2$ (appendice III.B.).

III. Résultats et discussion

Les intégrations dans l'espace réciproque ont été effectuées à l'aide d'un maillage de la zone de Brillouin. Nous avons prit 120 000 points dans le réseau réciproque pour obtenir les précisions suivantes : ϵ_f/W à 10^{-4} près, U_c/W et E/W à 10^{-3} près (E étant l'énergie par site).

Dans les paragraphes III.1. et III.2. nous ne considérons que les phases anisotropes ; la phase isotrope sera étudiée en III.3.

III.1. Instabilités magnétiques aux faibles U

Le diagramme de la figure III.6. indique en fonction de t'/t et de n à quel vecteur d'onde Q correspond la plus petite valeur de $U_c(Q)$, aux faibles U . Évidemment, certains états étant décrits par le même vecteur Q (comme les phases III et IV), il est nécessaire de comparer les énergies de ces phases si l'on veut établir un diagramme de phases complet. Néanmoins, les phases III et IV ne sont pas de même nature : en présence d'une forte anisotropie seule la phase III convient pour $Q=Q_3$.

La figure III.6. montre qu'il existe une phase mixte pour à peu près toutes les valeurs de n et t'/t : en particulier, le signe de t'/t ne joue pas un rôle important pour la stabilité des phases mixtes.

Les zones de stabilité des phases I, III et IV ont grossièrement la même surface sur ce diagramme. Le phase antiferromagnétique II, par comparaison, semble avoir davantage de mal à s'établir. À titre indicatif, on peut signaler que dans le modèle de pseudo-spin $S=1$, la phase II est la phase avec la zone de stabilité la plus restreinte^[8].

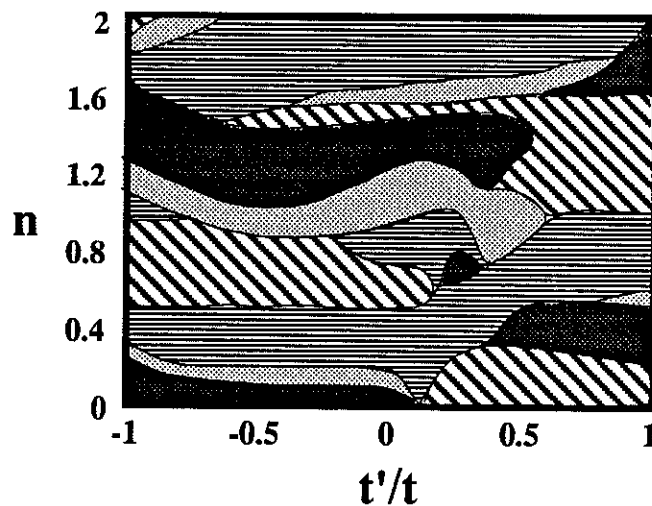


Figure III.6. : Phases apparaissant pour la plus petite valeur de U critique en fonction de t'/t et n . Ces phases sont caractérisées par les vecteurs d'ondes suivants : Q_1 ; Q_2 ; Q_3 ; Q_4 .

Nous allons maintenant étudier plus en détail le cas $t'=0$ et $0.9 < n < 1.7$.

III.2. Stabilité de la phase mixte pour $t'=0$

La figure III.7. montre les différents $U_c(Q)$ à $t'=0$ pour les quatre valeurs de Q que nous avons choisies. Les valeurs près des bords ($n \approx 0$ et $n \approx 2$) ont été calculées analytiquement (appendice III.B.) : tous les U critiques divergent en bord de bande, sauf $U_c(Q_3)$ pour $n \approx 0$.

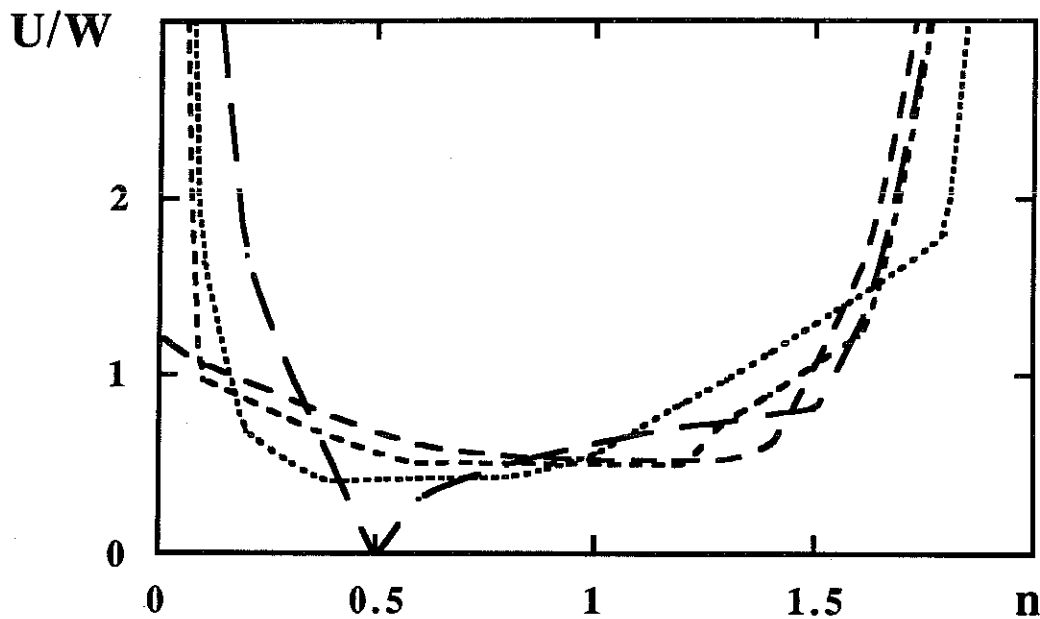


Figure III.7.a. : Les valeurs de $U_c(Q)$ des différentes phases pour $t'=0$ en fonction du remplissage n . Les différentes lignes correspondent à : — : $Q=Q_1$; - - - : $Q=Q_2$; - · - · : $Q=Q_3$; · · · : $Q=Q_4$.

Les valeurs des remplissages pour lesquelles la phase mixte III est susceptible de se stabiliser sont, d'après la figure III.7.a., d'une part $1 < n < 1.25$ et d'autre part $1.25 < n < 1.45$. Nous distinguerons les deux cas suivants :

a) $1 < n < 2.5$:

Dans ce cas, les U critiques des phases II et III sont très proches. En comparant les énergies des phases II et III (et même I) pour ces remplissages, nous montrons que la phase II est stable pour $U > U_c(Q_2) \approx 0.50$.

b) $1.25 < n < 1.45$:

Dans ce cas, la phase mixte III a le plus petit U critique : elle est donc stable juste au dessus de $U_c(Q_3)$. Nous avons établi la zone de stabilité de cette phase mixte (limitée par un trait plein sur la figure III.7.b.) en comparant les énergies des phases I, II et III. Cette phase est stable pour $U_c(Q_3) < U < U_t$ et la phase I est stable pour $U > U_t$ (U_t étant la valeur de U pour laquelle les phases III et I ont la même énergie ; voir fig. III.4.). Nous avons étudié les phases magnétiques jusqu'à $U/W=10$; au delà, d'autres transitions peuvent éventuellement se produire. Néanmoins, nous rappelons que l'approximation de champ moyen n'est pas très bonne pour $U \gg W$.

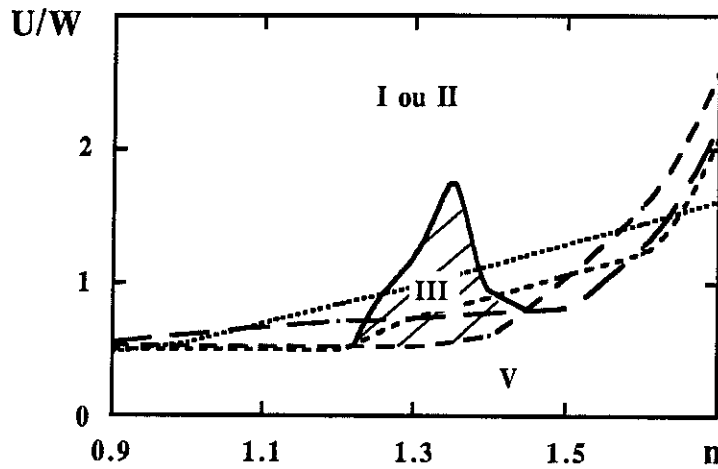


Figure III.7.b. : Régions de stabilité des différentes phases pour $t'=0$ et $0.9 \leq n \leq 1.7$. Les nombres correspondent aux phases de la figure III.5 et les différentes lignes indiquent les variations de $U_c(Q)$: — : $Q = Q_1$; - - - : $Q = Q_2$; - . - : $Q = Q_3$; . . . : $Q = Q_4$. La région de stabilité de la phase III est limitée par le trait plein correspondant à $U = U_t$, U_t étant la valeur de U pour laquelle les phases III et I ont la même énergie (voir fig. III.4.).

Nous n'avons pas non plus étudié la phase mixte IV. Dans le cas qui nous intéresse, $1.25 < n < 1.45$, le U critique de cette phase étant nettement supérieur aux autres $U_c(Q)$, il est très peu probable que cette phase soit stable.

Notre calcul montre clairement que la phase mixte III est stable pour $U \approx W$ et $1.25 < n < 1.45$, et que pour $U \gg W$ seules les phases antiferromagnétiques I et II avec un moment sur chaque site peuvent exister.

Pour le remplissage $n=1$, nos résultats sont en accord avec ceux de Jayaprakash et al.^[2]. Dans la mesure où nous n'avons pas considéré de phases spirales, nous obtenons une transition entre la

phase paramagnétique et la phase II pour $U_{c2} \approx 4.45t$; la phase mixte III n'est pas stable pour ce remplissage.

Il est important de souligner que les énergies des différentes phases sont très proches les unes des autres lorsque $U \approx W$ (dans la gamme des remplissages que nous avons étudiée : $1 < n < 1.5$). On pouvait déjà le constater sur la courbe de la figure III.7.a. où les valeurs critiques $U_c(Q)$ sont en général très proches. Nous observons par conséquent une "quasi-dégénérescence" entre plusieurs états magnétiques de vecteur d'onde Q différents : cette propriété est une des caractéristiques importante des systèmes frustrés.

Nous avons reporté sur la figures III.8. le moment magnétique par site M .

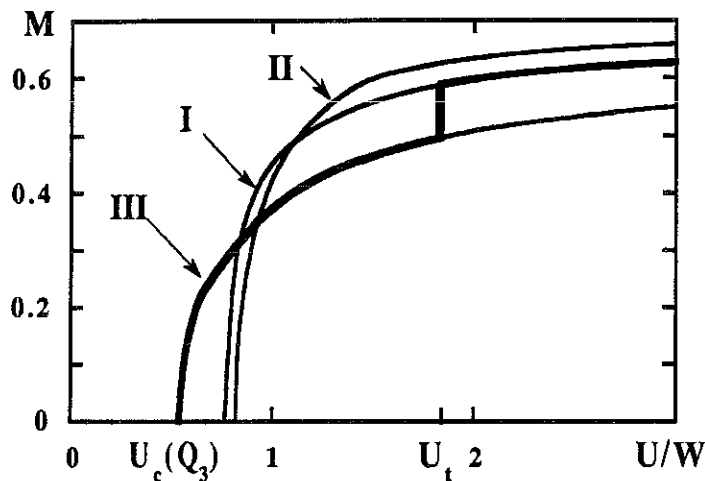


Figure III.8. : Variation du moment magnétique par site M en fonction de U/W pour $n=1.35$. Le trait plein indique la transition de la phase III à la phase I.

Pour $n=1.35$, deux transitions apparaissent lorsque U/W augmente : une première transition du deuxième ordre entre l'état paramagnétique et la phase mixte III pour $U=U_c(Q_3) \approx 0.52 W$; puis **une transition du premier ordre entre la phase mixte III et la phase antiferromagnétique (où tous les sites sont magnétiques) pour $U=U_t \approx 1.8 W$** . À la transition $U=U_t$ les énergies par site des phases III et I sont égales. D'après la figure III.7.b., le cas $n=1.35$ correspond à la région de U de stabilité de la phase mixte III la plus large : $0.52 < U/W < 1.8$. Pour les autres remplissages $1.35 < n < 1.45$, nous obtenons toujours ces deux mêmes transitions mais pour des valeurs de U_c et U_t différentes. Le cas $n=1.35$ correspond à la valeur de U_t la plus grande. À la limite de la zone de stabilité de la phase III ($n \gtrsim 1.25$, $n \lesssim 1.45$), les deux transitions vers la phase mixte III puis vers la phase antiferromagnétique sont par contre très proches.

Ces transitions nous rappellent le composé TbMn_2 où deux transitions du même type ont été observées sous l'effet d'une pression, de la température ou encore d'un champ. En fait, comme nous le verrons plus loin (§ III), le paramètre U/W peut-être relié à la pression : notre modèle est alors bien en accord avec les observations expérimentales. Enfin, le même comportement a été obtenu dans le modèle de pseudo-spin $S=1$ sous l'effet de la pression^[9].

Lorsque nous nous rapprochons de l'instabilité magnétique non-magnétique (en diminuant U/W), l'amplitude des moments magnétiques diminue et le système préfère dans certains cas annuler le moment sur quelques sites afin de réduire la frustration.

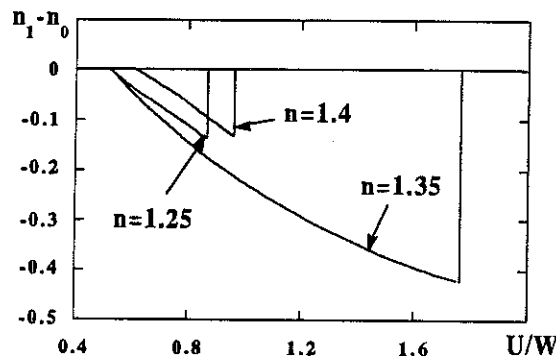


Figure III.9. : Variations de la différence de charge entre les sites magnétiques (n_1) et non-magnétiques (n_0) dans la phase mixte III pour différents remplissages où la phase III est stable.

Dans les structures mixtes, le nombre d'électrons par site n'est pas le même sur les sites magnétiques et non-magnétiques. Nous avons reporté sur la figure III.9 le transfert de charge entre les sites magnétiques (n_1) et non magnétiques (n_0) dans la phase mixte III pour des remplissages $1.25 < n < 1.45$: dans cette région, les sites non magnétiques ont toujours plus d'électrons que les sites magnétiques. À la limite de la zone de stabilité de la phase III, le transfert de charge est faible mais il devient important pour $n=1.35$. Pour être rigoureux, il faudrait en fait introduire dans notre modèle les distorsions du réseau dues à ces transferts de charge. Il est possible que de faibles distorsions lèvent la "quasi-dégénérescence" du système (comme dans le cas du modèle de pseudo-spin) et réduise le transfert de charge.

Nous venons de montrer que la phase mixte III est stable dans la région $1.25 < n < 1.45$ et $U \approx W$ lorsque l'anisotropie axiale est infinie. Nous allons nous intéresser maintenant à ce qui se passe dans cette zone lorsque l'anisotropie diminue.

III.3. Influence de l'anisotropie

Lorsque l'anisotropie est nulle, les phases III et IV sont en compétition dans la mesure où elles ont le même U critique, $U_c(Q_3)$. Le calcul montre en fait que l'énergie de la phase isotrope est toujours inférieure à celle de la phase mixte : **en l'absence d'anisotropie, la phase mixte III n'est pas stable.** On peut cependant imaginer d'autres structures mixtes isotropes susceptibles d'être stables : les réseaux de vortex obtenus dans les travaux de Machida et al.^[10] et Fujita et al.^[4] sont des exemples de telles structures. Rappelons tout de même que ces structures ne sont pas stables lorsque la répulsion U est la même pour les spins et les charges (or c'est bien le cas qui nous intéresse).

Lorsque l'anisotropie axiale est non nulle ($D \neq 0$), un raisonnement simple montre que la phase mixte III est toujours stable, mais dans un intervalle de U réduit.

Si on se limite aux configurations de spin planaires, introduire une anisotropie axiale revient à ajouter le terme V' dans l'hamiltonien $\mathcal{H}$:

$$V' = D \sum_i \left(\frac{c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}}{2} \right)^2, \quad D > 0 \quad (\text{III.10.})$$

lequel s'écrit dans l'approximation HF :

$$V' = 2D \sum_i S_i^x \frac{c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}}{2} - D \sum_i (S_i^x)^2 \quad (\text{III.11.})$$

On peut alors vérifier que les instabilités magnétiques non-magnétiques apparaissent pour des valeurs de U critique différentes le long des directions x et z : pour une même valeur de Q , la composante S_i^z devient non nulle pour $U > U_c(Q)$, alors que S_i^x est non nulle seulement lorsque $U > U_c(Q) + 4D$. Par conséquent, lorsque $1.25 < n < 1.45$, la phase mixte III est stable au moins pour $U_c(Q_3) < U < U_c(Q_3) + 4D$ si $D \neq 0$; et pour des $U > U_c(Q_3) + 4D$, on s'attend à avoir des structures anisotropes. Une faible anisotropie suffit donc à stabiliser la phase mixte dans la région $1.25 < n < 1.45$.

Finalement, l'anisotropie joue un rôle essentiel pour stabiliser une structure mixte. Comme dans le modèle de pseudo-spin $S=1$, il suffit d'une faible anisotropie pour qu'une structure mixte soit stable. Notons que ce résultat est en accord avec le comportement des composés RMn_2 où les sites de Mn possèdent une forte anisotropie.

Il serait intéressant néanmoins de reprendre le calcul auto-cohérent du §III.2 pour les différentes phases de notre modèle, en introduisant cette fois le terme V' : on pourrait ainsi établir la zone de stabilité de la phase mixte III en fonction de U/W dans la région des remplissages $1.25 < n < 1.45$.

IV. Comparaison avec le modèle de pseudo-spin $S=1$: effet de la pression

Il est intéressant de comparer les diagrammes obtenus avec les deux modèles, de pseudo-spin $S=1$ et itinérant (fig. II.9. et III.7.). Ces modèles sont en fait tous deux issus de l'hamiltonien de Hubbard : on s'attend par conséquent à ce que les diagrammes de phase soient qualitativement semblables.

D'après les équations II.3, les paramètres $\frac{\Delta}{J_1}$ et $\frac{U}{W}$ sont reliés de la façon suivante :

$$\Delta \approx \frac{U}{4} \left(1 - \alpha \frac{U}{W}\right) \mu^2 \quad (\text{III.12.})$$

$$J_1 \approx \frac{U^2}{4W} f(a) \mu^2 \quad \text{avec } f(a) \approx \frac{\sin(2kfa)}{(2kfa)^3} \quad (\text{III.13.})$$

et donc :

$$\frac{\Delta}{J_1} \approx \frac{1 - \alpha \frac{U}{W}}{\frac{U}{W} f(a)} \quad \text{où } \alpha \text{ et } f(a) \text{ dépendent de } n. \quad (\text{III.14.})$$

La fonction $f(a)$ est la fonction oscillante de l'interaction RKKY, " a " la distance entre premiers voisins et $J_1 > 0$.

La relation (III.14.) est évidemment "grossière" : elle permet néanmoins d'en déduire l'allure de $\frac{\Delta}{J_1}$ en fonction de $\frac{U}{W}$ (fig. III.10.) :

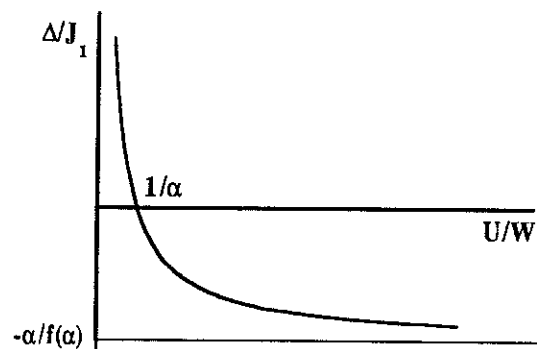


Figure III.10. : Variation schématique de Δ/J_1 en fonction de U/W d'après la relation III.14.

Lorsque $\frac{U}{W}$ est faible, Δ est positif et on a vu au chapitre II que l'on peut obtenir une phase mixte ; par contre, lorsque $\frac{U}{W}$ est grand, Δ est négatif et seules les phases où tous les sites sont magnétiques peuvent exister.

La décroissance de $\frac{\Delta}{J_1}$ en fonction de $\frac{U}{W}$ est bien en accord avec les diagrammes de phase : état non-magnétique pour $\frac{\Delta}{J_1} \gg 1$ ou $\frac{U}{W} \ll 1$; état antiferromagnétique avec tous les sites magnétiques dans la limite opposée ; phases mixtes quand $\frac{\Delta}{J_1} \approx 1$ ou $\frac{U}{W} \approx 1$.

En fait, les paramètres $\frac{U}{W}$ et $\frac{\Delta}{J_1}$ sont reliés au volume (et par conséquent à la pression hydrostatique) puisque la largeur de bande croît si le volume diminue (car on diminue la distance inter-atomique). Comme U et $f(a)$ varient peu avec le volume (car U est déterminé par des quantités atomiques et $k_f a$ est constant), appliquer une pression hydrostatique revient à diminuer U/W . On obtient bien pour certaines valeurs des paramètres ($1.25 < n < 1.45$) **des transitions successives du même type que celles observées dans $TbMn_2$ sous l'effet de la pression** : une transition d'un état antiferromagnétique vers une phase mixte puis vers l'état non-magnétique.

IV Conclusion

Nous montrons dans ce chapitre que des structures mixtes peuvent être stables dans le réseau triangulaire avec des électrons itinérants. Celles-ci apparaissent sous l'effet de la frustration près d'une instabilité magnétique à condition, d'une part que la répulsion coulombienne U ne soit pas trop importante ($U \approx W$), et d'autre part que l'anisotropie ne soit pas nulle. Ces deux conditions sont bien réalisées dans les composés RMn_2 . La stabilité des structures mixtes dépend du remplissage n et de la valeur de t'/t : dans le réseau triangulaire avec $t'=0$, la phase mixte avec un site sur trois non magnétique est stable pour $1.25 < n < 1.45$.

Il est possible de relier le paramètre U/W du modèle de Hubbard à la pression : notre modèle met ainsi en évidence des transitions du premier ordre entre un état antiferromagnétique (où tous les sites sont magnétiques) et une structure mixte sous l'effet de la pression (hydrostatique ou chimique). Nous décrivons qualitativement le comportement de $TbMn_2$ sous pression.

Nos calculs justifient enfin les résultats obtenus avec le modèle de pseudo-spin $S=1$. On peut même établir une correspondance entre les paramètres $\frac{\Delta}{J_1}$ et $\frac{U}{W}$ des deux modèles. Le modèle de pseudo-spin $S=1$ étant plus simple à traiter que le modèle itinérant, il pourrait être utilisé pour étudier les structures magnétiques dans les phases de Laves.

Les équations auto-cohérentes étant relativement complexes, nous ne donnerons ici que celles de la phase mixte III (fig. III.5.) : cette phase présente la particularité de ne pas être homogène. Elle est décrite par trois paramètres auto-cohérents : μ , n_1 et n_0 (n_1 et n_0 étant les charges sur les sites magnétiques et non-magnétiques respectivement).

II. Équations auto-cohérentes pour la phase mixte III

Pour la phase III, nous obtenons trois bandes, solutions des équations suivantes :

$$E^3 + b_2 E + b_3 = 0$$

$$b_2 = P_2' - \frac{U^2}{4} \left[\mu^2 + \frac{(n_1 - n_0)^2}{3} \right]$$

$$b_3 = -P_3' - \frac{U^3}{4} \frac{n_1 - n_0}{3} \left[\mu^2 + \frac{(n_1 - n_0)^2}{3} \right]$$

où P_2' et P_3' sont les produits deux par deux et trois par trois des énergies ϵ_k , ϵ_{k+Q_3} , ϵ_{k-Q_3} des bandes sans interaction. Les énergies propres (qui dépendent de k) sont notées E_1 , E_2 et E_3 .

Les équations auto-cohérentes s'écrivent alors :

$$n = \frac{2n_1 + n_0}{3}$$

$$n_1 = 2A + U \frac{n_1 - n_0}{3} B - \frac{U^2}{9} (n_1 - n_0)^2 C + \frac{2}{3} C'$$

$$n_0 = 2A - 2U \frac{n_1 - n_0}{3} B + \frac{U^2}{2} \left[\frac{(n_1 - n_0)^2}{9} - \mu^2 \right] C + \frac{2}{3} C'$$

$$\frac{1}{U} = -B - U \frac{n_1 - n_0}{3} C$$

avec

$$A = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} \frac{E_i^2 (E_l - E_m) f(E_i)}{(E_i - E_l) (E_i - E_m) (E_l - E_m)}$$

$$B = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} \frac{E_i (E_l - E_m) f(E_i)}{(E_i - E_l) (E_i - E_m) (E_l - E_m)}$$

$$C = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} \frac{(E_l - E_m) f(E_i)}{(E_i - E_l) (E_i - E_m) (E_l - E_m)}$$

$$C' = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} P' \frac{(E_l - E_m) f(E_i)}{(E_i - E_l) (E_i - E_m) (E_l - E_m)}$$

où $l \neq m \neq i$; $P' = \epsilon_k \epsilon_{k+Q_3} + \epsilon_k \epsilon_{k-Q_3} + \epsilon_{k+Q_3} \epsilon_{k-Q_3}$; N_k est le nombre total de points dans la zone de Brillouin ($N_k \approx 120\,000$!) ; $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi à $T=0$ K.

Connaissant μ , n_1 et n_0 on en déduit l'énergie par site :

$$E = \frac{2}{3N_k} \sum_{k,i} E_i f(E_i) + \frac{U}{6} \left[\mu^2 - n_1^2 - \frac{n_0^2}{2} \right] + \frac{Un^2}{2}$$

III. Équations auto-cohérentes à U grand pour la phase mixte III

Il est intéressant de voir ce que deviennent les énergies E_i , les paramètres auto-compatibles et l'énergie par site lorsque U est grand (devant les énergies ϵ_k , ϵ_{k+Q_3} et ϵ_{k-Q_3}) :

$$E_1 = \frac{Un}{2} - \frac{U\mu}{2} ; E_2 = U \frac{n_0 - n_1}{3} ; E_3 = \frac{Un}{2} + \frac{U\mu}{2}$$

avec,

pour $n < \frac{2}{3}$:

$$\begin{aligned} \mu &= n_1 \\ n_0 &= 0 \\ n_1 &= \frac{3n}{2} \\ E &= 0 \end{aligned}$$

pour $n \in [\frac{2}{3}; \frac{4}{3}]$:

$$\begin{aligned} \mu &= 1 \\ n_0 &= 3n - 2 \\ n_1 &= 1 \\ E &= \frac{U}{3} \left[\frac{3n-2}{3} \right]^2 \end{aligned}$$

pour $n \in [\frac{4}{3}; 2]$:

$$\begin{aligned} \mu &= 2 - n_1 \\ n_0 &= 2 \\ n_1 &= \frac{3n-2}{2} \\ E &= U(n-1) \end{aligned}$$

Appendice III.B

Instabilités magnétiques en bord de bande

Il est possible de calculer analytiquement $U_c(Q)$ pour les différentes phases au voisinage des bords de bandes $n \approx 0$ et $n \approx 2$.

Nous reprenons l'expression de $U_c(Q)$:

$$\frac{1}{U_c(Q)} = \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+Q})}{\epsilon_{k+Q} - \epsilon_k} \quad (\text{AIII.B.1.})$$

Il faut commencer par rechercher les points k tels que les énergies ϵ_k et ϵ_{k+Q} soient exactement situées sur les bords de bande. Nous rappelons que les bords de bande dans le réseau triangulaire valent $\epsilon = -3t$ et $\epsilon = +6t$ ($t > 0$). Si les énergies ϵ_k et ϵ_{k+Q} ne sont pas dégénérées pour ces points k , on prendra comme niveau de Fermi $\epsilon_f = -3t$ pour $n \approx 0$ et $\epsilon_f = +6t$ pour $n \approx 2$. Si par contre il existe des points k pour lesquels ϵ_k et ϵ_{k+Q} sont dégénérées, le calcul sera plus délicat : il faudra prendre comme niveau de Fermi $\epsilon_f = -3t + \delta$ (ou $\epsilon_f = +6t - \delta$) avec $\delta \ll 1$ et calculer la contribution des points de cette surface dans l'expression (AIII.B.1.).

Nous présentons deux exemples de calculs correspondant à $U_c(Q)$ fini et infini en bord de bande. Une valeur $U_c(Q)$ finie en bord de bande est liée au fait que la densité d'états est non nulle sur les bords ; à 3d, tous les $U_c(Q)$ divergeraient pour $n \approx 0$ et $n \approx 2$.

I. Instabilité en bord de bande pour U infini

Nous détaillons ici le calcul de $U_c(Q_2)$ au voisinage de $n \approx 0$. Les autres calculs de $U_c(Q)$ en bord de bande sont tout à fait semblables, excepté celui présenté au paragraphe suivant.

Les points k pour lesquels $\epsilon_k = -3t$ et $\epsilon_{k+Q_2} = -3t$ correspondent aux couples $(\epsilon_k, \epsilon_{k+Q_2})$ suivants :

$$\text{points du type (I)} \quad \begin{cases} \epsilon_k = -3t \\ \epsilon_{k+Q_2} = t(1+2\sqrt{3}) \end{cases} \quad \begin{cases} \epsilon_{k+Q_2} = -3t \\ \epsilon_k = t(1+2\sqrt{3}) \end{cases} \quad (\text{AIII.B.2.a.})$$

$$\text{points du type (II)} \quad \begin{cases} \epsilon_k = -3t \\ \epsilon_{k+Q_2} = t(1-2\sqrt{3}) \end{cases} \quad \begin{cases} \epsilon_{k+Q_2} = -3t \\ \epsilon_k = t(1-2\sqrt{3}) \end{cases} \quad (\text{AIII.B.2.b.})$$

Les couples I et II ont le même poids dans la zone de Brillouin (fig. AIII.B.1.).

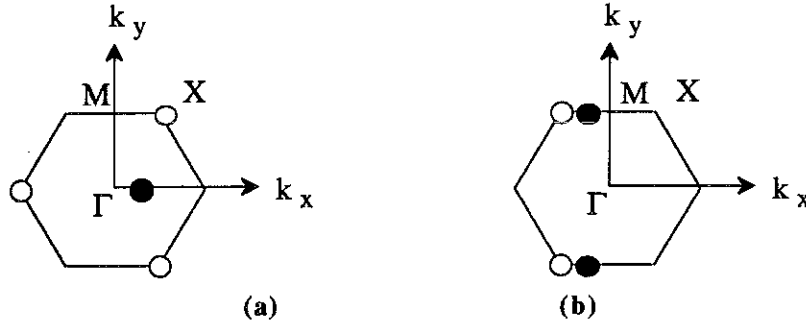


Figure AIII.B.1. : Points de la zone de Brillouin correspondants aux couples (I) et (II) de l'équation AIII.B.2.

$\bigcirc \varepsilon_k = -3t$; $\bullet \varepsilon_{k+Q_2} = -3t$

Si on prend comme surface de Fermi, un cercle de rayon r centré sur ces points, on a le même nombre de points (soit $\frac{n}{2}$) à l'intérieur de la surface pour les cas (I) et (II).

Par conséquent, nous avons :

$$\frac{1}{U_c(Q_2)} = \frac{1}{(4 + 2\sqrt{3})t} \frac{n}{2} + \frac{1}{(4 - 2\sqrt{3})t} \frac{n}{2} = \frac{n}{t}$$

et

$$\frac{U_c(Q_2)}{W} = \frac{1}{9n} \text{ lorsque } n \rightarrow 0$$

De la même façon, on calcule les U critiques suivants :

$$\begin{aligned} \text{- au voisinage de } n \approx 0 : \quad & U_c(0) = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \\ & U_c(Q_1) = \frac{4}{9n} \\ & U_c(Q_4) = \frac{8}{45n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- au voisinage de } n \approx 2 : \quad & U_c(0) = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \\ & U_c(Q_1) = U_c(Q_2) = \frac{8}{9(2 - n)} \\ & U_c(Q_3) = \frac{1}{(2 - n)} \\ & U_c(Q_3) = \frac{5}{9(2 - n)} \end{aligned}$$

II. Instabilité en bord de bande pour U fini

Des cinq U critiques $U_c(Q)$ que nous avons précédemment considérés, seul $U_c(Q_3)$ est fini en bord de bande et pour $n=0$ seulement.

Au voisinage de $n=0$, les couples $(\epsilon_k, \epsilon_{k+Q_3})$ qui contribuent à $U_c(Q_3)$ sont les suivants :

$$\text{points du type (I)} \quad \begin{cases} \epsilon_k = -3t \\ \epsilon_{k+Q_3} = 6t \end{cases} \quad \begin{cases} \epsilon_{k+Q_3} = -3t \\ \epsilon_k = 6t \end{cases} \quad (\text{AIII.B.3.a.})$$

$$\text{points du type (II)} \quad \epsilon_k = \epsilon_{k+Q_3} = -3t \quad (\text{AIII.B.3.b.})$$

En fait, les points correspondant aux énergies en (I) sont aussi des points dégénérés car alors $\epsilon_k = \epsilon_{k-Q_3} = -3t$. Il convient donc d'écrire la susceptibilité $\chi(Q_3)$ de façon à tenir compte de ces points :

$$\chi(Q_3) = \frac{1}{N_k} \sum_{k \in \text{Z.B.}} \frac{f(\epsilon_k)}{(\epsilon_{k+Q_3} - \epsilon_k)} + \sum_{k \in \text{Z.B.}} \frac{f(\epsilon_k)}{(\epsilon_{k-Q_3} - \epsilon_k)} \quad (\text{AIII.B.4.})$$

Les points k correspondant aux couples d'énergies (I) et (II) sont représentés dans la zone de Brillouin sur la figure AIII.B.2.

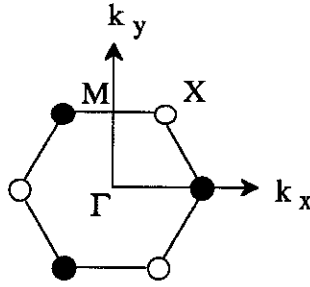


Figure AIII.B.2 : Points de la zone de Brillouin correspondants aux couples (I) et (II) de l'équation AIII.B.3

○ $\epsilon_k = \epsilon_{k-Q_3} = -3t$; ● $\epsilon_k = \epsilon_{k+Q_3} = -3t$

Les énergies ϵ_{k-Q_3} se déduisent de ϵ_{k+Q_3} par une symétrie par rapport à l'axe des ordonnées : les deux sommes de l'équation AIII.B.4. sont donc égales. Au voisinage des points dégénérés k_0 (symboles ● de la figure AIII.B.2.), la différence d'énergie $\epsilon_{k_0-Q_3} + \epsilon_{k_0}$ s'écrit pour $k=k_0+q$:

$$\epsilon_{k-Q_3} + \epsilon_k = \frac{\sqrt{3}}{4} t \, q_x (q_x^2 - 3q_y^2) \quad \text{où } \epsilon_{k_0} = \epsilon_{k_0+Q_3} = -3t$$

En choisissant comme énergie de Fermi : $\varepsilon_f = -3t + \delta$ avec $\delta \ll 1$, les points $\mathbf{k}$ qui vont contribuer à $\chi(\mathbf{Q}_3)$ sont les points (q_x, q_y) tels que $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_f$ et $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_3} > \varepsilon_f$: on définit ainsi la surface S_0 représentée par la zone hachurée autour d'un point $\mathbf{k}_0$ (fig. AIII.B.3.).

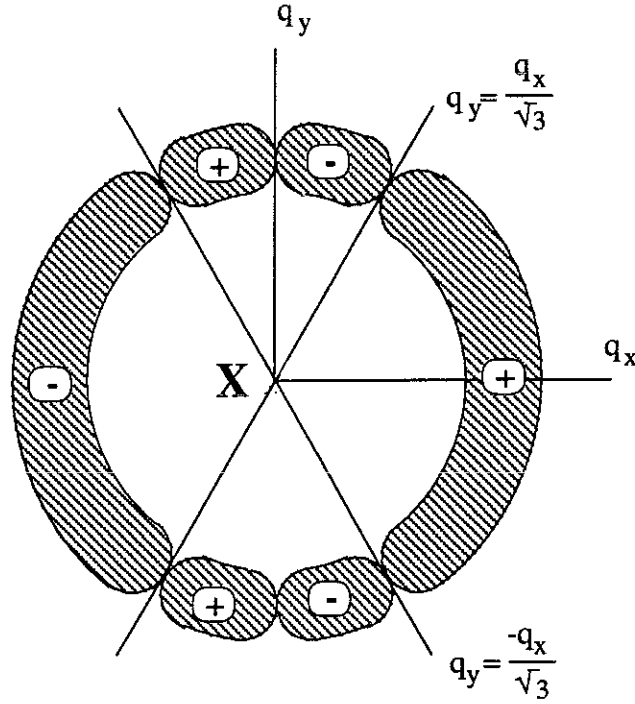


Figure AIII.B.3. : Surface S_0 correspondant à $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_f$ et $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_3} > \varepsilon_f$. Cette surface est centrée sur le cercle de rayon $r = \sqrt{\frac{\delta}{3t}}$. Le signe de $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_3} - \varepsilon_f$ est indiqué dans S_0 .

On intègre alors sur la surface S_0 en gardant les termes à l'ordre le plus bas en δ :

$$\frac{\chi(\mathbf{Q}_3)}{2} = \frac{1}{\rho(\mathbf{k})} \iint_{S_0} \frac{dq_x dq_y}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} = \frac{\sqrt{3}}{12\pi t}$$

où $\rho(\mathbf{k}) = \frac{\sqrt{3}}{8\pi^2}$ est la densité d'états dans l'espace des $\mathbf{k}$ pour le réseau triangulaire. On en déduit alors la relation suivante :

$$\frac{U_c(\mathbf{Q}_3)}{W} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \approx 1.21$$

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] H.R. Krishnamurthy, C. Jayaprakash, S. Sarker and W. Wenzel, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 950.
- [2] C. Jayaprakash, H.R. Krishnamurthy, S. Sarker and W. Wenzel, *Europhys. Lett.*, **15** (1991) 265.
- [3] K. Machida and M. Fujita, *Phys. Rev*, **B42** (1990) 2673.
- [4] M. Fujita, T. Nakanishi and K. Machita, *B* **45**, **2190** (1992) .
- [5] A. Ikawa and M. Ozaki, *J. Phys. Condens. Matter*, **4** (1992) 4039.
- [6] C. Lacroix and C. Pinettes, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1991) 751.
- [7] C. Pinettes and C. Lacroix, *Sol. St. Comm.*, **85** (1993) 565.
- [8] M.D. Nunez-Regueiro, C. Lacroix and R. Ballou, *Phys. Rev.*, **B 46** (1992) 990.
- [9] R. Ballou, C. Lacroix and M.D. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1910.
- [10] K. Machida, *Surf. Science*, **242** (1991) 206.

CHAPITRE IV

Une nouvelle approche du Métamagnétisme d'Electrons Itinérants

Les systèmes magnétiques proches d'une instabilité magnétique non-magnétique montrent en général des comportements originaux. Nous en avons déjà vu quelques exemples avec les composés RMn_2 , où la frustration au voisinage de l'instabilité est à l'origine des structures mixtes. Nous allons maintenant nous intéresser à une autre propriété propre à l'instabilité : le Métamagnétisme d'Électrons Itinérants (MEI).

Le MEI se caractérise par une transition du premier ordre sous l'effet de paramètres extérieurs (comme le champ magnétique, la pression ou la température) entre un état non magnétique ou faiblement magnétique et un état fortement magnétique. De telles transitions ont été observées dans un certain nombre de composés intermétalliques du type R-Co, ainsi que dans certains composés du type RMn_2 ; elles sont accompagnées d'une variation de volume plus ou moins grande.

Jusqu'à présent, le MEI a été généralement attribué à une forme particulière de la structure de la bande 3d dans ces alliages. Nous proposons dans ce chapitre une nouvelle approche du MEI, où le mécanisme de la transition du premier ordre est directement relié à la discontinuité de volume à la transition : le MEI résulte alors simplement de la compétition entre les énergies électronique et élastique.

I. Métamagnétisme d'Electrons Itinérants : quelques exemples de systèmes physiques

Des transitions métamagnétiques ont été observées dans de nombreux composés intermétalliques : citons ThCo_5 ^[1,2], $\text{Ce}(\text{CoCu})_5$ ^[3] et Y_2Ni_{17} ^[4]. Néanmoins, les composés RCO_2 constituent le meilleur exemple de Métamagnétisme d'Électrons Itinérants (MEI).

I.1. Systèmes ferromagnétiques proches d'une instabilité magnétique

Au fur et à mesure que la concentration en Terre Rare augmente dans les composés du type R-Co et R-Ni, le magnétisme 3d diminue progressivement en raison du remplissage de la bande 3d par les électrons 5d de la Terre Rare : pour une concentration critique, (autour de RCO_2 pour le cobalt et RNi_5 pour le Nickel), ces systèmes se trouvent proches de l'instabilité ferromagnétique-paramagnétique (fig. IV.1.).

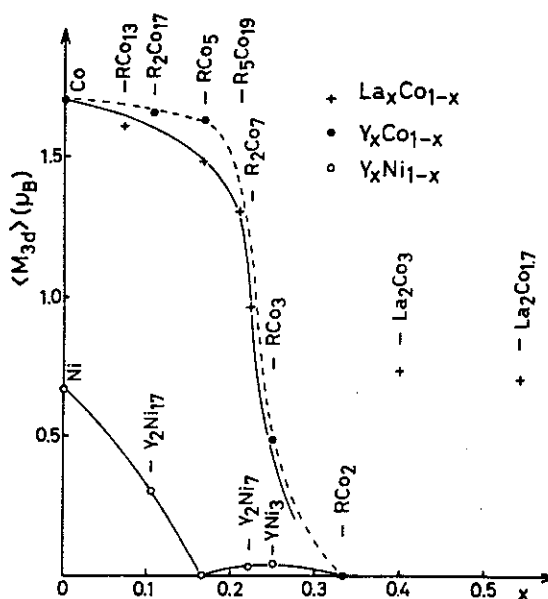


Figure IV.1. : Valeur moyenne du moment 3d en fonction de la proportion de Terre Rare dans les systèmes Y-Co et Y-Ni et (La-Co).

Les composés RCO_2 cristallisent dans la phase de Laves cubique, mais à la différence des composés RMn_2 , le facteur caractérisant l'instabilité magnétique n'est pas la distance Co-Co : dans ces systèmes, le moment du Cobalt est induit par les interactions R-Co (champ moléculaire) ; en particulier, lorsque la Terre Rare n'est pas magnétique, ($R=\text{Y}, \text{Lu}$) le moment du Cobalt est nul.

Il est intéressant de noter que les composés RFe_2 et RNi_2 , qui cristallisent aussi dans la phase de Laves cubique, se trouvent de part et d'autre de l'instabilité : dans les systèmes RFe_2 , le Fer porte un moment magnétique et les propriétés magnétiques sont essentiellement déterminées par les fortes interactions dues au Fer ; dans les systèmes RNi_2 , le Nickel n'est pas magnétique et l'ordre ne résulte que des interactions entre les atomes de Terre Rare.

Dans les composés RCO_2 , l'apparition du magnétisme 3d peut se manifester par un comportement original, le Métamagnétisme d'Électrons Itinérants (MEI), que nous allons décrire.

I.2. Propriétés magnétiques associées au MEI

Il est important de rappeler que le MEI a d'abord été prédit à partir d'un modèle théorique (le modèle de Wohlfarth et Rohdes que nous développerons plus tard^[5]) et n'a été observé expérimentalement que quelques années plus tard, par R.Lemaire^[6].

Dans les composés RCo_2 , le Cobalt s'ordonne ferromagnétiquement. Lorsque la Terre Rare est magnétique, les interactions R-Co peuvent être ferromagnétiques ou antiferromagnétiques : les composés RCo_2 sont alors ferromagnétiques ou ferrimagnétiques. Comme nous nous intéressons ici aux propriétés du Cobalt, nous ne précisons plus dorénavant l'état ferromagnétique ou ferrimagnétique des composés RCo_2 : nous ne parlerons que de l'ordre ferromagnétique du Cobalt.

Dans les composés YCo_2 et LuCo_2 (où la Terre Rare n'est pas magnétique), le moment du Cobalt est nul : ces systèmes sont des paramagnétiques de Pauli renforcés mais les effets du champ et de la température indiquent un MEI.

Pour une valeur critique du champ appliqué de l'ordre de 70T on observe dans ces composés une transition du premier ordre vers un état ferromagnétique^[7,8] : cette transition est attribuée à un saut de l'aimantation d'environ $0.3 \mu_B/\text{Co}$ (fig. IV.2.a.).

Sous l'effet de la température, la susceptibilité de ces composés, fortement paramagnétiques, passe par un maximum étalé aux alentours de 250 K pour YCo_2 et 350 K pour LuCo_2 ^[6,9] (fig.IV.2.b.).

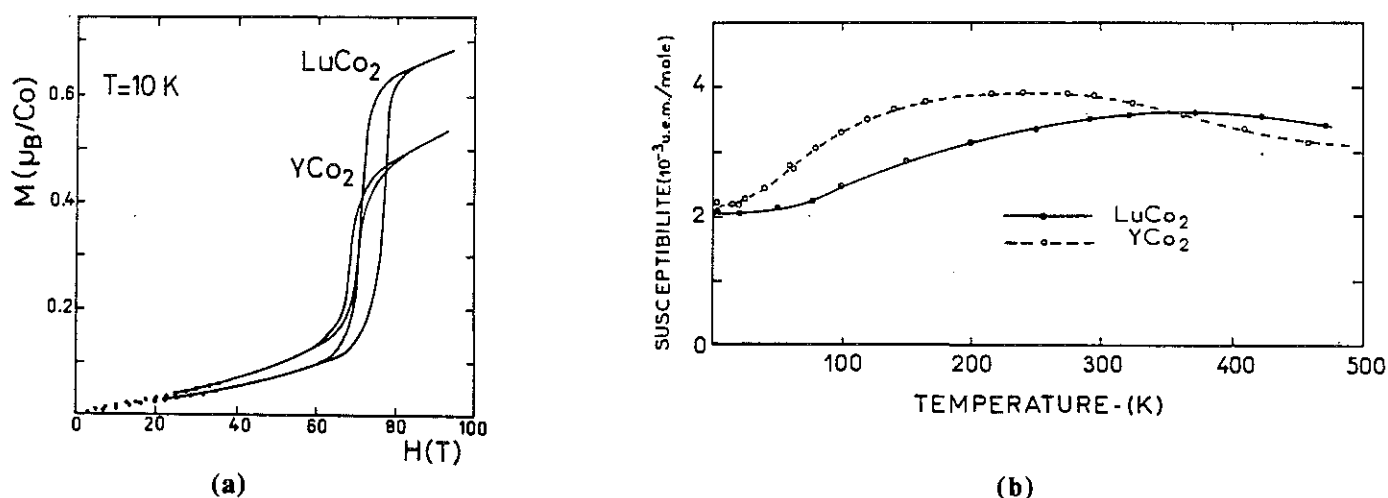


Figure IV.2. : YCo_2 et LuCo_2 : (a) Courbe d'aimantation à 10 K^[8]. (b) Variation thermique de la susceptibilité^[6,9].

Ces deux propriétés sont associées au MEI : par définition, le MEI se caractérise par une transition du premier ordre entre un état non-magnétique ou faiblement magnétique et un état fortement magnétique sous l'effet d'un champ.

Lorsque la Terre Rare est magnétique, les interaction R-Co induisent un moment sur les atomes de Cobalt : ce moment, de l'ordre de $1 \mu_B$, ne dépend pratiquement pas de la Terre Rare alliée. En général, la transition entre la phase paramagnétique et ferrimagnétique est du deuxième ordre, excepté

dans les composés DyCo_2 , HoCo_2 et ErCo_2 lesquels présentent une transition du premier ordre^[6,10,11,12].

En champ faible, l'aimantation de ces trois composés décroît brutalement à la température d'ordre. À des températures légèrement supérieures à la température d'ordre (en champ nul), une transition du premier ordre apparaît dans ces composés pour un champ critique.

Le Cobalt est soumis dans ces systèmes au champ interne résultant des effets conjugués des interactions magnétiques (champ moléculaire) et du champ appliqué : le champ moléculaire est suffisamment fort pour que la transition apparaisse pour un champ appliqué critique faible.

Il est intéressant de noter que si les transitions métamagnétiques ont pu être observées indirectement dans les composés avec une Terre Rare magnétique dès les années 70, ce n'est que très récemment qu'elles ont été mesurées directement dans YCo_2 et LuCo_2 grâce à des champs suffisamment élevés. C'est d'ailleurs pour pouvoir observer directement la transition que l'effet de la substitution a été étudié dans ces composés.

I.3. Effet de la substitution

Dans le but d'observer directement la transition métamagnétique dans YCo_2 , des études ont été entreprises sur le composé $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. En substituant du Co par de l'Aluminium, le magnétisme du Cobalt est renforcé (on se rapproche de l'instabilité) : lorsque $0.06 \leq x \leq 0.12$, une transition métamagnétique entre un état paramagnétique de Pauli et un état ferromagnétique est observée pour des champs appliqués inférieurs à 40 T ; pour une forte concentration d'Aluminium ($x > 0.13$), la transition métamagnétique disparaît au profit de l'apparition d'un faible ferromagnétisme^[13,14] (fig. IV.3.).

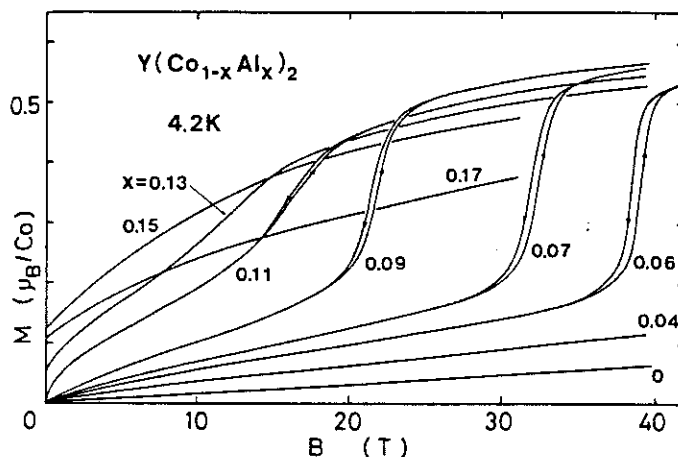


Figure IV.3. : Courbes d'aimantation de $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ à 4.2 K^[14].

En extrapolant la courbe $H_c(x)$ à $x=0$ (H_c étant le champ critique à la transition du premier ordre), le champ critique de YCo_2 a été estimé à 100 K.

I.4. Forte variation de volume à la transition

De fortes augmentations de volume sont systématiquement observées à la transition du premier ordre vers un état ferromagnétique : les effets magnétovolumiques sont de l'ordre de $\Delta V/V \approx 0.5\%$ dans les composés RCO_2 (fig. IV.4.)^[15,16,17,18].

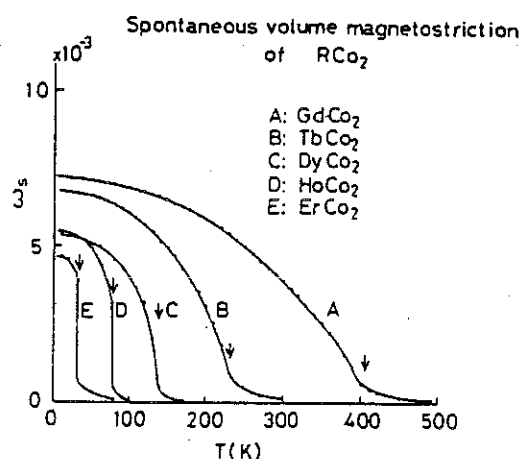


Figure IV.4. : Dépendance en température de la variation de volume ($\omega_s = \Delta V/V$) des composés RCO_2 ^[16].

Ces variations de volume sont associées au saut de l'aimantation à la transition métamagnétique.

I.5. Cas particulier de $ThCo_5$

Le composé $ThCo_5$ présente aussi un MEI, mais un peu particulier. Ce composé est proche de l'instabilité du Cobalt contrairement aux autres composés RCO_5 . Le Thorium étant tétravalent, $ThCo_5$ ne doit pas être comparé à YCo_5 ou $LaCo_5$ (Fig. IV.1). Le MEI dans $ThCo_5$ s'explique essentiellement par l'existence de deux sites de Cobalt différents : le site 2c où le ferromagnétisme est bien établi ($\approx 1.2 \mu_B$) et le site 3g où le moment du Cobalt est plus faible ($\approx 1 \mu_B$). Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué et des interactions d'échange Co-Co avec le site 2c, le moment magnétique des sites 3g augmente brusquement pour un champ appliqué critique inférieur à 10 T. Ce phénomène est clairement mis en évidence par le fait que seuls les atomes de Cobalt du site 3g montrent un maximum dans la susceptibilité^[1,2].

Les propriétés liées au MEI dans le composé ThCo_5 sont donc caractéristiques du site 3g des atomes de Cobalt.

I.6. Les fermions lourds : instabilités associées à l'effet Kondo

Dans les composés Kondo (voir Chap II § III.1.), l'instabilité est associée à la compétition entre l'énergie Kondo (T_K) et l'interaction d'échange (I_{RKKY}). Les fermions lourds se trouvent au voisinage de l'instabilité.

De nombreuses transitions métamagnétiques ont été mises en évidence dans les fermions lourds, avec de fortes variations de volume. Citons le Cérium lequel sous l'effet de la température passe de la phase α , (paramagnétique de Pauli), à la phase γ , (magnétique du type Kondo), via une transition du premier ordre avec une augmentation de volume de l'ordre de 15 %.

Plus récemment, des transitions métamagnétiques ont été observées dans les composés CeRu_2Si_2 ^[19] et CeCu_6 ^[20] avec des variations de volume à la transition de $\Delta V/V \approx 0.1\%$ ^[21] pour le composé CeRu_2Si_2 par exemple.

En résumé, le MEI se caractérise par une transition du premier ordre entre un état faiblement ou non magnétique et un état magnétique. **Cette transition est attribuée à l'apparition du moment du Métal de Transition** : il faut donc que le métal 3d soit proche d'une instabilité magnétique. De plus, **de fortes variations de volume associées au saut de l'aimantation sont systématiquement observées à la transition.**

De nombreuses études théoriques ont été développées pour expliquer le phénomène du MEI. Nous allons commencer par faire le point des modèles utilisés pour les étudier les composés ferromagnétiques proches d'une instabilité magnétique.

II. Modèles théoriques du MEI

La plupart des études théoriques ont été faites sur les composés RCO_2 où le Co s'ordonne ferromagnétiquement. Wohlfarth et Rohdes^[5] ont été les premiers à prédire le MEI à l'aide d'un développement de Landau. Ce modèle a été largement repris par la suite.

II.1. Modèle de Landau

Un certain nombre d'articles utilisent l'expansion de Landau pour calculer l'énergie électronique des électrons d^[5,22,23] :

$$F = AM^2 + BM^4 + CM^6 + \dots \quad (\text{IV.1.})$$

où M représente l'aimantation, et A , B et C sont des paramètres reliés à la structure de bande du système. En particulier, lorsque le système est proche de l'instabilité ferromagnétique, ces paramètres s'écrivent :

$$A = \frac{1}{4n(\epsilon_f)} - \frac{U}{4} \text{ and } B = -\frac{1}{64n^3(\epsilon_f)} \left[\frac{n''(\epsilon_f)}{3n(\epsilon_f)} - \left(\frac{n'(\epsilon_f)}{n(\epsilon_f)} \right)^2 \right] \quad (\text{IV.2.})$$

où U désigne l'énergie d'échange entre les électrons de spin $\uparrow$ et $\downarrow$; n, n', n'' désignent respectivement, la densité d'états et sa dérivée première et seconde au niveau de Fermi.

L'état initial stable est non magnétique lorsque $A > 0$ et ferromagnétique lorsque $A < 0$: il s'agit simplement du critère de Stoner. Si maintenant on suppose $A > 0$, on montre facilement qu'il est nécessaire que B soit négatif pour que la transition du premier ordre vers un état ferromagnétique soit possible. D'après la relation (IV.2), une telle condition signifie que $n''(\epsilon_f)$ doit être positif et grand : la courbure de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi doit être forte et positive.

Dans le cas des composés du type R-Co, l'existence d'une forte courbure dans la densité d'états a été attribuée aux effets d'hybridations entre les bandes 3d et 5d^[24]. Nous avons représenté schématiquement la modification de la structure de la bande (fig. IV.5.). Le niveau de Fermi se trouve bien dans la région de forte courbure positive de $n(\epsilon)$ dans les composés RCO_2 .

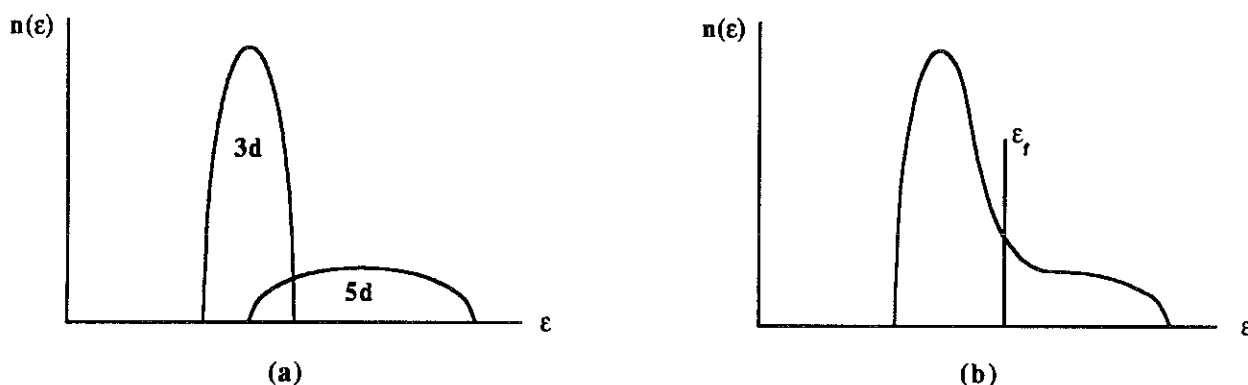


Figure IV.5. : Schéma de la structure de bande : (a) des métaux purs. (b) de l'alliage R-Co.

Avec des structures de bandes réalistes, le champ critique correspondant à la transition du premier ordre a été évalué à environ 80 T pour YCo_2 : le modèle de Landau donne bien le bon ordre de grandeur pour la transition métamagnétique^[24,25,26].

Dans cette approche du MEI, la transition du premier ordre est attribuée à la forme particulière de la densité d'états au niveau de Fermi. Cependant, dans le développement de Landau décrit ci-dessus, les effets de volume ont été négligés. Or nous avons vu que ces effets sont importants à la transition ($\Delta V/V \approx 0.5\%$) : la contribution de l'énergie élastique est donc à priori non négligeable.

II.2. Importance des effets de volume

Des calculs de bande ab-initio récents confirment l'importance du terme élastique^[27,28]. En faisant varier le paramètre de maille (de façon à simuler l'effet d'une pression), Schwarz et Mohn^[27] montrent que YCo_2 est un paramagnétique de Pauli au volume d'équilibre et que pour un volume légèrement plus grand, l'état ferromagnétique est stable. Hathaway et Cullen^[28] quant à eux, ont introduit dans leur modèle l'effet des variations de volume afin d'étudier les propriétés magnétiques des composés RCO_2 .

Dans ces deux calculs cependant, la structure de bande utilisée est telle que le niveau de Fermi dans le composé YCo_2 se trouve dans une région de courbure positive : il n'est donc pas possible dans ce cas de discerner laquelle des deux contributions, courbure positive de $n(\epsilon)$ ou effet de volume, est prépondérante.

Dans ce chapitre, nous allons montrer (par une approche analytique) que **la transition du premier ordre est directement liée à la compétition entre les énergies élastique et magnétique, et non à une courbure positive de la densité d'états**. En considérant la variation de la largeur de la bande d avec le volume, nous montrons que la transition vers un état magnétique est déterminée par la compétition dans l'état ferromagnétique entre l'énergie élastique, laquelle augmente avec le volume, et l'énergie magnétique, laquelle diminue avec le volume. Nous utilisons une structure de bande simplifiée : si elle ne décrit pas les composés intermétalliques, cette structure présente l'avantage d'induire le MEI sans aucune particularité dans la densité d'états. En particulier, le coefficient B sera toujours positif, quelle que soit la position du niveau de Fermi.

Notre modèle s'applique aux systèmes ferromagnétiques ; nous justifierons plus loin sa validité pour les systèmes antiferromagnétiques comme les composés RMn_2 .

Il est intéressant de noter que des modèles similaires au notre ont été proposés pour d'autres systèmes montrant des transitions magnétiques-non magnétiques :

- i) Les oxydes de Vanadium V_2O_3 , où une discontinuité de volume est observée à la transition entre la phase métallique et la phase isolante antiferromagnétique; cette transition a été attribuée à la variation de l'énergie électronique avec le volume^[29].
- ii) Les composés à fermions lourds à base de Cérium, où l'énergie Kondo T_K dépend fortement du volume via $|J|/D$ (où D est la demi-largeur de la bande de conduction et J l'interaction d'échange Kondo)^[30,31,32] : à la différence de U/W , $|J|/D$ décroît avec le volume.

III. Modèle de MEI pour les systèmes ferromagnétiques^[33]

III.1. Présentation du modèle

Afin d'exclure le type d'instabilité généralement attribué au MEI, nous avons choisi une densité d'états elliptique dont la courbure est toujours négative :

$$n(\epsilon) = \frac{10}{\pi W^2} \sqrt{W^2 - \epsilon^2} \quad (\text{IV.3.})$$

où $2W$ est la largeur de la bande d . Notre raisonnement s'applique évidemment pour une densité d'états ayant une courbure positive (qui est bien le cas des composés RCO_2).

Le volume est introduit dans l'énergie électronique via la largeur de bande. Lorsque les électrons sont traités dans l'approximation des liaisons fortes, la variation de W avec le volume est donnée par $W=W_0 \exp(-q_0 \Omega)$, où q_0 dépend des intégrales de transfert (q_0 est de l'ordre de 1 à 5/3 pour les électrons $3d$)^[34]. Ω désigne le volume réduit $\Omega = \frac{V-V_0}{V_0}$, V_0 étant le volume de référence que nous définirons plus tard.

A remplissage constant, la densité d'états au niveau de Fermi, $n(\epsilon_f)$, croît donc avec le volume. Nous nous approchons ainsi de l'instabilité en augmentant le volume. Néanmoins, augmenter le volume coûte une énergie élastique qu'il convient de prendre en compte.

Dans le modèle de Stoner à $T=0K$, l'énergie totale en présence d'un champ magnétique s'écrit alors :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{eln}} + E_{\text{élast}} \quad (\text{IV.4.})$$

où E_{eln} est l'énergie électronique, définie par :

$$E_{\text{eln}} = \int_{-W}^{E_1} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon + \int_{-W}^{E_2} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon - \frac{UM^2}{4} - \mu_B M H \quad (\text{IV.5.})$$

où M est l'aimantation et E_1 et E_2 sont les niveaux de Fermi des bandes de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ respectivement :

$$E_1 - E_2 = UM + 2\mu_B H \quad (\text{IV.6.})$$

Le nombre total d'électrons, N , et l'aimantation, M , s'écrivent :

$$N = \int_{-W}^{E_1} n(\epsilon) d\epsilon + \int_{-W}^{E_2} n(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{IV.7.})$$

$$M = \int_{E_1}^{E_2} n(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{IV.8.})$$

Les valeurs de E_1 , E_2 et M sont déterminées à partir de ces deux équations auto-cohérentes, (IV.7.) et (IV.8.).

$E_{\text{élast}}$ dans l'équation (IV.4.) représente l'énergie élastique du réseau. Le volume de référence V_0 a été choisi de façon à ce que l'énergie totale E_{tot} soit minimum à V_0 dans l'état paramagnétique. $E_{\text{élast}}$ s'écrit par conséquent :

$$E_{\text{élast}} = C\Omega + K\Omega^2 \quad (\text{IV.9.})$$

où $\Omega = \frac{V-V_0}{V_0}$ et K est la contribution à la constante élastique due à tous les termes autres que la contribution de bande. C est alors déterminé par la condition :

$$\left(\frac{\partial E_{\text{eln}}}{\partial \Omega} \right)_{\Omega=0} + C = 0 \quad (\text{IV.10.})$$

La constante élastique $\tilde{K}$ du système dans l'état paramagnétique est donc donnée par :

$$\tilde{K} = K + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{\text{eln}}}{\partial \Omega^2} \right)_{\Omega=0} \quad (\text{IV.11.})$$

Elle est plus faible que K . L'énergie totale dans l'état paramagnétique s'exprime alors :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{eln}}(\Omega=0, M=0) + \tilde{K}\Omega^2 + o(\Omega^3) \quad (\text{IV.12.})$$

où $\tilde{K}$ dépend de la largeur de bande et du remplissage. La condition de stabilité de l'état paramagnétique exige $\tilde{K} > 0$.

Lorsque les électrons sont traités dans l'approximation des liaisons fortes, la variation de la largeur de bande avec le volume est donnée par $W = W_0 \exp(-q_0 \Omega)$, où q_0 est de l'ordre de 1 à 5/3 pour les électrons 3d^[34]. Dans cette approximation, l'énergie de l'état paramagnétique varie elle aussi exponentiellement avec le volume. La valeur de C est déduite à partir de l'équation (IV.10.) :

$$C = q_0 E_{\text{eln}}(\Omega=0, M=0) \quad (\text{IV.13.})$$

La condition de stabilité, $\tilde{K} > 0$, permet alors de définir une valeur minimum pour K :

$$K > -\frac{q_0^2}{2} E_{\text{eln}}(\Omega=0, M=0) \quad (\text{IV.14.})$$

Si la condition (IV.14.) est vérifiée, l'état non magnétique est stable localement pour $\Omega=0$. Nous allons voir cependant que des états magnétiques stables peuvent être obtenus pour des valeurs de $\Omega > 0$.

Nous allons discuter des différents aspects du MEI mis en évidence avec notre modèle. Nous avons considéré que U est indépendant du volume : cette approximation est justifiée puisque U est essentiellement déterminé à partir de quantités atomiques.

III.2. États magnétiques à $H=0$

Lorsque le champ magnétique est nul, l'état stable à $\Omega=0$ est magnétique si le paramètre de Stoner $S = 1 - U n(\epsilon_f)$ est négatif : il s'agit là de la condition habituelle du ferromagnétisme.

Si maintenant $S(\Omega=0) > 0$, lorsque le volume augmente, $n(\epsilon_f)$ augmente car $n(\epsilon_f)$ varie exponentiellement avec Ω : $n(\epsilon_f) = [n(\epsilon_f)]_{\Omega=0} \exp(q_0 \Omega)$. $S(\Omega)$ peut alors devenir négatif au-delà d'un volume critique, $\Omega > \Omega_c$. Ω_c est donné par la relation ci-dessous lorsque $S(\Omega=0)$ est faible (c'est-à-dire à proximité de l'instabilité) :

$$\Omega_c = -\frac{1}{q_0} \ln(1 - S(\Omega=0)) \approx \frac{S(\Omega=0)}{q_0} \quad (\text{IV.15.})$$

Si de plus K n'est pas trop grand (voir paragraphe III.5.), l'énergie totale $E_{\text{tot}}(\Omega, M)$ a alors un second minimum pour $\Omega = \Omega_M > \Omega_c$ avec $M \neq 0$. Il s'agit bien là du cas qui nous intéresse. En effet, pour $\Omega > \Omega_c$, l'aimantation est non nulle et l'énergie totale a une contribution supplémentaire négative.

Nous avons effectué les calculs numériques avec les valeurs des paramètres $W_0 = 5$ eV, $U = 2.5$ eV (valables pour les électrons 3d), $K = 2.6$ eV et $q_0 = 1.5$ pour différents remplissages N .

Lorsque $0.6 \leq N \leq 9.4$, le paramètre de Stoner $S(\Omega=0)$ est négatif.

Nous nous sommes par conséquent intéressés au cas $N > 9.4$ pour lequel $S(\Omega=0) > 0$ et l'état paramagnétique est stable (ou métastable) pour $\Omega_0 = 0$. Nous montrons figure IV.6. la variation typique de l'énergie totale en fonction du volume pour $N = 9.55$ avec l'aimantation M déterminée à partir des équations auto-cohérentes (IV.7. et IV.8.). L'aimantation augmente pour $\Omega > \Omega_c$ et un second minimum apparaît dans l'énergie à $\Omega = \Omega_M$, où M a presque atteint sa valeur à saturation, $M_S = 10 - N$. Dans ce cas cependant, l'état magnétique n'est pas l'état stable puisque $E_{\text{tot}}(\Omega_0) < E_{\text{tot}}(\Omega_M)$.

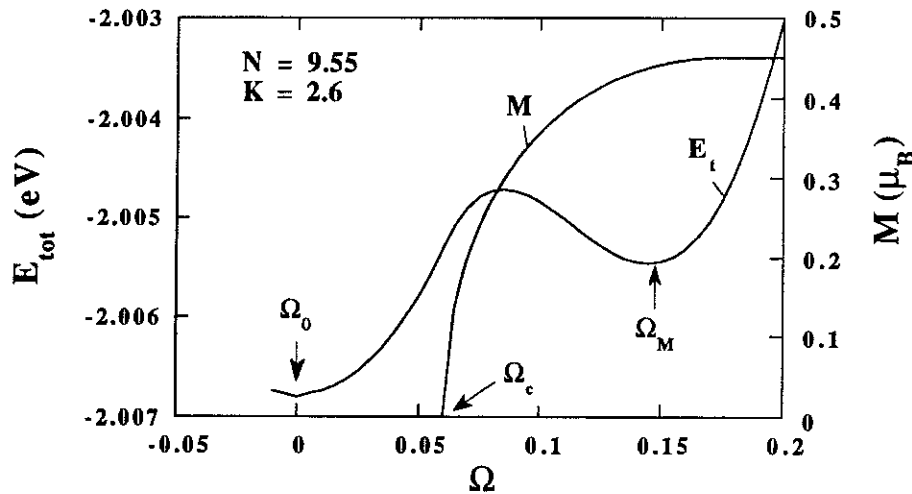


Figure IV.6. : Variation de l'énergie totale et de l'aimantation en fonction du volume pour $N=9.55$, $K=2.6$ eV, $U=2.5$ eV et $W_0=5$ eV.

La figure IV.7. montre les mêmes courbes d'énergies pour différentes valeurs de N . Le second minimum est stable pour $N=9.525$ et 9.5 puisque $E_{\text{tot}}(\Omega_0) < E_{\text{tot}}(\Omega_M)$. En diminuant la concentration de 9.55 à 9.525 , l'aimantation passe brutalement de 0 à une valeur élevée, avec une discontinuité du volume de l'ordre de $\Omega_M \approx 0.15$.

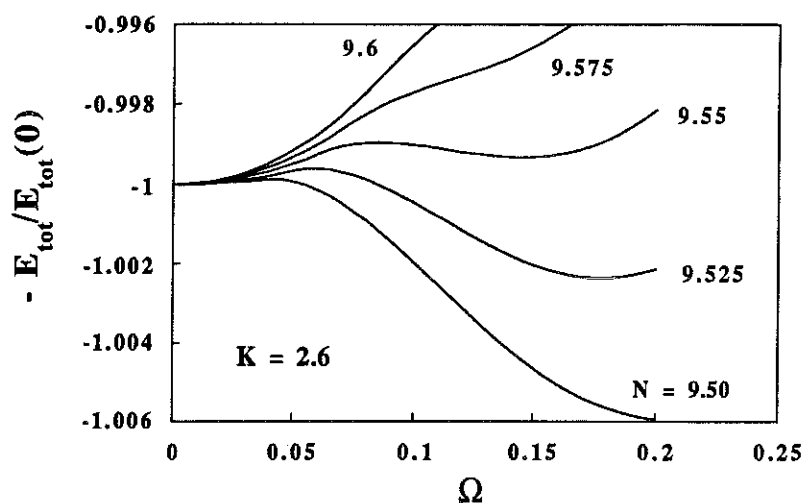


Figure IV.7. : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $K=2.6$ eV, $U=2.5$ eV et $W_0=5$ eV et pour différents remplissages N .

Les composés du type ThCo_5 illustrent bien ce type de transition en fonction du remplissage^[1,2]. La composition de ces systèmes peut aller de $\text{ThCo}_{5,0}$ à $\text{Th}_{0,995}\text{Co}_{5,09}$. La valeur de N (nombre d'électrons par site de Cobalt) diminue alors lorsque la concentration de Cobalt augmente du fait de l'hybridation 3d-6d. Or le moment magnétique des atomes de Cobalt sur le site 3g, de l'ordre de $1 \mu_B$ dans $\text{ThCo}_{5,0}$, augmente brusquement jusqu'à $1.5 \mu_B$ à une concentration critique. Au-delà de cette concentration, les moments du Cobalt ne varient pratiquement plus avec la concentration : le système se trouve dans un état fortement ferromagnétique.

Néanmoins, il est important de noter que ce type de transition métamagnétique dans ThCo_5 se développe entre un état de faible moment et un état de forts moments. Dans notre modèle, les faibles valeurs de l'aimantation ne sont pas stables : M vaut 0 ou une valeur proche de la saturation.

III.3. Transition métamagnétique sous l'effet d'un champ

Lorsque $9.55 \leq N \leq 9.6$, l'énergie du second minimum $E_{\text{tot}}(\Omega_M)$ est supérieure à celle de $E_{\text{tot}}(\Omega_0)$ (voir fig. IV.7.) : l'état stable est paramagnétique mais une transition métamagnétique peut être induite par un champ appliqué comme l'illustre la figure IV.8. pour $N=9.55$. Cela s'explique simplement de la façon suivante : l'état métastable à $\Omega=\Omega_M$ étant magnétique, la diminution de l'énergie due au champ magnétique est plus grande pour cet état que pour l'état paramagnétique à $\Omega=0$. La transition métamagnétique se produit pour un champ critique $H_c \approx 55$ T, avec une forte discontinuité de volume, $\Omega_M \approx 0.15$.

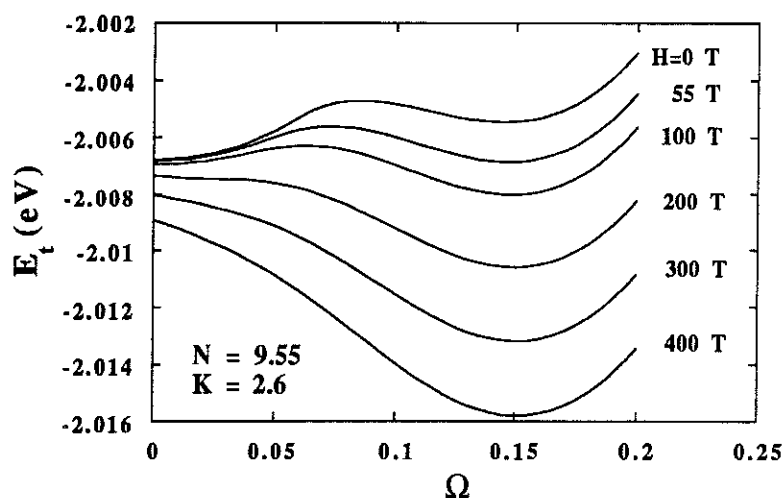


Figure IV.8.a : Énergie totale pour les mêmes paramètres que la figure IV.7. en présence d'un champ magnétique.

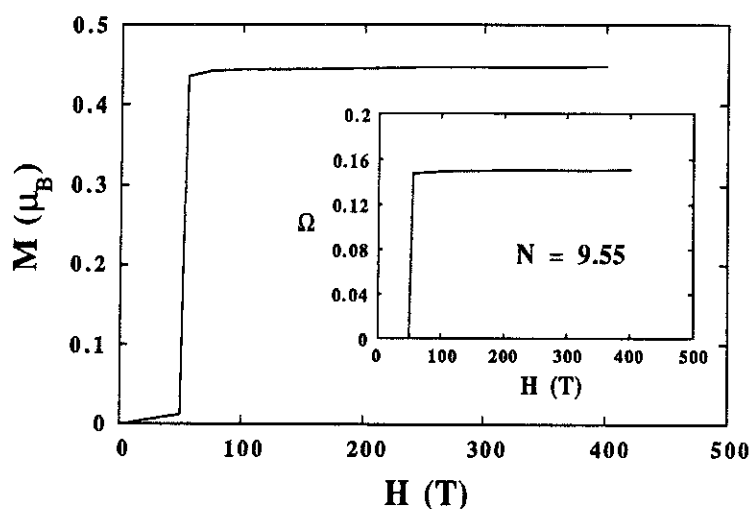


Figure IV.8.b : Courbe d'aimantation $M(H)$ et variation de volume $\Omega(H)$ pour les mêmes paramètres que la figure IV.7.

Nous avons donné au paragraphe I de nombreux exemples de composés ferromagnétiques exhibant des transitions métamagnétiques sous champ : YCo_2 , par exemple, passe la transition à $H_c \approx 70$ T.

III.4. Transition métamagnétique sous l'effet d'une pression ou d'une substitution

L'effet de la pression peut être étudié en introduisant la contribution $+p\Omega$ à l'énergie totale. En partant de l'état non-magnétique, une transition métamagnétique apparaît lorsque la pression p est négative : la pression critique vaut $p_c \approx -0.0085$ pour $N=9.55$ (fig. IV.9.).

Lorsque $|p| < |p_c|$, le volume augmente selon $\Omega = -\frac{p}{K}$; à $|p| > |p_c|$ l'état devient ferromagnétique avec une forte anomalie de volume.

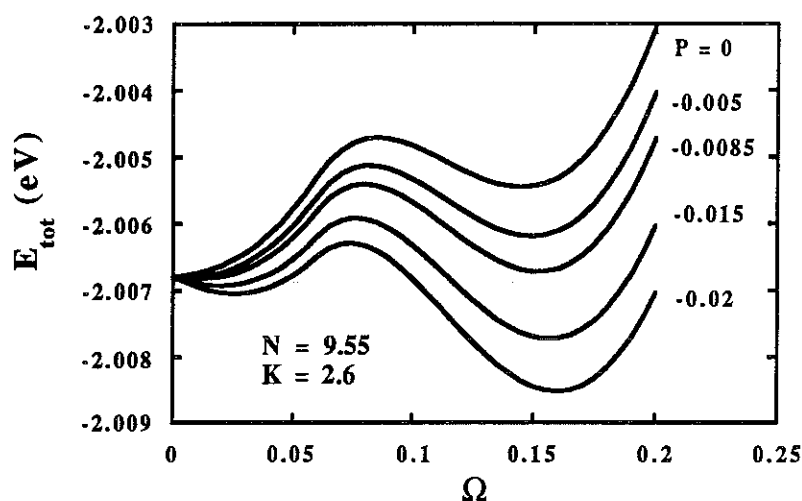


Figure IV.9. : Énergie totale pour les mêmes paramètres que les figures IV.7. et IV.8. sous l'effet d'une pression négative.

D'un point de vue expérimental, une pression chimique négative est obtenue par substitution. Les composés $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ illustrent bien ces effets de pression puisqu'une transition entre un état paramagnétique de Pauli et un état ferromagnétique apparaît à la concentration critique $x \approx 0.12$ (voir fig.IV.3.)^[13,14].

A l'inverse, en partant de l'état ferromagnétique, une transition métamagnétique apparaît lorsque la pression p est positive (application d'une pression hydrostatique). De telles transitions ont été observées dans quelques composés RCO_2 ($R=\text{Tb}, \text{Nd}, \text{Ho}$ et Er)^[35] : la température d'ordre de ces composés diminue assez fortement avec la pression.

III.5. Influence de la constante élastique K

Nous avons montré (éq. IV.14.) que la constante élastique K ne doit pas être trop faible pour que le modèle soit valable (état paramagnétique stable ou métastable à $\Omega=0$). Il existe cependant une valeur de K au-delà de laquelle le métamagnétisme disparaît. La figure IV.10. montre que lorsque K augmente, la position du second minimum à Ω_M diminue et $E_{\text{tot}}(\Omega_M)$ augmente : au-delà d'une valeur critique de K , l'énergie totale n'a plus de minimum à Ω_M . Le **métamagnétisme ne se produit donc pas dans les composés ayant un grand K (ou $\tilde{K}$)** parce qu'une trop forte augmentation du terme élastique est associée à la variation de volume.

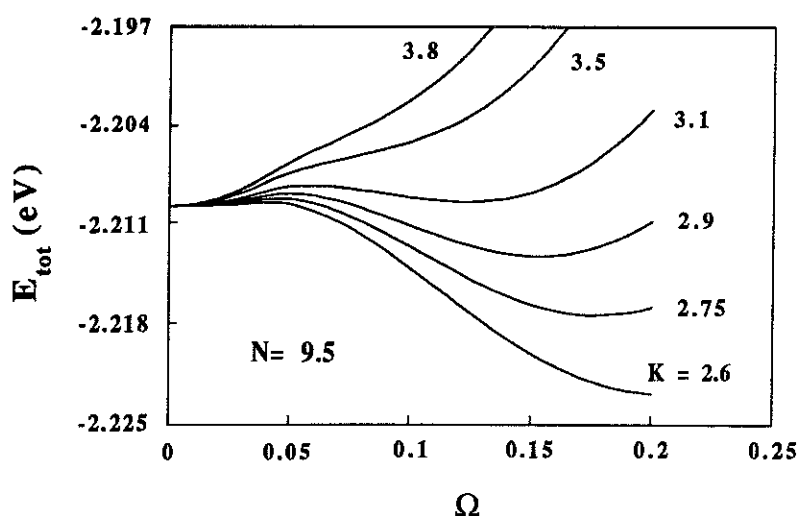


Figure IV.10. : Énergie totale pour $N=9.5$, $U=2.5$ eV, $W_0=5$ eV et différentes valeurs de K .

Cet effet a été étudié sur des alliages du type $Y(\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Cu}_z)_2$ où $0 \leq z \leq 0.11$ ^[36]. Dans tous ces alliages, les concentrations d'Aluminium et de Cuivre ont été choisies de façon à conserver le nombre total d'électrons ; le paramètre de maille étant pratiquement constant au cours de la substitution, la structure de bande est à peu près la même dans tous ces composés. La transition métamagnétique disparaît cependant lorsque l'on introduit du Cuivre (fig. IV.11.) : ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la constante élastique résultante puisque l'introduction du Cuivre augmente la rigidité de l'alliage.

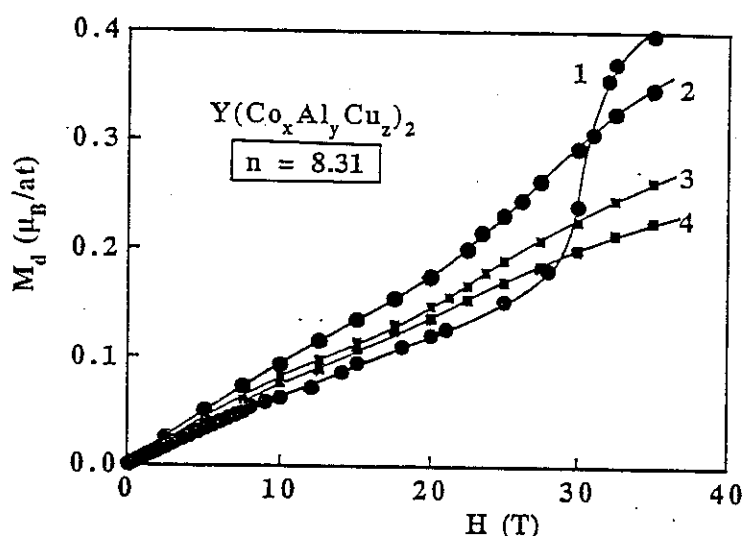


Figure IV.11. : Courbe d'aimantation de $Y(\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Cu}_z)_2$ où le nombre total d'électrons est constant et vaut $N=8.31$ ^[36].
 1 $(x, y, z)=(0.925, 0.075, 0)$;
 2 $(x, y, z)=(0.890, 0.080, 0.03)$;
 3 $(x, y, z)=(0.825, 0.085, 0.09)$; 4 $(x, y, z)=(0.80, 0.0875, 0.115)$

D'autre part, lorsque la constante élastique est trop grande ($K \geq 3.1\text{eV}$ pour les valeurs des paramètres de la figure IV.10), l'ordre ferromagnétique apparaît alors à travers une transition du second ordre sous l'effet d'un champ ou d'une pression : l'aimantation M croît continuellement jusqu'à une valeur maximale, sans discontinuité de volume. L'application d'une pression chimique (négative) peut faire apparaître le magnétisme 3d, à condition d'être suffisamment grande pour minimiser l'énergie.

Beaucoup de composés RCO_2 présentent des transitions du deuxième ordre entre les phases paramagnétique ou faiblement ferromagnétique et ferromagnétique : citons par exemple les composés GdCo_2 et TbCo_2 .

III.6. Application aux composés antiferromagnétiques

Le même type d'approche pourrait s'appliquer aux systèmes antiferromagnétiques : on peut toujours définir une valeur Ω_c à laquelle l'antiferromagnétisme apparaît. Cette valeur est déterminée par la condition $U\chi^0(Q)=1$, $\chi^0(Q)$ étant la susceptibilité de vecteur d'onde Q , dont la dépendance en volume est identique à celle de $n(\epsilon_f)$. Pour $\Omega > \Omega_c$, nous avons une contribution magnétique négative à l'énergie pouvant donner lieu à un second minimum à Ω_M , dans les mêmes conditions que précédemment (remplissage N , valeur de K).

Le composé YMn_2 , proche de la distance critique Mn-Mn, constitue une bonne illustration de ce phénomène dans le cas d'un système antiferromagnétique. La transition en température vers l'état antiferromagnétique est du premier ordre avec une forte variation de volume de l'ordre de $\Delta V/V \approx 5\%$ (fig. II.2.a.)^[37].

IV. Conclusion

Nous avons proposé dans ce chapitre un nouveau mécanisme pour le Métamagnétisme d'Électrons Itinérants : la transition vers un état fortement magnétique n'est pas reliée à une forme particulière de la densité d'états mais provient du couplage électron-réseau.

Ces transitions apparaissent sous l'effet de paramètres extérieurs, comme le champ ou la pression, dans des systèmes pour lesquels le critère de Stoner est presque vérifié ; il faut aussi que la constante élastique ne soit pas trop importante. Les transitions du premier ordre sont une conséquence

de la compétition entre l'énergie magnétique gagnée lors de l'apparition d'un moment et l'énergie élastique perdue.

Notre modèle cependant est trop simple pour pouvoir établir des comparaisons quantitatives avec les résultats expérimentaux. En particulier, le modèle de bande rigide ne s'applique pas aux composés intermétalliques : il faudrait pour cela introduire une structure de bande plus réaliste que celle donnée par l'équation IV.3. Néanmoins, notre modèle est qualitativement en accord avec un certain nombre de comportements expérimentaux observés dans les composés magnétiques avec MEI.

Enfin, le même type d'approche pourrait s'appliquer aux composés RMn_2 : les conditions d'apparition du magnétisme correspondraient alors à la bande demi-pleine. Les transitions métamagnétiques dans ces composés, associées au saut du moment du Mn, sont elles aussi directement reliées à la forte variation de volume à la transition.

Références bibliographiques du Chapitre IV

- [1] D. Givord, J. Laforest and R. Lemaire, *Physica*, **86-88B** (1977) 204.
- [2] D. Givord, J. Laforest and R. Lemaire, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 7489.
- [3] D. Givord, J. Laforest, R. Lemaire and Q. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31** (1983) 191.
- [4] D. Gignoux, R. Lemaire and P. Molho, *J. Magn. Magn. Mater.*, **21** (1980) 119.
- [5] E.P. Wohlfarth and P. Rhode, *Phil. Mag.*, **7** (1962) 1817.
- [6] R. Lemaire, *Cobalt*, **33** (1966) 201.
- [7] T. Goto, K. Fukamichi, T. Sakakibara and H. Komatsu, *Sol. St. Comm.*, **72** (1989) 945.
- [8] T. Goto, T. Sakakibara, H. Komatsu and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90-92** (1990) 700.
- [9] F. Givord and R. Lemaire, *Sol. St. Comm.*, **9** (1971) 341.
- [10] D. Gignoux, F. Givord and J. Schweizer, *J. Phys.*, **F7** (1977) 1823.
- [11] D. Givord and J.S. Shah, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **B274** (1972) 923.
- [12] G. Petrich and R.L. Mössbauer, *Phys. Lett.*, **26A** (1968) 403.
- [13] K. Yoshimura and Y. Nakamura, *Sol. St. Comm.*, **56** (1985) 767.
- [14] T. Sakakibara, T. Goto, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70** (1987) 126.
- [15] D. Givord, R. Lemaire and J.S. Shah, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **B274** (1972) 161.
- [16] Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-33** (1983) 829.
- [17] H. Wada, K. Yoshimura, G. Kido, M. Shiga and M. Mekamura, *Sol. St. Comm.*, **65** (1988) 23.
- [18] I.A. Campbell and G. Creuset, *Magnetovolume Effects in "Metallic Magnetism"*, T.i.C. Phys., **42**, (Springer Verlag, Berlin) (1987).
- [19] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejav and G. Remenyi, *J. Low Temp. Phys.*, **67** (1987) 391.
- [20] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Onuki, K. Shibutani and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Japan*, **55** (1986) 1294.
- [21] L. Puech, J.M. Mignot, P. Lejay, P. Haen and J. Flouquet, *J. Low Temp. Phys.*, **30** (1988) 237.
- [22] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu and J. Voiron, *J. Phys*, **F5** (1975) 1217.
- [23] M. Shimizu, *Rep. Prog. Phys.*, **44** (1981) 329.
- [24] M. Cyrot, D. Gignoux, F. Givord and M. Lavagna, *J. Phys.*, **40** (1979) C5.
- [25] H. Yamada and M. Shimizu, *J. Phys.*, **F15** (1985) L175.
- [26] H. Yamada, T. Tohyama and M. Shimizu, *J. Phys.*, **F17** (1987) L163.

- [27] K. Schwarz and P. Mohn, *J. Phys.*, **F14** (1984) L129.
- [28] K. Hathaway and J. Cullen, *J. Phys. Condens. Matter*, **3** (1991) 8911.
- [29] M. Cyrot and P. Lacour-Gayet, *Sol. St. Comm*, **11** (1972) 1767.
- [30] M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, *J. Phys.*, **F13** (1983) 1007.
- [31] J.W. Allen and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 1106.
- [32] F.J. Ohkawa, *Sol. St. Comm.*, **71** (1989) 907.
- [33] N.H. Duc, D. Givord, C. Lacroix and C. Pinettes, *Europhysics Letters*, **20** (1992) 47.
- [34] J.C. Slater and G. Koster, *Phys. Rev.*, **94** (1954) 1498.
- [35] J. Voiron and D. Bloch, *J. Phys.*, **32** (1971) 949.
- [36] N.H. Duc, *non publié* (1992).
- [37] K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jap.*, **55** (1986) 3585.

CHAPITRE V

Rôle de la frustration dans la phase paramagnétique

Dans les systèmes itinérants proches d'une instabilité magnétique, les fluctuations de spin sont importantes et contribuent fortement aux propriétés thermodynamiques. Le composé YCo_2 , nous l'avons vu au chapitre précédent, est un bon exemple : le coefficient électronique γ de la chaleur spécifique est dix fois plus élevé dans YCo_2 , proche de l'instabilité, que dans YNi_2 , où les atomes de Ni ne sont jamais magnétiques ($\gamma \approx 18 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ dans YCo_2 et $\gamma \approx 1.8 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ dans YNi_2). En substituant du Cobalt par du Fer, on peut clairement montrer le lien entre les valeurs importantes de γ et l'instabilité magnétique : γ est maximum dans l'alliage $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ pour la concentration critique d'apparition du magnétisme égale à $x=0.9$ ^[1] (fig. V.1.).

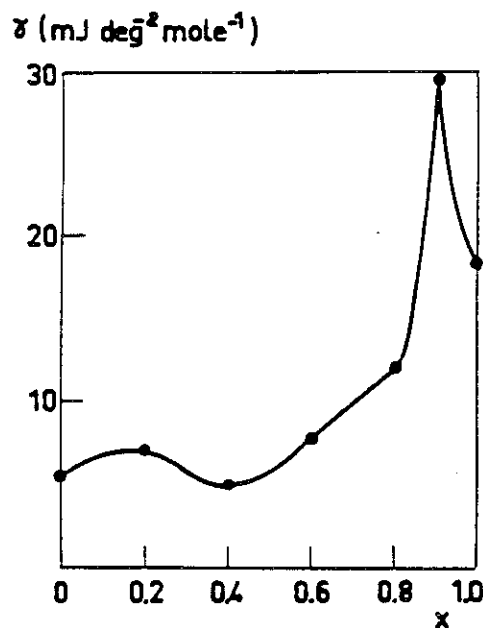


Fig.V.1 : Coefficient électronique γ de la chaleur spécifique dans l'alliage $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ en fonction de la teneur x en Fer^[1].

Lorsque l'on soumet le composé YMn_2 à une pression, on se rapproche de l'instabilité magnétique et les valeurs de γ augmentent considérablement, bien plus que dans tous les métaux 3d (fig. V.2.) : γ atteint les valeurs $\gamma \approx 180 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

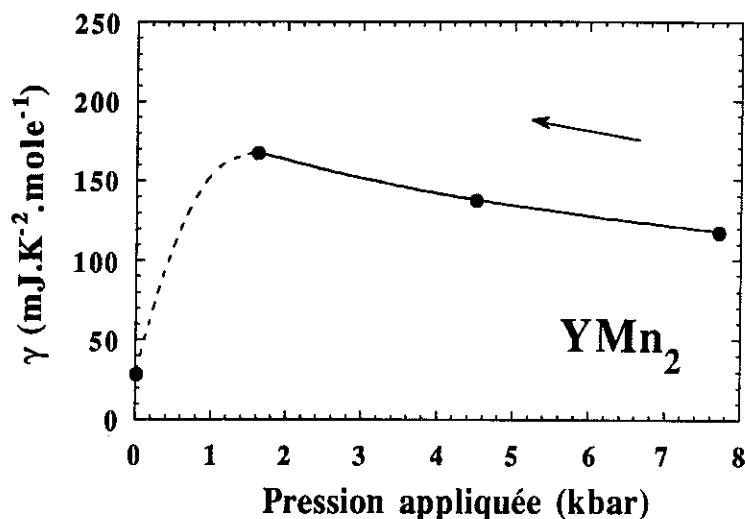


Fig.V.2 : Coefficient électronique γ de la chaleur spécifique en fonction de la pression hydrostatique dans le composé YMn_2 ^[2]. A pression nulle la phase est magnétique. Les autres points correspondent à la phase paramagnétique.

Si les fluctuations de spin entraînent une augmentation du coefficient γ au voisinage de la transition, nous montrons dans ce chapitre que la frustration des interactions contribue aussi à cette augmentation. Le problème qui se pose est de savoir lequel des deux effets est prépondérant.

Nous tenterons dans ce chapitre de répondre à cette question.

Plus généralement, nous nous sommes intéressés à la phase paramagnétique des métaux 3d proches d'une instabilité paramagnétique-antiferromagnétique. L'originalité de cette étude réside principalement dans le fait que nous introduisons la frustration dans un modèle de fluctuations de spin. L'effet de la frustration est modélisé par l'intermédiaire de la dépendance en q de la susceptibilité. Notre modèle est qualitatif : il permet de déterminer les sens de variations et de comparer les ordres de grandeur des différentes contributions.

Nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'étude de la température d'ordre, la chaleur spécifique à basse température et leurs variations avec la pression. Nous tâcherons de comparer nos résultats avec les comportements expérimentaux de YMn_2 sous pression et des fermions lourds.

I. Les fluctuations de spin dans les systèmes itinérants^[3,4,5]

Les propriétés de l'état fondamental des métaux 3d sont décrites correctement par la théorie des bandes. Dans le modèle de Hubbard en champ moyen, la transition entre un état paramagnétique et magnétique de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ apparaît pour $U = U_c = \frac{1}{\chi^0(\mathbf{q})}$. Physiquement, une telle transition est atteinte sous l'effet d'une pression chimique ou en faisant varier le remplissage à $T=0$ K (voir Chap. III § III).

Au-delà de l'approximation de champ moyen, il faut tenir compte des excitations de paires électrons-trous de spin opposés. Ces excitations jouent un rôle important dans les propriétés à température finie.

I.1. Excitations dans la phase ordonnée

À basse température, le spectre des excitations avec spin-flip dans la phase ordonnée contient à la fois **des excitations individuelles et collectives**.

Les excitations individuelles correspondent aux transitions d'un électron d'un état de la bande $\uparrow$ à un autre état (vide) de la bande $\downarrow$, les électrons excités de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ étant supposés se déplacer indépendamment les uns des autres dans un champ moyen. Ces **excitations**, dites **de Stoner**, forment un continuum et affectent l'amplitude des moments magnétiques (fluctuations de spin longitudinales). Lorsque le transfert de moment est nul ($\mathbf{q}=0$), ces excitations coûtent une énergie finie ($\omega \neq 0$), égale au "splitting" d'échange Δ .

Dans ce mécanisme, le "splitting" d'échange Δ entre deux bandes de spins opposés dépendrait fortement de la température et s'annulerait à la transition vers l'état paramagnétique. Néanmoins, les électrons d étant très fortement corrélés, le coût en énergie pour annuler le "splitting" est très grand, trop grand en fait pour expliquer les transitions magnétique paramagnétique dans les métaux de transition. Typiquement, à la température de la transition, l'énergie thermique $k_B T_c$ est un ordre de grandeur inférieure à Δ : la température de transition calculée dans la théorie de Stoner est bien plus grande (d'un facteur cinq à dix) que celle des Métaux de Transition ferromagnétiques. La théorie de Stoner est insuffisante pour décrire la phase ordonnée à température finie. Il convient de tenir compte des excitations collectives.

Les excitations collectives (qui correspondent aux excitations de paires électron-trou en interaction) sont des excitations de basse énergie ($\omega \ll \Delta$) qui se propagent avec un vecteur d'onde $\mathbf{q}$. Elles peuvent donc être plus facilement excitées que les excitations individuelles. La température d'ordre, pour laquelle l'ordre magnétique est détruit par les ondes de spin, est bien plus faible que celle obtenue avec la théorie de Stoner.

Ces excitations correspondent à des fluctuations de spin transverses : les moments magnétiques ont une amplitude à peu près constante mais ne pointent pas dans la même direction. Dans la phase ordonnée ces excitations sont appelées des **ondes de spin**. Il est important de souligner que les fluctuations de spin transverses sont les seules fluctuations possibles dans les systèmes à magnétisme localisé : ces fluctuations vont donc à priori jouer un rôle important dans les Métaux de Transition puisque ces composés exhibent des propriétés en température qui ont été traditionnellement attribuées aux systèmes localisés (comme par exemple la loi de Curie-Weiss).

Les valeurs de T_c calculées à partir des ondes de spin deviennent plus réalistes. Dans les systèmes itinérants, les transitions vers l'état paramagnétique sont donc liées aux fluctuations de spin transverses. Cependant, dans les systèmes faiblement magnétiques, les fluctuations de spin longitudinales sont elles aussi importantes à la transition^[6,7].

1.2. Fluctuations de spins dans la phase paramagnétique

En champ moyen, le moment magnétique est nul dans la phase paramagnétique. Dans cette phase, le spectre des excitations avec "spin-flip" se résume aux excitations collectives. Ces excitations, ou encore ces **fluctuations de spin**, sont de faible énergie mais de durée de vie finie. Il s'agit de l'analogie des ondes de spin dans la phase ordonnée.

Il existe plusieurs méthodes pour décrire les fluctuations de spin dans la phase paramagnétique. L'approximation la plus simple est l'**approximation de la phase aléatoire (RPA)**^[8,9,10] (ou encore l'approximation Hartree Fock dépendant du temps) qui consiste à définir les fluctuations de spin autour de l'état d'équilibre Hartree Fock (HF) à température finie. Le caractère collectif des excitations est bien pris en compte dans cette approximation mais le couplage entre les différents modes de fluctuations de spins est négligé. Or ce couplage devient important surtout à haute température : il a tendance à limiter l'augmentation des fluctuations de spins avec la température. L'approximation RPA n'est pas satisfaisante pour des températures élevées.

À haute température, deux approximations simples décrivent correctement cet effet des fluctuations de spin : l'approximation de Murata-Doniach (MD), où le couplage mode-mode est introduit de façon phénoménologique^[11] et l'approximation de renormalisation auto-cohérente (SCR) où le couplage entre les modes de fluctuations de spins est traité de façon auto-cohérente.

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés de la phase paramagnétique de systèmes frustrés proche d'une instabilité, soit à $T \approx 0$ K et $U\chi_0(Q) \leq 1$, soit à $U\chi_0(Q) > 1$ et $T \geq T_N$. Nous introduirons donc les fluctuations de spin en utilisant deux approximations, MD et RPA : le choix de ces approximations dépendra du domaine de température étudié.

II. Présentation du modèle

Nous rappelons que l'objet de ce chapitre est de déterminer les effets dus à la frustration dans les phases paramagnétiques au voisinage d'une instabilité magnétique : nous cherchons surtout à décrire qualitativement les propriétés thermodynamiques de ces systèmes.

II.1. Fluctuations de spin dans la phase paramagnétique d'un système antiferromagnétique

Les fluctuations de spin sont reliées à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique par la théorème de "fluctuation-dissipation" :

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = i \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\delta S_{\mathbf{q}}(t), \delta S_{-\mathbf{q}}(0)] \rangle \quad (\text{V.1.})$$

où $\delta S_{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{S} - \langle \mathbf{S} \rangle$, $S_{\mathbf{q}}(t)$ étant la transformée de Fourier de la densité de spin $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ et $\langle \rangle$ indiquant la moyenne statistique à une température donnée. La fonction moyennée à l'intérieur de l'intégrale est la fonction de corrélation de spin. Ces deux grandeurs, fonction de corrélation ou partie imaginaire de la susceptibilité dynamique, peuvent être mesurées directement aux neutrons.

L'énergie libre F est elle aussi reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique. Dans la phase paramagnétique d'un système d'électrons en interaction décrit par l'hamiltonien de Hubbard (les interactions électronique sont les interactions de Coulomb U), F s'écrit^[4] :

$$F = F_0 + \Delta F_U \quad (\text{V.2.})$$

où F_0 est l'énergie libre du système sans interaction et ΔF l'énergie libre due aux fluctuations de spin :

$$\begin{aligned} \Delta F_U &= -T \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{q}} \int_0^U dU \chi_U(\mathbf{q}, i\omega_m) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \coth \frac{\omega}{2T} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^U dU \text{Im} \chi_U(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{V.3.})$$

où $\chi_U(\mathbf{q}, \omega)$ est la susceptibilité dynamique du système en interaction.

L'expression V.3. constitue le point de départ du calcul des propriétés thermodynamiques. La susceptibilité dynamique $\chi_U(\mathbf{q}, \omega)$ ne pouvant être calculée exactement, on utilise différentes approximations. Dans l'approximation RPA, cette susceptibilité s'écrit :

$$\chi_U^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U \chi^0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (\text{V.4.})$$

où $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$ est la susceptibilité du système sans interaction. La susceptibilité RPA tient compte des corrélations électroniques. Au voisinage de l'instabilité magnétique ($\alpha = U\chi^0(\mathbf{Q}, 0) \approx 1$ et $\alpha = U\chi^0(0, 0) \approx 1$ pour un système antiferromagnétique et ferromagnétique respectivement), le pic de la susceptibilité $\chi_U^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)$ est particulièrement marqué (fig. V.3.) : l'approximation RPA traduit donc bien le fait que les fluctuations de spin sont particulièrement importantes au voisinage d'une instabilité. La susceptibilité $\chi_U^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)$ dépend néanmoins de $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$: il convient donc de calculer $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$.

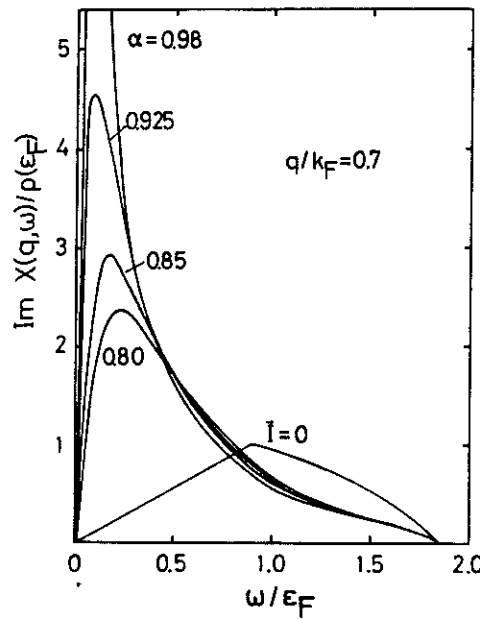


Fig.V.3 : Partie imaginaire de la susceptibilité dynamique $\text{Im}\chi_U^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)$ dans un système presque ferromagnétique avec un modèle d'électrons libres^[12].

Nous rappelons l'expression de $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\chi^0(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \omega} \quad (\text{V.5.})$$

($\epsilon_{\mathbf{k}}$ est l'énergie cinétique du système lorsque $U=0$). Dans un système antiferromagnétique de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$, la susceptibilité $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$ (et par conséquent les fluctuations de spin) est maximale

pour $q=Q$ et des fréquences ω nulles : $\chi^0(q,\omega)_{\max} = \chi^0(Q,0) = \chi^0(Q)$ (fig. V.4.). On peut alors développer $\chi^0(q,\omega)$ au voisinage de ce pic. Si l'on suppose que la susceptibilité est isotrope (cela dépend directement de la structure de bande), elle s'écrit alors :

$$\chi^0(Q+\kappa,\omega) = \chi^0(Q) [1 - a\kappa^2 - b\omega^2 + \dots + i (c\omega + d\omega^3 + \dots)] \quad (V.6.)$$

où les coefficients a , b , c et d dépendent de la structure de bande et $\kappa \ll 1$. Le réseau cubique simple est un exemple de réseau avec une structure de bande isotrope. Signalons que lorsque la susceptibilité est anisotrope, seuls les termes en κ^2 sont modifiés et s'écrivent alors à deux dimensions : $a_{xx}\kappa_x^2 + a_{yy}\kappa_y^2 + a_{xy}\kappa_x\kappa_y$. Enfin, si le système est ferromagnétique, le développement de la susceptibilité est différent puisque le pic de $\chi^0(q,\omega)$ se situe au voisinage des q et $\frac{\omega}{q}$ faibles. L'expression V.6. de $\chi^0(q,\omega)$ reportée dans la susceptibilité RPA permet de décrire correctement les propriétés thermodynamiques des systèmes presque antiferromagnétiques à basse température.

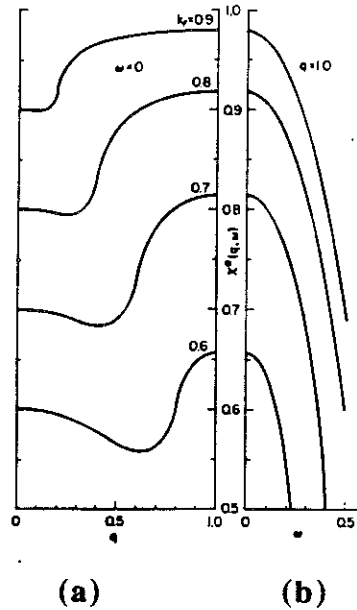


Fig.V.4 : Susceptibilité dynamique $\chi^0(q,\omega)$ pour un modèle d'électrons libres avec processus Umklapp, en fonction du vecteur de Fermi k_F , dans le réseau cubique simple de vecteur de propagation $Q=(001)$ ^[13]. En (a) est reportée la susceptibilité $\chi^0(q,0)$ et en (b) $\chi^0(Q,\omega)$. $\chi^0(q,\omega)$ est renormalisée par $\chi^0(Q,0)$ pour le vecteur de Fermi $k_F=1$.

Finalement, l'énergie libre V.3. et par conséquent les propriétés thermodynamiques, dépendent de la structure de bande par l'intermédiaire de $\chi^0(q,\omega)$. Plutôt que de déterminer $\chi^0(q,\omega)$ à partir de la structure de bande, nous avons choisi de modéliser $\chi^0(q,\omega)$: la frustration est introduite dans $\chi^0(q,\omega)$ de manière "ad-hoc". Nous avons pour cela considéré comme développement de $\chi^0(q,\omega)$ au

voisinage du vecteur antiferromagnétique $\mathbf{Q}$ celui de l'équation V.6. Les coefficients du développement sont pris comme paramètres : *la frustration se traduira dans le choix de ces paramètres.*

Il est important de noter cependant que la dimension du réseau joue un rôle important puisque les intégrations en $\mathbf{q}$ sont singulièrement différentes à deux et trois dimensions. En particulier, à deux dimensions on introduit parfois des divergences supplémentaires (notamment dans la chaleur spécifique^[14]). Il convient donc de prendre un réseau 3D si l'on veut pouvoir effectuer des comparaisons avec les comportements expérimentaux.

II.2. Frustration des interactions d'échange

La propriété la plus remarquable des systèmes frustrés en général est la quasi-dégénérescence de l'état fondamental. Cette dernière peut être discrète (c'est le cas de la plupart des réseaux) ou continue (comme par exemple dans les réseaux Kagomé et Pyrochlore).

Dans le réseau triangulaire, nous avons vu au chapitre III. que cette quasi-dégénérescence se traduit par des valeurs des U critiques d'apparition du magnétisme voisines pour des phases ordonnées différentes : par exemple, lorsque $0.8 < n < 1.2$ $U_c(\mathbf{Q}_2) \approx U_c(\mathbf{Q}_3)$ (voir fig. III.7.). La susceptibilité $\chi^0(\mathbf{q}, 0)$ possède par conséquent plusieurs pics d'amplitudes voisines. Nous allons utiliser cette propriété pour introduire la frustration dans le développement de $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$.

Une première façon de faire consiste à prendre une susceptibilité $\chi^0(\mathbf{q}, 0)$ *présentant deux pics identiques* aux modes $\mathbf{Q}_1$ et $\mathbf{Q}_2$ (fig. V.5.a.), supposés quelconques. Les modes $\mathbf{Q}_1 + \kappa$ et $\mathbf{Q}_2 + \kappa$ (avec $\kappa \ll \mathbf{Q}_1$ et $\mathbf{Q}_2$) étant prépondérants, la susceptibilité $\chi^0(\mathbf{q}, 0)$ est grande essentiellement au voisinage de $\mathbf{Q}_1$ et $\mathbf{Q}_2$ et on peut alors écrire :

$$\chi^0(\mathbf{q}, \omega) = \chi_1^0(\mathbf{q}, \omega) + \chi_2^0(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{V.7.})$$

$$\text{avec, } \chi_i^0(\mathbf{Q}_i + \kappa, \omega) = \chi^0 \left\{ 1 - a\kappa^2 - b\omega^2 - \dots + i [c\omega + d\omega^3 + \dots] \right\} \quad (\text{V.8.})$$

$$\text{et } \chi^0 = \chi^0(\mathbf{Q}_1) = \chi^0(\mathbf{Q}_2) \quad (\text{V.8.})$$

où, $\kappa \ll \mathbf{Q}_1$ et $\mathbf{Q}_2$ et $i=1$ ou 2 ; les coefficients a , b , c et d sont supposés dépendre de la structure de bande qualitativement de la même façon que dans le réseau cubique simple.

La dépendance en $\mathbf{q}$ autour des deux pics est bien identique. Nous avons aussi supposé une même dépendance en ω ($\omega \ll W$) autour des deux pics : dans la mesure où la frustration est essentiellement décrite par la dépendance en $\mathbf{q}$, le choix des termes en ω a moins d'importance.

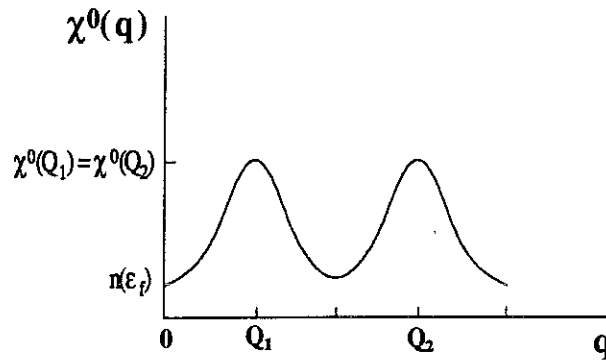
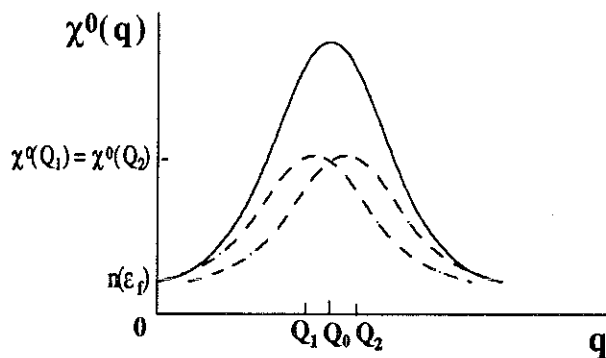


Fig.V.5.a : Dépendance en q de la susceptibilité sans interaction d'un système antiferromagnétique frustré avec deux modes Q_1 et Q_2 prépondérants. Les deux pics sont choisis identiques.

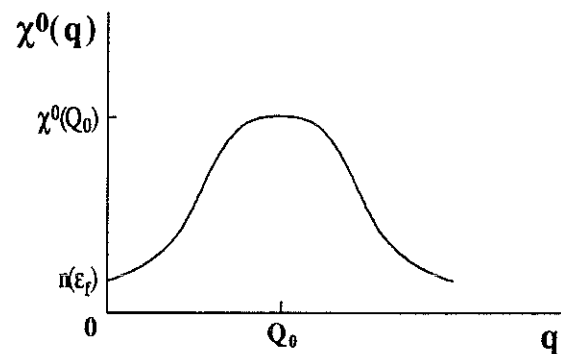
Si les deux pics sont proches l'un de l'autre (fig V.5.b.), la susceptibilité $\chi^0(q,0)$ ne présente en fait qu'un seul maximum correspondant au mode Q_0 mais davantage aplati. Ce cas de figure est très voisin de celui de la figure V.4.c. où la susceptibilité, supposée isotrope autour de Q_0 , se développe de la façon suivante au voisinage du mode Q_0 :

$$\chi^0(Q_0 + \kappa, \omega) = \chi^0(Q_0) \left[1 - a_0 \kappa^2 - a'_0 \kappa^4 - b_0 \omega^2 + \dots + i (c_0 \omega + d_0 \omega^3 + \dots) \right] \quad (\text{V.10.})$$

avec $a_0 \ll a'_0$ (et à la limite, $a_0 = 0$) et $\kappa \ll 1$. Le système possède alors une *dégénérescence quasi-continue*. Deux raisons au moins justifient l'utilisation d'une telle susceptibilité pour décrire la frustration.



(b)



(c)

Fig.V.5.b. et c. : Dépendance en q de la susceptibilité sans interaction d'un système frustré avec deux modes Q_1 et Q_2 prépondérants très proches (b); d'un système fortement frustré (correspondant à la limite $a_0 \ll a'_0$) (c).

Les réseaux Kagomé et Pyrochlore sont des exemples de systèmes frustrés avec une dégénérescence continue : dans le modèle Heisenberg, la transformée de Fourier de l'interaction d'échange, $J(q)$, possède une infinité de maxima. D'après l'expression II.3., $J(q)$ et $\chi^0(q,0)$ sont liées : on s'attend par conséquent à obtenir aussi une infinité de maxima pour $\chi^0(q,\omega)$ dans ces réseaux.

L'autre argument repose sur une étude récente de Yu Irkhin et al.^[15]. Ces auteurs ont étudié le modèle de Heisenberg sur un réseau carré avec des interactions entre premiers et seconds voisins compétitives par une méthode d'ondes de spins (il s'agit du réseau Union-Jack présenté dans le chapitre I.). Leurs calculs montrent que le terme du deuxième ordre en q du développement de $J(q)$ au voisinage de $Q=(\pi,\pi)$ s'annule lorsque le réseau est complètement frustré (c'est à dire lorsque $\left|\frac{J_2}{J_1}\right| = 1$; voir Chap. I § II.2.) ; les fluctuations de spin dans ce cas sont maximales. Ce résultat est confirmé par les mêmes auteurs dans le cas du réseau cubique simple frustré, où la susceptibilité est isotrope : le cas $a_0=0$ (éq.V.10.) correspondrait alors à une frustration maximale.

Enfin, nous avons retenu deux moyens de modéliser la frustration : en supposant que la susceptibilité $\chi^0(q,\omega)$ possède deux pics distincts (c'est à dire deux modes d'énergies voisines) ou en supposant qu'elle possède un pic étalé (c'est ce que nous appellerons frustration forte). Dans les deux cas, la susceptibilité $\chi^0(q,\omega)$ est bien différente de celle d'un système antiferromagnétique non frustré qui ne possède qu'un seul mode maximum.

II.3. Instabilité magnétique paramagnétique

Nous nous intéressons aux systèmes proches d'une instabilité magnétique. Il existe en fait plusieurs moyens de s'approcher de l'instabilité magnétique paramagnétique à partir de la phase paramagnétique : en diminuant la température, ou en diminuant la largeur de bande W de façon à augmenter $\alpha=U\chi^0(Q)$. Dans le premier cas, on suppose $\alpha>1$: le système s'ordonne à basse température. Dans le second cas, $\alpha\leq 1$: le système reste paramagnétique jusqu'à basse température. La phase paramagnétique n'est pas stable pour les mêmes régions de température dans les deux cas. Il convient donc d'utiliser deux approches différentes.

Nous disposons finalement d'un modèle itinérant contenant les trois caractéristiques des systèmes que nous étudions : **les fluctuations de spin, la frustration et une instabilité magnétique**. Nous allons l'utiliser pour calculer quelques unes des propriétés thermodynamiques de la phase paramagnétique.

III. Rôle de la frustration sur la température d'ordre

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier l'effet de la frustration sur la température d'ordre T_N . Nous allons utiliser l'approximation de Murata et Doniach pour calculer la température d'ordre (MD)^[11] : il s'agit de l'approximation la plus simple qui soit satisfaisante pour des températures assez élevées. Cela vient du fait que cette approximation prend en compte le couplage entre les modes de fluctuations de spin lequel intervient surtout pour des températures élevées : ce couplage a tendance à saturer les fluctuations de spin à haute température. C'est d'ailleurs pour cela que l'approximation RPA, qui elle néglige le couplage mode-mode, n'est pas très bonne pour ces températures : en négligeant ce couplage, l'approximation RPA surestime les fluctuations de spin à haute température.

L'approximation de MD introduit le couplage mode-mode de façon phénoménologique (il s'agit d'une approximation macroscopique). Cette approximation est de plus une approximation statique : la dépendance en ω de $\chi^0(\mathbf{q}, \omega)$ est négligée. Il est important de souligner que si cette approximation décrit bien la phase paramagnétique, elle décrit par contre assez mal la phase ordonnée. En particulier, elle prédit une transition du premier ordre dans les systèmes ferromagnétiques alors que les autres approches (comme la méthode SCR^[16] et la méthode de Lonzarich^[6,7]) prédisent une transition du deuxième ordre. Dans la mesure où nous cherchons à déterminer la température d'ordre, l'approximation de MD est satisfaisante : nous nous placerons à $T > T_N$ pour calculer la susceptibilité.

En utilisant la méthode de l'intégrale fonctionnelle dans un modèle macroscopique, l'énergie libre F s'écrit de la façon suivante :

$$F = - T \ln \int \delta \mathbf{M}(\mathbf{r}) \exp \left\{ - \frac{\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})]}{T} \right\} \quad (\text{V.11.})$$

où $\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})]$ est l'énergie dans la configuration de spin définie par la densité de spin $\mathbf{M}(\mathbf{r})$.

Dans la phase paramagnétique, l'énergie libre du modèle de Hubbard peut se développer au quatrième ordre en puissances de la densité d'aimantation :

$$\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2}{2 \chi_{\mathbf{q}}^{\text{HF}}} + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} g_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} M_{\mathbf{q}}^2 M_{\mathbf{q}'}^2 \quad (\text{V.12.})$$

où $\chi_{\mathbf{q}}^{\text{HF}} = \frac{\chi^0(\mathbf{q})}{1 - U \chi^0(\mathbf{q})}$ est la susceptibilité Hartree-Fock formelle (car $\chi_{\mathbf{q}}^{\text{HF}} < 0$), avec $\chi^0(\mathbf{q}) = \chi^0(\mathbf{q}, 0)$; $M_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} M(\mathbf{r})$. Le couplage mode-mode est décrit par le terme d'ordre quatre : ce couplage $g_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$ dépend des modes $\mathbf{q}$ et $\mathbf{q}'$ et est positif.

Murata et Doniach ont considéré en fait une énergie $\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})]$ un peu moins générale, où le couplage est supposé local : le couplage mode-mode est décrit par un seul paramètre g dans l'énergie (V.13).

$$\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{q}} \frac{M_{\mathbf{q}}^2}{2 \chi_{\mathbf{q}}^{\text{HF}}} + g V \int d\mathbf{r} [\mathbf{M}(\mathbf{r})]^4 \quad (\text{V.13.})$$

où V est le volume.

En fait, nous ne calculons pas l'intégrale (V.11.) mais nous utilisons l'approximation de point de selle pour minimiser l'énergie libre F par rapport à la densité d'aimantation. La susceptibilité à température finie est alors déterminée par la théorie de la réponse linéaire en champ moyen. Bien qu'il ne s'agisse pas tout à fait du même calcul que Murata et Doniach, nous obtenons bien les mêmes équations pour la susceptibilité à température finie. La méthode de calcul utilisée ici est exposée brièvement dans l'appendice V.B.

III.1. Cas d'une frustration avec deux modes Q_1 et Q_2 d'énergies voisines

En supposant que seuls les modes $M_{Q_1+\kappa}$ et $M_{Q_2+\kappa}$ (où $\kappa \ll Q_1$ et Q_2) sont prépondérants, nous pouvons écrire l'énergie $\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})]$ au voisinage de l'instabilité sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = & \sum_{\kappa} \frac{M_{Q_1+\kappa}^2}{2 \chi_{Q_1+\kappa}^{\text{HF}}} + \frac{M_{Q_2+\kappa}^2}{2 \chi_{Q_2+\kappa}^{\text{HF}}} \\ & + \sum_{\kappa, \kappa'} g_1 M_{Q_1+\kappa}^2 M_{Q_1+\kappa'}^2 + g_2 M_{Q_2+\kappa}^2 M_{Q_2+\kappa'}^2 + g_{12} M_{Q_1+\kappa}^2 M_{Q_2+\kappa'}^2 \end{aligned} \quad (\text{V.14.})$$

Les coefficients g_1 , g_2 , et g_{12} sont supposés en première approximation indépendants de κ et κ' : ils ne dépendent que des vecteurs Q_1 et Q_2 , dans la mesure où $M_{Q_1+\kappa}$ et $M_{Q_2+\kappa}$ sont importants uniquement autour de Q_1 et Q_2 .

Les susceptibilités des modes Q_1 et Q_2 sont déterminées en faisant l'approximation du champ moyen sur les termes d'ordre quatre et en introduisant deux champs alternés fictifs H_{Q_1} , H_{Q_2} : $\chi(Q_i) = M_{Q_i}/H_{Q_i}$ (voir appendice V.B.). Elles vérifient alors les équations auto-cohérentes suivantes, où $\Pi_i \propto \frac{1}{\chi(Q_i)}$:

$$\begin{cases} \Pi_1 = -\frac{T_1}{T_{11}} + \frac{T}{T_{11}} \left[2 - \sqrt{\Pi_1} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_1}} - \sqrt{\Pi_2} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_2}} \right] \\ \Pi_2 = -\frac{T_2}{T_{22}} + \frac{T}{T_{22}} \left[2 - \sqrt{\Pi_2} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_2}} - \sqrt{\Pi_1} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_1}} \right] \end{cases} \quad (V.15.)$$

Les expressions des différentes températures T_1 , T_2 , T_{11} et T_{22} sont données dans l'appendice V.B. ; elles dépendent des coefficients du couplage mode-mode, du terme en κ^2 de la susceptibilité (éq. V.9.) et de $\alpha = U \chi^0$ ($\chi^0 = \chi^0(Q_1) = \chi^0(Q_2)$).

Si la transition est du second ordre, au voisinage de la température d'ordre, on a $\Pi_1 \ll 1$ et $\Pi_2 \ll 1$; cela suppose par ailleurs $T_1 \approx T_2$ et $T_{11} \approx T_{22}$ et par conséquent $g_1 \approx g_2$. Les équations (V.15.) peuvent alors se linéariser :

$$\begin{cases} \Pi_1 + \alpha_1(T) (\sqrt{\Pi_1} + \sqrt{\Pi_2}) + \beta_1(T) = 0 \\ \Pi_2 + \alpha_2(T) (\sqrt{\Pi_2} + \sqrt{\Pi_1}) + \beta_2(T) = 0 \end{cases} \quad (V.16.)$$

$$\text{avec } \alpha_i = \frac{\pi}{2} \frac{T}{T_{ii}}, \quad \beta_i = \frac{T_i - 2T}{T_{ii}} \text{ et } i \in \{1, 2\}.$$

Les susceptibilités $\frac{1}{\chi(Q_1)}$ et $\frac{1}{\chi(Q_2)}$ ne peuvent pas s'annuler à une même température dans les équation (V.16). Néanmoins, si on suppose $T_2 \geq T_1$, $\frac{1}{\chi(Q_2)}$ s'annule pour la température :

$$T_N \approx \frac{T_2}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{\delta}}{2} \right) \approx \frac{T_2}{2} \quad \text{avec, } \delta = \frac{\pi^2}{4} \frac{T_2 - T_1}{T_{11}} \ll 1. \quad (V.17.)$$

(si $T_1 \geq T_2$, on obtient une expression du même type pour la température d'ordre correspondant cette fois au mode Q_1).

Il convient de comparer cette température d'ordre à celle d'un système antiferromagnétique simple de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_0$, et de coefficients a_0 et g_0 (en prenant bien soin de renormaliser les susceptibilités sans interaction de façon à ce que les intégrales sur la zone de Brillouin soient les mêmes ; nous avons choisi ici $\chi^0(\mathbf{Q}_0)=\chi^0$ et $a_0 \neq a$). La température d'ordre T_N^0 d'un tel système vaut :

$$T_N^0 \approx \frac{T_2}{2} \frac{2g_2+g_{12}}{2g_0} \approx \frac{3}{2} T_N \quad (\text{V.18.})$$

si l'on suppose que les couplages g_0 , g_1 , g_2 et g_{12} sont tous du même ordre de grandeur.

La température diminue faiblement dans un système frustré avec deux modes d'énergies voisines : la frustration ne semble pas, dans ce cas, jouer un rôle important sur la température d'ordre.

III.2. Cas d'une frustration forte

Nous considérons un système antiferromagnétique de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_0$ proche de l'instabilité.

Au voisinage de l'instabilité, l'énergie $\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})]$ peut s'écrire de la façon suivante en supposant que les modes $\mathbf{M}_{\mathbf{Q}_0+\kappa}$ ($\kappa \ll \mathbf{Q}_0$) sont prépondérants :

$$\Psi[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = \sum_{\kappa} \frac{M_{\mathbf{Q}_0+\kappa}^2}{2 \chi_{\mathbf{Q}_0+\kappa}^{\text{HF}}} + g_0 \sum_{\kappa, \kappa'} M_{\mathbf{Q}_0+\kappa}^2 M_{\mathbf{Q}_0+\kappa'}^2 \quad (\text{V.19.})$$

Nous utilisons la même méthode que précédemment pour calculer la susceptibilité du système $\chi(\mathbf{Q}_0)$, en considérant cette fois la susceptibilité $\chi^0(\mathbf{Q}_0+\kappa, 0)$ donnée par l'équation V.10. (où a_0 et a'_0 sont les termes d'ordre 2 et 4 en κ respectivement).

Le cas d'un système non frustré correspond à une susceptibilité $\chi^0(\mathbf{Q}_0+\kappa, 0)$ avec $a_0 \gg a'_0$. Dans la limite $a_0 \neq 0$ et $a'_0 = 0$, l'équation auto-cohérente vérifiée par $\Pi_0 \propto \frac{1}{\chi(\mathbf{Q}_0)}$ s'écrit :

$$\Pi_0 = -\frac{T_N}{T_0} + \frac{T}{T_0} \left[1 - \sqrt{\Pi_0} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_0}} \right] \quad (\text{V.20.})$$

où $T_0 \propto a_0^2$ et T_N , la température d'ordre, est telle que $T_N \propto a_0$. Les températures T_0 et T_N dépendent aussi de g_0 et $\alpha_0 = U\chi^0(\mathbf{Q}_0)$. Les expressions exactes sont données dans l'appendice V.B.

Dans le cas d'un système fortement frustré on a par contre, $a_0 \ll a'_0$. L'équation auto-cohérente vérifiée par $\Pi_0' \propto \frac{1}{\chi(Q_0)}$ au voisinage de l'instabilité ($\Pi_0' \ll a_0$) s'écrit alors :

$$\Pi_0' = -\frac{T_{N'}}{T_0'} + \frac{T}{T_0'} \left[1 - \kappa_c \sqrt{\frac{a'_0}{a_0}} \sqrt{\Pi_0'} + \frac{3a'_0 \kappa_c^2}{2a_0} \Pi_0' \right] \quad (V.21.)$$

avec $T_0' \propto a_0 \sqrt{a_0 a'_0}$ et $T_{N'} \propto \sqrt{a_0 a'_0}$ et κ_c un vecteur de coupure (voir l'appendice V.B.). En particulier, la température d'ordre $T_{N'}$ s'annule lorsque $a_0 \rightarrow 0$: **lorsque la frustration "augmente", la température d'ordre décroît sérieusement**. Dans les deux cas précédents, la susceptibilité varie en $1/(T-T_N)^2$ au voisinage de l'instabilité.

Dans la limite $a_0=0$, correspondant au cas d'une frustration maximum, l'équation auto-cohérente s'écrit (quel que soit $\Pi_0'' \propto \frac{1}{\chi(Q_0)}$) :

$$\Pi_0'' = -\frac{T_{0a}}{T_{0b}} + \frac{T}{T_{0b}} \frac{1}{\Pi_0''^{1/4}} \left[\ln \frac{1 - \sqrt{2} \Pi_0''^{1/4} + \sqrt{\Pi_0''}}{1 + \sqrt{2} \Pi_0''^{1/4} + \sqrt{\Pi_0''}} + 2 \operatorname{Arctg} \frac{\sqrt{2} \Pi_0''^{1/4}}{\sqrt{\Pi_0''} - 1} + 2\pi \right] \quad (V.22.)$$

où, $T_{0a} \propto a'_0$ et $T_{0b} \propto a'_0{}^2$ (voir appendice V.B.). Elle n'a plus tout à fait la même forme lorsque $\Pi_0 \ll 1$, puisque $\Pi_0 \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$. **On retrouve bien une température d'ordre nulle dans le cas d'une système fortement frustré**. Il faut souligner cependant qu'on obtient par cette méthode une susceptibilité en $1/T^4$ au voisinage de la transition : le cas $a_0=0$, nécessiterait sans doute d'être étudié par d'autres méthodes. Il est préférable avec la méthode de MD de se placer dans le cas $a_0 \ll a'_0$.

Yu Irkhin et al.^[15] obtiennent le même résultat dans un modèle Heisenberg incluant les fluctuations de spin : le réseau cubique simple complètement frustré (qui, rappelons-le, correspond au cas où $J(q)$ n'a pas de termes en q^2 au voisinage du mode antiferromagnétique) a bien une température d'ordre nulle.

Une étude plus précise du cas $U\chi^0(Q_0) > 1$ serait nécessaire pour préciser la nature de la phase à basse température dans le cas d'un système fortement frustré. Il serait intéressant en particulier de regarder si cet état est ordonné ou si les fluctuations de point zéro détruisent l'ordre, comme semble le montrer le calcul ci-dessus.

III.3. Discussion : comparaison avec les composés RMn_2 et les fermions lourds

Nos résultats vont bien dans le sens prédit : d'une façon générale, **la frustration a tendance à inhiber l'ordre magnétique**. Plus un système frustré est dégénéré (voire quasi-dégénéré) dans l'état fondamental, plus il aura du mal à s'ordonner. Avec deux modes discrets d'énergies voisines (minimales), le système s'ordonne plutôt moins facilement que dans un système antiferromagnétique non frustré ; dans un système fortement frustré, le système ne s'ordonne pas à température finie.

Il serait intéressant de regarder les effets de pression sur la température d'ordre. Les différents paramètres du problème sont reliés au volume réduit $\Omega = \frac{V - V_0}{V_0}$ via la largeur de bande $W = W_0 e^{-q_0 \Omega}$ où q_0 varie entre 1 et 5/3 (voir appendice V.A.). L'allure de la température d'ordre en fonction du volume V est montrée sur la figure V.6.. Au voisinage de l'instabilité, le paramètre de Grüneisen est qualitativement le même, dans le cas d'une frustration avec deux modes d'énergies voisines, dans le cas d'une frustration forte ($a_0 \ll a'_0$) et en l'absence de frustration ($a_0 \neq 0$ et $a'_0 = 0$) :

$$\frac{d \ln T_N}{d \ln V} \propto \frac{q_0 \alpha}{\alpha - 1} \quad (\text{V.23.})$$

La frustration ne joue donc pas un rôle critique sur la variation de T_N avec la pression.

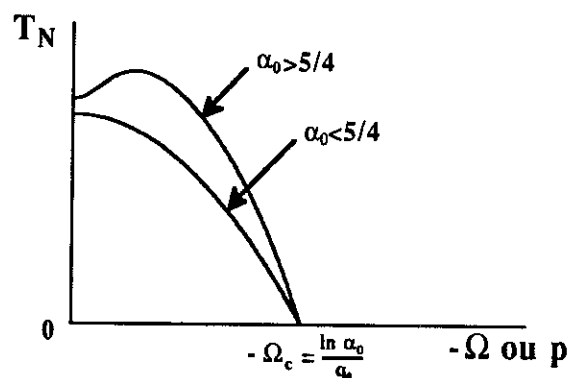


Fig.V.6. : Variation qualitative de la température d'ordre T_N en fonction de la pression hydrostatique avec et sans frustration. " α_0 " est défini par $\alpha = \alpha_0 \exp(q_0 \Omega)$; il ne dépend que des caractéristiques de la structure de bande. Ω_c désigne le volume critique au-dessus duquel le système ne s'ordonne pas.

Au voisinage d'une pression critique p_c en-deça de laquelle le système ne s'ordonne pas à température finie, T_N diminue fortement avec la pression : ce phénomène est une caractéristique des systèmes proches d'une instabilité magnétique.

Notre modèle décrit qualitativement les comportements des composés RMn_2 . Dans le composé $TbMn_2$, proche de l'instabilité, la pression affecte sérieusement la température de Néel, bien plus que dans les composés RMn_2 situés loin de l'instabilité : à titre indicatif, $\left. \frac{\partial T_N}{\partial p} \right]_{T,H} = -36 \text{ K/kbar}$ dans $TbMn_2$ alors que $\left. \frac{\partial T_N}{\partial p} \right]_{T,H} = -5.4 \text{ K/kbar}$ dans $GdMn_2$ par exemple. C'est bien l'instabilité qui joue un rôle prépondérant dans la variation critique de la température d'ordre avec la pression et non la frustration.

Les fermions lourds étant pour la plupart des systèmes proches d'une instabilité antiferromagnétique, le calcul que nous venons de faire pourrait s'appliquer également à ces composés. Une compression du système peut en effet induire une transition entre une phase magnétique et une phase Kondo (où le moment magnétique est nul) : la variation de la température d'ordre T_N avec le volume est très semblable à celle que nous obtenons sur la figure V.6^[17]

IV. Rôle de la frustration sur le coefficient γ de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique

Nous nous intéressons maintenant au coefficient γ de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique. Nous nous plaçons à basse température : nous pouvons donc utiliser l'approximation RPA. Nous supposons $\alpha = U\chi^0(Q) \leq 1$.

IV.1. Présentation de la méthode

L'énergie libre contient différentes contributions :

$$F = F^{HF} (T=0) + \Delta F^{HF} (T) + \Delta F_U (T) \quad (V.24.)$$

où $\Delta F^{HF} (T) = - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2 n(\epsilon_f)}{3}$ ($n(\epsilon_f)$ étant la densité d'états au niveau de Fermi) représente la

contribution électronique à l'énergie libre et $\Delta F_U (T)$ la contribution magnétique due aux fluctuations de spin. L'expression de $\Delta F_U (T)$ est donnée en V.3. et se calcule dans l'approximation RPA à partir de la susceptibilité RPA (V.4.). Néanmoins, lorsque α est proche de un, nous devons inclure les

corrections de vertex qui deviennent du même ordre de grandeur que $\chi_U^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)^{[18]}$. Il convient donc d'écrire la susceptibilité dynamique sous la forme :

$$\chi_U(\mathbf{q}, \omega) = \underbrace{\frac{\chi^0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U \chi^0(\mathbf{q}, \omega)}}_{\text{terme RPA}} + \underbrace{\frac{U^3 [\chi^0(\mathbf{q}, \omega)]^4}{1 - [U \chi^0(\mathbf{q}, \omega)]^2}}_{\text{correction de vertex}} \quad (\text{V.25.})$$

L'énergie $\Delta F_U(T)$ contient la dépendance en température $\Delta F_1(T)$ ainsi que l'énergie de point zéro des fluctuations de spin ΔF_2 . Les fluctuations de point zéro proviennent du terme constant de :

$$\coth\left(\frac{\omega}{2T}\right) = 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\omega}{T}\right) - 1} \quad (\text{V.26.})$$

La contribution des fluctuations de spin dépendant de la température est donnée par :

$$\Delta F_1(T) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\exp\left(\frac{\omega}{T}\right) - 1} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^U dU \operatorname{Im} [\chi_U(\mathbf{q}, \omega)] \quad (\text{V.27.})$$

La chaleur spécifique est déterminée alors par : $C_v = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} T n(\epsilon_f) - T \frac{\partial^2 \Delta F_1}{\partial T^2}$. Les différentes intégrations ne présentent pas de difficultés particulières : nous renvoyons le lecteur aux articles originaux^[19,20,21,22]. **La chaleur spécifique s'écrit finalement sous la forme $C_v = \gamma T + \beta T^3$.** Avant d'étudier la rôle de la frustration dans la chaleur spécifique, nous allons commencer par rappeler les résultats dans le réseau cubique simple proche d'une instabilité et de vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(\pi, \pi, \pi)$.

IV.2. Cas du réseau cubique simple au voisinage d'une instabilité

La chaleur spécifique d'un réseau cubique près d'une instabilité antiferromagnétique a été calculée dans la phase paramagnétique par Moriya^[21] (méthode RPA) et Hasegawa^[22] (méthode SCR) en utilisant le développement V.6. de la susceptibilité isotrope sans interactions. Les coefficients γ et β s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \gamma = \gamma_0 - C \sqrt{1 - \alpha} \\ \beta = \beta_0 - \frac{C'}{(1 - \alpha)} - \frac{C''}{(1 - \alpha)^{3/2}} \end{cases} \quad (\text{V.28.})$$

où γ_0 , β_0 , C , C' et C'' sont des constantes positives ne dépendant que des caractéristiques de la structure de bande. Les coefficients γ_0 et β_0 varient peu avec α . L'expression complète de γ est donnée dans l'appendice V.C.

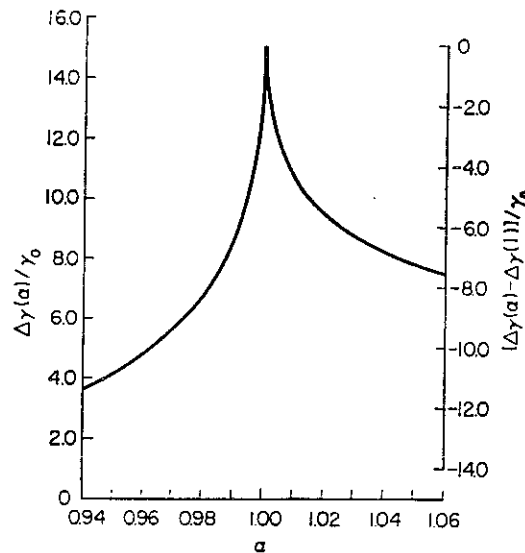


Fig.V.7. : Variation du coefficient électronique γ de la chaleur spécifique en fonction de α dans un système antiferromagnétique simple non frustré, obtenue avec la méthode SCR, pour le vecteur de Fermi $k_F=0.8$. $\gamma_0=(2/3)\pi^2n(\epsilon_F)$ [22].

Le coefficient γ ne diverge pas au voisinage de l'instabilité mais varie cependant assez fortement (voir fig. V.7.).

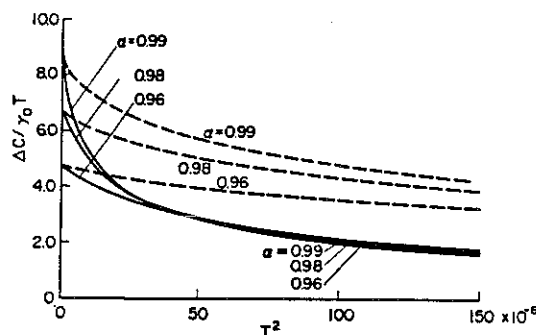


Fig.V.8. : Variation de la chaleur spécifique $C_V/T(T^2)$ dans un système antiferromagnétique simple non frustré, obtenue avec la méthode RPA (en traits pointillés) et SCR (en traits pleins), pour le vecteur de Fermi $k_F=0.8$. $\gamma_0=(2/3)\pi^2n(\epsilon_F)$ [22].

Le coefficient β par contre diverge et devient fortement négatif lorsque α tend vers 1. À basse température, la courbe $\frac{C_v}{T} (T^2)$ décroît fortement près de l'instabilité. Nous l'avons représentée figure V.8.

Nous pouvons déjà souligner que la chaleur spécifique dans un système ferromagnétique proche de l'instabilité n'a pas du tout le même comportement que celui que nous venons de décrire^[19,20] puisqu'elle s'écrit : $C_v = \gamma T + \eta T^3 \ln T$ avec $\gamma = \gamma_0 + K_0 \ln(1 - \alpha)$ et $\eta \propto 1/(1 - \alpha)^3$; γ et η divergent tous deux au voisinage de l'instabilité ferromagnétique. La chaleur spécifique d'un système antiferromagnétique a donc un comportement moins critique qu'un système ferromagnétique.

Il existe tout de même des cas particuliers où le coefficient γ diverge au voisinage d'une instabilité dans un système antiferromagnétique : cela se produit en général dans les systèmes antiferromagnétiques bidimensionnels^[14].

IV.3. Cas d'un système "fortement frustré"

La susceptibilité avec interaction $\chi_U(\mathbf{q}, \omega)$ (éq. IV.25.) est calculée en utilisant l'expression V.10 pour $\chi^0(\mathbf{Q}_0 + \kappa, \omega)$. Les expressions détaillées sont données dans l'appendice V.C. Lorsque $a_0 \ll a'_0$, le coefficient γ s'écrit alors sous la forme suivante :

- au voisinage de l'instabilité en supposant $(1 - \alpha) \ll a_0$:

$$\gamma = \frac{C_1}{\sqrt{a_0}} - C_1' \frac{\sqrt{1 - \alpha}}{a_0^{3/2}} \quad (\text{V.29.})$$

- dans un système presque complètement frustré, $a_0 \ll (1 - \alpha)$:

$$\gamma = \frac{C_2}{(1 - \alpha)^{1/4}} - C_2' \frac{a_0}{(1 - \alpha)^{3/4}} \quad (\text{V.30.})$$

Les coefficients C_1 , C_1' , C_2 et C_2' sont positifs, et ne dépendent ni de a_0 ni de $\alpha = U\chi^0(\mathbf{Q}_0)$.

Dans le premier cas (V.29), le coefficient γ augmente au voisinage de l'instabilité lorsque a_0 diminue (nous soulignons que γ ne devient pas négatif puisque nous nous sommes placés dans la limite $(1 - \alpha) \ll a_0$). En particulier, si la transition est du second ordre, à la transition ($\alpha=1$), le coefficient γ diverge selon $\gamma \propto 1/\sqrt{a_0}$ lorsque $a_0 \rightarrow 0$.

Dans le second cas (V.30), le coefficient γ augmente dans un système presque complètement frustré lorsque l'on se rapproche de l'instabilité (γ ne devient pas négatif pour les mêmes raisons que

dans le cas précédent). En particulier, lorsque le système est complètement frustré ($a_0=0$ et $a'_0 \neq 0$), les coefficients γ et β divergent alors tous deux au voisinage de l'instabilité :

$$\begin{cases} \gamma \propto \frac{1}{(1 - \alpha)^{1/4}} \\ \beta \propto \frac{1}{(1 - \alpha)^2} \end{cases} \quad (\text{V.31.})$$

Nous obtenons qualitativement la courbe V.9. pour $\frac{C_V}{T}$ en fonction de T^2 selon que le système est proche ou non d'une instabilité.

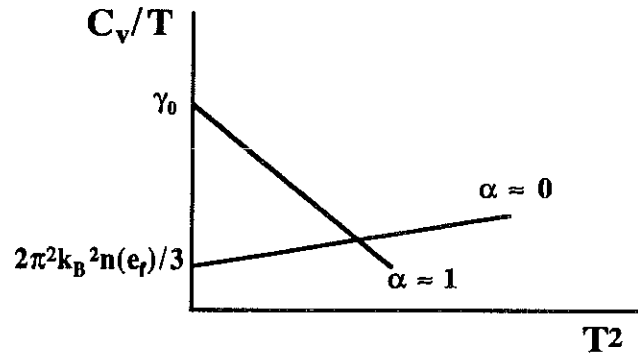


Fig.V.9 : Variation qualitative de C_V/T en fonction de T^2 d'après l'équation (V.31.) au voisinage de l'instabilité ($\alpha \approx 1$) et loin de l'instabilité ($\alpha \approx 0$) dans un système antiferromagnétique complètement frustré.

Finalement, plus la frustration "augmente", plus le coefficient γ devient grand.

IV.4. Discussion : comparaison avec YMn_2 sous pression et les fermions lourds

Le terme en T^3 de la chaleur spécifique ne provient pas uniquement de la contribution des fluctuations de spin. Il convient de rajouter la contribution due aux phonons pour obtenir la variation totale de C_V . Nous le ferons dans le prochain paragraphe (§ V.), en relation avec les effets de volume.

Le résultat important de ce paragraphe est le suivant : lorsque l'on introduit une frustration suffisamment forte au voisinage de l'instabilité, le coefficient électronique γ augmente singulièrement.

Ce résultat est qualitativement en accord avec les mesures de chaleur spécifique dans le composé YMn_2 sous pression^[2]. Lorsque YMn_2 se rapproche de l'instabilité, le coefficient γ augmente considérablement (environ d'un facteur cinq, voir fig.V.2) : les valeurs sont les plus grandes jamais observées dans les métaux 3d. Notre modèle permet de montrer que **c'est essentiellement la frustration qui est à l'origine de ces grands γ et non la proximité d'une instabilité**. Sans frustration, le coefficient γ ne diverge pas et est limité par la valeur γ_0 , laquelle ne dépend que des caractéristiques de la bande. Il est néanmoins nécessaire de se placer près de l'instabilité pour obtenir de grands γ : lorsque $\alpha \ll 1$, γ ne diverge pas, même avec frustration.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec les chaleurs spécifiques observées dans les fermions lourds. La figure V.10. montre un exemple de courbe de chaleur spécifique dans le composé $CeCu_6$ ^[23]. Nous obtenons bien le même comportement avec notre modèle : un coefficient γ grand et un coefficient β fortement négatif ; ces valeurs sont cependant nettement plus fortes dans les fermions lourds que dans les systèmes frustrés antiferromagnétiques (tous deux proches d'une instabilité).

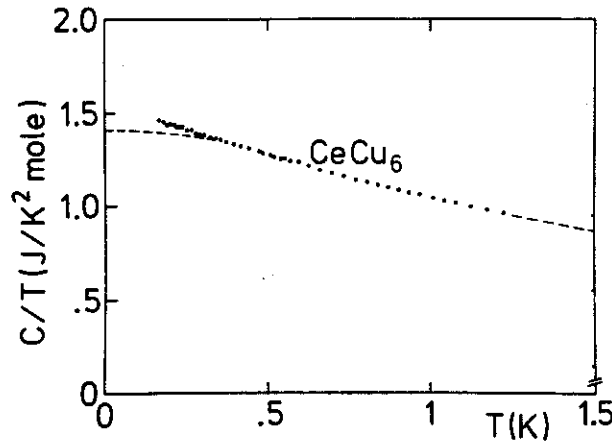


Fig.V.10 : Chaleur spécifique dans le composé à fermions lourds $CeCu_6$. D'après^[23].

Toujours à titre de comparaison, nous avons regardé la dépendance du coefficient γ avec le volume $\Omega = \frac{V - V_0}{V_0}$ dans un système frustré (γ dépend de Ω car γ dépend de la largeur de bande) :

- pour un système antiferromagnétique non frustré ($a_0 \neq 0$)

$$\frac{d \ln \gamma}{d \ln V} \approx \frac{C q_0 \alpha}{2 \gamma_0 \sqrt{1 - \alpha}} \quad (V.32.)$$

- pour un système antiferromagnétique fortement frustré ($a_0 \ll a'_0$)

$$\frac{d \ln \gamma}{d \ln V} \approx \frac{C'_1 q_0 \alpha}{2 C_1} \frac{1}{a_0 \sqrt{1 - \alpha}} \quad (\text{si } a_0 \ll a'_0 \text{ et } (1 - \alpha) \ll a_0) \quad (\text{V.33.})$$

$$\frac{d \ln \gamma}{d \ln V} \approx \frac{q_0 \alpha}{4 (1 - \alpha)} - \frac{C'_2 q_0 \alpha}{C_2} \frac{a_0}{(1 - \alpha)^{5/4}} \quad (\text{si } a_0 \ll a'_0 \text{ et } a_0 \ll (1 - \alpha)) \quad (\text{V.34.})$$

Les différents paramètres C , C_1 , C'_1 , C_2 , C'_2 sont positifs et varient peu avec le volume.

Dans les deux cas de frustration forte, le coefficient γ croît fortement avec le volume : lorsque la frustration augmente au voisinage de l'instabilité (V.33) ou lorsque l'on se rapproche de l'instabilité dans un système presque complètement frustré (V.34).

Le coefficient γ décroît fortement avec la pression au voisinage de l'instabilité : la frustration a pour conséquence d'accentuer les variations de γ avec la pression.

Dans le composé YMn_2 sous pression, la variation de γ ne paraît pas très forte (fig. V.2.). Il faut cependant souligner que cette courbe possède trop peu de points pour pouvoir situer la transition magnétique paramagnétique. Il se peut en particulier que la variation de γ soit plus accentuée au voisinage de l'instabilité. D'autre part, la transition étant du premier ordre avec un Ω non nul (voir Chap.IV), la valeur $\alpha=1$ n'est en fait jamais atteinte.

V. Le terme en T^3 de la chaleur spécifique : les différentes contributions

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier les différentes contributions au terme en T^3 de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique, au voisinage de l'instabilité.

Nous rappelons l'expression générale de la chaleur spécifique :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{V.35.})$$

Le coefficient γ est un terme électronique incluant les fluctuations de spins : nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'il ne divergeait pas en l'absence de frustration. Le coefficient β contient par contre deux contributions, électronique et phononique : $\beta = \beta_{el} + \beta_{ph}$.

La contribution électronique, β_{el} , provient essentiellement des fluctuations de spins (la contribution "normale", due aux excitations thermiques des électrons dans la bande, est négligeable,

sauf pour des structures de bande très particulières). Nous l'avons calculée dans le paragraphe IV.3. : **elle est négative et divergente au voisinage de l'instabilité**. Enfin, β_{el} augmente singulièrement avec le volume près de la transition selon :

$$\frac{d \ln \beta_{el}}{d \ln V} \approx \frac{3 q_0 \alpha}{2 (1 - \alpha)} \quad (V.36.)$$

Près d'une transition magnétique paramagnétique, nous l'avons vu au chapitre IV., les effets de volume sont importants. Nous nous attendons donc à ce que la contribution phononique, β_{ph} (soit la température de Debye θ_D), puisse être non négligeable au voisinage d'une instabilité : il convient donc de la prendre en compte.

Il est facile de montrer (voir appendice V.D) que la température de Debye est reliée à la compressibilité effective du système, K_{eff} , (à température nulle) par une relation du type : $\theta_D \propto \sqrt{K_{eff}}$.

La compressibilité effective comprend en fait plusieurs contributions à $T=0$ K. Ces contributions proviennent des différents termes de l'énergie totale (dans l'état paramagnétique) :

$$E_{tot} = E_{eln} + E_{élast} + E_{fso} + p\Omega \quad (V.37.)$$

où E_{eln} et $E_{élast}=K\Omega^2$ sont les énergies purement électroniques et élastiques (définies au chapitre IV.) ; E_{fso} désigne l'énergie des fluctuations de point zéro, p la pression et Ω le volume réduit $\Omega = \frac{V - V_0}{V_0}$.

La compressibilité effective est alors ainsi définie :

$$\begin{aligned} K_{eff} &= K + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{eln}}{\partial \Omega^2} \Big|_{\Omega=\Omega_M} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{fso}}{\partial \Omega^2} \Big|_{\Omega=\Omega_M} \\ &= \tilde{K} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{fso}}{\partial \Omega^2} \Big|_{\Omega=\Omega_M} \end{aligned} \quad (V.38.)$$

où Ω_M est le volume à la transition vers l'état magnétique à la pression p .

Dans la mesure où nous cherchons des résultats qualitatifs, nous avons repris le modèle du chapitre IV pour déterminer $\tilde{K}(\Omega)$: nous nous attendons en effet à retrouver qualitativement le même résultat pour $\tilde{K}$ dans les systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Par contre, la contribution due aux fluctuations de point zéro est a priori bien distincte dans ces deux systèmes : nous avons déjà eu l'occasion de souligner dans ce chapitre que les fluctuations de spin ont un comportement très différent dans les systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques au voisinage

d'une instabilité. Il est donc indispensable de calculer la contribution de point zéro dans un système antiferromagnétique.

La variation de $\tilde{K}$ est déterminée aisément à partir de la courbure du minimum de l'énergie totale (éq. IV.12.) dans la phase paramagnétique (nous l'avons en fait calculée aussi dans la phase magnétique). Nous rappelons que pour avoir une transition entre l'état paramagnétique et l'état magnétique, il est nécessaire d'appliquer une pression négative. Nous montrons finalement que $\tilde{K}$ croît avec Ω (fig. V.11.) dans les deux états, paramagnétique et magnétique, et reste fini à la transition magnétique-paramagnétique.

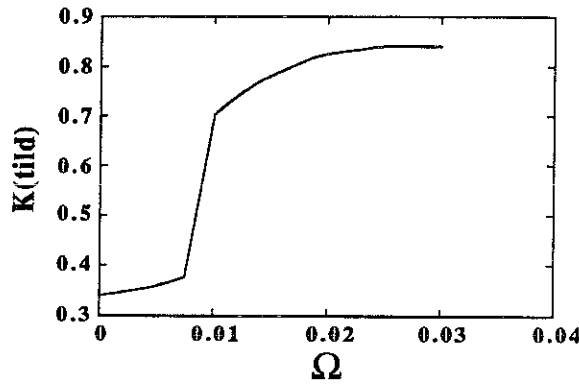


Fig.V.11 : Variation de la compressibilité $\tilde{K}$ en fonction du volume réduit Ω obtenue à partir du modèle du Chap.IV.

Il est intéressant de remarquer que dans le cas d'une transition du second ordre dans un système ferromagnétique, c'est l'inverse qui se produit. L'énergie totale au voisinage de la transition s'écrit (voir éq. IV.1) :

$$E_{\text{tot}}(\Omega, M) = K\Omega^2 + p\Omega + \frac{(1-\alpha)}{4n(\epsilon_f)} M^2 + BM^4 \quad (\text{V.39.})$$

avec $\alpha = Un(\epsilon_f)$. Dans la phase paramagnétique, le volume d'équilibre est $\Omega_m = -\frac{p}{2K}$. Le système s'ordonne si $\alpha > 1$ et l'aimantation à l'équilibre vaut alors $M_m^2 = (\alpha - 1)/8Bn(\epsilon_f)$. Les coefficients $n(\epsilon_f)$ et B variant selon l'inverse de la largeur de bande, on a : $n(\epsilon_f) = n_0 \exp(q_0\Omega)$ et $B = B_0 \exp(q_0\Omega)$. La compressibilité effective $\tilde{K}$, égale à K dans la phase paramagnétique, vaut au voisinage de l'instabilité paramagnétique-ferromagnétique :

$$\tilde{K} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}(M_m, \Omega)}{\partial \Omega^2} \approx K - \frac{U^2 q_0^2}{64 B} < K \quad (\text{V.40.})$$

La compressibilité effective $\tilde{K}$ diminue lorsque l'on passe de l'état paramagnétique à ferromagnétique : $\tilde{K}$ décroît donc avec le volume pour un système qui présente une transition du deuxième ordre.

La contribution de point zéro est par contre un peu plus délicate à déterminer. L'énergie des fluctuations de point zéro dans la phase paramagnétique est représentée par le terme ΔF_U à $T=0$ (éq. V.3.) :

$$E_{fso} = - \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_c} d\omega \sum_q \int_0^U dU \operatorname{Im} [\chi_U(q, \omega)] \quad (V.41.)$$

où χ_U est la susceptibilité dynamique et ω_c une fréquence de coupure. Connaissant les variations des différents paramètres caractéristiques de la structure de bande en fonction de Ω (voir l'appendice V.A.) il est possible d'en déduire la compressibilité due aux fluctuations de point zéro $K_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{fso}}{\partial \Omega^2} \Big|_{\Omega=\Omega_M}$. Au voisinage de l'instabilité nous obtenons :

- pour un système antiferromagnétique non frustré

$$K_0 = K_0(\alpha=1) - C_3 \sqrt{1 - \alpha}$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \propto \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha}} \quad (V.42.)$$

- pour un système antiferromagnétique fortement frustré ($a_0 \ll a'_0$)

$$\text{lorsque } (1 - \alpha) \ll a_0 : K_0 = \frac{C_4}{\sqrt{a_0}} - \frac{C_4' \sqrt{1 - \alpha}}{a_0^{3/2}} \quad (V.43.)$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \propto \frac{1}{a_0 \sqrt{1 - \alpha}} \quad (V.44.)$$

$$\text{lorsque } a_0 \ll (1 - \alpha) : K_0 \approx \frac{C_5}{(1 - \alpha)^{1/4}} - \frac{C_5' a_0}{(1 - \alpha)^{3/4}} \quad (V.45.)$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \approx \frac{q_0 \alpha}{4 (1 - \alpha)} - \frac{C_5' q_0 \alpha}{C_5} \frac{a_0}{(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (V.46.)$$

$C_3, C_4, C_4', C_5, C_5'$ sont des paramètres positifs qui varient peu avec le volume.

La compressibilité due aux fluctuations de point zéro croît fortement au voisinage de l'instabilité dans la phase paramagnétique, plus fortement avec frustration que sans frustration.

Finalement, la compressibilité effective $K_{\text{eff}} = \tilde{K} + K_0$ et par conséquent la température de Debye croient fortement lorsque l'on se rapproche de l'instabilité dans la phase paramagnétique : la contribution prépondérante dans θ_D est celle des fluctuations de point zéro. Loin de l'instabilité, notre calcul est cependant trop qualitatif pour pouvoir déterminer le sens de variation de K_0 : il faudrait pour cela calculer tous les termes de l'intégrale sur κ dans K_0 (éq. AV.D.6. de l'appendice V.D.).

Dans la mesure où les fluctuations de point zéro augmentent la température de Debye, la contribution des phonons à la chaleur spécifique devient négligeable. Le terme en T^3 dans la chaleur spécifique $\beta = \beta_{\text{el}} + \beta_{\text{ph}}$ est donc essentiellement déterminé par la contribution électronique : il diminue fortement et peut devenir négatif lorsque l'on se rapproche de l'instabilité.

Expérimentalement, la situation n'est pas encore très claire dans YMn_2 sous pression. La variation de $\theta_D(p)$ est représentée sur la figure V.12. Nous ferons la même remarque que pour le coefficient γ : cette courbe contient trop peu de points expérimentaux pour pouvoir situer la transition magnétique paramagnétique et décrire le comportement de θ_D dans cette région.

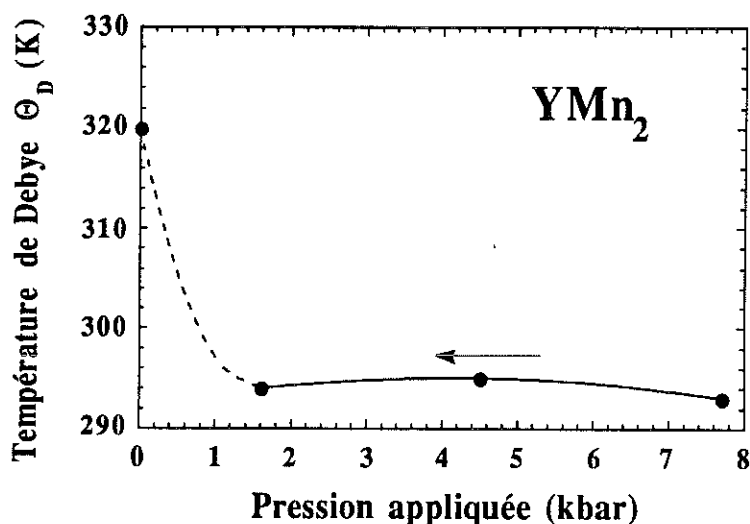


Fig.V.12 : Température de Debye en fonction de la pression hydrostatique dans le composé $\text{YMn}_2^{[2]}$. A pression nulle la phase est magnétique. Les autres points correspondent à la phase paramagnétique.

Il faut signaler cependant que le volume à la transition vers l'état magnétique, Ω_M , pour lequel la compressibilité a été calculée correspond au second minimum dans l'énergie totale définie au Chap.IV : en particulier, Ω_M a été calculé sans les fluctuations de point zéro. Il conviendrait de tenir compte de ces fluctuations sur le volume à la transition.

VI. Conclusion

Nous montrons dans ce chapitre que la frustration joue un rôle important dans les propriétés à température finie de la phase paramagnétique d'un système itinérant : **l'ordre magnétique s'établit plus difficilement et le coefficient électronique, γ , augmente singulièrement au voisinage d'une instabilité, lorsque les interactions sont fortement frustrées.**

Les effets de pression ont été aussi évalués. Si la frustration ne semble pas avoir une grande influence sur les variations de la température d'ordre avec la pression, il semblerait par contre qu'elle accentue la variation du coefficient γ .

Nous avons estimé enfin les différentes contributions au terme en T^3 de la chaleur spécifique. Nous montrons que la contribution due aux phonons devient négligeable au voisinage d'une instabilité, en raison d'une forte augmentation de la compressibilité près de la transition. Le terme en T^3 dû aux fluctuations de spin varie rapidement au voisinage de l'instabilité.

Nos résultats sont qualitativement en accord avec les comportements du composé YMn_2 sous pression. **Nos calculs mettent clairement en évidence le rôle prépondérant de la frustration dans la phase à "fermions lourds" de YMn_2 .** Il est cependant difficile d'établir une comparaison quantitative.

L'étude de la frustration avec le terme en κ^4 dans la susceptibilité est à priori plus intéressante que celle avec deux modes d'énergies voisines. Il serait intéressant de poursuivre cette étude par d'autres méthodes. En particulier, il faudrait regarder si un tel système montre un phénomène "d'ordre par le désordre" à basse température ou s'il reste désordonné.

Appendice V.A

Variation des paramètres du modèle de fluctuations de spin antiferromagnétique avec le volume

Nous rappelons l'expression de la susceptibilité sans interaction $\chi^0(Q+\kappa, \omega)$ avec $\kappa \ll 1$ et $\omega \ll W$:

$$\chi^0(Q+\kappa, \omega) = \chi^0(Q, \omega) [1 - a\kappa^2 - a'\kappa^4 - b\omega^2 - \dots + i \{ c\omega + d\omega^3 + \dots \}] \quad (\text{AV.A.1.})$$

En utilisant la relation $W = W_0 \exp(-q_0\Omega)$ (valable dans l'approximation des liaisons fortes, voir Chap.IV), où W est la largeur de bande, $\Omega = \frac{V - V_0}{V_0}$ l'écart au volume à l'équilibre et q_0 une constante dépendant des intégrales de transfert comprise entre 1 et 5/3, on en déduit les variations des différents coefficients du problème avec le volume :

$$\left\{ \begin{array}{l} a \propto 1 \\ a' \propto 1 \\ b \propto \frac{1}{W^2} \propto \exp(2q_0\Omega) \\ c \propto \frac{1}{W} \propto \exp(q_0\Omega) \\ d \propto \frac{1}{W^3} \propto \exp(3q_0\Omega) \\ g \propto \frac{1}{W^3} \propto \exp(3q_0\Omega) \\ \chi^0(Q) \propto \frac{1}{W} \propto \exp(q_0\Omega) \end{array} \right. \quad (\text{AV.A.2.})$$

où g désigne le couplage mode-mode.

Nous précisons que le vecteur d'onde de coupure κ_c ne varie pas avec le volume car nous avons choisi des coordonnées réduites.

Ces variations sont générales : elles sont valables quelle que soit la structure de bande considérée et par conséquent quel que soit le réseau.

Appendice V.B

Équations auto-cohérentes obtenues avec la méthode de Murata et Doniach

I. La méthode de M-D : application à un système antiferromagnétique simple

Nous exposons ici brièvement la méthode de MD que nous avons utilisée au chapitre V, § III. Nous nous limitons au cas d'un système antiferromagnétique non frustré de vecteur d'onde Q .

Nous rappelons que dans l'approximation du point de selle, minimiser l'énergie libre F (éq. V.12.) revient à minimiser l'énergie $\Psi[M(r)]$ (éq. V.13.).

Nous reprenons l'expression de l'énergie $\Psi[M(r)]$ au voisinage de l'instabilité :

$$\Psi[M(r)] = \sum_q \frac{M_q^2}{2 \chi_q^{HF}} + \sum_{q,q'} g_{qq'} M_q^2 M_{q'}^2 - \sum_q M_q H_q \quad (AV.B.1.)$$

où $\chi_q^{HF} = \frac{\chi^0(q)}{1 - U \chi^0(q)}$ est la susceptibilité Hartree-Fock formelle ($\chi_q^{HF} < 0$) et $g_{qq'}$ le couplage mode-mode.. Les modes $M_{Q+\kappa}$ ($\kappa \ll Q$) étant prépondérants dans $\Psi[M(r)]$, on calcule $\Psi[M(r)]$ en faisant une approximation de champ moyen sur le terme d'ordre 4 :

$$\begin{aligned} \Psi[M(r)] = & \sum_{\kappa} \frac{M_{Q+\kappa}^2}{2 \chi_{Q+\kappa}^{HF}} + 2 g_Q \sum_{\kappa, \kappa'} \langle M_{Q+\kappa}^2 \rangle M_{Q+\kappa'}^2 - \sum_{\kappa} M_{Q+\kappa} H_{Q+\kappa} \\ & - g_Q \sum_{\kappa, \kappa'} \langle M_{Q+\kappa}^2 \rangle \langle M_{Q+\kappa'}^2 \rangle \end{aligned} \quad (AV.B.2.)$$

avec :

$$\langle M_{Q+\kappa}^2 \rangle = \frac{\int \delta M \exp\left[-\frac{\Psi[M]}{T}\right] M_{Q+\kappa}^2}{\int \delta M \exp\left[-\frac{\Psi[M]}{T}\right]} \quad (AV.B.3.)$$

où $\kappa \ll Q$ et g_Q ($g_Q = g_{QQ}$) est supposé en première approximation ne dépendre que du mode Q ; $H_{Q+\kappa}$ est un champ alterné (fictif) de vecteur d'onde $Q+\kappa$, choisi parallèle à l'aimantation $M_{Q+\kappa}$.

La moyenne $\langle M_{Q+\kappa}^2 \rangle$ est déterminée par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\langle M_{Q+\kappa}^2 \rangle = T \chi(Q+\kappa)$$

La susceptibilité $\chi(q)$ avec interaction s'écrit de la même façon que la susceptibilité χ_q^{HF} :

$$\chi(Q+\kappa) = \frac{\chi^0(Q+\kappa)}{1 - U_{\text{eff}}(T) \chi^0(Q+\kappa)}$$

où $U_{\text{eff}}(T)$ est une interaction effective a priori différente de celle de χ_q^{HF} , $\chi^0(Q+\kappa)$ étant donné éq. V.6. L'énergie $\Psi[M(r)]$ ne dépend néanmoins pas de U_{eff} puisque l'on écrit :

$$\frac{1}{\chi(Q+\kappa)} = \frac{1}{\chi(Q)} + \frac{1}{\chi^0(Q+\kappa)} - \frac{1}{\chi^0(Q)}$$

L'énergie $\Psi[M(r)]$ est ensuite minimisée pour calculer $\langle M_Q \rangle$. La susceptibilité du mode Q est déduite par la théorie de la réponse linéaire, $\chi(Q) = \frac{M_Q}{H_Q}$. Elle vérifie alors (en champ nul) l'équation auto-cohérente suivante :

$$\Pi = -\frac{T_N}{T_0} + \frac{T}{T_0} \left[1 - \sqrt{\Pi} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \right] \quad (\text{AV.B.4})$$

$$\text{où } \Pi = \frac{\chi^0(Q)}{a \kappa_c^2 \chi(Q)}, \quad T_N(Q) = \frac{\pi^2 a (\alpha - 1)}{2 [\chi^0(Q)]^2 \kappa_c g_Q}, \quad T_0 = \frac{\pi^2 a^2 \kappa_c}{2 [\chi^0(Q)]^2 g_Q}, \quad \alpha = U \chi^0(Q), \quad \kappa_c$$

étant un vecteur de coupure. Nous avons négligé la dépendance en température de α .

Afin de simplifier l'intégration sur κ , nous avons remplacé la première zone de Brillouin par une sphère de rayon $2\kappa_c$ (chaque somme se faisant au voisinage d'un maximum de la susceptibilité) ; on a donc $\kappa_c^3 = 6\pi^2$. Le coefficient "a" désigne le coefficient en κ^2 de la susceptibilité $\chi^0(Q+\kappa, \omega)$ (éq. V.9.) et g celui de l'énergie libre $\Psi[M(r)]$ (éq. V.13.).

$T_N(Q)$ est la température en-dessous de laquelle $\langle M_Q \rangle$ serait non nul et correspond donc à $\Pi(Q) \approx 1/\chi(Q) = 0$. On montre alors que la susceptibilité $\chi(Q)$ vérifie presque la loi de Curie-Weiss :

$$\sqrt{\Pi} \approx \frac{2(T - T_N)}{\pi T_N}.$$

II. Cas d'une frustration avec deux modes d'énergie voisines

Le principe du calcul est le même que précédemment. La moyenne de l'aimantation du mode q s'exprime cette fois par :

$$\langle M_q^2 \rangle = T \chi(q) \quad (\text{AV.B.5})$$

$$\text{où : } \chi(q) \approx \frac{\chi_1^0(q) + \chi_2^0(q)}{1 - U(\chi_1^0(q) + \chi_2^0(q))}$$

Les deux pics de la figure V.4.a ne se recouvrant pratiquement pas, et les contributions au voisinage des modes Q_1 et Q_2 dans la susceptibilité $\chi^0(q) = \chi_1^0(q) + \chi_2^0(q)$ étant prépondérantes, nous avons :

$$\chi(q) = \chi_1(q) + \chi_2(q), \text{ avec } \chi_i(q) = \frac{\chi_i^0(q)}{1 - U \chi_i^0(q)} \quad (\text{AV.B.6})$$

On obtient alors les deux équations auto-cohérentes suivantes :

$$\begin{cases} \Pi_1 = -\frac{T_1}{T_{11}} + \frac{T}{T_{11}} \left[2 - \sqrt{\Pi_1} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_1}} - \sqrt{\Pi_2} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_2}} \right] \\ \Pi_2 = -\frac{T_2}{T_{22}} + \frac{T}{T_{22}} \left[2 - \sqrt{\Pi_2} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_2}} - \sqrt{\Pi_1} \operatorname{Arctg} \frac{1}{\sqrt{\Pi_1}} \right] \end{cases} \quad (\text{AV.B.7})$$

$$\text{où : } \Pi_i = \frac{\chi^0}{a \kappa_c^2 \chi(Q_i)}, \quad T_i = \frac{2 \pi^2 a (\alpha - 1)}{[\chi^0]^2 \kappa_c G_i}, \quad T_{ii} = \frac{2 \pi^2 a^2 \kappa_c}{[\chi^0]^2 G_i} \text{ avec } i \in \{1, 2\},$$

$G_i = 4g_i + 2g_{12}$ et $\alpha = U\chi^0$, $\chi^0 = \chi^0(Q_1) = \chi^0(Q_2)$; κ_c est un vecteur d'onde de coupure donné par $\kappa_c^3 = 3\pi^2$. $\chi(Q_i) = \frac{M_{Q_i}}{H_{Q_i}}$ est la susceptibilité du mode Q_i dépendant de la température ; le coefficient "a" est le coefficient d'ordre 2 de la susceptibilité $\chi^0(q,0)$ autour de chaque pic.

Nous obtenons dans ce cas deux équations auto-cohérentes très voisines de l'équation (A.V.B.4) pour un système antiferromagnétique frustré. La température d'ordre néanmoins est faiblement diminuée (d'un facteur 2/3) du fait de la frustration (voir §III).

III. Cas d'une frustration forte

Dans le cas d'un système fortement frustré, nous avons $a_0 \ll a'_0$ dans la susceptibilité $\chi^0(q, \omega)$ de l'éq. V.10. L'équation auto-cohérente s'écrit alors *au voisinage de l'instabilité*, en supposant $\Pi_0' \propto 1/\chi(Q_0) \ll a_0$:

$$\Pi_0' = -\frac{T_{N'}}{T_0'} + \frac{T}{T_0'} \left[1 - \kappa_c \sqrt{\frac{a'_0}{a_0}} \sqrt{\Pi_0'} + \frac{3a'_0 \kappa_c^2}{2a_0} \Pi_0' \right] \quad (\text{AV.B.8})$$

où $\Pi_0' = \frac{\chi^0(Q_0)}{a_0 \kappa_c^2 \chi(Q_0)}$, $T_0' = \frac{\pi a_0 \sqrt{a_0 a'_0} \kappa_c^2}{g_0 [\chi^0(Q_0)]^2}$ et $T_{N'} = \frac{\pi \sqrt{a_0 a'_0} (\alpha - 1)}{g_0 [\chi^0(Q_0)]^2}$, avec $\kappa_c^3 = 6\pi^2$, a'_0 étant le coefficient de la susceptibilité (eq. V.10.) et g_0 celui du développement de l'énergie libre (eq. V.13.); $\alpha = U\chi^0(Q_0)$.

La température $T_{N'}$ est la température d'ordre (définie par $\Pi_0' \rightarrow 0$) et la susceptibilité varie en $\chi^0(Q_0) \propto 1/(T - T_{N'})^2$ près de la transition. Lorsque la frustration augmente, $a_0 \rightarrow 0$ et $T_{N'} \rightarrow 0$: le système a davantage de difficulté à s'ordonner lorsqu'il est frustré.

Dans le cas d'un système complètement frustré, nous avons $a_0 = 0$ et $a'_0 \neq 0$. L'équation auto-cohérente obtenue dans ce cas s'écrit :

$$\Pi_0'' = -\frac{T_{0a}}{T_{0b}} + \frac{T}{T_{0b}} \frac{1}{\Pi_0''^{1/4}} \left[\ln \frac{1 - \sqrt{2} \Pi_0''^{1/4} + \sqrt{\Pi_0''}}{1 + \sqrt{2} \Pi_0''^{1/4} + \sqrt{\Pi_0''}} + 2 \operatorname{Arctg} \frac{\sqrt{2} \Pi_0''^{1/4}}{\sqrt{\Pi_0''} - 1} + 2\pi \right] \quad (\text{AV.B9.})$$

où $\Pi_0'' = \frac{\chi^0(Q_0)}{a'_0 \kappa_c^4 \chi(Q_0)}$, $T_{0b} = \frac{\pi^2 \sqrt{2} a_0'^2 \kappa_c^5}{2 g_0 [\chi^0(Q_0)]^2}$ et $T_{0a} = \frac{\pi^2 \sqrt{2} (\alpha - 1) a'_0 \kappa_c}{2 g_0 [\chi^0(Q_0)]^2}$, avec les mêmes notations que précédemment.

L'équation auto-cohérente cette fois est assez différente de la précédente. La température d'ordre (définie par $\Pi_0'' \ll 1$) est nulle pour ce type de frustration.

Appendice V.C

Calcul de la chaleur spécifique à basse température

Nous précisons seulement les expressions de γ obtenues au paragraphe IV. en fonction des différents paramètres du problème.

I. Cas antiferromagnétique non frustré (§ IV.2)

Dans le cas d'un système antiferromagnétique non frustré, la susceptibilité $\chi^0(q, \omega)$ se développe selon l'équation V.6 autour du maximum $q=Q$.

$$\gamma = \frac{2}{\pi^3} \Gamma(2) \zeta(2) \left\{ \frac{2c \kappa_c}{a} - \frac{c}{2a \sqrt{a \alpha}} \left[3 \sqrt{1 - \alpha} \operatorname{Arctg} \sqrt{\frac{a \alpha}{1 - \alpha}} \kappa_c + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \alpha} \ln \frac{\sqrt{a \alpha (1 + \alpha)} + a \alpha \kappa_c}{\sqrt{a \alpha (1 + \alpha)} - a \alpha \kappa_c} \right] - c \alpha^2 \left\{ \frac{\kappa_c^3}{3} - \frac{a \kappa_c^5}{5} \right\} \right\} \quad (\text{AV.C.1.})$$

Les coefficients a et c sont ceux du développement de $\chi^0(q, \omega)$; $\kappa_c^3 = 6\pi^2$; Γ et ζ représentent les fonctions Gamma et Dzéta.

II. Cas antiferromagnétique "fortement" frustré (§ IV.3.)

Dans le cas d'un système fortement frustré, nous avons $a_0 \ll a'_0$ dans la susceptibilité $\chi^0(Q_0 + \kappa, \omega)$ (éq. V.10). Le coefficient γ s'écrit alors :

- au voisinage de l'instabilité, en supposant $(1 - \alpha) \ll a_0$:

$$\gamma \approx \frac{2}{\pi^3} \Gamma(2) \zeta(2) \left\{ \frac{3\pi c_0}{4} \left[\frac{1}{\sqrt{a_0 a'_0}} - \frac{\sqrt{1 - \alpha}}{a_0^{3/2}} \right] - \frac{c_0}{2(2 a'_0)^{3/4}} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2} + \kappa_c (2 a'_0)^{1/4}}{\sqrt{2} - \kappa_c (2 a'_0)^{1/4}} + \operatorname{Arctg}(\kappa_c (\frac{a'_0}{2})^{1/4}) \right] - c_0 \left[\frac{\kappa_c^3}{3} - a'_0 \frac{\kappa_c^7}{7} \right] \right\} \quad (\text{A.V.C.2.})$$

- dans un système presque uniformément frustré, en supposant $a_0 \ll (1-\alpha)$:

$$\begin{aligned} \gamma \approx \frac{2}{\pi^3} \Gamma(2) \zeta(2) \left\{ \frac{3 \pi c_0}{4\sqrt{2} a_0'^{3/4}} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/4}} - \frac{a_0}{4 \sqrt{a_0'} (1-\alpha)^{3/4}} \right] \right. \\ \left. - \frac{c_0}{2(2 a_0')^{3/4}} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2} + \kappa_c (2 a_0')^{1/4}}{\sqrt{2} - \kappa_c (2 a_0')^{1/4}} + \text{Arctg}(\kappa_c (\frac{a_0'}{2})^{1/4}) \right] \right. \\ \left. - c_0 \left[\frac{q_c^3}{3} - a_0' \frac{q_c^7}{7} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{AV.C.3.})$$

Dans le cas d'un système complètement frustré, nous avons $a_0=0$ et $a_0' \neq 0$. Le coefficient γ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{2}{\pi^3} \Gamma(2) \zeta(2) \left\{ \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{c_0}{a_0' \beta} \left[\ln \frac{\kappa_c^3 - \beta \sqrt{2} \kappa_c + \beta^2}{\kappa_c^3 + \beta \sqrt{2} \kappa_c + \beta^2} + 2 \text{Arctg} \frac{\beta \sqrt{2} \kappa_c}{\beta^2 - \kappa_c^2} + 2\pi \right] \right. \\ \left. - \frac{c_0}{8a_0' \beta'} \left[\ln \frac{\kappa_c + \beta'}{\kappa_c - \beta'} - 2 \text{Arctg} \frac{\kappa_c}{\beta'} \right] - c_0 \alpha^2 \left[\frac{\kappa_c^3}{3} - a_0' \frac{\kappa_c^7}{7} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{AV.C.4.})$$

où a_0' et c_0 sont les coefficients du développement de la susceptibilité (éq. V.10.) ; $\kappa_c^3 = 6\pi^2$,

$$\beta = \sqrt[4]{\frac{1-\alpha}{a_0' \alpha}} \text{ et } \beta' = \sqrt[4]{\frac{1+\alpha}{a_0' \alpha}}.$$

Appendice V.D

Calcul de la contribution des fluctuations de point zéro à la température de Debye

I. Relation entre la température de Debye et la compressibilité effective

Prenons l'exemple d'un cristal cubique de maille a . La relation de dispersion correspondant à une onde (de la forme $e^{-i\omega t}$) se déplaçant selon la direction de propagation $[111]$ est donnée par :

$$\omega^2 = \frac{4 K_{eff}}{M} \sin^2 \frac{ka}{2} \quad (\text{A.V.D.1.})$$

où M est la masse d'un atome, k un vecteur du réseau réciproque et ω la fréquence de vibration du réseau. La température de Debye est alors définie en fonction de la fréquence de coupure ω_D :

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{4 K_{eff}}{M}} \quad (\text{A.V.D.2.})$$

La température de Debye est donc proportionnelle à $\sqrt{K_{eff}}$.

II. Calcul de la compressibilité due aux fluctuations de point zéro

La compressibilité due aux fluctuations de point zéro est donnée par :

$$K_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E_{fso}}{\partial \Omega^2} \right]_{\Omega=0} \quad (\text{A.V.D.3})$$

$$\text{avec, } E_{fso} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_c} d\omega \sum_q \int_0^U dU \operatorname{Im} [\chi_U^{RPA}(q, \omega)] \quad (\text{A.V.D.4.})$$

Nous obtenons alors en remplaçant χ_U^{RPA} :

$$E_{fso} = \frac{\chi^0(Q)}{2c} \sum_{\kappa} P_{\kappa} \int_0^U \frac{dU}{U} \ln \frac{U^2 c^2 \omega_c^2 + [1 - \alpha P_{\kappa}]^2}{[1 - \alpha P_{\kappa}]^2} \quad (A.V.D.5.)$$

où $P_{\kappa} = (1 - a_0 \kappa^2 - a'_0 \kappa^4)$ avec $\kappa \in [0, \kappa_c]$, κ_c étant le vecteur d'onde de coupure, et $\alpha = U \chi^0(Q)$.
Connaissant les variations de a , α , c et $\chi^0(Q)$ en fonction de Ω (voir l'appendice V.A.) on en déduit K_0 :

$$K_0 = \frac{U q_0^2}{2c} \chi^0(Q)^2 \sum_{\kappa} \left[\frac{P_{\kappa}^2}{1 - \alpha P_{\kappa}} - \frac{\chi^0(Q)^2 P_{\kappa}^4 (1 - \alpha P_{\kappa})}{(c^2 \omega_c^2 + \chi^0(Q)^2 P_{\kappa}^2) (U^2 c^2 \omega_c^2 + (1 - \alpha P_{\kappa})^2)} - \frac{c \omega_c}{(c^2 \omega_c^2 + \chi^0(Q)^2 P_{\kappa}^2) U - \chi^0(Q) P_{\kappa}} \right] \quad (A.V.D.6.)$$

En intégrant à l'intérieur de la sphère de rayon κ_c , nous pouvons montrer qu'au voisinage de l'instabilité :

- dans le cas d'un système antiferromagnétique non frustré ($P_{\kappa} = 1 - a_0 \kappa^2$) :

$$K_0 = K_0(\alpha=1) - C \sqrt{1 - \alpha} \quad (A.V.D.7.)$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \propto \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha}} \quad (A.V.D.8.)$$

- dans un système antiferromagnétique fortement frustré ($P_{\kappa} = 1 - a_0 \kappa^2 - a'_0 \kappa^4$ avec $a_0 \ll a'_0$) :

$$\text{lorsque } (1 - \alpha) \ll a_0 : K_0 = \frac{C_4}{\sqrt{a_0}} - \frac{C_4' \sqrt{1 - \alpha}}{a_0^{3/2}} \quad (A.V.D.9.)$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \propto \frac{1}{a_0 \sqrt{1 - \alpha}} \quad (A.V.D.10.)$$

$$\text{lorsque } a_0 \ll (1 - \alpha) : K_0 \approx \frac{C_5}{(1 - \alpha)^{1/4}} - \frac{C_5' a_0}{(1 - \alpha)^{3/4}} \quad (A.V.D.11.)$$

$$\text{et } \frac{d \ln K_0}{d \ln V} \approx \frac{q_0 \alpha}{4 (1 - \alpha)} - \frac{C_5' q_0 \alpha}{C_5} \frac{a_0}{(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (A.V.D.12.)$$

$C_3, C_4, C_4', C_5, C_5'$ sont des paramètres positifs qui varient peu avec le volume.

La compressibilité due aux fluctuations de point zéro croît fortement avec le volume au voisinage de l'instabilité dans la phase paramagnétique, plus fortement avec frustration que sans frustration.

Références bibliographiques du Chap. V

- [1] Y. Muraoka, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42** (1977) 2067.
- [2] R.A. Fisher, R. Ballou, J.P. Emerson, E. Lelièvre-Berna and N.E. Phillips, *Int. Conf. on the Phys. of Transition Metals, Darmstadt, à paraître.*(1992).
- [3] F. Gautier, *Magnetism of Metal and Alloys*, North-Holland, (M. Cyrot, Amsterdam) (1982).
- [4] T. Moriya, *Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnetism*, Springer Series, **56**, (Springer, Berlin) (1985).
- [5] H. Capellmann, *Metallic Magnetism*, T.i.C. Phys., **42**, (Spinger, Berlin) (1987).
- [6] G.G. Lonzarich, *J. Magn. Magn. Mater.*, **45** (1984) 43.
- [7] G.G. Lonzarich and L. Taillefer, *J. Phys. C*, **18** (1985) 4339.
- [8] T. Izuyama, D.J. KIM and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18** (1963) 4118.
- [9] D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Fluids, I*, (Benjamin, New-York) (1966).
- [10] L. Landau and E. Lifchitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, (1981).
- [11] K.K. Murata and S. Doniach, *Phys. Rev. Lett.*, **29** (1972) 285.
- [12] S. Doniach, *Proc. Phys. Soc.*, **91** (1967) 86.
- [13] H. Hasegawa and T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36** (1974) 1542.
- [14] T. Moriya and T. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31** (1971) 1016.
- [15] V.Y. Irkhin, A.A. Katamin and M.I. Katsnelson, *J.Phys.:Cond.Matter*, **4** (1992) 5227.
- [16] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34** (1973) 639.
- [17] M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, *J. Phys.*, **F 13** (1983) 1007.
- [18] J.R. Schrieffer, *J. Apl. Phys.*, **39** (1968) 642.
- [19] S. Doniach and S. Engelsberg, *Phys. Rev. Lett.*, **17** (1966) 750.
- [20] N. Berk and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.*, **17** (1966) 433.
- [21] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.*, **24** (1970) 1433.
- [22] H. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38** (1975) 107.
- [23] F. Steglich, U. Rauchschwalbe, U. Gottwick, H.M. Mayer, G. Sparn, N. Grewe, U. Poppe and J.J.M. Franse, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985) 3054.

Deuxième

Partie

CHAPITRE VI

Anisotropies dans les métaux 3d quasi-unidimensionnels :

rôle du caractère itinérant

Certains composés Intermétalliques (du type R-M où R est une Terre Rare et M un métal) présentent des anisotropies magnétocristallines très marquées, supérieures d'au moins un ordre de grandeur à celles des métaux purs comme le Fe, Ni et Co : c'est le cas des composés RCo_5 , $\text{RCo}_{1-\epsilon}$ (ces composés n'existent que pour $R=\text{La, Pr, Nd}$) et RMn_2 . Nous nous proposons ici d'expliquer les très fortes anisotropies observées dans les systèmes $\text{RCo}_{1-\epsilon}$, où les atomes de Co montrent un arrangement quasi-unidimensionnel.

Lorsque la Terre Rare (TR) est non-magnétique (cas des éléments Y et La), l'anisotropie magnétocristalline est en fait caractéristique du Cobalt, métal 3d : le couplage spin-orbite est à l'origine de cette anisotropie. Plusieurs facteurs peuvent aussi contribuer à l'anisotropie, comme le champ cristallin et la symétrie cristalline. L'objet de cette étude va consister à déterminer les effets prépondérants dans l'anisotropie des métaux 3d quasi-unidimensionnels.

Avant de présenter notre modèle, nous allons commencer par décrire les anisotropies magnétiques dans les composés 3d afin de mieux cerner les effets des différentes contributions. Nous terminerons cette étude en comparant nos résultats avec les anisotropies mesurées dans le composé $\text{LaCo}_{1-\epsilon}$.

I. Anisotropie dans les composés 3d

I.1. Le couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et du déblocage du moment magnétique orbital dans les métaux 3d. Ce couplage étant faible dans ces systèmes, il peut être traité comme une perturbation. En général, le couplage spin-orbite est introduit de deux façons : en perturbation de la structure de bande calculée sans couplage spin-orbite ; ou alors par un calcul de bande relativiste qui tient compte du couplage spin-orbite de façon auto-cohérente (calcul ab-initio).

Les calculs de perturbations sont plus simples à manipuler et permettent de dégager l'importance relative des différentes contributions à l'anisotropie ; mais ils ne donnent en contrepartie qu'un ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie. Les calculs ab-initio qui utilisent des méthodes sophistiquées, permettent de faire des comparaisons avec des données expérimentales, mais mettent

plus difficilement en évidence les paramètres pertinents du problème ; ils servent aussi à justifier à posteriori les calculs plus simples.

Le but de notre étude consistant à évaluer les contributions à l'anisotropie dans les composés RCo_{1-x} , nous avons utilisé la méthode de perturbation avec une structure de bande simplifiée.

I.2. Les différentes contributions

Plusieurs paramètres contribuent à l'anisotropie magnétocristalline en modifiant la structure de bande :

- Le potentiel électrostatique dû à l'environnement électronique (effet du champ cristallin) a une contribution qui dépend fortement de la symétrie cristalline. Dans les matériaux massifs purs l'effet du champ cristallin est négligeable du fait de l'environnement électronique quasi-sphérique. Cet effet peut par contre devenir important dans les systèmes à faible symétrie comme les systèmes bi-dimensionnels et les films ultra-minces ainsi que les systèmes quasi-unidirectionnels.
- La symétrie cristalline peut affecter les largeurs des différentes bandes d, en modifiant les intégrales de transfert entre les orbitales d : une faible symétrie peut donc avoir un effet non négligeable sur l'anisotropie.
- Les interactions de Coulomb, à priori, dépendent des orbitales auxquelles appartiennent les électrons en interactions. Comme tout effet orbital, les interactions de Coulomb contribuent donc à l'anisotropie magnétique.

Finalement, trois paramètres sont susceptibles de modifier l'anisotropie magnétocristalline dans les composés 3d : **le champ cristallin, la symétrie cristalline et les interactions de Coulomb.**

I.3. Matériaux massifs purs

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur les matériaux massifs. La plupart des calculs traitent le couplage spin-orbite comme perturbation de la structure de bande.

L'énergie d'anisotropie dans les matériaux massifs est très faible (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} K/at) ainsi que l'anisotropie du moment orbital (de l'ordre de 10^{-4} μ_B /at) : de telles valeurs sont

inférieures d'au moins un ordre de grandeur à celles mesurées pour des surfaces ou des films et dans le composé quasi-unidimensionnel $\text{LaCo}_{1-\epsilon}$.

Les calculs de perturbations dans ces matériaux donnent les bons ordres de grandeur pour les anisotropies^[1,2]. Il existe néanmoins des cas où l'énergie d'anisotropie peut être assez grande : cela correspond aux remplissages pour lesquels l'énergie de Fermi est proche d'un niveau d'énergie dégénéré (ou quasi-dégénéré) en l'absence de couplage spin-orbite. On peut alors gagner un facteur dix dans l'anisotropie.

Des calculs ab-initio ont été aussi effectués sur les matériaux massifs purs : citons les calculs sur le Cobalt,^[3] où les énergies d'anisotropies ainsi que les moments orbitaux calculés sont en accord avec les valeurs expérimentales.

I.4. Matériau massif YCo_5

Le composé YCo_5 montre une forte anisotropie magnétocristalline de $K_1 \approx 10 \text{ K/at}$. Cette anisotropie est liée à l'existence de sites de Co de basse symétrie dans ce composé : les sites Co_I (2c) situés dans un plan de TR, sont donc fortement anisotropes (hybridation 3d-5d avec les TR) ; les sites de Co_{II} (3g) situés dans un plan de Co intercalé entre deux plans de TR, sont pratiquement isotropes^[4,5,6].

La structure cristallographique de YCo_5 étant assez complexe, les calculs d'anisotropies effectués sur ce composé sont en général des calculs ab-initio^[3,7] : ces calculs, en accord avec les résultats expérimentaux, établissent une correspondance simple entre l'énergie d'anisotropie et le moment orbital.

I.5. Surfaces, films ultra-minces

Quelques calculs tenant compte du couplage spin-orbite ont été entrepris sur des systèmes à deux dimensions. Les deux types d'approches ont été utilisées : des calculs de perturbations simples^[8,9,10] et des calculs ab-initio^[11,12,13].

Ces deux types de calculs donnent les mêmes ordres de grandeur pour l'énergie d'anisotropie (de l'ordre de 1 à 10 K/at) et pour l'anisotropie du moment magnétique orbital (de l'ordre de $0.1 \mu_B/\text{at}$). De plus, les énergies d'anisotropie calculées sont en accord avec les valeurs expérimentales.

Bruno^[10] a déterminé l'importance des différentes contributions à l'anisotropie dans les films ultra-minces. Il s'est avéré que le caractère bi-dimensionnel de la structure de bande joue un rôle prépondérant : l'anisotropie magnétocristalline dépend fortement du remplissage des bandes, c'est à dire du caractère axial ou planaire des états voisins du niveau de Fermi. L'influence du champ cristallin, bien que plus faible, reste importante (il est possible de modifier l'énergie d'anisotropie d'un facteur dix en fixant différentes valeurs du paramètre de champ cristallin).

Si Bruno obtient le bon ordre de grandeur pour l'énergie d'anisotropie, il n'obtient pas toujours le bon signe. En particulier dans le cas de films de Cobalt, il obtient une anisotropie favorisant l'aimantation dans le plan, ce qui est contraire aux observations expérimentales. La présence du substrat dont le paramètre de maille est différent de celui du réseau de Cobalt introduit des déformations dont il faut tenir compte. Ces déformations peuvent donner lieu à une anisotropie magnétique par le biais du couplage magnétoélastique : il s'agit en fait de l'anisotropie de surface introduite par Néel^[14].

I.6. Composés quasi-unidimensionnels

Les composés $\text{RCo}_{1-\epsilon}$ cristallisent dans une structure originale (fig. VI.1.)^[15] : les atomes R forment un réseau hexagonal du type ABAB tandis que les atomes de Co sont alignés en chaînes parallèles à l'axe 6. La distance Co-Co le long d'une chaîne ($2.36\text{\AA}$) est plus de deux fois plus petite que celle entre chaînes ($4.89\text{\AA}$) : les corrélations entre atomes de Co sur des chaînes distinctes sont donc faibles. On peut en première approximation décrire la structure des atomes de Co par des chaînes linéaires "isolées" les unes des autres.

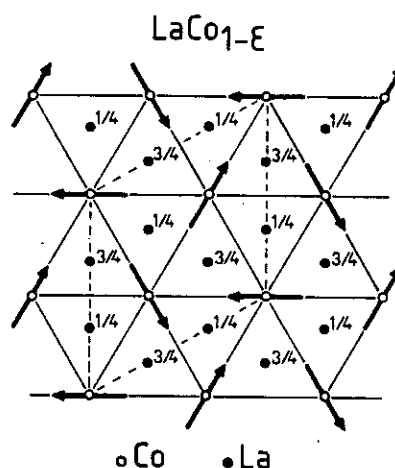


Figure VI.1. : Structure cristallographique du composé $\text{LaCo}_{1-\epsilon}$ ^[15]. Les moments des atomes de Cobalt sur une même chaîne (perpendiculaire au plan de la figure) sont parallèles.

Les chaînes de Co présentent un ordre ferromagnétique avec des moments dans le plan perpendiculaire aux chaînes. Ces chaînes forment un réseau triangulaire et sont séparées par le réseau de TR. Les interactions inter-chaînes à basse température dépendent de la Terre Rare : lorsqu'il s'agit du Lanthane, le couplage est antiferromagnétique, alors qu'il est ferromagnétique pour le Praséodyme et le Néodyme ; ce couplage se fait via l'interaction indirecte Co-La-Co (hybridation 3d-5d).

De fortes anisotropies ont été mesurées sur le composé LaCo_{1-x} : $K_1 \approx 49 \text{ K/Co}$ [16]. L'anisotropie du moment magnétique orbital n'a, par contre, pas été mesurée dans ces composés. La contribution orbitale à l'aimantation a été évaluée à $L \approx 0.3 \mu_B/\text{Co}$. L'anisotropie de cette contribution est en cours d'évaluation [17].

Quelques études théoriques ont été faites sur des chaînes de métaux 3d mais aucune ne calcule les anisotropies magnétocristallines.

En 1967, Labbé [18] a utilisé un modèle qualitatif simple (de liaisons fortes) pour décrire le magnétisme orbital dans le composé V_3Si , où les atomes de Vanadium forment des chaînes. Ce modèle, bien que sommaire, donne un bon ordre de grandeur pour la susceptibilité orbitale de V_3Si .

En 1983, Weinert et Freeman ont calculé la structure de bande des chaînes de Ni et de Fe dans l'approximation FLAPW (ondes planes augmentées dans un potentiel linéarisé) [19]. La structure de bandes obtenue est très semblable à celle qu'on obtiendrait en liaisons fortes. Ils donnent les différentes valeurs des paramètres de la structure de bande pour le Ni et le Fe. On s'attend à ce que la même structure de bande décrive correctement les chaînes de Co, puisque le Co a une structure voisine de celle de Ni et de Fe (le Co est situé entre le Ni et le Fe dans le tableau de Mendeleiev).

Comme nous venons de le voir, les anisotropies magnétiques des composés 3d semblent très sensibles à la symétrie cristalline : l'énergie d'anisotropie augmente considérablement au fur et à mesure que la symétrie baisse. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant puisque la structure de bande est singulièrement modifiée entre une structure cubique et quasi-unidirectionnelle : on s'attend donc à ce que le couplage spin-orbite agisse différemment sur ces deux types de structures.

Le but de notre étude va donc consister à calculer l'anisotropie magnétique d'une chaîne de Cobalt en utilisant une structure de bande simplifiée qui tient compte du caractère unidimensionnel. Nous utiliserons pour cela les calculs de bande de Weinert et Freeman. Et nous introduirons ensuite les paramètres susceptibles de contribuer à l'anisotropie : le champ cristallin et les interactions de Coulomb.

II. Description du modèle^[20]

II.1. Modèle de bande

On utilise le modèle de Stoner généralisé pour décrire les 5 bandes d :

$$\mathcal{H} = \sum_{k,m,\sigma} (\Delta_m + \varepsilon_m(k) - \sigma \frac{U\mu}{2}) C_{km\sigma}^+ C_{km\sigma} \quad (\text{VI.1.})$$

où $\varepsilon_m(k)$ et Δ_m sont respectivement l'énergie cinétique et le paramètre de champ cristallin de la bande m ; U est la répulsion coulombienne intrasite ; m décrit les cinq orbitales d : d_{z^2} ($m=1$), d_{xz} ($m=2$), d_{yz} ($m=3$), d_{xy} ($m=4$) et $d_{x^2-y^2}$ ($m=5$).

Si l'on choisit l'axe z le long de la chaîne, les bandes d_{xz} et d_{yz} sont dégénérées, ainsi que les bandes correspondant aux orbitales dans le plan, d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$; seule la bande d_{z^2} n'est pas dégénérée.

Weinert et Freeman ainsi que Labbé^[18] montrent que la relation de dispersion d'une bande d dans une symétrie unidimensionnelle s'écrit : $\varepsilon_m(k) = \frac{W_m}{2} \cos(ka)$ où $|W_m|$ est la largeur de la bande m , k la composante (selon z) du vecteur d'onde et a le paramètre de maille. Nous prendrons pour la suite un paramètre de maille unité. Les énergies des différentes bandes sont par conséquent reliées par : $\varepsilon_2(k) = \varepsilon_3(k) = \varepsilon_1(k) \frac{W_2}{W_1}$ et $\varepsilon_4(k) = \varepsilon_5(k) = \varepsilon_1(k) \frac{W_4}{W_1}$. Les largeurs $|W_m|$ dépendent des intégrales de transfert $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ et $V_{dd\delta}$ ^[21] : $W_1 = 8V_{dd\sigma}$, $W_2 = W_3 = 8V_{dd\pi}$, $W_4 = W_5 = 8V_{dd\delta}$

On utilise souvent les relations suivantes, assez bien vérifiées par les bandes de Ni et Fe calculées par Weinert et Freeman :

$$\frac{V_{dd\pi}}{V_{dd\sigma}} = -\frac{1}{2} \text{ et } \frac{V_{dd\delta}}{V_{dd\sigma}} = \frac{1}{10} \quad (\text{VI.2.})$$

Pour une chaîne de Co, on choisit $|W_1| = 2.7$ eV comme largeur de la bande d_{z^2} , intermédiaire entre celles du Ni et du Fe données par Weinert et Freeman. La structure de bande est donc composée de trois bandes de largeurs différentes : en particulier, la bande $m=4,5$ est très étroite ($|W_4| = |W_5| = 0.27$ eV) (fig. VI.2.).

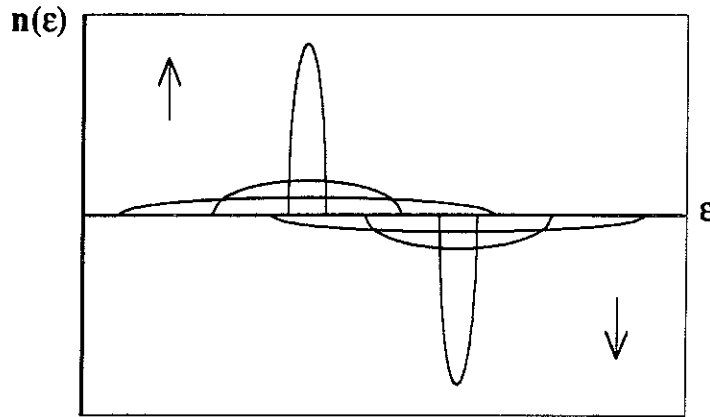


Figure VI.2 : Structure de bande pour une chaîne linéaire avec une densité d'état elliptique (éq. VI.5.)

L'hamiltonien (VI.1.) ne tient pas compte de l'hybridation intersites s-d. Cette hybridation modifie légèrement la structure de bande (elle intervient sur les largeurs des bandes s et d_{z^2} seulement : elle a pour conséquence d'augmenter la largeur de la bande s de $\frac{17}{16}$ et de diminuer celle de la bande d_{z^2} de $\frac{7}{8}$: nous l'avons donc négligée. L'hybridation s-d a aussi un effet sur le remplissage n de la bande d : elle a tendance à diminuer n . Pour une chaîne de Cobalt, on aura donc $n \leq 9$. L'effet du champ cristallin décale (transfert s-d) les énergies des différentes orbitales m de Δ_m .

En principe, la répulsion coulombienne entre électrons d dépend de l'orbitale qu'occupent les deux électrons. Dans la mesure où nous nous intéressons aux effets orbitaux, cet effet des interactions de Coulomb doit être pris en compte.

Il convient alors d'introduire les interactions de Coulomb inter- et intra-orbitales ($U_{mm'}$ et U_{mm}) ainsi que les interactions d'échanges intra-atomique $J_{mm'} = \frac{U_{mm} - U_{mm'}}{2}$. Pour les cinq orbitales d, les valeurs de $U_{mm'}$ peuvent s'exprimer en première approximation en fonction de deux paramètres seulement : $U_1 = U_{mm}$ et $U_2 = U_{mm'}$ (si $m \neq m'$) (on en déduit alors $J = J_{mm'} = \frac{U_1 - U_2}{2}$). Dans ce cas l'hamiltonien de Stoner dégénéré s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{k,m,\sigma} (\epsilon_m(k) + D_m + S_m^\sigma) C_{km\sigma}^+ C_{km\sigma} \quad (\text{VI.3.})$$

$$\text{avec } D_m = \frac{5J - U_1}{2} n_m + \frac{2U_1 - 5J}{2} n \quad \text{et} \quad S_m^\sigma = \sigma \left[\frac{U_1 - J}{2} \mu_m - \frac{J}{2} \mu \right]$$

où n_m et μ_m sont l'occupation et le moment magnétique de l'orbitale m , $n = \sum_m n_m$ et $\mu = \sum_m \mu_m$.

Le potentiel de champ moyen pour une bande (m, σ) vaut : $V_m^\sigma = D_m + S_m^\sigma$.

Nous envisagerons les deux hamiltoniens (VI.1) et (VI.3) dans notre calcul.

II.2. Choix des paramètres : rôle des différentes contributions à l'anisotropie

II.2.a. Densité d'états

En principe, pour des bandes unidimensionnelles, la densité d'états diverge en bord de bande ; en liaisons fortes, on a :

$$\rho_m^0(\epsilon) = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{W_m^2}{4} - \epsilon^2}} \quad (\text{VI.4.})$$

Les divergences en bord de bande donnent lieu à des discontinuités lorsque le niveau de Fermi est près d'un bord de bande. Pour éviter ces discontinuités (le système n'est pas réellement 1D), nous avons utilisé des densités d'états elliptiques :

$$\rho_m^0(\epsilon) = \frac{8}{\pi W_m^2} \sqrt{\frac{W_m^2}{4} - \epsilon^2} \quad (\text{VI.5.})$$

Nous verrons que l'anisotropie est essentiellement liée au caractère orbital des états situés près du niveau de Fermi. En particulier, lorsque le niveau de Fermi est loin des bords des bandes (c'est bien le cas du Cobalt), l'énergie d'anisotropie ne dépend pas de la forme de la densité d'états (voir appendice VI.B). **Nous avons donc limité notre étude aux densités d'états elliptiques.**

II.2.b. Interactions de Coulomb dépendant des orbitales

Nous avons considéré les deux cas correspondant aux hamiltoniens (VI.1.) et (VI.3.).

Nous avons commencé par vérifier que pour $n \approx 9$ l'énergie d'anisotropie (définie par $K_1 = \Delta E_{\perp} - \Delta E_{\parallel}$) ne dépend pas de façon significative du fait que les interactions de Coulomb varient avec les orbitales (voir appendice VI.B.) : nous avons donc négligé cet effet par la suite. Les calculs présentés dans les paragraphes suivants ont été fait à partir de l'hamiltonien (VI.1.) en considérant *un seul splitting* d'échange pour toutes les bandes d, égal à $-\sigma U \mu / 2$.

La valeur de U est donnée par Weinert et Freeman pour des chaînes de Ni et Fe pures : $U \approx 1$ eV. Nous avons fait varier U dans l'intervalle $0.8 \text{ eV} \leq U \leq 3 \text{ eV}$ afin d'estimer le rôle de ce paramètre sur l'anisotropie magnétique. **L'énergie d'anisotropie dépend très peu de U pourvu que U soit suffisamment grand.** Nous avons donc limité notre étude à $U = 0.8$ eV.

II.2.c. Paramètre de champ cristallin

Dans les composés RCo_{1-x} , le champ cristallin qui agit sur les atomes de Co est essentiellement dû aux ions de Terre Rare : ces ions R^{3+} vont attirer plus fortement les électrons des orbitales dans le plan que ceux des orbitales axiales. On s'attend par conséquent à ce que le champ cristallin affecte essentiellement les bandes d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ ($m=4,5$) en diminuant leur énergie ($\Delta_4 < 0$).

Weinert et Freeman ont montré que pour des chaînes de Ni et de Fe *pures*, le champ cristallin augmentait l'énergie de ces bandes ($m=4,5$). Le décalage Δ dû au champ cristallin a été évalué à $\Delta = +0.4$ eV. Ce calcul nous donne l'ordre de grandeur de Δ .

Nous avons finalement introduit dans notre modèle un paramètre de champ cristallin Δ tel que $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = 0$ et $\Delta_4 = \Delta_5 = \Delta$. Nous avons ensuite considéré ce paramètre Δ variable : nous avons étudié l'effet de son signe et de son amplitude sur l'anisotropie. Les valeurs de Δ ont été prises dans l'intervalle $0.2 \text{ eV} \leq |\Delta| \leq 1 \text{ eV}$.

III. Théorie perturbative de l'anisotropie magnétocristalline et du moment orbital et de spin

III.1. Le couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et du déblocage du moment magnétique orbital des matériaux ferromagnétiques. Ce couplage s'écrit :

$$V = \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i = V^z + V^\perp \quad (\text{VI.6.})$$

avec $V^z = \lambda \sum_i L_i^z S_i^z$ et $V^\perp = \frac{\lambda}{2} \sum_i (L_i^+ S_i^- + L_i^- S_i^+)$ et où L_i et S_i sont les opérateurs

moment orbital et de spin. Les états de bases sont les fonctions atomiques centrées sur chaque site i et orthonormées $|i, m, \sigma\rangle$. Les fonctions de Bloch sont alors définies par :

$$|k, m, \sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(ik \cdot \mathbf{R}_i) |i, m, \sigma\rangle \quad (\text{VI.7.})$$

L'hamiltonien du couplage spin-orbite est donné par :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{s-o} &= \sum_{i, m, m', \sigma, \sigma'} \langle i, m, \sigma | \lambda \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | i, m', \sigma' \rangle C_{im\sigma}^+ C_{im'\sigma'} \\ &= \sum_{m, m', \sigma, \sigma'} \langle m, \sigma | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m', \sigma' \rangle \sum_k C_{km\sigma}^+ C_{km'\sigma'} \end{aligned} \quad (\text{VI.8.})$$

Les éléments de matrice $\langle m, \sigma | L \cdot S | m', \sigma' \rangle$ sont donnés dans l'appendice N°1. (Les fonctions $|m, \sigma\rangle$ se réfèrent implicitement au même point).

III.2. Calcul de perturbation

Dans les métaux de transition 3d, la constante du couplage spin-orbite est faible et peut être considéré comme une perturbation. On précisera plus loin la validité de cette approximation.

Les corrections à l'énergie au premier ordre des perturbations ΔE_1 ne sont pas nulles : le couplage spin-orbite au premier ordre en perturbations lève la dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ en les décalant de $\pm\lambda/2$ et $\pm\lambda$ respectivement (contribution due à V^z seulement). Ces décalages étant très faibles par rapport aux différentes largeurs de bandes, les remplissages des bandes $m=2,3,4$ et 5 varient peu et les termes en λ dans l'énergie ΔE_1 se compensent : ΔE_1 varie alors en λ^2 .

La correction à l'énergie au second ordre des perturbations ΔE_2 (contributions dues à V^z et $V^\perp$) est donnée par la formule classique :

$$\Delta E_2 = \sum_{\text{exc}} \frac{|\langle \text{fond} | \mathcal{H}_{s-o} | \text{exc} \rangle|^2}{E_{\text{fond}} - E_{\text{exc}}} \quad (\text{VI.9.})$$

où $|\text{fond}\rangle$ et $|\text{exc}\rangle$ représentent les états fondamental et excité et E_{fond} et E_{exc} sont les énergies correspondantes pour le système non perturbé.

La correction à l'énergie $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ est d'ordre 2 en λ .

La valeur moyenne du moment orbital $\langle L_\zeta \rangle$ le long de la direction de quantification $O\zeta$ étant nulle dans l'état non perturbé, il reste les contributions provenant de la levée de dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$, $\langle L_\zeta \rangle_1$, et celle due aux perturbations du premier ordre $\langle L_\zeta \rangle_2$:

$$\langle L_\zeta \rangle_2 = \sum_{\text{exc}} \langle \text{fond} | L_\zeta | \text{exc} \rangle \frac{\langle \text{exc} | \mathcal{H}_{s-o} | \text{fond} \rangle}{E_{\text{fond}} - E_{\text{exc}}} + \text{CC} \quad (\text{VI.10.})$$

où CC symbolise le complexe conjugué. Les deux contributions $\langle L_\zeta \rangle_1$ et $\langle L_\zeta \rangle_2$ sont d'ordre 1 en λ (pour les mêmes raisons que pour l'énergie d'anisotropie).

Enfin, le couplage spin-orbite introduit des variations δS_ζ de la valeur moyenne du moment magnétique de spin :

$$\delta S_\zeta = \langle S_\zeta \rangle_{\lambda=0} - \langle S_\zeta \rangle_{\lambda \neq 0} \quad (\text{VI.11.})$$

Plusieurs contributions participent à δS_ζ : la valeur moyenne de spin dans l'état non perturbé, celle due à la levée de dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ ainsi que celle due aux

perturbations du premier ordre. Les expressions des différentes contributions sont données dans l'appendice VI.C. On montre alors que la variation du moment de spin δS_z est en λ^2 : **l'anisotropie du moment de spin est négligeable devant celle du moment orbital.** Nous n'en tiendrons pas compte dans nos calculs.

Afin de calculer l'énergie d'anisotropie et l'anisotropie du moment orbital, nous avons distingué les contributions des termes V^z et $V^\perp$ ainsi que l'ordre des perturbations à l'énergie et au moment orbital.

Nous avons pris comme valeur de λ celle donnée par Bruno pour les métaux 3d^[10] soit $\lambda=0.05$ eV. La valeur de λ n'est pas connue avec précision et peut varier d'un métal 3d à un autre : aussi avons-nous tracé les courbes en unité de λ^2 (ou λ).

Les calculs de perturbations sont justifiés si la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est suffisamment important : c'est le cas tant que l'interaction spin-orbite couple des états ayant une différence d'énergie supérieure à λ . En particulier, ce calcul n'est pas valable pour des valeurs de U/W_1 trop faibles ou lorsque le niveau de Fermi est proche d'un point dégénéré. Nous allons donc présenter les résultats dans le cas général puis dans le cas d'un niveau de Fermi proche d'un point dégénéré.

III.2.a. Cas général

Si le niveau de Fermi est loin d'un point dégénéré nous obtenons les résultats suivants :

- (i) Quand le moment magnétique est dirigé suivant la direction z , V^z lève la dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$; les bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ se séparent en deux bandes qui se déduisent de la première respectivement par translation de $\pm\lambda/2$ et $\pm\lambda$. V^z contribue donc à l'énergie au premier ordre des perturbations :

$$\Delta E_{//1} = -\lambda^2 \sum_{\sigma} \left[\frac{\rho_2^{\sigma}(\epsilon_f)}{4} + \rho_4^{\sigma}(\epsilon_f) \right] \quad (\text{VI.12.})$$

où $\rho_2^{\sigma}(\epsilon_f)$ et $\rho_4^{\sigma}(\epsilon_f)$ sont les densités d'état au niveau de Fermi des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ respectivement et de spin σ . Les densités d'état $\rho_m^{\sigma}(\epsilon)$ s'écrivent à partir des densités $\rho_m^0(\epsilon)$ (éq. VI.5.) : $\rho_m^{\sigma}(\epsilon) = \rho_m^0(\epsilon + \sigma U\mu/2 - \Delta_m)$.

Une autre contribution à l'énergie provient du terme $V^\perp$ au second ordre des perturbations :

$$\Delta E_{//2} = \lambda^2 \sum_{\sigma} \left[I^{\sigma}(2,4) + \frac{3}{2} I^{\sigma}(1,2) \right] \quad (\text{VI.13.})$$

où $I^{\sigma}(m,m') = \sum_k \frac{f(\epsilon_m^{\sigma}(k)) - f(\epsilon_{m'}^{-\sigma}(k))}{\epsilon_m^{\sigma}(k) - \epsilon_{m'}^{-\sigma}(k)}$ avec $\epsilon_m^{\sigma}(k) = \epsilon_m(k) - \sigma U\mu/2$ et où $f(\epsilon)$ est

la fonction de Fermi.

La contribution totale vaut alors $\Delta E_{//} = \Delta E_{//1} + \Delta E_{//2}$.

(ii) Si le moment magnétique est perpendiculaire à la chaîne, V^z et $V^\perp$ contribuent tous deux au second ordre des perturbations :

$$\Delta E_{\perp 2} = \lambda^2 \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} [I^{\sigma}(2,4) + J^{\sigma}(2,4)] + \frac{3}{4} [I^{\sigma}(1,2) + J^{\sigma}(1,2)] + \frac{1}{2} I^{\sigma}(2,2) + 2 I^{\sigma}(4,4) \right] \quad (\text{VI.14.})$$

où $I^{\sigma}(m,m')$ a été défini plus haut et où $J^{\sigma}(m,m') = \sum_k \frac{f(\epsilon_m^{\sigma}(k)) - f(\epsilon_{m'}^{\sigma}(k))}{\epsilon_m^{\sigma}(k) - \epsilon_{m'}^{\sigma}(k)}$

À partir de ces différentes contributions à l'énergie, on calcule le coefficient d'anisotropie $K_1 = \Delta E_{\perp} - \Delta E_{//}$.

On calcule le moment magnétique orbital selon le même schéma :

(i) Quand le moment magnétique est dirigé le long de la chaîne

$L_{//} = \lambda [\rho_2^{\downarrow}(\epsilon_f) - \rho_2^{\uparrow}(\epsilon_f) + 2 (\rho_4^{\downarrow}(\epsilon_f) - \rho_4^{\uparrow}(\epsilon_f))]$. Cette contribution provient de la levée de dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ due au couplage spin-orbite.

(ii) Quand le moment magnétique est perpendiculaire à la chaîne

$L_{\perp} = \lambda \sum_{\sigma} [2\sigma J^{\sigma}(2,4) + 3\sigma J^{\sigma}(1,2)]$. Cette contribution provient des perturbations au premier ordre.

On en déduit la valeur moyenne L et l'anisotropie L_A du moment orbital $L = (L_{//} + L_{\perp})/2$ et $L_A = L_{//} - L_{\perp}$.

L'anisotropie du moment orbital est d'ordre λ ; elle est donc bien un ordre de grandeur supérieure à celle du moment de spin (voir l'appendice VI.C.).

III.2.b. Calcul au voisinage d'un point dégénéré

Nous nous plaçons maintenant à un remplissage pour lequel le niveau de Fermi se trouve exactement sur le point dégénéré en l'absence de couplage spin-orbite. Nous avons tout d'abord vérifié que le niveau de Fermi était toujours éloigné d'un tel point dégénéré pour des remplissages autour de $n=9$, correspondant à celui du Cobalt.

Nous avons néanmoins calculé l'énergie d'anisotropie près d'un point dégénéré afin d'estimer son ordre de grandeur. Nous avons considéré deux cas. Les détails sont reportés dans l'appendice VI.D.

- (i) Nous avons tout d'abord considéré le cas simple correspondant à $n=2.5$ et $n=7.5$ avec $\Delta=0$: si le splitting est suffisamment grand, les cinq bandes se coupent exactement sur le niveau de Fermi. Cela correspond au milieu de bande ($k_f=\pi/2$) et à des énergies de Fermi $\varepsilon_f=-U\mu/2$ pour $n=2.5$ et $\varepsilon_f=U\mu/2$ pour $n=7.5$ (fig.VI.3.a.).

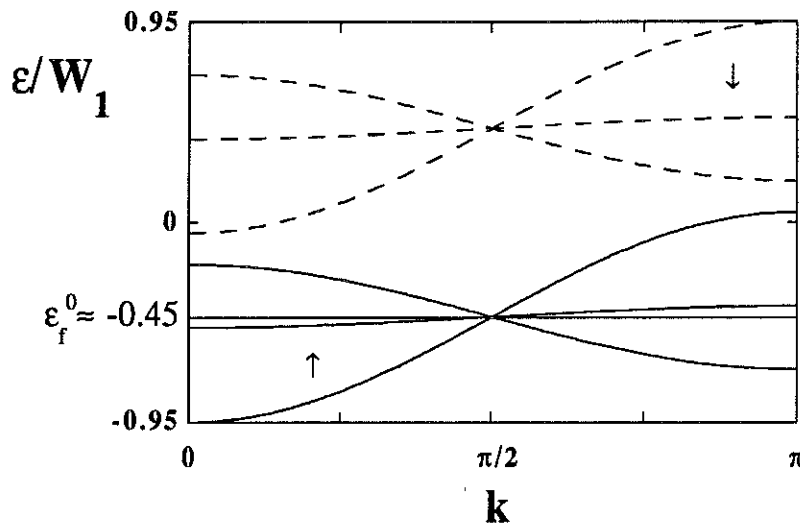


Figure VI.3.a. : Énergies des orbitales d en fonction du vecteur d'onde k pour $\lambda=0$. La position du niveau de Fermi correspond à $n=2.5$, pour les paramètres $W_1=2.7\text{eV}$, $U=0.8\text{eV}$ et $\lambda=0.05\text{eV}$. Les traits pleins et pointillés indiquent des bandes de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ respectivement.

Dans ce cas, le terme V^z du couplage spin-orbite lèvent la dégénérescence de quatre bandes autour du point dégénéré (les bandes $m=2,3$ et $m=4,5$ sont décalées de $\pm\lambda/2$ et $\pm\lambda$ respectivement) et donne ainsi une contribution à K_1 de la forme $K_1=A\lambda^2+B\lambda^2\ln(\lambda)$ où A et B dépendent des différentes largeurs de bande, des densités d'états et de leurs dérivées au niveau de Fermi.

Evidemment, il est important de souligner qu'on ne rencontre jamais un tel cas dans les composés réels : dans les structures de bandes réelles, il n'existe pas de points dégénérés cinq fois en l'absence de couplage spin-orbite.

- (ii) Nous avons aussi considéré le cas de la figure VI.3.b. correspondant à un remplissage $n=5.4$. Ici, les bandes $m=2,3$ de spins dirigés vers le haut intersectent la bande $m=1$ de spin opposé au niveau de Fermi.

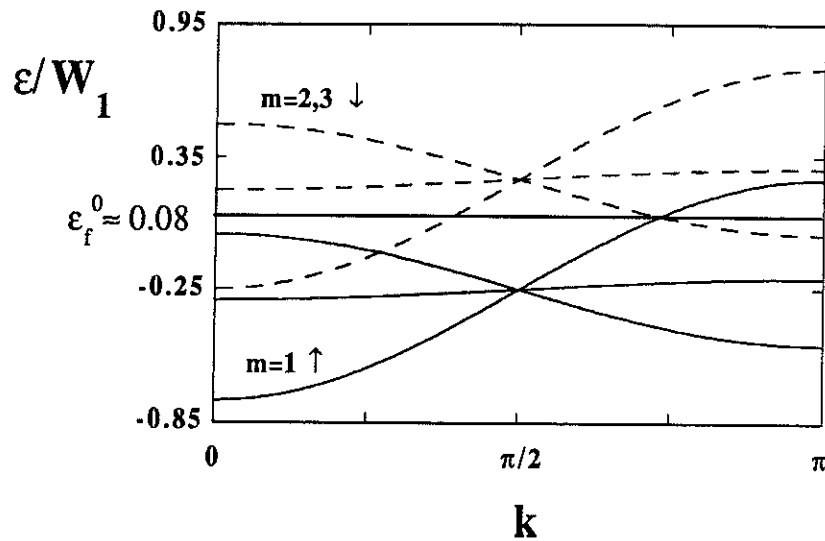


Figure VI.3.b. : Énergies des orbitales d en fonction du vecteur d'onde k pour $\lambda=0$. La position du niveau de Fermi correspond à : $n=5.4$, pour les paramètres $W_1=2.7\text{eV}$, $U=0.8\text{eV}$ et $\lambda=0.05\text{eV}$. Les traits pleins et pointillés indiquent des bandes de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ respectivement

Nous trouvons la même dépendance pour K_1 , avec des coefficients A' et B' différents : $K_1=A'\lambda^2+B'\lambda^2\ln(\lambda)$.

Dans les deux cas (i) et (ii) nous trouvons de fortes anisotropies positives. Si on prend comme paramètres, $W_1=2.7\text{ eV}$, $U=0.8\text{ eV}$ et $\lambda=0.05\text{ eV}$, on obtient : $K_1\approx+30\text{ K/at}$ pour $n=5.4$ et $K_1\approx+50\text{ K/at}$ pour $n=2.5$

Il faut néanmoins souligner que K_1 dépend fortement de la valeur de λ à cause justement du terme en $\lambda^2\ln(\lambda)$. En particulier, si on prend $\lambda=0.01\text{ eV}$, K_1 s'annule pour $n=2.5$ alors qu'il reste encore fort et positif pour $n=2$ et $n=3$. Le terme $\lambda^2\ln(\lambda)$ provient en fait de l'existence d'un gap entre deux bandes au moins (voir fig.AVI.D.1.b et c de l'appendice VI.D) et n'existe qu'à une dimension. **Finalement, l'influence des points dégénérés est plus grande à une dimension qu'à deux ou trois dimensions.**

IV. Résultats et discussion

Les intégrations dans l'espace réciproque ont été effectuées à l'aide d'un maillage de la zone de Brillouin. Il nous faut prendre au moins 5000 points dans la zone de Brillouin réduite pour obtenir une précision de 10^{-2} K/at sur le coefficient K_1 . Les calculs ont été réalisés à partir de la structure de bande du paragraphe II en prenant une densité d'état elliptique (éq. VI.5.) et un seul paramètre de Coulomb pour toutes les bandes : $U=0.8$ eV. Les valeurs des autres paramètres sont : $|W_1|=2.7$ eV et $\lambda=0.05$ eV. Le seul paramètre variable est le paramètre de champ cristallin dont les bornes sont : $0.2 \text{ eV} \leq |\Delta| \leq 1 \text{ eV}$.

IV.1. Énergie d'anisotropie

Les résultats sont montrés sur la figure VI.4. pour les valeurs de $\Delta=0$ et $\Delta=-0.4$ eV.

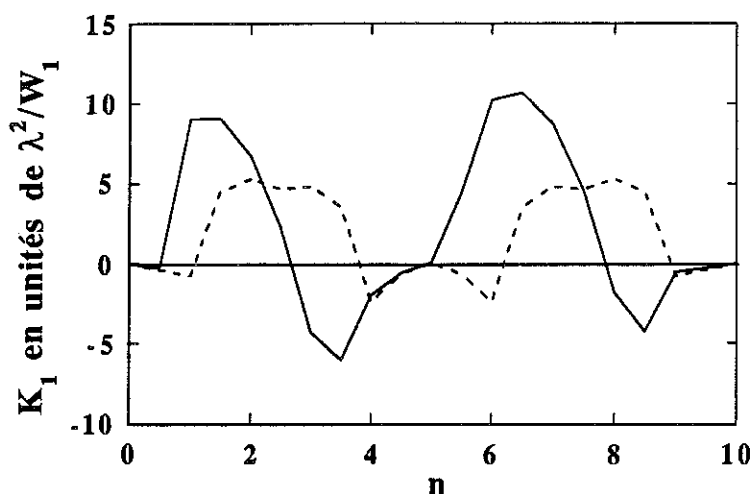


Figure VI.4. : Coefficient d'anisotropie K_1 en fonction du remplissage pour $\Delta=0$ (pointillés) et $\Delta=-0.4$ eV (traits pleins). On a pris $U=0.3 W_1$ et les unités sont en $\frac{\lambda^2}{W_1}$ (par maille élémentaire)

Cette figure met en évidence de fortes anisotropies d'un ordre de grandeur supérieures à celles mesurées dans les matériaux massifs : on obtient des anisotropies $|K_1| \geq 10$ K/at, alors que $|K_1| \leq 1$ K/at dans les matériaux massifs^[22].

Le signe de K_1 dépend du remplissage et du paramètre de champ cristallin : l'anisotropie dans une chaîne linéaire peut favoriser aussi bien l'axe z de la chaîne que le plan qui lui est perpendiculaire.

L'énergie d'anisotropie dépend aussi du paramètre de champ cristallin Δ . Nous avons vérifié que K_1 ne dépend pas trop de l'amplitude de Δ pour des valeurs de Δ "réalistes" ($0.2 \text{ eV} \leq |\Delta| \leq 1 \text{ eV}$) ; aussi, avons nous fixé $\Delta : \Delta = \pm 0.4 \text{ eV}$. Par contre, K_1 dépend sensiblement du signe de Δ .

À cause de la symétrie entre les deux bandes de spins opposés, la courbe correspondant à $\Delta > 0$ se déduit de celle avec $\Delta < 0$ par une symétrie électron-trou. Nous n'avons donc représenté que le cas $\Delta > 0$ sur la figure VI.4. Le signe de Δ joue un rôle important sur le signe et l'amplitude de K_1 pour un remplissage donné. En comparant les courbes de la figure VI.4., on peut voir que le champ cristallin augmente l'énergie d'anisotropie d'un facteur deux.

Le fait que l'anisotropie ne dépende que faiblement de U indique (voir éq. VI.13. et VI.14.) que la contribution des termes sans spin-flip $J^\sigma(m, m')$ est plus grande (en valeur absolue) que celle des termes avec spin-flip $I^\sigma(m, m')$: le terme $\Delta E_\perp - \Delta E_{//2}$ est par conséquent négatif.

D'autre part, le terme d'énergie $\Delta E_{//1}$ donne une contribution positive à K_1 , qui dépend fortement de la densité d'états au niveau de Fermi. Cette énergie $\Delta E_{//1}$ peut être très grande lorsque le niveau de Fermi est proche du maximum de la densité d'états : c'est en particulier le cas lorsque l'énergie de Fermi se trouve dans la bande étroite $m=4,5$, c'est à dire lorsque $2 \leq n \leq 3$ et $7 \leq n \leq 8$ (pour $\Delta=0$).

Or, pour ces remplissages K_1 est largement positif : la contribution de $\Delta E_{//1}$ l'emporte sur celle de $\Delta E_\perp - \Delta E_{//2}$. Par contre, si le niveau de Fermi ne se trouve ni dans les bandes $m=4,5$, ni dans les bandes $m=2,3$, $\Delta E_{//1}=0$ et $K_1 = \Delta E_\perp - \Delta E_{//2}$ lequel est négatif : c'est le cas par exemple lorsque le remplissage $n \leq 1$, $4 \leq n \leq 6$, $n \geq 9$ (pour $\Delta=0$).

Le raisonnement précédent s'applique aussi lorsqu'on introduit un champ cristallin $\Delta < 0$. Dans ce cas la courbe de K_1 est "décalée" vers la gauche : les remplissages correspondant à un niveau de Fermi dans la bande étroite $m=4,5$ sont donc plus faibles ($1 \leq n \leq 2$ et $6 \leq n \leq 7$).

Enfin, le signe et l'amplitude de K_1 sont directement reliés à la forme particulière de la bande dans une chaîne linéaire : comme les bandes $m=1$ et $m=4,5$ ont des largeurs très différentes, les densités d'états au niveau de Fermi varient beaucoup avec le remplissage.

Afin de comparer ces résultats aux valeurs de l'anisotropie dans les composés RCo_{1-x} , il faut se placer à des remplissages proches de $n \leq 9$ (les atomes de Co métallique possèdent en fait moins de 9 électrons 3d du fait de l'hybridation s-d). Dans les composés RCo_{1-x} , l'anisotropie favorise le plan perpendiculaire. Il est clair que pour avoir des valeurs de K_1 négatives dans notre modèle pour $n \leq 9$, il faut prendre $\Delta < 0$. Ceci est en accord avec le signe de Δ dans ces composés.

La valeur de K_1 (pour les paramètres fixés fig.VI.4.) est de l'ordre de $K_1 \approx -20$ K/Co pour $n \leq 9$, soit plus faible que l'anisotropie mesurée dans les composés $\text{RCo}_{1-\varepsilon}$ ($K_1 \approx -49$ K/Co). Notre modèle est néanmoins beaucoup trop simplifié pour que l'on puisse faire des comparaisons quantitatives. De plus, les valeurs de la largeur W_1 de la bande d_{z^2} ainsi que celle de la constante du couplage spin-orbite λ ne sont pas bien connues dans les composés $\text{RCo}_{1-\varepsilon}$: les valeurs que nous avons prises ne donnent donc que des ordres de grandeur. Ce calcul nous semble satisfaisant dans la mesure où nous obtenons le bon ordre de grandeur pour l'énergie d'anisotropie dans les composés $\text{RCo}_{1-\varepsilon}$.

IV.2. Moment orbital

Nous avons reporté sur la figure VI.5. la valeur moyenne L et l'anisotropie L_A du moment orbital. Nous nous sommes intéressés uniquement au cas $\Delta = -0.4$ eV pour lequel l'énergie d'anisotropie calculée est bien en accord avec les valeurs expérimentales.

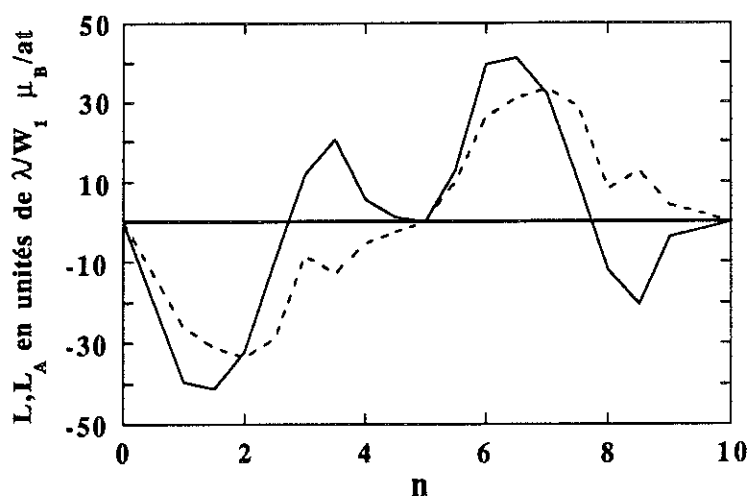


Figure VI.5. : Moyenne L (pointillés) et anisotropie L_A (traits pleins) du moment orbital en fonction du remplissage. On a pris $U=0.3 W_1$ et $\Delta=-0.4$ eV. Les unités sont en λ/W_1 (μ_B/at)

Pour une chaîne de Cobalt, on obtient $L \geq 0.1 \mu_B/\text{Co}$, en accord avec les valeurs de L mesurées dans $\text{LaCo}_{1-\varepsilon}$: $L \approx 0.3 \mu_B/\text{at}$ ^[17]. Le signe et l'amplitude de la contribution orbitale à l'aimantation est du même ordre de grandeur que celle des matériaux massifs de Co pur^[3,22] et que celle des films ultra-minces de Co^[10]. Ceci montre qu'il existe une importante contribution orbitale isotrope à l'aimantation, peu affectée par la structure de bande.

Le résultat le plus important de la figure VI.5. est le fait que nous obtenons de **fortes anisotropies du moment orbital L_A** . Pour des chaînes de Co, L_A vaut $L_A \approx -0.1 \mu_B/\text{Co}$. L_A est deux ordres de grandeur supérieur à l'anisotropie orbitale mesurée dans le Co pur $L_A \approx 10^{-3} \mu_B/\text{at}$ ^[22]. La comparaison avec des valeurs expérimentales n'est pas possible puisque L_A n'a pu être mesurée dans RCo_{1-x} . Néanmoins, dans la mesure où l'énergie d'anisotropie et le déblocage du moment orbital trouvent tous deux leur origine dans le couplage spin-orbite, on pouvait s'attendre à des effets comparables pour ces deux grandeurs : les valeurs de K_1 étant au moins d'un ordre de grandeur supérieures à celles des métaux purs, les valeurs de L_A devaient l'être aussi.

La figure VI.5. montre d'ailleurs clairement **une forte connection entre l'énergie d'anisotropie K_1 et l'anisotropie du moment orbital L_A** . Cela apparaît en fait dans les équations (cf Appendice VI.C.) : on peut montrer que $L_A \approx \pm \alpha K_1$ où $\alpha \approx 4 \mu_B/\lambda$ et où le signe "+" correspond à $n > 5$ et le signe "-" à $n < 5$. La même relation avait été mise en évidence par Bruno^[10] pour des systèmes bi-dimensionnels. Elle s'applique aussi aux matériaux massifs puisque pour le Fer et le Nickel on a (aussi bien théoriquement qu'expérimentalement) $K_1/L_A \approx 0.02$ à $0.12 \text{ eV}/\mu_B$ soit $K_1/L_A \approx \lambda/\mu_B$ ^[23].

V. Conclusion

Nous montrons dans ce chapitre que les **particularités de la structure de bande à une dimension sont à l'origine des fortes anisotropies** (en énergie et du moment orbital) dans les chaînes de Cobalt. Si l'anisotropie dépend du **remplissage** des bandes 3d et du **signe** du paramètre de champ cristallin Δ , elle dépend peu du fait que les interactions de Coulomb varient avec les orbitales et des valeurs de U et Δ (pourvu qu'elles soient suffisamment grandes).

Les valeurs des énergies d'anisotropie obtenues à l'aide de notre modèle sont en accord avec les énergies mesurées dans les composés LaCo_{1-x} : elles sont bien d'un ordre de grandeur supérieures à celles des métaux purs massifs et favorisent bien le plan perpendiculaire aux chaînes. Notre modèle est donc satisfaisant dans la mesure où nous obtenons le bon ordre de grandeur pour l'énergie d'anisotropie en utilisant une structure de bande simplifiée. Bien entendu, il n'est pas question de faire des comparaisons quantitatives avec les valeurs expérimentales : il faudrait pour cela utiliser une structure de bande plus réaliste. Nos calculs montrent néanmoins que **l'effet prépondérant dans l'anisotropie magnétocristalline des métaux 3d quasi-unidimensionnels est proprement itinérant** : il est dû à l'existence d'états de bandes différents, des états quasilocalisés pour les orbitales planaires, et des états délocalisés pour les orbitales

axiales. Ce résultat est en fait plus général. Bruno^[10] a montré dans un modèle similaire que le caractère itinérant des électrons est aussi à l'origine des fortes anisotropies des films de Cobalt.

Appendice VI.A

Éléments de matrice du couplage spin-orbite

En reprenant les notations du paragraphe II du Chapitre VI, [$m=1$ (d_{z^2}), $m=2$ (d_{xz}), $m=3$ (d_{yz}), $m=4$ (d_{xy}), $m=5$ ($d_{x^2-y^2}$)], on obtient les éléments de matrice suivants :

I. Lorsque l'axe de quantification du spin ζ est perpendiculaire à l'axe x :

$L \cdot S$	$1 \uparrow$	$2 \uparrow$	$3 \uparrow$	$4 \uparrow$	$5 \uparrow$
$1 \uparrow$	0	0	0	0	0
$2 \uparrow$	0	0	$-\frac{i}{2}$	0	0
$3 \uparrow$	0	$\frac{i}{2}$	0	0	0
$4 \uparrow$	0	0	0	0	i
$5 \uparrow$	0	0	0	$-i$	0

$L \cdot S$	$1 \uparrow$	$2 \uparrow$	$3 \uparrow$	$4 \uparrow$	$5 \uparrow$
$1 \downarrow$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0
$2 \downarrow$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$3 \downarrow$	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$
$4 \downarrow$	0	$-\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0
$5 \downarrow$	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$	0	0

II. Lorsque l'axe de quantification du spin ζ est parallèle à l'axe x :

$L \cdot S$	$1 \uparrow$	$2 \uparrow$	$3 \uparrow$	$4 \uparrow$	$5 \uparrow$
$1 \uparrow$	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0
$2 \uparrow$	0	0	0	$\frac{i}{2}$	0
$3 \uparrow$	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	$-\frac{i}{2}$
$4 \uparrow$	0	$-\frac{i}{2}$	0	0	0
$5 \uparrow$	0	0	$\frac{i}{2}$	0	0

$L \cdot S$	$1 \uparrow$	$2 \uparrow$	$3 \uparrow$	$4 \uparrow$	$5 \uparrow$
$1 \downarrow$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
$2 \downarrow$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$-\frac{i}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$3 \downarrow$	0	$\frac{i}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0
$4 \downarrow$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	i
$5 \downarrow$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-i$	0

Les autres tableaux se déduisent par les symétries suivantes :

$$\begin{aligned}
 \langle m_1, -\sigma | L \cdot S | m_2, -\sigma \rangle &= \langle m_1, \sigma | L \cdot S | m_2, \sigma \rangle^* \\
 \langle m_1, -\sigma | L \cdot S | m_2, \sigma \rangle &= -\langle m_1, \sigma | L \cdot S | m_2, -\sigma \rangle^* \\
 \langle m_1, \sigma_1 | L \cdot S | m_2, \sigma_2 \rangle &= -\langle m_1, \sigma_1 | L \cdot S | m_2, \sigma_2 \rangle
 \end{aligned}$$

Appendice VI.B

Effet de la forme de la densité d'états et des interactions coulombiennes sur l'énergie d'anisotropie d'une chaîne linéaire

I. Effet de la densité d'états

Les énergies d'anisotropie K_1 sont reportées figure AVI.1. pour les deux densités d'états.

La densité d'états correspondant à la vraie structure de bande présente des anomalies pour des remplissages $2 \leq n \leq 3$ où le niveau de Fermi se trouve proche d'une divergence de la densité d'états.

Pour les autres remplissages, les valeurs des anisotropies magnétiques sont très voisines.

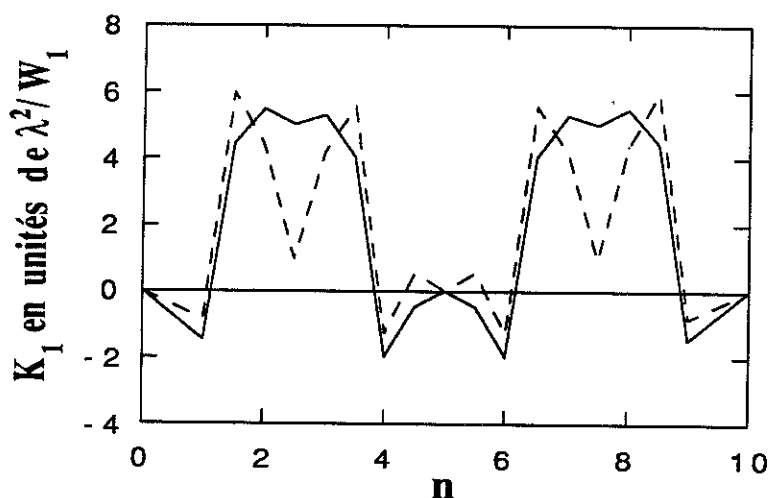


Figure AVI.B.1. : Coefficient d'anisotropie K_1 en fonction du remplissage pour $\Delta=0$. En pointillés, le cas de la densité d'états 1D (éq. VI.13.) et en traits pleins celui de la densité d'états elliptique (éq. VI.14.). On a pris $U=1.4$ eV. Les unités sont en λ^2/W_1

II. Effet des interactions coulombiennes

En général, les interactions coulombiennes intra-sites dépendent des orbitales m et m' auxquelles appartiennent les électrons en interaction. On peut montrer que cet effet introduit des décalages D_m et des "splittings" d'échange S_m^σ pour les bandes (m, σ) :

$$D_m = \frac{5J - U_1}{2} n_m + \frac{2U_1 - 5J}{2} n$$

$$S_m^\sigma = \sigma \left[\frac{U_1 - J}{2} \mu_m - \frac{J}{2} \mu \right]$$

où n_m et μ_m sont l'occupation et le moment magnétique de l'orbitale m , $n = \sum_m n_m$, $\mu = \sum_m \mu_m$,
 $U_1 = U_{mm}$, $U_2 = U_{mm'}$ et $J = J_{mm'} = \frac{U_1 - U_2}{2}$.

Dans ce cas, la structure de bande n'est pas aussi simple qu'avec une seule interaction U : les deux bandes m et m' de même spin σ sont décentrées de $D_m + S_m^\sigma - D_{m'} - S_{m'}^\sigma$ (si ce terme est positif, la bande m a une énergie plus élevée que la bande m') ; les deux bandes m de spin σ et $-\sigma$ sont "splittées" de $2S_m^\sigma$.

Le cas général où le niveau de Fermi "coupe" beaucoup de bandes d est en fait assez compliqué à interpréter : il est difficile de discerner les contributions de chacune des bandes (m, σ) à l'énergie d'anisotropie. Aussi nous sommes nous limités au cas $n \approx 9$ correspondant au composé $\text{LaCo}_{1-\epsilon}$.

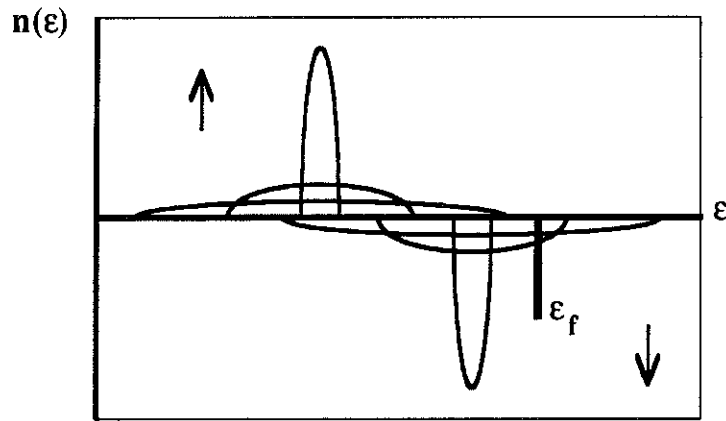


Figure AVI.B.2. : Position du niveau de Fermi pour $n \approx 9$ dans le modèle de Stoner non dégénéré. On a prit $U \approx 1$ eV.

Dans le modèle de Stoner non dégénéré (éq. VI.1) lorsque $n \approx 9$ et $U \approx 1$ eV, le niveau de Fermi "coupe" seulement les bandes $m=1$ et $m=2,3$ de spin $\downarrow$ (voir Fig.AVI.B.2) et l'on a :

$$\begin{array}{ll} \mu_1 = 2 - n_1 & n_1 \approx 1.7 \\ \mu_2 = \mu_3 = 2 - n_2 & n_2 = n_3 \approx 1.65 \\ \mu_4 = \mu_5 = 0 & n_4 = n_5 = 2 \end{array}$$

Dans le modèle de Stoner dégénéré (éq. VI.3) lorsque $n \approx 9$, $U \approx 1$ eV et $J \approx 0.1$ eV, le niveau de Fermi "coupe" encore les bandes $m=1$ et $m=2,3$ de spin $\downarrow$: les "splittings" $2S_1^\downarrow$ et $2S_2^\downarrow$ sont suffisamment grands pour que ϵ_f ne coupe pas les bandes de spin $\uparrow$.

Les modifications apportées par les interactions de Coulomb dépendant des orbitales (U_1 et U_2) sur le "splitting" d'échange est donc faible. De toutes les façons, nous avons vu au paragraphe IV.1. que la contribution des termes avec spin-flip dans l'énergie d'anisotropie est négligeable devant celle des termes sans spin-flip.

Les interactions de Coulomb U_1 et U_2 par contre introduisent des décalages entre les bandes de même spin σ (sorte de pseudo-champ cristallin) qui peuvent jouer un rôle important dans l'énergie d'anisotropie. Néanmoins, le décalage entre les bandes $m=1$ et $m=2,3$ de spin $\downarrow$ est faible. On peut l'estimer à : $D_1 - D_2 + S_1^\downarrow - S_2^\downarrow \approx 2J(n_1 - n_2) \approx 0.05$ eV ; il est donc bien plus faible que le décalage dû au champ cristallin ($\Delta \approx 0.4$ eV). De plus, il a tendance à dépeupler la bande $m=2,3$ au profit de la bande $m=1$: un tel transfert d'électrons, nous l'avons vu au paragraphe IV.1., favorise une anisotropie dans le plan perpendiculaire à la chaîne, et renforce la valeur de K_1 obtenue.

Enfin, pour $n \approx 9$, le modèle de Stoner non-dégénéré avec un seul et même "splitting" d'échange pour toutes les orbitales d est une bonne approximation. Ce modèle aurait plutôt tendance à sous-estimer l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à la chaîne.

Appendice VI.C

Anisotropie du moment magnétique orbital et du moment de spin

On choisit ζ comme axe de quantification. Le spin σ est pris le long de ζ . Nous considérons successivement ζ dans la direction parallèle ($\zeta=//$) et perpendiculaire ($\zeta=\perp$).

I. Le moment orbital

La valeur moyenne de la composante du moment orbital parallèle à la direction $O\zeta$, L_ζ , s'écrit au premier ordre des perturbations :

$$\begin{aligned} \langle L_\zeta \rangle &= \sum_{exc} \langle \text{fond} | L_\zeta | exc \rangle \frac{\langle exc | \mathcal{H}_{s-o} | \text{fond} \rangle}{E_{\text{fond}} - E_{exc}} + CC \\ &= \sum_{k, m_1 \neq m_2, \sigma} \langle m_1 \sigma | L_\zeta | m_2 \sigma \rangle \frac{\langle m_2 \sigma | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m_1 \sigma \rangle}{\epsilon_{m_1}^\sigma(k) - \epsilon_{m_2}^\sigma(k)} \cdot [f(\epsilon_{m_2}^\sigma(k)) - f(\epsilon_{m_1}^\sigma(k))] + CC \end{aligned}$$

où $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi et $\epsilon_m^\sigma(k)$ les énergies propres des états $|km\sigma\rangle$. On ne retient que les termes $\langle m_1 \sigma | L_\zeta | m_2 \sigma \rangle$ couplant des orbitales de même spin car L_ζ n'agit pas sur les spins.

On peut facilement relier ces éléments de matrice à ceux du couplage spin-orbite :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_\zeta S_\zeta + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$$

$$\text{or } \langle m_1 \sigma | L_+ S_- | m_2 \sigma \rangle = \langle m_1 \sigma | L_- S_+ | m_2 \sigma \rangle = 0$$

$$\text{d'où : } \langle m_1 \sigma | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m_2 \sigma \rangle = \langle m_1 \sigma | L_\zeta S_\zeta | m_2 \sigma \rangle = \frac{\sigma}{2} \langle m_1 \sigma | L_\zeta | m_2 \sigma \rangle$$

La valeur moyenne du moment orbital contient d'une part le terme dû à la levée de dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$, $\langle L_\zeta \rangle_1$ (dont le calcul [paragraphe III.2.a du chap. VI] ne représente pas de difficultés) et d'autre part le terme dû aux perturbations du premier ordre $\langle L_\zeta \rangle_2$ qui s'écrit :

$$\langle L_\zeta \rangle_2 = 4\lambda \sum_{k, m_1 \neq m_2, \sigma} \sigma |\langle m_1 \sigma | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m_2 \sigma \rangle|^2 \frac{[f(\epsilon_{m_1}^\sigma(k)) - f(\epsilon_{m_2}^\sigma(k))]}{\epsilon_{m_2}^\sigma(k) - \epsilon_{m_1}^\sigma(k)}$$

Cette expression est très voisine de celle de la correction d'énergie due au couplage spin-orbite au second ordre des perturbations (éq. VI.13. et VI.14.). En particulier, si on suppose que les sommes sont du même ordre de grandeur pour ΔE_2 et $L_{//2}$ (ce qui a été vérifié numériquement), on obtient la relation $\frac{\Delta E_2}{L_{//2}} \approx \frac{\lambda}{4\mu_B}$. ΔE_1 et $L_{//1}$ étant aussi reliés par cette même relation, on montre finalement que : $\frac{K_1}{L_A} \approx \frac{\lambda}{4\mu_B}$. **L'énergie d'anisotropie et l'anisotropie du moment orbital sont étroitement corrélées.**

Signalons que la même relation entre K_1 et L_A a été établie pour des films ultra-minces de métaux 3d par Bruno^[10].

II. Le moment de spin

La fonction d'onde s'écrit dans l'état perturbé au premier ordre des perturbations de la façon suivante :

$$|\Psi\rangle = \alpha|\Psi_0\rangle + \sum_i \beta_i |\Psi_i\rangle$$

avec $\beta_i = \frac{\langle\Psi_i|V|\Psi_0\rangle}{E_0 - E_i}$ et $V = \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$. $|\Psi_0\rangle$, $|\Psi_i\rangle$, E_0 et E_i représentent respectivement l'état fondamental, un état excité et les énergies correspondantes de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ et des perturbations diagonales. La fonction $|\Psi\rangle$ étant normée, on a $\alpha^2 = 1 - \sum_i |\beta_i|^2 = 1 - C\lambda^2$ où C dépend du remplissage mais pas de λ .

La valeur moyenne $\langle S_\zeta \rangle$ du moment de spin vaut :

$$\begin{aligned} \langle S_\zeta \rangle &= \langle \Psi | S_\zeta | \Psi \rangle \\ &= \langle S_\zeta \rangle_0 + \langle S_\zeta \rangle_1 + \langle S_\zeta \rangle_2 \end{aligned}$$

$$\text{avec } \langle S_\zeta \rangle_0 = \alpha^2 \langle \Psi_0 | S_\zeta | \Psi_0 \rangle$$

$$\langle S_\zeta \rangle_1 = \sum_i \alpha \beta_i^* \langle \Psi_i | S_\zeta | \Psi_0 \rangle + \alpha \beta_i \langle \Psi_0 | S_\zeta | \Psi_i \rangle$$

$$\langle S_\zeta \rangle_2 = \sum_{ij} \beta_i^* \beta_j \langle \Psi_i | S_\zeta | \Psi_j \rangle$$

On en déduit alors la variation δS_ζ du moment de spin due au couplage spin-orbite :

$$\delta S_\zeta = \langle S_\zeta \rangle_{(\lambda=0)} - \langle S_\zeta \rangle_{(\lambda \neq 0)}$$

$$\begin{aligned} \delta S_{//0} = C\lambda^2 \langle S_z^0 \rangle + \lambda^2 \left\{ -a [\rho_2^\uparrow + \rho_3^\uparrow + \rho_4^\uparrow + \rho_5^\uparrow] - \frac{1}{2} \left[\frac{\rho_2'^\uparrow + \rho_3'^\uparrow}{4} + \rho_4'^\uparrow + \rho_5'^\uparrow \right] \right. \\ \left. + (a - b) [\rho_2^\downarrow + \rho_3^\downarrow + \rho_4^\downarrow + \rho_5^\downarrow] + \frac{1}{2} \left[\frac{\rho_2'^\downarrow + \rho_3'^\downarrow}{4} + \rho_4'^\downarrow + \rho_5'^\downarrow \right] \right\} \end{aligned}$$

où $\langle S_z^0 \rangle$ est la valeur moyenne de S_z dans l'état non perturbé et les densités d'états ainsi que leurs dérivées sont prises au niveau de Fermi $\varepsilon_f(\lambda=0)$. Le second terme décrit les perturbations du premier ordre liées à la levée de dégénérescence des bandes $m=2,3$ et $m=4,5$; a et b ne dépendent pas de λ puisque $\delta\varepsilon_f = \varepsilon_f(\lambda \neq 0) - \varepsilon_f(\lambda=0) = a\lambda^2$ et $U\delta\mu = U(\mu(\lambda \neq 0) - \mu(\lambda=0)) = b\lambda^2$; de plus, $\rho_m^\sigma(\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}(\rho_m^\sigma(\varepsilon))$.

On a vérifié que tous les autres termes $\delta S_{\perp 0}$, $\delta S_{\zeta 1}$, $\delta S_{\zeta 2}$, sont nuls.

Finalement, les variations anisotropes du moment de spin dues au couplage spin-orbite valent $\delta S_{\perp}=0$ et $\delta S_{//}=\delta S_{//0}$ et varient au second ordre en λ . Cette contribution est bien un ordre de grandeur inférieure à celle du moment magnétique orbital (numériquement on trouve $|\delta S_{//}| \leq 0.01 \mu_B/\text{at}$) : nous l'avons donc négligée.

Appendice VI.D

Calcul au voisinage d'un point dégénéré

Nous présentons ici les calculs correspondant au deuxième cas envisagé au paragraphe III.2.b du chapitre VI : les bandes $m=2,3$ de spin $\downarrow$ et $m=1$ de spin $\uparrow$ se coupent au niveau de Fermi ; le remplissage vaut alors $n \approx 5.4$ (fig.AVI.D.1.a). Nous distinguons encore une fois les calculs suivant que l'aimantation est dirigée selon l'axe Oz ou dans le plan perpendiculaire.

Dans le cas de figure qui nous intéresse, et dans l'état non-perturbé, nous connaissons le niveau de Fermi ainsi que les relations qui lient les énergies des bandes $m=2,3$ de spin $\downarrow$ et $m=1$ de spin $\uparrow$:

$$\epsilon_f^0 = \frac{S}{6} \quad (\text{AVI.D.1.})$$

$$\epsilon_1^\uparrow(k) = \epsilon_1(k) - \frac{S}{2} \quad (\text{AVI.D.2.})$$

$$\epsilon_2^\downarrow(k) = \epsilon_3^\downarrow(k) = \epsilon_2(k) + \frac{S}{2} = -\frac{\epsilon_1(k)}{2} + \frac{S}{2} \quad (\text{AVI.D.3.})$$

avec $S=U\mu$

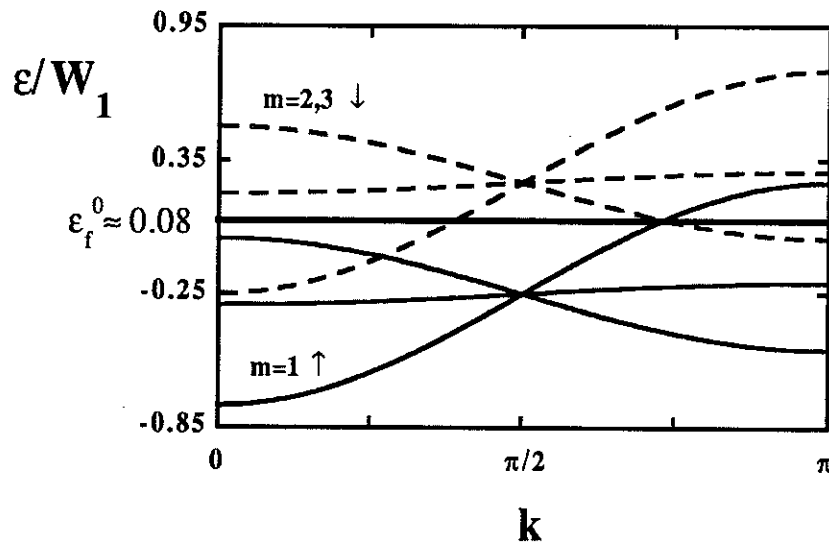


Figure AVI.D.1.a. : Énergies des orbitales d en fonction du vecteur d'onde k pour $\lambda=0$. La position du niveau de Fermi correspond à $n \approx 5.4$, pour les paramètres $W_1=2.7\text{eV}$, $U=0.8\text{eV}$ et $\lambda=0.05\text{eV}$. Les traits pleins et pointillés indiquent des bandes de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ respectivement

I. Aimantation dirigée selon z :

La matrice couplant les états $|2\downarrow\rangle$, $|3\downarrow\rangle$ et $|1\uparrow\rangle$ est donnée par :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_2^\downarrow(k) & i\frac{\lambda}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ -i\frac{\lambda}{2} & \varepsilon_2^\downarrow(k) & i\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & -i\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & \varepsilon_1^\uparrow(k) \end{vmatrix}$$

Les valeurs propres de cette matrice définissent les énergies des trois bandes modifiées par le couplage spin-orbite (Figure AVI.D.1.b):

$$\varepsilon^0(k) = \varepsilon_2^\downarrow(k) + \frac{\lambda}{2}$$

$$\varepsilon^\pm(k) = \frac{\varepsilon_1(k)}{4} - \frac{\lambda}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{3\varepsilon_1(k)}{2} - S\right)^2 - \lambda\left(\frac{3\varepsilon_1(k)}{2} - S\right) + \frac{25}{4}\lambda^2}$$

On peut définir ces énergies uniquement à partir de ε_1 en utilisant les relations (AVI.D.2.) et (AVI.D.3.).

Le couplage spin-orbite lève la triple dégénérescence et crée un gap de largeur $\frac{4\sqrt{3}}{3}\lambda$ autour du niveau de Fermi entre les bandes ε^- et ε^+ .

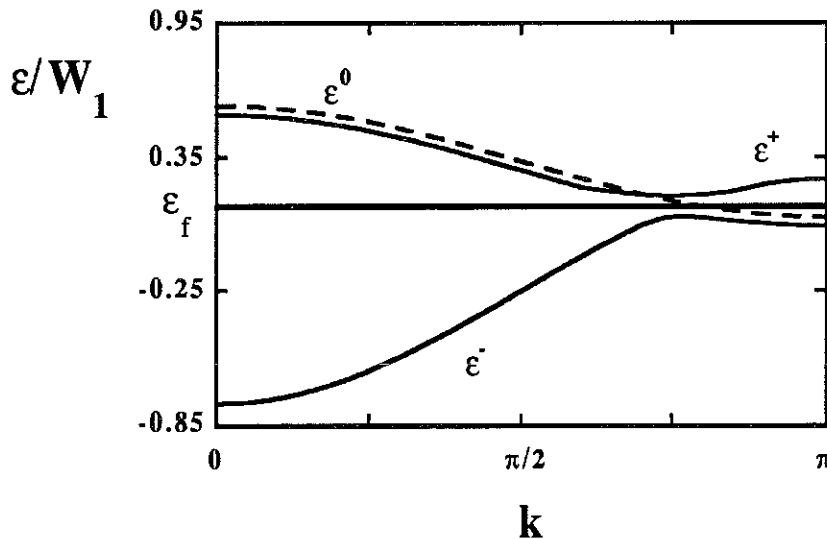


Figure AVI.D.1.b : Énergies des trois bandes qui se coupent à ε_f lorsque $\lambda=0$ ($m=1$ spin $\uparrow$, $m=2,3$ spin $\downarrow$). Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence : les pointillés correspondent à une bande de spin $\downarrow$ (ε^0) et les traits pleins à un mélange d'états de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ (ε^+ et ε^-). L'aimantation est dirigée selon l'axe z. Les autres bandes restent inchangées : nous les avons omises pour plus de clarté. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure AVI.D.1.a.

La fonction de Green du système perturbé s'écrit alors :

$$G(\epsilon, \epsilon_1) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon^0(\epsilon_1)} + \frac{1}{\epsilon - \epsilon^-(\epsilon_1)} + \frac{1}{\epsilon - \epsilon^+(\epsilon_1)}$$

On en déduit la densité d'états, le nombre total d'électrons par spin et l'énergie totale par site :

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-|W_1|}^{|W_1|} d\epsilon_1 \rho(\epsilon_1) G(\epsilon, \epsilon_1) \\ n &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} d\epsilon \int_{-|W_1|}^{|W_1|} d\epsilon_1 \rho(\epsilon_1) G(\epsilon, \epsilon_1) \\ E &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} d\epsilon \int_{-|W_1|}^{|W_1|} d\epsilon_1 \epsilon \rho(\epsilon_1) G(\epsilon, \epsilon_1) \end{aligned}$$

où $\rho(\epsilon_1) = \frac{8}{\pi W_1^2} \left[\frac{W_1^2}{4} - \epsilon_1^2 \right]^{1/2}$ est la densité d'état elliptique.

En écrivant que le nombre d'électron est le même avant et après application du couplage spin-orbite, on calcule la position du niveau de Fermi après la levée de dégénérescence : $\epsilon_f = \epsilon_f^0 + \lambda/2$; il se trouve dans le gap d'énergie entre ϵ^- et ϵ^+ .

L'énergie totale est déterminée en intégrant d'abord par rapport à ϵ et en utilisant le résultat suivant :

$$-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} d\epsilon G(\epsilon, \epsilon_1) = \epsilon^0(\epsilon_1) f(\epsilon^0(\epsilon_1)) + \epsilon^-(\epsilon_1)$$

soit :

$$E = E_1 + E_2 = \int_{\epsilon_f^0}^{|W_1|} d\epsilon_1 f(\epsilon_1) \rho(\epsilon_1) \epsilon^0(\epsilon_1) + \int_{-|W_1|}^{|W_1|} d\epsilon_1 f(\epsilon_1) \rho(\epsilon_1) \epsilon^-(\epsilon_1) \quad (\text{AVI.D.4.})$$

où $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi.

La contribution à l'énergie d'anisotropie due au couplage spin-orbite provient des termes dépendant de λ dans l'énergie E : $\Delta E = E(\lambda \neq 0) - E(\lambda = 0)$. Le terme $\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0}$ étant nul, E ne contient

pas de termes linéaires en λ . Les termes d'ordre 2 proviennent du terme E_2 dans (AVI.D.4) et s'écrivent sous la forme : $\Delta E_{//} = A_{//}\lambda^2 + B_{//}\lambda^2 \ln(\lambda)$

II. Aimantation dans le plan perpendiculaire :

Le calcul étant le même que précédemment, nous ne le détaillerons pas. Nous indiquons simplement les modifications apportées à la structure de bande par le couplage spin-orbite.

Le schéma de bande après la levée de dégénérescence est défini par :

$$\varepsilon^0(k) = \varepsilon_2^\downarrow(k)$$

$$\varepsilon^\pm(k) = \frac{\varepsilon_1(k)}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{3\varepsilon_1(k)}{2} - S \right)^2 + 3\lambda^2}$$

Le gap entre les bandes ε^+ et ε^- vaut $2\sqrt{\frac{2}{3}}\lambda$ et le niveau de Fermi est évidemment inchangé $\varepsilon_f = \varepsilon_f^0$ (Figure AVI.1c).

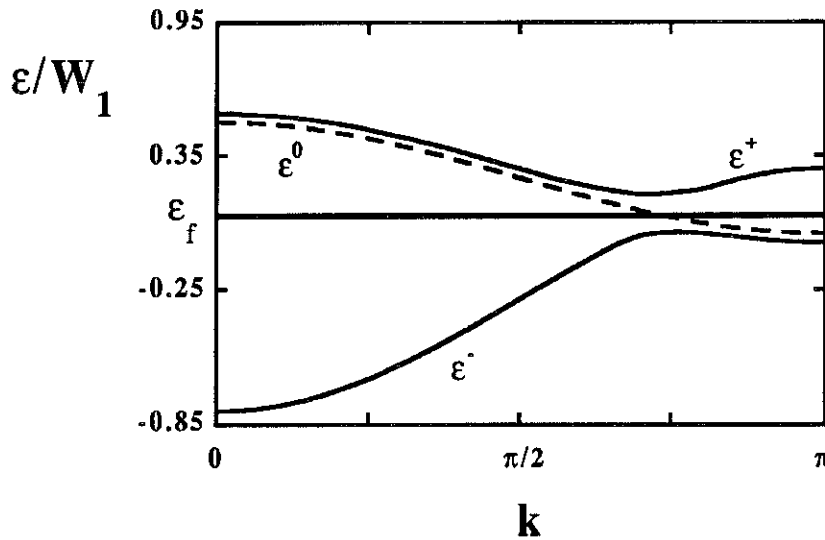


Figure AVI.D.1.c : Énergies des trois bandes qui se coupent à ε_f lorsque $\lambda=0$ ($m=1$ spin $\uparrow$, $m=2,3$ spin $\downarrow$). Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence : les pointillés correspondent à une bande de spin $\downarrow$ (ε^0) et les traits pleins à un mélange d'états de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ (ε^+ et ε^-). L'aimantation est dirigée dans le plan perpendiculaire à l'axe z . Les autres bandes restent inchangées : nous les avons omises pour plus de clarté. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que pour la figure AVI.D.1.a.

Cette perturbation apportée à la structure de bande modifie l'énergie de $\Delta E_{\perp} = A_{\perp}\lambda^2 + B_{\perp}\lambda^2 \ln(\lambda)$.

III. Coefficient d'anisotropie K_1 :

La différence de ces deux énergies varie alors en $K_1 = \Delta E_{\perp} - \Delta E_{//} = A\lambda^2 + B\lambda^2 \ln(\lambda)$. A et B s'expriment en fonction de $\epsilon_f^0 (= \frac{S}{6})$, W_1 , $\rho(\epsilon_f^0)$, $\rho'(\epsilon_f^0)$ et $\rho''(\epsilon_f^0)$ qui sont la densité d'états et ses dérivées au niveau de Fermi ϵ_f^0 :

$$A = \rho(\epsilon_f^0) \ln\left(\frac{3W_1}{2}\right) - \frac{1}{6} \left\{ \frac{\rho''(\epsilon_f^0)}{4} ((W_1)^2 + (\epsilon_f^0)^2) + \rho'(\epsilon_f^0) \epsilon_f^0 + \frac{17}{4} \rho(\epsilon_f^0) - \frac{3}{2} \rho(\epsilon_f^0) \ln\left[\frac{16}{3} \left(\frac{(W_1)^2 + (\epsilon_f^0)^2}{(W_1)^2}\right)^3\right] \right\}$$

$$B = - \rho(\epsilon_f^0)$$

Références bibliographiques du Chapitre VI

- [1] N. Mori, *J. Phys. Soc. Jap.*, **27** (1969) 307.
- [2] E.I. Kondorsky and F.S. Straube, *Sov. Phys. JETP*, **36** (1973) 188.
- [3] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly and M.F.H. Shuurmans, *Phys. Rev.*, **B44** (1991) 12054.
- [4] R.L. Streever, *Phys. Rev.*, **B19** (1979) 2704.
- [5] J. Schweizer and F. Tasset, *J. Phys.*, **F10** (1980) 2799.
- [6] J.M. Alemeda, D. Givord, R. Lemaire and Q. Lu, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 2079.
- [7] L. Nordström, M.S.S. Brooks and B. Johonsson, *J. Phys. Condens. Matter*, **4** (1992) 3261.
- [8] A.J. Bennet and B.R. Cooper, *Phys. Rev.*, **B3** (1971) 1642.
- [9] H. Takayama, K. Bohnen and P. Fulde, *Phys. Rev.*, **B14** (1976) 2287.
- [10] P. Bruno, *Phys. Rev.*, **B39** (1989) 865.
- [11] J.G. Gay and R. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2728.
- [12] C. Li, A.J. Freeman, H.J.F. Hansen and C.L. Fu, *Phys. Rev.*, **B42** (1990) 5433.
- [13] O. Erikson, A.M. Boring, R.C. Albers, G.W. Fernando and B.R. Cooper, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 2868.
- [14] L. Néel, *J. Phys. Rad.*, **15** (1954) 376.
- [15] J. Schweizer, K.A. Strnat and J. Tsui, *9th Rare Earth Res. Conf.*, (1981) Blacksburg, Virginia, U.S.A.
- [16] R. Ballou and R. Lemaire, *J. de Phys.*, **49** (1988) C8.
- [17] R. Ballou, *Communication Privée* (1993) .
- [18] J. Labbé, *Phys. Rev.*, **158** (1967) 647.
- [19] M. Weinert and A.J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mat.*, **38** (1983) 23.
- [20] C. Pinettes and C. Lacroix, *à paraître dans J. Magn. Magn. Mater.*, (1993) .
- [21] J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.*, **94** (1954) 1498.
- [22] E.P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, **1**, (North Holland, (1980).
- [23] L. Fritsche, J. Noffke and H. Eckardt, *J. Phys. F*, **17** (1987) 943.

Conclusion Générale

Nous avons abordé au cours de ce travail différents aspects du magnétisme itinérant.

Une partie importante a été consacrée à l'étude de la frustration des interactions d'échange au voisinage d'une instabilité magnétique. Nous montrons dans le réseau triangulaire, que la frustration joue souvent un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de ces systèmes. Elle est en particulier à l'origine :

- **de structures magnétiques mixtes**, où on a coexistence d'atomes de moments nuls et non nuls sur des sites cristallographiques équivalents : au voisinage d'une instabilité, il peut être plus favorable d'annuler le moment sur certains sites, car on diminue ainsi la frustration. Nous montrons cependant qu'il est nécessaire d'avoir une anisotropie pour stabiliser ces structures. Nous parvenons aussi à décrire les transitions du premier ordre entre un état antiferromagnétique (où tous les sites sont magnétiques) et une structure mixte sous l'effet d'une pression hydrostatique.

- **d'un fort coefficient électronique γ** de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique au voisinage de l'instabilité : le coefficient γ augmente singulièrement près de l'instabilité lorsque la frustration est prise en compte alors qu'il est pratiquement constant dans les systèmes antiferromagnétiques non frustrés. Nous montrons aussi que la frustration accentue la variation de γ au voisinage de l'instabilité magnétique.

- **un terme en T^3 dans la chaleur spécifique qui peut devenir grand au voisinage de l'instabilité**, plus grand que dans les systèmes antiferromagnétiques non frustrés.

L'intérêt de notre modèle vient de ce qu'il explique correctement les propriétés originales observées dans les composés RMn_2 avec une modélisation simplifiée de ces composés. Nous pouvons donc penser que ces propriétés sont plus générales et qu'en particulier on peut obtenir des structures mixtes dans d'autres systèmes frustrés proches d'une instabilité magnétique, comme les fermions lourds. Une étude spécifique aux réseaux Kondo s'avère cependant nécessaire pour trancher. L'étude des propriétés thermodynamiques de la phase paramagnétique met d'ailleurs clairement en évidence la similitude entre le composé YMn_2 sous pression et les fermions lourds.

Il serait intéressant cependant de poursuivre cette étude :

- La zone de stabilité de la structure mixte III (fig.III.5) dans le réseau triangulaire pourrait être établie en fonction de la valeur de l'anisotropie axiale D . Il faudrait pour cela introduire le terme d'anisotropie Hartree Fock dans l'hamiltonien de Hubbard et résoudre les équations auto-cohérentes pour les remplissages où la phase mixte est stable.

- Il serait intéressant aussi d'étudier les propriétés à température finie de l'état ordonné d'un système frustré avec deux modes d'énergies voisines. On pourrait, dans un premier temps calculer les propriétés thermodynamiques dans un modèle localisé, puis poursuivre ce calcul dans un modèle itinérant.

- L'étude des systèmes frustrés avec une dégénérescence continue (terme en κ^4 dans la susceptibilité, voir Chap.V) peut enfin être approfondie. Comme ces systèmes ne s'ordonnent pas à température finie, il est possible qu'ils donnent lieu à des phénomènes "d'ordre par le désordre". Il serait intéressant de le vérifier.

Le deuxième aspect du magnétisme itinérant que nous avons abordé concerne le Métamagnétisme à Electrons Itinérants (MEI) dans les systèmes ferromagnétiques. Nous proposons une nouvelle approche du MEI, où le mécanisme de la transition du premier ordre est directement relié à la discontinuité de volume à la transition, et non à une forme particulière de la densité d'états : **le MEI résulte simplement de la compétition entre les énergies magnétique et élastique.** Notre modèle peut se généraliser aux systèmes antiferromagnétiques à condition de se placer près des conditions d'apparition de l'antiferromagnétisme.

Si nous parvenons à décrire correctement les transitions métamagnétiques sous l'effet d'un champ ou d'une pression, nous n'avons pas étudié l'effet de la température. Il serait tout de même intéressant de vérifier que l'on décrit bien avec notre modèle le maximum de susceptibilité observé en fonction de la température.

Le dernier concept du magnétisme itinérant auquel nous nous sommes intéressés concerne les fortes anisotropies magnétocristallines dans les métaux 3d quasi-unidimensionnels du type $RCo_{1-\epsilon}$.

Nous montrons que **l'effet prépondérant à l'origine de ces fortes anisotropies magnétiques est dû aux particularités de la structure de bande à une dimension** : les orbitales planaires se trouvent dans des états quasilocalisés alors que les orbitales axiales se trouvent dans des états délocalisés. En particulier, ces fortes anisotropies ne sont pas dues à l'effet du champ cristallin, à la différence de la plupart des systèmes à magnétisme localisé.

Un résultat similaire a été obtenu dans des films de Cobalt. Il serait intéressant d'étudier l'anisotropie magnétique du composé YCo_5 . On s'attend néanmoins à ce que le caractère itinérant des électrons joue, de la même façon, un rôle prépondérant dans l'anisotropie de ce composé.

D'une façon générale, la force de notre étude réside essentiellement dans le fait que nous parvenons à décrire correctement des propriétés observées expérimentalement à l'aide d'une

modélisation simplifiée des composés réels. Nos modèles permettent ainsi de dégager les effets prépondérants dans différents comportements propres au magnétisme itinérant.

RÉSUMÉ

L'objet de cette thèse concerne l'étude de quelques manifestations originales du magnétisme itinérant dans les composés intermétalliques (du type R-M où R est une Terre Rare et M un Métal de Transition).

Nous expliquons à l'aide de modèles théoriques des propriétés observées expérimentalement. Notre objectif consiste à déterminer les grandeurs physiques pertinentes à l'origine de comportements inhabituels.

Dans une première partie, nous étudions deux aspects liés à la proximité d'une instabilité magnétique :

- Frustration et instabilité du Manganèse dans les composés RMn_2 (où R est une Terre Rare)

Nous montrons que la frustration des interactions d'échange joue souvent un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de ces systèmes. Elle est à l'origine : de structures magnétiques mixtes, où on a coexistence d'atomes de moments nuls et non nuls sur des sites cristallographiques équivalents ; d'un fort coefficient électronique, γ , de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique au voisinage de l'instabilité, bien plus fort que dans les composés 3d non frustrés ; un terme en T^3 dans la chaleur spécifique qui peut devenir grand au voisinage de l'instabilité.

- Métamagnétisme d'Electrons Itinérants (MEI) dans les composés RCO_2

Nous proposons une nouvelle approche du MEI, où le mécanisme de la transition du premier ordre est directement relié à la discontinuité de volume à la transition, et non à une forme particulière de la densité d'états : le MEI résulte simplement de la compétition entre les énergies magnétique et élastique.

Dans une deuxième partie, nous étudions un autre aspect du magnétisme itinérant, associé cette fois à une structure cristallographique particulière :

- Anisotropie magnétique dans les composés quasi-unidimensionnels RCO_{1-x}

Nous montrons que l'effet prépondérant à l'origine des fortes anisotropies magnétocristallines observées dans ces composés est dû aux particularités de la structure de bande à une dimension : les orbitales planaires se trouvent dans des états quasilocalisés alors que les orbitales axiales se trouvent dans des états délocalisés.

MOTS CLEFS :

Magnétisme itinérant

Modèles de bande

Frustration des interactions d'échange

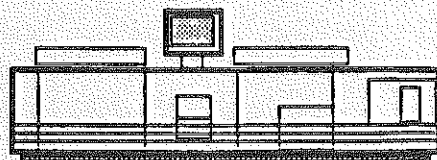
Instabilité magnétique

Métamagnétisme d'électrons itinérants

Anisotropie magnétocristalline



Grenoble, février 1993



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

