

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MIREILLE LAVAGNA

SUJET

PROPRIETES DE TRANSPORT ET DIAGRAMME

DE PHASE D'UN RESEAU KONDO

APPLICATION A DES COMPOSES DE TERRES RARES

Soutenue le 16 Juin 1983 devant la commission d'Examen

Président P. NOZIERES

Examineurs D. BLOCH
B. COUBLIN
M. CYROT
J. FLOUQUET
C. LACROIX

[illegible]

Président de l'Université : M. TANCHE

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

Mlle AGNIUS DELORS Claudine	Biophysique
ALARY Josette	Chimie analytique Fac. LA TRONCHE
MM. AMBLARD Pierre	Clinique dermatologique CHR LES SABLONS
AMBROISE THOMAS Pierre	Parasitologie CHR LES SABLONS
ARNAUD Paul	Chimie organique
ARVIEU Robert	Physique nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique approfondie
MME BARBIER Marie - Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean - Claude	Physique expérimentale C.N.R.S. (labo. de magnétisme)
BARJON Robert	physique nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean - René	Statistiques - Maths appliquées
BEAUDOING André	Clinique pédiatrie et puériculture-LATREILLE-
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques pures
MME BERTIEL Hélène	Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE
MM. BERNARD Alain	Mathématiques pures
MME BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM. BERTRANDIAS Jean - Paul	Mathématiques pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale & traumat. Hôp. SUD
BILLET Jean	Géographie
BONNET Jean - Louis	Clinique ophtalmologie Fac. LES SABLONS
BONNET EYMARD Joseph	Clinique hépato-gastro-entérolo Fac SABLONS
MME BONNIER Jane Marie	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie Fac. MEYLAN
BOUCHET Yves	Anatomie Fac. "La Merci"

MM. BOUCHEZ Robert
BRAVARD Yves
BUTEL Jean
CABANEL Guy
CARLIER Georges
CAU Gabriel
CAUQUIS Georges
CHARACHON Robert
CHAMPETIER Jean
CHATEAU Robert
CHIBON Pierre
COLIN DE VERDIERE Yves
COUDERC Pierre
CRABBE Pierre détaché
CUSSAC Max
CYROT Michel
DAUMAS Max
DEBELMAS Jacques
DEGRANGE Charles
DELOBEL Claude
DELORMAS Pierre
DEMENGE Charles
DENIS Bernard
DEPORTES Charles
DESRE Pierre
DODU Jacques
DOLIQUE Jean-Michel
DUCROS Pierre
FAURE Jacques
FONTAINE Jean-Marc
GAGNAIRE Didier
GASTINEL Noël
GAVEND Jean-Michel
GEINDRE Michel
GERBER Robert
GERMAIN Jean-Pierre
GIRAUD Pierre
IDELMAN Simon

Physique nucléaire I.S.N.
Géographie
Orthopédie CHR LES SABLONS
Clinique rhumatologie et hydro. SABLONS -
Biologie végétale
Médecine légale et toxicologie Fac. SABLONS
Chimie organique
Clinique O.R.L. CHR LES SABLONS
Anatomie topographique et-app. Fac. "La Merci"
Clinique neurologique CHR LES SABLONS
Biologie animale
Mathématiques pures
Anatomie pathologique CHR LES SABLONS
C.E.R.M.O.
Chimie thérapeutique Fac. LA TRONCHE
Physique du solide
Géographie
Géologie générale
Zoologie
M.I.A.G. Mathématiques appliquées
Pneumo-phtisiologie CHR Pav. D1
Pharmacodynamique Fac. LA TRONCHE
Clinique cardiologique CHR LES SABLONS
Chimie minérale
Electrochimie
Mécanique appliquée IUT 1
Physique des plasmas
Cristallographie
Médecine légale (interne & toxicologie) SABLONS
Mathématiques pures
Chimie physique
Analyse numérique Mathématiques appliquées
Pharmacologie Fac. "La Merci"
Electro-radiologie CHR LES SABLONS
Mathématiques pures
Mécanique
Géologie
Physiologie animale

MM. PERRIER Guy
 PIERRARD Jean-Marie
 RACHAIL Michel
 RASSAT André
 RENARD Michel
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM. REVOL Michel
 RICHARD Lucien
 Mme RINAUDO Marguerite
 MM. ROCHAT Jacques
 DE ROUGEMONT Jacques
 SARRAZIN Roger
 Mme SEIGLE MURANDI Françoise
 MM. SENDEL Philippe
 SERGERAERT Francis
 SIBILLE Robert
 SOUTIF Michel
 TANCHE Maurice
 VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAN CUTSEM Bernard
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAIN Alice
 MM. VERAIN André
 VIGNAIS Pierre
 VIALON Pierre

Géophysique
 Mécanique
 Clinique médicale B CHR Calmettes Guérin
 Chimie systématique
 Thermodynamique
 Bactériologie Fac. LA TRONCHE
 Urologie CHR LES SABLONS
 Biologie végétale
 Chimie CERMAV
 Hygiène et hydrologie Fac. LA TRONCHE
 Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
 Clinique chirurgicale B CHR LES SABLONS
 Botanique et cryptomanie Fac. MEYLAN
 Biologie animale
 Mathématiques pures
 Construction mécanique IUT 1
 Physique
 Physiologie Fac. "La Merci"
 Zoologie
 Physique nucléaire I.S.N.
 Mathématiques appliquées
 Mathématiques appliquées
 Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
 Biophysique Fac. "La Merci"
 Biochimie médicale Fac. "La Merci"
 Géologie

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

MM. ADIBA Michel
 ARMAND Yves
 ARMAND Gilbert
 AURIAULT Jean-Louis
 BEGUIN Claude
 BOEHLER Jean-Paul
 BOITET Christian
 BORNAREL Jean
 BOUTHINON Michel
 BRUGEL Lucien
 BRUN Gilbert
 CASTAING Bernard
 CHARDON Michel

Mathématiques pures
 Chimie IUT 1
 Géographie
 Mécanique
 Chimie organique
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique
 EEA. IUT 1
 Energétique IUT 1
 Biologie
 Physique
 Géographie

MM. JANIN Bernard	Géographie
JEANNIN Charles	Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
KAHANNE André détaché	Physique
Mme KAHANNE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
KUPTA Yvon	Mathématiques pures
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie cellulaire Fac. MEYLAN
Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique Fac. LA TRONCHE
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LE NOC Pierre	Bactériologie virologie Fac. "La Merci"
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires I.S.N.
LOUP Jean	Géographie
LUU DUC Cuong	Chimie générale et minérale Fac. LA TRONCHE
MACHE Régis	Physiologie végétale
MALINAS Yves	Clinique obstétricale CHR pav. maternité
Mlle MARIOTTE Anne-Marie	Pharmacognostie Fac. LA TRONCHE
MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
MAZARE Yves	Clinique médicale A CHR pav. D. Villard
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie (géologie)
MICLOUD Max	Clinique maladie infectieuses CHR LES SABLONS
MOURIQUAND Claude	Histologie Fac. "La Merci"
NEGRE Robert	Génie civil IUT 1
NOZIERES Philippe	Spectrométrie - Physique
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (biologie végétale)
PAYAN Jean-Jacques détaché	Mathématiques pures
PEBAY PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET Jean	Sémiologie médicales (neurologie)
PERRIAUX Jacques	Géologie

MM. CHEHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
COHENADDAD Jean-Pierre	Physique
CONTE René	Physique IUT 1
DENEUVILLE Alain	Physique
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUFRESNOY Alain	Mathématiques pures
GASPARD Francis	Physique
GAUTRON René	Chimie
GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
GOSSE Jean-Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean-Paul	Biochimie
KERCKOVE Claude	Géologie
KUHN Gérard	Physique IUT 1
LEBRETON Alain	Mathématiques appliquées
Mme LONGEQUEUE Nicole	Sciences nucléaires I.S.N.
MM. LUCAS Robert	Physiques
LUNA Domingo	Mathématiques pures
MASCLE Georges	Géologie
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
Mme MINIER Colette	Physique IUT 1
MM. NEMOZ Alain	Thermodynamique (CNRS - CRTBT)
NOUGARET Marcel	Automatique IUT 1
OUDET Bruno	Mathématiques appliquées
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PELMONT Jean	Biochimie
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
PERRIN Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean-Louis	Chimie organique

MM. RAYNAUD Hervé
 ROBERT Gilles
 ROBERT Jean-Bernard
 ROSSI André
 SAKAROVITCH Michel
 SARROT REYNAUD Jean
 SAXOD Raymond
 Mme. SOUTIF Jeanne
 MM. SCHOOL Pierre-Claude
 STUITZ Pierre
 SUBRA Robert
 VIDAL Michel
 VIVIAN Robert

Mathématiques appliquées
 Mathématiques pures
 Chimie physique
 Physiologie végétale
 Mathématiques appliquées
 Géologie
 Biologie animale
 Physique
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Chimie
 Chimie organique
 Géographie

PROFESSEUR SANS CHAIRE (médecine)

MM. BARGE Michel
 BOST Michel
 BOUCHARLAT Jacques
 CHAMBAZ Edmond
 COLOMB Maurice
 COULOMB Max
 Mme ETERRADOSSI Jacqueline
 MM. GROULADE Joseph
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 JALBERT Pierre
 MAGNIN Robert
 PHELIP Xavier
 RACINET Claude
 REYMOND Jean-Charles
 STIEGLITZ Paul
 VROUSOS Constantin

Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
 Pédiatrie CHR Enfants 1
 Psychiatrie Hôpital Sud
 Biochimie (hormonologie) CHR Pav. P. Gérin
 Biochimie Hôpital Sud
 Radiologie Hôpital Sud
 Physiologie Fac. "La Merci"
 Biochimie (A) CHR LES SABLONS
 Hématologie CHR LES SABLONS
 Gériatologie CHR Pav. Chatin
 Histologie Fac. "La Merci"
 Hygiène Fac. "La Merci"
 Rhumatologie CHR LES SABLONS
 Gynécologie obstétrique Hôpital Sud
 Chirurgie générale 1, rue de la Liberté
 Anesthésiologie CHR LES SABLONS
 Radiothérapie CHR LES SABLONS

MAÎTRES DE CONFÉRENCES AGREGES (médecine)

MM. BACHELOT Yvon
 BENABID Alim Louis
 BERNARD Pierre
 CONTAMIN Charles
 CORDONNIER Daniel

Endocrinologie CHR LES SABLONS
 Médecine et chirurgie CHR LES SABLONS
 Gynécologie obstétrique CHR Pav. P. Gérin
 Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
 Néphrologie CHR LES SABLONS

MM. CROUZET Guy

DEBRU Jean-Luc

DUPRE Alain

DYON Jean-François

FAURE Claude

FAURE Gilbert

FLOYRAC Roger

FOURNET Jacques

GIRARDET Pierre

GUIDICELLI Henri

GUIGNIER Michel

JUNTIEN-LAVILLAULOY Claude

KOLODIE Lucien

DETOUBLON Christian

MASSOT Christian

MOUILLON Michel

PARAMELLE Bernard

RAMBAUD Pierre

RAPHAEL Bernard

SCHAERER René

SEIGNEURIN Jean-Marie

SOTTO Jean-Jacques

STOEBNER Pierre

Radiologie CHR LES SABLONS

Médecine interne CHR LES SABLONS

Chirurgie générale CHR LES SABLONS

Chirurgie infantile CHR LES SABLONS

Anatomie et organogénèses Fac. "La Merci"

Urologie CHR LES SABLONS

Biophysique Fac. "La Merci"

Hépto-gastro-entérologie CHR LES SABLONS

Anesthésiologie CHR LES SABLONS

Chirurgie générale CHR LES SABLONS

Thérapeutique (réanimation) CHR LES SABLONS

Clinique ORL CHR LES SABLONS

Hématologie biologie CHR LES SABLONS

Chirurgie générale CHR LES SABLONS

Médecine interne CHR Pav. D. Villars

Ophthamologie CHR LES SABLONS

Pneumologie CHR Pav. D2

Pédiatrie CHR Médecine Néonatale

Stomatologie CHR LES SABLONS

Cancérologie CHR LES SABLONS

Bactériologie-virologie Fac. "La Merci"

Hématologie CHR LES SABLONS

Anatomie-pathologie CHR LES SABLONS

Je tiens à remercier Monsieur P. NOZIERES pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

A Monsieur D. BLOCH qui s'est intéressé à ce travail et a accepté de participer à cette commission d'examen, j'exprime ici ma sincère gratitude.

Je suis reconnaissante à Monsieur B. COQBLIN de l'attention qu'il n'a cessé de me porter (entre autre, en me "parrainant" au C.N.R.S.), ainsi qu'à Monsieur J. FLOUQUET pour les précieuses suggestions, remarques et critiques dont il m'a fait bénéficier.

Michel CYROT a guidé cette étude : j'ai été particulièrement sensible à l'intérêt qu'il a montré tout au long de ce travail, apportant un éclairage nouveau à certains moments difficiles. La réalisation et l'aboutissement de cette thèse doivent beaucoup à Claudine LACROIX. J'ai largement apprécié sa compétence, son efficacité et sa patience. A tous deux, je leur adresse mes sincères remerciements.

J'ai eu la chance d'avoir pu côtoyer un grand nombre d'expérimentateurs connaissant bien le sujet : Bernard BARBARA et Jacques PIERRE du Laboratoire (ce dernier s'étant d'ailleurs imposé une relecture sérieuse du mémoire), Pierre HAEN, Françoise LAPIERRE et Jean-Michel MIGNOT du C.R.T.B.T., Didier JACCARD et Martin KONCZYKOWSKI de passage à Grenoble. C'est un plaisir pour moi de les remercier pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir.

Mes remerciements vont enfin à Brigitte MAURIN qui a assuré la frappe de cette thèse avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité et à Madame TREVISSON qui s'est occupée de la reprographie. Je n'oublierai pas non plus tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui, à un titre ou à un autre, ont contribué à la réalisation de cette étude et permis d'instaurer un climat de profonde sympathie.

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

Alors que le magnétisme de la plupart des terres rares est bien décrit dans un modèle ionique, il existe un certain nombre de terres rares (et composés) dites "anormales" dont les propriétés ne peuvent pas s'expliquer de cette façon en raison de la proximité du niveau 4f avec le niveau de Fermi. On classe schématiquement ces systèmes anormaux en deux familles : les composés Kondo et les composés à valence intermédiaire. Les premiers sont caractérisés par un couplage antiferromagnétique entre le spin des électrons de conduction et le spin des électrons 4f conduisant à la formation d'un singulet non magnétique aux basses températures ; les seconds sont marqués par des fluctuations des atomes de terres rares entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$.

Si l'effet Kondo est maintenant assez bien compris dans les systèmes dilués (modèle à une impureté), il l'est beaucoup moins dans les systèmes concentrés. C'est dans cet esprit qu'a été entreprise dans cette thèse l'étude d'un réseau Kondo. L'intérêt d'un tel modèle est de décrire la compétition entre les interactions d'échange de type RKKY entre impuretés favorisant un ordre magnétique, et les interactions de type Kondo qui, par la formation d'un singulet non magnétique, s'y opposent. Alors qu'à haute température, le réseau Kondo se ramène à une collection d'impuretés incohérentes, les effets de cohérence jouent par contre un rôle essentiel à basse température. Le point de départ de l'étude a donc été de chercher à dégager l'apport original du réseau par rapport à l'impureté Kondo.

Après un premier chapitre consacré à une revue expérimentale et théorique de ces systèmes, nous introduirons au chapitre II le modèle de réseau Kondo. Initialement proposé par Doniach [1], le modèle a été traité ici dans une méthode d'intégrale fonctionnelle [2]. La validité des approximations successives que l'on est amené à faire, est discutée en reprenant la limite de l'impureté. Dans le cas du réseau, la densité d'états est marquée par un gap de largeur T_K à température nulle.; le diagramme de phase fait apparaître une phase Kondo pure avec disparition du magnétisme au-dessus d'une valeur critique de l'interaction Kondo. Pour ce qui est des grandeurs telles que la chaleur spécifique et la susceptibilité (statique ou dynamique), la perturbation apportée par le réseau est de faible importance et peut facilement être traitée. Les propriétés de transport sont beaucoup plus sensibles aux effets de cohérence : c'est l'objet du troisième chapitre.

L'intérêt du modèle est de décrire à la fois le comportement hautes températures typique d'une impureté Kondo (décroissance logarithmique de la résistivité ...) et, à basse température, le passage d'un comportement métallique (cas de CeAl_2 , CeAl_3 ...) à semi-conducteur (cas de TmSe) suivant la valeur du nombre d'électrons de conduction par site. Il apparaît que la distinction entre les régimes valence intermédiaire et Kondo est beaucoup moins nette qu'on pouvait le penser au départ : les propriétés d'un certain nombre de systèmes à valences intermédiaires s'interprètent relativement bien dans un modèle de réseau Kondo.

Enfin, en s'appuyant sur les expériences récentes de photoémission, nous proposons dans un dernier chapitre, une nouvelle interprétation de la transition γ - α du Cérium (et de ses composés) en termes de réseau Kondo "compressible" où l'interaction J/D varie avec le volume. On montre que, contrairement au modèle de changement de valence, la contribution Kondo est suffisante pour induire une transition du premier ordre à basse température, d'une phase Kondo magnétique à une phase Kondo pure. La disparition du magnétisme dans la phase α est alors reliée à une très forte valeur de la température Kondo. Le modèle est appliqué aux cas de Ce , CeAl_2 , $\text{Ce}_{1-c}\text{Th}_c$.

[1] DONIACH S., Physica B 91, 231 (1977)

[2] LACROIX C., CYROT M., Phys. Rev. B 20, 1969 (1979)

C H A P I T R E I

REVUE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DES COMPOSÉS DE TERRE RARE ANORMALE

Nous présentons dans ce chapitre une synthèse des travaux expérimentaux et théoriques concernant les composés de terre rare anormale. Les résultats sont détaillés dans un certain nombre d'articles de revue : Varma |1| (1976), Hewson |2| (1979) et Lawrence et al |3| (1981). Les trois dernières conférences qui se sont tenues (Rochester |4| 1977, Santa Barbara |5| 1981, Zürich |6| 1982) montrent l'intérêt et la rapide évolution de ce sujet.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

En règle générale, les éléments (et composés) de terres rares normales sont caractérisés par un niveau 4f situé bien en-dessous du niveau de Fermi et leurs propriétés sont bien décrites dans un modèle ionique. La raison en est le caractère fortement localisé des électrons 4f et l'importance des corrélations intra-atomiques.

Cependant, on a mis depuis longtemps en évidence des systèmes dits "anormaux" (comme le Cérium) dont les propriétés ne peuvent pas s'expliquer de cette façon, sans doute parce que le niveau 4f n'est plus aussi profond. Quoique la séparation ne soit pas toujours très nette et que les propriétés dans chacune des classes soient souvent assez voisines, on a l'habitude de séparer les composés anormaux en deux familles :

- les composés "Kondo" (CeAl_2 , CeAl_3 ...) : bien que la terre rare se trouve dans un état de valence bien définie généralement égale à 3, ils présentent des propriétés originales attribuées à l'écrantage des moments 4f par les corrélations avec le spin des électrons de conduction comme dans le cas d'impuretés magnétiques isolées dans un métal.
- les composés de valence intermédiaire (CeSn_3 , SmS , TmSe ...) où les propriétés physiques (paramètre de maille, moment effectif) observées expérimentalement ne correspondent pas à une configuration $4f^n$ de la terre rare mais apparaissent au contraire intermédiaires entre celles de deux configurations voisines $4f^n$ et $4f^{n-1}$.

1 - Composés Kondo

Ces composés sont caractérisés par la coexistence des propriétés liées à l'effet Kondo et celles résultant des interactions RKKY entre atomes de terre rare conduisant éventuellement à un ordre magnétique aux basses températures. On distingue deux régimes basses et hautes températures séparés par une température caractéristique notée T_K .

A haute température, le comportement observé est typique d'une impureté Kondo :

- la résistivité présente un minimum en température associé à une décroissance en $\log T$ des termes magnétiques obtenus en retranchant la contribution de type phonons de la matrice.
- la susceptibilité suit, à quelques écarts près, une loi de Curie-Weiss.
- le coefficient de chaleur spécifique est anormalement élevé
- enfin, les effets de champ cristallin sont souvent importants.

A basse température, les effets des interactions RKKY viennent se superposer au comportement Kondo habituel. On distingue les composés qui s'ordonnent magnétiquement (avec un moment magnétique éventuellement réduit) de ceux où l'effet Kondo est total de façon à rendre impossible tout ordre magnétique. Dans le premier cas, les propriétés observées sont très sensibles au passage de la transition magnétique : anomalie de dilatation à T_N , point d'inflexion de la susceptibilité, pic de chaleur spécifique avec une entropie inférieure à $R \log(n)$ à T_N (dans le cas d'un multiplet n-fondamental), bosse ou épaulement de la résistivité ...

Dans tous les composés qui suivent, la valence évaluée à partir du paramètre cristallin à l'ambiante avoisine 3.

a - Avec ordre magnétique

* - CeAl₂

C'est l'exemple type de cette catégorie.

CeAl₂ s'ordonne [8] magnétiquement à $T_N = 3,8$ K.

Le champ cristallin a pour effet de séparer le niveau $J = \frac{5}{2}$ en un doublet fondamental Γ_7 et un quadruplet Γ_8 distants de $\Delta = 100$ à 200 K.

L'ensemble des propriétés est typique d'un système Kondo en présence d'effets de champ cristallin et d'ordre magnétique :

- la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss à haute température et présente un maximum autour de 3,8 K.
- la chaleur spécifique [8] présente une anomalie λ dont le maximum est aussi situé à 3,8 K, et l'entropie n'atteint $R \log 2$ qu'à 14 K.
- la résistivité [9] passe par un maximum vers 3,4 K. Une seconde bosse de résistivité (effet de champ cristallin) est observée vers 50 K.

Mais l'argument décisif en faveur d'un mécanisme Kondo a été la détermination de la structure magnétique à basse température par diffraction de neutrons [8]. Il s'agit d'une structure antiferromagnétique incommensurable modulée sinusoidalement avec $\vec{q} = (\frac{1}{2} + \tau, \frac{1}{2} - \tau, \frac{1}{2})$ ($\tau = 0,112$). Le vecteur de propagation $\vec{q}$ est donné par les interactions RKKY entre 1ers et 2èmes voisins. Par contre, la structure modulée (au détriment d'une structure hélicoïdale éventuelle) n'est rendue possible que par l'existence d'un singulet non magnétique résultant de l'effet Kondo. L'amplitude de la modulation du moment n'est pratiquement pas modifiée par rapport à l'aimantation du niveau Γ_7 , mais la réduction de l'aimantation par l'effet Kondo se traduit par la modulation du moment suivant les sites. T_K est évalué, à partir de différentes mesures, à 5 ou 6 K.

Enfin, des mesures de susceptibilité sous pression ont mis en évidence une décroissance de T_N avec la pression [8]; l'aimantation se trouve elle aussi réduite et la modulation de la structure magnétique disparaît à 20 k Bars pour donner un antiferromagnétisme simple [10]. Une très belle expérience [11] a été la mise en évidence d'une transition γ - α dans CeAl_2 par analogie avec le Cérium : à 300 K, des mesures du paramètre cristallin sous pression ont fait apparaître un saut en volume de -3,7 % à 70 kbars (figure IV-1 p. 76).

* - CeB_6

Le schéma habituel de champ cristallin [12] est le suivant (contesté parfois) : un doublet fondamental Γ_7 séparé d'un quadruplet Γ_8 par environ 50 K. Les mesures [13] de résistivité, susceptibilité et chaleur spécifique font apparaître deux températures d'ordre : $T_{N1} = 2,8$ K (2^e ordre) et $T_{N2} = 2,2$ K (1^e ordre) à $H = 0$. Des expériences de diffraction de neutrons [12] ont montré que les deux phases magnétiques sont commensurables et correspondent toutes deux aux deux vecteurs $\vec{q}$ suivants : $(1/4, 1/4, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/2)$. La nature exacte de ces deux phases est complexe et pas entièrement comprise encore : pente inhabituelle de la ligne de transition $T_{N2}(H)$... Le moment magnétique du Cérium n'est pratiquement pas réduit par rapport au schéma de champ cristallin et la température Kondo est évaluée à quelques Kelvins. La différence fondamentale qui sépare CeB_6 de CeAl_2 est son nombre d'électrons de conduction par site magnétique : alors que celui-ci est faible dans CeAl_2 , il égale 1 dans CeB_6 .

* - $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$

$\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ a été étudié à l'origine parce qu'il apparaissait dans CeAl_3 à titre d'impureté et faussait par là les résultats. Un ordre ferromagnétique apparaît à $T_{N1} = 6$ K, puis à $T_{N2} = 3$ K une structure antiferromagnétique modulée [14] sinusoïdalement de période $3c$ (c = paramètre cristallin suivant l'axe c).

* - CeSi_2

Une seule étude [25] a été entreprise sur l'alliage désordonné CeSi_x (avec $1,7 < x < 2$), mais semble d'emblée très intéressante. Un ordre ferromagnétique apparaît en-dessous de $x = 1,8$: T_N croît alors pour des valeurs décroissantes de x . D'autre part, une estimation de T_K à partir de cinq types de mesures a permis d'observer une large croissance de T_K avec x (figure II-6 p. 43).

L'intérêt d'un tel système est qu'il souligne bien la compétition entre l'effet Kondo et l'ordre magnétique : il constituera une bonne illustration au diagramme de phase du réseau Kondo présenté au chapitre II.

* - TmS

Les propriétés de TmS sont assez proches de celles de CeAl₂. En-dessous de 5 K, TmS présente une structure antiferromagnétique incommensurable modulée sinusoidalement [16]. Des mesures de résistivité sous pression [17] ont montré que, contrairement à CeAl₂, T_N augmentait avec la pression jusqu'à 28 k Bars (pas de mesures au-delà).

* - CeIn₃

Nous situerons CeIn₃ dans cette catégorie bien que certains auteurs le considèrent comme étant à la limite des valences intermédiaires. Les trois températures caractéristiques d'un tel composé (écart Δ de champ cristallin, T_N et T_K) sont du même ordre de grandeur et évalués à 10 K. Des expériences de neutrons [18] ont mis en évidence un ordre antiferromagnétique à basse température avec un moment fortement réduit par rapport à l'ion libre (0,48 μ_B au lieu de 0,71 μ_B), ce qui le placerait à la limite du magnétisme.

Enfin des mesures de résistivité [19] ont mis en évidence une décroissance de T_N avec la pression, avec une transition éventuelle pour une pression comprise entre 100 et 200 kbars.

b - Sans ordre magnétique

* - CeAl₃

Aucune expérience aussi fine soit-elle n'a mis en évidence un ordre magnétique dans CeAl₃. Les résultats expérimentaux sont largement affectés par la présence systématique d'impuretés de CeAl₂ et Ce₃Al₁₁, et une des difficultés est de soustraire leurs contributions. CeAl₃ présente les propriétés suivantes à haute température [20] :

- comportement de Curie-Weiss de la susceptibilité.
- pic de chaleur spécifique à 25 K lié au champ cristallin.
- maximum étendu de la résistivité vers 37 K (champ cristallin) suivi d'une décroissance logarithmique.

Par contre, les propriétés basses températures ont souvent été expliquées dans une théorie de liquide de Fermi [20] :

- susceptibilité pratiquement constante.
- variation en T^2 de la résistivité.

* - Cérium γ

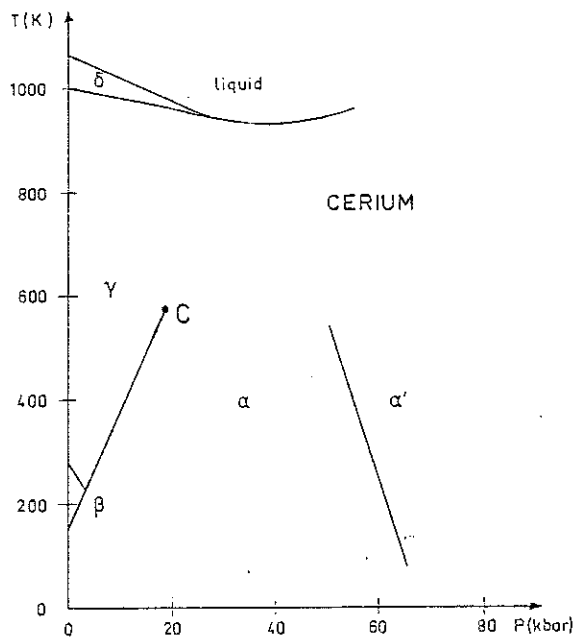


Figure I-1 : *Diagramme de phase du Cérium.*

Le Cérium γ a souvent été interprété comme un système Kondo encore que l'absence d'ordre magnétique à basse température ne soit pas un argument puisque le Cérium transite vers une phase α aux alentours de 100 K. Le diagramme de phase du Cérium avec la pression est très caractéristique [21] (fig. I-1) : la transition γ - α est du 1^{er} ordre jusqu'au point critique C situé à 600 K et 20 kbars environ. La transition γ - α du Cérium a fait l'objet de nombreuses théories et controverses : le modèle le plus répandu jusqu'à présent est le modèle de changement de valence [22] où la valence du Cérium passerait de 3 à 3,7. Le cas du Cérium sera largement discuté au cours du dernier chapitre.

* - CeCu₂Si₂

Nous situerons CeCu₂Si₂ dans cette catégorie bien que ses propriétés le situeraient à la limite de l'instabilité de valence. CeCu₂Si₂ est aussi supraconducteur [23].

2 - Composés à valence intermédiaire

Typiquement dans ces composés, les énergies associées aux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ sont du même ordre de grandeur. Le système fluctue entre les deux configurations avec un temps caractéristique τ_{vf} à comparer au temps caractéristique de la mesure τ_{mes} : suivant le type de mesure effectuée, le résultat sera le reflet d'une configuration moyenne, ou des deux configurations simultanément [24]. (Pour τ_{vf} infini, on retrouve la limite des mélanges de valences hétérogènes type Fe_3O_4).

(i) paramètre cristallin

A la contraction habituelle des Lanthanides (et composés) lorsqu'ils sont dans l'état 3^+ , s'ajoute une variation importante (~10%) du paramètre cristallin lorsque la terre rare se trouve dans l'état

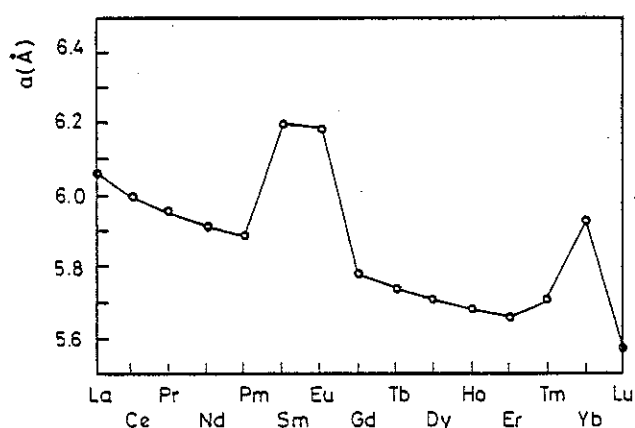


Figure I-2 : Paramètre de maille des Sélénures de terres rares.

2⁺ ou 4⁺ : son origine étant une modification de l'écrantage de la charge du noyau par les électrons 4f. La présence d'un point hors de la courbe régulière est un bon indice de valence intermédiaire (TmSe par exemple sur la figure I-2). La valence est d'ailleurs souvent déterminée de cette façon-là par interpolation linéaire entre les deux états de valence entière (loi de Vegard). Une telle estimation conduisant à une erreur systématique sur la valence (par rapport aux mesures décrites plus

loin), une correction à la loi de Vegard est apportée en tenant compte de la variation du module de compressibilité avec la valence [26].

(ii) photoémission XPS

Lorsqu'un échantillon reçoit un rayonnement électromagnétique de fréquence convenable (en pratique, dans la gamme des RX), certains électrons 4f peuvent passer dans la bande de conduction puis éventuellement, être émis hors du cristal. Le spectre de photoémission est constitué par la répartition des électrons émis en fonction de leur énergie cinétique : si la configuration initiale était $4f^n$, il est typique de la configuration $4f^{n-1}$.

Le spectre de photoémission d'un composé à valence intermédiaire fait clairement apparaître deux groupes de raies associées à chacune des configurations et dont le rapport des intensités donne une estimation de la valence. En terme de fluctuations, ceci signifie que le temps caractéristique de la mesure ($\tau_{\text{mes}} \sim 10^{-16} \text{ s}$) est toujours beaucoup plus court que la durée de vie d'une des configurations (τ_{vf}). Ceci est vrai pour toutes les terres rares sauf le Cérium pour lequel l'interprétation des spectres de photoémission n'est encore pas claire.

(iii) absorption_X

Le seuil d'absorption X d'un matériau correspond à l'excitation d'un niveau profond vers le niveau de Fermi. Pour un composé à valence intermédiaire, le seuil d'absorption présente deux pics associés à chacun des états de valence, ce qui confirme la limite inférieure du temps de fluctuation de valence ($\tau_{\text{mes}} \sim 10^{-16} \text{ s}$). De l'intensité des pics, on peut déduire la proportion des deux états de valence.

(ivi) effet_Mössbauer

Le déplacement isomérique du spectre Mössbauer d'un composé à valence intermédiaire est particulièrement intéressant puisqu'il comporte le plus souvent une raie unique occupant une position intermédiaire entre les deux états de valence. Lorsqu'elles sont possibles, les mesures de déplacement isomérique fournissent la preuve la plus directe de l'existence de fluctuations homogènes sur tous les sites de terres rares, et fixent une borne supérieure au temps de fluctuation de valence ($\tau_{\text{mes}} \sim 10^{-9} \text{ s}$). Malheureusement, ce genre de technique ne s'applique ni au Thulium (forte largeur de raie) ni au Cérium (pas d'isotope ayant un noyau convenable). Il donne par contre d'excellents résultats dans le cas de l'Europium.

(vi) propriétés_magnétiques

Des mesures précédentes, on en déduit que la durée de vie de chacune des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ se situe typiquement entre 10^{-10} et 10^{-15} s , sans doute aux environs de 10^{-12} - 10^{-13} s . On s'attend donc à un changement de régime pour des températures de l'ordre de

$$T_{\text{vf}} \sim \frac{h}{\tau_{\text{vf}}} \sim 100 \text{ K}.$$

- * la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss à haute température avec une constante de Curie comprise entre les valeurs attendues pour les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ dans leur multiplet fondamental : $\chi = C/(T + \theta)$ avec θ de l'ordre de T_{sf} . La valence est souvent estimée à partir de la valeur de C . Si l'on omet TmSe, tous les composés à valence intermédiaires sont non magnétiques à basse température : lorsque T décroît, la susceptibilité passe par un large maximum aux environs de T_{sf} puis varie faiblement avec la température (loi en T^2). Des remontées éventuelles de susceptibilité peuvent se produire à basses températures liées à la présence d'impuretés magnétiques.

- * la chaleur spécifique présente généralement un fort terme linéaire en température (à basse température) suivi d'un large pic aux environs de T_{sf} .

(vii) propriétés de transport

Tous ces composés se comportent comme de mauvais conducteurs à l'ambiante. Par contre, lorsqu'on abaisse la température, le comportement de la résistivité varie considérablement d'un système à l'autre :

- dans une première catégorie ($CeSn_3$, $YbCuAl$, $CeBe_{13}$), elle reste d'abord relativement constante puis en-dessous d'une certaine température diminue rapidement et paraît tendre vers une valeur finie lorsque $T \rightarrow 0$ avec éventuellement une variation initiale en T^2 . L'allure générale de la courbe est ainsi une courbe en "S" assez caractéristique. Ces propriétés ont souvent été expliquées dans une théorie de liquide de Fermi.
- dans les systèmes appartenant à la seconde catégorie (SmS , SmB_6 , $TmSe$), on observe une remontée de la résistivité à basse température vraisemblablement associée à l'apparition d'un petit gap dans la densité d'états.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous guiderons des propriétés de transport pour classer les composés à valence intermédiaire.

a - Liquides de Fermi

Nous classerons ici les composés de la première catégorie présentant un comportement de type métallique à basse température.

* - CeSn₃

Des mesures de paramètres cristallins, de modules de compressibilité montrent que la valence du Cérium varie fortement avec la température. Les propriétés de CeSn₃ sont typiques d'un liquide de Fermi :

- susceptibilité [31] de Curie-Weiss à haute température avec un maximum à 130 K : la remontée en-dessous de 30 K est liée à des écarts à la stoechiométrie ou à des impuretés.
- large maximum de la chaleur spécifique vers 150 K [32].
- courbe en "S" de la résistivité avec une variation en T^2 à basse température [33].

* - CeBe₁₃

La valence du Cérium tirée de mesures de paramètres cristallins varie de 3,2 à l'ambiante, à 3,4 vers 10 K.

Les propriétés de CeBe₁₃ sont très semblables à celles de CeSn₃. Lorsqu'on remplace [34] progressivement le Cérium par du Lanthane, on peut observer le passage continu du régime valence intermédiaire au régime Kondo.

* - YbCuAl

La valence de l'Ytterbium, égale à 3 à 300 K, augmente de quelques pour cents à 0 K et confère à YbCuAl des propriétés typiques des valences intermédiaires à basse température. Contrairement au Cérium, c'est l'état de plus forte valence qui est magnétique : Yb²⁺ correspond à $J = 0$, et Yb³⁺ associé à $J = \frac{7}{2}$ est magnétique. T_{sf} diminue sous pression [19], et au-dessus de 80 kbars, les mesures de résistivité feraient apparaître un état fondamental magnétique associé à la configuration Yb³⁺.

* - YbAl₂ et YbAl₃

La valence de l'Ytterbium [35] est évaluée à 2,5 dans YbAl₂, et presque 3 dans YbAl₃. Les propriétés des deux composés sont très voisines des systèmes décrits précédemment.

* - CePd₃

Des mesures de susceptibilité et de paramètres cristallins ont montré que la valence du Cérium était voisine de 3,45 à l'ambiante, avec une très légère augmentation quand T diminue.

- la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss à haute température avec un maximum vers 150 K, et une remontée en-dessous de 50 K sans doute liée à des impuretés magnétiques [36].
- la résistivité présente un maximum vers 110 K suivie d'une large décroissance logarithmique [37].

Un certain nombre de composés moins étudiés peuvent probablement être rattachés à cette catégorie :

- . EuPd₂Si₂ dont la valence [6] varie rapidement avec P (2,2 à pression nulle atteignant 2,6 à 30 k Bars).
- . l'Ytterbium pur pour des pressions comprises entre 40 et 300 kbars [6] (au-dessous, la valence vaut 2, au-dessus elle est de 3).
- . CeNi présentant néanmoins une décroissance de résistivité au-dessus de 150 K.
- . Ce(Ni_{1-x}Cu_x)₅ avec une valence variant de 3 (pour x = 1) à 4 (pour x = 0) [38].

b - Composés présentant une transition isolant-métal

Il s'agit typiquement de composés tels que SmS, SmB₆ et TmSe. Leur comportement semiconducteur à basse température a souvent été expliqué par la présence d'un gap étroit dans la densité d'états. L'origine de ce gap est encore largement discutée : hybridation d-f [27,28], effet Kondo [29], réseau de Wigner [30] ...

Le cas de TmSe sera traité à part pour deux raisons : d'une part c'est le seul parmi tous les composés à valence intermédiaire à présenter un ordre magnétique ; d'autre part un certain nombre de ses propriétés sembleraient l'apparenter aux systèmes Kondo.

* - SmS [39,40]

Jusqu'à des pressions de l'ordre de 7 kbars, SmS se trouve dans la phase dite "B" ("black" de couleur noire) : il s'agit d'une

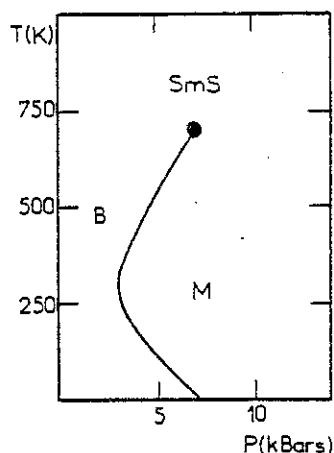


Figure I-3 : Diagramme de phase de SmS.

phase semiconductrice à grand gap ($\sim 0,2$ eV) correspondant à une valence de 2. A 7 kbars, SmS passe à une phase valence intermédiaire ($v = 2,7$) appelée "M" de couleur dorée (fig. I-3) : le comportement de SmS est alors celui d'un semiconducteur de gap étroit évalué à 15 K [41]. Le gap disparaît à 20 kbars donnant lieu à une transition isolant-métal, et il faut attendre 100 kbars pour que la valence devienne égale à 3.

La transition "noir - doré" peut aussi être obtenue à l'aide d'une pression chimique : Y, Gd ou La à la place du Sm, l'oxygène en substitution du soufre.

* - SmB₆

A pression nulle, SmB₆ se comporte comme un semiconducteur à petit gap et la valence du samarium est évaluée à 2,7. Des mesures très variées [42] (résistivité, effet Tunnel [41], optiques, RMN ...) donnent une estimation de la largeur du gap de l'ordre de 50 K. Des expériences récentes de résistivité sous pression ont mis en évidence une transition isolant-métal vers 60 kbars [43].

* - le cas de TmSe [24,45]

TmSe est le seul composé à valence intermédiaire à présenter un ordre magnétique (antiferro de type I) à basse température [20] : cette originalité est sans doute liée au fait que les deux configurations Tm²⁺ et Tm³⁺ sont magnétiques.

Ses propriétés sont très sensibles à la stoechiométrie. La phase paramagnétique présente un comportement de type Curie-Weiss [44] avec une constante de Curie correspondant à $v = 2,53$. La résistivité décroît logarithmiquement à haute température, ce qui semblerait conférer à TmSe un comportement de type Kondo.

L'apparition d'un ordre antiferromagnétique à $T_N = 3,5$ K s'accompagne d'une transition métal-isolant. L'antiferromagnétisme conduit effectivement à l'apparition d'un gap dans la densité d'états (réduction de la zone de Brillouin associée au doublement de la maille : mécanisme de Slater) mais alors le niveau de Fermi de TmSe ne se trouverait pas dans le gap. La compréhension de l'état isolant de TmSe demande donc le recours d'un autre mécanisme : hybridation d-f ou effet Kondo.

Enfin, la variation de la température d'ordre avec la pression [20] présente un maximum vers 12 kbars : le renforcement de T_N aux faibles pressions résulte simplement de l'accroissement des interactions RKKY alors que sa décroissance joue en faveur d'un mécanisme Kondo. La transition isolant-métal disparaît à 30 kbars sans doute lié à une valence se rapprochant de 3.

Conclusion

En fait, la séparation n'est pas toujours très nette entre les systèmes Kondo et valences intermédiaires et on passe souvent progressivement d'une famille à l'autre :

- CeIn_3 , CeCu_2Si_2 tout en étant Kondo sont très proches d'une valence intermédiaire.
- TmSe de valence non entière présente par certains côtés un caractère Kondo.
- et l'existence-même du gap étroit dans SmS et SmB_6 pourrait être d'origine Kondo encore que sa compatibilité avec un régime valence intermédiaire ne soit pas très claire.

De plus, il existe une grande analogie entre les deux familles :

- la pression y joue toujours un rôle essentiel.
- il existe deux régimes distincts hautes et basses températures séparés par une température caractéristique qui est de l'ordre de T_K dans le cas Kondo, et T_{vf} dans le cas valence intermédiaire. Au-dessus, la susceptibilité magnétique suit plus ou moins une loi de Curie-Weiss, et le régime basses températures est marqué par le développement d'une cohérence entre les atomes de terres rares.

II - MODELES THEORIQUES

Historiquement, on a d'abord cherché à résoudre le problème à une impureté. Les modèles de réseau en sont pour la plupart directement déduits : les plus élémentaires décrivant le réseau comme une collection d'impuretés, les autres, plus élaborés, réintroduisant une certaine cohérence entre les impuretés. Le modèle d'Anderson constitue le point de départ d'un grand nombre de théories : nous en rappellerons les caractéristiques essentielles dans un premier paragraphe avec ses différentes limites. Nous passerons ensuite en revue un certain nombre d'autres modèles partant d'un point de vue un peu différent.

1 - Modèle d'Anderson

L'hamiltonien d'Anderson qui fait intervenir une hybridation entre les électrons de conduction et les électrons f peut s'écrire

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_0 d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + U d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + \sum_{k\sigma} V_{kd} (c_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^+ c_{k\sigma}) \quad (1)$$

Le premier terme correspond à la bande de conduction, le deuxième à l'impureté 4f, le troisième aux interactions de Coulomb intraatomiques entre électrons 4f et le dernier à l'hybridation d-f.

L'intérêt de l'hamiltonien d'Anderson est de décrire aussi bien le régime Kondo que valence intermédiaire. En l'absence d'hybridation, les niveaux des électrons 4f sont en E_0 et $E_0 + U$. Le nombre d'électrons 4f varie de 0 à 2 suivant U et la position de E_0 par rapport au niveau de Fermi (Fig. I-4).

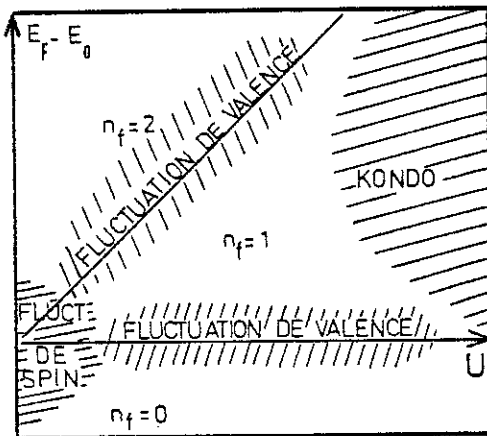


Figure I-4 : Mise en évidence des différents régimes du modèle d'Anderson.

Si maintenant, on introduit le terme d'hybridation, il apparaît les régimes suivants :

(i) le régime de fluctuations de valence aux frontières de $n_f = 0, 1$ et 2.

(ii) le régime Kondo pour $n_f = 1$ (un seul niveau 4f occupé) et une forte valeur de U.

(iii) le régime de fluctuations de spin dans le cas non magnétique (U petit).

Dans la limite Kondo, la densité d'états f à température nulle présente trois pics [46] : les deux états liés virtuels à E_0 et $E_0 + U$, et un troisième pic autour du niveau de Fermi de largeur T_K . Quand le niveau de l'impureté se rapproche du niveau de Fermi (passage au régime valences intermédiaires), les deux pics en E_0 et E_F se fondent l'un dans l'autre et il existe une valeur critique de $E_F - E_0$ au-delà de laquelle la singularité en E_F disparaît. De la même façon, lorsque la température croît, le pic Kondo disparaît à une température de l'ordre de T_K .

Nous rappellerons dans la suite les différentes limites du modèle d'Anderson :

- l'approximation Hartree-Fock (modèle de l'état lié virtuel) avec son application à l'effet de la pression pour expliquer les transitions du type γ - α du Cérium.
- la limite Kondo où le modèle d'Anderson se ramène à un modèle s-d.
- la limite des valences intermédiaires.

Le régime des fluctuations de spin a été étudié en partant d'un point de vue un peu différent avec une description en liquide de Fermi du système. Ce modèle sera succinctement décrit au paragraphe suivant.

(i) l'approximation Hartree-Fock

Le traitement Hartree-Fock du terme en U conduit à la formation d'états liés virtuels de largeur $\Delta = \pi |V_{kd}|^2 \rho(E_F)$. L'apparition du magnétisme pour un niveau de l'impureté proche de E_F correspond au critère : $U \rho_{d\sigma}(E_F) > 1$. Les transitions décrites sont toutes continues et du deuxième ordre.

La transition γ - α (magnétique - non magnétique) du Cérium a été expliquée dans ce modèle en considérant que la pression a pour effet de déplacer le niveau de l'impureté vers les hautes énergies jusqu'à dépasser E_F . Cependant, deux modifications importantes doivent y être apportées pour le rendre applicable au cas du Cérium métallique :

- la prise en compte de la dégénérescence orbitale des électrons f .
- le remplissage de la bande de conduction par les électrons vidés du niveau $4f$, du fait qu'on a affaire à un réseau d'ions de Cérium (et plus seulement à une impureté).

C'est ce qui a été fait par Coqblin-Blandin [22] dans leur modèle appelé pour cette raison modèle de promotion (des électrons f dans la bande de conduction). La transition obtenue est du premier ordre avec un point critique vers (600 K, 20 kbars). Elle correspond à un changement de valence, le Cérium passant de 3^+ dans la phase γ , à $3,7^+$ dans la phase α .

(ii) la limite Kondo

Dans la limite $U/\Delta \gg 1$, le terme V_{kd} est petit et peut être traité en perturbation ; au deuxième ordre, c'est la transformation de Schrieffer-Wolff [7] conduisant au modèle s-d :

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + E_0 d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} - \sum_{kk'} \frac{1}{2} J_{kk'} \left[S_i^z (c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) \right. \\ \left. + S_i^+ c_{k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} + S_i^- c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} \right] + \sum_{kk'} \frac{1}{4} J_{kk'} (c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) \quad (2)$$

avec $J_{kk'} = \frac{2V_{kd}V_{k'd}^*}{E_0 - E_F}$

et S_i l'opérateur de spin 4f au site i.

Si E_0 est situé un peu au-dessous de E_F , $J_{kk'}$ est grand et négatif, et l'emporte sur la contribution positive habituelle : d'où un couplage antiferromagnétique entre les électrons de conduction et les électrons 4f.

L'impureté Kondo a donné lieu à de nombreux développements dont nous ne rappellerons que les aspects essentiels.

La limite hautes températures a été traitée initialement par Kondo [7] avec la mise en évidence d'une température caractéristique $T_K \sim D e^{2D/J}$ (où D est la demi-largeur de la bande de conduction) :

- résistivité en $\log T/T_K$
- anomalie Schottky de la chaleur spécifique autour de T_K
- corrections logarithmiques de la susceptibilité à la loi de Curie-Weiss.

A basse température, un électron de conduction se trouve bloqué autour de l'électron 4f de spin opposé pour former un singulet non magnétique. Nous ne ferons que citer les principales théories existant pour $T \ll T_K$:

- * théorie du singulet type Yosida [7]
- théorie de Nagaoka à partir des fonctions de Green [7]
- plus récemment, les calculs numériques de Wilson [47] dans le groupe de renormalisation dont la signification physique apparaît dans l'article de Nozières [48] avec sa description en liquide de Fermi.
- enfin, les derniers résultats exacts [49].

Notons la valeur du rapport $\chi T/C$ donné par Nozières-Blandin [50] dans le cas dégénéré à $T = 0$: $\chi T/C = (2J+1)/2J$ (à une constante près) redonnant 2 pour un spin 1/2.

La généralisation au réseau Kondo est obtenue en sommant sur tous les sites i d'un réseau périodique. Les interactions RKKY sont implicitement incluses dans le terme Kondo. L'intérêt du réseau Kondo est de pouvoir décrire la compétition entre les interactions RKKY favorisant un ordre magnétique, et celles de type Kondo qui, par la formation d'un singulet non magnétique, s'y opposent. Ce modèle sera plus largement développé au chapitre suivant.

(iii) la limite des valences intermédiaires

Un grand nombre d'articles paraissent actuellement sur le sujet. Ils s'attachent pour la plupart à résoudre directement l'hamiltonien d'Anderson, et conduisent à un certain nombre de résultats généraux :

- la position de l'état lié est soumise à une renormalisation en fonction de $(E_0 - E_F)$ et de la température [58,46]
- l'état de base est toujours un singulet [59]

Le réseau d'Anderson a aussi été étudié, notamment dans un traitement CPA d'un alliage désordonné d'ions $4f^n$ et $4f^{n-1}$. Le calcul fait apparaître un gap d'hybridation autour du niveau de l'impureté, disparaissant pour certaines valeurs de $(E_0 - E_F)$. Appliquant ce modèle au cas de SmS et SmB_6 , Allen et Martin [60] ont conclu que le niveau de Fermi se trouve alors dans le gap d'hybridation, conduisant à un comportement de semiconducteur à petit gap.

2 - Les autres modèles

- les fluctuations de spin

A la limite des faibles U , le système est presque magnétique et s'apparente au cas classique du Palladium ou de l'Hélium 3 liquide : d'où sa description en termes de paramagnons ou de liquide de Fermi.

Béal-Monod et Lawrence [51] ont évalué la susceptibilité due aux paramagnons dans ce modèle. Près de l'instabilité magnétique ($Un(E_F) \lesssim 1$), la température de fluctuation de spin est faible devant la température de Fermi : $T_{sf} = [1 - Un(E_F)]T_F$. Pour $T \ll T_{sf}$, les effets de fluctuations peuvent être traités en perturbation de T/T_{sf} :

$$\chi \sim \frac{n(E_F)}{1 - Un(E_F)} \left[1 + f\left(\frac{n''}{n}, \frac{n'}{n}\right) \Big|_{E_F} \frac{T^2}{T_{sf}^2} \right] \quad (3)$$

La susceptibilité suit une loi en T^2 à basse température avec une courbure positive ou négative suivant la forme de la densité d'états au niveau de Fermi (signe des dérivées n' et n'').

Pour une bande parabolique (cas de He^3), la courbure est négative.

Pour une lorentzienne presque complètement occupée (cas des valences intermédiaires), la courbure est positive donnant lieu à un maximum de susceptibilité.

Ce modèle a été appliqué au composé de valence intermédiaire $\text{Ce}(\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x)$.

- le modèle de Hirst [52]

Il part d'une description ionique des électrons 4f. Le système fluctue entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ avec un temps de fluctuation $\hbar/\Delta \sim 10^{-12}$ s (Δ étant la largeur de l'état lié virtuel). Hirst décrit ainsi la transition γ - α du Cérium en considérant que l'énergie d'excitation entre les deux configurations change de signe avec la pression. Cette image est très proche du modèle de promotion.

- l'interaction électron-phonon

Un changement de valence s'accompagnant d'une modification importante du rayon ionique, les effets des interactions électrons-phonons sont de première importance. Ce point de vue est repris par exemple par Entel et al [53] pour un réseau d'Anderson. Le couplage électron-phonon intervient de deux façons différentes :

- par un couplage direct, le niveau 4f est soumis à une renormalisation pratiquement indépendante de la température.
- indirectement, les transitions 4f-5d induites par les phonons conduisent à une renormalisation de l'hybridation V entre les électrons 4f et les électrons de conduction.

Ce dernier effet peut conduire à une variation discontinue de l'occupation de l'état 4f, et expliquer les transitions observées dans SmS et le Cérium. Le modèle permet aussi d'expliquer les anomalies de dilatation observées dans CeSn₃ et YbCuAl, comme le signe de la pente dP/dT du diagramme de phase des composés du Cérium et de l'Ytterbium [54].

- le modèle de Falicov

Le modèle de Falicov [55], s'apparente au modèle de promotion avec un niveau E_0 de l'impureté se déplaçant avec la pression. Mais cette fois, le mécanisme introduit pour rendre la transition du 1er ordre est d'un autre type ; il s'agit des interactions de Coulomb intraatomiques entre les électrons f et les électrons de conduction (interactions répulsives dites de Falicov) :

$$V = G \sum_{\substack{k k' \\ \sigma \sigma'}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \quad (4)$$

Ce modèle a ensuite été étendu au cas d'un réseau d'impuretés par un traitement CPA [56]. Les interactions de Falicov ont été aussi ajoutées à un modèle d'Anderson avec, en Hartree-Fock, l'élargissement du niveau E_0 en un état lié virtuel [57].

Le modèle a été appliqué à la transition γ - α du Cérium, noir-doré de SmS sous pression.

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'un grand nombre de composés concentrés présentent un caractère Kondo, y compris parfois parmi ceux ayant une valence intermédiaire. Si l'effet Kondo est maintenant bien compris dans les systèmes dilués (modèle à une impureté), il l'est beaucoup moins dans les systèmes concentrés.

C'est dans ce contexte qu'a été entreprise dans cette thèse l'étude d'un réseau Kondo, essentiellement d'un point de vue phénomènes de transport et diagramme de phase. Il existe deux types d'approches différentes pour aborder le problème physique posé :

- soit on cherche à résoudre exactement le problème (groupe de renormalisation, Bethe-Ansatz, développements diagrammatiques). Mais alors, vue la complexité des calculs, on peut difficilement aller au-delà de limites simples (cas à une dimension ...)
- soit on essaie de traduire plus simplement le problème à l'aide d'approximations. Bien qu'inexacte, cette deuxième méthode a l'avantage d'être poursuivie plus loin et de s'appliquer à des cas plus réels.

C'est cette deuxième démarche qui est choisie dans cette thèse où, par une méthode d'intégrale fonctionnelle, le réseau Kondo est décrit par un hamiltonien fictif simplifié. Bien qu'inexacte par suite des approximations successives effectuées, c'est la seule méthode qui, à notre connaissance, permette d'avoir des renseignements sur les propriétés de transport ou le diagramme de phase de ces systèmes.

Références du Chapitre I

- | 1 | VARMA C.M.
Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976)
- | 2 | HEWSON A.C.
J. Magn. Magn. Mat. 12, 83 (1979)
- | 3 | LAWRENCE J.M., RISEBOROUGH P.S., PARKS R.D.
Rep. Prog. Phys. 44, 1 (1981)
- | 4 | "Valence Instabilities and related narrow band phenomena"
éd. par PARKS R.D. (New York : Plenum, 1977)
- | 5 | "Valence Fluctuations in Solids"
éd. par FALICOV L.M., HANKE W., MAPLE M.B. (North Holland, Amsterdam, 1981)
- | 6 | "Valence Instabilities"
éd. par WACHTER P., BOPPART H. (North Holland, Amsterdam, 1982)
- | 7 | KONDO J.
Sol. Stat. Phys. 23, 183 (1969)
- | 8 | BARBARA B., ROSSIGNOL M.F., BOUCHERLE J.X., SCHWEIZER J.,
BUEVOS J.L.
J. Appl. Phys. 50, 3 (1979)
- | 9 | NICOLAS-FRANCILLON M., PERCHERON A., ACHARD J.C., GOROCHOV O.,
CORNUT B., JEROME D., COQBLIN B.
Sol. Stat. Comm. 11, 845 (1972)
- | 10 | BARBARA B., ROSSIGNOL M.F., BOUCHERLE J.X., VETTIER C.
Phys. Rev. Lett. 45, 938 (1980)
- | 11 | CROFT M., JAYARAMAN A.
Sol. Stat. Comm. 29, 9 (1979)
- | 12 | ROSSAT-MIGNOD J., BURLET P., KASUYA T., KUNII S., KOMATSUBARA T.
Sol. Stat. Comm. 39, 471 (1981)
- | 13 | KASUYA T., TAGEGAHARA K., AOKI Y., HANZAWA K., KASAYA M., KUNII S.,
FUJITA T., SATO N., KIMURA H., KOMATSUBARA T., FURUNO T.,
ROSSAT-MIGNOD J.,
Référence 5, page 215.

- [14] BENOIT A., BOUCHERLE J.X., BUEVOZ J.L., FLOUQUET J., LAMBERT B.,
PALLEAU J., SCHWEIZER J.
J. Magn. Magn. Mat. 14, 286 (1979)
- [15] YASHIMA H., MORI H., SATOH T., KOHN K,
Sol. Stat. Comm. 43, 193 (1982)
- [16] KOEHLER W.C., MOON R.M., HOLTZBERG F.
J. Appl. Phys. 50, 1975 (1979)
- [17] LAPIERRE F., HAEN P., COQBLIN B., RIBAUT M., HOLTZBERG F.
Physica 108B, 1351 (1981)
- [18] BENOIT A., BOUCHERLE J.X., CONVERT P., FLOUQUET J., PALLEAU J.,
SCHWEIZER J.
Sol. St. Comm. 34, 293 (1980)
- [19] MIGNOT J.M., WITTIG J.
Référence 7, p. 203.
- [20] BENOIT A., BOUCHERLE J.X., FLOUQUET J., HOLTZBERG F., SCHWEIZER J.,
VETTER C.
Référence 6, p. 197.
- [21] JAYARAMAN A.
Phys. Rev. A 137, 179 (1965)
- [22] COQBLIN B., BLANDIN A.
Adv. in Phys. 17, 281 (1968)
- [23] FRANZ W., STEGLICH F., WOHLLEBEN D.
J. Physique 40, C5-342 (1979)
- [24] MIGNOT J.M.
Thèse d'Etat, Grenoble (1980)
- [25] BUCHER E., ANDRES K., DI SALVO F.J., MAITA J.P., GOSSARD A.C.,
COOPER A.S., HULL Jr G.W.
Phys. Rev. B11, 500 (1975)
- [26] NEUMANN G., POTT R., RÖHLER J., SCHLABITZ W., WOHLLEBEN D.,
ZAHLE H.
Référence 7, p. 87.
- [27] MOTT N.F.
Phil. Mag. 30, 403 (1974)

- | 28 | MARTIN R.M., ALLEN J.W.
J. Appl. Phys. 50, 7561 (1979)
- | 29 | LACROIX C., CYROT M.
Phys. Rev. B20, 1969 (1979)
- | 30 | KASUYA T., TAKEGAHARA K., FUJITA T., TANAKA T., BANNAI E.
J. Physique 40, C5-308 (1979)
- | 31 | MISAWA S.
Sol. St. Comm. 15, 507 (1974)
- | 32 | COOPER J.R., RIZZUTO C., OLCESE G.
J. Physique 32, C1-1136 (1971)
- | 33 | STALINSKI B., KLETOW Z., HENKIE Z.
Phys. Stat. Sol. 19a, K165 (1973)
- | 34 | KAPPLER J.P., KRILL G., RAVET M.F., BESNUS M.J., MEYER A.
Référence 5, p. 271.
- | 35 | HAVINGA E.E., BUSCHOW K.H.J., VAN DAAL H.J.
Sol. St. Comm. 13, 621 (1973)
- | 36 | GARDNER W.E., PENFOLD J., SMITH T.F., HARRIS I.R.
J. Phys. F 2, 133 (1972)
- | 37 | HUTCHENS R.D., RAO V.U.S., GREEDAN J.E., WALLACE W.E., CRAIG R.S.
J. Appl. Phys. 42, 1293 (1971)
- | 38 | GIGNOUX D., GIVORD F., LEMAIRE R., LAUNOIS H., SAYETAT F.
J. Physique 43, 173 (1982)
- | 39 | LAPIERRE F., RIBAUT M., FLOUQUET J., HOLTZBERG F.
Proc. of I.C.M. Kyoto (1983) à paraître et références données.
- | 40 | RÖHLER J., KRILL G., KAPPLER J.P., RAVET M.F., WOHLLEBEN D.
Référence 6, p. 215.
- | 41 | GÜNTHERODT G., THOMPSON W.A., HOLTZBERG F., FISK Z.
Phys. Rev. Lett. 49, 1030 (1982)
- | 42 | VON MOLNAR S., THEIS T., BENOIT A., BRIGGS A., FLOUQUET J.,
RAVEX J., FISK Z.
Référence 6, p. 389.

- [43] BEILLE J., MAPLE M.B., WITTIG J., FISK Z., DELONG L.E.
à paraître.
- [44] HOLTZBERG F., PENNEY T., TOURNIER R.
J. Physique 40, C5-314 (1979)
- [45] LAPIERRE F.
Thèse d'Etat, Grenoble (1980)
- [46] LACROIX C.
J. Phys. F 11, 2389 (1981) et références données.
- [47] WILSON K.G.
Rev. of Mod. Phys. 47, 773 (1975)
- [48] NOZIERES P.
J. Physique 39, 1117 (1978)
- [49] WIEGMANN P.B.
J. Phys. C 14, 1463 (1981)
- [50] NOZIERES P., BLANDIN A.
J. Physique 41, 193 (1980)
- [51] BEAL-MONOD M.T., LAWRENCE J.M.
Phys. Rev. B21, 5400 (1980)
- [52] HIRST L.L.
Z. Phys. 244, 230 (1971)
- [53] ENTEL P., LEDER H.J., GREWE N.
Z. Phys. B30, 277 (1978)
- [54] ENTEL P., GREWE N.
Z. Phys. B34, 229 (1979)
- [55] FALICOV L.M., KIMBALL J.C.
Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969)
- [56] PLISCHKE M.
Phys. Rev. Lett. 28, 361 (1972)
- [57] ALASCIO B., LOPEZ A., OLMEDO C.F.E.
J. Phys. F 3, 1324 (1973)

- | 58 | HALDANE F.D.M.
Phys. Rev. Lett. 40, 416 (1978)
- | 59 | RAMAKRISHNAN T.V.
Référence 6, p. 351
- | 60 | ALLEN J.W., MARTIN R.M.
J. Physique 41, C5-171 (1979)
- | 61 | CORNUT B., COQBLIN B.
Phys. Rev. B 5, 4541 (1972)

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LE RÉSEAU KONDO

L'intérêt d'un modèle de réseau Kondo (où chaque site est occupé par une impureté Kondo) est de décrire la compétition entre les interactions d'échange de type RKKY entre impuretés favorisant un ordre magnétique, et les interactions de type Kondo qui, par la formation d'un singulet non magnétique, s'y opposent. On s'attend donc à ce qu'un renforcement de l'interaction Kondo (comparée à la largeur de la bande de conduction) s'accompagne d'une transition d'un état magnétique à un état Kondo. Une explication qualitative de l'existence de cette transition a été donnée par Doniach en comparant l'énergie de liaison d'un singulet Kondo :

$$W_K \approx D e^{1/\rho J} \quad (1)$$

à celle de l'état magnétique :

$$W_M \approx \rho J^2 \quad (2)$$

où J est l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et $4f$.

et ρ la densité d'états des électrons de conduction au niveau de Fermi.

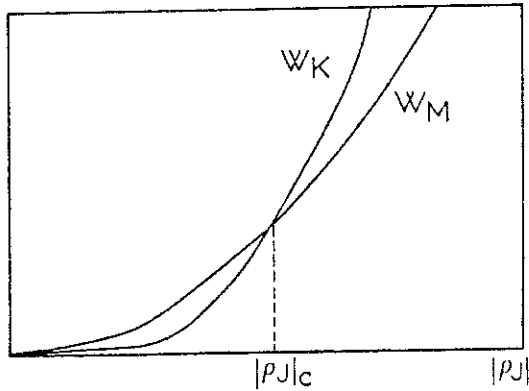


Figure II-1 : Comparaison des énergies W_M et W_K .

La variation relative de W_K et W_M est portée sur la figure II-1 : dès que $|\rho J|$ devient supérieur à une valeur critique $|\rho J|_c$, le système passe d'un état magnétique à un état Kondo. Nous verrons dans un premier paragraphe les différentes approches du réseau Kondo et détaillerons plus particulièrement dans la suite les méthodes de type intégrale fonctionnelle : appliquées à l'impureté d'abord au paragraphe II, puis au réseau au paragraphe III.

I - LES DIFFERENTES APPROCHES DU RESEAU KONDO

1 - Les théories de champ moléculaire [2,3,4]

On se ramène à l'étude d'une impureté Kondo soumise au champ moléculaire créé par les impuretés voisines : $H_i = \sum_j J_{ij} M_j$. Une telle approche permet d'obtenir une description qualitative de l'état de base : passage d'une phase ordonnée avec des moments réduits, à une phase non magnétique. Cependant, tous les effets de cohérence entre impuretés sont négligés dans la phase Kondo. Ce modèle s'applique qualitativement à CeAl_2 : il permet d'interpréter la réduction du moment observée à basse température, ainsi que l'effet du champ magnétique et de la pression.

2 - Le réseau Kondo

Afin de mieux comprendre la signification physique des différents paramètres, nous partirons du réseau d'Anderson [5,6] :

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} E_0 d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + U \sum_i d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + \sum_{k\sigma i} v_{kd} (c_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} + d_{i\sigma}^+ c_{k\sigma} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}) \quad (3)$$

où c_k^+ et d_i^+ sont les opérateurs de création d'un électron s de vecteur d'onde k, et d'un électron f sur le site i. La dégénérescence orbitale des électrons f est négligée et E_0 est l'énergie du niveau f.

Dans la limite $|E_0 - E_F| > \Delta$ (où Δ est la largeur de l'état lié virtuel), on peut appliquer à (3) une transformation de Schrieffer-Wolff conduisant à :

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

où
$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} E_0 d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$$

$$H_1 = - \frac{J}{2} \sum_i (S_i^+ c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} + S_i^- c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow})$$

*retournement de spin
→ effet Kondo.*

$$= \frac{J}{4} \left[\sum_i (d_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow})^2 + (d_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow})^2 \right] \quad (5)$$

$$H_2 = - \frac{J}{2} \sum_i S_i^z (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow})$$

polarisation e- condt.

$$+ \frac{J}{4} \sum_i (d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} + d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}) (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) \quad (6)$$

$$= \frac{J}{2} \sum_{i\sigma} d_{i-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$$

avec $c_{i\sigma}^\dagger = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_{k\sigma}^\dagger$

La dépendance en k de l'interaction d'échange J est négligée, et pour les électrons de conduction situés près du niveau de Fermi :

$J = 2 \frac{|V|^2}{E_0 - E_F}$. Comme dans le problème à une impureté, la transformation de Schrieffer-Wolff suppose un seul électron f par site, et ne s'applique donc pas au cas des valences intermédiaires.

Le terme H_1 décrit la diffusion des électrons de conduction par l'impureté s'accompagnant d'un retournement de spin : c'est lui qui est responsable de l'effet Kondo. Le terme H_2 , sans retournement de spin, décrit la polarisation des électrons de conduction par le spin de l'impureté. Les deux termes conduisent au deuxième ordre, aux interactions RKKY habituelles.

Il est intéressant de remarquer dans ce modèle que l'interaction d'échange J entre les électrons de conduction et $4f$, est responsable à la fois de l'effet Kondo, et du magnétisme via les interactions RKKY. Les trois paramètres du problème sont :

- (i) la largeur de la bande de conduction notée ici $2D$.
- (ii) l'interaction d'échange J , négatif pour les composés Kondo.
- (iii) le nombre d'électrons de conduction par site n .

- Le modèle de Doniach

Le réseau Kondo a d'abord été traité par Doniach [1,7] dans le cas à une dimension en supposant un seul électron de conduction par site. Par une transformation de Wigner-Jordan, il a alors remplacé le réseau linéaire de fermions sans spin par une chaîne XY de pseudo-spins. Le problème a été résolu en champ moléculaire :

Pour $|J/D| < 1$: l'état de base est antiferromagnétique avec un moment magnétique inférieur à 1.

Pour $|J/D| > 1$: l'état de base est un singulet Kondo.

Ces résultats ont été confirmés par Jullien et al [8] par des techniques de groupe de renormalisation appliquées au même hamiltonien transformé de pseudo-spins : le système évolue vers deux points fixes distincts suivant que $|J|/D$ est de part ou d'autre d'une valeur critique, évaluée cette fois à 0,4.

- Résultats de Jullien et al [9] 79

Jullien et al ont ensuite traité directement l'hamiltonien Kondo à une dimension par une technique de renormalisation. Ils ont mis en évidence l'apparition d'un gap dans la densité d'états, conduisant à une phase isolante pour $n=1$. Cependant, à une dimension, il n'y a pas de solution magnétique et leur méthode ne leur permet pas de décrire la compétition entre effet Kondo et ordre magnétique.

- Résultats de Hoshino-Kurata [10] 79

Les calculs de Hoshino-Kurata pour un alliage Kondo désordonné conduisent à une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi. Cette réduction devient de plus en plus marquée quand la concentration en impuretés augmente, se transformant en gap quand celle-ci est égale à 1.

- Méthode d'intégrale fonctionnelle

Cette méthode introduite pour l'impureté Kondo par Yoshimori-Sakurai^[7] [11] a été généralisée au cas du réseau par Lacroix-Cyrot [5,6] H_2 est simplement traité dans une approximation Hartree-Fock :

$$H_2 = \frac{J}{2} \left\{ \sum_{i\sigma} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{i\sigma} \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} - \sum_{i\sigma} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle \right\} \quad (7)$$

La fonction de partition $Z = \text{Tr. exp.} [-\beta(H_0 + H_1 + H_2)]$ est ensuite transformée par une méthode d'intégrale fonctionnelle, valable pour n'importe quel opérateur borné A :

$$\exp(\alpha A^2) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\alpha x^2 + 2\alpha Ax) \quad (8)$$

Cette transformation appliquée aux deux termes de H_1 (cf. éq. (5)) conduit à l'expression suivante :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i(\tau) dy_i(\tau) Z(x_i, y_i) \exp \int_0^\beta \frac{J}{4} (x_i^2 + y_i^2) d\tau$$

où $Z(x_i, y_i) = \text{Tr. } T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta H(\tau) d\tau \right]$

$$H(\tau) = H_0(\tau) + H_2(\tau) + \sum_i \frac{J}{2} x_i(\tau) \left[d_{i\uparrow}^+(\tau) c_{i\uparrow}(\tau) + c_{i\downarrow}^+(\tau) d_{i\downarrow}(\tau) \right] + \frac{J}{2} y_i(\tau) \left[d_{i\downarrow}^+(\tau) c_{i\downarrow}(\tau) + c_{i\uparrow}^+(\tau) d_{i\uparrow}(\tau) \right] \quad (10)$$

$x_i(\tau)$ et $y_i(\tau)$ sont les éléments de matrice d'une hybridation fictive s-d et T_τ est l'opérateur d'ordre chronologique.

Il faut donc résoudre $H(\tau)$ pour des fonctions $x(\tau)$ et $y(\tau)$ quelconques et effectuer l'intégration fonctionnelle sur toutes les fonctions x et y possibles. En pratique, on se limite à l'approximation statique, c'est-à-dire aux fonctions $x(\tau)$ et $y(\tau)$ indépendantes du temps.

On a à résoudre :

$$H = \sum_{k\sigma} (\epsilon_k + \frac{J}{2} m_{-\sigma}) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} (E_o + \frac{J}{2} n_{-\sigma}) d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \quad (11)$$

$$+ \frac{J}{2} \sum_i x_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow}) + \frac{J}{2} \sum_i y_i (d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow})$$

avec $m_{-\sigma} = \langle d_{-\sigma}^+ d_{-\sigma} \rangle$ et $n_{-\sigma} = \langle c_{-\sigma}^+ c_{-\sigma} \rangle$

Cette méthode permet de se ramener à un modèle à deux bandes avec une hybridation fictive entre celles-ci.

En plus de l'approximation statique, les approximations suivantes sont utilisées :

- à basse température, on limite le calcul de l'intégrale fonctionnelle aux fonctions x_i qui ont le plus grand poids dans l'expression de Z , c.a.d. qui minimisent l'énergie libre (méthode du col)
- $x_i = y_i^*$ afin de rendre l'hamiltonien hermitique.
- dans le cas du réseau, on suppose x_i uniforme sur tous les sites.

La validité des différentes approximations sera discutée plus loin. Bien que non exacte du fait des approximations successives effectuées, cette approche a l'avantage d'être particulièrement simple et facilement applicable au cas du réseau.

Le problème de l'impureté Kondo se ramène à l'étude d'un état lié virtuel dont la largeur $\Delta = \pi \left(\frac{Jx}{2}\right)^2 \frac{1}{2D}$ varie avec la température. On peut avancer trois types d'arguments en faveur de cette représentation :

- pour une valeur particulière de J/D , Toulouse [12] a montré que le modèle s-d était exactement équivalent à un modèle d'état lié virtuel.
- les résultats exacts ^{Wiegmann} [13,14] ^{Desgranges} montrent que les différentes propriétés d'une impureté Kondo (chaleur spécifique, susceptibilité) ne sont guère différentes de celles d'un état lié virtuel.
- enfin, d'autres méthodes [15,16] ont mis en évidence une résonance de largeur T_K autour du niveau de Fermi à température nulle.

II - L'IMPURETE KONDO DANS UNE METHODE D'INTEGRALE FONCTIONNELLE

Dans ce paragraphe, on élargira les résultats de Yoshimori-Sakurai [11] (énergie libre, susceptibilité et chaleur spécifique à $T=0$) à l'ensemble des propriétés de l'impureté Kondo à basse comme à haute température. Nous les comparerons aux résultats exacts lorsqu'ils existent.

1 - Energie libre

En reprenant l'expression donnée par Schotte et Schotte [17] dans le cas d'un état lié virtuel de largeur donnée, on peut en déduire l'énergie libre du système dans la limite basses températures :

$$F = -\frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{J}{2D} (-1 + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{8D^2}) \right] \quad (12)$$

A température nulle, l'énergie libre passe par un minimum pour une largeur de l'état lié $\Delta = \pi \frac{J^2 x^2}{8D} = D e^{2D/J}$ (prise égale à T_K , par définition) : la valeur du minimum est de l'ordre de $-T_K$. Le problème de l'impureté Kondo à basse température se ramène à l'étude d'un état lié virtuel de largeur T_K (méthode du col).

A haute température :

$$F = \frac{J^2 x^2}{4D} \text{Log} \frac{T}{T_K^*} - kT \text{Log} 2 \quad (13)$$

avec $T_K^* \approx 1,14 T_K$.

(dans la suite, on ne distinguera pas T_K et T_K^*)

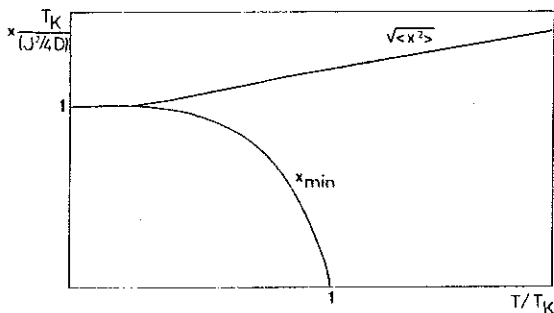


Figure II-2 : Variation thermique de x_{min} et $(\langle x^2 \rangle)^{1/2}$.

Si la largeur de l'état lié virtuel s'annule en moyenne au-dessus de T_K , il existe de fortes fluctuations thermiques à haute température (fig. II-2)

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\frac{J^2}{2DT} \text{Log} \frac{T}{T_K}} \quad (14)$$

$$\langle x^4 \rangle = \frac{3}{\left[\frac{J^2}{2DT} \text{Log} \frac{T}{T_K} \right]^2}$$

On doit alors effectuer complètement le calcul de l'intégrale fonctionnelle.

2 - Chaleur spécifique

Le supplément de chaleur spécifique lié à l'impureté est obtenu à partir de l'expression $C(\Delta)$ donnée par Schotte et Schotte [17] :

$$\delta C = \int C(\Delta) e^{-\beta F(\Delta)} d\Delta / \int e^{-\beta F(\Delta)} d\Delta \quad (15)$$

La limite basses températures est correcte : $\delta C \sim \pi T / 3 T_K$. Le développement hautes températures contient des termes du premier ordre en $J\rho$ alors que seuls les termes d'ordre supérieur ou égale à 4 devraient apparaître. Nous verrons p.39 que ceci est dû au type d'approximations utilisées. Il n'en reste pas moins vrai que les résultats exacts [13,14] ont effectivement montré que la chaleur spécifique d'une impureté Kondo est pratiquement celle d'un état lié virtuel.

3 - Susceptibilité

* - susceptibilité statique

L'expression de la susceptibilité statique est obtenue de la même façon [17], en négligeant la polarisation des électrons de conduction : celle-ci ajouterait un facteur correctif en $(1+J\rho/2)$.

A température nulle : $\delta\chi = 1/\pi T_K$.

La limite hautes températures redonne une déviation logarithmique à la loi de Curie-Weiss avec des coefficients sensiblement différents de ceux de Wilson [18] :

$$\delta\chi = (1/4T) \left[1 + A \frac{J}{2}\rho + 2A \log T/\tilde{D} \left(\frac{J}{2}\rho\right)^2 + (4A \log^2 T/\tilde{D} + 4B \log T/\tilde{D}) \left(\frac{J}{2}\rho\right)^3 + \dots \right] \quad (16)$$

avec $A = 0.854$ au lieu de 2

$B = 0.617$ au lieu de 1

* - susceptibilité dynamique

En se guidant sur les expressions données par Salomaa [19] pour un état lié virtuel, on trouve pour le temps de relaxation τ_1 à température nulle : $\tau_1^{-1} = 2T_K$. Cette valeur est à rapprocher des résultats donnés par Götze et Schlottmann [20] :

$\tau_1^{-1} = 4T_K/3\pi$ pour $T = T_K$, et $1,5 T_K$ pour $T < 0,2 T_K$

La limite hautes températures conduit à une loi de Korringa où $J\rho$ intervient au premier ordre, au lieu du deuxième ordre seulement dans l'expression donnée par Götze et Schlottmann [20].

* - commentaire sur le rapport $(\delta\chi/\chi) / (\delta C/C)$

Dans les mêmes unités, on a pour les électrons de conduction :

$$\begin{cases} \chi = 2\rho \\ C = \frac{2}{3} \pi^2 \rho T \end{cases} \quad (18)$$

Le rapport $(\delta\chi/\chi)/(\delta C/C)$ à température nulle vaut 1, la moitié de la valeur calculée par Wilson [18] ou Nozières [21]. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la méthode utilisée n'est pas autre chose qu'une approximation de champ moyen.

On peut voir phénoménologiquement d'où vient cet écart en reprenant la démonstration en termes de déphasages :

$$\delta(\omega) = \text{Arctg} \frac{T_K}{\omega} \quad (19)$$

(le rapport vaut alors 1)

Si on ajoute l'interaction des autres particules sous la forme d'un champ moyen agissant sur le singulet :

$$\begin{cases} \delta_\sigma(\omega) = \text{Arctg} \frac{T_K}{\omega + \sigma \mu_B H} \\ \text{avec } H = m_0 / 2\mu_B \rho \end{cases} \quad (20)$$

(m_0 est l'aimantation des électrons de conduction)

On retrouve rigoureusement la description en liquide de Fermi de Nozières [19], conduisant à une valeur correcte du rapport.

4 - Propriétés de transport

Le temps de relaxation $\tau_\sigma(\omega)$ est directement relié au déphasage introduit par l'impureté. En présence d'un champ magnétique H :

$$\begin{cases} \tau_\sigma(\omega) = 1/\sin^2 \delta_\sigma(\omega) \\ \text{avec } \delta_\sigma(\omega) = \text{Arctg} (\Delta/(\omega + \sigma \mu_B H)) \end{cases} \quad (21)$$

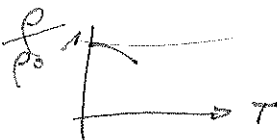
avec, pour expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{1}{2} \int \left(-\frac{df}{d\omega} \right) (\tau_{\uparrow}(\omega) + \tau_{\downarrow}(\omega)) d\omega \quad (22)$$

* - résistivité en champ nul

On retrouve la limite habituelle [21] des basses températures :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \frac{1}{3} \pi^2 \frac{T^2}{T_K^2} \quad (23)$$



A hautes températures, en utilisant (14) et en remarquant que $\text{Log } T/T_K = -2D/J [1 - (J/2D) \text{Log } T/D]$:

$$\rho \sim \left(\frac{J}{2D} \right)^2 [1 + (J/D) \text{Log } T/D] \quad (24)$$

Cette expression redonne bien la décroissance logarithmique de la résistivité typique d'une impureté Kondo [22].

* - magnétorésistivité

La magnétorésistivité est toujours négative.

A basse température :

$$\Delta\rho/\rho = -(\mu_B H/T_K)^2 \quad (25)$$

En reliant H à l'aimantation de l'impureté ($\delta m = H\delta\chi$), on peut constater que (25) redonne l'expression habituelle de la magnétorésistivité [21] en fonction de la susceptibilité de l'impureté $\delta\chi$.

Enfin, à haute température :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\mu_B H}{T} \right)^2 \quad (26)$$

La magnétorésistivité varie en $(\mu_B H/T)^2$ avec un coefficient sensiblement différent de celui donné par Kondo [22] dans la première approximation de Born ($3/\pi^2$ au lieu de $16/27$). Béal-Monod et Weiner [23] poussant l'approximation de Born au 2ème ordre semblent d'ailleurs trouver encore un autre coefficient de proportionnalité.

* - effet Hall sous champ magnétique

Dans un modèle à deux bandes (de spin +1/2 et -1/2) et dans la limite des faibles champs magnétiques, les constantes de Hall avec et sans champ magnétique sont reliées de la façon suivante :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2R_0} \int \left(-\frac{df}{d\omega} \right) \frac{[\tau_{\uparrow}(\omega) + \tau_{\downarrow}(\omega)]^2}{\tau_{\uparrow}^2(\omega) + \tau_{\downarrow}^2(\omega)} d\omega \quad (27)$$

A basse température :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{(\mu_B H)^2 T^2}{T_K^4} \quad (28)$$

A haute température :

$$\frac{\Delta R}{R_0} \sim \left(\frac{\mu_B H}{T} \right)^2 \left(\frac{2D}{J} \right)^4 \left[1 - \frac{J}{2D} \log \frac{T}{D} \right]^4 \quad (29)$$

5 - Discussion

Ces résultats nous amènent à réfléchir sur la validité des approximations effectuées.

L'origine des écarts observés dans les développements hautes températures est à chercher dans les approximations effectuées : approximation statique et $x=y$. Nous ne reprendrons pas ici le détail des calculs, plutôt fastidieux, dès qu'on veut se situer en-dehors de ces deux approximations. Nous dirons simplement que :

- les expressions de la chaleur spécifique et des susceptibilités en sont profondément modifiées. Les termes en $J^2 x^2/4$ doivent en effet être remplacés par d'autres en $J^2 xy/4$: x et y variant de façon non corrélée à haute température, ceux-ci s'annulent en valeur moyenne. Un traitement correct de ces effets, ainsi que la prise en compte des termes non statiques, permettent de rétablir les expressions correctes des développements hautes températures.
- par contre, la résistivité est beaucoup moins sensible au type d'approximation effectuée du fait que les termes de plus bas ordre sont en $\langle x^2 y^2 \rangle$, égal à $\langle x^4 \rangle$ à un facteur numérique près.

A basses températures, si la méthode du col et l'approximation $x=y$ ne sont guère critiquables, il ne fait pas de doute que l'approximation statique l'est beaucoup plus. C'est l'origine du facteur 2 dans le rapport $(\delta\chi/\chi)/\delta C/C$. Malheureusement, les calculs pour se situer en-dehors de l'approximation statique sont tout de suite assez compliqués. Les résultats obtenus par Yoshimori-Sakurai [11] en prenant en compte certains termes non statiques n'apportent pas de corrections notables. Même si elle est discutable, l'approximation statique a l'avantage de la simplicité. C'est à cette condition seulement que le cas du réseau pourra être traité.

III - LE RESEAU KONDO DANS UNE METHODE D'INTEGRALE FONCTIONNELLE

Dans le cas du réseau, il existe deux types de paramètres d'ordre : le paramètre x décrivant la diffusion des électrons de conduction par les électrons f , traduit le couplage Kondo ; n_σ et m_σ caractérisant le magnétisme des électrons d et f . Suivant la valeur prise par ces paramètres, tous les types de solutions peuvent être envisagés.

1 - Densités d'états et énergie libre

Pour une bande de conduction rectangulaire 2D, la résolution de l'hamiltonien (11) conduit aux densités d'états suivantes [5,6] :

$$\begin{cases} \rho_c^\sigma(\omega) = \frac{1}{2D} \\ \rho_d^\sigma(\omega) = \frac{J^2 x^2}{8D(\omega - E_0 - \frac{J n_{-\sigma}}{2})^2} \end{cases} \quad (30)$$

pour $\omega_1^\sigma < \omega < \omega_2^\sigma$ et $\omega_3^\sigma < \omega < \omega_4^\sigma$ et $\rho_d = \rho_c = 0$ ailleurs

$$\text{avec } \begin{cases} \omega_1^\sigma = \frac{1}{2} \left[-D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} + m_{-\sigma}) - \sqrt{(D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} - m_{-\sigma}))^2 + J^2 x^2} \right] \\ \omega_2^\sigma = \frac{1}{2} \left[D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} + m_{-\sigma}) - \sqrt{(-D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} - m_{-\sigma}))^2 + J^2 x^2} \right] \\ \omega_3^\sigma = \frac{1}{2} \left[-D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} + m_{-\sigma}) + \sqrt{(D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} - m_{-\sigma}))^2 + J^2 x^2} \right] \\ \omega_4^\sigma = \frac{1}{2} \left[D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} + m_{-\sigma}) + \sqrt{(-D + E_0 + \frac{J}{2}(n_{-\sigma} - m_{-\sigma}))^2 + J^2 x^2} \right] \end{cases} \quad (31)$$

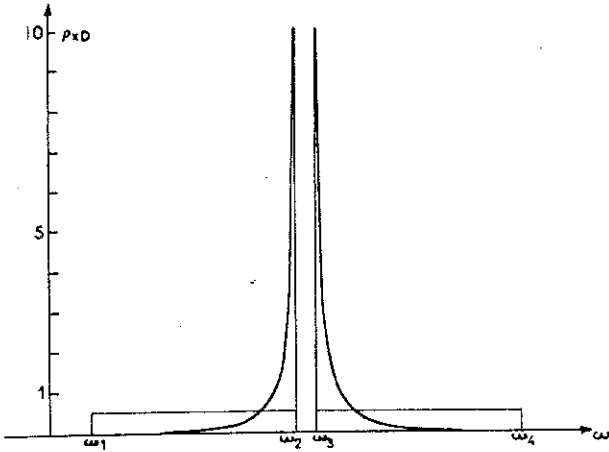


Figure II-3 : Densité d'états des électrons de conduction et des électrons f dans la phase Kondo $|\delta|$.

Dans le cas d'une phase Kondo pure ($n_\sigma = \frac{n}{2}$ et $m_\sigma = \frac{1}{2}$ où n est le nombre d'électrons de conduction par site), la figure II-3 reproduit le comportement schématisé de ρ_c et ρ_d . Dès que x devient différent de zéro, il apparaît un gap dans la densité d'états de l'ordre de $J^2 x^2 / 2D$ si le niveau de Fermi est proche du milieu de la bande (c'est-à-dire pour $n=1$). La largeur de la résonance, de part et d'autre du gap est du même ordre de grandeur. L'existence du gap provient de l'hybridation du niveau E_0 et de la bande de conduction : il est directement relié à la périodicité du réseau.

A température nulle, l'énergie libre de la phase Kondo pure est donnée par :

$$F = - \frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{J}{2D} (-1 + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{4nD^2}) \right] \quad (32)$$

Elle passe par un minimum pour :

$$\frac{J^2 x^2}{4D} = nD \exp (2D/J) \quad (33)$$

Cette valeur est prise égale à T_K par définition : la valeur du minimum est alors de $-T_K$. En pratique, à basses températures, on limite le calcul de l'intégrale fonctionnelle à cette valeur de x . La largeur du gap comme celle de la résonance est aussi de l'ordre de T_K . Pour $n=1$, le niveau de Fermi est dans le gap et le système est isolant.

A hautes températures, on peut, dans l'approximation statique, calculer l'énergie libre à partir de :

$$\Delta F = - \frac{J}{2} \sum_i x_i^2 - \frac{1}{\beta} \text{Tr. Log} (1 - VG^\circ) \quad (34)$$

où G° est la fonction de Green associée à $(H_0 + H_2)$

V est le terme d'hybridation fictive introduit dans la méthode d'intégrale fonctionnelle.

Si on considère que les x_i varient de façon non corrélée, l'expression de l'énergie libre est équivalente, au 2ème ordre près en x , à celle obtenue dans le cas de l'impureté (équation 13).

2 - Diagramme de phase à température nulle [5,6]

L'étude de la stabilité relative des différentes phases possibles conduit au diagramme de phase de la figure II-4 :

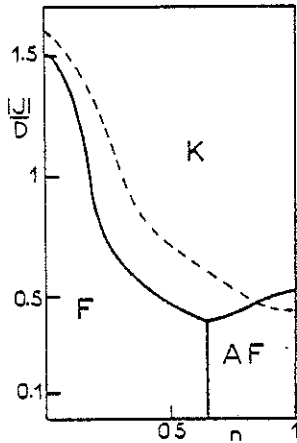


Figure II-4 : Diagramme de phase à température nulle (en pointillé : limite de stabilité de la phase ferromagnétique mixte).

- aux faibles valeurs de $|J|/D$, l'état fondamental est magnétique. L'état Kondo est obtenu seulement au-dessus d'une valeur critique de $|J|/D$ qui dépend de n . Ceci est en accord avec les résultats de Doniach [1].
- si on limite les phases magnétiques pures ($x=0$) à l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique (bien que des structures plus compliquées soient possibles, type CeAl_2), on trouve que c'est l'état antiferromagnétique qui est le plus stable lorsque n devient voisin de 1.
- enfin, si on considère la possibilité de phases mixtes (paramètres Kondo et moment magnétique différents de zéro), on trouve que la phase ferromagnétique mixte est toujours plus stable que la phase magnétique pure.

3 - Diagramme de phase à température non nulle

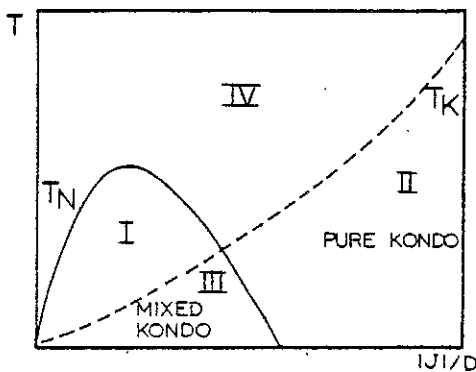
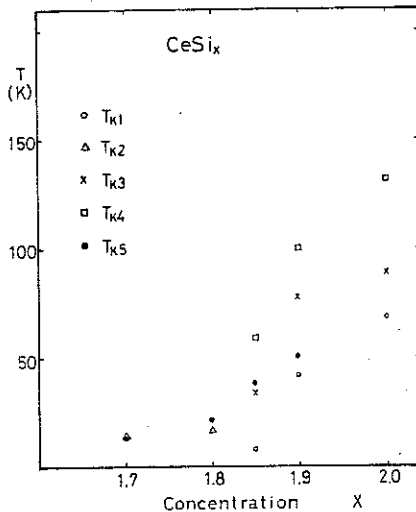


Figure II-5 : Diagramme de phase à température non nulle.

La figure II-5 représente la variation relative de T_N , température au-dessus de laquelle les moments s'annulent, et la température Kondo T_K définie plus haut. Seule T_N correspond vraiment à une transition de phase. On peut distinguer schématiquement quatre régions:

- I : le système est magnétique sans effet Kondo.
 II : le système est dans une phase Kondo pure.
 III : magnétisme et effet Kondo coexistent dans une phase mixte où le moment magnétique peut éventuellement être réduit par l'effet Kondo.
 IV : c'est l'état paramagnétique ordinaire.



Les alliages désordonnés CeSi_x cités au premier chapitre sont une bonne illustration de ce diagramme de phase [24]. Un ordre ferromagnétique apparaît en-dessous de $x=1,8$. T_N croît alors pour des valeurs décroissantes de x égalant respectivement 9K et 10,9K pour $x=1,8$ et 1,7. Conjointement, la température Kondo estimée à partir de cinq types de mesures croît largement avec x (fig. II-6).

Figure II-6 : Température Kondo dans les alliages CeSi_x .

4 - Chaleur spécifique et susceptibilité

A haute température, si les x_i varient de façon non corrélée, le réseau Kondo se ramène à une collection d'impuretés incohérentes : l'ensemble des résultats obtenus sur l'impureté s'applique au réseau. A basse température, il faut tenir compte des effets de cohérence qui se développe entre les impuretés. Cependant, pour les propriétés thermodynamiques (qui sont en fait des quantités intégrées), la perturbation introduite par le réseau est de faible importance ou tout au moins peut facilement être traitée :

- l'énergie libre dans la phase Kondo pure du réseau est comparable à celle obtenue pour l'impureté (cf. (13) et (23)).
- le coefficient de chaleur spécifique est en $1/T_K$.
- aux fortes valeurs de J/D (phase non magnétique), la susceptibilité à température nulle [6] est en $1/(T_K - J^2/16D)$ alors qu'elle diverge à T_N pour les valeurs de $|J|/D$ inférieures à $|J|/D_c$.

Il n'en est pas de même des propriétés de transport : c'est l'objet du prochain chapitre.

Références du Chapitre II

- |1| DONIACH S.
Physica 91B, 231 (1977)
- |2| BENOIT A., FLOUQUET J., RIBAUT M., FLOUQUET F., CHOUTEAU G.,
TOURNIER R.
J. Physique Lett. 39, L94 (1978)
- |3| BENOIT A., FLOUQUET J., RIBAUT M.
J. Physique 40, C5-328 (1979)
- |4| BARBARA B., CYROT M., LACROIX-LYON-CAEN C., ROSSIGNOL M.F.
J. Physique 40, C5-340 (1979)
- |5| LACROIX C.
Thèse d'Etat, Grenoble (1979)
- |6| LACROIX C., CYROT M.
Phys. Rev. B 20, 1969 (1979)
- |7| DONIACH S.
"Valences Instabilities and related narrow band phenomena"
éd. par PARKS R.D. (New York : Plenum, 1977), 169
- |8| JULLIEN R., FIELDS J.N., DONIACH S.
Phys. Rev. B 16, 4889 (1977)
- |9| JULLIEN R., PFEUTY P., FIELDS J.N., DONIACH S.
J. Physique 40, C5-293 (1979)
- |10| HOSHINO K., KURATA Y.
J. Phys. F 9, 131 (1979)
- |11| YOSHIMORI A., SAKURAI A.
Prog. Theor. Phys. Supp. 46, 162 (1970)
- |12| TOULOUSE G.
C.R. Acad. Sci. 268, 1200 (1969)
- |13| WIEGMANN P.B.
J. Phys. C 14, 1463 (1981)
- |14| DESGRANGES H.U., SCHOTTE K.D.
Phys. Lett. 91A, 240 (1982)

- | 15 | LACROIX C.
J. Phys. F 11, 2389 (1981)
- | 16 | HALDANE F.D.M.
Phys. Rev. Lett. 40, 416 (1978)
- | 17 | SCHOTTE K.D., SCHOTTE U.
Phys. Lett. 55A, 38 (1975)
- | 18 | WILSON K.G.
Rev. of Mod. Phys. 47, 773 (1975)
- | 19 | SALOMAA M.
Z. Phys. B 25, 49 (1976)
- | 20 | GÖTZE W., SCHLOTTMANN P.
J. Low Temp. Phys. 16, 87 (1973)
- | 21 | NOZIERES P.
J. Low Temp. Phys. 17, 31 (1974)
- | 22 | KONDO J.
Sol. St. Phys. 23, 183 (1969)
- | 23 | BEAL-MONOD M.T., WEINER R.A.
Phys. Rev. 170, 552 (1968)
- | 24 | YASHIMA H., MORI H., SATOH T., KOHN K.
Sol. St. Comm. 43, 193 (1982)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES DE TRANSPORT

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de transport d'un réseau Kondo. L'idée de départ était de mettre en évidence l'apport original du réseau par rapport à l'impureté Kondo. Si la méthode d'intégrale fonctionnelle introduite plus haut se prête bien à cette étude, il convient d'y adjoindre un mécanisme pour expliquer la diffusion des électrons de conduction : il s'agira, dans ce modèle, des fluctuations spatiales (de site à site) de l'hybridation s-d.

Les propriétés de transport à basse température sont fortement marquées par la présence du gap, qui traduit la cohérence existant entre les impuretés Kondo. En fait, il existe de multiples raisons pour que ce gap disparaisse, et expérimentalement, il n'est pas toujours observé. En tout état de cause, son remplacement par un creux de densité d'états n'affecterait pas qualitativement les résultats. La nature des porteurs (électrons ou trous) est reliée au nombre n d'électrons de conduction par site (fixant la position de E_F par rapport au gap) : leur nombre varie en $|1-n|T_K/D$.

Pour ce qui est de la résistivité, l'intérêt du modèle est de pouvoir décrire à la fois le comportement logarithmique à haute température et à basse température, le passage d'un comportement métallique (cas de $CeAl_2$, $CeAl_3$...) à semi-conducteur (cas de $TmSe$) suivant la valeur de n . Dans le cas métallique, la résistivité présente un maximum pour une température de l'ordre de $T_K(1-n)^{1/3}$. La transition isolant-métal observé dans Tm_xSe est alors interprétée dans un schéma de réseau Kondo dans lequel le paramètre n varie avec l'écart à la stoechiométrie.

Le pouvoir thermoélectrique en est déduit : il présente un extremum à une température avoisinant celle du maximum de résistivité, et son signe est directement relié à la nature des porteurs (signe de $(1-n)$). Un grand nombre de comportements expérimentaux interprétés jusque-là en termes de changement de valence peuvent aussi s'expliquer de cette façon. (CeCu_2Si_2 sous pression par exemple).

L'effet du gap se fait aussi sentir sur la magnétorésistivité avec un signe "anormalement" positif à basse température correspondant schématiquement au passage de E_F dans le gap de la densité d'états de spin $+1/2$. Le comportement Kondo usuel ($\Delta\rho < 0$) est retrouvé dans les trois cas suivants :

- au-dessus d'un champ critique
(lorsque E_F dépasse le gap de la bande de spin $+1/2$)
- au-dessus d'une température critique
(lorsque le gap disparaît)
- au-dessus d'une valeur critique de $(1-n)$
(lorsque E_F s'éloigne du gap)

Ceci est effectivement observé dans CeAl_3 , TmS et CeB_6 . Enfin, on prévoit que l'effet Hall, relié au nombre de porteurs, a le signe du pouvoir thermoélectrique. Il existe un champ critique au-dessus duquel son signe est inversé.

Le cas de TmSe est plus particulièrement étudié à la fin de ce chapitre. Alors que TmSe est, sans aucun doute, un composé à valence intermédiaire, ses propriétés de transport s'expliquent bien dans un modèle de réseau Kondo dans lequel les paramètres n et J/D varient avec la pression ou un écart à la stoechiométrie. Cet exemple, comme l'ensemble des résultats de ce chapitre (cf. pouvoir thermoélectrique dans CeCu_2Si_2 ...) pose le problème de la validité d'un schéma Kondo dans un système à valence intermédiaire.

I - RESISTIVITE |20|

Le réseau Kondo est décrit par l'hamiltonien introduit au chapitre précédent (équation 11) :

$$H = \sum_k (\epsilon_k + \frac{J}{4}) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} (E_o + \frac{Jn}{4}) d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \frac{J}{2} \sum_i x_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow}) \quad (1)$$

Les électrons s dont la bande est très large ont une masse effective beaucoup plus petite que les électrons d : ce sont eux qui assurent la conduction électrique. Dans ce modèle, la diffusion des électrons s, de type magnétique, est assurée par les sites Kondo. Le potentiel de diffusion est alors relié aux fluctuations spatiales (de site à site) de l'hybridation s-d :

$$V = \frac{J}{2} \sum_i \delta_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow}) \quad (2)$$

avec $\delta_i = x_i - \langle x_i \rangle$

(x_i uniforme sur tous les sites donnerait une conduction d'électrons libres)

Dans la suite, δ_i sera évalué en considérant que x_i fluctue de façon non corrélée de site à site : δ_i représente alors l'écart quadratique moyen de x_i résultant des fluctuations thermiques. Le temps de relaxation est calculé à partir de la matrice T associée à V :

$$\tau_i(\omega)^{-1} = -\text{Im.}(T_{ss}) \quad (3)$$

(les conductions dd et sd étant négligées)

En reliant T_{ss} aux fonctions de Green, on trouve

$$\tau_i(\omega)^{-1} = \left(\frac{J\delta_i}{2} \right)^2 \rho_d(\omega) \quad (4)$$

Alors que tous les calculs effectués jusqu'à présent sur le réseau Kondo ont pu l'être en utilisant une bande de conduction rectangulaire, il apparaît que pour les propriétés de transport, une telle bande ne permette pas un passage continu de l'état métallique à l'état isolant quand n tend vers 1, du fait de la variation discontinue de la den-

sité d'états en bord de bande. Afin de pallier cette difficulté, on préférera dans ce chapitre travailler sur une bande elliptique. On trouvera en appendice les principaux résultats obtenus sur une bande elliptique : position du niveau de Fermi, détermination de T_K , évaluation des fluctuations spatiales $\langle \delta_i^2 \rangle$... Il n'y a pas de différence qualitative par rapport à la bande rectangulaire, seuls certains facteurs numériques diffèrent. Le changement le plus significatif est le comportement de la densité d'états au niveau de Fermi : $\rho_c(E_F)$ en $(1-n)^{2/3}$, présente une variation continue quand n tend vers 1. La nature des porteurs (électrons ou trous) est reliée à la position du niveau de Fermi par rapport au gap : leur charge a le signe de $(1-n)$ et leur nombre varie en $|1-n|T_K/D$ (cf. équation A-11).

1 - Limite hautes températures

Dans la limite hautes températures, le réseau Kondo se ramène à une collection d'impuretés incohérentes. La résistivité présente la décroissance logarithmique habituelle typique d'une impureté Kondo (équation 24 du chapitre précédent) :

$$\rho \sim \left(\frac{J}{2D}\right)^2 [1 + (J/D) \text{Log } T/D] \quad (5)$$

(au facteur numérique $(4\pi/ne^2 k_F)^{9/4}$ près)

On peut remarquer que la formulation en termes de déphasages est strictement équivalente à la présente formulation.

A haute température, le potentiel de diffusion $J\delta_i/2$ se ramène à $Jx_i/2$ (x_i étant nulle en valeur moyenne) et :

$$\tau^{-1}(\omega) = \left(\frac{Jx_i}{2}\right)^2 \rho_d(\omega) \quad (6)$$

où $\rho_d(\omega)$ est la densité d'états de l'état lié virtuel de largeur Δ :

$$\rho_d^{-1}(\omega) \sim \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \omega^2} = \sin^2 \delta(\omega) \quad (7)$$

2 - Limite basses températures

On distinguera le cas semi-conducteur ($n=1$) du cas métallique (où seules les valeurs de n proches de 1 seront considérées).

* - résistivité dans le cas métallique ($n \leq 1$)

L'expression de la conductivité est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \int_{\omega_1, \omega_3}^{\omega_2, \omega_4} \left(- \frac{df}{d\omega} \right) \sigma(\omega) d\omega \\ \text{avec } \sigma(\omega) = \frac{2}{3} e^2 \rho_c(\omega) v^2(\omega) \tau(\omega) \end{array} \right. \quad (8)$$

Pour n voisin de 1, seuls les états situés dans le voisinage de ω_2 sont à considérer. Pour ces états, la bande est quasi-parabolique (cf. équation A-10), et on peut écrire pour $\omega \sim \omega_2$:

$$\omega_2 - \omega = \frac{1}{2} m^* v^2(\omega) \quad (9)$$

L'expression de la masse effective est donnée dans l'appendice A. Ainsi :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4e^2}{3m^*} \frac{1}{\left(\frac{J\delta}{2}\right)^2 \left(\frac{Jx}{2}\right)^2} \int_{\omega_1, \omega_3}^{\omega_2, \omega_4} \left(- \frac{df}{d\omega} \right) (\omega_2 - \omega) \left(\omega - E_0 - \frac{Jn}{4} \right)^2 d\omega \\ &= \sigma(0) \left[1 + \left(\frac{T}{T_1} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

En se référant à l'appendice A pour la position du niveau de Fermi à $T=0$, on trouve (la correction apportée par le déplacement de E_F avec la température est en fait négligeable) :

$$\sigma(0) = \frac{2e^2}{3m^* D} \frac{4}{J^2 \delta^2} \left(\frac{J^2 x^2}{4D} \right)^2 \left[\frac{3\pi}{4} (1-n) \right]^{2/3} \quad (11)$$

On reconnaît dans cette expression la formule classique $N_h e^2 \tau / m$ valable pour les porteurs libres.

Évaluant les fluctuations $\langle \delta^2 \rangle$ à $kT/2|J|$ (cf. appendice) et se limitant à la valeur de x qui minimise l'énergie libre à température nulle (cf. §III.1 du chapitre précédent), on peut mettre en évidence

une variation linéaire de la résistivité en fonction de la température:

$$\rho(0) = \left[\frac{3D}{2(1-n)^2 T_K^4} \right]^{1/3} \frac{1}{2e^2} |J| \frac{T}{T_K}$$

*régime en T^2 non
trouvé dans ce formalisme*
(12)

T_1 est donnée par l'expression :

$$T_1 = 0,367 T_K (1-n)^{1/3} \quad (13)$$

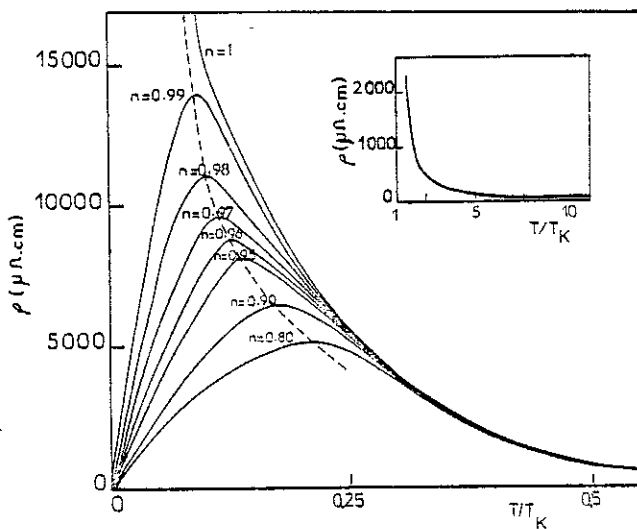


Figure III-1 : Dépendance en température de la résistivité pour différents n .

La résistivité présente un maximum à cette même température T_1 . La variation thermique de la résistivité pour $n \neq 1$ est représentée sur la figure III-1 (pour $|J|/D=0,35$).

Elle est de type métallique avec une résistivité croissant avec la température. La température à laquelle la résistivité passe par un maximum est de l'ordre de $T_K(1-n)^{1/3}$. La valeur du maximum varie en $(1-n)^{-1/3}$, devenant infinie pour $n=1$. Le cas symétrique ($n \geq 1$) où la conduction est assurée par des électrons au lieu de trous peut facilement se déduire du cas précédent en remplaçant $(1-n)$ par $(n-1)$.

*~ T_K
pour n fixe
(fac. ex.
sans
problème)*

* - résistivité dans le cas semi-conducteur ($n=1$)

E_0 et E_F prennent respectivement les valeurs 0 et $J/4$ (E_F étant au milieu du gap). Le cas semi-conducteur est traité à suffisamment basse température en prenant la fonction de Fermi sous la forme :

$$\begin{aligned} 1 - e^{\beta\omega'} & \quad \text{pour } \beta\omega' < 0 \\ e^{-\beta\omega'} & \quad \text{pour } \beta\omega' > 0 \end{aligned}$$

En reportant ceci dans l'expression de la conductivité (équation 8), on trouve :

$$\sigma = \frac{16e^2}{3m^*} \frac{kT}{D} \frac{J^2 x^2}{4D} \frac{e^{-\beta \frac{J^2 x^2}{4D}}}{\left(\frac{J\delta}{2}\right)^2} \quad (14)$$

La variation thermique de la résistivité est du type semi-conducteur (valeur infinie à $T=0$) avec une décroissance exponentielle en $\exp(T_K/T)$ représentée sur la figure III-1.

3 - Comparaison avec d'autres théories

La plupart des études partant d'un point de vue très différent (phonons, valences intermédiaires ...), nous citerons seulement le calcul de Coqblin et al [1] se reportant à la phase antiferromagnétique d'un réseau d'Anderson. La résistivité est directement reliée à la densité d'états du réseau (Kubo-Greenwood) : celle-ci calculée par Leder et Mühlischlegel [19] dans une approximation Hartree-Fock présente un gap dans la phase antiferromagnétique. Il apparaît aussi une transition isolant-métal pour $n=1$. Le modèle a l'intérêt de décrire correctement le régime valence intermédiaire et s'applique assez bien à TmSe. Cependant, le calcul ne permet en aucun cas de décrire le comportement Kondo à haute température du fait que l'hamiltonien d'Anderson est traité dans une approximation Hartree-Fock. Par ailleurs, la méthode utilisée conduit à une température de Néel trop élevée et ne fait pas ressortir de mécanisme de diffusion des électrons : la résistivité étant simplement reliée à la densité d'états, quel que soit le potentiel de diffusion choisi (impuretés, phonons ...).

4 - Discussion de nos résultats

Aux effets de champ cristallin et d'ordre magnétique près qui ne sont pas pris en compte dans notre calcul, les résultats obtenus décrivent qualitativement le comportement expérimental observé dans les composés du Cérium, Thulium et Samarium :

- CeAl_2 , CeB_6 , $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$, CeIn_3 , TmS, CeAl_3 , CePd_3 ... présentant un comportement métallique ($n \neq 1$)
- TmSe, SmS (phase dorée), SmB_6 étant de type semi-conducteur ($n=1$).

Un cas particulièrement intéressant [2] est celui de Tm_xSe : hors de la stoechiométrie, le composé présente un comportement métallique à basse température alors que la résistivité résiduelle à $T=0$ diverge quand on approche de la stoechiométrie (figure III-2). Les ordres de grandeur donnés sont corrects.

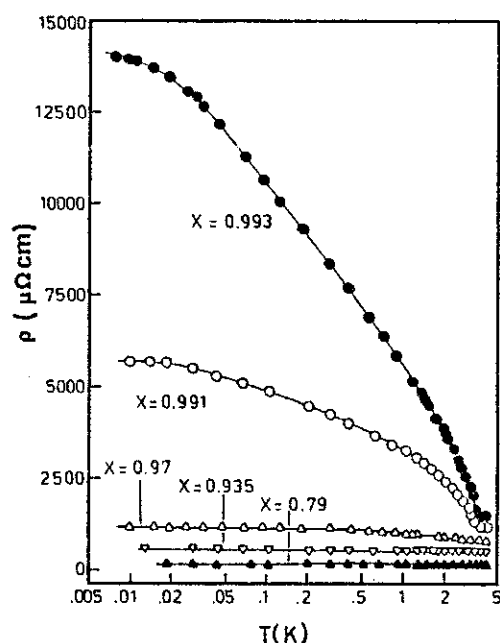


Figure III-2 : Dépendance en température de la résistivité pour 5 échantillons Tm_xSe différents.

L'intérêt du modèle proposé est de décrire à la fois le régime basses températures avec les deux types de comportements possibles, et le régime hautes températures avec une décroissance logarithmique de la résistivité. Dans un échantillon réel, il subsiste toujours des impuretés conduisant à une résistivité résiduelle non nulle à basse température. Deux points méritent d'être plus particulièrement discutés :

(i) la résistivité varie en T et non pas en T^2 à basses températures contrairement à certains résultats expérimentaux et aux théories existantes (impuretés Kondo ...). Ceci provient du fait qu'ici $\langle \delta^2 \rangle$ varie linéairement avec la température comme dans un calcul de fluctuations classiques. Le caractère quantique des fluctuations n'est pas pris en compte correctement dans l'approximation statique.

(ii) le comportement de la résistivité est fortement lié à la présence d'un gap dans la densité d'états, qui n'est pas observé expérimentalement. En fait, la prise en compte de certains effets peuvent conduire à la disparition du gap : dégénérescence des orbitales f [3], interaction intersite entre électrons d et f , légère apériodicité du réseau... Cependant, le gap étant alors remplacé par un creux de densité d'états, le comportement de la résistivité resterait qualitativement inchangé. Cette remarque est valable pour l'ensemble des propriétés de transport décrites dans ce chapitre.

II - POUVOIR THERMOELECTRIQUE [21]

Le pouvoir thermoélectrique se déduit de l'expression de la conductivité par la relation habituelle :

$$S(T) = \frac{1}{eT} \frac{\int (-\frac{df}{d\omega}) (\omega - E_F) \sigma(\omega) d\omega}{\int (-\frac{df}{d\omega}) \sigma(\omega) d\omega} \quad (15)$$

où e est la charge négative de l'électron.

* A basse température et pour $n < 1$, on peut écrire en utilisant les résultats du paragraphe précédent :

$$S(T) = S(0) \frac{1 + (\frac{T}{T_2})^2}{1 + (\frac{T}{T_1})^2}$$

avec

$$\begin{cases} S(0) = \frac{2\pi^2 k}{3|e|} \frac{T/T_K}{\left[\frac{3\pi}{4}(1-n)\right]^{2/3}} \\ T_1 = 0.367 T_K (1-n)^{1/3} \text{ et } T_2 = 0.269 T_K \end{cases} \quad (16)$$

n étant proche de 1 dans la plupart de ces composés, le pouvoir thermoélectrique prend des valeurs géantes à basses températures. De plus, comme T_1 est généralement beaucoup plus petit que T_2 , le pouvoir thermoélectrique présente un maximum à une température légèrement supérieure à T_1 , température à laquelle la résistivité passe par un maximum.

* On peut facilement transposer ceci au cas $n > 1$:

$$S(0) = - \frac{2\pi^2 k}{3|e|} \frac{T/T_K}{\left[\frac{3\pi}{4}(n-1)\right]^{2/3}} \quad (17)$$

Le pouvoir thermoélectrique prend encore des valeurs géantes mais de signe négatif avec un pic situé un peu au-dessus de $T_1 = 0.367 T_K (n-1)^{1/3}$.

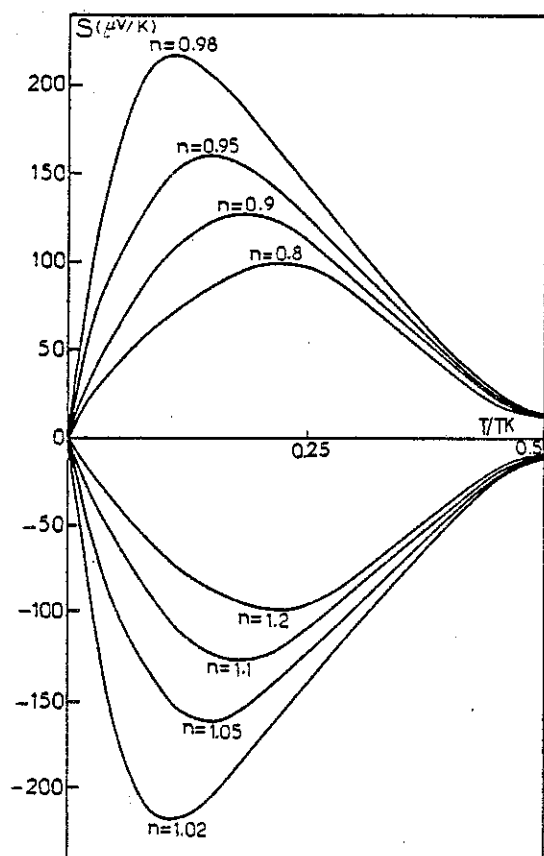


Figure III-3 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour différents n .

Ainsi, le signe du pouvoir thermoélectrique à basses températures est directement relié à la nature des porteurs : positif lorsqu'il s'agit de trous ($n < 1$), négatif lorsqu'il s'agit d'électrons ($n > 1$). A haute température, un calcul à partir des déphasages (équation 21 du chapitre II) conduit à un pouvoir thermoélectrique nul. Ce résultat est évident puisqu'on est alors ramené au calcul original de Kondo [4] en l'absence de potentiel de diffusion directe V . Il ne paraît pas très intéressant de chercher à le réintroduire dans le calcul du fait qu'à haute température, il n'existe pas de comportement général du pouvoir thermoélectrique dans ces systèmes. La figure III-3 représente la variation thermique schématique du pouvoir thermoélectrique pour différentes valeurs de n .

Remarque : Le pouvoir thermoélectrique à basse température est de toute façon une fonction linéaire de la température même si, pour une raison ou une autre ($\langle \delta^2 \rangle$ variant en T^2 par exemple), la variation thermique de la résistivité était modifiée (cf. p 54).

* - Autres théories

La plupart des théories existant sur le pouvoir thermoélectrique dans ces systèmes se placent d'un point de vue champ cristallin ou valences intermédiaires :

- Peschel et Fulde [5] ont initialement considéré un système à deux niveaux séparés par un écart de champ cristallin δ . Le pouvoir thermoélectrique est géant avec un extremum à une température de l'ordre de $\delta/3$. Suivant le signe du potentiel de diffusion directe, le pouvoir thermoélectrique est positif ou négatif.

- Bhattacharjee et Coqblin [6] ont calculé le pouvoir thermoélectrique dans le modèle introduit par Cornut-Coqblin pour le Cérium permettant de prendre en compte la dégénérescence orbitale et l'influence du champ cristallin sur l'effet Kondo. Le coefficient de Seebeck est géant avec un extremum à une température située entre $\delta/6$ et $\delta/3$. La nature du pic ne dépend pas seulement de V comme dans Peschel et Fulde.
- Pour le régime des valences intermédiaires, Jaccard et Sierro [7] proposent une interprétation dans le cadre du modèle de Hirst. La conduction électrique est assurée par les électrons de conduction diffusés par l'état lié virtuel $\rho_d(\omega)$ centré autour du niveau $4f$ (lorentzienne) :

$$\tau^{-1}(\omega) \sim \rho_d(\omega) \quad (18)$$

On en déduit que le pouvoir thermoélectrique a le signe de la pente de $\rho_d(\omega)$ au niveau de Fermi. Il passe de négatif à positif au-dessus d'une valeur critique de la valence.

* - Discussion

Les résultats obtenus rendent assez bien compte de l'expérience: valeurs géantes du pouvoir thermoélectrique avec un extremum aux environs de la température du maximum de résistivité. Le signe de S à basse température varie d'un composé à l'autre :

- positif dans TmS , $CeIn_3$, CeB_6
- négatif dans $CeAl_2$, $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, $TmSe$

Les autres pics pouvant survenir à plus haute température sont probablement à attribuer aux effets de champ cristallin.

Enfin, il est intéressant de noter que l'effet d'une pression (externe ou chimique) ou un écart à la stoechiométrie peut conduire dans un certain nombre de cas à une inversion de signe du pouvoir thermoélectrique : $CeCu_2Si_2$ sous pression [8] (figure III-4), Tm_xSe (hors stoechiométrie) [9], $TmSe$ (sous pression) [10]... A chaque fois, le changement de signe s'opère à la concentration (ou pression) pour laquelle la résistivité est optimale. Ceci s'explique bien dans notre modèle, le composé restant Kondo avec un nombre d'électrons de conduction par site variant de part et d'autre de la valeur 1. On verra dans

un cas particulier (TmSe) de quelle façon n varie avec un écart à la stoechiométrie ou la pression. Rappelons que le comportement observé dans ces composés a souvent été interprété jusque-là en termes de changement de valence : le pouvoir thermoélectrique changeant de signe à une valeur critique de la valence évaluée à 3,14 dans Ce, 2,62 dans Tm et 2,89 dans Yb [7].

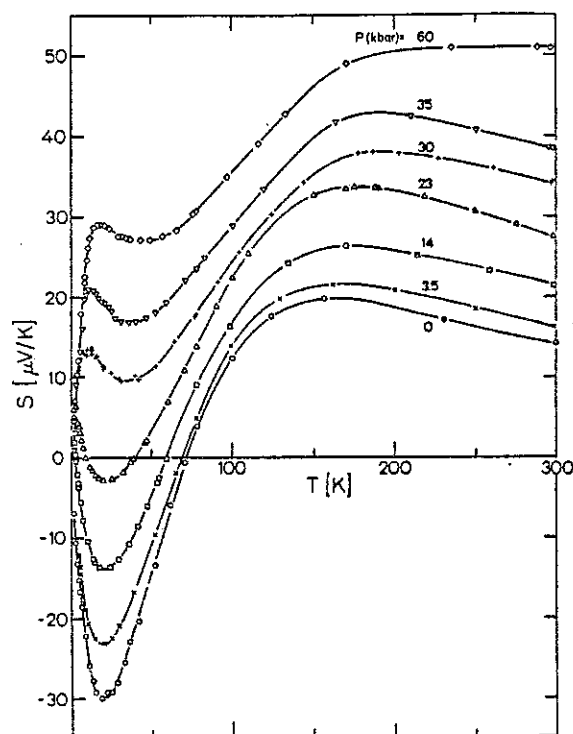


Figure III-4 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique de CeCu_2Si_2 à différentes pressions.

Bien que l'on puisse émettre un certain nombre de réserves à l'application d'un modèle de réseau Kondo dans ces composés (TmSe étant à valence intermédiaire mais présentant par certains côtés un caractère Kondo ; CeAl_3 , CeAl_2 ... ne présentant pas de gap mais tout au plus un creux de densité d'états), nous pensons que le schéma proposé est une interprétation possible des résultats. On ne peut pas avec les résultats dont on dispose actuellement trancher entre les deux types d'interprétations proposées : changement de valence ou réseau Kondo à paramètre variable. Nous verrons au dernier chapitre comment l'interprétation de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$ de ces systèmes conduit à la même alternative.

III - PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS CHAMP MAGNETIQUE

En présence d'un champ magnétique, l'hamiltonien est le suivant, si on néglige la polarisation des électrons de conduction :

$$H = \sum_{k\sigma} \left(\epsilon_k + \frac{Jm_{-\sigma}}{2} \right) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_i \left(E_0 + \frac{Jn}{4} - \sigma \mu_B H \right) d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \frac{J}{2} \sum_i x_i (d_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow} + d_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow}) \quad (19)$$

$$\text{avec } m_{-\sigma} = \langle d_{-\sigma}^+ d_{-\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \sigma \mu_d$$

On trouvera en appendice B les principales modifications apportées par le champ magnétique. La position du niveau de Fermi par rapport aux bords de bande dépend du spin de l'électron :

$$\begin{aligned} \omega_2^\sigma - E_F &= \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (1-n-\sigma\mu_d) \right]^{2/3} \quad \text{aux faibles champs } (\mu_d < 1-n) \\ \left\{ \begin{aligned} \omega_2^\downarrow - E_F &= \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (1-n + \mu_d) \right]^{2/3} \\ E_F - \omega_3^\uparrow &= \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (\mu_d - 1+n) \right]^{2/3} \end{aligned} \right. \quad \text{aux forts champs } (\mu_d > 1-n) \end{aligned} \quad (20)$$

Les fluctuations spatiales $\langle \delta^2 \rangle$ ne sont pas modifiées par la présence du champ magnétique. La correction à la température Kondo ($T_K = \sqrt{T_K^2 - (\mu_B H)^2}$) est négligeable dans le calcul des propriétés de transport.

1 - Magnéto-résistivité

* - cas métallique ($n < 1$)

L'expression de la conductivité sous champ est donnée par :

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \sum_{\sigma} \int_{\omega_1^\sigma, \omega_3^\sigma}^{\omega_2^\sigma, \omega_4^\sigma} \left(- \frac{df}{d\omega} \right) \rho_c^\sigma(\omega) v_\sigma^2(\omega) \tau_\sigma(\omega) d\omega \quad (21)$$

En supposant que la densité d'états est quasi-parabolique en bord de bande, on a dans la limite des champs faibles ($\mu_d < 1-n$) et des basses températures (cf. Appendice B pour la position de E_F à $T=0$) :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1 - \frac{(1 - \frac{\mu_d}{1-n})^{2/3} + (1 + \frac{\mu_d}{1-n})^{2/3}}{2} \quad (22)$$

On vérifie que l'expression de la conductivité redonne bien la formule classique

$$\frac{1}{2} \left[\frac{N_{h\uparrow} e^2 \tau_{\uparrow}}{m^*} + \frac{N_{h\downarrow} e^2 \tau_{\downarrow}}{m^*} \right] \text{ à température nulle.}$$

La magnéto-résistivité est toujours positive à faible champ variant de $\frac{1}{9} (\frac{\mu_d}{1-n})^2$ (pour $\mu_d < 1-n$) à $(1 - \frac{1}{2^{1/3}})$ (à la valeur critique de $\mu_d = 1-n$). Le signe exceptionnellement positif de la magnéto-résistivité (alors qu'il est négatif pour une impureté Kondo) est à attribuer à la proximité du gap apparaissant dans le réseau Kondo. Il est à noter que l'on retrouve le caractère Kondo habituel (magnéto-résistivité négative) dans les trois cas suivants :

(i) en champ fort :

Lorsque μ_d devient supérieur à $(1-n)$, le niveau de Fermi passe de l'autre côté du gap de la bande de spin $+1/2$ et :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1 - \frac{(\frac{\mu_d}{1-n} - 1)^{2/3} + (\frac{\mu_d}{1-n} + 1)^{2/3}}{2} \quad (23)$$

La magnéto-résistivité change de signe pour une valeur critique H_C du champ magnétique correspondant à : $\mu_d = 1,18(1-n)$. Physiquement, lorsque le niveau de Fermi se retrouve dans la sous-bande supérieure de spin $+1/2$, l'information liée au gap est perdue et la magnéto-résistivité reprend son caractère Kondo classique. Couramment, à la valeur moitié $H_C/2$ du champ critique, on s'attend à une magnéto-résistivité positive de l'ordre de 3 % en valeur relative.

(ii) si $(1-n)$ est supérieur à une valeur critique

Lorsque le niveau de Fermi est plus profond dans la bande, il faut poursuivre les développements aux ordres suivants en $(1-n)$. On trouve dans la limite des champs très faibles :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{1}{9} \left(\frac{\mu_d}{1-n} \right)^2 \left[1 - \alpha(1-n)^{2/3} \right] \quad (24)$$

La magnétorésistivité change de signe pour $1-n > 0.18$. Lorsque le niveau de Fermi est suffisamment profond dans la bande, l'effet du gap ne se fait plus sentir.

(iii) à haute température

A haute température, les sites Kondo deviennent complètement incohérents et on est ramené à la magnétorésistivité négative d'une impureté Kondo : sa variation en $(\mu_B H/T)^2$ est alors donnée par la relation (26) du chapitre II. Le gap disparaît pour une température de l'ordre de T_K . Bien que la méthode utilisée ne décrive que le régime basses températures, on peut prévoir que l'inversion de signe se produit à une température de l'ordre de $T_1 \sim T_K(1-n)^{1/3}$.

* - cas $n=1$

Si on note σ et σ_0 la conductivité électrique avec et sans champ magnétique à la température T , on trouve :

$$\sigma = \sigma_0 \operatorname{ch}(\mu_B H/T) \quad (25)$$

La magnétorésistivité est toujours négative pour $n=1$ devenant infinie à $T=0$ (autrement dit, le champ critique (i) ou la température critique (iii) au-delà desquels la magnétorésistivité devient négative, sont nuls).

* - comparaison avec l'expérience

Le comportement décrit est effectivement observé dans CeAl_3 [13] : sa magnétorésistivité est positive à faible champ et basses températures. La figure III-5 représente la variation de $\rho(H)$ à différentes températures dans CeAl_3 : la magnétorésistivité change de signe lorsqu'on augmente le champ à basse température. Au-dessus d'une température critique, elle est toujours négative. L'ordre de grandeur donné ($\Delta\rho/\rho=3\%$ à $H_c/2$) est correct.

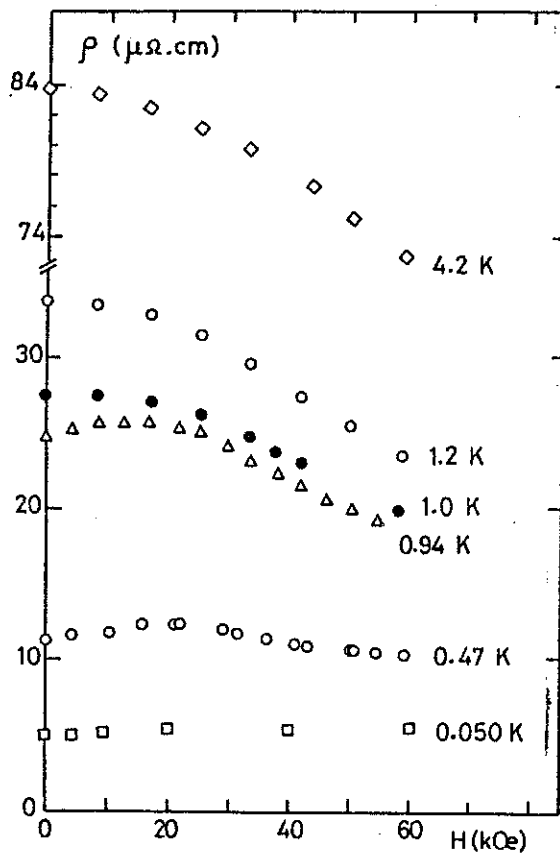


Figure III-5 : Variation de la résistivité en fonction du champ appliqué à différentes températures dans CeAl_3 .

Bien que les résultats sur TmS [14] et CeB_6 [15] soient d'interprétation moins facile en raison de leur forte anisotropie, il apparaît que la magnétorésistivité longitudinale de ces deux composés présente les mêmes caractéristiques.

Le schéma proposé constitue donc une interprétation possible des résultats : l'aspect essentiel se trouvant dans la compétition entre les effets du gap (ou tout au moins d'un creux de densité d'états) lié à la cohérence du réseau Kondo, et les effets Kondo habituels liés à la résonance des électrons f .

2 - Effet Hall

* - $n < 1$

L'effet Hall est relié à la conductivité $\sigma(\omega)$ définie en (8) par :

$$\frac{1}{R} = \int_{\omega_1, \omega_3}^{\omega_2, \omega_4} \left(- \frac{df}{d\omega} \right) \frac{m^* c \sigma(\omega)}{e \tau(\omega)} d\omega \quad (26)$$

Pour n voisin de 1, on peut utiliser la relation (9) et prendre pour densité d'états ρ_c la forme parabolique donnée en (A-10) : on obtient :

$$R_H = R_H(0) / [1 + (T/T_3)^2] \quad (27)$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} R_H(0) = \frac{1}{|e|c} \frac{D}{T_K(1-n)} \\ T_3 = 0,8 T_K(1-n)^{2/3} \end{array} \right.$$

On reconnaît dans $R_H(0)$ la formule classique $1/N_h |e|c$. A température nulle, l'effet Hall est positif pour $n < 1$ lié à la nature des porteurs (trous). Dans notre modèle, l'effet Hall a le signe du pouvoir thermo-électrique à basse température. L'effet Hall est d'autant plus grand que n se rapproche de 1.

* - $n > 1$

L'effet Hall est négatif dans le cas $n > 1$:

$$R_H(0) = -\frac{1}{ec} \frac{D}{T_K(n-1)} \quad (28)$$

* - effet Hall sous champ magnétique

On peut montrer que l'effet Hall en présence d'un champ magnétique est relié aux nombres de porteurs dans la bande de spin $+1/2$ et $-1/2$. Dans le cas $n < 1$, par exemple, dès que μ_d devient supérieur à la valeur critique $(1-n)$:

$$R_H = \frac{1}{N_{h\downarrow} |e|c} - \frac{1}{N_{e\uparrow} |e|c} \quad (29)$$

On obtient à partir des résultats de l'appendice B :

$$R_H = -\frac{1}{|e|c T_K} \frac{1-n}{\mu_d^2 - (1-n)^2} \quad (30)$$

L'effet Hall positif sous champ nul change de signe dès que le champ magnétique est suffisant pour faire basculer le niveau de Fermi dans la sous-bande supérieure de spin $+1/2$.

* - comparaison avec l'expérience

Rares sont les composés où on dispose à la fois de résultats sur l'effet Hall et le pouvoir thermoélectrique. Dans CeB_6^{16} et $\text{SmS}^{17,18}$ où les deux types de mesures ont été effectués, coefficient d'effet Hall et pouvoir thermoélectrique sont tous deux positifs à basse température. Par ailleurs, R_H change de signe à une température critique de l'ordre de la température du maximum de résistivité. Bien que le calcul effectué ne constitue qu'un développement à basse température, la relation (29) tend à montrer que R_H présente une inversion de signe à la température T_3 , proche de T_1 .

IV - APPLICATION A TmSe

Bien qu'un modèle de réseau Kondo ne puisse pas à priori s'appliquer à un composé de valence intermédiaire (du fait que la transformation de Schrieffer-Wolff suppose $\langle n_d \rangle = 1$), il semble qu'un grand nombre de propriétés de TmSe puissent s'interpréter dans un schéma Kondo. Ceci pose le problème de l'existence d'un effet Kondo dans un système à valence intermédiaire. Si les modèles les plus "réalistes" de l'effet Kondo (Nozières et Blandin [22]) ne s'appliquent pas au régime de valence intermédiaire, d'autres études [23,24] effectuées à partir de l'hamiltonien d'Anderson asymétrique ont montré qu'on pouvait, sous certaines conditions, obtenir un effet Kondo. Malheureusement, ces derniers calculs négligent la dégénérescence orbitale : or celle-ci semble précisément jouer un rôle essentiel dans le cas du Thulium où les deux états de valence sont magnétiques.

L'interprétation que nous donnons ici de TmSe est basée sur un schéma de réseau Kondo constitué par les atomes de Thulium dans la configuration $3+$ (on peut montrer qu'une seule des deux configurations peut être Kondo dans un système de fluctuation de valence). Ce réseau est immergé dans un environnement d'atomes Tm^{2+} dont le seul effet est de venir modifier les paramètres du réseau Kondo (nombre d'électrons de conduction, interaction Kondo).

1 - Densité d'états : existence d'un gap

C. Lacroix donne dans sa thèse [25] la structure électronique de la phase antiferromagnétique mixte d'un réseau Kondo calculée à partir de la même méthode d'intégrale fonctionnelle : elle est formée de quatre sous-bandes contenant chacune un électron. L'hybridation fictive $\frac{Jx}{2}$ introduit un gap Δ dans la densité d'états ; un autre gap apparaît dans chacune des bandes lié au doublement de la maille lorsqu'on a un état antiferromagnétique. On obtient un état isolant pour toutes les valeurs entières du nombre total d'électrons $n_d + n_s$ (dans la phase Kondo pure, on n'avait un état isolant que pour $n_d + n_s = 2$). C'est le cas de TmSe stoechiométrique pour lequel $n_d + n_s = 1$. Le niveau de Fermi tombe dans le gap de largeur T_K à basses températures.

Pour plus de clarté, nous avons reporté dans le tableau I les caractéristiques de chacune des deux configurations du Thulium (P_{eff} étant le moment magnétique de l'ion libre).

ion	configuration	J	$P_{eff}(\mu_B)$
Tm^{2+}	$4f^{13}$	$7/2$	4,54
Tm^{3+}	$4f^{12}$	6	7,56

Tableau I : Caractéristiques des configurations Tm^{2+} et Tm^{3+} .

2 - Estimation du nombre n d'électrons de conduction par site

Le nombre d'électrons de conduction par site peut être évalué en fonction de la composition x de Tm_xSe et de la valence v. Une fraction (3-v) d'atomes de Thulium apportent 2 électrons de conduction tandis que (v-2) en apportent 3. En fait, deux de ces électrons sont immédiatement capturés par un atome de Sélénium. Si on suppose que les atomes responsables de l'effet Kondo sont dans l'état 3+, le nombre d'électrons de conduction par site Kondo peut schématiquement être évalué à :

$$n = \frac{(3-v) 2x + (v-2) 3x - 2}{(v-2)x} = 1 - \frac{2(1-x)}{x(v-2)} \quad (31)$$

Avec toutes les réserves que l'on peut faire à appliquer un modèle de réseau Kondo quand la valence varie, on a reporté dans le Tableau II la variation de n en fonction de l'écart à la stoechiométrie dans Tm_xSe . L'estimation de la valence est tirée de la valeur de la constante de Curie à haute température [26]. Lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie (x diminuant), la valence se rapproche de 3 mais globalement le nombre d'électrons de conduction diminue (la variation de x et $(v-2)$ est négligeable devant celle de $(1-x)$). n vaut 1 à la stoechiométrie.

Lorsqu'on exerce une pression sur un composé presque stoechiométrique (la stoechiométrie n'est jamais parfaitement réalisée), n se rapproche encore de 1. Ne disposant pas de résultats expérimentaux avec la pression, on reprendra une variation de la valence avec le paramètre de maille identique à celle donnée plus haut. Le Tableau II donne la variation de n avec la pression dans le composé $Tm_{0,993}Se$.

x	0,993	0,991	0,97	0,935	0,79
a (Å)	5,712	5,709	5,684	5,665	5,625
v	2,52	2,53	2,6	2,68	2,96
n	0,97	0,966	0,897	0,795	0,45

P (kbars)	0	2	6	10	28
a (Å) *	5,712	5,709	5,684	5,665	5,625
v	2,52	2,53	2,6	2,68	2,96
n	0,97	0,974	0,977	0,9793	0,9853

* la correspondance $P(a)$ est donnée par Vettier et al [27]

Tableau II : Variation de n dans $TmSe$ avec un écart à la stoechiométrie ou la pression.

Dans tous les cas considérés, la conduction est assurée par des trous, en nombre $T_K(1-n)/D$ (cf. appendice A).

3 - Estimation de la variation de J/D avec le volume

Une compression de la maille du réseau s'accompagne toujours d'une augmentation de l'interaction d'échange $|J|/D$ (i.e. T_K). Ce renforcement joue un rôle essentiel dans l'interprétation que nous donnerons par la suite de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$ des composés du Cérium. On verra alors comment, en utilisant les règles de Slater, la variation de $|J|/D$ avec le volume peut être donnée par :

$$|J|/D \sim e^{-q \frac{V-V_0}{V_0}} \quad (32)$$

soit pour la température Kondo T_K :

$$\frac{\Delta T_K}{T_K} = - \frac{2q}{|J|/D} \frac{\Delta V}{V} \quad (33)$$

L'effet de lacunes de Thulium tout comme l'application d'une pression conduit à un renforcement de $|J|/D$, et donc de T_K .

Remarque : Ceci peut expliquer l'écart considérable observé entre la température Kondo de TmSe, et celle d'impuretés de Thulium diluées dans YSe (de quelques Kelvins à quelques dixièmes de Kelvins [28,29]). Si on continue à supposer que l'effet Kondo est à attribuer aux atomes dans la configuration 3^+ , il faut comparer le paramètre de maille de YSe à celui de Tm $^{3+}$ Se : alors qu'aucune contraction apparente n'est observée entre YSe et TmSe (valence intermédiaire), le paramètre de maille de YSe est d'environ 1,5 % supérieur au paramètre estimé de Tm $^{3+}$ Se, conduisant à un $\Delta T_K/T_K$ de l'ordre de 5.

4 - Température d'ordre

De l'expression de la susceptibilité à température nulle (cf. p. 43), on peut tirer une valeur indicative de la température d'ordre :

$$T_N = T_N(0) - T_K \quad (34)$$

où $T_N(0)$ est la température de Néel en l'absence d'effet Kondo.

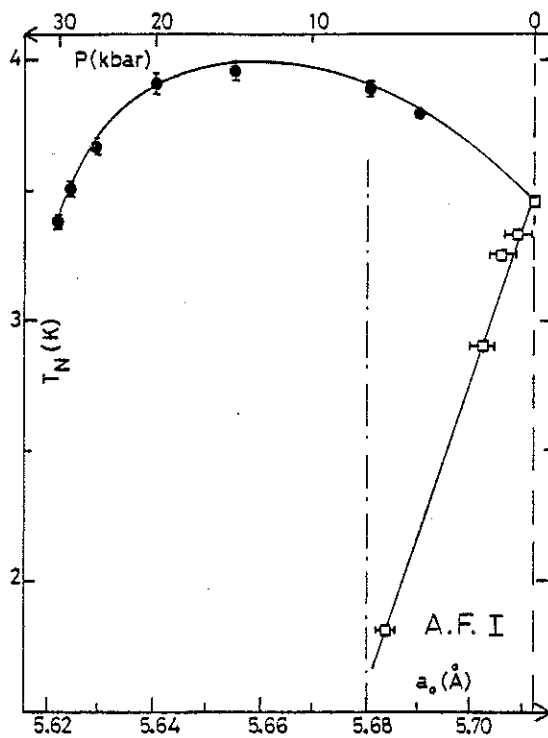


Figure III-6 : Comparaison stoechiométrie pression de la température de Néel dans TmSe.

La figure II-5 représente schématiquement la variation de T_N avec $|J|/D$: T_N s'annule à une valeur critique $|J|/D|_{crit}$. La variation expérimentale de T_N avec un écart à la stoechiométrie ou la pression semble confirmer la validité d'un schéma Kondo [30] (figure III-6). Sous l'effet d'un renforcement de $|J|/D$ associé à une contraction de la maille, on ne décrit que la partie décroissante de $T_N = f(|J|/D)$ dans le premier cas (composition), la partie croissante puis décroissante dans le second cas (pression). Cette différence de comportement pourrait par exemple s'expliquer en considérant que la valeur de $|J|/D|_{crit}$, qui dépend de n (figure II-4) diminue en présence de lacunes de Thulium et reste quasiment inchangée avec la pression.

5 - Résistivité

A haute température, la résistivité de TmSe présente la décroissance logarithmique typique d'un effet Kondo. La valeur de $|J|/D$ que l'on peut en déduire est de l'ordre de 1,7 : cette forte valeur souligne l'importance des effets de dégénérescence orbitale. Par ailleurs, on s'attend à ce que la présence de lacunes de Thulium, tout comme l'application d'une pression, en renforçant $|J|/D$, abaisse la résistivité. C'est ce qu'on observe dans TmSe à 300 K (figure III-7).

A basse température, la variation thermique de la résistivité est donnée par la relation(12):
$$\rho \sim \frac{1}{[T_K^2 (1-n)]^{2/3}} \frac{T}{T_K}.$$

La résistivité est de type semi-conducteur pour $n=1$ (stoechiométrie). Lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie (x diminuant), les variations de T_K et de n tendent toutes deux à abaisser la résistivité. Par contre, l'effet d'une pression conduit à des variations de n et T_K contribuant de façon opposée à la résistivité. Ce mécanisme peut expliquer le maxi-

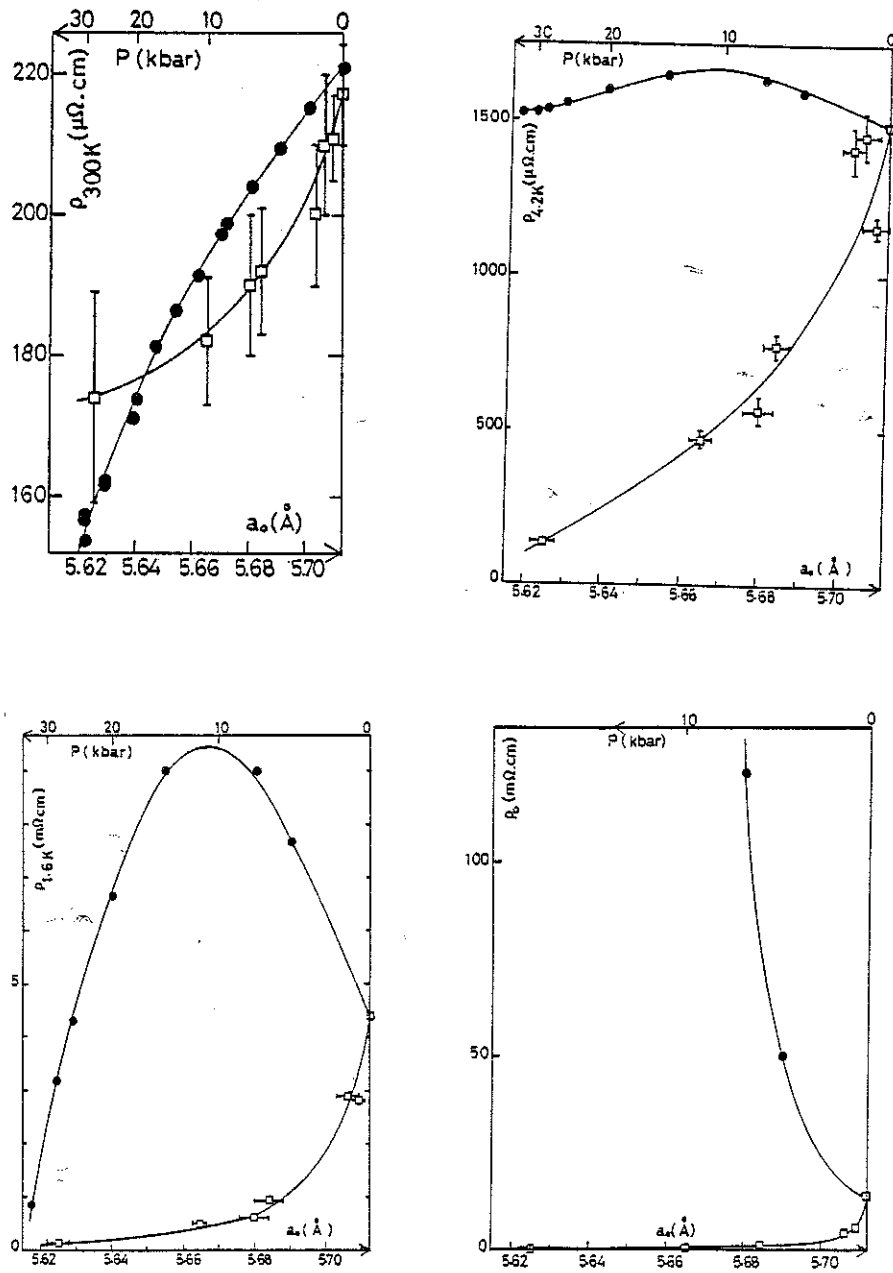


Figure III-7 : Comparaison stoechiométrie-
pression de la résistivité à différentes
températures dans TmSe.

mun de résistivité observé en pression à basse température : la partie croissante de ρ étant associée à la variation de n , la partie décroissante au renforcement de la température Kondo. Le premier effet se produit dès que le gap apparaît ($T < T_K$) et devient prépondérant à très basse température. On a reporté sur la figure III-7 la comparaison stoechiométrie-pression de la résistivité de TmSe à différentes températures [30].

Alors qu'il conduit à des ordres de grandeur tout à fait corrects, le modèle de réseau Kondo, pas plus que les autres modèles proposés jusque-là, ne permet pas d'expliquer l'existence d'un plateau de résistivité à basse température, masquant par là le comportement métallique éventuel. L'hypothèse émise parfois selon laquelle il serait à attribuer à la présence d'impuretés, reste à prouver.

6 - Autres propriétés de transport

Dans le modèle proposé, le signe du pouvoir thermoélectrique est relié à la nature des porteurs. Le pouvoir thermoélectrique de Tm_xSe à basse température change effectivement de signe [9] pour la valeur de x correspondant à une résistivité de type semi-conducteur ($n=1$).

La magnétorésistivité de TmSe est toujours négative [31]. Ceci résulte du fait que le champ critique au-dessus duquel la magnétorésistivité devient négative, est négligeable ($H_C = (1-n)\chi$ est évalué à 0,4 kOe pour $x=0,993$).

La contribution de l'effet Hall extraordinaire est prépondérante dans TmSe. Même en champ faible, μ_d est supérieur à $(1-n)$ et l'effet Hall est donné par la relation (30). Malgré la nature des porteurs dans TmSe ($x < 1$: trous), le coefficient d'effet Hall est toujours négatif [31]. R_H s'annule aux champs forts.

Enfin, à haute température, la magnétorésistivité et le coefficient d'effet Hall suivent effectivement une loi en $(H/T)^2$ typiques d'une impureté Kondo (cf. p. 38).

Pour conclure ce paragraphe, nous dirons que les propriétés de TmSe s'expliquent assez bien dans un modèle de réseau Kondo dans lequel est prise en compte la variation des paramètres n et J/D . Cependant la dégénérescence orbitale joue certainement un rôle essentiel dans le cas du Thulium où les deux configurations sont magnétiques, et il serait souhaitable de la réintroduire dans notre modèle.

Références du Chapitre III

- [1] COQBLIN B., BHATTACHARJEE A.K., JULLIEN R.
J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 995 (1980)
- [2] HAEN P., LAPIERRE F., MIGNOT J.M., TOURNIER R., HOLTZBERG F.
Phys. Rev. Lett. 43, 304 (1979)
- [3] ANDERSON P.W.
dans "Valence Fluctuations in Solids" éd. par FALICOV L.M. et al
(North Holland, Amsterdam, 1981) 451.
- [4] KONDO J.
Sol. Stat. Phys. 23, 183 (1969)
- [5] PESCHEL I., FULDE P.
Z. Phys. 238, 99 (1970)
- [6] BHATTACHARJEE A.K., COQBLIN B.
Phys. Rev. B13, 3441 (1976)
- [7] JACCARD D., SIERRO J.
dans "Valences Instabilities" éd. par WACHTER P. et BOPPART H.
(North Holland, Amsterdam, 1982) 409.
- [8] JACCARD D., SIERRO J.
(à paraître)
- [9] JACCARD D., SIERRO J.
Helv. Phys. Acta 54, 595 (1981)
- [10] JACCARD D., HAENSSLER F., SIERRO J.
Helv. Phys. Acta 53, 590 (1980)
- [11] VAN AKEN P.B., VAN DAAL H.J., BUSCHOW K.H.J.
Phys. Lett. 49A, 201 (1974)
- [12] HORN S., KLÄMKE W., STEGLICH F.
dans "Valences Instabilities" éd. par WACHTER P. et BOPPART H.
(North Holland, Amsterdam, 1982) 459.
- [13] REMENYI G., BRIGGS A., FLOUQUET J., LABORDE O., LAPIERRE F.
J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 407 (1983)

- |14| HAEN P., HOLTZBERG F., LAPIERRE F., PENNEY T., TOURNIER R.
dans "Valence Instabilities and related narrow band phenomena"
éd. par PARKS R.D. (New York, Plenum, 1977) 495.
- |15| TAKASE A., KOJIMA K., KOMATSUBARA T., KASUYA T.
Sol. St. Comm. 36, 461 (1980)
- |16| KASUYA T., TAKEGAHARA K., AOKI Y., HANZAWA Y., HANZAWA K.,
KASAYA M., KUNII S., FUJITA T., SATO N., KIMURA H., KOMATSUBARA T.,
FURUNO T., ROSSAT-MIGNOD J.
dans "Valence fluctuations in solids" éd. par FALICOV L.M. et al
(North Holland, Amsterdam, 1981) 215.
- |17| KONCZYKOWSKI M., MORILLO J., SENATEUR J.P.
Sol. St. Comm. 40, 517 (1981)
- |18| SHUBHA V., RAMESH T.G., RAMASESHAN S.
Sol. St. Comm. 26, 173 (1978)
- |19| LEDER H.J., MÜHLSCHLEGEL B.
Z. Phys. B 29, 34 (1978)
- |20| LAVAGNA M., LACROIX C., CYROT M.
J. Phys. F 12, 745 (1982)
- |21| LAVAGNA M., LACROIX C., CYROT M.
Phys. Lett. 89A, 154 (1982)
- |22| NOZIERES P., BLANDIN A.
J. Physique 41, 193 (1980)
- |23| HALDANE F.D.M.
Phys. Rev. Lett. 40, 416 (1978)
- |24| KRISHNA-MURTHY H.R., WILKINS J.W., WILSON K.G.
Phys. Rev. B21, 1044 (1980)
- |25| LACROIX C.
Thèse d'Etat, Grenoble (1979)
- |26| LAPIERRE F.
Thèse d'Etat, Grenoble (1980)

- |27| VETTER C., FLOUQUET J., HOLTZBERG F., MIGNOT J.M.
J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 987 (1980)
- |28| HOLTZBERG F., PENNEY T., TOURNIER R.
J. Physique 40, C5-314 (1979)
- |29| MIGNOT J.M.
Thèse d'Etat, Grenoble (1980)
- |30| LAPIERRE F., MIGNOT J.M., FLOUQUET J., HAEN P., RIBAUT M.,
dans "Valence Fluctuations in Solids" éd. par PALICOV L.M. et al,
(North Holland, Amsterdam, 1981) 305.
- |31| HAEN P., LAPIERRE F., MIGNOT J.M., TOURNIER R.
J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 989 (1980)

C H A P I T R E I V

DIAGRAMME DE PHASE

Nous proposons dans ce chapitre une interprétation de la transition γ - α du Cérium et de ses composés en termes de réseau Kondo "compressible" dans lequel l'interaction Kondo varie avec le volume. Nous montrons que, contrairement au modèle de promotion, la contribution Kondo est suffisante pour induire une transition du premier ordre à basse température d'une phase Kondo magnétique à une phase Kondo pure. La disparition du magnétisme dans la phase α est alors reliée à une très forte valeur de la température Kondo. Il est mis en évidence un point critique au-delà duquel la transition disparaît. Le modèle est appliqué aux cas de Ce, CeAl_2 et $\text{Ce}_{1-c}\text{Th}_c$ (pression chimique).

I - INTRODUCTION

Le diagramme de phase du Cérium pur (figure I-1) fait apparaître deux phases distinctes, toutes deux cubiques à faces centrées. La phase à grand volume dite γ est magnétique (mais désordonnée) et correspond à un seul niveau 4f occupé ; la phase à petit volume dite α présente un paramagnétisme de Pauli renforcé. La transition est du 1er ordre à basse température avec une discontinuité en volume de l'ordre de 17 % à l'ambiante. Le point critique est situé vers 570 K et 20 kBars.

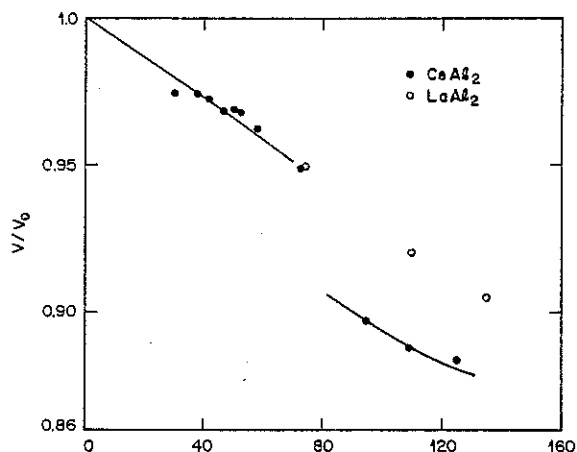


Figure IV-1 : Isotherme P-V de $CeAl_2$ à l'ambiante.

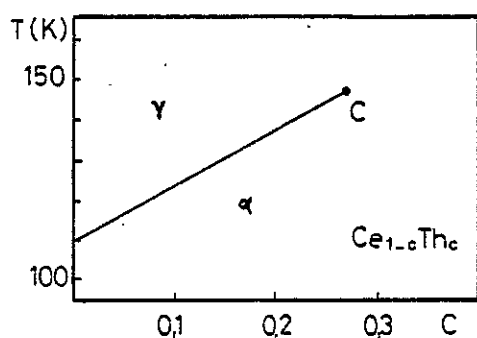


Figure IV-2 : Diagramme de phase de $Ce_{1-c}Th_c$.

Plus généralement, dans les composés intermétalliques de Cérium, le volume effectif et le caractère magnétique du Cérium peuvent aussi être classés de type γ ou α . Croft et Jayaraman [1] ont mis en évidence une transition du 1er ordre dans $CeAl_2$ pour une pression de l'ordre de 70 kbars à l'ambiante (figure IV-1).

Des résultats similaires ont été obtenus à l'aide d'une pression chimique : $Ce_{1-c}Th_c$ dont le point critique [2] se situe vers $T=150$ K et $c=0,265$ (figure IV-2), $Ce_{1-c}Sc_cAl_2$ [3]... La transition inverse $\alpha \rightarrow \gamma$ a même pu être observée en exerçant une pression chimique "négative" : $Ce_{1-c}La_cPd_3$ [3].

Dans tous les cas, l'effet de la pression est d'induire une transition d'une phase γ de type Kondo magnétique à une phase α non magnétique. A basse température, la transition est du premier ordre avec une discontinuité en volume. Elle disparaît au-dessus d'un point critique.

L'idée la plus simple émise à l'origine [4,5] est d'interpréter la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ comme une transition de valence : les électrons 4f étant partiellement promus dans la bande de conduction pour former une phase de valence intermédiaire dans le Cérium α . Dans ce modèle de "promotion", la réduction du volume atomique est associée à une augmentation de la valence dans la phase α (estimée à 3,6). Un autre argument

en faveur de ce modèle a été la découverte de la transition α - α' à plus haute pression au cours de laquelle la valence est supposée passer de 3,6 à 4. Par la suite, Coqblin et Blandin [6] ont apporté un support théorique à cette idée, et montré qu'un modèle d'Anderson peut conduire à une transition du premier ordre avec changement de valence si l'on postule une dépendance en température et pression du niveau 4f. La même idée a été développée dans le modèle de Falicov [7].

Plus récemment, un certain nombre d'auteurs ont critiqué le modèle de promotion notamment en arguant à partir de considérations d'énergie de cohésion que l'énergie requise pour changer de valence est beaucoup trop élevée. D'autres modèles ont été proposés :

- l'idée de Johansson [8] est de prendre en compte le renforcement des intégrales de transfert f-f conduisant à la formation d'une bande f. La transition γ - α est alors interprétée comme une transition de Mott entre des états 4f localisés et délocalisés.
- Kmetko et Hill [9] ont montré à partir de calculs de structure de bande que le nombre d'électrons f reste inchangé dans les deux phases, mais que leur hybridation avec les électrons de conduction est beaucoup plus grande dans la phase α . La disparition du magnétisme est alors associée à la réduction correspondante de la densité d'états au niveau de Fermi.
- Enfin, un grand nombre de calculs de bande dont le plus récent de Pickett et al [10] (APW self-consistent) ont confirmé que la transition γ - α n'est pas due à une modification de l'occupation des états 4f, mais est reliée à un changement dans leur degré de localisation.

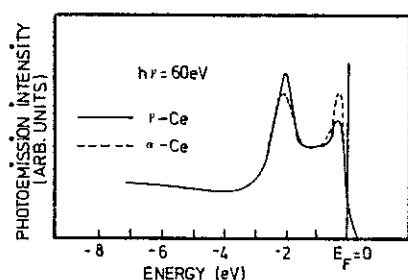


Figure IV-3 : Spectre de photoémission de Ce- γ et Ce- α [13].

Les nouvelles expériences de photoémission sont venues relancer la controverse entre ces différents schémas théoriques. Les résultats obtenus sur un certain nombre de composés (pnictides ou chalcogénures de Cérium [11], CeTh [12]) et sur le Cérium pur [13] ont montré la présence de deux pics dans le spectre (figure IV-3) : l'un situé à -2eV du niveau de Fermi, l'autre à -0,3eV. La position de ces deux pics reste inchangée dans la phase α et γ , mais leur poids respectif varie. Bien que

l'interprétation de ces résultats ne soit pas entièrement claire [13,14], il semble que le premier pic (loin de E_F) traduirait plutôt le caractère localisé des électrons f, et le second (près de E_F) le caractère délocalisé. Dans ces conditions, la transition γ - α ne s'accompagnerait pas d'un déplacement du niveau 4f (par rapport au niveau de Fermi) mais d'une délocalisation des électrons f. Ce point de vue a été confirmé par d'autres résultats obtenus à partir d'expériences d'annihilation de positron, d'effet Compton et de diffusion de neutrons.

C'est cet effet de délocalisation que l'on a essayé de prendre en compte ici dans un schéma purement Kondo : la délocalisation des électrons f se traduisant par un renforcement de l'interaction Kondo. Le modèle proposé est celui d'un réseau Kondo "compressible" dans lequel est introduit la dépendance en température et pression de l'interaction Kondo (et non pas du niveau 4f comme dans le modèle de promotion [6]).

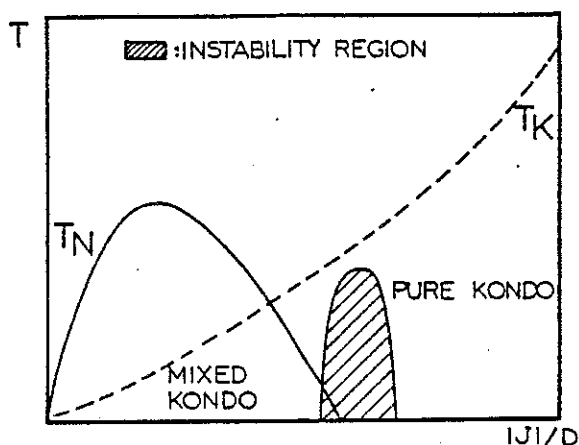


Figure IV-4 : Diagramme de phase du réseau Kondo.

Le diagramme de phase du réseau Kondo discuté au chapitre II est repris sur la figure IV-4 en fonction de $|J|/D$ (J étant l'interaction d'échange Kondo et D la demi-largeur de la bande de conduction). A température nulle, on observe la succession de deux phases : la phase Kondo mixte où le moment magnétique est réduit par les interactions Kondo, et la phase Kondo pure où le moment magnétique est nul. Une compression du système conduisant à un renforcement de $|J|/D$ (cf. règles de Slater) peut induire une transition de la

phase Kondo mixte à Kondo pure. L'objet de ce chapitre est de montrer que la contribution Kondo, ajoutée au terme d'énergie élastique usuel de la matrice peut conduire à une courbure négative (soit une instabilité) dans l'énergie libre du système. La transition est du premier ordre et une instabilité apparaît dans le diagramme de phase.

Après avoir montré qu'en règle générale, la région d'instabilité chevauche la ligne de transition magnétique, nous relierons la disparition du magnétisme dans la phase α à une très forte valeur de la température Kondo : cette idée avait déjà été suggérée par Schrieffer [15] il y a plus de quinze ans dans le cas des alliages dilués.

Dans un premier paragraphe, nous présentons les résultats à $T=0$ et les appliquons aux cas du Cérium et de CeAl_2 . L'extension à des températures finies est poursuivie au §III avec la mise en évidence d'un point critique au-delà duquel la transition disparaît. Enfin la généralisation à l'effet d'une pression chimique est examinée au §IV et appliquée à $\text{Ce}_{1-c}\text{Th}_c$.

II - ISOTHERMES A TEMPERATURE NULLE [16,17]

Le modèle introduit de réseau Kondo compressible consiste à prendre en compte la dépendance en volume de $|J|/D$. En utilisant les règles de Slater concernant l'extension spatiale des différentes fonctions d'onde, on peut schématiquement mettre $|J|/D$ sous la forme :

$$|J|/D = |J|/D|_0 \exp \left[-q(V-V_0)/V_0 \right] \quad (1)$$

V_0 et $|J|/D|_0$ sont respectivement le volume atomique et la valeur de $|J|/D$ du système "normal" en l'absence d'effet Kondo ; q est un paramètre que l'on peut évaluer entre 5 et 8. Notons qu'un déplacement du niveau 4f (sans changement de valence) conduirait aussi à un renforcement de $|J|/D$: même si un tel effet n'est pas exclu, il est certainement moins important que l'effet de la délocalisation sur l'hybridation d-f [25].

Le traitement d'un réseau Kondo par une méthode d'intégrale fonctionnelle, présenté au chapitre II, conduit aux densités d'états suivantes pour les électrons de conduction et les électrons f (voir p. 40)

$$\begin{cases} \rho_c^\sigma(\omega) = \frac{1}{2D} \\ \rho_d^\sigma(\omega) = \frac{J^2 x^2}{8D(\omega - E_0 - \frac{Jn-\sigma}{2})^2} \\ \text{pour } \omega_1^\sigma < \omega < \omega_2^\sigma \text{ et } \omega_3^\sigma < \omega < \omega_4^\sigma \end{cases} \quad (2)$$

L'existence du gap a déjà été discutée, et nous avons vu au chapitre précédent (voir p. 54) comment dans de nombreuses situations il pouvait disparaître. De toute façon, la présence du gap n'est pas essentielle ici et les résultats ne seraient pas très différents en l'absence de gap. Il ne sera donc pas très gênant de les appliquer à des systèmes tels que le Cérium, CeAl_2 ou $\text{Ce}_{1-c}\text{Th}_c$ où aucun gap n'a été observé.

On trouvera dans l'appendice C les conditions de self-consistence existant sur E_0 et E_F , et les expressions des moments magnétiques μ_c et μ_d qui en résultent. La contribution Kondo à l'énergie libre peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta F = \sum_{\sigma} \int_{\omega_1^{\sigma}}^{E_F} \omega \left[\rho_c^{\sigma}(\omega) + \rho_d^{\sigma}(\omega) \right] d\omega - \frac{Jx^2}{2} - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma} m_{-\sigma} \quad (3)$$

En utilisant les relations (C-3) et (C-4) :

$$\begin{aligned} \Delta F = - \frac{Jx^2}{2} & \left[1 - \frac{J}{2D} \left(-1 + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{16 \sqrt{n_{\uparrow} n_{\downarrow} m_{\uparrow} m_{\downarrow}} D^2} \right) \right] \\ & + \sum_{\sigma} n_{\sigma} (n_{\sigma} - 1) D + \sum_{\sigma} m_{\sigma} \left(E_0 + \frac{J}{2} n_{-\sigma} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

On trouve pour l'énergie des phases Kondo pure et mixte :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{mixte}} &= - \frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{J}{2D} \left(-\frac{1}{2} + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{8mD^2} \right) \right] - \frac{J^2}{32D} \\ \Delta F_{\text{pur}} &= - \frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{J}{2D} \left(-1 + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{4nD^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

L'origine des énergies étant prise pour l'état sans magnétisme ni effet Kondo.

A $T=0$, l'énergie se réduit à sa valeur minimale intervenant à la valeur x_0 :

$$\begin{aligned} \frac{J^2 x_0^2}{8nD^2} &= e^{2D/J} \quad \text{dans la phase Kondo mixte} \\ \frac{J^2 x_0^2}{4nD^2} &= e^{2D/J} \quad \text{dans la phase Kondo pure} \end{aligned} \quad (6)$$

conduisant à :

$$\begin{aligned}\Delta F_{\text{mixte}}^0 &= D \left[-8 \left(\frac{nD}{J} \right)^2 e^{4D/J} - \frac{J^2}{32D^2} \right] \\ \Delta F_{\text{pure}}^0 &= - nDe^{2D/J}\end{aligned}\quad (7)$$

On peut facilement vérifier que les relations (6) et (7) sont effectivement continues à la transition magnétique, soit pour $x = \frac{1}{2}$ (Appendice C). Par exemple, la valeur critique de $|J|/D$ (notée $|J|/D_{\text{crit}}$ sur la figure IV-3) est évaluée à partir de (6) à 0,46 pour $n=1$, et 0,67 pour $n=0,5$. L'enthalpie libre est obtenue en ajoutant le terme élastique usuel de la matrice, soit du système normal sans effet Kondo ni magnétisme. Si on note B le module de compressibilité d'un tel système :

$$G = \Delta F^0 + \frac{1}{2} BV_0 \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + PV \quad (8)$$

L'isotherme P-V est obtenu en introduisant la relation (1) dans $\partial G / \partial V = 0$.

1 - Contraction du système à pression nulle

Le volume $\tilde{V}_0$ du système à pression nulle s'obtient facilement :

$$\begin{aligned}\left. \frac{\tilde{V}_0 - V_0}{V_0} \right|_{\text{mixte}} &= \frac{D}{B} \frac{q}{V_0} \left[16 \left(\frac{nD}{J} \right)^2 e^{4D/J} \left(1 + \frac{2D}{J} \right) - \frac{J^2}{16D^2} \right] \\ \left. \frac{\tilde{V}_0 - V_0}{V_0} \right|_{\text{pure}} &= \frac{nD}{B} \frac{q}{V_0} \frac{2D}{J} e^{2D/J}\end{aligned}\quad (9)$$

Les deux expressions sont toujours négatives. L'effet Kondo s'accompagne d'une contraction en volume à pression nulle. La signification physique que l'on peut en donner est la suivante : la délocalisation des électrons f résultant de l'effet Kondo diminue l'écrantage de la charge du noyau de la terre rare, et le rayon atomique s'en trouve réduit.

On retrouve une fois encore l'ambiguïté habituelle : les effets résultant des interactions Kondo sont analogues à ceux qu'on aurait eus en supposant une (légère) augmentation de la valence. Cette ambiguïté conduit Umlauf et Hess [18] à interpréter la contraction observée à basse température dans CeAl_3 comme une augmentation de la valence de l'ordre de 4 %. Nous pensons au contraire que son origine est purement Kondo.

Par exemple, dans le cas de CeAl_2 magnétique, la contraction en volume évaluée à partir de (9) à température et pression nulles, est de l'ordre de 2,5 ‰ pour les valeurs des paramètres données dans le Tableau II. Cette estimation est en bon accord avec l'expérience.

2 - Isothermes à température nulle

On a reporté dans le Tableau II les valeurs des paramètres utilisées dans le cas du Cérium et de CeAl_2 .

	$D(\text{eV})$	$ J /D _0$	q	$B(\text{kBars})$	$V_0(\text{\AA}^3)$
CeAl_2	2,2	0,26	7	745[19]	$\frac{523^*}{8}$
Ce	0,4	0,4	7	240[6]	34[6]

Tableau II : Valeurs des paramètres pour CeAl_2 et Ce ($n=1$).

* Le volume V_0 de CeAl_2 "normal" est extrapolé des valeurs données à 300K par Harris et al [20] pour LaAl_2 et PrAl_2 , puis ramené à 0 K à l'aide du coefficient de dilatation de Walker et al [21].

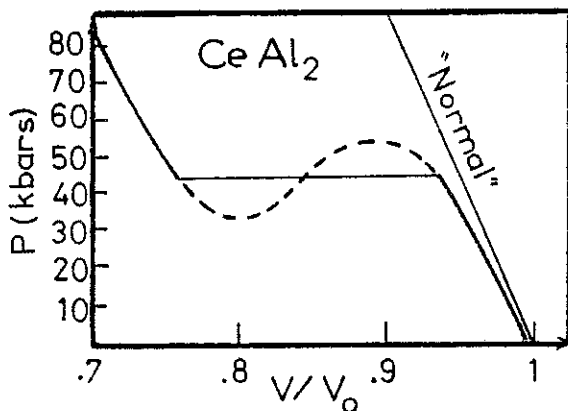


Figure IV-5 : Isotherme P-V de CeAl_2 à température nulle.

Dans le cas de CeAl_2 , on trouve une transition du premier ordre à une pression critique de 45 kbars (figure IV-5). Le saut en volume correspondant est de l'ordre de 18 %. La région d'instabilité chevauche la ligne de transition magnétique, comme schématisé sur la figure IV-4. La température Kondo à pression ambiante est de l'ordre de 1 K, et celle juste avant la transition est de 100 K.

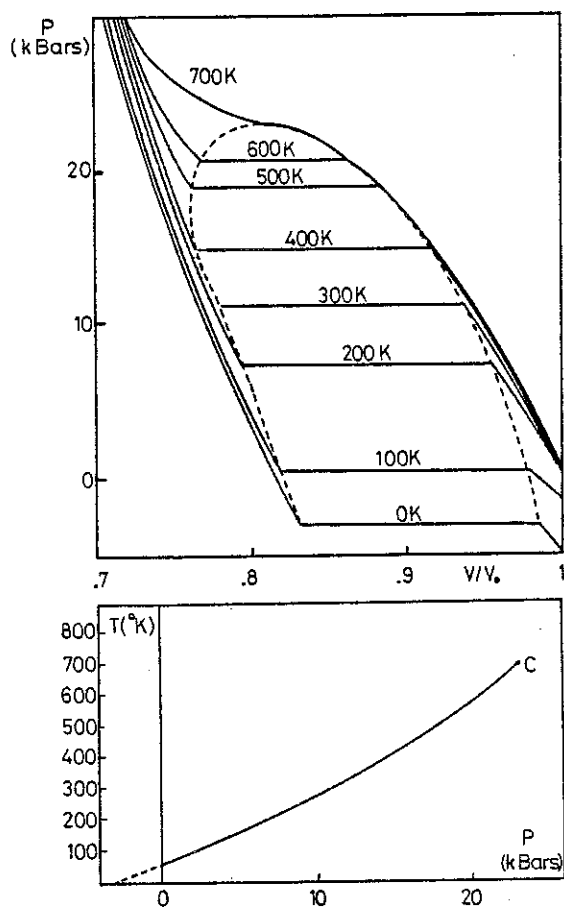


Figure IV-6 : Réseau d'isothermes et diagramme de phase du Cérium.

3 - Module de compressibilité

Afin d'évaluer le module de compressibilité à pression nulle, on cherchera à mettre l'énergie libre sous la forme :

$$F = \frac{1}{2} \tilde{B} \tilde{V}_0 \left(\frac{\tilde{V} - \tilde{V}_0}{\tilde{V}_0} \right)^2 \quad (10)$$

Il importe de bien tenir compte dans (8) de la variation du module de compressibilité B avec le volume. Pour ce faire, on reprendra la loi empirique en q/V suggérée par Penney et al [19] (figure IV-6 : q étant la valence). Ainsi, à la contraction en volume d'origine Kondo, est associée une contribution positive au module de compressibilité. Cependant, la contribution globale est toujours négative :

Les résultats sont analogues pour le Cérium avec une pression critique de -3 kBars, et une discontinuité en volume de l'ordre de 15 %, en accord avec les résultats expérimentaux [6] (figure IV-6).

En résumé, la pression induit une transition d'une phase Kondo mixte (de type γ) à une phase Kondo pure. Dans les deux cas considérés, la température Kondo dans la phase α , juste après la transition, est particulièrement élevée, de l'ordre de 1000 K pour le Cérium, et 5000 K pour $CeAl_2$: ceci constitue notre description de la phase α : contrairement au modèle de changement de valence, la disparition du magnétisme est associée à une température Kondo remarquablement forte.

$$\tilde{B} = \tilde{V}_0 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{\tilde{V}_0} = B - D \frac{q^2}{V_0} \left\{ 32 \left(\frac{nD}{J} \right)^2 e^{4D/J} \left[\left(1 + \frac{2D}{J} \right)^2 + \frac{D}{J} \right] + \frac{J^2}{8D^2} \right\} \quad (11)$$

où B est le module de compressibilité du système "normal" (de volume V_0).

L'effet Kondo tend à abaisser le module de compressibilité.

Ainsi, dans CeAl_2 , la contribution Kondo (de -38 kBars) ramène le module de compressibilité à 712 kBars, proche de la valeur expérimentale de 710 kBars [19], soit au niveau de LaAl_2 .

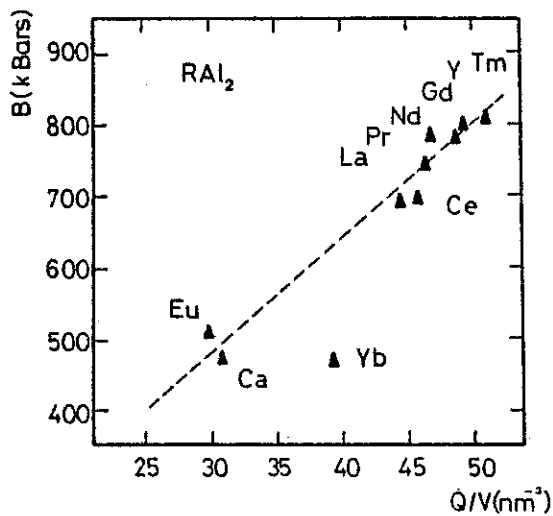


Figure IV-7 : Modules de compressibilité en fonction de q/V dans RAl_2 (à l'ambiante).

Une fois encore, on remarquera l'ambiguïté habituelle d'interprétation. A la variation habituelle du module de compressibilité liée à un changement de valence (en q/V), s'ajoute une autre contribution dite de "mode mou" qui ramène B en-dessous de la droite empirique tracée sur la figure IV-7 (cas de l'Ytterbium). Au niveau des valeurs expérimentales des modules de compressibilité, on ne peut pas distinguer l'effet des interactions Kondo d'un faible changement de valence.

III - EFFET DE LA TEMPERATURE ET POINT CRITIQUE

A température finie, le problème est un peu plus compliqué, et nous nous limiterons au cas simple d'une phase Kondo pure. En fait, comme la région d'instabilité chevauche la ligne de transition magnétique, cette condition n'est pas très restrictive et nous verrons que, dans tous les cas, le point critique est situé dans la phase Kondo pure.

La contribution Kondo à l'énergie libre peut s'écrire :

$$\Delta F = -2kT \int_{\omega_1, \omega_3}^{\omega_2, \omega_4} \left[\rho_c(\omega) + \rho_d(\omega) \right] \log \left(e^{\frac{\omega - E_F}{2kT}} + e^{-\frac{\omega - E_F}{2kT}} \right) d\omega - \frac{Jx^2}{2} - \frac{Jn}{4} \quad (12)$$

Ceci est traité dans le cas particulier $n=1$ où E_0 et E_F sont indépendants de la température et égaux à 0 et $J/4$:

$$\Delta F = -\frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{J}{2D} (-1 + \log \frac{J^2 x^2}{4D^2}) \right] + 2kT \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \frac{E_2(p \frac{J^2 x^2}{4DkT})}{p} \quad (13)$$

Le dernier terme dépendant de la température est une série d'intégrales exponentielles du second ordre. On peut, comme à température nulle, en déduire l'isotherme P-V en ayant soin de prendre la valeur statistique de ΔF sur tous les x :

$$\Delta F = \frac{\int_{\Delta F} e^{-\Delta F/kT} dx}{\int e^{-\Delta F/kT} dx} \quad (14)$$

Ceci est appliqué à $CeAl_2$ et Ce en calculant la série d'intégrales exponentielles jusqu'à l'ordre 20.

Dans le cas de $CeAl_2$, les valeurs des paramètres choisies sont ceux du Tableau II excepté pour le volume où il est tenu compte de la dilatation thermique ($V_0 = 527 \text{ Å}^3$ pour 8 formules à 300 K). A 300 K, la transition est du premier ordre à une pression critique de 65 kbars, en accord avec les résultats expérimentaux [1] (figure IV-1). Les calculs conduisent à un point critique à 4000 K et 125 kbars : le point critique est situé bien en-dessus de la température de fusion qui est de l'ordre de 1800 K. Dans notre modèle, nous prévoyons que la transition γ - α de $CeAl_2$ reste toujours du premier ordre.

Pour le Cérium, en tenant compte de la dilatation thermique ($V_0 = 35 \text{ Å}^3$ à 300 K), on trouve une transition du premier ordre à 300 K pour une pression de 11 kbars, proche de la valeur expérimentale de 8 kbars [22]. La chaleur latente associée (calculée à partir de $T \Delta v dp/dT$) est évaluée à 850 calories/mole à 300 K, à comparer à la valeur expérimentale de 700 calories/mole. Le point critique est estimé à 700 K et 23 kbars. Le réseau d'isothermes correspondant et le diagramme de phase du Cérium sont reportés sur la figure IV-5.

Le même type d'explication a récemment été proposé par Martin et Allen [23] dans le cas du Cérium, mais dans un modèle à une impureté.

IV - INTRODUCTION D'UNE PRESSION CHIMIQUE [17]

La correspondance entre pression chimique et pression externe est faite en s'inspirant d'un article de Cyrot [24] sur le modèle de Hubbard. Dans le cas d'une pression externe, on a dans la limite élastique (relation 1) :

$$\frac{d(|J|/D)}{|J|/D} = \frac{q}{B} dP \quad (15)$$

Par ailleurs, lorsqu'on introduit une concentration c d'atomes (Thorium, Scandium ...) à la place du Cérium, la variation de $|J|/D$ est présumée suivre la loi empirique suivante :

$$\frac{d(|J|/D)}{|J|/D} = dc \quad (16)$$

On peut en tirer la correspondance entre pression et concentration :

$$c = \int \frac{q}{B} dP \quad (17)$$

Lorsque les modules de compressibilité entre les deux limites extrêmes $c=0$ et $c=1$ sont très différents, le problème doit être résolu de façon self-consistante en B . A chaque valeur du volume, nous partons d'une valeur donnée du module de compressibilité B et obtenons la pression correspondante (cf. § II) : en utilisant la relation (17), on peut en déduire la concentration c équivalente. Le module de compressibilité associé est alors donné en prenant par exemple une loi linéaire :

$$B' = (1-c) B_{c=0} + c B_{c=1} \quad (18)$$

Le problème est résolu de façon à faire coïncider B' avec B .

Ceci est appliqué au cas de $Ce_{1-c}Th_c$. L'introduction du Thorium affecte peu la largeur de bande et le volume du Cérium mais change radicalement son module de compressibilité : celui-ci passe de 240 kBars dans le Cérium à 580 kBars dans le Thorium pur. L'application de (17) et (18) et de la procédure de self-consistence associée conduit à un point critique situé à $T=150$ K et $c=0,33$. L'accord avec les résultats expérimentaux (figure IV-2 : $T=147$ K et $c=0,27$) est étonnamment bon,

surtout si l'on considère que le modèle proposé pour introduire la pression chimique est tout de même très grossier. Le changement dramatique du point critique entre CeTh et Ce (150 K au lieu de 700 K) tire son origine de la très forte valeur du module de compressibilité dans le Thorium.

Conclusion

En conclusion, le modèle de réseau Kondo compressible constitue une explication possible du diagramme de phase anormal du Cérium et de ses composés. Il apparaît que la contribution Kondo est suffisante pour créer une région thermodynamiquement instable conduisant à une transition du premier ordre à basse température. La phase α non magnétique est alors interprétée comme une phase Kondo à T_K très élevée. L'avantage d'un tel modèle est d'être compatible avec les expériences de photo-émission et de conduire à des résultats raisonnables. Cependant, à l'heure actuelle, on ne peut pas conclure définitivement sur la nature de la phase α : changement de valence ou phase Kondo. D'autres expériences sont nécessaires en même temps qu'une meilleure compréhension des résultats existants.

Références du Chapitre IV

- |1| CROFT M., JAYARAMAN A.
Sol. St. Comm. 29, 9 (1979)
- |2| LAWRENCE J.M., CROFT M., PARKS R.D.
Phys. Rev. Lett. 35, 289 (1975)
- |3| CROFT M., LEVINE H.H.
J. Appl. Phys. 53, 2122 (1982)
- |4| ZACHARIASEN (non publié) cité dans LAWSON A.W., TANG T.Y.
Phys. Rev. 76, 301 (1949)
- |5| PAULING L. (non publié) cité dans SCHUCH A.F., STURDIVANT J.H.
J. Chem. Phys. 18, 145 (1950)
- |6| COOBLIN B., BLANDIN A.
Adv. in Phys. 17, 281 (1968)
- |7| RAMIREZ R., FALICOV L.M.
Phys. Rev. B 3, 1225 (1971)
- |8| JOHANSSON B.
Phil. Mag. 30, 469 (1974)
- |9| KMETKO E.A., HILL H.H.
in Plutonium 1970 and other Actinides édité par MINER W.N.
(AIME, New York, 1970) 233.
- |10| PICKETT W.E., FREEMAN A.J., KOELLING D.D.
Phys. Rev. B 23, 1266 (1981)
- |11| FRANCIOSI A., WEAVER J.H., MÅRTENSSON N., CROFT M.
Phys. Rev. B24, 3651 (1981)
- |12| PARKS R.D., MÅRTENSSON N., REIHL B.
dans "Valences Instabilities" éd. par WACHTER et BOPPART H.
(North Holland, Amsterdam, 1981) p. 239.
- |13| WIELICZKA D., WEAVER J.H., LYNCH D.W., OLSON C.G.
Phys. Rev. B26, 7056 (1982)
- |14| LIU S.H., HO K.M.
Phys. Rev. B26, 7052 (1982)

- | 15 | SCRIEFFER J.R.
J. Appl. Phys. 38, 1143 (1967)
- | 16 | LAVAGNA M., LACROIX C., CYROT M.
Phys. Lett. 90A, 210 (1982)
- | 17 | LAVAGNA M., LACROIX C., CYROT M.
J. Phys. F 13, 1007 (1983)
- | 18 | UMLAUF E., HESS E.
Sol. St. Comm. 44, 311 (1982)
- | 19 | PENNEY T., BARBARA B., PLASKETT T.S., KING H.E.Jr, LA PLACA S.J.
Sol. St. Comm. 44, 1199 (1982)
- | 20 | HARRIS R., MANSEY R.C., RAYNOR G.V.
J. Less Com. Met. 9, 270 (1965)
- | 21 | WALKER E., PURWINS H.G., LANDOLT M., HULLIGER F.
J. Less Com. Met. 33, 203 (1973)
- | 22 | SHAPIRO S.M., AXE J.D., BIRGENEAU R.J., LAWRENCE J.M., PARKS R.D.
Phys. Rev. B 16, 2225 (1977)
- | 23 | MARTIN R.M., ALLEN J.W.
J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 473 (1983)
- | 24 | CYROT M.
Amorphous Magnetism éd. par HOOPER H.O. et de GRAAF A.M.
(New York) 161 (1973)
- | 25 | CROFT M., WEAVER J.H., PETERMAN D.J., FRANCIOSI A.
Phys. Rev. Lett. 46, 1104 (1981)

C O N C L U S I O N

La simplicité de la méthode d'intégrale fonctionnelle utilisée a rendu possible l'étude des propriétés de transport et du diagramme de phase d'un réseau Kondo. Si on retrouve à haute température le comportement d'une impureté Kondo isolée, les propriétés à basse température sont fortement marquées par l'existence d'un gap dans la densité d'états, conduisant à une transition isolant-métal suivant la valeur du nombre d'électrons de conduction par site. L'intérêt de l'étude est d'avoir décrit l'ensemble des propriétés de transport (résistivité, pouvoir thermoélectrique, magnétorésistivité et effet Hall) : leur apport est en effet d'autant plus riche qu'elles sont envisagées dans leur totalité et non pas séparément.

Les résultats obtenus s'appliquent assez bien aux composés du Cérium et du Thulium. Le gap peut disparaître dans un certain nombre de situations : dégénérescence orbitale, interaction intersite, apériodicité du réseau. L'étude des conditions de disparition du gap et de son incidence sur les propriétés du réseau serait d'un grand intérêt.

Par ailleurs, la façon dont le modèle décrit les propriétés d'un certain nombre de composés à valence intermédiaire (TmSe , CeCu_2Si_2 sous pression ...) pose le problème de la validité d'un schéma Kondo dans un régime de valence intermédiaire. Un certain nombre d'articles théoriques suggère que cette coexistence est possible notamment en présence d'un couplage dynamique avec les phonons dans un modèle d'Anderson asymétrique. Cependant, la dégénérescence orbitale qui semble jouer un rôle essentiel dans le cas du Thulium n'est jamais prise en compte. Un autre point important serait donc de chercher à réintroduire la dégénérescence orbitale dans notre modèle.

Enfin, le modèle proposé de réseau Kondo compressible constitue une interprétation possible du diagramme de phase du Cérium et de ses composés, la disparition du magnétisme dans la phase α étant alors reliée à une forte valeur de la température Kondo. A chaque étape (module de compressibilité, contraction de la maille, isothermes), on a pu remarquer l'ambiguïté d'interprétation existant entre le schéma Kondo et le modèle de changement de valence utilisé jusque-là. Ce point n'est pas surprenant puisque, dans un cas, il s'agit d'une hybridation accrue du niveau 4f avec la bande de conduction, dans l'autre cas de la promotion d'électrons f dans la bande de conduction. Qu'elles soient virtuelles ou réelles, il y a toujours excitation vers la configuration $4f^{n-1}$.

Pour finir, nous dirons que les deux aspects développés dans cette thèse ont l'un comme l'autre, fait ressortir à quel point les notions d'effet Kondo et de valence intermédiaire étaient imbriquées.

APPENDICE A : DETERMINATION DES PARAMETRES POUR UNE BANDE ELLIPTIQUE

Dans cete appendice, nous calculons les paramètres pour une bande de conduction initiale elliptique en reprenant le même genre de méthode que celle utilisée par Lacroix et Cyrot.

Partant d'une densité d'états elliptique :

$$\rho_o(\omega) = \frac{2}{\pi D^2} \sqrt{D^2 - \omega^2} \quad (A-1)$$

La résolution de l'hamiltonien (1) (chap. III) conduit aux expressions suivantes des densités d'états des électrons de conduction et f :

$$\begin{cases} \rho_c(\omega) = \rho_o \left[\omega - \frac{J}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_o - \frac{Jn}{4})} \right] \\ \rho_d(\omega) = \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_o - \frac{Jn}{4})^2} \rho_c(\omega) \end{cases} \quad (c) \quad (d) \quad (A-2)$$

si $\omega_1 < \omega < \omega_2$ et $\omega_3 < \omega < \omega_4$ ($\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ étant définis par la relation 31 du chapitre II).

Dans la suite, nous nous limiterons aux valeurs de n proches de 1 ($n \lesssim 1$) de sorte que le niveau de Fermi se trouve toujours dans la sous-bande inférieure proche de ω_2 .

1 - Position du niveau de Fermi (à T=0)

Le nombre total d'électrons étant égal à $1+n$, on peut écrire :

$$1 + n = 2 \int_{\omega_1}^{E_F} (\rho_c(\omega) + \rho_d(\omega)) d\omega \quad (A-3)$$

En posant $u = \omega - \frac{J}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_o - \frac{Jn}{4})}$:

$$1 + n = \frac{4}{\pi D^2} \int_{-D}^{D-\epsilon} \sqrt{D^2 - u^2} du \quad (A-4)$$

$$\text{avec } D - \epsilon = E_F - \frac{J}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(E_F - E_o - \frac{Jn}{4})} \quad (A-5)$$

Quand n tend vers 1, ε est petit et on peut développer (A-4) en fonction de ε :

$$1 + n = 2 - \frac{4}{3\pi} \left(\frac{2\varepsilon}{D} \right)^{3/2} \quad (\text{A-6})$$

En utilisant l'équation (A-5) et le fait que $\left| \omega_2 - E_0 - \frac{Jn}{4} \right| \approx J^2 x^2 / 4D$ pour $n \approx 1$, on obtient finalement :

$$\omega_2 - E_F = \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (1 - n) \right]^{2/3} \quad (\text{A-7})$$

La densité d'états correspondante est donnée par :

$$\rho_c(E_F) = \frac{2}{\pi D} \left[\frac{3\pi}{4} (1 - n) \right]^{1/3} \quad (\text{A-8})$$

$\rho_c(E_F)$ et $\rho_d(E_F)$ tendent continuellement vers zéro quand n tend vers 1.

2 - Nombre de trous dans la bande de conduction

Vu que ce nombre joue un rôle important dans la conductivité, nous établirons ici son expression :

$$N_h = 2 \int_{E_F}^{\omega_2} \rho_c(\omega) d\omega \quad (\text{A-9})$$

Près de ω_2 , la densité d'états ρ_c (équation A-2) peut être approximée à :

$$\rho_c(\omega) = \frac{2}{\pi D} \sqrt{\frac{8D}{J^2 x^2} (\omega_2 - \omega)} \quad (\text{A-10})$$

Substituant l'équation (A-10) dans l'équation (A-9) :

$$N_h = \frac{J^2 x^2}{4D^2} (1 - n) \quad (\text{A-11})$$

De l'expression précédente de ρ_c , on peut déduire la masse effective des trous dans la bande de conduction. Si la masse effective des porteurs est m^* , la densité d'états peut s'écrire :

$$\rho_c(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} (2m^*)^{3/2} (\omega_2 - \omega)^{1/2} \quad (\text{A-12})$$

En comparant à l'équation (A-10), on obtient :

$$m^* = \frac{1}{2} \left(\frac{8D}{J^2 x^2} \right)^{1/3} \left(\frac{8\pi}{D} \right)^{2/3} \quad (\text{A-13})$$

3 - Température Kondo pour n=1

Etant donné que la température Kondo ne présente pas de singularité pour n tendant vers 1, on peut remplacer dans toutes les expressions T_K par sa valeur à n=1. Pour n=1 : $E_0 = 0$ et $E_F = J/4$. L'énergie libre à température nulle est donnée par :

$$F = -\frac{Jx^2}{2} + 2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega (\rho_c(\omega) + \rho_d(\omega)) d\omega \quad (A-14)$$

En posant $u = \omega - \frac{J}{4} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - \frac{J}{4})}$:

$$F = -\frac{Jx^2}{2} + \frac{4}{\pi D^2} \int_{-D}^{+D} \omega \sqrt{D^2 - u^2} du \quad (A-15)$$

Les expressions à intégrer sont du type $u\sqrt{D^2 - u^2}$ et $\sqrt{u^2 + J^2 x^2} \sqrt{D^2 - u^2}$. En utilisant par exemple les résultats donnés par Gradshteyn et Ryshik [1] sur les intégrales elliptiques du 1er et 2ème ordre, on obtient :

$$\Delta F = -\frac{Jx^2}{2} \left[1 - \frac{2J}{\pi D} (-1 + \text{Log} \frac{J^2 x^2}{16D^2}) \right] \quad (A-16)$$

ΔF passe par un maximum pour

$$\frac{J^2 x^2}{16D} = D \exp(\pi D/2J) \quad (A-17)$$

La valeur du minimum est du même ordre de grandeur (en valeur absolue). Comme dans le cas de la bande rectangulaire, cette valeur donne une estimation de la température Kondo :

$$T_K = D e^{\pi D/2J} \quad (A-18)$$

T_K peut encore se mettre sous la forme $D e^{1/\rho J}$, où ρ est la densité d'états au niveau de Fermi de la bande de conduction elliptique initiale.

4 - Calcul de $\langle \delta^2 \rangle$ pour n=1

L'énergie libre du réseau Kondo peut s'écrire de façon générale:

$$F = -\frac{J}{2} \sum_i x_i^2 - \frac{1}{\beta} \text{Tr. Log}(1 - VG^0) \quad (A-19)$$

$$\text{avec } \begin{cases} x_i = x + \delta_i \\ \tilde{V} = \tilde{V} + \sum_i v_i \\ \tilde{V} = \frac{Jx}{2} \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + cc) \\ v_i = \frac{J\delta_i}{2} (c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + cc) \end{cases}$$

Pour les petites valeurs de δ_i , l'équation A-19 devient :

$$F \approx F_0(x) - \frac{J}{2} \sum_i \delta_i^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_i \text{Tr}(v_i G)^2 \quad (\text{A-20})$$

où G est la fonction de Green du réseau Kondo. A température nulle, on peut écrire :

$$\frac{1}{2\beta} \sum_i \text{Tr}(v_i G)^2 = \frac{J^2}{2\pi} \sum_i \delta_i^2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \text{Im}(G_{sd}^2(\omega) + G_{ss}(\omega)G_{dd}(\omega)) d\omega \quad (\text{A-21})$$

Cette expression fait aussi intervenir des intégrales elliptiques. En utilisant les formules données par Gradshteyn et Ryshik, on peut obtenir la variation de l'énergie libre par atome suite aux fluctuations du paramètre x_i :

$$\Delta F = -\frac{1}{2} J \delta^2 - \frac{J^2 \delta^2}{\pi D} \text{Log} \frac{J^2 x^2}{16 D^2} \quad (\text{A-22})$$

En utilisant l'équation (A-17), on a à température nulle : $\Delta F = -J\delta^2$. On en déduit la valeur moyenne thermique $\langle \delta^2 \rangle$ à basses températures :

$$\langle \delta^2 \rangle = kT/2|J| \quad (\text{A-23})$$

[1] GRADSHTEYN I.S., RYSHIK I.M.

Tables of Integrals, Series and Products (New York : Academic) 1965.

APPENDICE B : DETERMINATION DES PARAMETRES POUR UNE BANDE ELLIPTIQUE EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

La résolution de l'hamiltonien (18) (chapitre III) conduit aux expressions suivantes des densités d'états des électrons de conduction et f :

$$\begin{cases} \rho_c^\sigma(\omega) = \rho_0(\omega - \frac{Jm-\sigma}{2} - \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_0 - \frac{Jn}{4} + \sigma\mu_B H)}) \\ \rho_d^\sigma(\omega) = \frac{J^2 x^2}{4(\omega - E_0 - \frac{Jn}{4} + \sigma\mu_B H)^2} \rho_c^\sigma(\omega) \end{cases} \quad (B-1)$$

si $\omega_1 < \omega < \omega_2^\sigma$ et $\omega_3^\sigma < \omega < \omega_4^\sigma$ ($\omega_1^\sigma, \omega_2^\sigma, \omega_3^\sigma, \omega_4^\sigma$ étant définis par la relation 31 du chapitre II où E_0 est remplacé par $E_0 - \sigma\mu_B H$). Pour la détermination de la position du niveau de Fermi, on distinguera le cas des champs faibles (E_F dans la sous-bande inférieure pour les deux spins), du cas des champs forts (E_F passant dans la sous-bande supérieure pour l'un des deux spins).

* - Champ faible

On peut écrire pour les électrons de spin σ :

$$\frac{1}{2} + \frac{n}{2} + \frac{\sigma\mu_d}{2} = \int_{\omega_1^\sigma}^{E_F} (\rho_c^\sigma(\omega) + \rho_d^\sigma(\omega)) d\omega \quad (B-2)$$

La démonstration figurant dans l'appendice A peut facilement être étendue au cas magnétique. En remarquant que $|\omega_2^\sigma - E_0 - \frac{Jn}{4} + \sigma\mu_B H| \approx J^2 x^2 / 4D$ pour $n \approx 1$, on obtient :

$$\omega_2^\sigma - E_F = \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (1 - n - \sigma\mu_d) \right]^{2/3} \quad (B-3)$$

* - Champ fort

Lorsque μ_d devient supérieur à $(1-n)$, (avec cependant $H \ll T_K$), le niveau de Fermi passe dans la sous-bande supérieure de spin $+1/2$:

$$1 + n + \frac{\mu_d}{2} = \int_{\omega_1^\uparrow, \omega_3^\uparrow}^{\omega_2^\uparrow, E_F} (\rho_c^\uparrow(\omega) + \rho_d^\uparrow(\omega)) d\omega \quad (B-4)$$

On obtient :

$$E_F - \omega_3^\uparrow = \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{3\pi}{4} (\mu_d - 1 + n) \right]^{2/3} \quad (B-5)$$

Par contre, (B-3) reste toujours valable pour la bande de spin -1/2.

Les fluctuations spatiales $\langle \delta^2 \rangle$ ne sont pas modifiées par le champ magnétique. Par contre, la température Kondo varie avec H :

$T_K = \sqrt{T_K^0{}^2 - (\mu_B H)^2}$. Mais la correction apportée est négligeable dans le calcul des propriétés de transport.

APPENDICE C : CONDITIONS DE SELF-CONSISTENCE SUR E_0 et E_F DANS LA PHASE
KONDO MIXTE, ET EXPRESSIONS DES MOMENTS MAGNETIQUES μ_c et μ_d .

Dans le cas d'une bande de conduction initiale rectangulaire, les positions du niveau f , E_0 et du niveau de Fermi, E_F doivent satisfaire aux relations suivantes dans le cas $n < 1$ (le cas $n > 1$ peut facilement s'en déduire en raison de la symétrie électron-trou) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle = n_\sigma = \frac{1}{2D} (E_F - \omega_1^\sigma) \\ \langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = m_\sigma = \frac{J^2 x^2}{8D} \left[\frac{1}{\omega_1^\sigma - E_0 - \frac{J n_{-\sigma}}{2}} - \frac{1}{E_F - E_0 - \frac{J n_{-\sigma}}{2}} \right] \end{array} \right. \quad (C-1)$$

En posant :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_F - E_0 - \frac{J n_{-\sigma}}{2} = t_\sigma \\ \omega_1^\sigma - E_0 - \frac{J n_{-\sigma}}{2} = \frac{1}{2} \left[-z_\sigma - \sqrt{z_\sigma^2 + J^2 x^2} \right] = \frac{u_\sigma}{2} \end{array} \right. \quad (C-2)$$

avec $z_\sigma = D + E_0 + \frac{J}{2} (n_{-\sigma} - m_{-\sigma})$

On trouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_0 = (-1 + n_\sigma + m_\sigma) D - \frac{1 - \frac{n_\sigma}{m_\sigma}}{2 \frac{n_\sigma}{m_\sigma}} \sqrt{4 n_\sigma^2 D^2 + \frac{n_\sigma}{m_\sigma} J^2 x^2} + \frac{J}{2} (m_{-\sigma} - n_{-\sigma}) \\ E_F - E_0 = \frac{J n_{-\sigma}}{2} + n_\sigma D - \frac{1}{2} \sqrt{4 n_\sigma^2 D^2 + \frac{n_\sigma}{m_\sigma} J^2 x^2} \end{array} \right. \quad (C-3)$$

qui est une généralisation des résultats de Lacroix et Cyrot au cas magnétique. En écrivant que les relations (C-3) sont vérifiées aussi bien pour les spins $+1/2$ que $-1/2$, on peut déduire l'expression des moments magnétiques μ_c et μ_d dans la limite $J^2 x^2 / 4 n_\sigma m_\sigma D^2 \ll 1$ (qui est en fait toujours satisfaite) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_d = \sqrt{1 - 4x^2} \\ \mu_c = \frac{|J|}{4D} \sqrt{1 - 4x^2} \end{array} \right. \quad (C-4)$$

La disparition du magnétisme correspond à $x = \frac{1}{2}$. La valeur correspondante de $|J|/D$ crit. est donnée page 81.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I : REVUE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES COMPOSES DE TERRE RARE ANORMALE</u>	 3
I - <u>Résultats expérimentaux</u>	3
1 - Composés Kondo	3
a - avec ordre magnétique	5
b - sans ordre magnétique	7
2 - Composés à valence intermédiaire	9
a - liquides de Fermi	12
b - composés présentant une transition isolant-métal	13
II - <u>Modèles théoriques</u>	16
1 - Modèle d'Anderson	16
2 - Les autres modèles	20
 <u>CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE RESEAU KONDO</u>	 29
I - <u>Les différentes approches du réseau Kondo</u>	30
1 - Les théories de champ moléculaire	30
2 - Le réseau Kondo	30
II - <u>L'impureté Kondo dans une méthode d'intégrale fonctionnelle</u>	35
1 - Energie libre	35
2 - Chaleur spécifique	36
3 - Susceptibilité	36
4 - Propriétés de transport	37
5 - Discussion	39

III - <u>Le réseau Kondo dans une méthode d'intégrale fonctionnelle</u>	40
1 - Densités d'états et énergie libre	40
2 - Diagramme de phase à température nulle	42
3 - Diagramme de phase à température non nulle	42
4 - Chaleur spécifique et susceptibilité	43
 <u>CHAPITRE III : PROPRIETES DE TRANSPORT</u>	 47
I - <u>Résistivité</u>	49
1 - Limite hautes températures	50
2 - Limite basses températures	50
3 - Comparaison avec d'autres théories	53
4 - Discussion de nos résultats	53
II - <u>Pouvoir thermoélectrique</u>	55
III - <u>Propriétés de transport sous champ magnétique</u>	59
1 - Magnétorésistivité	59
2 - Effet Hall	62
IV - <u>Application à TmSe</u>	64
1 - Densité d'états : existence d'un gap	65
2 - Estimation du nombre n d'électrons de conduction par site	65
3 - Estimation de la variation de J/D avec le volume	67
4 - Température d'ordre	67
5 - Résistivité	68
6 - Autres propriétés de transport	70
 <u>CHAPITRE IV : DIAGRAMME DE PHASE</u>	 75
I - <u>Introduction</u>	75
II - <u>Isothermes à température nulle</u>	79
1 - Contraction du système à pression nulle	81
2 - Isothermes à température nulle	82
3 - Module de compressibilité	83
III - <u>Effet de la température et point critique</u>	84
IV - <u>Introduction d'une pression chimique</u>	86

CONCLUSION

91

APPENDICE A : Détermination des paramètres pour une bande elliptique

93

APPENDICE B : Détermination des paramètres pour une bande elliptique en présence d'un champ magnétique

97

APPENDICE C : Conditions de self-consistence sur E_0 et E_F dans la phase Kondo mixte et expressions des moments magnétiques μ_c et μ_d

99

RESUME

L'étude d'un réseau Kondo est entreprise dans une méthode d'intégrale fonctionnelle. La validité des approximations utilisées est tout d'abord discutée en considérant la limite de l'impureté isolée. Si, à haute température, le réseau se ramène à une collection d'impuretés incohérentes, on montre que les propriétés de transport à basse température sont fortement marquées par les effets de cohérence liés au réseau. Les résultats obtenus pour l'ensemble des propriétés de transport (résistivité, pouvoir thermoélectrique, magnétorésistivité, effet Hall) expliquent qualitativement le comportement observé dans les composés du Cérium et du Thulium. La façon dont le modèle continue à décrire les propriétés de TmSe (de valence non entière) repose le problème théorique de la validité d'un schéma Kondo dans un système à valence intermédiaire.

Enfin, en s'appuyant sur les expériences récentes de photoémission, on propose une nouvelle interprétation de la transition γ - α du Cérium et de ses composés (CeAl_2 , $\text{Ce}_{1-c}\text{Th}_c$...) en termes de réseau Kondo compressible où l'interaction Kondo varie avec le volume. La disparition du magnétisme dans la phase α est alors reliée à une très forte valeur de la température Kondo.

MOTS-CLEFS

Réseau Kondo - Méthode d'intégrale fonctionnelle - Propriétés de transport - Valence intermédiaire - Transition γ - α du Cérium - Diagramme de phase - Transition isolant-métal - Cérium, Thulium : CeAl_2 , CeAl_3 , TmSe ...

