

# THESE

présentée par

*Anas GUESSOUS*

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES - Sciences Physiques  
de

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE

ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

Sujet

*TRANSPORT ELECTRONIQUE INCOHERENT DANS*

*LES COMPOSES DE CERIUM EN PRESENCE DE*

*CHAMP CRISTALLIN ET DE L'EFFET KONDO*

---

Soutenue le 6 juillet 1987 devant la commission d'examen :

Président

P. NOZIERES

Examineurs

Melle B. COOBLIN  
Mme F. LAPIERRE  
M. LAVAGNA  
K. MATHO  
J. SOULETIE



*A la mémoire de mon père, qui m'a fait aimer les sciences*

*A ma mère, qui m'a permis ces études*

*Avec toute ma reconnaissance et mon affection.*

*A ma femme Ouissal, qui a supporté avec courage  
et patience une année difficile*

*Avec tout mon amour.*



## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au centre de recherches sur les très basses températures de Grenoble. J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs D. THOULOZE et J. FLOUQUET pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. NOZIERES d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur B. COQBLIN et Madame M. LAVAGNA ont accepté la charge d'écrire les rapports de thèse. Je leur adresse mes plus vifs remerciements.*

*Je remercie Mademoiselle F. LAPIERRE et Monsieur J. SOULETIE d'avoir bien voulu participer à ce jury.*

*Monsieur K. MATHO a assuré la direction de ce travail. Je lui suis très reconnaissant tant pour l'aide efficace que pour l'amitié et la stimulation qu'il m'a apportées. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité de tous les instants et ses encouragements bienveillants dans les moments difficiles et je l'en remercie chaleureusement.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux techniciens et chercheurs du laboratoire dont la collaboration et l'amitié m'ont été si précieuses.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame F. MAHIEUX qui m'a "sauvé" des problèmes de délai en assurant la quasi totalité de cette thèse avec une attention et une rapidité remarquables. Je remercie également Mademoiselle F. ALESSI qui a terminé la frappe pour son extrême gentillesse.*

7/11/11

1979

1980

## PLAN

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - QUELQUES PROPRIETES DES SYSTEMES.....6 METALLIQUES 4F	
I.A - Généralités.....	7
I.B - Modèle d'Anderson.....	18
I.C - Propriétés de transport.....	22
CHAPITRE II - CHAMPS CRISTALLINS.....	26
CHAPITRE III - CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION - RESULTATS.....	43
III.A - Matrice T.....	46
III.B - Temps de relaxation.....	62
III.C - Résultats.....	72
CHAPITRE IV - PROPRIETES DE TRANSPORT.....	82
IV.A - Coefficients de transport.....	84
IV.B - Expression simplifiée de $\tau^{-1}(\epsilon)$ .....	89
IV.C - Résultats.....	97
IV.D - Régime T « T <sub>K</sub> - Interpolation.....	106
IV.E - Influence d'un potentiel.....	114
CONCLUSION.....	117
BIBLIOGRAPHIE.....	119
ANNEXES.....	123



# INTRODUCTION



Dans ce mémoire, nous présentons une théorie du transport électronique en fonction de la température  $T$  dans les métaux en présence de l'effet Kondo à un site. Nous entendons par là le phénomène dynamique de compensation d'un moment magnétique localisé par des électrons de conduction. Dans les systèmes denses, les interactions entre sites peuvent jouer un rôle important à basses températures, mais dans les composés et alliages  $4f$ , l'approximation à un site reste cependant une bonne approximation jusqu'à des concentrations assez fortes.

Afin de se rapprocher des métaux réels, il faut considérer d'autres effets, comparables ou supérieurs en énergie à l'énergie de liaison Kondo  $T_K$ . On peut citer le couplage spin-orbite, le champ cristallin, le couplage hyperfin ou encore le couplage entre sites, telle l'interaction RKKY. Ces situations ont été décrites avec différents hamiltoniens, dans de nombreuses approximations mathématiques et en comparaison avec diverses observations expérimentales. On saisit la complexité de ce vaste sujet, mais aussi sa grande et belle unité dans l'article de Nozières et Blandin (1980), "Kondo effect in real metals".

Proche des objectifs de notre travail, considérons la compétition entre l'effet Kondo et le champ cristallin, telle qu'elle peut être formulée dans le cadre du modèle Cornut-Coqblin (1972). Concernant l'énergie libre, ce problème a trouvé une solution exacte; la technique utilisée, le Bethe ansatz, ne s'applique pas cependant aux fonctions de corrélation et coefficients de transport en général. Notre travail s'adresse donc au calcul approximatif de ces derniers, en dépassant les résultats déjà obtenus en perturbation (Cornut-Coqblin, 1972), tout en évitant une analyse numérique encombrante.

Le chapitre I est consacré à des généralités sur les systèmes métalliques 4f. Le modèle de Cornut-Coqblin est présenté, ainsi que des propriétés de transport calculées ou mesurées dans les composés et alliages de cérium.

Le chapitre II est réservé au calcul "ionique" des paramètres du champ cristallin dans divers environnements, tenant compte en particulier du terme quadrupolaire qui joue un rôle important dans les amorphes. Les résultats obtenus permettent d'incorporer dans le modèle de Cornut-Coqblin des schémas de champ cristallin réalistes pour les environnements à basse symétrie de l'ion  $Ce^{3+}$ . C'est là un sujet qui nous préoccupait déjà lors de l'interprétation de nos propres résultats expérimentaux sur le  $Ce_xAl_{1-x}$  amorphe (Guessous 1982; Guessous et al. 1984).

La matrice  $T_{kk'}$  de diffusion électronique est calculée au chapitre III dans le régime  $T \gg T_K$  en poussant plus loin les calculs de perturbation de Cornut-Coqblin. L'inverse du temps de relaxation électronique  $\tau^{-1}_k(\varepsilon, T)$  en est déduit puis les spectres obtenus sont discutés.

Nous présentons au chapitre IV une méthode d'évaluation des coefficients de transport, consistant à remplacer  $\tau^{-1}_k(\varepsilon, T)$  par une fonction  $\bar{\tau}^{-1}_k(\varepsilon, T)$  à deux pôles complexes, de façon à respecter la structure analytique générale et à reproduire quantitativement un intervalle d'énergie de largeur de quelques  $k_B T$  autour du niveau de Fermi  $E_F$ . C'est uniquement dans cet intervalle que le comportement de  $\tau^{-1}(\varepsilon)$  joue un rôle dans le transport électronique ; les mesures de transport constituent ainsi une spectroscopie de quelques  $k_B T$  de résolution permettant d'ausculter la matrice  $T_{kk'}$  près de  $E_F$ .

La résistivité électrique  $\rho(T)$ , le pouvoir thermoélectrique  $S(T)$  et le nombre de Lorentz sont alors présentés et discutés, en particulier  $S(T)$ , qui est positif en l'absence de champ cristallin et peut changer de signe en présence de celui-ci. Nous démontrons qu'en théorie de perturbation, sauf pour un choix irréaliste des

paramètres, on n'atteint pas des valeurs gigantesques de  $S(T)$  et nous en expliquons la raison.

Au **chapitre V**, nous utilisons la méthode de Nozières (1974) près d'un point fixe de type liquide de Fermi pour décrire le régime du couplage fort  $T \ll T_K$ . Notre Ansatz à deux pôles trouve également une interprétation simple dans cette limite. Ensuite nous décrivons le "cross over"  $T \sim T_K$  par une interpolation de la trajectoire des pôles. Les propriétés de transport, exprimées par de simples formules analytiques sont comparées avec celles obtenues par d'autres méthodes, le plus souvent numériques et peu transparentes.

L'influence d'un terme important de potentiel direct sur les propriétés de transport est ensuite étudiée, suivie d'une discussion sur les applications possibles de nos calculs à des résultats expérimentaux.

Le but de ce travail est donc de démontrer, appuyé sur le modèle de Cornut-Coqblin, qu'un calcul analytique de transport pour un modèle réaliste d'effet Kondo en présence de champ cristallin peut être fait, avec des approximations certes, mais qui n'apparaissent pas trop incontrôlées. Nous rappelons que même le calcul de l'énergie libre à partir de la solution exacte implique des erreurs numériques qui, pour des temps de calcul tolérables, sont de l'ordre de quelques pourcent. Pour les calculs variationnels basés sur la limite d'une dégénérescence  $N_f \gg 1$ , des barres d'erreur de l'ordre de 10 % ont été estimées quand on revient à un  $N_f$  réaliste  $\leq 8$ . Nous proposons donc cette méthode simple et flexible comme outil d'analyse des mesures de transport et de reconstitution du spectre  $\rho_{4f}(e)$ .



CHAPITRE I

QUELQUES PROPRIETES DES SYSTEMES  
METALLIQUES 4f



Ce chapitre présente quelques propriétés des systèmes à base de terres rares anormales ; un accent particulier est mis sur l'effet Kondo.

### I-A - GENERALITES

Certains systèmes métalliques contenant des moments magnétiques présentent la propriété remarquable du passage d'un état paramagnétique à hautes températures (susceptibilité de type Curie-Weiss) à un état non magnétique à basses températures (susceptibilité de type Pauli), accompagné d'une forte variation d'entropie. D'autres "anomalies", reliées directement à ce passage, s'observent dans les propriétés de transport : un minimum dans la courbe de la résistivité électrique en fonction de la température, ou encore un pouvoir thermoélectrique géant ( $\sim 100 \mu\text{V/K}$ ). L'état non magnétique à  $T = 0$  est dû à un couplage local, antiferromagnétique, des électrons de conduction avec les moments magnétiques.

L'ensemble des propriétés reliées à la formation progressive de cet état est désigné par le nom "effet Kondo". Vu le caractère systématique avec lequel les différentes signatures de l'effet Kondo apparaissent dans de nombreux métaux - alliages dilués, alliages concentrés, métaux amorphes, composés cristallins - il n'y a plus lieu de parler "d'anomalies".

Nous considérons plutôt l'état Kondo comme un des états de base généraux parmi lesquels un ensemble d'électrons itinérants, soumis aux fortes corrélations coulombiennes, doit choisir. Elucider les conditions d'existence de cet état, ou encore de co-existence, vis-à-vis d'autres états de base : ordre magnétique, état



isolant et état supraconducteur, est un des grands sujets actuels de la physique des solides.

### A1. MOMENTS LOCALISES

Dans un atome isolé, le moment magnétique est dû à l'existence d'une couche électronique incomplètement remplie. On distingue les couches périphériques, incomplètement remplies par la nécessité de la neutralité globale de l'atome, et les couches internes incomplètement remplies par l'effet de la répulsion coulombienne. Les séries d'éléments de transition (3d, 4d), celles des terres rares (4f) et actinides (5f) sont caractérisées chacune par le remplissage incomplet d'une telle couche interne.

Lors de la formation d'un solide métallique, le moment dû aux couches périphériques disparaît car les électrons concernés se délocalisent pour former la bande de conduction. Ceci n'est pas nécessairement le cas pour les moments dus aux couches internes : leurs électrons restent plus ou moins localisés dans l'espace réel au niveau de l'ion, et dans "l'espace énergie" au niveau d'une résonance réminiscente de l'ancienne valeur propre de l'atome, expliquant ainsi un maintien partiel du moment magnétique (Friedel 1958).

Cette localisation, dans l'espace ou en énergie, n'est pas encore très forte en ce qui concerne les électrons 3d et 4d, conduisant - dans les systèmes concentrés - à la formation d'une bande par recouvrement des orbitales et éventuellement au magnétisme itinérant. Les énergies de corrélation et de largeur de bande sont comparables. Par contre, les fonctions d'onde 4f s'étalent très peu (rayon de l'ordre de 0,2 Å) et on a généralement affaire, même dans le cas du composé dense, à des moments magnétiques bien localisés. Quelques éléments de terres rares et actinides représentent un cas intermédiaire. Dans toute la suite, on s'intéressera uniquement à ceux-là.

## A2 - TERRES RARES ANORMALES

Les terres rares, dans un environnement métallique, gardent donc généralement un moment localisé, qui pour la plupart d'entre elles, correspond à la valeur théorique de la configuration  $4f^n$ . Ce sont les terres rares normales, de valence égale à 3 ; le niveau  $4f$  est alors bien en dessous du niveau de Fermi.

Ceci n'est plus le cas pour quelques terres rares, dites anormales : la proximité du niveau  $4f$   $E_{4f}$  par rapport au niveau de Fermi  $E_F$  favorise le couplage des électrons  $4f$  avec les électrons de conduction, et crée une résonance de largeur  $\Delta_F$  en énergie. L'énergie de corrélation  $U$  est très grande ( $U \rightarrow \infty$  dans les modèles simplifiés) et n'apparaît plus dans le bilan d'énergie des états accessibles. Suivant la position de  $E_{4f}$ , on distingue 2 cas, du point de vue de la classification :

i)  $E_F - E_{4f} \gg \Delta_F$  :  $E_{4f}$  suffisamment en dessous du niveau de Fermi pour que la valence reste bien définie. Pour le cérium, par exemple, cela correspond à une occupation du niveau  $4f$  presque égale à un. C'est dans cette limite que l'effet Kondo se produit.

ii)  $E_{4f}$  proche de  $E_F$  ; l'état fluctue entre les deux configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1}$ . C'est le cas des valences intermédiaires.

Dans le cas i), la pression, le champ magnétique et la température jouent un rôle très important. Leur influence s'amenuise dans le cas ii) mais reste élevée par rapport aux systèmes normaux.

### A3 - SYSTEMES KONDO, VALENCE INTERMEDIAIRE ET FERMIONS LOURDS

Plusieurs propriétés particulières des systèmes Kondo se retrouvent dans les systèmes à valence intermédiaire ; seule l'échelle d'énergie (pression, champ caractéristique, température) change. On reconnaît qu'il n'y a pas de frontière bien définie entre les deux groupes, que toutes les valeurs du rapport  $(E_{4f} - E_F)/\Delta_F$  semblent être représentées.

En fait, un modèle théorique satisfaisant se doit d'expliquer l'évolution continue des échelles d'énergie en fonction de ce rapport. Une des échelles expérimentales les plus utilisées est celle du coefficient de température linéaire  $\gamma$  de chaleur spécifique. Sa valeur anormalement élevée peut être interprétée par la présence d'électrons ou de quasi-particules au niveau de Fermi dotés d'une grande masse effective ( $m^*/m \sim 10-100$  dans le cas ii) ;  $m^*/m \sim 1000$  dans le cas i)). D'où le nom de fermions lourds, qui est devenu le nom commun des systèmes à valence intermédiaire et systèmes Kondo (Stewart 1984 ; Czycholl 1986 ; Lee et al. 1986).

### A4 - IMPURETE ET RESEAU KONDO

Au départ, il y a l'observation d'un minimum dans la variation de la résistivité électrique avec la température dans les alliages non magnétiques contenant une faible concentration d'impuretés magnétiques. Ceci a été expliqué par Kondo (1964), dans un modèle d'échange de spins :

$$H = - J \cdot \underline{S} \cdot \underline{s} \quad (1.1)$$

C'est un modèle à une impureté, où il n'est pas tenu compte des interactions entre impuretés. Le calcul en perturbation au deuxième ordre de Born donne un terme en  $\ln T/T_K$ , qui combiné avec

la contribution habituelle des phonons à la diffusion des électrons de conduction, conduit au minimum de résistivité.  $T_K$  est la température Kondo :

$$T_K \sim D e^{-D/|J|}, \quad (1.2)$$

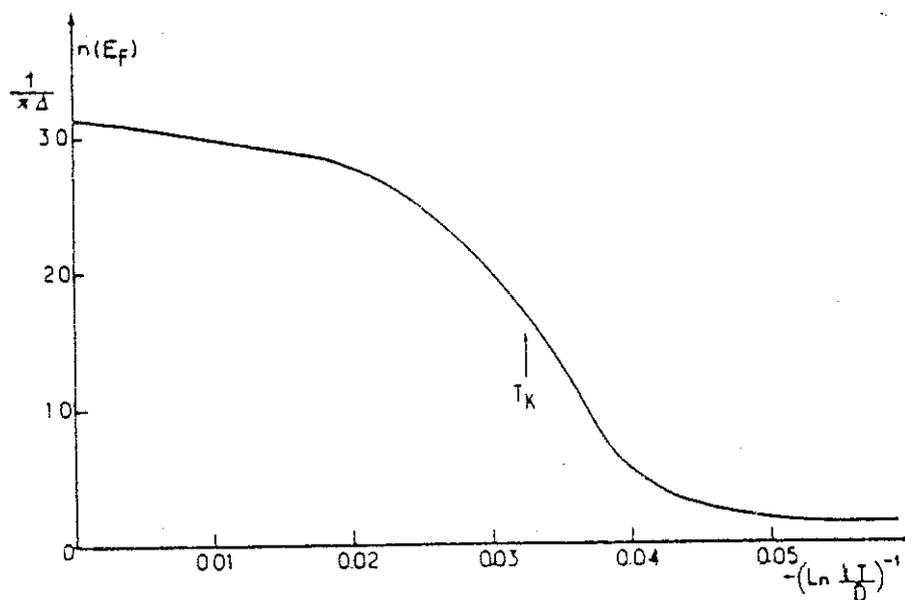
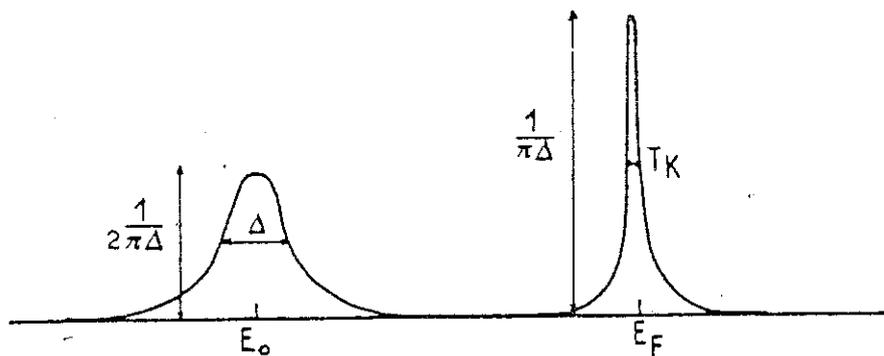
où  $D$  est la largeur de la bande de conduction. En même temps qu'il expliquait le minimum de résistivité, le développement de Kondo soulevait un formidable problème de physique : le développement dans la série de perturbation diverge à  $T = T_K$  (Abrikosov, 1965). La raison en est la naissance à  $T < T_K$  d'une résonance située près de  $E_F$ , et c'est un effet à  $N$ -corps. Différentes méthodes non perturbatives ont été tentées pour trouver une solution à cela, notamment le découplage des fonctions de Green (Nagaoka, 1965) et une approche avec la matrice  $S$  (Suhl, 1965), méthode qui sera développée plus loin (chap. III). La solution numérique est obtenue 10 ans après (Wilson 1975) utilisant les techniques du groupe de renormalisation. Nozières (1974, 1977) en a donné une interprétation physique transparente. C'est une étape importante avant d'arriver à la solution exacte, utilisant l'ansatz de Bethe (Tsvetlick et Wiegmann 1983 ; Andrei et al 1983).

Le problème des systèmes dilués - impureté Kondo - est bien compris maintenant et on distingue essentiellement deux régions de température :

i) Une zone haute température ( $T \gg T_K$ ) où le calcul en perturbation est valable, correspondant à un couplage électron de conduction/électrons  $4f$  assez faible. La résistivité électrique varie en  $\ln T/T_K$ , la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss, à une correction logarithmique près (Kondo 1969 ; Fischer 1970).

ii) Une zone basse température ( $T \ll T_K$ ) correspondant à un couplage fort, le moment magnétique de l'impureté est complètement écranté par les électrons de conduction ; il se forme un état singulet non magnétique, avec apparition de plus en plus

Fig. 1.1 : Densité d'états dans la limite Kondo à  $T \ll T_K$ . La résonance à  $E_{4f} + U$  est à l'infini ( $U \rightarrow \infty$ ). Variation avec la température de la densité d'états à  $E = E_{4f}$  (Lacroix, 1982).

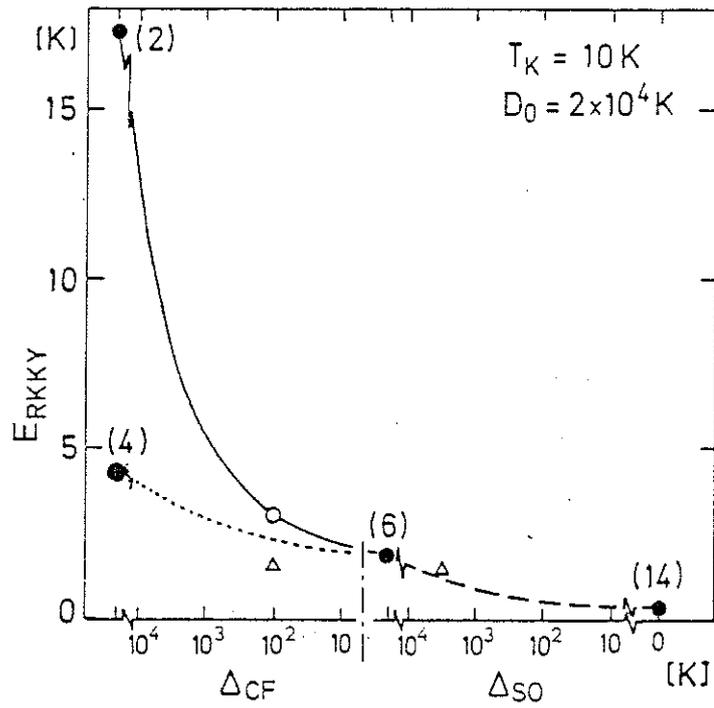


marquée d'un pic (résonance Kondo-Abrikosov-Suhl) dans la densité d'états située près de  $E_f$  (fig. 1.1). Le système peut être décrit comme un liquide de Fermi, avec une susceptibilité magnétique de type Pauli variant peu avec la température, une résistivité électrique qui sature à basses températures comme  $\rho_0(1 - AT^2)$  (Nozières 1974).

Lorsque la concentration augmente, il faut alors tenir compte de l'interaction entre moments magnétiques. En passant par les systèmes denses mais désordonnés, on aboutit aux réseaux Kondo où les sites 4f sont périodiquement répartis. Vu la faible extension des orbitales 4f, une hybridation directe entre ces électrons n'est pas possible, mais via les électrons de conduction, il s'établit entre eux une interaction de type RKKY, favorisant l'apparition d'un ordre magnétique. Ceci est donc en opposition avec l'effet Kondo, qui conduit lui à l'écrantage du moment et à la suppression du magnétisme. Selon l'issue de cette compétition (Hanzawa et al., 1985), on sera en présence d'un système Kondo pur, comme  $CeAl_3$  (Benoît et al., 1982), ou en coexistence avec un ordre magnétique, comme  $CeAl_2$  (Barbara et al., 1979) ou encore avec un état supraconducteur, comme c'est le cas pour  $CeCu_2Si_2$  (Franz et al., 1979).

Différentes tentatives ont été faites pour traiter le réseau Kondo (Lavagna, 1983 ; Lacroix, 1987) et le résultat qui se dégage est la réduction de la densité d'états au niveau de Fermi. En particulier, Lacroix et Cyrot (1979) ont montré avec une méthode d'intégrale fonctionnelle la formation d'un gap de largeur  $T_K$  dans la densité d'états à  $T = 0$ . Cela conduit à un comportement métallique si le niveau de Fermi  $E_F$  est en dehors du gap (c'est le cas pour  $n_{4f} \neq 1$ ) mais on a un comportement de type semi-conducteur dans l'autre cas. Ce gap s'efface quand la température s'élève puis le système se comporte comme une collection d'impuretés sans interaction : existence d'une résonance proche du niveau de Fermi, résonance qui s'efface quand la température croît.

Fig. 1.2 : Comparaison entre les énergies  $E_{\text{RKKY}}$  et  $T_K$ , en présence de couplage spin-orbite  $\Delta_{\text{SO}}$  et de champ cristallin  $\Delta_{\text{CF}}$  (d'après Hanzawa et al., 1985).



Nous allons nous concentrer sur des aspects du problème à un site, sachant que nos calculs ne seront pas applicables dans les systèmes périodiques à basses températures. Sur le plan théorique, Hanzawa et al. (1985) ont montré que les effets du réseau sont minimes la plupart du temps. Ils ont comparé l'énergie d'interaction  $E_{RKKY}$  entre moments magnétiques avec la température de Kondo renormalisée par le champ cristallin et le couplage spin-orbite (voir section B-3) et montré ainsi que l'effet Kondo domine dans la plupart des situations (fig. 1.2).

Sur le plan expérimental, des études systématiques ont été effectuées pour étudier le passage de l'impureté Kondo au réseau Kondo (voir références dans Brandt et Moshchalkov 1984). Cela a mis en évidence, pour le système  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  par exemple (Aliev et al. 1984), la chute de la résistivité électrique en dessous d'une température de cohérence ( $T_{coh} \sim 5$  K) quand la concentration en cérium augmente (fig; 1.3). Ce régime de cohérence n'existe pas dans le cas des systèmes amorphes, comme le montre (fig. 1.4) l'exemple de  $a-Ce_xAl_{1-x}$  (Guessous 1982 ; Guessous et al. 1984).

Fig. 1.3 : Résistivité électrique du système  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ . Pour  $x > 0,4$ , on observe à basses températures l'apparition du régime cohérent (d'après Aliev et al. 1984)

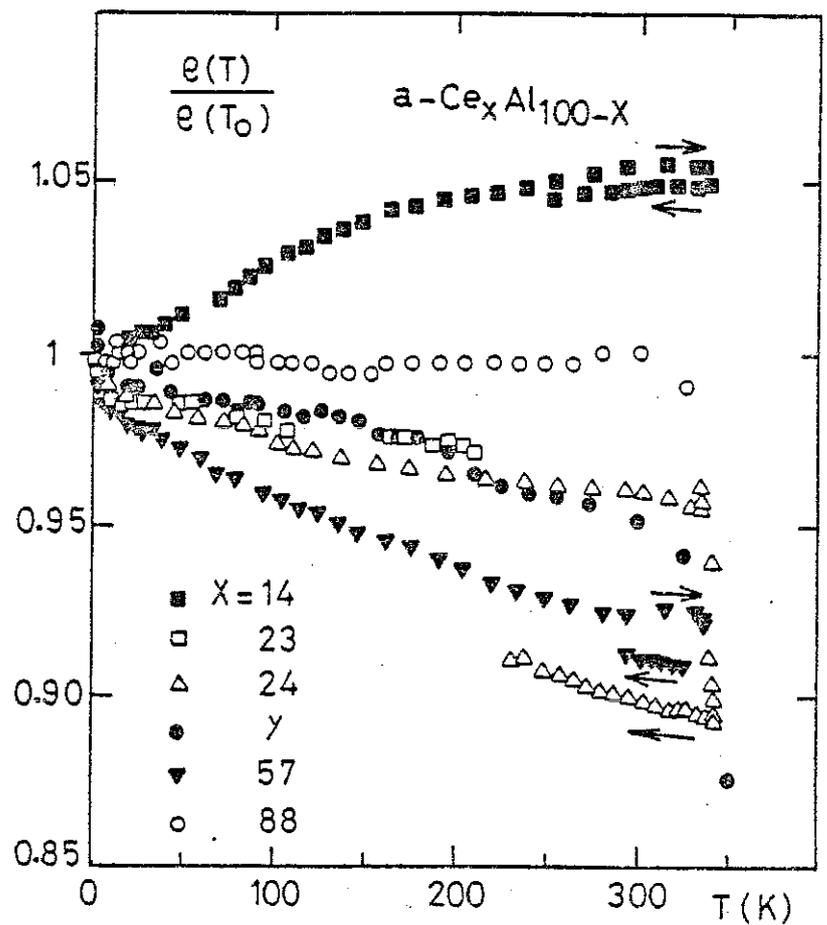
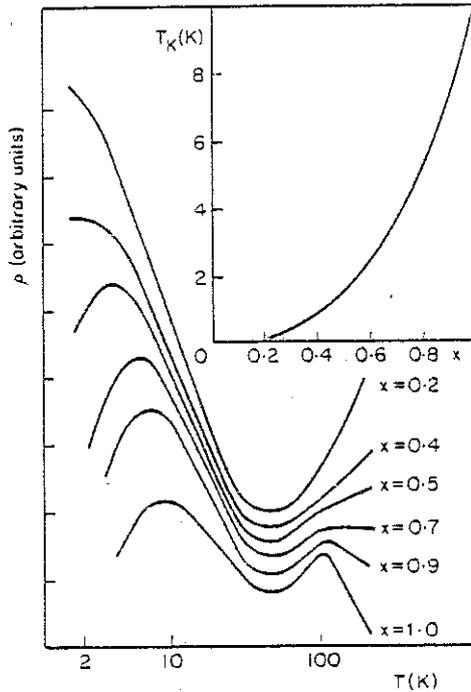


Fig. 1.4 : Résistivité électrique du système amorphe  $Ce_xAl_{1-x}$  ( $T_0 = 1,5$  K;  $Y = 25 \pm 5$ ). Le régime cohérent n'apparaît pas.

### I-B - MODELE D'ANDERSON

Les terres rares anormales ne peuvent pas toutes être décrites par l'hamiltonien d'échange habituel (I.1), car on doit utiliser un modèle où le moment magnétique et la valence peuvent varier. Le modèle le plus généralement utilisé est celui d'Anderson (1961). Initialement écrit pour étudier la formation d'un moment localisé de spin, dans une orbitale non dégénérée, il a été généralisée pour un multiplet 4f couplée à la bande de conduction, puis encore au cas du réseau. L'hamiltonien s'écrit (pour une impureté) :

$$H = H_c + H_f + H_{hyb} \quad (I.3)$$

avec

$$H_c = \sum_{\underline{k}\sigma} \varepsilon_{\underline{k}} n_{\underline{k}\sigma} \quad (I.4)$$

représente la bande de conduction avec  $2N$  états de Bloch  $\underline{k}\sigma$  à énergie  $\varepsilon_{\underline{k}}$ .  $N$  est le nombre de mailles dans le réseau.

$$H_f = \sum_m E_m n_m + \frac{u}{2} \sum_{m \neq m'} n_m n_{m'} \quad (I.5)$$

représente les électrons 4f de l'impureté se trouvant dans  $N_f$  orbitales  $m$  à l'énergie  $E_m$ . Nous discuterons au début du chapitre II quelle est la signification de l'indice quantique  $m$  qui inclue les effets du couplage spin-orbite et du champ cristallin. Les orbitales  $m$

sont orthogonales à toutes les orbites  $\underline{k}\sigma$ .  $U$  est l'énergie de répulsion Coulombienne existant entre 2 électrons  $f$ : ajouter un électron  $f$  au niveau de l'impureté alors qu'il y en a déjà un autre coûte au système l'énergie  $U$ .

Enfin,  $H_{hyb} = H_{cf} + H_{fc}$  représente l'hybridation entre les deux types d'orbitales. On fait deux hypothèses de simplification concernant la structure de ce terme de mélange :

i) Pour chaque canal  $m$  de  $H_f$ , il existe une orbite  $0m$ , construite avec les  $\underline{k}\sigma$ , tel que :

$$H_{cf} = V \sum_m C_{0m}^+ C_m = (H_{fc})^+ \quad (1.6)$$

Avec les éléments de la transformation unitaire :

$$C_{0m}^+ = \sum_{\underline{k}\sigma} C_{\underline{k}\sigma}^+ \langle \underline{k}\sigma | 0m \rangle \quad (1.7)$$

On peut écrire les éléments de matrice :

$\langle \underline{k}\sigma | H_{cf} | m \rangle = V \langle \underline{k}\sigma | 0m \rangle$ . Donc, un élément constant  $V$  dans (1.6) n'exclut pas une forte dépendance en  $\underline{k}\sigma$  de ces éléments de matrice.

ii) On suppose en plus :

$$\sum_{\underline{k}\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\underline{k}}) \langle 0m | \underline{k}\sigma \rangle \langle \underline{k}\sigma | 0m' \rangle = N(\varepsilon) \delta_{mm'} \quad (I 9)$$

avec  $N(\varepsilon) = 1/N \sum \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\underline{k}})$ , la densité d'état par maille et par direction de spin. Cette relation d'orthogonalité (à l'énergie  $\varepsilon_{\underline{k}}$  constante) permet de diagonaliser la partie de  $H_c$  qui s'hybride, en même temps que la partie à un électron de  $H_f$ .

Lorsque le terme  $U = 0$ , les fonctions de Green peuvent facilement être trouvées par la méthode des équations de mouvement. La densité spectrale de l'électron  $4f, m$  est une lorentzienne centrée sur  $E_m$  et dont la largeur est :

$$\Delta_F = \pi |V^2| N(\epsilon) \quad (I.10)$$

La valence est alors une moyenne fixée par la règle de somme de Friedel (1958) admettant des fluctuations de charges importantes. La largeur de Friedel  $\Delta_F$  (I.10), reste un des paramètres importants, même en présence de  $U$ , le rapport  $E_m - E_F / \Delta_F$  (toujours négatif) permettant de caractériser les régimes énoncés section A1.

Pour  $U \neq 0$ , cet hamiltonien permettant la description des alliages Kondo aussi bien que les valences intermédiaires, a été intensivement étudié. Czycholl (1986) en a donné une revue récente. Ici, il s'agit de souligner que l'hamiltonien d'Anderson donne aussi, dans la limite  $(E_F - E_m) \gg \Delta$  des modèles d'échange f-c sans fluctuation de charge, dans une forme généralisant (I.1).

Les équations de mouvement des fonctions de Green à un électron ne se bouclent plus maintenant et on ne sait plus les résoudre. Les calculs exacts de l'énergie libre et de l'entropie montrent toutefois que l'état de base est un singulet non magnétique, quelque soit la valeur de  $U$ . Le traitement Hartree-Fock (Anderson, 1961 ; Coqblin et Blandin, 1968), bien que effectué à  $T = 0$ , peut servir encore à cerner les conditions d'existence d'un moment à hautes températures (Haldane 1977),  $T \gg T_K$ .

Ces conditions sont toujours remplies dans la limite Kondo, obtenue pour  $U/\Delta_F \gg 1$  et  $|E_m - E_F| / \Delta_F \gg 1$ . Nous considérons dans la suite le cas  $U \rightarrow \infty$ , tel que le nombre d'électrons  $f$  est  $n_f \leq 1$ . Ce cas est utilisé pour le cérium ou, par symétrie électron-trou, pour l'ytterbium.

On peut alors traiter le terme d'hybridation en perturbation (Schrieffer et Wolff, 1966) et montrer qu'on aboutit au 2ème ordre à un hamiltonien d'échange de type Kondo. En tenant compte de la dégénérescence orbitale (Coqblin et Schrieffer, 1969) et des différentes énergies  $E_m$  dues à la présence de champ cristallin

(Cornut et Coqblin, 1972), l'hamiltonien réduit, qui ne contient plus que les orbitales mélangées, s'écrit :

$$H = \sum_{km} \epsilon_k n_{km} + \sum_m E_m n_m - \sum_{kk'mm'} J^{mm'} C_{k'm'}^+ C_{km} C_m^+ C_{m'} + \sum_{kk'm} V^{mm} C_{k'm}^+ C_{km} \quad (I.11)$$

Les opérateurs  $C_{km}^+$  sont les projections des  $C_{0m}^+$  (I 7), projetées dans la couche d'énergie constante  $\epsilon_k$ , en utilisant (I 8).  $V^{mm}$  (noté dans la suite  $V^m$ ) représente un potentiel direct et où  $J^{mm'}$  est la constante d'échange dont l'expression est :

$$J^{mm'} = \frac{|V|^2}{2} \left( \frac{1}{E_m} + \frac{1}{E_{m'}} \right) \quad (I.12)$$

Les énergies  $E_m$  sont maintenant comptées à partir du niveau de Fermi. Les  $J^{mm'}$  sont donc négatifs, et plus les niveaux  $E_m$  sont profonds, moins les constantes de couplage sont élevées.

Le terme d'échange de (I.11) contient aussi une partie de potentiel direct. Pour séparer les termes d'échange et de potentiel, on réécrit (I.11) (Cornut et Coqblin, 1972) :

$$H = \sum_{km} \epsilon_k n_{km} + \sum_m E_m n_m - \sum_{kk'mm'} J^{mm'} C_{k'm'}^+ C_{km} (C_m^+ C_{m'} - \delta_{mm'} \langle n_m \rangle) + \sum_{kk'm} \tilde{V}^m C_{k'm}^+ C_{km} \quad (I.13)$$

$$\tilde{V}^m = V^m - J^{mm} \langle n_m \rangle \quad (I.14)$$

A noter la forte dépendance en température de  $\tilde{V}^m$ . La distinction entre  $V^m$  et  $\tilde{V}^m$  sera utile quand nous chercherons à comparer nos résultats (chap. III) avec ceux de l'hamiltonien d'échange (pur) Kondo.

## LC- PROPRIETES DE TRANSPORT

Il convient de rappeler que les calculs exacts basés sur l'ansatz de Bethe ne permettent pas de calculer les propriétés dynamiques tels la résistivité ou le pouvoir thermo-électrique (P.T.E.). Différentes approximations sont utilisées.

En l'absence de champ cristallin, il y a d'abord les calculs en perturbation valables à hautes températures (Kondo, 1969; Fischer, 1970). Nous avons déjà dit que la zone basses températures pouvait être décrite de façon phénoménologique en termes de liquide de Fermi.

Pour décrire le transport dans toute la gamme de température, des formules analytiques ne sont pas disponibles. Des résultats numériques ont été obtenu récemment (Bickers et al. 1985) pour le modèle d'Anderson, en négligeant les effets de champ cristallin. Les calculs ont été faits en utilisant le développement en  $1/N$  (Coleman 1984) et la densité  $4f$  obtenue présente un pic (au voisinage de  $E_F$ ) situé à  $T_0$  lorsque  $T \rightarrow 0$ . La résistivité et le P.T.E. sont portés figure I-5. On observe un comportement universel pour la résistivité, avec une échelle de température  $T_0$ , et un P.T.E. géant de l'ordre de 100 V/K au voisinage de  $T_0$ .

En présence de champ cristallin, la zone de validité des calculs en perturbation est élargie car la température de Kondo diminue (Cornut et Coqblin 1972; voir aussi la figure III 0). La résistivité a ainsi été calculé au 3<sup>é</sup> ordre (Cornut et Coqblin 1972) ainsi que le P.T.E. (Bhattacharjee et Coqblin 1976), qui présente de larges structures (figure I-6). Notons dès maintenant que nos calculs dans le même modèle donnent au 3<sup>é</sup> ordre des résultats différents. Nous expliquons cela en présentant nos résultats.

Toujours dans le modèle de Cornut-Coqblin, des calculs ont été faits en utilisant les pseudo-fermions d'Abrikosov. Une fois obtenue une expression self-consistante pour le temps de relaxation, des résultats numériques ont été donnés pour la résistivité électrique (Kashiba et al. 1986) et le P.T.E. (Maekawa et al. 1986). Les résultats obtenus sont portés figure I-7; il convient de souligner le

Fig. 1.5 : Résistivité et P.T.E. en absence de champ cristallin calculés par Bickers et al. (1985).

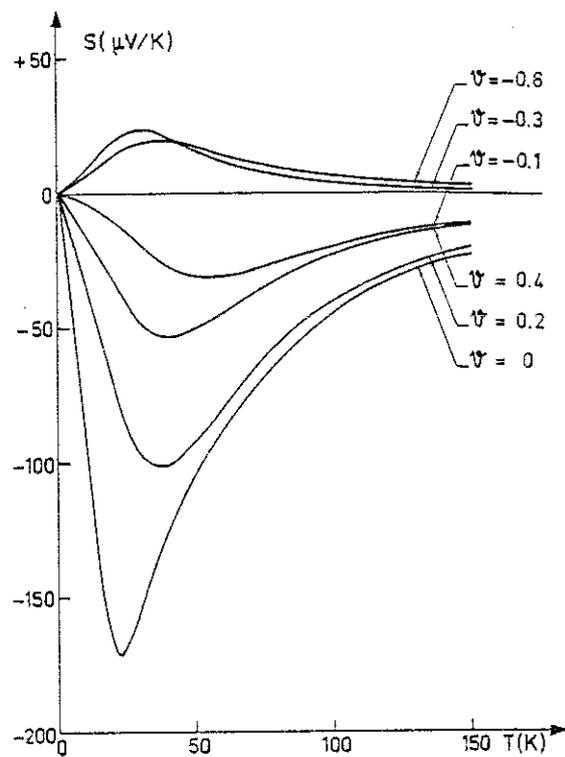
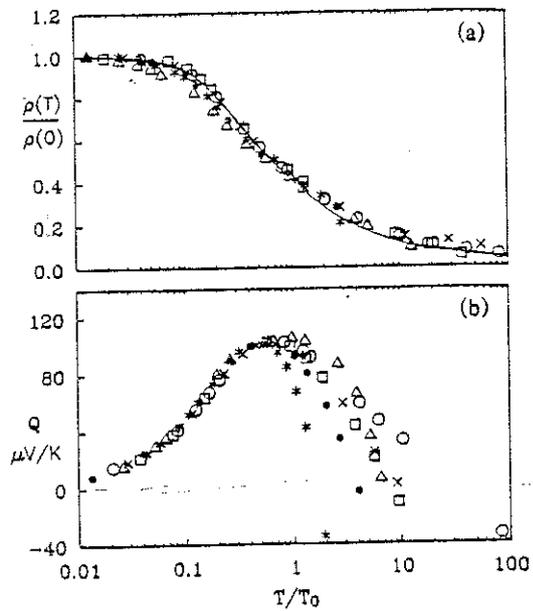


Fig. 1.6 : P.T.E. en présence de champ cristallin au 3<sup>o</sup> ordre en J (Battacharjee et Coqblin 1976).

fait que ces travaux conduisent à un P.T.E. positif, même en présence d'un champ cristallin.

Du point de vue expérimental, des systèmes tels  $\text{CeAl}_2$  et  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  présentent un P.T.E. qui change de signe avec la température. Les autres composés montrent une large bosse positive. La figure I-8, due à Jaccard et Sierro (1982), rassemble ces résultats.

Fig. 1.7: P.T.E. en présence de champ cristallin calculé par Maekawa et al. (1986).

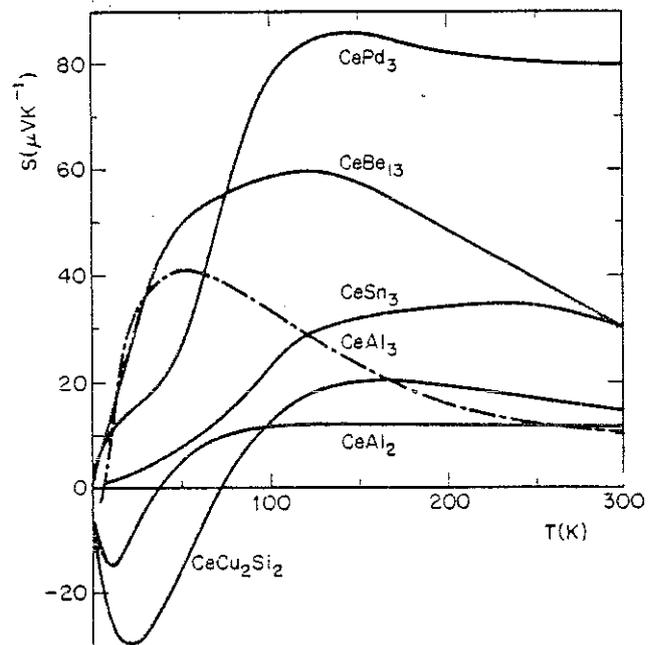
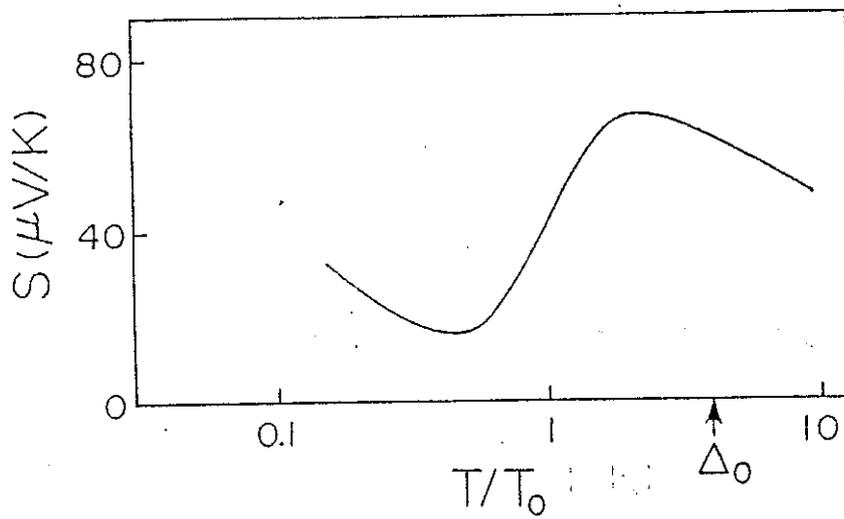


Fig. 1.8: Résultats expérimentaux de P.T.E. (Jaccard et Sierro 1982)



CHAPITRE II

CHAMPS CRISTALLINS



L'ion de terre rare  $Ce^{3+}$  est soumis à un couplage spin-orbite important (typiquement 2000 K), qui lève la dégénérescence des 14 niveaux de l'électron 4f pour donner 2 multiplets :  $j = 5/2$  et  $j = 7/2$ . Dans un composé, il faut tenir compte du champ cristallin (typiquement 1000 K) qui va lever encore plus la dégénérescence. On ne s'occupera pas du multiplet 7/2 situé à 2000 ou 3000 K au dessus du fondamental. Toutefois, nos résultats seront obtenus de façon générale en fonction d'un nombre quantique  $j$  demi-entier, tels qu'ils s'appliquent également à l'Ytterbium avec  $j = 7/2$  comme fondamental.

Suivant la symétrie cristalline, la levée de dégénérescence se fait différemment. En symétrie cubique, on obtient ( $j = 5/2$ ) un doublet  $\Gamma_7$  et un quadruplet  $\Gamma_8$ , alors qu'en symétrie hexagonale, on a sauf cas accidentel, 3 doublets. On ne pourra pas lever plus la dégénérescence en abaissant la symétrie car on a un ion avec un nombre impair d'électrons (théorème de Kramers).

En l'absence de champ cristallin, les vecteurs propres s'écrivent  $|j = 5/2, m \rangle = |m \rangle$  où  $m$  est la projection du moment total sur l'axe de quantification. En présence de champ cristallin, les vecteurs propres  $|j = 5/2, \infty \rangle = |\infty \rangle$  sont des combinaisons linéaires des vecteurs  $|m \rangle$ .

L'hamiltonien de champ cristallin peut s'écrire en fonction des opérateurs de Stevens (Hutchings 1964) :

$$H_{cc} = \sum_{kq} B_k^q O_k^q \quad (\text{II } 1)$$

Concernant un multiplet  $j$ , la somme porte sur les valeurs de  $k$  paires et inférieures à  $2j$ , alors que  $q$  varie de 0 à  $k$ . Dans ce chapitre, on s'intéresse au cas des systèmes métalliques amorphes, pour lesquels les termes  $O_k$  de plus bas ordre l'emportent. Si on ne tient compte que des termes de deuxième ordre, c'est le modèle de Fert et Campbell (78) :



$$H_{cc} = -\frac{C}{3} \left[ O_2^0 + \frac{\eta-1}{4} (O_2^0 + 3O_2^2) \right] \quad (\text{II } 2)$$

où les opérateurs de Stevens  $O_2^0$  et  $O_2^2$  sont donnés par :

$$O_2^0 = 3 j^2 - j(j+1) \quad (\text{II } 3)$$

$$O_2^2 = 1/2 (j_+^2 + j_-^2) \quad (\text{II } 4)$$

et  $\eta$  un coefficient d'asymétrie,  $|\eta| < 1$ . Le cas  $\eta = 1$  (resp.  $\eta = -1$ ) correspond à un champ cristallin axial selon l'axe  $O_z$  (resp.  $O_x$ ).

Nous avons diagonalisé (II 2) et calculé la susceptibilité magnétique correspondante ( pour différentes valeurs de  $j$ ).

Dans une deuxième étape, nous avons ajouté dans (II 2) des termes d'ordre supérieur de type  $O_4^m$  pour tenir compte de la symétrie à courte distance pouvant exister dans une structure amorphe. Dans l'exemple d'une symétrie hexagonale c'est le terme  $O_4^0$  qui intervient :

$$H_{cc} = E_{cc} [O_4^0/60 + \gamma O_2^0 + \varepsilon O_2^2] \quad (\text{II } 5)$$

Nous avons diagonalisé cet hamiltonien et calculé la susceptibilité correspondante. Une moyenne a été faite en considérant une distribution  $\rho(E_{cf}, \gamma, \varepsilon)$  pour tenir compte de la variation de la configuration de champ cristallin quand on passe d'un site à un autre. Une application a été faite pour les cas des systèmes cristallins et amorphes  $CeAl_3$ .

En résumé, nous avons illustré sur un exemple une méthode permettant de déterminer la distribution de champ cristallin dans des systèmes amorphes à partir des mesures de susceptibilité magnétique.

## RARE EARTH IONS IN RANDOM CRYSTAL FIELDS

A. Guessous and K. Matho

*Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures, C.N.R.S.,  
B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Résumé - La susceptibilité magnétique des systèmes amorphes de terres rares est décrite par un modèle où les ions de terre rare sont soumis à un gradient de champ électrique variant de site en site. L'hamiltonien du modèle contient la compétition entre des termes de 2° et 4° ordre, ce qui permet de rendre compte aussi des résultats du cristallin correspondant. Pour l'amorphe, nous déterminons une distribution des paramètres du modèle. Une application est faite pour le cas du système CeAl<sub>3</sub>.

Abstract - The magnetic susceptibility of rare earth ions in an amorphous system is described by a model with randomly varying electric field gradients. The hamiltonian contains competing terms of second and fourth order, allowing also to go to the crystalline limit with well defined point symmetry. In the general disordered case, we determine distributions for the model parameters. An application to the CeAl<sub>3</sub> system is presented.

## I - INTRODUCTION

We are studying the influence of disorder on dense "Kondo" systems. These are metallic alloys containing magnetic rare earths, with 4f-shells that are hybridized to some extent with the conduction electrons, forming a "heavy fermion" band. Among various effects of disorder on the symmetry and coherence properties of such systems at low temperature, the modified electric field gradients (EFG) are expected to play a key role. This has motivated our systematic study of the magnetic susceptibility of 4f-electrons or holes placed in a quadrupolar field gradient that varies randomly from site to site /1/. In a generalization of the model, we superpose the random EFG's on a sharp crystal field of high point symmetry. For CeAl<sub>3</sub> /2/, this latter term is assumed to be of hexagonal symmetry in the present calculation. In a zeroth order approximation the hybridization was neglected. At this level, our model is generally relevant for Kramers ions placed as local probes within a disordered or amorphous matrix. The observable quantity we consider is the effective moment as defined via the initial magnetic susceptibility.

## II - THE MODEL

In the disordered substance, the EFG varies from site to site according to the distribution of electric charges. These variations may be small fluctuations about a well defined average or, on the contrary, the fluctuations may be larger than the mean values. The general multipole-expansion for the EFG with respect to a given reference site /3/ has many independent parameters. In order to reduce their number we have adopted the following strategy : On the one hand, second order ("quadrupolar") terms tend to dominate in highly random structures /4,5/. We thus retain the most general combination of them conveniently expressed by the parametrization of Fert-Campbell /6/,

$$\mathcal{H}_2 = - \frac{(3+n)C}{12} O_2^0 + \frac{(1-n)C}{4} O_2^2 \quad (1)$$

in terms of an overall second order energy  $C$  and a symmetry parameter  $\eta$ ,  $|\eta| \leq 1$ . The local quantization axis for the Stevens operators  $/3/ O_2^m$  is oriented at random. On the other hand, among all possible higher order terms  $O_4^m$  and  $O_6^m$  that can act on f-electrons we choose only a restricted set compatible with a definite local point symmetry. This choice may be guided by an assumption about structural building blocks of a given glassy metal /7/ or by the proximity of an ordered compound, the structure of which is assumed to play a role in the local environment /8/.

The following explicit model is an illustration of that strategy meant to be applied to  $Ce^{3+}$ , for which the lowest Hund's rule multiplet (after spin-orbit coupling) has total angular momentum  $J = 5/2$  (The Stevens operators are constructed with the components of  $\vec{J}$ ). If other multiplets are high enough in energy,  $\mathcal{H}_6$  is only a constant. This assumption restricts the energy range to  $\sim 0.1$  eV. Having the  $CeAl_3$  system in mind, which is hexagonal in the crystalline form, we take only a single fourth order term,  $\mathcal{H}_4 = B_4^0 O_4^0$ . In principle, there is no reason to "align"  $\mathcal{H}_2$  and  $\mathcal{H}_4$  by expressing them in the same local reference frame. However, the effect of three additional Euler angles, necessary to characterize the relative position of axes is practically indistinguishable from the effect of  $\eta \neq 1$  in  $\mathcal{H}_2$ , with reference still aligned. This example shows, how a number of experimentally unresolvable parameters can be absorbed into one effective parameter. It should be noted that  $\mathcal{H}_2$ , with  $\eta = 1$  and aligned with  $\mathcal{H}_4$  is also admitted by the hexagonal point symmetry. The total Hamiltonian is

$$\mathcal{H}_{\text{EFG}} = E_{\text{cf}}(O_4^0/60 + \gamma O_2^0 + O_2^2) \quad (2)$$

$$C' = C/E_{\text{cf}}, \quad \gamma = -(3+\eta)C'/12, \quad \epsilon = (1-\eta)C'/4 \quad (3)$$

Competition between  $\mathcal{H}_2$  and  $\mathcal{H}_4$  occurs for values of the ratio  $C'$  of the order of 1. For the six-dimensional subspace  $J = 5/2$ ,  $\mathcal{H}_{\text{EFG}}$  decomposes into two three-dimensional blocks according to eigenvalues  $\tau = \pm 1$  of the time-reversal operator.

These blocks are easily diagonalized and their eigenvalues denoted  $E_1 \leq E_2 \leq E_3$ , independently of  $\tau$  (Kramers doublets). An equality sign occurs only for  $(\eta, C') = (1, -5/2)$ ,  $(1, -1/6)$  and  $(1, 1)$ . These special points in the parameter space correspond to level crossing between two Kramers doublets labeled respectively by  $(M = \pm 1/2, \pm 3/2)$ ,  $(M = \pm 1/2, \pm 5/2)$  and  $M = (\pm 3/2, \pm 5/2)$ . It has been determined previously /9/ that  $c-CeAl_3$  is not far from the point  $(\eta, C') = (1, -5/2)$  with  $M = \pm 3/2$  the lowest Kramers doublet. The eigenstates are unambiguously labeled by  $|k, \tau\rangle$ , with  $k = 1, 2, 3$ , the energy label and  $\tau = \pm 1$  the time-reversal label.

### III - SUSCEPTIBILITY

The contribution from each site to the macroscopic magnetic susceptibility is a tensor quantity. The ensemble average over sites is divided into two consecutive parts :

i) After the isotropic "powder average" over orientations of the local reference frames only a scalar survives, giving the macroscopic longitudinal response to an applied field  $\vec{H}$ . Now,  $\mathcal{H}_{\text{EFG}}$  and the longitudinal and transverse operators  $J_z$  and  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$  are defined in this frame. The powder averaged susceptibility per site of  $Ce^{3+}$  with a given set of  $(E_{\text{cf}}, C, \eta)$  is

$$\chi(E_{\text{cf}}, C, \eta) = (\mu_B p_{\text{eff}})^2 / 3k_B T \quad (4)$$

with an effective moment function

$$p_{\text{eff}}^2 = g^2 \sum_{\substack{k, \tau \\ k', \tau'}} \rho_k X(k, \tau, k', \tau') \{ \delta_{kk'} + (1 - \delta_{kk'}) \frac{1 - e^{-\beta(E_k - E_{k'})}}{\beta(E_k - E_{k'})} \} \quad (5)$$

matrix elements

$$X(k, \tau, k', \tau') = |\langle k, \tau | J_z | k', \tau' \rangle|^2 + |\langle k, \tau | J_+ | k', \tau' \rangle|^2 \quad (6)$$

between the six eigenstates, and normalized Boltzmann factors

$$\rho_k = e^{-\beta E_k} / (2 \sum_{k'} e^{-\beta E_{k'}}) ; \quad (7)$$

$\mu_B$ ,  $k_B$ ,  $g$  and  $\beta$  have their usual meaning. For vanishing  $\mathcal{H}_{EFG}$ , the susceptibility tends to a Curie-law with  $p_{eff}^2 = g^2 J(J+1)$  ( $p_{eff}^2 = 45/7$  in the case of  $Ce^{3+}$ ). The reduced effective moment function is defined as  $r(T, E_{cf}, C, \eta) = p_{eff}^2 / [g^2 J(J+1)]$ . Without accidental degeneracies the first term in the curly brackets of (5) defines the Curie like contribution, in particular the finite low temperature effective moment  $r(0, E_{cf}, C, \eta)$ , whereas the second term defines the van Vleck like contribution, in particular the low temperature slope of  $r(T)$ . With an accidental degeneracy  $E_k = E_{k'}$  (confer § II), part of the van Vleck contribution becomes Curie-like.

ii) The second step of the ensemble average is to assume a distribution  $\rho(E_{cf}, C, \eta)$ . First, we have analyzed the internal "skewness" of the excitation spectrum. We, carried out constrained partial averages at fixed  $\eta$  and intrinsic variance  $\sigma = \frac{2}{3}(E_1^2 + E_2^2 + E_3^2)$  of the local level schemes. This was already applied to the specific heat /10/. Now, in figures 1a-c, we show the analogous results for the function  $r(T)$ . The averages, done on a computer, are over rectangular distributions  $\rho(C')$  of the ratio  $C' = C/E_{cf}$ , characterized by their mean  $\langle C' \rangle$  and variance  $\sigma(C')$ . The energy  $E_{cf} = E_{cf}(\sigma, \eta)$  is rescaled to keep the intrinsic variance  $\sigma$  constant.

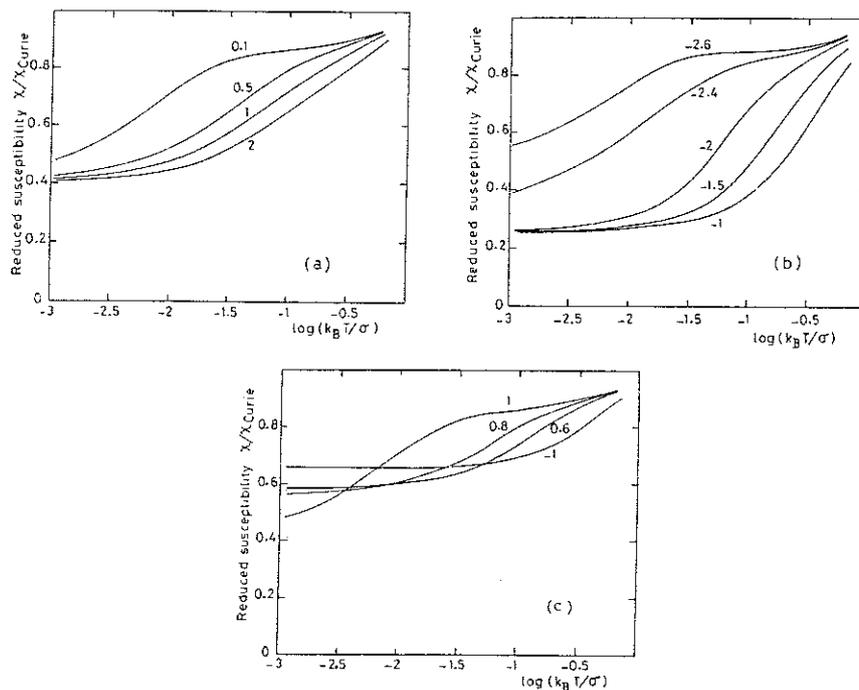


Figure 1 : Ensemble averaged reduced susceptibility. (a) The effect of inhomogeneous broadening  $-\sigma\langle C' \rangle$  label. (b) The effect of changing the average  $\langle C' \rangle$  (label). (c) The effect of changing the parameter  $\eta$  (label).

In figure 1a, the mean value is  $\langle C' \rangle = -5/2$ , and  $\eta = 1$ , corresponding to 4 fold degeneracy of  $\mathcal{H}_{EFG}$ . For a low variance,  $\sigma(C') = .1$ , the plot of  $r = \chi/\chi_{Curie}$  as a function of  $\log T$  has two inflexion points, corresponding to separate excitation energies that are also manifest in the specific heat plots /10/. As the variance is increased, this structure disappears, giving way to an overall broad van Vleck term.

The low T effective Curie moment is invariant because the  $\rho(C')$  was centered at the degeneracy point. Figure 1b shows the effect of varying  $\langle C' \rangle$ , for  $\eta = 1$

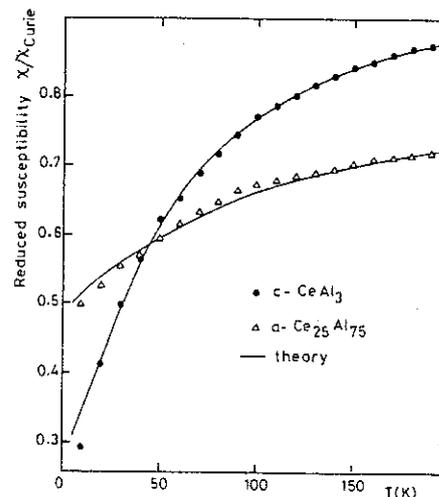
and  $\sigma(C') = 0.1$ . Finally, the effect of  $\eta$  is shown in figure 1c for  $\langle C' \rangle = -5/2$  and  $\sigma(C') = 0.1$ . Again, occurrence of two inflexion points always corresponds to separate peaks in the specific heat or, basically, in the excitation spectrum.

In an application to polycrystalline and amorphous  $\text{CeAl}_3$  /10/ (indices c- and a-) we have relaxed the constraint of constant intrinsic variance  $\sigma$  by averaging over a factorized distribution  $p(C') \cdot q(E_{\text{cf}})$ , where  $p$  and  $q$  are each rectangular, characterized by  $\langle C' \rangle$ ,  $\sigma(C')$  and  $\langle E_{\text{cf}} \rangle$ ,  $\sigma(E_{\text{cf}})$  respectively. In each run,  $\eta$  was kept constant and was optimized along with the four parameters of the distribution. The results are summarized in figure 2 and table 1.

	$\langle E_{\text{cf}} \rangle$	$\sigma(E_{\text{cf}})$	$\langle C' \rangle$	$\sigma(C')$	$\eta$
c-CeAl <sub>3</sub>	80 K	set equal to zero	-1.7	set equal to zero	set to 1
a-CeAl <sub>3</sub>	280 K	160 K	-4.8	2.0	1

Table 1 : Optimal parameters as determined by fitting procedure. In the crystalline case, only sharp values for  $E_{\text{cf}}$  and  $C'$  were optimized.

Figure 2 : Reduced susceptibility of crystalline  $\text{CeAl}_3$  and amorphous  $\text{Ce}_{25}\text{Al}_{75}$ . The values of the fit parameters are in table 1.



For c-CeAl<sub>3</sub>, the sharp EFG parameters confirm the previous crystal field model /9/. For a-CeAl<sub>3</sub>, the much enlarged average  $\langle C' \rangle$  indicates that the quadrupolar terms dominate.

The energy  $\langle E_{\text{cf}} \rangle$  is also increased and widely distributed. The optimal value for  $\eta$  was found to be  $\eta = 1$ , but the quality of the fit depends little on  $\eta$ , in contrast to the crystalline case. We anticipate that the averages and variances given in table 1 are fairly independent of the shape of the distributions, e.g. gaussian instead of rectangular. This remains to be checked. We are also working on analytical methods of carrying out the ensemble averaging for Lorentzians.

#### IV - CONCLUSION

We have outlined a strategy for determining distributions of EFG in random substances containing rare earth ions from magnetic susceptibility or specific heat data. A delicate point is, how this can be done in a meaningful way, without introducing a forbiddingly large number of EFG-parameters.

An application was given, concerning the magnetic susceptibility of crystalline and amorphous  $\text{CeAl}_3$ .

More generally, our analysis summarized in figure 1 and in reference /10/ suggests that a plot of  $p_{\text{eff}}^2$  as a function of  $\log T$  may be sensitive to the main features of the excitation spectrum, even if these are fairly spread in energy.

#### REFERENCES

- /1/ Guessous, A. and Matho, K., LT 17 Proceedings, p. 163 (North-Holland, 1984).
- /2/ Guessous, A., Matho, K., Mazuer, J. and Palleau, J., J. Non-Cryst. Sol. 65 (1984) 429.
- /3/ Hutchings, M.T., Solid State Physics 16 (1964) 227.

- /4/ Cochrane, R.W., Harris, R., Plischke, M., Zobin, D. and Zuckermann, M.J., J. Phys. F:Met. Phys. 5 (1975) 763.
- /5/ Czjzek, G., Fink, J., Götz, F., Schmidt, H., Coey, J.M.D., Rebouillat, J.P. and Lienard, A., Phys. Rev. B 23 (1981) 2513.
- /6/ Fert, A. and Campbell, I.A., J. Phys. F:Met. Phys. 8 (1978) L57.
- /7/ Maurer, M., Friedt, J.M., Sanchez, J.P., J. Phys. F:Met. Phys. 15 (1985) 1449.
- /8/ Felsch, W., Kushnir, S.G. and Samwer, K., J. Physique 41 (1980) C8-630.
- /9/ Mader, K.H. and Swift, W.M., J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1759.
- /10/ Matho, K., J. Mag. and Mag. Mat. 47-48 (1985) 119.

TRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $a\text{-Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ 

A. GUESSOUS, K. MATHO, J. MAZUER\* and J. PALLEAU\*\*

C.R.T.B.T.-C.N.R.S., B.P. 166 X, 38042 Grenoble cedex, France.

We discuss evidence, based on resistivity, thermopower (TEP) and susceptibility measurements, for anomalous coupling of the Ce 4f electron and for crystalline electric fields (CEF) in  $a\text{-Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ . The Kondo temperature is high towards both ends of the composition range and low in the center. Results are compared with the Kondo lattice behaviour of  $c\text{-CeAl}_3$ .

## INTRODUCTION

The study of the light rare earth element Ce as one component of binary metallic alloys in the amorphous state is the subject of recent experimental and theoretical activity<sup>1</sup>. The 4f electron of Ce couples more strongly to the conduction band than is the case for most other rare earths. The dominant mechanism seems to be a KONDO instability of the ionic  $\text{Ce}^{3+}$  magnetic moment  $J = 5/2$ ,  $g = 6/7$ , although some recent evidence<sup>2</sup> maintains the possibility of a valence fluctuation for Ce.

The CeAl system is of particular interest because its ordered compounds  $c\text{-Ce}_3\text{Al}_{11}$ ,  $c\text{-CeAl}_3$ ,  $c\text{-CeAl}_2$  show the combined effect of CEF and anomalous KONDO coupling at higher temperature<sup>3</sup> and the competition<sup>4</sup> between magnetic order and KONDO lattice properties below  $T \sim 10$  K. The KONDO lattice ground state of  $c\text{-CeAl}_3$ <sup>5</sup> has previously been probed by neutron irradiation<sup>6</sup>.

At present we report on electronic transport and magnetic properties of  $a\text{-Ce}_x\text{Al}_{100-x}$  over a wide range of composition with some emphasis on the interval near the  $c\text{-CeAl}_3$  compound. Details on the experimental set up<sup>7,8</sup> and results on heat transport<sup>9</sup> were published elsewhere.

## EXPERIMENTAL RESULTS

Six samples with composition  $X = 14, 23, 24, 25, 57$  and  $88$  at % Ce have been prepared by reactive sputtering<sup>7</sup>. For a starting material with  $X \equiv X_0$  one obtains in fact a leaflet of sputtered material containing zones of varying composition  $X \approx X_0 \pm 5\%$ . An earlier sample,  $X = 25$ , was only characterized by its starting material,  $c\text{-CeAl}_3$ ; the other compositions were determined on the

\* J.M. is also with Laboratoire d'Electrotechnique, LA 355 C.N.R.S.

\*\* Present address : C.N.S.-C.N.E.T., B.P. 42, 38240 Meylan, France.

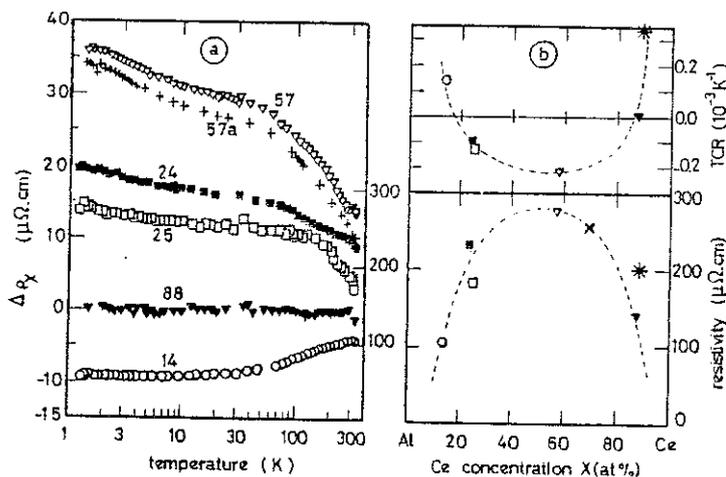


FIGURE 1

- a) The temperature variations  $\Delta\rho_x(T) = \rho_x(T) - [0.9\rho_x(300) + 0.1\rho_{88}(300)]$ . The curves are labelled by Ce concentration  $X$ . The points at 300 K also represent  $\rho_x(300)$  on the right scale.
- b) The variations of the total resistivity at 300 K and of the  $\{TCR\} = \rho^{-1} d\rho/dT$  versus  $X$ . The dashed lines are only guides to the eye. \* and ■ are from references 10 and 11 respectively.

samples themselves by atomic absorption spectra. They were characterized as amorphous through X-ray diffraction patterns. The position  $K_p(X)$  of the first diffraction peak was observed to decrease with  $X$ :  $K_p(25) = 2.42 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $K_p(88) = 2.19 \text{ \AA}^{-1}$ .

The resistances were measured during heating from 1 K to 300 K. Total resistivities  $\rho_x(T)$  have an error bar of  $\sim 15\%$  due to the geometrical factors. The  $T$  and  $X$  dependence is shown on figure 1. The small shift from 57 to 57a represents an irreversible loss of resistivity with no influence on the  $T$ -dependence. Such losses occur after leaving the sample a few hours at room-temperature, before cooling it down for a new measuring cycle. Small structural rearrangements that can be activated at  $T \sim 350$  K have also been observed in Differential Thermal Analysis. Crystallization appears only between 500 and 600 K, depending on  $X$ .

The  $T$ -dependence of the TEP is shown on the figure 2. The peak for  $X = 57$  near  $T = 3$  K could be influenced by the same type of structural rearrangements that caused the irreversible drop in  $\rho_{57}(T)$ . After one cycling the peak changed sign, after a second cycle; it nearly disappeared<sup>8</sup>. These phenomena require a more systematic study.

Low  $T$ , field-cooled susceptibility data ( $H = 500$  Oe) are shown in figure 3-a

together with information on a-Ce<sub>89</sub>Al<sub>11</sub><sup>11</sup> as well as c-CeAl<sub>3</sub><sup>12</sup> and c-CeAl<sub>2</sub><sup>13</sup>. The spin-glass freezing (arrows indicate temperatures  $T_f$  where  $\chi$  has its maximum) was also characterized by a frequency dependent ac-susceptibility and a remanent magnetization below  $T_f$ . Figure 3-b shows experimental and theoretical reduced susceptibilities in a more extended range,  $5 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ . Our magnetization data  $M(T)$  (a-Ce<sub>25</sub>Al<sub>75</sub> and c-CeAl<sub>3</sub>) are taken in a field of 10 kOe which is still the regime of linear response. Data on a-Ce<sub>65</sub>Al<sub>35</sub><sup>14</sup> are also shown. The theoretical results are for various single site CEF models. In the same order as they are identified in the legend, their groundstate effective moments are  $\mu_{\text{eff}}^2(0)/\mu_B^2 = 3(5/7)^2$ ,  $(9/7)^2$  (twice),  $19(3/7)^2$ ,  $129(3/7)^4$ , and  $(15/7)^2$ . The linear initial slopes are the VAN VLECK terms.

#### DISCUSSION

The dominant contribution in the resistivity is the effect of structural disorder. Its overall magnitude (fig. 1-b) is comparable to other amorphous metals. The regular evolution of the total resistivity with concentration, almost  $\propto X(1-X)$  (NORDHEIM's rule) and sign change of the TCR at a critical  $\bar{\rho} \sim 135 \mu\Omega\text{cm}$  give a perfect illustration of MOOIJ's correlation<sup>15</sup>. The sample  $X = 88$  materializes the critical value  $\bar{\rho}$  by its completely flat behaviour over almost three decades of temperature. The other TCR's of fig. 1-b are evaluated in the high temperature range, but none of the individual curves in fig. 1-a show any sign inversion (maxima or minima). The data of FELSCH et al.<sup>11</sup> on a-Ce<sub>39</sub>Al<sub>61</sub> are puzzling in this context, since they do not follow the MOOIJ correlation and show a low temperature minimum. The corresponding points are also entered in fig. 1-b. Since their data are for a melt-spun ribbon, it is likely that the different techniques of producing the amorphous state can also lead to different structures and electronic properties. Qualitative estimates within the diffraction model<sup>16</sup>, assuming an effective valence  $Z^* = Z_{\text{Ce}}X + Z_{\text{Al}}(1-X)$ , with <sup>17</sup>  $Z_{\text{Ce}} \lesssim 1$  and  $Z_{\text{Al}} = 3$  lead to a crossing of  $2k_F(X)$ , the diameter of the FERMI sphere, with the measured  $K_p(X)$  near  $X \sim 80$ . However the predicted zone of negative TCR's is quite reduced, it cannot reasonably be extended below  $X \sim 60$ , where the negative TCR's are observed. We do not observe any important interval with  $T^2$  - variations, another detailed prediction of the diffraction model<sup>18</sup>. The log T scale chosen in fig. 1-a illustrates the point we would like to emphasize : all samples with negative TCR show two different KONDO slopes as predicted by the CORNUT-COUBLIN (CC) model<sup>3</sup>. The KONDO lattice resistivity of c-CeAl<sub>3</sub> behaves quite differently, showing a huge drop<sup>4</sup> at low T. In the amorphous state, the incoherent KONDO scattering on Ce ions in their KRAMERS groundstates seems to be reestablished, with a low KONDO temperature of order  $T_K \sim 5 \text{ K}$ .

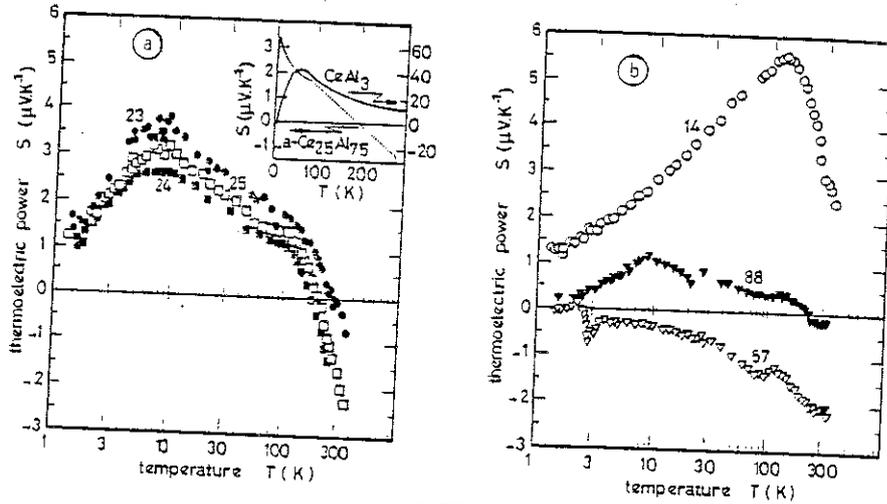


FIGURE 3

The temperature variations of the TEP : a) for three samples with composition near  $c\text{-CeAl}_3$ . The insert shows a comparison with the TEP of that compound.<sup>19</sup> b) for the three other samples. The symbols are the same as on figure 1.

Neutron irradiation experiments<sup>6</sup> on  $c\text{-CeAl}_3$  have already given evidence for a  $\Delta \propto \log 1/T$  below  $T \sim 10$  K. The two  $\log T$ -regimes are not separated by a distinct CEF-maximum, presumably because both the disorder potentials and the CEF splittings have large distributions. We assume the two samples  $X = 14$  and  $X = 88$  to have rather high  $T_K$ 's even for their lowest KRAMERS doublets. The TEP and susceptibility give further evidence for this.

Turning to the discussion of the TEP, we note that structural disorder strongly affects the intrinsic giant TEP (insert fig. 2a). This is expected from the NORDHEIM-GORTER rule. Thus, the shoulders on fig. 2-a in the interval  $60 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$  are interpreted to be of CEF origin, as for  $c\text{-CeAl}_3$  and as calculated for the CC-model by BHATTACHARJEE and COOBLIN<sup>19</sup>. The low T peaks on the same figure confirm the evidence from resistivity for incoherent KONDO scattering on the low lying KRAMERS doublets of  $\text{Ce}^{3+}$ . The calculations with the CC-model have to be carried at least to third order in the exchange coupling to obtain this effect. Again, the KONDO lattice TEP of  $c\text{-CeAl}_3$  behaves differently changing sign below  $T \sim 5 \text{ K}$ .<sup>19</sup>

The TEP for  $X = 14$  (fig. 2-b) is interpreted to be due to a high  $T_K$ , such that KONDO and CEF peaks are confounded. One expects  $T_K(X)$  to rise at both ends of the composition range, dilute Ce in Al<sup>20</sup> as well as concentrated  $\alpha\text{-Ce}^4$  being in a spin compensated state. The TEP<sup>1</sup> on  $a\text{-Ce}_{89}\text{Al}_{11}$  seems to confirm this interpretation but, as discussed above, the resistivity of that sample is contradictory to our results. Our own  $X = 88$  sample still has two distinct

structures. The  $X = 57$  sample, which clearly should have a positive peak at low  $T$  for our interpretation to be fully consistent (see  $\log T$  slope in  $\rho_x(T)$ ) had the above mentioned structural instabilities and so far remains unexplained.

The susceptibilities of all amorphous samples show spin-glass ordering (fig. 3-a). Thus, the singular KONDO lattice behaviour of  $c\text{-CeAl}_3$  is destroyed. Samples  $X = 14$  and  $X = 89^{11}$  appear nevertheless to have moments affected by strong anomalous coupling due to a high  $T_K$ . A lower bound for all CEF ground states is the effective moment of the cubic  $\Gamma_7$  (fig. 3-b).

Samples  $X = 25$  and  $X = 57$  show strong ferromagnetic exchange enhancements just above  $T_f$ . Their non-monotonic  $X/X_{\text{Curie}}$  cannot be immediately interpreted as an effective moment. It may be supposed that some pairs of Ce always find themselves in local environments similar to  $c\text{-Ce}_3\text{Al}$ , a ferromagnetic compound<sup>21</sup> ordering at  $T_c \sim 6.7$  K.

For  $T > 10$  K it is difficult to draw conclusions about anomalous coupling from the susceptibility. To show that there always seems to be a CEF-model

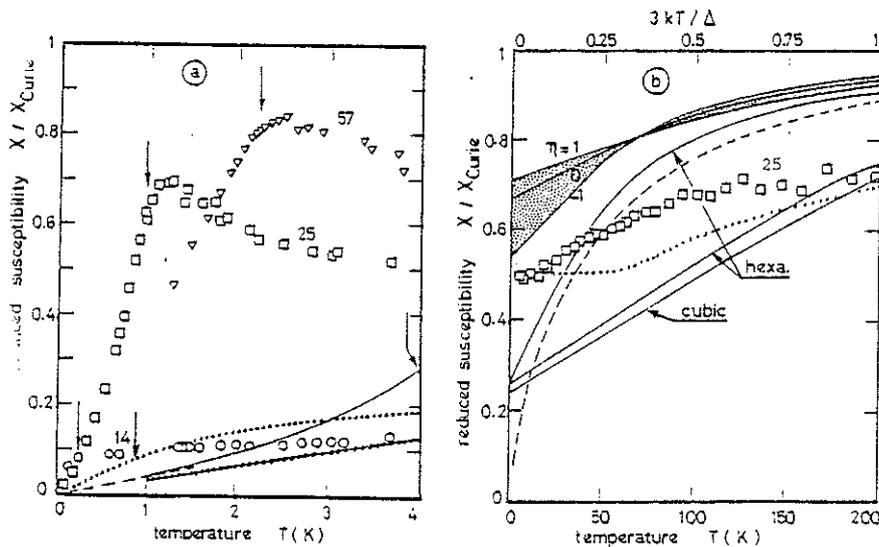


FIGURE 5

Susceptibility  $\chi(T)$  in units of  $\chi\text{-Curie}$  ( $J = 5/2$ ,  $g = 6/7$ ). Multiply by  $45/7$  to obtain effective moments  $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ . Symbols for our data as on fig. 1:  $\square$ ...  $X = 89$  (ref 11);  $\circ$ ... for  $c\text{-CeAl}_3$  (ref 12);  $\triangle$ ... for  $c\text{-CeAl}_2$  (ref 13). Arrows indicate magnetic order.  $\dots$ ...  $X = 65$  (ref 14);  $---$ ...  $c\text{-CeAl}_3$  (ref 22). Continuous curves are calculated, powder averaged susceptibilities for CEF models at fixed total splitting. From lowest to highest:  $\Gamma_7$ ; hexagonal  $B_2^0 = 0$ ; hexagonal  $B_2^0/B_2^0 = 30$ ; second order CEF (ref 23) for  $\eta = -1, 0$  and  $+1$ . Note the fixed point: no  $\eta$ -dependence for  $k_B T / \Delta \sim 1/9$ .

available to fit data, we have included the theoretical curves in fig. 3 b. Thus, the hexagonal model with  $B_2^0/B_4^0 = 30$  can be made to fit  $c\text{-CeAl}_3$  by slightly augmenting  $\Delta (=600 \text{ K } k_B$  in fig. 3 b). The characteristic of this model is a rather strong VAN VLECK contribution\*. The less T-dependent amorphous moments ( $X = 25$  and  $^{14}X = 65$ ) signify on the contrary a reduced VAN VLECK and enhanced CURIE contribution. This can be understood as due to a crossing of the  $M = \pm 3/2$  and  $M = \pm 1/2$  doublets for ratios  $B_2^0/B_4^0$  distributed around 50.

The second order CEF's dominate in local environments without symmetry<sup>23</sup>. Under this hypothesis, single site moments lie in the shaded area of fig. 3 b and the difference to the data could be a substantial KONDO effect on the  $(2J+1)$  - multiplet as a whole ; not with standing a low  $T_K$  for the ground-doublet.

## REFERENCES

- 1) W. Felsch, H.Schröder, Solid State Comm. 45 (1983) 1043 and references cited therein.
- 2) W. Felsch et al. Z. Physik B 48 (1982) 99.
- 3) B. Cornut, B. Coqblin, Phys. Rev. B5 (1972) 4541.
- 4) M. Lavagna, thesis, Grenoble (1983).  
M. Lavagna et al. Physics Lett. 90 A (1982) 210 ; J. Phys. F : Met. Phys. 13 (1983) 1007.
- 5) J. Flouquet et al. J. Appl. Phys. 53 (1982) 2127.
- 6) A.S. Edelstein et al. in : Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ed. R.D. Parks (Plenum, New York, 1977) p.115.
- 7) J. Chaussy et al. Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 1721.
- 8) A. Guessous, Thesis, Grenoble (1982).
- 9) A. Guessous, J. Mazuer, J. Physique Lettres 73 (1982) L801.
- 10) G.V. Borisova et al. Sov. Phys. Solid State 23 (1981) 517.
- 11) W. Felsch et al. J. Physique 41 (1980) C8-630.
- 12) A.S. Edelstein et al. Sol. St. Comm. 15 (1974) 81.  
K. Andres et al. Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1779.
- 13) B. Cornut, thesis, Grenoble (1976)
- 14) B.C. Giessen et al. I.E.E.E. Transactions on magnetics Mag. 16 (1980) 1203.
- 15) J.H. Mooij, Phys. Stat. Sol. (a) 17 (1973) 521.
- 16) E. Esposito et al. Phys. Rev. B18 (1978) 3913.
- 17) B. DELLEY et al. Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 193.
- 18) P.J. Cote, L.V. Meisel, in : Glassy Metals I, Topics in Applied Physics, vol. 46 (Springer Verlag, Berlin, 1981).
- 19) A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, Phys. Rev. B13 (1976) 3441. Data of P.S. Van Aken et al cited there.
- 20) H.J. Barth et al. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 608.
- 21) G. Chouteau, J. Palleau, J. of Magn. and Magn. materials 15-18 (1980) 311.
- 22) K.H. Mader, W.M. Swift, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1759.
- 23) A. Fert, I.A. Campbell, J. Phys. F : Met. Phys. 8 (1978) L57.  
R.W. Cochrane et al. J. Phys. F : Met. Phys. 5 (1975) 763.

\* The transverse  $\chi$  of reference 22 does not yield the correct CURIE and VAN VLECK terms in the subspace ( $M = \pm 1/2$ ,  $M = \pm 3/2$ ).

## ON THE SUSCEPTIBILITY OF RARE EARTH IONS IN RANDOM CRYSTAL FIELDS

A. GUESSOUS and K. MATHO

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France

We discuss the initial susceptibility  $\chi(T)$  for rare earth ions submitted to a second order crystal field Hamiltonian including non-axial terms. The exact results are compared with a simple algebraic approximation.

Purely quadrupolar crystalline electric fields (CEF), including non-axial terms (1), are an important limiting case for rare earth ions in disordered structures. If there is no symmetry in the local charge distribution, they can dominate the higher order multipoles. The CEF-Hamiltonian, depending on two parameters  $C$  (energy) and  $\eta$ ,  $|\eta| \leq 1$  (2), can be written as

$$H_2 = -C(\eta/3) O_2^0 - \frac{1}{2} \sqrt{1-\eta^2} (J_x J_x + J_y J_y) \quad [1]$$

We report results on the initial susceptibility  $\chi(T)$  for a general (Hund's rule) ground multiplet  $J$ , assuming that excited  $J$ -states are higher than the total splitting of  $H_2$ ,  $E_{\max} - E_0 = \Delta = C\delta_J(\eta)$ . With  $\delta_J(1) = J^2$  or  $J^2 - 1/4$ , for integer or half-integer  $J$ , respectively. The function  $\delta_J(\eta)$  is closely reproduced by

$$\delta_J^2(\eta) = \delta_J^2(1) - \delta_J(1)(1-\eta^2)(5J/6 - 3/4) \quad [2]$$

We also define the reduced effective moment function  $r(T) = \chi(T)/\chi_C(T)$  with the Curie func-

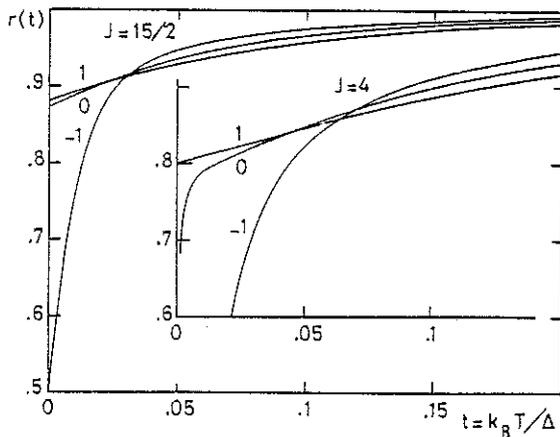


FIGURE 1

Fixed point property of the reduced effective moment function  $r(t)$  for  $J = 15/2$  and  $J = 4$ . Curves are labeled by their  $\eta$ -values.

tion for free multiplets in the denominator.  $\chi(T)$  is evaluated at fixed  $C$  and  $\eta$ , but for an isotropic "powder average" over the orientations of principal axes.

In order to carry out further averages over model distributions (1,3) of  $C$  and  $\eta$ , one needs a rapid access to  $\chi(T)$  without diagonalizing each time the Hamiltonian.

The main purpose of this short note is to point out that the exact  $\chi(T)$  has a simple scaling property if a reduced temperature scale  $t = k_B T / \Delta$  is used. In particular, at a "fixed point"  $t_f(J)$  the effective moment  $r(t_f) \equiv r_f(J)$  is very nearly independent of  $\eta$ .

Figure 1 shows two examples of  $r(t)$ , for half integer  $J = 15/2$  and integer  $J = 4$ . All curves for values  $|\eta| \neq 1$  pass very nearly through the crossing point  $\eta = \pm 1$  curves, which is our definition for  $r_f(J)$  and  $t_f(J)$ . At  $t_f$ , maximal deviations for half integer  $J$  are about 2% for  $J = 5/2$ , less for increasing  $J$ . For  $J = 3/2$ ,  $r(t)$  is independent of  $\eta$ . For small integer  $J$ , the fixed point is less well defined. The values of the fixed point are numerically given by

$$t_f = (J+1)/(5J^2), \quad r_f = \frac{5J/6 + 1/3}{J(J+1)}, \quad [3]$$

showing that the characteristic temperature,  $T_f = t_f \Delta$ , and the deviation from the free moment,  $J(J+1)(1-r_f)$ , are both of order  $J$ .

Except for  $k_B T < k_B T_s = C[(1-\eta)/2]^J$ , the half integer and integer cases are "reunified". The smallest scale,  $T_s$ , enters the problem for integer  $J$ , giving the separation of two low lying singlet states (2). The corresponding regime  $T \lesssim T_s$  of the free energy function, which can be treated in the approximation of a two-level system (4), gives  $r(t) \rightarrow 0$ .

In the half integer case,  $\mathcal{H}_2$  has well separated Kramers doublets. Then, low temperature effective moments and Van-Vleck terms are rigorously defined for  $T \rightarrow 0$ , as  $r(0) \equiv r_0(\eta)$  and  $(dr/dt)_0 = r'_0(\eta)$ .

Making use of the fixed point, we need only these two  $\eta$ -dependent quantities to construct a simple approximation

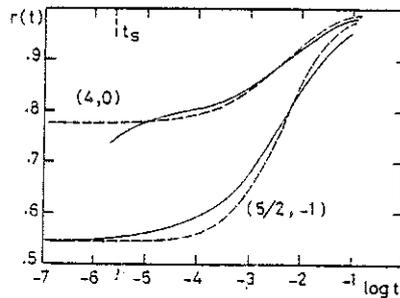


FIGURE 2

Comparison between the exact effective moment (—) and approximation  $\tilde{r}(t)$  (---), defined by equations [3-8]. The label is  $(J, \eta)$ . For  $t_s = k_B T_s / \Delta$ , see text.

$$r(t) = (r_0 + X(t)) / (1 + X(t)) \quad [4]$$

$$X(t) = r'_0 t + \left( \frac{r_0 - r'_f}{1 - r'_f} - t_f r'_0 \right) (t/t_f)^2 \quad [5]$$

The quality of this approximation is shown in figure 2. The "reunification" of half integer and integer  $J$  means that, above  $T_s$ , interpolated values for  $r_0$  and  $r'_0$  can be used to define  $\tilde{r}(t)$  for integer  $J$ . Below  $T_s$ , it would be sufficient to replace the constant  $r_0$  apparent in [4] by the two-level approximation (essentially a strong Van-Vleck term) and keep  $r_0$  in [5].

The functions  $r_0(J, \eta)$  and  $r'_0(J, \eta)$  are given approximately by the expressions

$$J(J+1)(1-r_0(\eta)) \approx J + \frac{1}{2}(J+1/2)(J-3/2)G_{2J-1}(\eta) \quad [6]$$

$$J(J+1)r'_0(\eta) \approx (J+1/2) \left[ J + \frac{1}{2}(J^2 + J - 1/4)(J-3/2)G_{2J}(\eta) \right] \quad [7]$$

$$\eta = 5(2J-3)/J; \quad G_n(\eta) = \left( \frac{1-\eta}{2} \right)^n \left( 1 + n \frac{1+\eta}{2} \right) \quad [8]$$

These are exact for  $|\eta| = 1$  and sufficient in accuracy for all  $J$  and  $\eta$ , to be used in the approximation  $\tilde{r}(t)$ .

The main characteristic of the quadrupolar CEF's is an anomalously weak reduction of the effective moment. The weak dependence on  $\eta$ , except at very low temperatures, is also striking. During an investigation of  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) in amorphous  $\text{CeAl}_3$  we were led to consider  $H_2$  in competition with a higher order CEF of hexagonal symmetry (5). Such effects of competition are probably the general rule and the plain dominance of  $H_2$  will be an exception.

## REFERENCES

- (1) R.W. Cochrane et al., J. Phys. F : Met. Phys. 5 (1975) 763.
- (2) A. Fert and I.A. Campbell, J. Phys. F :

- Met. Phys. 8 (1978) L57.
- (3) G. Czjzek et al., Phys. Rev. B 23 (1981) 2513.
- (4) E. Borch and S. De Gennaro, J. Phys. F : Met. Phys. 11 (1981) L47.
- (5) A. Guessous et al., J. Non Cryst. Solids (in print).

CHAPITRE III

CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION -

RESULTATS



Dans ce chapitre, nous calculons le temps de relaxation électronique pour une mer de Fermi en présence d'une impureté magnétique soumise à l'effet d'un champ cristallin. Pour cela, nous déterminons d'abord la matrice  $T$  associée en utilisant la théorie de dispersion de Suhl (1965) qui a été appliquée pour le problème s-d (hamiltonien Kondo pour un spin  $S$ ). Cette méthode, si elle permet de lever le problème de la divergence, ne donne cependant pas le bon comportement à basses températures. Ici, la méthode de Suhl sera utilisée uniquement pour obtenir de façon rapide le développement de la matrice  $T$  au 3ème ordre. Pour cela, la méthode de Suhl sera généralisée pour tenir compte du champ cristallin et les équations de Suhl obtenues seront résolues par itération. Le formalisme utilisé est celui de la théorie de diffusion, bien décrit par exemple dans Böhm (1979).

Cette démarche permettra d'obtenir une expression pour le temps de relaxation, valable à hautes températures. Après une étude détaillée des variations de l'inverse du temps de relaxation sous l'influence du champ cristallin, nous démontrerons que la matrice  $T$  peut être remplacée par une fonction analytique plus simple, à deux pôles, permettant de reproduire avec précision l'intervalle  $|\epsilon| \leq 3 kT$ . C'est cet intervalle qui compte pour le calcul des propriétés de transport. Celui-ci sera donc effectué analytiquement, avec le temps de relaxation approché.

### III-A - MATRICE T

Le système étudié est une bande de conduction couplée à des électrons  $f$  localisés d'impuretés magnétiques. Celles-ci, sans interaction entre elles, sont soumises à l'effet du champ cristallin. L'hamiltonien décrivant le système est l'hamiltonien de Cornut-Coqblin (chap. I), dont nous rappelons l'expression :

$$H = H_0 + H' \quad (III.1)$$

$$H_0 = \sum_{km} \varepsilon_k n_m + \sum_m E_m n_m$$

$$H' = - \sum_{kk'mm'} \frac{J^{mm'}}{N} C_{k'm'}^+ C_{km} C_m^+ C_{m'} + \sum_{kk'm} \frac{V^{mm}}{N} C_{k'm}^+ C_{km}$$

Nous allons étudier la diffusion d'un électron de conduction supplémentaire sur une cible constituée du système "électrons de conduction + impureté" (tous les calculs se feront avec une impureté et les grandeurs adéquates seront multipliées par la concentration  $C_i$  en impuretés). Ce système est représenté dans l'état non perturbé par un état  $|\alpha\rangle$ , où  $\alpha$  caractérise les états de l'impureté soumise à un champ cristallin donné. On supposera qu'il existe un état perturbé correspondant. L'énergie totale du système est  $E_\alpha$  donnée par :

$$H|\alpha\rangle = (H_0 + H')|\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle \quad (III.3)$$

Sur cet état de base, on envoie un électron ( $km$ ) de vecteur d'onde  $k$  et de nombre quantique  $m$ . Ce nouvel état, loin de l'impureté, est noté  $C_{km}^+ |\alpha\rangle$ , et l'état propre est noté :

$$|km;\alpha\rangle = C_{km}^+ |\alpha\rangle + |\chi\rangle \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (III.5.a)$$

avec une valeur propre :

$$H | km; \alpha \rangle = (E_\alpha + \varepsilon_k) | km; \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.6.a})$$

On peut aussi envoyer sur l'état  $|\alpha\rangle$  un trou, d'énergie  $\varepsilon_k > 0$ . L'état propre, ainsi que l'énergie, sont de même :

$$| km; \alpha \rangle_t = C_{km} |\alpha\rangle + |\chi \rangle_t \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.5.b})$$

$$H | km; \alpha \rangle_t = (E_\alpha + \varepsilon_k) | km; \alpha \rangle_t \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.6.b})$$

Pour trouver  $|\alpha\rangle$ , on introduit l'opérateur  $J_m$  :

$$J_m = [H, C_{km}^+] = [H_1, C_{km}^+] - \varepsilon_k \quad (\text{III.7})$$

On obtient alors, quel que soit le signe de  $\varepsilon_k$  :

$$J_m |\alpha\rangle = (H - \varepsilon_k - E_\alpha) C_{km}^+ |\alpha\rangle \quad (\text{III.8})$$

$$J_m |\alpha\rangle = (E_\alpha - \varepsilon_k - H) C_{km}^+ |\alpha\rangle \quad (\text{III.9})$$

En utilisant les relations (III.6), il vient :

$$|\chi \rangle^\pm = (\varepsilon_k + E_\alpha - H \pm i\delta)^{-1} J_m |\alpha\rangle \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (\text{III.10.a})$$

$$|\chi \rangle_t^\pm = (H + \varepsilon_k - E_\alpha \pm i\delta)^{-1} J_m^+ |\alpha\rangle \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.10.b})$$

$$| km; \alpha \rangle^{\pm} = C_{km}^{+} | \alpha \rangle + (\epsilon_k + E_{\alpha} - H \pm i\delta)^{-1} J_m | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k > 0) \quad (\text{III.11.a})$$

$$| km; \alpha \rangle_t^{\pm} = C_{km} | \alpha \rangle + (H + \epsilon_k - E_{\alpha} \pm i\delta)^{-1} J_m^{+} | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k < 0) \quad (\text{III.11.b})$$

Dans la théorie générale des collisions, la signification des états  $| \rangle^{\pm}$  apparaît en faisant intervenir explicitement le temps (Böhm, 1979, p. 343) : les états  $| \rangle^{+}$  (resp.  $-$ ) représentent des états qui, dans le temps passé (resp. le temps à venir) sont des états libres simples, avec des nombres quantiques bien définis. Ainsi, une quantité comme  $\langle k'm'; \alpha' | km; \alpha \rangle^{+}$  représente l'amplitude de transition d'un état  $| km; \alpha \rangle$  vers un état  $| k'm'; \alpha' \rangle$  et constitue la définition de la matrice S :

$$S(km; \alpha \rightarrow k'm'; \alpha') = \langle k'm'; \alpha' | km; \alpha \rangle^{+} \quad (\text{III.12})$$

Or, les relations (III.11) donnent :

$$| km; \alpha \rangle^{+} - | km; \alpha \rangle^{-} = -2\pi i \delta(\epsilon_k + E_{\alpha} - H) J_m | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k < 0) \quad (\text{III.13.a})$$

$$| km; \alpha \rangle_t^{+} - | km; \alpha \rangle_t^{-} = -2\pi i \delta(\epsilon_k + H - E_{\alpha}) J_m^{+} | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k > 0) \quad (\text{III.13.b})$$

D'où :

$$S(km; \alpha \rightarrow k'm'; \alpha) = \delta_{kh'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\alpha'} - 2i\pi \langle k'm'; \alpha' | \delta(\epsilon_k + E_\alpha - H) | J_m \alpha \rangle$$

(III.14.a)

$$S(km; \alpha \rightarrow k'm'; \alpha') = \delta_{kh'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\alpha'} + 2i\pi \langle k'm'; \alpha' | \delta(\epsilon_k + H - E_\alpha) | J_m^+ \alpha \rangle$$

(III.14.b)

$$S(km; \alpha \rightarrow k'm'; \alpha') = \delta_{kh'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\alpha'} - 2i\pi \delta(E_\alpha + \epsilon_k - E_{\alpha'} - \epsilon_{k'}) \langle k'm'; \alpha' | J_m \alpha \rangle$$

(III.15.a)

$$S(km; \alpha \rightarrow k'm'; \alpha') = \delta_{kh'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\alpha'} + 2i\pi \delta(\epsilon_k - E_\alpha - \epsilon_{k'} + E_{\alpha'}) \langle k'm'; \alpha' | J_m^+ \alpha \rangle$$

(III.15.b)

D'habitude, on définit à partir de la matrice S une autre matrice, appelée matrice T, par la relation :

$$S(a \rightarrow a') = \delta_{aa'} - 2\pi i \delta(E_a - E_{a'}) T(a \rightarrow a')$$

$$= \delta_{aa'} - 2\pi i \delta(E_a - E_{a'}) T_{aa'}(E_a)$$

(III.16)

ce qui permet de définir ici, à partir des relations (15) ( $E_\alpha + |\epsilon_k| = E_{\alpha'} + |\epsilon_{k'}|$ ) :

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha + \epsilon_k) = \langle km; \alpha | J_m | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k > 0) \quad \text{(III.17.a)}$$

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha + \epsilon_k) = \langle km; \alpha | J_m^+ | \alpha \rangle \quad (\epsilon_k < 0) \quad \text{(III.17.b)}$$

En utilisant les relations (III.11), ceci s'écrit :

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha + \varepsilon_k) = \langle \alpha' | C_{k'm'} J_m | \alpha \rangle + \langle \alpha' | J_m^+ (\varepsilon_k + E_\alpha - H + i\delta)^{-1} J_m | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (\text{III.18.a})$$

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha - \varepsilon_k) = \langle \alpha' | C_{k'm'}^+ J_m^+ | \alpha \rangle - \langle \alpha' | J_m' (E_\alpha - \varepsilon_k - H + i\delta)^{-1} J_{+m} | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.18.b})$$

En introduisant l'opérateur suivant :

$$\mu_{m'm} = [C_{k'm'}, J_m]_+,$$

et en utilisant les relations (III.8 et III.9), on peut re-écrire (III.18) :

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha + \varepsilon_k) = \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle + \langle \alpha' | J_m (H + \varepsilon_k - E_\alpha)^{-1} J_m^+ | \alpha \rangle + \langle \alpha' | J_m^+ (E_\alpha + \varepsilon_k - H + i\delta)^{-1} J_m | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (\text{III.20.a})$$

$$Tm\alpha \rightarrow m'\alpha' (E_\alpha - \varepsilon_k) = \langle \alpha' | \mu_{m'm}^+ | \alpha \rangle + \langle \alpha' | J_m^+ (H + \varepsilon_k - E_\alpha)^{-1} J_m | \alpha \rangle - \langle \alpha' | J_m' (E_\alpha - \varepsilon_k - H + i\delta)^{-1} J_{+m} | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.20.b})$$

On définit maintenant un système complet d'états propres  $\{ | n \rangle^- \}$  où le nombre d'électrons est réduit d'une unité, et de même un système  $\{ | n \rangle^+ \}$  où ce nombre est augmenté d'une unité

(On a donc  $\sum_n | n \rangle^- \langle n | = \sum_{n'} | n' \rangle^+ \langle n' | = 1$ ).

En notant que  $j_m$  crée un électron et  $j_m^+$  annihile un électron, on réécrit les relations (III.15) :

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) &= \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle + \sum_n \langle \alpha' | J_m (H + \varepsilon_k - E_\alpha)^{-1} \\
&| n \rangle \langle n | J_{m'}^+ | \alpha \rangle + \sum_{n'} \langle \alpha' | J_{m'}^+ | n' \rangle \\
&\langle n' | (\varepsilon_k + E_\alpha - H + i\delta)^{-1} J_m^+ | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (III.20.a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) &= \langle \alpha' | \mu_{m'm}^+ | \alpha \rangle - \sum_{n'} \langle \alpha' | J_{m'}^+ \\
&| n' \rangle \langle n | (H - \varepsilon_k - E_\alpha)^{-1} J_m | \alpha \rangle - \sum_n \langle \alpha' | J_m | n \rangle \\
&\langle n | (E_\alpha - \varepsilon_k - H + i\delta)^{-1} J_m^+ | \alpha \rangle \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (III.20.b)
\end{aligned}$$

L'approximation de Suhl consiste à ne retenir parmi tous les états  $| n \rangle$  possibles que ceux à une excitation, c'est-à-dire poser que  $\{ | n' \rangle \} = \{ | km; \alpha \rangle \}$ . De même,  $\{ | n \rangle \} = \{ | km; \alpha \rangle \}$ . Avec cette simplification, les équations (III.21) donnent :

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) &= \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle + \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} < 0)}} \frac{\langle \alpha' | J_m | k''m''; \alpha'' \rangle \langle k''m''\alpha'' | J_{m'}^+ | \alpha \rangle}{E_{k''} - \varepsilon_{k''} + \varepsilon_k - E_{\alpha'}} \\
&+ \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} > 0)}} \frac{\langle \alpha' | J_{m'}^+ | k''m''; \alpha'' \rangle \langle k''m''\alpha'' | J_m | \alpha \rangle}{E_\alpha - \varepsilon_k - E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''} + i\delta} \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (III.22.a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) = & \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle - \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} > 0)}} \frac{\langle \alpha' | J_m^+ | k''m''; \alpha'' \rangle \langle k''m''; \alpha'' | J_m | \alpha \rangle}{E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''} - \varepsilon_k - E_\alpha} \\
& - \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} < 0)}} \frac{\langle \alpha' | J_m | k''m''; \alpha'' \rangle \langle k''m''; \alpha'' | J_m^+ | \alpha \rangle}{E_\alpha - \varepsilon_k - E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''} + i\delta} \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.22.b})
\end{aligned}$$

En utilisant les définitions (17), il vient :

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) = & \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle - \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} < 0)}} \frac{T_{m\alpha' \rightarrow m''\alpha''}^*(E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''}) \cdot T_{m'\alpha \rightarrow m''\alpha''}(E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''})}{E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''} - E_\alpha + \varepsilon_k + i\delta} \\
& + \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} > 0)}} \frac{T_{m'\alpha' \rightarrow m''\alpha''}^*(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''}) \cdot T_{m\alpha \rightarrow m''\alpha''}(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''})}{E_\alpha + \varepsilon_k - E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''} + i\delta} \quad (\varepsilon_k > 0) \quad (\text{III.23.a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_{\alpha'} + \varepsilon_{k'}) = & \langle \alpha' | \mu_{m'm}^+ | \alpha \rangle - \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} > 0)}} \frac{T_{m\alpha' \rightarrow m''\alpha''}^*(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''}) \cdot T_{m'\alpha \rightarrow m''\alpha''}(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''})}{E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''} - E_{\alpha'} + \varepsilon_{k'} + i\delta} \\
& - \sum_{\substack{\varepsilon_{k''m''\alpha''} \\ (\varepsilon_{k''} < 0)}} \frac{T_{m'\alpha' \rightarrow m''\alpha''}^*(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''}) \cdot T_{m\alpha \rightarrow m''\alpha''}(E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''})}{E_\alpha - \varepsilon_k - E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''} + i\delta} \quad (\varepsilon_k < 0) \quad (\text{III.23.b})
\end{aligned}$$

où, par deux fois, la quantité  $(i\delta)$  a été simplement rajoutée ( $\delta \rightarrow 0$ ).

Dans le problème actuel, l'opérateur  $\mu_{m'm}$  défini par (19) s'écrit :

$$\mu_{m'm} = -\frac{J^{mm'}}{N} C_m^+ C_{m'} + \frac{V^m}{N} \delta_{mm'} \quad (\text{III.24})$$

ce qui permet de voir que  $\langle \alpha' | \mu_{m'm}^+ | \alpha \rangle = \langle \alpha' | \mu_{mm'} | \alpha \rangle$ , et en utilisant les relations (III.23), on obtient formellement :

$$T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha - \varepsilon_k) = T_{m'\alpha' \rightarrow m\alpha}(E_\alpha + \varepsilon_k) \quad (\text{III.25})$$

Rappelons que  $T$  est défini pour  $\varepsilon_k < 0$  alors que  $T$  l'est pour  $\varepsilon_k > 0$ . Alors on va définir 2 fonctions plus générales, de la variable complexe  $z$ .  $T_{m',\alpha',m\alpha}(Z)$  et  $T_{m,\alpha,m'\alpha'}(Z)$ , telles que :

$$T_{m'\alpha',m\alpha}(Z) \xrightarrow{Z \rightarrow E_\alpha + \varepsilon_k + i\delta} T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha + \varepsilon_k) \quad \text{si } \varepsilon_k > 0 \quad (\text{III.26a})$$

$$T_{m'\alpha',m\alpha}(Z) \xrightarrow{Z \rightarrow E_\alpha - \varepsilon_k + i\delta} T_{m\alpha \rightarrow m'\alpha'}(E_\alpha - \varepsilon_k) \quad \text{si } \varepsilon_k < 0 \quad (\text{III.26b})$$

La remarque formelle notée plus haut s'écrit alors :

$$T_{m',\alpha',m\alpha}(z) = T_{m,\alpha,m'\alpha'}(z) (-z + E_\alpha + E_{\alpha'}) \quad (\text{III.27})$$

A partir de (III.23a) (ou de III.23b) cela donne le même résultat et en utilisant (III.27), on trouve l'équation pour  $T(Z)$  :

$$T_{m'\alpha' \rightarrow m\alpha}(z) = \langle \alpha' | \mu_{m'm}^+ | \alpha \rangle - \sum_{\substack{k'' m'' \alpha'' \\ (\varepsilon_{k''} > 0)}} \frac{T_{m''\alpha'' \rightarrow m'\alpha'}^*(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''} + i\delta) \cdot T_{m''\alpha'' \rightarrow m\alpha}(E_{\alpha''} + \varepsilon_{k''} + i\delta)}{z - \varepsilon_{k''} - E_{\alpha''}} \\ + \sum_{\substack{k'' m'' \alpha'' \\ (\varepsilon_{k''} < 0)}} \frac{T_{m\alpha, m''\alpha''}^*(\varepsilon_{k''} + E_{\alpha''} - i\delta) \cdot T_{m\alpha, m''\alpha''}(\varepsilon_{k''} + E_{\alpha''} - i\delta)}{z + E_{\alpha''} - \varepsilon_{k''} - E_{\alpha'} - E_{\alpha'}} \quad (\text{III.28})$$

Une relation utile peut être écrite à partir de (III.28) :

$$T_{m',\alpha',m\alpha}(z) = T_{m',\alpha',m\alpha}(z^*) \quad (\text{III.29})$$

La somme sur  $\varepsilon_{\alpha''}$  dans l'expression (III.28) sera remplacée par une intégrale portant sur l'énergie et faisant intervenir la densité d'état  $N(\varepsilon)$  des électrons de conduction :

$$\begin{aligned} T_{m'\alpha',m\alpha}(z) = & \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle + \sum_{m''\alpha''} N \int_0^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{T_{m''\alpha'',m'\alpha'}^* T_{m''\alpha'',m\alpha}(E_{\alpha''} + \varepsilon + i\delta)}{z - \varepsilon - E_{\alpha''}} \\ & + \sum_{m''\alpha''} N \int_{-\infty}^0 d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{T_{m\alpha'',m''\alpha'}^*(E_{\alpha''} + \varepsilon - i\delta) T_{m\alpha'',m''\alpha}(E_{\alpha''} + \varepsilon + i\delta)}{z - \varepsilon + E_{\alpha''} - E_{\alpha'} - E_{\alpha''}} \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

A ce niveau, on admettra en se basant sur le travail de Suhl, que l'effet de la température s'incorpore dans (III.30) en faisant les remplacements suivants :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \dots (1-f(\varepsilon)) \\ \int_{-\infty}^0 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \dots f(\varepsilon) , \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

où  $f(\varepsilon) = 1/(1 + e^{\beta\varepsilon})$  est la fonction de Fermi. On obtient ainsi l'équation suivante pour la matrice  $T$ , à température finie :

$$T_{m'\alpha',m\alpha}(z) = \langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle + N \sum_{m''\alpha''} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) (1-f(\varepsilon)) \frac{T_{m''\alpha'',m'\alpha'}^* T_{m''\alpha'',m\alpha}(\varepsilon + E_{\alpha''} + i\delta)}{z - \varepsilon - E_{\alpha''}}$$

$$+ N \sum_{m''\alpha''} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon) \frac{T_{m\alpha''m''\alpha'}^*(\varepsilon+E_{\alpha'}-i\delta) T_{m\alpha''m''\alpha}(\varepsilon+E_{\alpha}-i\delta)}{z - \varepsilon + E_{\alpha''} - E_{\alpha} - E_{\alpha'}} \quad (\text{III.32})$$

Il s'agit maintenant de résoudre cette équation. A l'ordre zéro, la solution est donnée par le premier terme qui s'écrit, en utilisant (24) :

$$\langle \alpha' | \mu_{m'm} | \alpha \rangle = - \frac{J^{mm'}}{N} \delta m \alpha' \delta m' \alpha + \frac{V^m}{N} \delta m m' \delta \alpha \alpha' \quad (\text{III.33})$$

La forme de ce terme, qui représente la matrice T dans l'approximation de Born, nous incite à poser :

$$T_{m'\alpha',m\alpha}(z) = \frac{1}{N} [ \tau^{m\alpha}(z) \delta m \alpha' \delta m' \alpha + t^{m\alpha}(z) \delta m m' \delta \alpha \alpha' ] \quad (\text{III.34})$$

On met (III.34) dans (III.32), on identifie et on trouve les deux équations couplées suivantes :

$$t^{m\alpha}(z) = V^m + \int d\varepsilon N(\varepsilon) (1-f(\varepsilon)) \left\{ \frac{\tau^{m\alpha}(\varepsilon+E_m+i\delta) \tau^{m\alpha*}(\varepsilon+E_m+i\delta)}{z - \varepsilon - E_m} + \frac{t^{m\alpha}(\varepsilon+E_{\alpha}+i\delta) t^{m\alpha*}(\varepsilon+E_{\alpha}+i\delta)}{z - \varepsilon - E_{\alpha}} + \int d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon) \frac{t^{m\alpha}(\varepsilon+E_{\alpha}-i\delta) t^{m\alpha*}(\varepsilon+E_{\alpha}-i\delta)}{z - \varepsilon - E_{\alpha}} \right\} \quad (\text{III.35a})$$

$$\tau^{m\alpha}(z) = -J^{m\alpha} + \int d\varepsilon N(\varepsilon) (1-f(\varepsilon)) \left\{ \frac{t^{m\alpha}(\varepsilon+E_{\alpha}+i\delta) \tau^{m\alpha*}(\varepsilon+E_{\alpha}+i\delta)}{z - \varepsilon - E_{\alpha}} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\tau^{m\alpha}(\varepsilon + E_m + i\delta) t^{\alpha m^*}(\varepsilon + E_m + i\delta)}{z - \varepsilon - E_m} + \int d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon) \left\{ \frac{t^{\alpha\alpha}(\varepsilon + E_\alpha - i\delta) t^{mm^*}(\varepsilon + E_m - i\delta)}{z - \varepsilon - E_m} \right. \\
& + \frac{\tau^{m\alpha}(\varepsilon + E_\alpha - i\delta) t^{mm^*}(\varepsilon + E_\alpha - i\delta)}{z - \varepsilon - E_\alpha} + \sum_{\alpha''} \frac{\tau^{\alpha''\alpha}(\varepsilon + E_\alpha - i\delta) \tau^{\alpha''m^*}(\varepsilon + E_\alpha - i\delta)}{z - \varepsilon + E_{\alpha''} - E_\alpha - E_\alpha} \quad (III.35b)
\end{aligned}$$

Remarquons que d'après (III.29 et 34), on a :

$$\tau^{m\alpha^*}(z) = \tau^{\alpha m}(z^*) \quad (III.36a)$$

$$t^{m\alpha^*}(z) = t^{m\alpha}(z^*), \quad (III.36b)$$

ce qu'on peut vérifier directement sur (III.35) et qui permet de réécrire (III.35a) :

$$t^{m\alpha}(Z) = V^m + \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{|t^{m\alpha}(\varepsilon + E_\alpha + i\delta)|^2}{Z - \varepsilon - E_\alpha} + \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) \frac{|\tau^{m\alpha}(\varepsilon + E_m + i\delta)|^2}{Z - \varepsilon - E_m} \quad (III.35a')$$

Dans un premier temps, regardons ce qui se passe lorsqu'on annule l'effet du champ cristallin. En décalant l'origine des énergies, et en posant  $t^\pm = t(\varepsilon \pm i\delta)$  ;  $\tau^\pm = \tau(\varepsilon \pm i\delta)$ , il vient :

$$\tau(Z) = -J + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{t^- Z^+ + t^+ Z^-}{Z - \varepsilon} + \int d\varepsilon N(\varepsilon) f(\varepsilon) (2j + 1) \frac{\tau^- \tau^+}{Z - \varepsilon} \quad (III.37a)$$

$$\tau(z) = J + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{t^- t^+}{z - \varepsilon} + \int d\varepsilon N(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) \frac{\tau^- \tau^+}{z - \varepsilon} \quad (III.37b)$$

Pour comparer au cas du spin  $S$  dans le problème s-d traité par Suhl, on fait intervenir deux nouvelles fonctions et deux nouvelles constantes :

$$t'(z) = t(z) + \frac{\tau(z)}{(2j+1)} ; \quad \tau'(z) = \frac{\tau(z)}{(2j+1)} \quad (\text{III.38a})$$

$$V' = V - J/2j + 1 ; \quad J' = J/(2j + 1) \quad (\text{III.38b})$$

Les équations (III.36) donnent alors :

$$t'(Z) = V' + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{|t'|^2 + 4J(J+1)|\tau'|^2}{z - \varepsilon} \quad (\text{III.39a})$$

$$\tau'(z) = -J' + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{t'^+\tau'^- + t'^-\tau'^+ + \tau'^-\tau'^+ ((2j+1)^2 f(\varepsilon) - 2)}{z - \varepsilon} \quad (\text{III.39b})$$

qui ressemblent aux équations de Suhl pour le problème Kondo avec un spin  $S$ , une constante d'échange  $J'$  et un potentiel direct  $V'$  :

$$t(z) = V' + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{|t^+|^2 + 4S(S+1)|\tau|^2}{z - \varepsilon} \quad (\text{III.40a})$$

$$\tau(z) = -J' + \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{t^+\tau^- + t^-\tau^+ - 2\tau^-\tau^+ (1 - 2f(\varepsilon))}{z - \varepsilon} \quad (\text{III.40b})$$

A noter que (III.39) avec  $j = 1/2$  et (III.40) avec  $S = 1/2$  conduisent aux mêmes équations. Les équations (III.40) ont été résolues, de façon approchée ou exacte (voir références dans Fischer, 1969), et il s'est avéré que la zone basse température est

toujours mal décrite. En remettant le champ cristallin, on ne cherchera donc pas à résoudre exactement (III.35), mais plutôt à obtenir une solution approchée par itération. L'ordre de Born est obtenue trivialement :

$$t^{m\alpha}(z) = V^m \quad (\text{III.41a})$$

$$\tau^{m\alpha}(z) = -J^{m\alpha} \quad (\text{III.41b})$$

Au deuxième ordre (en V et J), il vient :

$$t^{m\alpha}(z) = V^m + (V^m)^2 F(z - E_\alpha) + (J^{m\alpha})^2 A^-(z - E_m) \quad (\text{III.42a})$$

$$\tau^{m\alpha}(z) = -J^{m\alpha} - J^{m\alpha} V^\alpha F(z - E_m) - J^{m\alpha} V^m F(z - E_\alpha) + \sum_{\alpha''} J^{\alpha\alpha''} J^{m\alpha''} A^+(z + E_{\alpha''} - E_\alpha - E_m) \quad (\text{III.42b})$$

où on a défini les fonctions suivantes ( $\oint$  représente la partie principale).

$$F(z) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} \overrightarrow{(Z \rightarrow \varepsilon_0 \pm i\delta)} \oint \frac{d\varepsilon N(\varepsilon)}{\varepsilon_0 - \varepsilon} \mp i\pi N(\varepsilon_0) = h(\varepsilon_0) \mp i\pi N(\varepsilon_0) \quad (\text{III.43a})$$

$$\begin{aligned} R(z) &= -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} \operatorname{th} \frac{\beta\varepsilon}{2} \overrightarrow{(Z \rightarrow \varepsilon_0 \pm i\delta)} \oint d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{\varepsilon_0 - \varepsilon} \operatorname{th} \frac{\beta\varepsilon}{2} \pm \frac{i\pi}{2} N(\varepsilon_0) \operatorname{th} \frac{\beta\varepsilon_0}{2} \\ &= g(\varepsilon_0) \pm i\pi N(\varepsilon_0) \operatorname{th} \frac{\beta\varepsilon_0}{2} \end{aligned} \quad (\text{III.43b})$$

$$A^+(z) = \frac{1}{2} F(z) + R(z) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} f(\varepsilon) \quad (\text{III.43c})$$

$$A^-(z) = \frac{1}{2} F(z) - R(z) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} (1 - f(\varepsilon)) \quad (\text{III.43d})$$

Définissons d'autres fonctions qui serviront pour l'ordre suivant. Soit  $X(z)$  une fonction quelconque, on a ( $\delta \rightarrow 0$ ) :

$$F_x(z, \Delta \pm i\delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} X(\varepsilon + \Delta \pm i\delta) \quad (\text{III.44a})$$

$$R_x(z, \Delta \pm i\delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} \text{th} \frac{\beta^2}{2} X(\varepsilon + \Delta \pm i\delta) \quad (\text{III.44b})$$

$$F_{x+x^*}(z, \Delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} [X(\varepsilon + \Delta \pm i\delta) + X(\varepsilon + \Delta - i\delta)] \quad (\text{III.45a})$$

$$R_{x+x^*}(z, \Delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} \text{th} \frac{\beta\varepsilon}{2} [X(\varepsilon + \Delta \pm i\delta) + X(\varepsilon + \Delta - i\delta)] \quad (\text{III.45b})$$

Des définitions analogues évidentes sont faites pour  $A^-$  et  $A^+$ . Quelques relations utiles sont à noter ((quelque soit la forme de  $N(\varepsilon)$ ) :

$$F_F(z, \Delta - i\delta) + F_F(z + \Delta, -\Delta + i\delta) = F(z) F(z + \Delta) \quad (\text{III.46a})$$

$$F_R(z, \Delta - i\delta) + R_F(z + \Delta, -\Delta + i\delta) = F(z) R(z + \Delta) \quad (\text{III.46b})$$

$$R_F(z, \Delta - i\delta) + F_R(z + \Delta, -\Delta + i\delta) = R(z) F(z + \Delta) \quad (\text{III.46c})$$

$$R_R(z, \Delta - i\delta) + R_R(z + \Delta, -\Delta + i\delta) = R(z) R(z + \Delta) \quad (\text{III.46d})$$

On en déduit en particulier :

$$F_{F+F^*}(z) = F^2(z) \quad (47.a)$$

$$F_{R+R^*}(z) + R_{F+F^*}(z) = 2F(z)R(z) \quad (47.b)$$

$$R_{R+R^*}(z) = R^2(z) \quad (47.c)$$

En utilisant ces résultats, l'itération au 3ème ordre donne :

$$\tau^{m\alpha}(z) = -J^{m\alpha} \quad (III.48a)$$

$$\begin{aligned} & -J^{m\alpha} \left[ V^\alpha F(z-E_m) + V^m F(z-E_\alpha) \right] + \sum_{\alpha'} J^{\alpha\alpha'} J^{m\alpha'} A^+(z-E_\alpha + E_{\alpha'} - E_m) \\ & - J^{m\alpha} V^m V^\alpha F(z-E_m) F(z-E_\alpha) - J^{m\alpha} \left[ (V^m)^2 F^2(z-E_\alpha) + (V^\alpha)^2 F^2(z-E_m) \right] \\ & + \sum_{\alpha'} J^{m\alpha'} J^{\alpha\alpha'} A^+(z-E_\alpha + E_{\alpha'} - E_m) \left[ V^m F(z-E_\alpha) + V^\alpha F(z-E_m) \right] - (J^{m\alpha})^3 A^-(z-E_\alpha) A^-(z-E_\alpha) \\ & - J^{\mu\alpha} \left[ (J^{mm})^2 A_{A^+}^+(z-E_\alpha, -i\delta) + (J^{\alpha\alpha})^2 A_{A^+}^+(z-E_m, -i\delta) \right] \\ & + \sum_{\alpha'} V^{\alpha'} J^{\alpha\alpha'} J^{m\alpha'} A_{F+F^*}^+(z-E_\alpha + E_{\alpha'} - E_m, 0) \\ & - \sum_{\alpha'\alpha''} J^{m\alpha'} J^{\alpha'\alpha''} J^{\alpha''\alpha} A^+(z-E_\alpha + E_{\alpha'} - E_m) A^+(z-E_\alpha + E_{\alpha''} - E_m) \end{aligned}$$

$$t^{m\alpha}(z) = V^m \quad (III.48b)$$

$$+ (V^m)^2 F(z-E_\alpha) + (J^{m\alpha})^2 A^-(z-E_m)$$

$$+ V^m (J^{m\alpha})^2 F_{A+A^*}(z-E_\alpha, E_\alpha-E_m) + A_{F+F^*}^-(z-E_m, E_m-E_\alpha)$$

$$V_{\alpha} (J_{m\alpha})^2 A_{-F+F^*}^-(z - E_m, 0)$$

$$- J_{m\alpha} \sum_{\alpha'} J_{m\alpha'} J_{\alpha'\alpha} A_{-A+A^*}^-(z - E_m, E_{\alpha'} - E_{\alpha})$$

Nous allons maintenant utiliser ces fonctions pour exprimer la quantité que nous cherchons, à savoir le temps de relaxation des électrons de conduction. Nous établirons d'abord un résultat général, où le temps de relaxation s'exprime en fonction du module carré de la matrice  $T$  que nous venons de calculer au 3ème ordre, ce qui nous permettra donc d'obtenir le temps de relaxation au 4ème ordre. Nous généraliserons une méthode due à Van Peski - Tinbergen et Dekker (1963), mise au point pour le calcul de magnétorésistance dans le cas d'une impureté magnétique de spin 1/2.

### III-B - TEMPS DE RELAXATION

Considérons des électrons de conduction  $l_{km} >$  d'énergie  $\epsilon_k$ , en présence d'un champ électrique  $E_\alpha$  appliqué selon l'axe  $Ox$ . Ces électrons sont soumis à un centre diffuseur avec lequel ils peuvent échanger de l'énergie à chaque collision (dans notre cas, le centre diffuseur sera l'impureté magnétique, et les diffusions inélastiques correspondent à des transitions entre les différents niveaux du champ cristallin). Soit

$$f_{ok} = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon_k}}$$

(resp.  $f_k$ ) la fonction de distribution des électrons de conduction en l'absence (resp. en présence) du champ électrique. L'accélération causée par ce dernier est compensée par les collisions en régime permanent :

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{\text{champ}} + \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{\text{coll.}} = 0,$$

avec

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{\text{champ}} = -e \frac{E_x \hbar k_x}{m} \cdot \frac{\partial f_{ok}}{\partial \epsilon_k} \quad (\text{III.50})$$

L'approximation d'un temps de relaxation  $\tau_k$  consiste à écrire :

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{\text{coll.}} = - \frac{(f_k - f_o)}{\tau_k} = - g_k / \tau_k, \quad (\text{III.51})$$

$$g_k = - e \frac{E_x \hbar k_x}{n} \cdot \tau_k \cdot \frac{\partial f_o}{\partial \epsilon_k} \quad (\text{III.52})$$

Exprimons  $\tau_k$  en fonction de la probabilité (par unité de temps),  $\mathcal{P}(k \rightarrow k')$  pour un électron de passer d'un état  $|k\rangle$  à un état  $|k'\rangle$ . Pour cela ( $\Omega$  est le volume total) :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll.}} = \frac{\Omega}{8\pi^2} \int dk' [ - \mathcal{P}(k \rightarrow k') f_k (1 - f_{k'}) + \mathcal{P}(k' \rightarrow k) f_{k'} (1 - f_k) ] \quad (\text{III.53})$$

Or, en l'absence de champ, l'équilibre s'écrit :

$$\mathcal{P}(k' \rightarrow k) f_{ok'} (1 - f_{ok}) = \mathcal{P}(k \rightarrow k') f_{ok} (1 - f_{ok'}) \quad (\text{III.54})$$

Par ailleurs, un simple calcul montre que :

$$\frac{f_{k'} (1 - f_k)}{f_{ok'} (1 - f_{ok})} - \frac{f_k (1 - f_{k'})}{f_{ok} (1 - f_{ok'})} = \frac{g_{k'}}{f_{ok'} (1 - f_{ok})} - \frac{g_k}{f_{ok} (1 - f_{ok'})} + \frac{g_k g_{k'} (f_{ok'} - f_{ok})}{f_{ok} f_{ok'} (1 - f_{ok}) (1 - f_{ok'})} \quad (\text{III.55})$$

Dans cette expression, on ne gardera que les termes linéaires en  $g$  (on néglige le terme en  $gg'$  à droite). Alors (III.53) devient :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^2} \int dk' \mathcal{P}(k \rightarrow k') f_{ok} (1 - f_{ok'}) \left[ \frac{g_{k'}}{f_{ok'} (1 - f_{ok})} - \frac{g_k}{f_{ok} (1 - f_{ok'})} \right] \quad (\text{III.56})$$

En utilisant (III.52), et les deux relations suivantes :

$$f_{ok}(1-f_{ok}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial f_{ok}}{\partial \varepsilon_k} \quad (\text{III.57})$$

$$f_{ok}(1-f_{ok'}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial f_{ok}}{\partial \varepsilon_k} \frac{1}{1-f_{ok}(1-e^{\beta(\varepsilon_k-\varepsilon_{k'})})} \quad (\text{III.57})$$

on obtient :

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = -g_k \frac{\Omega}{8\pi^3} \int dk' \frac{\mathcal{P}(k \rightarrow k')}{1-f_{ok}(1-e^{\beta(\varepsilon_k-\varepsilon_{k'})})} \left[ 1 - \frac{k'x}{kx} \right] = -\frac{g_k}{\tau_k} \quad (\text{III.59})$$

En introduisant la densité d'états  $N(\varepsilon)$  par direction de spin (normalisée à un) :

$$\int \overrightarrow{dk} \leftrightarrow N \cdot \frac{8\pi^3}{\Omega} \int d\varepsilon N(\varepsilon)$$

et en considérant que  $\mathcal{P}(k \rightarrow k')$  est isotrope, on obtient :

$$\tau^{-1} = N \int d\varepsilon' N(\varepsilon') \mathcal{P}(k \rightarrow k') \frac{1}{1-f_o(1-e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon')})} \quad (\text{III.60})$$

Faisons maintenant intervenir la matrice  $T_{km\alpha \rightarrow k'm'\alpha'}$  calculée plus haut, qui donne la probabilité  $\mathcal{P}(km\alpha \rightarrow k'm'\alpha')$  qu'un

électron de conduction, passe de  $| km \rangle$  à  $| k'm' \rangle$  pendant que l'impureté passe de  $|\alpha \rangle$  à  $|\alpha' \rangle$  :

$$\mathcal{P}(km\alpha \rightarrow k'm'\alpha') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| T_{km\alpha \rightarrow k'm'\alpha'}(\epsilon_k + E_\alpha) \right|^2 \delta(\epsilon_k + E_\alpha - \epsilon_{k'} - E_{\alpha'}) \quad (\text{III.61})$$

Ecrivons  $\mathcal{P}(km \rightarrow k'm')$  la probabilité qu'un électron de conduction passe de  $| km \rangle$  en  $| k'm' \rangle$ . On a :

$$\mathcal{P}(k \rightarrow k') = \sum_{mm'} \mathcal{P}(km \rightarrow k'm') \frac{1}{(2j+1)} \quad (\text{III.62})$$

(où  $1/(2j+1)$  est la probabilité que l'électron soit initialement dans l'état  $m$ ).

$$\mathcal{P}(jm \rightarrow k'm') = \sum_{\alpha\alpha'} \mathcal{P}(km \rightarrow k'm') \langle n_\alpha \rangle \quad (\text{III.63})$$

est la probabilité que l'impureté occupe initialement l'état  $|\alpha \rangle$ . On remplace dans (III.60) :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} N N(\epsilon) \sum_{mm'\alpha\alpha'} \frac{\langle n_\alpha \rangle / (2j+1) \left| T_{km\alpha, k'm'\alpha'}(\epsilon_k + E_\alpha) \right|^2}{1 - f_0 \left( 1 - e^{-\beta(\epsilon_{\alpha'} - E_\alpha)} \right)} \quad (\text{III.64})$$

On fera explicitement apparaître dorénavant la concentration  $C_i$  d'impuretés :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} N^2 C_i N(\epsilon) \sum_{mm'\alpha\alpha'} \frac{\langle n_\alpha \rangle / (2j+1) \left| T_{km\alpha, k'm'\alpha'}(\epsilon_k + E_\alpha) \right|^2}{1 - f_0 \left( 1 - e^{-\beta(\epsilon_{\alpha'} - E_\alpha)} \right)} \quad (\text{III.65})$$

C'est ce résultat qui nous permettra d'obtenir le temps de relaxation au 4ème ordre. Faisons d'abord apparaître les fonctions  $t(z)$  et  $\tau(z)$  en mettant (III.34) dans (III.65) :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N(\epsilon) C_f}{(2j+1)} \left[ \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \left[ \left( \tau^{\alpha\alpha} t^{\alpha\alpha*} + cc \right) + \sum_m \left( |t^{m\alpha}|^2 + \frac{|t^{m\alpha}|^2}{1 - f_0 (1 - e^{-\beta(E_m - E_{\alpha})})} \right) \right] \right] \quad (\text{III.66})$$

où  $cc$  désigne le complexe conjugué et où toutes les fonctions ont pour argument la quantité :  $\epsilon_k + E_{\alpha} + i\delta$ .

Nous écrivons les contributions des différents ordres sous la forme suivante :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N(\epsilon) C_f}{(2j+1)} [R + S + S'] \quad (\text{III.67})$$

Les termes  $R$ ,  $S$  et  $S'$  sont explicités dans l'annexe III. Il est intéressant de regarder la limite du cas sans champ cristallin.

\* Champ cristallin nul :

$$R^0_K = (2j+1)(V^2+J^2)-2VJ = (2j+1)(\mathcal{V}^2+J^2)-J^2/(2j+1) \quad (\text{III.68})$$

$$S^0_K = -J^3 2g(\epsilon) ((2j+1)^2 - 1) \quad (\text{III.69})$$

$$S'^0_K = 3(2j+1)J^4 g^2(\epsilon) ((2j+1)^2 - 1) \quad (\text{III.70})$$

Il n'a été retenu que les termes les plus divergents. On note que le potentiel  $V$  ou  $\mathcal{V}$  n'apparaît alors que dans le terme de Born. Pour comparer à l'hamiltonien Kondo, il faut faire  $\mathcal{V} = 0$ , ce qui conduit à (en utilisant (III.67)) :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} N(\epsilon) C_i \frac{(2j+1)^2 - 1}{(2j+1)^2} J^2 (1+2x+3x^2) \text{ où } x = -(2j+1)Jg(\epsilon) \quad (\text{III.71})$$

qui est la généralisation du cas  $j = 1/2$ . En fait, en suivant l'article de Kondo (1969), on peut revenir aux équations de Suhl (III.39), négliger  $t'$  devant  $\tau'$  et obtenir très facilement :

$$\tau^{-1}(\epsilon) = \frac{2\pi}{\hbar} N(\epsilon) C_i \frac{(2j+1)^2 - 1}{(2j+1)^2} J^2 \cdot \frac{1}{[1+(2j+1)Jg(\epsilon)]^2} \quad (\text{III.72})$$

qui est le résultat d'Abrikosov pour  $j = 1/2$  et dont le développement donne (III.71). La divergence a donc lieu maintenant à  $T_K$ .

\* Note sur la température de Kondo :

Dans le modèle de Cornut-Coqblin, le champ cristallin agit sur l'état  $j=5/2$  à dégénérescence  $N_f = 2j+1$ . L'énergie de couplage spin-orbite est infinie. Les premiers termes donnant  $\tau^{-1}(\epsilon)$  permettent de calculer la température de Kondo en présence de champ cristallin. On se place pour simplifier dans le cas d'un splitting  $\Delta_{cc}$  unique et on définit la température de Kondo comme étant la température pour laquelle le terme de troisième ordre (S) est égale à deux fois le deuxième (R). On ne prendra en compte que la partie d'échange pur dans l'hamiltonien de Cornut-Coqblin (III.1), c'est-à-dire qu'on prendra  $\mathcal{V} = 0$  (I.10).

Si  $S = 2R$  arrive à une température  $T \gg \Delta_{cc}$ , on obtient le résultat de Coqblin-Schrieffer :

$$T_K \sim D \exp \left( - \frac{1}{(2j+1) |J| N(0)} \right) \quad (\text{III.73})$$

où  $D$  est la largeur de bande. En supposant maintenant que  $S = 2R$  n'intervienne qu'à une température  $T \ll \Delta_{CC}$ , on obtient :

$$T_K \sim D \left( \frac{D}{\Delta_{CC}} \right)^{\alpha_1/\alpha_0} \exp \left( - \frac{1}{\alpha_0 |J| N(0)} \right) \quad (\text{III.74})$$

où  $\alpha_0$  (resp.  $\alpha_1$ ) est la dégénérescence du multiplet fondamental (resp. excité). Cette température est aussi la température  $T_K^L$  de Cornut-Coqblin (1972). Si  $\alpha_1 = 0$  et  $\alpha_0 = (2j + 1)$ , on retrouve (III.73). Ainsi, le calcul de perturbation donne pour  $T_K$  un résultat en accord avec ceux obtenus par des considérations de scaling ou par un calcul d'énergie de liaison à  $T = 0$  (Yamada et al. 1984).

Considérons à présent le cas plus général de plusieurs niveaux excités de champ cristallin de dégénérescence  $\alpha_i$  séparés du fondamental par  $\Delta_i$  et d'un couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$  fini. L'expression donnant  $T_K$  est (Yamada et al. 1984) :

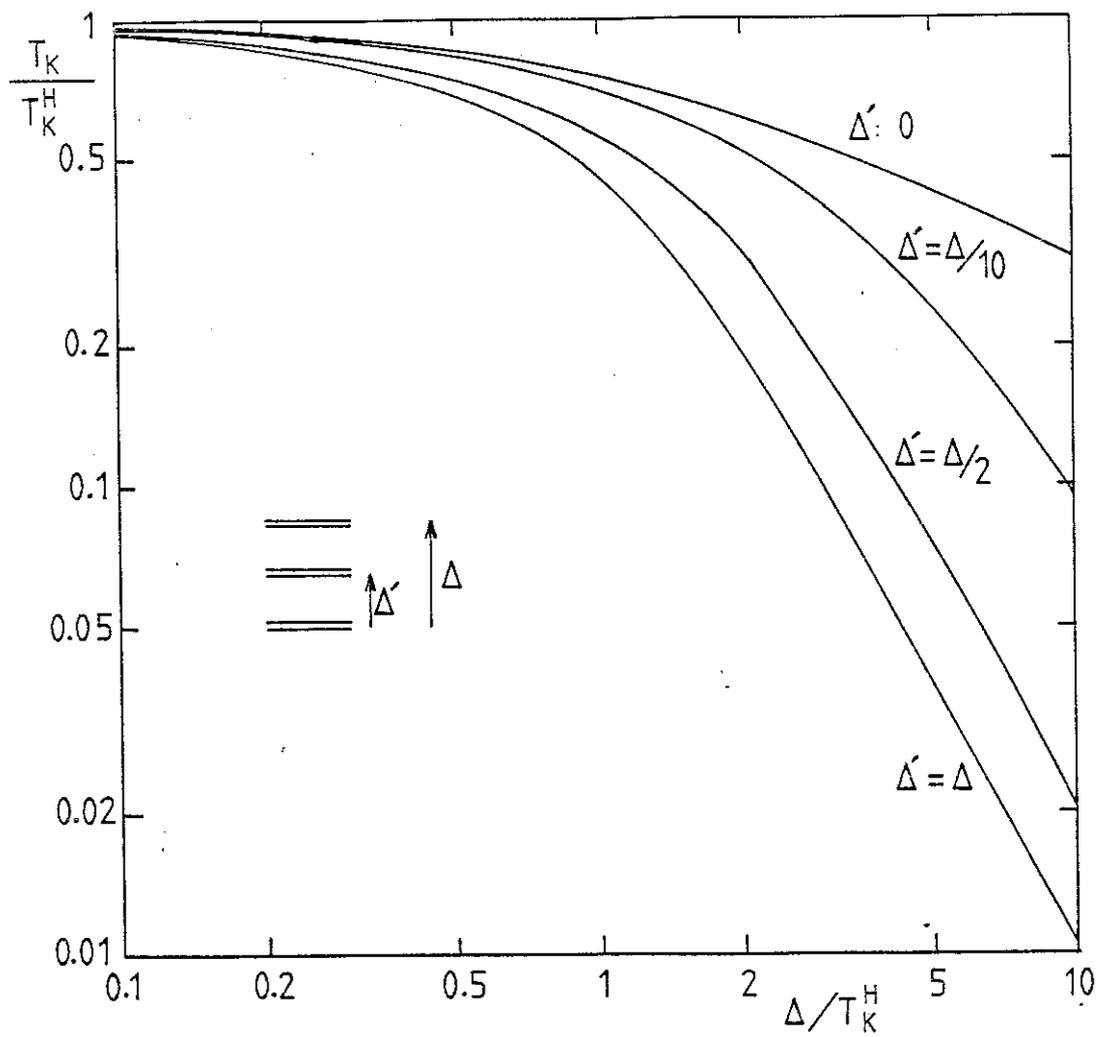
$$\left( \frac{T_K}{D} \right)^{\alpha_0} \left( \frac{T_K + \Delta_1}{D + \Delta_1} \right)^{\alpha_1} \left( \frac{T_K + \Delta_2}{D + \Delta_2} \right)^{\alpha_2} \left( \frac{T_K + \Delta_{SO}}{D + \Delta_{SO}} \right)^{14 - N_f} = \exp \left( - \frac{1}{|J| N(0)} \right) \quad (\text{III 75})$$

$N_f = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 6$  ici. On définit  $T_K^H$ , la température Kondo "hautes températures", en posant  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$  dans (III-75). Dans la limite  $\Delta_{SO} > D$ , le résultat est effectivement (III-73), mais dans la limite plus réaliste  $\Delta_{SO} \ll D$ , le résultat devient :

$$T_K^H = D \cdot \left( \frac{D}{\Delta_{SO}} \right)^{\frac{14 - N_f}{N_f}} \cdot \exp \left( - \frac{1}{N_f |J| N(0)} \right) \quad (\text{III 76})$$

On voit que l'exponentielle est la même, tandis que la renormalisation du préfacteur peut devenir très importante. Dans

Fig. III.0 : Température Kondo (équation III 77) pour différentes configurations de champ cristallin.



une application quantitative du modèle ,il faut absolument en tenir compte.

Utilisons maintenant  $T_K^H$  pour re-écrire (III 75). Dans la seule limite réaliste,  $\Delta_1 < \Delta_2 \ll D$ , nous obtenons un résultat "universel", ne dépendant plus ni de D ni de l'exponentielle :

$$\left(T_K\right)^{\alpha_0} \left(T_K + \Delta_1\right)^{\alpha_1} \left(T_K + \Delta_2\right)^{\alpha_2} = \left(T_K^H\right)^{\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2} \quad (\text{III } 77)$$

La figure (III-0) donne les variations de  $T_K/T_K^H$  en fonction de  $\Delta_2/T_K^H$ . On constate que la réduction de  $T_K$  par rapport à  $T_K^H$  est importante à partir de  $\Delta/T_K^H > 1$ . La bonne définition de  $T_K^L$ , remplaçant (III-74), est alors obtenue dans la limite  $\Delta/T_K^H \gg 1$ .

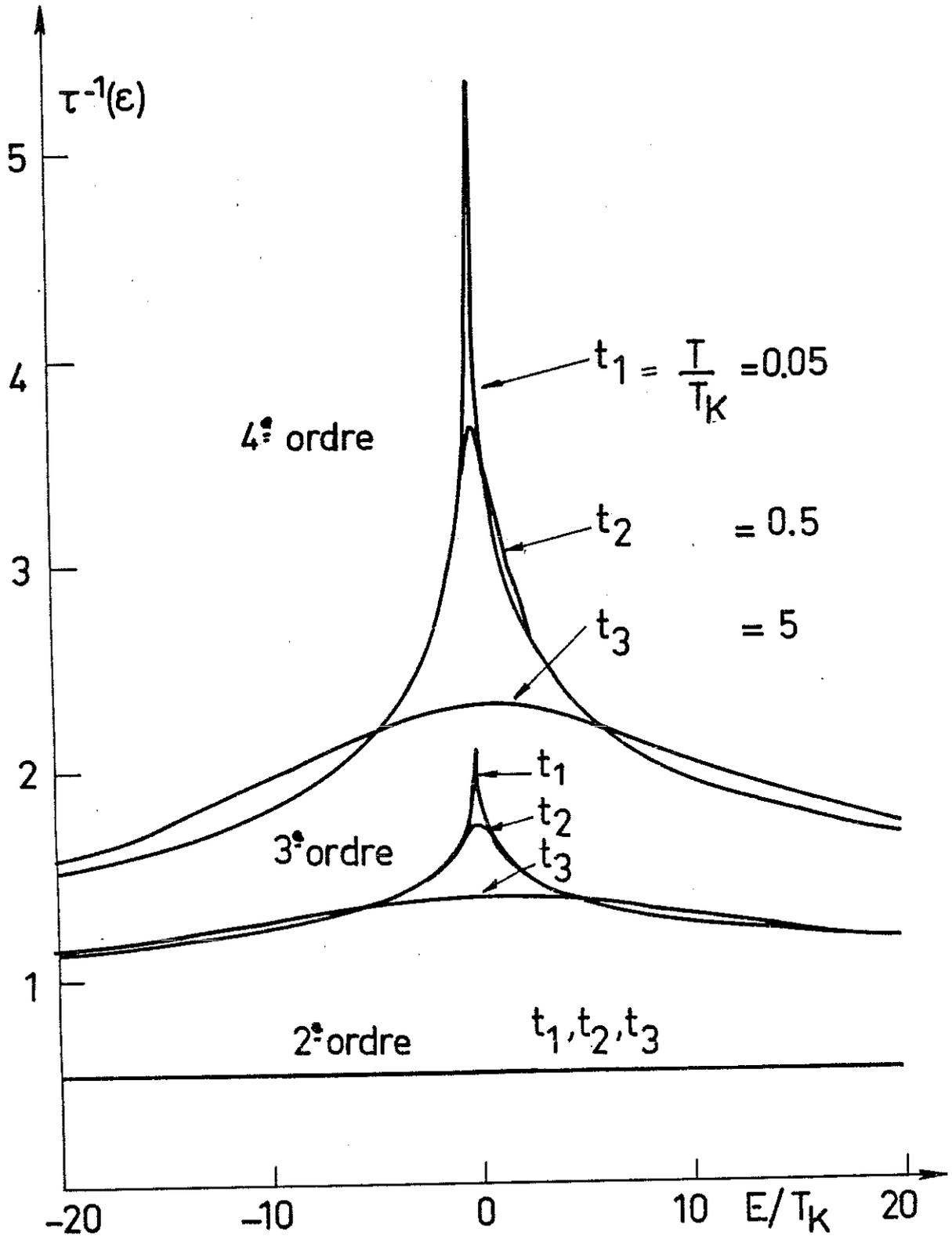
Dorénavant,  $T_K^H$  sera noté  $T_K$  pour alléger l'écriture et le vrai  $T_K$  donné par (III-77) sera noté  $T_K^L$ .

Revenons à (III.66).  $\tau^{-1}$  sera évalué en choisissant une densité d'états  $N(\varepsilon)$  lorentzienne :

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{D}{\varepsilon^2 + D^2}$$

Les fonctions intervenant dans le problème sont explicitées dans l'annexe I. Nous présentons maintenant les résultats.

Fig. III.1 : Inverse du temps de relaxation, calculé au 2e, 3e et 4e ordre, à différentes températures, avec  $\Delta c c = 0$ . Paramètres :  $D/T_K = 1000$ ,  $\nu = 0$ .



### III-C - TEMPS DE RELAXATION : RESULTATS

Les courbes qui suivent représentent l'inverse du temps de relaxation  $\tau^{-1}(e)$  en fonction de l'énergie. L'échelle d'énergie est  $T_K$  (III.73).

La constante de couplage sans dimension,  $JN(0)$  est déterminée en fait à partir du paramètre  $D/T_K$  par (III.73) :

$$JN(0) = - \frac{1}{(2j+1) \ln(D/T_K)} \quad (III.76)$$

En présence de champ cristallin, le niveau  $4f$  est scindé en niveaux  $E_i$  :

$$E_i = E_0 + e_i \quad \left( \sum_i e_i = 0 \right) \quad (III.77)$$

Les valeurs des constantes d'échange  $J_{ij}$  (I.8) sont fixées dès qu'on se donne la valeur de  $E_0$  :

$$J_{ij} = \frac{V^2}{2} \left( \frac{1}{E_i} + \frac{1}{E_j} \right) = \frac{V^2}{2E_0} \left( \frac{1}{1+e_i/E_0} + \frac{1}{1+e_j/E_0} \right) = \frac{J}{2} \left( \frac{1}{1+e_i/E_0} + \frac{1}{1+e_j/E_0} \right) \quad (III.78)$$

Le splitting total  $\Delta_{cc}$  doit rester faible devant  $E_0$  dans la limite Schrieffer-Wolf ; nous fixons à titre d'exemple  $\Delta_{cc}/E_0 = -1/100$  ainsi que  $D/T_K = 1000$  et nous monterons plus loin la faible influence de ces paramètres sur la structure des courbes.

Les résultats en l'absence de champ cristallin sont portés fig. III.1. On retrouve le comportement habituel en perturbation :

Fig. III.2 : Inverse du temps de relaxation calculé au 4e ordre à différentes températures. Quand la température baisse, un creux commence à se former à l'origine, puis un pic réapparaît. Paramètres :  $D/T_K = 1000$ ,  $V = 0$ ,  $\Delta cc = T_K$ ,  $\alpha_0 = 2$ ,  $\Delta cc/E_0 = -1/00$ .

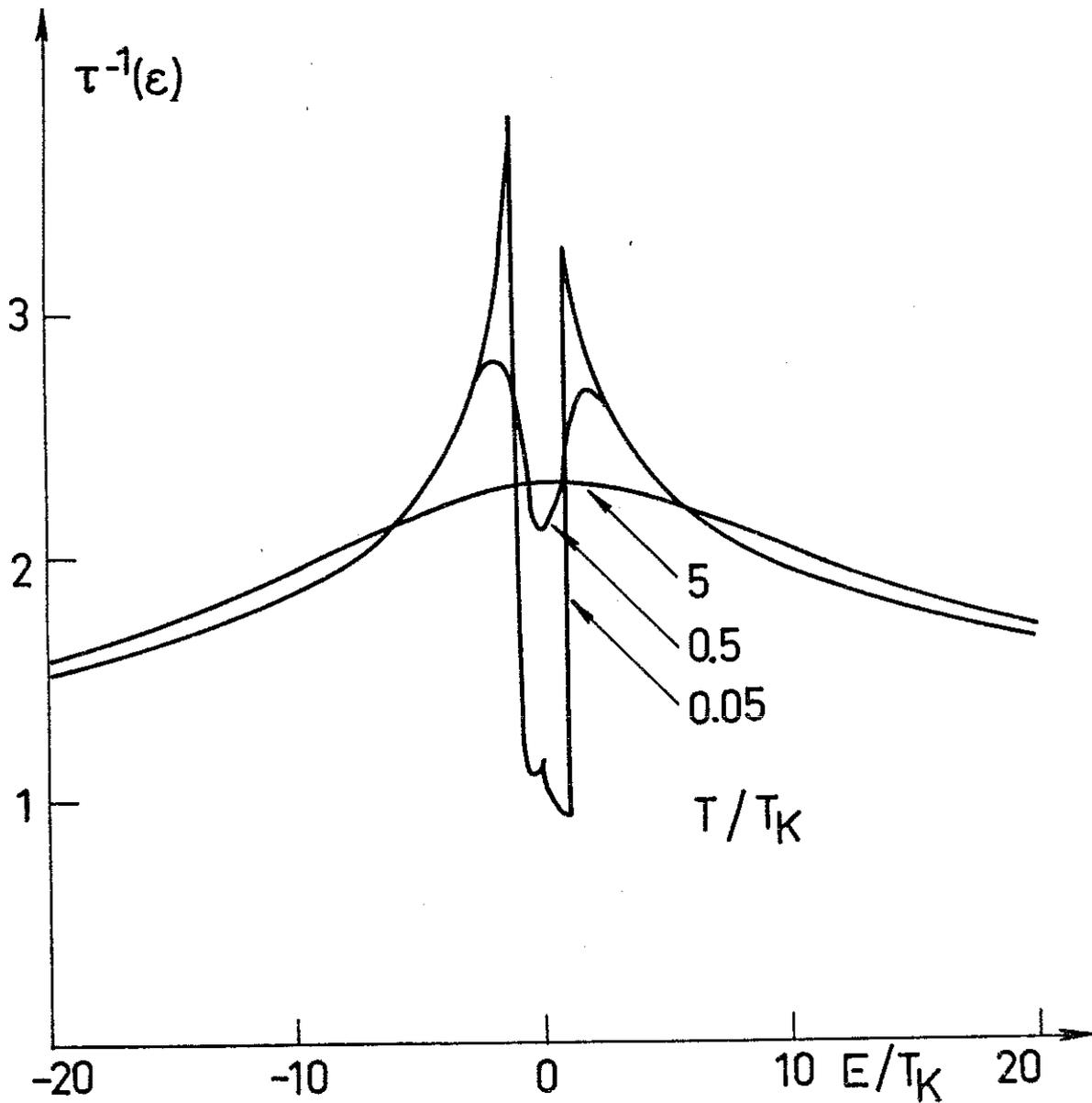
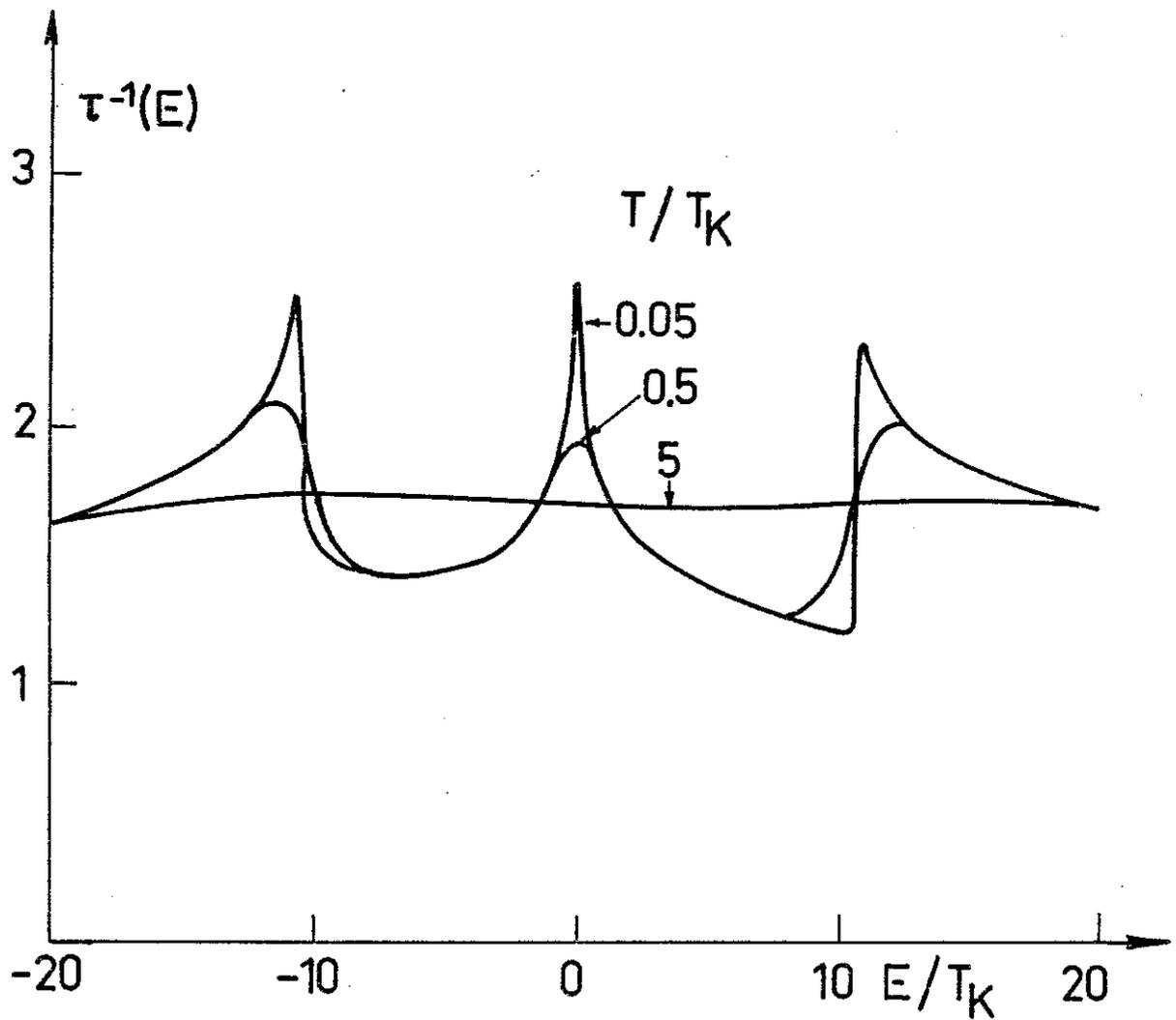


Fig. III.3 : Inverse du temps de relaxation calculé au 4e ordre à différentes températures.  $\Delta c = 10 T_K$ , les autres paramètres sont ceux de la fig. III.2. Les satellites sont toujours vers  $E \sim \Delta c$ .



au-delà du terme de Born qui est une constante, la courbe présente un pic au voisinage de l'énergie de Fermi  $E_F$  prise comme origine des énergies, ce pic s'accroît quand la température diminue, pour finalement diverger à  $T = 0$ , alors que sa position tend vers  $E_F$ .

L'introduction d'un champ cristallin conduit à la formation de satellites, situés à des énergies comparables au splitting du champ cristallin  $\Delta_{cc}$ . Prenons pour commencer le cas d'un champ cubique, avec  $\Gamma_7$  pour fondamental et  $\Delta_{cc} = T_K$ . A hautes températures ( $T > \Delta_{cc}$ ) on a la courbe  $\Delta_{cc} = 0$  ; à  $T \sim \Delta_{cc}$ , des satellites naissent, avec une légère asymétrie dans les positions ainsi que dans la hauteur (fig. III.2).

En discutant la température à partir de  $\Delta_{cc}$ , on a donc un creux qui se forme au niveau de Fermi. En dessous de  $T \leq 0,1 \Delta_{cc}$ , un pic central réapparaît, marquant ainsi l'effet Kondo sur le doublet fondamental. On passe donc successivement d'une zone hautes températures (un seul maximum) à une zone basses températures (3 maxima) en passant par une zone intermédiaire à 2 maxima. Sur toute la gamme de température, les courbes ont une partie antisymétrique faible devant la partie symétrique.

Lorsqu'on fait varier  $\Delta_{cc}/T_K$ , en gardant  $\Gamma_7$  comme doublet fondamental, les courbes gardent la même structure, les positions des résonances se déplaçant pour rester à des valeurs proches de  $E \sim \pm \Delta_{cc}$ , exemple :  $\Delta_{cc} = 10 T_K$  (fig. III.3). L'échelle appropriée est maintenant  $\Delta_{cc}$  mais ce n'est pas un comportement universel. La figure III.4 montre par exemple la position du pic de la fonction  $\tau^{-1}(\epsilon)$  (symétrisée) en fonction de la température pour différentes valeurs de  $\Delta_{cc}$  et on observe un léger décalage.

Si à  $\Delta_{cc}$  constant on prend le quadruplet  $\Gamma_8$  pour fondamental, on a essentiellement le même comportement (fig. III.5), la plage où on observe 2 maxima, étant plus réduite :  $0,3 \Delta_{cc} \leq T \leq 0,75 \Delta_{cc}$  (au lieu de  $0,1 \Delta_{cc} \leq T \leq \Delta_{cc}$  dans le cas  $\Gamma_7$  fondamental). Par contre, le pic central est plus important, correspondant à la dégénérescence 4.

Fig. III.4 : Position du maximum de  $\tau^{-1}(e)$  symétrisé en fonction de la température pour différents  $\Delta_{cc}$ .

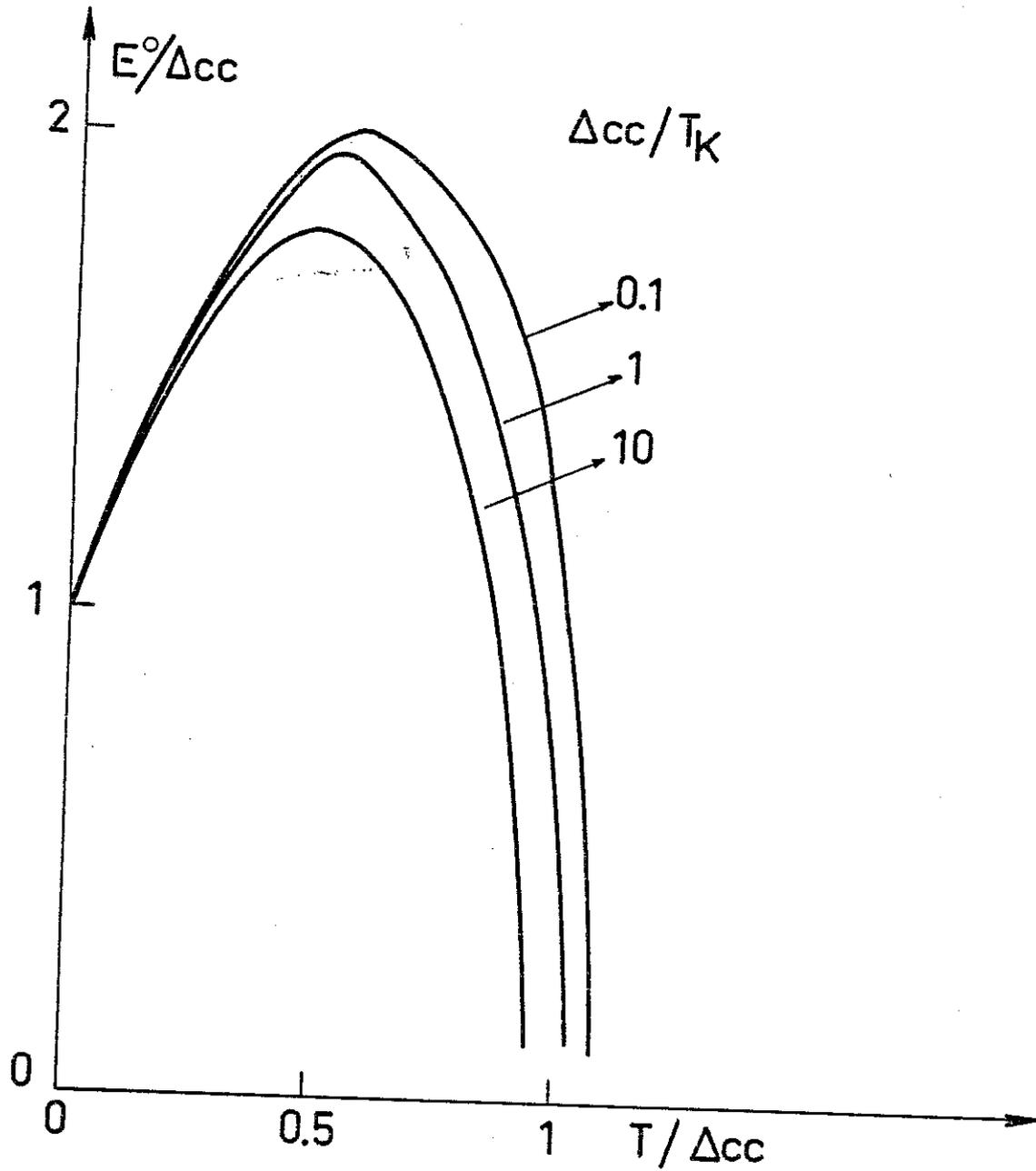
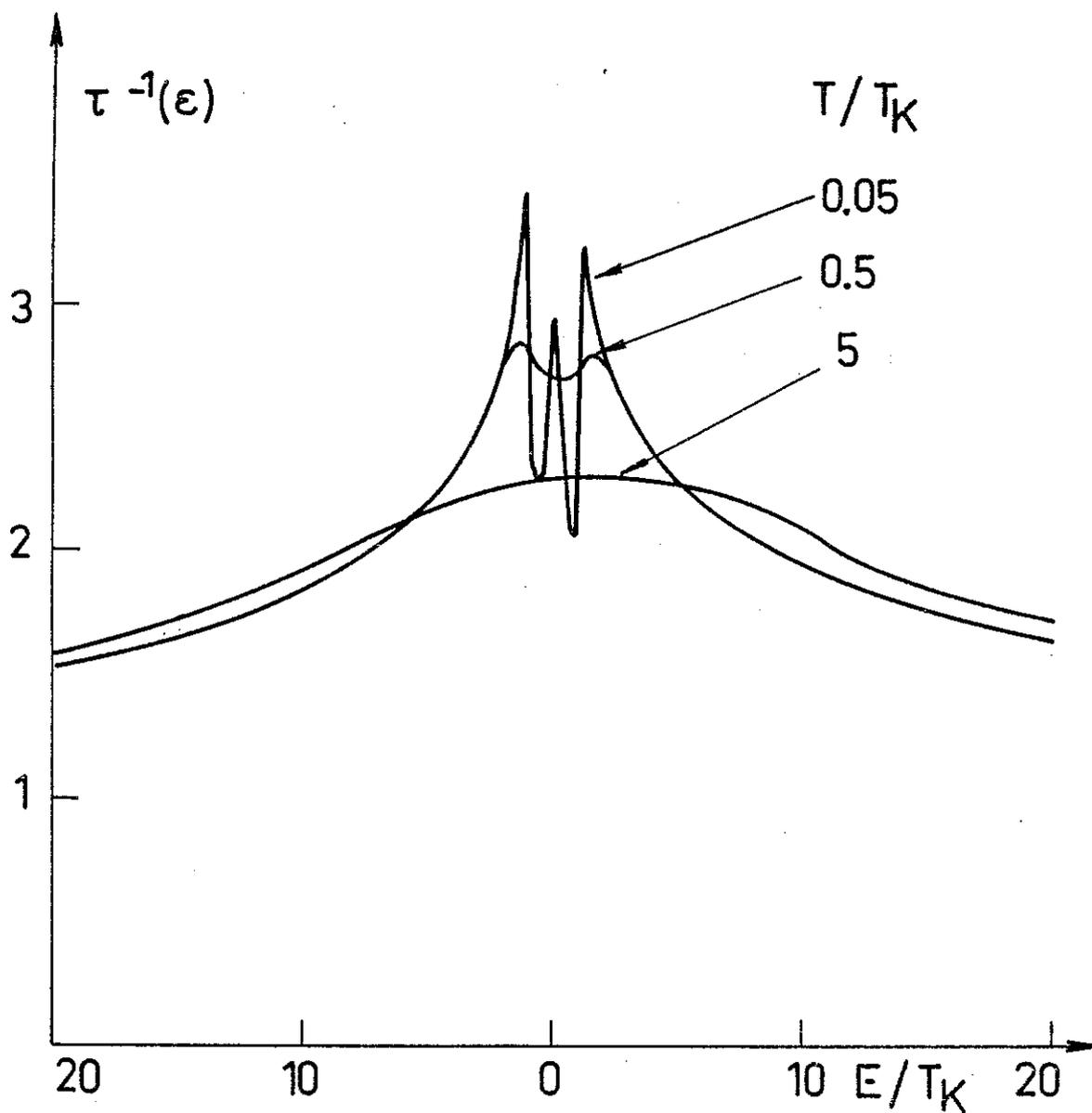


Fig. III.5 : Inverse du temps de relaxation calculé au 4e ordre à différentes températures.  $\alpha_0 = 4$  et les autres paramètres sont ceux de la fig. III.2.



Dans le cas d'un champ hexagonal, la situation est plus riche, puisqu'il y a des satellites qui correspondent à  $\Delta_{cc}$  et d'autres à  $\Delta'_{cc}$ , la séparation entre les deux premiers doublets. L'évolution avec la température est portée (fig. III.6).

Il convient de souligner ici que ces nombreuses structures ne peuvent pas toutes se manifester dans les propriétés de transport ; en effet, ce qui se passe en dehors de la "fenêtre de Fermi" (quelques  $kT$  de largeur en énergie) a une faible importance dans le transport. Lorsqu'on diminue la température, de nouvelles structures apparaissent, tandis que les anciennes sont de plus en plus amplifiées mais en même temps, ces dernières sont progressivement projetées hors de la fenêtre de Fermi et sont donc sans influence sur le transport.

Nous discutons à présent 3 paramètres du problème, dont les variations influent beaucoup sur  $T_K$ , mais qui produisent peu d'effets sur les résultats si on prend  $T_K$  comme échelle d'énergie. Le rapport  $\Delta_{cc}/E_0$  qui doit être faible (en valeur absolue) pour que la transformation de Schrieffer-Wolf soit valable a été fixée à  $-1/100$ . Le cas extrême d'un rapport élevé,  $\Delta_{cc}/E_0 = -1/2$  est portée fig. III.7 et montre le faible écart dans les deux cas.

Un autre paramètre concerne le rapport  $D/T_K$ . La figure III.8 montre l'effet produit à  $D/T_K = 100, 1000, 10\ 000$  : l'amplitude du phénomène diminue lorsque  $D/T_K$  augmente mais la structure reste identique.

Enfin, nous avons regardé l'influence du terme de potentiel, en étudiant la différence entre les deux cas  $V = 0$  et  $\mathcal{V} = 0$  (I.10). L'écart est extrêmement faible ; nous garderons  $V = 0$ . En étudiant les propriétés de transport au chapitre suivant, nous verrons comment incorporer à tous les ordres un potentiel  $V$  important, comme par exemple le potentiel de désordre dans un amorphe.

Fig. III.6 : Inverse du temps de relaxation calculé au 4e ordre à différentes températures. 3 doublets avec  $\Delta_{cc} = 10 T_K$ ,  $\Delta'_{cc} = 2,5 T_K$ . Les autres paramètres sont ceux de la fig. III.2.

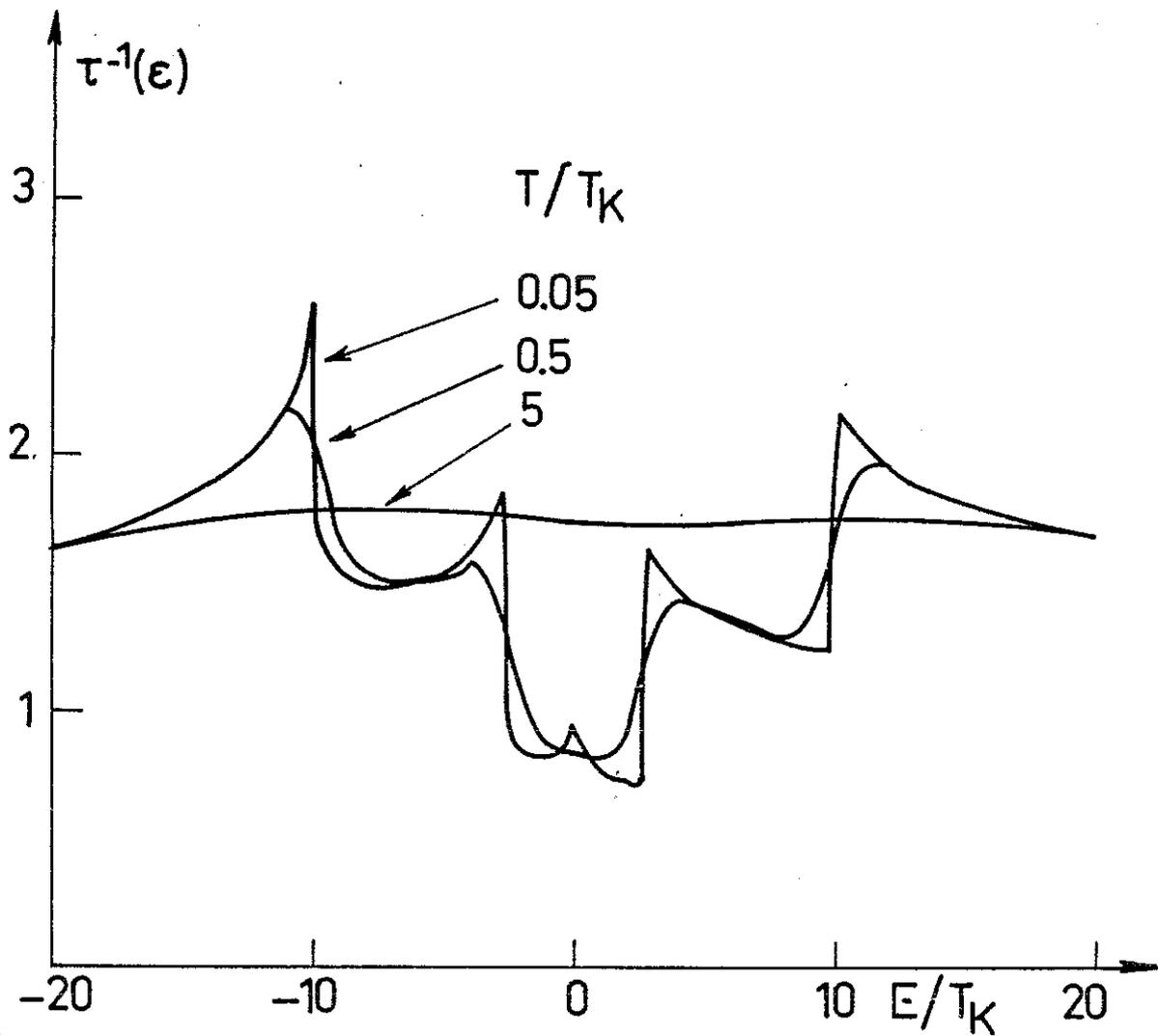


Fig. III.7 : Influence sur la fig. III.2 de changer  $\Delta c c / E_0 = -1/2$  ici.

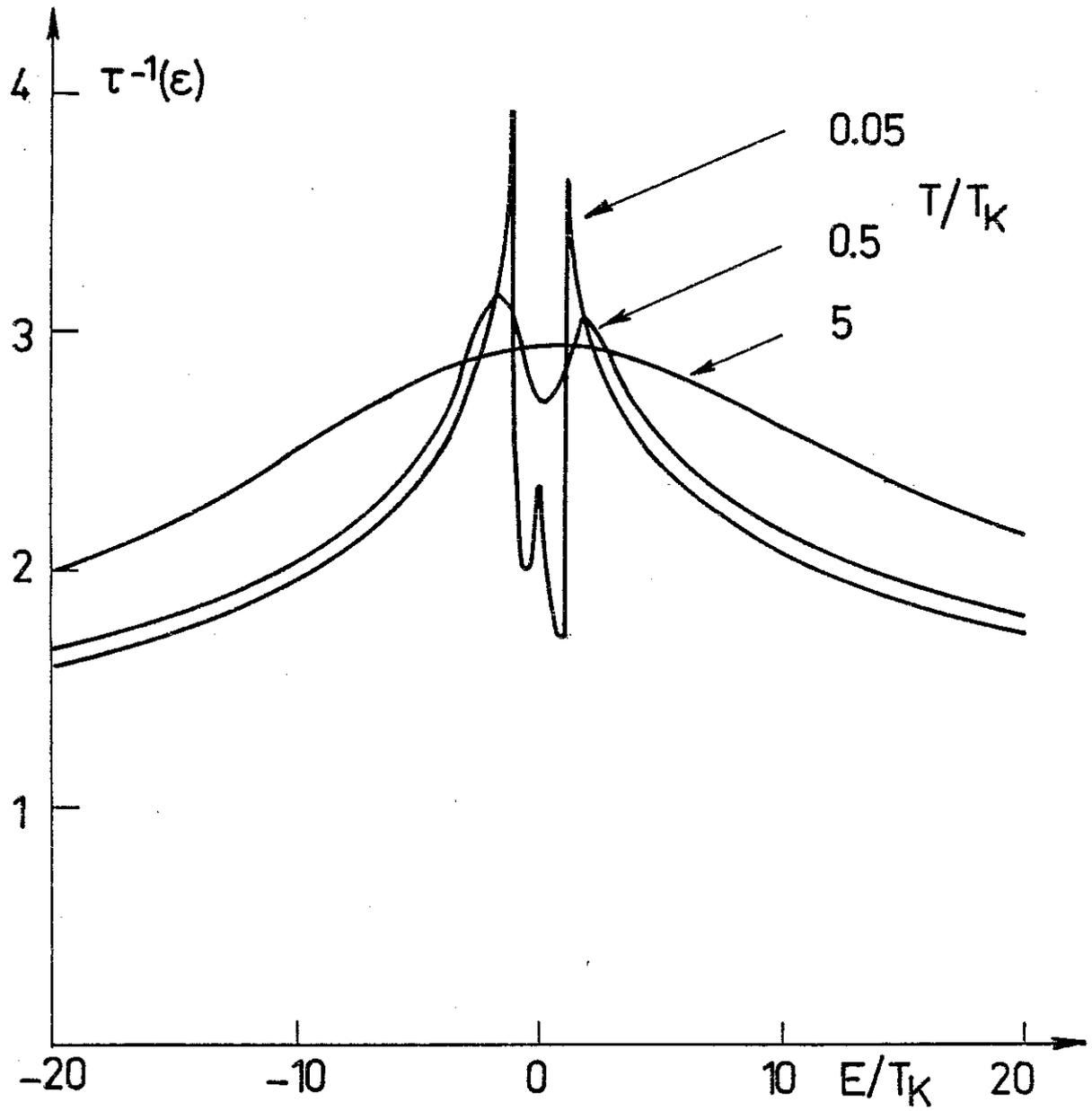
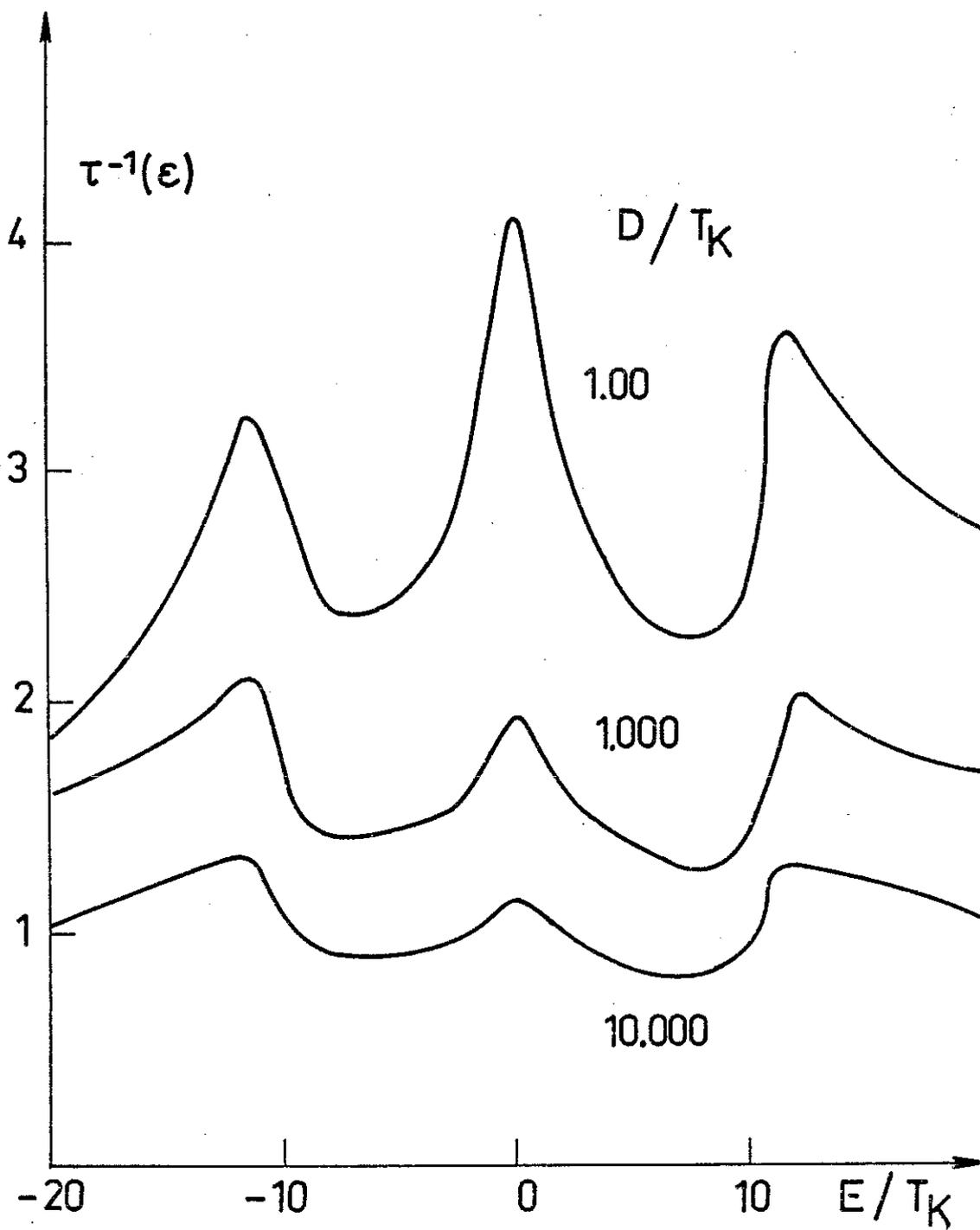


Fig. III.8 : Influence du paramètre  $D/T_K$ . Les autres paramètres sont ceux de la fig. III.2





CHAPITRE IV

PROPRIETES DE TRANSPORT



#### IV-A - COEFFICIENTS DE TRANSPORT

Les propriétés de transport peuvent être exprimées en utilisant le temps de vie électronique, ou temps de relaxation, d'un électron de Bloch dont l'énergie est proche du niveau de Fermi. En principe, il faudrait en fait calculer explicitement une fonction de corrélation vitesse-vitesse, ainsi que le nécessite le calcul rigoureux de la conductivité électrique du transport de chaleur ou encore du coefficient thermoélectrique. Vu que les variations du temps de relaxation avec l'énergie  $\epsilon$  et la température  $T$  sont souvent "gigantesques" lorsque  $\epsilon \sim T \sim T_K$ , la température de Kondo, nous soupçonnons que les corrections qu'apporterait une théorie de Kubo à une simple théorie d'équation de Boltzmann ne seraient que mineures.

Dans l'approximation du temps de relaxation, la conductivité électrique  $\sigma$ , le pouvoir thermoélectrique  $S$ , la conductivité thermique électronique sont données par (Ashcroft et Mermin, 1976) :

$$\sigma = \tilde{K}_0 \quad (IV.1)$$

$$S = - \frac{1}{|e|T} \frac{\tilde{K}_1}{\tilde{K}_0} \quad (IV.2)$$

$$k_e = \frac{1}{e^2 T} \left( \tilde{K}_2 - \frac{\tilde{K}_1^2}{\tilde{K}_0} \right) \quad (IV.3)$$

avec :



$$\tilde{K}_n = \int d\varepsilon \left( - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^n \sigma(\varepsilon) \quad (\text{IV.3})$$

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(k)) v^2(k) = 2 e^2 v^2(\varepsilon) \frac{NN(\varepsilon)}{\Omega} \tau(\varepsilon) \quad (\text{IV.4})$$

où  $NN(\varepsilon)/\Omega$  est la densité d'états totale par direction de spin et par unité de volume,  $v(\varepsilon) = \partial\varepsilon/\partial k$  est la vitesse électronique, dont nous négligeons les variations autour du niveau de Fermi,  $\tau(\varepsilon)$  est le temps de relaxation.

Nous définissons les intégrales à calculer  $K_n$  :

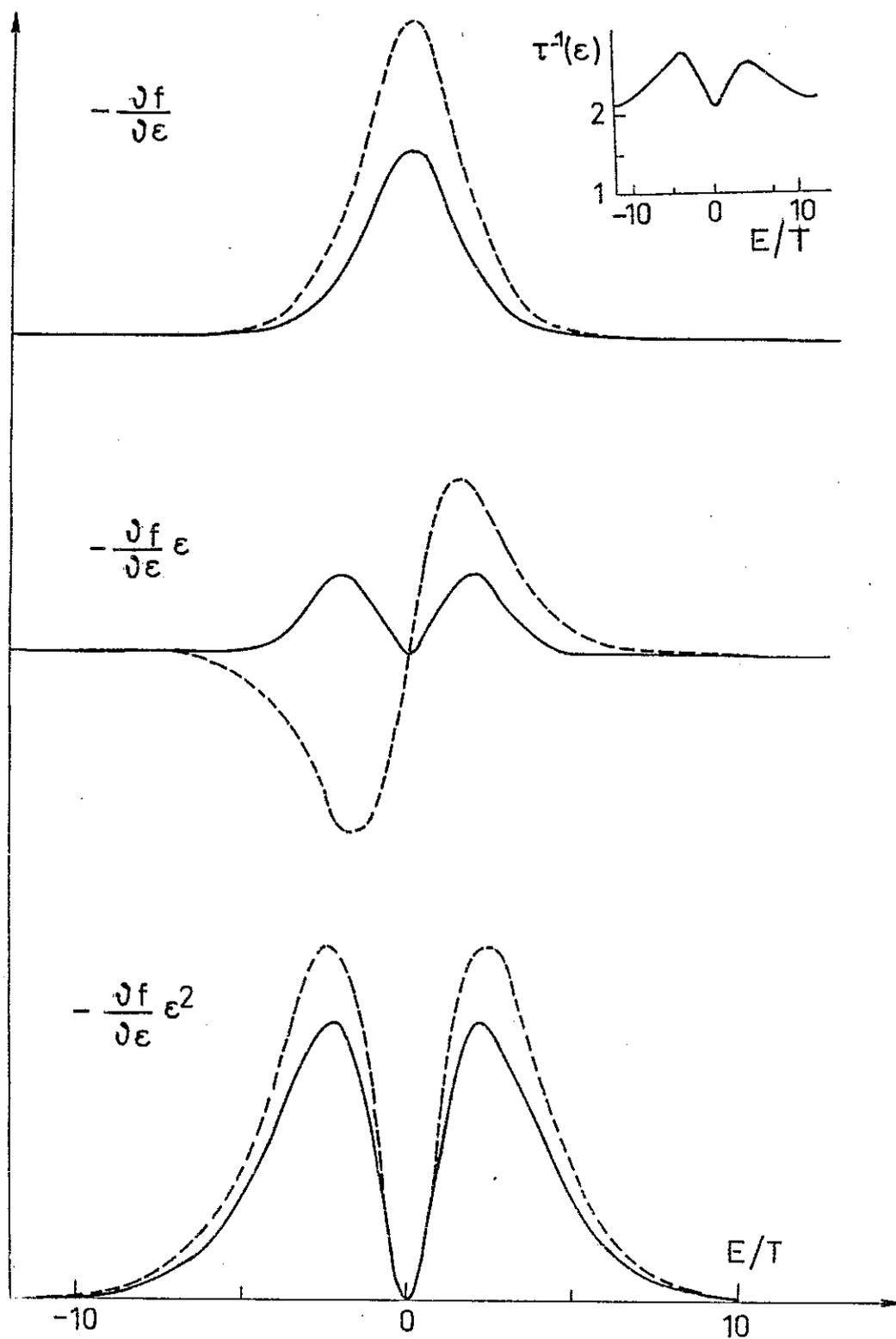
$$\tilde{K}_n = 2 e^2 v^2 \frac{NN(0)}{\Omega} K_n \quad (\text{IV.5})$$

$$K_n = \int d\varepsilon \left( - \frac{\partial f}{\varepsilon} \right) \varepsilon^n \tau(\varepsilon) \quad (\text{IV.6})$$

Ces équations sont données dans l'approximation du temps de relaxation, lorsque les dégradations des courants électroniques et thermiques se font de la même façon, ce qui a lieu pour les diffusions élastiques. Nous supposons que l'erreur n'est pas importante si on applique ces relations dans notre cas, où les électrons de conduction échangent de l'énergie avec les niveaux 4f de champ cristallin.

Les intégrales  $K_n$  sont sensibles au comportement de  $\tau(\varepsilon)$  à différentes énergies, suivant la valeur de  $n$ . Ainsi  $K_0$  est essentiellement  $\tau(0)$  (ce qui est exact à  $T = 0$ ), tant que  $\tau(\varepsilon)$  ne varie pas trop rapidement autour de 0 ;  $K_1$  est sensible uniquement à la partie antisymétrique de  $\tau(\varepsilon)$ , il dépend de la pente de  $\tau(\varepsilon)$  à l'origine, alors que pour  $K_2$ , c'est la courbure à l'origine qui compte.

Fig. IV.1 : Variation des fonctions  $(-\partial f/\partial \epsilon)$ ,  $(-\partial f/\partial \epsilon)\epsilon$ ,  $(-\partial f/\partial \epsilon)\epsilon^2$  (traits pleins). En pointillés, les mêmes fonctions multipliées par  $\tau^{-1}(\epsilon)$  calculé au chapitre III (voir insert).



Ceci n'est vrai qu'en première approximation, car le comportement de  $\tau(\varepsilon)$  à plus hautes énergies peut jouer un rôle important, conduisant par exemple à un P.T.E. de signe contraire de ce que l'on pourrait attendre de la pente de  $\tau(\varepsilon)$  à 0. La figure IV. 1 schématise l'influence du terme  $(-\partial f/\partial \varepsilon)\varepsilon^n$ , avec un maximum à 2,4 T pour  $n = 2$  et montre aussi les résultats dans l'exemple particulier d'un temps de relaxation obtenu au chapitre précédent.

La figure IV.1 permet de visualiser le fait que les  $K_n$  donnent des renseignements sur  $\tau(\varepsilon)$  à différentes énergies. Cela constitue un exemple montrant comment un spectre en énergie, variant lui-même avec T, peut être ausculté par des mesures macroscopiques de transport. Bien entendu, l'ouverture de la fenêtre de Fermi étant de quelques kT, cela donne une résolution naturelle à cette spectroscopie par le transport.

La position de l'intervalle auscultable, à cheval sur la surface de Fermi, est tout à fait adaptée à l'observation des résonances dynamiques de l'effet Kondo. A ce jour, les deux méthodes de spectroscopie directe les plus sollicitées, PES et BIS (Gunnarsson et Schönhammer, 1983) n'ont pas la résolution requise pour les systèmes Kondo les plus nets, résolution de l'ordre de quelques meV.

\* Rapport de Lorentz :

Il est défini par

$$L(T) = \frac{ke}{\sigma T} = \frac{1}{e^2 T^2} \left( \frac{K_2}{K_0} \right) \cdot S^2 \quad (IV.7)$$

Le terme de pouvoir thermoélectrique  $S^2$  est généralement négligeable mais nous en tenons tout de même compte. Si  $\tau(\varepsilon)$  est constant, on a :

$$L(T) = L_0 = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (\text{IV.8})$$

$L_0$  est le rapport de Lorentz-Sommerfeld. Dans le cas  $\tau(\varepsilon)$  constant, la conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique. C'est la loi de Wiedemann-Franz, qui n'est donc plus vérifiée lorsque  $\tau(\varepsilon)$  varie avec  $\varepsilon$ .

Pour discuter les résultats expérimentaux sur la conductivité thermique, on est généralement confronté au problème initial de séparer la contribution électronique de celle des phonons (sans parler d'autres contributions éventuelles, paramagnons ou ondes de spin). La loi de Wiedemann-Franz est souvent supposée être vérifiée, et la contribution électronique extraite par ce moyen. Nous voulons voir ici ce qu'il en est dans le modèle étudié, et la grandeur intéressante pour nous sera donc  $L(T)/L_0$ .

#### IV-B - EXPRESSION SIMPLIFIEE DE $\tau^{-1}(\epsilon)$

Pour calculer les intégrales  $K_n$ , il est hors de question d'utiliser la formule compliquée du chapitre précédent (III.6.7) donnant  $\tau^{-1}(\epsilon)$ . Nous chercherons plutôt à reproduire  $\tau^{-1}(\epsilon)$  par une fonction analytique simple  $\tau^{-1}(\epsilon)$  qu'on pourra inverser et intégrer facilement. Nous choisisons la fonction à 2 pôles complexes suivants :

$$\tau^{-1}(\epsilon) = -A \operatorname{Im} G(\epsilon), \quad (\text{IV.9})$$

$$G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_B + i\Delta_B - \Sigma^2 / (\epsilon - \epsilon_L + i\Delta_L)} \quad (\text{IV.10})$$

Cet ansatz n'est pas approprié pour les hautes énergies, vue la forte décroissance en  $1/\epsilon^2$  de  $\tau^{-1}$ . Cela est sans importance, puisque nous avons vu dans la section précédente que le transport électronique n'est sensible aux variations de  $\tau^{-1}(\epsilon)$  que dans une fenêtre de quelques T. Il faut toutefois souligner que pour la conductivité thermique, et donc pour le rapport de Lorentz, l'effet des queues (fig. IV.1) est quand même important, jusqu'à  $\sim 10$  T. Avec l'ansatz (IV.9), on ne pourra bien reproduire cette zone qu'au détriment de la zone centrale, ou alors ajouter un troisième pôle dans la fonction. Nous avons jugé préférable de ne pas alourdir les calculs, quitte à moins bien reproduire le rapport de Lorentz. Il faudra alors estimer l'erreur commise.

Il convient de souligner aussi que la fonction  $\tau^{-1}(\epsilon)$  admet au plus trois extrema et ne peut donc prétendre reproduire les situations complexes évoquées au chapitre III, telles le cas d'un champ cristallin hexagonal à  $T \leq \Delta_{cc}$  (fig. III.6) ou encore le cas cubique à  $T \leq \Delta_{cc}/10$  (fig. III.2 et 3), c'est-à-dire au dessous de la

température où l'effet Kondo sur le doublet (ou quadruplet) fondamental est susceptible de se manifester. Il faut dire qu'à ces températures la fenêtre de Fermi ne contient que la résonance liée au multiplet fondamental, les satellites étant trop loin en énergie. On pourrait donc traiter ce cas comme le cas  $\Delta_{cc} = 0$ , mais avec une dégénérescence fondamentale réduite.

On peut re-écrire  $\tau^{-1}(\varepsilon)$  :

$$\tau^{-1}(\varepsilon) = \left[ \tau_0(\varepsilon_B) \cdot \left( 1 + \varepsilon^2(B) + X \cdot \frac{1 + X - \varepsilon^2(B) - 2\varepsilon(B)\varepsilon(L)}{1 + X + \varepsilon^2(L)} \right) \right]^{-1} \quad (\text{IV.11})$$

$$\tau_0(\varepsilon_B) = \Delta_B/A$$

$$\varepsilon(B) = (\varepsilon - \varepsilon_B)/\Delta_B \quad (\text{IV.12})$$

$$\varepsilon(L) = (\varepsilon - \varepsilon_L)/\Delta_L$$

$$X = \Sigma^2 / \Delta_L \Delta_B$$

Pour déterminer les paramètres, se pose d'emblée l'épineux problème du choix des critères de fit. Il est possible en effet de reproduire différentes caractéristiques, telles la valeur, la pente ou la courbure à l'origine, la position des extrema, les valeurs de ceux-ci, etc. Gardant en tête les remarques notées plus haut, nous adopterons la procédure suivante :

i) Le premier pôle de la fonction  $G(\varepsilon)$ , obtenu pour  $\Sigma^2 = 0$ , représentera la situation à  $\Delta_{cc} = 0$ . Les constantes  $\tau_0(\varepsilon_B)$ ,  $\varepsilon_B$  et  $\Delta_B$  seront déterminées en fittant les points à  $\varepsilon = 0$  et  $\varepsilon^\pm = \pm 2,4 T$  (l'énergie à  $2,4 T$  correspond au maximum de l'intégrand figurant dans le calcul de la conductivité thermique (fig. IV.1)). Les équations sont trivialement données en termes de  $\tau_0(\varepsilon)$ , le temps de relaxation en l'absence de champ cristallin :

$$\varepsilon_B = -\frac{1}{2} \varepsilon^+ \left[ \tau_o(\varepsilon^+) - \tau_o(\varepsilon^-) \right] \cdot \frac{\tau_o(\varepsilon^+) + \tau_o(\varepsilon^-) - 2\tau_o(0)}{2(\varepsilon^+)^2} \quad (\text{IV.13})$$

$$\Delta_B = \frac{2(\varepsilon^+)^2 \tau_o(0)}{\tau_o(\varepsilon^+) + \tau_o(\varepsilon^-) - 2\tau_o(0)} - \varepsilon_B^2 \quad (\text{IV.14})$$

$$\bar{\tau}_o(\varepsilon_B) = \Delta_B^2 \cdot \frac{\tau_o(\varepsilon^+) + \tau_o(\varepsilon^-) - 2\tau_o(0)}{2(\varepsilon^+)^2} \quad (\text{IV.15})$$

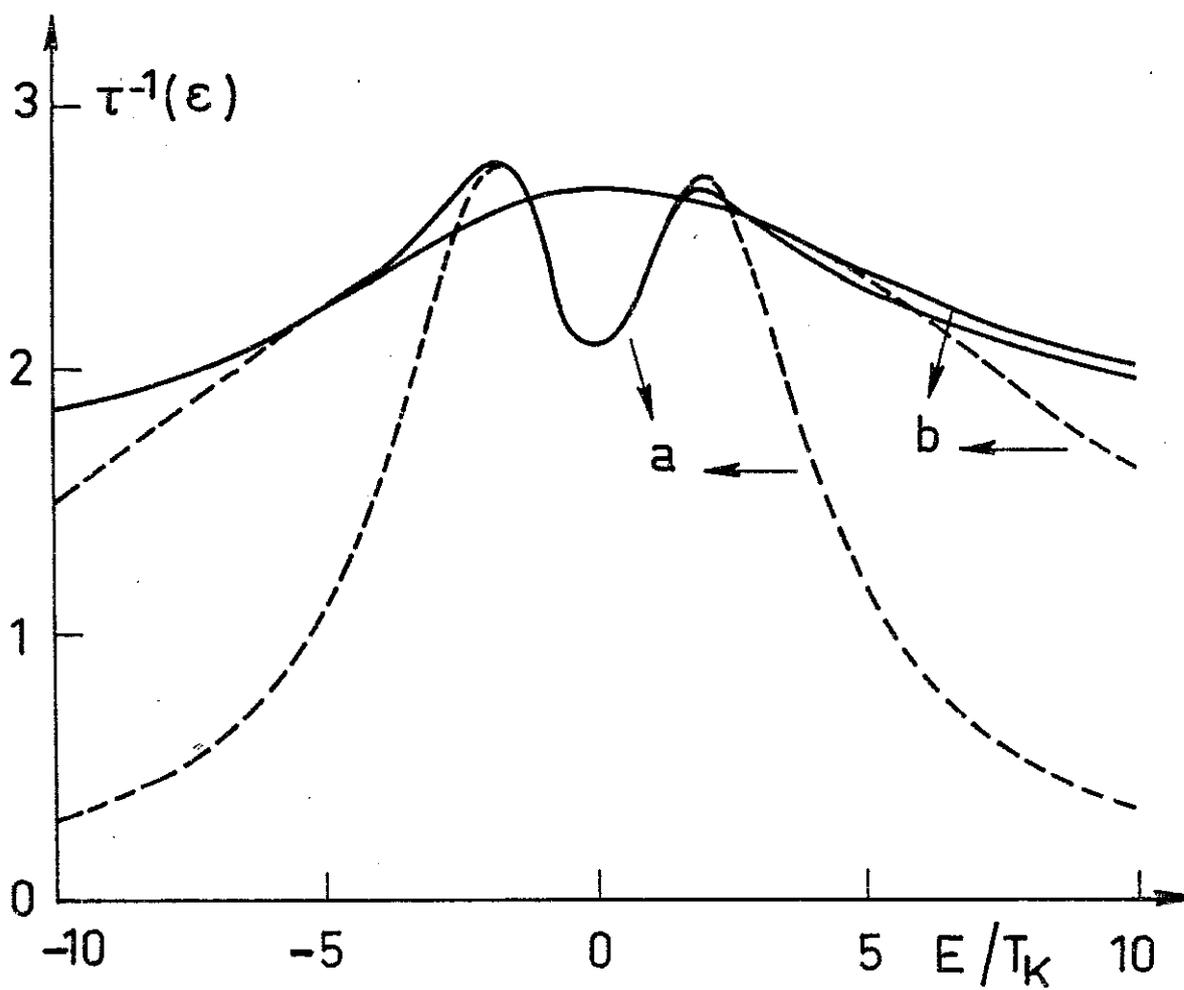
ii) Ces points étant acquis, les trois autres paramètres serviront à décrire l'influence du champ cristallin. Pour cela, nous reproduisons les points à  $\varepsilon_B$  et  $\varepsilon^\pm = \pm 2,4 \text{ kT}$ . Avec les notations suivantes :

$$t(\varepsilon) = \frac{\bar{\tau}(\varepsilon) - \bar{\tau}_o(\varepsilon)}{\bar{\tau}_o(\varepsilon_B)} \quad (\text{IV.16})$$

$$\varepsilon^\pm(L) = \frac{\varepsilon^\pm - \varepsilon}{\Delta_L} \quad (\text{IV.17})$$

$$\varepsilon^\pm(B) = \frac{\varepsilon^\pm - \varepsilon_B}{\Delta_B}, \quad (\text{IV.18})$$

Fig. IV.2 : Comparaison entre  $z^{-1}(\epsilon)$  (trait plein) avec  $\bar{z}^{-1}(\epsilon)$  (pointillé), montrant le bon accord dans l'intervalle 3-4 T.



Le système à résoudre s'écrit :

$$t(\varepsilon_B) = X \cdot \frac{1 + X}{\left( \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_L}{\Delta_L} \right)^2 + 1 + X} \quad (\text{IV.19})$$

$$\varepsilon^\pm(L) = - \frac{X \cdot \varepsilon^\pm(B)}{t(\varepsilon^\pm)} \left[ 1 - \sqrt{\left( 1 - \frac{t(\varepsilon^\pm)}{X} \right) \left( 1 + \frac{t(\varepsilon^\pm)(1 + X)}{X(\varepsilon^\pm(B))^2} \right)} \right]$$

Une simplification importante est obtenue en notant que dans tous les cas qu'on peut rencontrer, l'asymétrie de la fonction est faible, c'est-à-dire  $\varepsilon_B - \varepsilon_L / \Delta_L \ll 1$ . On obtient alors simplement :

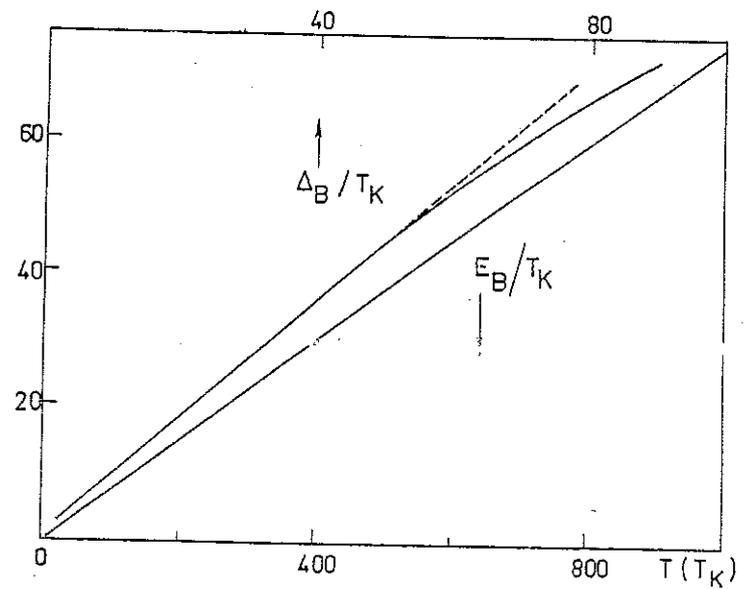
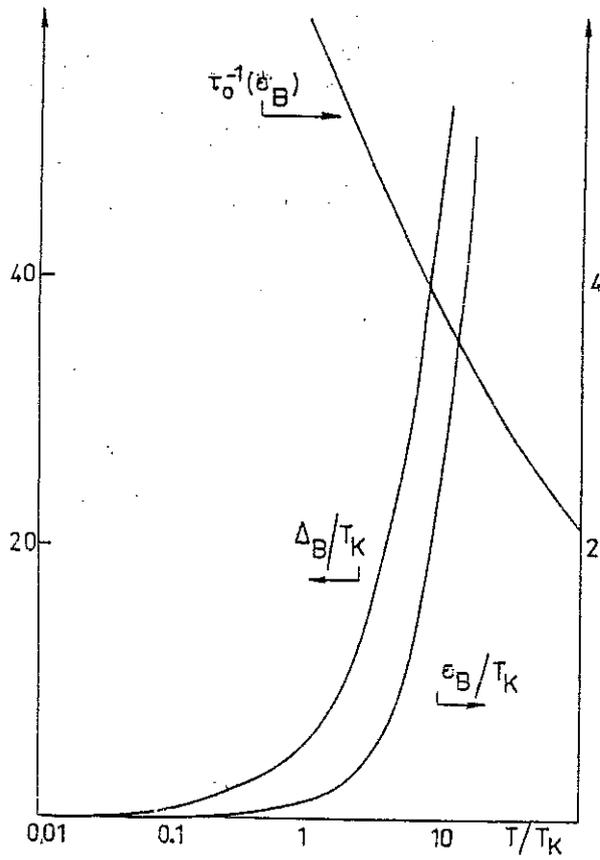
$$X = t(\varepsilon_B) = [\tau(\varepsilon_B) - \bar{\tau}_0(\varepsilon_B)] / \bar{\tau}_0(\varepsilon_B) \quad (\text{IV.20})$$

$$\varepsilon_L = \varepsilon \frac{\varepsilon^+(L) + \varepsilon^-(L)}{\varepsilon^+(L) - \varepsilon^-(L)} \quad (\text{IV.21})$$

$$\Delta_L = \frac{\varepsilon^+ - \varepsilon_L}{\varepsilon^+(L)} \quad (\text{IV.22})$$

Le temps de relaxation  $\bar{\tau}^{-1}(\varepsilon)$  a été calculé avec cette méthode et la figure IV.2 montre la comparaison avec  $\tau^{-1}(\varepsilon)$ , le temps de relaxation obtenu à partir de la formule complète (III.67). On observe dans tous les cas un bon fit jusqu'à  $\varepsilon \sim 4$  à 5 T et on s'attend donc à reproduire correctement la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique mais moins bien le rapport de Lorentz, qui sera surestimé.

Fig. IV.3 : Paramètres obtenus pour  $\Delta_{cc} = 0$  avec l'ansatz IV.9.



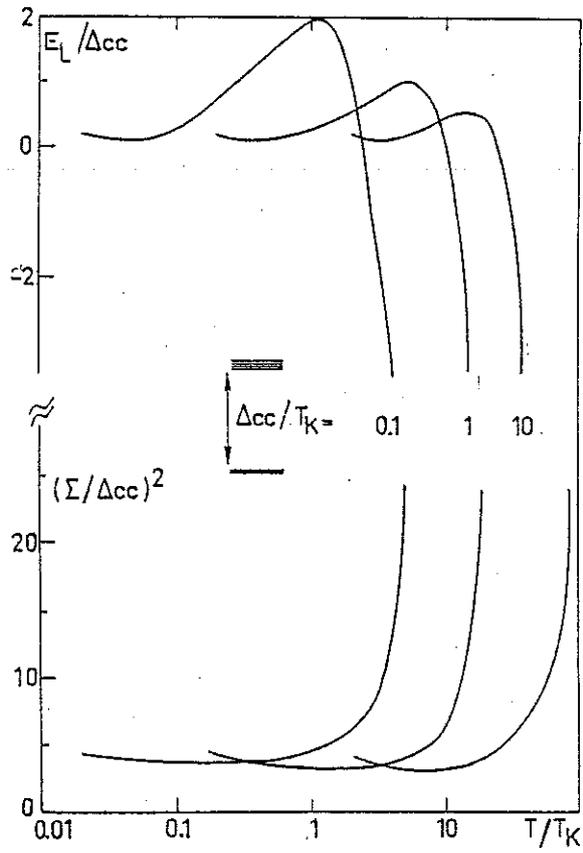
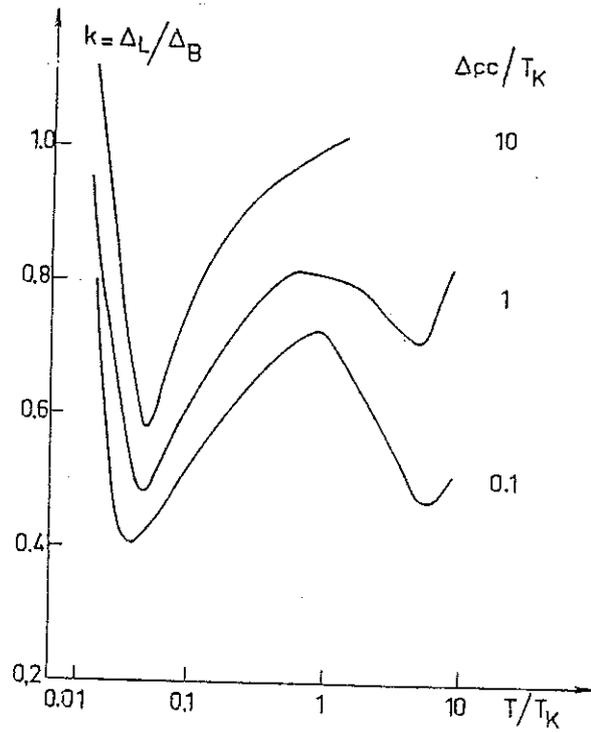


Fig. IV.4 : Paramètres obtenus pour différents  $\Delta_{cc}$  avec l'ansatz (IV.9).



Nous voulons voir maintenant les comportements de  $\varepsilon_B$ ,  $\Delta_B$  et  $\bar{\tau}_o^{-1}(\varepsilon_B)$ . La figure IV.3 montre les résultats obtenus et on constate que :

i) A hautes températures,  $\Delta_B$  est proportionnel à  $T$ ,  $\varepsilon_B$  à  $T^{3/2}$  et que  $\tau^{-1}(\varepsilon_B)$  décroît plutôt logarithmiquement.  $\varepsilon_B$  et  $\Delta_B$  peuvent être reproduits à hautes températures par :

$$\varepsilon_B \approx 3/40 T^{3/2} \quad (IV.23)$$

$$\Delta_B \approx 5 T \quad (IV.24)$$

ii)  $\varepsilon_B$  et  $\Delta_B$  vont vers zéro quand  $T \rightarrow 0$ , tandis que  $\bar{\tau}_o^{-1}(\varepsilon_B)$  diverge.

Le comportement ii) est évidemment pathologique, et nous verrons section IV.D comment on peut remédier à cela.

La figure IV.4 montre les valeurs de  $\varepsilon_L$ ,  $\Sigma^2$  et  $k = \Delta_L/\Delta_B$ . Il convient de noter que les valeurs prises par ces paramètres pour  $T \geq \Delta_{cc}$  n'ont aucune incidence sur  $\bar{\tau}^{-1}(\varepsilon)$ , puisque dans cette gamme de température, on est assuré d'avoir  $X = \Sigma^2/\Delta_L\Delta_B \rightarrow 0$  et  $\bar{\tau}^{-1}(\varepsilon)$  tend alors vers  $\bar{\tau}_o^{-1}(\varepsilon)$ , qui est le résultat en l'absence de champ cristallin.

On voit sur la figure IV.4 que toutes les courbes s'arrêtent à  $T \leq 0,2 \Delta_{cc}$ . En effet, au-dessous de cette température,  $\tau^{-1}(\varepsilon)$  présente une structure avec 3 maximums (section III.C) et nous avons dit plus haut que nous ne voulons pas reproduire cette situation.

Le calcul des intégrales  $K_n$  (IV.6) avec l'expression du temps de relaxation (IV.9) est fait en annexe III. Nous présentons maintenant les résultats.

## IV-C - RESULTATS

### \* Résistivité électrique

Elle est donnée en fait avec une bonne approximation par  $\tau^{-1}(0)$ . C'est parce que nous sommes intéressés avant tout par le pouvoir thermoélectrique, et aussi le nombre de Lorentz que nous avons mis sur pied l'ansatz (IV.9). Il est alors utilisé pour calculer aussi la résistivité.

La résistivité est portée fig. IV.5, pour  $\Delta_{cc} = 0$  ainsi que dans le cas d'un champ cristallin cubique avec le quartet  $\Gamma_8$  fondamental et  $\Delta_{cc} = T_K$  ou  $10 T_K$ . Au troisième ordre d'abord, on observe la lente remontée logarithmique quand la température décroît ; la résistivité ne sature pas puisque ce sont là des résultats en perturbation. Quand on branche un champ cristallin, on observe un maximum vers  $T \sim \Delta_{cc}$ , correspondant au dépeuplement des niveaux excités. Le quatrième ordre amplifie tout le phénomène, et n'est bien sûr négligeable que pour  $T \gg T_K$ .

Nous avons porté sur la même figure la résistivité calculée numériquement à partir de l'expression complète de  $\tau(\varepsilon)$  (III.67) dans le cas  $\Delta_{cc} = T_K$ . Cela donne la possibilité de vérifier que d'une part l'ansatz (IV.9) permet de reproduire remarquablement bien la résistivité, et que d'autre part, il s'amorce une remontée de résistivité à basses températures, correspondant à l'effet Kondo sur le multiplet fondamental, avec à nouveau une divergence à  $T = 0$ . Nous verrons dans la prochaine section comment extrapoler les résultats hautes températures vers  $T = 0$  et obtenir ainsi la saturation de la résistivité.

Fig. IV.5 : Résistivité (unité :  $2C/\pi \hbar N(0) \cdot 10^{-2}$ ) calculée au 3e et 4e ordre pour différents  $\Delta c$ . La courbe  $\bullet\bullet\bullet$  correspond à l'intégration numérique. Traits pleins : 4e ordre. Pointillé : 3e ordre.

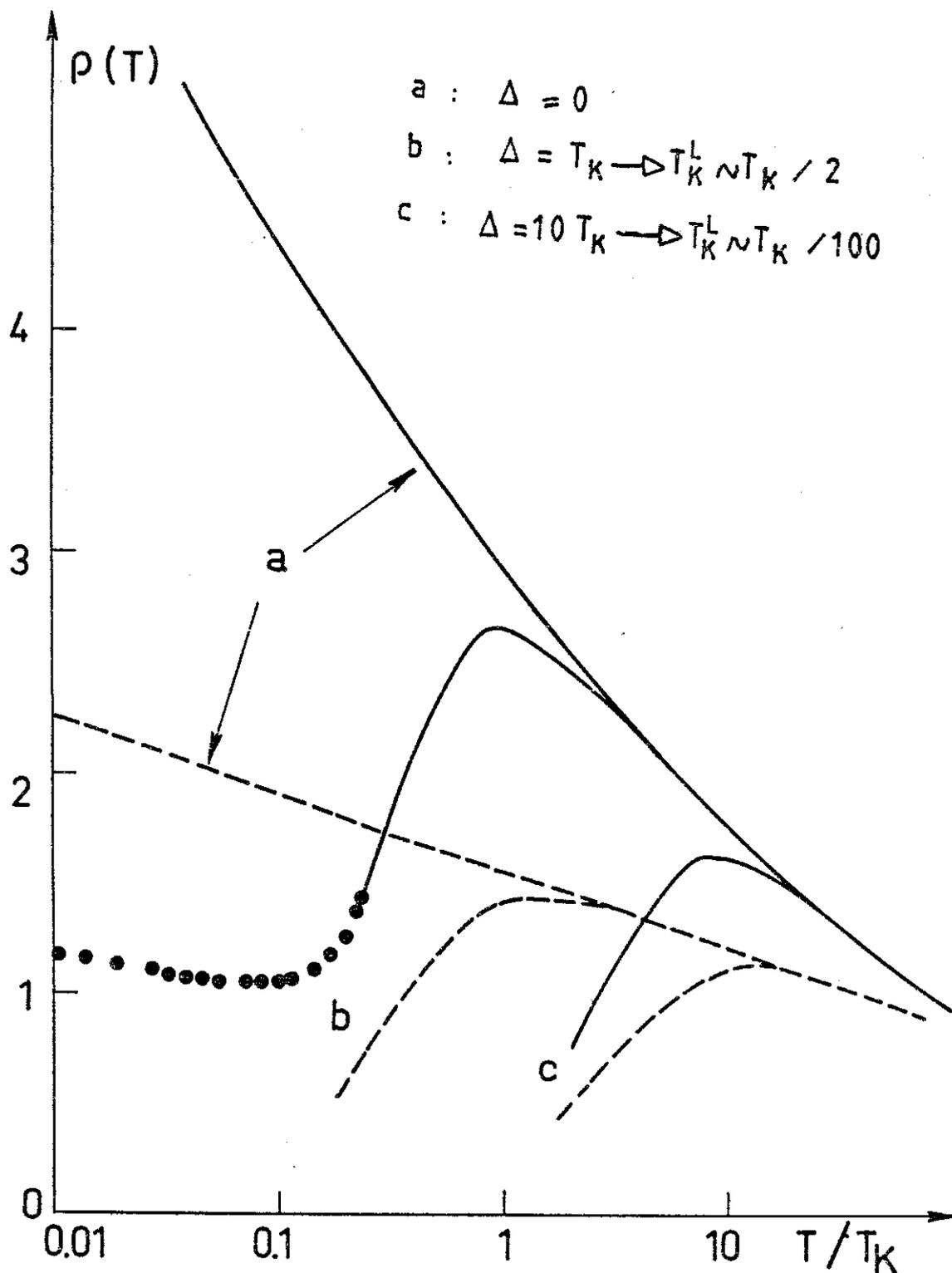
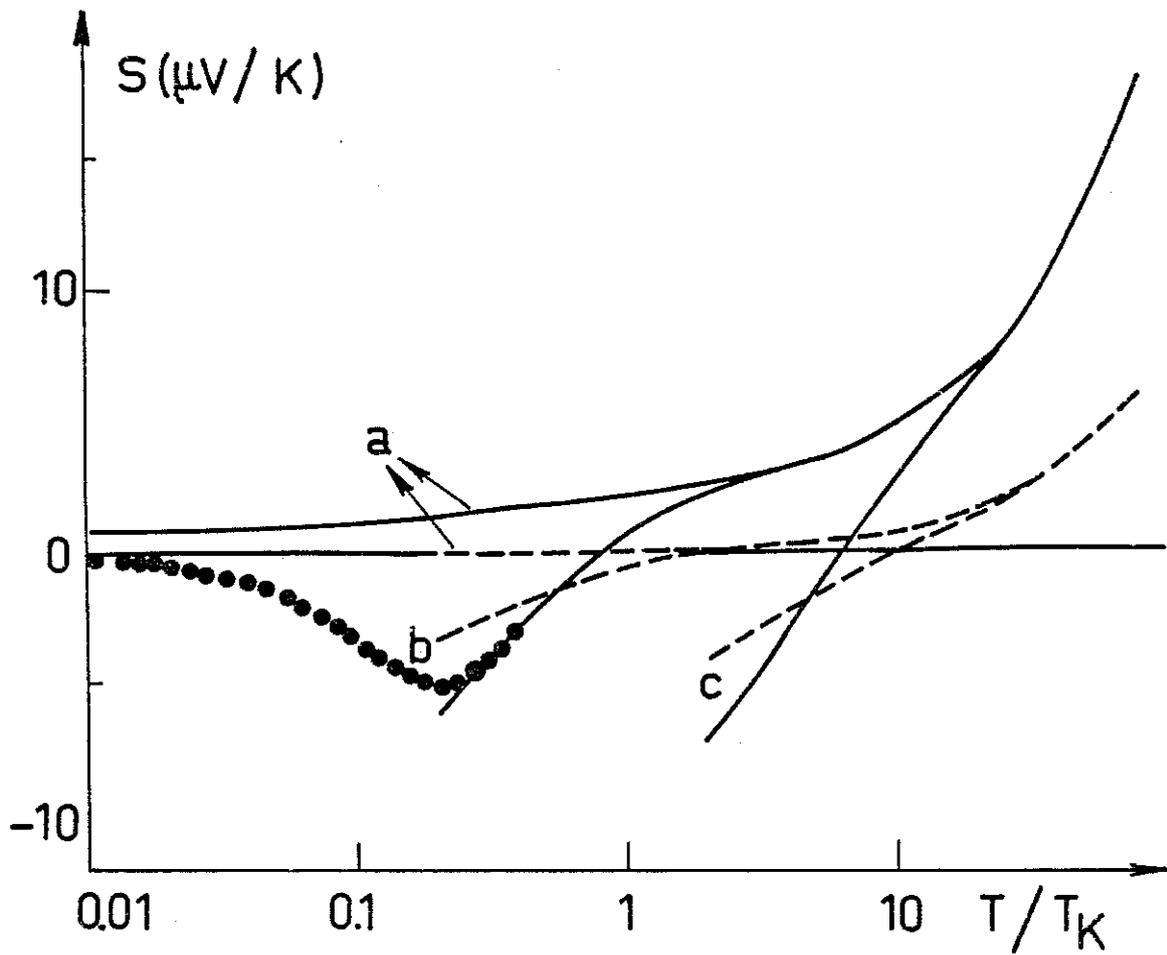


Fig. IV.6 : Pouvoir thermoélectrique au 3e et 4e ordre pour différents  $\Delta c$ . La remontée de P.T.E. n'est pas liée à l'effet Kondo, la courbe ●●● correspond à l'intégration numérique. Traits pleins : 4e ordre. Pointillé : 3e ordre.



a :  $\Delta = 0$

b :  $\Delta = T_K \rightarrow T_K^L \sim T_K / 2$

c :  $\Delta = 10 T_K \rightarrow T_K^L \sim T_K / 100$

\* Pouvoir thermoélectrique :

Le pouvoir thermoélectrique (P.T.E.)  $S$  est porté figure IV.6, avec les mêmes paramètres que pour la résistivité. En l'absence de champ cristallin, on observe au troisième ordre un P.T.E. pratiquement nul jusqu'à  $T \sim 10 T_K$ . La montée de P.T.E. qui s'en suit correspond en fait à un effet de bande qui n'est pas lié à l'effet Kondo. Dans les calculs, cela correspond aux fonctions  $h(\epsilon)$ , antisymétriques et variant à une échelle  $D$  ( $h(\epsilon) \propto \epsilon/D$ ).

Au quatrième ordre, on trouve un P.T.E. non nul, correspondant à un décalage de la fonction  $\tau^{-1}(\epsilon)$  vers les énergies positives. Le signe du P.T.E. à  $\Delta_{CC} = 0$  est positif, en accord avec les résultats obtenus en dehors de la série de perturbation (Maekawa et al., 1986 ; Bickers et al., 1985), mais avec une amplitude beaucoup plus réduite. Quand on branche le champ cristallin, le P.T.E. change de signe, à une température  $T \leq \Delta_{CC}$ , aussi bien au troisième qu'au quatrième ordre, et il est probable que l'effet se renforcera dans les termes suivants, conduisant à un P.T.E. négatif pour  $T \leq \Delta_{CC}$ . Ceci est en désaccord avec les résultats de Maekawa et al., qui ont détenu un P.T.E. toujours positif, avec éventuellement un creux qui se forme à  $T \leq T_K$ .

Un P.T.E. négatif a été obtenu par Bhattacharjee et Coqblin (1976) au troisième ordre, avec une amplitude géante ( $\sim 150 \mu\text{V/K}$ ). Cette situation était favorisée par un faible rapport  $D/T_K \leq 2$  ( $D/T_K = 1\,000$  dans notre cas ; voir aussi figure III.8) mais surtout, en nous plaçant dans les mêmes conditions, nous avons trouvé au troisième ordre, un P.T.E. beaucoup plus réduit (fig. IV.7). La différence s'explique par la façon de traiter les contributions au temps de relaxation du deuxième ordre ( $R$ ) et du troisième ordre  $S$ . En supposant  $R \gg S$ , ce qui n'est vrai qu'à  $T \gg T_K$ , et en écrivant  $(R + S)^{-1} = R^{-1}(1 - R^{-1}S)$ , on aboutit à un P.T.E. géant, ainsi que nous l'avons vérifié par une intégration numérique (fig. IV.7). Par contre, nous avons calculé le P.T.E. en prenant en compte tout le terme  $R + S$ , en utilisant l'ansatz (IV.9)

Fig. IV.7 : Pouvoir thermoélectrique au 3e ordre calculé avec les paramètres de Bhattacharjee-Coqblin (1976). (a) Correspond au calcul total de R + S. (b) : Correspond à l'approximation  $R \gg S$ .

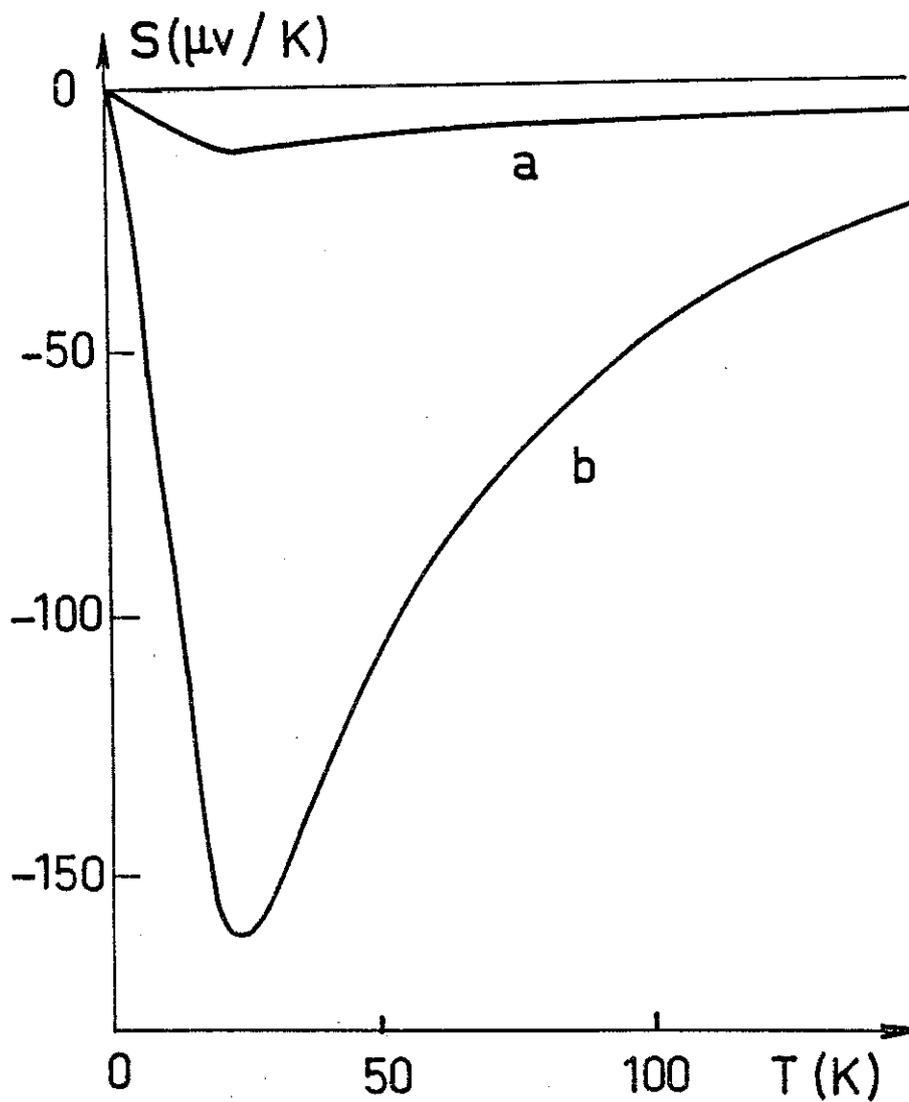
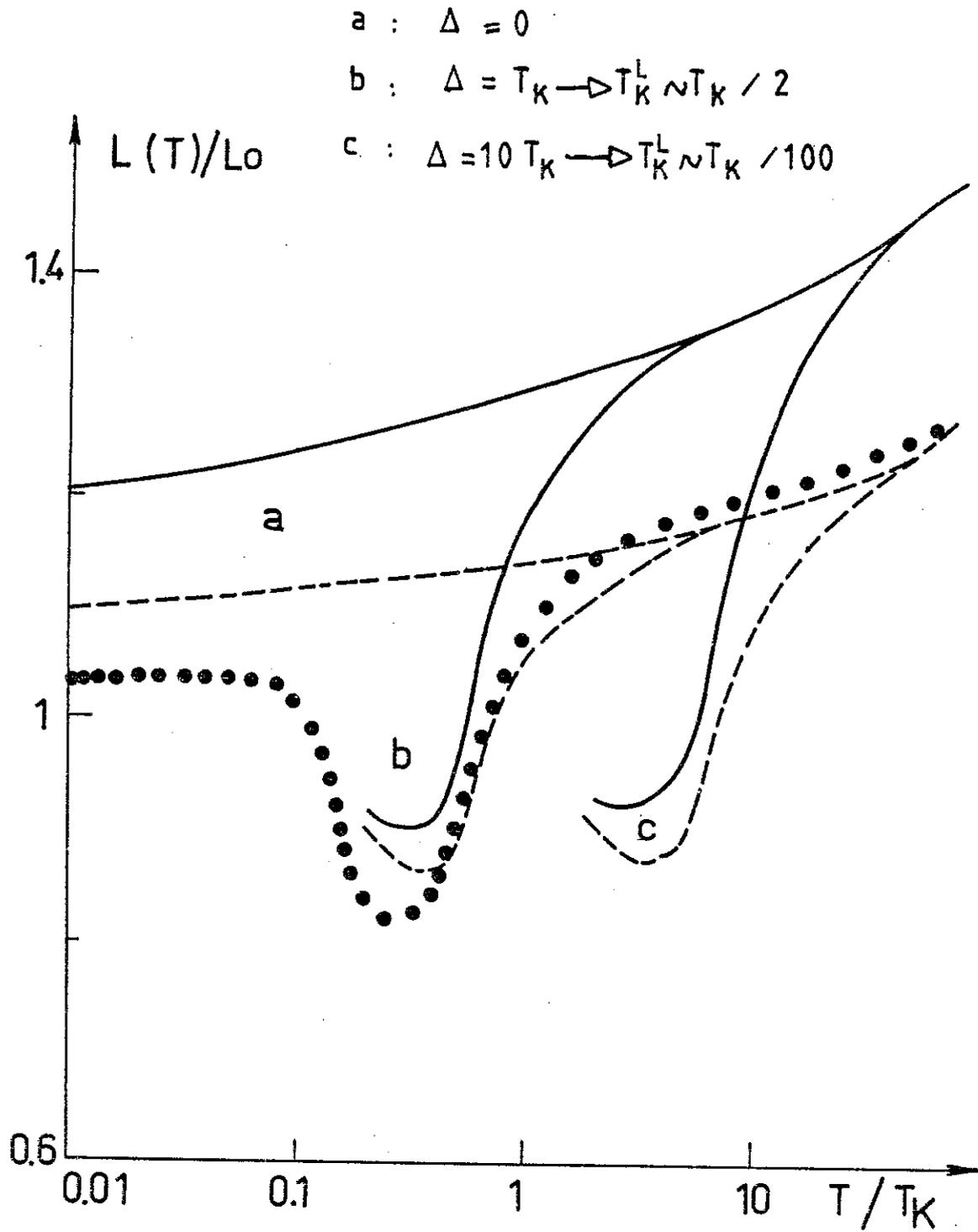


Fig. IV.8 : Nombre de Lorentz au 3e et 4e ordre pour différents  $\Delta c$ . La courbe en  $\bullet\bullet\bullet$  correspond à l'intégration numérique. Traits pleins : 4e ordre. Pointillés : 3e ordre.



ou encore une intégration numérique et nous avons trouvé un P.T.E. affaibli (fig. IV.7).

Revenant à la figure IV.6, on observe à nouveau un bon accord entre les résultats par l'ansatz (IV.9), et l'intégration numérique.

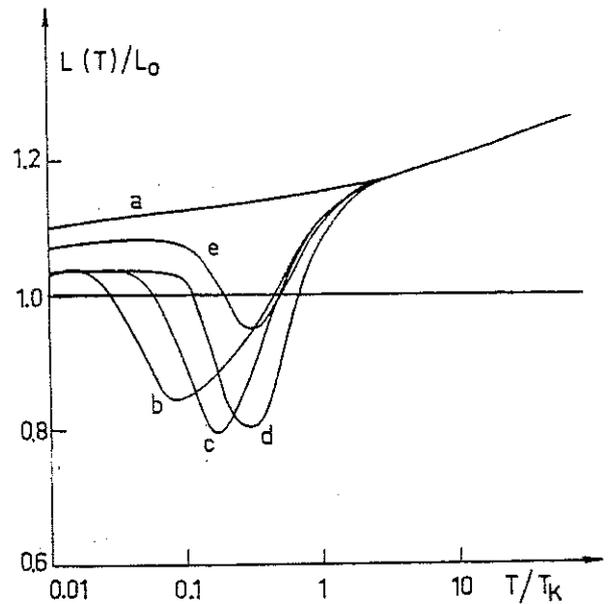
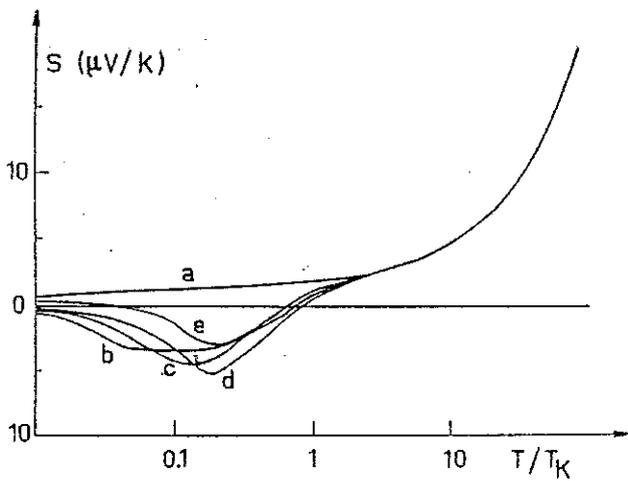
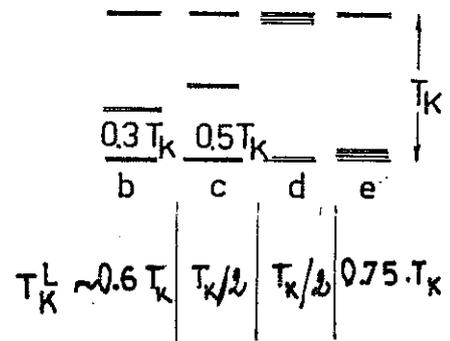
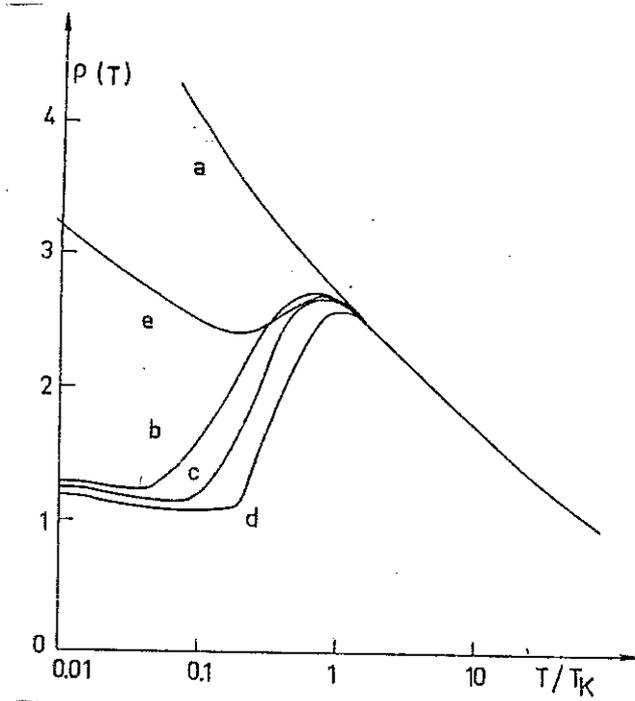
#### \* Rapport de Lorentz :

Le rapport de Lorentz  $L(T)$  (par rapport à sa valeur à  $T = 0$ , qui est le nombre de Sommerfeld  $L_0$ ) est porté fig. IV.8. Notons d'abord que cette fois-ci, les résultats avec l'ansatz (IV.9) et l'intégration numérique présentent une différence sensible (exemple du cas  $\Delta c c = T_K$ ). Ceci est à attribuer au comportement de  $\tau^{-1}(\varepsilon)$  à hautes énergies ( $5 T < \varepsilon < 10 T$ ) qui est mal reproduit par  $\bar{\tau}^{-1}(\varepsilon)$ . Ceci est sans influence sur la résistivité et le P.T.E. à cause des termes  $(-\partial f/\partial \varepsilon)$  et  $(-\partial f/\partial \varepsilon)\varepsilon$  mais joue cependant un rôle dans le cas de la conductivité thermique (fig. IV.1). Comme  $\bar{\tau}^{-1}(\varepsilon)$  est sensiblement inférieur à  $\tau^{-1}(\varepsilon)$  dans la région 5 - 10 T, il est normal que la courbe obtenue par intégration numérique soit en dessous de celle obtenue dans l'autre cas. A  $T/T_K = 10^{-2}$ ,  $L(T)/L_0$  n'a pas encore atteint la valeur 1 et ceci correspond au pic divergent à  $\varepsilon = 0$  dans la courbe  $\tau^{-1}(\varepsilon)$ , avec donc une concavité très forte.

On observe sur la figure IV.8 des variations de  $L(T)$  par rapport à  $L_0$  qui sont assez faibles, comparées à la situation où les phonons interviennent (600 % de variation, Peysson 1986). Des calculs précédents ont montré, en l'absence de champ cristallin, des variations du nombre de Lorentz vers  $T \sim T_K$  de l'ordre de 5 % (Tamarchenko et Terent'eva, 1975) ou 40 % (Suhl et Wong, 1967).

Le point important à noter est l'observation quand on branche le champ cristallin, d'une gamme de température où  $L(T)/L_0 < 1$ . Cela correspond à une courbure initiale positive pour  $\tau^{-1}(\varepsilon)$ . A noter que la température ( $T \leq \Delta c c$ ) pour laquelle  $L(T)$  est

Fig. IV.9 : Résistivité (unité :  $2C/\pi \hbar N(0) \cdot 10^{-2}$ ) , pouvoir thermoélectrique et nombre Lorentz calculs numériquement pour différentes configurations de champ cristallin.



voisin de  $L_0$  correspond au point de changement de signe du P.T.E. et du maximum de résistivité.

Nous voulons maintenant montrer les résultats numériques dans le cas de champs cristallins hexagonaux. Nous avons choisi des cas où le splitting total vaut  $\Delta_{cc} = T_K$  et nous avons porté les cas cubiques correspondants, ainsi que le cas  $\Delta_{cc} = 0$ , pour comparaison. Le fait d'avoir maintenant 3 doublets au lieu d'un doublet et d'un quadruplet ne produit pas un grand effet (fig. IV.9). On se concentrera dans la suite sur le cas cubique pour simplifier.

#### IV- D - REGIME $T \ll T_k$ - INTERPOLATION

Dans cette section, nous proposons une méthode permettant d'étendre les résultats précédents à la région basses températures. Pour cela nous utilisons l'expression exacte du  $\tau^{-1}(\epsilon)$  telle qu'elle résulte des propriétés de liquide de Fermi. Nous allons voir quelles sont les valeurs à  $T=0$ ,  $\Delta_{cc}=0$  et  $|\epsilon| \ll T_k$  des paramètres  $\Delta_B$ ,  $\epsilon_B$  et  $A$  de la fonction (IV 9) donnant ce  $\tau^{-1}(\epsilon)$ . (Nous omettons dorénavant la barre sur  $\tau^{-1}(\epsilon)$ ). Nous ferons ensuite une interpolation en deux étapes, introduisant  $\Delta_{cc} \neq 0$  et  $T \neq 0$  afin de rejoindre le régime de couplage faible. L'interpolation concerne essentiellement la position de pôles et la renormalisation de  $A(T)$ .

En l'absence de champ cristallin, nous posons toujours  $\Sigma = 0$ , tel que l'ansatz IV 9 se réduit à une lorentzienne :

$$\begin{aligned} \tau_0^{-1}(\epsilon) &= \tau_0^{-1}(\epsilon_B) \frac{\Delta_B^2}{(\epsilon - \epsilon_B)^2 + \Delta_B^2} \\ &= -\tau_0^{-1}(\epsilon_B) \Delta_B \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\epsilon - \epsilon_B + i \Delta_B} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV } 25)$$

A  $T=0$ , la position et la largeur de la résonance Kondo sont à des énergies comparables à  $T_k$  (Gunnarsson et Schonhammer 1983; Bickers et al. 1985), ce qui correspond ici à  $\epsilon_B \sim \Delta_B \sim T_k$ . Nous allons montrer que de plus :

$$\epsilon_B / \Delta_B = \operatorname{ctg}(\pi / N_f) \quad (= \sqrt{3} \text{ pour } N_f = 6) \quad (\text{IV } 26)$$

et que la valeur de  $A$ , donc  $\tau_0^{-1}(\epsilon_B)$  est fixée. Nous revenons pour cela au modèle d'Anderson,  $n_f < 1$ ; la densité d'états  $4f$ ,  $\rho_{4f}(\epsilon)$ , est proportionnelle à  $\tau^{-1}(\epsilon)$  (Langreth 1966; Kashiba et al. 1986) :

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(\epsilon) &= -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} T_{kk'} = -\frac{2}{\hbar} |V_{km}|^2 \sum \operatorname{Im} G_{f\lambda} \quad (2) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{km}|^2 \rho_{4f}(\epsilon) \end{aligned} \quad (\text{IV } 27)$$

La somme sur  $\lambda$  correspond aux différents canaux possibles. Ici on a  $N_f = 6$  canaux possibles et les  $G_{f\lambda}(\epsilon)$  sont identiques pour tout  $\lambda$ .

En utilisant (IV 25), on écrira  $G_{f\lambda}(\epsilon)$  sous la forme suivante :

$$G_{f\lambda}(\epsilon) = p. \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon - \epsilon_B + i \Delta_B} \quad (\text{IV } 28)$$

Par ailleurs,  $\rho_{4f}(\epsilon)$  à l'énergie de Fermi  $F_F = 0$  et à  $T = 0$  vérifie la relation exacte de liquide de Fermi suivante (Gunnarsson et Schonhammer 1983) :

$$\rho_{4f}(0) = \frac{N_f}{\pi \Delta_F} \cdot \sin^2 \left( \frac{\pi n_f}{N_f} \right) \quad (\text{IV } 29)$$

$\Delta_F$  est la largeur de Friedel. Une autre propriété d'un liquide de Fermi est donnée par (Langreth, 1966) :

$$\operatorname{Im} G_{f\lambda}^{-1}(0) = i \Delta_F \quad (\text{IV } 30)$$

En utilisant (IV 28, 29 et 30) on trouve  $\epsilon_B / \Delta_B = \sqrt{3}$ . Nous prenons  $\epsilon_B (T=0) = T_k$  (voir aussi Bickers et al. 1985) et donc  $\Delta_B (T=0) = T_k / \sqrt{3}$ . Pour rejoindre les résultats hautes températures des sections précédentes et les relations (IV 23 et IV 24), nous écrivons :

$$\epsilon_B / T_k = [ 1 + (3/40)^2 (T/T_k)^3 ]^{1/2} \quad (\text{IV } 31)$$

$$\Delta_B / T_k = (1/3 + 25 T^2)^{1/2} \quad (\text{IV } 32)$$

Pour déterminer  $\tau_0^{-1}(\epsilon_B)$ , nous écrivons  $\tau_0^{-1}(0)$  qui est essentiellement la résistivité, en termes de déphasage  $\delta_J$  :

$$\tau_0^{-1}(0) = \frac{2 Ci}{\pi h N(0)} \cdot \sin^2 \delta_J \quad (\text{IV } 33)$$

La variation avec la température de  $\delta_J$  a été étudiée par Souletie (1974), qui l'a reliée à celle de la susceptibilité magnétique.

Une variation linéaire pour  $\delta_J$ , avec (IV 29 et 30) donne une résistivité variant à basses températures en  $1 - AT^2$ .

En présence de champ cristallin, il n'y a pas de résultats analytiques simples que nous pouvons utiliser pour déterminer les 3 variables restantes  $\Sigma^2$ ,  $\Delta_L$ ,  $\mathcal{E}_L$ . Nous ferons les raisonnements suivants :

i) La variable  $\Sigma$  est liée à la séparation entre les deux pôles de l'ansatz (IV 9). Les sections précédentes ont montré (fig. IV 4) que pour  $T \ll T_k$  (où est la température Kondo "hautes températures") on a :

$$\Sigma = \sqrt{3} \Delta_{cc}$$

Il faut noter que la variation de  $\Sigma$  (ainsi que celle de  $\mathcal{E}_L$  et  $\Delta_L$ ) pour  $T > T_k$  n'a pas d'importance; il suffit que  $\Sigma^2 / \Delta_L \Delta_B$  diminue dans cette zone, cela assure que  $\tau^{-1}(\epsilon)$  rejoint  $\tau_0^{-1}(\epsilon)$  qui est le résultat sans champ cristallin.

ii) La variation de  $\Delta_L$  avec la température est montrée fig. IV 4, mais nous avons vu que l'influence de  $\Delta_L$  sur les propriétés de transport était minime. Nous prendrons  $\Delta_L = \Delta_B$ , ce qui correspond pour  $\tau^{-1}(\epsilon)$  à 2 lorentziennes avec différents poids.

iii) Finalement, nous considérons  $\mathcal{E}_L$  comme un paramètre et nous étudions 3 cas :  $\mathcal{E}_L = \mathcal{E}_B$ , 0,  $-\mathcal{E}_B$ .

Pour terminer, il faut déterminer la forme de  $\delta_J$  (IV 33). Nous utilisons le résultat de Hamann (1967) qui ne donne pas le bon comportement à basses températures puisque la saturation est logarithmique mais qui est valable à plus hautes températures :

$$\sin^2 \delta_J = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\text{Ln}(T/T_k)}{\sqrt{(\text{Ln } T/T_k)^2 + a_j}} \right) \quad (\text{IV } 34)$$

où nous avons déterminé  $a_j$  en comparant le développement hautes températures (IV 32) avec la série d'Abrikosov (III 72) :

Fig. IV.10 : Résistivité (unité  $2Cl/\pi \hbar N(0)$ ). a :  $\Delta_{cc} = 0$ . b :  $\Delta_{cc} = T_K/2$ .  
 c :  $\Delta_{cc} = T_K$ . d :  $\Delta_{cc} = 10 T_K$ . Sans indice :  $\varepsilon_L = \varepsilon_B$ . Indice prime :  $\varepsilon_L = 0$ .  
 Indice seconde :  $\varepsilon_L = -\varepsilon_B$ .

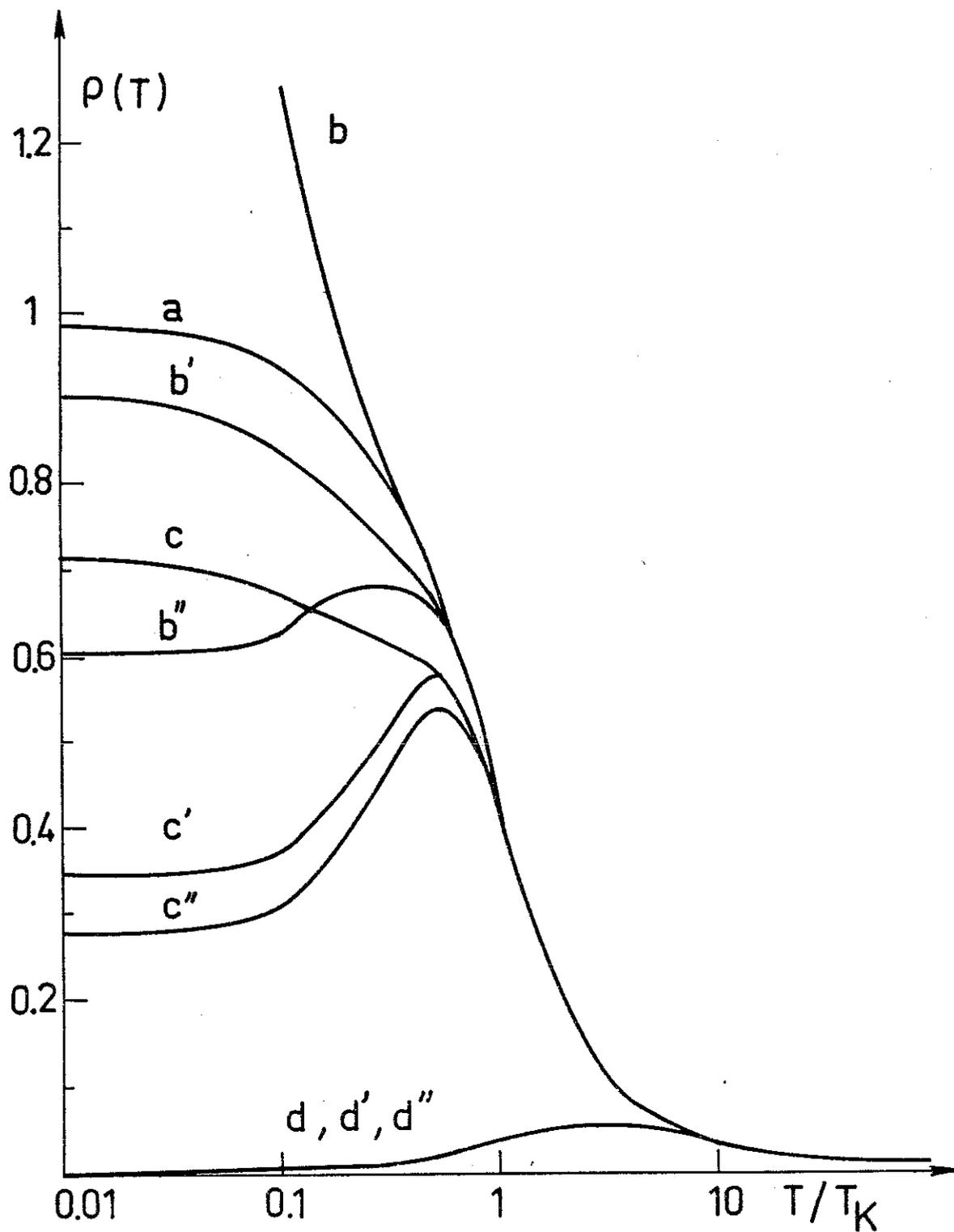
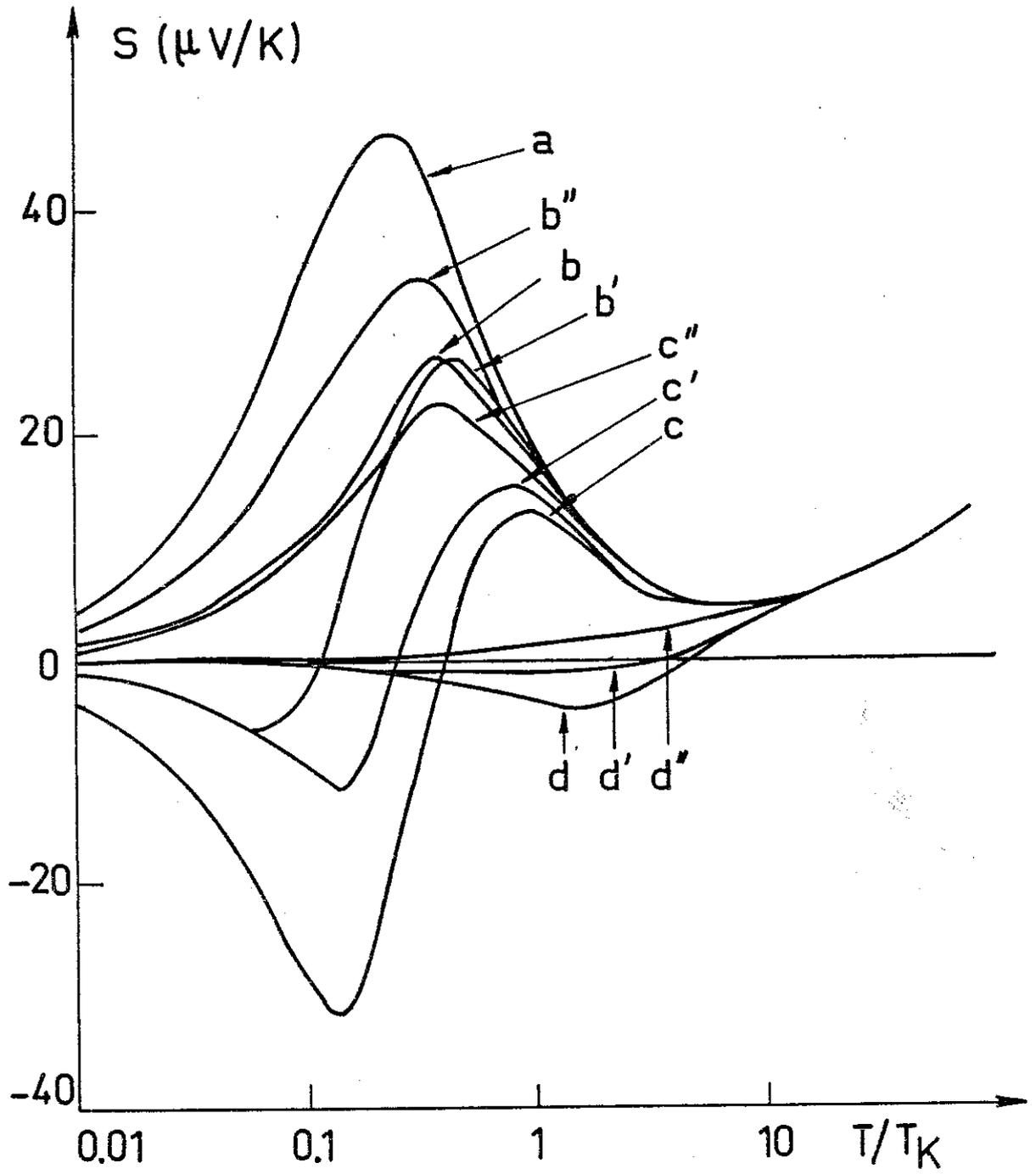


Fig. IV.11 : Pouvoir thermoélectrique. Mêmes notations que fig. IV.10.



$$a_j = \pi^2 \frac{(2j+1)^2 - 1}{(2j+1)^2} \frac{4}{(2j+1)^2}$$

Nous présentons maintenant les résultats. La résistivité électrique est portée fig. IV -10. Pour  $\Delta_{cc} = 0$  (courbe a), c'est essentiellement le résultat de Hamann. Quand on applique un  $\Delta_{cc} = T_K/2$  (courbes b), un maximum dans  $\rho(T)$  peut apparaître ou non suivant la valeur de  $\xi_L$ . A noter que les valeurs à  $T \ll T_K$  peuvent être supérieures à celles correspondant à  $\Delta_{cc} = 0$  (courbe b). Dans le cas  $\xi_L = \xi_B$ , on a la relation générale suivante à partir des résultats de l'annexe III:

$$\rho(\Delta_{cc}, T=0) = \rho(\Delta_{cc}=0, T=0) \cdot 4 \cdot \frac{4 + 9\Delta_{cc}^2}{(2 - 9\Delta_{cc}^2)^2 + 12}$$

Le P.T.E.  $S(T)$  est porté fig. IV 11. Quand  $\Delta_{cc} = 0$ , il est positif avec un maximum vers  $T_K/3$  dont la valeur est de  $\sim 40 \mu V/K$ , en accord qualitatif avec les résultats de Bickers et al. (1985), Maekawa et al. (1986). L'application d'un champ cristallin de plus en plus fort, à  $E_L$  fixe, fait diminuer le P.T.E. ( $\Delta_{cc} = T_K/2$ , courbe b), un minimum négatif apparaît, suivi d'un maximum positif ( $\Delta_{cc} = T_K$ , courbe c); enfin, le P.T.E. devient très faible et négatif ( $\Delta_{cc} = 10 T_K$ , courbe d). La remontée à hautes températures, déjà notée dans la section précédente, n'est pas due à l'effet Kondo.

Les résultats obtenus peuvent servir par exemple à l'analyse des courbes expérimentales du système  $Ce_x La_{1-x} Cu_2 Si_2$  (Aliev et al. 1984). Le rapport de Lorentz est présenté

Fig. IV.12 : Rapport de Lorentz. Mêmes notations que fig. IV.10.

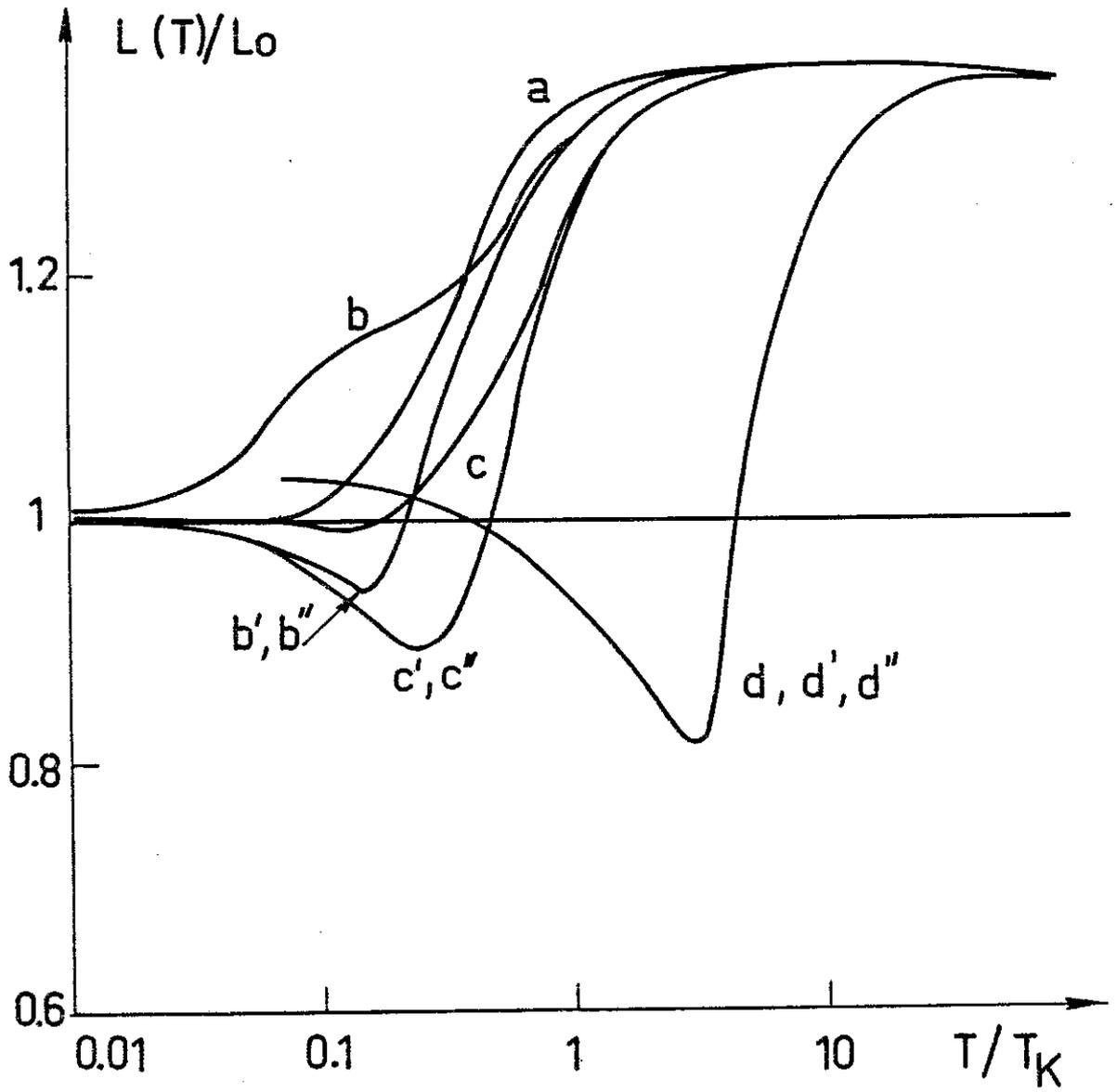


fig. 11.12 est toujours supérieur à  $L_0$  quand  $\Delta_{\alpha} = 0$ , puis un minimum apparait quand on augmente  $\Delta_{\alpha}$ . Les variations autour de  $L_0$  sont de l'ordre de 20 à 30% .

## IV E INFLUENCE D'UN POTENTIEL

Il s'agit d'ajouter dans l'expression de l'Hamiltonien ( III 1 ) un terme de potentiel direct  $H_v$

$$(IV 3) \quad H_v = \sum_{kk'm} \frac{V}{N} C_{k'm}^{\dagger} C_{km}$$

On peut traiter  $H_v$  en perturbation en même temps que le terme d'échange, ce qui a été fait au chapitre III. Nous voulons ici incorporer  $H_v$  à tous les ordres, et généraliser pour cela un résultat de Scotte ( 1968 ). On pose l'ansatz suivant pour la matrice T:

$$(IV 3) \quad T_{j,v} = T_v + \left( 1 / 1 - VF \right)^2 \tilde{T}_{j,v=0}$$

$T_{j,v}$  est la matrice T en présence du potentiel, mise sous la forme ( III 34 ), les indices n et q sont supprimés pour alléger l'écriture, F est la fonction ( III 43a ) et  $T_v$  la matrice diagonale associée à  $H_v$  seul, dont les éléments sont:

$$(IV 3) \quad T_v = \frac{1}{N} \frac{V}{1 - VF}$$

En mettant ( IV 32 ) dans les équations de Suhl ( III 32 ), on obtient après un petit calcul que  $\tilde{T}_{j,v}$  obéit aux mêmes équations que  $T_{j,v}$  pour  $V=0$ , à condition de remplacer la densité d'état  $N(\epsilon)$  par  $N(\epsilon) \left[ 1 / 1 - VF \right]^2$  ( Scotte 1968 ).

Ce résultat permet d'incorporer de manière simple le potentiel à tous les ordres. La méthode de Van Peski Tinbergen et Decker ( chap. III ) nous avait permis d'obtenir le temps de relaxation au quatrième ordre à partir de la matrice T au troisième ordre. On utilisera ici le théorème optique qui s'écrit ( Böhn 1979 )

$$(IV 3) \quad -\pi \sum_{a'} |T_{aa'}|^2 \delta(\epsilon_a - \epsilon_{a'}) = \text{Im} T_{aa}$$

ce qui permet d'obtenir ( $P_{aa'}$  : probabilité par unité de temps de passer de l'état  $|a\rangle$  à l'état  $|a'\rangle$ ) :

$$(IV\ 3) \quad \tau_a^{-1} = \sum_{a'} P_{aa'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a'} |T_{aa'}|^2 \delta(E_a - E_{a'}) = -\frac{2}{\hbar} \text{Im} T_{aa}$$

Explicitement, avec les notations du chapitre III,  $\tau^{-1}$  s'écrit, pour une concentration  $c_i$  en impuretés:

$$(IV) \quad \tau^{-1}(E) = -\frac{2c_i}{\hbar} \sum_{n\alpha} \langle n_\alpha \rangle \text{Im} T_{n\alpha n\alpha}(E + E_\alpha + i\delta)$$

Pour utiliser (IV 32), on se placera dans le cas d'un déphasage unique  $\delta_V(E)$ , défini par

$$(IV) \quad 1 - 2\pi i N(E) t_V(E + i\delta) = e^{2i\delta_V(E)}$$

ou encore  $\left( t_V(E + i\delta) = \frac{V}{1 - VF(E + i\delta)}; F(E + i\delta) - \bar{F}(E - i\delta) = -2\pi i N(E) \right)$

$$(IV) \quad \frac{1 - VF(E - i\delta)}{1 - VF(E + i\delta)} = e^{2i\delta_V(E)}$$

le déphasage  $\delta_V$  est une fonction de l'énergie, mais lentement variable; on prendra:

$$(IV) \quad \delta_V(E) = \delta_V(0) = \delta_V$$

On fait intervenir maintenant les expressions (IV 9, 27 et 28):

$$(IV\ 4) \quad \tau^{-1}(E) = -A \text{Im} G(E)$$

$$\tau^{-1}(\epsilon) = \tau_0^{-1}(\epsilon_B) \Delta_B \operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\epsilon - \epsilon_B - \Sigma^2 / (\epsilon - \epsilon_L)} \right)$$

$$= \frac{2 C i}{\pi \hbar N(\epsilon)} \sin^2 \delta_J \frac{E_B^2 + \Delta_B^2}{\Delta_B} \cdot \operatorname{Im} \left[ - \frac{1}{\epsilon - \epsilon_B - \Sigma^2 / (\epsilon - \epsilon_L)} \right]$$

On met (IV 32) dans (IV 36), avec (IV 40), on a

$$(IV 4) \quad \tau^{-1}(\epsilon) = \frac{2 C i}{\pi \hbar N(\epsilon)} \left[ (2j+1) \sin^2 \delta_V + \sin^2 \delta_J \frac{E_B^2 + \Delta_B^2}{\Delta_B} \operatorname{Im} \left( - e^{2i\delta_V} G(\epsilon) \right) \right]$$

$$= \tau_V^{-1} + \tau_G^{-1}(\epsilon)$$

Les intégrales de transport sont alors données par

$$(IV 4) \quad K_n^V = \int d\epsilon \left( - \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^n \left[ \tau_V^{-1} + \tau_G^{-1}(\epsilon) \right]^{-1}$$

Pour dégager l'essentiel, on considérera que le cas d'un potentiel important :  $\tau_V^{-1} \gg \tau_G^{-1}$

et on réécrit les  $K_n^V$  dans cette approximation

$$(IV 4) \quad K_n^V = \tau_V \int d\epsilon \left( - \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^n - \tau_V^{-1} \int d\epsilon \left( - \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^n \tau_G^{-1}$$

On obtient alors facilement les  $K_n^V$  et les coefficients de transport sont calculés (Annexe III).

Les premières courbes obtenues (non présentées) montrent (pour  $\delta_V = \pi/3$  ou  $\pi/2$ ) une réduction de tous les effets, en particulier sur  $S(T)$ .

## CONCLUSION

Le modèle de Cornut-Coqblin, bien adapté pour les composés avec du cérium, est utilisé. La matrice  $T_{kk'}$  de diffusion est calculé au 3° ordre en  $J$ , ce qui permet d'obtenir le temps de vie au 4° ordre. En l'absence de champ cristallin, l'apport essentiel du terme de 4° ordre est de provoquer une asymétrie pratiquement inexistante au 3° ordre, ce qui donne lieu à un P.T.E. positif. En présence de champ cristallin, le comportement est dominé par l'apparition de satellites par rapport à la résonance centrale.

Les propriétés de transport sont sensibles au comportement du temps de relaxation au voisinage de l'énergie de Fermi  $E_F$ . Dans un intervalle de quelques  $kT$  autour de  $E_F$ , nous avons reproduit le comportement du temps de relaxation en utilisant une expression à 2 pôles complexes. Cela permet de calculer d'une manière analytique simple les coefficients de transport.

On observe ainsi la compétition entre effet Kondo (P.T.E. positif) et champ cristallin (P.T.E. négatif). En particulier, nous avons noté en fonction de la température un changement de signe du P. T. E. à  $T_{\Delta_{cc}}$ , aussi bien au 3° ordre qu'au 4° ordre. A la même température, la résistivité présente un maximum et le rapport de Lorentz devient inférieur à  $L_0$ , la valeur de Sommerfeld.

Le domaine de validité de ces calculs concerne une zone  $T > T_K^H$ , la température de Kondo sans champ cristallin. En présence de champ cristallin,  $T_K$  peut être considérablement réduite par rapport à  $T_K^H$ .

Pour traiter la région  $T < T_K^H$ , des règles de somme pour un liquide de Fermi sont utilisées et une interpolation à travers le "cross-over" est proposée. Cette méthode très simple permet d'obtenir un P.T.E. géant, pouvant éventuellement changer de signe, ce qui pourrait s'appliquer au cas du  $CeAl_2$  ou du  $CeCu_2Si_2$ .

Le calcul simultané des trois coefficients de transport donne la possibilité d'une interprétation globale et cohérente des mesures de transport dans un système donné. Concernant le régime de couplage fort et avec notre approximation à deux pôles, nous traitons en principe uniquement le cas  $\Delta_{cc} < T_K^H$ . Mais nous avons souligné

que le cas de  $\Delta_{cc} \gg T_K^H$  correspond de nouveau à un effet Kondo pur sans champ cristallin, avec  $T_K^L$  et dégénérescence  $N_f$  réduites. Afin de tenir compte quantitativement du seul régime incertain,  $T_K^H < \Delta_{cc}$ , il serait intéressant de généraliser la méthode en adoptant un ansatz à 3 pôles complexes.

Dans les systèmes avec beaucoup de défauts ou carrément amorphes, notre analyse de l'influence d'un potentiel externe  $V$  a donné un résultat assez simple tel qu'une moyenne sur des distributions de  $V$  puisse être envisagée. L'effet de cohérence dans les monocristaux très purs sera aussi un régime à étudier avec la méthode des pôles.

## BIBLIOGRAPHIE



- ANDERSON P.W., 1961, Phys. Rev. 124, 41.
- ABRIKOSOV A.A., 1965, Physics 2, 5.
- ALIEV F.G., BRANDT N.B., MOSHCHALOV V.V., CHUDINOV S.M., 1984,  
J. Low Temp. Phys. 57, 61.
- ANDREJ N., FURUYA K., LOWENSTEIN J.H., 1983, Rev. Mod. Phys. 55,  
331.
- BARBARA B., ROSSIGNOL M.F., BOUCHERLE J.X., SCHWEIZER J.,  
BUEVOS J.L., 1979, J. Appl. Phys. 50, 3.
- BHATTACHARJEE A.K., COQBLIN B., 1976, Phys. Rev. B13, 3441.
- BENOIT A., BOUCHERLE J.X., FLOUQUET J., HOLTZBERG F.,  
SCHWEIZER  
J., VETTIER C., 1982, "Valence Instabilities", ed. by Wichterle P.,  
Boppart H. (North-Holland), p. 194.
- BICKERS N.E., COX D.L., WILKINS J.W., 1985, J. Magn. and Magn.  
Mat.  
47-48, 335.
- BOHM A., 1979, "Quantum mechanics" (Springer Verlag).
- BRANDT N.B., MSHCHALOV V.V., 1984, Adv. in Phys. 33, 373.
- COQBLIN B., BLANDIN, 1968, Adv. in Phys. 17, 281.
- COQBLIN B., SCHRIEFFER J.R., 1969, Phys. Rev. 185, 847.
- COLEMAN P., 1984, Phys. Rev. B29, 3035
- CORNUT B., COQBLIN B., 1972, Phys. Rev. B5, 4541.
- CZYCHOLL G., 1986, Phys. Rev. 143, 277.
- FRIEDEL J., 1958, Nuovo Cimento Suppl. 7, 287.
- FISCHER K., 1970, Springer Tracts Modern Physics 54, 1
- FRANZ W., STEGLICH F., WHOLLEBEN D., 1979, J. Physique 40, C5-  
342.
- GUESSOUS A., 1982, Thèse 3ème cycle, Grenoble.
- GUESSOUS A., MATHO K., MAZUER J., PALLEAU J., 1984, J. Non-  
Cryst. Sol. 65, 429.
- GUNNARSSON O., SCHONHAMMER K., 1983, Phys. Rev.. B28, 4315.

- HALDANE F. D. M., 1977, Phys. Rev. , B15 , 281
- HANZAWA K., YAMADA K., YOSIDA K., 1985, J. Magn. and Magn Mater. 47&48, 357
- JACCARD D., SIERRO J., 1982, "Valences Instabilities" Edité par Wachter et Boppart (North Holland) P.459
- KASHIBA S., MAEKAWA S., TAKAHASHI S., TACHIKI M., 1986, J. Phys. Soc. Japan 55, 1341
- KONDO J.,  
1964, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), 32, 37.  
1969, Solid State Physics, vol. 23, 183.
- LACROIX C.  
1982, J. Appl. Phys. 53, 2131.  
1987, J. Magn. and Magn. Mat. 63-64, 261.
- LACROIX C., CYROT M., 1979, Phys. Rev. B20, 1969.
- LAVAGNA M., 1983, Thèse d'Etat, Grenoble.
- LEE P.A., RICE T.M., SERFNE J.W., SHAM L.J., WILKINS J.W., 1986, Comments Cond. Mat. Phys. 12, 99.
- MAEKAWA S., KASHIBA S., TASHIKI M., TAKAHASHI S., 1986, J. Phys. Soc. Japan 55, 3194
- MULLER-HARTMANN E., 1984, "Moments formation in solids", ed. by Buyers, W.J.L.
- NAGAOKA Y., 1965, Phys. Rev. 138, A1112.
- NOZIERES P.,  
1974, J. Low Temp. Phys. 17, 31.  
1978, J. Physique 39, 1117.
- NOZIERES P., BLANDIN A., 1980, J. Physique 41, 193.
- SHOTTE D., 1968, Z. Physik. 212, 467
- SCHRIEFFER J.R., WOLFF P.A., 1966, Phys. Rev. 149, 491.
- SOULETIE J., 1975, J. Phys. F: Metal Phys. 5 , 329
- SUHL H., 1965, Phys. Rev. 138, A515.
- STEWART G.R., 1984, Rev. Mod. Phys. 56, 755.
- TSVELICK A.M., WIEGMANN P.B., 1983, Adv. Phys. 32, 453.
- YAMADA K., YOSIDA K., HANZAWA K., 1984 , Progr. Theor. Phys. 71 , 450
- WILSON K.G., 1975, Rev. Mod. Phys. 75, 773.

# ANNEXES



## - ANNEXE I -

Fonctions utilisées ; calcul pour une bande de conduction Lorentzienne.

\* Densité d'état par atome :  $N(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{D}{\varepsilon^2 + D^2}$

\* les calculs seront faits pour  $\text{Im } z < 0$ . les intégrales faisant intervenir la fonction  $\text{th} \frac{\beta\varepsilon}{2}$  seront calculées par la méthode des résidus en faisant la décomposition suivante :

$$\text{th} \frac{\beta\varepsilon}{2} = \frac{1}{i\pi} \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta\varepsilon}{2\pi}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{\beta\varepsilon}{2\pi}\right) \right]$$

où  $\Psi$  est la fonction digamma.

$$- F(z) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} = \frac{1}{z - iD}$$

$$h(\varepsilon) = \text{Re}(F(\varepsilon - i\delta)) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + D^2}$$

$$- R(z) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} H\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) = N(z) \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta z}{2a}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta z}{2a}\right) \right]$$

$$g(\varepsilon) = \operatorname{Re}(R(\varepsilon - i\delta)) = N(\varepsilon) \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta\varepsilon}{2a}\right) - \frac{1}{2} \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta\varepsilon}{2a}\right) - \frac{1}{2} \Psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{\beta\varepsilon}{2a}\right) \right]$$

Ces 2 fonctions complexes permettent d'exprimer la matrice  $T$  au 2<sup>o</sup> ordre. Pour passer à l'ordre mixte, il faut utiliser en plus deux séries de 4 fonctions :

$$F_F(z, -i\delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} F(\varepsilon - i\delta) = F^2(z) - \frac{F(z)}{2iD}$$

$$F_R(z, -i\delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} R(\varepsilon - i\delta) = R(z) [F(z) - F^*(z)] + F^*(z) R(-iD)$$

$$R_F(z, -i\delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} H\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) F(\varepsilon - i\delta) = F(z) R(z) - F(z) R(-iD)$$

$$R_R(z, -i\delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} H\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) R(\varepsilon - i\delta)$$

Cette dernière fonction est difficile à obtenir simplement.

En fait, nous n'avons besoin que de la partie réelle,

qui s'écrit :

$$- \operatorname{Re} [R_R(z, -i\delta)] = \frac{1}{2} * [R(\varepsilon)^2 + R^*(\varepsilon)^2 - R(i\delta) R^*(i\delta)]$$

125

Ecrivons la deuxième série de fonctions :

$$F_{F+F^*}(z, \Delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} [F(\varepsilon+\Delta-i\delta) + F(\varepsilon+\Delta+i\delta)]$$

$$= F(z) \cdot F(z+\Delta) + F(z) \cdot F^*(\Delta+i\delta) - F(z+\Delta) F^*(-\Delta+i\delta)$$

$$F_{R+R^*}(z, \Delta) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z-\varepsilon} [R(\varepsilon+\Delta-i\delta) + R(\varepsilon+\Delta+i\delta)]$$

$$= i \operatorname{Li} R(z+\Delta) \cdot \operatorname{Im}(F(z)) + 2 \operatorname{Re}[F^*(z) \cdot R(-\Delta+i\delta)]$$

$$R_{F+F^*}(z, \Delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon) H_{\frac{3}{2}}(\frac{\varepsilon}{2})}{z-\varepsilon} [F(\varepsilon+\Delta-i\delta) + F(\varepsilon+\Delta+i\delta)]$$

$$= 2 \operatorname{Re}(R(z) \operatorname{Re}(F(z+\Delta))) - 2 \operatorname{Re}(F^*(z+\Delta) R(-i\Delta-\Delta))$$

$$R_{R+R^*}(z, \Delta) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon) H_{\frac{3}{2}}(\frac{\varepsilon}{2})}{z-\varepsilon} [R(\varepsilon+\Delta-i\delta) + R(\varepsilon+\Delta+i\delta)]$$

Cette dernière fonction est difficile aussi à obtenir simplement, ainsi que sa partie réelle, qui est la quantité intéressante pour nous.

Nous ferons l'approximation suivante :

$$\int_{\delta}^{\infty} d\varepsilon \operatorname{Ln}(\varepsilon+i\delta) \cdot \frac{z}{z^2-\varepsilon^2} \approx \operatorname{Ln} 2\delta \int_{\delta}^{\infty} d\varepsilon \left( \frac{1}{z-\varepsilon} + \frac{1}{z+\varepsilon} \right) \quad (3.3)$$

qui permet d'écrire :

$$\operatorname{Re}(R_{R+R^*}(z, \Delta)) \approx R(z) \cdot R(z+\Delta) - \operatorname{Re}[R(\Delta)] * \operatorname{Re}[R(z+\Delta) - R(z)]$$

Explicitons l'équation (IV 67) :

$$C^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{N(\epsilon) \cdot C_i}{(L+1)} [R+S+S']$$

• Terme de 2<sup>o</sup> ordre

$R_K$ , qui représente le résultat à l'ordre de Born sécut,

$$R_K = \sum_m \left( |V^m|^2 - 2 \langle n_m \rangle V^m J^{mm} \right) + \sum_{mm'} \frac{\langle n_{m'} \rangle |J^{mm'}|^2}{1 - f_0 [1 - e^{\beta(E_m - E_{m'})}]}$$

Le terme, qui dépend de l'énergie  $\epsilon$  par l'intermédiaire de la fonction  $f_0$ , est paire en énergie.

• Terme de 3<sup>o</sup> ordre  
En utilisant les fonctions  $h(\epsilon)$  et  $g(\epsilon)$  définies dans (IV 43 a et b) :

$$S_K = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \left[ -6 J^{\alpha\alpha} (V^{\alpha\alpha})^2 h(\epsilon) - (J^{\alpha\alpha})^3 (h(\epsilon) - 2g(\epsilon)) \right. \\ \left. + V^{\alpha} \sum_{\alpha'} (J^{\alpha\alpha'})^2 (h(\epsilon + E_{\alpha'} - E_{\alpha}) - 2g(\epsilon + E_{\alpha'} - E_{\alpha})) \right] \\ + \sum_{m\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \left[ 2 (V^m)^3 h(\epsilon) + V^m (J^{m\alpha})^2 (h(\epsilon + E_{\alpha} - E_m) - 2g(\epsilon + E_{\alpha} - E_m)) \right. \\ \left. + 2 (J^{m\alpha})^2 \frac{V^{\alpha} h(\epsilon + E_{\alpha} - E_m) + V^m h(\epsilon)}{1 - f_0 [1 - e^{\beta(E_m - E_{\alpha})}]} \right] \\ + \sum_{m\alpha\alpha'} \langle n_{\alpha} \rangle \frac{(-J^{m\alpha} J^{\alpha\alpha'} J^{\alpha'm})}{1 - f_0 [1 - e^{\beta(E_m - E_{\alpha'})}]} (h(\epsilon + E_{\alpha'} - E_m) + 2g(\epsilon + E_{\alpha'} - E_m))$$

En négligeant les termes en  $\hbar$ , on trouve le résultat de  
Bernut - Copblin (1972) :

$$S_K = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle 2 (J^{\alpha\alpha})^2 g(\varepsilon)$$

127

$$+ \sum_{\alpha\alpha'} [ \langle n_{\alpha} \rangle - \langle n_{\alpha'} \rangle ] V^{\alpha} (J^{\alpha\alpha'})^2 2 g(\varepsilon + E_{\alpha'} - E_{\alpha})$$

$$- \sum_{m\alpha\alpha'} \frac{\langle n_{\alpha} \rangle J^{\alpha\alpha'} J^{\alpha\alpha'} J^{\alpha\alpha}}{1 - f_0 [1 - e^{\beta(E_m - E_{\alpha})}]} 2 g(\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m)$$

- Termes de 4<sup>o</sup> ordre

Il sera écrit sous la forme suivante:

$$S'_K = \text{~ (I)} + \sum_{m\alpha} \frac{\langle n_{\alpha} \rangle}{1 - f_0 [1 - e^{\beta(E_m - E_{\alpha})}]} \text{ (II)}$$

Dans (I) et (II) apparaissent de nouvelles fonctions qui seront définies plus loin.

(I) =  $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \end{array} \right.$

(I) et (II) font donc intervenir de nouvelles fonctions, ou parfois une nouvelle notation :

$$l(\varepsilon) = h(\varepsilon) - 2g(\varepsilon)$$

$$k(\varepsilon) = h(\varepsilon) + 2g(\varepsilon)$$

Ensuite,  $m(\varepsilon)$  étant une des fonctions  $h, g, l$  ou  $k$ , on définit :

$$h_m(\varepsilon) = \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} m(\varepsilon)$$

$$g_m(\varepsilon) = -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \frac{N(\varepsilon)}{z - \varepsilon} H(\varepsilon/2) m(\varepsilon)$$

$$l_m(\varepsilon) = h_m(\varepsilon) - 2g_m(\varepsilon)$$

$$k_m(\varepsilon) = h_m(\varepsilon) + 2g_m(\varepsilon)$$

⊕ Cette approximation n'est pas essentielle; elle permet d'alléger les calculs.

Il est à noter que le terme de 4<sup>o</sup> ordre a été obtenu avec l'approximation habituelle d'une densité variant lentement, c'est-à-dire  $N(\varepsilon + \Delta) \approx N(\varepsilon)$  où  $\Delta$  est l'énergie de champ cristallin. Les différentes fonctions peuvent être calculées pour une bande lorentzienne par exemple. Il est en fait préférable de calculer les fonctions complexes correspondantes (III 42 à 47) et de déterminer directement le temps de relaxation à partir de (III 66), où on prendra soin de séparer les différents ordres en  $V$  et  $J$ . L'approximation  $N(\varepsilon + \Delta) \approx N(\varepsilon)$  n'est alors plus utile.

$$\begin{aligned}
 (I) = & \sum_m (V^m)^4 \left[ h^2(\varepsilon) + 4 h h(\varepsilon) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \right] \\
 & - \sum_m \langle n_m \rangle 2 V^m (J^{mm})^3 \left[ 2 h h(\varepsilon) + 2 h h(\varepsilon) + h(\varepsilon) h(\varepsilon) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 + h \beta \frac{\varepsilon}{2} \right] \right] \\
 & - \sum_m \langle n_m \rangle 2 J^{mm} (V^m)^3 \left[ 8 h h(\varepsilon) + 2 h^2(\varepsilon) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \right] \\
 & + \sum_{m\alpha} \langle n_m \rangle (J^{mm})^2 (J^{m\alpha})^2 \left[ h h(\varepsilon, E_\alpha - E_m) + \frac{1}{2} h(\varepsilon) h(\varepsilon + E_\alpha - E_m) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\pi^2 N^2(\varepsilon)}{2} \left[ 1 + h \beta \frac{\varepsilon}{2} \right] \left[ 1 - h \beta \frac{\varepsilon}{2} (\varepsilon + E_\alpha - E_m) \right] \right] \\
 & + \sum_{m\alpha} \langle n_m \rangle (J^{m\alpha})^4 \left[ \frac{1}{4} h^2(\varepsilon + E_m - E_\alpha) + \frac{\pi^2 N^2(\varepsilon)}{4} \left[ 1 + h \beta \frac{\varepsilon}{2} (\varepsilon + E_m - E_\alpha) \right]^2 \right] \\
 & + \sum_{m\alpha} N^{\alpha 2} (J^{m\alpha})^2 \left[ \langle n_m \rangle \left[ h(\varepsilon) h(\varepsilon + E_m - E_\alpha) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 + h \beta \frac{\varepsilon}{2} (\varepsilon + E_m - E_\alpha) \right] \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + 2 h h(\varepsilon + E_m - E_\alpha, E_\alpha - E_m) \right] \right. \\
 & \quad \left. + \langle n_\alpha \rangle \left[ h(\varepsilon) h(\varepsilon + E_m - E_\alpha) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 - h \beta \frac{\varepsilon}{2} (\varepsilon + E_m - E_\alpha) \right] \right] \right. \\
 & \quad \left. + 2 h h(\varepsilon, E_m - E_\alpha) \right] \\
 & + \sum_{m\alpha} 2 V^m V^\alpha (J^{m\alpha})^2 \left[ \langle n_\alpha \rangle h h(\varepsilon + E_m - E_\alpha) + \langle n_m \rangle h h(\varepsilon + E_m - E_\alpha) \right] \\
 & - \sum_{m\alpha\alpha'} V^\alpha J^{m\alpha} J^{\alpha\alpha'} J^{\alpha'\alpha} \left[ \langle n_\alpha \rangle h h(\varepsilon + E_m - E_\alpha, E_\alpha' - E_m) + \langle n_m \rangle h h(\varepsilon + E_m - E_\alpha) \right]
 \end{aligned}$$

II) =

$$\begin{aligned}
 & (J^{m\alpha} V^\alpha)^2 \left[ h^2 (\varepsilon + E_\alpha - E_m) + 4/h (\varepsilon + E_\alpha - E_m) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \right] \\
 & + (J^{m\alpha} V^m)^2 \left[ h^2 (\varepsilon) + 4/h h (\varepsilon) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \right] \\
 & + 2 (J^{m\alpha})^2 V^m V^\alpha \left[ h h (\varepsilon, E_\alpha - E_m) + h h (\varepsilon + E_\alpha - E_m, E_m - E_\alpha) + h(\varepsilon) h(\varepsilon + E_\alpha - E_m) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \right] \\
 & - V^m J^{m\alpha} \sum_{\alpha'} J^{m\alpha'} J^{\alpha'\alpha} \left[ h(\varepsilon) R(\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 - H_h \frac{\beta}{2} (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) \right] \right. \\
 & \quad \left. + h R(\varepsilon, E_{\alpha'} - E_m) + R h (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m, E_m - E_{\alpha'}) \right] \\
 & - V^\alpha J^{m\alpha} \sum_{\alpha'} J^{m\alpha'} J^{\alpha'\alpha} \left[ h(\varepsilon + E_\alpha - E_m) R(\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) + \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 - H_h \frac{\beta}{2} (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) \right] \right. \\
 & \quad \left. + h R(\varepsilon + E_\alpha - E_m, E_{\alpha'} - E_\alpha) + R h (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m, E_\alpha - E_{\alpha'}) \right] \\
 & - J^{m\alpha} \sum_{\alpha'} V^{\alpha'} J^{m\alpha'} J^{\alpha'\alpha} \cdot 2 R h (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) \\
 & + (J^{m\alpha})^2 (J^{mm})^2 \left[ \frac{1}{2} R_p(\varepsilon) - \frac{\pi^2 N^2(\varepsilon)}{2} (1 - H_h \frac{\beta}{2}) \right] \\
 & + (J^{m\alpha})^2 (J^{\alpha\alpha})^2 \left[ \frac{1}{2} R_p(\varepsilon + E_\alpha - E_m) + \frac{\pi^2 N^2(\varepsilon)}{2} (1 - H_h \frac{\beta}{2} (\varepsilon + E_\alpha - E_m)) \right] \\
 & + (J^{m\alpha})^4 \left[ \frac{1}{2} R_p(\varepsilon, E_\alpha - E_m) + \frac{1}{2} R_p(\varepsilon + E_\alpha - E_m, E_m - E_\alpha) \right] \\
 & + J^{m\alpha} \sum_{\alpha' \alpha''} J^{m\alpha'} J^{\alpha' \alpha''} J^{\alpha'' \alpha} \left[ \frac{1}{2} R R (\varepsilon + E_{\alpha''} - E_m, E_{\alpha'} - E_{\alpha''}) + \frac{1}{2} R R (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m, E_{\alpha''} - E_{\alpha'}) \right] \\
 & + \sum_{\alpha' \alpha''} J^{m\alpha'} J^{\alpha' \alpha''} J^{m\alpha''} J^{\alpha'' \alpha} \left[ \frac{1}{2} R (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) R (\varepsilon + E_{\alpha''} - E_m) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \pi^2 N^2(\varepsilon) \left[ 1 - H_h \frac{\beta}{2} (\varepsilon + E_{\alpha'} - E_m) \right] \left[ 1 - H_h \frac{\beta}{2} (\varepsilon + E_{\alpha''} - E_m) \right] \right]
 \end{aligned}$$

## ANNEXE III

### • A - Intégrales $K_n$

Les intégrales  $K_n$  sont données par l'expression suivante

$$K_n = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n Z(E)$$

où  $f_1(E)$  est la fonction de Fermi-Dirac et  $Z(E)$  le temps de relaxation donné par ( ), qu'on peut ré-écrire :

$$Z(E) = \frac{Z_0(E_B)}{\Delta_B^2} \left[ E_B^2 - 2EE_B + C + \frac{A(E-E_L) + B}{(E-E_L)^2 + \Delta_L^2(1+X)} \right]$$

avec

$$A = -X \Delta_L (\Delta_L + \Delta_B) (E_L - E_B)$$

$$B = -X \Delta_L^2 \left[ (E_L - E_B)^2 - (\Delta_L + \Delta_B)^2 (1+X) \right]$$

$$C = E_B^2 + \Delta_B^2 \left( 1 - \frac{X \Delta_L (2\Delta_B + \Delta_L)}{\Delta_B^2} \right)$$

Nous avons donc besoin des intégrales suivantes :

$$I_n = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n$$

$$J_n = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n \cdot \frac{A(E-E_L) + B}{(E-E_L)^2 + \Delta_L^2(1+X)}$$

avec

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{\beta}{4} \cdot \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\beta E}{2}} \quad ; \quad (\beta = \frac{1}{kT})$$

Les intégrales  $I_n$  sont données par  $G$

$$I_n =$$

Pour calculer  $I_n$ , on utilise les fonctions digamma. Rappelons qu'on peut décomposer  $f(\varepsilon)$  en:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{H_0 \beta \varepsilon}{\omega_0^2} \right) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{\pi i} \left( \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta \varepsilon}{2\pi}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{\beta \varepsilon}{2\pi}\right) \right) \right]$$

on obtient:

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \beta/4\pi^2 \left[ \Psi'\left(\frac{1}{2} + i\frac{\beta \varepsilon}{2\pi}\right) + \Psi'\left(\frac{1}{2} - i\frac{\beta \varepsilon}{2\pi}\right) \right].$$

C'est la somme de deux fonctions analytiques dans le demi-plan inférieur (resp. supérieur). la méthode des résidus permet d'obtenir simplement (Real denote la partie réelle):

$$J_0 = 2 \operatorname{Real} [Z_R Z_{int}]$$

$$J_1 = 2 \operatorname{Real} [Z_R (1 + Z_0 Z_{int})]$$

$$J_2 = 2 \operatorname{Real} [Z_R Z_0 (1 + Z_0 Z_{int})]$$

avec

$$Z_R = \frac{1}{2} \left( A - i \frac{B}{\Delta \sqrt{1+X}} \right)$$

$$Z_0 = E_L + i \Delta_L \sqrt{1+X}$$

$$Z_{int} = \frac{i\beta}{2\pi} \Psi'\left(\frac{1}{2} - \frac{i\beta}{2\pi} (E_L + i \Delta_L \sqrt{1+X})\right)$$

On écrit donc le résultat final :

$$K_0 = \frac{\pi^2 T^2}{3} + C + 2 \operatorname{Re} [Z_R Z_{int}]$$

$$K_1 = -2 \bar{\epsilon}_B \frac{\pi^2 T^2}{3} + 2 \operatorname{Re} [Z_R (1 + Z_0 Z_{int})]$$

$$K_2 = \frac{14}{30} \pi^4 T^4 + \frac{\pi^2 T^2}{3} C + 2 \operatorname{Re} [Z_R Z_0 (1 + Z_0 Z_{int})]$$

### B - Intégrales $K_n^V$

Ces intégrales s'écrivent ( )

$$K_n^V = \bar{Z}_V(0) \int dE \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n - \bar{Z}_V(0) \int dE \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n \mathcal{I}_M(-e^{2\beta} G(E))$$

$$\text{où } \bar{Z}_V(0) = \left[ \frac{2 C_i(\beta, \mu)}{D K N(0)} \sin^2 \delta_0 \right]^{-1}$$

$$G(E) = \bar{Z}_0^{-1}(\epsilon_B) \Delta_B \frac{1}{E - \epsilon_B + i \Delta_B - \Sigma^2 / (E - \epsilon_L + i \Delta_L)}$$

$$= \bar{Z}_0^{-1}(\epsilon_B) \Delta_B \frac{E - Z_L}{(E - Z_1)(E - Z_2)}$$

avec :

$$Z_L = \epsilon_L - i \Delta_L$$

$$Z_B = \epsilon_B - i \Delta_B$$

$$Z_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ Z_L + Z_B \pm \sqrt{(Z_L - Z_B)^2 + 4 \Sigma^2} \right\}$$

Il reste donc à calculer des intégrales de la forme :

$$L_n = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) E^n \frac{(E - z_L)}{(E - z_1)(E - z_2)}$$

En utilisant ( ), la méthode des résidus donne :

$$L_0 = \frac{i\beta}{2\pi} \frac{1}{z_2 - z_1} \left[ (z_1 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_1}{2\pi} \right) - (z_2 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_2}{2\pi} \right) \right]$$

$$L_1 = -1 + \frac{i\beta}{2\pi} \frac{1}{z_2 - z_1} \left[ z_1(z_1 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_1}{2\pi} \right) - z_2(z_2 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_2}{2\pi} \right) \right]$$

$$L_2 = z_1 + z_2 - z_L + \frac{i\beta}{2\pi} \frac{1}{z_2 - z_1} \left[ z_1^2(z_1 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_1}{2\pi} \right) - z_2^2(z_2 - z_L) \Psi' \left( \frac{1}{2} + i\beta \frac{z_2}{2\pi} \right) \right]$$

le cas  $z_1 = z_2$  fait ainsi intervenir la fonction

trigamma  $\Psi''$

On obtient ainsi les  $K_n^V$ .

$$K_n^V = \left( \frac{2\omega(\frac{1}{2} + i\beta)}{2\pi N\omega} \sin^2 \delta_V \right)^{-1} \left( 1 + \left( \frac{2\omega(\frac{1}{2} + i\beta)}{2\pi N\omega} \sin^2 \delta_V \right)^{-1} \cdot \text{Im} \left[ e^{2i\delta} G(\epsilon_3) \Delta_B L_n \right] \right)$$

$$= \frac{\pi \hbar^2 \omega_3}{2\omega} \frac{1}{(\frac{1}{2} + i\beta) \sin^2 \delta_V} \left( 1 + \frac{1}{(\frac{1}{2} + i\beta) \sin^2 \delta_V} \cdot \text{Im} \left[ e^{2i\delta} L_n \right] \sin^2 \delta_V \cdot \frac{\epsilon_3^2 \Delta_B^2}{\Delta_B} \right)$$

(valable pour les forts potentiels)

UNIVERSITE TECHNOLOGIQUE

SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

DE GRENOBLE

Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1986-1987

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES ET DE GEOGRAPHIE

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique CNRS
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale CNRS
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biochimie Macromoléculaire Végétale
BARRA Jean-René	Statistiques-Mathématiques Appliquées
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique

BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie Végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures
CYROT Michel	Physique du Solide
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	Mathématiques Appliquées
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Rolland	Physiologie Végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
HICTER Pierre	Chimie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
KAHANE André, détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeanine	Physique

LAJZEROWICZ Joseph  
LAURENT Pierre-Jean  
DE LEIRIS Joël  
LLIBOUTRY Louis  
LOISEAUX Jean-Marie  
MACHE Régis  
MAYNARD Roger  
MICHEL Robert  
OMONT Alain  
OZENDA Paul  
PAYAN J. Jacques  
PEBAY PEYROULA J. Claude  
PERRIAUX Jacques  
PERRIER Guy  
PIERRARD Jean-Marie  
PIERRE Jean-Louis  
RASSAT André  
RENARD Michel  
RINAUDO Marguerite  
ROSSI André  
SAKAROVITCH Michel  
SAXOD Raimard  
SENGEL Philippe  
SERGERAERT Francis  
SOUCHIER Bernard  
SOUTIF Michel  
STUTZ Pierre  
VALENTIN Jacques

Physique  
Mathématiques Appliquées  
Biologie  
Géophysique  
Sciences Nucléaires I.S.N.  
Physiologie Végétale  
Physique du Solide  
Minéralogie et Pétrographie (Géologie)  
Astrophysique  
Botanique (Biologie Végétale)  
Mathématiques pures  
Physique  
Géologie  
Géophysique  
Mécanique  
Chimie Organique  
Chimie systématique  
Thermodynamique  
Chimie CERMAV  
Biologie  
Mathématiques Appliquées  
Biologie Animale  
Biologie Animale  
Mathématiques Pures  
Biologie  
Physique  
Mécanique  
Physique Nucléaire I.S.N.

VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
VIALON Pierre	Géologie

-PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ADIBA Michel	Mathématiques Pures
ANTOINE Pierre	Géologie
ARMAND Gilbert	Géographie
BARET Paul	Chimie
BECKER Pierre	Physique
BEGUIN Claude	Chimie Organique
BLANCHI J. Pierre	STAPS
BOITET Christian	Mathématiques Appliquées
BORNAREL Jean	Physique
BRUANDET J. François	Physique
BRUN Gilbert	Biologie
CASTAING Bernard	Physique
CERFF Rudiger	Biologie
CHARDON Michel	Géographie
CHIARAMELLA Yves	Mathématiques Appliquées
COURT Jean	Chimie
DEMAILLY Jean Pierre	Mathématiques Pures
DENEUVILLE Alain	Physique
DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
DERRIEN Jacques	Physique
DUFRESNOY Alain	Mathématiques Pures
GASPARD François	Physique
GAUTRON René	Chimie
GENIES Eugène	Chimie
GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaires
GILLARD Roland	Mathématiques Pures

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

- PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
CHAMBON René	Génie Mécanique IUT 1
CHEHIKIAN Alain	EEA. IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CHOUTEAU Gérard	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean-Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard, Détaché	Physique IUT 1
MAZUER Jean	Physique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	Automatique IUT 1
PEFFEN René	Métallurgie IUT
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1
TOUZAIN Philippe	Chimie IUT 1
VINCENDON Marc	Chimie IUT 1



GIORNI Alain	Sciences Nucléaires
GUIGO Maryse	Géographie
GUMUCHIAN Hervé	Géographie
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HERAULT Jeanny	Physique
JARDON Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean-Paul	Biochimie
KERCKHOVE Claude	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées
LONGEQUEUE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures
MANDARON Paul	Biologie
MARTINEZ Francis	Mathématiques Appliquées
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT
OUDET Bruno	Mathématiques Appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
PIBOULE Michel	Géologie
RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
RIEDTMANN Christine	Mathématiques Pures
ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SAYETAT Françoise	Physique

SERVE Denis	Chimie
STOECKEL Frédéric	Physique
SOUTIF Jeanne	Physique
SCHOLL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
SUBRA Robert	Chimie
VALLADE Marcel	Physique
VIDAL Michel	Chimie Organique
VIVIAN Robert	Géographie
VOTTERO Philippe	Chimie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE MEDECINE

PROFESSEURS CLASSE EXCEPTIONNELLE ET 1ère CLASSE.

MM.	AMBLARD	Pierre	Dermatologie	C.H.R.G.
	AMBROISE-THOMAS	Pierre	Parasitologie	C.H.R.G.
	BEAUDOING	André	Pédiatrie - Puériculture	C.H.R.G.
	BEZEZ	Henri	Orthopédie - Traumatologie	HOPITAL SUD
	BONNET	Jean-Louis	Ophtalmologie	C.H.R.G.
	BOUCHET	Yves	Anatomie	FACULTE LA MERCI
			Chirurgie Générale et Digestive	C.H.R.G.
	BUTEL	Jean	Orthopédie - Traumatologie	C.H.R.G.
	CHAMPETIER	Jean	Anatomie Topographique et Appliquée	C.H.R.G.
	CHARACHON	Robert	O. R. L.	C.H.R.G.
	COUDERC	Pierre	Anatomie Pathologique	C.H.R.G.
	DELORMAS	Pierre	Pneumophtisiologie	C.H.R.G.
	DENIS	Bernard	Cardiologie	C.H.R.G.
	GAVEND	Michel	Pharmacologie	FACULTE LA MERCI
	HOLLARD	Daniel	Hématologie	C.H.R.G.
	LATREILLE	René	Chirurgie Thoracique et Cardiovasculaire	C.H.R.G.
	LE NOC	Pierre	Bactériologie - Virologie	FACULTE LA MERCI
	MALINAS	Yves	Gynécologie et Obstétrique	C.H.R.G.
	MALLION	Jean-Michel	Médecine du Travail	C.H.R.G.
	MICOUD	Max	Clinique Médicale et Maladies Infectieuses	C.H.R.G.
	MOURIQUAND	Claude	Histologie	FACULTE LA MERCI
	PARAMELLE	Bernard	Pneumologie	C.H.R.G.
	PERRET	Jean	Neurologie	C.H.R.G.
	RACHAIL	Michel	Hépto-Gastro-Entérologie	C.H.R.G.
	DE ROUGEMONT	Jacques	Neurochirurgie	C.H.R.G.
	SARRAZIN	Roger	Clinique Chirurgicale	C.H.R.G.
	STIEGLITZ	Paul	Anesthésiologie	C.H.R.G.
	TANCHE	Maurice	Physiologie	FACULTE LA MERCI
	VERAIN	André	Biophysique	FACULTE LA MERCI
	VIGNAIS	Pierre	Biochimie	FACULTE LA MERCI

Chercheurs du C.N.R.S

Directeurs de recherche 1ère Classe

CAILLET	Marcel	JORRAND	Philippe
CARRE	René	LANDAU	Ioan
FRUCHART	Robert	MARTIN	

Directeurs de recherche 2ème Classe

ALEMANY	Antoine	EUSTATHOPOULOS	Nicolas
ALLIBERT	Colette	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Michel	KAMARINOS	Georges
ANSARA	Ibrahim	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
BINDER	Gilbert	LEJEUNE	Gérard
BONNET	Roland	MERMET	Jean
BORNARD	Cuy	MUNIER	Jacques
CALMET	Jacques	SENATEUR	Jean-Pierre
DAVID	Rene	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEDOSIU	
ESCUДИER	Pierre	WACK	Bernard

Personnalités agréées à titre permanent à diriger  
des travaux de recherche (décision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD	Claude	MALMEJAC	Yves
CHATILLON	Catherine	MARTIN GARIN	Régina
CHATILLON	Christian	SAINFORT	Paul
COULON	Michel	SARRAZIN	Pierre
DIARD	Jean-Paul	SIMON	Jean-Paul
FOSTER	Panayotis	TOUZAIN	Philippe
HAMMOU	Abdelkader	URBAIN	Georges

E.N.S.E.R.G

BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean-Marc
CHOVET	Alain	HERAULT	Jeanny

E.N.S.I.E.G

DESCHIZEAUX	Pierre	PERARD	Jacques
GLANCEAUD	François	REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G

BOIS	Daniel	ROWE	Aïain
DARVE	Félix	VAUCLIN	Michei
MICHEL	Jean-Marie		

E.N.S.I.M.A.G

BERT	Didier	DELLA DORA	Jean
COURTIN	Jacques	FONLUPT	Jean
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph

E.F.P.-G

CHARUEL	Robert		
---------	--------	--	--

C.E.N.G

CADET  
COEURE  
DELHAYE  
DUPUY  
JOUVE  
NICOLAU

Jean  
Philippe  
Jean-Marc  
Michel  
Hubert  
Yvan

NIFENECKER  
PERROUD  
PEUZIN  
TAIEB  
VINCENDON

Hervé  
Paul  
Jean-Claude  
Maurice  
Marc

Laboratoires extérieurs

C.N.E.T

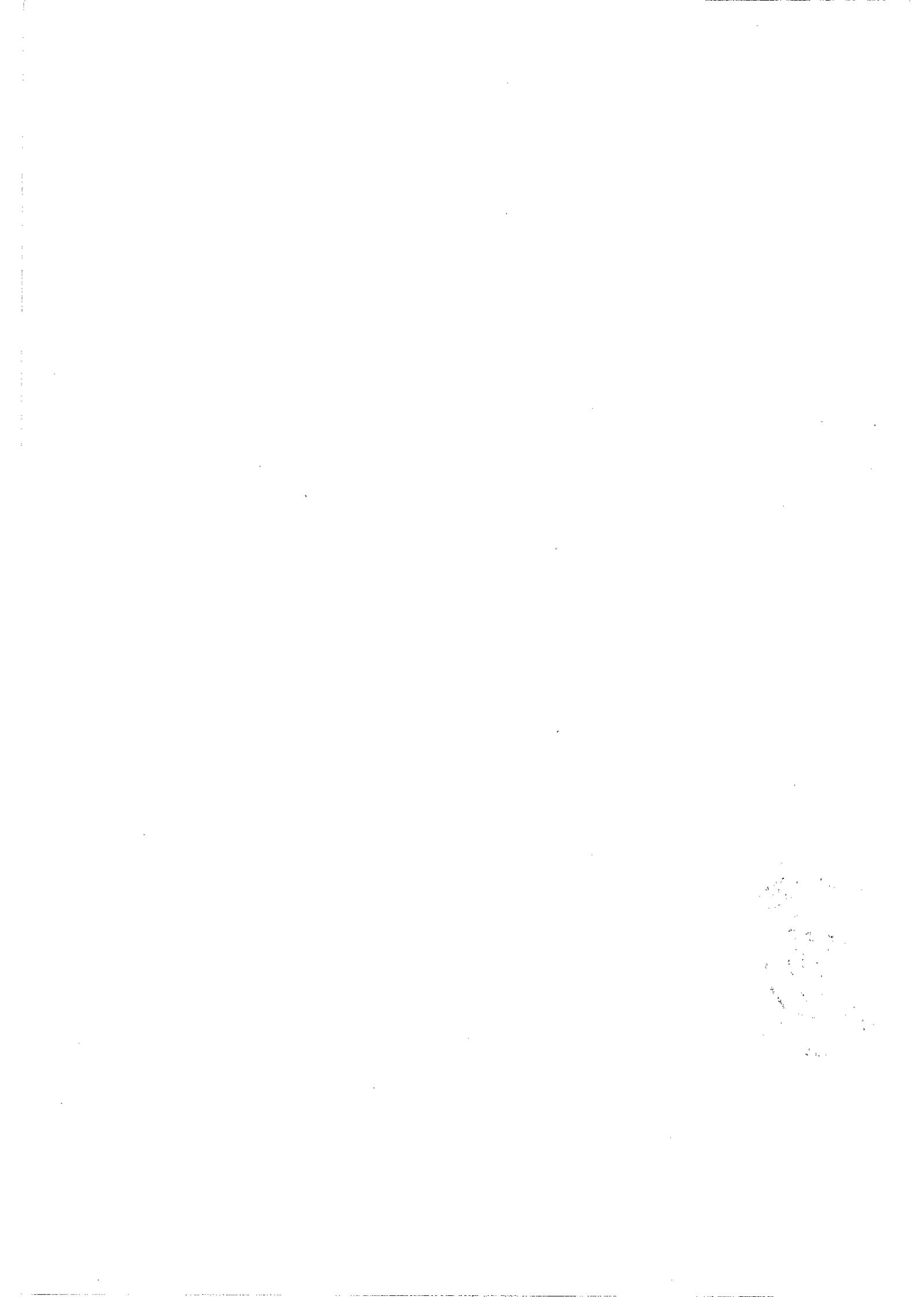
DEMOULIN  
DEVINE  
GERBER

Eric  
Roland

MERCKEL  
PAULEAU

Gérard  
Yves

\*\*\*\*\*



## AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 avril 1974

VU les rapports de présentation de

- . Madame M. LAVAGNA, Chargée de recherche
- . Monsieur B. COQLIN, Directeur de recherche
- . Monsieur K. MATHO, Chargée de recherche

**Monsieur GUESSOUS Anas**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 25 juin 1987

Le Président de l'U.S.M.G

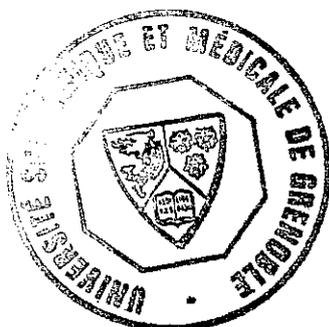
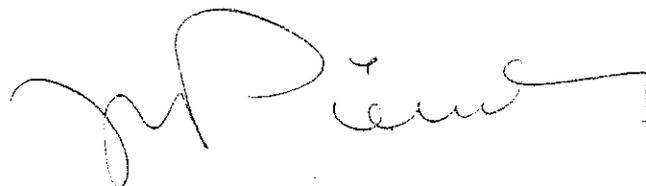
Le Président de l'I.N.P.-G

Le Président

**Georges LESPINARD**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

J.J. PAYAN

P.O. le Vice-Président.





## RESUME

Cette thèse théorique concerne le transport dans des systèmes à Fermions lourds, essentiellement des composés métalliques contenant le Cérium, un élément de terre rare. Les conductivités électrique et thermique ainsi que le pouvoir thermo-électrique sont calculés en présence du champ cristallin et de l'effet Kondo.

Dans un premier temps, divers schémas de niveaux sont calculés, en tenant compte de termes quadripolaires. Ces derniers sont importants en présence de désordre, comme une application au système amorphe Ce-Al le montre.

La partie principale concerne le calcul de la matrice de diffusion (matrice  $T_{kk'}$ ) des électrons de conduction pour le modèle à un site de Cornut-Coqblin. La série de perturbation est poussée jusqu'au 4<sup>e</sup> ordre (couplage faible). Des règles de somme pour un liquide de Fermi s'appliquent près du point fixe du régime de couplage fort. Une interpolation à travers le régime transitoire est proposée.

Un calcul analytique des coefficients de transport est basé sur l'évaluation des résonances spectrales dans un intervalle en énergie correspondant à la "fenêtre de Fermi". Le pouvoir thermo-électrique géant  $S(T)$  dépend des asymétries subtiles du spectre par rapport à l'inversion électron-trou. Un minimum dans le rapport de Lorentz permet "d'ausculter" dans le spectre des satellites éloignés jusqu'à  $10 kT$  de  $E_F$ . Les températures caractéristiques de ces anomalies sont reliées aux paramètres du modèle.

### MOTS-CLES :

Effet Kondo - Transport - Pouvoir thermo-électrique - Champ cristallin - Modèle Cornut-Coqblin - Rapport de Lorentz

