

T0270
1985/BeC

1985.3
(043)3^e

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

par

Mohamed ELHAFIDI

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

SUJET

PROPRIÉTÉS SUPRACONDUCTRICES ET MAGNÉTIQUES

D'ALLIAGES AMORPHES $Zr_{(1-x)}Fe_x$

RELATION AVEC LA STRUCTURE

Soutenue le 10 juillet 1985 devant la commission d'Examen

R. MAYNARD Président
G. CHOUTEAU
J. DURAND Examineurs
J.C. LASJAUNIAS
J.L. THOLENCE



A MES PARENTS



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

* PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale C.N.R.S.
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques-Maths 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
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths 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
GASTINEL Noël	Analyse Numérique Maths Appliquées
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jea-René	Mathématiques Pures
KAHANE André détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (Biologie végétale)
PAYAN J. Jacques détaché	Mathématiques Pures
PEBAY PEYROULA J. Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique

PIERRARD Jean Marie
RASSAT André
RENARD Michel
RICHARD Lucien
RINAUDO Marguerite
SAKAROVITCH Michel
SENGEL Philippe
SERGERAERT François
SOUTIF Michel
VAILLANT François
VALENTIN Jacques
VAN CUTSEN Bernard
VAUQUOIS Bernard
VIALON Pierre

Mécanique
Chimie systématique
Thermodynamique
Biologie végétale
Chimie CERMAV
Mathématiques appliquées
Biologie Animale
Mathématiques Pures
Physique
Zoologie
Physique Nucléaire I.S.N.
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Géologie

* PROFESSEURS DE 2^{ème} CLASSE

ADIBA Michel
ANTOINE Pierre
ARMAND Gilbert
AURIAULT Jean-Louis
BARET Paul
BEGUIN Claude
BLANCHI J. Pierre
BOITET Christian
BORNAREL Jean
BRUANDET J. François
BRUN Gilbert
CASTAING Bernard
CHARDON Michel
CHIARAMELLA Yves
COURT Jean
DEMAILLY Jean Pierre
DENEUVILLE Alain
DEPASSEL Roger
DERRIEN Jacques
DUFRESNOY Alain
GASPARD François
GAUTRON René
GENIES Eugène

Mathématiques Pures
Géologie
Géographie
Mécanique
Chimie
Chimie Organique
STAPS
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Biologie
Physique
Géographie
Mathématiques Appliquées
Chimie
Mathématiques Pures
Physique
Mécanique des fluides
Physique
Mathématiques Pures
Physique
Chimie
Chimie

GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaire
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie
KERKOVE Claude	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées
LONGEQUEUE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures
MANDARON Paul	Biologie
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT
OUDET Bruno détaché	Mathématiques Appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du Solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean Louis	Chimie Organique
PIERY Yvette	Biologie
RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
RIEDJMANN Christine	Mathématiques Pures
ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
ROSSI André	Physiologie végétale
SARROT REYNAUD Jean	Géologie
SAXOD Raymond	Biologie Animale
SERVE Denis	Chimie
SOUTIF Jeanne	Physique
SCHOOL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
STUTZ Pierre	Mécanique
SUBRA Robert	Chimie
VALLADE Marcel	Physique
VIDAL Michel	Chimie Organique
VIVIAN Robert	Géographie



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

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

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	automatique IUT1
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dont je remercie le Directeur, monsieur D. THOULOZE de m'y avoir accueilli.

Une grande partie de mémoire a été réalisée au Service National des Champs Intenses dont je remercie le Directeur, monsieur G. AUBERT, professeur à l'USMG, pour l'intérêt qu'il porté à mon travail.

Je remercie monsieur R. MAYNARD, professeur à l'USMG, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury d'examen de ce mémoire. Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont bien voulu participer au jugement de ce travail; messieurs J. DURAND, professeur de l'Université de Nancy, J.C. LASJAUNIAS et J.L. THOLENCE, chercheurs du CRTBT.

J'ai eu la chance d'effectuer ce travail sous la direction de monsieur G. CHOUTEAU qui m'a fait bénéficier de ces connaissances tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance tant pour la formation qu'il m'a assurée que pour son amitié.

J'exprime également mes remerciements à monsieur O. BETHOUX pour l'élaboration des échantillons pulvérisés, messieurs D. PAVUNA et J. CHEVRIER pour la préparation des échantillons trempés et messieurs G. ROSSO et G. BATTUZ pour la conservation et les traitements thermiques effectués sur tous les alliages, sans oublier mademoiselle P. AMIOT qui a assuré le contrôle d'amorphicité des alliages.

Je présente aussi mes remerciements à monsieur O. LABORDE pour sa participation à ce travail par des mesures de résistivité ainsi qu'à monsieur J.J. Préjean qui a mis à notre disposition son appareillage pour des mesures à très basse température et à monsieur J. SOULETIE pour ses discussions et l'intérêt qu'il a montré à ce travail.

Je pense beaucoup à monsieur R. TUR dont l'aide expérimentale m'a été très bénéfique. Qu'il trouve ici tous mes remerciements et mon amitié.

C'est grâce à l'atmosphère amicale de la part de tout le personnel du CNRS que j'ai pu mener à bien ce travail. Que toutes les personnes concernées reçoivent mes remerciements et en particulier, mes amis L.Q. SHAO et M. CAUSSIGNAC.

Je tiens aussi à remercier monsieur P. TREVISSON pour sa contribution à la réalisation d'une partie des figures de cette thèse.

Enfin, j'adresse mes remerciements à mesdames D. DEVILLERS et A. MAZET qui ont assuré avec efficacité et bienveillance la frappe de cette thèse ainsi qu'à madame J. TREVISSON pour le tirage.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES AMORPHES.....	5
1- Définition de l'état amorphe.....	6
2- Modèles structuraux.....	6
i) modèles microcristallins.....	7
ii) modèles continus aléatoires.....	9
3- Caractérisation des matériaux amorphes.....	10
4- Techniques d'élaboration de matériaux amorphes.	15
4.1- Dépôt atome par atome.....	15
4.2- Refroidissement rapide de l'alliage liquide	16
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES- PREPARATION ET ANALYSE.....	18
I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	19
I.1. Mesure d'aimantation à $T \geq 1.9K$ en champs intenses.....	19
I.2. Mesure d'aimantation à $T \leq 1.9K$	25
I.3. Mesure de résistivité entre 1.2 et 300K...	25
I.4. Mesure de susceptibilité alternative.....	28
II. PREPARATION ET ANALYSE.....	30
II.1. Diagramme de phase de l'alliage Zr-Fe....	30
II.2. Préparation et analyse.....	32
a) pulvérisation cathodique.....	32
b) trempe ultra-rapide.....	34
II.3. Caractérisation, conservation et traitements thermiques.....	34

CHAPITRE III : PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES ET
MAGNETIQUES DES ALLIAGES AMORPHES

$Zr_{(1-x)}Fe_x$	37
A. Résultats antérieurs.....	38
B. Résultats expérimentaux.....	41
I. Echantillons et méthodes de mesure.....	41
II. Résultats et analyse.....	43
II.1. La supraconductivité.....	43
II.1.1. Mesures d'aimantation.....	43
II.1.2. Mesures de susceptibilité alternative	48
II.1.3. Mesures de résistivité électrique..	52
a) Rappels de quelques aspects théoriques	52
b) Résultats.....	53
II.1.4. Analyse et discussion des résultats	57
a) Supraconductivité du zirconium pur	58
cristallin.....	58
b) Effet d'alliage- Effet des fluctua-	
tions de spin.....	60
II.2. Le magnétisme.....	68
II.2.1. Introduction.....	68
II.2.2. résultats et analyse.....	68
a) Susceptibilité alternative.....	68
b) Susceptibilité statique en faible	
champ.....	71
c) Autre caractéristique des alliages pulvé-	
risés : la résistivité.....	77
d) Analyse de la susceptibilité à basse	80
température.....	80

e) Comportement réentrant du régime verre de spin.....	82
f) Etude de l'aimantation.....	86
- Aimantation à saturation.....	88
- Susceptibilité finale.....	91
- Analyse de l'aimantation.....	94
- Diagrammes d'Arrott.....	98
- Susceptibilité en champs moyens et forts.....	101
g) Essai d'étude quantitative du régime de clusters.....	104
h) Susceptibilité finale des alliages pulvérisés : existence d'une composante antiferromagnétique.....	107

II.3. Influence de la structure locale sur les propriétés supraconductrices et magnétiques des amorphes.....	110
--	-----

CHAPITRE IV : EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES- RELAXATION STRUCTURALE.....	115
---	-----

I. Introduction.....	116
II. Résultats.....	116
II.1. Effets sur la supraconductivité.....	117
II.2. Effets sur le magnétisme.....	120
a) Effets sur l'aimantation.....	120
b) Effets sur la susceptibilité.....	120
-Susceptibilité statique.....	120

-Susceptibilité alternative.....	120
c) Effets sur la résistivité.....	127
d) Recuits successifs sur l'alliages $x= 28\%$ pulvérisé.....	127
III. Interpretation - Discussion.....	130
CONCLUSION.....	133
BIBLIOGRAPHIE.....	136

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

C'est en 1960 que DUWEZ et ses collaborateurs ont réussi à "tremper" un alliage métallique pour donner naissance à une nouvelle classe de solides non cristallins, appelés dans la suite "amorphes".

Depuis lors, l'étude de ces solides désordonnés chimiquement et topologiquement, n'a cessé de se développer et actuellement, parmi ceux-ci les amorphes métalliques, font l'objet d'intenses études fondamentales et appliquées.

En plus des propriétés rencontrées dans les systèmes cristallins, les amorphes présentent d'autres phénomènes qui leur propres, ce qui reflète l'intérêt de telles recherches sur ces "nouveaux systèmes solides".

Du côté théorique, l'étude de ces matériaux s'est avérée importante du fait que toute modélisation doit se faire sans les secours mathématiques propre à la périodicité spatiale de l'état cristallin (zones de Brillouin, états de Bloch, ..).

Sur le plan technologique, ces matériaux font déjà l'objet de nombreuses applications: communications (fibres optiques SiO_2 , GeO_2 , ...), ferromagnétisme (noyaux de transformateurs, écrans magnétiques, têtes de lecture, ..), fabrication de mémoires de calculateurs ($\text{Te}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, ...), fibres de renforcement (béton, résines, ..) ou pour l'amélioration d'alliages supraconducteurs.

Mais pour que ces progrès s'accomplissent, la compréhension de cette fameuse matière désordonnée nécessite encore des efforts dans plusieurs domaines (obtention de l'état amorphe pour une plus large gamme de matériaux et en particuliers les métaux, caractérisation structurale, propriétés physiques, stabilité, ...).

L'étude des propriétés physiques des alliages métalliques amorphes mobilise un grand nombre de chercheurs du fait de leur richesse et de la facilité relative de leur obtention, qui se fait généralement par refroidissement rapide de l'alliage liquide ou par déposition atome par atome, telle que la méthode de pulvérisation cathodique ou de co-évaporation. Mais dans tous les cas le point important est d'obtenir une distribution aléatoire des atomes sans ordre à longue distance.

Notre étude s'est concentrée principalement sur des alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ dans une gamme de concentration entre 20% et 30% atomes de fer. Il s'agit de la zone de transition d'un état supraconducteur à un état magnétique.

Malgré les études entreprises sur une large gamme de concentration de ces alliages, la destruction de la supraconductivité ainsi que l'établissement ou non de l'état magnétique restent des points de discussion controversés.

Notre contribution par ce travail s'inscrit donc dans le but d'éclaircir par une étude de ces propriétés sur deux types d'alliages Zr-Fe préparés par deux méthodes complètement différentes: la pulvérisation cathodique et la trempe ultra-rapide à partir de la phase liquide.

Nous essayons en outre d'utiliser ces propriétés comme un moyen indirect pour l'étude de la structure locale dans ces systèmes amorphes ainsi que les éventuelles différences imposées par le mode de fabrication.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques propriétés caractéristiques de l'état amorphe où nous présentons une définition simple de cet état, nous passons en revue les principaux modèles élaborés pour décrire la structure des matériaux amorphes ainsi que les méthodes et les innovations dont a bénéficié la caractérisation de ces systèmes et nous présentons enfin les principaux modes de d'élaboration d'alliages amorphes.

Le dispositif expérimental utilisé pour la fabrication de nos alliages amorphes ainsi que les techniques de mesures de leurs propriétés physiques, font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à un rappel des principaux résultats antérieurs obtenus sur ces systèmes, nous présentons ensuite nos résultats expérimentaux concernant les propriétés supraconductrices et magnétiques des deux types d'alliages et nous en déduisons les principales différences notamment structurales dans les deux cas.

L'état amorphe est un état hors d'équilibre thermodynamique, le système évolue dès que la mobilité atomique le permet vers des états plus stables. Cette évolution appelée relaxation structurale causée par les traitements thermiques ou le vieillissement de l'alliage, s'accompagne de modifications de plusieurs propriétés physiques de l'amorphe.

Dans le quatrième chapitre, nous utilisons la variation de certaines de ces propriétés physiques dans nos alliages lors de traitements thermiques pour décrire le processus de relaxation et la limite d'évolution dans chaque type d'alliages amorphes.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES AMORPHES

1. DEFINITION DE L'ETAT AMORPHE

C'est un état de la matière solide où l'ordre atomique n'existe plus à longue distance, c'est-à-dire que la tri périodicité de répartition atomique habituelle à l'état cristallin est absente dès qu'on dépasse les proches voisins d'un atome donné.

Dans les alliages métalliques amorphes, deux types de désordre intimement liés l'un à l'autre pour donner la structure particulière à ces matériaux se superposent. Un désordre chimique ou de substitution (effet d'alliage), qui est d'ailleurs connu dans les alliages cristallins désordonnés, et un désordre topologique ou de structure (état amorphe) spécifique aux systèmes amorphes.

Les modèles théoriques doivent prendre en compte ces deux types de désordre, notamment pour décrire les propriétés magnétiques. Une difficulté du problème vient du fait que les deux désordres sont corrélés et que cette corrélation n'est pas facile à prendre en compte.

2. MODELES STRUCTURAUX

Grâce à la périodicité spatiale que possède un cristal, il est possible, par l'intermédiaire de mesures de diffraction, de connaître sa structure à l'échelle atomique de façon précise. Ainsi, l'étude de propriétés physiques d'un solide cristallin sera facilitée par cette périodicité de répartition atomique. L'absence de toute périodicité dans l'état amorphe, ainsi que toute équivalence entre les atomes à longue distance rendent difficile l'obtention d'informations par ces méthodes sur sa structure et par conséquent d'acquérir ses propriétés physiques.

C'est pour cette raison que la construction de modèles structuraux s'est révélée indispensable pour l'étude des amorphes. Ainsi, au fil du temps, plusieurs modèles ont été élaborés, dont on peut dis-

tinguer deux types principaux :

- 1) Modèles discontinus ou microcristallins
- 2) Modèles continus aléatoires

1 - Les modèles microcristallins sont des modèles hétérogènes dans lesquels des microcristallites contenant plusieurs centaines d'atomes sont séparés par des régions de raccordement moins ordonnées spatialement et chimiquement. Ainsi, le désordre selon ces modèles est dû, d'une part à la désorientation de microcristaux les uns par rapport aux autres et, d'autre part, à la déformation des réseaux au voisinage de leurs interfaces. Ces modèles ont été proposés pour les systèmes polyatomiques par Valenkov et Porai-Koshits (1937) et pour des systèmes monoatomiques par Mott et Gurney (1938). Le principal inconvénient de ces modèles résulte du fait que les configurations d'interfaces des microcristaux et les corrélations entre leurs orientations ne sont pas bien décrites.

Plusieurs méthodes expérimentales, telles que la Diffusion de Raman [Wihl (1972), Theye (1977)] qui permet de déceler l'existence de cristaux, ainsi que la méthode d'Analyse Thermique Différentielle [Guinier (1971)] qui permet de mesurer l'enthalpie de cristallisation, ont montré l'absence de microcristaux dans les amorphes. En plus, des calculs de fonctions de distribution de paires faits par Chaudhary (1980) avec différents types de microcristaux ont montré qu'ils représentaient mal la réalité expérimentale (figure I.1). Tous ces résultats ont donc conduit à l'abandon de ces modèles.

Les modèles d'amas amorphes [Frank (1952, Hoare (1975), Farges (1975)] constituent une autre variété de description par le modèle hétérogène de la structure d'amorphes. Ils sont similaires aux modèles microcristallins sauf en ce qui concerne l'ordre cristallographique qui est supposé plus faible selon ces modèles. Les amas amorphes désordonnés jouent ici le même rôle que les microcristaux, ce qui conduit donc aux mêmes problèmes de connection entre les amas [Chen (1980)].

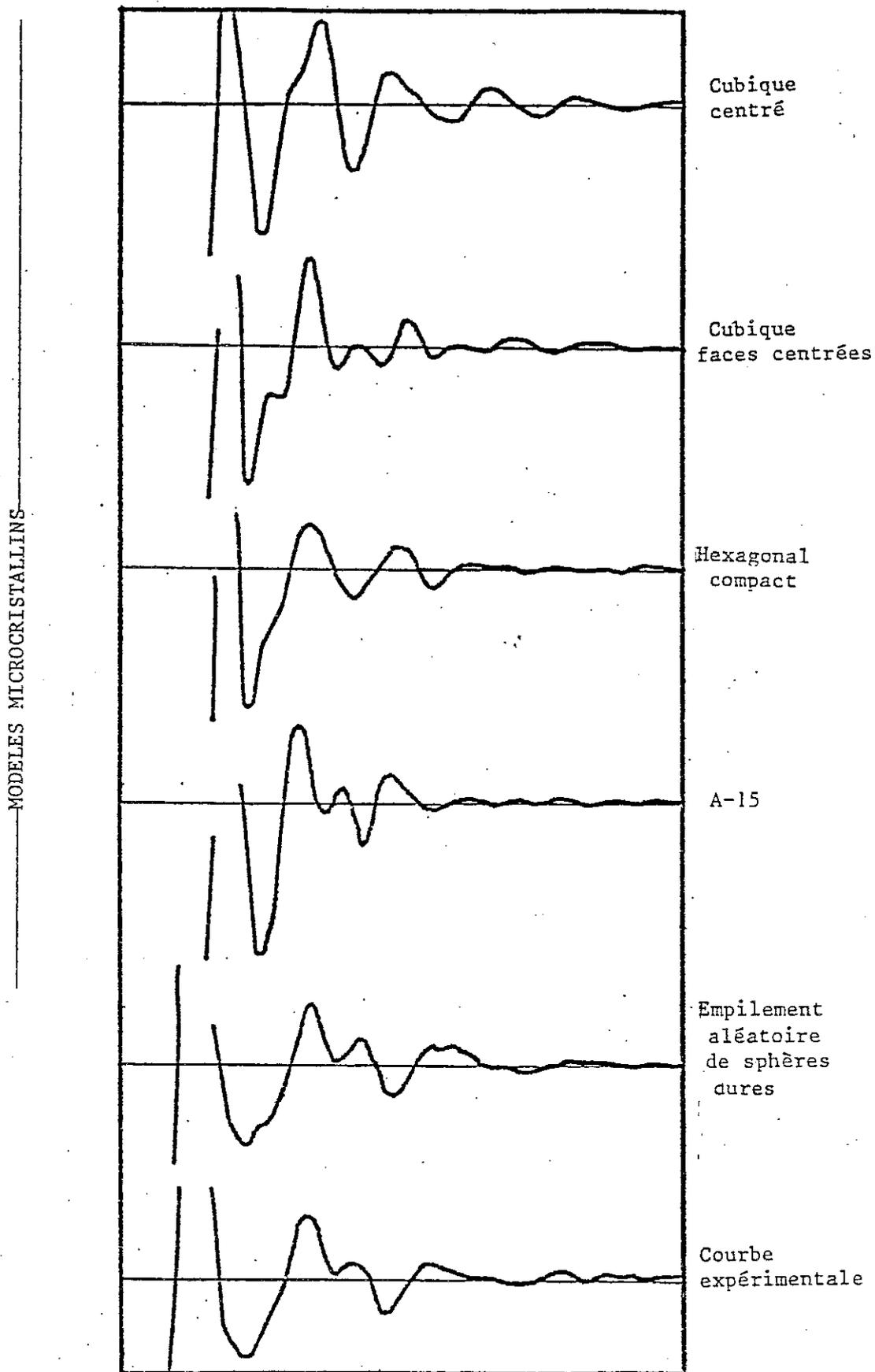


Figure I.1. Fonctions de distribution de paires
(D'après Chaudhary et al. (1980)).

2 - Les modèles continus aléatoires sont homogènes, contrairement aux modèles microcristallins et aux modèles d'amas amorphes. Les modèles les mieux adoptés sont :

- i) Le modèle à réseau aléatoire continu, dénommé "Continuous Random Network (CRN)". Il a été proposé par Zachariasen (1932 et Warren (1937) pour les silicates et il consiste à relier des unités tétraédriques de façon à former un réseau irrégulier et continu dans les trois dimensions de l'espace.

- ii) Le modèle d'empilement compact et aléatoire de sphères dures, dénommé "Dense Random Packing of Hard Spheres (DRPHS)". Il a été destiné initialement par Bernal (1960) pour décrire la structure de liquides monoatomiques. Construit à l'aide de billes collées les unes contre les autres, cet assemblage démontrait la possibilité d'avoir des réseaux denses sans zones cristallisées. Ses algorithmes divers ont été ensuite mis au point pour construire, à l'aide d'ordinateurs, des amas de sphères dures ou plutôt simuler leur construction [Bennett (1972), Sadoc (1973), Ichikawa (1975), Finney (1976), Blétry (1979)].

Des amas avec des tailles de sphères différentes ont également été construits pour modéliser les alliages et mieux rendre compte des résultats expérimentaux de diffraction [Sadoc (1973), Boudreaux (1977), Blétry (1979)].

L'empilement de sphères une à une de façon compacte revient à empiler des tétraèdres formés par le centre de la nouvelle sphère et des trois autres déjà placées. Gaskell (1979, 1981) a proposé l'empilement d'une autre unité : le prisme triangulaire. Tous ces empilements ont l'inconvénient de laisser des cavités entre les sphères, suffisamment larges, ce qui les rend irréalistes.

Afin de résoudre ces problèmes de densité de sphères dures, des modèles plus réalistes ont été élaborés permettant aux sphères de "relaxer", c'est-à-dire de s'interpénétrer [Barker (1975), Koskenmaki (1976), Von Heimendahl (1979)] : Les sphères dures ont été remplacées par d'autres sphères souples, considérées comme interagissant entre elles par l'intermédiaire d'un potentiel ayant une partie répulsive à courte distance. Ainsi, en utilisant différents types de potentiels de paires, des modèles d'alliages ont été également construits. D'autres méthodes de relaxations numériques ont été élaborées afin d'obtenir des configurations atomiques amorphes : Méthode de dynamique moléculaire [Demgaard (1976), Cape (1980), Tanaka (1982, 1983), Rohman (1983)] et méthode de Monte-Carlo [Streett (1974), Wendt (1978)]. Ces deux méthodes ont un avantage par rapport à la méthode numérique qui fournit un réseau statique, alors que ces 2 méthodes simulent des systèmes à une température donnée et tiennent compte de vibrations atomiques et des phénomènes de diffusion [Lançon (1984)].

3. CARACTERISATION DES MATERIAUX AMORPHES

Les méthodes de diffraction déterminent complètement la structure des cristaux car les atomes y sont ordonnés, ce qui apporte des informations précieuses pour l'étude de toute propriété physique dans le cristal. En effet, connaissant la position relative des atomes, on peut, suivant la nature de leurs liaisons, déduire les changements subis par leur entourage électronique et aboutir au modèle affiné qui peut être à la base des calculs des diverses propriétés du cristal. L'absence de la tri périodicité spatiale dans les amorphes réduit fortement les informations apportées par ces techniques de diffraction. Les atomes sont disposés d'une façon aléatoire dans l'espace ; ainsi les pics d'intensités diffractées habituels à l'état cristallin seront remplacés par une courbe continue d'intensité diffusée.

Les expériences de diffraction donnent cependant une information statique et radiale de la structure, vu que la matière désordonnée est généralement statistiquement isotrope. Cette information apparaît dans la fonction de distribution de paires. Dans la théorie générale de diffraction, l'information maximale est contenue dans la fonction de Patterson, c'est-à-dire une vue moyenne de l'entourage de chaque atome, la moyenne étant étendue à tous les atomes de l'échantillon diffractant. Dans la matière désordonnée, cette fonction est réduite à une fonction d'une seule variable, c'est la fonction de répartition des longueurs de tous les vecteurs interatomiques, exprimés en terme d'une fonction de distribution radiale :

$$FDR(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$$

ou de fonction de distribution radiale réduite

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty i(q) \sin q r dq$$

avec $|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$ qui est le vecteur de diffusion d'une radiation λ diffractée selon un angle θ , ρ_0 étant la densité atomique moyenne et $i(q)$ étant la fonction d'interférence. La fonction FDR est définie de façon que $n(r) = FDR(r)dr$ soit le nombre moyen d'atomes situés entre les deux sphères r et $r+dr$ centrées autour d'un atome donné. Dans le cas d'un corps polyatomique, on est amené à définir les grandeurs précédentes en grandeurs partielles pour chaque type de paires interatomiques (figure I.2). Ainsi, la FDR d'un alliage de n composants devient :

$$FDR(r) = 4\pi r^2 \sum_{i,j=1}^n \omega_{ij} \rho_{ij}(r)$$

où $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ est le nombre moyen d'atomes j contenus entre r et $r+dr$ d'une sphère centrée en un atome i , et ω_{ij} est un coefficient qui dépend de la composition de l'alliage et des facteurs de structure des différents types d'atomes.

En plus de techniques classiques de diffraction telles que les rayons X, les neutrons, les électrons, etc, l'étude des matériaux amorphes a bénéficié de l'élaboration de nouvelles techniques pour accéder au plus près à leur environnement local. Parmi ces méthodes, citons celles de diffusion de neutrons pulsés qui permet d'avoir avec une haute résolution, la fonction de distribution radiale dans la gamme de grands vecteurs d'ondes, qui peut apporter des détails de la structure de l'ordre à courte distance non détectés par les autres méthodes [Rahman et al. (1976)]. La diffusion aux petits angles est une technique sensible aux petits clusters d'atomes et aux défauts dans les amorphes [Wong(1981)]. Mais les progrès les plus grands dans l'étude des amorphes polyatomiques ont été accomplis grâce à l'introduction des méthodes d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ; c'est l'étude du coefficient d'absorption μ au voisinage d'une discontinuité. Le photon absorbé (d'énergie $h\nu$) libère un électron qui n'a qu'une faible énergie cinétique $E_c = h\nu - E_K$ (E_K étant l'énergie initiale de l'électron au niveau K) et reste donc confiné au voisinage immédiat de l'atome émetteur. Ainsi, par cette technique, on peut déterminer la distance entre l'atome absorbant et ses voisins (figure I.3). Son principal avantage est que la mesure est faite pour un type d'atomes seulement, même si celui-ci est en faible concentration. Parmi les méthodes permettant des mesures locales qui ont vu leur extension aux systèmes amorphes, la spectrométrie Mössbauer et la résonance magnétique nucléaire (RMN), dont l'utilisation a été effectuée de façons diverses pour des études de propriétés statistiques ou dynamiques de ces matériaux. On peut citer aussi les méthodes d'EDXD (Energy Dispersive X-ray Diffraction) pour étudier la cinétique de relaxation structurale causée par recuit et la composition du matériau amorphe à courte distance.

Toutes ces méthodes ainsi que d'autres que nous n'avons pas citées, ont un même point commun : mesurer la réponse du système à une excitation extérieure causée par une radiation ou une particule et ce afin d'atteindre la structure de l'amorphe et d'étudier ou caractériser une ou plusieurs propriétés du matériau.

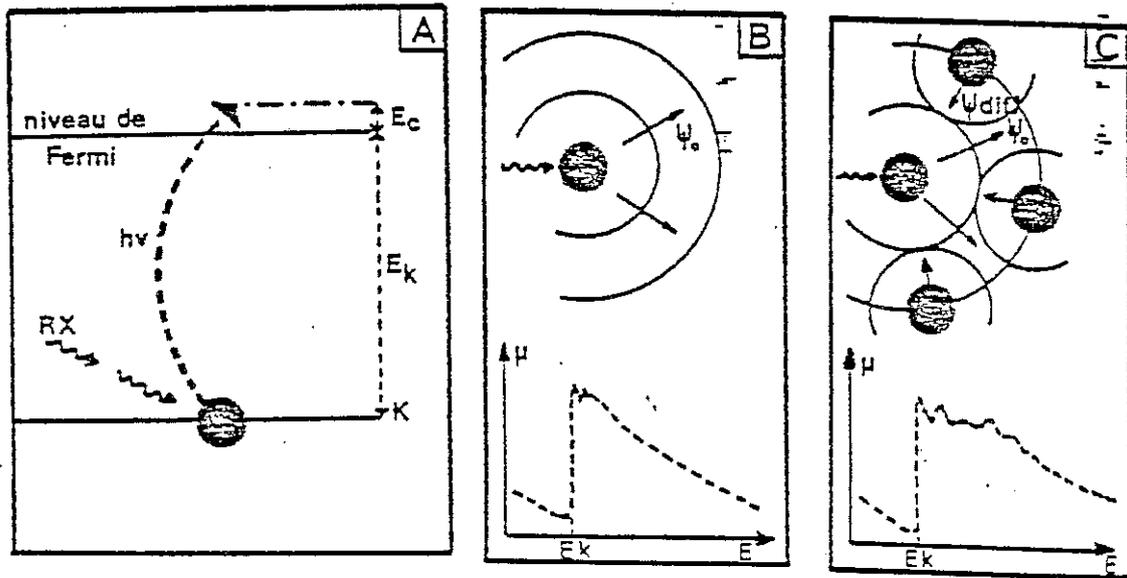


Figure 1.3 : A - Schéma de la transition du photoélectron qui, absorbant un photon d'énergie $h\nu$, passe d'un niveau profond K à un état d'énergie cinétique $E_c = h\nu - E_K$
B - Variation du coefficient d'absorption de rayons X, μ , en fonction de l'énergie des photons incidents : cas d'un atome isolé
C - Variation de μ dans un solide

D'après Janot (1983)

Cependant, il existe d'autres méthodes d'étude se basant sur le même processus excitation-réponse. Ces méthodes, au lieu d'être microscopiques, c'est-à-dire que chaque atome est excité individuellement, peuvent être macroscopiques pour collecter la réponse moyenne de l'échantillon. Ainsi, des mesures comme la résistivité électrique, l'aimantation, la chaleur spécifique, etc, sont des méthodes macroscopiques qui peuvent aussi donner des mesures précises et très sensibles à l'environnement local d'un atome. Leur utilisation ne présente pas de difficultés par rapport aux systèmes cristallins, mais elles peuvent donner des renseignements aussi précieux que ceux obtenus par les méthodes sophistiquées de diffraction. Notre étude peut donc être entreprise de deux points de vue :

- utiliser les mesures magnétiques et de transports comme des sondes de l'ordre local dans les amorphes métalliques d'une part,
- et voir l'influence du désordre structural sur les propriétés physiques de ces matériaux.

4. TECHNIQUES D'ELABORATION DE MATERIAUX AMORPHES

La préparation des alliages métalliques amorphes recouvre une large variété de méthodes que l'on peut regrouper en deux principales catégories :

4.1 - Déposition atome par atome que l'on peut effectuer, soit à partir de la phase gazeuse (évaporation), soit à partir de solutions liquides de l'alliage (électrodéposition) ou par pulvérisation de l'alliage cristallin à l'aide de particules fortement énergétiques telles que les ions de gaz rares ou les neutrons (pulvérisation cathodique, implantation) .

4.2 - Refroidissement rapide de l'alliage à partir de la phase liquide, de telle façon qu'il traverse rapidement la zone de

température où se produit la cristallisation.

Les procédures sont encore nombreuses, telles que les méthodes d'écrasement du liquide (splat cooling) ou la projection du liquide sur la surface extérieure d'un cylindre tournant à grande vitesse (melt-spinning), etc.

Dans toutes ces méthodes, le point essentiel est que les atomes de l'alliage ne doivent pas avoir le temps de se réarranger en un réseau régulier tel que le réseau cristallin. L'avantage de la première catégorie d'élaboration est qu'elle permet, par déposition complètement aléatoire d'atomes, d'obtenir un alliage plus désordonné sur une large gamme de concentrations, sauf bien entendu dans le cas de métaux purs amorphes où aucune méthode ne le permet à des exceptions près. Les alliages fabriqués ainsi sont généralement ductiles et la qualité d'élaboration dépend d'un nombre important de paramètres. Les méthodes de solidification rapide à partir de la phase liquide en permettent en général des explorations d'alliages amorphes que sur des concentrations restreintes et assez voisines de celles correspondant aux composés définis ou aux eutectiques. En plus, comme la solidification se fait à partir de la phase liquide qui était déjà un équilibre thermodynamique et chimique, l'alliage amorphe obtenu sera forcément un prolongement du liquide "gelé" et par conséquent l'ordre chimique à courte distance sera similaire à celui du liquide. Cependant, les alliages obtenus par ces méthodes présentent des avantages dans leur application technologique.

De notre part, nous avons adopté pour la fabrication de nos alliages deux méthodes différentes, la pulvérisation cathodique et la trempe ultra-rapide sur rouleau, que nous allons décrire plus en détails dans le chapitre II.

Le paramètre décisif pour l'obtention de matériaux amorphes est la vitesse de trempe dT/dt . On cherche à obtenir des dT/dt les plus grands possibles. Typiquement, des techniques de pulvérisation

cathodiques ou de trempe à partir du liquide donnent $dT/dt \sim 10^6$ K/S. Dans le cas des alliages binaires, seule une gamme limitée de concentration peut être obtenue dans la phase amorphe. Cette gamme dépend à la fois des composants de l'alliage et de la méthode d'élaboration.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES - PREPARATION ET ANALYSE

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude des différentes propriétés magnétiques, supraconductrices ou de transport que nous avons entreprises sur nos alliages.

Nous rappelons aussi les méthodes d'élaboration des échantillons que nous avons adoptées, ainsi que les procédures de leur caractérisation et les différents traitements thermiques qui leur sont appliqués en vue d'étudier la relaxation structurale de l'état amorphe.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Mesure d'aimantation en champs intenses à $T \geq 1.9$.

La plupart de nos mesures d'aimantation ont été faites dans un appareil à bobine de détection vibrante, entre 1.9 K et 300 K dans un champ magnétique maximum de 13 Teslas.

Le dispositif se compose essentiellement de trois systèmes :

- a) système de production du champ magnétique,
- b) système de production de basses températures (source froide),
- c) système de mesure d'aimantation.

a) Production du champ

Le champ appliqué sur l'échantillon est produit par une bobine supraconductrice en alliage de niobium-étain, sous forme de galettes de rubans. Cette bobine peut produire des champs jusqu'à 13 T à 1.9 K. Mais après une première aimantation atteignant la valeur nominale du champ, la bobine garde un champ rémanent de 4.89 kOe.

La bobine est commandée par une alimentation spécialement conçue pour les bobines supraconductrices (figure II.1). Cette alimentation permet de réguler le courant à tension nulle ou de réguler la vitesse de croissance

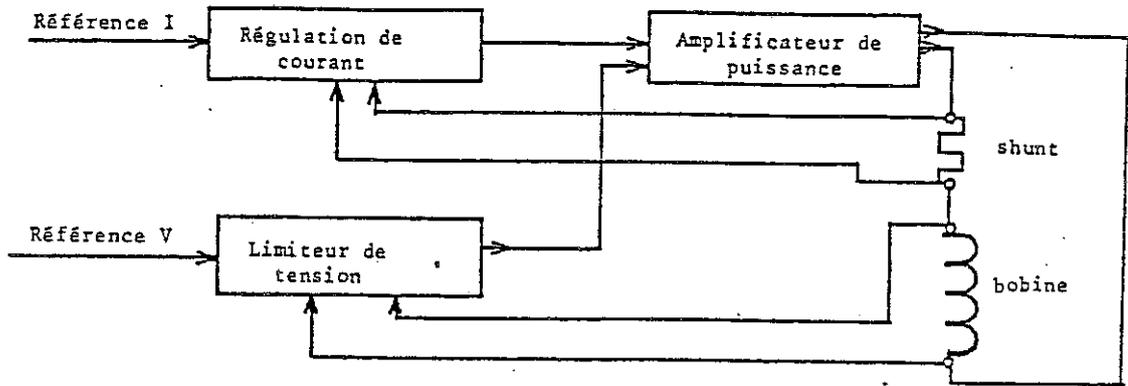


Figure II.1 : Schéma de principe d'alimentation de la bobine supraconductrice.

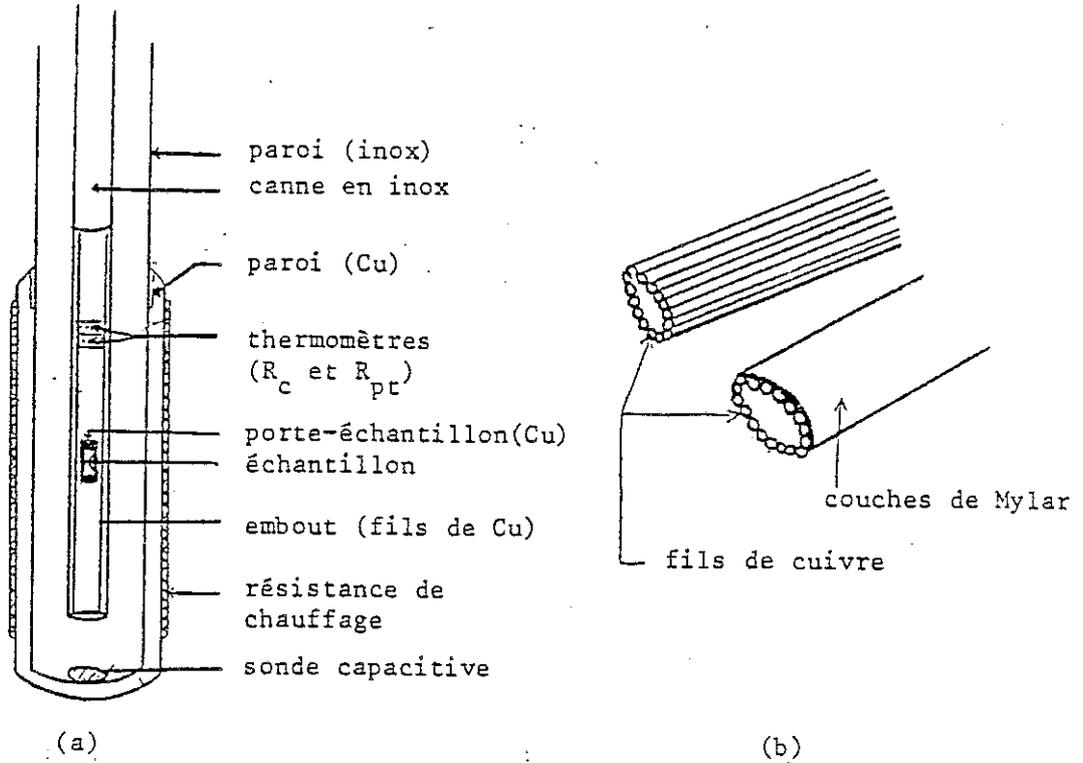


Figure II.2 : Schéma du calorimètre.

ou de décroissance du champ. A cause de la self importante de la bobine (12 Henrys), la vitesse de montée ou de descente est limitée. Une autre limitation de cette vitesse vient de la mise en équilibre du réseau de vortex (Parks(1969), Kittel (1970)) dans le supraconducteur sous l'effet du champ magnétique et du courant. L'homogénéité du champ dans la bobine est de l'ordre de $\frac{\Delta H}{H} \sim 5.10^{-3}$ sur une longueur de 40 mm et la mesure du champ se fait à environ 0.3 % pour des champs ≥ 5 kOe.

b) Production des basses températures

L'échantillon est contenu dans un porte-échantillon en cuivre fixé en bas d'une canne dont la partie supérieure est en inox et la partie inférieure en cuivre afin d'assurer un bon contact thermique avec l'échantillon. L'ensemble est contenu dans un calorimètre et la mise en température est assurée par conduction de gaz d'échange sous pression réduite.

Le calorimètre se trouve, lui aussi, au sein du bain d'hélium liquide et le pré-refroidissement à partir de l'ambiante se fait à l'aide d'un bain d'azote liquide entourant celui de l'hélium. Le chauffage ou le maintien à une température donnée de l'échantillon est assuré par un système de chauffage constitué d'un enroulement de résistance chauffante non selfique autour de la partie inférieure du calorimètre (figure II.2). La puissance de chauffage est régulée soit par un régulateur analogique permettant, à partir du signal d'erreur $\Delta T = T - T_{\text{consigne}}$, d'élaborer la correction P.I.D. et de fournir la puissance de chauffage nécessaire, soit à partir d'un calculateur ; la stabilisation de la température est meilleure que 1 %. Les températures entre 1.9 K et 4.2 K sont obtenues en pompant sur le bain d'hélium.

La mesure de température se fait à l'aide de résistances étalonnées : une résistance de carbone pour $1.2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ qui donne la mesure de température à 5 mK près, et une résistance de platine conçue pour $30 \leq T \leq 300 \text{ K}$ dont la précision est d'environ 0.5 K (figure II.3).

c) Mesure d'aimantation

La mesure d'aimantation se fait à l'aide d'une bobine de détection vibrante, placée à l'intérieur de la bobine de champ et animée d'un mouvement alternatif parallèlement à l'axe de la bobine de champ, à l'aide d'un moteur pas à pas commandé par ordinateur.

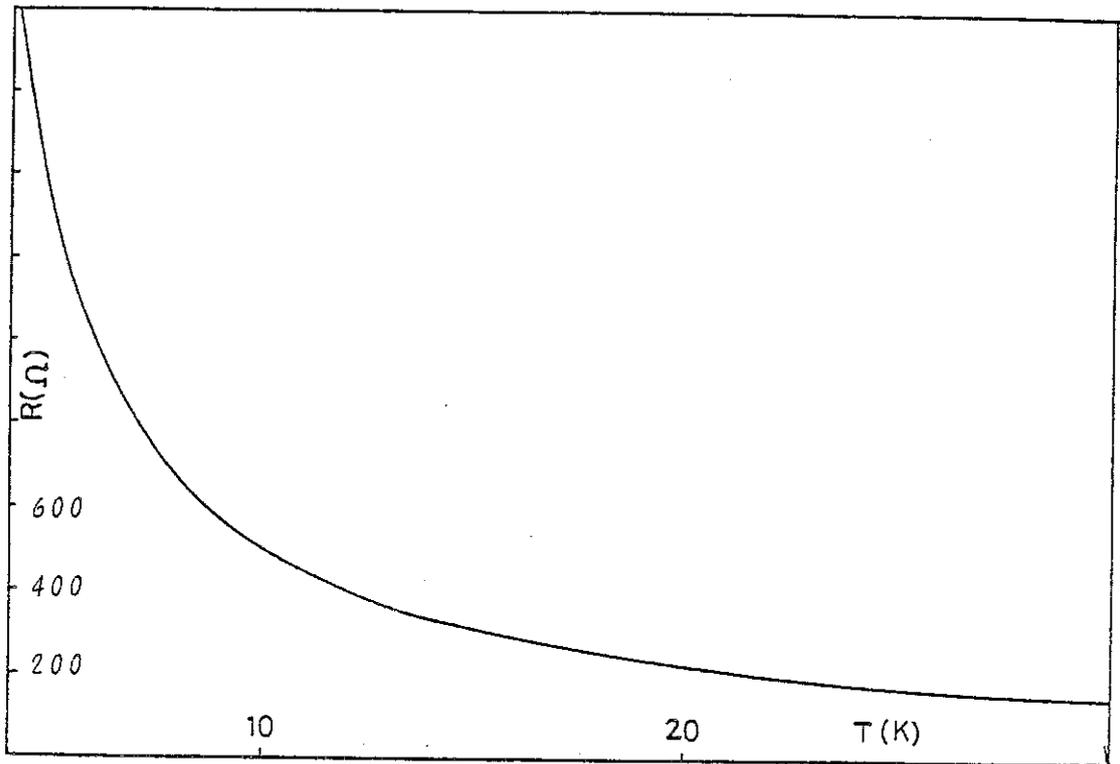


Figure II.3a : Résistance de carbone (Allen Bradley).

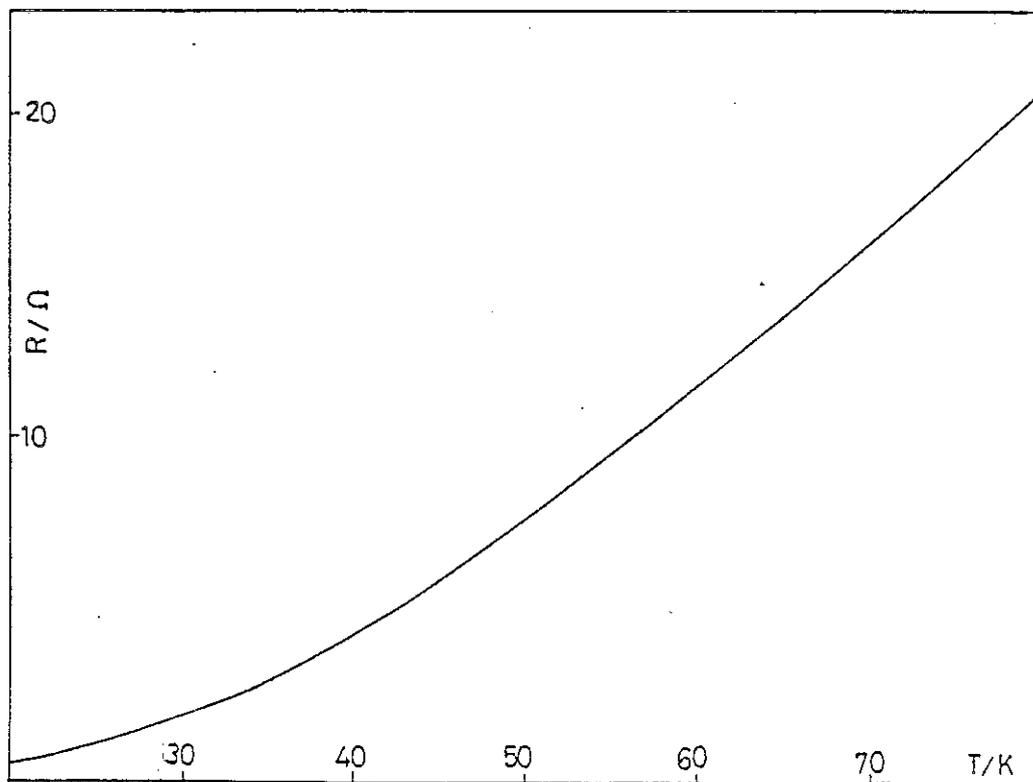


Figure II.3b : Résistance de platine.

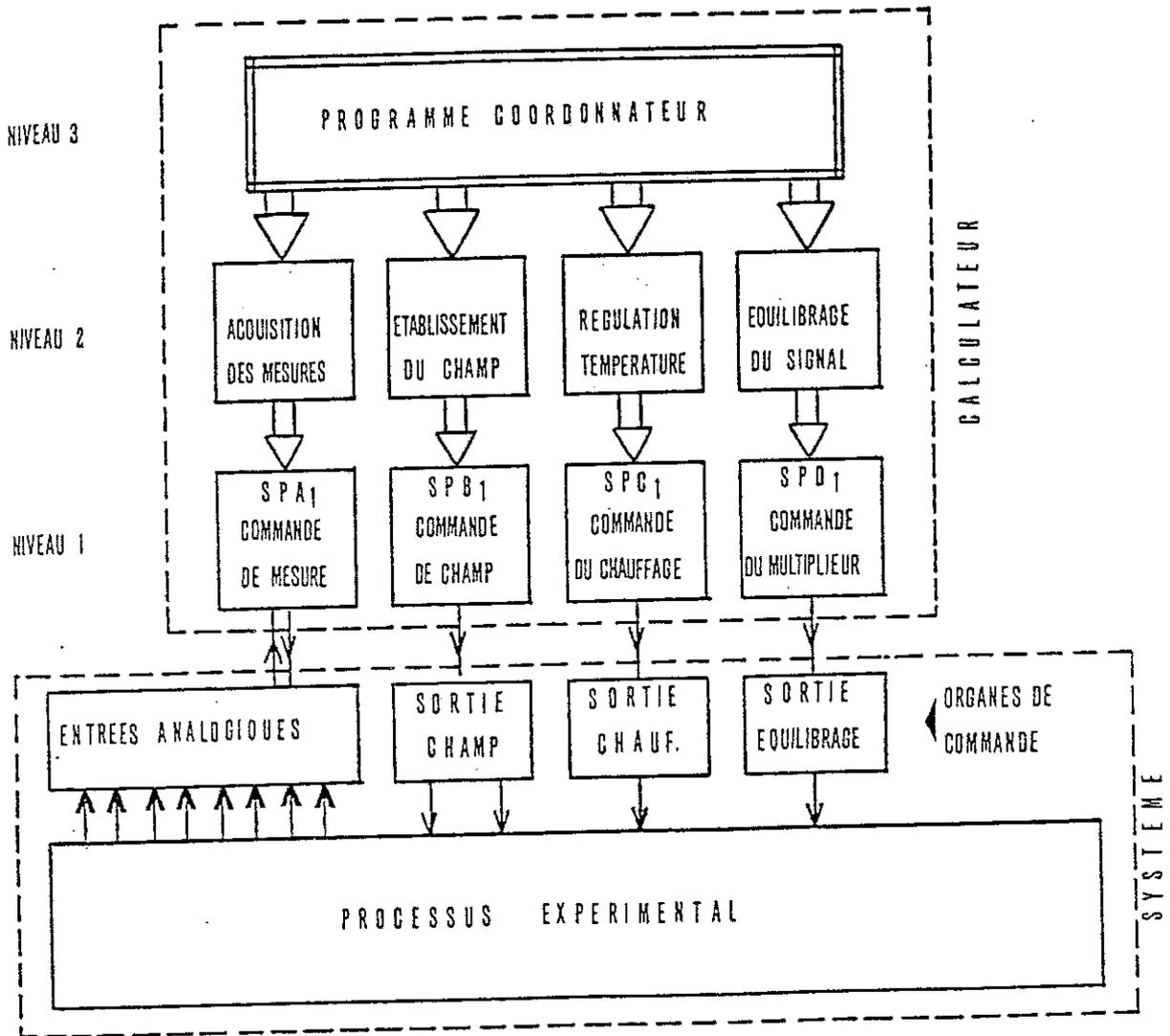


Figure II.4a : Schéma de principe du dispositif de mesure et d'acquisition de données (M'sirdi(1983)).

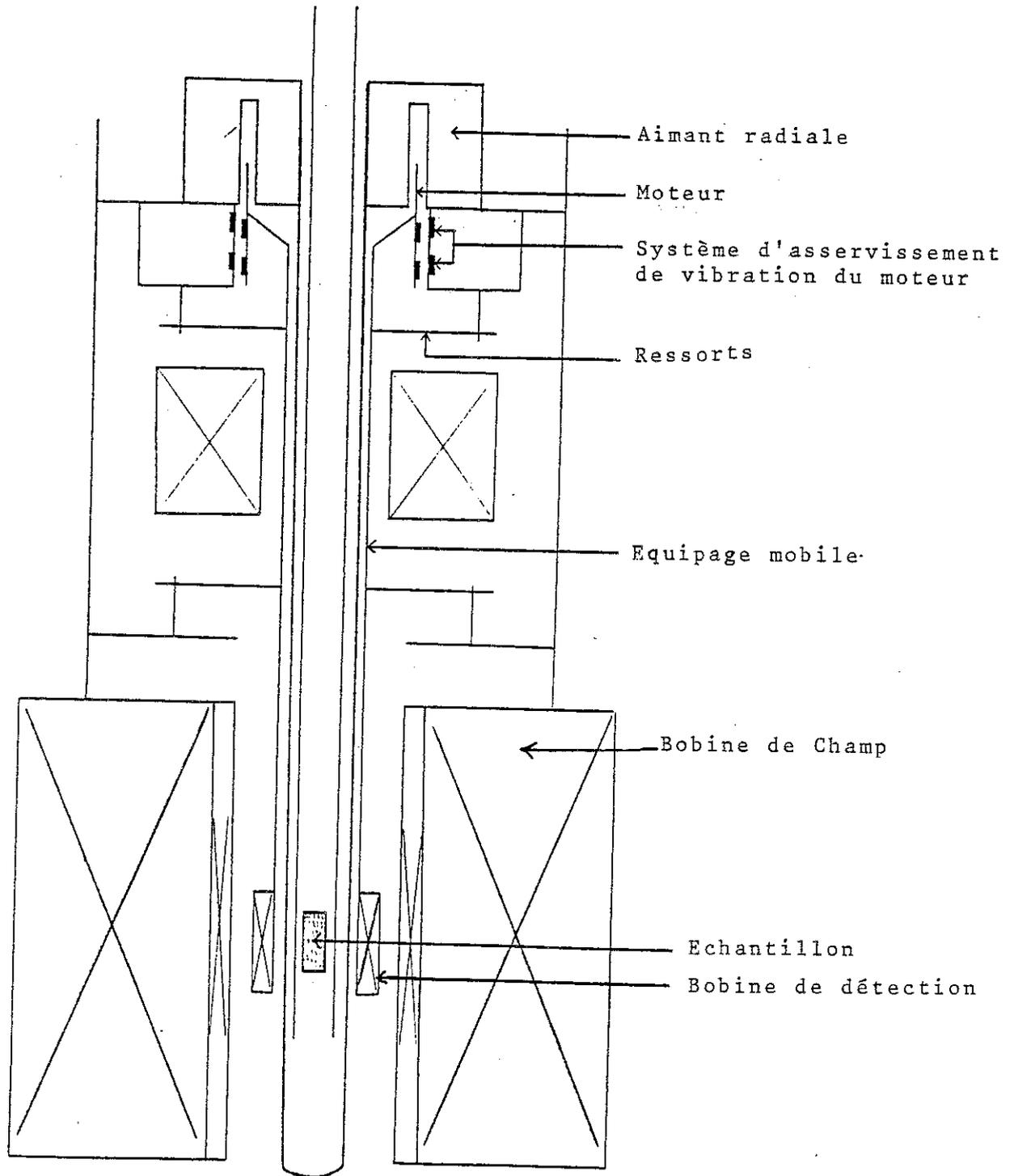


Figure II.4b : Dispositif de mesure de l'aimantation.

Le gradient du champ créé par l'échantillon fait apparaître une variation de flux à travers la bobine de détection, donnant lieu à un signal alternatif qui, après détection synchrone et amplification, fournit une mesure de l'aimantation de l'échantillon. La sensibilité de mesure est de l'ordre de 10^{-3} uem/cm³. L'ensemble du dispositif est automatisé par un microordinateur. Ainsi, les commandes de champ magnétique, la régulation de température, l'équilibrage du signal de détection et l'acquisition de données sont assurées par le microordinateur et de ses diverses unités de commandes et de mesures digitales (M'Sirdi (1983)). Un schéma de principe de commandes et d'acquisition de données est illustré sur la figure II.4.

I.2. Mesure d'aimantation à $T \leq 1.9$ K

Les mesures d'aimantation à $50 \text{ mK} \leq T \leq 1.9 \text{ K}$ ont été faites dans un appareil à désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique (Tissier (1973)) maintenu en contact thermique permanent avec l'échantillon.

La gamme de températures explorée s'étend de 50 mK à 30 K dans des champs magnétiques atteignant 80 kOe, produits par une bobine en Nb-Ti. L'aimantation est mesurée par la méthode d'extraction de la cellule contenant l'échantillon, le sel paramagnétique, les fils de chauffage et les thermomètres. L'ensemble se déplace le long de l'axe du champ (figure II.5).

L'échantillon se déplace entre deux enroulements bobinés en sens inverse et connectés en série. Le signal créé par le déplacement de l'échantillon entre les bornes de ces enroulements, amplifié par un amplificateur galvanométrique, puis intégré par un voltmètre numérique, donne ainsi une mesure de l'aimantation de l'échantillon avec une sensibilité de 10^{-4} uem/cm³. La précision sur H est de l'ordre de 1 % et celle sur T de 2 %.

I.3. Mesure de résistivité à $1.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ *

L'appareil de mesure de résistivité est constitué d'une canne de mesure, plongée dans un bain d'hélium et équipée de deux thermomètres ; une résistance de carbone pour les températures inférieures à 30 K et une résistance de platine au-dessus de cette température. Les températures entre 1.2 K et 4.2 K sont obtenues en régulant la pression de vapeur dans le bain à l'aide d'une vanne de réglage du débit de pompage.

* Les mesures de résistivité ont été faites par O. Laborde.

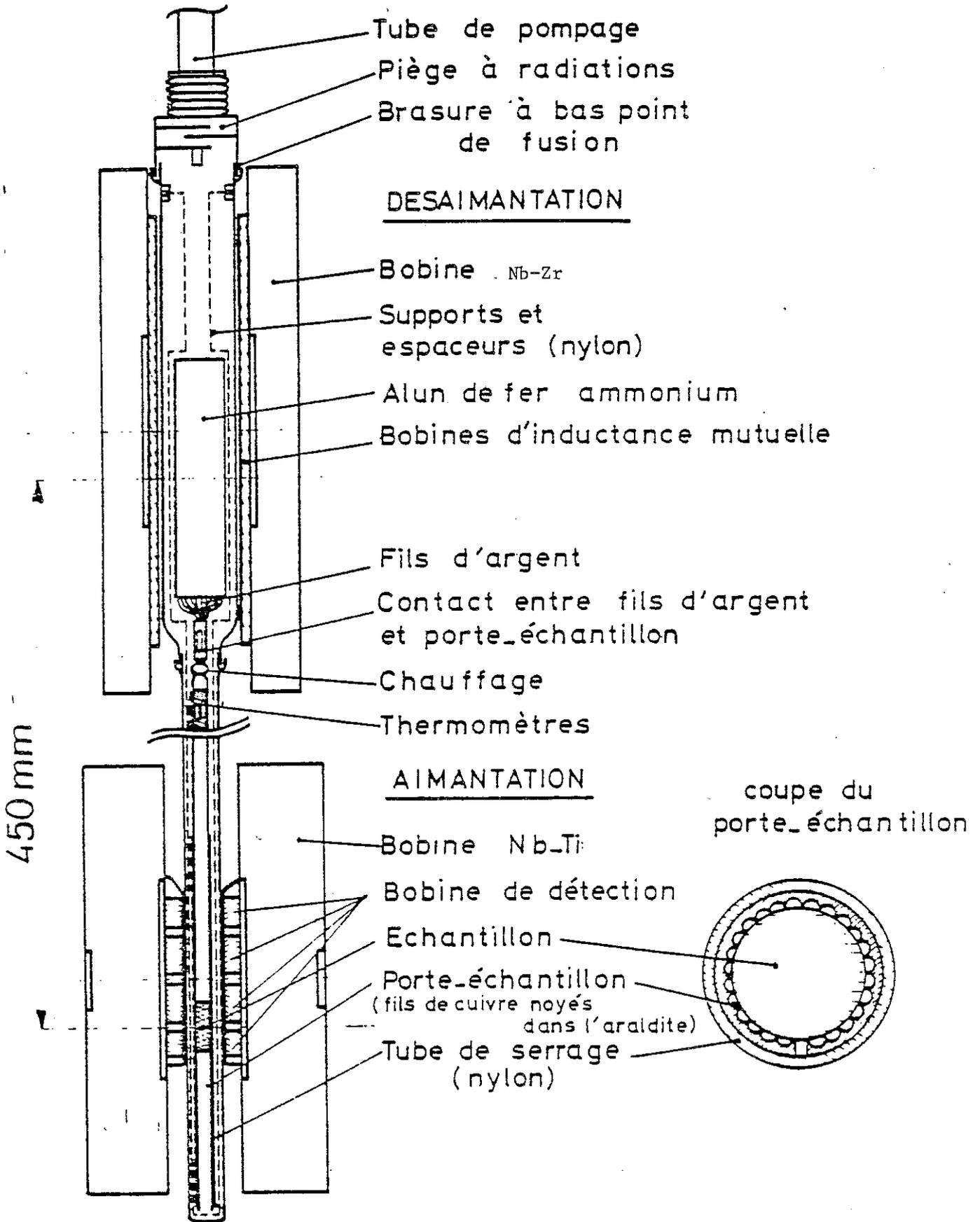


Figure 11.5: Appareil de mesure de l'aimantation.

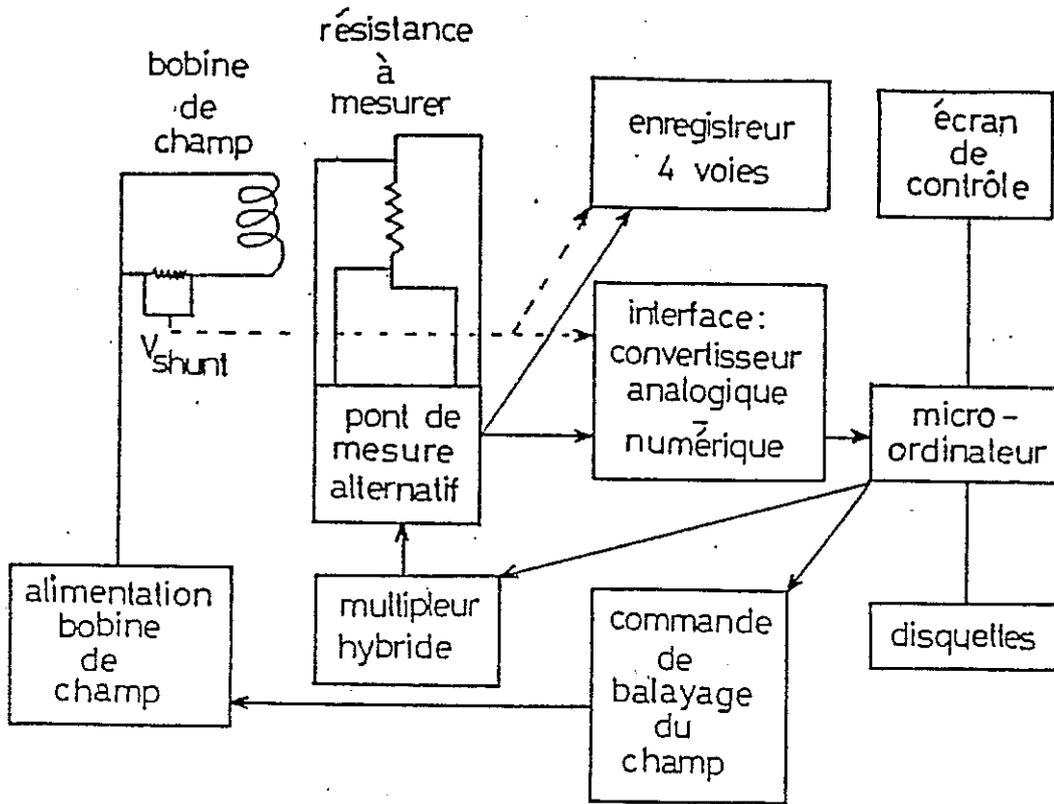


Figure II.6 : Schéma de principe du dispositif de mesure et d'acquisition de données .(LePetit (1983)).

L'échantillon est placé dans un calorimètre isotherme rempli d'hélium gazeux et séparé du bain par un vide d'isolement.

On refroidit l'échantillon en le reliant à un bloc de cuivre lui-même en contact thermique avec l'hélium liquide par une fuite thermique calibrée. La variation thermique de la résistivité de l'échantillon est mesurée en laissant dériver la température très lentement, afin que l'échantillon et le thermomètre soient à la même température. Ceci peut être réalisé en couplant très faiblement la cellule de mesure à une source de température constante plus élevée ou plus faible.

Les résistances mesurées sont celles des thermomètres (typiquement de $1\text{ K}\Omega$ à 1Ω), ainsi que celles des échantillons métalliques (quelques Ω à quelques $\text{m}\Omega$). Ceci impose l'utilisation de deux ponts de mesure, un "basse impédance" et l'autre "haute impédance", utilisant une méthode de zéro avec une détection synchrone.

Les valeurs typiques des courants de mesure sont de 1 mA pour l'échantillon et de $10\ \mu\text{A}$ pour le thermomètre. Ainsi, la résolution donnée par les ponts de mesure est de l'ordre du $\text{m}\Omega$ pour les résistance des thermomètres et de 1 à $10\ \mu\Omega$ sur celles de l'échantillon selon la valeur du courant.

Le système de mesure est piloté par un microordinateur. Un multiplieur hybride délivre une tension proportionnelle à la consigne que lui envoie le microordinateur, par l'intermédiaire d'une interface jouant le rôle de convertisseur analogique-numérique (Lepetit (1983)). Le microordinateur permet de commander les mesures ainsi que l'acquisition des différentes données et leurs enregistrements, selon le schéma de la figure II.6.

I.4. Mesure de susceptibilité alternative

Les mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées dans un appareil permettant de détecter à la fois la partie réelle (en phase) et la partie imaginaire (en quadrature) de la susceptibilité de l'échantillon entre 1.5 et 250 K . Le champ magnétique alternatif est appliqué sur l'échantillon au moyen d'une bobine dite primaire, la fréquence d'excitation est imposée par un générateur de fréquence de 0.1 à 20 kHz .

Le signal de l'échantillon est recueilli par deux bobines dites secondaires, montées parallèlement au champ et connectées en série d'une façon inverse. Le signal est analysé par détection synchrone calée à la

même fréquence que celle du signal d'excitation. Le déplacement de l'échantillon d'un centre d'une bobine à l'autre (secondaire) permet, par demi-différence, d'éliminer le signal du porte-échantillon en saphir.

Les températures sont régulées au moyen d'une régulation P.I.D. Pour éviter les déphasages parasites dus aux couplages entre parois métalliques, le cryostat est réalisé en verre et tous les supports en résine epoxy.

II - PREPARATION ET ANALYSE

II.1. Diagramme de phase des alliages Zr-Fe

Sur la figure II.7, nous avons représenté le diagramme de phases des alliages Zr-Fe (Aubertin et al (1985)). On remarque que dans l'intervalle 20-90 % de fer, la température de fusion de l'alliage est plus basse que celle de ses constituants. Cet intervalle est effectivement celui où l'alliage amorphe peut être obtenu. Plusieurs phases cristallines existent dans cet intervalle, dont la composition exacte a été étudiée par plusieurs auteurs : Van Essen et Pearson et al (1972), Buschow (1979), Vincze et al (1981), Aubertin et al (1985). Nous reprenons leurs résultats pour en décrire la structure.

- Zr₃Fe :

La phase stable de ce composé a une structure orthorhombique de type R_3B , avec $a = 3.326 \text{ \AA}$, $b = 10.988 \text{ \AA}$ et $c = 8.807 \text{ \AA}$, dans laquelle un seul type de sites B existe (ici Fe) et possède 6 Re (ici Zr) comme plus proches voisins et 3 Re voisins un peu plus loin, alors qu'on a deux types de sites Re, dans un rapport 1 à 2 : le premier possède 2B (+1 plus loin) voisins et 12 Re et l'autre 3B et 11 Re.

- Zr₂Fe :

La structure est tétragonale de type $CuAl_2$ (composés C16) avec $a = 6.39 \text{ \AA}$ et $b = 5.60 \text{ \AA}$. Ici encore, un seul type de site existe et a 8 Zr (à 2.75 \AA) et 2 Fe (à 2.80 \AA) plus proches voisins alors que les sites Zr en possèdent 11 Zr et 4 Fe. A noter ici que la distance Zr-Fe (2.75 \AA) est considérablement plus faible que la somme des rayons métalliques (2.87 \AA) indiquant des interactions attractives importantes entre les atomes de nature différente (Havinga et al (1972)). Ce composé est supraconducteur à $T_s = 2.44 \text{ K}$ (Amanou (1982)), valeur bien supérieure à celle mesurée par Mc Garthy (1971) ($T_s < 1.2 \text{ K}$).

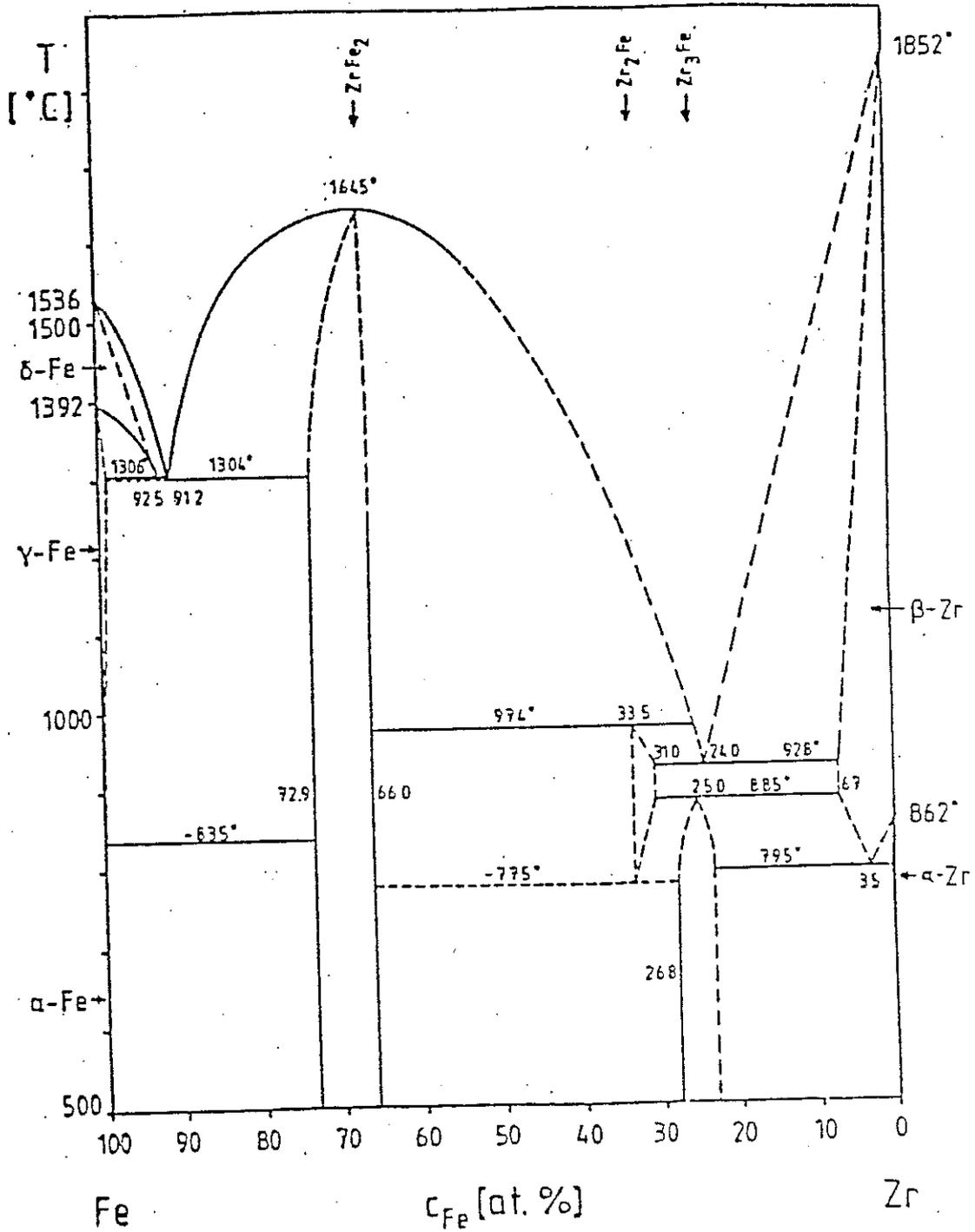


Figure II.7 : Diagramme d'équilibre de l'alliage zirconium - fer. (Aubertin et al. (1984)).

- ZrFe₂ :

Ce composé a une structure cubique de type MgCu₂ avec $a = 7.07 \text{ \AA}$ et présente un comportement ferromagnétique à la température ambiante ($T_c = 630 \text{ K}$). Le fer occupe un seul site cristallographique avec 6 Zr (à 2.93 \AA) et 6 Fe (à 2.49 \AA) plus proches voisins. Le Zr en possède 4 Zr (à 3.06 \AA) et 12 Fe (à 2.93 \AA).

Remarquons enfin qu'un composé Zr₄Fe a été obtenu par recuit de films amorphes à basse concentration ($x \sim 20 \text{ \% at. Fe}$) (Buschow (1981)) mais apparemment, il ne peut être classé comme un composé intermétallique stable dans le diagramme de phase de Zr-Fe.

II.2. Préparation et analyse

II.2.1. Préparation des échantillons

a) pulvérisation cathodique

Les alliages Zr_{1-x}Fe_x amorphes ont été fabriqués par O. Béthoux au C.R.T.B.T., dans une gamme de concentration de 20 à 28 % at. Fe par la méthode de pulvérisation cathodique dont l'application aux systèmes amorphes est assez récente. Nous résumons ici le principe de cette méthode : un gaz, maintenu à une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ torr est ionisé par application d'une tension de 1 à 5 kV entre deux électrodes. La cible sert de cathode ; elle attire donc les ions positifs qui provoquent un bombardement et la pulvérisation des atomes (figure II.8).

L'anode, utilisée comme porte-substrat, reçoit le dépôt. Elle est en général reliée à la masse. L'atmosphère résiduelle est constituée d'argon qui a l'avantage d'avoir une masse atomique de même ordre de grandeur que celle des métaux pulvérisés et permet d'avoir ainsi un bon rendement de pulvérisation R_o ($R_o = \frac{\text{nombre d'atomes expulsés}}{\text{nombre d'atomes incidents}}$).

La vitesse de pulvérisation ($\sim 5 \text{ \mu m/h}$) de la cible dépend de la nature du matériau, de l'énergie et de l'intensité du faisceau qui bombarde la surface. Les atomes arrachés de la cible seront déposés d'une façon aléatoire, à l'aide d'un champ magnétique, sur le substrat refroidi à l'azote liquide afin d'empêcher tout réarrangement par diffusion et d'homogénéiser la composition. Les alliages obtenus ont la forme de feuilles de surface $21 \times 33 \text{ mm}^2$ environ dont l'épaisseur n'est pas uniforme et varie entre 200 et 500 μm .

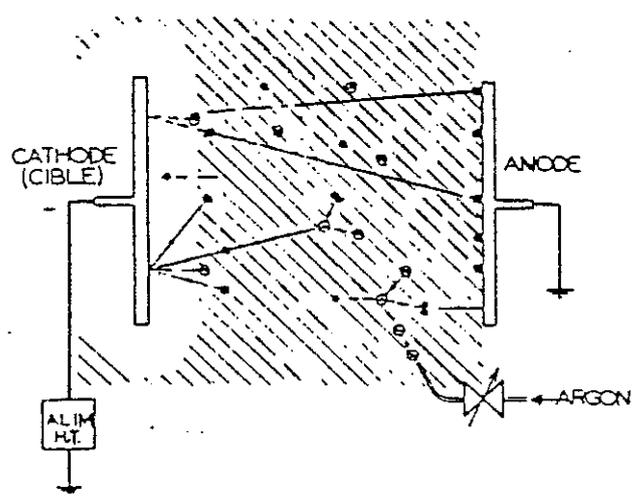


Figure II.8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Les échantillons destinés aux mesures magnétiques sont découpés de la feuille en forme de plaquettes de $3 \times 14 \text{ mm}^2$, leur masse totale est d'environ 500 mg.

b) trempe ultra-rapide

A titre de comparaison, nous avons également étudié deux échantillons $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x$ de concentration $x = 24 \%$ et $x = 28 \%$ élaborés par refroidissement très rapide de l'alliage liquide par Pavuna et Chevrier au L.E.P.E.S.

Pour que le refroidissement d'un liquide aboutisse à la formation du matériau amorphe "solide", il faut qu'il traverse rapidement la zone de température où se produit la cristallisation afin d'éviter la formation de germes cristallins. Pour cette raison, la trempe du liquide se fait avec une vitesse élevée de l'ordre de 10^6 K/s .

Le liquide est projeté sur la surface extérieure d'un cylindre tournant à grande vitesse ($\sim 90 \text{ trs/s}$). Le jet cylindrique est obtenu en poussant le liquide à travers un petit orifice de quelques dixièmes de mm. Ce jet, refroidi rapidement sur la roue se solidifie en formant un ruban (figure II.9). La largeur du ruban est 1,5 mm environ et son épaisseur d'environ 200 μm . Pour les mesures magnétiques, les échantillons sont montés en rubans de longueur $\sim 14 \text{ mm}$, maintenus parallèles entre eux, leur masse totale est d'environ 200 g.

II.3. Caractérisation, conservation et traitements thermiques

Le contrôle de l'"amorphicité" de nos échantillons a été assuré par Melle Amiot, par diffraction X, à l'aide d'un appareil utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. L'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction est représentée sur la figure II.10 pour l'échantillon $x = 28 \%$ pulvérisé.

La première "bosse" caractérisant l'état amorphe et remplaçant le premier pic de Bragg des systèmes cristallins, se situe vers l'angle $2\theta \cong 37^\circ \pm 0.2$. La deuxième est plus diffuse et correspond aux seconds voisins. Son amplitude est très faible. Dans les alliages Zr-Fe, l'effet de fluorescence causé par les atomes de Fe sur la raie $K\alpha\text{Cu}$ affecte fortement cette bosse et peut être à l'origine de sa disparition.

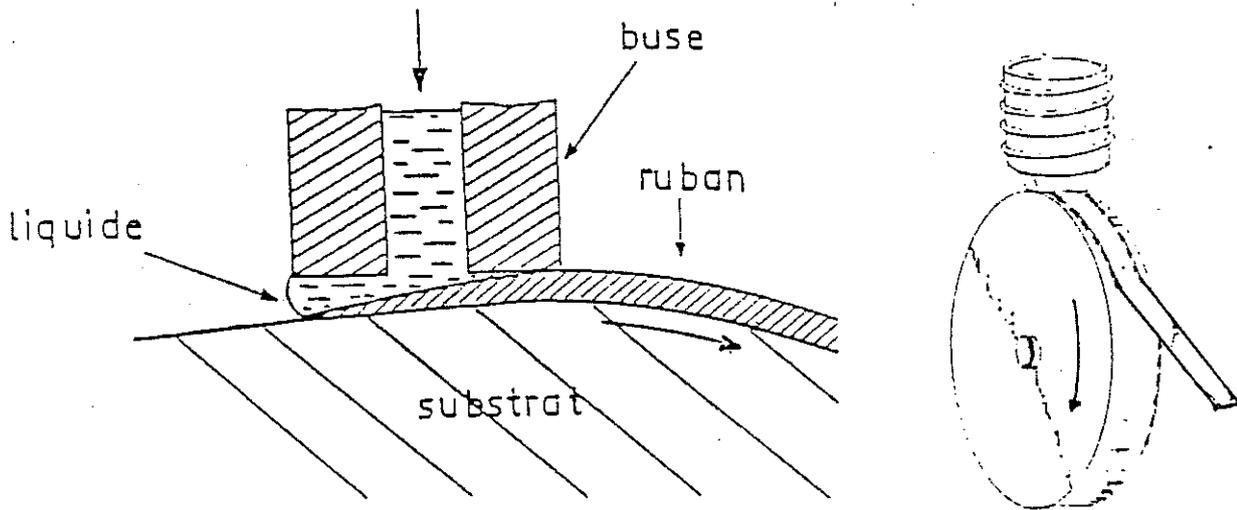
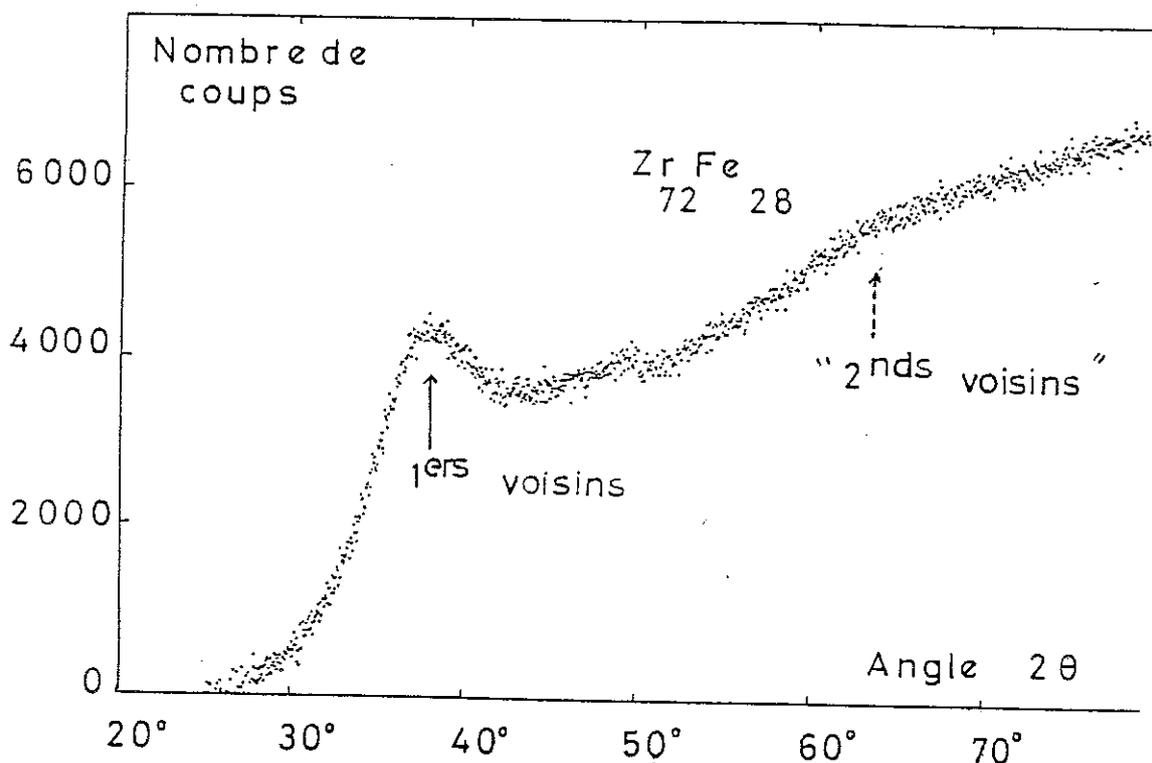


Figure II.9 : Schéma de principe de la trempe ultra-rapide à la roue .

Afin d'empêcher toute relaxation structurale des échantillons, ils sont conservés en permanence, après chaque série de mesure, dans un cryostat d'azote liquide. Les traitements thermiques se font généralement dans une atmosphère résiduelle d'argon afin d'assurer la concentration thermique, la température du four est maintenue constante à $\pm 3^\circ\text{C}$ près, à l'aide d'un système de régulation de chauffage.

La conservation des échantillons dans l'azote ainsi que les traitements thermiques ont été assurés par MM. Rosso et Battuz du C.R.T.B.T.



C H A P I T R E I I I

PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES ET MAGNETIQUES
DES ALLIAGES $Zr_{1-x}Fe_x$ AMORPHES

A. Résultats antérieurs

Nous présentons ici quelques résultats concernant les propriétés des alliages $Zr_{1-x}Fe_x$. Ils concernent deux types d'alliages :

- a) les alliages préparés par refroidissement rapide de l'alliage liquide,
- b) les alliages obtenus par déposition atome par atome, sur un substrat refroidi, soit à partir de la phase vapeur, soit par pulvérisation cathodique de l'alliage cristallin.

1) Supraconductivité des alliages $Zr_{1-x}Fe_x$:

Les résultats portés généralement sur des alliages trempés, montrent que les alliages Zr-Cu et Zr-Ni sont supraconducteurs sur une large gamme de concentration ($x \leq 60$ % pour $Zr_{1-x}Cu_x$ et $x \leq 67$ % pour $Zr_{1-x}Ni_x$ (Altounian et al (1981), Samwer et al (1982)) ; alors que les alliages Zr-Co, Zr-Fe, et Zr-Mn cessent d'être supraconducteur à des concentrations plus faibles (47 % pour $Zr_{1-x}Co_x$, 28 à 30 % pour $Zr_{1-x}Fe_x$ et $x \ll 15$ % pour $Zr_{1-x}Mn_x$ (Altounian (1981), Hausset (1984)). La température de transition supraconductrice T_c maximale est de 4 K environ (pour $Zr_{80}Co_{20}$) et les champs critiques H_{c2} compris entre 10 et 40 kOe.

La température T_c des alliages Zr-Mn, Zr-Fe et Zr-Co décroît beaucoup plus vite que celles des alliages Zr-Cu ou Zr-Ni.

Au-dessous de la concentration de disparition de la supraconductivité, certains alliages (Zr-Cu, Zr-Ni, ...) sont paramagnétiques, alors que les autres (Zr-Fe, Zr-Co et Zr-Mn) présentent un comportement magnétique. L'influence du magnétisme sur la destruction de la supraconductivité n'est pas bien claire. Altounian et al (1981) ont interprété ces résultats en termes de fluctuations de spins dont l'effet est de stabiliser une configuration de spin parallèles dans un système, situation non favorable pour la persistance de la supraconductivité de type s. Comme nous le verrons plus loin, cette interprétation nous paraît erronée.

2) Magnétisme dans les alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ amorphes

Les études entreprises sur des alliages Zr-Fe amorphes par Strom-Olsen (1981), Buschow (1978), Unruch (1984)... montrent qu'ils sont essentiellement paramagnétiques dans la gamme 30 % - 40 % Fe. Cependant, ces études n'ont porté que sur des alliages obtenus par refroidissement rapide à partir de la phase liquide.

Pour Altounian et al (1981), la concentration critique d'apparition au ferromagnétisme est voisine de 37,5 % at. fer. Buschow et al montrent à partir des mesures d'aimantation et d'effet Mössbauer, que le moment magnétique du fer disparaît à des concentrations $x \leq 24$ % at fer.

Unruch et Chien (1984), par des mesures similaires, suggèrent qu'un ordre magnétique s'établit au-dessus d'une concentration de l'ordre de 45% at Fe et que les alliages dont la concentration en fer est comprise entre cette concentration et celle de l'établissement de la supraconductivité sont des paramagnétiques de Pauli.

Fukumichi et al (1983) observent de leur part un comportement verre de spins dans la gamme 35 - 40 % at Fe. Le caractère itinérant ou localisé de l'ordre magnétique dans ces alliages reste aussi parmi les points de discussion controversés.

La température critique caractérisant l'ordre magnétique croît avec la concentration en fer pour passer par un maximum (~ 280 K) pour une concentration en fer voisine de 85 % (Unruch (1984)) et décroît après ce maximum pour tendre vers 200 K pour "le fer amorphe".

Le moment magnétique déduit à partir des mesures d'aimantation dans un champ de 10 kOe par Onhuma et al (1984) μ_{Fe} passe par un maximum ($\sim 1.6 \mu_B$) vers la même concentration et décroît au-delà. Cependant, le moment mesuré dans des champs plus forts (~ 110 kOe) par Hiroyoshi et al (1984) croît d'une façon monotone et tend vers $2,2 \mu_B$ pour le fer pur "amorphe".

Des mesures de champs effectifs hyperfins de ces alliages par effet Mössbauer effectuées par Unruh et al concluent que le moment de fer croît. Yamamoto et al, par étude du spectre Mössbauer dans une gamme de 89 - 93 % at Fe postulent l'existence d'une composante antiferromagnétique qui est d'ailleurs confirmée par le comportement micromagnétique observé par Shirakawa, Onhura, Nose et Matsuura pour des concentrations élevées de fer ($\sim 90\%$), alors que Ghafari et Wagner ont conclu à la non existence de ce phénomène dans un alliage Zr_9Fe_{91} par des mesures d'effet Mössbauer. Read et al suggèrent l'existence d'inclusions antiferromagnétiques à ($89 \leq x \leq 93$) qui s'ordonnent à basse température provoquant le blocage de la frontière ce qui reflète le caractère "dur" du magnétisme de ces alliages.

Les principaux résultats concernant ces alliages sont résumés dans le tableau ci-dessous.

$Zr_{1-x}Fe$	Comportement	Méthode de préparation	Auteurs
0.20-0.28	supraconducteur	melt-spinning	Strom-Olsen et al.
0.28-0.35	paramagnétique	" " " " " " "	" " " " " " " "
0.38-0.63	faible ferro. itinérant	" " " " " " "	" " " " " " " " " (1981-1984)
0.45-0.90	magnétique	pulvérisation évaporation	Unruh et Chien (1984)
≤ 0.45	para; de Pauli		" " " " " " " "
0.50-0.91	ferro.	melt-spinning et évap.	Buschow et al. (1981)
0.20-0.30	supra.	melt-spinning	Matsuura et al. (1984)
0.35-0.40	verre de spin	" " " " " " "	
0.47-0.92	ferro.	pulvérisation	
0.90	ferro/v. de spin	melt-spinning	Fukamichi et al. (1981)

A l'issue de cette présentation, nous faisons les remarques suivantes :

- Les alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ amorphes les plus étudiés sont ceux préparés par refroidissement rapide de l'alliage liquide (melt-spinning) et surtout dans la gamme 20 - 30 % at Fe car ce mode de fabrication est le plus facile à mettre en œuvre.
- Les résultats sont très dispersés sur le caractère de l'ordre magnétique dans les alliages à forte concentration en fer.
- La région de transition de la supraconductivité à un état magnétique n'est pas bien explorée, ainsi que les facteurs provoquant la destruction de la supraconductivité.
- L'absence d'étude comparative à basse concentration d'alliages préparés par des modes différents et la relation avec la structure locale de l'alliage amorphe.

C'est pour essayer de répondre à certaines de ces questions posées que nous avons entrepris cette étude dans une gamme de concentration étroite ($20 \leq x \leq 28$ %) mais sur deux types d'alliages fabriqués par deux méthodes différentes.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié les propriétés supraconductrices et magnétiques de nos alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ obtenus par pulvérisation cathodique [Béthoux], pour des concentrations nominales de 20, 24, 26 et 28 %. Afin de voir l'influence de la structure locale sur ces propriétés, nous avons également étudié deux alliages ($x = 24\%$ et $x = 28\%$) préparés par hypertrempe à la roue [Pavuna-Chevrier].

I - ECHANTILLONS ET METHODES DE MESURE

Les échantillons ont la forme de plaquettes rectangulaires de dimensions $L \cong 14$ mm, $\ell \cong 3$ mm et $e \cong 0.1$ mm, ou de rubans (alliages trempés) de dimensions $L = 14$ mm, $\ell \cong 1.5$ mm et $e \cong 0.05$ mm.

Pour les mesures d'aimantation, ils sont placés de façon que le champ appliqué soit parallèle à leur plus grande dimension. Cette disposition permet de minimiser la correction de champ démagnétisant. En effet, si H est le champ appliqué, le champ interne "vu" par le matériau est

$$H_i = H - 4\pi DM \quad (\text{III.1})$$

où M est l'aimantation (uem/cm^3) et D est le coefficient du champ démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon.

Si l'on assimile une plaquette ($14 \times 3 \text{ mm}^2$) à un ellipsoïde aplati, dont le plus long axe est parallèle au champ, le coefficient $\frac{D}{4\pi}$ est d'environ 0.06 et la correction du champ H_i est nettement inférieure à 2 % pour des champs $H > 1$ kOe. Dans la suite, H et H_i seront donc confondus (sauf indication contraire). En revanche, une correction de l'aimantation est faite en soustrayant la contribution du porte-échantillon au signal mesuré.

II - RESULTATS ET ANALYSES

La gamme de concentration exploitée est très riche. En effet, il s'agit de la frontière entre la supraconductivité et le magnétisme. Il est donc utile de traiter chaque cas à la lumière des données expérimentales et théoriques et analyser la nature du passage d'un régime à l'autre.

II.1 - La Supraconductivité

A basse température ($0.07 \text{ K} \leq T \leq 3.3 \text{ K}$), les alliages pulvérisés sont supraconducteurs pour des concentrations $x \leq 26 \%$. L'état supraconducteur est révélé par les mesures d'aimantation en faibles champs, de susceptibilité alternative et de résistivité.

II.1.1 - Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation $M(H)$ montrent que l'état supraconducteur est de type II. La région d'effet Meissner total ($H \leq H_{c1}$) est très étroite (figure III.1a) car les champs critiques H_{c1} dans ces alliages sont très faibles et ne dépassant pas quelques dizaines de Gauss.

Le volume apparent d'un matériau supraconducteur peut être déterminé à partir de sa susceptibilité apparente mesurée $\chi_a = \frac{dM}{dH}$ mesurée dans des champs inférieures à H_{c1} . En effet, d'après l'équation (III.1) on a :

$$\frac{dH_i}{dM} = (H - 4\pi D\chi_a) = \frac{1}{\chi_i} \quad (\text{III.2a})$$

où χ_i est la susceptibilité intrinsèque du matériau.

Pour un supraconducteur, la susceptibilité apparente correspondant à l'effet Meissner total est :

$$\chi_i = -\frac{1}{4\pi} \text{ (uem/cm}^3\text{)}$$

Donc la susceptibilité diamagnétique du système est

$$\chi_d = \frac{-1}{4\pi(1-D)} \quad \text{(III.2b)}$$

Dans notre cas, il est difficile de comparer χ_d à $(-\frac{1}{4\pi})$ car, d'une part on ne connaît pas la valeur exacte de D.

Pour les supraconducteurs à grand paramètre de Ginzburg-Landau κ (voir plus loin), H_{c1} est faible et notre appareillage ne nous permet pas d'obtenir de faibles champs avec une bonne précision.

Cependant, une estimation de $\frac{dM}{dH}$ montre que le volume supraconducteur apparent de nos alliages est très faible et ne représente que 5 à 8 % du volume total de l'échantillon. En revanche, les champs critiques H_{c2} sont assez élevés (10 à 20 kOe à $T = 1,4$ K). Ici, nous définissons H_{c2} comme le champ correspondant au début de l'irréversibilité de la courbe $M(H)$ obtenue en champs décroissants après une première aimantation jusqu'à 11 Tesla, champ nettement supérieur à H_{c2} (figure III.1).

A partir de la mesure de $H_{c2}(T)$, on peut déduire certains paramètres microscopiques caractéristiques des supraconducteurs. Parmi eux, le paramètre de Ginzburg-Landau κ que l'on peut calculer dans le cas d'un système cristallin, à partir de la formule [Parks (1969)] :

$$4\pi \frac{dM}{dH} = \frac{1}{(2\kappa^2 - 4)\beta_A + D} \quad \text{(III.3)}$$

où H est pris voisin de H_{c2} , D étant le coefficient du champ démagnétisant et β_A un facteur géométrique donné généralement pour un réseau triangulaire de vortex, par $\beta_A = 1.159$ [Parks (1969)].

Cette formule, appliquée dans le cas de nos alliages amorphes en prenant la même valeur de β_A et en négligeant D, donne des valeurs élevées de κ ($\kappa \sim 40$ à $T = 1,4$ K) caractéristiques des supraconducteurs amorphes [Koepeke (1976), Domb (1978), Tenhover (1980)].

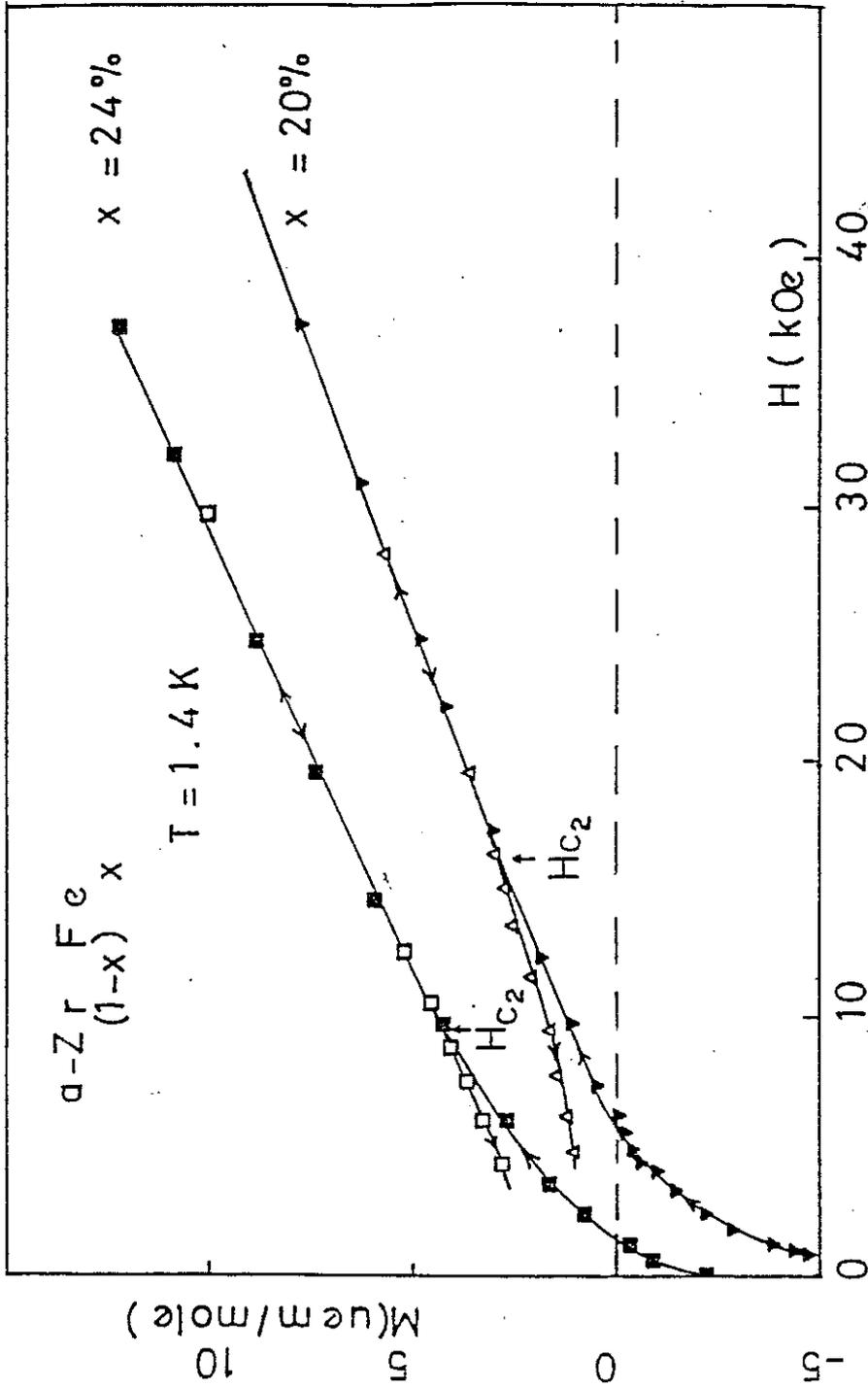


Figure III.1: Mesure de l'aimantation à $T = 1.4 \text{ K}$ des alliges pulvérisés.

La longueur de cohérence $\xi(T)$ de la fonction d'onde supraconductrice peut aussi être calculée à partir de $H_{C2}(T)$ dans la limite $\kappa(T) \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$ par :

$$H_{C2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (\text{III.4})$$

où ϕ_0 représente un quantum de flux, $\phi_0 \sim 2.10^{-7}$ gauss.cm². Les valeurs de $\xi(T)$ ainsi calculées (voir tableau III.1) sont bien supérieures au libre parcours moyen électronique ℓ_e , qui est de l'ordre de quelques distances interatomiques dans les verres métalliques et qui a d'importantes conséquences sur la supraconductivité dans ces systèmes [Anderson (1958, Mott (1979))].

Une autre longueur caractéristique peut alors être déduite ; il s'agit de la longueur de pénétration $\lambda(T)$ du champ magnétique dans le matériau supraconducteur, qui est liée à κ et $\xi(T)$ par :

$$\lambda(T) = \kappa \cdot \xi(T) \quad (\text{III.5})$$

Dans la limite de faible libre parcours moyen $\ell_e \ll \xi(T)$, $\ell_e \ll \lambda(T)$, et au voisinage de T_c [Saint-James (1969)], on se retrouve dans une limite extrême de "supraconductivité sale" avec une longueur de cohérence et une longueur de pénétration données respectivement par :

$$\xi_{\text{sale}}(T) = 0,85 |\xi_0(0) \ell_e|^{1/2} \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

$$\lambda_{\text{sale}}(T) = 0.615 \lambda_L(0) \left[\frac{\xi_0(0)}{\ell_e}\right]^{1/2} \cdot \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

où $\xi_0(0) = \hbar v_F / \pi \Delta(0)$ est la longueur de cohérence BCS pour un "matériau propre", exprimée en termes de la vitesse de Fermi v_F et le gap d'énergie $\Delta(0)$ à 0 K, $\lambda_L(0)$ étant la longueur de pénétration de London.

Dans ces conditions, on retrouve à partir des deux équations (III.6) et (III.7) :

$$\kappa = 0.725 \frac{\lambda_L(0)}{\ell_e} \quad (\text{III.8})$$

Enfin, le champ critique H_{c1} peut, lui aussi, être déduit par :

$$H_{c1}(T) = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda(T)} \text{Ln}\kappa \quad (\text{III.9})$$

Les valeurs de H_{c1} ainsi que celles de différents paramètres sont résumées dans le tableau III.1 pour les échantillons $x = 20$ et $x = 24\%$ à $T = 1,4$ K.

x %	T_c (K)	H_{c2} (Oe)	$\frac{dH_{c2}}{dT} \Big _{H_{c2}}^{-1 \dagger}$	H_{c1}^* (Oe)	$\xi_0(0)$ (Å)	$\lambda_L(0)$ (Å)	$\ell(\frac{\text{Å}}{e})$	κ
20	3.2	$(17 \pm 1) \cdot 10^3$	$25 \cdot 10^{-6}$	20	77	550	10	40
24	1.6	$(10 \pm 1) \cdot 10^3$	$33 \cdot 10^{-6}$	15	65	385	8	35

* déduit de la formule (III.9).

† en uem/cm^3

Tableau III.1
Quelques paramètres de la supraconductivité (voir texte)

On remarque, en particulier, que H_{c1} est effectivement très faible (~ 20 Oe). La région d'effet Meissner est donc très étroite et correspond à des champs où la précision de nos mesures est faible. C'est pourquoi les volumes supraconducteurs apparents que nous avons déterminés sont sous-estimés.

Entre H_{c1} et H_{c2} , le matériau supraconducteur se trouve dans un état mixte où la supraconductivité est partiellement détruite par la répartition de domaines à l'état normal et d'autres à l'état supraconducteur dans le volume de l'échantillon. Les domaines normaux répartis sous forme de filaments fins (lignes de vortex) contenant du

flux magnétique, peuvent interagir entre eux et se piéger sur des défauts. Leur nombre (proportionnel à H_i/ϕ_0) augmente avec le champ appliqué. La présence de lignes de vortex ainsi que les forces de piégeage qui sont en équilibre à chaque champ donné avec des forces de Lorentz [Clenens (1981), Tojoly (1976)] sont à l'origine de l'hysteresis de l'aimantation $M(H)$ à l'état supraconducteur (figures III.2a et III.2b).

Dans l'état normal, la susceptibilité définie par la pente de l'aimantation en champs intenses (entre 50 et 110 kOe) est grande. Les valeurs pour les échantillons $x = 20\%$ et $x = 24\%$ sont reportées dans le tableau (III.2) avec celles du palladium et du zirconium à titre de comparaison. Ces fortes valeurs de χ sont à l'origine de la limitation de la supraconductivité dans les alliages Zr-M non magnétiques (M = métal 3d).

Echantillon	$\chi(10^{-6}$ uem/mole)	
a-Zr ₈₀ Fe ₂₀	163	a = amorphe
a-Zr ₇₆ Fe ₂₄	463	c = cristal
c-Pd	740 ⁽¹⁾	(1) d'après Chouteau (1973)
c-Zr	137 ⁽²⁾	(2) d'après Amamou (19)

Tableau III.2
Susceptibilité finale de quelques matériaux

II.1.2 - Mesures de susceptibilité alternative

La réponse d'un conducteur à un champ alternatif extérieur est essentiellement diamagnétique. Les courants induits s'opposent à la variation du flux imposée par le champ alternatif H_{ac} . Cette réponse se traduit en terme de susceptibilité alternative χ_{ac} donnant l'aimantation induite par unité de champ appliqué : $\chi_{ac} = M/H_{ac}$ à condition qu'on reste dans la région de régime linéaire.

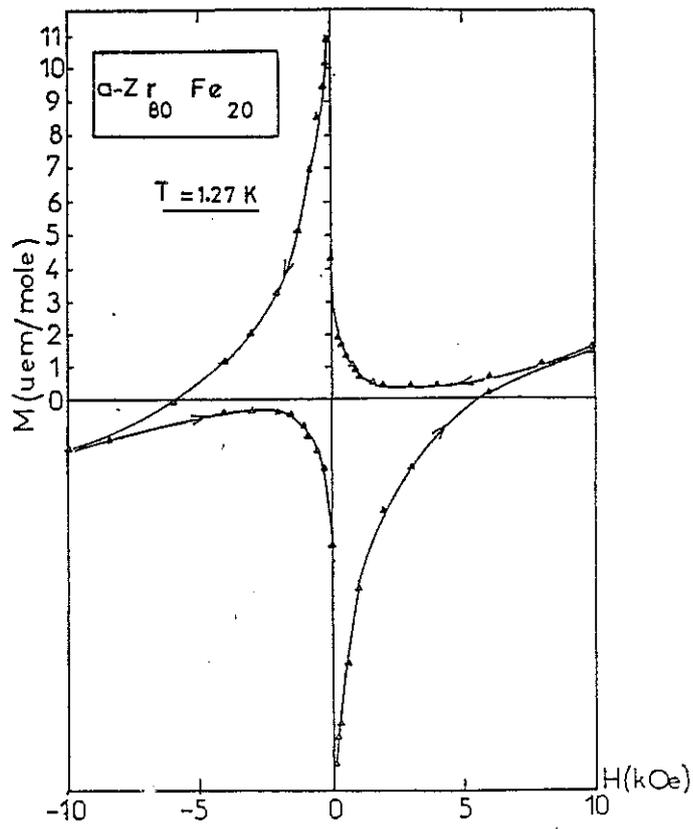


Figure III .2a : hystérésis de l'aimantation
(échantillon refroidi sous 75 kOe)

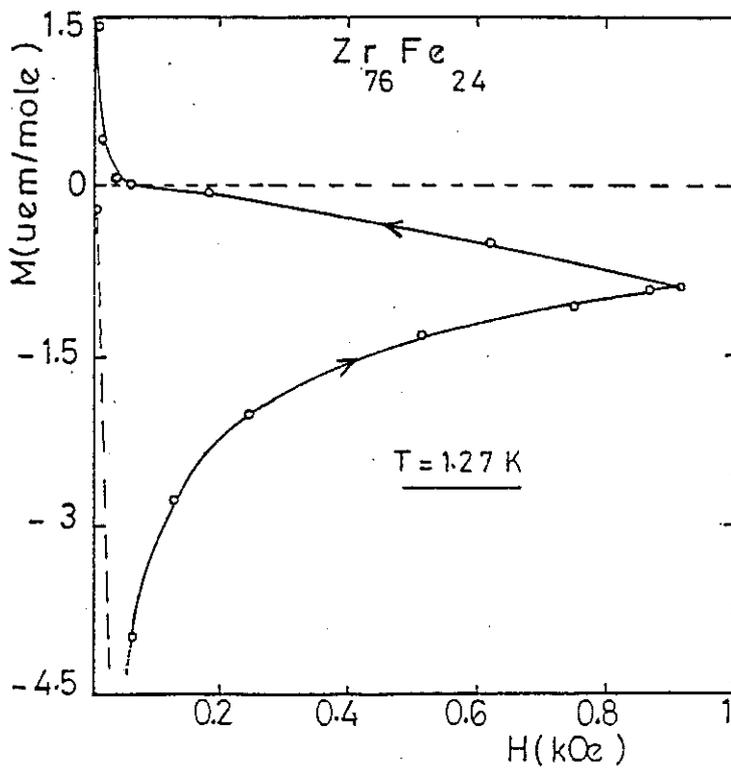


Figure III .2b

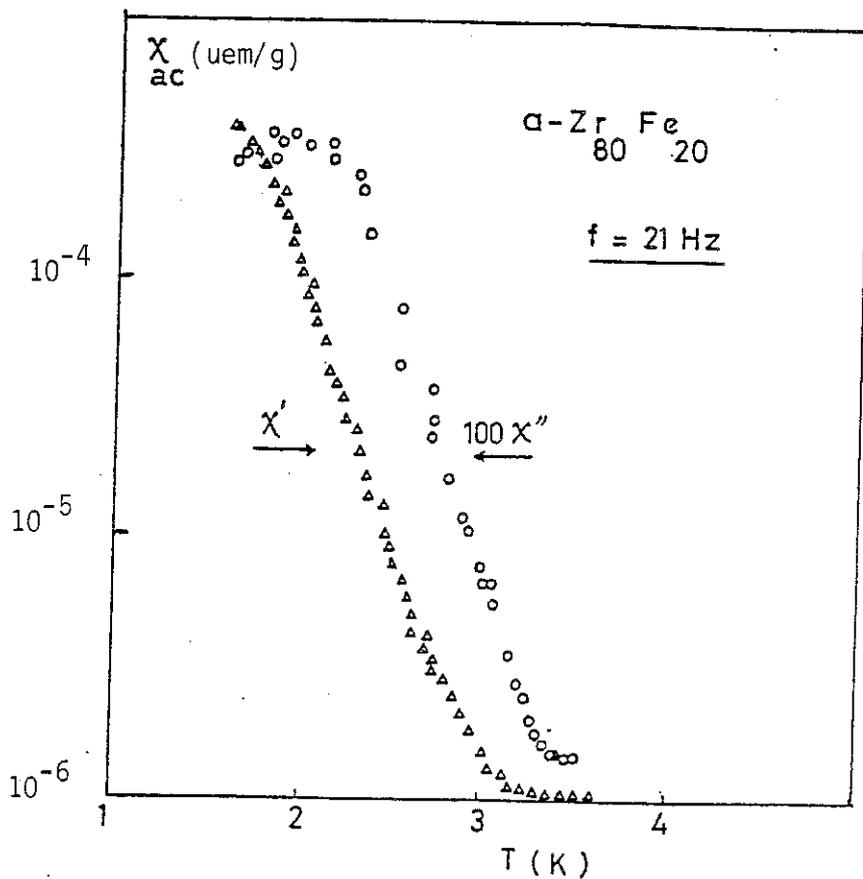


Figure III.3a : susceptibilité alternative de l' alliage $x=20\%$ pulvérisé.

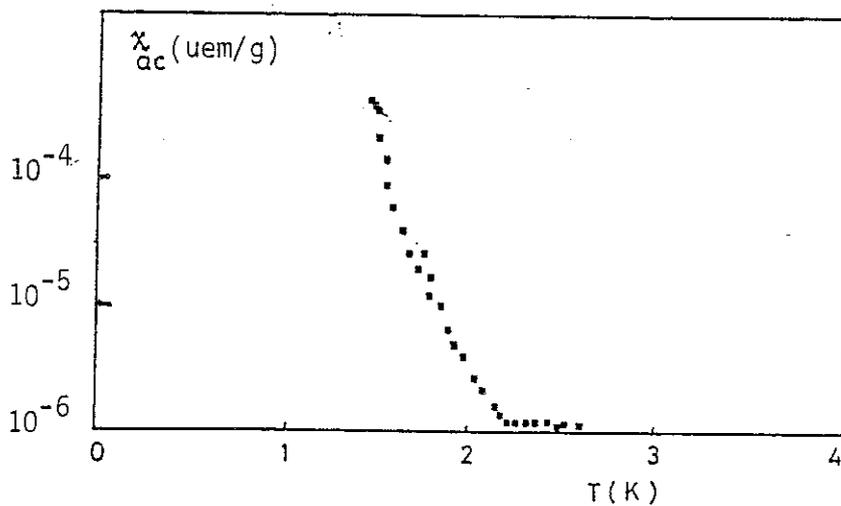


Figure III.3b : susceptibilité de l' alliage $x=24\%$ trempé.

La mesure de la susceptibilité alternative peut, en plus de la détermination de la température de transition supraconductrice T_c , nous apporter des informations sur l'homogénéité de nos alliages. En effet, la transition supraconductrice de nos alliages pulvérisés ($x \leq 26$) détectée par la mesure de χ_{ac} est très large $\Delta T_c \sim T_c$ (figure III.3 a). Ceci est le signe d'inhomogénéités structurales s'étendant sur des distances comparables ou même plus larges que la longueur de cohérence ξ , qui sont dues à des fluctuations locales de concentrations atomiques ou à des champs de contraintes internes [Toyota (1984), Woeger (1984), Anderson (1982), Goudeau (1984), Teranchi (1983)]. Ces inhomogénéités sont à l'origine d'une distribution de températures critiques T_{ci} . Quant aux alliages obtenus par trempe, la transition est relativement moins large (figure III.3b), ce qui le signe de fluctuations de concentration plus faibles que dans les alliages pulvérisés. Les transitions supraconductrices obtenues par mesure de χ_{ac} sont généralement plus larges que celles obtenues par d'autres techniques telles que la résistivité.

En effet, pour la susceptibilité, il s'agit de mesures de réponse volumique provenant de l'ensemble de l'échantillon (dans notre cas, il s'agit d'une vingtaine de plaquettes de masse totale 500 mg environ) alors que les mesures de résistivité se font sur une portion de l'échantillon (1 seule plaquette). Il suffit qu'un seul chemin supraconducteur s'établisse pour que l'on obtienne une chute de la résistivité. D'autre part, la transition supraconductrice des alliages amorphes Zr-Fe, Zr-Co ou Zr-Mn est plus large que celle de Zr-Cu ou Zr-Ni [Altounian (1982), Destry (1985)].

II.1.3 - Mesures de résistivité électrique

II.1.3.a - *Rappels de quelques aspects théoriques*

La résistivité des verres métalliques causée principalement par le désordre structural est généralement très différente de celle des composés cristallins correspondants.

Certains aspects généraux de leur résistivité, tels que les valeurs résiduelles élevées et sa faible sensibilité relative à la température, peuvent être facilement acquis en invoquant leur désordre structural qui conduit à une forte diffusion des électrons de conduction, mais d'autres phénomènes sont moins compréhensibles dans ce cadre tels que le minimum de résistivité observé dans certains systèmes amorphes contenant des éléments magnétiques [Lin (1969), Tsuei (1977)].

La dépendance en température de la résistivité $\rho(T)$ d'un amorphe peut être caractérisée par le coefficient de température de la résistivité, défini par $\alpha(T) = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ qui est très sensible aux changements de mécanisme de diffusion électronique et dont le signe dépend des constituants et du domaine de température.

La description théorique des phénomènes de transport dans les systèmes amorphes est habituellement présentée dans le cadre d'un modèle de diffraction, destiné initialement par Ziman et Faber (1961, 1965) aux liquides de métaux simples et étendu par la suite aux métaux de transition et à leurs alliages liquides [Evans (1971)] et aux alliages amorphes [Shina (1970), Nagel (1977)] vue la similitude entre ces deux états de la matière.

Selon le modèle de Faber-Ziman, les électrons sont diffusés par les impuretés, les phonons et surtout le désordre reflété par le facteur de structure du système. La dépendance en T de la résistivité est reliée à la variation de ce facteur avec la température

$$\rho \sim \sin^2[\eta_2(E_F)]S(2k_F)$$

où $S(k) \sim 1 + [S_0(k) - 1] e^{-2W(T)}$,

avec $S_0(K)$: facteur de structure à l'équilibre et $e^{-2W(T)}$ le facteur de Debye-Waller responsable de la variation avec la température de $S(K)$.

Le signe du coefficient α est essentiellement déterminé par la position du vecteur de diffusion $k = 2k_F$ par rapport à celui du pic du facteur de structure $k_p = (4\pi/\lambda)\sin\theta_p$ [Nagel (1975)]. Ainsi, en négligeant les diffractions inélastiques, la résistivité ρ serait une fonction quadratique de la température ($\rho \sim T^2/\theta_D^3$) pour $T \ll \theta_D$ et varierait d'une façon plus ou moins linéaire ($\rho \sim T/\theta_D^2$) à plus haute température ($T \geq \theta_D$). Cependant, cette théorie a pour inconvénient de supposer un modèle à un électron (ne tenant pas compte des processus de diffusion multiples et des interactions électron-électron) et de négliger la diffusion par les phonons. De plus, elle ne permet pas d'expliquer l'ensemble du comportement de la résistivité des alliages métalliques en fonction de la température. Mais, malgré ces insuffisances, le modèle de Ziman-Faber s'applique étonnamment bien dans nombre de cas expérimentaux.

II.1.3 .b - Résultats

La résistivité de nos alliages pulvérisés $Zr_{1-x}Fe_x$ a été mesurée entre 1,3 et 300 K. Sa variation thermique est reportée sur la figure III.4 pour les deux échantillons supraconducteurs $x = 20\%$ et $x = 24\%$. La résistivité est normalisée à sa valeur à $T = 25$ K, température à laquelle sa pente est négative pour les deux alliages.

A haute température ($T \geq 60$), la résistivité des différents alliages (y compris le 26% et le 25%) est gouvernée par la contribution de phonons (terme de Ziman). La diffusion de phonons conduit en effet à une diminution du facteur de structure et par conséquent de la résistivité quand la température augmente. Cependant, la non linéarité de $\rho(T)$ et la présence d'une légère concavité dans cette gamme de température montrent que le terme de Ziman n'est pas le seul à considérer ici.

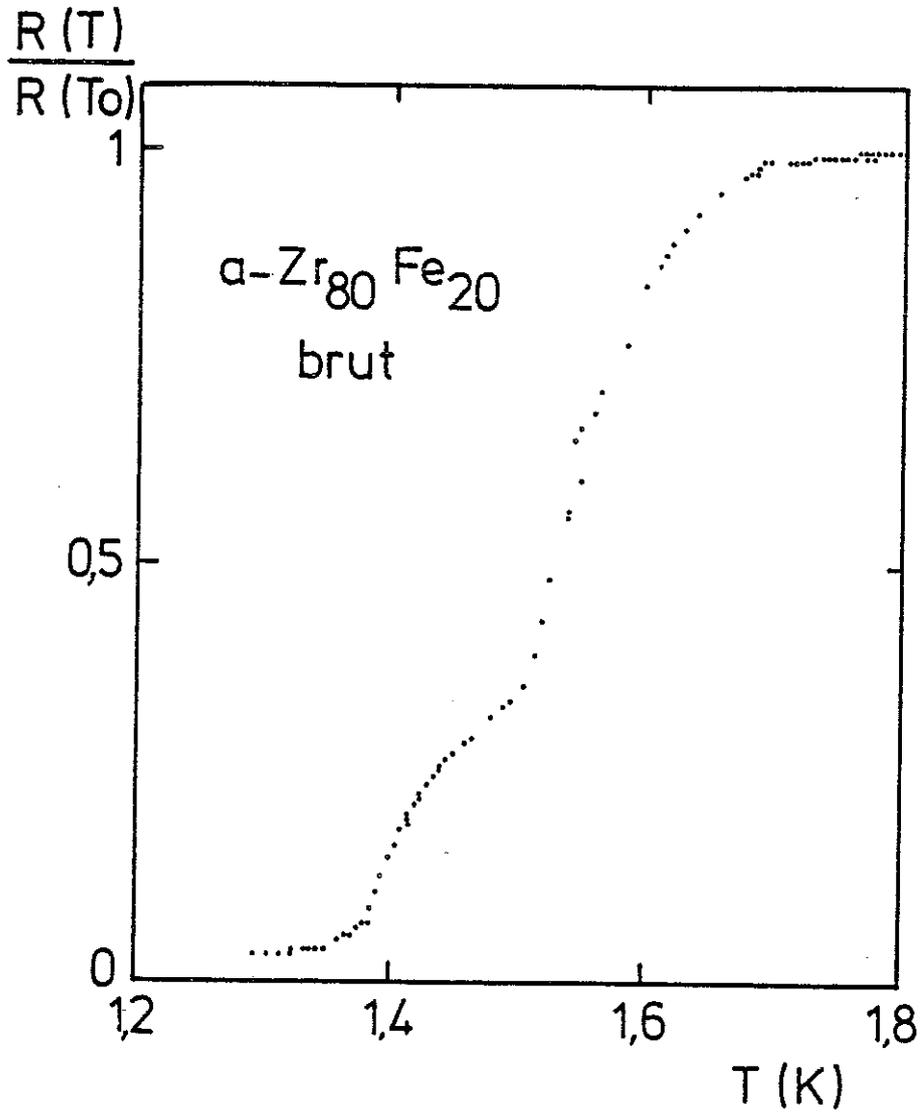


Figure III.4 : Mesure de la résistivité électrique à basse température de l'alliage Zr₈₀Fe₂₀ pulvérisé.

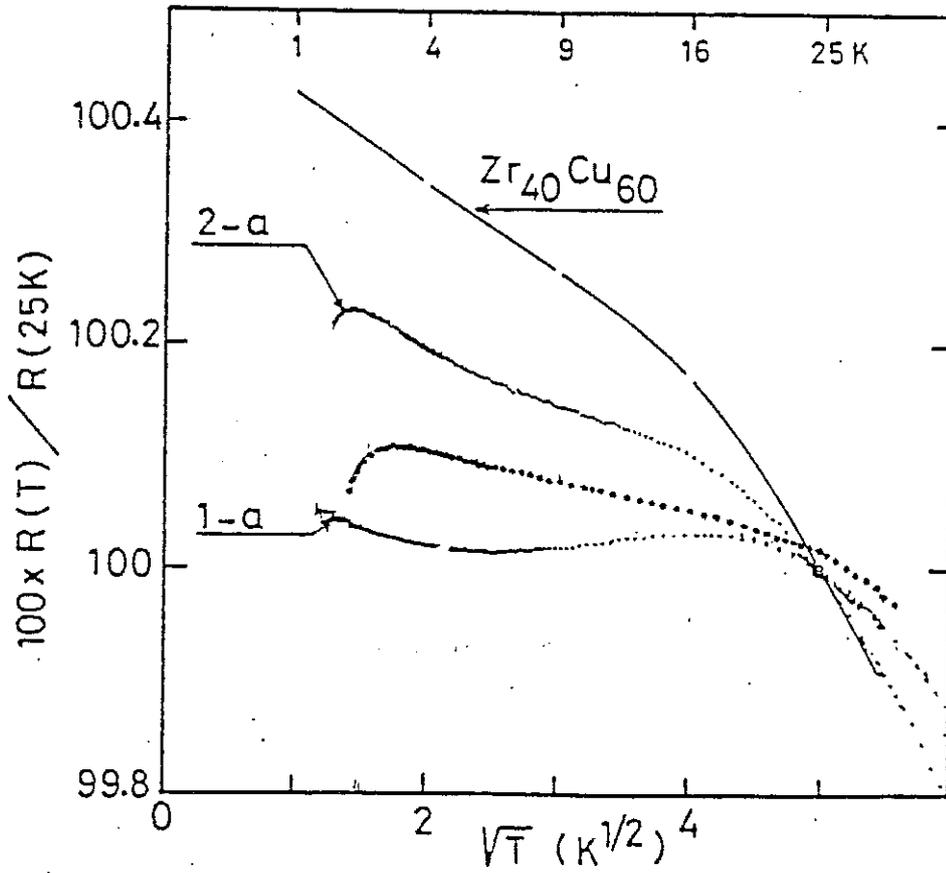


Figure III.5 : Résistivité en fonction de \sqrt{T}
pour $Zr_{40}Cu_{60}$ (Samwer et al.(1983)),
 $Zr_{80}Fe_{20}$ pulvérisé et 1-a et 2-a deux
alliages pulvérisés de concentration
nominale $x=24\%$ (Laborde et al.(1984)

Les valeurs de la résistivité à la température ambiante sont élevées, entre 160 et 220 μ cm, mais ces valeurs ne constituent qu'un ordre de grandeur et ce à cause des difficultés posées pour déterminer les facteurs géométriques section/longueur et la non uniformité des épaisseurs de nos plaquettes. Le coefficient de température $\alpha(T)$ est négatif dans cette gamme de température. Il est faible, de l'ordre de quelques 10^{-4} à 300 K.

Quand la température décroît, un maximum de température apparaît à $T_{\max} \sim 10$ K et 4 K pour $x = 20$ et $x = 24$ % respectivement, et la résistivité décroît très rapidement quand on s'approche de la transition supraconductrice. La variation relative de ρ entre T_{\max} et 300 K est de l'ordre de 3 à 5 %.

Nous remarquons ici que les températures de transition sont différentes de celles mesurées en susceptibilité alternative ou en aimantation et varient d'une plaquette à l'autre. Ceci confirme bien l'existence de fluctuations locales de concentrations importantes dans les alliages. D'autre part, les transitions sont plus larges $\Delta T_c \sim 0,3$ K par rapport aux alliages obtenus par hypertrempe $\Delta T_c \sim 0,04$ et on peut évaluer les fluctuations de concentrations dans les alliages pulvérisés à $\frac{\Delta x}{x} \sim 20$ % d'après la pente $\frac{\Delta T_c}{\Delta x} \sim 0,3$ K/at% mesurée dans des alliages Zr-Fe trempés [Altounian (1982)].

On remarque aussi un "épaulement" de la résistivité lors de la transition de l'alliage $x = 20$ % qui signifie encore l'inhomogénéité de l'alliage.

La présence d'une résistivité résiduelle non nulle dans un échantillon brut à l'état supraconducteur montre l'absence de percolation entre régions supraconductrices et est en accord avec le faible volume supraconducteur apparent (5 à 10 %) estimé à partir de $\frac{dM}{dH}$.

Une analyse de la résistivité de l'alliage $x = 24$ a été faite à basse température par Laborde et al. (1984). Selon cette analyse, qui d'ailleurs semble être extensible au cas de concentrations plus basses

(x = 20%), la résistivité montre à basse température ($T \leq 4$ K) une variation en $-A\sqrt{T}$, comportement observé récemment dans certains alliages amorphes [Rapp (1982), Poon (198), Cochrane (1984)] où A est une constante qui ne dépend que de la valeur absolue de ρ ($A = 8,2 \cdot 10^{-4}$ pour $Zr_{40}Cu_{60}$ amorphe) [Poon (198)]. En tenant compte de l'effet de fluctuations de la supraconductivité qui peut s'étendre jusqu'à $3T_c$ [Johnson (1976)], la résistivité peut s'écrire donc

$$\rho(T) = \rho_o(1-A\sqrt{T}) \left[1 - \exp\left(-3-4,5 \sqrt{\frac{T-T_c}{T_c}}\right) \right] \quad (\text{III.10})$$

où \sqrt{T} est attribué à une localisation faible due au désordre mise en évidence dans de nombreux matériaux et en particulier les systèmes Zr-Cu amorphes [Poon et al (1984)] (figure III.5).

III.1.4. Analyse et discussion des résultats

Les mesures d'aimantation, de susceptibilité alternative et de résistivité ont montré que les alliages amorphes $Zr_{1-x}Fe_x$ riches en Zr sont supraconducteurs.

L'étude de l'origine microscopique de la supraconductivité dans un matériau nécessite une description du spectre de vibrations du réseau (phonons), de la structure électronique du matériau et des interactions entre électrons et phonons. Ces trois propriétés sont corréliées entre elles d'une façon autoconsistante. Leur connaissance permet de calculer la température de transition T_c proposée par McMillan (1969) dans le cas d'un couplage électron-phonon fort par :

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda_{ep})}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda_{ep})}\right] \quad (\text{III.11})$$

où λ_{ep} est la constante de couplage électron-phonon,
 μ^* élément de matrice de l'interaction effective électron-électron via les phonons ($\mu^* \sim 0,13$ pour les métaux de transition)
 $\langle \omega \rangle$: fréquence de Debye $\sim \theta_D$.

$$\lambda_{ep} \text{ est donnée par } \lambda_{ep} = \frac{D_o(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (\text{III.12})$$

$D_o(E_F)$ étant la densité d'états électroniques au niveau de Fermi,
 M : masse ionique du système,
et $\langle I^2 \rangle$ étant la moyenne du carré d'un élément de matrice électronique I caractérisant le changement du potentiel cristallin lors d'un déplacement atomique [Johnson (1971)].

L'apparition de la supraconductivité dans les métaux de transition a été discutée en terme d'une description à liaisons fortes, du fait que la densité d'état $D_o(E_F)$ est caractérisée par une large contribution provenant des bandes d partiellement occupées [Johnson (1976)]. Friedel (1969), Cyrot-Lackman (1974) et autres auteurs ont discuté l'application de cette approximation aux liquides de métaux de transition. Varma et Dynes (V.D) (1976) ont analysé la supraconductivité dans les métaux de transition cristallins en utilisant une extension du modèle de liaisons fortes, tenant compte de la non-orthogonalité des orbitales d. Ils ont trouvé que la contribution $D_d(E_F)$ à $D_o(E_F)$ des électrons d est le paramètre le plus important gouvernant λ_{ep} . Leur argument montre que le rapport $\langle I^2 \rangle / \langle \omega^2 \rangle$ est à peu près constant pour d donné (4d ou 5d).

L'application de l'analyse de V.D au cas des alliages de métaux de transition amorphes nécessite des informations concernant le comportement de $D_d(E_F)$. De telles informations peuvent être apportées par des moyens expérimentaux tels que les mesures de la susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique ou de spectroscopie ultra-violette.

II.1.4.a - *Supraconductivité du zirconium pur cristallin*

A l'état cristallin, le zirconium pur n'est supraconducteur qu'au-dessous de $T_c = 0.52$ [Roberts (1966)].

Cette température de transition s'élève à 3,5 K environ dans des films minces de Zr, préparés par évaporation [Collver

(1973) et l'extrapolation à $x = 0$ de T_c des alliages $Zr_{1-x}M_x$ ($M =$ Cu, Ni, Fe, Co, Mn) conduit à un T_c de 4 à 5 K [Altounian (1982),

L'augmentation de T_c quand on passe à l'état amorphe dans le cas du zirconium ou de certains métaux préparés en couches minces et étudiés par Collver et Hammond (1973) (figure III.6) est reliée à une modification de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi due au désordre topologique ou/et à une modification du spectre de phonons donnant lieu à un renforcement de la fonction d'Eliashberg $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ aux basses fréquences, donc à une augmentation du paramètre de couplage électron-phonon λ_{ep} .

La densité d'états $D_o(E_F)$ du zirconium amorphe obtenue par extrapolation [Frota-Pessoa (1985), Amamou(1982)] ou par calcul [Tenhover (1983)] est légèrement supérieure à celle mesurée dans le zirconium cristallin [Pacnstantopoulos(1977) (tableau III.3)].

L'augmentation considérable de T_c observée dans l'état amorphe ne peut donc s'expliquer qu'en partie par une variation de $D_o(E_F)$. Il faut supposer une variation du paramètre de couplage λ_{ep} , ceci d'autant plus que θ_D est fortement réduite par rapport à l'état cristallin ($\theta_D \sim 290$ K (cristal) $\rightarrow 190$ K (amorphe)). Cette diminution de θ_D renforce bien l'idée d'apparition de modes de phonons basses fréquences (car $\theta_D^2 \sim \langle \omega^2 \rangle$) bien plus importantes que dans l'état cristallin.

Les mesures du pouvoir thermoélectrique des alliages amorphes Zr-Cu et Ti-Cu [Gallagher (1981)] confirment bien ce fait. Kaiser (1982) a pu retrouver ce résultat théoriquement et l'expliquer par un renforcement dû au couplage λ_{ep} . Le tableau III.3 donne les valeurs de certains paramètres, T_c , θ_D , $D_o(E_F)$ et λ_{ep} dans l'état cristallin et "l'état amorphe" pour le zirconium. "L'état amorphe" du zirconium est, bien entendu, une extrapolation obtenue à partir de l'étude des alliages Zr-M amorphes. Le paramètre λ_{ep} est obtenu par la formule de McMillan (III.11) en supposant $\mu^* = 0,13$ (valeur usuelle) et en négligeant les fluctuations de spin. On note une forte augmentation de λ_{ep} dans l'état amorphe.

Zr	T_c (K)	θ_D (K)	$D_o(E_F)$ (eV/at)	$\lambda_{e.p}$
crystal	0.5-1.6	290	0.84-1.21	0.41-0.50
amorphe ^(a)	3.5-5.0	190	1.20-1.40	0.66-.75

Tableau III.4
 Comparaison de certains paramètres du zirconium à l'état cristallin et l'état amorphe (a) par extrapolation.

II.1.4.b - Effet d'alliage - Effet des fluctuations de spin

Les résultats d'étude de photoémission sur les alliages Zr-M préparés par refroidissement rapide du liquide ($M = Cu, Ni, Fe, Co$) [Oelhafen(1979), Amamou(1980)] montrent qu'à basse concentration en M ($x \sim 20\%$), la densité d'états $D_o(E_F)$ est dominée par la bande 4d du zirconium, alors que la contribution du métal M donne un pic bien au-dessous de E_F (figure III.7). Cela explique pourquoi T_c dépend peu de M aux basses concentrations. Aux concentrations plus élevées, la contribution du métal M devient importante et de notables différences entre Cu, Ni, Fe et Co apparaissent, notamment en ce qui concerne les propriétés sensibles à la densité d'états au voisinage de E_F , telles que la supraconductivité et le magnétisme.

Dans le cas du cuivre et du nickel, leur contribution à la densité d'états $D_o(E_F)$ est un pic situé loin de E_F . Donc, pour ces deux métaux, les variations de concentrations ont peu d'effet sur $D_o(E_F)$ (décroissance à peu près linéaire de $D_o(E_F)$ avec x dans le cas du $Zr_{1-x}Cu_x$ et du Zr_xNi_{1-x} (figure III.8)) et c'est pourquoi dans les deux cas, dT_c/dx est faible et a, à peu près, la même valeur ($\sim -0,1$ K/at.%. Par contre, dans le cas du cobalt et du fer, ce pic est très près de E_F et explique les variations nettement plus fortes de T_c avec la concentration $dT_c/dx \sim -0,3$ K/at. % .

En plus, une analyse en termes du critère de Stoner, en con-

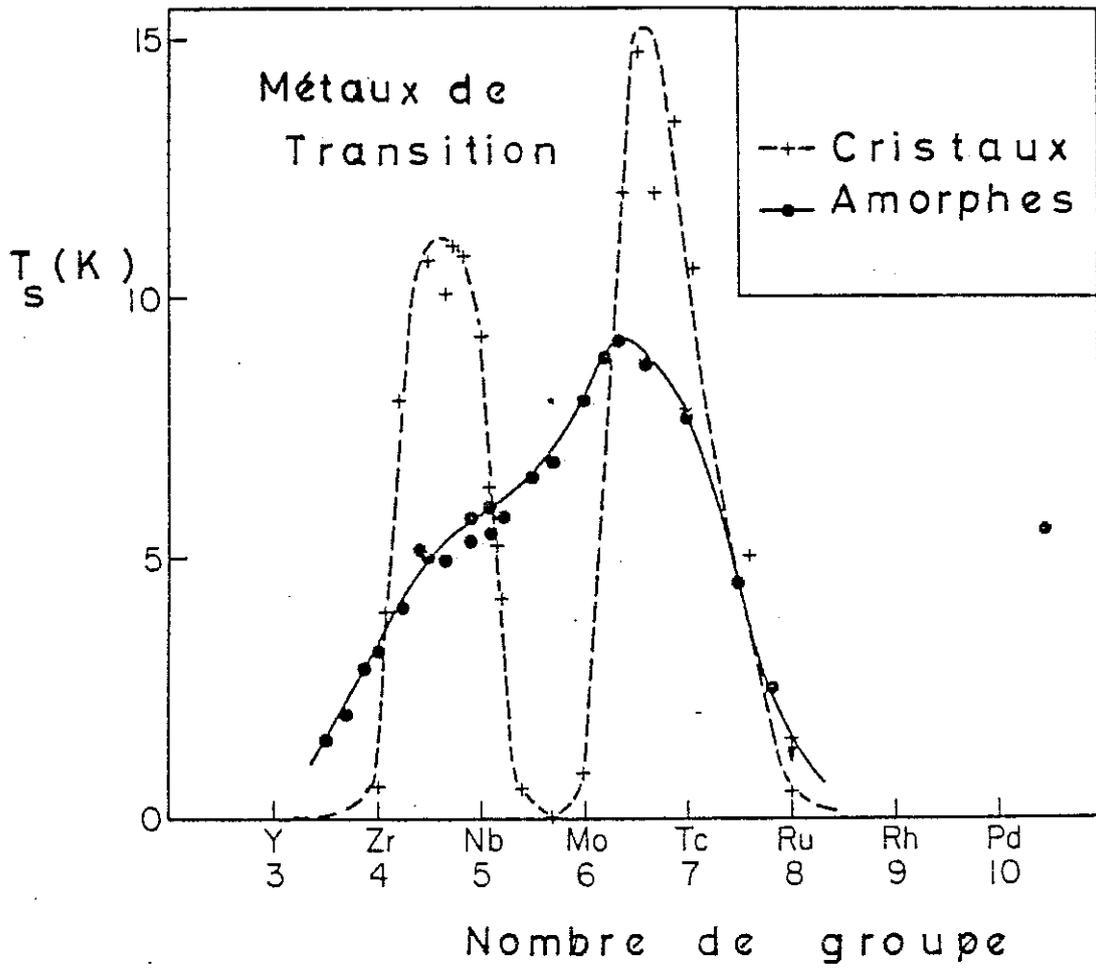


Figure III.6 :Température de transition de cristaux de métaux de transition et de films minces de ces métaux. (Cobler et Hammond (1973)).

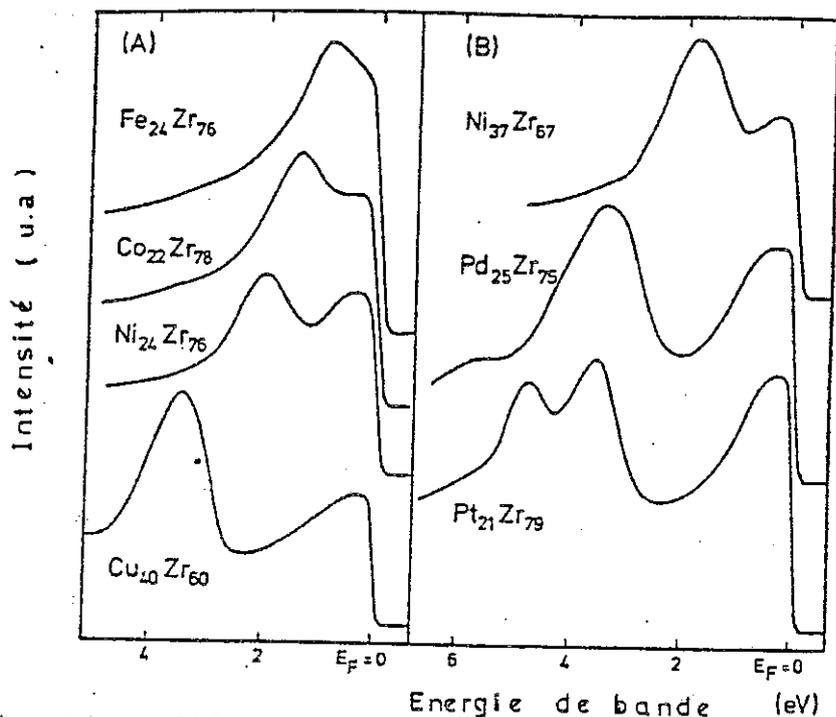


Figure III.7.a : Spectre de photoémission ultraviolette (UPS) des alliages Zr-M amorphes ($h\nu = 21.2$ eV).
 (A) Zr avec un métal de transition de fin de série.
 (B) Zr avec des éléments de même groupe.
 (D'après Olhafen et al. (1979-1980));

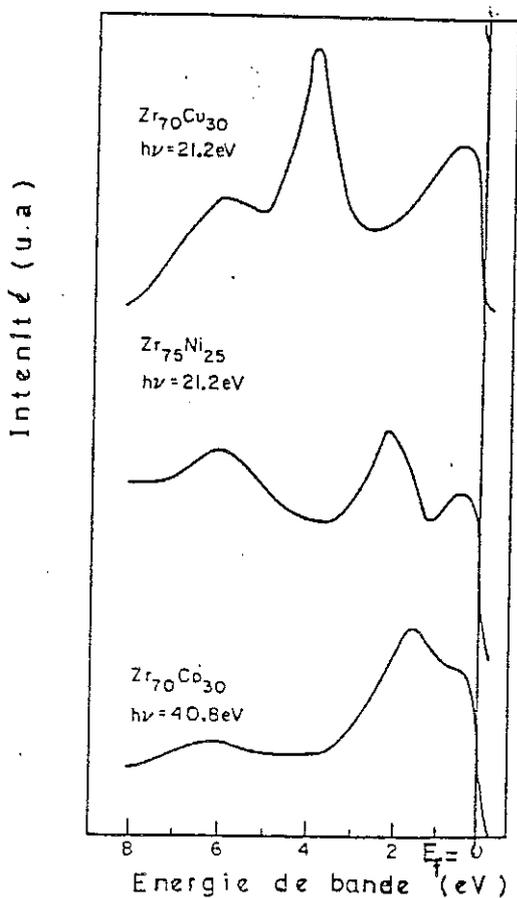


Figure III.7.b :
 Effet de la concentration sur le SPU.
 (D'après Olhafen et al; (1979-1980) et Amamou (1980)).

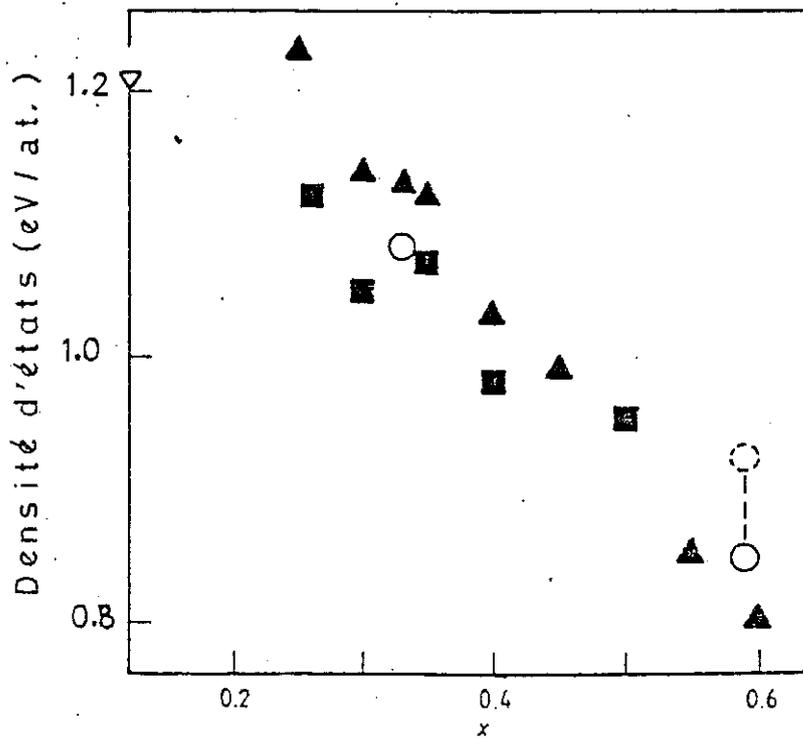


Figure III.8 : Densité d'états au niveau de Fermi $D_0(E_F)$ en fonction de la concentration en cuivre de l'alliage $Zr_{1-x}Cu_x$.

- Valeurs mesurées par Minnigerode et Samwer (1981).
- ▲ Mesurées par Altounian et Strom-Olsen (1983).
- Calculées par Frota-Pessôa (1985).
- ▽ Calculé par Papaconstantopoulos pour le Zirconium pur (1977).

sidérant le produit $D(E_F)U_e$, où $D(E_F)$ représente la densité d'états au niveau de Fermi du métal 3d et U_e son intégrale d'échange électronique [Janak (1977)] indique que la formation de moments magnétiques localisés peut être attendue dans $CrZr_3$, $MnZr_3$ et $FeZr_3$, ce qui est une contribution supplémentaire à la disparition de la supraconductivité. D'autre part, Tennhover et Johnson (1981) ont signalé que la chute rapide de T_c (ou l'absence de supraconductivité) dans les alliages Mn-Zr et Cr-Zr est reliée à la formation de moments magnétiques ou de fluctuations de spin.

Dans les systèmes proches de la condition de Stoner d'apparition du magnétisme, tels que $TiBe_2$ [Stewart (1982)], UPt_3 [DeVisser (1984)], les fluctuations temporelles de l'aimantation locale sont fortement amplifiées. Ces systèmes sont caractérisés par une forte densité d'états au niveau de Fermi. Cette valeur élevée de la densité d'états, nécessaire pour la supraconductivité, favorise aussi les fluctuations de spin qui tendent à stabiliser une configuration de spins parallèles, situation non favorable à la supraconductivité de type s.

L'influence des fluctuations de spin sur la supraconductivité a été mise en évidence dans des systèmes cristallins tels que Nb et V où T_c mesurée est à peu près deux fois plus petite que celle obtenue par le calcul si on ne tenait pas compte de leur présence [Rietschel et Winter (1979)] ainsi que dans les composés A15 [Orlando et Beasly (1981)].

Certains auteurs tels que Jensen et al. (1968) et Daams et al. (1981) ont suggéré que les fluctuations de spin sont à l'origine d'une renormalisation des paramètres λ_{ep} et μ^* dans la formule de McMillan (III.11), de la façon suivante :

$$\lambda_{ep} \rightarrow \frac{\lambda_{ep}}{1+\lambda_{sf}}, \quad \mu^* \rightarrow \frac{\mu^* + \lambda_{sf}}{1+\lambda_{sf}}$$

où λ_{sf} caractérise les fluctuations de spin et a été donné par la formule empirique :

$$\lambda_{sf} = \frac{9}{2} \bar{I} \operatorname{Ln} \left[1 + \frac{P_1^2}{12} \frac{1}{1-\bar{I}} \right] \quad (\text{III.13})$$

\bar{I} étant le facteur de renforcement de Stoner ($\bar{I} = D_0(E_F)U_e$) et P_1 est un "moment de coupure" pour les fluctuations de spin (dont ni la valeur, ni la signification physique ne sont bien claires). \bar{I} peut être calculé à partir de la susceptibilité magnétique de valence

$$\chi_v = \frac{2\mu_B^2 D_0(E_F)}{1-\bar{I}} \quad (\text{III.14})$$

où $D_0(E_F)$ est relié à $D_\gamma(E_F)$ déduit du coefficient γ de chaleur spécifique, qui peut s'écrire

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D_\gamma(E_F) = \frac{2\pi^2}{3} D_0(E_F) [1 + \lambda_{ep} + \lambda_{sf}].$$

Cette hypothèse d'influence des fluctuations de spin sur la supraconductivité a été avancée pour expliquer la disparition de la supraconductivité dans les systèmes amorphes $Zr_{1-x}M_x$ ($M = Cu, Ni, Fe, Co$) par Altounian et al. (1983).

En prenant $\mu^* = 0,13$ et $P_1^2 = 1/6$, ces auteurs ont calculé les valeurs de λ_{ep} et λ_{sf} pour différents alliages $Zr_{1-x}M_x$ obtenus par refroidissement rapide du liquide (figure III.9). Dans leurs calculs, ils ont pris des valeurs de θ_D suivant une loi empirique $\theta_D(K) = 360 - 250x$ qui est loin d'être valable dans le cas des systèmes Zr-Fe et Zr-Co.

La valeur de χ_v utilisée dans cette analyse est celle des alliages mesurée dans un champ d'environ 10 kOe. Mais, dans cette gamme de champ, la courbure de l'aimantation est encore importante, en particulier dans le cas des alliages Zr-Fe et conduit donc à une surrestimation de χ_v . De plus, χ_v s'obtient en soustrayant une "susceptibilité de

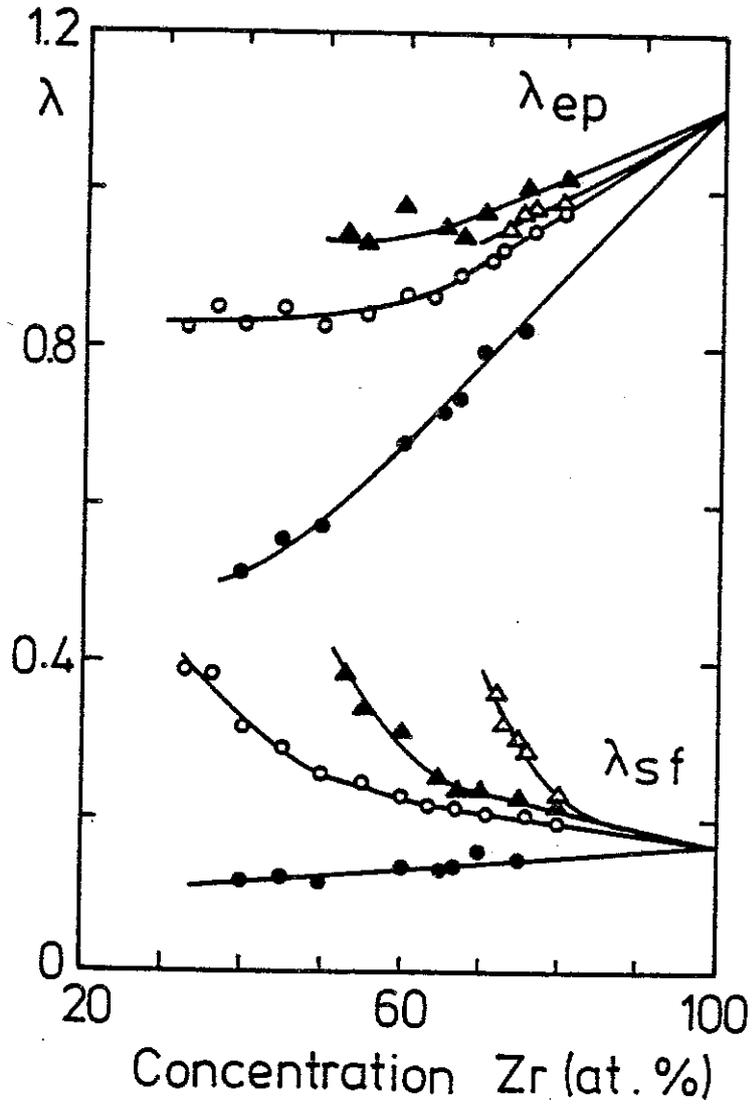


Figure III.9: Variation des paramètres électron-phonon et de fluctuations de spin en fonction de la concentration du Zr;

● = Cu-Zr; ○ = Ni-Zr ; ▲ = Co-Zr et △ = Fe-Zr.

d'après Altounian et al. (1982).

coeur" de la susceptibilité mesurée. Cette susceptibilité de coeur est grande et mal connue dans le cas des alliages Zr-Fe et Zr-Co.

Les valeurs de χ_{sf} ainsi calculées sont imprécises à cause des incertitudes importantes sur les paramètres θ_D , χ_V et en particulier P_1^2 et de toutes façons faibles ($\lambda_{sf} \sim 0,3$).

D'autre part, la susceptibilité des alliages trempés est quasiment indépendante de la température jusqu'à 300 K (comme on va le voir dans la partie étude des propriétés magnétiques) et ne présente donc pas du tout le comportement typique des systèmes gouvernés par les fluctuations de spin tels que Pd, TiBe₂, YCo₂, UPt₃,

Pour les alliages Zr-Cu ou Zr-Ni (et aussi Zr-Co et Zr-Fe aux faibles concentrations), l'effet de fluctuations de spin est donc négligeable et la décroissance de T_C peut s'expliquer simplement par effet de remplissage de bande.

Dans le cas des alliages Zr-Fe (ou Zr-Co), il est nécessaire de tenir compte des interactions magnétiques plus importantes qui ont des conséquences capitales sur la disparition de la supraconductivité.

II.2 - Le Magnétisme

II.2.1 - Introduction

Les alliages amorphes binaires AB sont caractérisés à la fois par le désordre topologique et par le désordre chimique. Les distances entre atomes de la matrice A sont distribuées ainsi que les distances entre impuretés B. Il n'y a donc pas équivalence entre atomes à longue distance.

Les problèmes posés par l'état amorphe sont multiples :

- 1) Existe-t-il un ordre topologique à courte ou à très courte distance et en quoi se distingue-t-il de l'ordre dans l'état cristallin ?
- 2) Peut-il exister un ordre magnétique à longue distance et notamment un ordre antiferromagnétique ?

Le système Zr-Fe amorphe offre dans la région 20-30 % de fer d'intéressantes possibilités d'étude car c'est la région de transition entre le magnétisme et l'état non magnétique. L'atome de fer, dont les propriétés magnétiques dépendent de l'environnement local, est donc une sonde très sensible pour la structure, dont l'exploitation par des mesures "macroscopiques" (aimantation, résistivité, ...) est d'autant plus sensible en tout cas que n'importe quelle autre méthode d'investigation microscopique (RX, RMN, Effet Mössbauer, ...).

II.2.2 - Résultats et analyses

a) Susceptibilité alternative

Sur la figure (III.10a), nous avons reporté la variation thermique de la susceptibilité alternative χ_{ac} des alliages trempés $x = 24 \%$.

et $x = 28 \%$ et sur la figure (III.10b) la susceptibilité des alliages pulvérisés $x = 20 \%$, 26% et 28% .

Alliages trempés :

La susceptibilité χ_{ac} est quasiment indépendante de la température dans l'intervalle 3.5-200 K. Ces alliages sont donc de toute évidence non magnétiques, ce qui est compatible avec leur comportement supraconducteur jusqu'à $x \approx 30 \%$ ($T_S \approx 0.6$ K pour $x = 28 \%$ [Altounian (1982), Matsuura (1984)]).

Alliages pulvérisés :

On voit clairement deux types de comportements très différents. La susceptibilité de l'alliage à 20% est, comme celle des deux alliages trempés, pratiquement indépendante de la température au-dessus de T_S .

Les alliages 26% et 28% ont un comportement tout à fait différents :

* A haute température ($T \geq 100$ K), χ_{ac} suit une loi de Curie-Weiss (figure III.10b) :

$$\chi_{ac} = \frac{C}{T - T_c}$$

Nous avons porté dans le tableau (III.5) les valeurs de la constante de Curie C et de T_c pour les deux échantillons, ainsi que la valeur du moment effectif μ_{eff} déduit de C . On note que μ_{eff} est plus petit que le moment effectif du fer massif, ce qui est le signe d'un paramagnétisme de clusters plutôt que d'un paramagnétisme d'atomes isolés. Le fait que T_c soit positive indique la présence d'interactions ferromagnétiques.

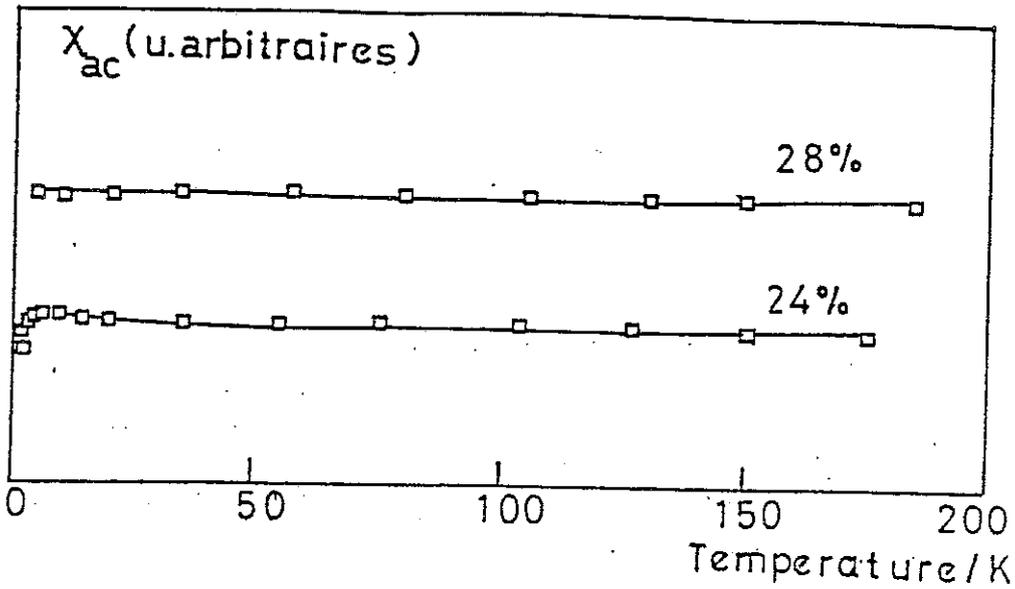


Figure III.10a : Susceptibilité alternative des alliages amorphes trimpés ($H_{ac} = 1 \text{ Oe}$; $f = 130 \text{ Hz}$).

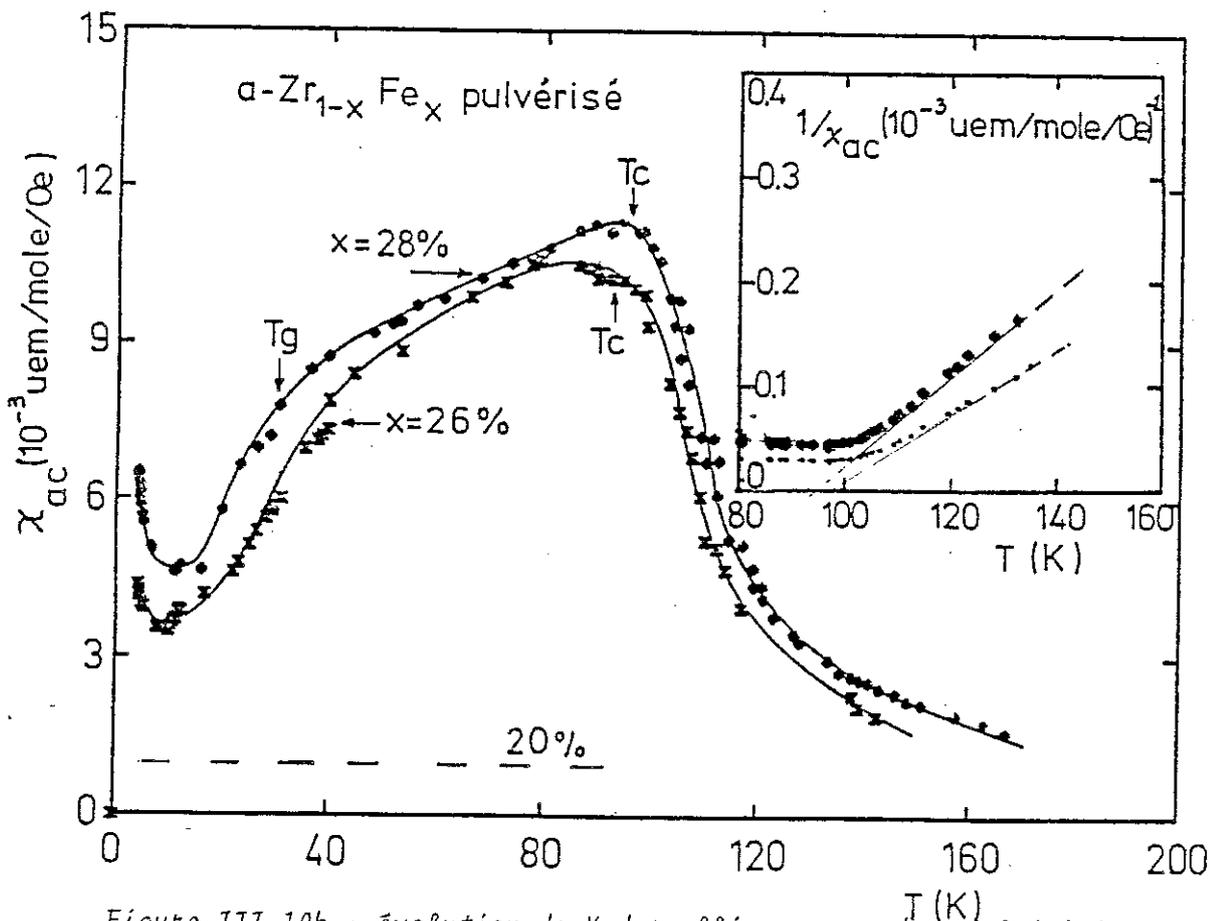


Figure III.10b : évolution de χ_{ac} des alliages amorphes pulvérisés avec la température ($H_{ac} = 1 \text{ Oe}$, $f = 130 \text{ Hz}$).

On note cependant que χ_{ac} ne diverge pas à $T = T_c$. En effet, elle reste très inférieure à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant D : $\chi_{ac}(T=T_c) \lesssim 10^{-3} \cdot 1/D$ (la susceptibilité intrinsèque d'un système ferromagnétique diverge à T_c et par conséquent $\frac{1}{\chi_{mesurée}} = \frac{1}{4\pi D}$ (voir formule III.2a)) et d'autre part on n'observe pas de transition franche à T_c mais plutôt une "transition graduelle".

L'ordre qui s'établit au-dessous de T_c n'est donc pas un ordre ferromagnétique pur. Un certain désordre subsiste qui a, d'ailleurs, été observé dans de nombreux autres systèmes amorphes [Buschow (1981), Diény (1985), Goldfarb (1985)].

* Au-dessous d'une température T_g ($\sim 25-30$ K), on observe une décroissance rapide de χ_{ac} (figure III.10b). Ce comportement ressemble beaucoup à celui des systèmes verres de spin ou verres de clusters réentrants tels que $Rb_2Mn_{1-x}Cr_xCl_4$ ($x \geq 0.50$) [Katsumata (1984)], $Pd_{80-x}Fe_xSi_{20}$ ($x = 21.1$) [Goldfarb (1985)] ou Fe_xCr_{1-x} ($x \sim 0.24$) [Dorofeyev (1983)], ... L'étude de la susceptibilité statique $\chi = M/H$ permet de confirmer cette analyse.

b) Susceptibilité statique en faible champ

A cause du signal faible et de la limitation de sensibilité des appareils de mesure, nous n'avons pu effectuer de mesures de susceptibilité dans de tels champs sur les alliages ($x \leq 24$ %) ni sur l'alliage $x = 28$ % trempé. En revanche, les deux échantillons $Zr_{72}Fe_{28}$ et $Zr_{74}Fe_{26}$ pulvérisés ont été étudiés dans des champs jusqu'à 100 Oe.

Sur la figure (III.11), nous avons reporté la susceptibilité $\chi(T) = M/H$ des deux alliages, pour un champ de 100 Oe. Son comportement général est analogue à celui de la susceptibilité alternative χ_{ac} , mais son évolution avec la température dépend fortement de l'histoire

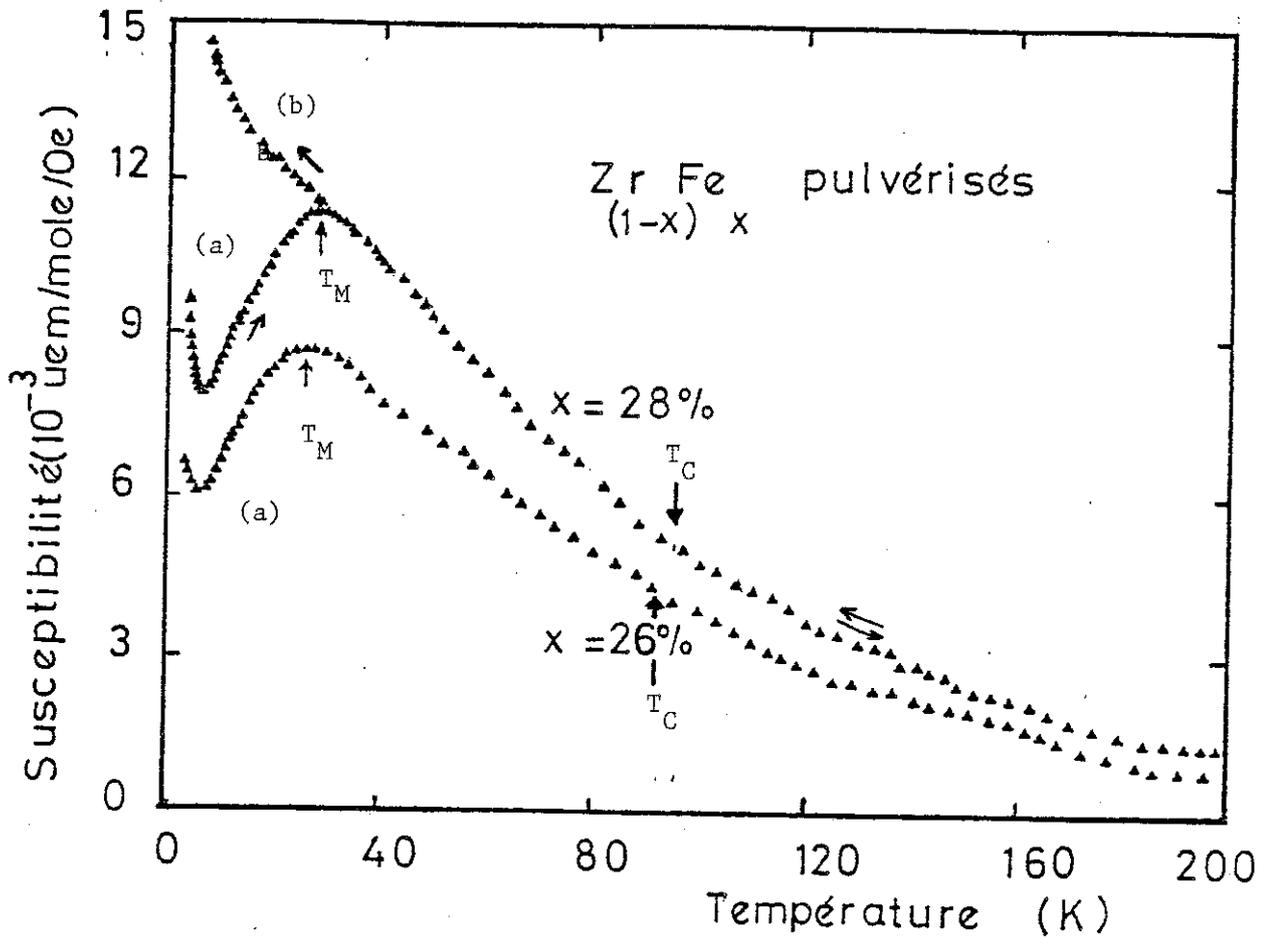


Figure III.11 : Evolution en fonction de la température de la susceptibilité statique en faible champ ($H = 100$ Oe) des alliages amorphes pulvérisés :
a) courbe obtenue en refroidissant en champ nul.
b) courbe obtenue en refroidissant sous champ (100 Oe).

thermomagnétique de l'échantillon, et on peut distinguer deux sortes de mesures :

- . Les mesures faites en température croissante, après refroidissement de l'échantillon en champ nul. Celles-ci montrent un maximum assez large de la susceptibilité, centré en une température $T_M \approx T_g \approx 28$ K et 25.5 K pour les deux alliages $Zr_{72}Fe_{28}$ et $Zr_{74}Fe_{26}$ respectivement. La position de ce maximum dépend beaucoup du champ de mesure et disparaît vers 800 Oe.
- . Les mesures effectuées en température décroissante dans le même champ (ou en température croissante après refroidissement sous champ) qui présentent une irréversibilité de la susceptibilité par rapport à la courbe initiale, commençant bien au-dessus de la température T_M . La partie réversible de la susceptibilité à haute température ne peut être représentée par une loi de Curie-Weiss qu'à partir de températures supérieures à T_c mesurée en χ_{ac} , ce qui indique un mécanisme de gel progressif de moments magnétiques comme dans les systèmes superparamagnétiques. Les moments magnétiques gelés dans leur champ local au-dessous de T_M se dissocient graduellement lorsque la température augmente au-dessus de T_M . L'absence d'anomalie de χ statique au voisinage de T_c est due aux effets du champ appliqué et le rapport $T_c/T_M \approx 3$ indique la présence de fortes interactions ferromagnétiques.

Nous avons en outre observé la présence d'une aimantation rémanente faible (thermorémanente) après avoir refroidi les échantillons sous le même champ ($H = 100$ Oe) et l'avoir supprimé. Cette rémanente décroît rapidement au-dessous de T_M , mais ne s'annule pas au-delà de cette température (figure III.12) et on distingue deux régimes au-dessous et au-dessus de T_M bien décrits par une loi de type $\sigma_R(T) = \sigma_R(0)\exp-(T/T_0)$.

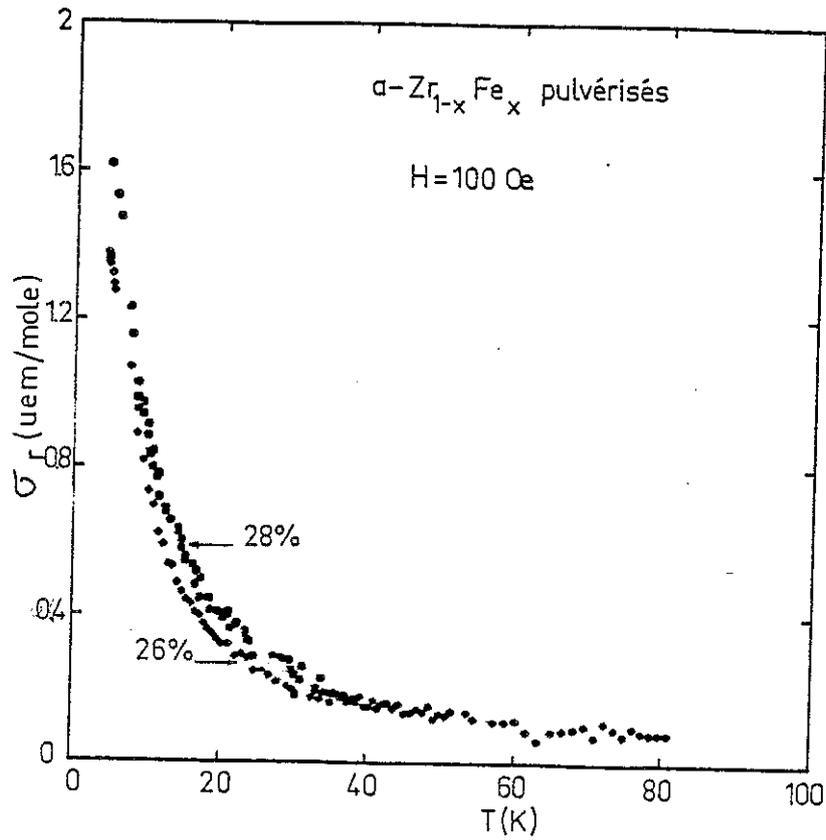


Figure III.12 : Mesure de la rémanente en refroidissant sous champ à partir de $T \gg T_C$:

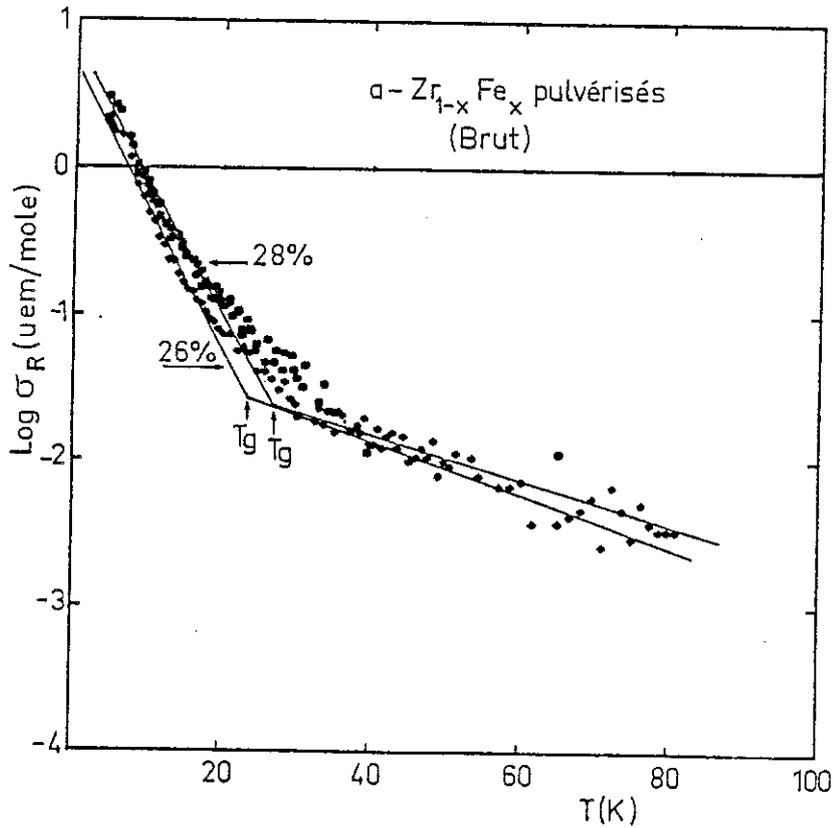


Figure III.12b : Log de la rémanente en fonction de T.

Le phénomène d'hystérésis de la susceptibilité en champ faible, au-dessous de T_M , ainsi que l'apparition d'une rémanente, sont des propriétés caractéristiques d'un système de verre de spins ou d'assemblées de grains fins superparamagnétiques où T_M correspondrait à la température moyenne de gel de moments magnétiques T_g .

A basse température ($T \leq 6$ K), les susceptibilités statique comme alternative montrent un comportement paramagnétique. Ce phénomène observé à basse température, généralement dans des systèmes où il y a compétition entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, tels que $Cd_xMn_{1-x}Te$ [Escorne et al. (1981,1982)] et $ZnCr_xMn_{1-x}O_4$ ($0.40 \leq x \leq 0.85$) [Fiorani et al. (1984)], a été attribué à l'existence de spins libres ou amas de spins isolés ou se trouvant dans un champ interne moyen $h_i \ll \frac{kT}{\mu} = 100$ Oe (où μ indique le moment moyen de ces amas et T étant la plus basse température de mesure).

Du côté théorique, la présence de ce type de spins non gelés due à la frustration et au désordre a été prévue par Bray et al. (1978) et Rammal et al. (1979).

Dans le cas de nos alliages, une telle existence doit être due principalement au désordre topologique et chimique caractérisant l'état amorphe.

A noter aussi que l'existence de tels spins libres dus à la frustration est généralement observée à $T \leq 1$ K, alors que dans notre cas, ils sont observés à $T \leq 6$ K. Ceci peut être lié à la valeur assez élevée de T_M et au désordre plus important dans les amorphes.

Une autre interprétation de ce phénomène peut être entreprise dans le cadre d'un modèle de grains fins antiferromagnétiques [Mollard et al. (1974)]. Mais, dans ce cas, le maximum de susceptibilité à T_M

devrait correspondre à la température de Néel (figure III.13). Cependant, la remontée de la susceptibilité à basse température, dépend fortement de la taille des grains et ne pourrait être observée que dans le cas de grains de tailles très petites, ce qui ne semble pas vrai dans le cas de nos alliages (figure III.13).

Ce fait, ainsi que le caractère réentrant du régime verre de spin observé en χ_{ac} , sont en faveur d'une interprétation de verre de spin et de frustration à basse température.

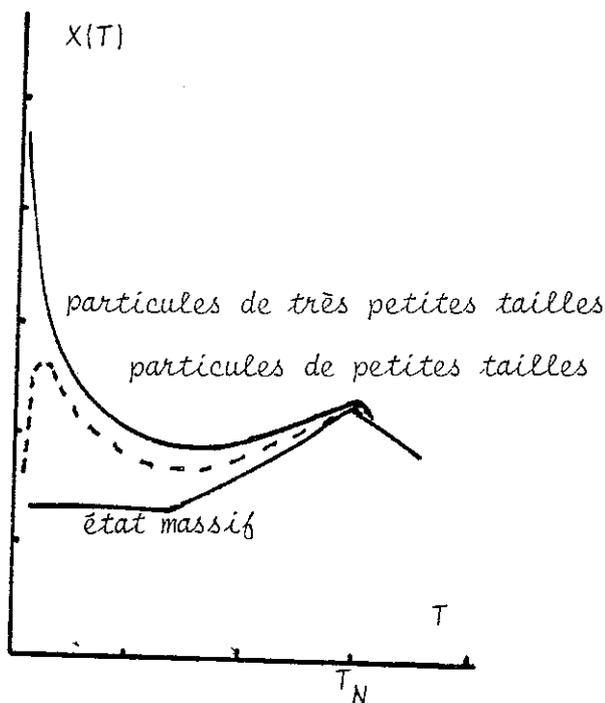


Figure III.13 : Evolution de la courbe de susceptibilité en fonction de la taille des particules (cet exemple ne correspond pas à des mesures réelles).

D'après Mollard et al. (1974).

c) Autre caractéristique des alliages pulvérisés : la
résistivité

A haute température ($T > 50$ K), la résistivité des alliages évolue à peu près de la même façon pour les différentes concentrations avec un coefficient α de même ordre de grandeur (tableau III.7). A une température T_0 supérieure à T_g observée en susceptibilité, la résistivité des deux alliages 26 et 28 passe par un maximum très large et décroît plus vite pour passer par un minimum à T_{min} . Ce maximum de résistivité observé dans les alliages $x > 24$ montre qu'un mécanisme nouveau de diffusion d'électrons s'est établi qui est dû très probablement à des effets magnétiques diminuant la section efficace de diffusion électronique et par conséquent la résistivité.

Le maximum de résistivité est observé dans les systèmes verre de spin (Mn-Cu, Au-Fe, ...) vers une température généralement plus élevée que la température de gel T_g , mais dont l'évolution avec la concentration est à peu près analogue à celle de T_g . Le comportement général de la résistivité des alliages 26 et 28 % est très similaire à celui de leur susceptibilité mesurée en faible champ (figure III.14), ce qui montre en particulier l'existence d'amas de

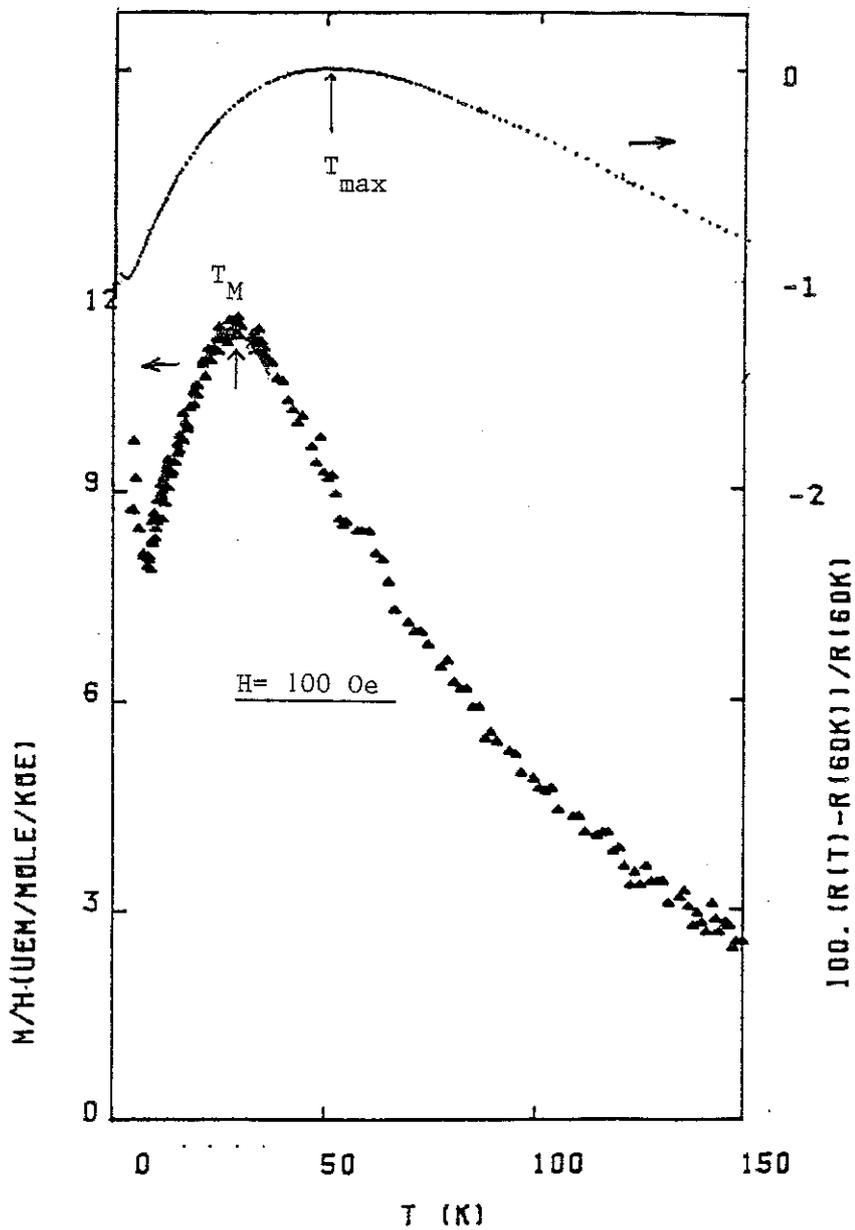


Figure III.14:

Tracée de la résistivité et de la susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon $Zr_{72}Fe_{28}$ pulvérisé.

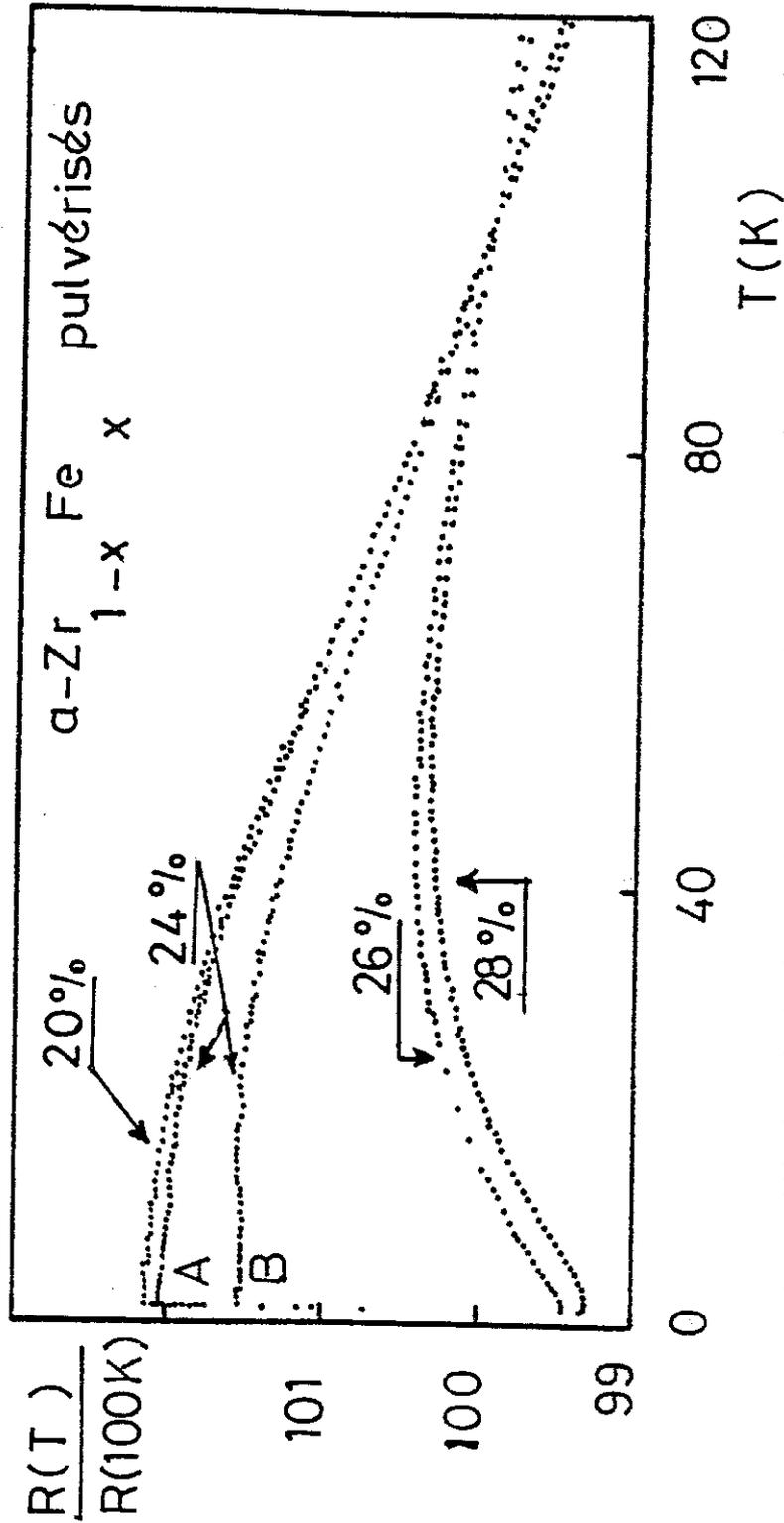


Figure III.15 : Evolution de la résistance en fonction de la concentration et de la température. (A et B : deux échantillons de concentration nominale $x=24\%$ découpés de feuilles différentes.)

moments magnétiques qui se bloquent à basse température. Le minimum de résistivité bien inférieur à celui de la susceptibilité est à distinguer du minimum habituel de la résistivité observée dans les systèmes de type Kondo à haute température.

D'autre part, le changement de comportement de résistivité de nos alliages est bien claire entre $x = 24\%$ et $x = 26\%$ (figure III.15), concentration à laquelle le régime verre de spin apparaît, ce qui conduit à une concentration critique d'apparition du magnétisme de 25 % environ qui correspond bien à celle que nous avons estimée à partir des mesures d'aimantation.

x%	T_{\max} (K)	T_{\min} (K)	T_g (K)	α (8K)	α (273K)
20	2.7 ± 0.5	--	--	> 0	$-(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
24	3 ± 1	--	--	> 0	$-(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
26	45 ± 2	1.8 ± 0.2	25 ± 1	$-4.9 \cdot 10^{-4}$	$-(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
28	52 ± 2	2.3 ± 0.2	28 ± 1	$-4.5 \cdot 10^{-4}$	$-(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$

La remontée de résistivité à très basse température peut être due à un effet de localisation faible rencontrée dans les systèmes désordonnés.

d) Analyse de la susceptibilité à basse température ($T < T_g$)

Vu le désordre chimique et topologique de nos alliages amorphes, une distribution d'amas magnétiques de tailles et de moments aléatoires peut donner naissance à une frustration d'interactions compétitives de natures différentes, ce qui empêche un arrangement régulier des moments magnétiques et donne lieu à un régime de verre de spin et aussi au comportement paramagnétique dû à des amas isolés non gelés à basse température.

Au-dessous de T_g , $\chi(T)$ peut être décomposée en deux contributions principales [Fiorani (1984)] :

- i) $\chi_0 + \alpha T$, terme caractéristique du régime "verre de spin" où αT indique la présence d'interactions antiferromagnétiques et χ_0 désigne la susceptibilité résiduelle lorsque $T \rightarrow 0$ s'il n'y avait pas de comportement paramagnétique à basse température .
- ii) $\frac{\mathcal{E}}{T-\theta}$, ce terme paramagnétique représentant la contribution principale à basse température ($T < 6$ K) résulte de spins libres (ou amas de spins) dus à la frustration et au désordre. La susceptibilité globale du système s'écrit donc :

$$\chi(T) = \chi_0 + \alpha T + \frac{\mathcal{E}}{T-\theta} \quad (\text{III.15})$$

L'évidence d'une température de C.W. θ positive et faible signifie l'existence de faibles interactions entre les spins ou les amas de spins et que ceux-ci ne sont pas totalement isolés et la constante \mathcal{E} permet de connaître la fraction de spins libres dans l'échantillon. Si tous les spins dus au fer étaient libres, \mathcal{E} serait

$$\mathcal{E}_0 = \frac{g^2 \mu_B^2 N_A x S(S+1)}{3k_B} \quad (\text{III.16})$$

S étant le spin du fer, g facteur de Landé ($g \cong 2$), N_A le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, μ_B le magnéton de Bohr et x la concentration de fer. La fraction de spins effectivement libres est donc $f = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0 = N/N_A$.

Les résultats sont résumés dans le tableau (III.6).

x %	θ (K)	\mathcal{E} (10^{-3} uem.K/mole)	χ_0 (10^{-3} uem/mole)	α (10^{-3} uem.K/mole)	f (10^{-3})
26	0,8	15 \pm 3	2,00 \pm 0,05	0,50 \pm 0,01	26
28	1	11,4 \pm 3	1,21 \pm 0,05	0,43 \pm 0,01	21

Tableau III.6

α diminue avec la concentration, indiquant que le régime verre de spin se stabilise de plus en plus. L'augmentation de la susceptibilité résiduelle χ_0 signifie encore l'augmentation d'amas de moments gelés à basse température, donc une stabilisation du régime verre de spin.

La diminution de la contribution paramagnétique (\mathcal{C} et θ) avec x indique l'augmentation de spins ou "clusters" libres et aussi l'importance des interactions entre ces spins, ce qui signifie une approche vers le magnétisme car, à une concentration plus grande, ces spins ou amas ne seraient plus isolés et les interactions (indiquées par la valeur de θ) entre eux favorisent l'ordre magnétique.

e) Comportement réentrant du régime verre de spin

Le phénomène de transition ferromagnétique \rightarrow verre de spin a été largement discuté dans différents systèmes tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Du côté théorique, ce phénomène a été prévu, dans le cadre d'une théorie de champ moyen par Sherrington et Kirkpatrick (S.K) (1975). Selon ce modèle, le système est décrit par un hamiltonien d'échange $\mathcal{H} \sim - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ où les interactions d'échange J_{ij} sont des variables indépendantes et de portée infinie. La nature du régime magnétique ferro-verre de spin est déterminée par deux paramètres d'ordre : le paramètre d'ordre ferromagnétique M et le paramètre d'ordre du verre de spin Q (d'Ewards-Anderson). Trois différentes régions sont définies en fonction du paramètre $\eta = \overline{J_0}/\overline{J}$ où $\overline{J_0}$ et \overline{J} indiquent respectivement les énergies d'échange correspondant au ferromagnétisme et au verre de spin :

- (1) $\eta < 1$: paramagnétisme ($Q = M = 0$) \rightarrow verre de spin ($Q \neq 0, M = 0$).
- (2) $1 < \eta < 1.25$: paramagnétisme \rightarrow ferromagnétisme ($Q \neq 0, M \neq 0$) \rightarrow verre de spin (réentrant).
- (3) $\eta > 1.25$: paramagnétisme \rightarrow ferromagnétisme.

La susceptibilité différentielle serait, selon ce modèle [Nieuwenhuys et al. (1978)] pour un champ $h = g\mu_B/KT_g$ donné

$$\frac{\partial M}{\partial h} = \chi(h, t) = \frac{\chi_0(h, t)}{1 - \eta \chi_0(h, t)} \quad (\text{III.17})$$

où $\chi_0(h, t) = \frac{1-Q}{t} + f(t, \sqrt{a})$ est la susceptibilité initiale ($t = T/T_g$). Les mesures de susceptibilité statique en faible champ indiquent un comportement similaire à celui du cas (1) ($\eta < 1$) alors que la susceptibilité alternative se rapproche plutôt du cas (2) ($1 < \eta < 1.25$) (figures III.10 a et b).

Un arrondissement du pic de la susceptibilité ainsi que la dépendance de T_M avec le champ sont prévus pour η donné. Ce phénomène peut être expliqué dans le cadre du modèle de S.K par un changement du comportement de l'aimantation au voisinage du point de "transition" T_c

$$M(H) \sim \chi H - aH^3 + O(H) \text{ pour } T > T_c \quad (\text{III.18})$$

où χ varie continûment avec la température et le coefficient $a(T)$ diverge, lorsque $T \rightarrow T_c$: $a(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma}$ ($\gamma = 1$ en champ moyen) et à $T = T_c$: $M(H) \sim \chi H - bH^{1+2/\delta}$ ($\delta = 2$ en champ moyen).

Ainsi, la présence du terme en H^2 (d'après le champ moyen) peut avoir pour effet de "saturer" l'aimantation plus vite en champ, d'où l'arrondissement rapide du "pic" de susceptibilité. La dépendance de ce "pic" en champ peut susciter certains problèmes et notamment l'existence de champs "critiques" $H_c(T)$ dans les verres de spins, définis dans le plan (H, T) , figure III.16.

Le comportement de la susceptibilité alternative des deux alliages $Zr_{72}Fe_{28}$ et $Zr_{74}Fe_{26}$ ressemble à celui d'un verre de spin réentrant. Mais il est clair qu'un ordre ferromagnétique à longue distance ne s'établit pas. La figure (III.17) montre deux cycles d'hystérésis tracés entre -2 et $+2$ kOe à $4,2$ K dans la région verre de spin et à

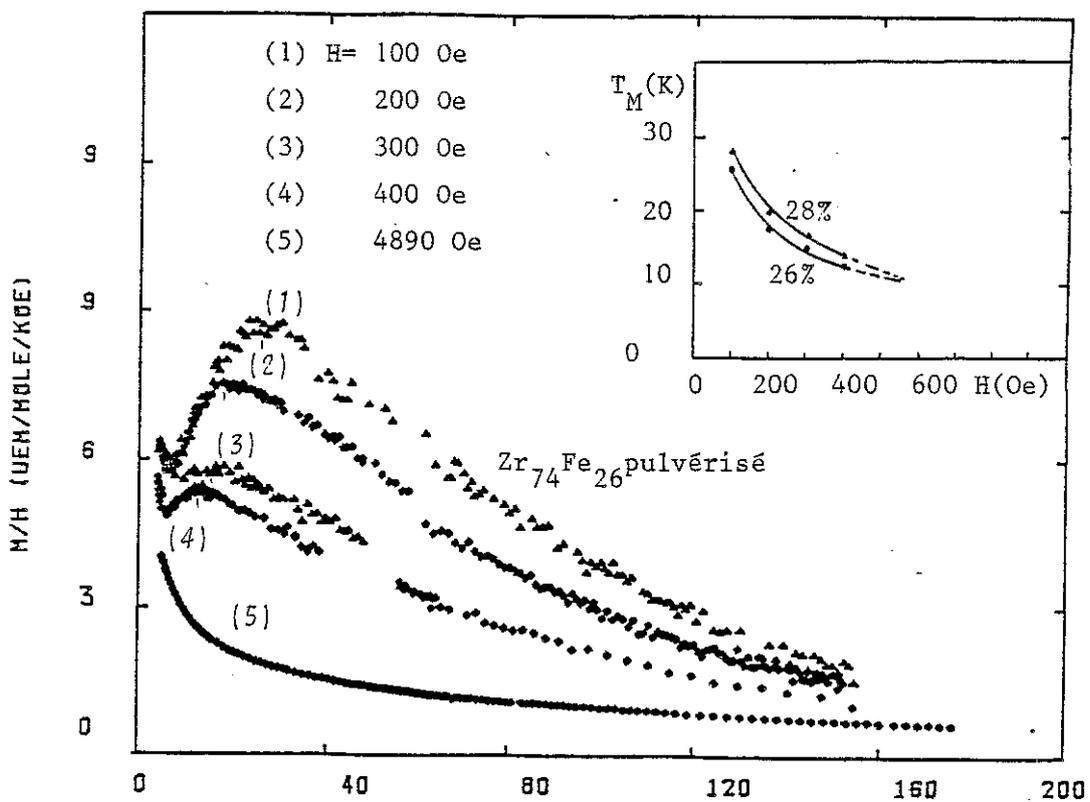


Figure III.16: Evolution de T_M avec le champ de mesure.

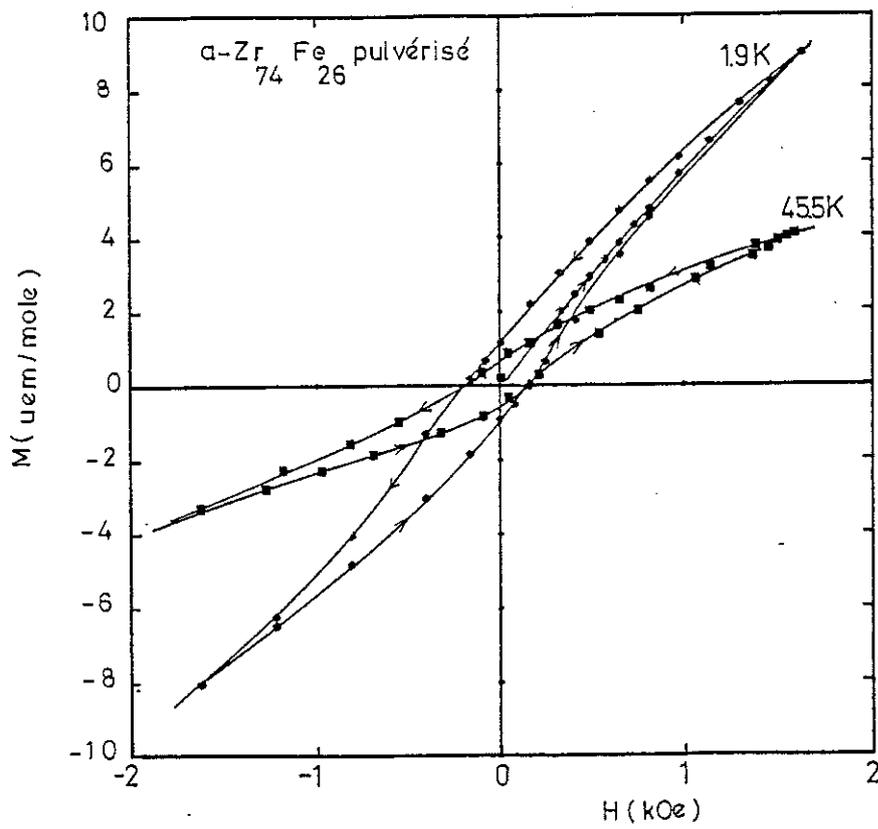


Figure III.17a : Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température pour l'alliage $\text{Zr}_{74}\text{Fe}_{26}$ pulvérisé.

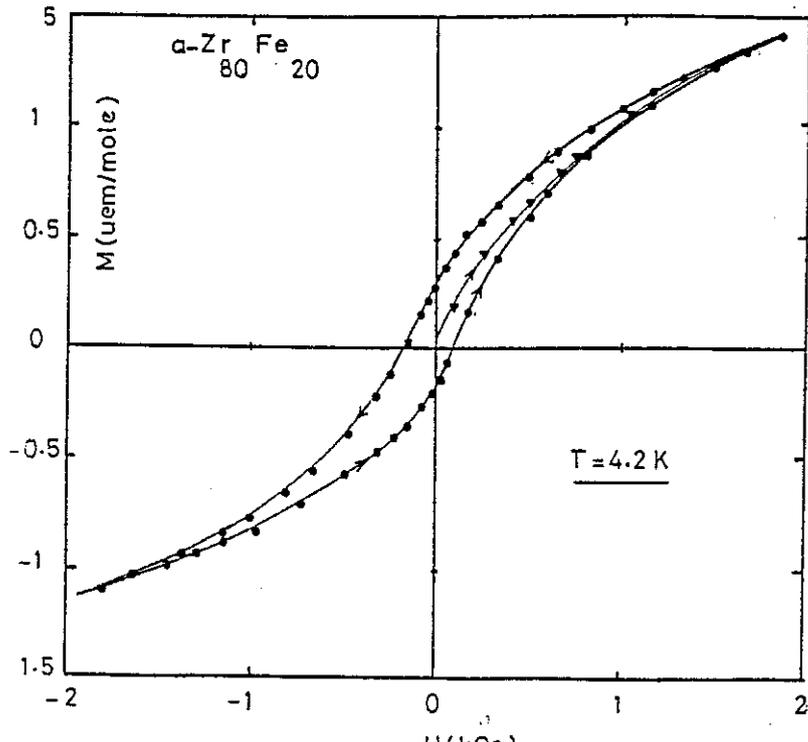


Figure III.17b : Hystérésis de l'aimantation de l'alliage $\text{Zr}_{80}\text{Fe}_{20}$ pulvérisé.

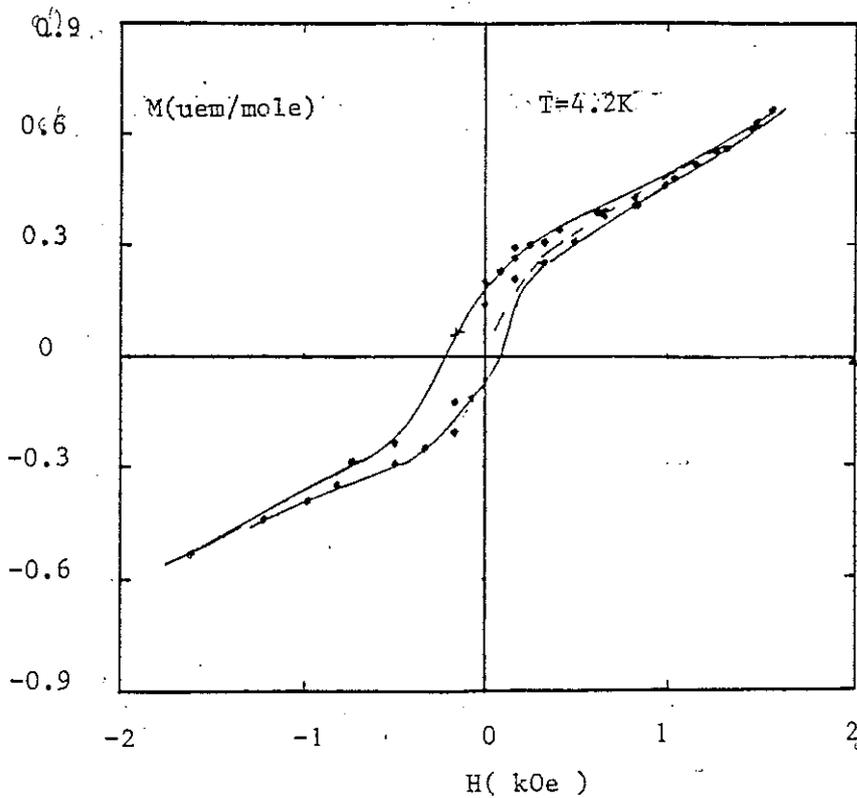


Figure III.17c : Hystérésis de l'aimantation de l'alliage $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$ trempé.

40 K dans la région "ferromagnétique" désordonnée. On voit que, dans les deux cas, les champs coercitifs sont très faibles $H_{\text{coe}} \sim 200 \text{ Oe}$, ce qui montre que l'ordre entre T_g et T_c n'est pas ferromagnétique.

f) Etude de l'aimantation

L'aimantation de chaque alliage a été mesurée entre 0 et 11 Tesla dans des températures allant jusqu'à 200 K.

Echantillons pulvérisés

Nous avons représenté sur la figure (III.18) l'aimantation $M(H)$ à $T = 4.2 \text{ K}$ des échantillons $20 \leq x \leq 28 \%$ obtenus par pulvérisation cathodique. Pour le 20 % l'aimantation est pratiquement linéaire en fonction du champ, ce qui confirme le non magnétisme de celui-ci. Pour les concentrations supérieures, nous remarquons que l'aimantation présente une courbure d'autant plus marquée que la concentration est forte, phénomène caractéristique d'une transition vers un état magnétique. Cependant, même à 11 Tesla, on n'observe pas de saturation de l'aimantation, ce qui montre qu'on n'a pas affaire à un ordre ferromagnétique collectif. Dans la suite, nous distinguerons le régime de champs faibles de celui de champ forts.

En effet, en champs faibles ($H \leq 20 \text{ kOe}$), l'aimantation croît rapidement avec le champ, ce qui est le signe de l'existence d'interactions ferromagnétiques qui tendent à aligner les spins parallèlement. Ce phénomène disparaît en champs intenses où l'absence de saturation, ainsi que la pente $\frac{dM}{dH}$ presque constante, traduisent la présence d'un autre mécanisme qui empêche cet alignement. Ce mécanisme peut avoir plusieurs origines :

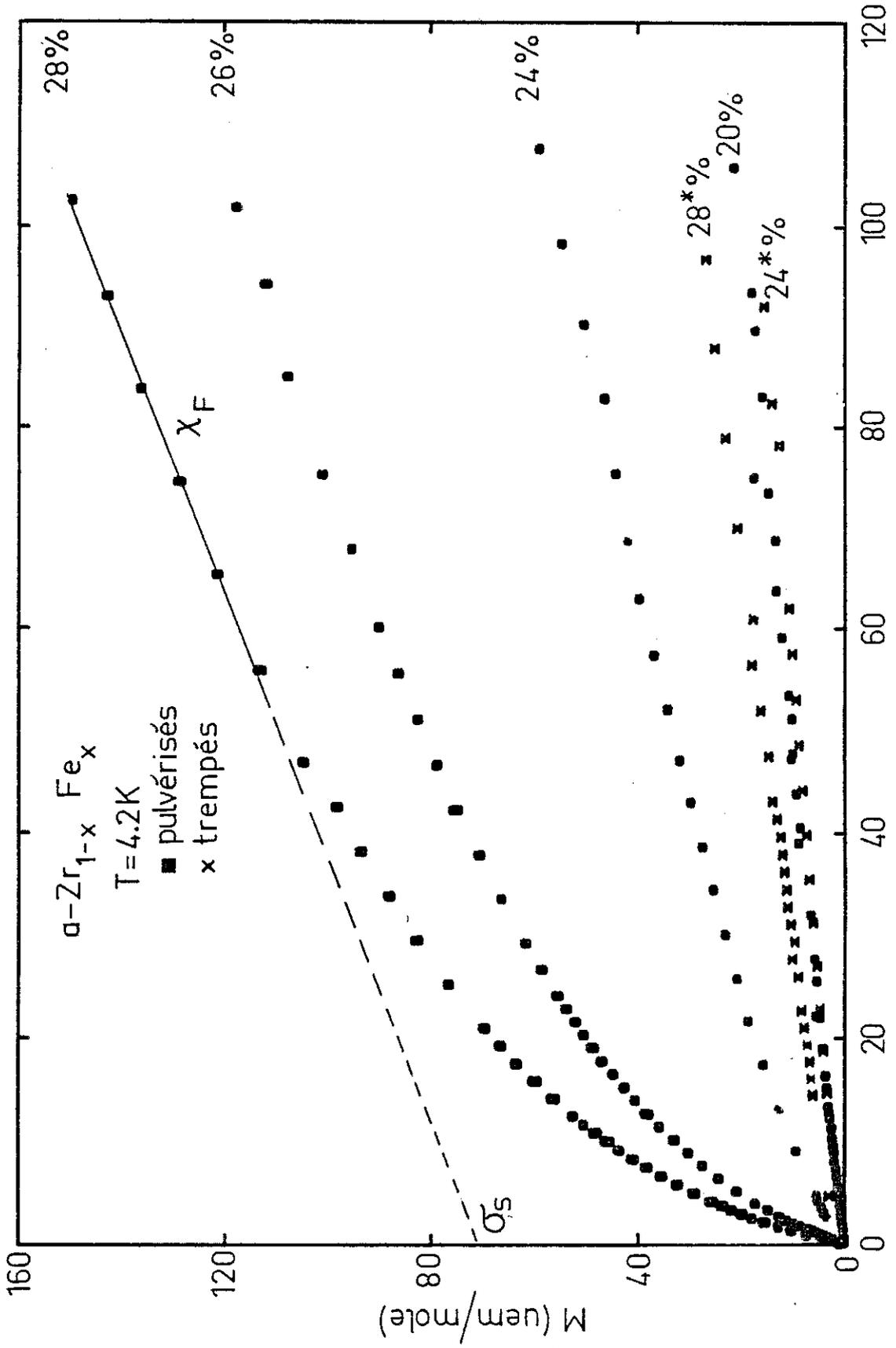


Figure III.18 : Aimantation en fonction du champ des alliages $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x$ amorphes ($T=4.2\text{K}$).

- La présence d'atomes ou d'amas d'atomes non magnétiques dont la contribution à $M(H)$ reste linéaire même à 11 T.
- L'existence d'interactions antiferromagnétiques, d'anisotropie ou de "spin canting" (ferromagnétisme non colinéaire).

Echantillons trempés

Les alliages obtenus par hypertrempe ont, pour une concentration donnée, une aimantation beaucoup plus faible que celle des alliages obtenus par pulvérisations et ne présente qu'une faible courbure en faible champ. Ses valeurs sont quand même plus élevées que celles des alliages Zr-Cu ou Zr-Ni de même concentration (figure III.18').

Aimantation à saturation, susceptibilité finale apparente

Les courbures des courbes d'aimantation $M(H)$ peuvent être caractérisées par l'aimantation à saturation $\sigma_S(T)$ obtenue par extrapolation de la partie linéaire en champs intenses et la susceptibilité finale apparente $\chi_F(T)$ définie par la pente de $M(H)$ dans cette gamme de champ.

- Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation nous apporte des renseignements sur la taille des moments portés par les entités magnétiques de l'alliage. En effet, elle peut s'écrire σ_S (uem/mole) = $N_A x_m \mu_{eff}$ où $\mu_{eff} = gS\mu_B$ indique le moment de l'entité magnétique et x_m sa concentration.

Mais la détermination de σ_S ainsi que la susceptibilité finale χ_F , par la procédure décrite précédemment, n'est qu'approchée dans le cas de nos alliages pulvérisés car, en réalité, la courbe $M(H)$

n'a pas de partie linéaire, même en grands champs. Dans la mesure où la courbure est faible en grands champs, nous admettrons qu'elle nous permet quand même d'obtenir des valeurs significatives de σ_S et χ_F .

Le tableau (III.8) donne les valeurs de l'aimantation à saturation σ_S déterminée à 4.2 K et le moment moyen déduit, pour les différents alliages.

x %	σ_S (uem/mole)	$10^3 \mu_{eff}$ ($\mu_B/at.Fe$)	μ_m ($\mu_B/at.Fe$)	χ_F (10^{-6} uem/mole)	$\Delta\chi$ (10^{-6} uem/mole)
20	2 ± 0.5	1.79 ± 0.05	0.019 ± 0.001	163 ± 10	37 ± 5
24	10 ± 1.0	7.47 ± 0.05	0.045 ± 0.002	463 ± 10	343 ± 5
26	46 ± 2	31.7 ± 0.06	0.085 ± 0.002	725 ± 10	608 ± 5
28	67 ± 2	42.9 ± 0.06	0.100 ± 0.002	1100 ± 20	986 ± 10
24 (t)	0.9 ± 0.5	0.67 ± 0.05	0.011 ± 0.001	167 ± 10	47 ± 5
28 (t)	2.5 ± 0.5	1.57 ± 0.05	0.020 ± 0.001	260 ± 10	146 ± 5

Tableau III.8

Aimantation à saturation, moment moyen et susceptibilité finale des alliages $Zn_{1-x}Fe_x$ amorphes à $T = 4.2$ K (t = alliages trempés) (μ_m = moment moyen mesuré à 11 Tesla).

* Pour les alliages pulvérisés, σ_S croît d'une façon plus ou moins linéaire jusqu'à $x \sim 24$ % et augmente très rapidement à partir de cette concentration (figure III.19) (sa variation plus rapide que x^2 montre la présence d'amas ferromagnétiques). Ce comportement, en accord avec la chute de la température de transition supraconductrice T_S , confirme la transition de ces alliages vers le magnétisme, dont on peut estimer les concentrations d'apparition à $x_c \approx 25$ % Fe (figure III.19).

* Quant aux alliages obtenus par hypertrempe, les valeurs de σ_S sont beaucoup plus faibles comparées à celles des alliages pulvérisés de même concentration. Son augmentation avec la concentration est beaucoup moins rapide (figure III.20), indiquant qu'un état magnétique est loin d'être acquis pour ces alliages.

- Susceptibilité finale

Afin de mettre en évidence l'influence des atomes de fer sur la susceptibilité χ_F , nous estimons utile d'éliminer la contribution du Zr.

* Susceptibilité du zirconium

A l'état cristallin, le zirconium a une susceptibilité paramagnétique indépendante de la température [Amamou (1982), de Nunez (1980)]. Sa valeur varie selon les auteurs : Valkenshteyn et al. (1968) et Collings et Ho (1971) ont mesuré la susceptibilité des monocristaux de Zr. Ils ont observé une anisotropie importante entre $\chi_{//} = 147.10^{-6}$ et $\chi_{\perp} = 86.10^{-6}$ uem/mole. La valeur moyenne est donc $\bar{\chi}_{Zr} = \frac{1}{3} \chi_{//} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} = 106.3 \cdot 10^{-6}$ uem/mole. Altounian et al. (1981) mesurent une susceptibilité d'environ 117.10^{-6} uem/mole et Amamou et al. (1982) trouvent une valeur de 137.10^{-6} uem/mole.

Pour le zirconium pur "amorphe", on ne connaît pas de susceptibilité mesurée. Une façon d'évaluer sa valeur consiste à extrapoler à $x = 0$ la susceptibilité des alliages $Zr_{1-x}Cu_x$ ou $Zr_{1-x}Ni_x$ amorphes. Cette procédure est justifiée par le fait que la susceptibilité de ces alliages varie à peu près linéairement avec la concentration (entre $x \sim 20$ et $x \sim 60$ %), ce qui montre qu'au moins en première approximation les contributions de Zr et de Cu (ou Ni) s'ajoutent. Nous supposons qu'il en est de même pour les alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ à condition de rester

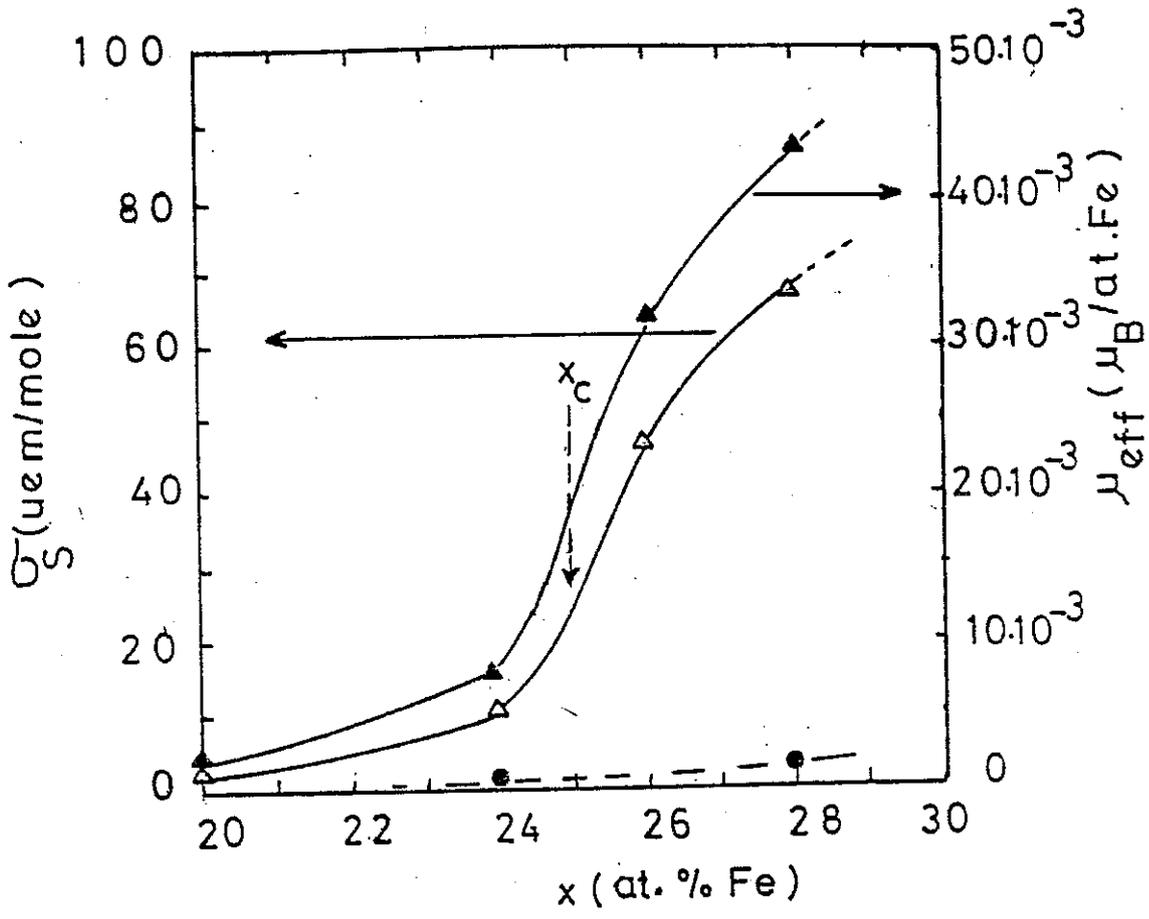


Figure III.19 : Aimantation à saturation et moment moyen en fonction de la concentration des alliages trempés (cercles) et des alliages pulvérisés (triangles) à $T = 4.2$ K.

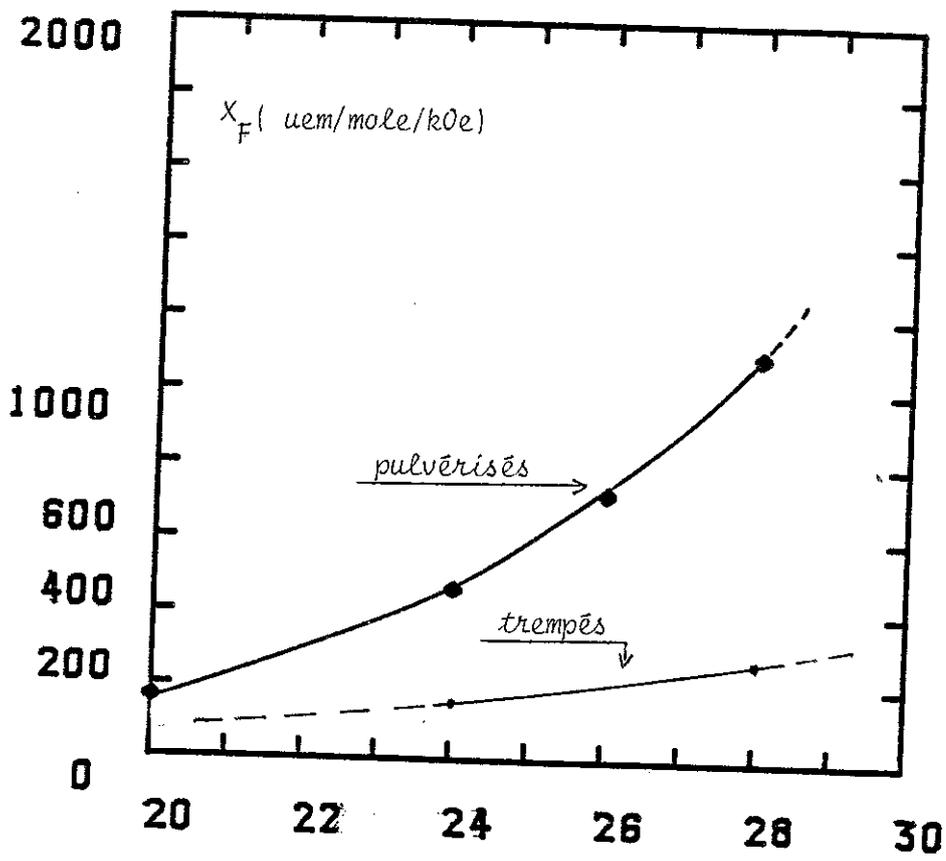


Figure III.20 : Susceptibilité finale en fonction de la concentration des alliages pulvérisés (à $T = 4.2 \text{ K}$).

dans un domaine de concentration restreinte.

Nous trouvons par cette procédure χ_{Zr} (amorphe) $\approx 158.10^{-6}$ uem/mole, d'après les courbes $\chi(x)$ données par Altounian et al. (1984) et la même valeur (158.10^{-6}) par extrapolation sur des alliages amorphes Zr-Ni mesurés par Babic et al. (1982).

* Susceptibilité de l'alliage

Dans les conditions que nous avons décrites ci-dessus, la susceptibilité finale due aux atomes de fer peut s'écrire : $\chi_{Fe} = \Delta\chi = \chi_{Zr_{1-x}Fe_x} - (1-x)\chi_{Zr}$ avec $\chi_{Zr} \approx 158.10^{-6}$ uem/mole.

a) Pour les alliages pulvérisés, la susceptibilité attribuée aux atomes de fer χ_{Fe} croît rapidement avec la concentration (figure III.20). On trouve que la gamme de concentration exploitée varie à peu près comme x^{11} , ce qui révèle encore l'importance d'interactions magnétiques dans ces alliages dues aux environnements locaux des atomes de fer.

Dans le tableau (III.9), nous comparons les valeurs de $\Delta\chi$ avec quelques alliages Zr-Cu et Zr-Ni préparés et étudiés au laboratoire par les mêmes techniques.

x %	$\Delta\chi$ (10^{-6} uem/mole)		
	Fe	Ni	Cu
20	37	--	-6
24	343	80	40

Tableau III.9
 Comparaison de la susceptibilité finale de quelques alliages amorphes.

Ce tableau montre qu'à concentration égale (> 20 %), la susceptibilité attribuée au fer est bien supérieure à celle attribuée au Ni ou au Cu. Cette contribution importante du fer signifie l'existence de moments magnétiques importants dus à des groupes d'atomes de fer.

b) la susceptibilité $\chi_{Fe} = \Delta\chi$ des alliages trempés est, comme l'aimantation à saturation, beaucoup plus faible que celle des alliages pulvérisés de même concentration. Sa croissance avec la concentration de fer est quand même plus rapide que celle des alliages Zr-Ni ou Zr-Cu.

En conclusion, les résultats de mesures d'aimantation montrent d'une part une évolution plus rapide vers le magnétisme pour les alliages pulvérisés, caractérisé par une distribution d'amas magnétiques se saturant dans des champs différents. Ces caractères sont par conséquent à l'origine de la disparition rapide de la supraconductivité dans ces matériaux (vers 26-28 % atomes de fer). D'autre part, ces résultats montrent une différence nette des comportements magnétiques entre les deux types d'alliages obtenus par deux méthodes différentes, ce qui montre que l'état amorphe n'est pas le même dans les deux cas.

La sensibilité à l'environnement local de ces propriétés peut donc servir à la compréhension des différences "structurales" entre les deux types d'amorphes.

- Analyse de l'aimantation

L'analyse de l'aimantation des alliages pour une concentration donnée montre trois contributions différentes :

- Une contribution $\chi_{nm} \cdot H$ où χ_{nm} indépendante de T et de H, due aux atomes de fer non magnétiques, et à la matrice Zr. Les atomes de fer non magnétiques sont ceux qui n'ont pas un nombre suffisamment grands de fer voisins.
- Une contribution $\chi_{fm}(T) \cdot H$, qui suit une loi de Curie-Weiss $\chi_m(T) = C'/T - \theta'$ que nous analyserons plus loin.
- Une contribution "magnétique" $M_m(H, T)$ provenant des atomes de fer ayant un grand nombre de voisins ou d'amas d'atomes magnétiques. $M_m(H, T)$ se sature à basse température et en champs faibles (~ 20 kOe).

L'aimantation globale s'écrit donc, pour une concentration donnée

$$\begin{aligned} M(H, T) &= [\chi_{nm} + \chi_{pm}(T)] \cdot H + M_m(H/T) \\ &= \chi_F(T)H + M_m(H/T) \end{aligned}$$

où $\chi_F(T)$ est la susceptibilité finale de l'alliage.

Sur la figure (III.22), nous avons reporté les variations de l'aimantation $M(H, T)$ pour les deux échantillons $x = 26\%$ et $x = 28\%$ pulvérisés. On remarque une courbure continue même à haute température. La comparaison des courbes $(M - \chi_F H) = M_m(H/T)$ à une fonction de Brillouin est difficile en champ fort ($H/T > 5000$ Oe/K). Mais en bas champ et à basse température la comparaison est assez bonne et donne des spins élevés $S \sim 10$ à 30 , ce qui confirme l'existence d'amas magnétiques de moments géants dans ces alliages (figure III.23).

Ici, il serait plus juste de parler de distribution de fonctions de Brillouin vu le caractère aléatoire des amas ainsi que la

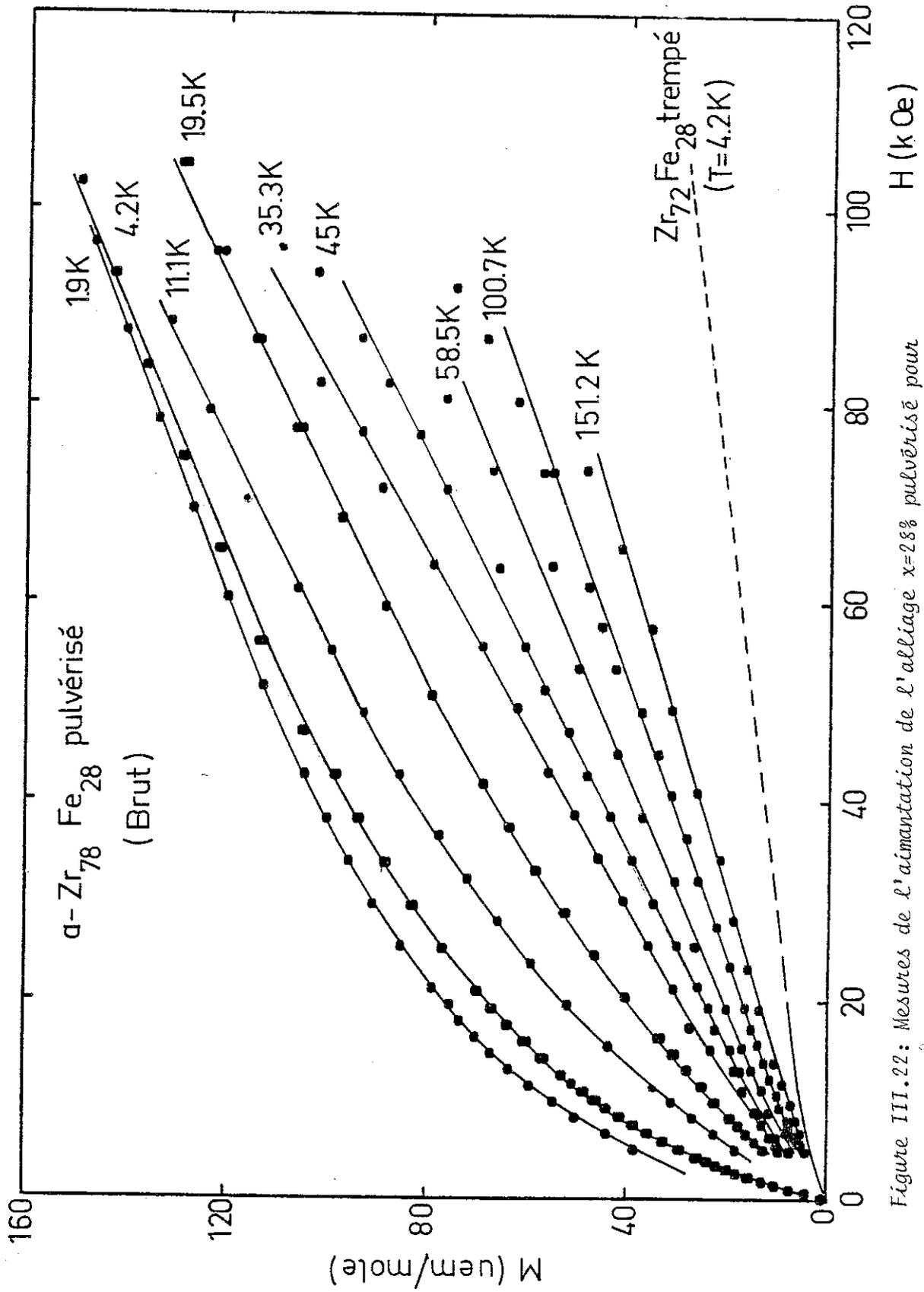


Figure III.22: Mesures de l'aimantation de l'alliage $x=28\%$ pulvérisé pour différentes températures.

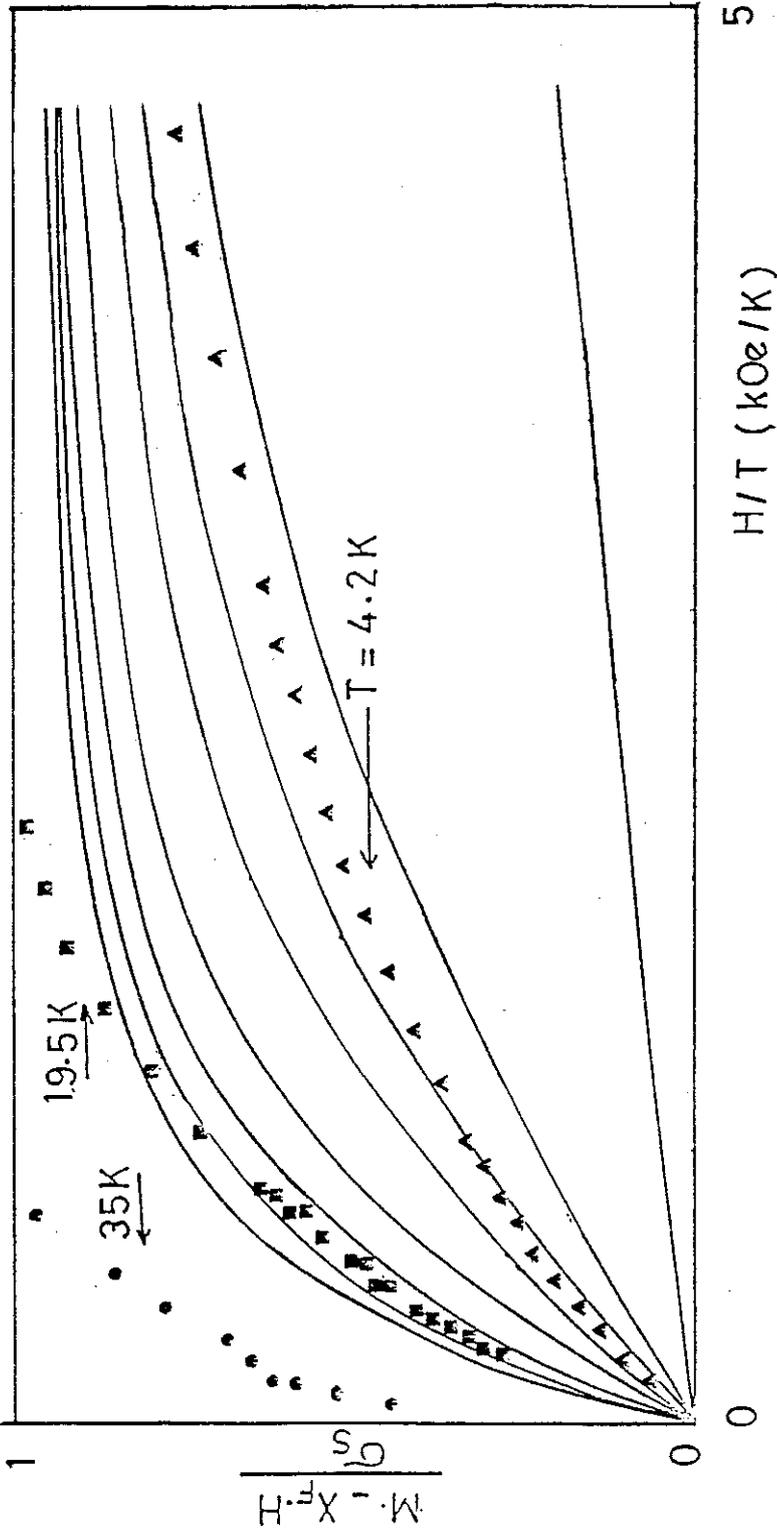


Figure III.23 : Comparaison des courbes d'aimantation aux fonctions de Brillouin pour différents spins S. (alliage x=28% pulvérisé).

taille des moments qui leur sont associés, et la fonction de Brillouin globale serait $B_S(H/T) = \sum_{S=1}^N P(S) B_S(\mu_S H/kT)$ où S représente le spin de chaque amas et $P(S)$ la distribution des amas.

La non superposition des courbes $(M - \frac{X}{F}H) = f(H/T)$ pour différentes températures pour une concentration donnée ($x = 26$ ou 28 %) indique que nos alliages ne peuvent être représentés par une fonction unique et le déplacement de ces courbes en fonction de la température (figure III.23) est caractéristique de systèmes à interaction anti-ferromagnétiques.

+ Diagramme d'Arrott

Ces diagrammes sont généralement utilisés pour étudier, d'une part les systèmes ferromagnétiques à faible aimantation à saturation, et d'autre part pour tester la présence d'inhomogénéités dans ces systèmes qui peuvent avoir pour origine, en plus de l'agitation thermique, des fluctuations spatiales chimiques ou topologiques Schneider (1984). Ces déviations, plus importantes dans les systèmes amorphes, conduisent à une distribution d'aimantation dont l'ensemble des moments magnétiques ainsi que les champs de couplage dépendent fortement de la position spatiale et de l'environnement local [Brauneck et al. (1984)].

Les diagrammes d'Arrott appliqués à nos alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ pulvérisés (à $T = 4.2$ K) pour différentes concentrations montrent que, même à $x = 28$ %, un ordre magnétique collectif à longue distance n'a pas encore lieu, mais il est clair d'après ces diagrammes qu'une approche vers le magnétisme est plus significative pour les deux concentrations $x = 26$ et $x = 28$ % (figure III.24).

Pour une concentration donnée, par exemple $x = 28$ %, les courbes d'Arrott tracées à diverses températures montrent des déviations très importantes par rapport aux systèmes "canoniques" d'Arrott

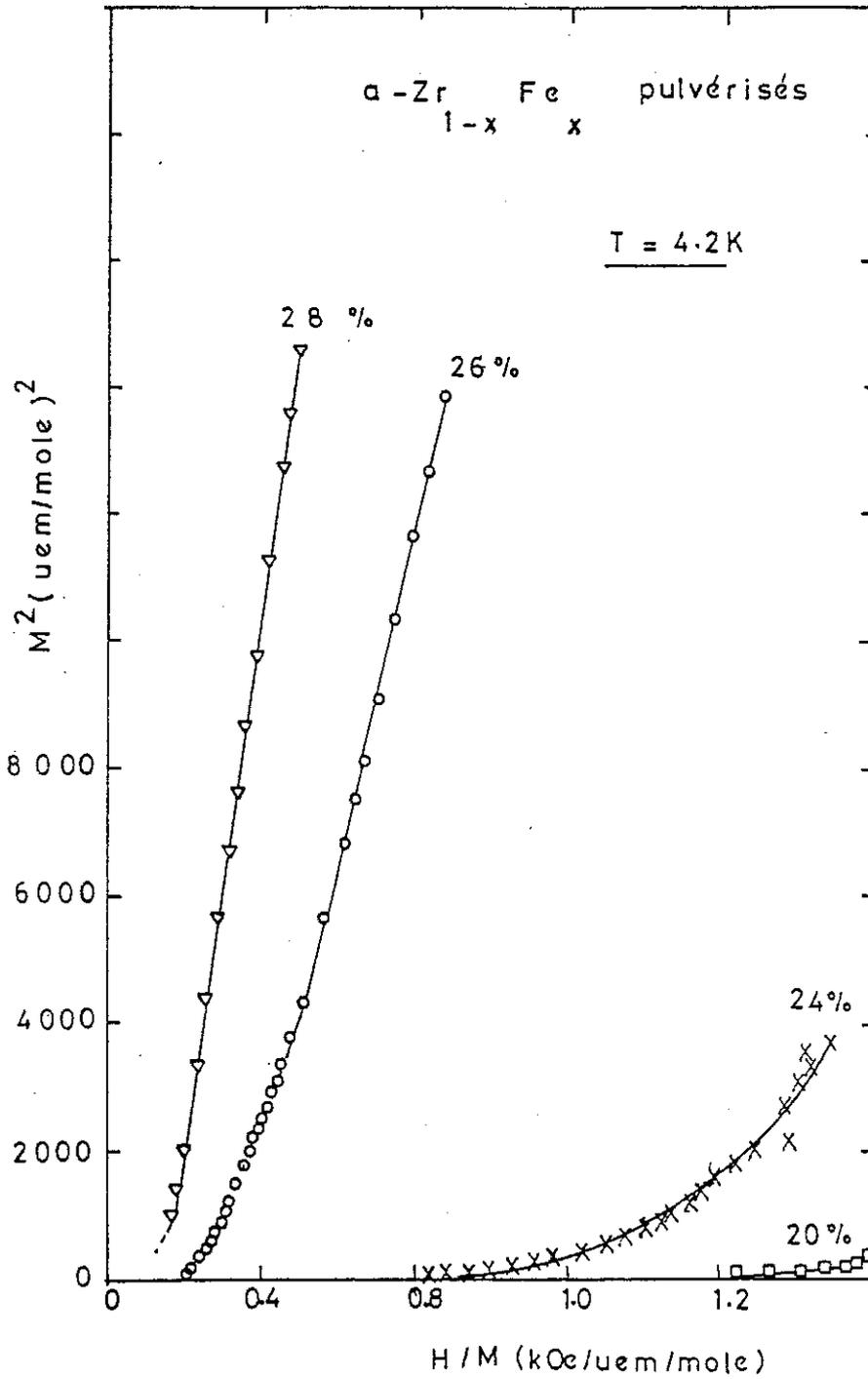


Figure III.24 : Diagrammes d'Arrott pour différentes concentrations des alliages pulvérisés.

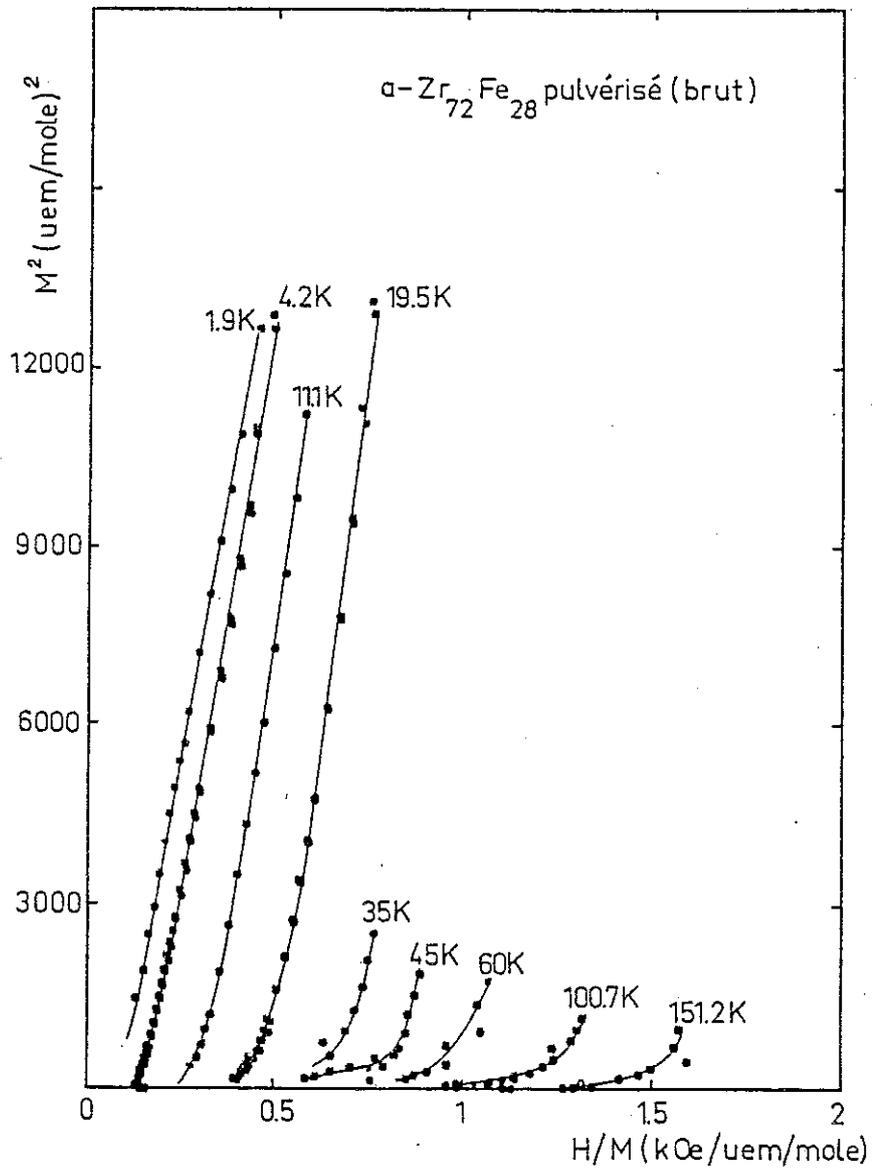


Figure III.25 : Evolution de M^2 vs H/M en fonction de la température pour l'alliage $x=28\%$ pulvérisé.

(figure III.25) et ne présentent pas d'aimantation spontanée. Des courbures concaves très importantes sont observées à haute température ($T > 40$ K) mais sans changement de symétrie des courbures $M^2(H/M)$.

Ceci est le signe d'un désordre élevé qui conduit à des fluctuations de concentration et qui peut être provoqué par la présence éventuelle de certains défauts [Srolowitz et al. (1978)].

L'allure des courbes dans le diagramme d'Arrott pour cette concentration ($x = 28$) ressemble à celle de certains systèmes tels que $\text{Cr}_{81}\text{Fe}_{19}$ cristallin [Shull (1975)] qui montre un comportement micro-magnétique, c'est-à-dire une compétition entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, ce qui signifie l'existence d'interactions analogues dans nos systèmes dues à des distributions aléatoires d'amas magnétiques et qui sont responsables du comportement verre de spin que nous avons observé.

- Susceptibilité en champs moyens et forts

Alliages pulvérisés

La susceptibilité $\chi(T) = M/H$ des alliages $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x$ est représentée sur la figure (III.26) pour un champ de 4.89 kOe. Ici encore on peut distinguer deux gammes de concentration :

. $x < 24$: La susceptibilité présente une faible dépendance de la température, sauf dans la région de basse température ($T < 10$ K) où elle monte de façon assez significative. Cette remontée à basse température peut être expliquée par un paramagnétisme résiduel ou par l'existence d'amas magnétiques dont le nombre augmente avec la concentration en fer et les interactions qui leur sont dues augmentent à basse température (leur présence est justifiée par une aimantation à saturation non nulle même à basse concentration). Cette susceptibilité dépend très peu du champ appliqué.

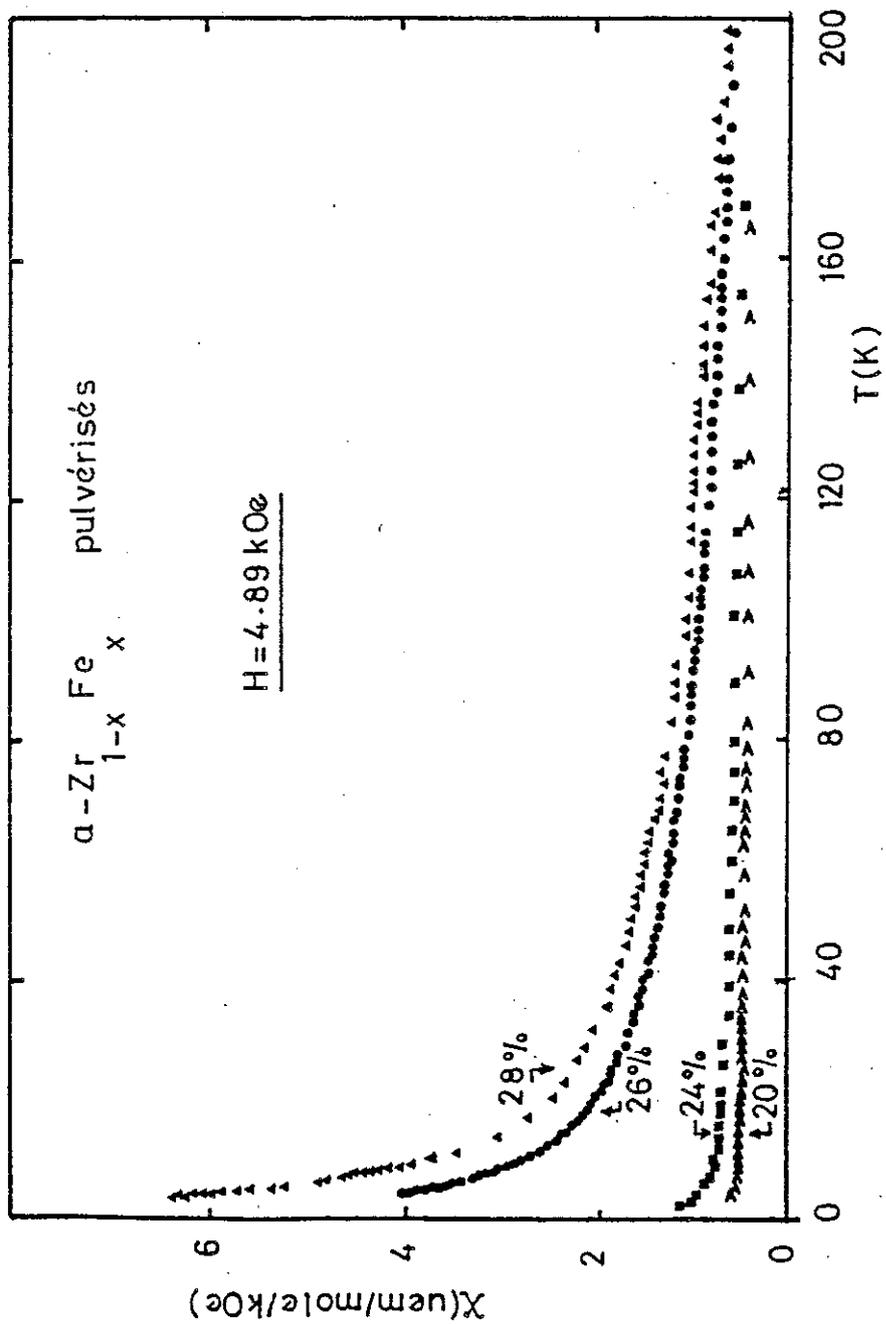


Figure III.26 : Evolution de la Susceptibilité en fonction de la température pour différentes concentrations des alliages pulverisés.

. $x \geq 24$: la dépendance en T de la susceptibilité des alliages $Zr_{74}Fe_{26}$ et $Zr_{28}Fe_{72}$ est nettement plus marquée dans une gamme de température plus large, ce qui traduit l'existence de moments magnétiques en interactions importantes qu'on peut représenter par une loi de Curie-Weiss : $\chi - \chi_0 = \frac{C}{T-\theta}$.

Des déviations importantes à un comportement de C.W. sont clairement observées et augmentent à basse température ($T < 50$ K) (figure III.26). La valeur de la température de C.W. asymptotique θ déduite par l'intersection de la partie linéaire de $\chi^{-1}(T)$ avec l'axe des T est importante et négative ($\theta \sim -60$ K). Ceci montre que le système est le siège d'interactions antiferromagnétiques importantes, dont l'origine est due à la distribution d'amas magnétiques dont le couplage devient antiferromagnétique lorsque l'effet de l'agitation thermique (kT) est faible ou a une distribution aléatoire de champ magnétique d'anisotropie. Mais ce dernier comportement devrait être caractérisé par un fort hystérésis de l'aimantation $M(H)$ à basse température, ce qui n'est pas le cas ici, comme le montrent les mesures de cycles d'hystérésis. Cependant, une anisotropie locale n'est pas exclue.

L'existence d'interactions antiferromagnétiques dans ces deux alliages renforce donc l'idée d'apparition du régime verre de spin.

Les valeurs de la constante de Curie C calculées dans 5 kOe sont du même ordre de grandeur que celles calculées en faible champ dans la région superparamagnétique, ainsi que les moments effectifs μ_{eff} déduits (tableau III.10). On montre que des interactions ferro- et antiferromagnétiques coexistent et proviennent des mêmes groupes d'atomes. Ces interactions seraient donc de type RKKY variant en $\frac{1}{r^3}$ et oscillant.

x %	θ (K)	C (10^{-3} uem/mole)	$S_{\text{eff}} = \sqrt{S(S+1)}$	S
26	a) 92^{+5}	107	0.907	0.536
	b) -63^{+4}	155	1.085	0.688
28	a) 93^{+5}	137	0.989	0.609
	b) -51^{+4}	166	1.088	0.69

Tableau III.10

- a) valeurs déduites à partir des mesures en faible champ (à T 100K)
 b) valeurs déduites à partir des mesures à 4.89 kOe (à T 50K)

g) Essai d'étude quantitative du régime de clusters

Le comportement de la susceptibilité ainsi que la rémanente de ces deux alliages rappellent les propriétés d'un verre de spin dues à une distribution aléatoire d'amas magnétiques en interactions frustrées compétitives. Ces amas portent des moments magnétiques M_g résultant du fait que les moments individuels μ_o des atomes ne sont pas orientés de la même façon à l'intérieur d'un amas. Dans un modèle d'amas aléatoire, le moment moyen résultant est, en supposant une distribution gaussienne de moments, $\sqrt{\frac{2n}{\pi}} \mu_o$, où n est le nombre d'impuretés magnétiques de moment μ_o par amas [Tholence (1973)].

L'aimantation rémanente saturée* σ_{RS} à T = 0 sera donc σ_{RS} (uem/mole) = $\frac{N_o}{2} \sqrt{\frac{2n}{\pi}} \mu_o$ où $N_o = \frac{N_A x}{n}$ = nombre de régions contenant n impuretés par mole avec N_A , nombre d'Avogadro et n, nombre moyen d'impuretés par région.

L'aimantation à saturation acquise lorsque toutes les impuretés sont alignées dans le champ extérieur est donnée par : σ_S (uem/mole) = $N_{Ax} \cdot n \cdot \mu_o$. Ces deux relations permettent de déterminer n à partir de l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation. La constante de Curie qu'auraient ces régions dans l'état superparamagnétique est donnée par C (uem/mole) = $\frac{N_o n \mu_o^2}{3k_B} = \frac{2\pi}{N_o} \frac{\sigma_{RS}^2}{3k_B} = N_{Ax} \frac{\mu_o^2}{3k_B}$.

Les résultats des grandeurs mesurées ou calculées sont résumés dans le tableau (III.11).

x%	σ_S (uem/mole) calculée $\mu_0 = 2\mu_B$	σ_S (uem/mole) mesurée a T=4.2K	σ_R (uem/mole) mesurée a T=4.2K	$n = \frac{(\sigma_S/\sigma_R)^2}{2\pi}$	C (uem/mole) calculée	C (uem/mole) exp.
26	29	48	1.4	187	$130 \cdot 10^{-3}$	$110 \cdot 10^{-3}$
28	31	67	1.8	228	$140 \cdot 10^{-3}$	$140 \cdot 10^{-3}$

Il faut noter que les calculs que nous avons faits sont approximatifs car, d'une part le modèle appliqué n'est valable qu'à faible concentration (alliages dilués) [Tholence (1973)] et d'autre part, σ_S et σ_R sont prises à une température donnée alors que les formules sont établies à $T = 0$. Mais, ce qu'il faut retenir, c'est surtout l'ordre de grandeur du nombre d'atomes magnétiques dans un amas (~ 200), la concentration d'amas magnétiques est de quelques atomes pour mille (4000-5000 ppm), ce qui conduit à une fraction d'atome effectivement magnétique ne dépassant pas 10 % de l'ensemble des atomes de fer sans l'alliage.

Alliages trempés

La susceptibilité des deux alliages trempés $Zr_{76}Fe_{24}$ et $Zr_{72}Fe_{28}$ est beaucoup plus faible que celle des alliages pulvérisés de même concentration et ne montre pas de dépendance significative ni en champ ni en température (figure III.27), ce qui signifie de toute évidence l'absence de moments et d'interactions magnétiques dans ces alliages.

Les valeurs que nous avons mesurées sont en bon accord avec celles obtenues par ailleurs [Altounian (1984), Rapp (1984)] sur des

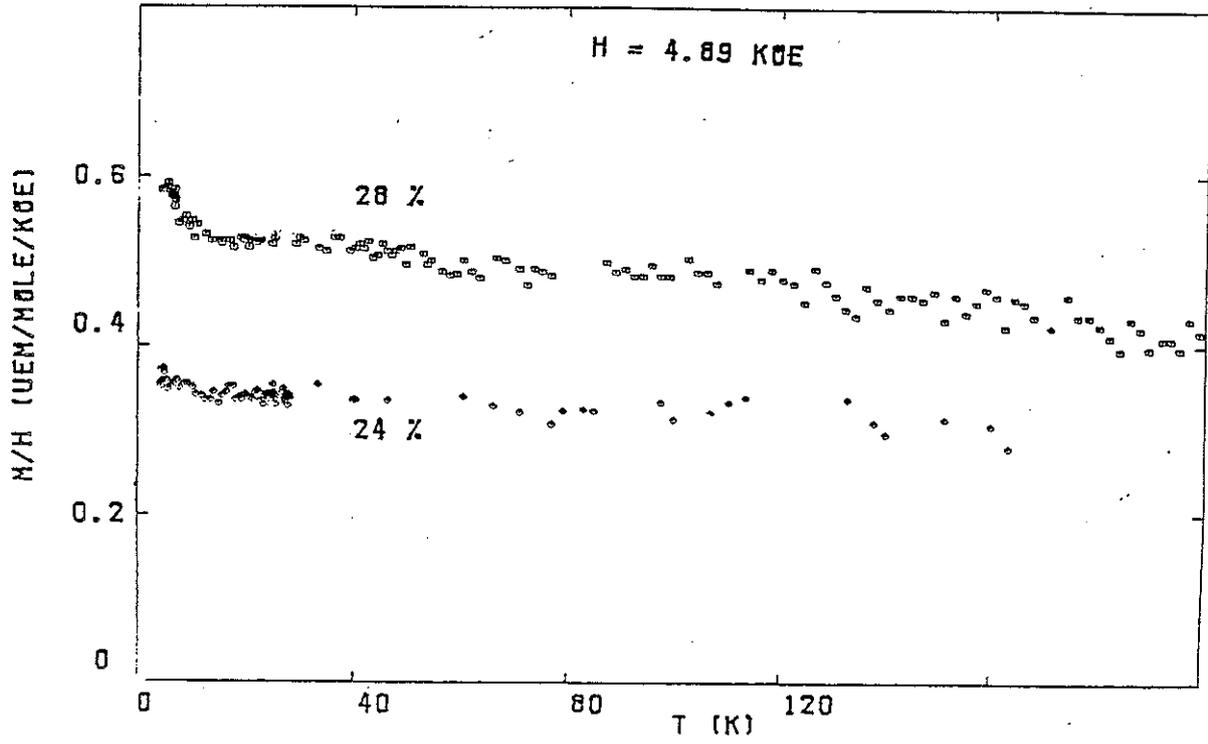


Figure III,27 : Susceptibilité des alliages amorphes trempés.

alliages similaires. En particulier pour l'alliage $x = 24$, nos mesures confirment que ce système n'est pas un paramagnétique de Pauli comme a rapporté Kaul (1983) qui a mesuré une dépendance en T^2 de la susceptibilité.

Remarquons enfin que les valeurs de la susceptibilité de tous les alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ sont pour une concentration donnée plus élevées que celles des alliages $Zr_{1-x}Ni_x$ ou $Zr_{1-x}Cu_x$.

h - Susceptibilité finale des alliages pulvérisés : Existence d'une composante antiferromagnétique

La susceptibilité finale χ_F des alliages pulvérisés ($x \leq 24$) ainsi que celle des alliages trempés $x \leq 28$ montrent une faible dépendance en température et ne présentent aucune anomalie, alors que celle des deux alliages pulvérisés $x = 26$ et $x = 28$ dépend fortement de la température et passe par un maximum pour une température curieusement voisine de T_M (figure III.28). Son évolution au-dessus de cette température ressemble à celle d'un système antiferromagnétique $\chi_F \sim \frac{C'}{T-\theta'}$ ($\theta' < 0$).

Ce comportement de χ_F pourrait s'expliquer par la présence d'interactions antiferromagnétiques à très courte distance (lors voisins). La valeur élevée de θ' (~ 100 K) ainsi que la valeur de C voisine de celle mesurée en champ faible indiquant qu'il s'agit des mêmes clusters, ainsi que l'allure des courbes de Brillouin, semblent en faveur d'une telle explication.

L'apparition d'une composante antiferromagnétique a été signalée dans certains systèmes amorphes et notamment dans les alliages ZrFe amorphes, révélée par la décroissance de la température de transition ferromagnétique ainsi que la région verre de spin à haute concentration ($x \sim 90$ %) [Fukamichi (1981), Unruch (1985), Batalla (1985)].

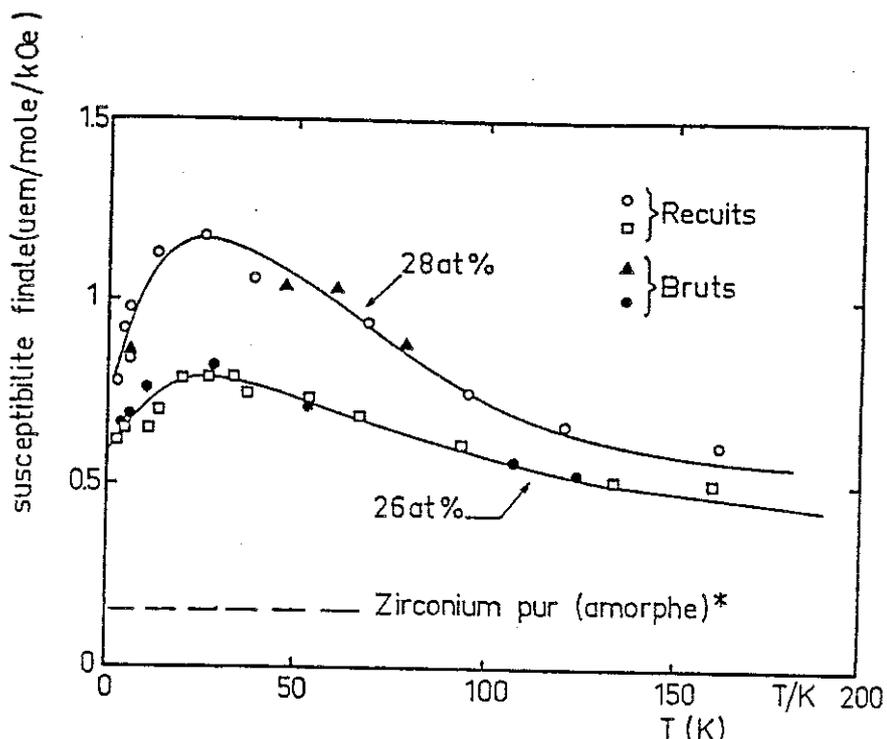


Figure III.28a: Evolution de la susceptibilité finale en fonction de la température.

* Par extrapolation.

(pour les recuits voir chapitre IV).

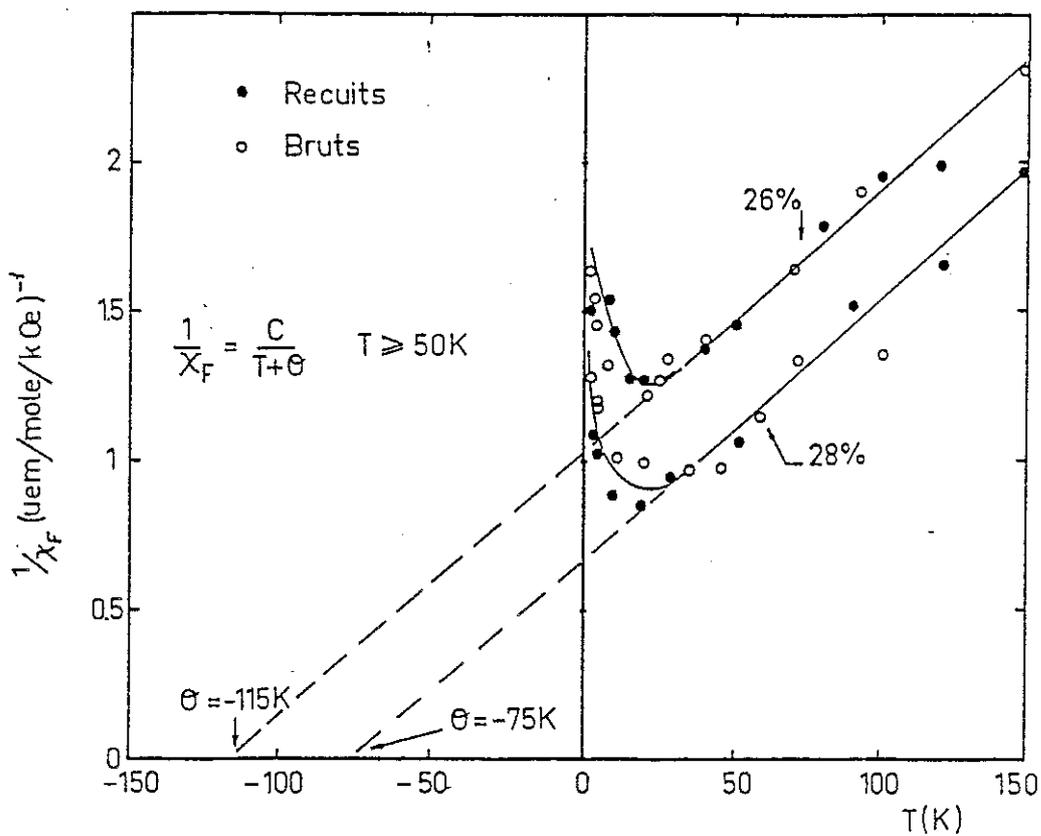


Figure III.28b : Inverse de la susceptibilité finale.

Le même phénomène a été observé dans un système $Mg_{1-x}Fe_x$ amorphe [Van der Kraan (1982)], ce qui semble indiquer que le fer "amorphe" pur serait antiferromagnétique.

Une autre explication du comportement de χ_F dans nos alliages pourrait être entreprise dans le cadre d'un modèle de fluctuations de spins, mais des différences importantes à un tel système sont à noter:

- La température θ' est très grande en valeur absolue par rapport à la température du maximum de χ_F qui devrait correspondre à la température de fluctuations de spin T_{sf} caractéristique d'un tel système.
- A basse température, la susceptibilité ne peut être représentée par une variation en T^2 . L'existence d'interactions antiferromagnétiques entre atomes de fer proches voisins dans nos alliages plus concentrés ($x > 24$) semble donc à l'origine de la disparition rapide de la supraconductivité et du comportement verre de spin que nous avons observé.

II.3 Influence de la structure locale sur les propriétés supraconductrices et magnétiques des amorphes

Nos mesures de propriétés physiques sensibles à l'environnement local dans les amorphes montrent des comportements différents suivant la méthode d'élaboration des alliages amorphes :

- . Les alliages obtenus par hypertrempe à partir du liquide restent supraconducteurs jusqu'à une concentration de 28 à 30 % au-dessus de laquelle ils deviennent de simples paramagnétiques peu ou non renforcés (avant l'établissement du magnétisme).
- . Les alliages élaborés par pulvérisation cathodique cessent d'être supraconducteurs à des concentrations plus faibles (26 à 28 %) et des comportements similaires aux systèmes verres de spins y apparaissent à de telles concentrations.

Quand il s'agit d'alliages d'impuretés magnétiques (Fe) avec un métal 4d (Zr), les effets dus aux interactions entre Fe deviennent de plus en plus importantes à mesure que l'on augmente la concentration d'atomes magnétiques. Les propriétés des alliages évoluent donc avec la concentration en impuretés jusqu'à l'apparition du magnétisme. Pour de faibles concentrations en impuretés on a affaire à des impuretés isolées dont les interactions sont négligeables. Mais, au-delà d'une certaine concentration, ces interactions ne sont plus négligeables et donnent lieu en général à deux sortes de régimes : verre de spin où interviennent les interactions à longue distance et mictomagnétique où des interactions à longue distance et d'autres à courte distance interviennent simultanément. Les effets d'environnements locaux deviennent importants lorsque les interactions à longue distance sont faibles.

Les différences de propriétés physiques dans ces deux types d'alliages montrent donc qu'on n'a pas affaire à la même "structure locale" et que l'environnement immédiat n'est pas le même suivant la méthode de préparation adoptée.

D'autres techniques plus directes sensibles à la symétrie locale, telles que la spectroscopie Mössbauer ou les méthodes d'EXAFS peuvent confirmer ces effets.

Ainsi, Wagner et al. (1984), par des mesures d'effet Mössbauer et de diffraction X sur des alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ ($20 \leq x \leq 33$ %) préparés par refroidissement rapide du liquide, montrent que la structure locale de ces alliages est très similaire à celle des composés cristallins Zr_2Fe et Zr_3Fe et que les atomes de Fe se trouvent à l'intérieur de polyèdres constitués d'atomes de Zr, ce qui fait qu'aucun contact entre atomes de Fe ne peut avoir lieu au-dessous de 33 %.

Plus récemment, Maurer et al. (1984) ont fait des études similaires sur deux phases $ZrFe_x$ ($x = 2$ et $x = 3$) cristalline et amorphe (melt-spun) et ont abouti à des conclusions similaires (voir figure III.29 et tableau III.12).

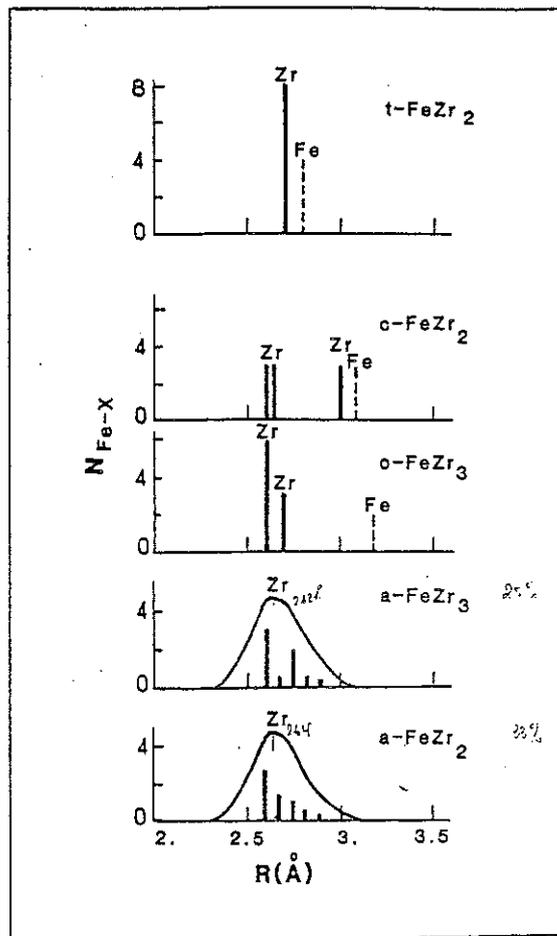


Figure III.29 : distribution des distances interatomiques dans les alliages amorphes et cristallins Zr_xFe
t : composé tétragonal
c : " " cubique
o : orthorombique
a : alliage amorphe
 (D'après Maurer et al. (1984)).

	Shell X	R(Å) (±0.05)	N _{FeX} (±0.5)
o-FeZr ₃	Zr	2.60	6.0
	Zr	2.70	1.8
	Fe	3.33	1.9
	Zr	4.45	2.5
a-FeZr ₃	Zr	2.60	3.0
	Zr	2.67	0.3
	Zr	2.74	1.8
	Zr	2.81	0.4
	Zr	2.88	0.3
a-FeZr ₂	Zr	2.60	2.9
	Zr	2.67	1.1
	Zr	2.74	0.9
	Zr	2.81	0.5
	Zr	2.88	0.2

Tableau III.12 : Calcul des distances interatomiques par rapport à un atome central de Fe, pour les composés cristallins (o-FeZr₃) et les alliages amorphes a-FeZr₃ et a-FeZr₂.

(D'après Maurer et al. (1984)).

N.B. Les alliages sont obtenus par refroidissement du liquide.

La structure locale des alliages obtenus à partir de la phase liquide, assez similaire à celle du proche alliage cristallin, peut s'expliquer par le fait que ces alliages constituent un liquide figé qui était déjà en équilibre thermodynamique et chimique où toutes les liaisons des espèces constituantes sont satisfaites avant que le liquide soit trempé. Mais, lors de la trempe, même à grande vitesse, on ne peut éviter la formation de liaisons cristallines, du moins à courte distance.

L'alliage amorphe ainsi formé sera caractérisé par un nombre de coordination moyen, un environnement moyen avec des fluctuations (ordre chimique à courte distance), ce qui donne lieu à un milieu moins désordonné mais homogène. Ceci est reflété par les propriétés supraconductrices dans les alliages trempés qui présentent une transition généralement plus étroite et l'ordre magnétique ne s'établit dans ces alliages que pour des concentrations en fer plus élevées ($\sim 45\%$).

Dans le cas des alliages pulvérisés, la déposition d'atomes se fait d'une façon tout à fait aléatoire, sur un substrat refroidi pour empêcher tout réarrangement par diffusion. On s'attend donc à un alliage amorphe plus désordonné et par conséquent plus inhomogène avec toutes les configurations atomiques possibles et, notamment, en ce qui concerne l'environnement local d'atomes de fer qui donnent naissance au régime verre de spin observé à des concentrations relativement faibles qui montre en toute évidence qu'on n'a pas d'ordre chimique à courte distance dans ces alliages.

CHAPITRE IV

EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES

RELAXATION STRUCTURALE

I - INTRODUCTION

Les systèmes amorphes, quel que soit leur mode de fabrication, ne sont pas dans une configuration d'équilibre du point de vue de la structure et il est connu que tout traitement thermique convenable permettant une mobilité atomique, conduit à un réarrangement caractérisé par une évolution vers des configurations atomiques d'énergie plus basse avant l'établissement de l'état cristallin plus stable. Cette évolution appelée relaxation structurale, est en général lente et dépend de "l'histoire thermique" de l'amorphe (effet de vieillissement) et de la température (effet de recuit), et elle est accompagnée de modifications importantes de plusieurs propriétés calorimétriques, électriques, magnétiques ou mécaniques.

Nous avons cherché à utiliser les variations de certaines de ces propriétés physiques sensibles aux détails de réarrangement structuraux pour analyser les processus de relaxation dans nos alliages.

II - RESULTATS

Différents traitements thermiques ont été effectués sur les alliages, à des températures inférieures à celles de l'apparition de phases cristallines. Les conditions de recuit sont décrites dans le chapitre II. Le recuit se fait dans un plasma d'argon très pur afin d'éviter toute contamination et d'assurer l'homogénéisation de la température dans le four, le support étant en cuivre pour faciliter la condition thermique et les températures sont stabilisées à $\pm 3^\circ\text{C}$ près.

L'amorphicité des échantillons après chaque traitement thermique a été vérifiée par diffraction X. Afin de comparer l'état des échantillons "relaxés" par recuit à leur état brut et d'amorphisation, nous utilisons comme moyen, les mêmes propriétés physiques étudiées dans le chapitre III et notamment la supraconductivité et le magnétisme.

II.1. Effets sur la supraconductivité

Nous avons représenté sur la figure IV.1 la transition supraconductrice de l'alliage $Zr_{80}Fe_{20}$ mesurée en résistivité à l'état brut et après un recuit à 250°C pendant une heure. Sur cette figure on peut faire les observations suivantes :

- une augmentation de T_c qui passe de 1.5 K à l'état brut à 2.1 K après le recuit de la même façon que celle de l'alliage $Zr_{76}Fe_{24}$ étudié par Laborde et al (1983) dont T_c passe de 0.76 K à 1.5 K.

Une évolution similaire de T_c a été observée en susceptibilité alternative (figure IV.2) mais l'augmentation de T_c n'est que 0.2 K car ici encore il s'agit de l'ensemble de l'échantillon où nous avons montré l'existence de fluctuations de concentration importantes et par conséquent l'ensemble de régions de concentrations différentes ne relaxerait pas nécessairement dans le même sens. L'augmentation de T_c dans le système Zr-Fe est en contraste avec les systèmes "non magnétiques" Zr-Cu, Zr-Ni, Zr-Mo, ... (Drehman (1979), Lasjaunias (1985)) où la supraconductivité tend à s'évanouir par effet de recuit, indépendamment de leur mode de fabrication (diminution de T_c d'environ 0.2 K).

- une légère diminution de la largeur de transition (~ 0.1 K) ainsi que la disparition de résistivité résiduelle dans la phase supraconductrice due à la diffraction des électrons par le désordre atomique, ce qui indique une tendance à la percolation de régions supraconductrices ou/et un renforcement de couplage entre elles, une homogénéisation de la structure de l'amorphe par rapport à l'état brut et éventuellement une diminution de défauts piégés et de volumes libres lors de la préparation que l'on peut relier à l'augmentation même faible de densité (+ 0.4 %) des alliages peu recuits (Chen (1978), Garoche (1982), Lasjaunias (1983)).

Cet effet sur la transition supraconductrice observé généralement dans les systèmes amorphes est plus marqué dans les alliages préparés par pulvérisation, initialement plus désordonnés que les alliages obtenus par trempe du liquide déjà partiellement relaxés.

Après le recuit, la variation de la résistivité à basse température (à l'échelle de quelques T_c) est encore représentée par la loi empirique $\rho(T) \sim \rho_0 (1-A\sqrt{T}) [1 - \exp -(3-4.5 \frac{\sqrt{T-T_c}}{T_c})]$ où le terme de localisation en \sqrt{T} semble être in affecté par recuit alors que le terme

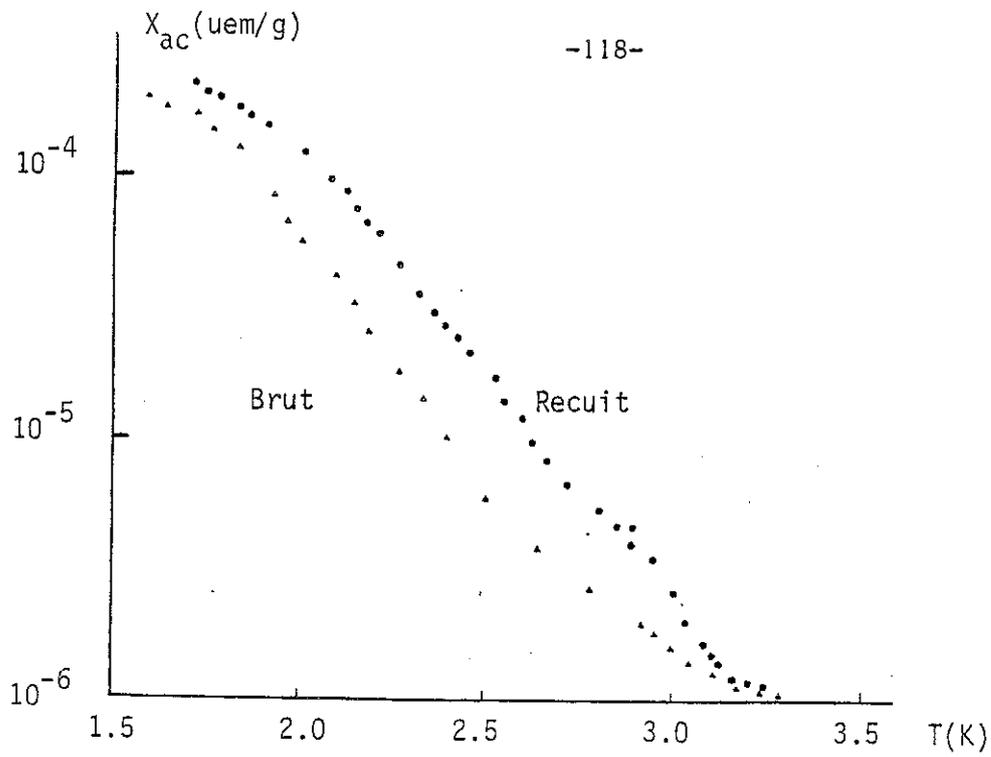


Figure IV.1 : Effet d'un recuit à 250 C pendant 1heure sur les transitions supraconductrices de l'alliage $Zr_{80}Fe_{20}$ pulvérisé.

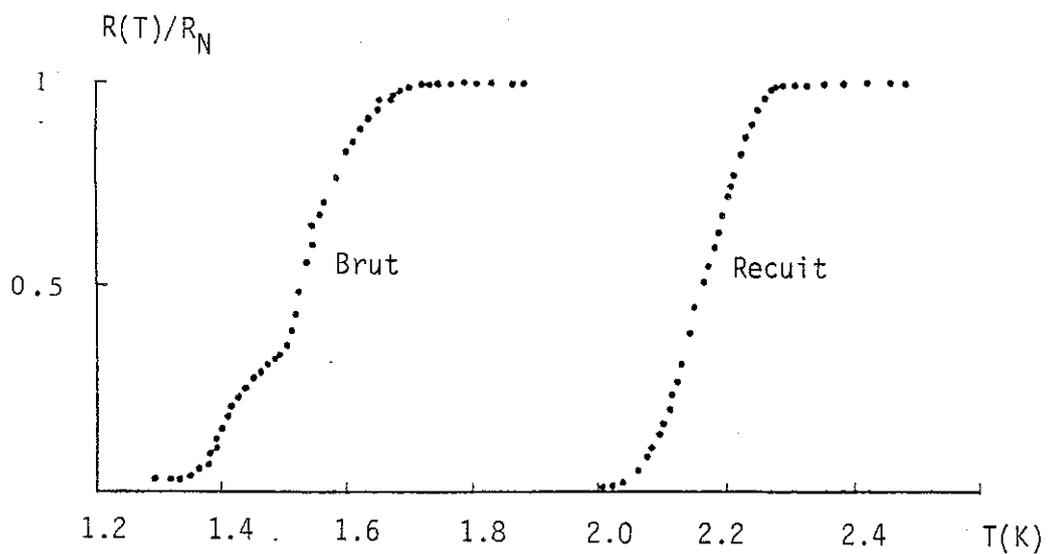


Figure IV.2 : Effet du recuit sur la résistivité électrique de l'alliage $Zr_{80}Fe_{20}$ pulvérisé.

de fluctuations de supraconductivité tend à se renforcer.

La variation de la température de transition T_c d'un matériau amorphe subissant un traitement thermique indique la modification d'une ou plusieurs propriétés microscopiques du système gouvernant la supraconductivité telles que la densité d'états au niveau de Fermi $D_o(E_F)$, la constante de couplage électron-phonon λ_{ep} (décroissance de 4 % de λ_{ep} après recuit (Garoché (1982) dans Zr Cu) ou le spectre de phonons dont la variation peut être traduite par θ_D . Cette modification est due à la redistribution de distances interatomiques et de nombres de coordination lors de la relaxation.

II.2 Effets sur le magnétisme

a) Effets sur l'aimantation

Un recuit de deux échantillons à 250°C pendant une heure conduit à une augmentation de l'amplitude de l'aimantation (10 et 15 % à 100 kOe pour $x = 26$ % et $x = 28$ % respectivement) (figure IV.3). La pente initiale de l'aimantation augmente d'environ 15 % avec une tendance plus rapide à la saturation, d'où il en résulte une augmentation de l'aimantation à saturation d'environ 20 % à $T = 1.5$ K et 10 % à $T = 50$ K, ce qui signifie l'augmentation de la taille des amas magnétiques ($\sigma_g \sim nS$) et probablement le couplage entre leurs moments résultants à basse température.

b) Effets sur la susceptibilité

- Susceptibilité alternative

Le comportement de la susceptibilité alternative à haute température ($T > 100$ K) a été fortement affecté par le recuit. En effet, le comportement paramagnétique bien décrit par la loi de Curie-Weiss, au-dessus de T_c à l'état brut n'est plus respecté après le recuit et la "transition" observée à T_c est remplacée par un maximum très large de susceptibilité (figure IV.4), ce qui indique une augmentation des températures paramagnétiques individuelles des amas magnétiques. En revanche, la position de T_g définie dans le chapitre précédent ne semble pas être affectée par le recuit.

- Susceptibilité statique

Le maximum de $\chi(T) = M/H$ en faible champ (100 Oe) observé à l'état brut à la température $T_M \cong T_g$ est remplacé par un "plateau" s'étendant de T_g à 100 K environ dont l'extrémité de haute température correspond au début d'hystérésis de la susceptibilité obtenue par refroidissement sous champ. Cependant, le "plateau" de susceptibilité ne correspond pas à l'établissement d'un ordre magnétique car l'inverse de susceptibilité dans cette région reste très inférieure par rapport au coefficient du champ démagnétisant (chapitre III) et les diagrammes

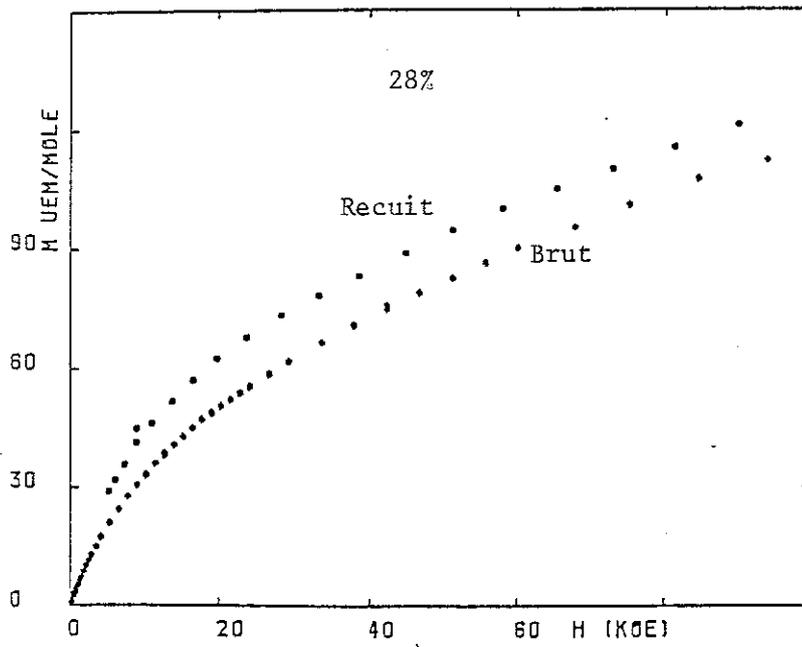
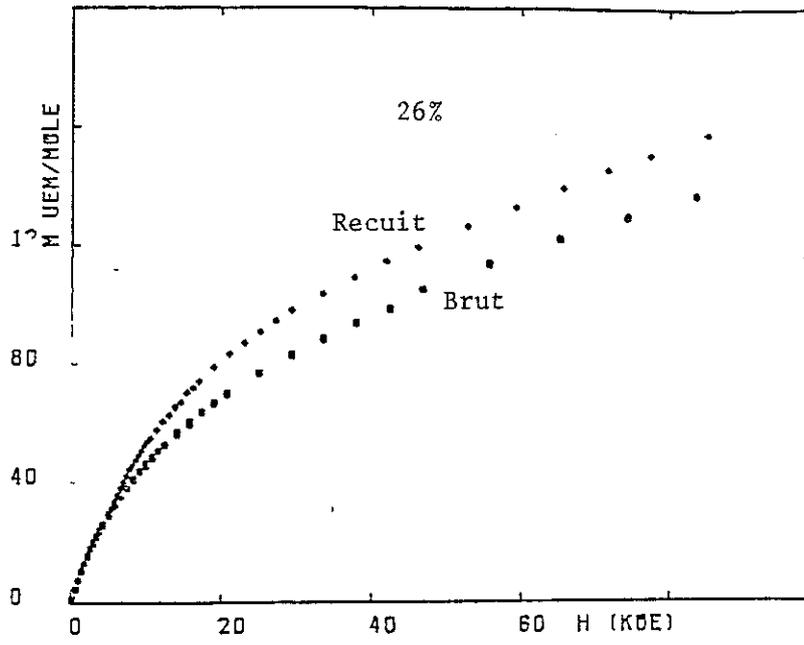


Figure IV.3 : Effet de recuit sur l'aimantation des alliages $Zr_{(1-x)}Fe_x$.

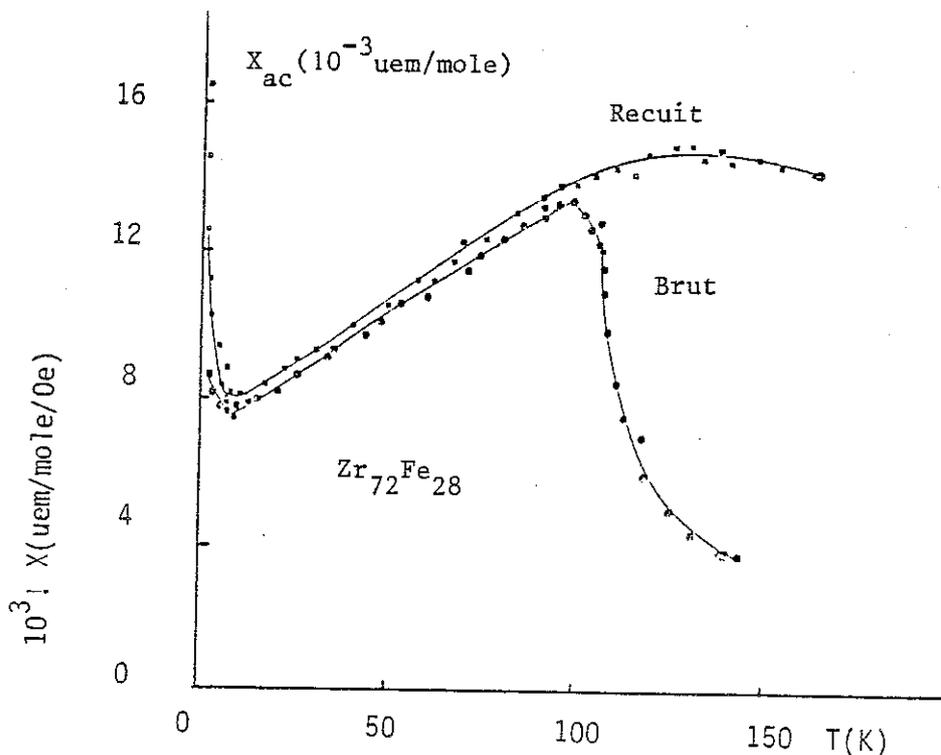


Figure IV.4a : Effet de recuit sur la susceptibilité alternantive de l'alliage $Zr_{72}Fe_{28}$ pulvérisé.

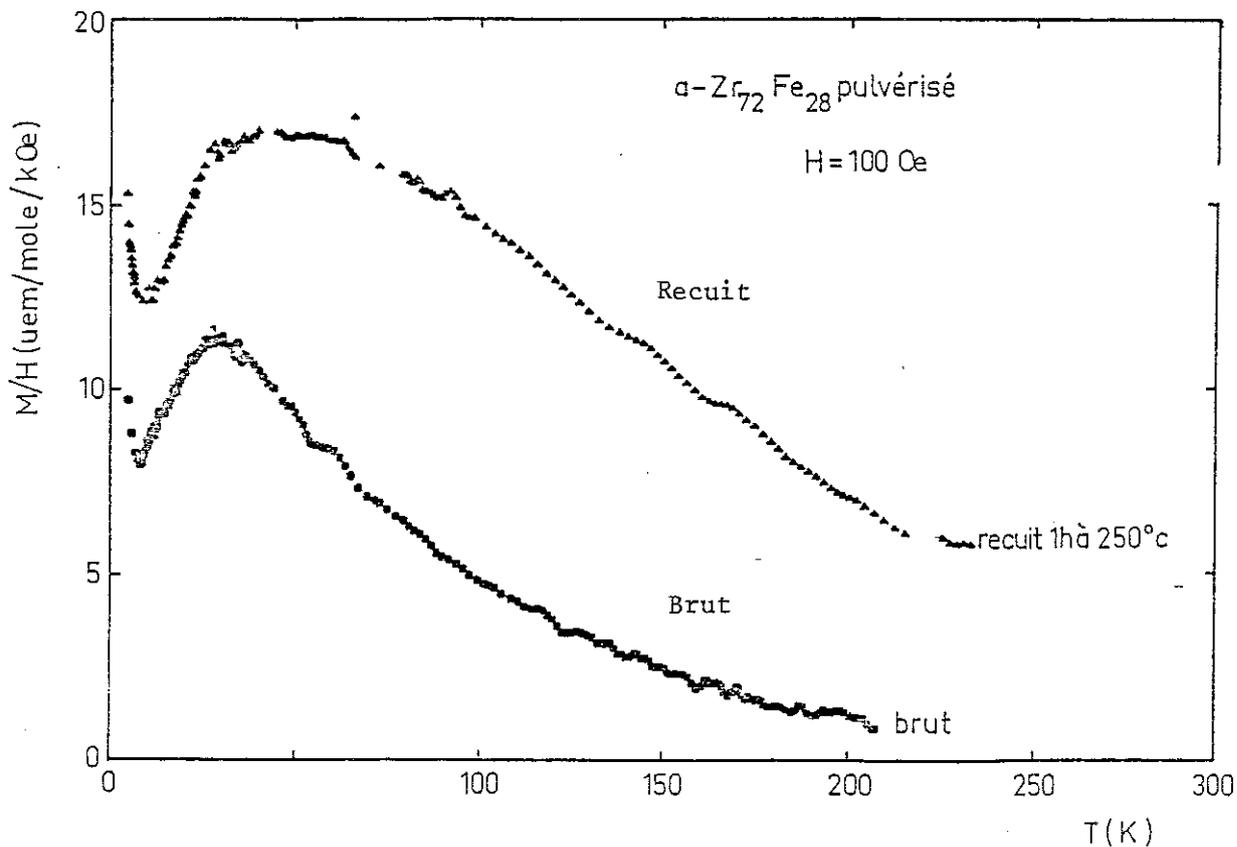


Figure IV.4b : Effet sur la susceptibilité statique.

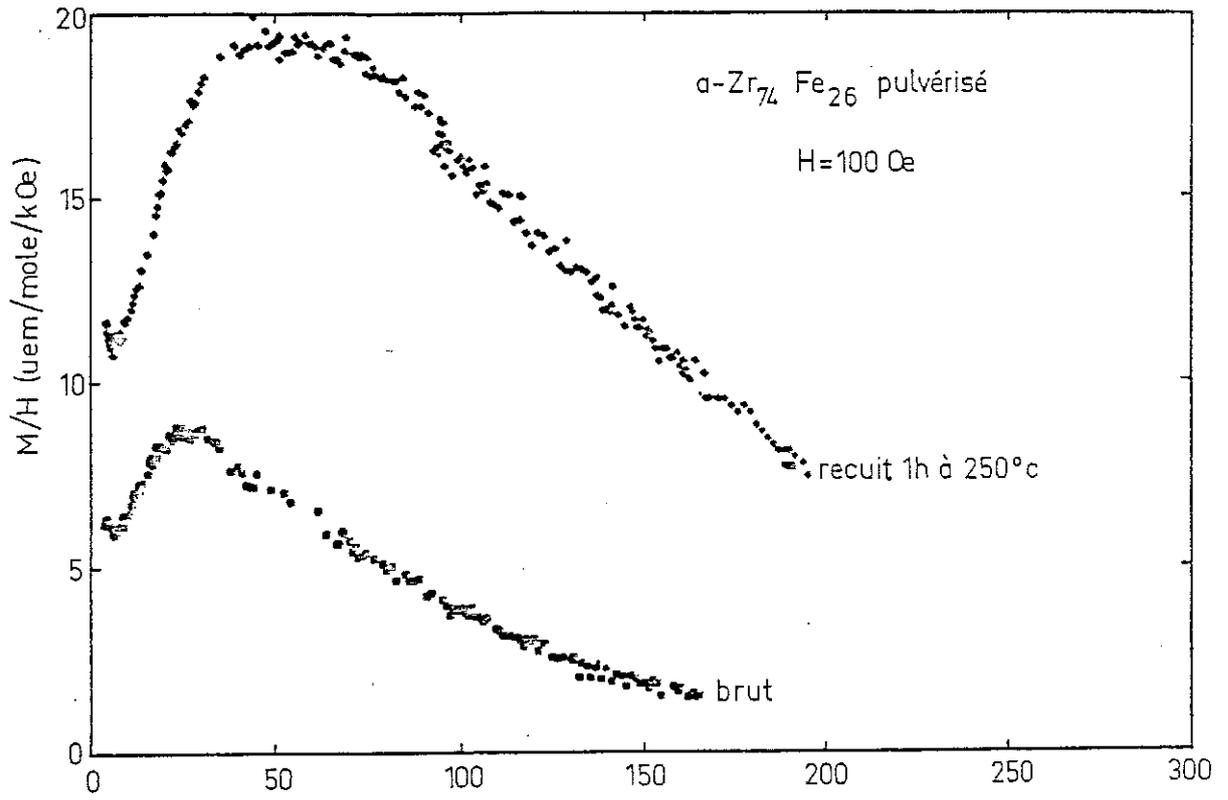


Figure IV.4c

d'Arrott ne montrent pas l'apparition d'une aimantation spontanée à basse température ni de changement de courbure (figure IV.5). L'amplitude globale de la susceptibilité a augmenté d'environ 20 % par rapport à l'état brut. Les valeurs de l'aimantation rémanente obtenue en refroidissant sous champ ont, bien entendu, augmenté ($\sim 10\%$). Mais l'analyse de cette rémanente en fonction du recuit dans un diagramme $\text{Log } \sigma_R$ vs T (figure IV.6) montre que les deux régimes observés à l'état brut sont encore présents et que T_g n'a effectivement pas changé (à la précision des mesures près).

D'autre part, la pente de $\text{Log } \sigma_R$ dans le régime haute température ($T > T_g$) ne semble pas être affectée par le recuit alors que $\sigma_R(o)$ a considérablement augmenté (de 0.4 à 1.2 uem/mole) pour $x = 28\%$, ce qui montre que le processus de relaxation de la rémanente (déblocage des moments gouverné par cette pente est pratiquement insensible aux effets de recuit, alors que la taille des amas magnétiques représentée globalement par $\sigma_R(o)$ a augmenté conformément à l'augmentation de l'aimantation à saturation observée. Mais il est clair qu'une analyse plus fine est difficile car la relaxation doit dépendre en effet de la taille des amas.

L'analyse de $\sigma_R(T)$ au-dessous de T_g est encore plus compliquée car il s'agit à la fois de l'évolution de la taille des amas et aussi des interactions devenant plus importantes lorsque l'agitation thermique est faible.

La susceptibilité mesurée en champ moyen (4.89 kOe) montre elle aussi une augmentation par recuit . Les variations de la constante de Curie-Weiss C ainsi que de θ sont résumées dans le tableau IV.1, pour les deux échantillons $x=28\%$ et $x=26\%$, pour différents traitements thermiques.

x%	état	C(10 ⁻³ uem/mole/Oe)	θ (K)
26	brut	157 ⁺¹⁰	-65 ⁺⁵
	recuit 1h à 250 C	372 ⁺¹⁰	-105 ⁺⁵
28	brut	182 ⁺¹⁰	-61 ⁺⁵
	recuit 1h à 250 C	364 ⁺¹⁰	-91 ⁺⁵
	200 C	390 ⁺¹⁰	-105 ⁺⁵
	150 C	410 ⁺¹⁰	-120 ⁺⁵
	250 C	400 ⁺¹⁰	-95 ⁺⁵

L'augmentation de $C(\sim \mu_{\text{eff}}^2)$ ainsi que de θ sont aussi en faveur d'un accroissement de taille d'amas magnétiques et des interactions anti-ferromagnétiques au sein de ces amas. Cependant, la non variation de la susceptibilité finale par recuit indique que l'environnement local des atomes n'est pas affecté par le recuit. Ceci est en accord avec les résultats reportés par Maurer et al (1984) sur des alliages Zr-Fe trempés et plus récemment par Lasjaunias et al (1985) sur des alliages Zr-Cu pulvérisés, préparés au laboratoire, qui ont montré que l'ordre local n'est que légèrement modifié par traitement thermique. Nous nous permettons ici de faire cette dernière comparaison vu la similitude des diagrammes de phases des alliages Zr-Fe et Zr-Cu d'une part et la même méthode de fabrication d'autre part.

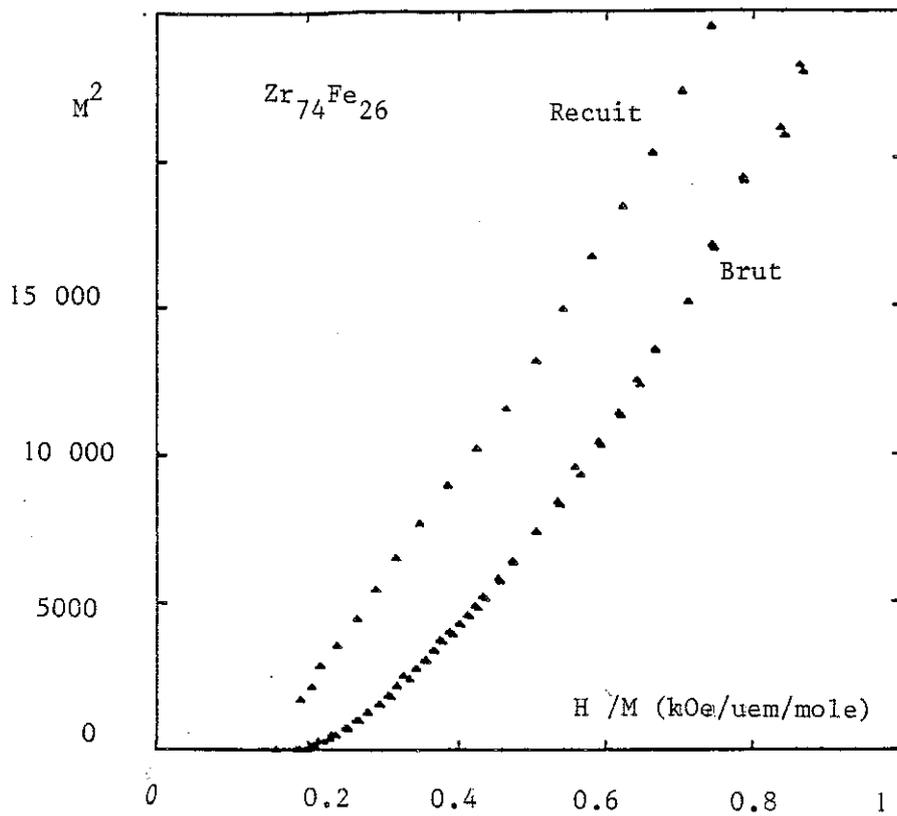


Figure IV.5 : Effet de recuit

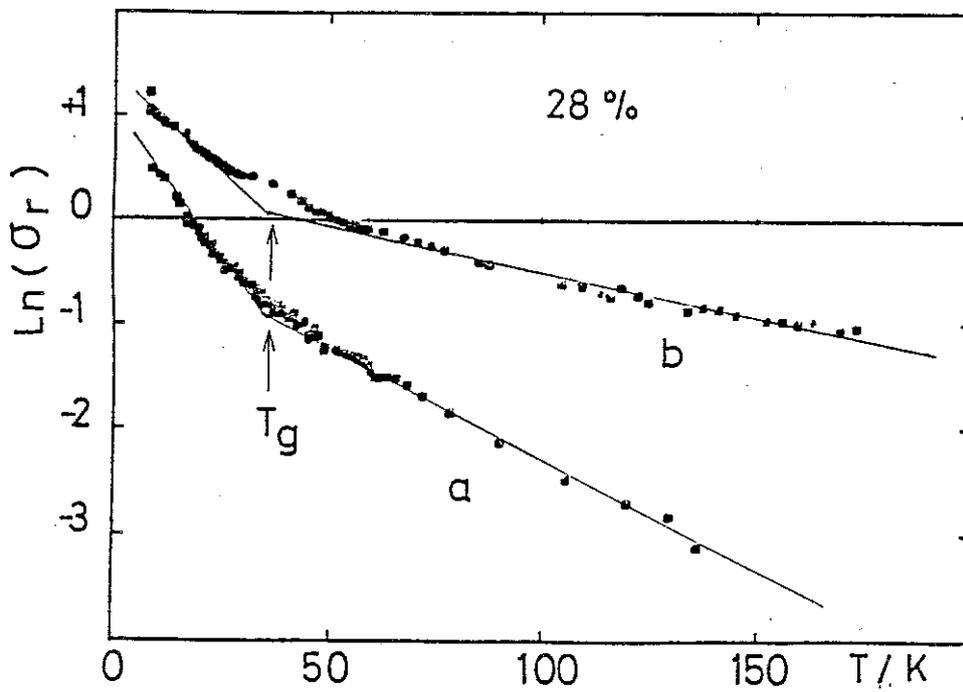


Figure IV.6 : Effet de recuit sur la rémanente.
a): brut, b): recuit 1h à 250 C.

c) Effets sur la résistivité

Le comportement général de la résistivité n'est pas modifié par le recuit. La position du maximum de résistivité observé dans les alliages bruts est pratiquement inchangée. Cette température que nous avons reliée à la température T_g prouve que celle-ci n'est pas affectée par le recuit. Cependant, on note une légère diminution de la pente de résistivité à basse température des deux échantillons : $x = 26 \%$ et $x = 28 \%$ (figure IV.7). On note également une diminution de la valeur absolue du coefficient de résistivité α à $T = 293 \text{ K}$ d'environ 10% .

d) Recuits successifs sur l'échantillon $x = 28 \%$

Après le premier recuit à 250°C pendant une heure, nous avons effectué sur cet alliage des recuits successifs dans les mêmes conditions et pendant la même durée aux températures décroissantes suivantes : 200°C , 150°C et 100°C , puis un quatrième traitement similaire au premier, c'est-à-dire à 250°C . Le but de cette série de recuits était d'examiner la stabilité thermodynamique des configurations acquises par le système lors d'un recuit et d'autre part de voir s'il s'agissait de processus réversibles de relaxation.

Sur la figure IV.8, nous avons représenté la variation de l'aimantation $M(H)$ avec le recuit à $T = 4,2 \text{ K}$. La susceptibilité à 100 est représentée sur la figure (IV.9) après avoir soustrait la contribution de la thermorémanente.

On remarque qu'entre le premier recuit et le dernier, la modification des grandeurs mesurées n'est que de quelques pour cent par rapport à l'état final et aucune modification importante du comportement de ces propriétés, ce qui montre que le matériau amorphe traverse un continuum de configurations thermodynamiquement de plus en plus stables avant de se cristalliser. Ces configurations sont contrôlées par des lois d'action de masse et le passage d'une configuration à une de plus basse énergie libre pourrait se faire selon des lois de probabilité de type $\exp(-E_a/k_B T)$ où E_a est l'énergie d'activation correspondant à la différence entre les potentiels des deux configurations).

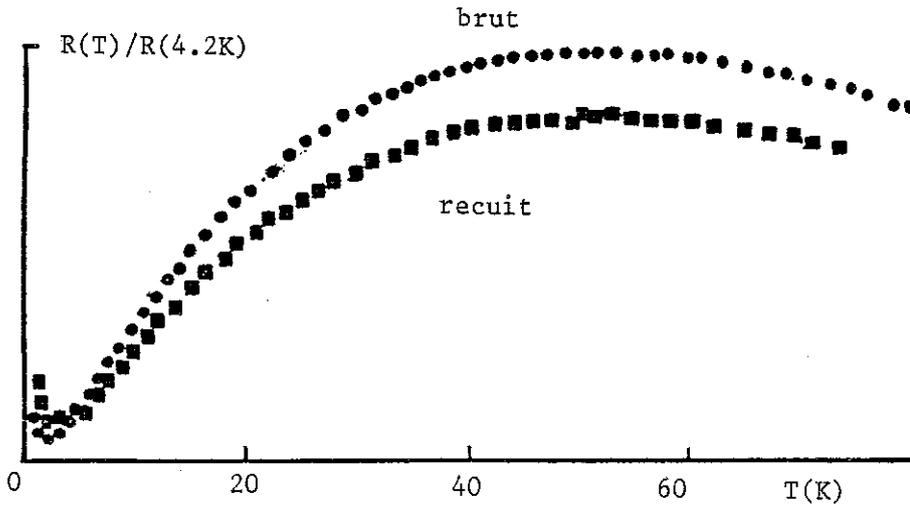


Figure IV.7 : Evolution de la résistivité de l'alliage $x=28\%$ en fonction du recuit

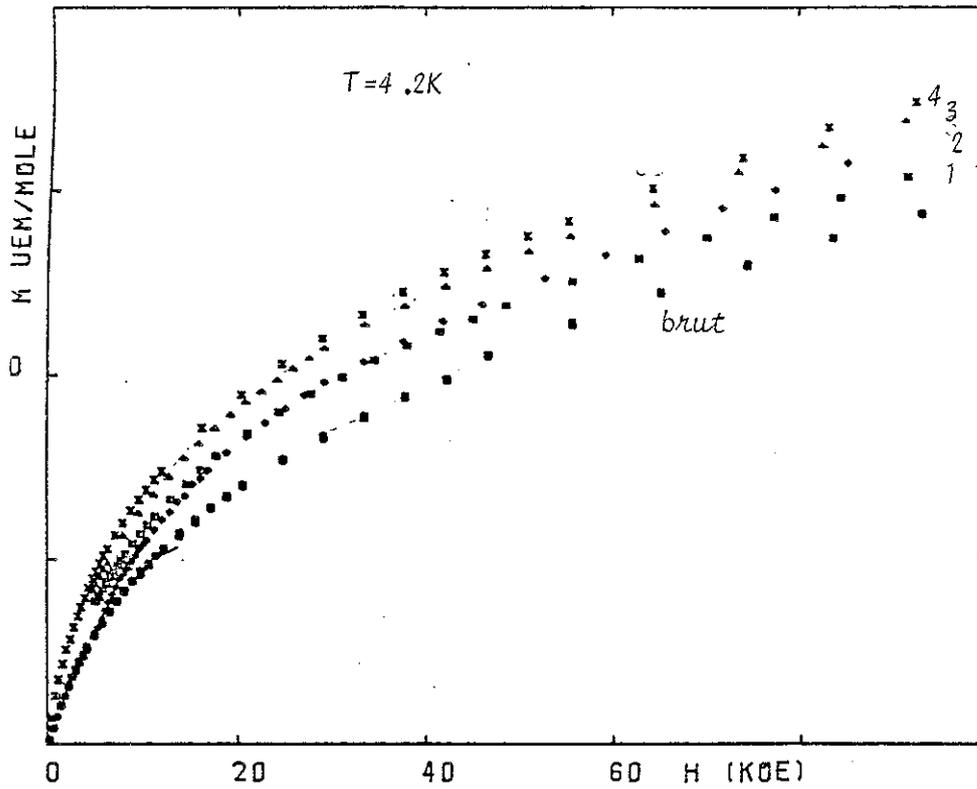


Figure IV.8 : Effet de recuits successifs sur l'aimantation de l'alliage $x=28\%$

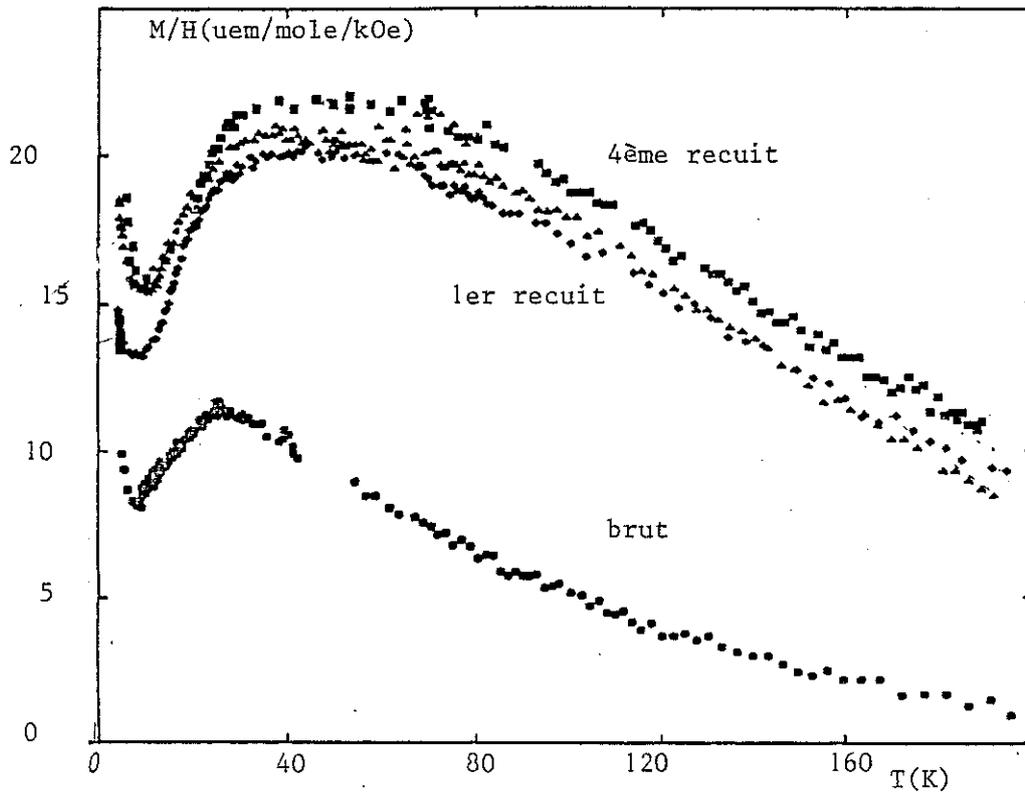


figure IV 9 : Evolution de la susceptibilité de l'alliage $x=28\%$ en fonction des recuits successifs. ($H=100 \text{ Oe}$)

III - INTERPRETATION - DISCUSSION

Vu l'important désordre caractérisant nos alliages, dû à la déposition aléatoire des atomes lors de la préparation, nous pouvons interpréter nos résultats dans le schéma suivant : Des régions supraconductrices et d'autres magnétiques coexistent et sont en compétition (comme le montrent les cycles d'hystérésis à 4.2 K et à l'état supraconducteur). Dans le cas d'alliages à $x \leq 24$ %, le nombre de régions supraconductrices est plus important alors que dans le cas de concentrations supérieures, ce sont les régions magnétiques qui dominent. Dans chaque cas, des corrélations entre ces régions peuvent être importantes pour qu'elles tendent vers la percolation.

Mais il faut remarquer que ni les régions supraconductrices ni les régions magnétiques ne sont en nombre considérable, comme le montre le volume supraconducteur apparent (inférieur à 10 % du volume total) ou la concentration d'amas magnétiques calculée à partir des mesures d'aimantation (quelques milles p.p.m.).

Le reste de l'échantillon est par conséquent une assemblée d'atomes en configurations désordonnées mais bien entendu, où les liaisons et les coordinations chimiques sont satisfaites, dont l'effet est d'atténuer les propriétés supraconductrices ou/et magnétiques du matériau.

A la suite du recuit, des réorganisations atomiques prennent naissance suivant l'importance de l'énergie d'activation et la facilité de mobilités atomiques, ce qui modifie par conséquent le volume des régions ainsi que les corrélations entre elles qui se traduisent par modification de propriétés physiques mesurables.

Dans le cas de nos alliages supraconducteurs, on a observé une augmentation de la température de transition T_c alors que dans les alliages "magnétiques", ce sont les grandeurs magnétiques (moments, densité d'amas) qui ont augmenté. Ceci montre que suivant l'état de dominance initiale de chaque type de régions, le recuit favorise de plus en plus la percolation et par conséquent les propriétés qui leur sont liées. En effet, on peut remarquer sur la figure IV.10 représentant l'aimantation mesurée dans un champ de 80 kOe à $T = 4,2$ K deux régions :

- $x \leq 24$ % : dans laquelle le recuit provoque une augmentation de la température de transition supraconductrice T_s au détriment des propriétés magnétiques qui se voient de plus en plus "masquées" par la supraconductivité.

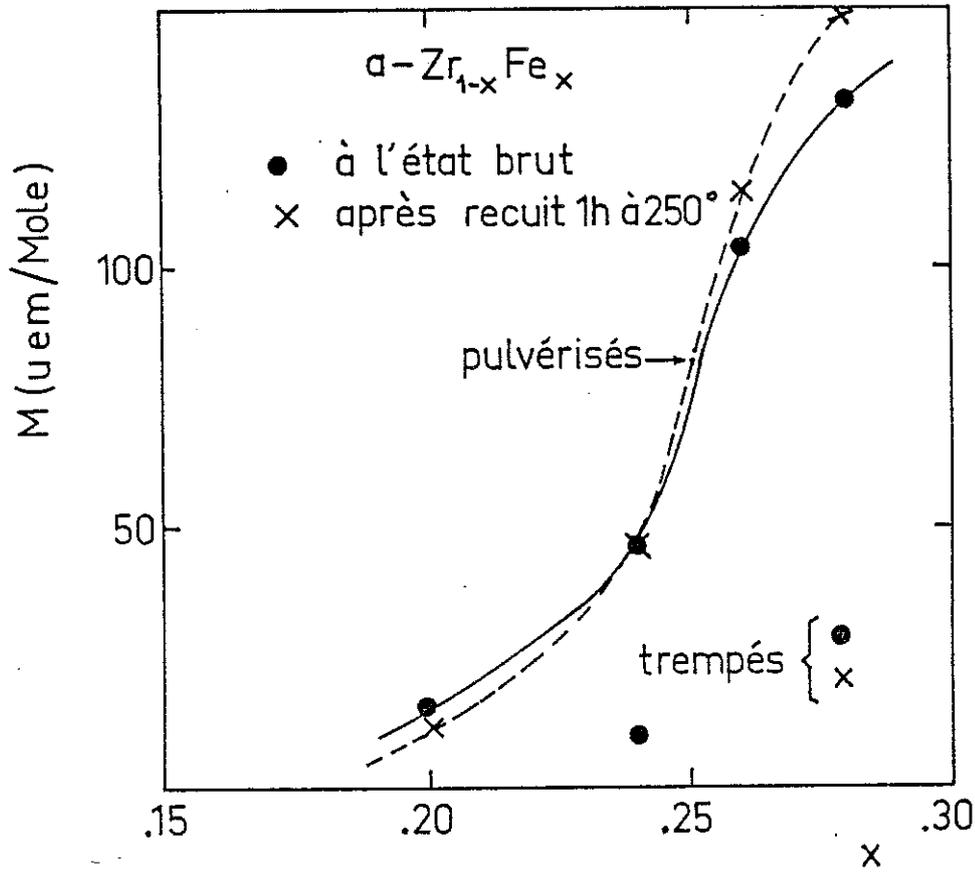


Figure IV.10 : Evolution de l'aimantation à 80 kOe en fonction des alliages.

$x \geq 24 \%$: où les propriétés magnétiques sont renforcées par recuit de la même façon que les propriétés supraconductrices dans la région de concentrations précédente.

Cette analyse est aussi applicable dans le cas des alliages trempés mais pour les concentrations que nous avons étudiées les échantillons sont supraconducteurs (même à 28 %) et le recuit a donc le même effet que sur les échantillons pulvérisés à $x \leq 24 \%$, ce qui confirme bien le modèle développé. Mais il est évident que dans aucun cas de nos alliages, une percolation complète n'a lieu, même après plusieurs recuits, comme dans le cas de l'alliage à $x = 28 \%$ où on le voit passer par des états amorphes de plus en plus stables.

En effet, les structures des matériaux amorphes obtenus par pulvérisation se rapproche davantage d'un empilement aléatoire d'atomes (ceci est bien reflété par les propriétés supraconductrices et magnétiques étudiées) où, en particulier le désordre topologique y serait plus fort. Par conséquent, dès qu'une réorganisation devient possible à cause de l'activation thermique, la mise en ordre qui se produit est à caractère topologique dominant. Alors que dans le cas d'alliages trempés relativement plus ordonnés chimiquement et gardant un bon nombre de caractères structuraux de leurs composés cristaux les plus proches, le réarrangement est plutôt à dominante chimique.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié le système amorphe $Zr_{1-x}Fe_x$ dans une gamme de concentration où s'effectue la transition de l'état supraconducteur vers un état magnétique.

Les échantillons ont été élaborés par deux méthodes différentes : la pulvérisation cathodique et la trempe ultrarapide à partir de l'état liquide.

Nous avons pu montrer que toutes les propriétés étaient fonction du mode de préparation.

Dans les amorphes trempés la supraconductivité persiste jusqu'à 30% de fer, alors qu'un alliage à 26% pulvérisé n'est déjà plus supraconducteur. Comme ni la température de Debye θ_D , ni la densité d'états au niveau de Fermi ne diffèrent notablement d'un type d'amorphes à l'autre, nous en avons déduit que la disparition de la supraconductivité dans les alliages pulvérisés était due aux corrélations magnétiques. Cette hypothèse se trouve confirmée par les propriétés aux concentrations plus élevées : les alliages à 26% et 28% pulvérisés sont des 'ferromagnétiques' désordonnés entre 30 et 90 K et des verres de spins au-dessous de 30 K. C'est seulement au-delà de 40% de fer qu'un tel comportement est observé dans les systèmes Zr-Fe trempés.

De l'étude détaillée de la susceptibilité, de l'aimantation rémanente en fonction du champ et de la température nous avons déduit le caractère très désordonné des alliages pulvérisés et nous avons notamment conclu à l'existence de paires antiferromagnétiques de fer premiers voisins. De telles paires n'existent ni dans les alliages trempés, ni dans le composé cristallin Zr_2Fe de concentration voisine des alliages étudiés.

C'est la première fois qu'une étude magnétique met en évidence le caractère très différent du désordre dans les alliages trempés et les alliages pulvérisés.



L'existence de paires dans ces derniers est la preuve de l'ordre chimique à courte distance . Les atomes de fer peuvent former des amas (ou régions) antiferromagnétiques corrélées et détruire la supraconductivité.

Notre étude a permis également de montrer que des recuits à 250 °C ne font pas tendre les alliages pulvérisés vers un état proche des alliages trempés.

Ces recuits provoquent une diminution de l'aimantation et une augmentation de la température de transition supraconductrice T_c pour des concentrations au-dessous de 24%, une augmentation de l'aimantation au-dessus de 24%. Ces effets s'expliquent si l'on admet qu'un recuit provoque un enrichissement d'une phase riche en fer (les amas grossissent) et un appauvrissement d'une phase pauvre (T_c augmente). Si la concentration nominale est suffisamment faible , les amas ne peuvent percoler et la supraconductivité persiste, si la concentration en fer est assez forte les corrélations magnétiques l'emportent.

Les recuits ont un effet très faible sur les alliages trempés ce qui confirme, à la fois, leur caractère plus ' ' homogène ' ' et plus relaxé que les amorphes pulvérisés.

Pour conclure, notre travail montre que les propriétés magnétiques constituent un outil puissant pour l'étude de la structure locale.

BIBLIOGRAPHIE

- . ALTOUNIAN Z., TU GUO-HUA and STROM-OLSEN J.O.
1981. Sol., Stat. Comm., 40, 221-224
- . ALTOUNIAN Z. and STROM-OLSEN J.O.
1983., Phys. Rev. B, 27, No 7, 4149-4156.
- . AMAMOU A.
1980., Sol.Stat. Comm; 33, 1029;
- . AMAMOU A. KUENTZLER R., DOSSMANN Y., FOREY P., GLIMOIS J.L and FERON J.L.
1982., J. Phys. F: Met; Phys. 12, 2509-2522.
- . ANDERSON P.W.
1958., Phys. Rev; Lett. 109, 1492.
- . ANDERSON A.C., KOCH C.C and SCARBROUGH J.O.
1982., Phys. Rev. B 26,No 3, 1156-1163.
- . AUBERTIN , CAMPBELL S.J. and GONSER U.
1985., Zeitschrift fin Metalkumide;
- . BARKER J.A. HOARE M.R. and FINNEY J.L.
1975., Nature, 257, 120-122.
- . BATALLA E., ALTOUNIAN Z. and STOM-OLSEN J.O.
1985., Phys. Rev. B 31,No 1, 577-580.
- . BENNETT C.H.
1972., J. Appl. Phys., 43, 2727-2734.
- . BERNAL J.D.
1960.,Nature, 185,68-70.
1964., Proc. R. Soc., A 280, 299.
- . BLETRY J.
1979.,Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

- . BOJOLY J.
1976., Thèse de 3^{ème} Cycle, Université de Grenoble.
- . BOUDREAUX D.S. and GREGOR J.M.
1977., J. Appl. Phys., 48, 5057-5061.
- . BRAUNECK et al.
1984., J. Mag. Mag. Mat. 44, 20-34.
- . BRAY A.J., MOORE M.A and READ D.A.
1978., J. Phys. C: Sol. Stat. Comm. ,11, 1187-1202.
- . BUSCHOW K.H.J.
1981., J. Less-Common Met., 79, 243-253.
1982., J. Mag. Mag. Mat. ,28, 20-28.
- . BUSCHOW K.H.J. and SMIT P.H.
1981., J. Mag. Mag. Mat. , 23, 85-91
- . BUSCHOW K.H.J. and VAN ENGEN P.G.
1981., J. Appl. Phys. ,52, (5).
- . BUSCHOW K.H.J. , VINCZE I. and VAN DER WOUDE F.
1983., J. Non-Cryst. Sol.,54, 101-106.
- . CAPE J.N. and WOODCOCK L.V.
1980., J. Chem. Phys., 72, 976-985.
- . CHAUDHARY P. , GIESSEN B.C. and TURNBULL D.
1980., Metallic Glasses, Sci. Am; 242, 98.
- . CHEN H.S.
1978., J. Appl. Phys. ,49, 3289.
1980., Rep. Prog. Phys., 43, 355-423.
- . CHOUTEAU G.
1973., Thèse d'État , Université de Grenoble.
- . COCHRANE R.W and STROM-OLSEN J.O.
1984., Phys. Rev. B 29, 1088.

- . COLLVER M.M. and HAMMOND R.H.
1973., Phys. Rev. Lett. ,30, No 3, 92-96.
1977., Sol. Stat. Comm. ,22, 55

- . CYROT-LACKMAN F.
1974., J. phys. , 35, C4-109.

- . DAAMS J.M. , MITROVIC B. and CARBOTTE J.P.
1981., Phys. Rev. Lett. ,46, 65

- . DEMGAARD KRISTENSEN W.
1976., J. Non-Cryst. Sol., 21, 303-318.

- . DESTRY J.. EL AMRANI M, and COCHRANE R.W.
1985., Phys. Rev. B, 31: no 4 , 2499-2500.

- . DE NUNEZ REGUEIRO M.D.
1980., Thèse de 3 ème Cycle, Université de Grenoble.

- . DE VISSER A., FRANSE J.J.M. , MENOVSKY A. and PALSTRA T.T.M.
1984., Phys. F: Met. Phys. ,14, L191-196.

- . DIENY B. and BARBARA B.
1985., J; Phys. ,46, 293-302.

- . DOROREYEV Y.A., MENSSHIKOV A.Z. and TAKZEY G.A.
1983., Phys. Met. Metall;; 55, No 5, 102-109.

- . DOMB E. and JOHNSON W.L.
1978., J. Low Temp. Phys. ,33?, 29.

- . DREHMAN A.J. and JOHNSON W.L.
1979., Phys. Stat; Sol. (A), 52, 499.

- . DUWEZ P.
1967., The Structure and Properties of Alloys Rapidly Quenched from Liquid State;;Trans. Am. Soc. Met. ,60, 607.

- . EIFERT H.J. and ELSCHNER B.
1982., Phys. Rev. B, 25, 7441-7448.

- . ESCORNE M. MAUGER A. ,TRIBOULET R. and THOLENCE J.L.
1981., *Physica* (Utrecht), 107 B, 309.

- . ESCORNE M. and MAUGER A.
1982., *Phys. Rev. B*, 25, 4674.

- . EVANS R., GREENWOOD D.A. and LLYOD F.
1971., *Phys. Lett.*, 35A, 57.

- . FARGES J., DeFERRADY M.F., RAOULT B. and TORCHET G.
1975., *J. Physique* , 36 C2.

- . FINNEY J.L.
1976., *Materials Sci. Eng.*, 23, 199-205.

- . FIORANI D.
1984., Thèse d Etat, Université de Grenoble.

- . FRANK F.C.
1952., *Proc. R. Soc. , A* 215, 43-46.

- . FRIEDEL J.
1969., *Physics of Metals* , Ed. by J.M. ZIMAN (Cambridge Press, Cambridge, England), 340-403.

- . FROTA-PESSOA S.J.
1985., *J. Phys. F : Met. Phys.* ,15, 887-896;

- . FRAHM R., HAENSEL R. and RABE P.
1984., *J. Phys. F : MET. Phys.* ,14, 1029_1046.

- . FUKAMICHI K. and GAMBINO R.J.
1981., *IEEE Trans. Mag.*, Vol. MAG-17, No 6, 3059-3061.

- . FUKAMICHI K., GAMBINO R.j and McGUIRE
1982. *J. Appl. Phys.* 53(3), 2310-2312

- . GAROCHE P. and BIGOT J.
1983., *Phys. Rev. B*, 28, No 12, 6886_6895.

- . GAROCHE P, CALVAYRAC Y., CHENG W. and VEYSSIE J.J.
1982., *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12, 2783-2796.

- . GALLAGHER B.L.
1981., J; Phys. F: Met. Phys. ,11, L207.

- . GOLDFARB .
1985., Sol. Stat. Comm., 54, No 9, 799-801.

- . GOUDEAU R., LASJAUNIAS J.C., NAUDON A.: RAVEX A and BETHOUX O.
1984., Rapidly-Quenched Metals, (R.Q.5), Wurzburg.

- . GUINIER A,
1971., Colloque Franco-Allemand , Grenoble.

- . HAVINGA E.E., DAMSMA H. and HOKKELING P.
1972., J. less-Common Met., 27, 169.

- . HAUSER and WASZCZAK .
1984., Phys. Rev. B, 30? No 5, 2898.

- . HEDMAN L. and RAPP O.
1984., Phys. Lett. ,100A,No 5, 251-253.

- . HEMENDAHL L.V.
1975., J. Phys. F: Met. Phys. , 5, L141-L145.

- . HIROYOSHI H. and FUKAMICHI K.
1982., J. Appl. Phys., 53(3), 2226-2228
1983., J. Mag. Mag. Mat., 31-34, 1493-1494

- . HOARE M.R. and PAL P.
1975., Adv. Phys., 24, 645-678.

- . ICHIKAWA T.
1975., Phys. Status Solidi, A 29, 293-302.

- . JANOT C.
1984., Ecole Aussois.

- . JANAK J.F.
1977., Phys. Rev. B, 16, 255.

- . JENSER M.A. and ANDRES K.
1968., Phys. Rev. ,165, 545.

- . JOHNSON W.L. and TSUEI C.C.
1976., Phys. Rev. B, 13, 4827.
- . JOHNSON W.L., POON S.L. and DUWEZ P.
1975., Phys. Rev. B, 11, 150.
- . KAISER A.B. ,
1982., J. Phys. F : Met. Phys;; 12? L223.
- . KREBS H.U. and FREYHARDT H.C.
1984., Rapidly-Quenched Metals, (R.Q.5), Wurzburg.
- . KATSUMATA K., TANIMOTO M, MITSUDA S. and ENDOH Y.
1984., J. Phys. Soc. Jap., 53, No 1, 3315-3318.
- . KAUL S.N.
1983., Phys. Rev. B, 27, No 11, 6923-6933.
1983., Phys. Lett. ,93A ,No 3 ,141-144.
- . KOEPKE R. and BERGMANN G.
1976., Sol. Stat. Comm. ,19, 19.
- . KOSKENMAKI D.C.
1976., Mater. Sci. Eng., 23, 207-210.
- . KROGER , KOCH , SCARBROUGH and McKameY .
1983., Phys. Rev. B, 29, No 3.
- . LABORDE O. ,BETHOUX O., LASJAUNIAS J.C. and RAVEX A.
1984., J. Non-Cryst. Sol.,61 and 62 , 1283-1288.
- .LABORDE O., LASJAUNIAS J.C. and CHOUTEAU G.
1984., J. Non-Cryst. Sol. , 62, 361-362.
- . LANÇON F.
1984., Thèse d'Etat, Université de Grenoble.
- . LIN S.C.H.
1969., J..Appl. Phys. ,40 , 2173.

- . MATSUURA M. MIZUTANI U. and FUKAMICHI K.
1984., Rapidly-Quenched Metals , (R.Q.5), Wurzburg.

- . MAURER M., FRIEDT J.M. and SANCHEZ J.P.
1985., Local structure of amorphous and crystalline FeZr_x ($x= 2, 3$) phases:
Mossbauer spectroscopy and EXAFS investigations,. Séminaire CRTBT.
A paraître.

- . MINNIGERODE G.v and SAMWER K.
1979., Rev. Chim. Minérale, 16, 370.
1981., Physica 107B-C, 1217.

- . MOLLARD P., BRIANE M., DE BERGEVIN F., GERMI P, FIEVET-VINCENT F.,
LE BIHAN S. and FIGLARZ M.
1974., Séminaires Chim.; Etat Sol. ,8, . . . , Masson.

- . MOTT N.F. and GURNEY R.W.
1938., Rep. Prog. Phys., 5, 46-63.

- . MOTTAND N.F. DAVIS T.
1979., Elect-onic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press,
Oxford) Chaps.2 and 3.

- . NAGEL S.R. and TAUC J.
1975., Phys.Rev; Lett., 35, 380.

- . NAGEL S.R., VASSILION J., HORN P.M. and GIESSENB.C.
1978., Phys. Rev. B, 17, 462.

- . NIEUWENHUYS G.J.. STOCKER H., VERBAK B.H. and MYDOSH J.A.
1978., Sol. Stat. Comm. ,27, 197-199.

- . OELHAFEN P., HAUSER E. GUNTHER H.J. and BENNEMAN K.H.
1979., Phys. Rev. Lett. ,43, 1134.
1980., Sol. Stat. Comm. ,35, 1017-1099.

- . OELHAFEN P., MORRUZZI V.L., WILLIAMS A.R., YEE D.S. and CUOMO J.J.
1982., Sol.Stat. Comm. ,44, No12, 1551-1555.

- . SADOE J.F., DIXMIER J. and GUINIER A.
1973., J. Non-Cryst. Sol., 12, 46-60.
- . SADOE A., FLANK A.M., RAOUX D. and LAGARDE P.
1982., J. Phys., C9, Suppl. 12, Tome 43, C9-43 - C9-46.
- . SADOE A., LASJAUNIAS J.C. and BETHOUX O.
1985., J. Phys. F: Met. Phys., 15, 1021-1031.
- . SAMWER K., LOHNEYSSEN H.V.
1982., Phys. Rev. B, 26, No 1, 107-123.
- . SCHNEIDER J., HAUDSTEIN A.
1984., J. Mag. Mag. Mat., 73-88.
- . SHERRINGTON D. and KIRKPATRICK S.
1975., Phys. Rev. Lett., 35, 1792.
- . SHINA A.K.
1970., Phys. Rev. B, 1, 4541.
- . SHULL R.D. and BECK P.A.
1975., A.I.P. Conf. Proc., 24, 95.
- . SROLOVITZ D., MAEDA K., VITEK V. and EGAMI T.
1978., Phil. Mag., A 44, 847.
- . STEWART G.R., SMITT J.L., GIORGI A.L. and FISK K.
1982., Phys. Rev. B, 25, No 9.
- . SREETT W.B., RAVECHE H.J. and MOUNTAIN R.D.
1974., J. Chem. Phys., 61, 1960-1969.
- . TANAKA M.
1982., J. Phys. Soc. Jap., 51, 3802-3809.
1983., J. Phys. Soc. Jap., 52, 2046-2052.

- . ONN D.G. and BEASLY M.R. ,
1933., Sol. Stat. Comm. ,47, No 6 , 479-483;
- . ORLANDO T.P. and WANG L.Q.
1981., Phys. Rev. Lett.,46 ,1598.
- . PAPACONSTANTOPOULOS D.A. , BOYER L.L., KLEIN B.M., WILLIAMS A.,
MORRUZZI V.L and JANAK J.F
1977., Phys; Rev. B , 15, 4221_4226.
- . PARKS R.D.
1969., Superconductivity, Marcel Dekke, INC., New-York.
- . PEARSON W.B.
1972., The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys ,
Wiley-Inter-Science.
- . POON S.J.
1983., Sol. Stat. Comm., 45, 531.
- . RAHMAN A., MANDELL M.J. and McTAGUE J.P.
1976., J: Chem. Phys., 64 , 1564-1568.
- . RAPP O., BHAGAT S.M. and GUDMUNNDSSON H.
1982., Sol. Stat. Comm., 42, 741.
- . RAMMAL R., SUCHAIL R. and MAYNARD R.
1979., Sol. Stat. Comm., 32, 487-491.
- . RAVEX A,, LASJAUNIAS J.C. and BETHOUX O.
1984., J. Phys. F: Met. Phys., 14, 329-346.
- . READ D.A., MOYO T. and HALLAM G.L.
1984., J. Mag. Mag. Mat., 44, 279-286.
- . RIETSHEL H. and WINTER H.
1979., Phys. Rev. Lett., 43, 1256.
- . ROBERTS B.W.
1966., Progress in Cryogenics; , Vol.4, Academic Press, New-York,
p. 1599, NBS Techn. Note 408.

- . THEYE M.L.
1977., Rev. Phys. Appl., 12(5), 725.
- . TENHOVER M., JOHNSON W.L. and TSUEI C.C.
1980., Phys. Rev. Lett.,
- . TENHOVER M. and JOHNSON W.L.
1981., Physica , 108 B, 1221.
1983., Phys. Rev., B, 27, No 3.
- . TERHAUCHI H., IIDA S., TANABE K, MAEDA H., HIDA M., KAMIJO N,
OSAMURA K., TAKAHIGE M. and NAKAMURA T.
1983., J. Phys. Soc. Jap., Vol. 52, No 10, 3454-3459.
- . THOLENCE J.L.
1973., Thèse d'Etat, Université de Grenoble.
- . TOYOTA
1984., J. Low Temp. Phys., 55, 393-410.
- . TSUEI C.C.
1977., Some Controversial Aspects of Electronic and Magnetic Interaction
in the Amorphous metallic State, in Amorphous Magnetic II, Levy R.A.
and Hasewaga R., Ed., Plenum, New-York.
- . UNRUH K.M. and BUSCHOW K.H.J.
1984., Phys. Rev. B, 30, No
- . VALENKOV N. and PORAI-KOSHITS E.
1937., Z. Krist., 95, 195.
- . VAN DER CRAAN A.M. and BUSCHOW K.H.J.
1982., Phys. Rev. B, 30, No 5, 3311-3318.
- . VAN ESSEN R.M. and BUSCHOW K.H.J.
1979., J. Common Met., 64- 277, 277.
- . VARMA C.M. and DYNES R.C.
1976., Superconductivity in d- and f-band Metals, Ed. by Douglass
(Plenum Press, New York,).

- . VINCZE I. and VAN DER WOUDE F.
1981., Sol. Stat. Comm., 37, 567-570.
- . WAGNER H.G., GHAFARI M., KLEIN H.P. and GONSER U.
1983., LAM 5, Los Angeles.
- . WAGNER H.G., ACKERMANN M. and GONSER U.
1984., Proc. 5th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals.
J. Non-Cryst. Sol., 61-62.
- . WARREN B.E.
1937., J. Appl. Phys., 8, 645-654.
- . WENDT W.B. and ABRAHAM F.F.
1978., Phys. Rev. Lett., 41, 1244-1246.
- . WIHL M., ONODERA H. and YAMAMOTO H.
1971., J. Non-Cryst. Sol., 8-10, 172.
- . WIHL M., CARDONA M. and TAUC J.
1972., J. Non-Cryst. Sol., 8-10, 172.
- . WONG J.
1981., EXAFS Studies of Metallic Glasses, Topics in Appl. Physics, Vol.46
Ed. by Guntherodt H.J. and Beck H., New-York.
- . YAMAMOTO H., ONODERA H., HOSOYAMA , MASUMOTO and YAMAUCHI H.
1983., J. Mag. Mag. Mat., 31, No 341, 1579.
- . ZACHARIASEN W.H.
1932., J. Ame. Chem. Soc., 54, 3841-3851.

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3^E CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

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

Vu les rapports de M. *G. CHOUTEAU, professeur...*

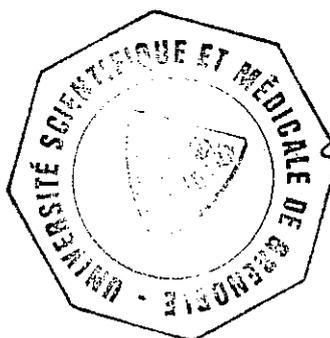
M.

M. *Mohamed ELHAFIDI*..... est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR 3^e cycle,.....
spécialité Sciences des matériaux.....

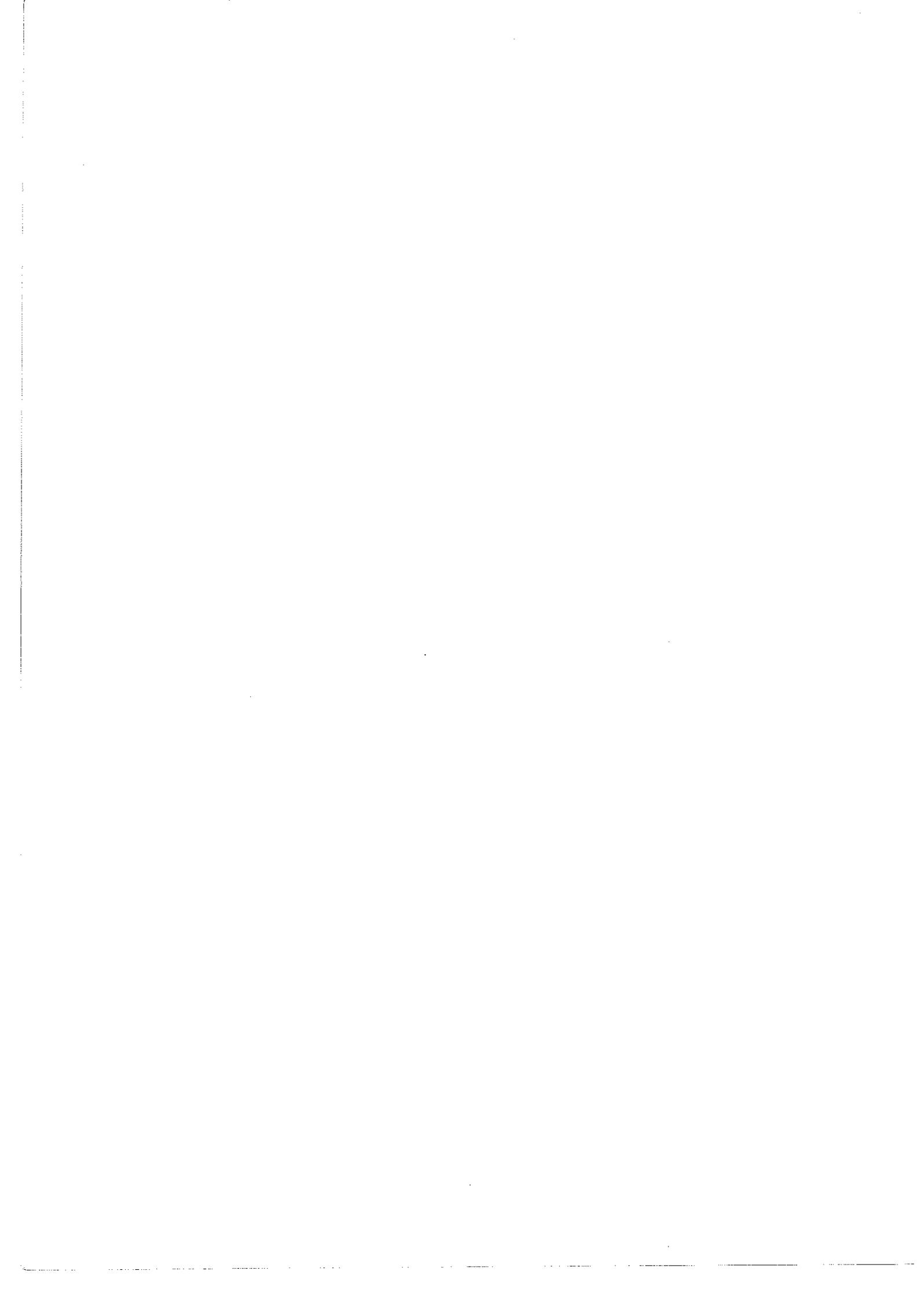
Grenoble, le 14 JUIN 1985

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

M. TANZHE



Tanche



RESUME

Ce présent travail apporte une contribution à l'étude des propriétés supraconductrices et magnétiques des alliages $Zr_{1-x}Fe_x$ amorphes dans une gamme de concentration où le conflit entre ces propriétés est déterminant. Celles-ci dépendent fortement de la méthode d'élaboration de l'alliage. La disparition de la supraconductivité dans les alliages trempés à partir de l'état liquide est due essentiellement au remplissage de bande, alors que dans les alliages obtenus par pulvérisation elle a pour origine l'existence de corrélations magnétiques prouvées par un comportement verre de spins.

L'existence de spins libres dus à la frustration et au désordre a été révélée à basse température dans les deux alliages $x = 26\%$ et $x = 28\%$ pulvérisés.

L'existence de paires de fer antiferromagnétiques prouve leur caractère beaucoup plus désordonnés que les alliages trempés. Un recuit à 250°C ne les fait pas évoluer vers un état semblable à celui des amorphes trempés.

MOTS CLES

Alliages amorphes - Supraconductivité - Percolation - Localisation - Corrélations magnétiques - Frustration - Paires antiferromagnétiques - Verres de spins - Relaxation structurale.