

To 419

1982/DS

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques ODIN

Sujet

Mise en évidence de la transition
de phase "verre de spins" par effet
magnétocalorique et études énergétiques
de la métastabilité associée à cette phase

Soutenue le 22 Juin 1982 devant la commission d'Examen

Président R. PAUTHENET

Examineurs J. CHAUSSY
A. LACAZE
R. LACOSTE
R. PERRET
R. RAMMAL
G. TOULOUSE
R. TOURNIER

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

Les études présentées dans ce mémoire ont été réalisées au Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures (C.N.R.S.) de Grenoble, grâce à une collaboration entre ce laboratoire et le laboratoire d'Electrotechnique de l'E.N.S.I.E.G. A tous ceux qui ont facilité ce rapprochement, j'adresse mes sincères remerciements ; je pense tout spécialement aux Professeurs PAUTHENET et LACAZE qui me font, en outre, l'honneur de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissant aux Professeurs LACOSTE et PERRET d'avoir bien voulu faire partie de cette commission d'examen. Monsieur G. TOULOUSE, Directeur de recherches s'est intéressé à mon travail, je profite de sa présence dans ce jury pour l'en remercier.

L'enthousiasme communicatif de R. TOURNIER, Directeur du C. R. T. B. T. et sa passion pour la recherche m'ont beaucoup aidé tant scientifiquement que moralement ; la compétence et la rigueur de J. CHAUSSY m'ont été précieuses dans les démarches nouvelles au cours desquelles il est si facile de s'égarer, il est pour beaucoup dans l'orientation de mon travail et le succès de mes tentatives ; R. RAMMAL a su établir un lien permanent entre la théorie et l'expérience, il a orienté ma démarche dans les voies parfois obscures de la physique du désordre. Je tiens à les assurer tous les trois de ma sincère reconnaissance.

Je voudrais remercier A. BERTON qui m'a fait bénéficier de ses connaissances et qui n'a pas ménagé ses efforts pour résoudre tous les problèmes d'informatique associés aux expériences, ainsi que J. MAZUER et J. PEYRARD qui, au fil des jours, ont su me manifester leur amitié et leur soutien. Je veux associer à ces remerciements J.J. PREJEAN, J. SOULETIE et J. L. THOLENCE pour leur apport important et leur aide bienveillante au niveau des études de la première partie de ce mémoire.

Une telle entreprise n'aurait pu aboutir sans la compétence et le dévouement des ingénieurs, techniciens et administratifs du laboratoire, je tiens à les en remercier tous et plus spécialement P. BROSSE-MARON qui a concrétisé avec soins les dispositifs cryogéniques.

Enfin que Mme MAZET, qui a réalisé avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité la frappe de ce mémoire, ainsi que Mmes TREVISSON et CAMAND qui en ont assuré le tirage, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
I. <u>RELAXATIONS D'ENERGIE ASSOCIEES A LA METASTABILITE DE LA PHASE VERRE DE SPINS</u>	3
I.1. <u>MISE EN EVIDENCE DES RELAXATIONS D'ENERGIE</u> ...	3
I.2. <u>MODELE PHENOMENOLOGIQUE</u>	5
I.3. <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	13
I.3.1. Montage.....	13
I.3.2. Influence d'un cyclage thermique sur des mesures de températures effectuées entre 1 et 5 K à l'aide de thermomètres carbone et germanium....	15
I.3.3. Mesure de la relaxation thermique.....	21
I.4. <u>RESULTATS</u>	23
I.4.1. Resultats obtenus sur <u>Au-Fe 4 at %</u>	
- Publication I-A : "Relaxation d'énergie dans un verre de spins AuFe 4 at % à basses températures.....	25
- Publication I-B : "Magnetization and energy relaxations in spin glass <u>AuFe 4 at %</u> below T_g ..	29
I.4.2. Etudes sur <u>Au Fe 6 %</u>	32
- Publication I-C : "Apparent specific heat of a spin glass (<u>Au Fe 6 at %</u>) in presence of a remanent magnetization and associated energy and magnetization relaxations".....	33

I.4.3. Etudes sur un échantillon <u>Cu Mn 5 %</u>	39
I.4.3.a) Relaxations à champ nul.....	40
I.4.3.b) Relaxations par variation de champ.....	44
I.4.3.c) Phénomènes énergétiques associés au retourne- ment de l'aimantation rémanente.....	50
I.4.4. Etudes sur le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$	52
- Publication I-D : "Remanent magnetization and thermal relaxation in a frustrated spin-glass : $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$	54
I.5. <u>COMPARAISON DES RESULTATS</u>	57

II. ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE "VERRE DE SPINS" DANS CU MN 0,25 %

II.1. <u>EVOLUTION DU PROBLEME DE LA TRANSITION DE PHASE</u> <u>ET REPONSE APPORTEE PAR NOS EXPERIENCES</u>	60
- Publication II-A : "Une expérience en faveur de la transition de phase dans les verres de spins".....	61
II.2. <u>SITUATION DE CETTE ETUDE</u>	72
II.3. <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	75
II.3.1. Cryogénie.....	75
II.3.2. Thermométrie.....	75
II.3.3. Mesure du champ	78
II.4. <u>ECHANTILLON</u>	78
II.4.1. Elaboration et traitement.....	78
II.4.2. Dosage du manganèse.....	79
II.4.3. Détermination du pic de susceptibilité.....	79
II.5. <u>EXPERIENCE D'AIMANTATION DESAIMANTATION ADIA-</u> <u>BATIQUE</u>	80
II.6. <u>EFFET MAGNETOCALORIQUE</u>	83

II.6.1. Utilisation expérimentale de l'effet magnétocalorique.....	83
II.6.2. Resultats des mesures de l'effet magnéto- calorique.....	84
- Publication II-B : "Magnetocaloric inves- tigation of (H,T) phase diagram of <u>Cu</u> Mn spin glass".....	85
II.6.3. Compléments.....	91
II.6.3.a) Application de la relation de Maxwell....	91
II.6.3.b) Décomposition de l'aimantation.....	93
II.6.3.c) Détermination de l'exposant critique γ_2 ..	93
II.6.3.d) Ligne de transition de phase.....	98
II.6.4. Remarques.....	100
 II.7. <u>COMPARAISON AVEC DE NOUVEAUX RESULTATS</u> <u>EXPERIMENTAUX</u>	 103
 <i>Conclusion</i>	 107
 REFERENCES.....	 110

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

"La plus grande faiblesse de la pensée contemporaine me paraît résider dans la surestimation du connu par rapport à ce qui reste à connaître".

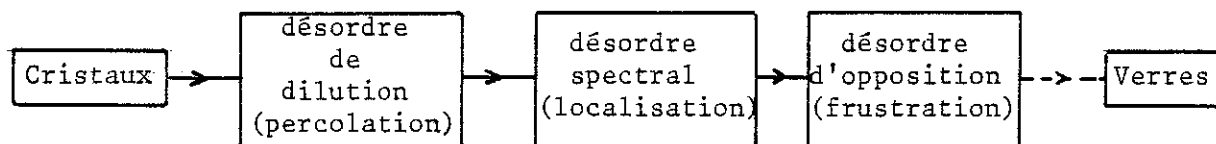
André BRETON
(L'amour fou)

Ces dernières années, de nouvelles techniques ont permis de fabriquer à l'état amorphe des matériaux qui étaient jusqu'ici obtenus à l'état cristallin. En plus d'un intérêt technologique certain (propriétés mécaniques, électriques, magnétiques...), ces matériaux ouvrent grande la voie de l'étude des systèmes désordonnés.

Si le comportement local et global des matériaux homogènes est assez bien compris, celui des systèmes désordonnés en est à ses débuts.

A l'échelle locale, les propriétés connues laissent entendre qu'il n'y a pas de grande différence entre ces deux classes de matériaux. A l'opposé, le problème d'un comportement collectif différent se trouve posé depuis le début du siècle. En effet, l'observation de la "transition vitreuse" (1925) entre un état solide et un liquide indique clairement la possibilité d'avoir une phase solide différente du cristal. L'expérience acquise sur les transitions de phase montre que les transitions magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique...) peuvent servir de modèles simples permettant de tester les techniques et les idées (mesures très fines, théories très élaborées).

Au cours des dernières années, trois concepts liés à la physique du désordre ont fait leur chemin dans ce domaine. Le désordre de dilution (percolation), le désordre spectral (localisation) et enfin le désordre d'opposition (frustration). Les verres de spins qui font l'objet de notre travail semblent relever du dernier type de désordre. Ainsi, la route vers l'état vitreux (nouvel état de la matière) doit passer par différentes étapes intermédiaires :



L'observation d'une anomalie sur la susceptibilité de certains alliages dilués a attiré l'attention sur une éventuelle phase magnétique dans ces matériaux alors qu'ils étaient considérés comme faisant partie de

la famille des verres. Ce comportement a été observé sur un nombre considérable d'autres matériaux (isolants, semi-conducteurs, amorphes...) montrant ainsi la généralité du phénomène et son importance. La confrontation entre les deux points de vue : transition de phase thermodynamique et comportement type verre, a entraîné de nombreuses études de plus en plus fines. En réalité, l'hystérésis observé à très basses températures et dans la région de transition a contribué (à tort) à conforter les tenants de la deuxième option. Nous savons à présent que ces deux aspects, transition de phase et comportement type verre, sont intimement liés pourvu que l'approche expérimentale soit bien menée (I) (II).*

Notre travail porte sur les deux aspects du problème verre de spins :

- les propriétés d'hystérésis à basse température $T < T_C$,
- une approche de la transition de phase depuis les hautes températures $T \geq T_C$.

Dans la première partie, nous avons étudié la relaxation d'énergie associée à différents chemins parcourus dans le plan (H, T) en connection avec l'hystérésis magnétique (aimantation rémanente, thermo-rémanente). Un nouveau dispositif expérimental a été mis au point pour cette étude. Les lois qui régissent cette dynamique, observées sur un certain nombre de verres de spins, ont été dégagées. Ces lois sont confrontées aux résultats d'un modèle phénoménologique assez général de double puits de potentiel.

La deuxième partie porte sur une approche expérimentale originale de la transition de phase des verres de spins. Un nouvel appareillage conçu et mis au point nous a permis d'effectuer deux expériences basées sur des mesures adiabatiques : des mesures d'aimantation - désaimantation et des mesures utilisant l'effet magnétocalorique. Les premières ont permis de délimiter une région dans le plan (H, T) associée à l'apparition des phénomènes d'hystérésis dans la phase verre de spins. L'imprécision de la ligne ainsi obtenue nous a conduit à utiliser l'effet magnétocalorique comme méthode fine pour mieux la localiser. Cette démarche nous a permis d'atteindre avec une bonne définition le diagramme de phase. La comparaison avec les prévisions théoriques (théorie de champ moyen) est faite à la fin de cette partie.

* Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références page 110.

PARTIE I

RELAXATIONS D'ENERGIE ASSOCIEES A LA
METASTABILITE DE LA PHASE "VERRE DE SPINS"

*Pourquoi qu'a dit rin ?
Pourquoi qu'a fait rin ?
Pourquoi qu'a pense à rin ?
- A'xiste pas.*

Jean TARDIEU
(La même néant)

I.1. MISE EN EVIDENCE DES RELAXATIONS D'ENERGIE

Les premières études concernant les verres de spins ont été faites sur des matériaux appelés alors alliages magnétiques dilués. Ce sont des systèmes désordonnés obtenus à partir d'impuretés magnétiques réparties aléatoirement dans une matrice de métal simple non magnétique. Les travaux expérimentaux faits sur ces matériaux ont rapidement montré un comportement singulier en basses températures qui se manifeste par des effets de relaxations et des effets d'hystérésis associés à l'histoire magnéto-thermique imposée à l'échantillon. Au début, les expérimentateurs se sont principalement intéressés aux mesures d'aimantation en basses températures qui donnent :

- une mesure stable dans le temps et peu variable avec la température quand l'échantillon est refroidi dans le champ d'étude,
- une mesure qui évolue très lentement au cours du temps vers la valeur stable ci-dessus quand le champ est appliqué après refroidissement. Cette évolution est une fonction logarithmique du temps et l'étude de ce comportement a été développée dans les travaux de J.L. Tholence (1, 2), de J.J. Préjean (3,4, 5) de J.S. Kouvel (6) et C.N. Guy (7).

C'est d'ailleurs ce type de comportement, mis en évidence dans bien d'autres matériaux que les alliages dilués, qui a conduit à l'analogie avec les verres classiques. En effet, dans cette autre classe de matériaux désordonnés, il existe des relaxations de volume qui se manifestent pendant des périodes de temps extrêmement longues (8, 9). Pour aller dans le sens de l'analogie avec les verres, il faut ajouter que, dans les verres de spins, la contribution magnétique à la chaleur spécifique donne un terme linéaire en température comme celui rencontré dans les matériaux vitreux (10 à 16). Dans les verres et polymères, on observe lors des relaxations de volume, des relaxations d'énergie (9) qui se traduisent expérimentalement par des chaleurs spécifiques "apparentes" différentes selon les traitements thermiques appliqués aux échantillons (17, 18, 19).

Nous avons voulu vérifier si les relaxations d'énergie existaient également dans les verres de spins pendant les relaxations bien connues de l'aimantation. Notre démarche nous a conduit à constater la présence de telles relaxations (20) comme dans les verres ; ce constat a été fait également par une autre équipe (21). Nous avons établi d'une manière claire

la dépendance en t^{-1} (t : temps) de la puissance relaxée et nous nous sommes attachés à étudier ce comportement en liaison avec les mesures d'aimantation. Nous avons également montré qu'il existait dans ce cas des effets "apparents" (22) comme dans les verres et polymères. Avant de développer l'ensemble de ce travail, il faut signaler que la présence de cette relaxation d'énergie impose d'introduire un écart énergétique entre les deux niveaux des "systèmes" qui servent à construire les modèles phénoménologiques (23). Il a fallu reconsidérer le modèle des "nuages" (24), issu du modèle des grains fins de L. Néel (25), qui, faute de cet écart, ne permettait pas d'interpréter ces effets.

I.2. MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Dans la zone des températures inférieures à T_g , un verre de spins peut facilement être placé dans une situation de déséquilibre thermodynamique qui va persister pendant des périodes inhabituellement longues. C'est au cours du retour à l'équilibre que sont observés les phénomènes de relaxation. Il est possible de construire des représentations de ce comportement en l'imputant à des "systèmes" qui évoluent entre un état excité et un état fondamental séparés par une barrière de potentiel. De nombreux modèles ont été établis sur ce principe. On trouve le modèle de grains fins de L. Néel (25), celui des nuages de R. Tournier et J.L. Tholence (2) établi pour les verres de spins, ceux de P.W. Anderson et al (26) et A.W. Philips (17) qui sont utilisés dans les verres et les polymères. Plus récemment J.J. Préjean et J. Souletie (5) ont développé toute une phénoménologie adaptée aux nombreuses situations rencontrées dans les verres de spins et C. Dasgupta et al ont proposé un modèle qui associe la simulation numérique et la phénoménologie (28).

Pour interpréter les résultats expérimentaux connus, il faut que ces modèles contiennent les éléments suivants :

- une distribution large des hauteurs de barrière pour interpréter les comportements en logarithme du temps,
- un passage de la barrière par activation thermique pour tenir compte de l'influence de la température,
- un écart énergétique entre le niveau excité et le niveau d'équilibre pour tenir compte des relaxations d'énergie associées aux relaxations magnétiques,
- les objets doivent porter un moment magnétique pour tenir compte de la relaxation de l'aimantation.

Nous allons développer un modèle simplifié qui suffit à la compréhension de nos résultats.

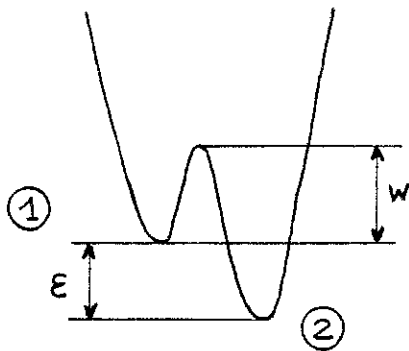


Fig. 1

Nous admettons que les "systèmes" ou les "groupes" ou les "objets" qui relaxent le font à travers une barrière w . L'évolution va se faire depuis l'état excité 1 jusqu'à l'état fondamental 2. Le changement d'énergie correspondant est

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

Ces systèmes sont caractérisés par une distribution $P(\varepsilon, w)$.

Le temps de relaxation est gouverné par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{w/kT} \quad T : \text{la température} \quad (\text{eq. 1})$$

La facteur de population entre niveaux est donné par :

$$f = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} + 1}$$

avec k : constante de Boltzmann.

L'énergie fournie au cours de la relaxation d'un système au temps t est :

$$Q(T, t) = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{eq. 2})$$

ce qui entraîne

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0, \quad Q(t=0) &= 0 \\ \text{à } t = \infty, \quad Q(t=\infty) &= \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} \end{aligned}$$

Pour obtenir l'énergie totale des systèmes, il faut intégrer sur tous les w et tous les ε

$$\langle Q(T,t) \rangle = \int_0^{+\infty} dw (1 - e^{-t/\tau}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w) d\varepsilon \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^{+\infty} dw \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w) d\varepsilon \\ &\quad - \int_0^{+\infty} e^{-t/\tau} dw \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w) d\varepsilon \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

En écrivant :

$$\langle Q(T,t) \rangle = \langle Q(\infty) \rangle - E(T,t)$$

on obtient pour $E(T,t)$: énergie stockée dans l'échantillon

$$E(T,t) = \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) e^{-w/kT} \Phi(w) dw \quad (\text{Eq. 5})$$

avec

$$\Phi(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w) d\varepsilon \quad (\text{Eq. 6})$$

En se plaçant dans l'hypothèse des barrières de faibles hauteurs qui est satisfaite dans la région des basses températures ou pour les temps d'examen courts, il est possible de développer $\Phi(w)$

$$\ln \Phi(w) = \ln \Phi(0) + w \frac{d}{dw} \ln \Phi(w) \dots \dots \quad (\text{Eq. 7})$$

$$= \ln \Phi(0) - a w$$

$$\text{avec } a = \left. \frac{-d\Phi/dw}{\Phi(w)} \right|_{w=0} \quad (\text{Eq. 8})$$

ce qui nous donne :

$$E(T, t) = \int_0^\infty \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} \cdot e^{-w/kT}\right] \exp(\ln \Phi(0) - a w) dw \quad (\text{Eq. 9})$$

en effectuant le changement de variable

$$x = \frac{t}{\tau_0} e^{-w/kT}$$

$$\text{On obtient } -a w = a k T \ln \frac{\tau_0 x}{t} = \ln \left(\frac{\tau_0 x}{t} \right)^{akT}$$

$$\frac{dx}{x} = -\frac{dw}{kT} \quad \text{d'où } dw = -kT \frac{dx}{x}$$

$$E(T, t) = -\Phi(0) \int_{t/\tau_0}^0 kT \frac{dx}{x} \cdot e^{-x} \cdot \left(\frac{\tau_0 x}{t} \right)^{akT}$$

$$E(T, t) = \Phi(0) \int_0^{t/\tau_0} kT \left(\frac{\tau_0}{t} \right)^{akT} e^{-x} x^{akT-1} dx \quad (\text{Eq. 10})$$

Cette intégrale est accessible pour $t/\tau_0 \gg 1$, qui est une condition remplie dans toutes nos expériences. En effet $10^{-9} < \tau_0 < 10^{-13}$ s et $1 < t < 10^3$ s, ce qui donne t/τ_0 supérieur à 10^9 .

$$\int_0^{t/\tau_0} dx e^{-x} x^{akT-1} \approx \int_0^\infty dx e^{-x} x^{akT-1} = \Gamma(akT)$$

dans l'hypothèse basses températures $akT \ll 1$

$$\Gamma(akT) = \frac{1}{akT}$$

$$E(T,t) = \frac{\Phi(o)}{a} \left(\frac{t}{\tau_o} \right)^{-akT} \quad (\text{Eq. 11})$$

qui peut s'écrire :

$$E(T,t) = \frac{\Phi(o)}{a} \exp \left(- akT \ln t/\tau_o \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

Dans les études de relaxations d'énergie que nous présentons par la suite (I-4), nous avons mesuré la puissance fournie par le verre de spins, soit :

$$\begin{aligned} \frac{dQ(T,t)}{dt} &= \dot{Q} = \frac{\Phi(o)}{a} \exp \left(- akT \ln t/\tau_o \right) \cdot \frac{akT}{t} \\ \dot{Q} &= \frac{kT}{t} \Phi(o) \exp \left(- akT \ln t/\tau_o \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 13})$$

Cette puissance passe par un maximum pour $\frac{d\dot{Q}}{dT} = 0$ à t fixe

$$\frac{d\dot{Q}}{dT} = \frac{k\Phi(o)}{t} (1 - akT \ln t/\tau_o) \exp \left(- akT \ln t/\tau_o \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

va s'annuler pour $T_m = 1/ak \ln \frac{t}{\tau_o}$ et la puissance maximale (Eq. 15)

$$\text{devient :} \quad \dot{Q}_m = 0,368 k T_m \Phi_o / t \quad (\text{Eq. 16})$$

Examinons à présent l'évolution de l'aimantation portée par les "objets" qui relaxent. Soit $M(T,t)$ la valeur prise à l'instant t par la partie de l'aimantation qui évolue dans le temps. Dans le cas que nous avons le plus étudié expérimentalement, $M(T,t)$ représentera l'aimantation rémanente.

Nous avons :

$$M(T, t) = \frac{\bar{m}}{e^{\epsilon/kT} + 1} e^{-t/\tau} \quad (\text{Eq. 17})$$

avec $\bar{m}$: moment magnétique moyen porté par les objets. En première approximation, dans notre hypothèse basses températures et temps courts, $\bar{m}$ peut être considéré indépendant de ϵ et de w . L'expression de $M(T, t)$ conduit aux valeurs extrêmes suivantes :

$$\text{à } t = 0 \quad M(t=0) = \bar{m}$$

$$\text{à } t = \infty \quad M(t=\infty) = 0$$

Comme pour l'énergie nous pouvons écrire :

$$M(T, t) = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dw \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\bar{m}}{e^{\epsilon/kT} + 1} P(\epsilon, w) d\epsilon \quad (\text{Eq. 18})$$

$$= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) e^{-w/kT} dw \Psi(w) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\text{En posant } \Psi(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\bar{m}}{e^{\epsilon/kT} + 1} P(\epsilon, w) d\epsilon \quad (\text{Eq. 20})$$

En reprenant l'hypothèse des barrières de faibles hauteurs (T et t petits)

On peut développer $\ln \Psi(w) = \ln \Psi(0) + w \frac{d}{dw} \ln \Psi(w) \dots$

$$\ln \Psi(w) = \ln \Psi(0) - bw$$

$$\text{Avec } b = \left. \frac{-d\Psi/dw}{\Psi(w)} \right|_{w=0}$$

En utilisant un développement identique à celui de l'énergie, nous arrivons à :

$$\langle M(T, t) \rangle = \frac{\Psi(0)}{b} \exp(-bkT \ln t/\tau_0) \quad (\text{Eq. 22})$$

Quand la relaxation se fait à champ nul, la quantité $M(T, t)$ s'identifie à $M_R(T, t)$ (aimantation rémanente).

Nous aboutissons finalement aux expressions de l'énergie et de l'aimantation qui restent dans l'échantillon :

$$E(T, t) = \frac{\Phi(0)}{a} \exp(-akT \ln t/\tau_0) \quad (\text{Eq.23})$$

$$M(T, t) = \frac{\Psi(0)}{b} \exp(-bkT \ln t/\tau_0) \quad (\text{Eq.24})$$

et de la puissance relaxée (quantité mesurée dans les expériences)

$$\dot{Q} = \frac{kT}{t} \Phi(0) \exp(-akT \ln t/\tau_0) \quad (\text{Eq.25})$$

Nous pouvons déjà remarquer à partir de ces expressions les points suivants :

- A température fixe, l'énergie et l'aimantation vont varier logarithmiquement avec le temps. La puissance relaxée par les systèmes va, dans les temps courts, être fortement influencée par le terme en $1/t$.
- A temps fixe, l'énergie, l'aimantation et la quantité $t \dot{Q}/T$ vont varier exponentiellement avec la température.

Nous pouvons examiner le cas où les distributions des w et des ε sont indépendantes.

$$P(\varepsilon, w) = P_1(\varepsilon) \cdot P_2(w)$$

alors d'après (Eq. 6)

$$\begin{aligned} \Phi(w) &= P_2(w) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P_1(\varepsilon) \\ &= \bar{\varepsilon} P_2(w) \end{aligned}$$

$$\text{et } a = \frac{-P_2'(0)}{P_2(0)}$$

De même d'après (Eq. 20)

$$\Psi(w) = P_2(w) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P_1(\varepsilon)$$

$$\text{et } b = \frac{-P_2'(0)}{P_2(0)}$$

dans ce cas $a = b$.

Par contre, dans le cas général de distributions couplées :

$$a \neq b$$

Remarques sur le modèle

Ce modèle nous permet d'aboutir à des conclusions qui correspondent assez bien aux résultats expérimentaux que nous présentons par la suite. Dans son expression générale, il aboutit à ces conclusions sans supposition particulière sur la distribution $P(\varepsilon, w)$

Il est bon de rappeler les hypothèses que nous avons utilisées :

- le processus de relaxation est gouverné par la loi d'Arrhenius.
- la relaxation s'effectue en basses températures et son examen est limité aux temps courts. La condition basses températures de cette hypothèse doit se comprendre comme une température basse par rapport à T_g qui est représentatif des plus hautes barrières.
- le moment moyen des objets est en première approximation indépendant de ε et de w .

La condition $t/\tau_0 \gg 1$ rencontrée dans le calcul est tellement bien satisfaite qu'elle ne peut pas être considérée comme une hypothèse pour nos expériences. Les résultats auxquels on accède sont la conséquence directe de la loi d'activation thermique de type Arrhenius. Ce modèle conçu dans le cadre des études sur les verres de spins peut être utilisé dans beaucoup d'alliages magnétiques ayant des propriétés dépendantes du temps à condition qu'il y ait compatibilité avec les hypothèses.

I.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.3.1. Montage

Le montage réalisé utilise un double vase d'hélium construit au laboratoire. La bobine supraconductrice ^(Fig. 2) (B) qui permet d'appliquer le champ magnétique à l'échantillon est situé dans le vase extérieur et est maintenue à 4,2 K. Le calorimètre (1) logé dans le vase intérieur est plongé dans un bain d'hélium refroidi par pompage à 1,3 K. Au montage cette enceinte est pompée sous vide primaire à la température ambiante puis fermée. Le cryopompage que réalisent les parois thermalisées à 1,3 K maintient ensuite et pendant toute l'expérience un vide poussé. L'échantillon (2) est suspendu à un écran par un fil d'or (11) qui constitue la fuite thermique entre l'écran et l'échantillon. Cette fuite est calibrée en fonction de la chaleur spécifique de l'échantillon pour obtenir une constante de temps thermique échantillon-écran de l'ordre de 0,3 s. L'écran (3) est suspendu dans le calorimètre par l'intermédiaire d'un ressort (4) choisi pour que l'ensemble écran-ressort ait une fréquence de résonance mécanique basse. Ce type de fixation que nous avons décrit dans un article (29) permet de minimiser l'énergie parasite apportée par vibrations à l'échantillon. La constante de temps thermique bain-écran est inférieure à 0,1 seconde. Pour obtenir un refroidissement rapide, l'écran peut être couplé à la source froide par l'intermédiaire d'une commande mécanique (10) depuis l'extérieur du montage. La température de l'écran est mesurée par l'intermédiaire d'un thermomètre (5) et est régulée à l'aide de l'élément de chauffage (6). L'échantillon possède lui aussi un thermomètre (7) et un chauffage (8) fixés sur lui.

La sonde à effet Hall étalonnée (9) montée à proximité de l'échantillon permet de connaître le champ magnétique appliqué avec une précision de 1 %

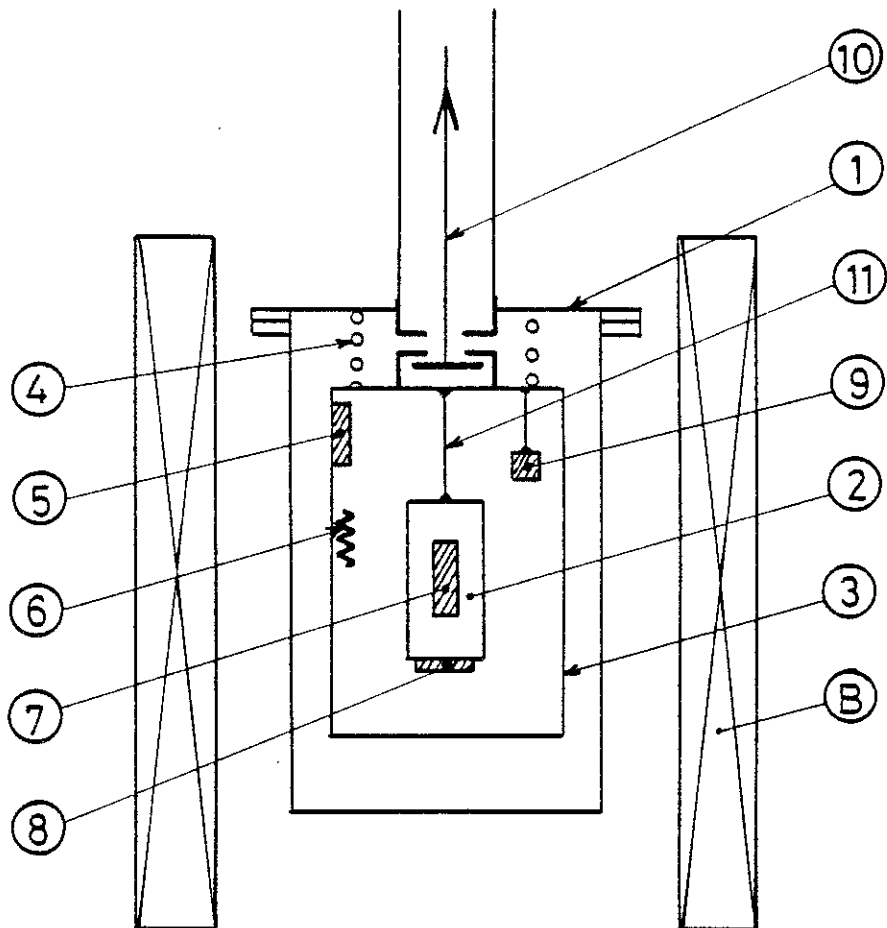


Figure n° 2

Schéma du montage d'étude des relaxations d'énergie.

I.3.2. Influence d'un cyclage thermique sur des mesures de températures effectuées entre 1 K et 5 K à l'aide de thermomètres carbone et germanium.

A) Introduction

W.L. Johnson et al ont montré (30) qu'une résistance carbone cyclée en température depuis l'ambiante jusqu'aux températures voisines de celle de l'hélium liquide présentait un phénomène de dérive durant une longue période de temps. A 0,13 K, la dérive est visible pendant 10 à 20 heures; à 2 K, elle dure encore 5 à 8 heures. Cette dérive qui dépend des résistances carbone utilisées a les conséquences suivantes :

- Lors d'une mesure de température utilisant un thermomètre qui a subi un cyclage thermique, elle fera croire à une dérive de température du système contrôlé.
- Dans une utilisation comme détecteur pour une régulation de température, elle entraînera après cyclage une dérive de température du dispositif que l'on souhaite réguler. La température obtenue va évoluer en sens inverse de la résistance. Cette évolution de la température obtenue à partir d'une régulation pilotée par une résistance carbone soumise à un écart de température a été vérifiée par M.H. Edlow et al (31) qui ont constaté l'évolution de la pression d'un bain d'hélium régulé. R.P. Ries (32) l'a également contrôlée à partir d'études sur la transition supraconductrice de l'aluminium. Les thermomètres germanium sont par contre, réputés pour avoir une dérive négligeable.

B) Montage

Avant d'étudier le comportement thermique d'échantillons qui devaient subir des cycles thermiques (22), il nous a semblé nécessaire de mesurer les influences propres aux thermomètres utilisés. Pour ce faire nous avons monté sur un bloc de cuivre pur (5N) :

- 2 thermomètres carbone C_1 et C_2 Allen Bradley 68 Ω 1/10 W,
- 2 thermomètres germanium Ge_1 et Ge_2 Lake Shore GR 200 A,
- 1 élément de chauffage.

Toutes les liaisons électriques des thermomètres étaient thermalisées sur le bloc de cuivre. Cet ensemble était fixé dans un calorimètre maintenu sous vide secondaire et relié à la source froide par une fuite thermique

adaptée de manière à avoir, dans la zone étudiée (1,3 à 4 K), une constante de temps de 1 à 3 secondes. Nous avons utilisé deux ponts de mesure de résistance construits par le service électronique du C.R.T.B.T.⁽³³⁾ Il s'agit de ponts quatre fils à courant alternatif avec lesquels il nous était possible

- de réguler le bloc de cuivre à l'aide d'un thermomètre,
- d'observer l'évolution dans le temps d'un autre thermomètre.

C) Résultats

Nous les présentons sous forme de courbes donnant pour les divers thermomètres la température apparente en fonction du temps. Nous y ajouterons l'allure de la puissance fournie par la régulation pour quelques situations.

C.1) Régulation et observation à 1,5 K, l'ensemble étant au préalable porté à 6 K pendant quelques minutes.

C.1.1.) Régulation par Ge_1 , examen de la température par C_{-1} .

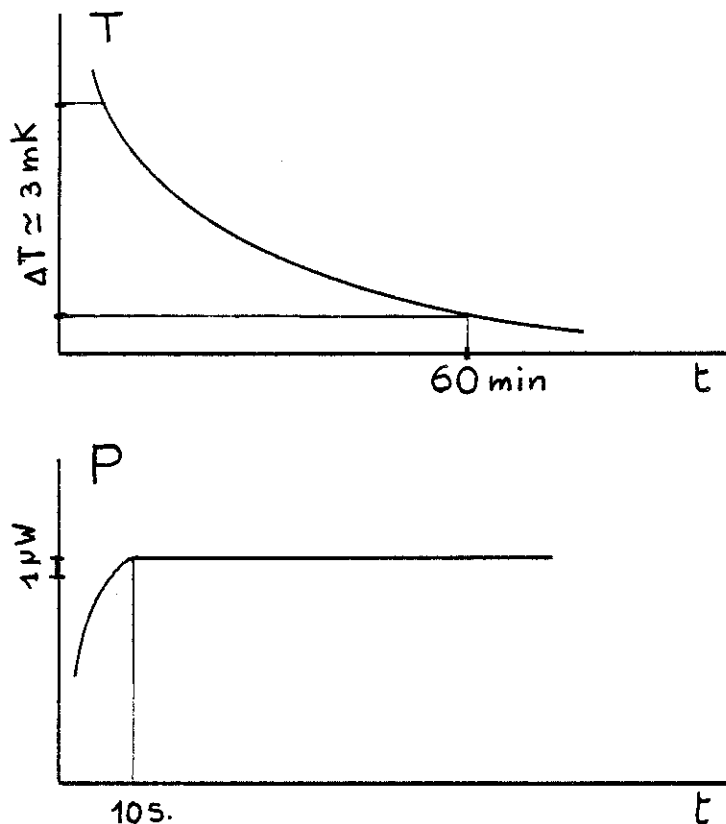


Figure n° 3

C.1.2.) Régulation par C_1 ; examen de la température par Ge_1 .

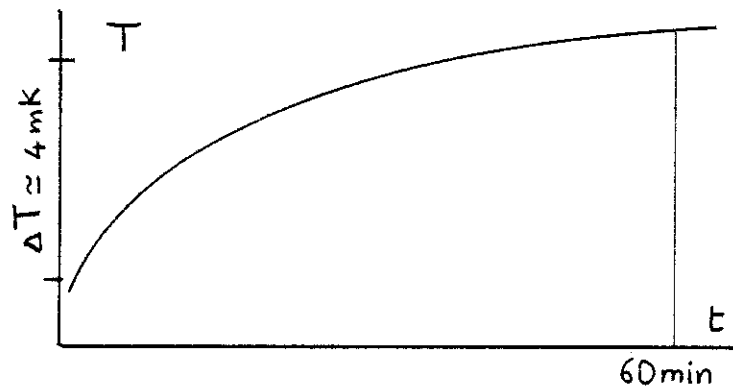
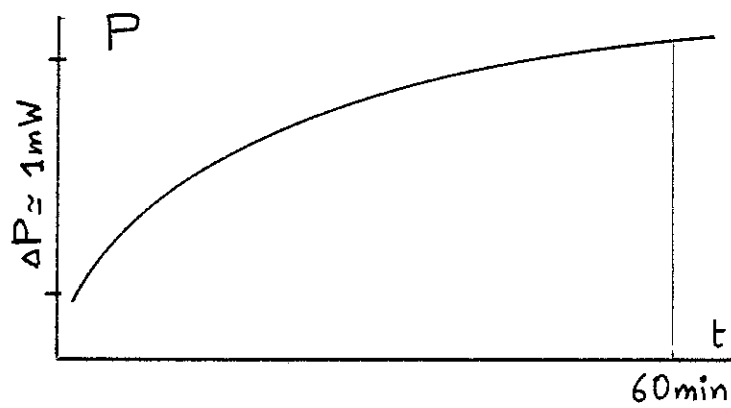


Fig.n° 4



C.1.3.) Régulation par Ge_1 ; Examen par Ge_2 .

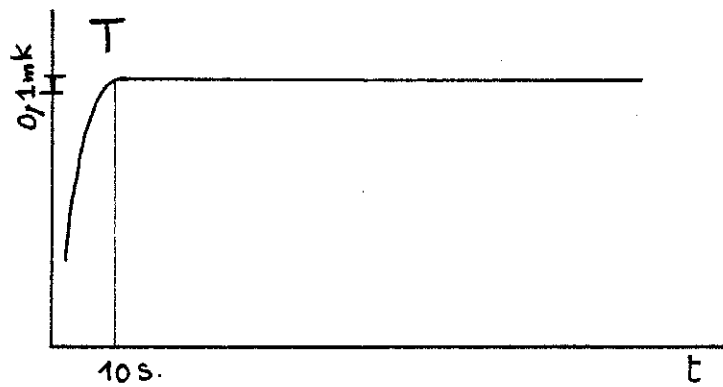
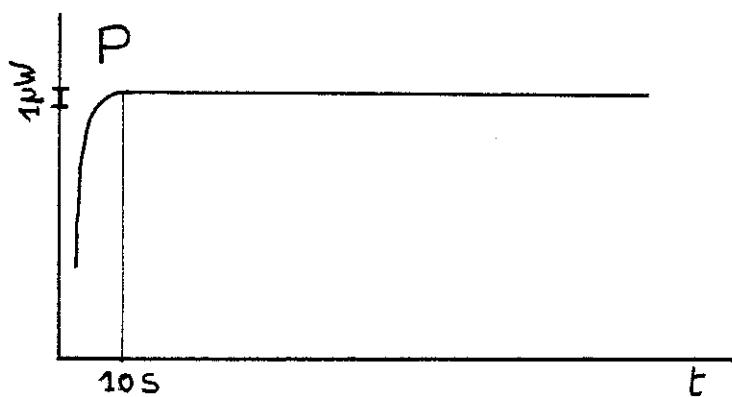


Fig.n° 5



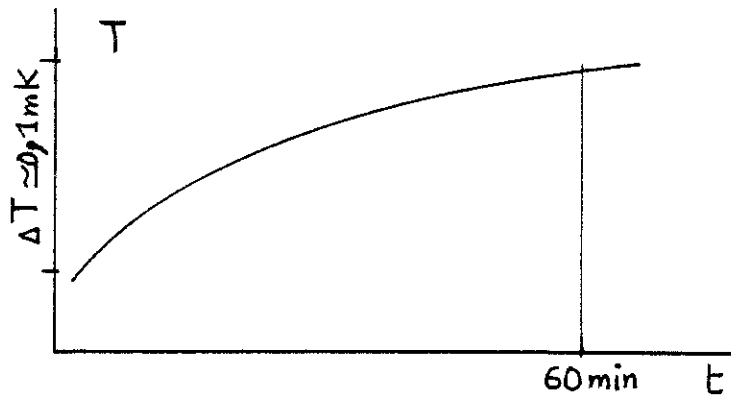
C.1.4.) Régulation par C_1 ; Examen par C_2 .

Fig. n° 6

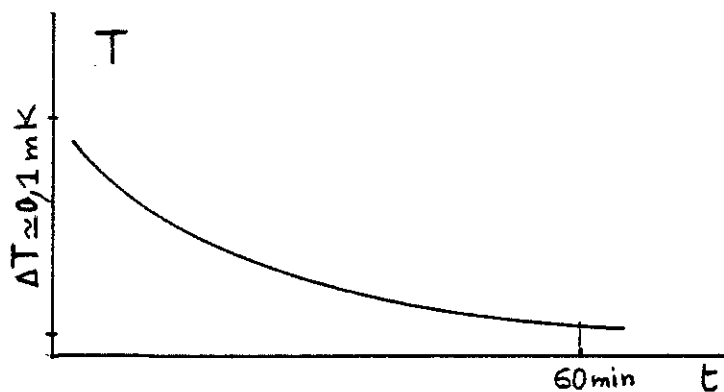
C.1.5.) Régulation par C_2 . Examen par C_1 .

Fig. n° 7

Au vu des courbes de températures obtenues, il apparaît que seuls les thermomètres carbone présentent une dérive importante. Ceci est confirmé par les enregistrements de la puissance fournie par la régulation qui montrent un effet de trainage important quand nous utilisons un thermomètre carbone comme détecteur. Si le détecteur est un thermomètre germanium la puissance de régulation est constante dès qu'a cessé le régime transitoire initial dû à la constante de temps thermique liée à la chaleur spécifique du système régulé et à la conductance de la fuite thermique. Dans le cadre de cette étude, la constante de temps du dispositif électronique de mesure n'intervient pas car elle est au moins dix fois plus faible que la constante de temps thermique. Les thermomètres germanium étudiés n'ont pas, à l'échelle de notre temps de mesure, de dérives significatives. Les thermomètres carbone présentent à 1,5 K dans les conditions du cyclage réalisé une dérive de 3 à 4 mK qui se prolonge plusieurs heures. Cependant, la partie la plus importante de cette variation se passe dans l'heure qui suit le cyclage. Les essais C.1.4 et C.1.5 montrent que deux

thermomètres carbone n'ont pas strictement le même comportement. Le thermomètre C_1 a une dérive plus forte que C_2 ; il faut noter que C_1 présente la plus forte pente dR/dT à la température de mesure.

C.2) Influence de la température initiale T_i

Régulation par C_1 à 2 K ; examen par Ge_1 .

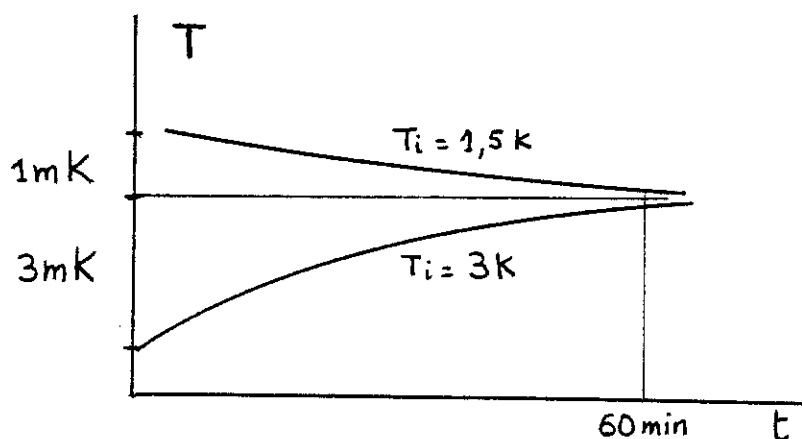


Fig. n° 8

Ces deux courbes montrent que l'effet de dérive des thermomètres carbone est symétrique par rapport au cyclage thermique. Il s'agit d'un effet de mémoire à rattacher aux propriétés des substances désordonnées (9).

C.3) Influence du temps de cyclage

Régulation par C_1 à 1,5 K ; examen par Ge_1 , après passage à 3 K pendant un temps variable t_r de quelques secondes à quelques minutes.

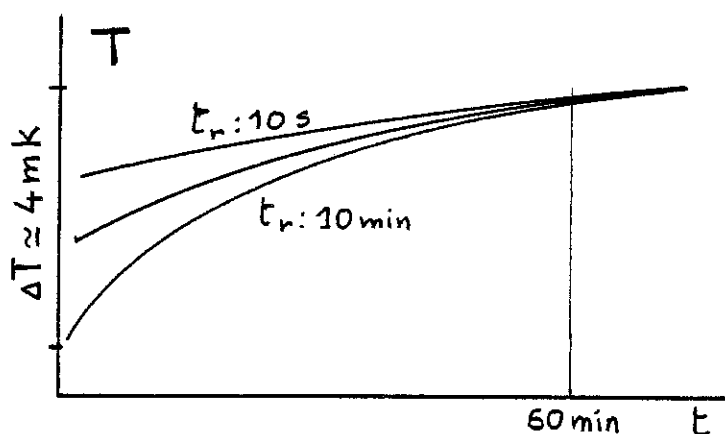


Fig. n° 9

L'effet de dérive varie légèrement avec le temps passé à une température donnée. On peut cependant constater qu'il suffit de quelques secondes pour voir un effet de trainage sur la température.

En résumé, il apparaît que les thermomètres carbone présentent un effet de mémoire de la température précédant celle à laquelle ils sont examinés. Cet effet est de l'ordre de quelques mK et s'éteint dans des temps relativement longs. La dérive est d'autant plus lente que la température d'examen est basse (1 heure à 4 K, 20 heures à 0,1 K). L'effet est d'autre part lié à l'écart de température vu par le thermomètre.

D) Conclusion

Nous voyons qu'il n'est pas possible d'utiliser des thermomètres carbone pour étudier des échantillons en régime thermique dynamique. Par contre, ce constat n'enlève rien aux qualités de ce type de thermomètre : peu coûteux, faible taille, faible chaleur spécifique (34), bonne sensibilité, faible bruit. Ils peuvent être utilisés avec des précisions en $\Delta T/T$ bien inférieures à 10^{-6} , à condition d'utiliser une procédure expérimentale présentant une histoire thermique bien définie pour l'étalonnage et l'utilisation. Il faut aussi se rappeler que les meilleurs thermomètres (ceux qui ont $\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ important) ont les plus fortes dérives thermiques dans le temps après un cyclage.

Le lecteur voudra bien nous excuser d'avoir sacrifié à l'habitude des physiciens du magnétisme d'employer indifféremment le gauss ou l'oersted comme unité de champ magnétique dans le système u.e.m. CGS. La correspondance avec l'ampère par mètre est :

$$1 \text{ Oe} = 10^3 / 4 \pi \text{ A/m}$$

I.3.3. Mesure de la relaxation thermique

Pour mettre en évidence et mesurer les relaxations énergétiques qui prenaient naissance dans nos échantillons, nous avons choisi de détecter, avec le maximum de précision, la puissance de régulation nécessaire à l'échantillon. L'examen de cette puissance est fait après avoir réalisé des conditions isothermes. Ces conditions sont obtenues en régulant la température de l'écran et celle de l'échantillon par l'intermédiaire de deux ponts de mesure 4 fils .

Les constantes de temps de ces dispositifs ont été adaptées à notre montage. Comme le laisse entendre les conclusions de l'étude du paragraphe précédent, nous avons utilisé des résistances de germanium dopé Lake-Shore GR 200A comme thermomètres.

Après avoir fait subir une "histoire" à l'échantillon , nous l'étudions à une température déterminée T. Pour ce faire, nous réglons la température de l'écran à une température légèrement inférieure à T et celle de l'échantillon à T. Ce réglage à deux étages permet d'avoir une puissance de régulation de l'échantillon très faible, ce qui augmente la sensibilité de notre mesure. Après quelques essais préliminaires, nous nous attachons à régler l'écart de température pour avoir une puissance de régulation de l'échantillon à peine supérieure à la variation qui intervient durant la relaxation. La mesure de la puissance relaxée au cours du temps se fait par l'intermédiaire de deux déterminations :

- une mesure de la puissance de régulation de l'échantillon au cours du temps quand l'échantillon est en situation hors équilibre.
- une mesure dans les mêmes conditions isothermes de la puissance de régulation en dehors de tout phénomènes de relaxation.

La puissance attribuée au phénomène recherché est obtenue par différence.

Compte tenu des constantes de temps thermiques choisies (I.3.1) et des dispositifs électroniques utilisés, la stabilité relative en température de l'échantillon et de l'écran dans la zone 1,5 K - 5 K est meilleure que 10^{-5} . La sensibilité de la mesure de puissance est de 0,01 μ W pour des mesures faites entre 10 s. et 10^4 s. Les puissances détectées sur les différents échantillons étudiés atteignent au maximum quelques micro-watts

pendant les premiers moments de la relaxation. La puissance de régulation est déterminée à partir de la mesure de la tension qui apparaît aux bornes de l'élément de chauffage fixé à l'échantillon ; cette mesure est suffisante car la résistance de cet élément à une variation relative inférieure à $3 \cdot 10^{-3}$ dans la zone de température utilisée. Cette tension est détectée à l'aide d'une acquisition de données toutes les 0,5 s. Un mini-calculateur couplé à l'acquisition effectue des moyennes avec ces mesures et les accumule en utilisant une séquence qui varie en fonction du temps d'examen et du nombre de points choisis pour définir la relaxation mesurée. Le tableau suivant donne un exemple de ce traitement.

Nb de points choisis	Durée choisie (en mn)	Nb de points	Temps sur lequel ils sont moyennés (en sec.)
100	10	20	2
		20	4
		20	6
		20	8
		20	10

Ce procédé permet de tenir compte de la décroissance de la relaxation au cours du temps et de donner de l'importance aux premières valeurs qui sont connues avec la plus grande précision. Hors de tout effet de relaxation (ou après un temps suffisamment long), la puissance de régulation à l'équilibre est obtenue en moyennant les mesures effectuées pendant une minute.

Note

Les résultats expérimentaux sont exprimés avec les unités suivantes :

- puissance thermique : μW $1 \mu W = 10 \text{ ergs/s}$
- énergie : Joule $1 J = 10^7 \text{ ergs}$
- aimantation :
 . μ_B : magnéton de Bohr avec $1 \mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ u.e.m.}$
 1 u.e.m. C.G.S. = 10^3 (u.mksA)

I.4. RESULTATS

Avant de commencer les mesures, nous avons vérifié qu'un échantillon d'or pur ne donnait aucune relaxation décelable quel que soit le cyclage magnéto-thermique réalisé, ce qui garantit que les effets détectés par la suite sur des verres de spins sont bien dus au comportement singulier de ces matériaux.

Détermination du temps de départ de la relaxation

Les premiers essais ont montré qu'un simple cyclage thermique sans modification du champ ne donnait pas d'effets de relaxation décelables. Par contre, dans la zone basses températures ($T < T_g$) toute modification du champ magnétique par rapport au champ dans lequel est refroidi l'échantillon entraîne une fourniture de puissance de la part de ce dernier. L'évolution se fait toujours vers un état de plus basse énergie.

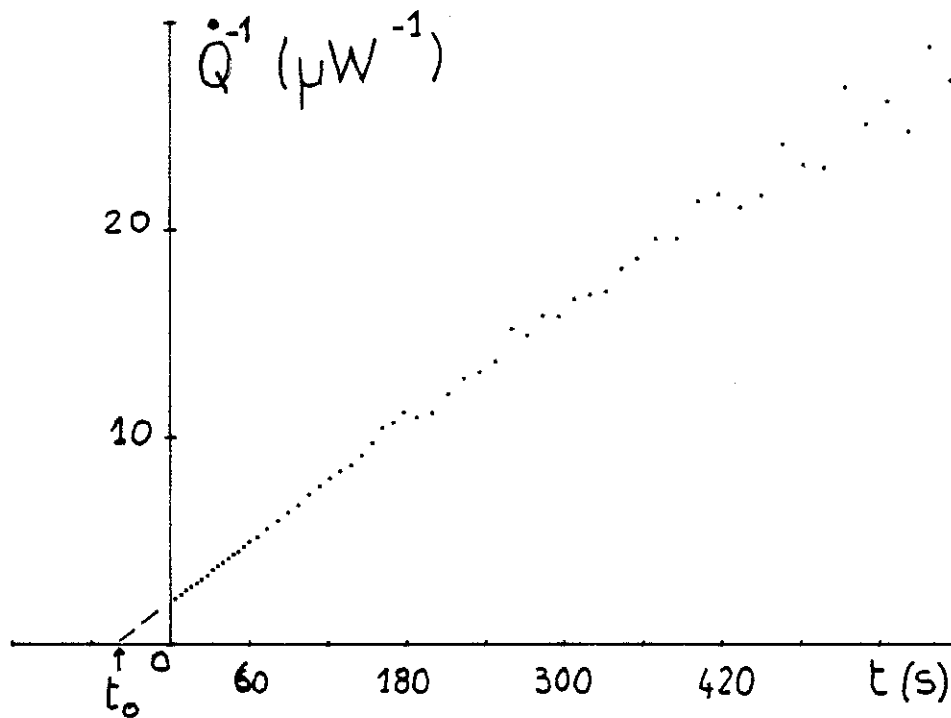
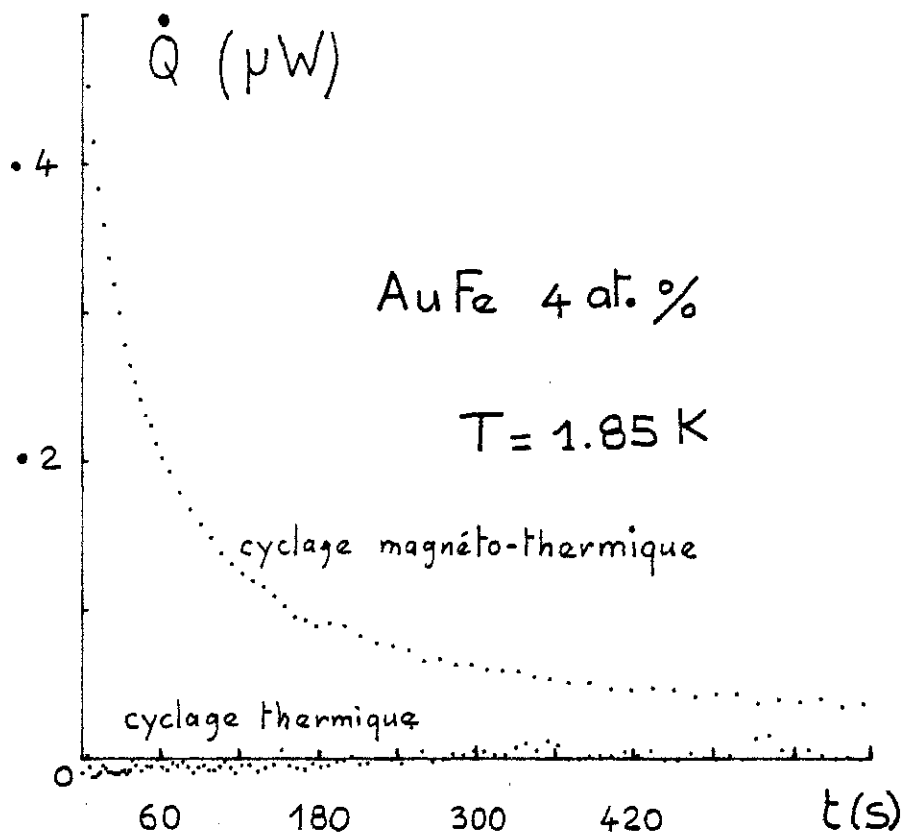
La figure n° 10 visualise ces deux situations. L'origine du temps est arbitraire et correspond au moment où l'expérimentateur décide que tous les équilibres des régulations sont atteints. En portant l'inverse de la puissance fournie en fonction du temps, nous obtenons une droite. L'existence de cette proportionnalité permet d'extrapoler les valeurs jusqu'à $1/Q = 0$ pour obtenir le véritable temps initial de la relaxation t_0 .

Devant le nombre important de paramètres dont nous disposions nous avons adopté généralement un cyclage magnétothermique bien déterminé pour l'ensemble des échantillons. Ce cyclage comporte un refroidissement de l'échantillon depuis des températures bien supérieures à T_g dans un champ magnétique capable de saturer l'aimantation rémanente suivi de la mesure des relaxations à champ nul.

I.4.1. Résultats obtenus sur l'échantillon Au Fe 4 at %

Ces résultats publiés à la fois en français aux Compte-rendus de l'Académie des Sciences et en anglais au Journal de Physique Lettres (20) portent sur les mesures de la relaxation énergétique. La publication suivante faite au Journal of Magnetism and Magnetic Materials montre clairement la liaison qui existe, dans cet échantillon, entre l'aimantation rémanente et l'énergie (35).

Fig. n° 10. Evolution de la puissance thermique relaxée par un Au Fe 4 at % au cours du temps. (masse échantillon : 10 g.)



PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Relaxation d'énergie dans un verre de spins AuFe 4 % à basses températures.* Note (*) de **Adrien Berton, Jacques Chaussy, Jacques Odin, Rammal Rammal, Jean Souletie et Robert Tournier**, présentée par Louis Néel.

Nous présentons les résultats de mesure du flux énergétique qui accompagne la relaxation de l'aimantation rémanente dans un verre de spins maintenu en situation isotherme. Ces résultats montrent que les barrières qui contrôlent cette relaxation vers l'état d'équilibre, séparent des niveaux d'énergie différents. Nous montrons qu'il est possible de relier les variations du flux énergétique à celles de l'aimantation rémanente.

We present measurements of the energy flux associated with the relaxation of the remanent magnetization in a spin glass at constant temperatures. The data show that the barriers which control this relaxation separate two levels with different energies. We show that it is possible to link the variations of the energy flux with those of the remanent magnetization.

INTRODUCTION. — Les propriétés dynamiques des verres de spins à basse température font l'objet actuellement d'un regain d'intérêt [1]. Sur le plan expérimental les phénomènes de relaxations dans divers verres de spins sont connus depuis longtemps [2] (aimantation rémanente, sauts d'aimantation, etc.). Les relaxations d'autres systèmes désordonnés tels que les verres ou les polymères sont bien contrôlées sur le plan expérimental [3]. Notre contribution, dans cette Note, consiste à étudier la relaxation isotherme de l'énergie d'un verre de spins à $T < T_g$ et de la comparer qualitativement au comportement des verres en dessous de la transition vitreuse.

PRINCIPE DE L'EXPÉRIENCE. — L'échantillon est relié par une fuite thermique à un bain d'hélium maintenu à 1,4 K. Il est possible de stabiliser la température de l'échantillon à des valeurs fixes entre 1,5 et 5 K. La stabilité relative de la température obtenue est meilleure que 10^{-3} . A l'équilibre, la puissance de chauffage doit compenser la puissance absorbée par la source froide. Toute puissance fournie ou absorbée au sein de l'échantillon se traduit par une modification de la puissance de régulation. Pour une constante de temps de fuite thermique de 0,3 s la sensibilité de notre appareil est de 0,01 μ W pour des temps de mesure compris entre 10 et 10^4 s.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. — Une relaxation énergétique isotherme est observée en champ magnétique nul sur un échantillon AuFe 4 % de 10 g chaque fois que les conditions expérimentales sont telles que le système possède une aimantation rémanente.

Si par contre l'échantillon est refroidi en dessous de T_g (20 K) en champ nul aucune relaxation n'est observée. De même, un échantillon d'or pur contenant moins de $4 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés magnétiques [4] ne présente pas de relaxation d'énergie mesurable quels que soient les chemins thermiques et magnétiques suivis.

Les résultats que nous allons discuter sont donc bien caractéristiques du verre de spins.

RÉSULTATS. — Les mesures que nous présentons ont été obtenues à partir du cas limite où l'aimantation rémanente est saturée. En pratique l'échantillon est refroidi depuis 30 K dans un champ magnétique de 25 kOe (suffisant pour saturer l'aimantation thermorémanente entre 1,5 et 5 K) jusqu'à la température du bain d'hélium (1,4 K). Le champ magnétique est alors supprimé en quelques minutes. Une première mesure du flux thermique fourni par l'échantillon en fonction du temps est alors faite en régulant la température à 1,65 K. Pour des temps assez longs (de l'ordre de 600 s) la puissance fournie devient comparable à la sensibilité de l'appareillage. En élevant la température de l'échantillon la relaxation de l'énergie en fonction du temps devient de nouveau mesurable.

La figure 1 représente les résultats des mesures obtenues à des températures successives dans un diagramme $1/\dot{Q}$ en fonction du temps de mesure ($\dot{Q}$ est la puissance fournie par l'échantillon). Ce diagramme met en évidence le comportement dominant en t^{-1} de ces relaxations (résultat déjà noté antérieurement [5]). Des déviations par rapport à ce comportement sont cependant observées aux températures élevées et aux temps longs.

Sur la figure 2 est reportée la puissance fournie par l'échantillon au temps 60 s pour les différentes températures de relaxation.

Ces résultats montrent de façon claire l'existence d'une relaxation lente d'énergie dans un verre de spins possédant une aimantation rémanente.

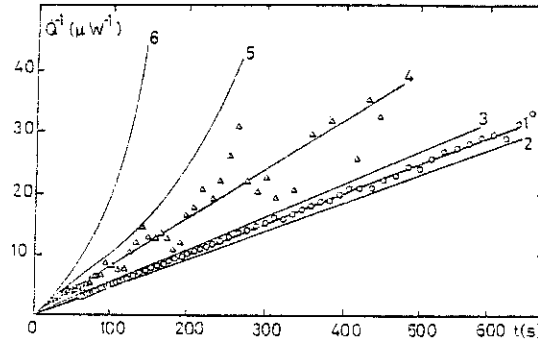


Fig. 1

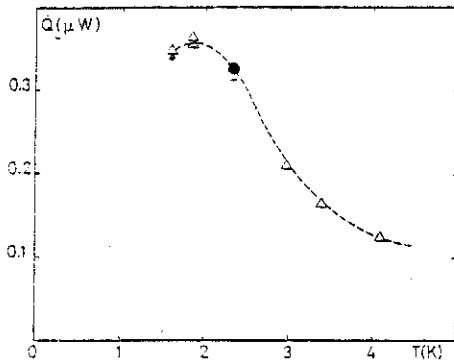


Fig. 2

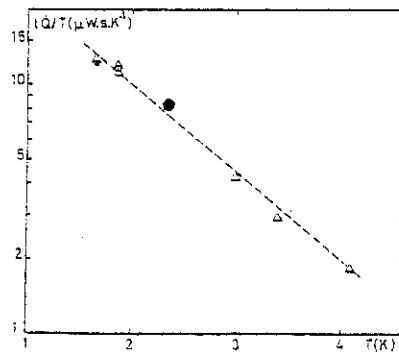


Fig. 3

Fig. 1. — Dépendance en temps de l'inverse de la puissance fournie à diverses températures par un échantillon d'AuFe 4 % de 10 g. (1) -1,65 K, (2) -1,87 K, (3) -2,34 K, (4) -2,98 K, (5) -3,3 K, (6) -4,15 K. Les lignes continues représentent les courbes moyennes obtenues à partir des points expérimentaux. ○, points expérimentaux de la courbe 1 représentant un cas à faible dispersion expérimentale; △, points expérimentaux de la courbe 4 représentant un cas à forte dispersion expérimentale.

Fig. 2. — Dépendance en température de la puissance fournie par l'échantillon AuFe 4 % de 10 g au temps; $t = 60$ s. ○ exp n° 1, △ exp n° 2, + exp n° 3, ● exp n° 4.

Fig. 3. — Dépendance en température de tQ/T pour un échantillon d'AuFe de 10 g au temps 60 s; ○ exp n° 1, △ exp n° 2, + exp n° 3, ● exp n° 4.

INTERPRÉTATION. — L'une des caractéristiques remarquables des systèmes désordonnés (verres, polymères, verres de spins...) réside dans leur aptitude à se maintenir dans des états hors équilibre thermodynamique à des échelles de temps inhabituelles. Les modèles phénoménologiques se ramènent toujours à reconnaître l'existence d'objets [6] (double puits de potentiel [7], nuages magnétiques [8], grains fins [9], clusters...) caractérisés par deux variables aléatoires indépendantes (barrière de potentiel V , écart énergétique w) largement distribuées.

Dans nos expériences le système verre de spins acquiert une énergie quand il parcourt le chemin magnétique et thermique $\mathcal{C}(H(t), T(t))$ et nous observons la variation temporelle de cette énergie à une température T donnée en champ nul. Dans l'hypothèse de processus de relaxation activés thermiquement le temps de relaxation τ associé à une hauteur de barrière V est donné par la loi d'Arrhénius :

$$(1) \quad \tau = \tau_0 \exp(V/k_B T),$$

τ_0 , temps de relaxation caractéristique du système.

Le temps de mesure t introduit une coupure dans les hauteurs de barrière

$$(2) \quad V_c = k_B T \ln(t/\tau_0).$$

Les objets ayant une barrière $V > V_c$ sont inobservables à l'échelle de temps t . L'énergie en excès dans le système à la température T et en champ nul est seulement fonction du chemin thermique suivi et du facteur V_c et s'exprime sous la forme générale

$$(3) \quad Q = f(\mathcal{C}, k_B T \ln(t/\tau_0)).$$

Il s'ensuit que le flux d'énergie s'écrit :

$$(4) \quad \dot{Q} = \partial Q / \partial t = (k_B T / t) f'(\mathcal{C}, k_B T \ln(t/\tau_0)).$$

En pratique dans les verres de spins $\ln t/\tau_0 \simeq 15$ et varie peu pour des temps de mesure raisonnables [2]. Donc, à température T constante, l'évolution du flux d'énergie $\dot{Q}$ en fonction du temps est en t^{-1} , ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux à basse température (fig. 1). Plus précisément $t\dot{Q}/k_B T$ est une fonction universelle de $k_B T \ln t/\tau_0$ pour un chemin thermique et magnétique donné. La figure 3 montre que les valeurs de $t\dot{Q}/T$ au temps 60 s varient exponentiellement avec T comme l'aimantation rémanente à saturation dans les verres de spins [8]. Pour avoir une expression précise de $\dot{Q}$, des hypothèses sur ces objets s'imposent (origine microscopique, distribution de V et w , etc.). Différents schémas sont possibles et conduisent à des résultats analogues. Dans les verres de spins, trois paramètres contrôlent un objet : la hauteur de barrière V , l'écart énergétique du double puits w et le moment magnétique Mg . En considérant V , w et Mg comme des variables indépendantes et dans la mesure où la distribution $P(w)$ est peu dépendante de w et de largeur supérieure à celle de V [10] il est facile d'obtenir le résultat suivant :

$$(5) \quad \dot{Q} = (k_B T / t) (M_R / \overline{Mg}),$$

où $\overline{Mg}$ désigne le moment moyen d'un objet et M_R l'aimantation rémanente à saturation.

Il serait possible d'expliquer l'existence de M_R par la seule distribution des hauteurs de barrière (double puits symétriques); par contre, pour interpréter l'existence de $\dot{Q}$ il est nécessaire d'y associer la distribution des écarts énergétiques. Le comportement de $\dot{Q}$ en t^{-1} et non en exponentiel de t montre clairement l'existence d'une distribution large de ces écarts. Sous sa forme actuelle le modèle proposé contient les mêmes ingrédients que les modèles largement utilisés dans la description de l'état vitreux ([6], [7]). Cette similitude révèle la nature des excitations basse énergie dans les systèmes désordonnés qui se traduit par une distribution $P(w)$ plate à l'échelle de $k_B T$.

En pratique l'aimantation rémanente à saturation suit expérimentalement une loi de la forme ([2], [11], [8]) :

$$(6) \quad M_R = M_0 \exp(-(T/T_0) \ln(t/\tau_0)) \equiv M_0 (t/\tau_0)^{-T/T_0}.$$

En posant $T_m = T_0 / \ln(t/\tau_0)$ il vient en utilisant (5) et (6) :

$$(7) \quad M_R = M_0 \exp(-T/T_m) = (t\dot{Q}/k_B T) \overline{Mg}.$$

La formule (7) donne une expression de $\dot{Q}$ et de M_R en fonction de T_m et montre que $\dot{Q}$ passe par un maximum à T_m ce qui est observé expérimentalement (fig. 2). Elle annonce également la variation exponentielle de $\tau \dot{Q}/T$ en fonction de la température. Des mesures de relaxation de l'aimantation rémanente faites dans les mêmes conditions expérimentales [12] vérifient (7) et permettent d'apprécier l'aimantation moyenne d'un objet $\overline{M_g} \sim 95 \mu_B$ en accord avec [2] et [13]. Il faut ajouter qu'une expérience de simulation [14] donne des valeurs cohérentes avec nos résultats.

CONCLUSION. — Nous avons montré l'existence de relaxation d'énergie dans un verre de spins à basse température. A l'échelle de la sensibilité de notre appareillage, ce phénomène n'est observé que dans les échantillons qui possèdent une aimantation rémanente.

La loi $\dot{Q} \sim \tau^{-1}$ a été vérifiée clairement.

Nos mesures font apparaître immédiatement deux différences avec les verres ordinaires et les polymères :

- dans les verres de spins les processus activés thermiquement sont dominants à basse température tandis que dans les verres ce sont les processus « tunnel » qui dominent ([6], [7]);
- dans la région de la transition vitreuse d'un verre ou d'un polymère la distribution des temps de relaxation est très étroite alors que pour un verre de spins le spectre est très large à cause des distributions très larges des hauteurs de barrière et des écarts énergétiques.

La version anglaise paraîtra dans le Journal de Physique-Lettres du 1^{er} août 1979.

(*) Remise le 21 mai 1979 et acceptée, après révision, le 2 juillet 1979.

- [1] A. BLANDIN, *J. Phys. Colloq.*, 39, 1978, p. C 6-1499; J. SOULETIE, *J. Phys. Colloq.*, 39, 1978, p. C 2-3.
- [2] J. L. THOLENCE, *Thèse d'État*, Université de Grenoble, 1973; R. TOURNIER, *Thèse d'État*, Université de Grenoble, 1965.
- [3] A. J. KOVACS, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 1963, p. 394; A. J. KOVACS, *Rheologica Acta*, 5, 1966, p. 262; J. BOURDARIAT, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. ISNARD et J. ODIN, *Polymer.*, 14, 1973, p. 167.
- [4] B. TISSIER, Communication personnelle.
- [5] G. J. NIEUWENHUIJS et J. A. MYDOSH, *Physica*, 86-88 B, 1977, p. 380.
- [6] R. RAMMAL, *Thèse*, Université de Grenoble, 1977.
- [7] P. W. ANDERSON, B. I. HALPERIN et C. M. VARMA, *Philosophical Magazine*, 25, 1972, p. 1; W. A. PHILIPS, *J. Low Temp. Phys.*, 7, 1972, p. 351.
- [8] F. HOLTZBERG, J. L. THOLENCE et R. TOURNIER, *Amorphous Magnetism II*, édité par Plenum Press, New York, 1977, p. 155.
- [9] L. NÉEL, *Annales de Géophysique*, 5, 1949, p. 99; L. NÉEL, *J. Phys. Soc. of Japan*, 17 B 1, 1962, p. 676.
- [10] J. J. PRÉJEAN et J. SOULETIE (à paraître).
- [11] J. J. PRÉJEAN, *J. Phys. Colloq.*, 39, 1978, p. C 6-907.
- [12] A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, J. J. PRÉJEAN, R. RAMMAL, J. SOULETIE et R. TOURNIER (à paraître). La dépendance en temps que nous avons mesurée diffère de celle obtenue par extrapolation de [2]. Il faut noter que dans la référence [2] la procédure expérimentale est différente, que le champ magnétique utilisé ici est probablement insuffisant pour saturer complètement la rémanente et que notre échantillon est resté un an à la température ambiante.
- [13] V. CANELLA et J. MYDOSH, *Phys. Rev.*, B 6, 1972, p. 4220.
- [14] K. BINDER et R. STAUFFER, *Phys. Lett.*, 57 A, 1976, p. 177.

Centre de Recherches sur les très basses températures,
C.N.R.S. (associé à l'Université scientifique et médicale de Grenoble),
B.P. n° 166 X, 38042 Grenoble Cedex,
et Laboratoire d'Électrotechnique E.N.S.I.E.G.
(E.R.A. 534 du C.N.R.S.), B.P. n° 46, 38042 Saint-Martin-d'Hères.

MAGNETIZATION AND ENERGY RELAXATIONS IN SPIN GLASS AuFe 4 at% BELOW T_g

A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN*, J. J. PREJEAN, R. RAMMAL, J. SOULETIE and R. TOURNIER

CRTBT-CNRS (associated USMG), B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

We present data on AuFe 4% showing: a relaxation of the saturated remanent magnetization significative of a wide distribution of barriers; an associated energy relaxation implying that the barriers separate levels of different energies; a time-temperature correlation of these relaxations which implies thermally activated processes.

We present the results of measurements of the isothermal relaxation of the saturated remanent magnetization M_{RS} and of the associated energy flow $\dot{Q}$ in spin glass AuFe 4 at% at $T < T_g \approx 20$ K. The sample is cooled from $T > T_g$ down to $T_1 = 1.4$ K in a field (25 kOe) sufficient to saturate the thermoremanent magnetization. The field is then removed at $T = T_1$. Next the temperature is raised up to $T_1 > T_i$ at a time which establishes the origin in the measurement of the relaxation of M_{RS} and of $\dot{Q}$ vs. time t . After about one hour of observation the energy flow $\dot{Q}$ becomes of the order of the sensitivity ($0.01 \mu W$) of our detection. The temperature is then raised to $T_2 \approx 1.2 T_1$ and the relaxations of M_{RS} and $\dot{Q}$ are studied at T_2 . Figs. 1 and 2 show that M_{RS} varies like $\log t$ [1, 2] and $\dot{Q}$ like t^{-1} [3, 4] at different temperatures T_1, T_2 , etc. No relaxation is observed on a pure Au sample whatever its history. In contrast the relaxation of M_{RS} and $\dot{Q}$ is always associated with a variation of the applied field with respect to the value in which the sample has been cooled. These observations lead to the following remarks: there are objects (clusters, clouds, etc.) carrying a magnetic moment which have a slow evolution towards "equilibrium" indicative of the existence of very high potential barriers W . These barriers W separate configurations of different energies as shown by the existence of a $\dot{Q}$. These remarks lead us to adopt the picture of asymmetric double well potentials characterized by a barrier height W (which fixes the time scale) and an energy splitting ε . The nonexponential relaxation of M_{RS} and of $\dot{Q}$ shows that there is a wide distribution of the barriers W and of the splittings ε . This is not unexpected in a disordered system where no special value of the energy is anticipated. The evolution of the saturated remanent magnetization can be described

*Also with Laboratoire d'Electrotechnique ERA 534 of CNRS.

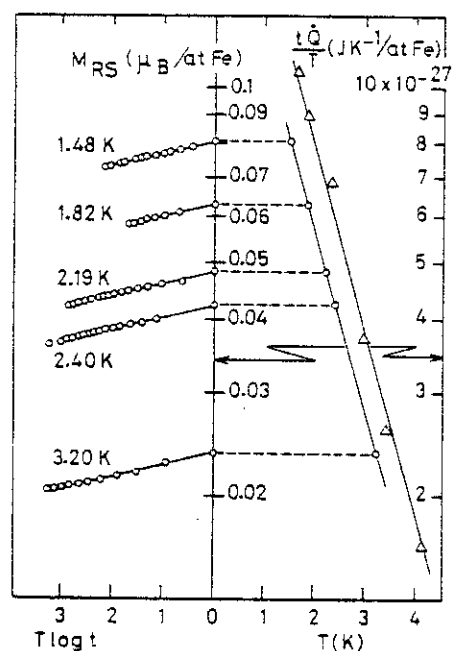


Fig. 1. Left: remanent magnetization versus $T \log t$ (t in minutes) at various temperatures for AuFe 4% at. Right: temperature dependence of M_{RS} (O) and of $t\dot{Q}/T$ (Δ) at $t = 60$ s for AuFe 4 at%.

in terms of the reduced variable $T \ln(t/\tau_0)$ (fig. 1) with $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s. This particular time-temperature dependence occurs because of a cut off at $W_c = kT \ln(t/\tau_0)$ which limits (in an activated process) the barriers which can be observed at a temperature T on the scale of the measuring time t .

An object will therefore have to cross a barrier $W - \varepsilon$ to reach "equilibrium". Let $\bar{M}_g$ be an average value of the moment of an object. If $\mathcal{P}(\varepsilon)$ and $P(W)$ are the distributions of the energies ε and of the barrier heights W , we can write the saturated remanent magnetization M_{RS} and the

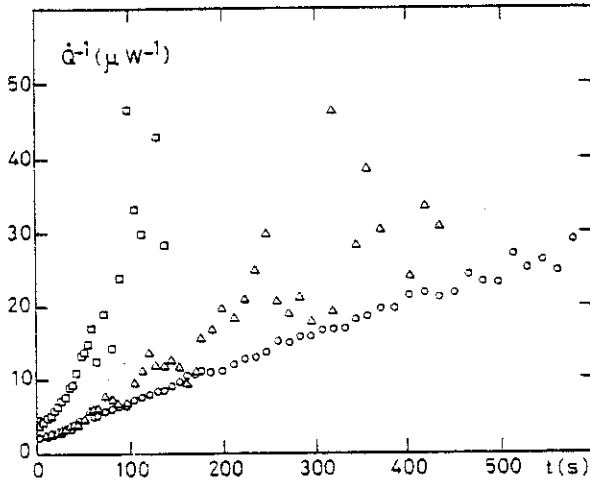


Fig. 2. Time dependence of reciprocal power delivered by a 10 g AuFe 4 at% sample at various temperatures: (O) 1.65 K; (Δ) 2.98 K; ($\square$) 4.1 K.

stored energy Q as:

$$M_{RS} \approx \int_0^\infty P(W) dW \int_0^\infty \mathcal{P}(\varepsilon) d\varepsilon \bar{M}_g \times \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

$$Q = \int_0^\infty P(W) dW \int_0^\infty \mathcal{P}(\varepsilon) \varepsilon [\exp(-t/\tau)] d\varepsilon, \quad (2)$$

where for an activated process $\tau = \tau_0 \exp((W - \varepsilon)/kT)$. The same cut-off argument as above implies:

$$M_{RS} = \bar{M}_g \int_{W_c}^\infty P(W) dW \int_0^{W-W_c} \mathcal{P}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3)$$

$$Q = \int_{W_c}^\infty P(W) dW \int_0^{W-W_c} \varepsilon \mathcal{P}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4)$$

Derivating under the integrand the expression for the energy one obtains:

$$\dot{Q} = \frac{kT}{t} \int_{W_c}^\infty P(W) (W - W_c) \mathcal{P}(W - W_c) dW. \quad (5)$$

Inasmuch as $\mathcal{P}(\varepsilon)$ does not vary too much on the scale of the variations of $W - W_c$ it is easy to see that $\dot{Q}$ and M_{RS} are related by:

$$\dot{Q} = (kT/t) M_{RS} [T \ln(t/\tau_0)] / \bar{M}_g, \quad (6)$$

which justifies the leading term in t^{-1} of the energy flow relaxation seen in fig. 2. The validity of this equation is better seen in fig. 1 where the variations of $t\dot{Q}/kT$ are compared to those of M_{RS} . We obtain for the average moment of an object $\bar{M}_g \approx 95\mu_B$ which compares with previous independent estimations.

The results of fig. 1 are well approximated by a law [2]:

$$M_{RS}(T, t) / M_{RS}(0) \approx \exp(-T/T_0 \ln(t/\tau_0)) = (t/\tau_0)^{-T/T_0}, \quad (7)$$

with $T_0 = 49 \text{ K} \approx 2.5 T_g$. It is remarkable that the saturated remanent magnetization (and therefore the energy) seems to follow a power law $M_{RS}(t) \sim Q(t) \sim t^{-a}$ where the exponent $a = T/T_0 \sim 0.4 T/T_g$ is linear in temperature. Except for a difference in the numerical factor, this is in agreement with results of numerical simulation [5] on simplified models of spin glasses yielding in the vicinity of T_g , $a \approx (d/4) T/T_g$ in dimension d . This unusual behavior is indicative of the importance of the fluctuations over all the domain $T < T_g$. Exponents linear in temperature have been derived in the ferromagnetic xy model [6] through a correct treatment of the transverse spin fluctuations. It is to be feared that, like for this case, the search for a solution of the spin glass problem will have to go through a description of the defects and of the textures (the objects?) which would characterize an eventual new phase.

References

- [1] F. Holtzberg, J. L. Tholence and R. Tournier, in: *Amorphous Magnetism II*, eds. R. A. Levy and R. Hasegawa (Plenum Press, New York and London, 1977) p. 155.
- [2] J. J. Prejean, *J. de Phys. Colloq.* 39 (1978) C6-907.
- [3] G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, *Physica* 86-88B (1977) 880.
- [4] A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal, J. Souletie and R. Tournier, *Compt. Rend. Acad. Sci. and J. Phys. Lett.*, to be published.
- [5] K. Binder and R. Stauffer, *Phys. Lett.* 57 A (1976) 177.
- [6] S. Miyashita, H. Nishimori, A. Kuroda and M. Suzuki, *Progr. Theor. Phys.* 60 (1978) 1669.

L'interprétation de ces résultats a été faite à l'aide d'un modèle phénoménologique basé sur l'existence de systèmes à deux niveaux. L'existence des relaxations énergétiques associées aux relaxations d'aimantation rémanente constitue une preuve expérimentale de l'existence d'un écart énergétique entre les deux niveaux.

En terme du modèle développé en I-2, nous voyons que les coefficients a et b qui interviennent dans les exponentielles de l'énergie et de l'aimantation sont identiques pour cet échantillon (Publication I.B; fig. 1).

I.4.2. Etudes sur $\text{Au Fe 6 at \%}$

Il nous a semblé nécessaire de confirmer les résultats précédents par l'intermédiaire du même système d'alliage dilué et de mettre en évidence l'influence de la concentration sur les résultats. Au cours de ce travail, nous avons pensé que la situation hors équilibre visualisée par les relaxations pouvait donner lieu à des effets "apparents", au niveau d'une mesure physique, analogues à ceux qui sont bien connus dans les verres et les polymères (18) (19). Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique de l'alliage $\text{Au Fe 6 \%}$ après avoir saturé son aimantation rémanente. L'ensemble de ces résultats est présenté dans la publication qui suit.

Donnez le si,
 Il pousse un if.
 Faites le tri,
 Il naît un arbre.
 Jouez au bridge et le pont s'ouvre.

.....

Boris VIAN

(Donnez le si)



Solid State Communications, Vol.37, pp.241-245.
Pergamon Press Ltd. 1981. Printed in Great Britain.

APPARENT SPECIFIC HEAT OF A SPIN GLASS (Au Fe 6 at %) IN PRESENCE OF A REMANENT MAGNETIZATION AND ASSOCIATED ENERGY AND MAGNETIZATION RELAXATIONS*

A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, J. Peyrard, J.J. Prejean and J. Souletie

C.R.T.B.T. (associated U.S.M.G.) - C.N.R.S., B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France.

(received 31 October 1980 by L. F. Bertaut)

We present measurements of the relaxations of the remanent magnetization and of the energy flux on the same samples of Au Fe spin glass (4 at % and 6 at %) at several temperatures below the temperature T_G of the susceptibility cusp. The observed relaxations can be expressed in terms of the unique composite variable $T \ln t/\tau$ which implies the existence of thermally activated asymmetrical double well potentials. A consequence of this observation is the existence of a time and temperature contribution to the specific heat which is investigated directly and compared with expectation.

1. Energy and Remanent Magnetization relaxation in Au Fe system.

1.1. Experimental procedure.

The sample is cooled from $T \gg T_G$ (T_G is the temperature of the maximum of the susceptibility) down to the lowest temperature T_0 that can be obtained in our apparatus (1.4 K) in a magnetic field H_0 which is subsequently withdrawn at T_0 . Then the temperature is raised, step by step, to increasing values $T_1, T_2 \dots T_n \dots$. When the temperature T_n is reached at time t_{in} , we measure as a function of time $t_n = t - t_{in}$, the power $\dot{W}(T_n)$ which it is necessary to supply to the sample in order to maintain its temperature T_n constant.

If $H_0 = 0$ (i.e. in a zero field cooling process), this power $\dot{W}(T_n)$ is found to be time-independent (within our accuracy): $\dot{W}(T_n) = \dot{W}_0(T_n)$.

If $H_0 \neq 0$, $\dot{W}(T_n)$ is found to be time-dependent (1,2): $\dot{W}(T_n) = \dot{W}_n(T_n, t_n)$.

The magnetization measurements performed in the same sample with the same experimental procedure show, if $H_0 \neq 0$, the presence of a remanent magnetization which decreases in time with a pseudologarithmic behaviour (3). We are now in possession of an experimental determination of the energy flux $\dot{Q}(T_n, t_n) = \dot{W}_0(T_n) - \dot{W}_n(T_n, t_n)$ which is associated with the presence of a remanent magnetization. The positive sign of $\dot{Q}$ demonstrates unambiguously that the sample relaxes to a state of lower energy.

The data presented here are obtained in the following way: we apply a cooling field H_0 , sufficient to saturate the remanent magnetization. At T_0 , H_0 is decreased sufficiently slowly to avoid any unwanted heating due to the eddy currents. When T_n is reached, we can measure $\dot{W}(T_n)$ for $t_n > 5s$. After about 10 minutes, the time dependence of $\dot{W}_n(T_n, t_n)$ becomes unnoticeable within our accuracy. Then a new temperature step is performed and a new relaxation $\dot{Q}(T_{n+1}, t_{n+1})$

is measured (fig. 1).

1.2. Experimental data

We present results of isothermal measurements of energy flux and saturated remanent magnetization obtained with two Au Fe samples (Au Fe_{4%}, Au Fe_{6%}) which confirm our previous work (2). Fig. 2 shows the presence of a t_n^{-1} dominant term in the relaxation $\dot{Q}$. The data relative to the magnetization M_{rs} measured in the same experimental condition are shown on fig. 3 in $\ln M_{rs}$ ($t_n = 60s$) vs T_n and $\ln M_{rs}(T_n, t_n)$ vs $T_n \ln t_n$ diagrams already used in previous papers (2,3,4).

On fig. 4, we compare the magnetization data $M_{rs}(T_n, t_n = 60s)$ and the values of $t_n \dot{Q}/T_n$ ($T_n, t_n = 60s$) for different temperatures T_n for the two samples Au Fe_{4%} and Au Fe_{6%}. In this system, the correlation between the energy relaxation and the magnetization relaxation can be expressed very easily in the temperature range we studied by:

$$\frac{t_n \dot{Q}(T_n, t_n)}{T_n} \propto M_{rs}(T_n, t_n)$$

The magnetization relaxations can like the energy relaxations be expressed in terms of the unique variable $T \ln t/\tau_0$

$$M_{rs} = M_0 \exp \left(- \frac{T}{T_0} \ln \frac{t}{\tau_0} \right) \quad (1)$$

(see fig. 3)

$$\frac{t_n \dot{Q}(T_n, t_n)}{T_n} = \dot{Q}(T_n, t_n) \times \frac{d}{dt} \left(T_n \ln \frac{t}{\tau_0} \right)^{-1}$$

$$\propto \exp \left(- \frac{T}{T_0} \ln \frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2)$$

* This work is a part of the thesis of J.O. who is also with the Lab. Electrotechnique ERA 534 C.N.R.S.

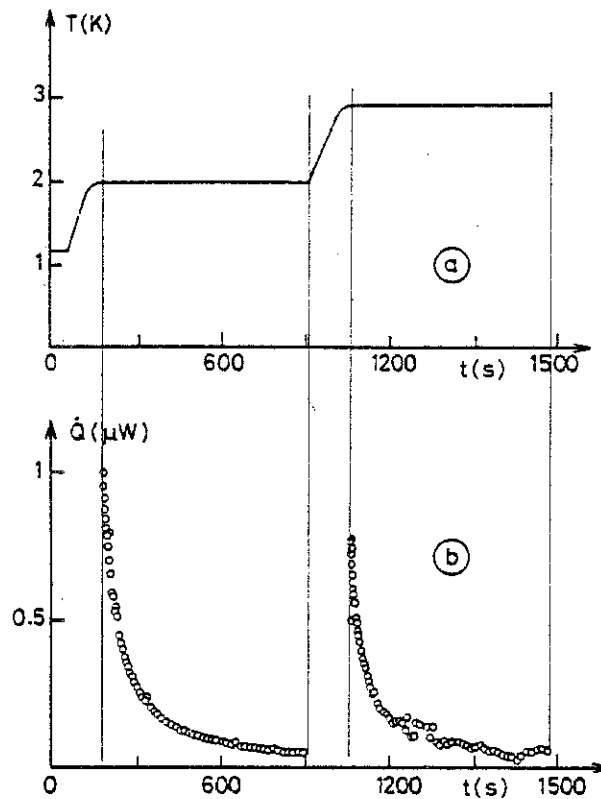


Fig. 1 - a. The temperature profile obtained with our experimental increase of temperature step by step.

b. The corresponding energy flow $\dot{Q}$ provided by our sample (Au Fe 6 at % weight = 9.5 g) in presence of a saturated remanent magnetization.

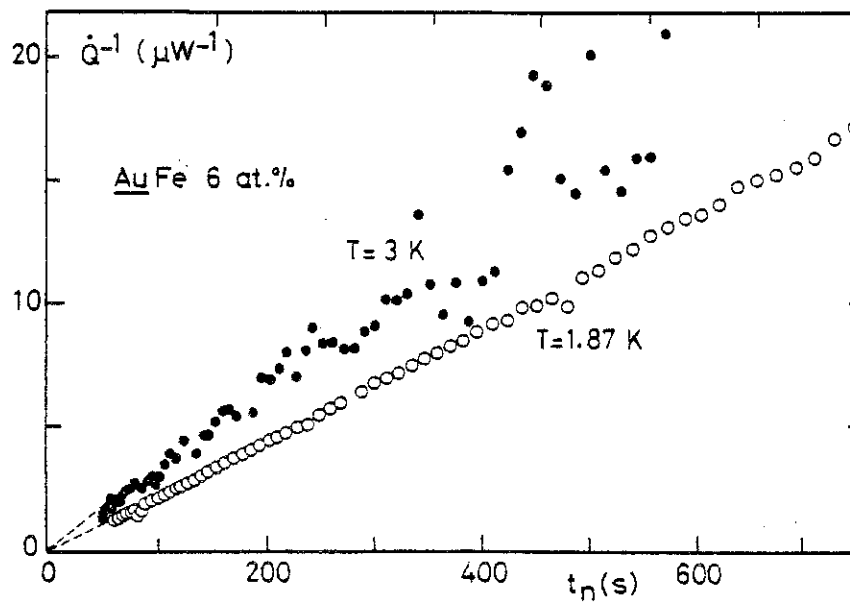


Fig. 2 - Time dependence of the reciprocal energy flow $\dot{Q}^{-1}$ provided by our Au Fe 6 at % sample.

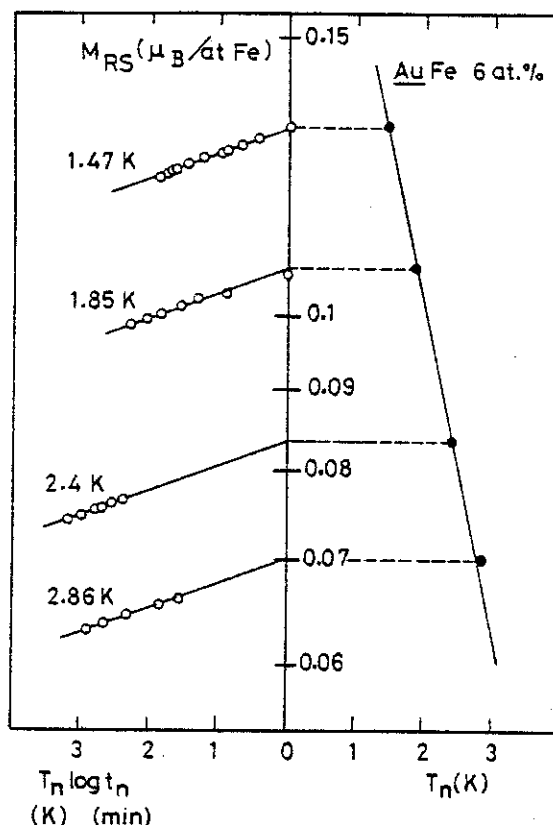


Fig. 3 - Evolution of thermoremanent magnetization (saturated at 1.4 K and then heated by steps) (see text) in terms of the time t_n spent at the corresponding temperature T_n . Left side :

$$\ln M_{rs}(T_n, t_n) = \ln M_{rs}(T_n, t_n = 1 \text{ min}) - T_n/T_0 \ln t_n \text{ with } T_0 = 70 \text{ K,}$$

$$\text{right side : } \ln M_{rs}(T_n, t_n = 1 \text{ min}) = \ln M_0 - T_n/T_0.$$

These results can be condensed in the unique expression :

$$M_{rs} = M_0 \exp \left((-T_n/T_0) \ln (t_n/\tau_0) \right) \text{ with } \tau_0 = 10^{-13} \text{ s.}$$

This is a consequence of the Arrhenius law and implies the existence of thermally activated processes⁽⁴⁾. A direct manifestation of the effect of the composite variable $T \ln t/t_0$ is seen in the reactivation of the isothermally measured $\dot{Q}(t)$ curve (see fig. 1): the effect of increasing the temperature from T_1 to T_2 can be understood as having the time flowing faster. Conversely a temperature decrease can be understood as having the time flowing slower and the relaxations are blocked.

2. Consequences for the Specific Heat

In an ideal adiabatic experiment the temperature of the sample is raised from a constant temperature T to a constant temperature $T + \Delta T$ when a controlled energy ΔW is externally provided and the specific heat is defined as $C_p(T) = \Delta W/\Delta T$.

In practice there is always an additional positive or negative drift of the temperature, the influence of which is accounted for by extrapolation from the high and low temperature "equilibrium" regimes to the range where the energy ΔW is applied.

The zero field cooled Au Fe 6% sample was found to follow this behaviour.

The temperature dependence of its specific heat is shown on fig. 5: the contribution of the Au matrix is represented below the temperature axis so that the magnetic contribution associated with the impurities appears in positive units. The magnetic contribution exhibits the well known T behaviour with the slight curvatures which were recently associated with an additional T^2 term⁽⁵⁾.

The field cooled sample, after the field H_0 has been withdrawn, provides an uncontrolled heat input ΔQ as discussed in chapter 1. This has the following consequences :

- the temperature of a perfectly isolated sample would steadily increase (under the influence of ΔQ). This in turn would determine enhanced relaxations and the process would stop only after all the energy stored in the sample has relaxed. No specific heat determination is possible below the corresponding temperature.
- the situation is even worst in the presence of external steady heat inputs which would acce-

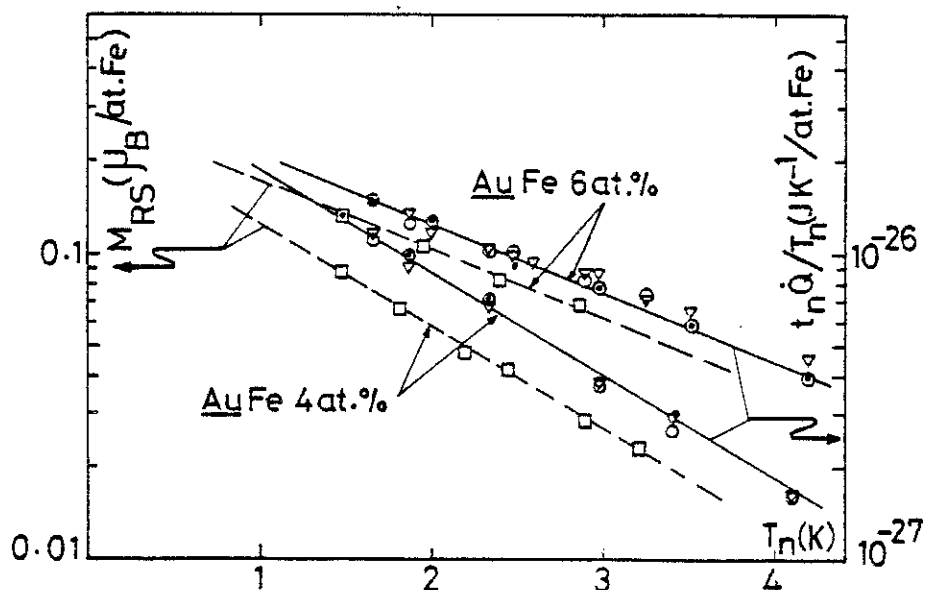


Fig. 4 - The temperature dependences of M_{RS} ($T_n, t_n = 1$ min) and $t_n \dot{M}/T_n$ ($T_n, t_n = 1$ min) are compared for both samples Au-Fe 6 at.% and 4 at.%.

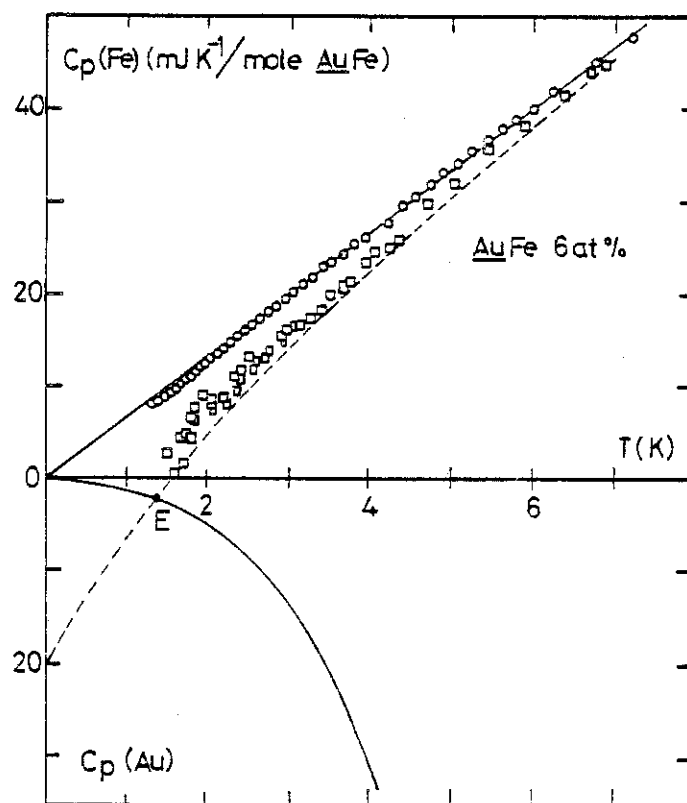


Fig. 5 - The impurity contribution $C_p(\text{Fe}) = C_p(T) - C_p(\text{Au})$ for the zero field cooled sample (o) and the apparent impurity contribution $C_p(\text{Fe})_{\text{app}} = C_p(T)_{\text{app}} - C_p(\text{Au})$ in the presence of a remanent magnetization saturated at 1.4 K ($\square$) are shown vs. T on the upper part of the figure. The lattice contribution $C_p(\text{Au})/\text{mJ.K}^{-1} = 0.694 T + 0.44 T^3$ is shown on the lower part of the figure. The calculated impurity to the apparent specific heat is represented by a dashed curve.

lerate the process.

c) on the contrary the energy relaxations can be blocked in the time scale of the experiment if the temperature of the sample is decreased below the maximum temperature T_{m_0} to which the sample has been raised in its previous history (chapter 1). Experimentally this is realised by voluntarily increasing the link of the sample with the cold source.

d) any controlled heat input ΔW limited in time and sufficient to raise the temperature over T_{m_0} initiates a transitory regime of relaxations whose ultimate stage is a quasi equilibrium situation similar to the one described above (c).

The corresponding temperature profile is seen on the fig. 6. For each temperature step we have :

$$C_p(T) \Delta T = \Delta W + \Delta Q(T(t), t)$$

So that an apparent specific heat is determined such that

$$C_p(T)_{app} = \frac{\Delta W}{\Delta T} = C_p(T) - \frac{\Delta Q(T(t), t)}{\Delta T} \\ = C_p(T) - \Delta C_p \quad (3)$$

$\Delta Q(T(t), t)$ is the energy due to the relaxations in the regime where they are not blocked i.e. between T_{m_0} and the new maximum T_{m_1} . This quantity can be estimated using equation (2) as

$$\Delta C_p = \frac{\Delta Q(T(t), t)}{\Delta T} = \frac{\frac{dQ}{dT} (T_{m_1} - T_{m_0})}{\Delta T}$$

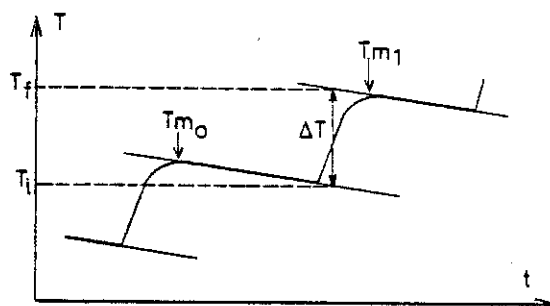


Fig. 6 - The temperature profile in our specific heat experiment in presence of energy relaxations.

$$= \frac{(T_{m_1} - T_{m_0}) \frac{\ln t/\tau_0}{T_0} \exp \left[-\frac{T}{T_0} \ln \frac{t}{\tau_0} \right]}{\Delta T} \quad (4)$$

Fig. 5 shows (dashed line) that the calculated temperature dependence of the magnetic contribution of the apparent specific heat using the experimental data $C_p(T)$ and eq. 4 (where the parameters are determined from the results of chapter 1 for a measurement time $t = 5$ min) is in reasonable agreement with our directly determined experimental data. Notice on the Eq. (3) that $C_p(T)_{app}$ becomes nul when $C_p(T) = \Delta C_p$ for a finite time and a finite temperature (point E of fig. 6). At this point the system produces by its relaxations an energy which is equal to its total enthalpy.

Conclusion

We have observed in the Au Fe system, energy relaxations associated with the well known relaxations of the remanent magnetization. The results can be analyzed in the frame of the classical two-level-systems picture and confirm the ability of this model to describe the phenomenology of dynamical effects in spin glasses. In the presence of a remanent magnetization we can estimate from our data a time and temperature (and procedure) dependent correction to the specific heat which compares with the directly determined contribution.

REFERENCES

1. NIEUWENHUIS G.J. and MYDOSH J.A., Physica 86-88 B (1977) 880.
2. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, R. RAMMAL, J. SOULETIE and R. TOURNIER, J. Phys. Lett. 40 (1979) 391 et C.R. Acad. Sci. 289 (1979) B-49.
3. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, J.J. PREJEAN, R. RAMMAL, J. SOULETIE and R. TOURNIER, J. Mag. Mat. 15-18 (1980) 203.
4. J.J. PREJEAN, J. Phys. Coll. 39 (1978) C6-907.
5. J.J. PREJEAN, thèse Etat, Université de Grenoble (1980)
6. J.J. PREJEAN and J. SOULETIE, to appear in J. Phys. 41, Nov. 1980
7. W.H. FOGLE, J.C. HO and N.E. PHILLIPS, J. Phys. Coll. 39 (1978) C6-901.
8. D.L. MARTIN, Phys. Rev. B 21 (1980) 1902.

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

- le comportement de l'énergie de relaxation reste relié à celui de l'aimantation (même facteur exponentiel en température) pour le système Au Fe.

- les mesures de chaleur spécifique faites en situation hors équilibre ont nécessité une procédure particulière car il s'agissait d'une méthode adiabatique. Les autres procédés qui utilisent une liaison thermique entre l'échantillon et la source froide ne permettent pas d'accéder à ce type de mesure. Il faut noter que comme toute quantité "apparente", la courbe obtenue n'a de sens qu'assortie de "l'histoire" de l'échantillon avant et en cours de mesure. En toute rigueur, une telle mesure est impossible à envisager dans une situation parfaitement adiabatique puisque l'échantillon qui se trouve en situation hors équilibre va relaxer de l'énergie tant que ne sera pas atteint l'équilibre thermodynamique.

I.4.3. Etudes sur un échantillon de Cu Mn

Au vu des résultats précédents, on pouvait se demander si les relaxations énergétiques existaient dans tous les verres de spins ou si dans les alliages Au Fe elles ne pouvaient pas être reliées à l'existence du couplage entre le système d'impuretés et la matrice (36). Ce couplage peut être apprécié par l'intermédiaire de la plus ou moins grande facilité qu'il y a à retourner l'aimantation rémanente acquise. Dans les alliages Au-Fe, ce retournement ne peut se faire qu'en appliquant un champ magnétique inverse aussi grand que celui qui a servi à construire la rémanente. Il faut d'abord détruire l'aimantation rémanente établie avant de la reconstruire dans la direction opposée. Par contre, dans un autre alliage dilué, le cuivre - manganèse, l'aimantation rémanente préfère se retourner globalement en faible champ magnétique inverse. Ce comportement typique a été bien étudié par P. Monod et J.J. Préjean (37) (38).

Si l'aimantation change brusquement de sens pour une valeur déterminée et assez faible du champ magnétique inverse, c'est que le réseau de l'échantillon n'exerce pas un couple suffisant sur l'aimantation pour la maintenir dans la position initiale. Il existe donc, dans les échantillons de Cu Mn, un très faible couplage système d'impuretés magnétiques - matrice. L'étude des relaxations énergétiques s'imposait sur ce type d'échantillon pour que l'on puisse les relier ou non à ce couplage. Nous avons choisi un Cu Mn 5 at % (masse : 5,5717 g) pour avoir un échantillon avec $T_g \approx 30$ K proche des valeurs des échantillons Au Fe précédemment étudiés. Parallèlement aux mesures de relaxations que nous allons présenter, un important travail a été fait sur les mesures d'aimantation de ce même échantillon par J.J. Préjean. Nous ferons chaque fois la comparaison entre les deux approches expérimentales. Après une étude des relaxations en champ magnétique nul, nous nous sommes intéressés aux relaxations induites par des variations de champ à température fixe. Nous avons enfin observé l'aspect énergétique associé au retournement de l'aimantation.

I.4.3.a. Relaxations magnétiques et énergétiques à champ nul après cyclage magnéto-thermique

Au cours de cette étude, nous avons adopté, pour notre échantillon, un cyclage conforme à celui utilisé pour l'étude de Au Fe (I.4.1). Le déroulement est le suivant : (Fig. n° 11)

- Application à l'échantillon d'un champ magnétique de 26 kG à $T = 40 \text{ K} > T_g$, (qui sature l'aimantation rémanente : M_{RS}).
- Refroidissement sous 26 kG jusqu'à la plus basse température du montage (1,3 K),
- Suppression du champ à cette température,
- Etude des relaxations en température croissante. Mesure de $\dot{Q}$ en fonction du temps.

A titre de contrôle, nous avons commencé par effectuer un cyclage thermique seul (passage de 40 K à 1,3 K, $H = 0$) suivi d'une mesure de $\dot{Q}$ à 1,65 K, $H = 0$ et nous avons obtenu l'enregistrement (a) de la fig. n°12 . En réalisant le cyclage magnéto-thermique, nous obtenons la courbe (b) qui montre que l'effet énergétique existe bien dans Cu Mn de la même façon que dans Au Fe, ce qui élimine l'hypothèse d'une liaison entre la relaxation énergétique et le couplage aimantation rémanente - réseau (couplage magnéto-cristallin).

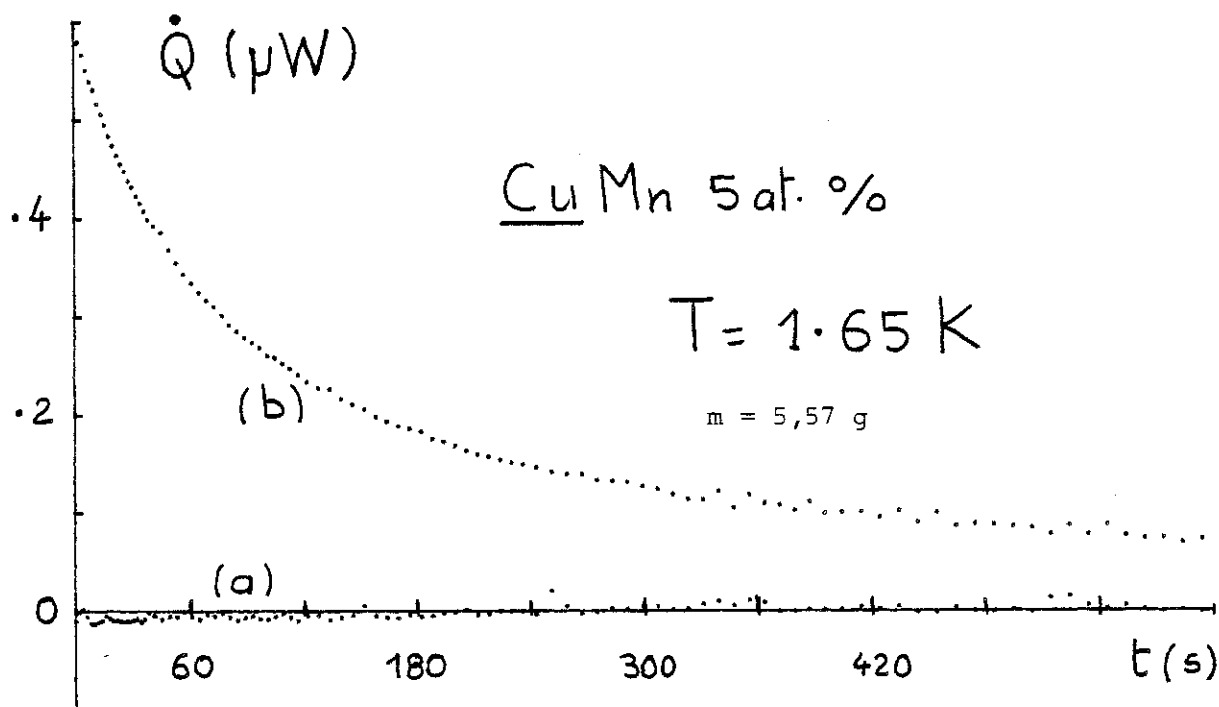
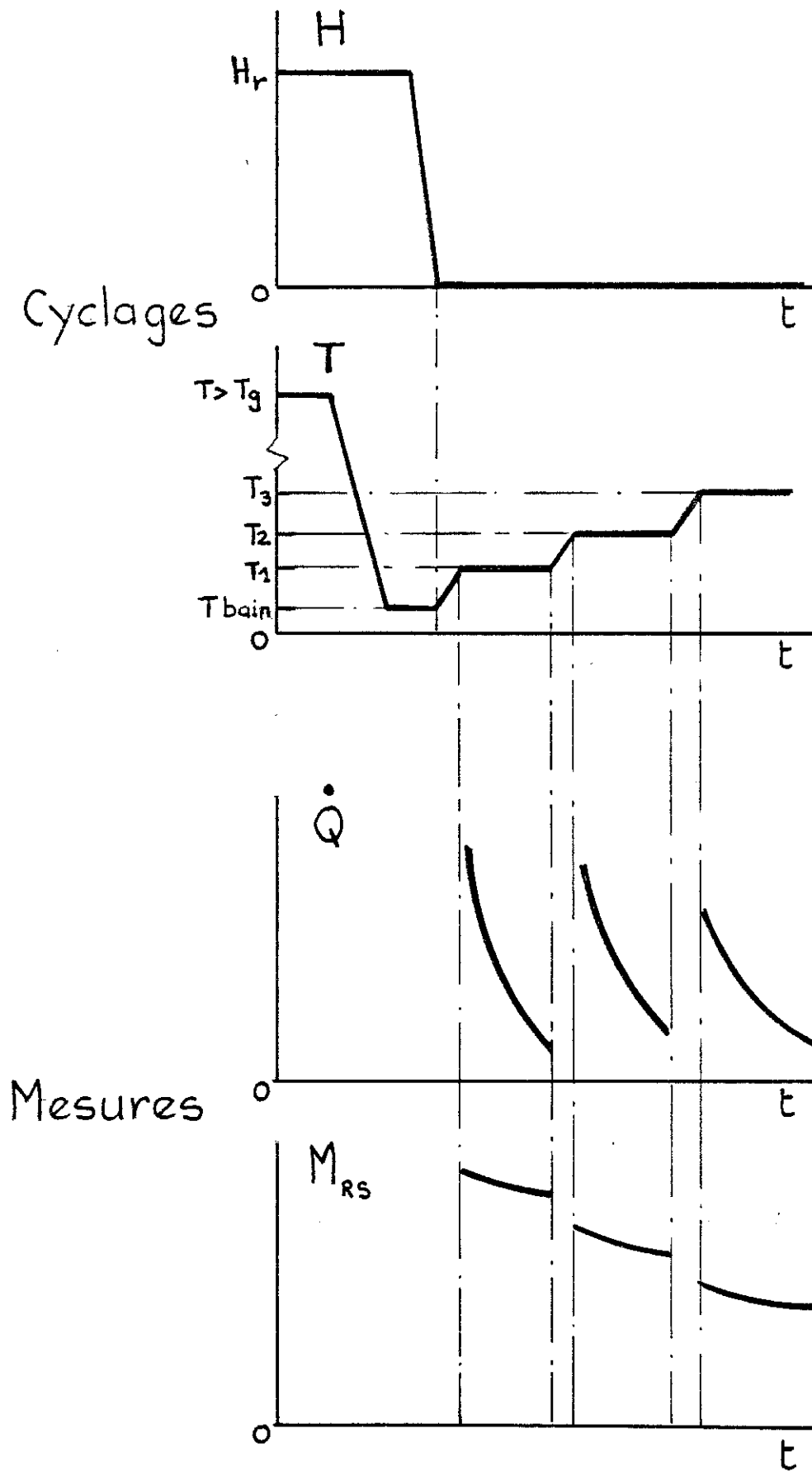


Fig. n° 12

Fig. n° 11



En portant ces valeurs dans un diagramme $\dot{Q}^{-1}(t)$ fig. n° 13 , nous retrouvons le comportement habituel, duquel nous pouvons déduire le temps initial vrai t_0 et la valeur de la puissance relaxée à un temps déterminé. Nous adoptons comme précédemment le temps 1 minute pour effectuer les comparaisons

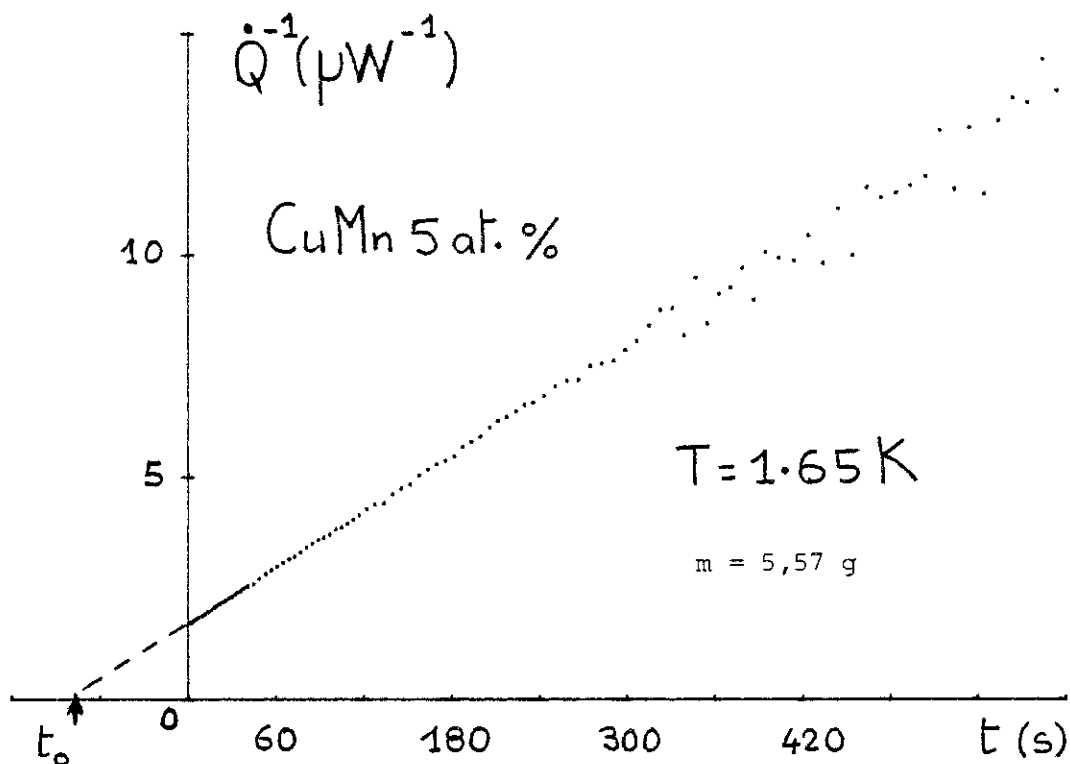


Fig. n° 13

Les mesures de l'aimantation rémanente M_{RS} de régimes identiques donnent des résultats bien classiques en logarithme du temps. Ces déterminations de $\dot{Q}$ et M_{RS} sont ensuite effectuées à différentes températures entre 1,5 et 5 K. Sur la figure n° 14 sont portées les valeurs de la puissance relaxée par l'échantillon au temps 1 minute en fonction de la température. On retrouve comme précédemment une courbe qui passe par un maximum. Pour Cu Mn 5 at % $T_m = 2,5$ K.

Les valeurs correspondantes au temps 1 minute permettent de calculer les coefficients a et b qui interviennent dans les exponentielles de M_{RS} et de tQ/T . Ils sont déterminés par les pentes des droites obtenues dans le diagramme semi-logarithmique (fig. n° 15).

On trouve : 0,28 pour M_{RS} et 0,47 pour $t\dot{Q}/T$. Ces pentes représentent respectivement les quantités $k_a \ln(t/\tau_0)$ et $k_b \ln(t/\tau_0)$ (Eqs. 24 et 25). En prenant $\ln(t/\tau_0) = 30$ déterminé par les mesures d'aimantation à 60 secondes, nous obtenons :

$$k_a = 1,57 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad k_b = 9,33 \cdot 10^{-3}$$

Ce comportement distinct pour l'aimantation et pour l'énergie est différent de celui rencontré dans Au Fe, nous reviendrons sur ce résultat après avoir présenté l'ensemble des résultats expérimentaux.

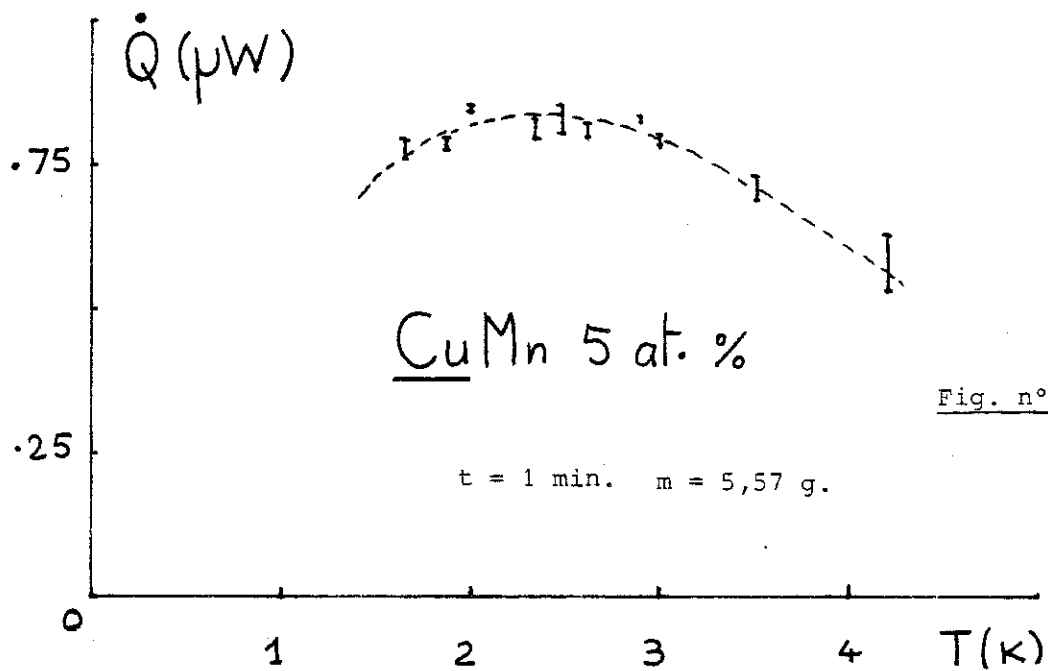


Fig. n° 14

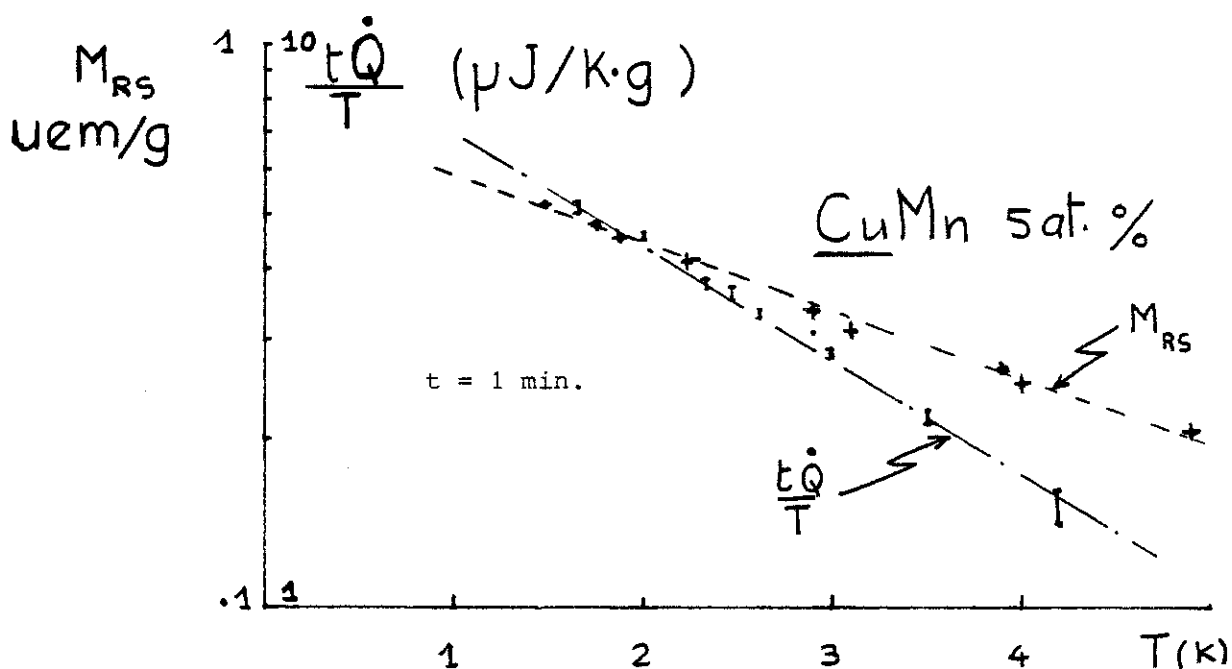


Fig. n° 15

Comme nous l'avons montré dans le développement du modèle phénoménologique (I.2), la température T_m du maximum de $\dot{Q}$ permet d'accéder également à la quantité $ka \ln(t/\tau_0)$ (eq. 15) qui correspond au coefficient de l'exponentielle de $t\dot{Q}/T$. Avec $T_m = 2,5$ K, nous obtenons 0,4 à comparer à 0,47 déterminé ci-dessus.

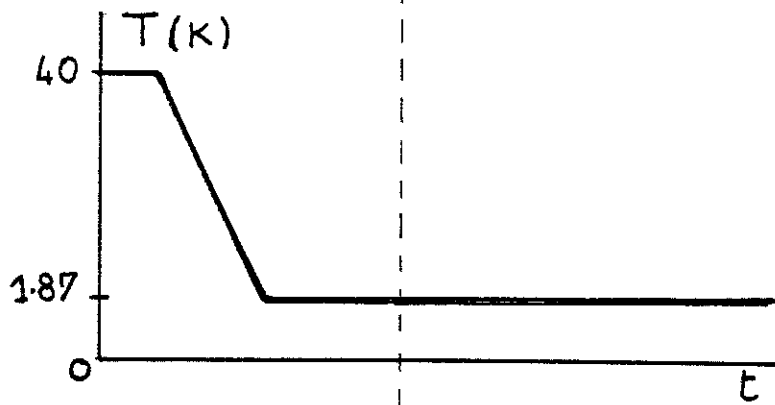
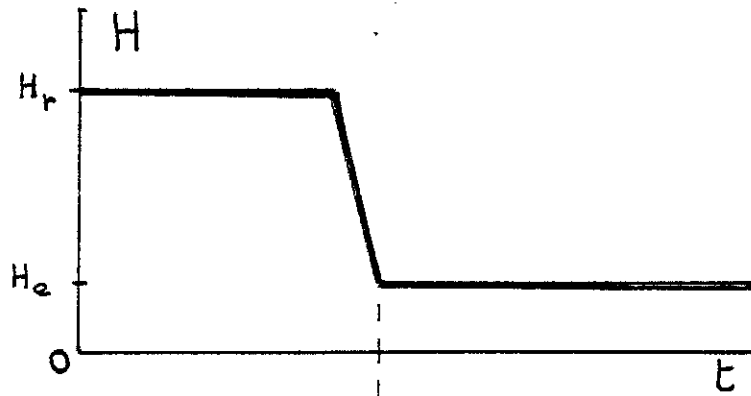
I.4.3. b. Relaxation d'aimantation et d'énergie par variation de champ à température fixe dans la zone des températures inférieures à T_g

J.J. Prejean et J. Souletie ont étudié les évolutions de l'aimantation d'un verre de spins, à température fixe et dans un champ magnétique donné en étant partis de situations d'équilibre établies au-dessus et au-dessous de la nouvelle valeur d'équilibre (5). Ils constatent une augmentation ou une diminution de l'aimantation au cours du temps, suivant que le trajet est effectué à partir d'un champ magnétique plus petit ou plus grand que le champ d'observation. La connaissance du comportement énergétique associé pouvait apporter des renseignements intéressants. Nous avons choisi d'étudier ces évolutions en maintenant la température fixe $T = 1,87$ K et en faisant subir à l'échantillon des excursions de champ à partir d'une situation d'équilibre (échantillon refroidi dans un champ H_r et étudié dans un champ H_e , fig. 16).

Nous présentons les résultats obtenus pour toutes les combinaisons faites avec trois valeurs de champ magnétique (0 kG, 10 kG, et 20 kG). Dans l'étude énergétique, nous avons enregistré l'évolution de $\dot{Q}$ au cours du temps, ce qui permet d'obtenir $\dot{Q}$ à 1 mm, $t\dot{Q}/T$ à 1 minute et l'aire sous la courbe $\dot{Q}(t)$ entre 1 seconde et 60 secondes (qui correspond à l'énergie fournie par l'échantillon dans cet intervalle de temps). Les mesures magnétiques permettent d'accéder à l'aimantation à 1 minute et à sa variation au cours du temps.

Nous avons constaté que toute modification du champ magnétique à partir d'une situation d'équilibre entraîne une relaxation énergétique associée à la relaxation de l'aimantation ; avec cependant une particularité : l'échantillon fournit toujours de l'énergie quel que soit le sens de variation de l'aimantation. Ce constat permet d'affirmer que les évolutions se font en direction d'une situation de moindre énergie

Cyclages



Mesures

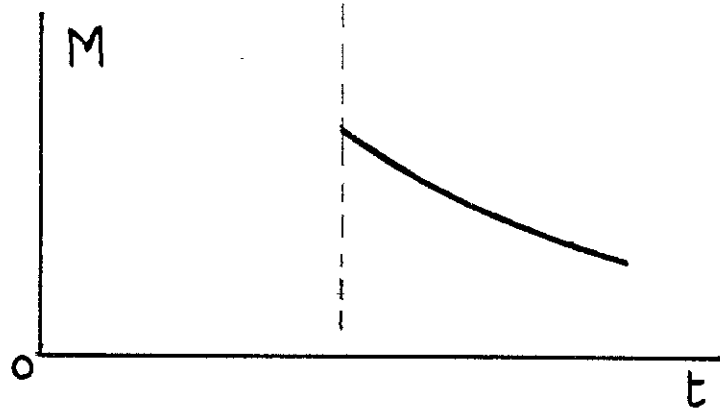
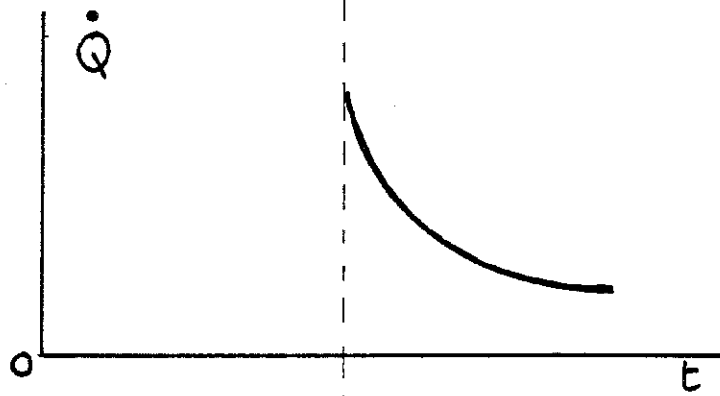


Fig. n° 16

qui constitue pour le système une position d'équilibre reliée aux paramètres fixés pour une relaxation donnée.

Résultats obtenus à $T = 1,87 \text{ K}$

1°) Comparaisons de relaxations dans 10 kG obtenues à partir d'un refroidissement sous 0 kG et sous 20 kG.

La figure n° 17 présente les évolutions de l'aimantation dans ces deux cas. Elles varient en $\log t$ et tendent vers la valeur d'équilibre 1,48 uem/g. Nous accédons à la variation de l'aimantation par rapport au logarithme du temps ($\Delta M / \Delta \log t$) qui s'exprime en milli u.e.m. par décade de temps et par gramme.

Nous avons représenté sur la figure n° 18 les évolutions correspondantes de l'inverse de la puissance relaxée en fonction du temps. Nous retrouvons le régime en $1/t$ de cette puissance et nous pouvons définir une pente $\Delta \dot{Q}^{-1} / \Delta t$ pour ces droites dont l'inverse caractérise la décroissance de la puissance relaxée au cours du temps.

Nous obtenons les valeurs suivantes :

H_r kG	He kG	$\frac{\Delta \dot{Q}^{-1}}{\Delta t}$	$\dot{Q}$ (1 min) W	$\dot{Q}$ 60 s 1 s μJ	$\Delta M / \Delta \log t$ variation logarithmique de M uem/décade de t.g
20	10	10^{-1}	0,17	41,5	- 20
0	10	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,30	73	+ 9,5

Nous obtenons deux régimes très différents, ce qui est normal puisque les excursions à champs magnétiques élevés modifient l'équilibre thermodynamique des "objets" qui possèdent une assez grande barrière alors que les excursions en bas champ influencent uniquement les "objets" à barrière plus petite. Il faut remarquer la variation inverse de l'aimantation et de l'énergie ; quand la valeur absolue de la variation logarithmique de l'aimantation $\Delta M / \Delta \log t$ augmente $\Delta \dot{Q}^{-1} / \Delta t$ augmente donc, l'énergie relaxée diminue. Nous essayerons de tirer des conclusions de ces remarques à la fin de ce paragraphe.

CuMn 5 at. % $T=1.87\text{ K}$ $H_e=10\text{ kG}$

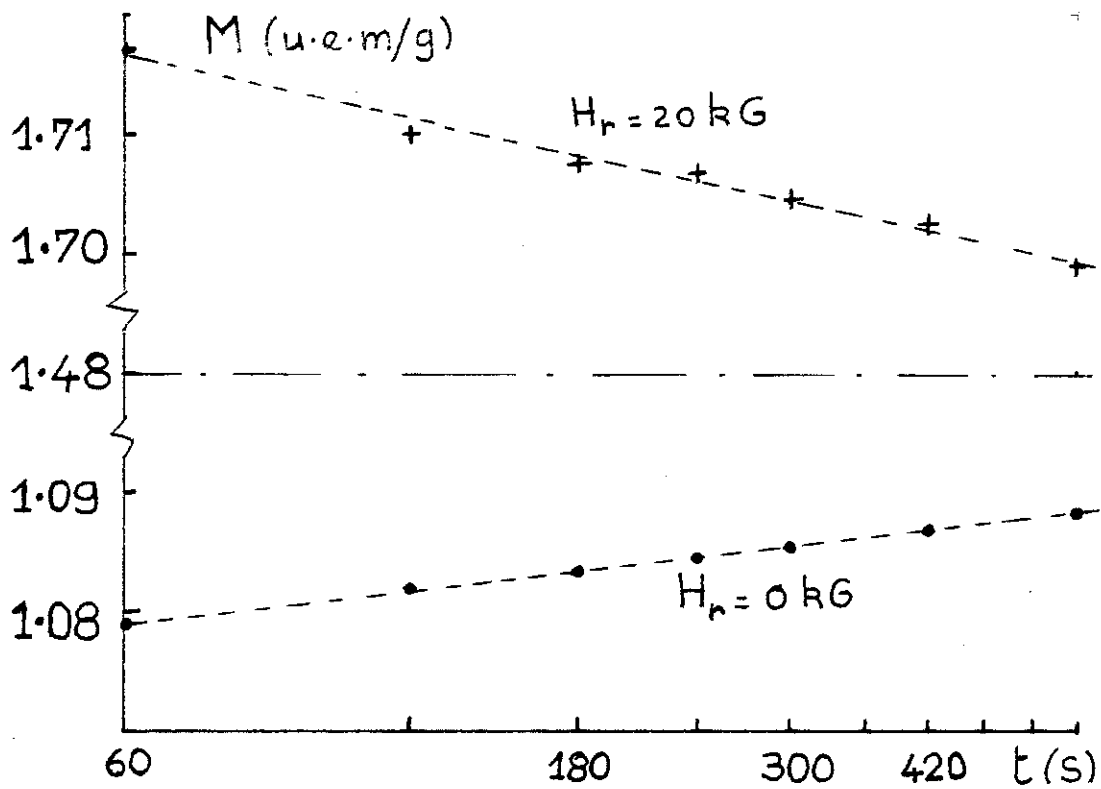


Fig. n° 17

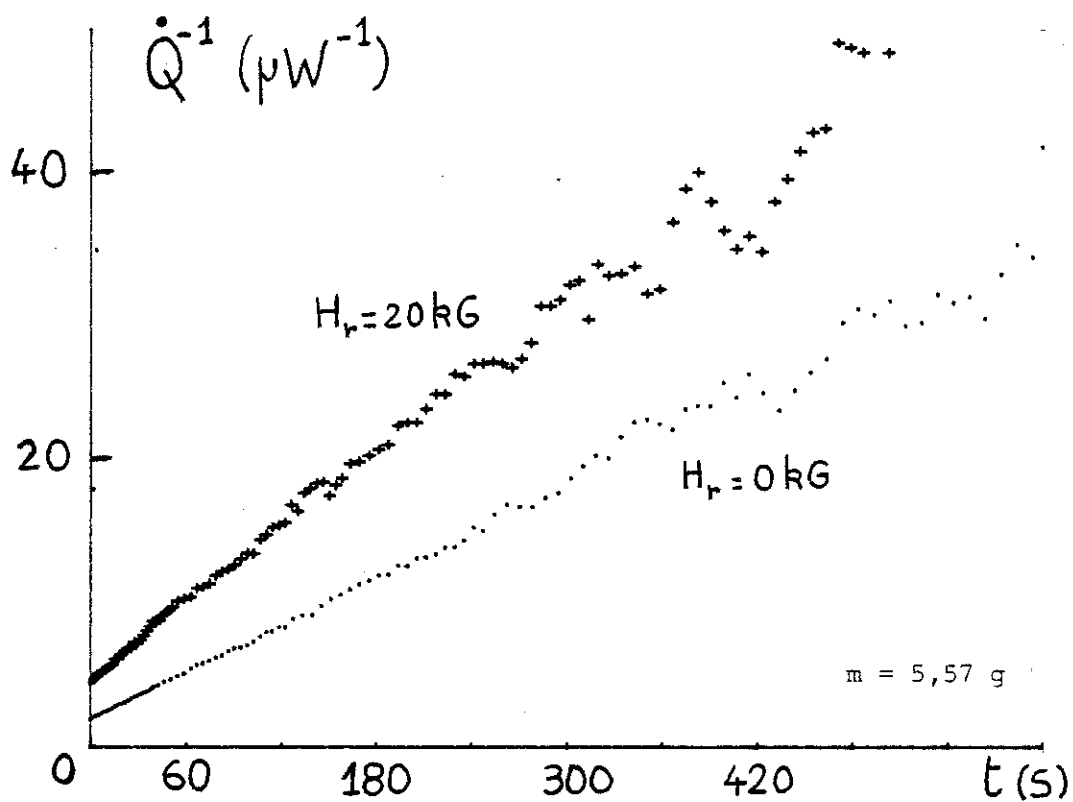


Fig. n° 18

2°) Comparaisons entre divers régimes symétriques en champ

Hr kG	H _e kG	$\frac{\dot{Q}^{-1}}{\Delta t}$	Q (1 min) μW	60 s Q 1 s μJ	ΔM/Δ log t uem/décade de t
20	0	2,3 10 ⁻²	0,72	177	- 29
0	20	1,82 10 ⁻²	0,92	225	non mesuré
10	0	7,1 10 ⁻²	0,235	58	- 18,5
0	10	5,6 10 ⁻²	0,3	80	+ 9,5
20	10	10 ⁻¹	0,17	41,5	+ 20
10	20	9,9 10 ⁻²	0,169	41,6	- 20

Il est clair que les régimes issus d'une situation d'équilibre à champ élevé ne sont pas symétriques avec ceux issus d'équilibre à champ faible. Nous visualisons dans chaque cas le comportement d'"objets" différents. Par contre, si l'échantillon évolue dans une zone de champs magnétiques déjà importants, nous obtenons des régimes symétriques. Il s'agit dans ce cas, des mêmes systèmes qui basculent dans un sens ou dans l'autre (inversion de l'état excité et de l'état fondamental).

Dans le cas des comportements dissymétriques, nous trouvons une évolution inversée pour l'aimantation et pour l'énergie relaxée. Nous pouvons regarder comment ce constat s'interprète dans le cadre du modèle exposé en I.2 en se rappelant cependant que nous risquons de nous éloigner de l'hypothèse "petites barrières". En temps courts, nous pouvons développer l'expression de M de (Eq. 24).

$$M(t) = \frac{\Psi(0)}{b} (1 - bk T \ln t/\tau_0 \dots)$$

Nous obtenons à température fixe :

$$\frac{\Delta M}{\Delta \log t} \propto \Psi(0) \quad (\text{Eq. 26})$$

La puissance relaxée donnée par (Eq.25)

$$\dot{Q} = \frac{kT}{t} \Phi(0) \exp(-akT \ln t/\tau_0)$$

est essentiellement dominée en temps courts par $1/t$

$$\text{à } T \text{ fixe : } \frac{\dot{Q}^{-1}}{\Delta t} \propto \frac{1}{\Phi(0)} \quad (\text{Eq. 27})$$

l'évolution expérimentale constatée sur les deux pentes (eq.26) et (eq.27) au cours des modifications de champs magnétiques (voir tableaux précédents) montre que $\Psi(0)$ et $\Phi(0)$ sont fortement modifiées par le champ. Quand on fait croître le champ, $\Psi(0)$ augmente et $\Phi(0)$ diminue. En se rapportant aux définitions de ces fonctions (Eq.20) et (Eq. 6) :

$$\Psi(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\bar{m}}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w=0) d\varepsilon$$

$$\Phi(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} P(\varepsilon, w=0) d\varepsilon$$

Nous pouvons proposer l'interprétation suivante :

Une situation initiale liée à un refroidissement dans un grand champ magnétique va favoriser le déséquilibre d'"objets" ayant une hauteur de barrière importante.

- Si $\Psi(0)$ est grand, c'est que le moment moyen $\bar{m}$ porté par les objets qui relaxent est grand : il s'agit certainement d'"objets" de grande taille.
- Si $\Phi(0)$ est petit, c'est que l'écart énergétique ε associé à ces barrières est faible. Ces objets de grande taille sont peu couplés aux autres.

Pour compléter cette proposition il faut ajouter qu'à partir d'un champ d'équilibre faible, le déséquilibre que l'on peut induire par application d'un champ plus fort entraîne principalement la relaxation de systèmes de petites dimensions (m petit) mais fortement couplés (ϵ grand).

I.4.3.c. Phénomènes énergétiques associés aux retournements d'aimantation rémanente

Au début du paragraphe I.4.3, nous avons présenté la propriété qu'ont les alliages de cuivre manganèse de pouvoir retourner leur aimantation rémanente dans un petit champ magnétique inverse. Compte tenu de ce comportement, nous avons réalisé deux séries d'expériences portant :

- l'une, sur les relaxations d'énergie avant et après retournement de l'aimantation rémanente,
- l'autre, sur l'énergie mise en jeu pendant un retournement.

Des études identiques ont été faites par J.J.Préjean à partir des mesures d'aimantation.

1) Effet d'un retournement sur les relaxations

Pour étudier cet effet, nous avons utilisé la procédure suivante :

- refroidissement de l'échantillon de Cu Mn 5 at % dans 26 kG depuis $T = 40$ K,
- suppression du champ à la température la plus basse,
- examen des relaxations à 2 K pendant 10 minutes,
- retournement de l'aimantation rémanente par application d'un petit champ inverse,
- examen de l'échantillon à 3 K pendant 10 minutes,
- nouveau retournement de l'aimantation rémanente,
- examen à 4,2 K.

Nous recommençons le même cyclage de l'échantillon puis nous effectuons les différentes mesures des relaxations sans effectuer de retournement de l'aimantation rémanente. Les résultats obtenus pour l'aimantation et pour l'énergie conduisent au même constat : les retournements d'aimantation rémanente n'affectent pas les relaxations.

Tout se passe comme si l'aimantation rémanente entraînait dans son retournement l'ensemble des "systèmes" mis en situation hors équilibre. Ils continuent, comme avant, leur marche vers l'équilibre sans se préoccuper de leur position par rapport au réseau. Ce constat est en accord avec les développements théoriques qui étudient le système d'interactions entre impuretés dans un alliage dilué. Ils prévoient que l'ensemble des interactions possède une symétrie de rotation.

2) Energie de retournement : En mesurant les champs magnétiques de retournement et l'aimantation rémanente au cours de deux retournements nous pouvons tracer le cycle de la fig. n° 19 .

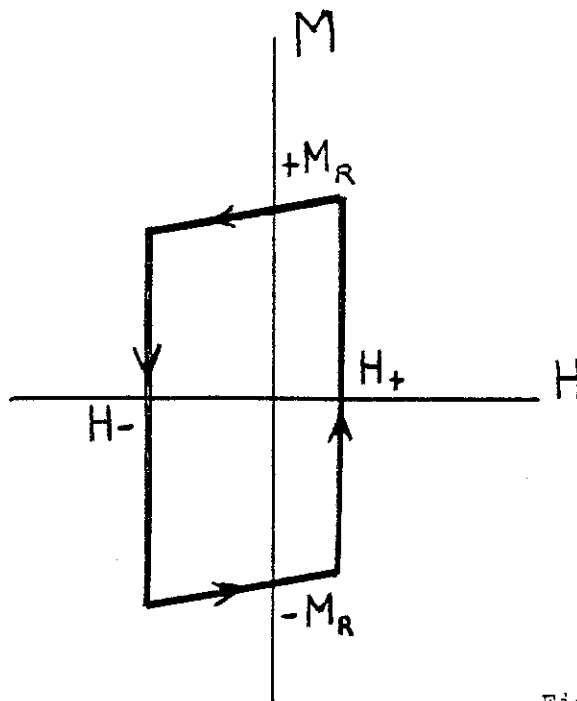


Fig. n° 19

qui, en règle générale, n'est pas symétrique par rapport au champ nul. Cet effet est la manifestation d'un phénomène de mémoire que possède le Cu Mn ; le signe de cette dissymétrie dépend du sens du champ dans lequel a été établie la rémanente. Compte tenu de cet écart, nous effectuons le bilan de l'énergie mis en jeu, sur un cycle complet, soit :

$$2 M_R \Delta H \quad \text{avec} \quad \Delta H = |H_+| + |H_-|$$

En reprenant la même méthode que celle utilisée dans les études de relaxation, nous avons mesuré directement l'énergie fournie par l'échantillon au cours d'expériences de retournement d'aimantation, identiques à celles qui ont permis à J.J. Préjean de mesurer H_+ et H_- . L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau suivant (quantités mesurées sur l'échantillon de 5,57 g).

T (K)	M_R (emu)	H_- (G)	H_+ (G)	W_- ergs	W_+ ergs	2 $M_R \Delta H$ ergs	$W_+ + W_-$ ergs
2	2,24	- 320	0	900	550	1 434	1 450
3	1,55	- 253	+ 97	590	506	1 085	1 100
4,2	0,721	- 330	+ 266	453	374	860	840

En résumé, nous constatons d'une manière claire que lors d'un retournement de l'aimantation rémanente :

- il n'y a pas de modification au niveau de la situation de déséquilibre qui existe dans le verre de spins.
- l'énergie mise en jeu dans ces retournements correspond bien à l'énergie liée à l'aimantation avec la seule restriction que le bilan doit être fait sur un cycle complet de retournement.

I.4.4. Etudes sur le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

Nous avons jusqu'à présent étudié le comportement de systèmes dans lesquels l'aspect aléatoire était obtenu par l'intermédiaire d'une dispersion au hasard d'éléments magnétiques dans une matrice noble. Parmi les autres substances qui ont un comportement type "verre de spins", nous trouvons des matériaux dans lesquels les atomes magnétiques sont sur des sites bien définis d'un réseau cristallin mais dans lesquels l'utilisation d'éléments magnétiques possédant des interactions de signe contraire va être responsable de la situation conflictuelle caractéristique. Ils sont appelés "verres de spins frustrés". Cette appellation voulant sans doute signifier que le système d'interactions contradictoires est proche de l'idée que l'on se fait d'un système frustré.

Dans le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, il y a compétition entre les interactions de premiers voisins qui sont ferromagnétiques dans EuS et anti-ferromagnétiques dans GdS . On conçoit aisément qu'au voisinage de la concentration 50-50, la répartition aléatoire des ions Eu et Gd va entraîner l'apparition de la frustration et donner des propriétés type verre de spins. J. L. Tholence a mis en évidence ce comportement et a déterminé le diagramme de phase magnétique qui est présenté figure n° 2 de la publication suivante.

Les particularités de ces matériaux sont d'une part qu'il s'agit de cristaux avec une structure bien définie et d'autre part que ce sont, contrairement aux alliages dilués, des matériaux concentrés en atomes magnétiques.

Nous avons entrepris des mesures de relaxations énergétiques sur trois concentrations dans lesquelles apparaissaient à basses températures le comportement verre de spins. La méthode expérimentale utilisée est identique à celle que nous avons décrit précédemment ; les échantillons sont refroidis dans 50 kG et étudiés en champ nul. Nous retrouvons pour ces trois échantillons une puissance relaxée en $1/t$. Les résultats des relaxations énergétiques de $\text{Eu}_{50}\text{Gd}_{50}\text{S}$ ont été présentés dans une publication au Journal of Applied Physics. Nous retrouvons comme pour Cu Mn un coefficient de l'exponentielle différent pour M_r et t_Q/T .

Note : Dans ce texte, la température du pic de susceptibilité magnétique est appelée T_f . D'autre part, les coefficients des exponentielles notés a et b dans cette publication s'identifient à a_k et b_k du modèle.

Remanent magnetization and thermal relaxation in a frustrated spin-glass: $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

A. Berton, J. Chaussy, J. Odin,* R. Rammal, J. Souletie, J. L. Tholence, and R. Tournier

C.R.T.B.T., ** CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

F. Holtzberg and S. Von Molnar

I.B.M. T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10598

The $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ system evolves from ferromagnetism for small x to antiferromagnetism for $x \rightarrow 1$. We have studied the remanent magnetization and the thermal relaxation in the concentration range $40\% \leq x \leq 58\%$ where a spin-glass state is observed (1). Both properties are found to decrease exponentially with $T/\ln(t/\tau_0)$ but with different coefficients (T is the temperature, t the measuring time and τ_0 a characteristic relaxation time). This appears to be a general property of spin glasses at low temperature consistent with a description in terms of two levels systems.

PACS numbers: 75.30.Cr, 75.25.+z, 75.50.Dd, 75.30.Kz

INTRODUCTION

The problem of the existence of a transition at T_f , temperature of the ac susceptibility cusp, in spin-glasses is still discussed (2). The low temperature properties of such systems, in particular the remanent magnetization and the relaxation of energy observed after cooling in a field, can be understood using a model of two levels systems (3,4) for the relaxation of magnetic objects. For AuFe an apparent correlation between the temperature dependences of the remanence and of the thermal relaxation has been observed (3,4). A similar study has been extended to other dilute samples and to the frustrated $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ spin-glass to look for the generality of such a behavior.

A.C. SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS

The a.c. susceptibility of new samples ($x = 0.23, 0.3, 0.4$) has been measured. For $x = 0.4$, only one maximum is observed at $T_f = 20$ K. The spin-glass regime extends thus from $x \sim 0.55$ (1) down at least to this concentration ($x = 0.4$). For smaller concentrations a curve similar to what has already been observed in AuFe is observed as shown for $x = 0.3$ in fig. 1. The a.c. susceptibility increases rapidly to reach the demagnetizing field limit when the temperature decreases through T_c (Curie temperature). At lower temperature a decrease of $\chi'_{a.c.}$ is observed. Correlatively two maxima associated with the inflexion points in the increasing and decreasing parts of χ' are observed on the in-quadrature part χ'' of the a.c. susceptibility (see fig. 1). The low temperature maximum at T_f is usually interpreted as signaling a reentrant ferromagnetism $\rightarrow$ spin-glass transition if

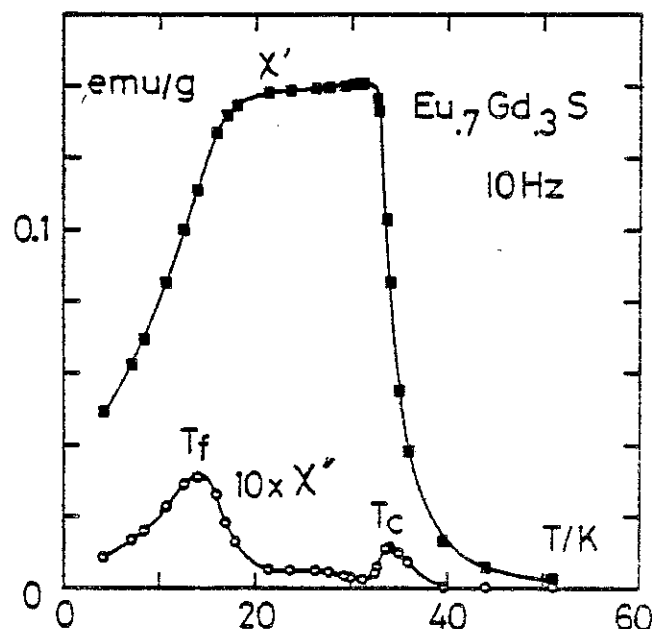


Figure 1 : The apparent a.c. susceptibility χ' and 10 times the out of phase component χ'' are reported versus T for $\text{Eu}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{S}$. The maxima of χ'' would correspond respectively to the Curie temperature T_c and to the ferromagnetic $\rightarrow$ spin-glass transition at T_f as shown in fig. 2.

T_C (high temperature maximum) is understood as a Curie temperature (5,6). On the tentative phase diagram shown in fig. 2 the concentration dependence of T_C and T_F corresponding to these maxima have been reported. This kind of interpretation would imply a true divergence of the real susceptibility at T_C and a position of the maxima of χ'' independent of the sample shape (different demagnetizing factors). It has recently been criticized (7,8). In particular F.A. Beck (7) has shown that for a very small demagnetizing factor (N) the apparent susceptibility does not reach its limiting value ($1/N$) and exhibits only one rounded maximum instead of the plateau due to the demagnetizing field (plateau similar to the one shown in fig. 1). We have made two measurements on the same sliced $\text{Eu}_{0.77}\text{Gd}_{0.23}\text{S}$ sample placed perpendicular or parallel to the applied field. Consequently, the demagnetizing factor, N , was decreased by a factor 3, and the apparent susceptibility, χ' , increased.

In a plot $1/\chi'$ versus T and writing : $(1/\chi') = [(1/\chi_{\text{real}}) + N]$ (where χ_{real} is the real susceptibility and N the demagnetizing factor) no change in T_C or T_F could be detected. Moreover, χ_{real} does not really diverge at or near T_C . However, since the demagnetizing factor, N , has not been changed by a large amount, it is not yet clear whether or not T_C and T_F depend on it. Further measurements are needed to check the eventual existence of only one "mictomagnetic" (8) transition instead of two transitions in the range $0.2 < x < 0.4$ (dashed lines of fig. 2).

A striking feature of the diagram shown in fig. 2 is the relative concentration independence of the spin-glass transition temperature ($T_F \sim 20$ K) in the concentration range $0.4 < x < 0.55$.

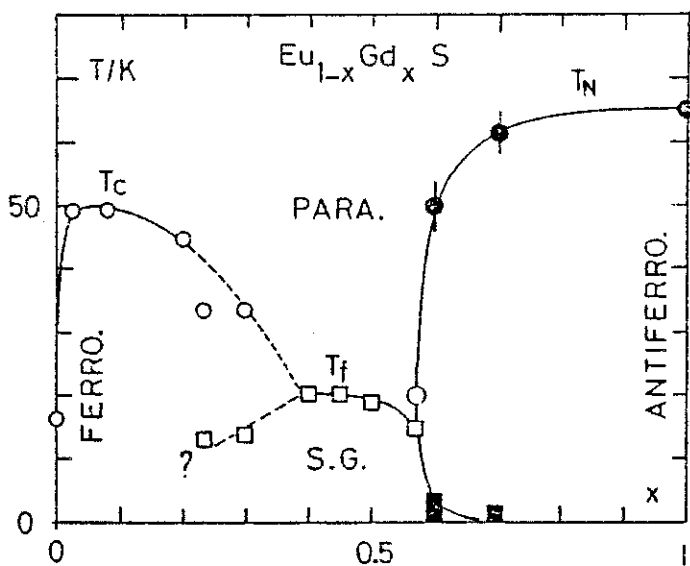


Figure 2 : Magnetic phase diagram of $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. The spin-glass regime is observed in a limited concentration range $0.4 < x < 0.55$. On the ferromagnetic side (small x) the two possible transitions : para $\rightarrow$ ferro (T_C) ferro $\rightarrow$ spin-glass (T_F) are indicated. The complex behavior on the antiferromagnetic side is described in ref. (1).

REMANENT MAGNETIZATION

The remanent magnetization of a spin-glass sample $x = 0.5$ is shown on fig. 3. Since the remanence decreases exponentially with the composite variable $T \ln t/\tau_0$ (where T is the temperature and t the measuring time) it is important to well define the experimental conditions. Curve 1 in fig. 3 shows the

saturated thermoremanent magnetization (T.R.M.) measured, at the temperature $T < T_F = 18.8$ K. Each point is obtained 30 s, after suppressing the cooling magnetic field (50 kOe) applied at $T_{\text{initial}} \gg T_F = 18.8$ K. Curve 2 shows the same T.R.M. after a measuring time $t \sim 600$ s. Curves 3 and 4 (shifted for clarity) show the time and temperature dependences of the T.R.M. obtained at the lowest temperature. In one case (curve 3), large temperature steps (compared to the waiting time at each temperature) have been made, so that the measured T.R.M. has the same variation for short times than curve 1. On the contrary, in curve 4, the waiting time for each temperature has been too large compared to the temperature steps. In this case the measured T.R.M. starts from a value reduced compared to curve 1 for every temperature T larger than the lowest one.

The time and temperature dependences of T.R.M. on curves 1 and 2 are given by :

$$M_{RS}(T, t) / \text{at Eu or Gd} = 0.64 \mu_B \exp\left(-\frac{T}{55.21} \ln \frac{t}{3.1 \times 10^{-4} \text{ s}}\right)$$

following the general behavior already observed in other spin glasses (3,4,9) :

$$M_{RS}(T, t) = M_{RS}(0) \exp\left[-(T/T_0) \ln \frac{t}{\tau_0}\right]$$

T_0 is equal to 55.2 K as indicated in table 1 and it corresponds to $2.94 T_F$. (T_F is equal to 18.77 K for a measuring frequency $\nu = 10$ Hz, it only increases up to 18.9 K for $\nu = 30$ kHz (1)).

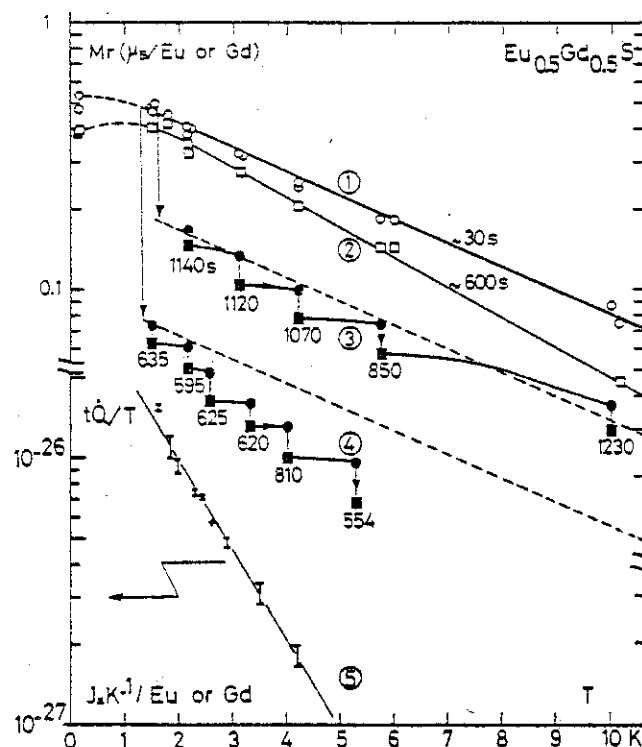


Figure 3 : The time and temperature dependences of the thermoremanent magnetization (T.R.M.) corresponding to different experimental conditions, are shown on curves 1 to 4. Note that curves 3 and 4 have been shifted for clarity. The thermal variation of tQ/T is represented by curve 5.

THERMAL RELAXATION

The sample is cooled from $T > T_f$ down to $T_1 < T_f$ in a field (50 kOe) sufficient to saturate the remanent magnetization. The field is removed at $T = T_1$, then the temperature is raised to $T_2 > T_1$ at a time which will be the origin for the measurement of the energy flow $\dot{Q}$ furnished by the sample at T_1 . After about 10 minutes the temperature is then raised to $T_2 > T_1$ and the relaxation of $\dot{Q}$ is measured at T_2 . This procedure corresponds to the one shown by curve 4 for the relaxation of the remanent magnetization (see fig. 3). $\dot{Q}$ is also found to decrease at t^{-1} like in AuFe (3,4) and CuMn. The variation of $t\dot{Q}/T$ is represented by curve 5 of figure 3. As in other cases (3,4) this thermal decrease is exponential, but much more rapid than the thermal decrease observed for $M_{RS}(T)$ in curve 4. Previous two levels systems models could explain the identical behaviors observed in AuFe (3,4) for the variation of $t\dot{Q}/T$ and M_{RS} . In the case of EuGdS, apparently no direct relation between the energy flow and the decrease of M_{RS} exist.

DISCUSSION

In a two levels system where W is the height of the barrier and ε the splitting between the two levels, one assumes an Arrhenius law for the relaxation time: $\tau = \tau_0 \exp(W/kT)$. Rammal and Tournier (10) have determined the time and temperature dependences of M_{RS} and $t\dot{Q}/T$:

$$M_{RS}(T, t) = M_{RS}(0) \exp(-bT \ln \frac{t}{\tau_0})$$

and

$$\frac{t\dot{Q}}{T} = a \exp(-aT \ln \frac{t}{\tau_0})$$

taking a general distribution $P(\varepsilon, W)$. The maximum of $\dot{Q}(T)$ is observed at $T_m = 1/a \ln(t/\tau_0)$ with $a = 1/T_0$.

In the case where ε and W are independent random variables such as $P(\varepsilon, W) = P(\varepsilon) \cdot P(W)$, a and b have the same value. In general a can be different from b .

A comparison between several systems is made in table I. The case of AuFe looks particular since $a = b$. This can be due either to independent variables ε and W in that particular case or, more probably to a "coincidence" (see (10) for detailed discussion).

One observes that the studied spin-glasses have a.c. susceptibility peaks for similar temperatures T_f . The maximum of $\dot{Q}$ has not been reached in the concentrated EuGdS, however, the estimated $\dot{Q}_{max}$ value $4 \cdot 10^{-28}$ W/at.Eu or Gd is of the same order of magnitude as what has been found for very different dilute spin-glasses (AuFe, CuMn).

REFERENCES

- (1) J.L. Tholence, F. Holtzberg, T.R. McGuire, S. Von Molnar, and R. Tournier, J. Appl. Phys. **50**, 7350 (1979); C.N. Guy, J.L. Tholence, H. Maletta, D.J. Thouless, J.A. Hertz, S. Kirkpatrick, J. Applied Phys. **50**, 7308 (1979).
- (2) J.L. Tholence, Solid State Commun. **35**, 113 (1980).
- (3) J.L. Tholence and R. Tournier, Physica **86-88**, 873 (1977). A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, J.J. Préjean, R. Rammal, J. Souletie and R. Tournier, J. Magn. Mat. **15-18**, 203 (1980).
- (4) A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, J.J. Préjean, R. Rammal, J. Souletie, and R. Tournier, to be published.
- (5) B.H. Verbeek and J.A. Mydosh, J. Phys. F **8**, L-109 (1978).
- (6) B.R. Coles, B.V.B. Sarkissian and R.H. Taylor, Phil. Mag. **37**, 489 (1978).
- (7) P.A. Beck, Solid State Commun. **34**, 581 (1980).
- (8) A.P. Murani, Solid State Commun. **34**, 705 (1980).
- (9) J.J. Préjean, J. Physique Coll. **39**, C6-907 (1978).
- (10) R. Rammal and R. Tournier, to be published.

* J. Odin is also with Lab. Electrotechnique ERA 534 CNRS.

** Lab. associated to U.S.M.G.

	<u>AuFe</u> 6 %	<u>AuFe</u> 4 %	<u>CuMn</u> 5 %	<u>Eu</u> _{0.5} <u>Gd</u> _{0.5} <u>S</u>
T_f (K)	26	20	30	18,8
T_0 (M_{RS}) (K)	70	49	110 - 160	55,2
τ_0 (s) (from M_{RS})	$4 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$10^{-10} - 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$T_m(\dot{Q})$ (K)	2,5	1,9	2,5	< 1,6
$\dot{Q}(T_m)$ (W/at.magn)	$4,2 \cdot 10^{-28}$	$3 \cdot 10^{-28}$	$3,1 \cdot 10^{-28}$	$\sim 4 \cdot 10^{-28}$
$\frac{T_0(\dot{Q})}{T_m}$	28	26,2	25,4	> 12
$\log \frac{60s}{\tau_0}$	32	33,3	30	15
$a(\dot{Q})$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
$b(M_{RS})$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$9,33 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$

Table I

Some parameters of the variations of the saturated remanent magnetization :

$$M_{RS}(t, T) = M_{RS}(0) \exp(-bT \ln t/\tau_0)$$

and of $t\dot{Q}/T = a \exp(-aT \ln t/\tau_0)$ are given for several spin-glasses (with $b = 1/T_0$). T_f = temperature of the a.c. susceptibility maximum, $T_m(\dot{Q})$ = temperature of the maximum of $\dot{Q}$, $T_0 = 1/a \ln t/\tau_0$ can be compared to T_0/T_m .

Pour $\text{Eu}_{.77}\text{Gd}_{.23}\text{S}$ qui présente une zone ferromagnétique au-dessus de T_g , nous avons effectué des refroidissements depuis des températures situées en-dessus et en-dessous de la température de Curie. Aucune différence n'a été observée sur les relaxations, la température qui conditionne l'établissement des états hors-équilibre reste toujours T_g .

Dans la figure n°20, nous présentons les valeurs de tQ/T (à 1 minute) pour les trois échantillons étudiés. Les comportements sont très voisins et le coefficient de l'exponentielle que nous tirons des courbes est le même pour les trois échantillons. Les deux échantillons $\text{Eu}_{50}\text{Gd}_{50}\text{S}$ et $\text{Eu}_{60}\text{Gd}_{40}\text{S}$ ont le même $T_g = 18,8 \text{ K}$ et donnent des résultats superposés. $\text{Eu}_{77}\text{Gd}_{23}\text{S}$ qui a un $T_g = 13 \text{ K}$ se situe en-dessous. La puissance relaxée par atomes magnétiques semble suivre l'évolution de T_g .

I.5. Comparaison des résultats

En considérant l'ensemble des résultats expérimentaux, nous constatons que la relaxation énergétique est un effet qui se retrouve de manière très semblable dans tous les matériaux étudiés. En examinant la table I de la publication I-D, nous constatons cette similitude dans la ligne $Q(T_m)$ où l'on voit que la puissance maximale relaxée à temps fixe ramenée à l'atome magnétique est sensiblement la même pour chaque système. Si l'on se réfère à l'expression obtenue dans le modèle I-2, (Eq.16)

$$Q_{\max} = 0,368 \frac{kT_m}{t} \Phi_0$$

La quantité $\frac{Q_{\max}}{T_m}$ est représentative de la fonction Φ_0 . Si nous calculons cette quantité, nous obtenons :

Echantillon	<u>Au</u> Fe _{4%}	Au Fe _{6%}	<u>Cu</u> Mn _{5%}	<u>Eu</u> ₅₀ <u>Gd</u> ₅₀ S
$\frac{Q_{\max}}{T_m} \propto \Phi_0$ W.K ⁻¹ /at. magnétique	1,28 10 ⁻²⁸	1,28 10 ⁻²⁸	1,24 10 ⁻²⁸	2,5 10 ⁻²⁸

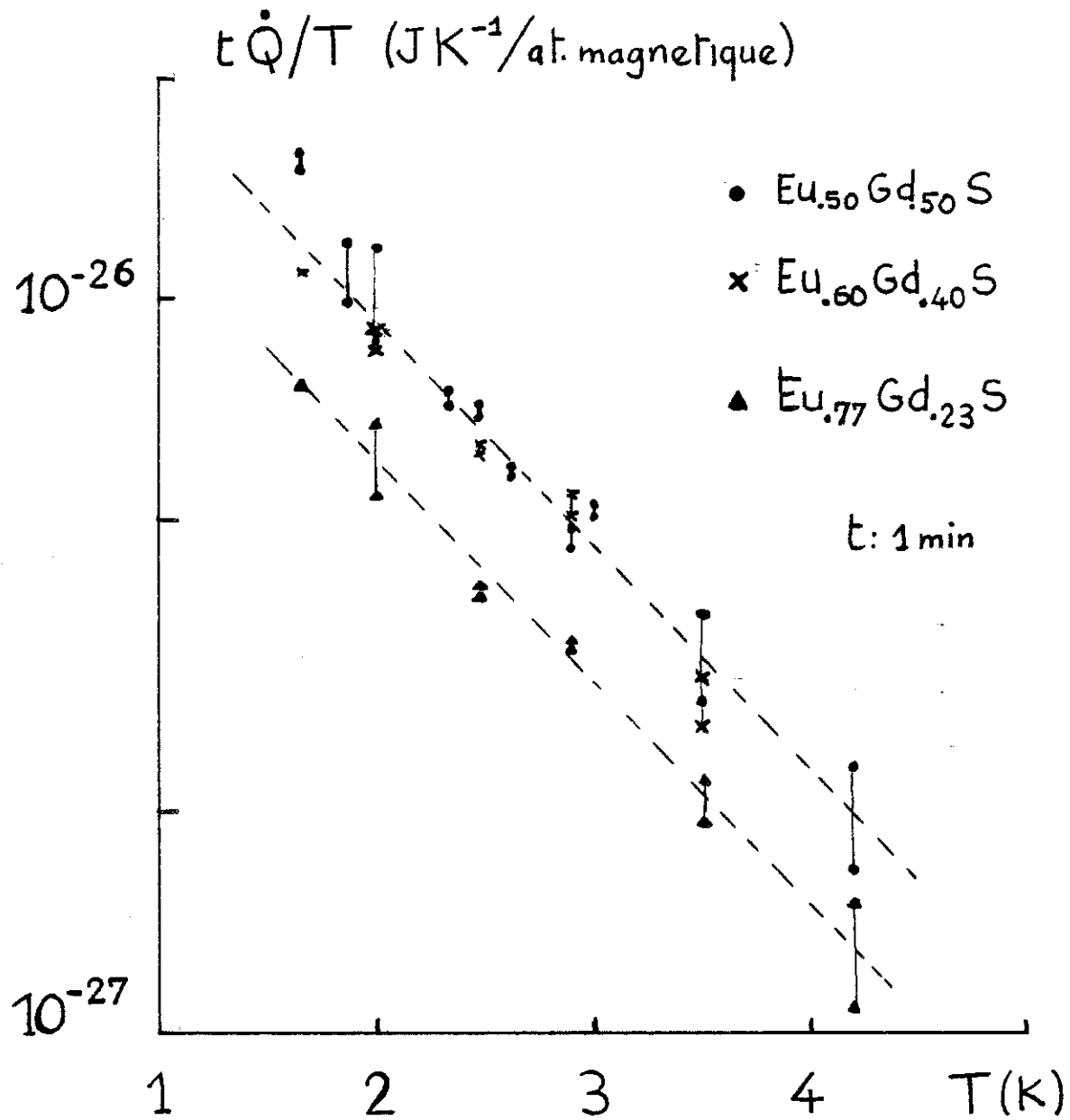


Figure n° 20

Il existe donc peu de différence entre les fonctions Φ_0 de tous ces systèmes. De plus, si nous examinons la dérivée logarithmique de la fonction Φ_0 qui est $a = \left. \frac{-d\Phi/dW}{\Phi(W)} \right|_{W=0}$ défini dans le modèle et tiré des exponentielles en température de tQ/T nous obtenons (avec $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) :

Echantillon	Au Fe _{4%}	Au Fe _{6%}	Cu Mn	Eu ₅₀ Gd ₅₀ S Eu ₆₀ Gd ₄₀ S Eu ₇₇ Gd ₂₃ S
a	$1,9 \cdot 10^{-21}$	$1,63 \cdot 10^{-21}$	$1,14 \cdot 10^{-21}$	$\approx 3,8 \cdot 10^{-21}$

ce qui donne encore des résultats très voisins.

Nous pouvons faire la proposition suivante : les relaxations énergétiques mises en évidence dans la zone basses températures ont un caractère général pour toutes ces substances. Il s'agit plus d'une propriété liée à l'état verre de spins, qu'au matériau proprement dit, même si quelques différences existent entre chaque échantillon.

Il faut ajouter qu'en règle générale les exposants des relaxations (a et b) de l'aimantation et de l'énergie sont différents. Le système AuFe qui donne, lui, des résultats identiques n'est qu'un cas particulier. Si nous revenons au modèle phénoménologique développé en I-2, cette propriété peut s'interpréter par l'indépendance des distributions $P_1(\varepsilon)$ et $P_2(W)$. Nous voyons bien dans toutes ces situations la faiblesse des modèles connus quand il s'agit d'interpréter les résultats expérimentaux en vue de mieux comprendre la phase basse température des verres de spins. Souhaitons qu'apparaisse bientôt un vrai modèle microscopique.

PARTIE II

ÉTUDE DE LA TRANSITION DE PHASE

"VERRE DE SPINS" DANS CU MN 0,25 %

*C'est en lisant, Lisette
Qu'on devient liseron.
Moi, je suis ciboulette
Sans aucune raison.*

Maurice CARÊME
(Ma mère était mouchette)

II.1. EVOLUTION DU PROBLEME DE LA TRANSITION DE PHASE ET REPOSE APPOREE PAR NOS EXPERIENCES

Depuis la découverte des propriétés inhabituelles des alliages dilués s'est posée la question d'une éventuelle transition de phase. L'expérience que nous avons réalisée permet de donner un élément de réponse.

Dans ce premier paragraphe, nous présentons une publication qui doit paraître dans "La Recherche". Ce texte contient à la fois une description des démarches expérimentales et théoriques en direction de la transtion et une présentation simplifiée de nos études. Il constitue une introduction et un résumé des paragraphes suivants qui entrent dans les détails des expériences et des interprétations.

UNE EXPERIENCE EN FAVEUR DE LA TRANSITION DE PHASE DANS LES VERRES DE SPINS

A paraître dans "La Recherche"

J. Chaussy, J. Odin.

CHOISIR LE DESORDRE

Les matériaux solides possèdent un très large éventail d'arrangements internes qui va de l'ordre idéal des cristaux parfaits jusqu'au désordre total des liquides gelés dans l'état solide des verres. Entre ces deux extrêmes, on trouve tous les matériaux dans lesquels existe un désordre plus ou moins important avec, parmi eux, les substances magnétiques désordonnées. Dans ces dernières, certains atomes portent des moments magnétiques dont les interactions sont influencées par le désordre. Cette particularité offre à la fois la possibilité de construire des modèles théoriques et d'accéder expérimentalement au désordre par des mesures simples. Au sein de cette catégorie, les verres de spins qui ont des interactions distribuées au hasard en grandeur et en signe constituent des systèmes modèles qu'il est souhaitable de bien comprendre avant d'aborder les systèmes vitreux classiques. Au cours des nombreux travaux effectués sur ces matériaux⁽¹⁾, s'est rapidement posée la question : existe-t-il une transition de phase dans les verres de spins ? Une nouvelle expérience semble apporter une réponse à ce problème.

DES ALLIAGES DILUES AUX VERRES DE SPINS

Les premières études expérimentales sur les matériaux magnétiques désordonnés ont été entreprises sur des échantillons appelés alors "alliages dilués". Il s'agissait effectivement d'impuretés magnétiques de transition (Mn, Fe, Cr) diluées dans une matrice noble (Cu, Ag, Au,...) avec des concentrations suffisamment faibles (typiquement de l'ordre de 1 %) pour qu'il soit possible de supposer une répartition totalement

au hasard de ces impuretés sur les sites du réseau cristallin. Cette condition est obtenue en refroidissant rapidement l'alliage depuis l'état liquide de manière à conserver la répartition aléatoire des atomes. Les premières mesures d'aimantation faites sur ces matériaux ont mis en évidence un changement de régime avec la température qui a conduit certains auteurs à penser à une transition de phase. A hautes températures, les impuretés sont indépendantes et le système est paramagnétique. A basses températures, ces matériaux ont un comportement singulier. De nombreuses études expérimentales ont montré dans cette zone de températures l'influence de l'histoire de l'échantillon se manifestant par les relaxations vers un état d'équilibre et les effets d'hystérésis. Cette particularité est bien illustrée par la variation thermique de l'aimantation (fig. n° 1). Si l'échantillon est refroidi dans le champ magnétique de mesure, son aimantation est constante dans le temps et reste finie quand la température tend vers zéro : (a). En appliquant le même champ magnétique après avoir refroidi l'échantillon, les résultats sont différents ; (b) et vont dépendre du temps d'examen. En effet, si le temps d'observation augmente, les points de la courbe (b) évoluent lentement vers la courbe (a) qui représente la situation d'équilibre atteinte au bout d'un temps infini.

D'une manière plus générale, chaque fois qu'en basses températures, le champ magnétique appliqué à l'échantillon est modifié, on observe des effets de relaxation. Les travaux orientés vers les mesures d'aimantation ont entraîné alors un grand nombre de déterminations d'une température située près du point de rencontre des courbes (a) et (b). L'imprécision de cette température limite est due à l'arrondi observé dans les courbes d'aimantation. Elle a été baptisée avec un a priori certain, température de gel T_g . L'absence d'une température précise pour le changement de comportement de l'aimantation, associée au comportement linéaire de la chaleur spécifique ainsi qu'aux phénomènes de relaxation ont ainsi renforcé les idées de similitude avec les verres, au point que B.R. COLES va rebaptiser ces matériaux "verres de spins". Cette nouvelle appellation des alliages dilués va élargir l'intérêt des études entreprises sur ces systèmes mais contribuera, pendant quelque temps, à faire oublier les propositions avancées en faveur d'une transition de phase.

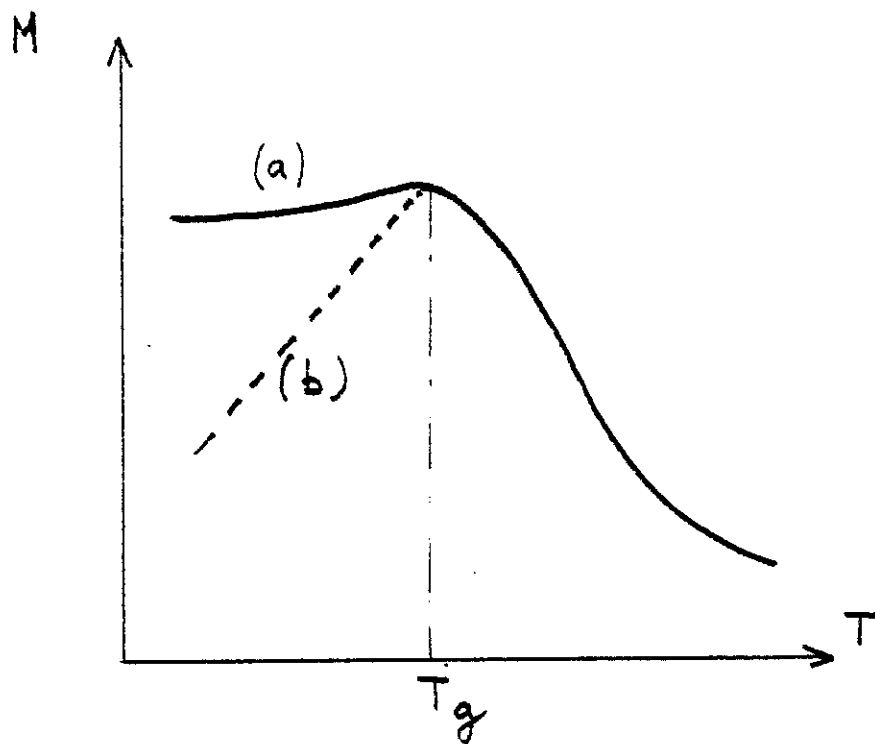


Fig N°1

Aimantation d'un verre de spins

mesurée dans un champ magnétique H

(a) appliqué avant refroidissement

(b) appliqué après refroidissement

DE LA TRANSITION AU GEL ET DU GEL A LA TRANSITION

Il faut attendre les travaux de Cannella et Mydosh qui mettent en évidence, par des mesures de susceptibilités magnétiques alternatives en faible champ magnétique, un pic aigu à T_g pour voir réapparaître l'idée de la transition. De nombreux travaux théoriques impulsés par ce résultat expérimental apportent alors des arguments dans ce sens. Dans la même période, le comportement particulier des alliages dilués est observé sur d'autres matériaux comme des matériaux concentrés en atomes magnétiques, des matériaux isolants, des matériaux amorphes. Ces constats expérimentaux conduisent à élargir les théories capables de les expliquer.

G. TOULOUSE, qui a apporté de nombreuses contributions théoriques au problème des verres de spins, introduit alors le concept de frustration (La Recherche, n° 83, p. 980, nov. 1977). Ce modèle traduit le fait que, dans ces systèmes, il existe : "un ensemble de contraintes antagonistes qui ne peuvent réaliser un état pleinement satisfaisant mais qui possèdent une multiplicité d'états également insatisfaisants". Les développements de cette nouvelle notion ont été largement utilisés depuis dans les explications du comportement des matériaux évoqués.

Les tentatives expérimentales suivantes faites en direction de la transition de phase se sont orientées vers les mesures de susceptibilité magnétique alternative. Malheureusement ces mesures effectuées de part et d'autre de T_g sont soumises, pour la partie basses températures, aux effets liés au temps et montrent un déplacement de la température du pic de susceptibilité avec la fréquence. Cette "apparente" dépendance en fréquence de T_g , qui va à l'encontre d'une transition de phase, a donné un argument supplémentaire aux défenseurs de la phase vitreuse.

Les développements théoriques qui se poursuivent en association avec des simulations numériques apportent au contraire de nouvelles propositions en faveur de l'existence d'une éventuelle nouvelle phase magnétique comme le faisait remarquer R. RAMMAL (La Recherche, n° 84, p. 1093, déc. 1977).

Ces derniers travaux signalent entre autres le caractère délicat de l'éventuelle transition en montrant qu'elle n'apparaît pas, comme dans les transitions classiques, sur l'ensemble de la propriété physique mais qu'elle se "cache" derrière une quantité qui n'est pas affectée par l'événement. Ils suggèrent donc qu'au-dessus de la température de cette transition l'aimantation d'un verre de spins soit formée d'un terme "régulier" qui traduit le comportement haute température de l'échantillon (paramagnétique) auquel vient se retrancher un terme "singulier" qui diverge à l'approche de la transition. Cette proposition, sur laquelle G. TOULOUSE a

attiré l'attention des expérimentateurs, incite à aborder le problème par des mesures au-dessus de T_g ce qui élimine toutes les complications de rémanence et de métastabilité de la zone basses températures.

Des expériences ont été entreprises récemment par différentes équipes en vue d'accéder à une manifestation de la transition prévue. Un certain nombre de travaux se sont orientés vers des mesures très fines de l'aimantation (2,3,4,5). Une autre équipe a utilisé des mesures de chaleur spécifique (6) sous différents champs magnétiques.

UNE APPROCHE THERMODYNAMIQUE : L'ENTROPIE

Dans le prolongement des travaux impulsés par R. TOURNIER, une démarche nouvelle a été entreprise à Grenoble. Son originalité réside dans le fait d'aborder cette étude par l'intermédiaire des propriétés thermodynamiques (7). La quantité significative dans ce cas est l'entropie du système à laquelle il est possible d'accéder en observant la température d'un échantillon parfaitement isolé thermiquement (situation adiabatique). En effet dans cette configuration toute variation d'entropie se traduit par une variation de température. Devant l'aspect "caché" de la transition, il fallait obtenir la variation de régime de cette entropie en fonction de la température. L'effet magnétocalorique apporte une solution à ce problème (encart). La connaissance de la chaleur spécifique de l'échantillon, de sa température et de la variation de température induite par une petite variation de champ magnétique permet de déterminer la dérivée de son entropie par rapport au champ magnétique. La relation de Maxwell établit l'égalité entre cette quantité et la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. Il faut noter l'intérêt que présente l'accès expérimental direct à la dérivée d'une grandeur physique car elle possède la propriété de "grossir" un événement (une cassure dans une fonction devient un escalier dans la dérivée, un point d'inflexion dans la fonction donne un extrémum dans la dérivée).

UN PROCEDE EXPERIMENTAL ANCIEN ADAPTE A UNE SITUATION NOUVELLE

L'effet magnétocalorique est un procédé efficace pour étudier des transitions. Il a été utilisé par P. WEISS en 1917 pour la transition ferro-magnétique. Il a également permis de tester la théorie de champ moyen. Par rapport aux exemples précédents, la difficulté de cette étude

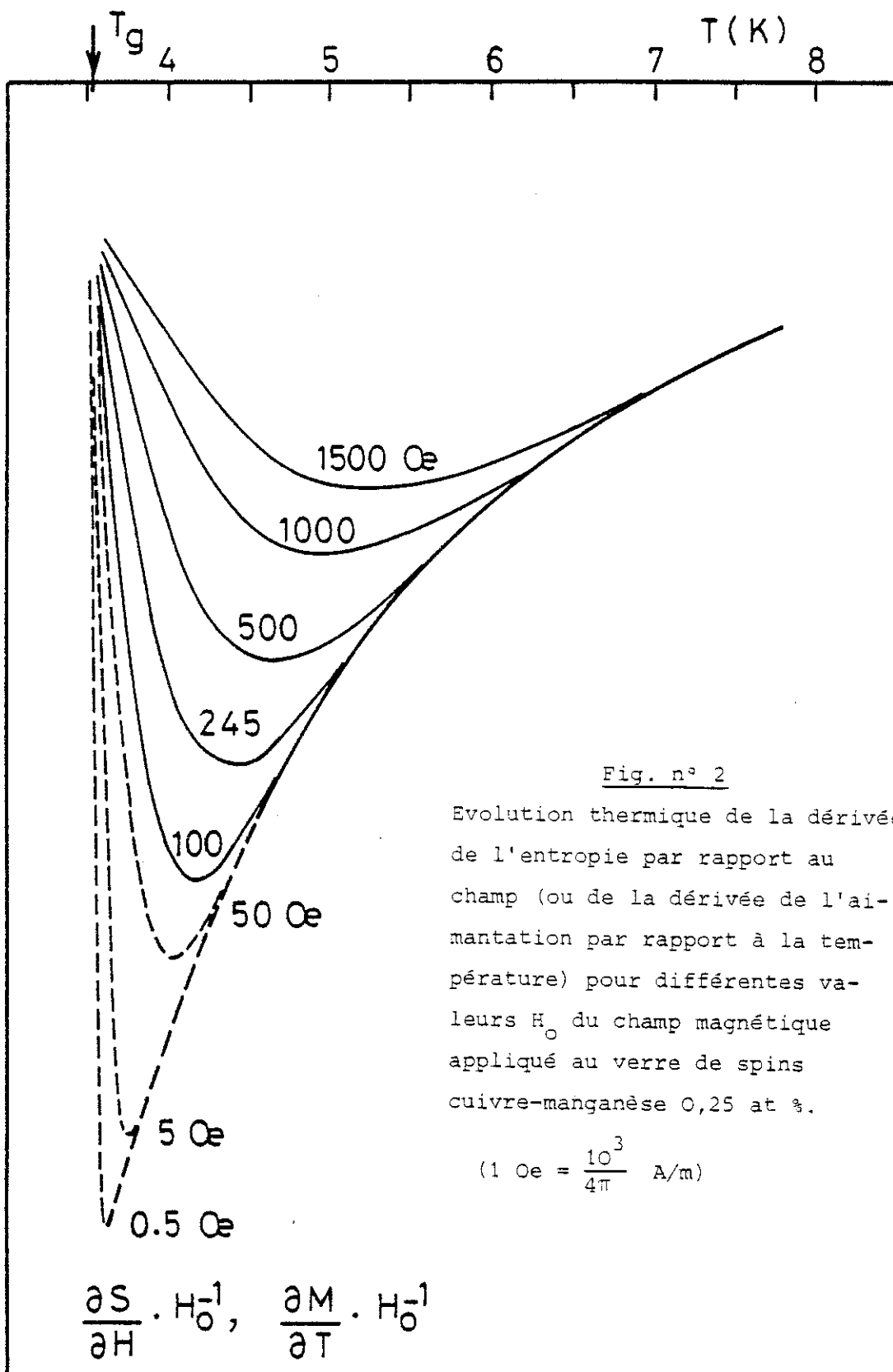
était due à la faible amplitude du signal de variation de température à détecter. Les systèmes cryogéniques et les dispositifs de mesure construits ont permis d'atteindre une sensibilité inférieure à 10^{-6} K dans la gamme 1 K - 10 K. Les résultats obtenus sur un échantillon de CuMn (0,25 at % de Mn, $T_g = 3,53$ K) sont présentés dans la figure n° 2 (traits pleins). Ils montrent, pour les températures supérieures à T_g , l'évolution de la dérivée de l'entropie par rapport au champ magnétique (ou la dérivée de l'aimantation par rapport à la température) ramenée à l'unité de champ magnétique appliqué à l'échantillon.

UN RESEAU DE COURBES EN FAVEUR DE LA TRANSITION DE PHASE

Toutes les courbes rejoignent à haute température l'enveloppe représentative du régime paramagnétique de Curie. L'influence du terme singulier de l'aimantation se fait sentir d'autant plus haut en température que l'échantillon est soumis à un champ magnétique élevé mais devient plus brutale à champ faible. Ce comportement suggère une discontinuité abrupte quand le champ magnétique tend vers zéro, ce qui serait la signature de la transition de phase.

A la suite de cette première expérience, un nouveau dispositif a été réalisé. Il permet de mesurer directement une variation d'aimantation associée à une petite variation de température ($\Delta M / \Delta T$). Par rapport à l'effet magnétocalorique, cette technique permet d'augmenter la sensibilité de 3 à 4 ordres de grandeur. Elle a déjà permis de travailler dans des champs magnétiques plus faibles (jusqu'à 0,5 Oe). Les courbes portées sur la figure n° 2 (pointillés) visualisent encore plus explicitement la discontinuité vers laquelle tendent les dérivées de l'entropie et de l'aimantation à T_g^* .

En examinant ces mesures sous l'angle des phénomènes critiques liés aux transitions de phase (encart), les résultats qui concernent la grandeur qui diverge (M_{sing}) doivent obéir à une loi universelle dépendant de la variable $(T - T_g)$. Cette condition est bien vérifiée et permet de tirer un exposant critique pour l'aimantation singulière $\gamma_2 = 3,5$ qui diffère des prévisions théoriques (voir encart). Cette valeur prise en compte dans les lois d'échelle des exposants critiques permet de prédire que celui de la chaleur spécifique vaut $\alpha = -3,5$. Si cette valeur était confirmée, elle permettrait de comprendre l'absence d'accident notoire dans la chaleur spécifique au voisinage de T_g .



* Les courbes en pointillés font partie des résultats préliminaires du travail de thèse de P. GANDIT.

Le scénario suivant peut être envisagé pour comprendre l'apparition de la singularité dans l'aimantation à champ magnétique fixe :

- à $T \gg T_g$: réponse à un "seul" spin (paramagnétique de Curie) ;
- dans la région intermédiaire des amas rigides de spins se développent et leur taille grandit quand la température diminue : régime de grains avec un comportement super-paramagnétique ;
- à la transition : condensation rigide d'un ensemble infini de spins.

L'aimantation singulière est une mesure de la rigidité qui s'installe dans le verre de spins.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux montrent d'une manière claire que l'état "verres de spins" peut être considéré comme une nouvelle phase magnétique de la matière condensée délimitée par la température T_g qui caractérise une véritable température critique. Un diagramme de phase a pu être établi à partir de ces mesures. La ligne de transition obtenue est en très bon accord avec les prévisions théoriques. Ce résultat est assez surprenant si l'on se souvient que les modèles théoriques supposent des interactions de portée infinie alors que les interactions dans les matériaux réels décroissent assez rapidement avec la distance. Il faut que le système possède une forte tendance à la condensation pour que la transition se manifeste de la même façon dans ces deux situations. S'agirait-il d'une propriété universelle des substances désordonnées magnétiques ?

ENCART1) Effet magnétocalorique :

Dans un système thermodynamique à l'équilibre subissant une transformation suffisamment petite et suffisamment lente pour rester à l'équilibre, il est possible de définir deux variables d'état : l'aimantation M et l'entropie S qui sont les dérivées partielles de la fonction d'état G : enthalpie libre du système.

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H$$

H le champ magnétique et T la température sont les deux variables dont dispose l'expérimentateur.

La relation de Maxwell consiste à écrire l'égalité des dérivées secondes croisées de G :

$$- \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (1)$$

La différentielle totale de l'entropie étant :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT$$

si nous disposons d'un système isolé thermiquement, il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur : $dQ = 0$, donc $dS = 0$, ce qui donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \frac{dT}{dH}$$

Comme la dérivée partielle de l'entropie par rapport à la température est C/T (C = chaleur spécifique totale, T = la température), le deuxième terme de la relation de Maxwell (1) peut s'écrire :

$$- \frac{C}{T} \frac{dT}{dH}$$

On obtient finalement pour un échantillon isolé thermiquement :

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = - \frac{C}{T} \frac{dT}{dH}}$$

C'est la relation de l'effet magnétocalorique.

2) Exposants critiques :

La théorie de champ moyen à liaisons aléatoires de portée infinie suggère qu'il existe au voisinage du point de transition un changement de comportement de l'aimantation :

- pour $T > T_g$ $M(H) = \chi H - a(T)H^3$
 où $\chi(H)$ est la susceptibilité régulière paramagnétique
 et $a(T)H^3$ le terme singulier de l'aimantation dans laquelle
 $a(T) \sim (T - T_g)^{-\gamma_2}$ diverge lorsque $T \rightarrow T_g$;

- pour $T = T_g$ $M(H) = \chi H - b H^1 + \frac{2}{\delta}$
 On a de même la chaleur spécifique au-dessus de T_g : $C \sim (T - T_g)^{-\alpha}$
 et le paramètre d'ordre pour $T < T_g$: $q \sim (T_g - T)^\beta$

Ces différents exposants critiques (γ_2 , α , β , δ) sont reliés entre eux par des lois d'échelle :

$$\gamma_2 = \beta(\delta - 1)$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma_2 = 2$$

Les prévisions du modèle de champ moyen sont :

$$\gamma_2 = 1, \quad \delta = 2, \quad \beta = 1 \quad \text{et} \quad \alpha = -1.$$

Note : le signe $\sim$ signifie "proportionnel à".

REFERENCES

1. Consulter pour références récentes :
 - . G. TOULOUSE, Conférence plénière, Congrès S.F.P. Clermont-Ferrand Les Editions de Physique France (1982), pp. 3-37.
 - . R. RAMMAL, J. SOULETIE, Magnetism of Metals and Alloys, Edit : M. Cyrot, North-Holland (1982), pp. 379-486.
2. B. BARBARA, A.P. MALOZEMOFF, Y. IMRY,
Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 1852.
3. P. MONOD, H. BOUCHIAT,
J. Phys. Lett. 43 (1982), 45.
4. R.V. CHAMBERLIN, M. HARDIMAN, L.A. TURKEVICH, R. ORBACH,
Pré-publication (1982).
5. R. TOURNIER, F. HOLTZBERG, T.R. Mc GUIRE,
Pré-publication (1982).
6. W.E. FOGLE, J.D. BOYER, N.E. PHILLIPS, J.V. CUREN,
Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 352.
7. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, R. RAMMAL, R. TOURNIER,
J. Phys. Lett. 43 (1982), 153.

II.2. SITUATION DE CETTE ETUDE

Les travaux de Cannella et Mydosh (41) effectués sur un verre de spins, ont mis en évidence un pic dans la susceptibilité alternative à faible champ. Ce résultat a relancé l'activité des théoriciens sur le problème de la transition de phase dans ces matériaux. Edwards et Anderson (42) ont proposé un modèle où les spins étaient arrangés sur un réseau régulier tandis que les interactions entre premiers voisins étaient établies au hasard suivant une probabilité gaussienne. Ce modèle a été testé dans bon nombre de simulations numériques qui ont permis de visualiser des configurations possibles de spins (43, 45) mais elles ont conduit leurs auteurs à mettre en doute l'existence de la transition de phase en-dessous de la dimension 4 (43, 44).

Le modèle Sherrington-Kirkpatrick (46) utilisant la théorie de champ moyen aboutit à une impasse puisqu'il conduit à une entropie négative à basses températures. Cette difficulté a été surmontée par l'intermédiaire de procédures subtiles. Un certain nombre de ces traitements théoriques comme la brisure de la symétrie des répliques (47, 48, 49), la violation de la réponse linéaire de Parisi (50), l'hypothèse du plateau dans l'aimantation basses températures ou hypothèse de projection de Parisi et Toulouse (Pa T) (51) ont permis à leurs auteurs de faire tout un ensemble de propositions qui relançaient "la balle" dans le camp des expérimentateurs.

Pendant la période de développement des activités théoriques, les expérimentateurs ont continué à s'intéresser beaucoup aux mesures de susceptibilité alternative pour essayer d'atteindre une manifestation de la transition prévue (52, 53, 54). Il faut noter que cette détermination est contestable puisqu'il y a dans cette mesure cohabitation d'une zone à l'équilibre ($T > T_G$) et d'une zone hors équilibre (partie basses températures). Cette particularité fait que la température du pic de susceptibilité va dépendre de la fréquence du champ appliqué. Ce résultat constitue un argument expérimental utilisé par les détracteurs de la transition. En fait, cette dépendance, dont l'importance varie avec les échantillons, n'est qu'un effet "apparent" à relier aux états hors équilibre. Un autre point expérimental troublant est l'arrondissement

du pic avec le champ magnétique (55). Mais la théorie de champ moyen à liaisons aléatoires de portée infinie suggère que ce comportement est dû au changement de régime de l'aimantation (56).

$$\text{Pour } T > T_g \quad M(H) = \chi H - a H^3 + \dots \quad (\text{Eq. 28})$$

dans laquelle χ est la susceptibilité paramagnétique

et $a(T)$ diverge lorsque $T \rightarrow T_g$

$$\text{puisque } a(T) \propto (T - T_g)^{-\gamma_2} \quad (\text{Eq. 29})$$

avec $\gamma_2 = 1$: exposant critique de l'aimantation singulière

$$\text{Pour } T = T_g \quad M(H) = \chi H - b H^{1+2/\delta} + \dots \quad (\text{Eq. 30})$$

où $\delta = 2$: exposant critique à $T = T_g$

Pour $T = T_g$, l'aimantation sature plus vite en champ et il apparaît une singularité en champ nul. A partir de toutes ces prévisions théoriques, il est possible d'envisager une stratégie pour atteindre expérimentalement la transition proposée. Si cette transition existe, il faut, comme dans tout phénomène critique, l'aborder soit par le côté hautes températures, soit par les basses températures. La zone basses températures, avec son aptitude à entrer dans des états métastables doit être utilisée avec grande prudence. Par contre, les différents développements proposés pour la zone hautes températures (57, 58, 59), nous montrent que dans ce type de transition, le terme qui diverge est "caché" par le terme régulier paramagnétique (Eq. 28). Il faut accéder à cette quantité au-dessus de T_g pour "voir" la transition (terme divergent). En tout état de cause, si la transition existe, le terme singulier doit obéir à une loi universelle dont les éléments sont contenus dans l'expression proposée par M. Suzuki (57).

$$M_{\text{sing}}(T, H) \sim (T - T_g)^\beta H_0 G \left(H_0^2 / (T - T_g)^{\beta - \gamma_2} \right) \quad (\text{Eq. 31})$$

où l'on voit apparaître les exposants critiques de la transition (60). Ces exposants sont définis dans les différentes zones et se rapportent à la chaleur spécifique : C , à l'aimantation singulière : M_{sing} , et au paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson : q .

$$- \text{à } T > T_g \quad C \propto (T - T_g)^{-\alpha} \quad (\text{Eq. 32})$$

$$M_{\text{sing}} \propto (T - T_g)^{-\gamma_2} \quad (\text{Eq. 33})$$

$$- \text{à } T = T_g \quad M_{\text{sing}} \propto H^{1+2/\delta} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$- \text{à } T < T_g \quad q \propto (T - T_g)^\beta \quad (\text{Eq. 35})$$

La théorie de champ moyen prévoit $\alpha = -1$, $\beta = 1$, $\gamma_2 = 1$ et $\delta = 2$.

Ces différents exposants critiques sont reliés entre eux par la thermodynamique qui nous donne les lois d'échelle :

$$\alpha + 2\beta + \gamma_2 = 2 \quad (\text{Eq. 36})$$

$$\gamma_2 = \beta(\delta - 1) \quad (\text{Eq. 37})$$

C'est en direction du terme singulier de l'aimantation que ce sont dirigées nos démarches expérimentales. Nous les présentons avec les résultats obtenus dans les paragraphes suivants.

II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.3.1. Cryogénie

Nous utilisons un double vase d'hélium construit par le service cryogénie du laboratoire. Le vase extérieur contient une bobine de champ supraconductrice (B) maintenue à 4,2 K (fig. n°21). Nous disposons dans le vase intérieur un calorimètre qui plonge dans un bain d'hélium refroidi à 1,3 K. Pour réaliser le vide dans le calorimètre, nous utilisons une petite pompe à charbon actif (2). Ce dispositif peut être relié à la source froide depuis l'extérieur du vase pour réaliser le pompage nécessaire à l'isolation thermique de l'échantillon. Il peut au contraire être déconnecté et chauffé pour réaliser un léger dégazage et obtenir une liaison thermique avec le bain. L'échantillon étudié (3) est fixé par des fils de nylon tendus de 0,1 mm de diamètre à l'intérieur d'un écran (4) qui est suspendu par un ressort (8) dans le calorimètre. Cette fixation constituée de deux filtres mécaniques passe-haut et passe-bas utilisés dans le dispositif de mesures adiabatiques du laboratoire permet d'isoler l'échantillon des vibrations extérieures (29). En utilisant un tel montage, il est possible de maintenir la puissance parasite apportée par les vibrations à quelques nano-watts alors qu'elle peut atteindre quelques centaines de nano-watts si l'échantillon est fixé rigidement dans le calorimètre.

Les conditions d'adiabaticité sont affinées par l'intermédiaire du réglage de la température de l'écran (4) qui est asservie à la température de l'échantillon.

II.3.2. Thermométrie

Le problème de thermométrie qui se pose dans notre expérience est lié à la faiblesse des variations de température que nous voulons déceler (quelques μK avec une sensibilité inférieure au μK). Pour le résoudre, il est nécessaire de disposer d'un thermomètre sensible possédant une forte pente dR/dT et d'en connaître précisément la valeur. Nous avons choisi d'utiliser une résistance carbone Allen Bradley 1/10 W 68 Ω à 300 K qui donne un $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ suffisant dans la zone de température comprise entre 1 K et 10 K. Malheureusement, ces thermomètres sont magnéto-résistifs.

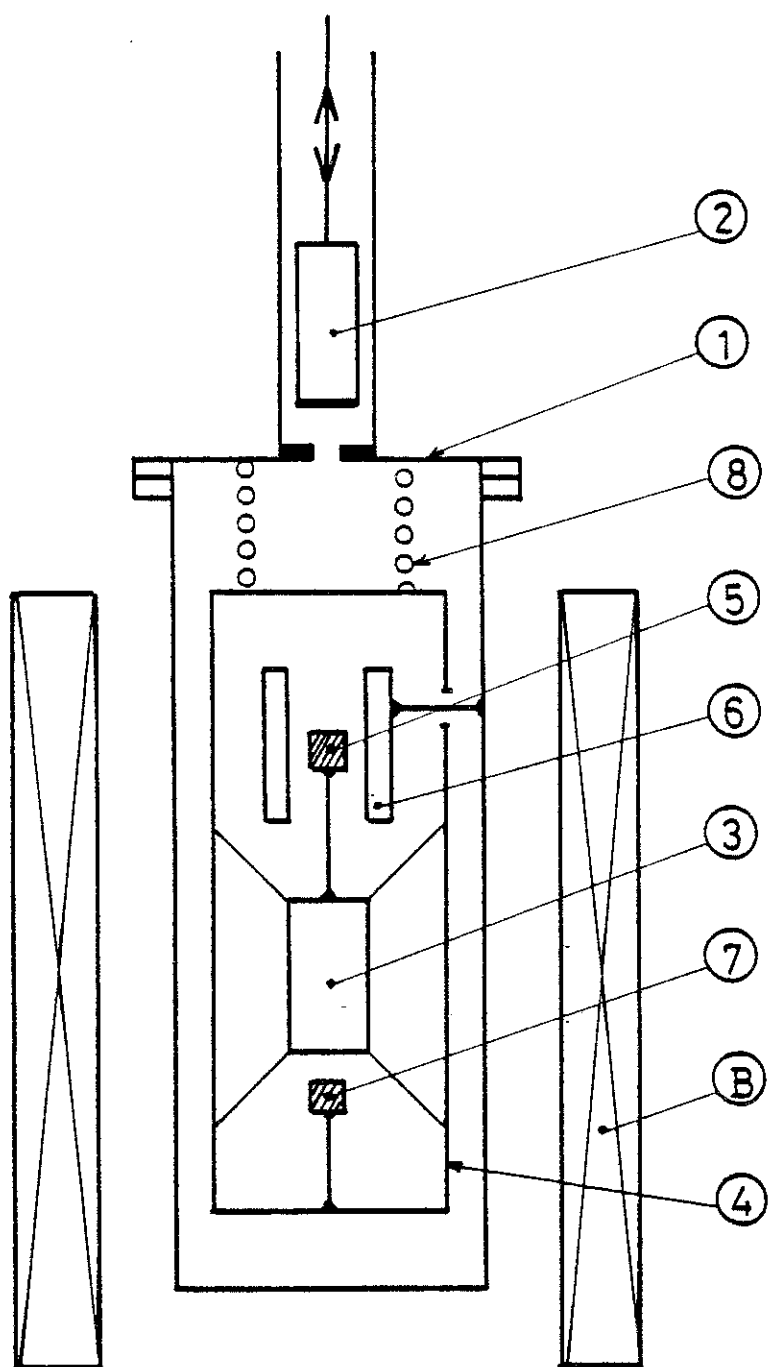


Fig. n° 21

Schéma du montage d'étude des variations d'entropie avec le champ magnétique.

La figure ci-dessous montre l'évolution de la résistance en fonction du champ magnétique d'un tel thermomètre à 4,2 K.

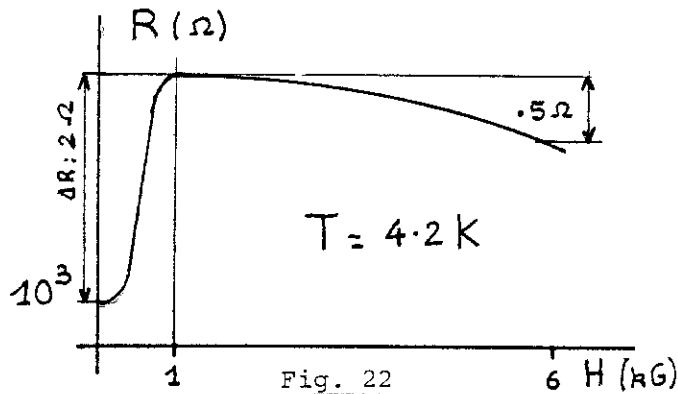


Fig. 22

Après une augmentation rapide de R ($2\Omega/1000\Omega$) avec le champ nous constatons une décroissance beaucoup plus faible.

La variation dans 1 kG n'est pas très grande puisque traduite en température, elle représente 4 mK.

En examinant la pente du thermomètre, nous voyons que l'effet est beaucoup plus important.

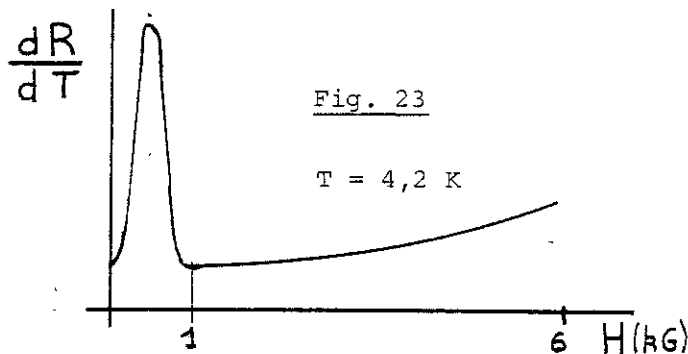


Fig. 23

Il apparaît un maximum dans dR/dT qui se situe au centre de la variation initiale de R . dR/dT varie d'un facteur 1,5 à 2 K, 3 vers 4 K et atteint 8 à 6 K.

Ce comportement impose d'effectuer un étalonnage pour chaque champ

magnétique appliqué à l'échantillon. Dans notre expérience, nous utilisons une petite modulation de champ autour du champ d'étude. A cause de la magnétorésistance du thermomètre, cette modulation de champ entraîne une réponse parasite que nous devons éliminer. Nous avons apporté une solution à ces deux problèmes en plaçant le thermomètre (5) à l'abri du champ magnétique à l'intérieur d'un écran supraconducteur (6). Cet écran massif qui entoure le thermomètre est un tube de niobium titane relié thermiquement à la source froide. L'écrantage réalisé par ce dispositif est efficace pour toute la zone de - 2 kG à + 2 kG autour du champ piégé. Pour tous les champs magnétiques inférieurs à 2 kG nous piégeons un champ nul autour du thermomètre et pour la zone des champs supérieurs à 2 kG, nous piégeons un champ de 3,5 kG. En plus de l'écrantage de la variation de champ, ce système

réduit le travail d'étalonnage à deux champs 0 et 3,5 kG. La détermination de $R(T)$ et de la pente dR/dT a été réalisée sur un autre appareil (29) qui permet un étalonnage à partir de bulbes à tension à vapeur He_3 et He_4 et d'un thermomètre à gaz calibré par des mesures de tension de vapeur, sur un bulbe d'hélium à 4 K et sur un bulbe d'hydrogène para à 20 K.

La mesure de la résistance du thermomètre est faite à l'aide d'un pont alternatif quatre fils fabriqué et adapté à notre problème par le service électronique du laboratoire.⁽³³⁾ La sensibilité en température de cette mesure est inférieure à 0,5 μK dans la zone 1 - 5 K et reste voisine du μK jusqu'à 10 K. La température de l'échantillon est connue à 0,1 mK près.

II.3.3. Détermination du champ appliqué à l'échantillon

La mesure du champ magnétique est faite à l'aide d'une sonde à effet Hall (7) étalonnée dans une bobine de champ en cuivre. L'erreur sur cette mesure est inférieure à 1 %.

II.4. ECHANTILLON

Cet ensemble expérimental a été utilisé pour effectuer deux études différentes sur le même échantillon de $Cu Mn$. Nous avons choisi un verre de spins classique sur lequel nous disposons par ailleurs d'un ensemble de renseignements. En particulier, la concentration de 0,25 at % de Mn a été choisie pour avoir une température du pic de susceptibilité alternative au centre de la zone où le thermomètre a une forte sensibilité. D'autre part, pour cette concentration, la température de Curie est très proche de zéro car c'est dans cette zone que θ change de signe (61, 62)

II.4.1. Elaboration et traitement

L'échantillon a été fabriqué par le service métallurgie du laboratoire à partir de cuivre Asarco 5N contenant moins de 0,5 ppm de fer et de manganèse Johnson Matthey 4,5 N contenant moins de 5 ppm de Fe. L'échantillon est fondu au four H.F. en semi-lévitacion sur barquette refroidie à l'eau et est obtenu après trois fusions :

- dans un premier temps, le cuivre seul est fondu sous vide secondaire pour réaliser un bon dégazage.

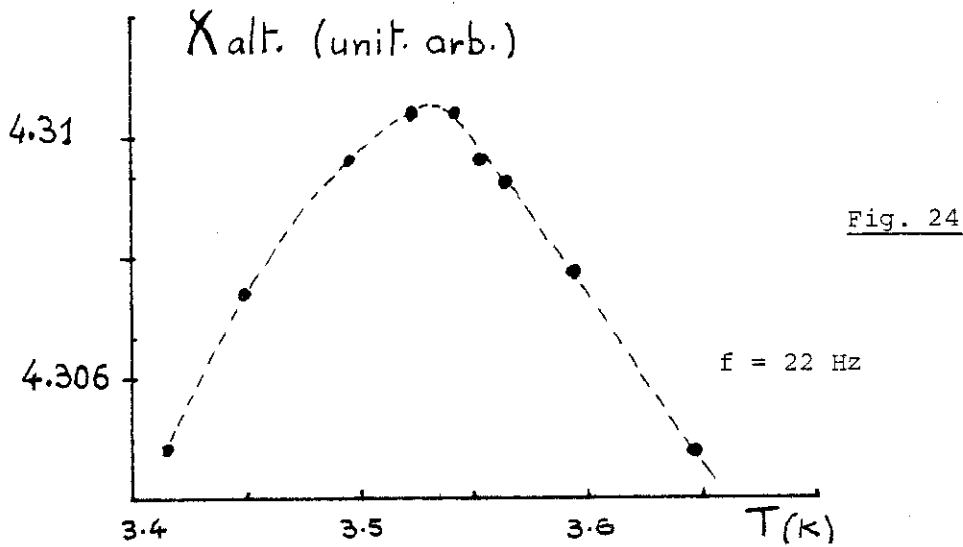
- dans un second temps, cuivre et manganèse sont fondus sous argon U avec une pression partielle de 100 mm Hg.
- Après retournement, l'échantillon est fondu une nouvelle fois et coulé dans un moule centrifugé à 2 000 t/min. Cette technique permet d'obtenir une grande vitesse de refroidissement mais elle a pour inconvénient d'introduire des dislocations. Pour les éliminer, l'échantillon est recuit pendant 1 heure à 950°C (après avoir été mis aux dimensions diamètre 7 mm, longueur 19 mm) dans une enceinte remplie, sous une atmosphère, d'un mélange 2/3 argon et 1/3 H₂ en volume. Il est ensuite refroidi naturellement. Les avantages de cette procédure ont été montrés par J.J. Préjean et P. Monod (63).

II.4.2. Dosage du manganèse

Ce contrôle est effectué sur un morceau prélevé à l'échantillon par le service métallurgie du laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 460. Le prélèvement est dissout par attaque acide et la solution obtenue est mesurée par comparaison à des solutions étalonnées. La concentration en manganèse de notre échantillon est trouvée égale à 0,242 at % $\pm$ 0,004. La concentration initiale de préparation était de 0,25 %. Ce résultat vérifie le fait qu'il y a toujours une perte de manganèse au cours de la fabrication de tels échantillons.

II.4.3. Détermination du pic de susceptibilité alternative

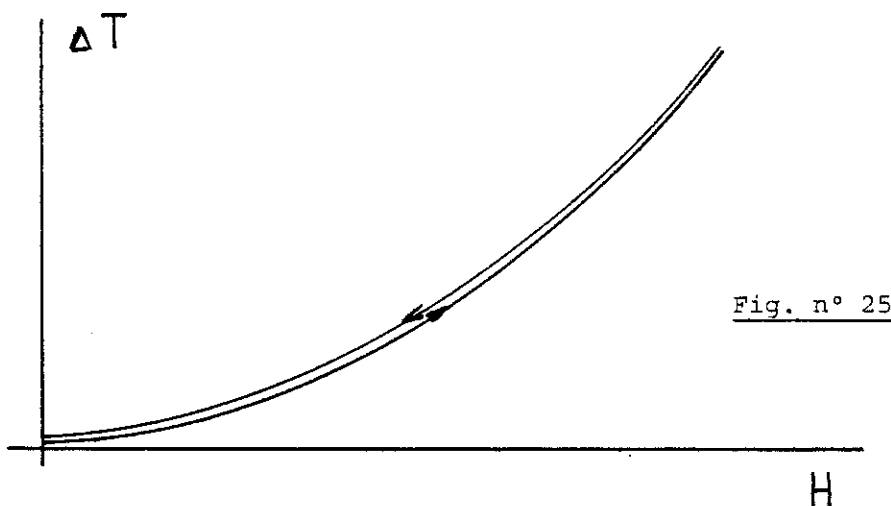
Cette mesure effectuée dans un champ magnétique alternatif de 0,10e c.à.c. de fréquence 22 Hz a deux intérêts : elle permet tout d'abord de déterminer la température T_g du pic de susceptibilité et donc de déterminer indirectement la concentration de l'échantillon compte tenu des lois d'échelle qui ont été établies au cours des diverses études faites sur les alliages de cuivre-manganèse (3) (11), elle permet ensuite d'accéder à une appréciation de l'homogénéité de l'alliage puisqu'une hétérogénéité trop importante va se traduire par un pic très arrondi. Les résultats obtenus sur l'échantillon sont présentés sur la figure n° 24. Ils montrent que l'homogénéité obtenue est satisfaisante et que la température du pic est 3,53 K. Cette valeur permet d'évaluer la concentration de l'échantillon soit 0,25 % $\pm$ 0,005.

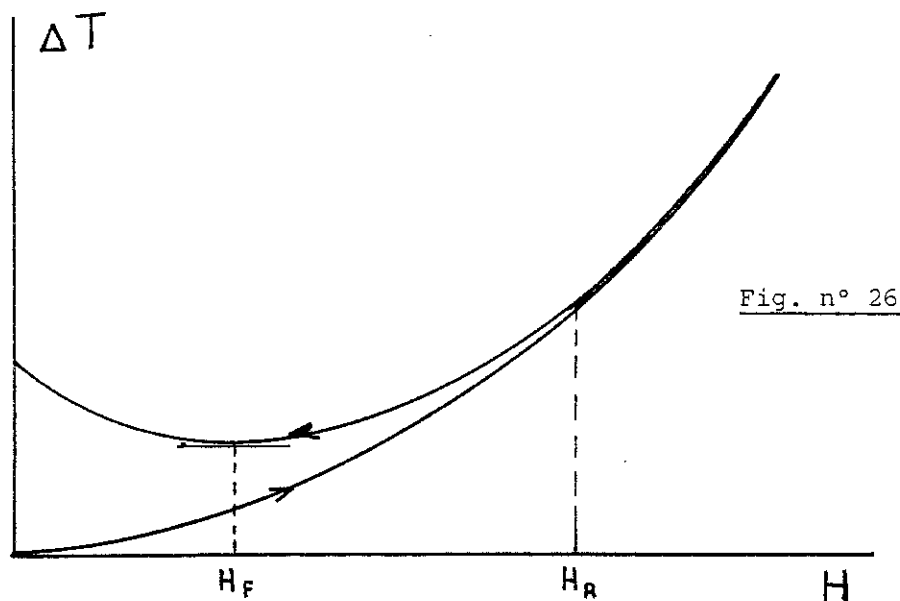


II.5. EXPERIENCE D'AIMANTATION DESAIMANTATION ADIABATIQUE

Après avoir choisi une température d'étude de l'échantillon, nous réalisons les conditions d'adiabaticité en pompant le gaz d'échange et en asservissant la température de l'écran à celle de l'échantillon. Nous effectuons alors un balayage lent du champ magnétique appliqué durant lequel nous suivons la température de l'échantillon. Typiquement les essais sont faits avec ^{une} montée en champ de 0 à 2 000 G suivie d'une descente à 0 à $|dH/dT|$ constant. L'excursion de champ dure entre 100 et 1 000 secondes. Ce procédé a déjà été utilisé au laboratoire dans des études de transition magnétiques de composés de thulium (64). Nous observons deux comportements différents suivant la zone de température où se fait l'examen.

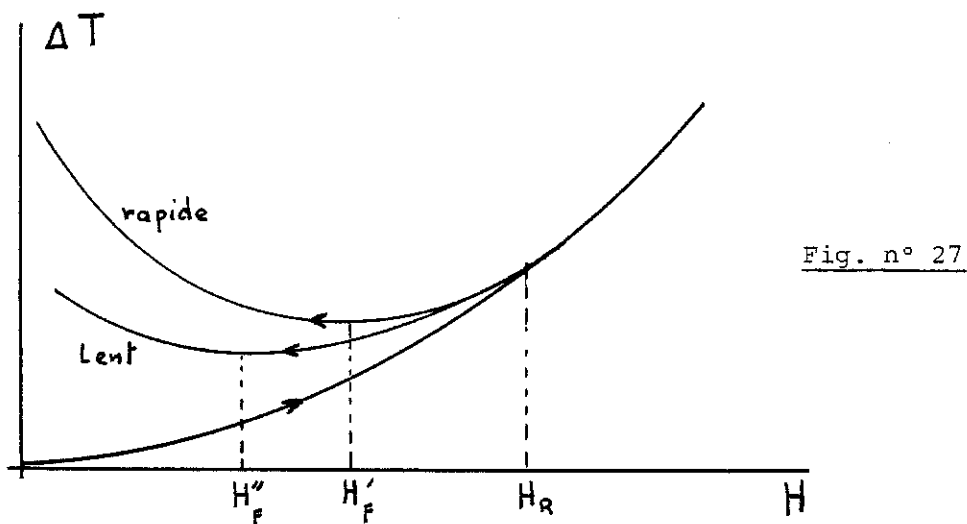
1°) Pour $T \gg T_g$ on observe (fig. n°25) un comportement réversible. ΔT varie dans le même sens que le champ et obéit à une loi en H^2 .





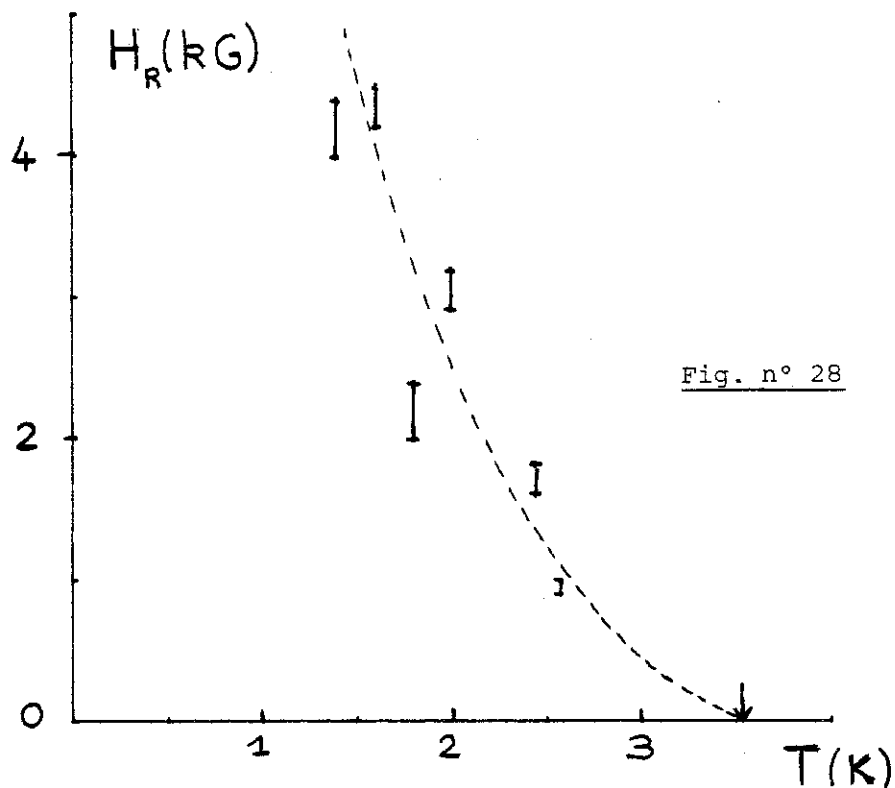
2°) En nous plaçant à une température inférieure à T_c (fig. n°26), nous observons un échauffement de l'échantillon à la montée du champ. Quand le champ diminue depuis 2 kG, nous constatons d'abord un comportement réversible (comme dans 1°). Puis la courbe descendante décolle de la courbe de montée à partir d'un champ H_R et passe par un minimum à H_F . En dessous de ce champ, l'échantillon s'échauffe continuellement. A l'opposé de la position du minimum celle de H_R ne semble pas dépendre de la vitesse de variation du champ. Au vu de cette courbe, il semble possible de définir pour chaque température étudiée inférieure à T_g un champ H_R qui délimite la zone de comportement irréversible.

Les différentes courbes faites à la même température pour différentes vitesses d'excursion du champ magnétique (fig. n°27) montrent que la position du minimum dépend de cette vitesse. Quand la vitesse d'excursion croît, le champ du minimum croît.



Cette expérience contient bien les éléments qualitatifs de la détermination d'une ligne de séparation entre deux comportements. Cependant, elle ne permet pas d'accéder à une valeur très précise compte tenu du décollement en sifflet des courbes obtenues. La détermination de H_R se trouve de ce fait entachée d'une erreur importante (fig. 28).

Il faut aussi noter qu'un balayage aussi important en champ magnétique dans l'état verre de spins induit des états métastables (20) qui mettent le système complètement hors équilibre. Il devient alors difficile de séparer les effets de courte durée des effets à long temps de relaxation. La courbe fig.28 visualise la détermination très grossière de la ligne d'irréversibilité que nous avons pu obtenir par de telles expériences sur l'échantillon de Cu Mn 0,25 at % pour un premier balayage entre 0 et 2 kG et un autre entre 1,5 et 5,5 kG.



II.6. EFFET MAGNETOCALORIQUE (voir page 69)

II.6.1. Utilisation expérimentale de l'effet magnétocalorique

La connaissance de la chaleur spécifique totale de l'échantillon de sa température et de sa réponse thermique ΔT à une sollicitation de champ magnétique ΔH (mesurée en situation adiabatique) donne directement la variation isotherme de l'entropie avec le champ magnétique ou la variation de l'aimantation avec la température à champ magnétique constant. La condition indispensable à l'application de cette relation repose sur l'équilibre thermodynamique du système qu'il est possible d'obtenir en partant d'une situation d'équilibre à laquelle nous faisons subir une très petite et très lente variation. Ce résultat est atteint en appliquant un champ magnétique sinusoïdal de fréquence 0,05 Hz et d'amplitude comprise entre 0,2 % et 10 % du champ fixe dans lequel a été refroidi l'échantillon.

Notre étude étant faite sur des échantillons conducteurs, il faut se poser la question des courants de Foucault qui constituent une quantité dissipative non réversible. La puissance thermique fournie par ces courants induits dans l'échantillon comporte un terme constant et un terme à la fréquence double de celle du champ magnétique. Ces deux termes de puissance vont provoquer un échauffement constant et un échauffement fluctuant dont le rapport est proportionnel à la constante de temps thermique échantillon-bain et à la fréquence de l'oscillation de température. Il s'en suit que dans une situation adiabatique soignée, l'échauffement dû à des courants de Foucault est pratiquement constant (dans notre cas, ce rapport est compris entre 10^5 et 10^6).

En prenant en compte dans l'expérience la seule réponse à la fréquence d'excitation du champ, nous éliminons l'échauffement continu parasite. Il faut ajouter que, de toute manière, cet effet est d'un ordre de grandeur plus faible que l'effet magnétocalorique moyen que nous déterminons. Une amélioration de notre mesure est obtenue en utilisant une répétition systématique de la réponse magnétocalorique sur un grand nombre de périodes, ce qui permet de réduire la dispersion expérimentale à des valeurs de l'ordre de 1 %.

Le traitement de la réponse en température est réalisé à l'aide d'un ensemble d'acquisition de données couplé à un mini-calculateur. Un prélèvement de la tension de sortie du pont de mesure du thermomètre est effectué à la cadence de 0,5 seconde. A chaque période du signal d'oscillation du champ magnétique le calculateur détermine la température moyenne et la valeur de l'oscillation magnétocalorique. Avant et après chaque détermination de cette oscillation nous mesurons avec le même dispositif la valeur moyenne et le terme oscillatoire du champ magnétique appliqué à l'échantillon en analysant la tension délivrée par la sonde à effet Hall.

II.6.2. Résultats des mesures de l'effet magnétocalorique

A l'aide de notre échantillon, nous avons effectué quelques essais de vérification du dispositif de mesure dans le domaine paramagnétique à $T \gg T_g$. Nous avons contrôlé que l'effet magnétocalorique était :

- proportionnel au champ magnétique fixe appliqué,
- proportionnel à l'amplitude de l'oscillation sinusoïdale de champ,
- indépendant de la fréquence dans la zone que nous avons utilisée ($0,01 \text{ Hz} < f < 0,5 \text{ Hz}$).

L'ensemble des mesures obtenues par la suite avec cette méthode a fait l'objet de la publication qui suit.

Note : à partir de cette étude et pour une raison qu'il est facile de comprendre au vu des résultats, nous utiliserons maintenant le symbole T_c (température critique) pour représenter la température de changement de régime que nous avons notée T_g jusqu'ici.

Classification
 Physics Abstracts
 75.30S — 65.50

Magnetocaloric investigation of (H, T) phase diagram of CuMn spin glass

A. Berton, J. Chaussy, J. Odin (*), R. Rammal and R. Tournier

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

(Reçu le 3 décembre 1981, accepté le 14 janvier 1982)

Résumé. — L'effet magnétocalorique a été utilisé pour déterminer le diagramme de phase (H, T) d'un verre de spin CuMn. Nos résultats suggèrent une ligne $H_c(T)$ frontière entre l'état paramagnétique et le verre de spins, et une ligne de croisement $H_m(T)$ séparant un paramagnétique de Curie d'un paramagnétique non-Curie. Les résultats obtenus pour $(\partial M / \partial T)_H$ obéissent à une loi d'échelle et conduisent à un exposant critique γ_2 différent de la valeur prévue par la théorie de « champ moyen ».

Abstract. — The magnetocaloric effect has been used to determine the phase diagram (H, T) of a CuMn spin glass. Our results suggest the presence of two lines : the spin glass-paramagnetic boundary line $H_c(T)$ and a crossover line $H_m(T)$ separating a pure Curie paramagnet from a non-Curie paramagnet. The data obtained for the derivative $(\partial M / \partial T)_H$ obey a scaling law and give an estimation of the critical exponent γ_2 different from its « mean field » value.

The nature of the transition from the paramagnetic to the ordered spin glass state remains one of the most interesting and exciting problems in solid state physics. For many years, theoreticians and experimentalists were faced with the same question : is the spin glass a new phase, to be distinguished from a paramagnet resulting from a thermodynamic phase transition, or trivially a metastable state : the result of a progressive freezing phenomenon ?

Recent theoretical work [1] on the infinite range model shows the richness as well as the subtlety of the techniques needed to answer this question. The following new features are of physical interest :

- i) the breaking of linear response theory (at least for magnetic properties) in the spin glass phase ;
- ii) the regular behaviour of linear response functions (first derivatives of free energy), with a singular behaviour of non-linear response functions (higher order derivatives, when the spin glass state is approached from the paramagnetic side) ;
- iii) the importance of the entropy $S(T, H)$ as a key quantity in understanding the physics of spin glass.

(*) J. O. is also with Laboratoire d'Electrotechnique, E.R.A. 534 C.N.R.S.

(**) Associated to Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

For a long time, attention was focused on the cusp at T_c of the low-field a.c. susceptibility, considered as the signature of a true phase transition at this temperature. The variations of T_c with frequency, observed later in many spin glasses [2], was the first evidence, showing the weakness of the cusp argument.

The presence of hysteresis and slow relaxation of remanent magnetization and of the associated energy [3] are now known to be characteristic properties of spin glasses below the temperature T_c of the susceptibility cusp.

A considerable amount of work has been needed [4] to clarify the situation giving rise finally to the following set of « golden rules » :

- 1) field cooling yields a quasi-equilibrium state (minor instabilities);
- 2) changing a magnetic field, by a small amount, at $T < T_c$ yields non-equilibrium and after-effects (major instabilities);
- 3) for a given procedure of application of the field variations, the induced non-equilibrium state is a function of the reduced variable $T \ln(t/\tau_0)$, of associated time and temperature.

Many illustrations of the validity of these golden rules have been given during the last few years [4]. In particular rule (1) gives the route towards the equilibrium state. Rules (2) and (3) indicate that any measurement obtained with a field variation must, because of its non-equilibrium character, be carefully considered.

In this letter we report the results of magnetocaloric measurements on a CuMn spin glass in a large range of applied magnetic fields ($0 < H < 5$ kG), and temperatures ($1 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$). The measurements were made on a 6.65 g, 0.25 at. % polycrystalline sample of irregular shape. The temperature of the χ_{ac} cusp is $T_c = 3.53 \text{ K}$, and the Curie-Weiss temperature θ obtained from very high temperature susceptibility measurements was $\theta \leq 0.1 \text{ K}$.

The basis for the magnetocaloric effect is nothing other than the variation of the temperature of an adiabatically isolated substance with external magnetic field. This variation is related to the magnetization by

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

where T is the temperature, H is the magnetic field, C_H is the total specific heat of the sample in a magnetic field and M the magnetization of the sample.

Bearing in mind the Maxwell relation

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (2)$$

it is easy to see that the magnetocaloric effect $(\partial T/\partial H)_S$ gives directly the isothermal variation of the entropy with a magnetic field, as well as the variation of magnetization with temperature at a fixed field. It is interesting to recall that this effect was, in the early days of the century [5], the first experimental evidence for spontaneous magnetization in a ferromagnet, as well as the first check of the mean field theory. Usually, the adiabatic variation of temperature vs. applied magnetic field is a sensitive probe to determine changes in the nature of spin ordering as a function of temperature and applied magnetic field [6]. This is exactly our purpose here.

After a field cooling in a field H_0 , starting from $T \gg T_c$ down to $T \simeq 1 \text{ K}$, we measure the magnetocaloric effect ΔT associated with small and slow variations ΔH around H_0 (typically $\Delta H/H_0 \sim 0.5\%$ at 10% , this variation being established within 5s). The calorimetric measurements were made using apparatus and techniques to be described elsewhere [7]. The sensitivity of the temperature measurement was better than 10^{-6} K . Heating by eddy currents was eliminated in these measurements by taking into account the proportionality of this effect with ΔH^2 , in contrast to the measured magnetocaloric effect ΔT which has the same sign as ΔH .

Figure 1 shows the variation of the magnetocaloric effect ΔT in our sample against temperature at different fields ($\Delta H = 25$ G). Using equation (1) and specific heat data, we can deduce for each H_0 the temperature variation of the derivative $(\partial M / \partial T)_{H_0}$ (the relative variation of the specific heat due to the magnetic field H_0 is less than 2×10^{-3} [8] in the range of interest). In figure 2 we show $(\partial M / \partial T)_{H_0}$ scaled by the cooling field H_0 . The weakness of ΔH seems to allow the use of equation (1) below T_c , all the more as the magnetocaloric effect remains reversible in our experiment. However the verification of the Maxwell relation in the spin glass state must be carried out in the future.

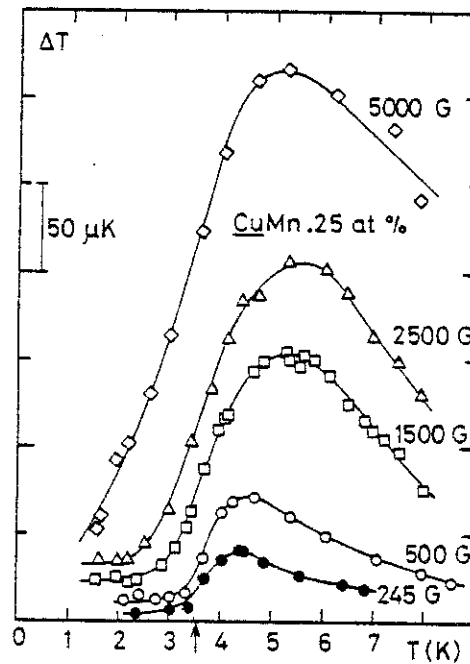


Fig. 1. — Magnetocaloric effect at different values of H_0 . The arrow shows the position of $T_c = 3.53$ K.

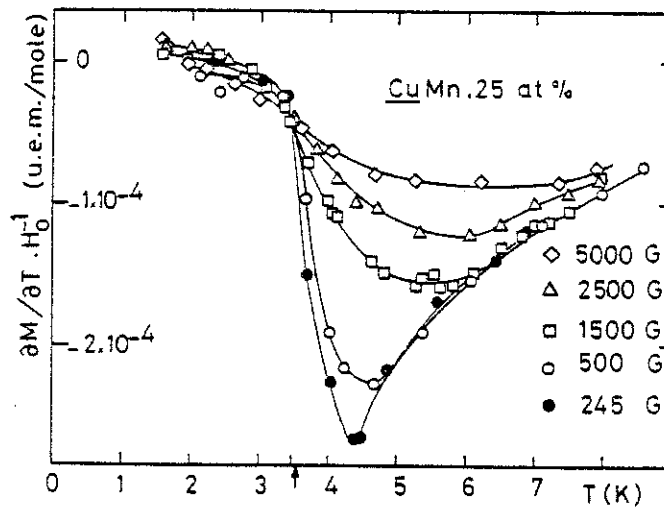


Fig. 2. — $(\partial M / \partial T)_{H_0} \cdot H_0^{-1}$ deduced from equation (1) and experimental results of figure 1.

Starting from high temperature, we obtain a Curie regime ($C = 9.21 \times 10^{-5}$ K. emu/g. G) followed by a minimum of $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_0}$ showing a departure from a Curie regime and finally the spin glass region with vanishing values. The variation $(\partial M/\partial T)_{H_0} \cdot H_0^{-1}$ vs. T near T_c becomes sharper in vanishing fields H_0 , which suggests a possible abrupt discontinuity at $(H_0 \sim 0, T \sim T_c)$.

For each value of H_0 we find two characteristic temperatures :

- 1) $T_m > T_c$ giving the position of the minimum of $(\partial M/\partial T)_{H_0}$ (i.e. inflexion point of magnetization $M(T)$ at H_0);
- 2) $T_c(H_0) < T_c$ defined by the point where the tangent at the inflexion point of $(\partial M/\partial T)_{H_0}$ intersects the temperature axis.

These characteristic values for each H_0 are plotted in the diagram (H, T) shown in figure 3. The two lines $H_m(T)$ and $H_c(T)$ start from $(T = T_c, H = 0)$ and divide the diagram into three regions : a spin glass phase ($H \sim 0, T \sim 0$), a Curie paramagnet ($T \gg T_c, H \sim 0$) and a non-Curie paramagnet in the intermediate region (see below). The line $H_m(T)$ is a crossover line, dividing the paramagnetic phase into two regions. The first of these is a Curie one, where the magnetization is a function of H/T only. In our case $M \sim CH/T$, because $\theta \simeq 0$ K. In the second region, the magnetization is expected to have a more complicated expression. For instance, at $T \gtrsim T_c$ and $H \sim 0$ we suspect the following [9-11] behaviour :

$$M(T, H) = \chi H - a(T) H^3 + O(H^5) \quad (3)$$

where χ denotes the Curie susceptibility (linear susceptibility) and $a(T)$ is a singular correction : $a(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma_2}$ (non-linear susceptibility), which measures the rigidity of the condensed state. $H_m(T)$ is the field value where the singular correction becomes as important as the leading term (in « mean field » theory, $\gamma_2 = 1$).

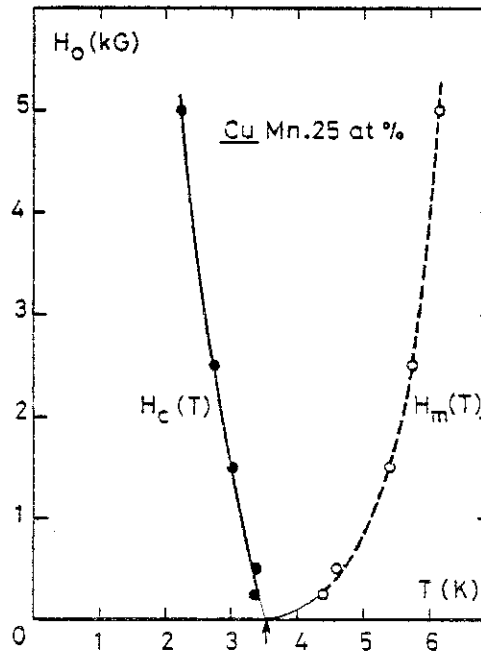


Fig. 3. — Phase diagram (H, T) determined from magnetocaloric effect. Full line $H_c(T)$ is the boundary line spin glass-non-Curie paramagnet, and dashed line $H_m(T)$ is the crossover line Curie-non-Curie paramagnet.

More generally, $M(T, H)$ is the sum of two contributions : a regular contribution $M_{\text{reg}}(T, H)$ and a singular contribution $M_{\text{sing}}(T, H)$, obeying the universal scaling law [10]

$$M_{\text{sing}}(T, H_0) \sim (T - T_c)^\beta H_0 G[H_0^2/(T - T_c)^{\beta+\gamma_2}] \quad (4)$$

where β is the exponent of the order parameter q . A previous determination of β [12] gives $\beta \simeq 1$, close to the « mean field » value.

We deduce from (4) :

$$\left(\frac{\partial M_{\text{sing}}}{\partial T}\right)/(H_0(T - T_c)^{\beta-1}) = F(x), \quad \text{where } x = H_0^2/(T - T_c)^{\beta+\gamma_2}. \quad (5)$$

Taking into account the first order term in $F(x)$, we deduce two points from the preceding equation :

— the temperature of the minimum of $(\partial M/\partial T)_{H_0}$ (i.e. $(\partial^2 M/\partial T^2)_{H_0} = 0$) depends on the field cooling by the following relation :

$$H_0^2 \approx (T_m - T_c)^{\gamma_2+2}/T_m^3 \quad (6)$$

— the amplitude of $(\partial M_{\text{sing}}/\partial T)$ at this minimum is related to T_m through :

$$\partial M_{\text{sing}}/\partial T \approx (T_m - T_c)^{\frac{\gamma_2+2}{2}}/T_m^{4.5}. \quad (7)$$

From these two relations and our experimental results at $T = T_m(H_0)$, we determine the critical exponent $3.3 < \gamma_2 < 4$. Admitting (4) as the scaling law and assuming $\beta = 1$ [12], we obtain, with all our results for $T > T_c$, the best fit of $(\partial M_{\text{sing}}/\partial T) H_0^{-1}$ for $\gamma_2 = 3.5$ instead of $\gamma_2 = 1$ as in the « mean field » theory (Fig. 4). This universal behaviour supports our assumption $\beta \simeq 1$.

The line $H_c(T)$ is identified as the boundary line of the spin glass phase. $H_c(T)$ increases rapidly as T decreases from T_c . This critical line varies as predicted by the « mean field » theory in low fields.

$$H_c^2(T) \sim (T_c - T)^3. \quad (8)$$

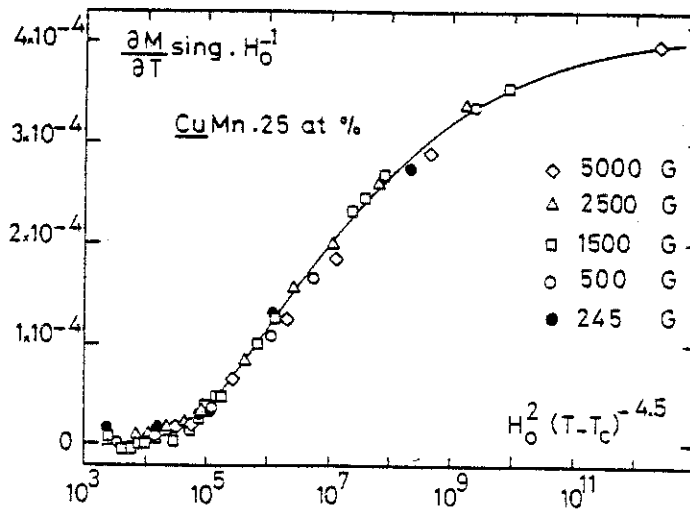


Fig. 4. — Universal plot of $(\partial M_{\text{sing}}/\partial T)_{H_0} \cdot H_0^{-1}$ as function of $H_0^2 (T - T_c)^{-4.5}$ from data obtained at $T > T_c$.

The strong variation of $H_c(T)$ at lower temperatures converges asymptotically towards the behaviour predicted by the « mean field » theory [13] :

$$H_c^2(T) \sim -\ln(T/T_c). \quad (9)$$

More details will be published elsewhere.

To conclude, the magnetocaloric effect was used for the first time to investigate the (H, T) phase diagram of a CuMn spin glass. We have shown the existence of two lines $H_c(T)$ and $H_m(T)$. The physical significance of the line $H_m(T)$ is the crossover between a pure Curie paramagnet, and a non-Curie one. The latter can be characterized by the presence of rigid clusters of spins, giving non negligible corrections to the magnetization law $M(T, H)$. The transition at $H_c(T)$ can be viewed as an abrupt discontinuity of $(\partial M/\partial T)$ in small fields, at $T \lesssim T_c$. It is too early to give the precise order of this transition (first, second or third order). Our results at $T < T_c$ (Eqs. (8), (9)) giving the variation of $H_c(T)$ do not disagree with the « mean field » predictions. For $T > T_c$, our estimation of critical exponent gives rise to a value of γ_2 , different from that of « mean field » theory. The critical region around T_c requires more careful investigation (in progress) in order to have an accurate estimate of the exponents.

Acknowledgments. — We wish to thank Drs. G. Toulouse, R. Maynard for interesting discussions, J. L. Bret and the electronics' staff for efficient support and P. Brosse Maron for his technical assistance.

References

- [1] PARISI, G., *J. Phys. A* **13** (1980) 1887; *Phys. Rep.* **67** (1980) 25.
- [2] THOLENCE, J. L., *Solid State Commun.* **35** (1980) 113.
FERRE, J., RAJCHENBACH, J., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1697.
- [3] BERTON, A., CHAUSSY, J., ODIN, J., RAMMAL, R., SOULETIE, J., TOURNIER, R., *J. Physique-Lett.* **40** (1979) L-391.
PRÉJEAN, J. J., SOULETIE, J., *J. Physique* **41** (1980) 1335.
- [4] RAMMAL, R., SOULETIE, J., Les Houches, Winter School Proceedings (Feb. 1980), ed. M. Cyrot (North-Holland) 1981.
- [5] WEISS, P., PICCARD, A., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **166** (1918) 352.
WEISS, P., FORRER, R., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **178** (1924) 1347.
- [6] REICHERT, T. A., BUTERA, R. A., SCHILLER, E. J., *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4446.
GIAUQUE, W. F., FISCHER, R. A., HORNUNG, E. N., BRODALE, G. E., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1474.
- [7] BERTON, A., CHAUSSY, J., ODIN, J., PEYRARD, J., to be published.
- [8] FOGLE, W. E., BOYER, J. D., PHILLIPS, N. E., VAN CUREN, J., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 352.
- [9] CHALUPA, J., *Solid State Commun.* **22** (1977) 315.
- [10] SUZUKI, M., *Prog. Theor. Phys.* **58** (1977) 1151.
- [11] TOULOUSE, G., S.F.P. Conference Clermont-Ferrand (1981) (Les Editions de Physique), to appear.
- [12] NAGATA, S., KEESOM, P. H., HARRISON, H. R., *Phys. Rev. B* **19** (1979) 1633.
- [13] PARISI, G., TOULOUSE, G., *J. Physique-Lett.* **41** (1980) L-361.

II.6.3. Compléments

Nous allons ajouter à ce texte quelques détails supplémentaires et quelques éléments qui sont apparus depuis.

II.6.3. a) application de la relation de Maxwell

La figure n°29 reprend les mesures de l'effet magnétocalorique en les normalisant au champ magnétique appliqué et ramenées à une oscillation de champ de 1 G. La relation de l'effet magnétocalorique nécessite la connaissance de la chaleur spécifique totale de l'échantillon pour accéder à la quantité $(\partial M / \partial T)_H$. La variation relative de cette grandeur avec le champ étant inférieure à 2.10^{-3} d'après les résultats récents de W.E. Fogle et al (65), nous traitons nos résultats en prenant la valeur de C totale à champ nul (66) (fig. n°30) . nous pouvons alors accéder à l'évolution de $(\partial M / \partial T)_H$ en fonction de la température T (fig. n° 31).

Malgré le doute qui subsiste quant à l'utilisation de la relation de Maxwell dans l'état verre de spins, nous l'avons appliquée à nos résultats à partir des arguments suivants :

- la faible amplitude de l'oscillation de champ permet de penser que nous nous écartons peu de l'état d'équilibre,
- la réponse thermique constatée expérimentalement est très faible mais reste en phase avec le champ,
- il semble que $(\partial T / \partial H)_S$ parte tangentielllement de l'état d'équilibre donc au premier ordre, on obtient bien la valeur à l'équilibre (67) .

Cependant, en toute rigueur, la partie basses températures de nos résultats doit être considérée avec précaution tant qu'une vérification de la relation de Maxwell n'aura pas été faite dans l'état verre de spins. Actuellement, les conclusions des travaux de W.E. Fogle (65) ont été contestées par K.Levin (68). C'est une question à laquelle nous essayerons de répondre par de prochaines expériences.

En fait, si la relation de Maxwell ne peut plus s'appliquer, c'est que le système n'est plus à l'équilibre et les définitions des variables d'état n'ont plus de sens.

CuMn 0.25at % 6.65 g

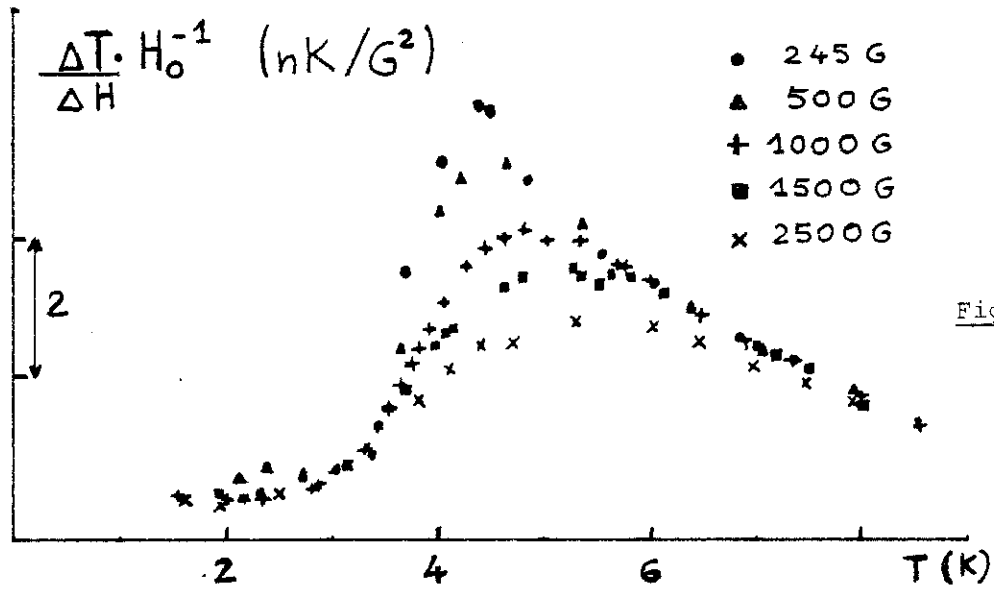


Fig.n° 29

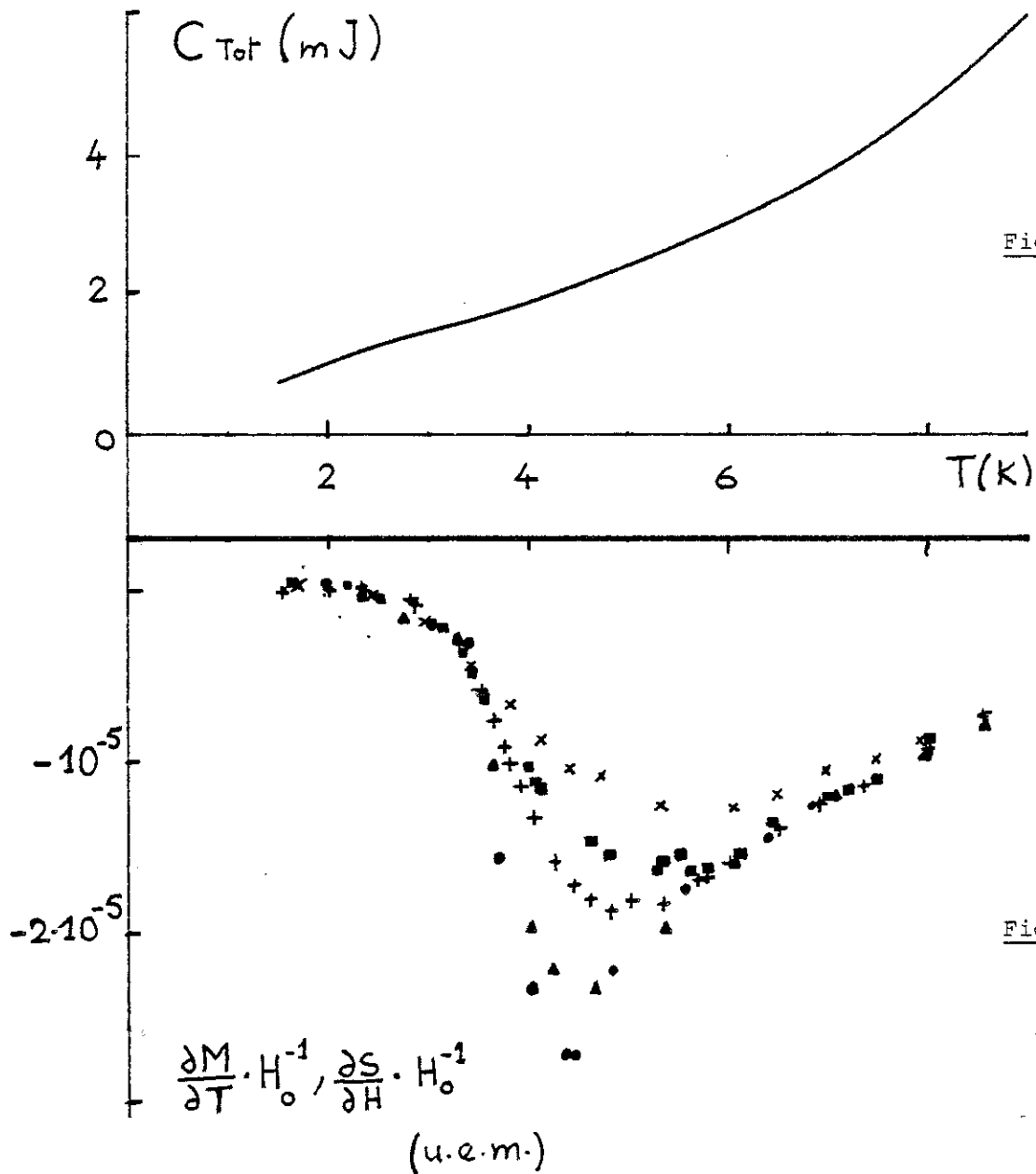


Fig.n° 30

Fig.n° 31

En revenant au point de vue que nous avons adopté pour traiter nos résultats, nous voyons que l'hypothèse de projection de Parisi-Toulouse $S(T,H) = S(T)$ et $M(T,H) = M(H)$ est pratiquement vérifiée puisque les mesures donnent en-dessous de T_c $(\frac{\partial S}{\partial H})_T = (\frac{\partial M}{\partial T})_H \approx 0$.

II.6.3. b) décomposition de l'aimantation

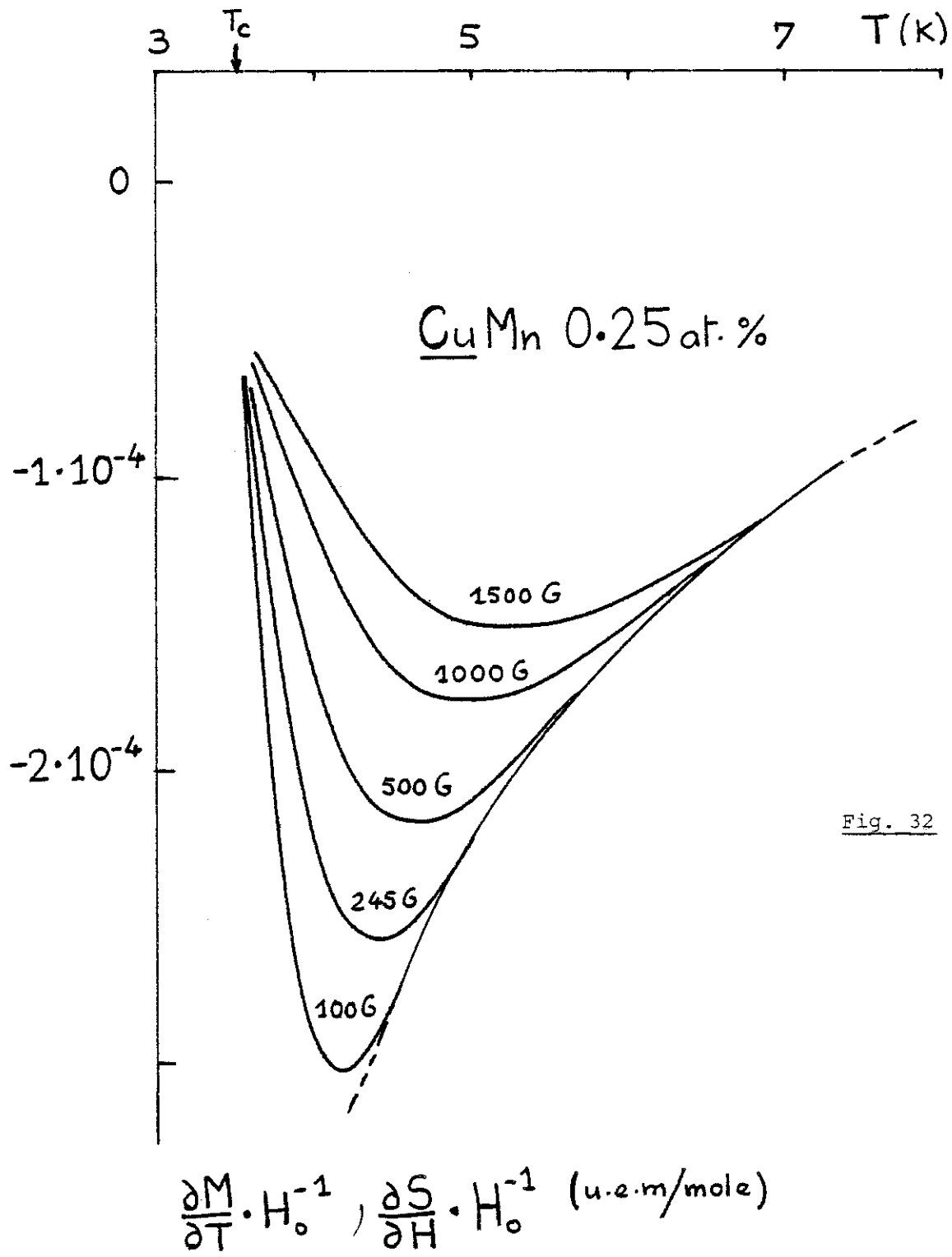
La figure n° 4 de la publication montre qu'il est possible de représenter l'aimantation singulière par une fonction universelle. En partant de la courbe continue passant à travers les points expérimentaux, il est facile de reconstituer le réseau de courbes $(\partial M / \partial T)_{H_0}^{-1}$ (ce qui est identique à $(\partial S / \partial H)_T \cdot H_0^{-1}$) en fonction de la température dans la zone au-dessus de T_c (fig. 32). Nous avons ajouté les courbes à 1 000 G et à 100 G qui ont été obtenues depuis. Cette figure illustre bien l'existence dans l'aimantation d'un terme singulier et d'un terme régulier. Ce dernier qui correspond au régime paramagnétique de Curie donne un terme en $1/T^2$ représenté en pointillés. La contribution singulière apparaît d'autant plus haut en température que le champ magnétique appliqué à l'échantillon est grand. Au voisinage de T_c le terme singulier qui diverge l'emporte sur le terme régulier. Cette série de courbes montre que la ligne $H_m(T)$ du diagramme de phase obtenue à partir des minimums de $\partial M / \partial T$ n'est pas une ligne de transition. Il s'agit simplement d'une ligne sur laquelle l'influence du terme d'aimantation paramagnétique est à égalité avec celle de l'aimantation singulière. Il faut noter que l'influence du terme qui diverge est visible, en champ magnétique élevé, à des températures très éloignées de T_c (plus de 2 fois T_c). Ce constat est sans doute dû à la présence du champ dans la variable réduite $H_0^2 / (T - T_c)^{\beta + \gamma_2}$ de l'aimantation singulière car une même valeur réduite de cette aimantation peut être obtenue près de T_c à champ faible ou loin de T_c à champ élevé.

II.6.3. c) détermination de l'exposant critique γ_2

En partant de l'expression de l'aimantation singulière pour $T \gtrsim T_c$ et H faible proposée par M. Suzuki (57)

$$M_{\text{sing}}(T, H_0) = (T - T_c)^\beta H_0 G(x) \quad (\text{Eq. 41})$$

avec $x = H_0^2 / (T - T_c)^{\beta + \gamma_2}$



Au voisinage de x petit :

$$G(x) = -ax + bx^2 + O(x^3)$$

où $a > 0$ et $b > 0$. En se limitant aux termes du 1er ordre, l'aimantation singulière devient :

$$M_{\text{sing}} = -a H_o^3 / (T - T_c)^{\gamma_2} \quad \text{et} \quad (\text{Eq. 42})$$

$$\partial M_{\text{sing}} / \partial T = a \gamma_2 H_o^3 / (T - T_c)^{\gamma_2 + 1} \quad (\text{Eq. 43})$$

Nous nous plaçons au minimum de $\partial M / \partial T$, c'est-à-dire à $\partial^2 M / \partial T^2 = 0$.

Comme
$$M = \frac{C_o H_o}{T} + M_{\text{sing}} \quad (C_o : \text{constante de Curie}) \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial T^2} = \frac{2 C_o H_o}{T^3} + \frac{\partial^2 M_{\text{sing}}}{\partial T^2} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$= \frac{2 C_o H_o}{T^3} - \frac{(1 + \gamma_2) a \gamma_2 H_o^3}{(T - T_c)^{\gamma_2 + 2}} \quad (\text{Eq. 46})$$

Cette quantité s'annule à : T_m pour

$$H_m^2 T_m^3 \propto (T_m - T_c)^{\gamma_2 + 2} \quad (\text{Eq. 47})$$

La figure n° 33 montre en échelle log-log les résultats obtenus. Il est possible d'y faire passer une droite dont la pente peut être estimée comprise entre 5,3 et 5,8, ce qui donne :

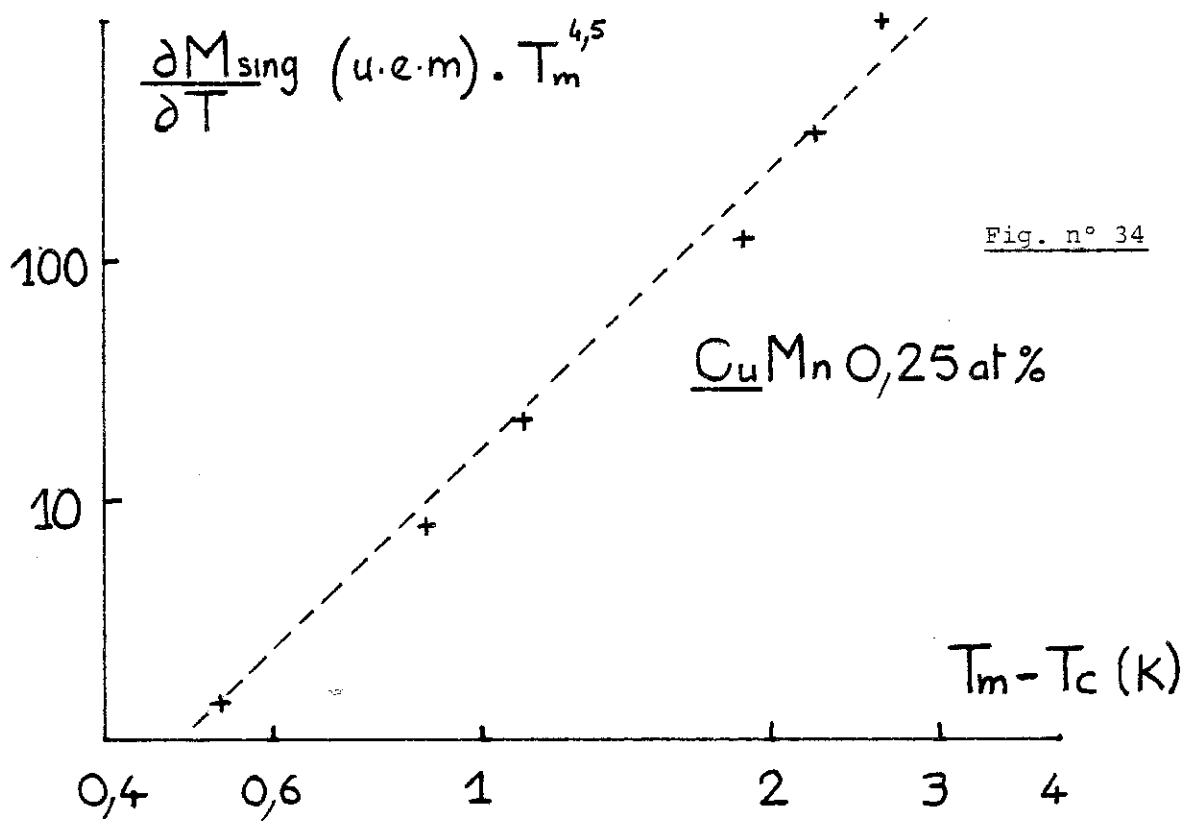
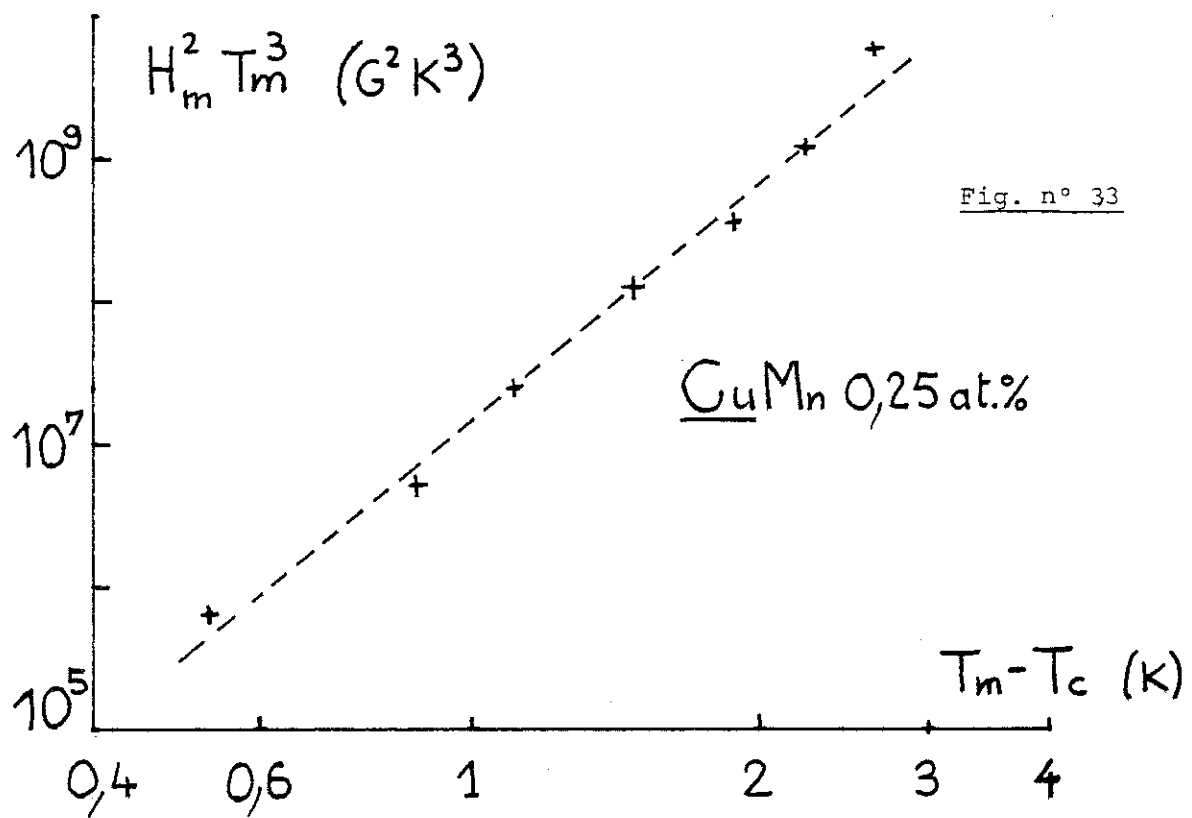
$$3,3 < \gamma_2 < 3,8$$

En introduisant dans l'expression (Eq. 43) la relation qui relie H_m et T_m la température du minimum de $\partial M / \partial T$, il vient :

$$T_m^{4,5} \cdot (\partial M_{\text{sing}} / \partial T) \propto (T_m - T_c)^{\frac{\gamma_2}{2} + 2} \quad (\text{Eq. 48})$$

Les points expérimentaux portés en échelle log-log de la figure n° 34 définissent une pente comprise entre 3,7 et 4, ce qui entraîne

$$3,4 < \gamma_2 < 4$$



Enfin, à partir de l'expression générale de l'aimantation singulière (Eq. 41), nous avons :

$$\partial M_{\text{sing}} / \partial T = H_0 (T - T_c)^{\beta-1} F \left(H_0^2 / (T - T_c)^{\beta+\gamma_2} \right) \quad (\text{Eq. 49})$$

avec F dérivée de la fonction G de (eq. 41).

En prenant pour β la valeur expérimentale trouvée par S. Nagata et al (69) $\beta = 1$ qui est également la valeur proposée par la théorie de champ moyen à liaisons aléatoires de portée infinie, on aboutit à la loi d'échelle

$$\partial M_{\text{sing}} / \partial T \cdot H_0^{-1} = F \left(H_0^2 / (T - T_c)^{\gamma_2+1} \right) \quad (\text{Eq. 50})$$

A partir de l'ensemble des points expérimentaux obtenus à $T > T_c$, nous pouvons chercher la valeur de γ_2 qui aboutit à la meilleure superposition.

La figure n° 4 de la publication (II-B) montre que la variable universelle doit être $H_0^2 / (T - T_c)^{4,5}$, ce qui entraîne $\gamma_2 = 3,5$ qui entre dans la fourchette des déterminations précédentes.

Il est possible d'accéder à la détermination de γ_2 dans la zone à faible champ. En effet, l'aimantation singulière peut s'écrire :

$$M_{\text{sing}} = H_0^{1+2/\delta} \psi \left(\frac{H_0^{2(\delta-1)/\delta\gamma_2}}{T - T_c} \right) \quad (\text{Eq. 51})$$

- quand $T - T_c \rightarrow 0$ $\psi(y) \rightarrow \text{constante}$ avec $y = \frac{H_0^{2(\delta-1)/\delta\gamma_2}}{T - T_c}$

$$\text{et } M_{\text{sing}} = A H_0^{1+2/\delta} \quad (\text{définition de l'exposant})$$

- quand $H \rightarrow 0$ $\psi(y \rightarrow 0) = y^{\gamma_2}$

$$M_{\text{sing}} \propto \frac{H_0^3}{(T - T_c)^{\gamma_2}}$$

$$\text{et } \frac{\partial M_{\text{sing}}}{\partial T} \cdot H_0^{-1} \propto \frac{H_0^2}{(T - T_c)^{\gamma_2+1}} \quad (\text{Eq. 52})$$

En admettant que la variable universelle que nous avons déterminée reste valable à faible champ et à $(T - T_c) \rightarrow 0$ (vérification qui va se faire dans le travail qui se poursuit), nous retrouvons $\gamma_2 = 3,5$.

La confirmation de cette valeur serait une validation de la valeur adoptée pour β , et permettrait d'attribuer à δ la valeur de 4,5. La théorie de champ ^{moyen} ayant prévu $\delta = 2$. Les travaux de Barbara et al. sur Cu Mn 4,6 % ont conduit leurs auteurs à proposer $\delta = 4,1$. (70)

d) ligne de transition de phase

La ligne qui sépare la phase paramagnétique de la phase verre de spins a été proposée par de Almeida - Thouless (47) à partir de la théorie de champ moyen. Il est prévu qu'à faible champ, sa variation est :

$$H_c^2(T) \propto (T_c - T)^3 \quad (\text{Eq. 53})$$

Les points expérimentaux obtenus sont portés sur la figure n°35 en échelle log-log. L'exposant de $(T_c - T)$ que nous déterminons est compris entre 2,9 et 3,1. De Almeida et Thouless ont également prédit pour $T \rightarrow 0$ que l'équation de cette ligne critique était :

$$T \propto e^{-\sigma/2 H_c^2} \quad (\text{Eq. 54})$$

avec $\sigma = (\mu_{\text{eff}} / k T_c)^2$.

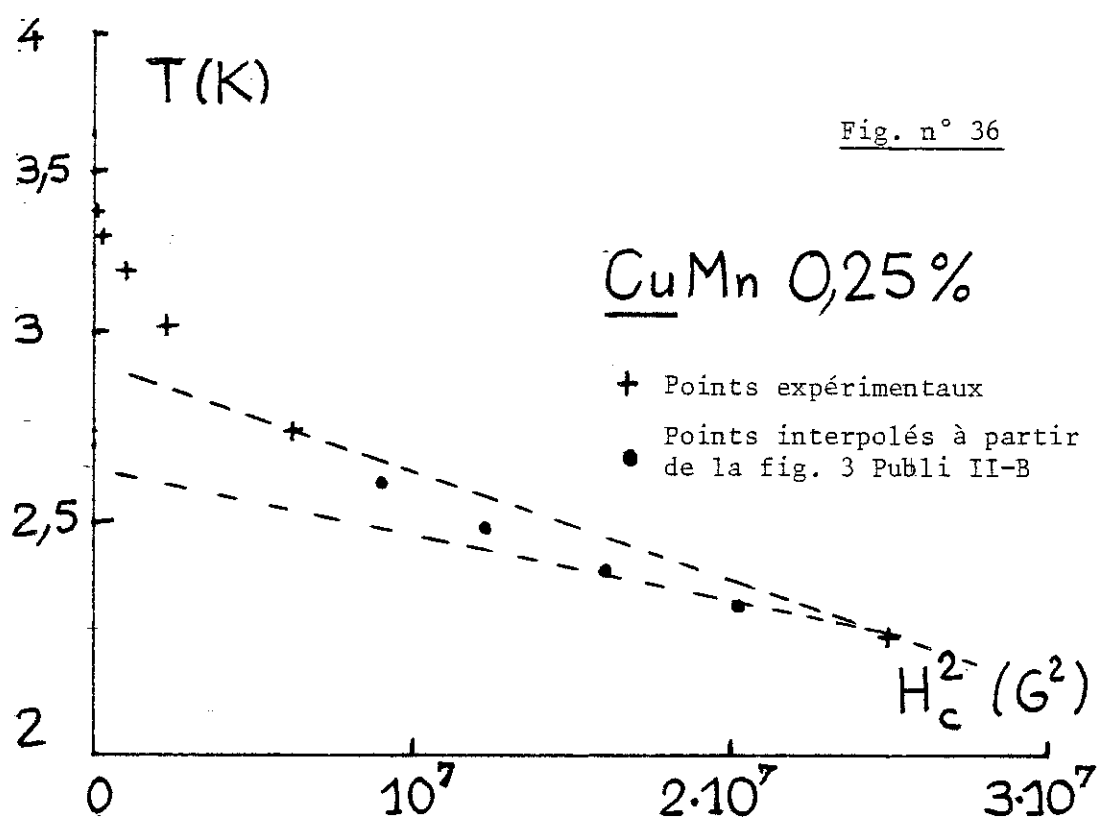
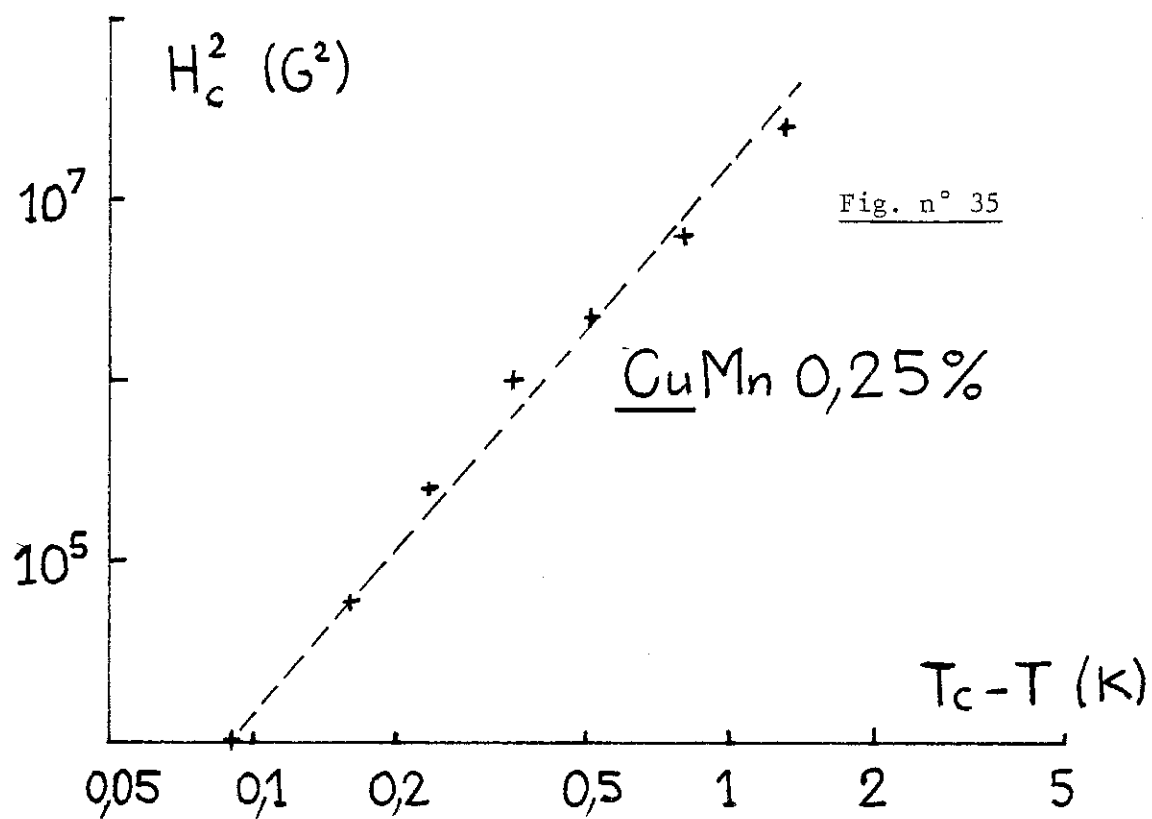
En prenant comme moment effectif de l'impureté magnétique celui correspondant à un comportement Ising $\mu_{\text{eff}} = 2 \mu_B$, nous obtenons $\frac{\sigma}{2} = 0,73 \cdot 10^{-9}$ uem.

En prenant la valeur déterminée à partir de mesures d'aimantation sur des alliages de Cu Mn de différentes compositions (62) : $\mu_{\text{eff}} = 4,8 \mu_B$, nous trouvons : (fig. n° 36).

$$\frac{\sigma}{2} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ uem}$$

Le tracé de la ligne de transition obtenu à partir des points de notre expérience permet de voir qu'à champ magnétique élevé, donc à température faible, nos résultats tendent vers une loi exponentielle :

$$T \propto e^{-A H_c^2}$$



Le coefficient A que nous obtenons est :

$$5 \cdot 10^{-9} < A < 1 \cdot 10^{-8}$$

Les valeurs de champ magnétique qui permettent cette détermination sont sans doute encore faibles pour apprécier la bonne valeur de μ_{eff} . Si nous nous référons aux expressions proposées pour cette ligne en champs magnétiques faibles (47), (51)

$$h^{2/3} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

$$\text{avec } h = \mu_{\text{eff}} H/k T_c$$

nous pouvons tracer cette ligne de transition. Toute la difficulté réside ensuite dans le choix que l'on doit faire pour la valeur de μ_{eff} affectée aux résultats. La figure n° 37 visualise la comparaison entre la ligne proposée par de Almeida-Thouless et nos résultats en prenant d'une part $\mu_{\text{eff}} = 2 \mu_B$, correspondant à l'hypothèse Ising et d'autre part la valeur expérimentale $\mu_{\text{eff}} = 4,8 \mu_B$ (l'hypothèse Ising a également été retenue dans le traitement de leurs résultats expérimentaux par R.V. Chamberlin et al. (71)).

La meilleure correspondance constatée avec $\mu_{\text{eff}} = 2 \mu_B$ conduit à proposer que le cuivre manganèse possède un effet d'anisotropie qui lui confère un comportement type Ising : la nature de cette anisotropie restant à définir.

II.6.4. Remarques

A partir de cet ensemble de résultats, il est possible de faire les remarques suivantes :

- l'exposant critique de l'aimantation singulière que nous avons obtenu $\gamma_2 = 3,5$ est différent de celui qu'avait prévu la théorie de champ moyen ($\gamma_2 = 1$). Si nous référons à la loi d'échelle qui relie les exposants critiques (II.2, Eq. 36)

$$\alpha + 2\beta + \gamma_2 = 2 \quad (\text{Eq. 55})$$

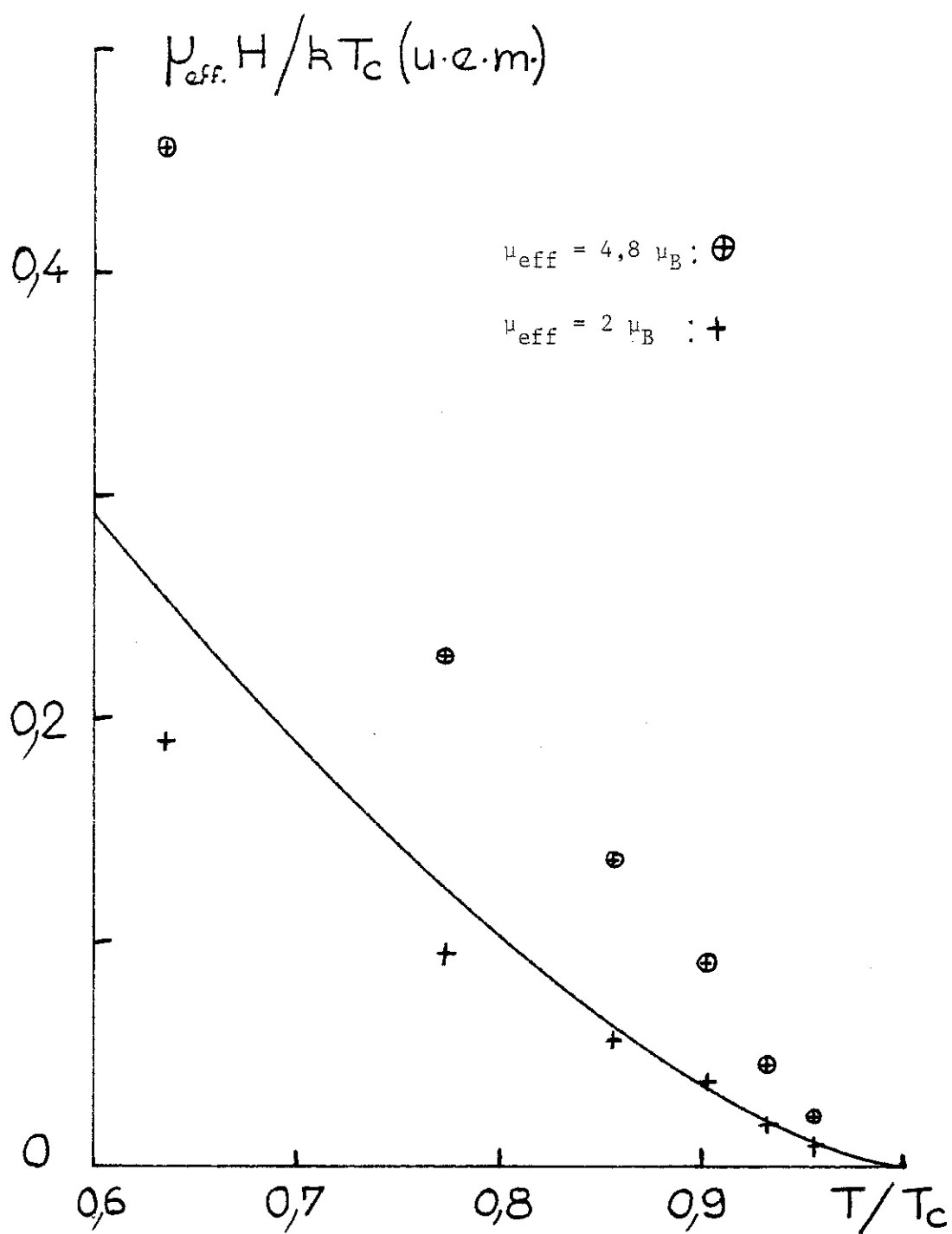


Fig . n° 37

Comparaison des points expérimentaux avec la ligne de Almeida-Thouless

Nous pouvons estimer l'exposant critique α de la chaleur spécifique

$$C \propto (T - T_c)^{-\alpha}$$

en prenant pour β et γ_2 les valeurs expérimentales connues $\beta = 1$ (69) et $\gamma_2 = 3,5$, on trouve $\alpha = -3,5$. (Une estimation théorique récente (72) basée sur un modèle très particulier suggère $-6,4 < \alpha < -6,7$). Cette valeur pourrait expliquer l'absence d'accident notoire dans les courbes de chaleur spécifique à T_c , il faudrait atteindre la dérivée quatrième de la chaleur spécifique pour voir une discontinuité.

- La correspondance entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux pour la ligne $H_c(T)$ du diagramme de phase est assez paradoxale. En effet, les modèles théoriques considèrent des interactions de portée infinie alors que les interactions réelles du système étudié décroissent assez vite avec la distance : en $1/R^3$. Ce comportement donne une signification universelle à la ligne $H_c(T)$ qui dépendrait peu des détails microscopiques du système pourvu que l'interaction soit à assez longue portée.

- La détermination préliminaire que nous avons réalisée dans l'expérience d'aimantation - désaimantation adiabatique (II.5) donne des valeurs qui se situent en-dessous de la ligne $H_c(T)$ déterminée par l'effet magnétocalorique, l'allure générale étant la même.

II.7. COMPARAISON AVEC DE NOUVEAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il est apparu récemment de nouvelles tentatives expérimentales en direction de la transition et du diagramme de phase. Nous allons les décrire et comparer les résultats obtenus avec les nôtres.

1°) Par des mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique Fögle et al (65) ont étudié sur un Cu Mn 0,28 % l'évolution avec la température du coefficient B de l'expression de la chaleur spécifique :

$$C = A + B H^2 + \dots$$

Ils montrent que B subit une forte variation à T_c .

2°) Barbara et al ont étudié d'une manière similaire la susceptibilité magnétique mesurée en très faible champ (Cu Mn 4,6 at % et Gd Al_{37 63} amorphe (70)). Ils décomposent la susceptibilité sous la forme

$$\chi = \chi_0(T) + \chi_1(T) H^{a(T)-1}$$

et étudient l'évolution de χ_0 , χ_1 et a avec la température. Ils obtiennent une courbe qui montre le changement de a au voisinage de T_c . De l'ensemble des valeurs expérimentales, ils déterminent pour l'échantillon de Cu Mn des exposants critiques $3 < \gamma_2 < 3,8$ et $4 < \delta < 4,3$ qui sont proches des nôtres.

3°) P. Monod et H. Bouchiat ont, à partir de mesures magnétiques très fines et de l'hypothèse de projection Pa T, déterminé la limite de validité de cette hypothèse dans la zone des basses températures (73). Pour différentes valeurs du champ magnétique, ils décèlent la température où $M(T) = \text{constante}$ n'est plus vérifiée à 3 % près. Ce critère appliqué aux mesures faites sur Ag Mn 10,6 at % permet de tracer une ligne limite $T_c(H)$.

4°) R.V. Chamberlin et al.⁽⁷¹⁾ ont effectué des mesures d'aimantation à l'aide d'un squid sur des alliages AgMn, 2,6 at % et 4 at %. A partir de ces mesures, ils ont obtenu la dérivée expérimentale des courbes de susceptibilité $(\Delta M/H)/\Delta T$ et ont pu définir un certain nombre de lignes du diagramme $H(T)$. Deux lignes sont déterminées à partir d'une situation d'équilibre

(échantillon refroidi sous champ d'étude) et correspondent à celles que nous avons déterminées (ligne de cross-over et ligne de transition de phase). Deux autres lignes sont obtenues au cours d'une évolution de l'échantillon (champ d'étude appliqué à la plus basse température) et concernent le comportement irréversible de l'échantillon.

5°) R. Tournier et al (74) ont également effectué des mesures d'aimantation au Squid sur $\text{Eu}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{S}$ et ont établi en dérivant les courbes d'aimantation un certain nombre de lignes du diagramme de phase de cet échantillon.

6°) M.B. Salamon et J.L. Tholence (75) ont étudié un $\text{Cu Mn O},243\%$ en mesurant sur l'aimantation hors équilibre, l'évolution du terme dépendant du temps (champ appliqué à la température de mesure). Pour un champ magnétique donné, la pente du terme en $\log t$ varie en température et passe par un maximum. Ils donnent à la ligne qui joint ces maximums le sens d'une ligne critique liée aux comportements irréversibles.

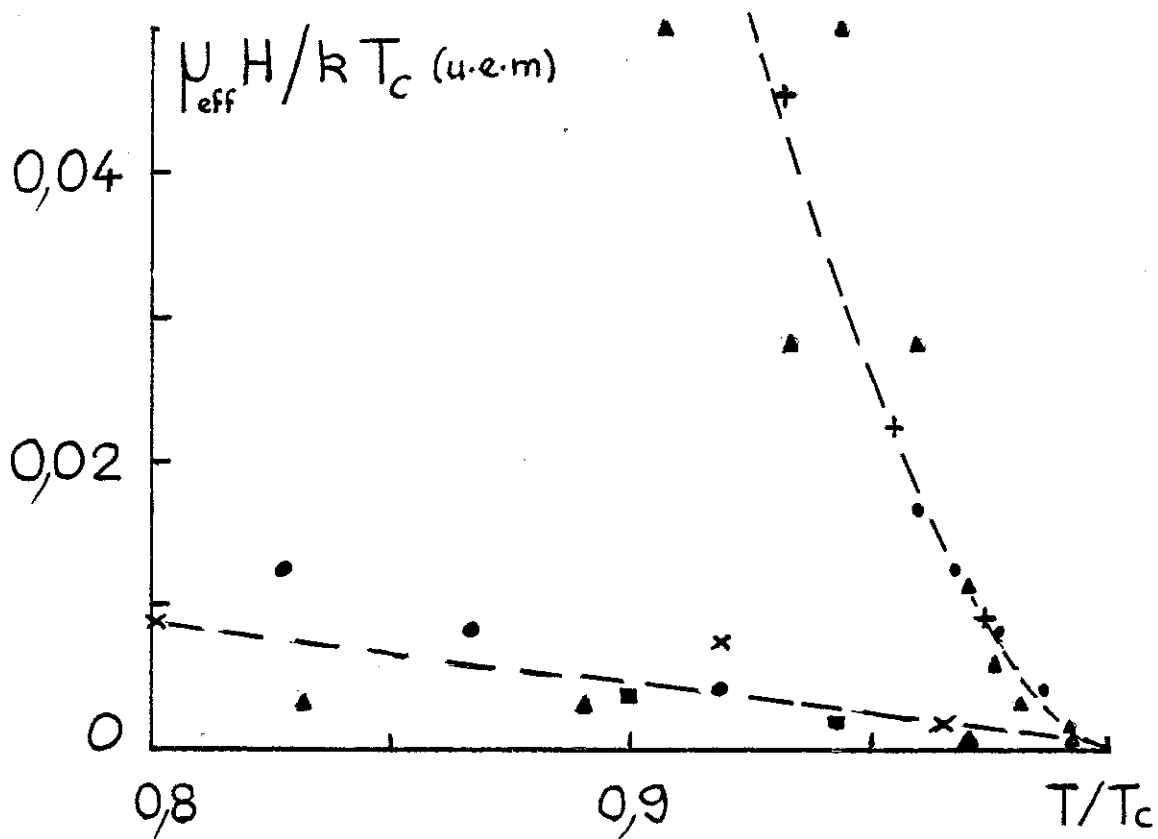
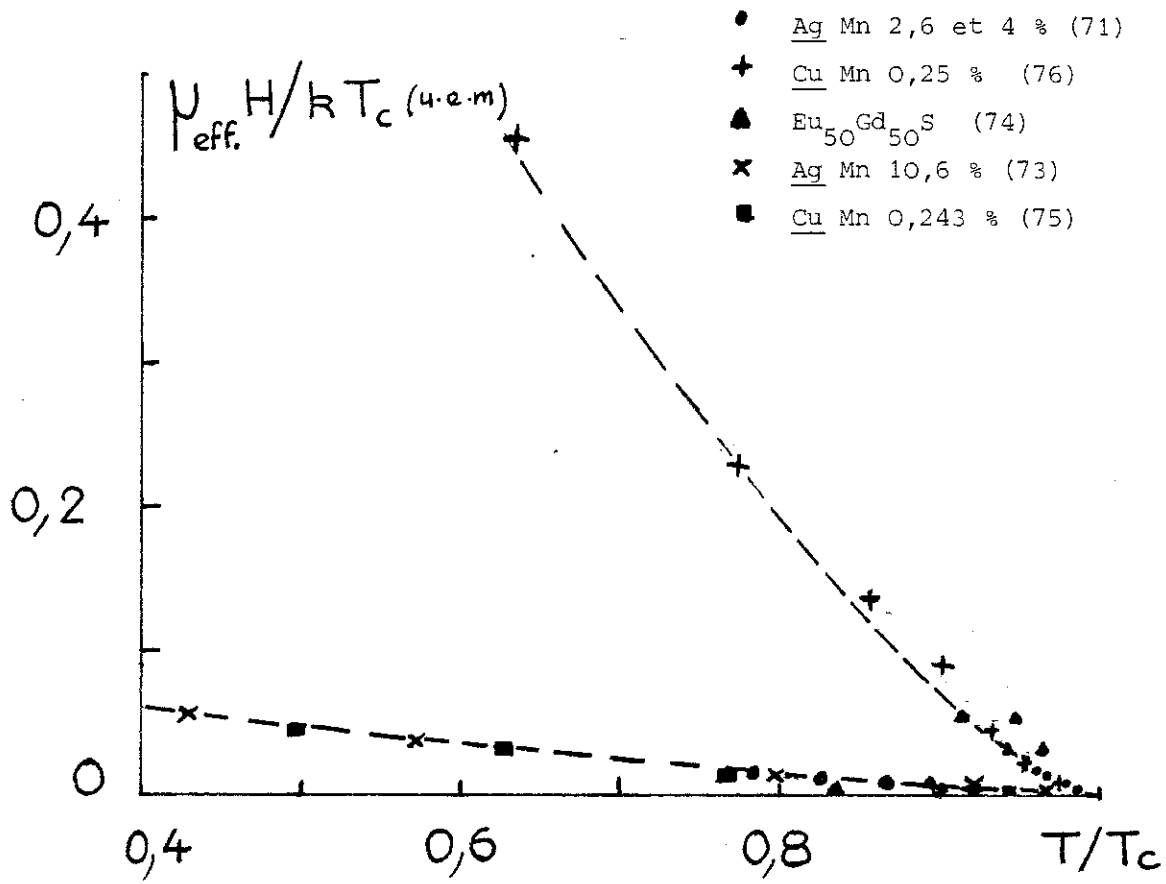
Nous nous sommes attachés à comparer les diverses propositions obtenues sur tous ces échantillons. Nous avons reporté dans un même diagramme les données qui concernent la ligne de transition de phase et la ligne d'irréversibilité. Nous trouvons pour la ligne caractéristique de la transition de phase les échantillons suivants :

- Ag Mn 2,6 at %	$T_C = 10,45 \text{ K}$ (71)
- Ag Mn 4 %	$T_C = 14,7 \text{ K}$ (71)
- $\text{Eu}_{50}\text{Gd}_{50}\text{S}$	$T_C = 18,75 \text{ K}$ (74)
- $\text{Cu Mn O},25\%$	$T_C = 3,53 \text{ K}$ (76)

et pour la ligne caractérisant l'irréversibilité

- <u>Ag</u> Mn 2,6 at %	
- Ag Mn 4 at %	
- $\text{Eu}_{50}\text{Gd}_{50}$	
- Ag Mn 10,6 %	$T_C = 37,4 \text{ K}$ (73)
- <u>Cu</u> Mn O,243 %	$T_C = 3,455 \text{ K}$ (75)

Fig. n° 38



La figure n° 38 montre que la superposition des différentes expériences est très bonne à condition d'adopter pour μ_{eff} le moment effectif expérimental correspondant et en prenant pour H la valeur du champ appliqué à l'échantillon.

Il faut remarquer que le critère Pa T utilisé par P. Monod et al donne une ligne dans le diagramme identique à celle déterminée à partir du critère d'irréversibilité^(71,74,75). Si nous nous référons aux expériences de M.B. Salamon et J.L. Tholence, cette ligne caractérise le maximum des effets d'irréversibilité.

Ces résultats montrent le caractère universel de la transition de phase et du diagramme associé. Il reste cependant à éclaircir le fait que la correspondance théorie-expérience est meilleure en prenant un comportement type Ising alors que les résultats expérimentaux se superposent mieux en adoptant le μ effectif expérimental. Il y a là une situation confuse du point de vue théorique.

C O N C L U S I O N

*Au jardin se fanent les roses,
Dans l'air s'éteignent les chansons ;
La mort descend sur toute chose ,
Tout passe et nous passons !*

Georges GRIAT
(Chanson sur l'eau)

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons étudié les relaxations énergétiques, associées aux relaxations d'aimantation de la phase basses températures des verres de spins. Les résultats obtenus sur Au Fe, Cu Mn et $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ s'interprètent par un modèle phénoménologique faisant appel à des distributions de double puits de potentiel, les barrières étant franchies par activation thermique. Le moment moyen des "objets" qui relaxent, tiré des mesures d'aimantation, suggère un phénomène intéressant collectivement un grand nombre de moments.

Dans le système Cu Mn diverses expériences ont mis en évidence l'aptitude particulière qu'a l'aimantation rémanente construite à s'aligner dans la direction d'un faible champ (effet boussole) sans que les effets thermiques et magnétiques associés à la relaxation de son module en soient significativement modifiés. Cette aptitude est conciliable avec une interaction d'échange qui a la symétrie de rotation. Elle manifeste la remarquable faiblesse du couplage magnéto-cristallin (impuretés-réseau) dans ce système. Les propriétés caractéristiques de l'état verre de spins restent cependant inchangées. Ceci interdit de faire appel, pour justifier les zones associées aux systèmes à deux niveaux, aux arguments qui mettent en compétition des énergies d'échange et des énergies magnéto-cristallines. Dans Cu Mn, au moins, l'origine de ces zones doit être trouvée dans ce qui reste : l'échange en présence de frustration.

Dans la deuxième partie, nous avons actualisé une méthode expérimentale de principe extrêmement simple, mais techniquement délicate à appliquer à notre problème. Nous avons mis en évidence les phénomènes d'irréversibilité en situation adiabatique dans un large domaine du plan (H, T) délimité par une ligne de séparation. En vue de déterminer précisément cette ligne, nous avons utilisé l'effet magnéto-calorique qui donne accès aux variations de l'entropie en fonction du champ magnétique. La phase verre de spins a été approchée à partir des hautes températures ; ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une contribution non linéaire singulière dans l'aimantation. La susceptibilité associée à ce terme (susceptibilité non linéaire : χ_{sing}) diverge au voisinage de

T_g (dorénavant T_C) avec un exposant γ_2 estimé à partir de nos résultats à 3,5. Nous avons également déterminé une ligne de croisement séparant la région paramagnétique en deux parties selon l'importance du terme non linéaire. Dans la première région (H faible, T grand) nous constatons un comportement paramagnétique classique de Curie : comportement à un "spin". La deuxième région traduit l'apparition d'amas rigides de spins. χ_{sing} est une mesure de cette rigidité qui se développe au fur et à mesure que la température baisse. Finalement χ_{sing} diverge à T_C . La valeur déduite pour l'exposant critique de la chaleur spécifique α est fortement négatif ($\alpha = -3,5$). Cette valeur explique l'absence d'accident notoire dans les mesures de la chaleur spécifique à T_C . Les différentes valeurs de χ_{sing} se superposent dans un diagramme de variables réduites montrant l'universalité du phénomène observé. L'ensemble de nos résultats suggère fortement l'existence d'une vraie transition de phase dans le plan (H, T) séparant une phase verre de spins et une phase paramagnétique. Cependant, quelques questions restent posées et font l'objet de nos investigations actuelles. Deux aspects importants sont à l'ordre du jour.

Le premier point concerne la violation ou non des relations de Maxwell dans la phase verre de spins. Ce problème est intimement lié au rôle joué par la ligne $H_C(T)$ comme limite possible des effets d'irréversibilité dans le plan (H, T) . Une nouvelle méthode de mesure directe de $(\partial M / \partial T)_H$ (77), confrontée à l'effet magnétocalorique, permettra de répondre définitivement à cette question.

Le deuxième problème concerne la coïncidence de la ligne $H_C(T)$ mesurée sur Cu Mn 0,25 at % (spins vectoriels) avec celle calculée dans un modèle très particulier (théorie de champ moyen à liaisons aléatoires de portée infinie) et pour des spins d'Ising. En effet, le diagramme devrait être profondément modifié (78, 79, 80) par le caractère vectoriel des spins. Ceci nous amène à envisager sérieusement le rôle de l'anisotropie (même très faible) dans le comportement des systèmes réels. Une étude systématique sur différents systèmes qui diffèrent par la portée de l'interaction, l'importance de l'anisotropie, etc... permettra dans le futur de bien clarifier cette situation et en particulier de mesurer très finement les exposants critiques dont les valeurs actuelles sont trop grossières.

Enfin, il nous semble que l'approche de la transition de phase dans les verres de spins nécessite des techniques expérimentales très fines donnant accès à des quantités physiques qui ne sont habituellement pas étudiées (susceptibilité non linéaire).

Nous espérons que l'étude de ce problème à la fois théorique et expérimental apportera un enrichissement au niveau des concepts et des techniques expérimentales permettant d'aborder sous un jour nouveau les questions liées à la transition vitreuse dans les verres et les polymères.

-:-:-

REFERENCES

- I. R. Rammal, J. Souletie, Magnetism of metals and alloys, Edit. M. Cyrot, North Holland (1982), pp. 379-486.
- II. G. Toulouse, Conférence plénière, Congrès S.F.P. Clermont-Ferrand Les Editions de Physique France (1982), pp. 3-37.
2. J.L. Tholence, R. Tournier, J. Phys. 35 (1974) C4-229.
3. J.J. Préjean, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1980)
4. J.J. Prejean, J. Phys. 39 (1978) C6-907.
5. J.J. Prejean, J. Souletie, J. Phys. 41 (1980) 1335.
6. J.S. Kouvel, J. Phys. Chem. Sol. 21 (1961) 57.
7. C.N. Guy, J. Phys. F 5 (1975) L 242.
8. A.J. Kovacs, J. polym. Sci. 30 (1958) 131.
9. A.J. Kovacs, Fortshr. Hochpolym. Forsch. 3 (1963) 394.
10. M.W. Klein, R. Brout, Phys. Rev. 132 (1963) 2412.
11. J. Souletie, Thèse Etat Université de Grenoble (1968).
12. J. Souletie, R. Tournier, J. Low Temp. Phys. 1 (1969) 95.
13. D.L. Martin, Phys. Rev. B 20 (1979) 368, Phys. Rev. B 21 (1980) 1906.
14. W.H. Fögle, J.C. Ho, N.E. Phillips, J. Phys. 39 (1978) C6-901.
15. J.C. Lasjaunias, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1973)
16. B. Wunderlich, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1207.
17. S.S. Chang, J.A. Horman, A.B. Bestul, J. Res. Nat. Bur. Stand. 71A, (1967) 293.
18. S.S. Chang, A.B. Bestul, J. Chem. Phys. 56 (1972) 503.

19. J. Bourdariat, A. Berton, J. Chaussy, R. Isnard, J. Odin,
Polymer 14 (1973) 167.
20. A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal, J. Souletie, R. Tournier,
C.R.A.S. 289 (1979) B-49.
J. Phys. Lett. 40 (1979) L 391.
21. G.J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, Physica, 86-88 B (1977) 880.
22. A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, J. Peyrard, J.J. Prejean, J. Souletie,
Sol. St. Comm. 37 (1981) 241.
23. R. Rammal, Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1977)
24. F. Holtzberg, J.L. Tholence, R. Tournier, Amorphous magnetism II,
Plenum Press, New York and London (1977), p. 155.
25. L. Néel - Annales de Géophysique, 5 (1949), 99.
- J. Phys. Soc. of Japan, 17 B1 (1962), 676.
26. P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, Philosophical Magazine
25 (1972), 1.
27. W.A. Philips, J. Low Temp. Phys. 7 (1972) 351.
28. C. Dasgupta, S.K. Ma, C.K. Hu, Phys. Rev. B 20 (1979) 3837.
29. A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, B. Souletie, Comptes-rendus des Journées
de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Besançon, 13-14 mai 1976.
. Volume VII.
30. W.L. Johnson, A.C. Anderson, Rev. of Sci. Inst. 42 (1971) 1296.
31. M.H. Edlow, H.H. Plumb, Adv. Cryog. Eng. 6 (1960) 542.
32. R.P. Ries, Private communication, citée dans 30.
33. Brevet Anvar n° 69 08 388 (1969). Licence de fabrication : Société
Barras, Provence, Manosque.
34. S. Alterovitz, M. Gerhenson, Cryogenics 14 (1974) 618.

35. A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, J.J. Préjean, R. Rammal, J. Souletie,
R. Tournier, J. Mag. Man. Mat. 15-18 (1980) 203.
36. P. Monod, communication personnelle.
37. P. Monod, J.J. Prejean, J. de Phys. 39 (1978) C6-910.
38. P. Monod, J.J. Prejean, B. Tissier, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7324.
41. V. Cannella, J.A. Mydosh, Phys. Rev. B 6 (1972) 4220.
42. S.F. Edwards, P.W. Anderson, J. Phys. F 5 (1975) 965.
43. K. Binder, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics
ed.: EGD. Cohen (NorthHolland) (1980).
44. A.J. Bray, M.A. Moore, P. Reed, J. Phys. C 11 (1978) 1187.
45. S. Kirkpatrick : "La Matière Mal Condensée"
edit. : R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse (North Holland, 1979).
46. D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1792.
47. J.R.L. de Almeida, D.J. Thouless, J. Phys. A 11 (1978) 983.
48. A. Blandin, M. Gabay, T. Garel, J. Phys. C 13 (1980) 403.
49. R. Rammal, Thèse Etat Université de Grenoble (1981).
50. G. Parisi, J. Phys. A 13 (1980) 1887.
51. G. Parisi, G. Toulouse, J. Phys. Lettres 41 (1980) L 361.
52. F. Holtzberg, J.L. Tholence, H. Godfrin, R. Tournier, J. of Appl. Phys.
50 (1979) 1717.
53. J.L. Tholence, Sol. Stat. Comm. 35 (1980) 113.
Physica 108 B (1981) 1287.
54. C.A.M. Mulder, A.J. Van Duyneveldt, J.A. Mydosh,
- Phys. Rev. B 25 (1982) 515.
- Physica, 113 B (1982) 123.

55. A.P. Murani, J.M.M.M. 22 (1981) 271.
56. J. Vannimenus, G. Toulouse, G. Parisi, J. Phys. 42 (1981) 565.
57. M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. 58 (1977) 1151.
58. J. Chalupa, Sol. Stat. Comm. 22 (1977) 315.
59. G. Toulouse, S.F.P. Conference Clermont Ferrand (1981), à paraître.
60. H.E. Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Edit. Clarendon Press, Oxford (1971).
61. A. Van Itterbeek, A. Pollentier, W. Peelaers, App.Sc.Res. B7(1959)329
A. Van Itterbeek, W. Peelaers, E. Steffens, Ibid, B8 (1960) 337.
62. B. Manhès, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1971).
63. J.J. Préjean, M.J. Joliclerc, P. Monod, J. Phys. 41 (1980) 427.
64. J. Peyrard, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1980)
65. W.E. Fogle, J.D. Boyer, N.E. Phillips, J. Van Curen, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 352.
66. F.J. du Chatenier, J. de Nobel, Physica 32 (1966) 1097.
67. G. Toulouse, Communication personnelle.
68. K. Levin, Preprint (1982).
69. S. Nagata, P.H. Keesom, H.R. Harrison, Phys. Rev. B 19 (1979) 1633.
70. B. Barbara, A.P. Malozemoff, Y. Imry, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1852.
71. R.V. Chamberlin, M. Hardiman, L.A. Turkevich, R. Orbach, Preprint (1982).
72. S.R. McKay, A. Nihat Berker, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 767.
73. P. Monod, H. Bouchiat, J. Phys. Lett. 43 (1982) 45.

- 74. R. Tournier, F. Holtzberg, T.R. Mc Guire, preprint (1982)
- 75. M.B. Salamon et J.L. Tholence, preprint (1982).
- 76. A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal, R. Tournier,
J. Phys. Lett. 43 (1982) L 153.
- 77. J. Chaussy, P. Gandit, J. Odin (à paraître).
- 78. G. Toulouse, M. Gabay, J. Phys. Lett. 42 (1982) L103.
- 79. M. Gabay, G. Toulouse, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) L 201.
- 80. G. Toulouse, M. Gabay, T.C. Lubensky, J. Vannimenus, J. Phys. Lett.
43 (1982) L-109.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

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

VU les rapports de M. ... J. CHAUSSY

M. ... G. TOULOUSE

M. ... R. PAUTHENET

M. ³ ODIN Jacques est autorisé
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 15.6.82

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.



D. Bloch

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

Année universitaire 1981-1982

Président : Daniel MÜCH

Vice-Présidents : René CARRÉ¹
Hervé CHERADAME
Marcel IVANES

PROFESSEURS DES UNIVERSITÉS

ANCEAU François	E.N.S.I.H.A.G
BARRAUD Alain	E.N.S.I.E.G
BESSON Jean	E.N.S.E.F.G
BLIMAN Samuel	E.N.S.F.R.G
BLOCH Daniel	E.N.S.I.E.G
BOIS Philippe	E.N.S.H.G
BONNETAIN Lucien	E.N.S.E.F.G
BONNIER Etienne	E.N.S.E.F.G
BOUVARD Maurice	E.N.S.H.G
BRUSSONNEAU Pierre	E.N.S.I.E.G
BUYE-BODIN Maurice	E.N.S.E.R.G
CAVAIGNAC Jean-François	E.N.S.I.E.G
CHARTIER Germain	E.N.S.I.F.G
CHENEVIER Pierre	E.N.S.E.R.G
CHERADAME Hervé	M.C.P.P
CHERY Arlette	E.N.S.I.E.G
CHIAVERINA Jean	M.C.P.P
COHEN Joseph	E.N.S.E.R.G
COUMES André	E.N.S.F.R.G
DURAND Francis	E.N.S.E.F.G
DURAND Jean-Louis	E.N.S.I.C.G
FELICI Noël	E.N.S.I.F.G
FOULARD Claude	E.N.S.I.E.G
GENTIL Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN Bernard	E.N.S.E.C.G
GUYOT Pierre	E.N.S.I.E.G
IVANES Marcel	E.N.S.I.F.G
JAUSSAUD Pierre	E.N.S.I.F.G
JOUBERT Jean-Claude	E.N.S.I.C.G
JOURDAIN Geneviève	E.N.S.I.E.G
LACOURE Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
LATOMBE Jean-Claude	E.N.S.H.G
LERROY Philippe	E.N.S.H.G
LESIEUR Marcel	E.N.S.H.G
LESPIGNARD Georges	E.N.S.I.F.G
LONGUEQUE Jean-Pierre	E.N.S.I.M.A.G
MAZARE Guy	E.N.S.H.G
MOREAU René	E.N.S.H.G
MORET Roger	E.N.S.I.F.G
MOSSIÈRE Jacques	E.N.S.I.M.A.G
PARIAUD Jean-Charles	E.N.S.I.C.G
PAUTHENET René	E.N.S.I.F.G
PERRET René	E.N.S.I.E.G
PERRET Robert	E.N.S.I.C.G

PIAU Jean-Michel	E.N.S.I.I.G
POLOUJADOFF Michel	E.N.S.I.E.G
POUPOI Christian	E.N.S.F.R.G
RAPEAU Jean-Jacques	E.N.S.I.F.G
RENAUD Maurice	M.C.P.P
ROBERT André	M.C.P.P
ROBERT François	E.N.S.I.H.A.G
SADONNADIÈRE Jean-Claude	E.N.S.I.F.G
SAUCIER Gabrielle	E.N.S.I.H.A.G
SCHLENKER Claire	E.N.S.I.F.G
SCHLENKER Michel	E.N.S.I.F.G
SERRET Pierre	E.N.S.I.R.G
SOUQUET Jean-Louis	E.N.S.I.F.G
SILVY Jacques	M.C.P.P
SQUIM Jean-Claude	E.N.S.F.I.G
VEILLON Gérard	E.N.S.I.H.A.G
ZADWORYN François	E.N.S.F.R.G

PROFESSEURS ASSOCIÉS

GAODINI Alessandro
MAXWORTHY Ithony
PROVEZ Stanislas
PARRIAUX Olivier
PEISNER Janos
H.C.P.P
E.N.S.H.G
E.N.S.E.F.G
E.N.S.I.F.G
E.N.S.F.R.G

PROFESSEURS E.N.S MINES SAINT ETIENNE

RIEU Jean
SOUSTELLE Michel

RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeurs et Maîtres de recherche)

RUCHART Robert	Directeur de recherche
ALLIBERT Michel	Maître de recherche
ANSARA Ibrahim	Maître de recherche
CAIRE René	Maître de recherche
DAVID René	Maître de recherche
ORIOLE Jean	Maître de recherche
KANARINDIS Georges	Maître de recherche
CLÉLIZ Michel	Maître de recherche
AMDAH Ioan-Doré	Maître de recherche
HERMET Jean	Maître de recherche
WINTER Jacques	Maître de recherche
VERDILLON André	Maître de recherche

Physique

- Mme KARANE Josette

- MM. KIKAWLACK Sacha
KUN Gérard
MACHE Régis
MAGNIN Robert
MARCEAU Jean
MICROULIER Jean

- Mme MINIER Colette

- MM. PELMONT Jean
FERREUX Jean-Jacques
FEISTER Jean-Claude

- Mlle PIERY Yvette

- MM. PHELIP Xavier
RAYNAUD Hervé
REBOC Jacques
REYMOND Jean-Charles
RICHARD Lucien
SARROT-REYNAUD Jean

- Mme SOUTIF Jeanne

- MM. STEGLITZ Paul
VIALON Pierre

MAÎTRES DE CONFÉRENCES ET MAÎTRES LE CONFÉRENCES AGÉES

- MM. ARMAND Yves
AUBIAULT Jean-Louis
BACHELOT Yvan
BARGE Michel
BEGUIN Claude
BENARD Alim-Louis
BERNARD Pierre
BOITET Christian
BOUCHAUDAT Jacques

- Mme BOUCHE Liane

- MM. CHERVAME Hervé
CHLAVERINA Jean
COUREN Henri
COLIN LE VERDIERE Yves
CONTAMIN Charles
CORONNIER Daniel
COULOMB Max
CROUZET Guy
CYROT Michel
DEBRU Jean-Luc
DOUCE Roland
LUSSAUD René
LYON Jean-François

/...

- MM.

FAURE Claude
FAURE Jacques
FAURE Gilbert
FLOVRAC Roger
FOURNET Jacques
GAUTIER Robert
GIDON Maurice
GIRAUDET Pierre
GROS Yves
GUILICELLI Henri
GUIGNIER Michel
GUITTON Jacques
HICTER Pierre
JUNIER-LAVILLAVROY Claude
KOLODIE Lucien
MALLON Jean-Michel
MARTIN-BOUYER Michel
MASSOT Christian
MOTILLON Michel
NEMOZ Alain
NOUGARET Marcel
OUBET Bruno
LAPARVILLE Bernard
PEFFEN René
PELARD Robert
PELIER Guy
RACINET Claude
RANEAUX Pierre
RATHIEL Bernard
ROBERT Jean-Bernard
SAKAROVITCH Michel
SCHAEFER René
SEIGNEURIN J. Marie
SOTTO Jean-Jacques
STOERNER Pierre
STUTZ Pierre
VROUSOS Constantin

MAÎTRE LE CONFÉRENCES ASSOCIÉ

- M. SIDNEY Stuart

PROFESSEURS DÉLEGUÉS

- M. LEMENCE Pierre
ROCHAT Jacques

Anatomie
Médecine légale
Urologie
Biophysique
Hépatogastro-entérologie
Chirurgie générale
Géologie
Anesthésiologie
Physique (IUT I)
Chirurgie générale
Thérapeutique
Chimie
Chimie
O.R.L.
Hématologie
Médecine du travail
Chimie (CUS)
Médecine interne
Ophtalmologie
Thermodynamique
Automatique (IUT I)
M.I.A.G.
Fucmologie
Métallurgie (IUT I)
Chimie (IUT I)
Géophysique-Géologie
Gynécologie et Obstétrique
Pédiatrie
Stomatologie
Chimie-Physique
Maths appliquées
Cancérologie
Bactériologie-virologie
Hématologie
Anatomie Pathologie
Mécanique
Radiologie

Mathématiques pures

Pharmacodynamie
Hygiène et hydrologie (Pharmacie)

Fait à Saint-Martin d'Hères, le 17 Novembre 198

R E S U M E

Dans la première partie sont étudiées les relaxations d'énergie associées aux relaxations d'aimantation dans les verres de spins à basses températures. Les mesures faites sur Au Fe, Cu Mn, $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x$ mettent en évidence le caractère général de ce comportement.

Dans la deuxième partie, a été déterminé le diagramme de phase d'un Cu Mn 0,25 at % par effet magnétocalorique. Les résultats suggèrent fortement l'existence d'une vraie transition de phase. La détermination de la susceptibilité singulière permet d'estimer les exposants critiques.

Mots-clés : Verre de spins, relaxations d'énergie, métastabilité, chaleur spécifique, effet magnétocalorique, transition de phase, entropie, aimantation singulière, exposants critiques.

